

## 試料溶液非接触型参照電極による電位制御法の高機能化

日大生産工(院)○長野 高明 日大生産工 朝本 紘充, 中釜 達朗, 齊藤 和憲

### 1. 緒言

電気化学測定は、溶液中のイオンや溶存物質の定量・定性分析を簡便に行える手法で、幅広い用途での測定に用いられている。電気化学測定において、溶液中の電極反応を探るには、反応場となる電極の電位制御が極めて重要である。この電極電位の制御法として三電極法が一般的に用いられている。三電極法は、作用電極(WE)、対極(CE)、参照電極(RE)の三種類の電極を用いる。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の電位を制御する方法である。三電極法は、測定溶液にWEと共にCEとREを浸漬するか、REを別の溶液に浸漬して塩橋や隔膜といった液絡で繋ぐ必要がある。そのため、REや塩橋の内部溶液の漏出により試料を汚染してしまう可能性がある。また、参照電極や液絡を挿入する容積を確保しなければならないため、小型化の際に弊害となる。

そこで、当研究室では試料溶液非接触型参照電極(NCS-RE:Non Contact Sample solution - Reference Electrode)による電位制御法を考案した。NCS-REシステムを図1に示す。この方法は、測定溶液を入れた電解槽(Cell 1)にCEと制御対象のWEを入れ、別の電解槽(Cell 2)にWE, CE, REを浸漬して各種電極を配線するものである<sup>1,2)</sup>。ここで、Cell2をNCS-REと称する。

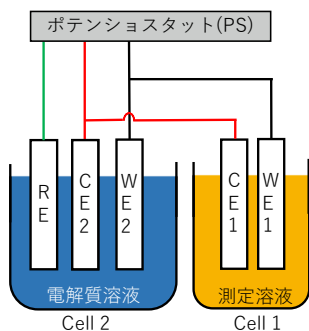


図1. NCS-REシステム

この方法で、Cell 1に測定溶液として25 mM  $K_4[Fe(CN)_6]/0.1 M Na_2SO_4$  aqを、Cell 2に電解質溶液として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)測定を行い、三電極法で得られたボルタモグラムと比較すると、形状は一致したが、酸化・還元ピーク電

位がいずれも正の方向に大きくなった。Cell 1とCell 2のWE, CEの電位をそれぞれ測定したところ、Cell 1とCell 2でCEの電位が異なり、この電位の差がNCS-REと三電極法のボルタモグラムのピーク電位の差と一致した<sup>2)</sup>。そこで本研究では、NCS-REによる電位制御法の高機能化を目的とし、Cell 1とCell 2にそれぞれ試料溶液を入れてCEの状態を一致させたシステムを構築してCV測定を行い、三電極法の結果と比較検討した。

### 2. 実験方法

図2に本研究で使用した改良型NCS-REシステムを示す。WEは全て表面積 $0.02 cm^2$ の白金電極、CEは $35 mm \times 25 mm$ のメッシュ型白金電極、REにはAg/AgCl参照電極をそれぞれ用いた。WEは測定前に研磨用アルミナを用いて電極表面を研磨した。また、RE以外の全ての電極は、アセトンで満たしたビーカーに入れ、超音波洗浄機にかけて洗浄した。電解槽は2つ用い、Cell 1には測定溶液として所定の濃度に調整した $K_4[Fe(CN)_6]/0.1 M Na_2SO_4$ または $K_3[Fe(CN)_6]/0.1 M Na_2SO_4$ を入れ、WEとCEを浸漬した。Cell 2にはCell 1と同組成の溶液を入れ、CEとREを浸漬した。Cell 2のWEは内径9 mmのBAS製サンプルホルダーに入れ、0.1 M  $Na_2SO_4$  aqで満たし、Cell 2に浸漬した。これらの溶液は測定前に $N_2$ ガスで20分間通気し、溶存酸素を置換した。各電極をポテンシostatに接続し、CV測定を行った。電位掃引速度を5~100 mV/sec、高電位を+0.7 V、低電位を-0.4 Vとした。また、測定前に自然電位を測定し、初期電位とした。

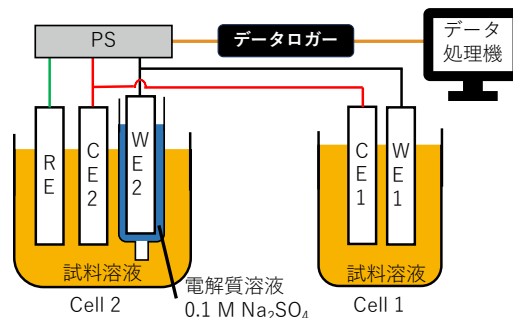


図2.改良型NCS-REシステム

Improved Functionality of Potential Control

by Non-Contact Sample solution Reference Electrode

Takaaki NAGANO, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA and Kazunori SAITOH

### 3. 結果

改良型NCS-REによる試料溶液中のWEの電位制御について、CV測定の結果から検討した。また、三電極法でもCV測定を行い、改良型NCS-REで得られた結果と比較した。Cell 1にはCEと電位制御対象であるWEを浸漬し、Cell 2にはWE, CE, REを浸漬した。各種電極をポテンシostatに配線した。なお、Cell 2のWEは電解質溶液で満たしたサンプルホルダーに浸漬し、そのサンプルホルダーをCell 2に浸漬した。図3に改良型NCS-REで得られたボルタモグラムを示す。ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンのCV測定を行ったところ、三電極法によるCV測定で得られたボルタモグラムと形状が一致した。また、酸化ピーク電位および還元ピーク電位はそれぞれ三電極法と近い値を示した。このことから、Cell 1およびCell 2のCEの電位が等しくなり、ボルタモグラムが一致した。

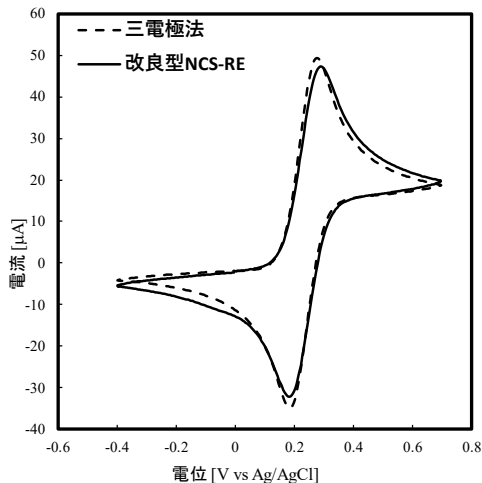


図3.三電極法と改良型NCS-REシステムのボルタモグラム

次に、試料濃度および電位掃引速度について検討した。可逆系のサイクリックボルタメトリーのピーク電流は、式(1)に示すRandles-Sevcik式で表される。

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $I_p$ はピーク電流、 $n$ は酸化・還元反応に使われる電子の数[mol]、 $A$ は電極面積[cm<sup>2</sup>]、 $D$ は拡散係数[cm<sup>2</sup>/sec]、 $C$ は濃度[mol/cm<sup>3</sup>]、 $\nu$ は電位掃引速度[V/sec]である。ピーク電流 $I_p$ は、濃度 $C$ および電位掃引速度 $\nu$ の平方根に比例することを表す。図4に各試料濃度における改良型NCS-REシステムで得られたボルタモグラムを、図5に各電位掃引速度における改良型NCS-REシステムで得られたボルタモグラムを示す。試料濃度や電位掃引速度が大きくなるにつれて、酸化・還元ピーク電流が大きくなっていることがわかった。また、ピーク電流が試

料濃度および電位掃引速度の平方根に比例することがわかった。このことから、改良型NCS-REシステムによるサイクリックボルタメトリー測定もRandles-Sevcik式に従うことが示唆された。

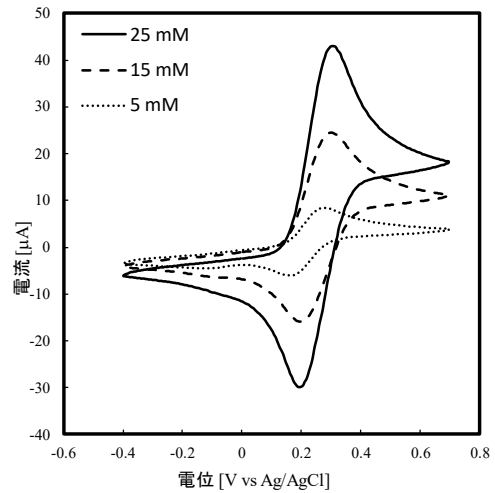


図4.各濃度における改良型NCS-REのボルタモグラム

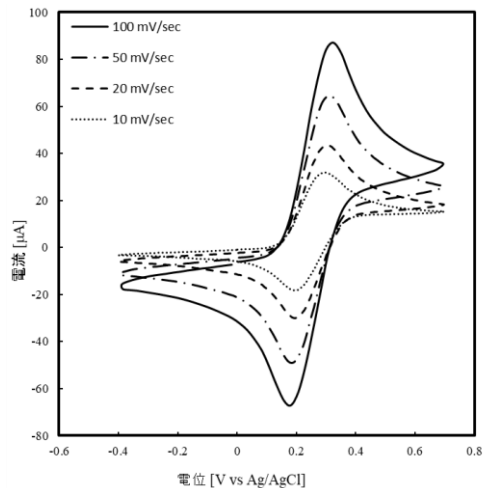


図5.各電位掃引速度における改良型NCS-REのボルタモグラム

改良型NCS-REシステムでのサイクリックボルタメトリー測定では、三電極法と同様の結果を得ることができた。

本発表では、ヘキサシアニド鉄(III)酸イオンのCV測定についても検討を行ったので、そちらについても報告する。

#### 参考文献

- 1) 柳川, 中釜, 齊藤, 日本分析化学会第70年会(2021)
- 2) 齊藤, 柳川, 高橋, 中釜, 朝本, 電気化学会第89大会(2022)