

作用電極について (5) 渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

炭素電極については R.L. McCreery (2006 年までオハイオ州立大学で行われた研究、現在アルバタ大学。固体電極のパイオニアであるカンサス大学の Ralph Adams のもとで Ph. D. を取得) によって広範囲に研究された。彼らによる成果に基づいて何回かに分けて述べる。

現在最も多用されるグラッシーカーボン (GC) はマイクロにはグラファイトであるが、マクロには名称から想像されるように不定形構造をしている。グラファイトはベンゼンの亀の子が 2 次元平面に広がったものが積層したものでありベーサル面とエッジ面型がある。ベーサル面、エッジ面それぞれの応答性の違いを知っているのは GC の理解に役立つ。

図 1 は $\text{Co(phen)}_3^{2+/3+}$ を試料にして HOPG のベーサル面とエッジ面で得られた CV の比較である (McCreery et al., Anal. Chem., **64**, 2518, (1992), McCreery, Chem. Rev., **108**, 2646(2008))。

酸化還元ピーク電位の差 (ΔE_p) から算出した電子移動速度に 3 桁もの差があり、ベーサル面では格段に遅くなることがわかる。

新しいベーサル面を剥離によって出すのであるが、その剥離操作や電極として型に収める際にも応力がかかり、理想的なベーサル面を得るのは難しい。

そのため McCreery らは inverted drop cell と称する特殊な方式で測定している (興味のある方は引用文献をご参照ください)。

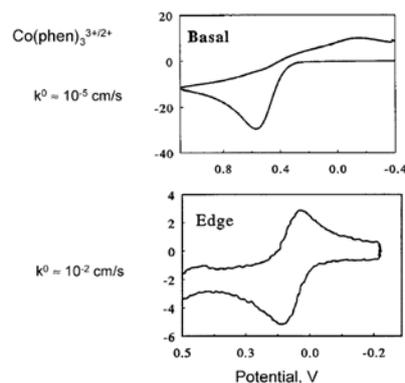


図 1. ベーサル、エッジ面の比較

図 2 は同じくベーサル面型電極について 3 種類の秩序度の比較を、フェローフェリシアン化カリを検定物質として見た例である。A から B、C と秩序度が下がる。秩序度の高い A ではフェローフェリシアン化カリの ΔE_p (酸化および還元ピーク電位の間隔) は大きく 700 mV 近くにもなる (電子移動速度が遅くなると ΔE_p は大きくなる。可逆な 1 電子移動では 25°C で 59 mV 程度)。

実線が実測 CV で点線などはシミュレーション結果 (ここでの話にはあまり関係ないので省く)。

電子移動速度定数を小さく、遷移係数に電位依存性を入れると、実測をよく再現することが示される。秩序度をうんと低下した C では可逆的な CV となる。ベーサル面の秩序度が低下するほど電子移動速度が速くなる。

純正なベーサル面のバリデーションには 1 M KCl 中、0.2 V/s 下の CV において、 $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ の ΔE_p が 700 mV 以上となることとしている。

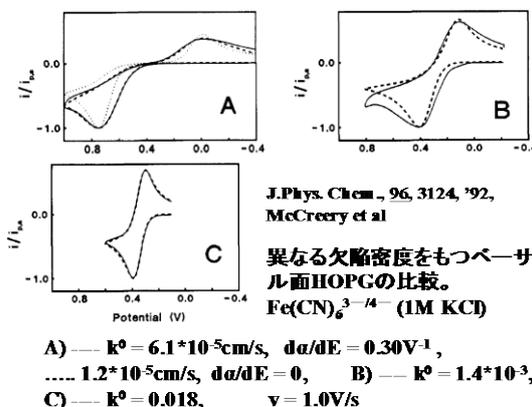


図 2. 異なる秩序度のベーサル面 HOPG の比較