

ボルタンメトリーで用いられる略号

1 はじめに

電気化学分析では数多くの略語があり、測定法、測定用機器・電極・表面修飾法で使用されている。とくにボルタンメトリーに関するものについて紹介する。

2 ボルタンメトリーでよく使用される略語

電気化学分析法としては、電極間の電位差を測定するポテンシオメトリー、電極間に印加する電位差を変化させた場合の電流変化を測定するボルタンメトリー、電極間に一定の電位差を印加した場合の電流の時間変化を測定するアンペロメトリー、目的成分を電解効率 100% で電気分解して電量を測定するクーロメトリーがある。以下には、とくにボルタンメトリーに関する測定法と使用される電極材料に関する略語を記載した。

CV (cyclic voltammetry)：ある電位領域内で電極電位を一定速度で繰り返し掃引しながら電流を記録する手法。通常は Faraday 電流が生じない初期電位で一定時間前電解した後、測定を開始し、正（または負）側の第一折り返し電位まで掃引し、同時に電流を記録する。続いて電位掃引方向を逆転して、第二折り返し電位まで掃引し、さらに電位掃引方向を逆転させて終了電位（通常は初期電位）まで掃引し、電流を記録する。同法で測定した電流 - 電位関係曲線を CV (cyclic voltammogram) とよぶ。CV では充電電流とファラデー電流が同時に測定されるが、電流の掃引速度依存性（ピーク電流が電位掃引速度に比例する場合は物質の吸脱着や表面に固定化された物質の酸化還元が関与し、電位掃引速度の平方根に比例する場合はファラデー電流が関与）や折り返し電位の変化から反応の全体像を掴むのに適している。電位掃引速度としては $10 \sim 500 \text{ mV s}^{-1}$ で測定することが多い。測定電位領域で反応物の酸化還元が生じない場合は、充電電流の大きさは電極表面での電気二重層の形成・変化に依存し、電極の表面積に比例する。測定セルの形状にもよるが、（液）抵抗および電流が大きい場合は電極反応以外の部分で電位降下が生じるので注意が必要である。多重走査法で得られた CV 曲線は厳密な解析は困難だが、反応の時間変化などを調べる場合には役立つ。なお、linear sweep voltammetry (LSV) は一定速度で初期電位から終了電位まで直線的に電位を掃引し、電流を測定する手法である。

NPV (normal pulse voltammetry)：矩形波状のパルス電位を一定時間毎に印加し、パルス状の印加電位を終了

電位まで一定値ずつ変化させる。電流は各パルス印加開始後、一定時間後に測定する。充電電流の影響を小さくするので、電極反応をより正確に解析できる。CV では常に充電電流の影響が加わるが、パルスボルタンメトリーではその影響を大幅に下げられるため、微量分析に適している。さらに、ファラデー電流の変化を測るため、電流を記録する時間を変えることで速度定数や移動係数などの速度論的パラメーターを求めることが可能である。

DPV (differential pulse voltammetry)：微小な電位パルスを重畳させながら印加し、一定時間 (t) 後の電流を記録する。パルス印加後は印加前の電位より順方向に一定電位変化した値に戻し、次のパルス印加前に電流を測定する。パルス印加の直前と t 秒後の電流の差分を印加パルス電位に対してプロットする手法である。充電電流の寄与が NPV よりも小さくて感度が上がるため、式量電位に近い複数反応を識別することができ、さらなる微量測定（検出限界： $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ ）が可能となる。square wave voltammetry (SWV) は DPV よりも大きな振幅の電位パルスを等時間間隔（パルス時間は ms 単位で周波数は最大 250 Hz）で印加する。平均印加電位をサイクルごとに進め、最大 1 V s^{-1} の電位掃引速度で測定が可能であり、CV と同程度の速さで測定できるのが特徴である。SWV 法は DPV 法に匹敵する感度を持ちながら、波形の歪みが少なく、迅速に測定でき、厳密な解析ができる。

EIS (electrochemical impedance spectroscopy)：ボルタンメトリーではないが、電極反応を各過程に分けて解析するための手法であり、交流電圧あるいは電流を印加し、周波数に対するインピーダンス変化を測定する。電気化学反応系を電気回路として取り扱い、溶液抵抗、反応抵抗、電気二重層容量で構成された等価回路を仮定する。測定結果から等価回路におけるそれぞれのパラメーターを評価する。この測定は修飾電極における修飾状況の確認によく用いられる。あまり複雑な等価回路を仮定すると、パラメーターの数が増えて解釈が困難になる。また、周波数走査をする場合は、測定時間が短い高周波数側から測定した方が初期段階で多くのデータが得られるため異常に気付きやすい。なお、EIS で使用される周波数応答解析器が frequency response analyzer (FRA) である。

RDE (rotating disk electrode)：ディスク電極を回転させ、物質移動速度を制御する測定法であり、電極表面上の電荷移動反応を定量的に解析する対流ボルタンメ

リーの一つである。反応が十分に進行する電位を印加すると、拡散限界電流 (i_L) が観測される。 i_L は電極回転数の平方根に比例する。RDEの外側に絶縁体の層を隔てて同心円のリング電極を配置した rotating ring-disk electrode (RRDE) を使用すると、反応中間体や生成物の酸化・還元など反応機構について定量的に調べることができる。ディスクとリングの電位は基準電極に対して独立して制御するため、デュアルポテンシオスタット(共通の参照電極に対して2本の作用電極の電位を制御できるポテンシオスタット)を使用する。

SV (stripping voltammetry) : 試料溶液を攪拌しながら目的成分を電極上に析出させ、攪拌停止後に電極電位を走査し、析出物を再溶解させて定量する手法。試料溶液を定電位で一定時間電解して金属イオンを電極上に金属として析出させた後、正方向へ電位を走査し、酸化により再溶解させるアノードティック法 (ASV) と陰イオンを作用電極上に難溶性塩等として析出させたのち、還元して再溶解させるカソードティック法 (CSV) がある。高感度で測定できるので微量分析でよく用いられる。

QCM (quartz crystal microbalance) : 電極上の吸着物や析出物など質量変化により水晶圧電素子の振動数が変化することを利用した分析法であり、腐食、電解析出、吸脱着、インターカレーションの研究に使用されてきた。QCMによる重量変化を測定しながら、ボルタンメトリーを行う electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) は、電極反応の解析と同時に表面の質量変化を ng オーダーで測定する手法であり、析出や溶解等の機構解明に非常に有用な手法である。

3 電極材および表面修飾にまつわる略語

電気化学測定においてはさまざまな材料が基盤電極として使用され、表面改質のための修飾法も多い。

GC (glassy carbon) : ガラス状不透過性カーボン。高純度なガラス状カーボン材料であるので、化学薬品に対して安定で電位窓も広い。物理的、化学的に等方性を示す。

PG (pyrolytic graphite) : 炭素化合物を熱分解させて気相成長させた材料。高純度黒鉛(純度 99.999 % 以上)であり、耐腐食性を示す。電位窓が広く使いやすい。カミソリで表面を劈開して清浄な層面が得られる。

PFC (plastic formed carbon) : プラスチックフォームドカーボン。グラファイト粉末を主成分とし、均一な配向性を持つ炭素とガラス状炭素 (GC) の複合体であり、緻密なため他のカーボン材料より表面積が小さい。耐腐食性・耐薬品性に優れており、多孔性のものや表面を撥水処理、親水化処理したものも開発されている。

HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) : 高配向性熱分解グラファイト。高純度で配向が揃った積層型の合成黒鉛であり、基底面に沿って容易に剥がすことができ、新鮮な電極表面が得られるため、データは再現性が良い。

CNT (carbon nanotube) : カーボンナノチューブは1991年に飯島澄男博士によって発見され、軽量で高強度を有し、弾性力や導電性が高く、半導体やリチウムイオン電池など様々なデバイスに利用されている。炭素原子でできたチューブ状の構造体であり、1層のものを単層CNT (SWCNT)、複数層で構成されるものを多層CNT (MWCNT) とよび、高い熱伝導性、導電性を示す。SWCNTは直径が約1~4 nmであり、しなやかさと導電性・熱伝導性に極めて優れ、化学反応性が高い。MWCNTは、チューブの直径が約4~150 nmと太く、高強度である。MWCNTはSWCNTより安価であり、LiB 導電助剤、スポーツ用品、塗料、発熱材などに用いられている。

GO (graphen oxide) : 酸化グラフェン。厚み約1 nm、シート長は数~数十 μm の炭素材料であり、酸素官能基を有した薄片構造をしており、これまでの他のナノ炭素材料では困難であった高い分散性を示す。さまざまな材料との複合化が容易になり、機能材料として注目されている。rGO (reduced graphen oxide) は還元型酸化グラフェンであり、GOを還元して得られる。GOに存在する酸素官能基の大半が除去され、GOと比べて反応性が高く、適度な導電性を持つので様々な電子デバイスの開発に利用されている。

ITO (indium tin oxide) : 透明性と導電性が高く、液晶ディスプレイ、タッチパネル、有機EL、太陽電池等の電子デバイスの材料として使用されている。

SAM (self-assembled monolayer) : 自己組織化単分子膜あるいは自己集積化単分子膜のことで、有機分子が固体表面に自発的に結合・集積して形成した単分子層の薄膜であり、タンパク質の固定を行い、タンパク質の分子認識機能や触媒作用を利用する。

FET (field-effect transistor) : 電界効果トランジスターのことで電圧駆動型の半導体素子の一種であり、表面に特定の化学種と相互作用する層を貼り付けることで表面電位の変化を測定する。ISFET (ion-selective field-effect transistor) はイオン感应性のFETである。

4 おわりに

ボルタンメトリーは様々な測定に使用されている。測定手法も多岐にわたるが、本稿では教科書や論文、解説記事、学会講演などでとくに目にするものを紹介した。

文 献

- 1) 電気化学会編: “電気化学測定マニュアル基礎編”, (2002), (丸善)。
- 2) 電気化学会編: “電気化学測定マニュアル実践編”, (2002), (丸善)。
- 3) 大堺利行, 加納健司, 桑畑 進: “ベーシック電気化学”, (2000), (化学同人)。

[京都大学大学院農学研究科 白井 理]