

作用電極について (1)

渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

はじめに

表題の事項に関して目的や素材による特徴などについてまとめてみたい。単に2つの電極間に電圧をかけて電極反応を起こさせるとき、陽極と陰極は区別できるが、どちらが作用電極か対極かは区別しない。加えるに、例え電流が流れたとしても、両電極の電位を示すことは依然としてできていないわけで、目的とする反応が起こっているのかどうかはわからない。

1対の電極間に電流を流すときポテンショスタットを用いる場合、作用電極と対極は明確に区別される。ポテンショスタットを用いて、参照電極も使用する3電極方式でようやく作用電極の電位を規定できて、目的とする反応の生起や推移を調べることができるようになる。

対極は補助電極 (auxiliary electrode) とも呼ばれるように必要不可欠ではあるが電位を規制するわけではなく、状況に応じて電位はどのようにでも変わりうる。意図する電極反応をしらべるという意味では主たる役割ではない。そのように作用電極と対極は区別するわけだが、これら2つの電極には素材としては共通のものが用いられる。すなわち、作用電極として用いられるものは対極として一般に用いることができる。

対極の電位はどうなっているのかという質問を時々受けることがあるが、作用電極に見合った性質 (作用電極で還元ならば、対極では酸化反応、作用電極で酸化なら対極では還元という具合に) で、しかも同じ量の電流が流れるための反応が無理やりにも対極で起こらなければならない。反応の内容については普通あまり気にすることがないが、時には大きな過電圧を要する状況になり得る。従って、対極の電位は作用電極の電流値に応じて変わることになる。普通はポテンショスタットでは外部から電位をモニターするようになってはいない。

作用電極と対極は素材としては同じものが用いられるが、形状としては対極は作用電極に比較して、例えば表面積は大きいことが望ましい。それは作用電極に流れるのと同量の電流が流れなければならないから、対極表面積を大きくして電流密度を小さくすれば、対極に必要な過電圧が下げられるからである。対極では表面積が大きければ凸凹であろうが少々汚れていようが表面の性質や形に大きな制限はないが、作用電極では表面積が正確に把握できるよう滑らかで、しかも清浄であることが必要である。このように作用電極と対極は素材としては共通のものが用いられるが、使用上は区別される。

作用電極に用いられるのは耐食性の良い、白金、金、炭素 (グラッシカーボン、グラファイト、ボロンドープダイヤモンドなど) が代表的であるが、特殊な用途に半導体、その他が用いられる。本稿では、代表的な作用電極のみをとりあげる。