//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

ポーラログラフィーと電気分析化学

(2) 電流電位曲線

Polarography and Electroanalytical Chemistry 2.

Current-Potential Curves

千田 貢

Mitsugi Senda

1. おわび

本誌の発刊 50 巻を記念した企画のひとつとして、「ポーラログラフィーと電気分析化学」の表題で、その(1)電位規定電解法と電流規定電解法¹⁾について寄稿させていただいた。引き続きその(2)、(3)、と投稿させていただくつもりが、著者の努力不足で未投稿になったまま今日にいたってしまった。この不始末のこと、先ずもっておわびを申し上げたい。

さて、(1)では、ポーラログラフ法は前者、すなわち電位規定電解法にあたり、注目する電極、いまの場合滴下水銀電極、の電位をある一定値に規定し、そのとき流れる電流を観察する定電位規定電解法であることを述べ、特に、滴下水銀電極(という特異な形式の電極)を用いることにより、常に新しい電極表面が繰り返し再現性をもって供給され、従って再現性ある実験結果が得られるという特色に加えて、そのとき流れる(時間的に変化する)電流を、滴下時間の周期で振動する電流(の平均)値として、精密に測定、記録することに成功していること、等について述べた。ポーラログラフィーが発明された 1920 年代当時(通常の化学実験室において)、この種の時間的に変化する微小電流を正確に測定、記録することは非常に困難なことであつたろうことは容易に想像される。現在では、時間的に変化する電流を必要におうじて測定、記録することは、特殊の場合を除いて容易であり、この意味で、滴下水銀電極という、いわば構造も取り扱いも複雑な電極を用いる必要から開放されたといえよう。かくて、多様な“界面”について電気分析化学が可能となり、各種のボルタンメトリーが広く行われていることはご存知のとうりである。本稿では、ポーラログラフ電流電位曲線の解析に基づく電気分析化学法のいわば現在版にあたる、ノルマル・パルス・ボルタンメ

////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

トリ－(normal pulse voltammetry, NPV)などの名称で呼ばれている、定電位規定電解法とそれに基づく電流電位曲線の解析に基づく電気分析化学の基礎的事項に関連して論述を試みてみたい。

2-1. 電極反応

n 個の電子 (e^-) の出入りする酸化還元反応²⁾：

について考え、この反応が電極（と溶液の）界面で、たとえば酸化方向に起こる場合について考察する。すなわち還元体 Red をふくむ試験溶液に漬けた電極（観察電極、試験電極、指示電極などと呼ばれる）に外部から所定の一定電位 E が加えられ、電解電流 i が流れる場合を考える。歴史的には、ポーログラフィーでは観察電極に微小な滴下水銀電極を用いると同時に、対極に広面積の水銀表面など、非分極性の電極を用いることにより定電位規定電解法を実験法的に確立することから始められた。現今では参照電極を基準として用いる 3 電極方式が一般的である。ここではこれ以上このことについては触れない。さて、電極界面における (1) の電子移動反応（より一般的には電荷移動反応、または電荷移動過程と呼ばれる）が一次反応式で与えられるとすると、 i は Faraday 則から

$$i = nFq\{k_f^\circ c_R - k_b^\circ c_O\} \quad (2)$$

と表される。ここで F はファラデー定数、 q は電極の面積、 $^\circ c_R$ および $^\circ c_O$ は Red および Ox の電極界面での濃度、また k_f および k_b はそれぞれ酸化方向および還元方向の電極反応速度定数で、 E の関数として、たとえば、

$$k_f = k^0 \exp[(\alpha n F / RT)(E - E^0)] \quad (3a)$$

$$k_b = k^0 \exp[-(\beta n F / RT)(E - E^0)] \quad (3b)$$

で表現される。ここで E^0 は式量電位、 k^0 は $E = E^0$ での電子移動反応速度定数、また $(\alpha + \beta) = 1$ である。この (3a,b) 式のような表現式を Butler-Volmer（型の）式と呼んでいる。また、復極剤（還元体および酸化体、すなわち電極反応に関与する化学種を総括してこのように呼ぶ）が溶液内部（母液とも呼ばれる）から電極界面に向かっ

////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

て、また電極界面から溶液内部に向かって、今の場合拡散によって運ばれる（この過程を物質移動過程と呼び、これには一般的に言うと、拡散、流動および泳動がある）とすると、 i は界面 ($x = 0$) における濃度勾配 $(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$ ($i = R, O$) と次の関係にある。

$$i = nFqD_R(\partial c_R / \partial x)_{x=0} = -nFqD_O(\partial c_O / \partial x)_{x=0} \quad (4)$$

ここで平面電極を想定し、電極に垂直方向に x 軸を取った。 D_R , D_O はそれぞれ Red, Ox の拡散係数である。(4) 式はいまの条件のもとで物質保存則から導かれる重要な基本式である。

2-2. 可逆電流電位曲線（可逆波）

以下、静止平面電極について、最初電解液中には還元体のみが濃度 *c_R で存在し、酸化体は存在しない ($^*c_O = 0$) とする。また電解開始前の電極電位、これを初期電位 E_i という、は E^0 に比べて負方向に十分大きく、したがって電解開始前の (2) 式等による電流は無視しうる大きさ ($i = 0$) であるとする。このような静止平面電極において、時間 $t = 0$ で電極電位を上記の E_i から階段状にある一定値 E に変化させ、それとともに流れる電流を求めてみよう。この場合、電極電位 E に応じて復極剤の電極界面での濃度 0c_R , 0c_O について、次の Nernst 式：

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln[^0c_O / ^0c_R] \quad (5)$$

が成り立つとする（ただし、後述参照）。一方、(4) 式等の拡散の関係式から一般的に次式が成り立つ。

$$(D_R)^{1/2} (^*c_R - ^0c_R) + (D_O)^{1/2} (^*c_O - ^0c_O) = 0 \quad (6)$$

したがって、電極界面での電荷移動反応について (5) 式が成り立つ場合、還元体、酸化体の界面濃度はこの (5) 式と (6) 式で決まる（時間的に変化しない、その母液濃度、拡散係数および電位で定まる）ある一定値をとることになる。この様に界面濃度が時間とともに変化しない一定値をとる場合その拡散過程は比較的簡単になり、(4) 式は、よく知られた次式（前報¹⁾ の (1) 式）：

$$i = nFqD_R(^*c_R - ^0c_R) / (\pi D_R t)^{1/2} = nFqD_O^0c_O / (\pi D_O t)^{1/2} \quad (7)$$

////////////////////////////////////

図1 電流電位曲線。(A) 可逆波、(B) 非可逆波

で与えられる。かくて、(5,6)式から界面濃度 0c_R (および 0c_O)を求め、これを(7)式に代入して整理すると、次の(8)式が導かれる。

$$i (= i_r) = i_d / \{1 + \exp[(nF/RT)(E_{1/2,r} - E)]\} \quad (8)$$

ここで i_d は限界拡散電流、 $E_{1/2,r}$ は可逆半波電位とよばれ、次の(9),(10)式で定義される。

$$i_d = nFqD_R/(\pi D_R t) \quad (9)$$

$$E_{1/2,r} = E^0 + (RT/nF) \ln[(D_R/D_O)^{1/2}] \quad (10)$$

(8)式は可逆電流電位曲線、または可逆波(i_r)の式と呼ばれ、電流 i は電位 E に対してゆるやかな昇り坂状に増加し(S字型に増加して、とも表現される、図1)、やがて一定値 i_d に達する。この理論式は、歴史的には Heyrovsky, Ilkovic³⁾によって、厳密に言えば滴下水銀電極における平均電流について、導かれ、検証され、ポーラログラフィーの研究、現在の電気分析化学への発展の基礎となった基本的な理論式である。滴下水銀電極における平均電流の場合(8)式の i_d は Ilkovic(イルコヴィッチ)式³⁾(前報¹⁾の(3)式で $^0c = 0$ とおく)で与えられることになる。今の場合の(9)式は Cottrell(コットレル)式と呼ばれる。この(9)式からも明らかなよ

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

うに電流は時間とともに変化する。電流電位曲線の測定にあたってはある時間 t_s (たとえば $t_s = 1$ s、これをサンプリング時間 (sampling time) と呼ぶ) を決め、同一の t_s のもとで E を変えて $i(t = t_s)$ を測定し、電流電位 ($i(t = t_s) \sim E$) 曲線を得る。実際の測定にあたっては、高さ: $E - E_1$ 、幅: t_s のパルス電圧を電極に加え、パルスの最後の、たとえば 0.5 ms 間の電流値の平均値をもって $i(t = t_s)$ 値とするなどの方法が取られている。また、 E をパルスごとに一定値、たとえば 20 mV ずつ増加させ、 $i(t = t_s) \sim E$ 曲線を自動記録する方法も用いられている。この場合、パルス間の間隔を先行するパルスによる濃度分極が完全に復極するに必要と考えられる時間 (たとえば、パルス幅の 25 倍などが提案されている) 以上にセットすることが求められる。ここに述べた電流電位曲線の測定法はノルマル・パルス・ボルタンメトリー (NPV) 法と呼ばれている。ここで“ノルマル”を冠するのは“微分・パルス・ボルタンメトリー法”など、と区別するためで、これらパルス法、サンプリング法など、いずれも滴下水銀電極の使用が主であった時期に、特に高感度電気化学分析法を目的として創始され (たとえば⁴⁾)、今日ボルタンメトリーの諸方法に発展してきたものである。

2-3. NPV 法における電流電位曲線式

1950年代に入る前後から、電極界面濃度に上記の(5)式を用いず、一般式(2)を用いた電流電位(時間)曲線の理論式、またその実験的研究が、米国やヨーロッパの国々、またわが国でも進められるようになった。その代表的研究として神原、舘⁵⁾による理論式を上記可逆波の式(8)からのずれの形にまとめて書くと次のように表現される。

$$i = i_d F_1(\lambda) / \{1 + \exp[(nF/RT)(E_{1/2,r} - E)]\} \quad (11)$$

ここで F_1 関数は、

$$F_1(\lambda) = (\pi)^{1/2} \lambda \exp[\lambda^2] \operatorname{erfc}[\lambda] \quad (12)$$

で定義され、その大きさは次の(13,14)式で定義される速度論的パラメータ λ 、すなわち Λ と $(E - E_{1/2,r})$ 等の値で決まる。

$$\lambda = \Lambda \{ \exp[(\alpha nF/RT)(E - E_{1/2,r})] + \exp[-(\beta nF/RT)(E - E_{1/2,r})] \} \quad (13)$$

$$\Lambda = k_s(t)^{1/2} \{ (1/D_R)^{\beta/2} (1/D_O)^{\alpha/2} \} \quad (14)$$

////////////////////////////////////

図2 $F_1(\lambda)$ 関数

(12)式右辺の $\text{erfc}[\lambda]$ は余誤差関数 ($\text{erfc}[\lambda] = 1 - \text{erf}[\lambda]$, erf : 誤差関数) を表す。この $F_1[\lambda]$ 関数は λ が 0 から無限大 (∞) に変化するのに応じて 0 から 1 までゆるやかに増加する関数で (図2)、たとえば、次の(15)式⁹⁾ でもかなりよい近似で表すこともできる。

$$F_1(\lambda) \cong \lambda^{1.25} / (0.319 + \lambda^{1.25}) \quad (15)$$

さて、まず最初に λ の値が大きい場合を考えてよう。(12)式で $\lambda = 7.4$ で $F_1(\lambda) = 0.991$ と計算される。したがって、たとえば $\lambda \geq 7.4$ で $F_1(\lambda) = 1$ (誤差 1%以下) とみなしてよいことになる。すなわち $\lambda \geq 7.4$ で(11)式は(8)式に帰し、可逆電流電位曲線(可逆波)が得られることになる。(13)式からわかるように、 λ 値は $E = E_{1/2,r}$ ($\alpha = \beta = 0.5$) の場合、一般論の詳細は省略で最小値をとり、 E が $E_{1/2,r}$ から正負に変化するといずれの場合も増加する。したがって上記の可逆波が得られる条件は $\lambda \geq 3.8$ とも書ける。拡散係数を $D_R = D_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $t_s = 1 \text{ s}$ と取ると、このことは今の場合 $k_0 \geq 8.5 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 、すなわち $k^0 \approx 0.01 \text{ cm/s}$ 程度の大きさの電極反応系で可逆波が観測されるということになる。一方、この k^0 値がずっと小さい値の場合を考えると、

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

それに見合う λ 値もずっと小さく、当然 $E = E_{1/2,r}$ (付近)での λ 値も著しく小さいので、 $F_1(\lambda) < 0.01$ 、すなわち電流値 i は i_d に比べて無視しうる程度にとどまっている（電流測定誤差 1 % として）。しかし E 値が増加すると λ 値、したがってまた $F_1(\lambda)$ 値も増加し、やがて測定対象になる電流が流れるようになる。いま E が増加して $\exp[(nF/RT)(E_{1/2,r} - E)] \leq 0.01$ に達したとき λ 値が $\lambda \geq 0.005$ に達し、したがって $F_1(\lambda) \geq 0.01$ 、すなわち（測定誤差以上の大きさの電流） i が流れるとすると、(11) および(12~14) 式は次の(16,17) 式に帰する。

$$i (= i_{ir}) = i_d F_1(\lambda_{ir}) \quad (16)$$

ここで

$$\lambda_{ir} = k_s (t/D_R)^{1/2} \exp[(anF/RT)(E - E^0)] \quad (17)$$

(16,17) 式は、電極界面での電子移動反応式 (2) の逆反応速度項を省略した式、

$$i = nFqk_f^0 c_R \quad (18)$$

と(3a)および(4) 式を用いて導かれる i の式と同じ式で、非可逆電流電位曲線の式、または非可逆波(i_{ir}) の式と呼ばれる。(16,17) 式を近似式(15) を用いてわかりやすい形の式に書き直すと

$$i (= i_{ir}) = i_d / \{1 + \exp[(1.23anF/RT)(E_{1/2,ir} - E)]\} \quad (19)$$

ここで非可逆半波電位 $E_{1/2,ir}$ は次式で与えられる。

$$E_{1/2,ir} = E^0 - (RT/anF) \ln[2.53k_s(t/D_R)^{1/2}] \quad (20)$$

(16,17) 式、またよりなじみやすい形の近似式にした(19) 式は(NPV 法における)非可逆電流電位曲線、または非可逆波（図 1）の式と呼ばれる。

滴下水銀電極における平均電流についての(11) 式、また(16) 式、さらに(19) 式等に相当する理論式は Brdicka, Koutecky らまた、松田、綾部⁶⁾によって導かれ、ポーログラフ波の解析に用いられた。また(15) 式⁹⁾ は松田ら⁶⁾ の近似式にならったものである。

////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

限界電流、波形解析, 半波電位： 上述のように電流電位曲線はいわゆるS字型をなし、電極に加える電位 E が大きくなると平坦部、いわゆる限界電流 (limiting current, i_l) に達する。物質移動が拡散によってのみ起こっている場合は、上述のように限界拡散電流 i_d がえられる。この場合(9)式からもわかるように数点のサンプリング時間 t_s をとって、 $i_d(t_s)^{1/2} \sim 1/(t_s)^{1/2}$ プロット (これを Cottrell プロットと呼びたい、文献¹⁰⁾ の Fig.4,5 参照) を行くと一定値が得られ (るはずで)、これから電子数 n が既知の場合その物質の拡散係数 D を求め、文献値と比較するなど、測定対象についてのより明確な理解をもってさらに研究を進めることが出来る、等々の展開になる。

電気分析化学の対象となる電気化学反応は単純な (1) 式だけに限るものでないことはよく知られた通りで、たとえば

先行する化学反応：

また、後続する化学反応：

など、前者は反応電流 (kinetic current), 後者は接触電流 (catalytic current) などの名前で知られているが、滴下水銀電極の時代から、特にその限界電流を中心に詳しく研究された。これら電子移動反応に継続する化学反応は1次反応に限らず、また電子移動反応も2段階以上に分かれて生起する例など、多様な電気化学反応が知られ、電気分析化学の対象として研究されきたし、今後も研究されるものと思われる。ここではこれ以上述べない。

電流電位曲線それ自体、すなわち波形の解析には、いわゆる“波形解析 (wave analysis)” プロット”：

$$\ln[(i_l - i)/i] \sim (E_{1/2} - E) \quad (23)$$

がよく知られている。このプロットから求められる (波の) 傾斜および半波電位の値 (その理論値は上記理論式から求められる) は、ともにその電気化学反応を特性付ける重要なデータであり、電気分析化学の基礎研究として必須のものである。ここではこれ以上論じない。

可逆、非可逆、準可逆： その電流電位曲線が(8)の可逆波の式で説明できる場合その系を“可逆系 (reversible system)”, また(19)などの非可逆波の式で説明される場合その系を“非可逆系 (irreversible system)” と呼ぶことが一般化している。また、

////////////////////////////////////

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

この両者の中間の系を”準可逆系(quasireversible system)”と呼ぶことも行われている。上述のようにその挙動を決める速度論的パラメータには、たとえばNPV法の場合はサンプリング時間、滴下水銀電極を用いるポーラログラフィーでは滴下時間といった時間的要素がそれぞれの方法に特有の形で関係して入っている。実際には、たとえばサンプリング時間としては1秒(前後)、滴下時間であると4秒(前後)とそれぞれの測定法でほぼ共通の値が使われている場合が一般的であるので、大きな混乱はないと思われるが、注意が必要である。なお、”可逆”という言葉は熱力学で厳密に定義して使われているので、混乱を避けるために”「反応速度論的に」可逆”といった表現、また”reversible”にかえて”nernstian”という表現も使われている。“準可逆”という表現はポーラログラフィー研究の初期に可逆波の式で説明される、またはそれに近い例が多かったことを今に伝えているといえよう。電流電位曲線の解析から界面における電荷移動反応の速度定数が云々される現在ではやや意を得ない表現のようにも思われる。

3. 定常電流電位曲線

電極反応のような界面で起こる化学反応、いわゆる不均一反応における物質移動過程の重要性についてはつとに指摘され、研究されてきている。この場合、界面に反応物質の濃度勾配をともなった薄い層、拡散層(diffusion layer)、最初にこの問題の重要性を明確にした研究者の名を付けて“Nernstの拡散層”と呼ばれることも多い、が形成される。このNernstの拡散層の厚さ $\delta_{N,i}$ ($i = R, O$)を使って電極界面での濃度勾配は $(c_R - c_R^0)/\delta_{N,R}$ および $c_O^0/\delta_{N,O}$ で表されるから、電流 i は(4)式から

$$i = nFqD_R(c_R - c_R^0)/\delta_{N,R} = nFqD_O c_O^0/\delta_{N,O} \quad (24)$$

で与えられる。ここで定常電流を表す i 以外、記号は前節2.での定義と同じ意味で使った。この(24)式と基本式(2)、ただし i を I に置き換えた式、とから界面濃度を消去して、整理すると次の電流電位曲線式が導かれる(田中、玉虫⁷⁾)。

$$I = I_d F_1'(\lambda') / \{ 1 + \exp[(nF/RT)(E_{1/2,r} - E)] \} \quad (25)$$

ここで、

$$I_d = nFq(D_R/\delta_{N,R})c_R^0 \quad (26)$$

$$F_1'(\lambda') = \lambda'/(1 + \lambda') \quad (27)$$

////////////////////////////////////

$$\lambda' = \{k_f/(D_R/\delta_{N,R})\} + \{k_b/(D_O/\delta_{N,O})\} \quad (28)$$

で定義される。ここで $\delta_{N,R}$ および $\delta_{N,O}$ はそれぞれ Red および Ox の拡散層の厚さで、 $(D_R/\delta_{N,R})/(D_O/\delta_{N,R}) = (D_R/D_O)^{1/2}$ が成り立つとした。このことは非定常拡散の拡散層の厚さがそれぞれ $(\pi D_R t)^{1/2}$ および $(\pi D_O t)^{1/2}$ で与えられることから納得されよう。これら(25~28)式と2.で述べた(11~14,15)式等との対応関係は明らかであろう。実際これらの定常電流電位曲線式はポーログラフ電流電位曲線の理解と解析に大きく貢献し、やがて前節に紹介したように、滴下電極における理論式が導かれより厳密な解析が行われるように発展して来た。現在では、回転円盤電極を用いる場合にほぼ理想的な定常電流が得られること⁸⁾が知られており、したがって(25~28)式はこのような場合の実験結果の定量的な解析に用いられる。

4. あとがき

ポーログラフ法は電流電位曲線（の解析）に基礎をおく電気分析化学法として発展した。本稿では、そのボルタンメトリー法への展開として最も身近な方法と考えられるNPV法を中心に、電流電位曲線の解析を中心にその一端を紹介した。現在、電気分析化学の研究領域でのボルタンメトリー法としては、電位掃引法、すなわちサイクリック・ボルタンメトリー（CV）法が用いられることが多い、むしろCV法のみといった状態のようにさえ見える。CV法は研究法として大変優れた方法であり、しかも所要時間も短いといった利点もある。しかし、“電極電位が時間とともに変化する”ため、その理論(式)はここで紹介したNPV法などと比べても複雑になり、したがって実験結果の解析もより複雑、ときには不明確にならざるを得ないこともあると考えられる。定電位法であるNPV法はこの点有利であると考えられる（最近筆者が関係した研究例として^{10,11,12)}を挙げてみた。ご批判いただければ幸いである）。なおCV法についてはこのシリーズ（出来れば次回に）でも取り上げたいと考えている。NPV法にとどまらず、さらに一般化したパルス法（微分パルス法を除く。後者については交流ボルタンメトリー法として、このシリーズでもとりあげたいと考えている）についても機会をえてさらに勉強したいと思っている。ご批判をいただければ一層幸いである。

文献：

- 1) 千田 貢、Rev. Polarogr. (Japan),50 (2004) 318-323.
- 2) 大塚利行、加納健司、桑畑 進、ベーシック電気化学、化学同人、京都（2000）、p. 87～、なお本稿では（2）式等、酸化電流の方向を正（+）方向、還元電流の方向を負（-）

//////////////////////////////////// *Polarography Lounge* //////////////////////////////////

方向にとってある。ポーラログラフイーでは還元電流を取り扱うことが多く、還元電流の方向を正（+）方向にとって表現することが多かった。

- 3) J. Heyrovsky, D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Communs., 7 (1935) 234-237.
- 4) G. C. Barker, I. L. Jenkins, Analyst, 77 (1952) 685-696.
- 5) T. Kambara, I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, Bull. Chem. Soc. Japan, 25 (1952) 135-142.
- 6) H. Matsuda, Y. Ayabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 28 (1955) 422-428.
- 7) N. Tanaka, R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan, 22 (1949) 187-193; R. Tamamushi, N. Tanaka, ibid., 227-236.
- 8) A.C.Riddiford, Adv. Electrochem. Electrochem, Engineer, (P. Delahay, Ed.) 4 (1966) 47-116.
- 9) 林 広樹：立命館大学大学院理工学研究科修士論文（平成18年3月）。
- 10) 林 広樹、白石晴樹、千田 貢、分析化学、56 (2007) 221-226.
- 11) H. Tatsumi, H. Katano, M. Senda, J. Electroanal. Chem., 590 (2006) 82-89.
- 12) H. Tatsumi, H. Katano, J. Electroanal. Chem., 593 (2006) 121-125.

（せんだ みつぎ ・ 京都大学（名誉）、福井県大（名誉））

////////////////////////////////////