

非接触型参照電極による作用電極の電位制御

日大生産工 (院) ○柳川 輝 日大生産工 中釜 達朗, 齊藤 和憲

1. 緒言

電気化学測定において、測定溶液の電極反応を調べるには反応場となる電極の電位制御が重要である。この電極電位の制御方法として、一般的に、作用電極 (WE)、参照電極 (RE)、対極 (CE) からなる三電極法が用いられる。常に一定の電位を示す RE を基準として WE に電位を印加することで、反応場となる WE の電位は制御される。また、WE と RE の間に電流が生じると WE の電位にずれが生じるため、RE に電流を流さずに CE に電流の大部分を流している。三電極法は、測定溶液に WE と共に CE と RE を浸漬するか、または、RE だけを別の溶液に浸漬して塩橋、隔膜等の液絡で繋ぐ必要がある。しかし、市販品の RE の多くが高温条件では電位の不安定化や RE 内部の溶液の漏出による試料汚染をきたすこと、RE の多くはガラス製であるため高圧条件では使用できないこと[1]、微小空間では使い捨ての電極チップを用いる必要があること[2]など、三電極法を行う際の制約条件は少なくない。

そこで本研究は、塩橋や液絡を使用せず、測定溶液に非接触の状態の RE を用いて測定溶液内に浸漬した WE の電位を制御する方法を検討した。その方法とは、測定溶液を入れた電解槽 (電解槽 1) に電位制御の対象である WE と共に CE を浸漬し、また、別の電解槽 (電解槽 2) に電解液を入れ、RE と共に WE と CE を浸漬して各種電極を配線する方法である[3]。この方法で、電解槽 1 の測定溶液に 5~25 mM $K_4[Fe(CN)_6]/0.1$ M Na_2SO_4 aq を、電解槽 2 の電解液に 0.1 M Na_2SO_4 aq を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。CV とは、三角波に従って一定速度で掃引する WE の電位に応じて系に流れる電流を記録することで、系内の酸化・還元挙動を解析する分析方法である。また、サイクリックボルタモグラムとは横軸に電位、縦軸に電流をとって CV 測定の結果を示すものである。CV 測定の原理から酸化・還元ピークは試料溶液の濃度とスイープ速度のそれぞれに比例する。

本発表では上記の電位制御法で得られたサイクリックボルタモグラムと三電極法で得られたものを比較検討した結果について報告する。

2. 実験方法

CV 測定には WE の電位制御と、WE と CE の間の電圧測定のためにポテンショスタットを二つ用いた (それぞれ PS1, PS2)。CV 測定の WE はすべて表面積 0.02 cm^2 の白金電極、CE はコイル型 (表面積: 1.1 cm^2) やメッシュ型 (表面積: 20 cm^2) の白金電極、RE は Ag/AgCl 参照電極をそれぞれ用いた。電解槽は 2 つ用い、電解槽 1 には測定溶液として 5~25 mM $K_4[Fe(CN)_6]/0.1$ M Na_2SO_4 aq を入れ、WE と CE を浸漬した。電解槽 2 には電解液として 0.1 M Na_2SO_4 aq を入れ、RE と共に WE と CE の両方を浸漬した。ここで電極を浸漬した電解槽 2 を非接触型 RE と称する。これらの各電極を PS1 と PS2 に接続して CV 測定を行った。図 1 に非接触型 RE を用いた際の実験装置の概略図を示す。

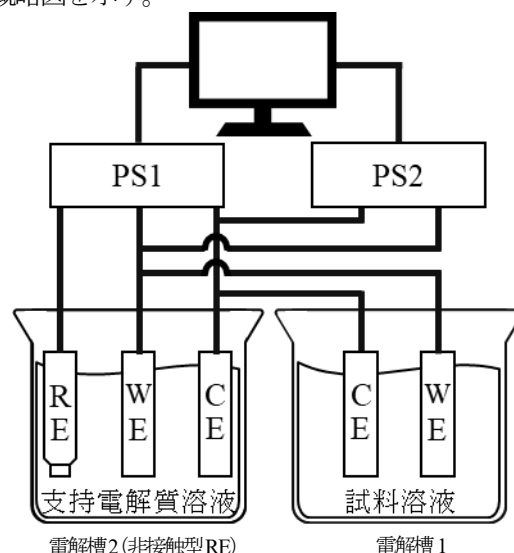


図1 非接触型 RE を用いた電気化学測定装置の概略図

CV 測定における電位のスイープ速度は 5~100 mV/sec とし、初期電位を 0.0 V、低電位を -0.4 V、高電位を +0.7 V とした。測定前には N_2 ガスを各溶液に通気して溶存酸素を置換した。

また、非接触型 RE による測定溶液中の WE の電位制御と比較するため、三電極法による CV 測定を行った。測定溶液には 5~25 mM $K_4[Fe(CN)_6]/0.1$ M Na_2SO_4 aq を用いた。測定溶液には WE と CE と RE を浸漬した。これらの各電極を PS1 と PS2 に接続して CV 測定を行った。

3. 結果

非接触型 RE による測定溶液中の WE の電位制御について CV 測定の結果から検討した。電解槽 1 には電位制御の対象となる WE を浸漬し、電解槽 2 には WE と RE を浸漬した。両電解槽にコイル型やメッシュ型の CE を浸漬の上、各種電極を PS1 及び PS2 に接続して CV 測定を行った。図 2 にそれらのサイクリックボルタモグラムを示す。メッシュ型の CE を用いて CV 測定を行ったところ、サイクリックボルタモグラム上の酸化波と還元波はそれぞれ一つずつ観察され、その形状は三電極法による CV 測定で得られたものと類似しており、コイル型を用いたときよりもサイクリックボルタモグラムの形状が類似していた。

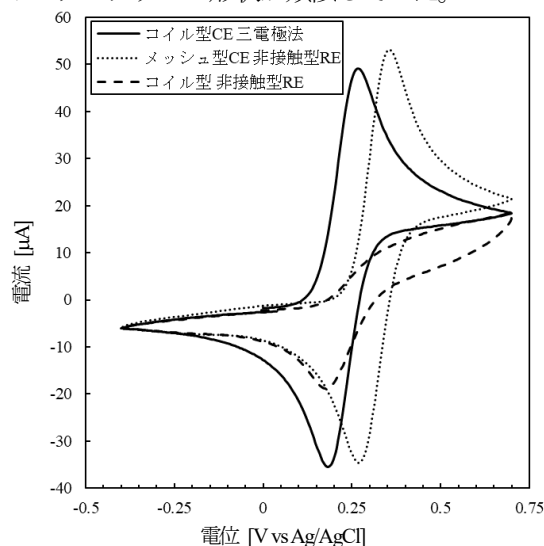


図2 試料溶液にコイル型及びメッシュ型 CE を浸漬した際のサイクリックボルタモグラム

また、図 3 は三電極法と非接触型 RE を用いた CV 測定を比較したものである。酸化ピーク電流、および還元ピーク電流の値は近い値を示した。一方で、酸化還元電位が異なる結果が得られた。

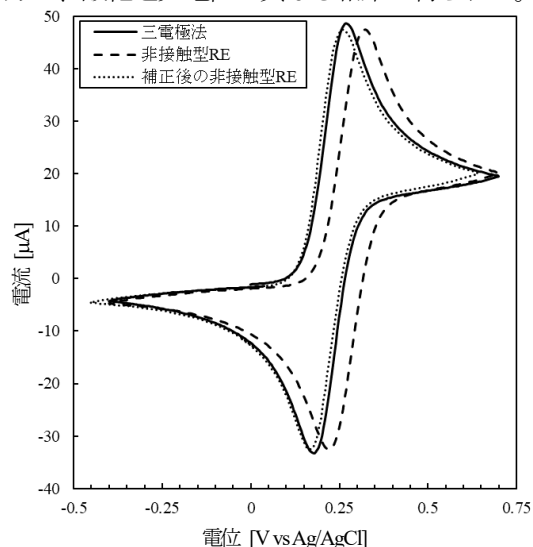


図3 非接触型 RE の電位補正によるサイクリックボルタモグラムの変化

非接触型 RE を用いた CV 測定および三電極法による CV 測定の際の 25 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ の酸化還元電位の相違を、WE と CE の間の電圧から以下の式 (1) を見出し、補正した。

$$E_{\text{correct}} = E_{\text{app}} - E_a + E_b \quad (1)$$

ここで、 E_{correct} は補正電位、 E_{app} は非接触型 RE を用いた CV 測定の際の印加電位、 E_a は三電極法による CV 測定の際の WE と CE の間の電圧、 E_b は非接触型 RE を用いた CV 測定の際の WE と CE の間の電圧である。図 4 に示すように、非接触型 RE を用いた CV 測定において、三電極法による CV 測定と同様に電流値がスイープ速度に比例するとわかった。また、試料溶液の濃度に対しても検討し、比例するとわかった。

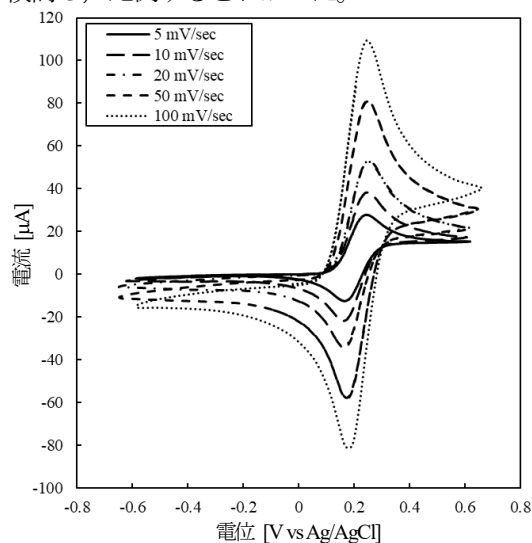


図4 スイープ速度 5~100 mV/sec に対する非接触型 RE の補正後の電流値

4. まとめ

三電極法と比較して非接触型 RE を用いた CV 測定は酸化・還元ピークが正電位側にシフトすることがわかった。この原因が非接触型 RE を使用したときの CE の電位が三電極法のそれと異なり、かつ低下していることを示唆している。しかし、三電極法と非接触型 RE を用いた際との CE の電位の違いを利用して非接触型 RE を用いた CV 測定で現れる酸化・還元ピーク電位を補正することができた。非接触型 RE における CV 測定では、三電極法と同様に試料濃度及び電位掃引速度に酸化・還元ピークが比例することがわかった。

参考文献

- [1] D. D. Macdonald, *et al. J. Electrochem. Soc.* **126**, 908 (1979),
- [2] A. Moroz, *et al. Analyst*, **123**, 1373-1376 (1998),
- [3] 日本大学, 齊藤, 中釜, 電気化学測定装置, 特開 2021-038931 号,