

非接触型参照電極による電位制御法を用いた非水溶液の サイクリックボルタノメトリー測定に関する基礎的研究

日大生産工(院) ○荒木 梨緒 日大生産工 朝本 紘充, 中釜 達朗, 齊藤 和憲

1. 緒言

サイクリックボルタノメトリー (CV) 測定などの電気化学測定において一般に用いられる三電極法では、作用電極 (WE)、対極 (CE)、参照電極 (RE) の3本の電極を用いて REを基準に WEの電位を制御する。REはWEと同一の試料溶液に浸漬するか、液絡で接続した別の試料溶液に浸漬する必要がある。REは一般的にガラス製のものを用いるが、高温、低温、高圧下においては破損する可能性が高い。また、REの内部溶液と試料溶液が混ざり合う恐れもある。そこで本研究室は、試料溶液とREが非接触で電位制御可能な非接触型参照電極 (NCS-RE) 法による電位制御を開発した¹⁾。この手法では、試料溶液 (Cell 1) と電解質水溶液 (Cell 2) を2つのセルに分け、REを試料溶液と接触させずに電位を制御する。しかし、NCS-RE法を用い、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオン ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) を測定試料として CV測定を行うと、三電極法のボルタモグラムと比較して酸化・還元ピーク電位が正方向にシフトするという結果が得られた²⁾。

このボルタモグラムがシフトする課題を解決するため、各セルを試料溶液で満たし、Cell 2のWEを支持電解質溶液の入ったホルダーに浸漬する改良型NCS-RE法が本研究室で開発された³⁾。Fig.1に改良型NCS-RE法を用いた電気化学測定システムの概略図を示す。

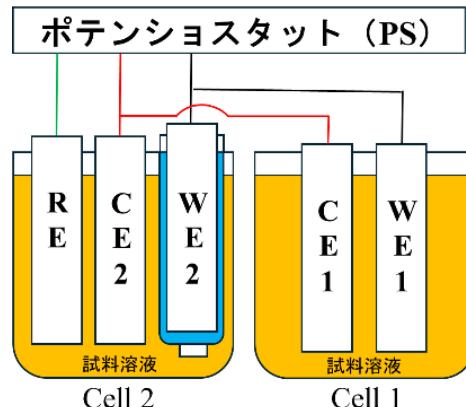


Fig.1 Electrochemical measurement system using modified NCS-RE system

この手法で $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を試料として CV測定を行うと、三電極法で得られるボルタモグラムと一致した。本研究では、水系で検討されてきた改良型NCS-RE法を非水溶液系に適用し、溶媒にアセトニトリル (ACN) を用いて、フェロセン (Fc) のCV測定を試みた。

2. 実験

CV測定には明電北斗製ポテンショスタット HAB-151A を使用し、ロガーは GRAPTEC 製 midi LOGGER GL240 を使用した。WE は Pt ディスク電極、CE はメッシュ型の Pt 電極、RE は Ag/AgCl 電極を使用した。試料化合物には 0.1–1.0 mM Fc、支持電解質には 1 mM 過塩素酸テトラエチルアンモニウム (TEAP) または 10 mM NaClO₄ を使用し、溶媒は ACN とした。三電極法では、WE、CE および 3 M NaCl 水溶液の入ったホルダー内に浸漬した RE を試料溶液に浸漬した。Fig.2 に、非水溶液系における改良型 NCS-RE 法を用いた電気化学測定システムの概略図を示す。改良型 NCS-RE 法では、試料溶液を Cell 1 と Cell 2 の二つの電解槽に分け、Cell 1 には WE と CE、Cell 2 には支持電解質溶液の入ったホルダーに浸漬した WE と 3 M NaCl 水溶液の入ったホルダーに浸漬した RE および CE を浸漬した。ここで、支持電解質溶液には 1 mM TEAP/ACN 溶液または 10 mM NaClO₄/ACN 溶液を使用した。

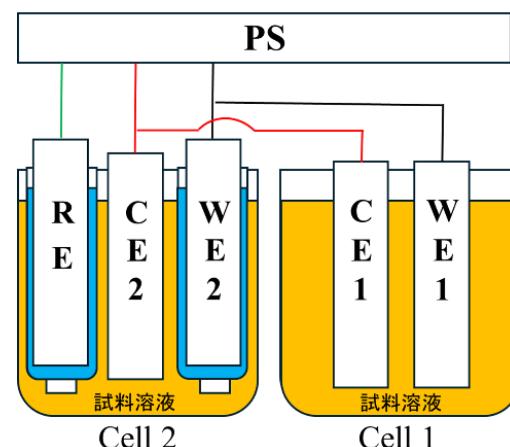


Fig.2 Electrochemical measurement system using modified NCS-RE system in non-aqueous systems

Electrochemical Measurement of Non-Aqueous Solutions introducing the potential control method using a Non-Contact Sample Solution Reference Electrode

Rio ARAKI, Hiromichi ASAMOTO, Tatsuro NAKAGAMA and Kazunori SAITO

3. 結果

Fc 濃度 0.1 mM, TEAP 濃度 1.0 mM において、三電極法および改良型 NCS-RE 法による CV 測定を行った。この測定によって得られたボルタモグラムを Fig.3 に示す。改良型 NCS-RE 法で得られたボルタモグラムの形状は三電極法のものと類似しており、酸化・還元ピーク電位と酸化・還元ピーク電流についても三電極法と近接した値が得られた。

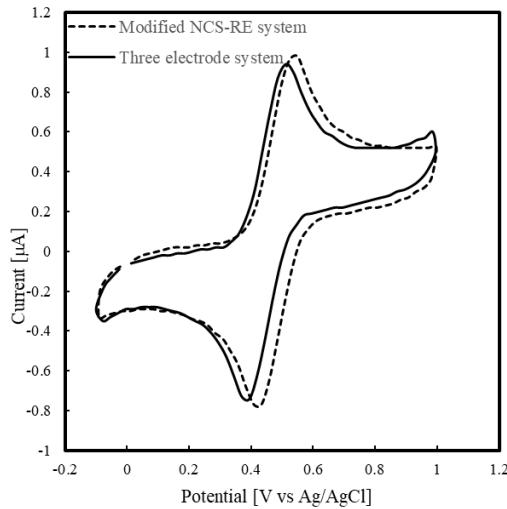


Fig.3 CV measurement of 0.1 mM Fc/1.0 mM TEAP/ACN solution

次に、電位掃引速度および試料濃度について検討した。可逆系の CV のピーク電流は、式(1)に示す Randles-Sevcik 式で表される。

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

ここで、 I_p はピーク電流 [A], 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^2], D は拡散係数 [cm^2/sec], C は濃度 [mol/cm^3], v は電位掃引速度 [V/sec] である。ピーク電流 I_p は電位掃引速度 v の平方根および試料濃度 C に比例することを表す。

電位掃引速度を 20, 50, 100, 200 mV/sec にそれぞれ変更し、Fc 濃度 0.1 mM, NaClO₄ 濃度 10 mM の条件下で、三電極法および改良型 NCS-RE 法による CV 測定を行った。電位掃引速度の平方根に対して、各電位制御法で得られたボルタモグラムの電流値をプロットした結果を Fig.4 に示す。また、Fc 濃度を 0.1, 0.4,

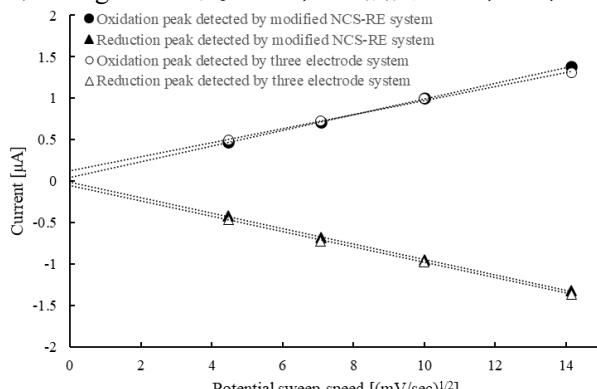


Fig.4 Peak current values versus square root of potential sweep rate in three-electrode system and modified NCS-RE system

0.7, 1.0 mM にそれぞれ変更し、NaClO₄ 濃度 10 mM の条件下で、三電極法および改良型 NCS-RE 法による CV 測定を行った。Fc 濃度に対して、各電位制御法で得られたボルタモグラムの電流値をプロットした結果を Fig.5 に示す。

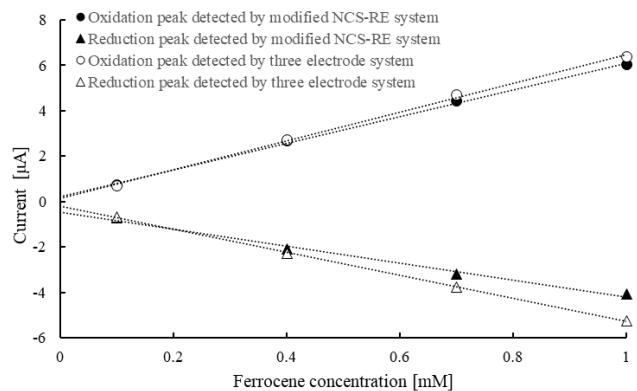


Fig.5 Peak current values versus sample concentration in three-electrode system and modified NCS-RE system

三電極法では電位掃引速度の平方根および Fc 濃度が増加するにつれてピーク電流も増加し、比例関係にあった。改良型 NCS-RE 法でも同様の変化を確認した。これは、式(1)に準拠した結果である。このことは、非水溶液系においても、改良型 NCS-RE 法は三電極法と同様に電位を印加することができる事を示唆している。

4. まとめ

本研究では、従来の電位制御法である三電極法と改良型 NCS-RE 法による電位制御法を比較し、後者の非水溶液系への適応について検討を行った。各電位制御法を用いて CV 測定を実施した結果、改良型 NCS-RE 法は三電極法に近い結果を示し、Randles-Sevcik 式に準拠した結果が得られた。以上の結果から、非水溶液系においても改良型 NCS-RE 法は適用可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) 日本大学、齊藤、中釜、電気化学測定装置、特許7356704号
- 2) 齊藤、柳川、高橋、中釜、朝本、電気化学会第89大会 (2022)
- 3) 日本大学、齊藤、中釜、電気化学測定装置、特願2023-139624号