

15. ボルタンメトリー

電気分解槽中の2電極の一報を作用(指示)電極とし、作用電極の電位と流れる電流の関係を調べる方法をボルタンメトリーという。電流、電位のどちらか一方を規制して行われるが、電位規制ボルタンメトリーが広く用いられている。電位規制ボルタンメトリーの場合、還元体の酸化は、作用電極の電位をより正に変化させることによって起きる。すなわち、図1Aに示すように、電位が正方向に移動すると共に電流が増加し、ある電位以上では電流増加が見られなくなる。この電流を限界電流とよぶ。電極反応が十分に速いときには、限界電流は電極への物質輸送によって決まる。

電極表面への物質輸送として、対流、拡散、泳動の3種が考えられる。たとえば、溶液のかくはんによって対流による物質輸送が起きるのでかくはん速度と共に限界電流は大きくなる。対流がない場合、泳動と拡散によって物質移動が支配されるが、十分に高い濃度の塩を含む溶液では、電極活性物質の泳動は起きず、拡散のみによって電解電流が決まることになる(Faraday 電流は電極反応に無関係なイオンによって運ばれるため)。したがって、ボルタンメトリーの測定は一般に十分高い濃度の塩(支持電解質)を含む溶液を用いて拡散律速の条件下で行われる。

電流-電位曲線

還元体が電極表面で酸化される反応を考えよう。拡散律速の条件下では拡散方程式(Fickの第二法則)より、還元体に関して次式が得られる。

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 C_R 、 D_R はそれぞれ還元体の濃度と拡散係数、 x は電極からの距離を表す。電流の大きさは拡散してくる還元体の流束で決まるので、表面積 A の電極で測定される電流(i)は、

$$\frac{i}{nF} = D_R A \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2)$$

で与えられる。 $t=0$ のとき電極表面の還元体濃度はバルクと同じであるが、電極反応が始まると濃度はゼロになり、電極表面とバルクの間に濃度勾配が生じる。この濃度勾配に応じて還元体がバルクから電極表面へ拡散する。上の2式から拡散に基づく電流の経時変化について次の式が得られる。

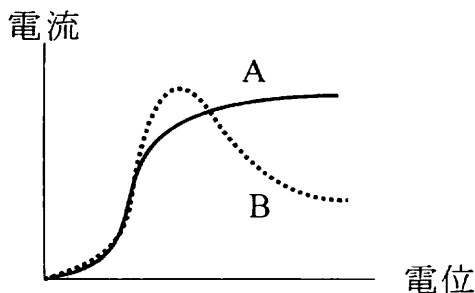
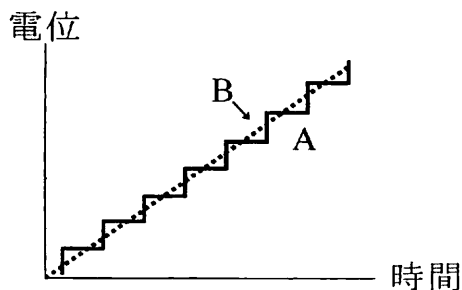


図1 電位の時間変化とボルタモグラム