

Ni 電極および NiTi 合金電極の表面状態と糖の電気化学分析

Surface States of Ni Electrode and NiTi Alloy Electrode and Electrochemical Analysis of Saccharides

兒玉 歩

Ayumi KODAMA

(お茶の水女子大学大学院人間文化研究科人間環境科学専攻)

1. はじめに

糖の検出は、その分離に関しては多くの立体異性体があるにもかかわらず既に高速液体クロマトグラフィーにおいてかなりよい成績を挙げているが¹⁾、その検出に関しては未だ簡便で再現性のある安定した検出法は得られていない。本研究は糖の還元性を利用して、その酸化電流により電気化学的に糖の検出を行なう方法を検討したものである。

本研究では糖検出電極としてその表面安定性の観点より Ni 電極ならびに NiTi 合金電極を検討した。ところが、水溶液中の金属電極による糖の酸化は、金属が直接糖を酸化するわけでは決してなく、金属表面の状態を介するものであり、電極表面状態が本質的に関与する現象であることがわかった。よって、検出電極としての再現性を問題にするには、電極表面状態の解明が不可欠である。したがって本稿は、金属電極の表面状態の検討の部分と、その電極による糖の酸化電流の解析の部分とからなる。

流動電極セルを用いる電位ステップに対する電流応答解析ならびにサイクリックボルタンメトリ (CV) を行ない、糖としてはグルコースおよびソルビトールを検討した。

2. Ni 電極表面酸化膜の生成

電極電位は、通常 Ni 電極表面を酸化するに足る電位である。したがって、Ni 電極表面には常にすでに薄い Ni 酸化膜

Ni(OH)₂ が形成され安定に存在している²⁾⁻⁶⁾。つまり、Ni 金属を糖の検出電極として用いた場合、Ni と糖が直接相互作用するのではなく、Ni(OH)₂ 膜を介して反応が起こることになる。したがって、Ni 金属を糖の検出電極として検討するため、まず金属表面の酸化膜について検討することとした。そこで、電極表面の酸化膜の生成メカニズムを、電極電位ステップにより得られる電流を解析することにより検討した。

(1) 実験

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の検出用電極ユニットを用いて、溶液を一定流速で流した流動電解セル ($lwh = 3.0 \times 1.8 \times 0.1 \text{ mm}^3$) の Ni 電極電位をステップさせることにより、その応答電流を測定した。

HPLC の検出用電極ユニットを構成する 3 電極は、Ni 作用電極、ステンレス (SUS 316) の対極、飽和甘汞電極 SCE = Hg/Hg₂Cl₂/飽和 KCl (HC-054, ICA-P054, 東亜電波工業) の参照電極とした。

電解質溶液には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。これは、イオン交換水製水装置 (Labo. Ion Pure-12, MILLIPORE) を用いて得たイオン交換水をさらに超純水製造装置 (MILLI-Q SP. TOC., MILLIPORE) で精製して得た超純水に、水酸化ナトリウム (和光純薬工業) を溶解して、濃度 0.1 M (pH = 12.9, T = 278 K) となる様に調製した後、ヘリウムガスでバブリング処理した。これをポンプ (709

IC, メトローム・シバタ) を用いて, 常に流束 $J = 1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (毎分 1 mL) で流動電解セル内に流した.

Ni 電極電位すなわち参照電極に対する作用電極の電位差は, 複数作用極電気化学検出器 (ICA-5212, 東亜電波工業) を用いて制御した. Ni 電極電位 φ は初期電位 φ_0 を $0.000 \leq \varphi_0 / \text{V vs. SCE} \leq 0.400$ の範囲に保ち, これに電位ステップ $\Delta\varphi$ (10, 20, 30, 40, 50, 200 mV) を加えた.

電位ステップ時の応答電流はレコーダ (Chromatocorder 12, システムインストルメント) で記録した.

(2) 結果と考察

① 電位ステップと応答電流

Ni 電極電位 φ を, 初期電位 φ_0 から $\Delta\varphi$ だけステップさせると, 各電位 $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$ における電流応答 $I(t)$ は, 電位ステップ直後の大きな初期電流から直ちに減少して次第に 0 に近づいた (Fig. 1).

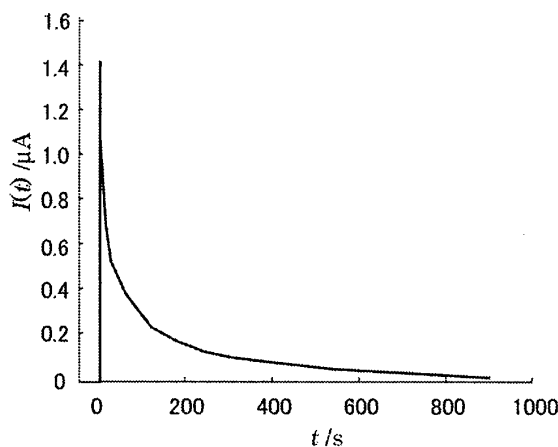


Fig. 1 Transient current after an anodic potential step at a Ni electrode. The initial potential was $\varphi_0 = 0.030 \text{ V vs. SCE}$ and the potential step width $\Delta\varphi = 30 \text{ mV}$.

電極電位 φ が $0.000 - 0.400 \text{ V vs. SCE}$ の範囲では, Ni 電極表面には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜が形成される. また, 電位 φ が 0.530 V vs. SCE より貴であると, Ni イオンが 2 価 Ni^{2+} から 3 価 Ni^{3+} に変化して, 電極表面の溶解が始まることも知られている⁷⁾⁻¹²⁾. これに対応して本実験においても, 電極

電位 φ が 0.470 V vs. SCE より貴であるとき, 電流は 0 には収束しなくなって定常電流が流れ, さらに電位が 0.500 V vs. SCE より貴になると, 初期の電流増加の後, さらに電流が増加して定常電流に達した. したがって本実験では電位はすべて $0.000 - 0.400 \text{ V vs. SCE}$ の範囲に制限した.

以上の様な電極電位制御下においては, 電位ステップ応答過渡電流 $I(t)$ は, 電極表面の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜の形成に用いられ, またその形成膜の厚さ x の増加が電流を減少させ, 過渡性を示すものと考えられる.

電位ステップ前の電極表面酸化膜厚 x_0 は, 各電極のそれぞれの履歴に依存している可能性がある. これらの表面酸化膜を毎回電気化学的に還元除去¹³⁾してから測定を開始することは, ステップ電位を加える前の初期電位を還元側 (卑電位) に制御することを意味する. したがって, この初期表面酸化膜厚 x_0 に依存せずに電極表面状態を直接解析する方法を検討した.

② 過渡電流の解析

$t=0$ において Ni 電極の初期電位が φ_0 , 表面酸化膜厚が x_0 であったところに, 電極電位を $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$ にステップさせた際に流れる電流を $I(t)$ とすれば, 表面酸化膜厚も t の関数として $x(t)$ となる.

いま, 表面酸化膜がフラットバンドになる電位を φ_c とし, この電位からの電圧 $V = \varphi - \varphi_c$ が表面酸化膜に加わるものとする. 弱アルカリ性で生成する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜は絶縁体に近く非常に薄いので, 印加電位差は表面酸化物層 (膜厚 x) にかかっていると仮定できる.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜では, 電界 E により Ni^{2+} イオンと OH^- イオンがそれぞれ移動度 $\mu_{\text{Ni}^{2+}}$ と μ_{OH^-} で泳動するが, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜内の OH^- イオン濃度 (単位体積当たりの OH^- イオン数) は Ni^{2+} イオン濃度 n (単位

体積当たりの Ni^{2+} イオン数) の2倍であり, かつ電荷は 1/2 なので, 総合移動度を $\mu \equiv \mu_{\text{Ni}^{2+}} + \mu_{\text{OH}^-}$ と定義すれば, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層内の泳動電流密度 i は,

$$i = 2en\mu E = 2en\mu V/x \quad (1)$$

となる. ここで e は, 素電荷 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ である.

ところが, この電流 i を流した Ni^{2+} イオンと OH^- イオンはともに合体して新たな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜を形成しその厚さ x を増加させる. すなわち, 成長膜中の Ni^{2+} イオン電荷 $2en dx$ は, 流れた電荷 $i dt$ に等しい. したがって,

$$2en dx = i dt \quad (2)$$

である.

(1), (2)式に初期条件 $x_0 = x(0)$ および $i_0 = i(0)$ を入れて積分すると,

$$i(t) = i_0 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{t}{\tau}}} \quad (3)$$

および

$$x(t) = x_0 \sqrt{1 + \frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

が得られる. ただし, 時定数 τ ならびに初期電流密度 i_0 はそれぞれ以下の通りである.

$$\tau \equiv x_0^2 / 2\mu V \quad (5)$$

$$i_0 \equiv 2en\mu V / x_0 \quad (6)$$

過渡電流式(3)を変形して,

$$\frac{1}{i^2} = \frac{1}{i_0^2} \left(\frac{t}{\tau} + 1 \right) \quad (7)$$

とし, 各測定過渡電流の平方の逆数 $1/i^2$ を t に関してプロットして Fig. 2 に示した. 図はよい直線性を示し, その傾きより時定数 τ が得られた. これらを初期電流密度 i_0 とともにまとめて Table 1 に示した. Table 1 の各値は必ずしも初期電極電位や電位ステップ幅と相関はなく, これらはむしろ表面初期酸化膜厚 x_0 に依存するのであろうことを示している.

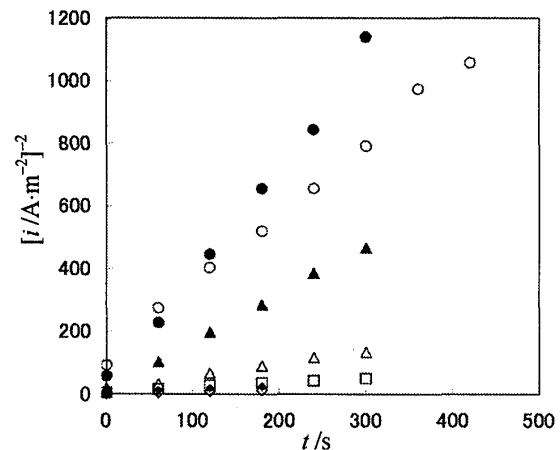


Fig. 2 i^{-2} vs. t plot during the potential step from the initial potential, ϕ_0 , with the step width, $\Delta\phi$.

○: $\phi = 0.010 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 10 \text{ mV}$, ●: $\phi = 0.030 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 20 \text{ mV}$, ▲: $\phi = 0.060 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 30 \text{ mV}$, △: $\phi = 0.100 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 40 \text{ mV}$, □: $\phi = 0.150 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 50 \text{ mV}$, ◆: $\phi = 0.200 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 50 \text{ mV}$, ◇: $\phi = 0.400 \text{ V vs. SCE}$, $\Delta\phi = 200 \text{ mV}$

Table 1 Time constant τ of transient current and initial current density i_0 during the potential step.

potential $\phi/\text{V vs. SCE}$	width of potential step $\Delta\phi/\text{mV}$	time constant τ/s	initial current density i_0/Am^{-2}
0.010	10	49.7	0.09
0.030	20	8.1	0.19
0.060	30	11.1	0.24
0.100	40	24.8	0.31
0.150	50	54.3	0.36
0.200	50	45.0	0.44
0.400	200	24.5	0.82

③ イオンの移動度

そこで, 初期表面状態に依拠しないパラメータを検討した.

(5)式と(6)式の時定数 τ と初期電流密度 i_0 から初期表面膜厚 x_0 を消去すると,

$$i_0^2 \tau = 2e^2 n^2 \mu V = 2e^2 n^2 \mu (\phi - \phi_c) \quad (8)$$

が得られる. したがって, 横軸に電極電位 ϕ を, 縦軸に $i_0^2 \tau$ を取ってプロットした. これを Fig. 3 に示す. 図は直線性を示し, 個々の i_0 と τ が電極電位と直接の相関がないにもかかわらず, それらの積 $i_0^2 \tau$ は電極電位に線形に対応した.

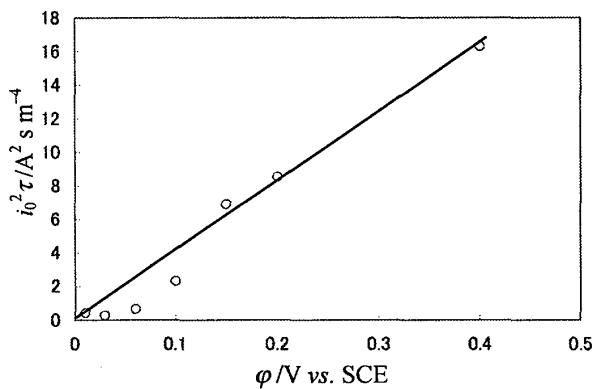


Fig. 3 Dependency of $i_0^2 \tau$ on electrode potential ϕ .

ここで、表面 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜として、 Ni^{2+} イオンの平面六方格子(格子定数 $a = 0.53$ nm)の上下にそれぞれ各2個ずつの OH^- イオンが結合した層(1層の厚さ 0.46 nm)が積層してできた膜構造¹⁴⁾⁻¹⁵⁾を想定する。すると、膜内の Ni^{2+} イオン濃度は $n = 9.3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ となる。この値を用いると、Fig. 3 のプロットの傾きより、表面酸化膜内の平均的なイオンの総合移動度 μ が $\mu = 9.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と得られた。

この電位切片より、 $\phi_c = 0.020 \text{ V vs. SCE}$ が求まる。この電位ではイオンマイグレーション電流が $i = 0$ となり、水酸化物皮膜にかかる電界がゼロとなる。すなわち、ゼロバイアス電位に対応する。この電位の熱力学的意味は不明であるが、この電位以下では皮膜成長が非常に小さくなると予想される。

④ 表面酸化膜厚

イオンの総合移動度 μ が求まったので、この値を用いて(5), (6)式よりステップ前の初期電位 ϕ_0 における表面酸化膜厚 x_0 を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。

表面酸化膜は、電極電位の増加とともに急速にその厚さが増し、約 0.200 V vs. SCE 以上において飽和値 $x_s =$ 約 1.3 nm に達している。これは Ni^{2+} イオン平面六方格子層の約3層に相当する厚さである。

Ni 電極表面の水酸化膜に関しては、エリプソメトリーなどの光学的手法によっ

て直接的にその厚さが求められている^{13), 16)}。それらの報告によれば、水酸化膜厚は 1 nm から 2 nm 程度であり、光学的手法とは全く異なる手法で得た今回の値 1.3 nm とよく一致している。このことは本解析の妥当性を示唆している。

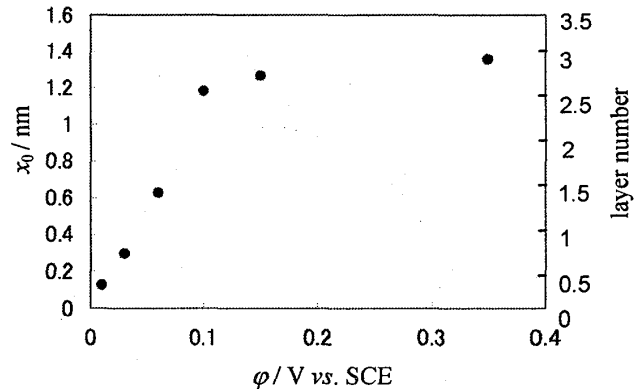


Fig. 4 The thickness x_0 and number of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ layer on Ni electrode surface. The numbers of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ layer were estimated using a lattice constant, $c = 0.46 \text{ nm}$ of a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ crystal.

(3) まとめ

電極表面の酸化膜の形成機構を、そのアノード電位ステップ応答電流を解析することにより検討できることを示した。

電流の過渡応答に関する $1/i^2$ vs. t プロットの傾きから時定数 τ を求め、ついで、各ステップ電位 ϕ において求めた時定数 τ を用いて、 $i_0^2 \tau$ vs. ϕ プロットを行ない、これより、形成酸化膜の厚さと、膜内イオンの移動度を求めた。プロットはいずれも直線性を示した。

Ni 電極表面には、電極電位 ϕ が $\phi_c = 0.020 \text{ V vs. SCE}$ より貴であるとき、酸化膜が形成されはじめ、その厚さは $0.200 - 0.400 \text{ V vs. SCE}$ の範囲において約 1.3 nm になることがわかった。この値は光学的手法で求められたものとよい一致を示した。また、この膜中のイオンの総合移動度は $\mu = 9.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

3. NiTi 合金電極の表面準位

2章の結果より、 Ni 電極の表面には酸化膜が生成しており、 Ni 金属が直接糖を

酸化できるわけではないことがわかった。糖の酸化反応においては酸化膜を介して電子が移動するので、酸化膜の電子的な表面状態を調べるため CV を行なった。

検出電極として、Ni 電極に加えて、表面状態が安定で形状記憶合金としても用いられている $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金を検討した。

(1) 実験

CV 実験に用いた 3 電極セル¹⁷⁾は、 $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金を作用電極、白金を対極 (表面積 39 mm^2)、飽和甘汞電極 $\text{SCE} = \text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{飽和 KCl}$ (HS 205C, 東亜電波工業) を参照電極とし、半径 13 mm, 高さ 30 mm のガラスシリンダーを用いて構成した。

電解質溶液とした 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液は 2 章の実験と同様に調製した。

また、電位掃引器 (HECS 321B, 扶桑製作所) と、直流パルスポーラログラフ装置 (HECS 321B, 扶桑製作所) を用いて回路の制御を行ない、X-Y レコーダ (Model F-35C, 理研電子) によって作用電極電位 (対参照電極) と電流を記録した。

(2) 結果と考察

① 定常電流とピーク電流

$\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金電極電位を $-0.900 \leq \phi / \text{V vs. SCE} \leq 0.600$ の範囲で掃引することによって得られたサイクリックボルタモグラムは、微小な定常電流 i_f と、0.530 V vs. SCE に現れるピーク電流 I_p とから成っていた (Fig. 5)。

そこで、ピーク電流密度 i_p および定常電流密度 i_f それぞれについて、掃引速度 v を変化させてプロットした。

定常電流密度 i_f は、Fig. 6 に示す様に掃引速度 v に比例した。

$$i_f = c_i v \quad (9)$$

直線の傾きは電極の Ni モル分率 x に依らずほぼ一定となり、この傾きより界面の容量 c_i がおよそ $26 \mu\text{F cm}^{-2}$ と求まった。

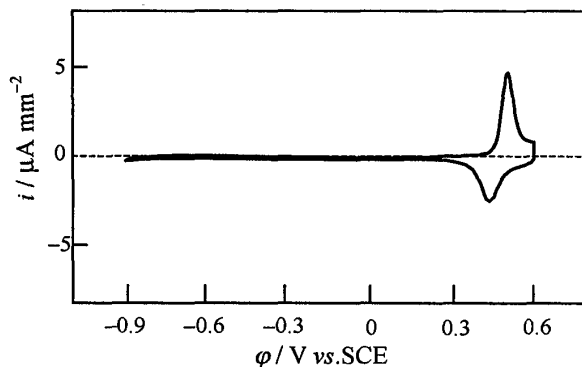


Fig. 5 Typical cyclic voltammogram for NiTi alloy electrode with sweep rate $v = 0.100 \text{ V s}^{-1}$ at $T = 278 \text{ K}$.

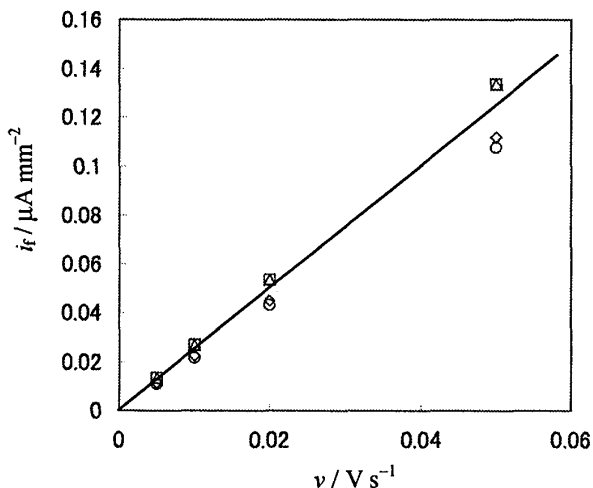


Fig. 6 Sweep rate dependency of flat current i_f in cyclic voltammogram for $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ alloy electrode.

Sweep rate: $v = 0.005, 0.010, 0.020, 0.050 \text{ V s}^{-1}$.
 \square : $x = 0.000$, \triangle : $x = 0.110$, \circ : $x = 0.333$, \diamond : $x = 0.750$.

サイクリックボルタモグラムにおけるピーク電流は、一般に溶液内拡散による電流と表面準位による電流の 2 種類が考えられる。

溶液内拡散の場合は、ピーク形状は非対称となり、ピーク電流は掃引速度の 1/2 乗に比例する。(10)式において、 $\delta_D = (D\Delta t_D)^{1/2}$, $v\Delta t_D = 5kT/e$, $u \equiv (e^3 c_0^2 D / 5kT)^{1/2}$ である。

$$i_p = eD \frac{c_0}{\delta_D} = uv^{1/2} \quad (10)$$

表面準位の場合は、ピーク形状は線対称となり、ピーク電流は掃引速度に比例する。(11)式において、 $Q_s = en_s$, $v\Delta t_s = 4kT/e$, $c_s \equiv n_s e^2 / 4kT$ である。

$$i_p = \frac{Q_s}{\Delta t_s} = c_s v \quad (11)$$

本実験におけるサイクリックボルタモグラムにおいて得られたピーク電流は電位掃引速度に比例した (Fig. 7). したがって、このピーク電流は溶液内拡散によるものではなく表面準位における反応によるものであることがわかった。

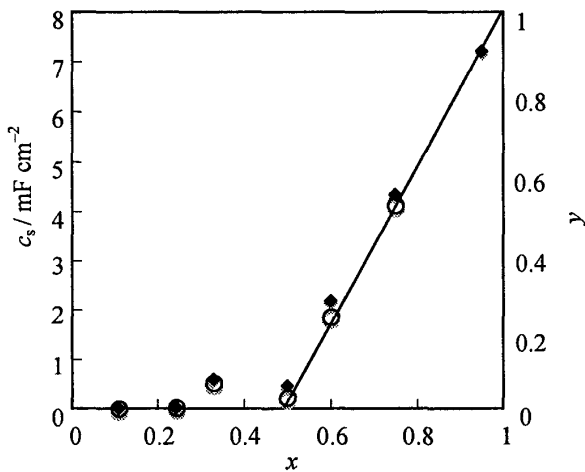


Fig. 7 Sweep rate dependency of peak current i_p in cyclic voltammogram for Ni_xTi_{1-x} electrodes. Δ : $x = 0.110$, \times : $x = 0.245$, \bullet : $x = 0.600$, \diamond : $x = 0.750$.

定常電流、ピーク電流とも掃引速度に比例したものの、定常電流の場合はその傾きが Ni_xTi_{1-x} 合金電極の Ni モル分率 x に依存しなかった一方で、ピーク電流の場合は Ni モル分率 x によって傾きが異なった。すなわち、傾きである電気容量 c_s が Ni モル分率 x に依存した。傾き c_s は $x \geq 0.500$ の範囲において増加を示し、界面容量 $26 \mu F cm^{-2}$ の数百倍まで増加した。これは、Ni モル分率 $x \geq 0.500$ の Ni_xTi_{1-x} 合金電極表面酸化膜に表面準位が数多く存在することを示唆している。

② Ni_xTi_{1-x} 合金とその酸化物

Ni_xTi_{1-x} 合金電極表面には、Ni モル分率 x によって Table 2 に示す様な酸化膜が形成されると考えられる。

Table 2 Ni_xTi_{1-x} alloy and its oxides at given nickel mole fraction x .

x	alloy	oxides
0	Ti	TiO_2
1/3	$NiTi_2$	
1/2	NiTi	$NiTiO_3$
3/4	Ni_3Ti	
1	Ni	NiO

ここで、 Ni_xTi_{1-x} 合金電極表面酸化膜において NiO または $Ni(OH)_2$ が形成されている割合を y とすると、 $1/2 \leq x \leq 1$ の範囲において $y = 2x - 1$ という関係が得られた。この関係を、電気容量 c_s と Ni モル分率 x との関係と対応させると、両者はよい一致を示した (Fig. 8). したがって、表面準位は NiO または $Ni(OH)_2$ 中の Ni^{2+} イオンによるものであることがわかった。

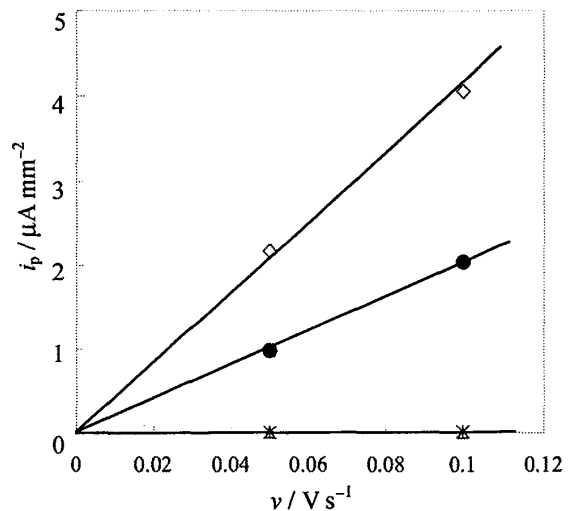


Fig. 8 Surface capacitance c_s calculated from peak current $i_p = c_s v$ in cyclic voltammogram for various composition Ni_xTi_{1-x} alloy electrodes. Solid line y indicates theoretical value for the fraction of Ni^{2+} in NiO among the all metal ions in oxide layer on the Ni_xTi_{1-x} alloy electrode surface. \circ : $v = 0.050 V s^{-1}$, \blacklozenge : $v = 0.100 V s^{-1}$.

$c_s \equiv n_s e^2 / 4kT$ より, $x=1$ のときの表面準位電気容量 $c_{s1} = 8.0 \text{ mF cm}^{-2}$ から表面準位密度 $n_{s1} = 5.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ が求まった. そこで, 酸化膜中の Ni^{2+} イオンの表面密度の値 $n_0 = 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を用いれば, 電極表面には約4層の酸化膜が形成していることがわかった. これは厚みにして 1.8 nm である.

(3) まとめ

$\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金電極のサイクリックボルタモグラムにおいて電流ピークが現れた 0.530 V vs. SCE の位置は, 電極表面酸化膜中の NiO または Ni(OH)_2 中の Ni^{2+} イオンによって形成された表面準位に対応していることがわかった.

表面準位密度は $5.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であり, この値から約4層の酸化膜が電極表面に形成されたことがわかった. その厚さは 1.8 nm と求まり, 2章の電位ステップによる電流測定により求めた酸化膜の厚さ 1.3 nm と矛盾のない結果となった.

4. NiTi 合金電極と糖の検出

Ni 金属表面には必ず薄い酸化膜が生成しており, その酸化膜中の Ni^{2+} イオンが表面準位として作用することがわかった. したがって, 糖の酸化は Ni 金属から直接ではなく, この表面準位を介して行われることになる. すなわち, Ni 金属電極の電位が糖の酸化を決定しているわけではなく, 表面準位の電位が糖の酸化に直接関与していることがわかった.

そこで, 表面準位を介して糖を酸化する場合, その表面準位電流の変化に糖の濃度がどの様に反映するか, CV 実験により検討した.

(1) 実験

CV 実験系は3章と同様とした.

検出対象としての糖には, 化学的に安定であり, かつ果実の成熟度の指標として重要なソルビトール (D-sorbitol, 和光純薬工業) と単糖の代表としてグルコー

ス (D-glucose, 純生化学) を用い, それぞれ 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解し, 所定の濃度 ($c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$) に調製した.

(2) 結果と考察

① 酸化電流ピークと糖濃度

3章で得られた表面準位充電電流について検討するため, 以下の2つの関数を考えた.

1つは, (12)式で表わされる幅 Δx のピーク関数 $\delta(x, \Delta x)$ であり, これは総面積が規格化されているので, 全積分値は1である.

$$\delta(x, \Delta x) = \frac{1}{\Delta x} \frac{4}{\left(1 + e^{\frac{4x}{\Delta x}}\right) \left(1 + e^{-\frac{4x}{\Delta x}}\right)} \quad (12)$$

もう1つは, (13)式で表わされる変化領域 Δx のステップ関数 $u(x, \Delta x)$ であり, これはピーク関数 $\delta(x, \Delta x)$ を積分したものである.

$$u(x, \Delta x) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{4x}{\Delta x}}} \quad (13)$$

すなわち, 両関数の関係は

$$\delta(x, \Delta x) = \frac{du}{dx} \quad (14)$$

である.

3章においては, 表面準位充電電流のピーク電流 i_p のみを検討したが, これらの関数を用いれば, 電流の形態全体を議論することができる.

ピーク関数 $\delta(x, \Delta x)$ に n_s をかけたものが, 各エネルギー ε または電位 ϕ における表面準位密度に相当する. これに素電荷 e をかけた電荷を掃引対応時間 Δt_s で割れば, 表面準位充電電流 i は以下の様に表わされる.

$$i = \frac{en_s}{\Delta t_s} \delta\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{kT}, 4\right) = \frac{en_s}{\Delta t_s} \delta\left(\frac{e(\phi - \phi^0)}{kT}, 4\right) \quad (15)$$

表面準位の中の正孔 h^+ の割合は, 電極

電位 ϕ の変化とともに、ピーク函数状に変化する。したがって、正孔濃度は、電極電位 ϕ に関してステップ函数状となり、(16)式で表わされる。

$$[h^+] = n_s \int_{\phi=-\infty}^{\phi} \delta \left(\frac{e(\phi - \phi^0)}{kT}, 4 \right) d \left(\frac{e\phi}{kT} \right) = n_s u \left(\frac{e(\phi - \phi^0)}{kT}, 4 \right) \quad (16)$$

電子 e^- は糖濃度 c に比例するので、糖酸化反応の反応速度定数を h とすると、糖の酸化電流による電流の増加分 Δi は (17)式で表わされる。

$$\Delta i = en_s h c u \left(\frac{e(\phi - \phi^0)}{kT}, 4 \right) \quad (17)$$

したがって、ピーク電流の増加分 Δi_p は(18)式の様になり、糖濃度 c と表面準位密度 n_s のいずれにも比例することがわかる。

$$\Delta i_p = (eh/2) cn_s \quad (18)$$

実際、糖濃度 c が増加すると、ピーク電流は増加を示した (Fig. 9)。

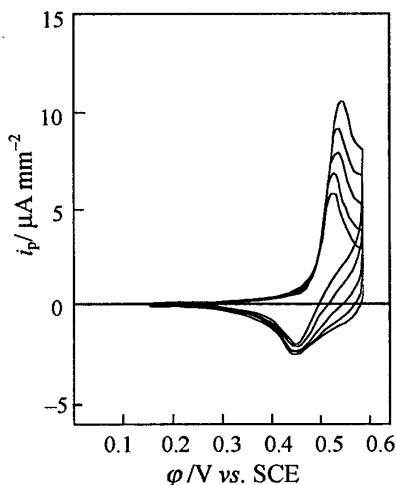


Fig. 9 Cyclic voltammograms of sorbitol at NiTi alloy electrode in 0.1 M NaOH. Concentration of sorbitol, $c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$ mM. $v = 0.050$ V s⁻¹, $T = 298$ K.

ついで、Ni モル分率 x を変化させ、ソルビトール添加によるピーク電流の増加

Δi_p を糖濃度 c に対してプロットすると、Fig. 10 に示す様な直線を示した。

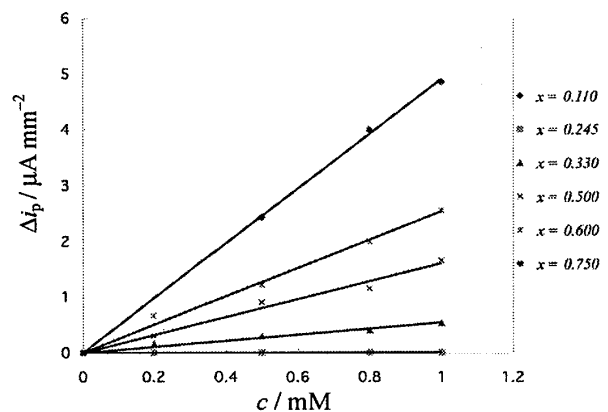


Fig. 10 Oxidation current Δi_p of sorbitol at given concentration of sorbitol, $c = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ mM.

② 酸化電流と合金電極組成

ソルビトール濃度 c に対するピーク電流密度の増加 Δi_p のプロット (Fig. 10) が直線を示したため、これらの傾きを、合金電極の Ni モル分率 x について Fig. 11 に示す。

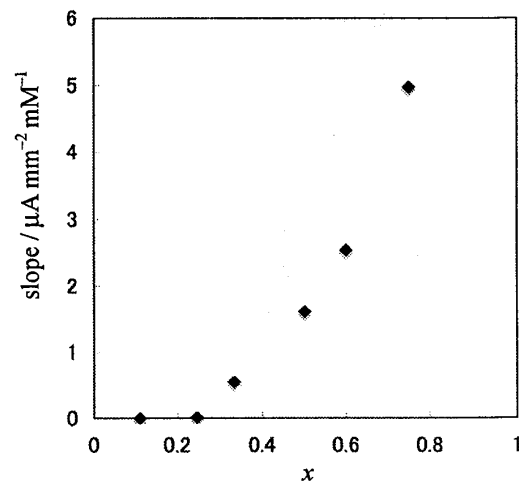


Fig. 11 Slope of Δi_p vs. c plot at given nickel mole fraction x in the range of $0.110 \leq x \leq 0.750$.

③ 糖の検出と表面準位密度

ソルビトール濃度 c に対するピーク電流密度の増加 Δi_p のプロットの傾きは、Ni_xTi_{1-x} 合金電極の Ni モル分率 x に依存して変化した (Fig. 11) ので、Ni_xTi_{1-x} 合

金電極の表面準位密度 n_s との関係調べた。すると、Fig. 12 の様な直線性を示すことがわかった。よって、この直線の傾きより、(18)式に基づき、ソルビトールの酸化反応速度係数 h を求めた。その結果、 $h = 2.38 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求めた。

グルコースについても同様の解析を行なったところ、グルコースの酸化反応速度係数 h_g は、 $h_g = 1.88 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。

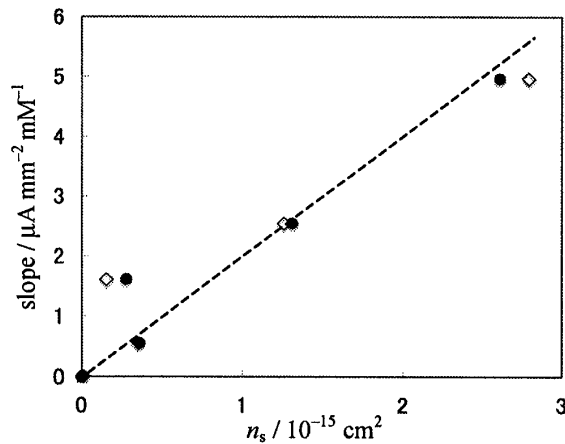


Fig. 12 Slope of Δi_p vs. c plot at given surface state density n_s of $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ alloy electrode. $T = 298 \text{ K}$.
◇: $v = 0.050 \text{ V s}^{-1}$, ●: $v = 0.100 \text{ V s}^{-1}$.

(3) まとめ

サイクリックボルタモグラムの電極表面酸化膜中の表面準位に基づくピーク電流が現れ、この大きさが表面準位密度に比例した。このピーク電流は、溶液中の糖濃度を増やすと、それとともに大きくなることがわかった。

解析の結果、糖によるピーク電流の増加とシフトは、糖と表面準位中の正孔との反応によるものであることがわかった。すなわち、糖による電流増加は糖濃度と表面準位密度の積に比例し、その反応速度定数は、単糖（ソルビトール）に関しては $2.38 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

5. おわりに

Ni 電極および $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金電極の金属

表面には必ず薄い酸化膜が生成しているため、糖の検出電極として用いたとき、電極の金属部が糖を直接酸化するわけではない。

Ni 金属電極および $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ 合金電極表面に形成した酸化膜の膜厚は $1.3 - 1.8 \text{ nm}$ であり、酸化膜のフラットバンド電位は 0.020 V vs. SCE であった。

また、金属表面酸化膜は表面準位を形成し、 0.530 V vs. SCE に存在することが CV 実験により明らかとなった。表面準位密度を求めたところ、 $5.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ となった。この表面準位は、 $\text{Ni}^{3+/2+}$ 準位に基づく Tamm 準位である。糖の酸化はこの表面準位を介して行なうもので、電極電位そのものには直接には依存しない。

糖の酸化電流は、糖の濃度 c と表面準位密度 n_s に比例した。糖の酸化反応速度定数は、単糖（ソルビトール）に関しては $2.38 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

以上の結果に基づき、糖分離 HPLC と本電極とを組合せた高感度糖検出システムの可能性を提案した。

参考文献

- 1) 左右田健次, 「液体クロマトグラフィーによる分離・精製技術とその応用」, テクノシステム, pp. 183-190, 1991.
- 2) Desilvestro J., Corrigan D. A., Weaver M. J., *J. Electrochem. Soc.*, **135** (4), 885-892 (1988).
- 3) Hahn F., Beden B., Croissant M. J., Lamy C., *Electrochim. Acta*, **31**, 335-342 (1986).
- 4) Reddy A. K. N., Rao B., *Can. J. Chem.*, **47**, 2687-2692 (1969).
- 5) Visscher W., Barendrecht E., *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 69-80 (1983).
- 6) Weininger J. L., Breiter M. W., *J. Electrochem. Soc.*, **111** (6), 707-712 (1964).
- 7) Burke L. D., Twomey T. A. M., *J.*

- Electroanal. Chem.*, **162**, 101-119 (1984).
- 8) Guzman R. S. S., Vilche J. R., Arvia A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **125** (10), 1578-1587 (1978a).
 - 9) Guzman R. S. S., Vilche J. R., Arvia A. J., *Corros. Sci.*, **18**, 765-778 (1978b).
 - 10) Mac Arthur D. M., "The hydrated nickel hydroxide electrode potential sweep experiments", *J. Electrochem. Soc.*, **177** (4), 422-426 (1970).
 - 11) Meier H. G., Vilche J. R., Arvia A. J., *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 611-621 (1980).
 - 12) Weininger J. L., Breiter M. W., *J. Electrochem. Soc.*, **110** (6), 484-490 (1963).
 - 13) Paik W., Szklarska-Smialowska Z., *Surf. Sci.*, **96**, 401-412 (1980).
 - 14) Bode H., Dehmelt K., Witte J., *Electrochim. Acta*, **11**, 1079-1087 (1966).
 - 15) McEwen R. S., *J. Phys. Chem.*, **75** (12), 1782-1789 (1971).
 - 16) Ohtsuka T., Schonher K., Heusler K. E., *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 171-182 (1978).
 - 17) Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", pp. 10-12, John Wiley & Sons, Inc. (1980).