

作用電極について (2)

○分極性電極と非分極性電極

電極には分極性電極と非分極性電極がある。分極性電極とは電流を流さずに電位を変えることのできる電極である。作用電極または対極として使用するのがこの電極である。非分極性電極は電位を変えようとすると電流が流れてしまう電極で、通常、参照電極として使っているものである。分極性電極を等価回路であらわすと容量 (コンデンサー) になる (図 1 の 1))。現実的には微小電流が流れるのでこの容量に並列に高抵抗 (R_{hi}) をつないだものである (図 1 の 2))。酸化還元系が共存し、適当な電位で電流が流れるような状態は上の回路に並列に電位に依存して変化する抵抗 (ファラデー抵抗) が入る。更に、酸化還元種の拡散の結果あらわれるワールブルクインピーダンス ($-W$) がファラデー抵抗に直列に入る (図 1 の 3))。これらのことを模式的に描いたのが図 1 である。酸化還元系が共存しないときに電位を変化させても容量と高抵抗の並列回路の状態が保たれる電位範囲をその電極の電位窓と呼ぶ。この電位窓が広いことが実用上、分極性電極の重要な要件になる。白金、金、炭素電極 (グラッシカーボンなど) がこれにあてはまる。

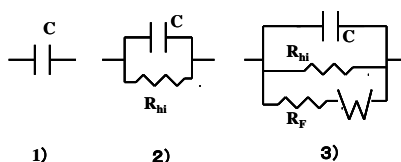


図 1. 分極性電極の等価回路

○金、白金などの金属電極

白金は物理的、化学的安定性が大きいので最もよく使われている。水溶液系で使うときは還元方向で水素分子の発生があるので注意が必要である。水素の還元は前段階にプロトンの吸着過程が伴うので注意を要する。酸化領域では電極表面の酸化とこれに対応する還元電流が流れる。大抵の固体金属電極で同様の

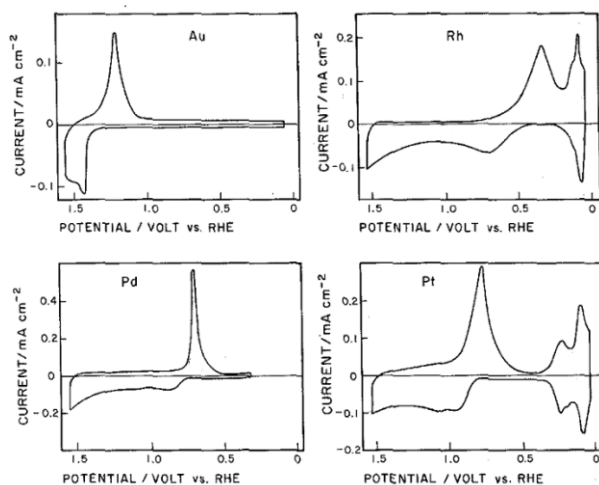


図 2. 種々の金属電極の硫酸中における CV

表面の酸化還元対が見られる。目的成分の濃度が薄いときは、このバックグラウンド電流が邪魔になって、電位窓が狭くなる。電位窓は電極が容量的である電位範囲に限られるというのが原則だがバックグラウンド電流が相対的に邪魔にならない範囲で使うことは勿論、構わない。

ちなみに上図は古い文献にあるものをそのまま借用したので、電位の右側がマイナス方向であり所謂、クラシック表示と称するものである。金属イオンの還元にはポーラログラフが多用された時代を反映する表記である。

現在は逆の IUPAC 表示が主流。