9 章　溶存種の CV 波

溶存種を対象とする CV 法は，電気化学測定の中で最も汎用される手法のひとつである．CV 法が非常に簡便であるという利点がその所以であると考えられる．その意味で，本章を本書の中心に位置づけた．前章までの記述は，本章を理解するための基礎的な導入という面もある．本章の記述の一部は，ほかの文献でも書かれていることが多い．しかし，実測の場では，そうした典型的あるいは基礎的として紹介される CV 波にはほとんど遭遇しない．それほど，CV 波は反応系・反応条件に敏感に感応する．そのため，膨大な量の CV 波を観測しても，それを適切に解釈して有効に利用することができずにお蔵入りさせるケースも少なくないと思われる．このような事情を考慮して，本章では，CV 波に影響を与える因子について，紙面の許す限りできるだけ多面的に記述するよう心掛けた．また，既刊のほとんどの電気化学関連文献で間違って記述されている点もいくつか指摘し，より厳密な解釈ができるよう説明を加えた．ただし，7 章「定常電流-電位曲線」や 8 章「吸着種の CV 波」で断ったように，本章での議論も，支持電解質濃度が十分高く，電気泳動効果を無視できる条件下でのみ適用できることであることを付け加えておきたい．

9.1　可逆系の CV 波

1 電子移動を考えた場合，可逆系では電極表面ではネルンスト平衡 $\mathrm{O} + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{R}$ が成り立つ．

$$E = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{c_\mathrm{O}}{c_\mathrm{R}}\right)_{x=0} \tag{9.1}$$

CV 法では，6.8 節「サイクリックボルタンメトリー」で述べたように，電極電位 E は掃引速度 v で時間 t とともに変化する．

$$\left.\begin{aligned} E &= E_\mathrm{i} - vt \ \text{（陰極掃引；}0 < t \leq \lambda\text{）} \\ E &= E_\mathrm{i} + (t - 2\lambda)v \ \text{（陽極掃引；}\lambda \leq t < 2\lambda\text{）} \end{aligned}\right\} \tag{9.2}$$

拡散による電流 i はフィックの第一法則（5.1 節「拡散と電気泳動」参照）を用いて次のように表現される．

$$i = -FAD_\mathrm{O}\left(\frac{\partial c_\mathrm{O}}{\partial x}\right)_{x=0} = FAD_\mathrm{R}\left(\frac{\partial c_\mathrm{R}}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{9.3}$$

時間あたりの濃度変化は，平面電極での線形拡散を想定するならば次の拡散方程式を解けばよい．

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \tag{9.4}$$

球形電極では，

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_i}{\partial r}\right) \tag{9.5}$$

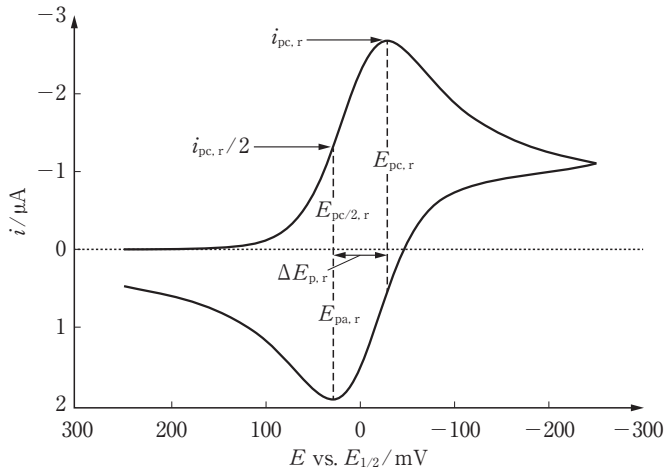


図 9.1　溶存系の可逆 1 電子移動の CV 波形
$c_O^* = 1$ mM (M ≡ mol dm^{-3})，$c_R^* = 0$ mM，$E_i = 250$ mV，$v = 0.1$ V s^{-1}，
$D_O = D_R = 1 \times 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}，$A = 0.01$ cm^2，$T = 298$ K.

を使うことになる (5.2 節「ネルンスト-プランク式と拡散方程式」参照)*1．これらの連立式を，例えば有限差分法を用いて解くことにより，CV 波の数値解を得る．参考までに，11 章「CV シミュレーション」に本節での系の CV 波形を得るための Fortran プログラムを掲載する．以後はより広範な条件でのシミュレーションにより得た CV 波を提示し，それらの特徴について述べる．

図 9.1 には平面電極での可逆 CV 波を示す*2．陰極掃引のピーク電流 $i_{pc,r}$ (A)，A (cm^2)，D_O (cm^2 s^{-1})，v (V s^{-1})，c_O^* (mol cm^{-3}) として，次のランドゥルス-シェフチク式 (Randles-Ševčík equation) で与えられる．

$$i_{pc,r} = -0.4463 FA c_O^* \sqrt{\frac{FvD_O}{RT}} = -(2.69 \times 10^5) A (D_O v)^{1/2} c_O^* \quad (25\,℃) \qquad (9.6)$$

ここで下付き r は可逆 (reversible) を指す．ところで，7.1 節「可逆系 RDE 波」で示した次式は一般的に成り立つ．

$$E_{1/2} \equiv E^{\circ\prime} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{m_R}{m_O}\right) \qquad (7.10')$$

平面電極での物質移動係数は $m = \sqrt{D_i/(\pi t)}$ であるので (5.4 節「回転電極での定常拡散」の脚注 6 (p.69) 参照)，溶存種の CV 波の可逆半波電位 $E_{1/2}$ は次のように与えられる．

$$E_{1/2} = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right) \qquad (9.7)$$

可逆系ピーク電位 $E_{pc,r}$ と $E_{1/2}$ の関係は数値計算により次のように与えられる．

＊1　球形電極の半径 r_e が大きく，v を大きくすれば，平面拡散と同じになる．
＊2　国際的には，電位軸は右向きに正，電流軸は上向きを酸化電流とすることが推奨されている．これに対して，図 9.1 のように，電位軸を右向きに負，電流軸を上向きに還元電流とする方式 (ポーラログラフ方式) も使われることがある (図 6.8 (p.87) 参照)．いずれにしても，電位掃引と電流の波形を時計回りにすることが必要である．

$$E_{\mathrm{pc,r}} = E_{1/2} - 1.109\frac{RT}{F} = E_{1/2} - 28.5\,\mathrm{mV}\ (25\,℃) \tag{9.8}$$

図 9.1 に示すように，CV 波では可逆波半ピーク電位 $E_{\mathrm{pc/2,r}}$ も重要な指標となり，$E_{1/2}$ との関係は次のようになる．

$$E_{\mathrm{pc/2,r}} = E_{1/2} + 1.09\frac{RT}{F} = E_{1/2} + 28.0\,\mathrm{mV}\ (25\,℃) \tag{9.9}$$

したがって，ピーク電位と半ピーク電位の差は次のようになる．

$$|E_{\mathrm{pc}} - E_{\mathrm{pc/2}}|_{\mathrm{r}} = 2.20\frac{RT}{F} = 56.5\,\mathrm{mV}\ (25\,℃) \tag{9.10}$$

逆掃引ピーク電位 E_{pa} は折り返し電位 E_λ に依存するが，$E_{\mathrm{pc,r}} - E_\lambda \approx 150\,\mathrm{mV}$ 以上の場合，ピークセパレーション $\Delta E_{\mathrm{p,r}}$ は

$$\Delta E_{\mathrm{p,r}} \equiv E_{\mathrm{pc,r}} - E_{\mathrm{pa,r}} \cong 2.20\frac{RT}{F} = 56.5\,\mathrm{mV}\ (25\,℃) \tag{9.11}$$

となる．$\Delta E_{\mathrm{p,r}}$ も可逆度の判断パラメータとしてよく使われる．ただしあとで述べるように，この判断は多電子移動系には適用できない．一方，ピーク電位の平均値を**中点電位**（midpoint potential）E_{m} とよび，評価が容易であることと，$E_{1/2}$ にほぼ等しいことから極めて有用なパラメータのひとつである．

$$E_{\mathrm{m,r}} \equiv \frac{E_{\mathrm{pc,r}} + E_{\mathrm{pa,r}}}{2} \cong E_{1/2} \tag{9.12}$$

図 9.2 に，拡散系と吸着系の可逆 CV 波のピーク電流 i_{p} の $\sqrt{v}$ 依存性と v 依存性を示す．溶存種の可逆 CV 波の i_{p} が $\sqrt{v}$ に比例する特性（式 (9.6)）は，吸着系の可逆 CV 波の i_{p} が v に比例する特性（式 (8.6)）と対照的であり，測定対象が溶存種であることを示すデータとなる．この解析で注意いただきたいことは，v を変化させる範囲が比較的狭い場合，特に比較的 v が大きい場合（$v > 400\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$）では，拡散系でも v に対して直線的に変化しているように見え，逆に吸着系でも $\sqrt{v}$ に対して直線的に変化しているように見えることである．したがって，このように i_{p} の $\sqrt{v}$ あるいは v 依存性の解析をする場合，① できる限り広い範囲で v を変化させ，② “原点を通る” 直線を引くことによって，拡散種か吸着種かを判断することが重要である．

多くの文献では，1 段階 n 電子移動を想定した式を記載している．つまり，式 (9.6) ～式 (9.11) に現れる F を nF に変更したものを記載している．そして，多電子系の CV 波の i_{p} や ΔE_{p} から，全電子数 n（厳密には $n\sqrt{D}$）や可逆度がわかると紹介している．しかし，2.2 節「多電子移動平衡」で述べたように，ほとんどすべての n 電子移動は n 段階で進行するので，1 段階 n 電子移動モデルの式を適用することは一般的には不適切である．

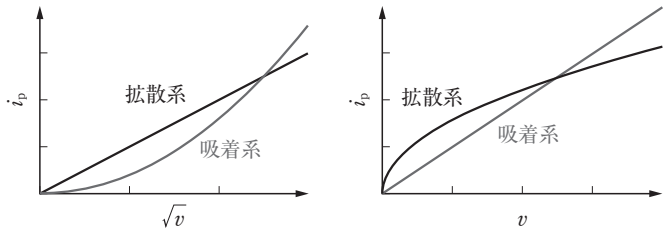


図 9.2　拡散系と吸着系の可逆 CV 波のピーク電流の掃引速度依存性

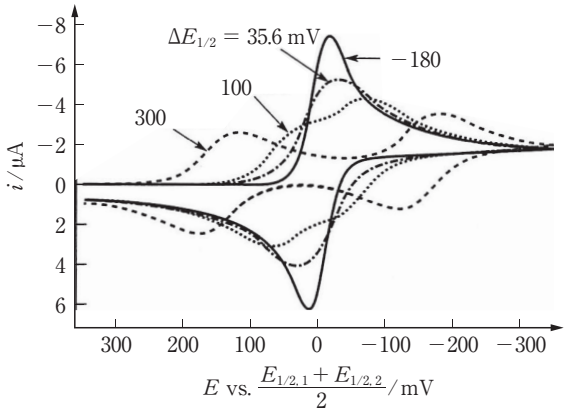


図 9.3　2段階1電子反応の可逆CV波の $\Delta E_{1/2}$ 依存性
図中の数字は $\Delta E_{1/2}$（単位はmV）．$E_i = 350$ mV．ほかのパラメータは図9.1のそれと同じ．

ちなみに，2段階1電子可逆系で，2段の可逆半波電位差 $\Delta E_{1/2}$（$\equiv E_{1/2,1} - E_{1/2,2}$）の変化によってCV波がどのように変化するかを**図 9.3** に示す．$\Delta E_{1/2}$ と反応機構の関係については2.2節「多電子移動平衡」に詳しく述べた．$\Delta E_{1/2}$ が大きいときは明らかに2段波として観測できる．$\Delta E_{1/2} = 35.6$ mV のとき，$n = 1$ の波形を2倍にしたものと一致する．$\Delta E_{1/2} < -180$ mV くらいまで電位が逆転すると，ようやく1段階2電子移動系のものと一致する．このような電位逆転した可逆条件でのみ，式(9.6)～式(9.11)に現れる F を nF に変更したものを適用できる．残念ながら，そのような多電子移動可逆系はほとんどないと考えた方がよい．現実的には，ここで挙げた2電子移動系のように，たとえ可逆であっても，i_p や ΔE_p は，$\Delta E_{1/2}$（つまり反応機構）に依存するということがわかる．結論としては，多電子系のCV波の i_p や ΔE_p から，$n\sqrt{D}$ や可逆度を測定・判断することはできないということに留意されたい．

9.2　準可逆・非可逆系CV波

準可逆過程では，双方向の1電子移動過程：$O + e^- \rightleftarrows R$ を速度論的に表現することになる．すなわち，電極界面の条件は，ネルンスト式に替わってバトラー-ボルマー式を用いることになる．そして電流 i は拡散とともに電極反応速度として表現される．

$$
\begin{aligned}
i &= \left[-FAD_O\left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)_{x=0}\right] \\
&= FAk^\circ\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E^{\circ\prime})}{RT}c_R(x=0) - \frac{-\alpha F(E-E^{\circ\prime})}{RT}c_O(x=0)\right] \qquad (9.13)
\end{aligned}
$$

そのほかは可逆系での考え方と同じである．**図 9.4** に平面電極における準可逆CV波の k° 依存性を示す（掃引速度 $v = 0.1\ \mathrm{V\,s^{-1}}$ に固定）．k° が減少すると，拡散速度に比べて界面電子移動速度が遅くなるので，波の立ち上がりが緩やかになり，卑電位側掃引ではピーク電位 E_{pc} は卑電位側にシフトし，貴電位側掃引ではピーク電位 E_{pa} は貴電位側にシフトする．その結果，ピークセパレーション ΔE_p（$\equiv E_{pa} - E_{pc}$）は増加する．

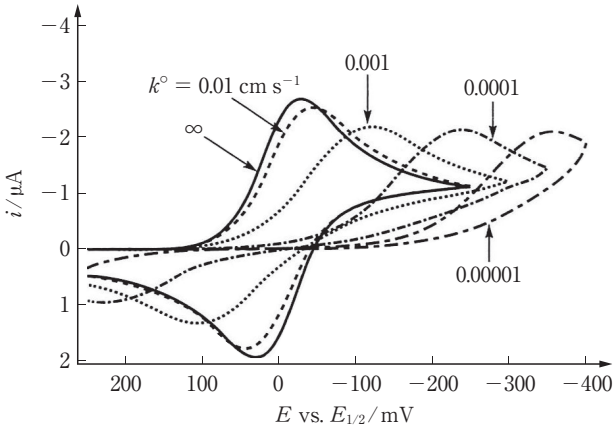


図 9.4　準可逆 CV 波の k° 依存性
図中の数字は k°（単位は cm s^{-1}）．$E_i = 250$ mV．ほかのパラメータは図 9.1 のそれと同じ．

もう少し一般的に表現すると，可逆度は物質移動速度と界面電子移動速度の比で決まる．$k^\circ/\sqrt{v}$ に相当する無次元パラメータは $\Lambda \equiv k^\circ/\sqrt{D_O^{1-\alpha} D_R^{\alpha} (F/RT)\, v}$ となる．$D_O = D_R$ $(\equiv D)$ のときには $\Lambda = k^\circ/\sqrt{FDv/RT}$ となる *3．Λ が増加すれば可逆度が高まり ΔE_p は $\Delta E_{p,r}$ に近づく．一方，Λ が減少すれば ΔE_p は増加する．準可逆系では，$k^\circ/\sqrt{v}$ が減少すると，E_{pc} は $1/\alpha$ に直線的に依存して負電位側にシフトし，E_{pa} は $1/(1-\alpha)$ に直線的に依存して正電位側にシフトすることが示されている．数値計算の結果，$E_{pc} \cong E_{pc,r} + (1/\alpha) b \log \Lambda$ および $E_{pa} \approx E_{pa,r} - [1/(1-\alpha)]\, b \log \Lambda$ と表せる（b は定数）．このことから，可逆半波電位 $E_{1/2}$ と準可逆中点電位の関係は次のように表される *4．

$$\begin{aligned} E_{1/2} &\approx E_m(\Lambda) - (\alpha - 0.5)(\Delta E_p(\Lambda) - \Delta E_{p,r}) \\ &= E_m(\Lambda) - (\alpha - 0.5)(\Delta E_p(\Lambda) - 57\ \mathrm{mV})\ \ (25\ ^\circ\mathrm{C}) \end{aligned} \tag{9.14}$$

したがって，原理的には，異なる掃引速度 v で測定した準可逆 CV 波の中点電位 E_m とピーク電位差 ΔE_p を測定すれば，$E_{1/2}$ と α を求めることができる．$\alpha = 0.5$ のときは，E_m は v に依存せず，$E_{1/2} = E_m$ となる．なお，準可逆 CV 波のピーク電流 $i_{pc,qr}$ は $\sqrt{v}$ に比例しないことを付け加えておく（下付き qr は準可逆（quasi-reversible）を示す）．

一方，完全非可逆 CV 波の還元ピーク電流 $i_{pc,ir}$ は，数値計算の結果次のように与えられる．

$$i_{pc,ir} = -(2.99 \times 10^5)\, A\, (\alpha D_O v)^{1/2} c_O^* \tag{9.15a}$$

下付きの ir は非可逆（irreversible）を示す．また，各物理量の単位は式 (9.6) のそれらと同じである．$i_{pc,ir}$ は可逆波の場合と同様，$\sqrt{v}$ に比例する．また，$i_{pc,ir}$ の数値解は次のように表現されることもある．

＊3　$\Lambda > 15$ で可逆，$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ で準可逆，$\Lambda < 10^{-2(1+\alpha)}$ で非可逆となる．具体的な数値で示すと $D = 10^{-5}$ cm^2，$\alpha = 0.5$，$T = 297$ K として，v を V s^{-1} で表したら，$k^\circ > 0.3\sqrt{v}$ cm s^{-1} で可逆，$0.3\sqrt{v}$ cm s$^{-1} \geq k^\circ \geq 2 \times 10^{-5}\sqrt{v}$ cm s^{-1} で準可逆，$k^\circ < 2 \times 10^{-5}\sqrt{v}$ cm s^{-1} で非可逆となる*a．この分類に従うと，図 9.4 の CV 波は $k^\circ = \infty$ の可逆波を除きすべて準可逆となる．（＊a H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, **59**, 494 (1955)．）

＊4　電位シフトの文意より，$\alpha(E_{pc} - E_{pc,r}) = (\alpha - 1)(E_{pa} - E_{pa,r})$ となる．$E_{pa} - E_{pa,r} = \alpha(E_{pa} - E_{pc} - E_{pa,r} + E_{pc,r})$ と整理し，両辺に $(E_{pc} - E_{pc,r})/2$ を加え，$E_{pc,r} + E_{pa,r} = 2E_{1/2}$，$E_{pc} + E_{pa} = 2E_m$，$E_{pa,r} - E_{pc,r} = \Delta E_{p,r}$，$E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p$ として式をまとめることにより得られる．

$$\left.\begin{aligned} i_{\mathrm{pc,ir}} &= -0.227FAk^{\circ}c_{\mathrm{O}}^{*}\exp\left[\frac{-\alpha F(E_{\mathrm{pc,ir}}-E^{\circ\prime})}{RT}\right] \\ E_{\mathrm{pc,ir}}-E^{\circ\prime} &= -\frac{RT}{\alpha F}\left[0.780+\ln\left(\sqrt{\frac{\alpha FD_{\mathrm{O}}v}{RT}}/k^{\circ}\right)\right] \end{aligned}\right\} \tag{9.15b}$$

式 (9.15b) を対数変換すると次のようになる．

$$\left.\begin{aligned} \log\left(\frac{|i_{\mathrm{pc,ir}}|}{i^{\circ}}\right) &= \log\left(\frac{0.227FAk^{\circ}c_{\mathrm{O}}^{*}}{i^{\circ}}\right)-\frac{\alpha F(E_{\mathrm{pc,ir}}-E^{\circ\prime})}{2.303RT} \\ E_{\mathrm{pc,ir}}-E^{\circ\prime} &= -\frac{2.303RT}{\alpha F}\log\left(\frac{|i_{\mathrm{pc,ir}}|}{i^{\circ}}\right)+\frac{2.303RT}{\alpha F}\log\left(\frac{0.227FAk^{\circ}c_{\mathrm{O}}^{*}}{i^{\circ}}\right) \end{aligned}\right\} \tag{9.15c}$$

式 (9.15) より，異なる掃引速度 v で得たCV波をもとに，$E_{\mathrm{pc,ir}}$ vs. $\log(i_{\mathrm{pc,ir}}/i^{\circ})$ プロットをすれば，傾きが $-2.303RT/\alpha F$ となるから，α を求めることができる．さらに，別の方法で $E^{\circ\prime}$ がわかれば，切片から k° を求めることもできる *5．

図 9.5 (A) に ΔE_{p} の $\log k^{\circ}$ 依存性を示す ($\Delta E_{\mathrm{p}} \equiv E_{\mathrm{p,a}}-E_{\mathrm{p,c}}$)．可逆の場合，$\Delta E_{\mathrm{p}}=57\,\mathrm{mV}$ (25 ℃，式 (9.11)) となるが，ΔE_{p} は k° が減少し準可逆になると増加し，さらには $\log k$ の減少に比例して増加 ($\log k$ の増加に比例して減少) する．その傾きは $-237\,\mathrm{mV}$ となる．この特性から，ΔE_{p} は，可逆度の判別や速度解析のパラメータとして用いることができる *6．図 9.5 (A)からわかるように，この ΔE_{p} vs. $\log k^{\circ}$ のパターンは掃引速度 v に依存する．k° を無次元

＊5　非可逆酸化波の場合は，式 (9.15b) と式 (9.15c) はそれぞれ次のようになる．

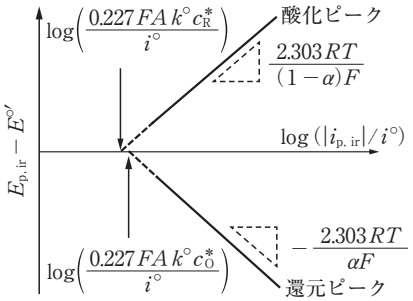
$$i_{\mathrm{pa,ir}} = (2.99\times10^{5})A(\alpha D_{\mathrm{R}}v)^{1/2}c_{\mathrm{R}}^{*}$$

$$i_{\mathrm{pa,ir}} = 0.227FAk^{\circ}c_{\mathrm{R}}^{*}\exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E_{\mathrm{pa,ir}}-E^{\circ\prime})}{RT}\right]c_{\mathrm{O}}^{*}$$

$$E_{\mathrm{pa,ir}}-E^{\circ\prime} = \frac{RT}{(1-\alpha)F}\left\{0.780+\ln\left[\sqrt{\frac{(1-\alpha)FD_{\mathrm{R}}v}{RT}}/k^{\circ}\right]\right\}$$

$$E_{\mathrm{pa,ir}}-E^{\circ\prime} = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)F}\log\left(\frac{i_{\mathrm{pa,ir}}}{i^{\circ}}\right)-\frac{2.303RT}{(1-\alpha)F}\log\left(\frac{0.227FAk^{\circ}c_{\mathrm{R}}^{*}}{i^{\circ}}\right)$$

$E_{\mathrm{pc,ir}}$ vs. $\log(|i_{\mathrm{pc,ir}}|/i)$ プロットと $E_{\mathrm{pc,ir}}$ vs. $\log(i_{\mathrm{pc,ir}}/i^{\circ})$ プロットを下図に示す．これは4.2節「ターフェル式」で述べたターフェルプロットに相当する．



＊6　この直線特性は，式 (9.14) の説明で述べた $E_{\mathrm{pc}}=E_{\mathrm{pc,r}}+(1/\alpha)b\log\Lambda$ および $E_{\mathrm{pa}}=E_{\mathrm{pa,r}}-[1/(1-\alpha)]b\log\Lambda$ の関係より，$\Delta E_{\mathrm{p}}=\Delta E_{\mathrm{p,r}}-[1/(1-\alpha)+1/\alpha]b\log\Lambda$ となることから示される．図 9.5(A)の結果より $4b=-237\,\mathrm{mV}$ となる．$\Lambda \equiv k^{\circ}/\sqrt{D_{\mathrm{O}}^{1-\alpha}D_{\mathrm{R}}^{\alpha}(F/RT)v}$ であるので，掃引速度 v を変化させても同様の特性が現れることになる．つまり，$\Delta E_{\mathrm{p}}=[1/(1-\alpha)+1/\alpha]/2\times\log[v/(\mathrm{V\,s^{-1}})]+\mathrm{const.}$ となる．しばしば，E_{pc} と E_{pa} を $\log[v/(\mathrm{V\,s^{-1}})]$ に対してプロットし，図 9.5(A) の関係を用いて速度解析ができる．このプロットの形がトランペットのようになるので，トランペットプロットとよばれる (吸着波でも同様の解析が可能である (コラム 8.3「トランペットプロット」参照))．

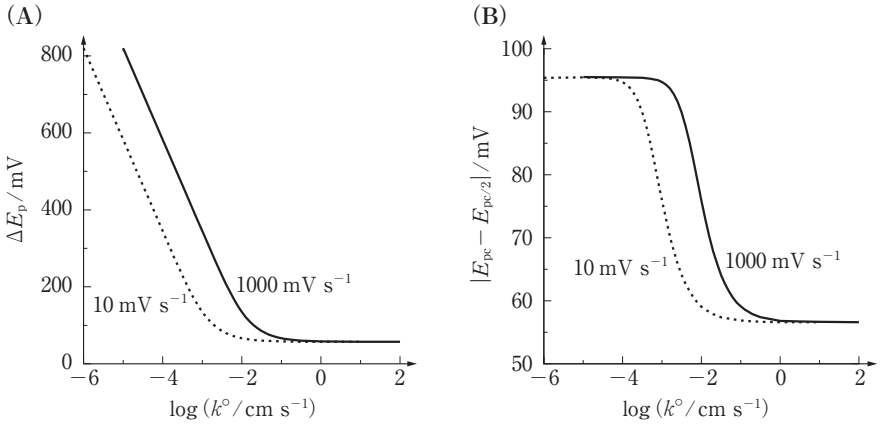


図 9.5　(**A**) ΔE_p と (**B**) $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ の $\log k^\circ$ 依存性
$c_O^* = 1\,\mathrm{mM}$ ($\mathrm{M} \equiv \mathrm{mol\,dm^{-3}}$)，$c_R^* = 0\,\mathrm{mM}$，$D_O = D_R = 1 \times 10^{-5}\,\mathrm{cm\,s^{-1}}$，$\alpha = 0.5$，$T = 298\,\mathrm{K}$.

化すると，$\Lambda \equiv k^\circ / \sqrt{D_O^{1-\alpha} D_R^{\alpha} (F/RT) v}$ となるので，図 9.5 (A) の条件と異なる場合，横軸を $\log \Lambda$ に変換して読み替えればよい *7．図 9.5 (A) は $\alpha = 0.5$ の場合に限定しているので，それ以外は新たに数値計算する必要がある．

図 9.5 (**B**) には，$\alpha = 0.5$ の場合の $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ の $\log k^\circ$ 依存性を示す ($E_{pc/2}$ は $i = i_{pc}/2$ となる電位)．$|E_{pc} - E_{pc/2}|$ は，可逆系の 56.5 mV (25 ℃，式 (9.10)) から，可逆度が減少するとともに増加し，完全非可逆還元波の場合 95.4 mV になる．この値 $|E_{pc} - E_{pc/2}|_{ir}$ は次のように与えられる *8．

$$|E_{pc} - E_{pc/2}|_{ir} = 1.857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha}\ \mathrm{mV}\ \ (25\,℃) \tag{9.16}$$

このように，$|E_{pc} - E_{pc/2}|$ も可逆度の判断指標となる．図 9.5 (B) の横軸を $\log \Lambda$ に変換すると，$\alpha = 0.5$ の場合として一般化することができる．なお，$|E_{pc} - E_{pc/2}|$ の変化の様子は，RDE 波の立ち上がりの $|E_{1/4} - E_{3/4}|$ の挙動 (7.2 節「準可逆・非可逆系 RDE 波」，図 7.2 (B) (p.93)) と類似している．また，図 9.5 (A) をもとに速度解析できるように，図 9.5 (B) をもとにした準可逆波の速度解析も可能である．

ΔE_p や $|E_p - E_{p/2}|$ を決める要因は，界面電子移動の速度論効果だけでなく，① 活物質の吸着の影響，② 非線形 (球形) 拡散の影響，③ 液抵抗の影響，④ 支持電解質濃度の影響，⑤多電子移動の影響等があるので，ΔE_p や $|E_p - E_{p/2}|$ に基づいた反応系の解釈には注意を要する．ΔE_p と $|E_p - E_{p/2}|$ は；① 溶存活物質の吸着性が高いと拡散波と吸着波が重なり，両方の特性が現れるため，減少する．② の効果が加わっても減少する．③ の効果では増加する．④ については，支持電解質濃度は活物質のそれの 1000 倍くらいにしないと電気泳動効果を打ち消す

＊7　$v = 1000\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$ のケースに対して，$v = 10\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$ のケースは横軸が $\log(\sqrt{10/1000}) = -1$ だけシフトしているのがわかる．なお，Λ に関する先の脚注 3 の分類に従うと，$v = 1\,\mathrm{V\,s^{-1}}$ の場合，$\log[k/(\mathrm{cm\,s^{-1}})] > -0.52$ が可逆で，$\log[k/(\mathrm{cm\,s^{-1}})] < -4.7$ が非可逆となる．ただし，現実には非可逆の場合，ΔE_p は測定できない．

＊8　完全非可逆酸化波の場合は次のように与えられる．

$$(E_{pa} - E_{pa/2})_{ir} = 1.857 \frac{RT}{(1-\alpha) F} = \frac{47.7}{1-\alpha}\ \mathrm{mV}\ \ (25\,℃)$$

ことができない．100倍程度でも明確な影響が現れ，ΔE_p と $|E_p - E_{p/2}|$ は増加し，支持電解質がないと，もはやピークさえ観測できなくなるくらい ΔE_p は増加することになる．⑤の効果は，2.2節「多電子移動平衡」で述べたように，基本的に多電子移動で ΔE_p は増加する．

ひとつの波として観測できる n 電子移動の準可逆CV波は，4.5節「多電子移動系」で述べたように，律速段階のSETに対してのみ上記のバトラー–ボルマー式を適用し，全体の電流を n 倍して考えるのが現実的である．

9.3 先行・後続化学平衡がある可逆CV波

OとR間の可逆的電子移動に対して，先行化学反応としてOとLの結合平衡があり，また後続化学反応としてRとLの結合平衡がある場合を考える．

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{O} + \mathrm{e}^- & \overset{E^\circ_1}{\rightleftharpoons} & \mathrm{R} \\ \Updownarrow K_\mathrm{O} & & \Updownarrow K_\mathrm{R} \\ \mathrm{OL} + \mathrm{e}^- & \overset{E^\circ_2}{\rightleftharpoons} & \mathrm{RL} \end{array} \tag{9.17}$$

この平衡系に関するネルンスト式は以下のとおりである．

$$E = E^\circ_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\mathrm{O}}{a_\mathrm{R}} \tag{9.18}$$

$$K_\mathrm{O} = \frac{a_\mathrm{OL}}{a_\mathrm{O} a_\mathrm{L}} \tag{9.19}$$

$$K_\mathrm{R} = \frac{a_\mathrm{RL}}{a_\mathrm{R} a_\mathrm{L}} \tag{9.20}$$

ここで，K_i は $i\,(=\mathrm{O, R})$ とリガンドLとの**結合定数**（binding constant，association constant）である．この平衡系全体に対するネルンスト式は次のように与えられる．

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_\mathrm{app} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\mathrm{O} + a_\mathrm{OL}}{a_\mathrm{R} + a_\mathrm{RL}} = E^\circ_\mathrm{app} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\mathrm{O}(1 + K_\mathrm{O} a_\mathrm{L})}{a_\mathrm{R}(1 + K_\mathrm{R} a_\mathrm{L})} \\ &= E^\circ_\mathrm{app} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\mathrm{O}}{a_\mathrm{R}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 + K_\mathrm{O} a_\mathrm{L}}{1 + K_\mathrm{R} a_\mathrm{L}}\right) \end{aligned} \tag{9.21}$$

式(9.21)と式(9.18)を比較して下式を得る．

$$E^\circ_\mathrm{app} = E^\circ_1 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 + K_\mathrm{R} a_\mathrm{L}}{1 + K_\mathrm{O} a_\mathrm{L}}\right) \tag{9.22}$$

つまり，OがLと結合し安定化することにより，E°_app は負側にシフトする．逆にRが安定化すると E°_app は正電位側にシフトする．リガンド濃度が十分高くなると，$K_\mathrm{O} a_\mathrm{L} \gg 1$，$K_\mathrm{R} a_\mathrm{L} \gg 1$ となり，OLとRL間の電子移動となる．

$$E^\circ_\mathrm{app} = E^\circ_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\mathrm{R}}{K_\mathrm{O}} = E^\circ_2 \tag{9.23}$$

$$E = E^\circ_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\mathrm{OL}}{a_\mathrm{RL}} \tag{9.24}$$

図9.6には，例として $K_\mathrm{O} \ll K_\mathrm{R}$ の場合の E°_app と $\log a_\mathrm{L}$ の関係を示す．$K_\mathrm{O} a_\mathrm{L} \ll 1 \ll K_\mathrm{R} a_\mathrm{L}$ の条件では

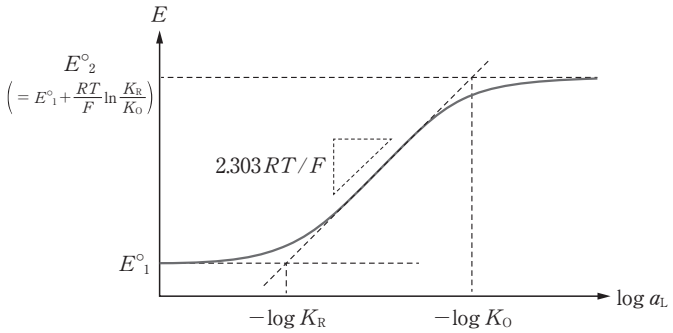


図 9.6　先行・後続化学平衡がある場合の見かけの標準酸化還元電位の変化

$$E^\circ_{\mathrm{app}} \cong E^\circ_1 + \frac{2.303RT}{F}\log(K_R a_L) \tag{9.25}$$

となり，右上がりの直線部分の特性を表す．3 つの直線部分の 2 つの交点は $-\log K_R$ と $-\log K_O$ に相当する．上では O と R の 2 つの結合平衡を考えたが，一方だけを考えることも可能で，その場合には他方の平衡を無視すればよい．

これまでは，先行・後続化学反応が，電位掃引の間に常に平衡化することを前提として話を進めてきた．したがって，当然のことながら，リガンド L の濃度 c_L を変化させた場合，可逆 CV 波の波形はまったく変化することなく，中点電位 E_m だけが c_L に依存して変化する．つまり，これまでの議論で，$E^\circ_{\mathrm{app}} \cong E_m$，$E^\circ_1 \cong E_{1/2,1}$，$E^\circ_2 \cong E_{1/2,2}$，$\log a_L \cong \log(c_L/c^\circ)$，$K_O \cong K_{c,O}(\equiv c_{OL}c^\circ/c_O c_L)$，$K_R \cong K_{c,R}(\equiv c_{RL}c^\circ/c_R c_L)$ と置き換えて解析すればよい．ここで K_c は濃度結合定数である．

L がプロトンの場合は，結合定数というより**酸解離定数**（acid dissociation constant）K_a を用いた方がなじみ深い．

$$E^\circ_{\mathrm{app}} = E^\circ_1 + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{1+a_{H^+}/K_{a,R}}{1+a_{H^+}/K_{a,O}}\right) \tag{9.26}$$

$pK_{a,R} > pK_{a,O}$ の場合を想定した E°_{app} vs. pH プロットの例を**図 9.7** に示す．$pK_{a,O} < pK_{a,R} <$ pH のとき，

$$E^\circ_{\mathrm{app}} = E^\circ_1 \tag{9.27}$$

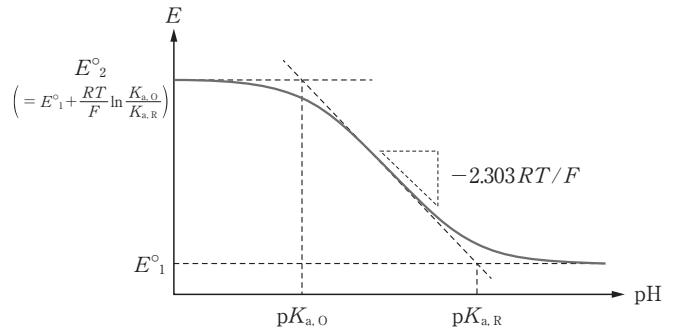


図 9.7　酸塩基平衡が関与する場合の見かけの標準酸化還元電位の変化

また $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{\mathrm{a,O}} < \mathrm{p}K_{\mathrm{a,R}}$ のとき，

$$E^{\circ}{}_{\mathrm{app}} = E^{\circ}{}_1 + \frac{2.303RT}{F}(\mathrm{p}K_{\mathrm{a,R}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{a,O}}) = E^{\circ}{}_2 \tag{9.28}$$

さらに $\mathrm{p}K_{\mathrm{a,O}} < \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{\mathrm{a,R}}$ の領域では

$$E^{\circ}{}_{\mathrm{app}} = E^{\circ}{}_1 + \frac{2.303RT}{F}(\mathrm{p}K_{\mathrm{a,R}} - \mathrm{pH}) = E^{\circ}{}_2 + \frac{2.303RT}{F}(\mathrm{p}K_{\mathrm{a,O}} - \mathrm{pH}) \tag{9.29}$$

と表され，3つの直線の交点は $\mathrm{p}K_{\mathrm{a,O}}$ と $\mathrm{p}K_{\mathrm{a,R}}$ に相当する．

ここでは系全体の平衡を論じただけで電流-電位曲線は考えていないので，可逆 n 段階1電子移動反応であっても，中点電位の解析に限定すれば，基本的に本節での議論をそのまま適用できる．ただしその場合，ここで述べた式中の F を nF に置き換える必要がある．

9.4 後続非可逆化学反応を伴うCV波

ここでは，可逆1電子移動の生成物Rが非可逆的に一次反応速度定数 k で非活物質Xに変化する場合を考える．

$$\left.\begin{array}{c} \mathrm{O} + \mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{R} \\ \mathrm{R} \xrightarrow{k} \mathrm{X} \end{array}\right\} \tag{9.30}$$

ここで，k は後続反応速度定数である．この場合，Rについての拡散方程式（式(9.4)）は次の**拡散・反応方程式**（diffusion-kinetic equation）にかわる．

$$\frac{\partial c_{\mathrm{R}}}{\partial t} = D_{\mathrm{R}}\frac{\partial^2 c_{\mathrm{R}}}{\partial x^2} - kc_{\mathrm{R}} \tag{9.31}$$

図9.8（**A**）に，化学反応速度定数 k の違いによるCV波の変化を示す（$v = 0.1\ \mathrm{V\,s^{-1}}$ に設定している）．k が大きくなると，（電極表面で生成したRが消滅するので電気化学平衡化のためOの還元が進行し）還元波は正電位側にシフトする．そして，逆掃引でのRの再酸化ピークは小さくなる．**図9.8**（**B**）には，$|E_{\mathrm{pc}} - E_{\mathrm{pc/2}}|$ の $\log k$ 依存性を示す．$|E_{\mathrm{pc}} - E_{\mathrm{pc/2}}|$ は，いまの場合，後続化学反応の影響がない場合には可逆波となるので56.5 mV（25℃，式(9.10)）であるが，後続化学反応の影響が大きくなると，還元反応が促進されるため，CV波の立ち上がりは少し急峻となり減少し，再酸化波が観測できないような状態では48 mV（$\alpha = 0.5$, $T = 298\ \mathrm{K}$）となる．化学反応速度定数 k を無次元化すると，$k(RT/F)/v\,(\equiv \lambda)$ となるので，図9.8(B)の横軸 $\log k$ を $\log \lambda$ に変換すれば，$\alpha = 0.5$ のパターンとして一般化できる．

CV測定で逆掃引のピークが観測されない場合，一般に非可逆とされるが，その要因は，①界面電子移動速度定数 k° が極めて小さいことによるもの（9.2節「準可逆・非可逆系CV波」）と，②後続非可逆化学反応速度定数 k が極めて大きいことによるもの（本節）がある．しかし，その挙動は大きく異なる．①の場合，k°〔厳密には $\Lambda(\equiv k^{\circ}/\sqrt{D_{\mathrm{O}}^{1-\alpha}D_{\mathrm{R}}^{\alpha}(F/RT)\,v})$〕が十分小さくなり，再酸化波が観測できない状況（完全非可逆）では，$|E_{\mathrm{pc}} - E_{\mathrm{pc/2}}| = 95.4\ \mathrm{mV}$（$\alpha = 0.5$, $T = 298\ \mathrm{K}$）となるのに対し，ここで述べる②の場合，後続化学反応速度定数 k〔厳密には $\lambda(\equiv k(RT/F)/v)$〕が十分増加し，再酸化波が観測できない状況では48 mVとなる．この特性の大きな違いから，再酸化波が観測されないのは，①の理由か②の理由かを判断で

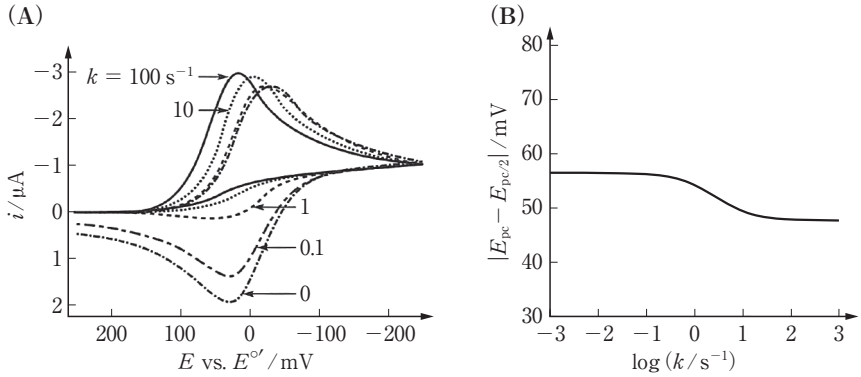


図 9.8　(A) 後続非可逆化学反応を伴う CV 波（図中の数字は k（単位は s^{-1}））
$E_i = 250$ mV．ほかのパラメータは図 9.1 のそれと同じ．
(B) (A)で示した CV 波の $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ の $\log k$ 依存性

きる．

多くの無機・有機化合物を対象とする非可逆 CV 波は，その非可逆性の要因が ② によるもの，つまり，電解生成物が不安定であることに起因している．それでもその酸化還元電位を求めたいという研究者は多いと思われる．その目的のためには，① 掃引速度を上げて後続化学反応の影響をなくし，（準）可逆波を測定するか，②（後続化学反応による）非可逆波のピーク電位から類推するということが考えられる．① は，この系の CV 波形は掃引速度に対する化学反応速度で決まるので，掃引速度を速くすれば化学反応の影響は小さくなり，（準）可逆波として測定できるようになり，その E_m を測定できることを意味している．② は，逆掃引のピークが見えなくなるほど化学反応速度が速い場合，図 9.8(A)からわかるように，その順掃引のピーク電位は $E_{1/2}$ に近いと仮定することを意味している．もちろん，精度が低くなることは避けられないので，ある測定条件での後続化学反応による非可逆波のピーク電位であることを記す必要はある *9.

9.5　先行・後続化学反応の速度論的影響が現れる CV 波

式 (9.17) の反応スキームで，リガンドの結合・解離反応速度が掃引速度に比べて十分には速くない場合，それら化学反応速度の影響が CV に現れ，その波形は掃引速度 v に大きく依存する．ここでは，O + L ⇌ OL の右向きおよび左向きの反応速度定数をそれぞれ $k_{O,f}$, $k_{O,b}$ とし，R + L ⇌ RL の右向きおよび左向きの反応速度定数をそれぞれ $k_{R,f}$, $k_{R,b}$ とする．その一例を**図 9.9** に示す．

リガンド L が存在しなければ，E°_1 を中点電位とする 1 対の可逆 CV 波が現れるはずであるが，**図 9.9** (**A**) の条件では，$v = 1000\ \mathrm{mV\ s^{-1}}$ の比較的速い掃引において，−0.25 V 付近に（酸化ピークが小さいながら）1 対のピークが現れている．錯形成・解離反応が素反応であると仮定すると，酸化体については，式 (9.19) より，$k_{O,f}c^{\circ}/k_{O,b} = K_O$（$K_O$：OL 錯体の結合定数）

＊9　後続化学反応による非可逆還元波に対して，$E_{1/2} \approx E_{pc} + 30$ mV（酸化波の場合 $E_{1/2} \approx E_{pa} - 30$ mV）とする提案もあるが，むしろ逆掃引でのピークが観測できない場合には，ここでの提案の方が妥当であろう．