—ノート—

時間分解ポーラログラフ法によるビオロゲン吸着層形成過程の追跡

北村 房男*, 徳田 耕一

Dynamic Aspect to Monolayer Formation Process of Viologen Observed by Time-Resolved Polarography

Fusao KITAMURA* and Koichi TOKUDA

Received May 21, 1996; Accepted July 29, 1996

1 緒言

水銀表面には種々のイオンや有機物が強く吸着するため、これまでそれらの吸着過程やレドックス反応の研究に広く用いられてきた。水銀電極には大きく分けて吊下げ電極（静止電極）と滴下電極がある。このうち滴下電極を用いたポーラログラフ法では、一般に水銀の自重を利用して滴下させるため、水銀滴が生成しはじめてから落下する瞬間まで絶えず表面積が変化し、それによる充電電流の寄与を無視できない。また、表面は絶えず流動しているために吸着層が安定化されない。従って、静止電極で見ている挙動とは異なったものと考えるべきである。もし、ごく短時間のうちに所定の表面積にまで水銀滴を成長させることができるならば、これらの欠点を克服してその後の吸着過程のダイナミクスを追うことも可能となるであろう。このような見地から本報告では、短時間で成長可能な水銀電極を利用し、これに時間分解電流測定を組み合わせ、安定な吸着層が形成されるまでの過程を追跡することを試みた。ここで選んだ界面活性物質はビオロゲンである。

これまでわれわれは、水銀電極表面でアルキルビオロゲン類がFig.1に示すように特異な一対の吸着波を示すことを見出し、これを速度論的・分光学的に検討してきた^{1,2)}。その結果、この波は吸着ビオロゲンによる一電子酸化還元反応

によるものであることが示されてきた。この吸着波の位置はアルキル鎖長に大きく依存するが、また溶液内ビオロゲ

東京工業大学大学院総合理工学研究科（〒226 横浜市緑区長津田町 4259） Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (Nagatsuta, Yokohama, Japan)

Key Words; Polarography, Viologen, Adsorption, Time-Resolved Measurements

Fig. 1 Cyclic voltammogram of 1 mM heptyl viologen in aqueous 0.1 M KBr solution obtained on a hanging mercury electrode ($M = \text{mol dm}^{-3}$). Sweep rate was 100 mV/s.

ン濃度に応じて吸着層の構造が安定化するまで経時変化を示すこともわかってきている。

2 実験

用いた水銀電極は PAR303 型 (EG&G)である。この電極の特徴は、ソレノイドを用いた電磁弁により水銀の流量をコントロールしている点にあり、電磁弁が開いている間のみ一定の流速で水銀が流出するため、Fig.2に示すようにその表面積はごく短時間（図の Δt に相当）のうちに一定値に達する。この水銀滴の生成・強制滴下は外部トリガー信号により制御できる。そこでこれらをコンピューターによりコントロールし、A/D および D/A コンバーターを利用してFig.2に示すタイムチャートに従って一定電位における水銀滴生成から定常に達するまでの電流値の変化を時間を追って記録した。なお、トリガー信号の出力から水銀滴の生成が実際に開始されるまでには約 52 ms の時間遅れがあるが、以後は水銀滴生成開始時刻を $t = 0$ とする。

Fig. 2 Schematic illustration of the change in the surface area (A), applied potential (E) and the current flow (I) for the DME with time (t). Positions of the valve open (Δ), valve close ($\blacktriangle$), dislodge trigger ($*$) and the data acquisition intervals ($\uparrow$) are also indicated.

対極には白金線、参照極には KCl 飽和カロメル電極を使用した。水銀は希硝酸および蒸留水で洗浄した後、真空蒸留したものを用いた。臭化カリウム (Wako) は特級のもをそのまま用い、ヘプチルビオロゲンジプロマイド (東京化成) はエタノールから再結晶した。溶液は Milli-Q system により精製した超純水を用いて調製し、 N_2 ガス (99.999%) により十分脱気を行った。すべての測定は室温で行った。

3 結果および考察

3. 1 支持塩のみを含む溶液の場合

Fig. 3(a)は、 0.1 M KBr ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 水溶液中で測定した時間分解ポーログラムである。図からも明らかなように、滴生成開始と同時に急激に電流が流れはじめる。これは、電気二重層の充電電流に相当するもので、水銀滴の成長と共に、今まさに二重層が形成されつつある状態を示していると考えられる。Fig. 3(b) は、滴成長途中における電流の電位依存性を示したものであるが、各測定時刻で観測される電流は、印加電位に対して単調な変化を示し、いずれの時刻でもある電位付近 (-0.45 V) でゼロを横切っている。この電位が pzc に対応するものと考えられる。一方、 -210 mV における電流の時間変化を滴のサイズを変えて測定したものが Fig. 4(a)である。電流は単調に流れるのではなく、かなり複雑な変化を示している。特に滴の生成開始直後と終了直前に大きな正および負の電流がいずれのサイズにおいても認められるが、これは電磁弁開閉の際の

Fig. 3 (a) Time-resolved polarograms obtained in aqueous 0.1 M KBr solution. Time resolution was 5 ms . Drop size was S . (b) Time dependence of the $I-E$ profiles. Drop size was M .

キャピラリーの振動によるものである。電流の時間積分、すなわち界面に蓄積された電荷は滴のサイズとよい一致を示し、 $t^{2/3}$ に比例する (Fig. 4(b))。これは、一定の流量で水銀滴が成長していることを示す。

3. 2 ヘプチルビオロゲンを加えた場合

Fig. 5(a), (b) はヘプチルビオロゲンをそれぞれ 0.1 mM および 1 mM 添加した場合に得られた時間分解ポーログラムである。先に述べた支持塩のみの場合と比べて特に興味深いのは、二重層形成直後に一度鋭い波形が -500 mV 付近に現れ、これがその後約 50 ms の間に -350 mV 付近まで正側にシフトするが、ここで一旦ブロードな波となってその後再び狭くなっていくことである。Fig. 5(a)で最終的に CV で観測されるのと同じ位置および形状となるの

Fig. 4 (a) I - t curves measured at -210 mV in the same solution. Letters S, M and L indicate the drop sizes. (b) Integrated charge Q vs. t curves of Fig.3(a).

は二重層形成後の約 $t=300$ ms 付近であることがわかる。このような複雑な変化が何を意味しているのか、現在検討を進めている。

一方(b)では、二重層の形成がまだ終わらないうちから既に CV で観測されるのと同様位置に鋭い波が現れてきている。このことは、ビオロゲンの吸着が拡散律速で起こっており、1 mM 程度の濃度ではほとんど瞬時(数 ms 以内)に安定な構造が形成されてしまうことを示している。なお、二重層形成完了直後の $t=90$ ms 付近に不連続な部分が見られるが、これはキャピラリーの振動が原因であると考えられる。また、 -500 mV からの電流の立ち上がりは、主波の 1 電子還元反応 (1 式) に対応し、ここで電極上にラジカルカチオン塩による紫色の多層膜が析出してくる。

このように、時間分解測定を行うことにより、静止電極上での CV 測定のみからでは解らなかった吸着層形成のダイナミックな過程を追跡できる可能性が示された。この

Fig. 5 Time-resolved polarograms obtained in 0.1 M KBr solution with (a) 0.1 mM and (b) 1 mM heptyl viologen. Time resolution was 5 ms. Drop size was M.

ような測定が可能であるのも、容易に表面を更新することのできる水銀電極ならではの利点であり、また上記測定法は吸着系に限らず、化学反応を伴った溶液内レドックス反応などに適用した場合、さらなる有益な情報を与える可能性もあるものと考えられる。

文 献

- 1) F. Kitamura, T. Ohsaka and K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 371 (1993).
- 2) F. Kitamura, T. Ohsaka and K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **353**, 323 (1993).