

測定溶液に非接触の参照電極による 作用電極の電位制御

日本大学 生産工学部 応用分子化学科
准教授 齊藤 和憲

2021年12月21日

電気化学分野と電気化学測定法

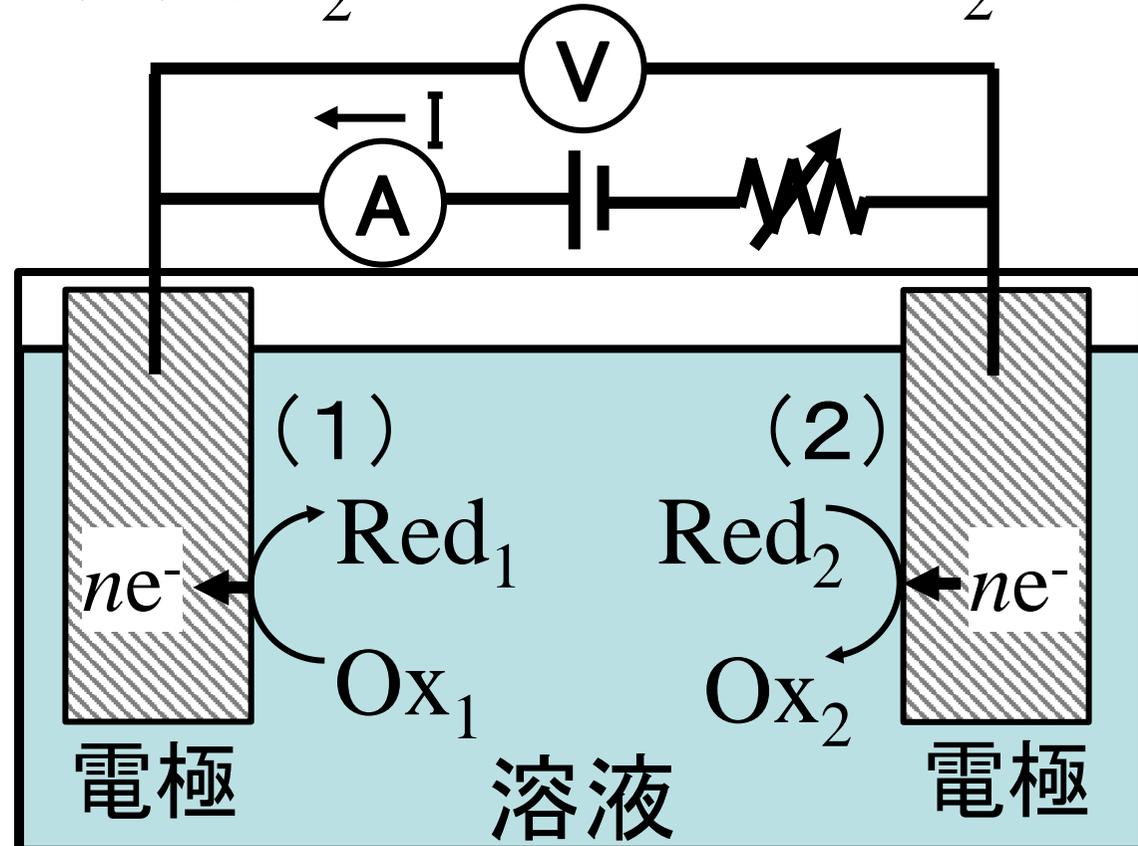
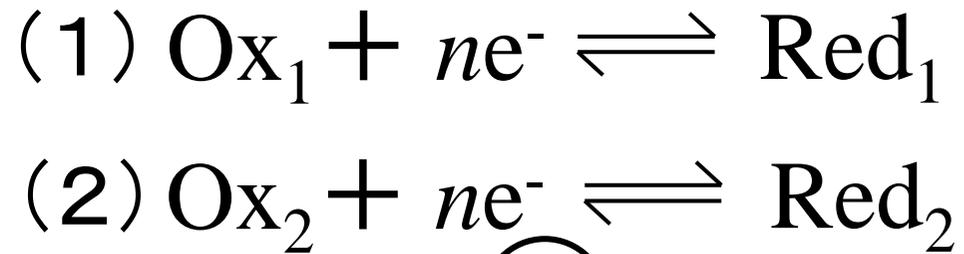
電気化学分野

電池, 腐食防食, 電気化学センサ, めっき, 電解合成など

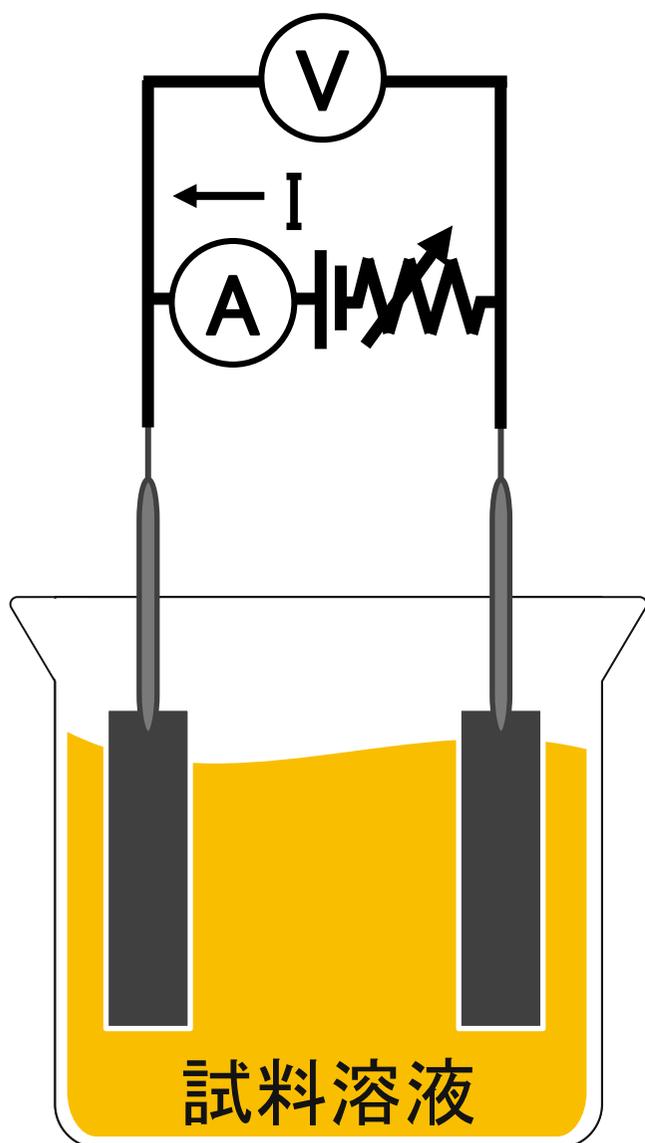
電気化学測定法

ある物質から他の物質に電子が移動する酸化還元反応(電子移動反応)を, 電極を用いて電流や電圧に変換し, 直接捉える方法

- 電位差を測定する方法
- 電流を測定する方法



2電極法



電圧を印加することにより，電流を流すことができ，また，両極間の電位差も測定できる。



印加した電圧が，それぞれの電極の電解液との界面の電位差（電極電位）が分からない。

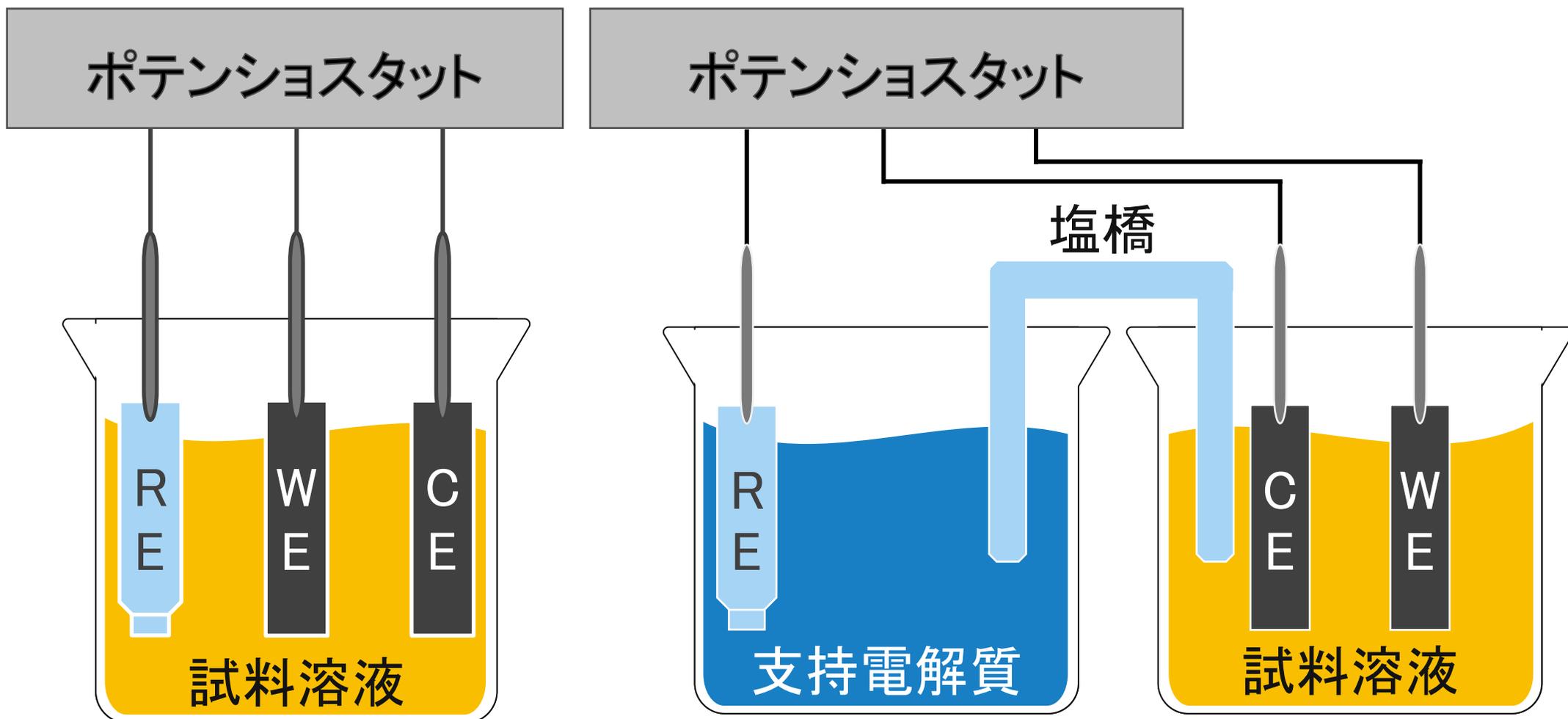


知りたい情報
反応が生じている電極の電位

電極の電位を制御する方法

三電極法

電気化学測定において**作用電極(WE)**, **対電極(CE)**, **参照電極(RE)**と呼ばれる3本の電極でWEの電位を制御する方法。



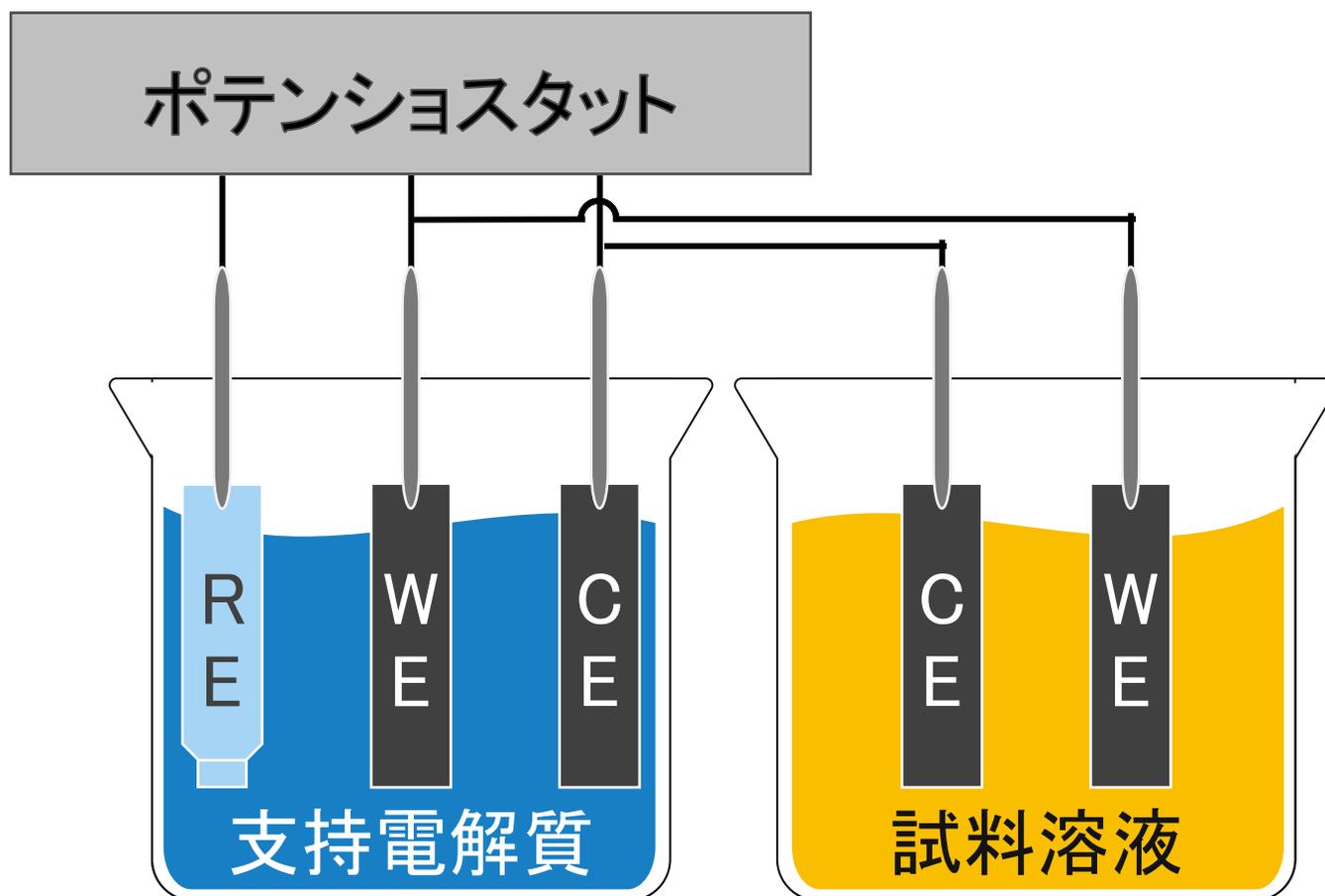
従来技術とその問題点

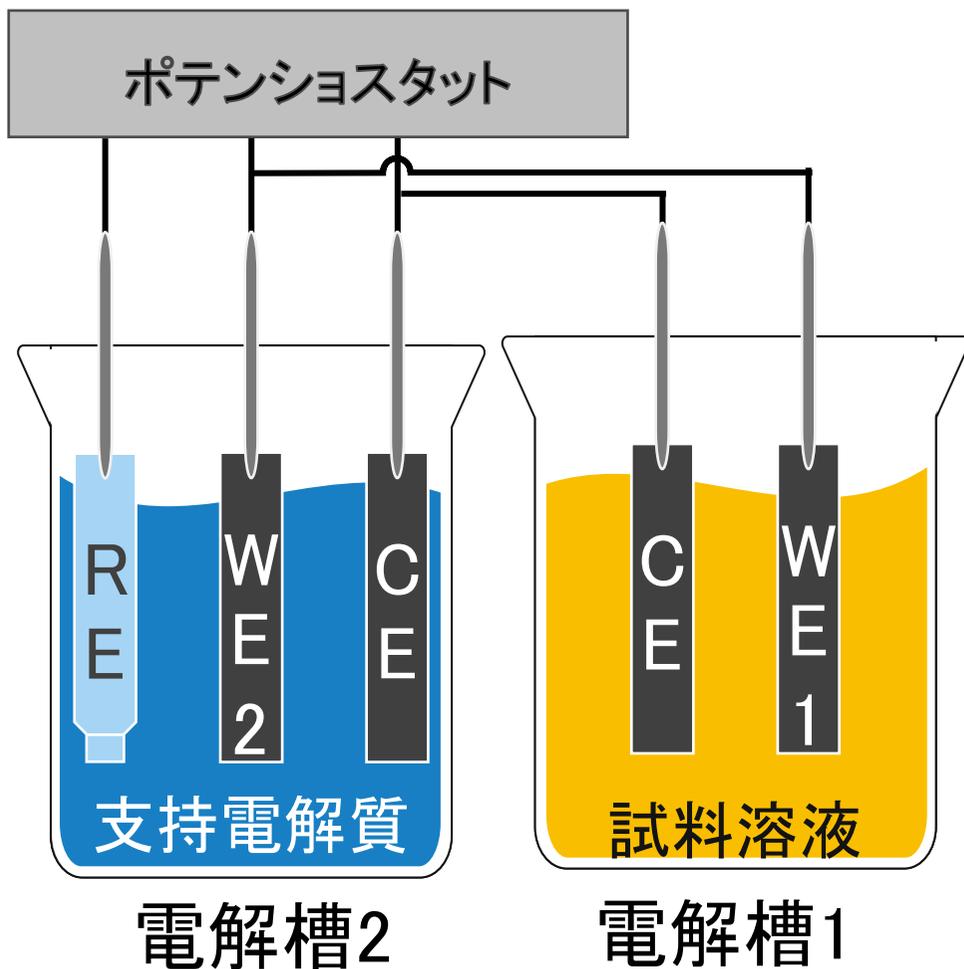
三電極法は、測定溶液にWEと共にCEとREを浸漬するか、または、REを別の溶液に浸漬して塩橋等の液絡で繋ぐ必要がある。そのため、REの内部液や液絡により試料が汚染される場合がある。また、市販品のREの多くが高温条件や高圧条件では使用できないこと、微小空間では使い捨ての電極チップを用いる必要があることなど、三電極法を行う際の制約は少なくない。

測定溶液に非接触の参照電極による 作用電極の電位制御

溶液内の作用電極の電位を、液絡を介していない別の電解槽の溶液に浸漬した参照電極により制御する方法。

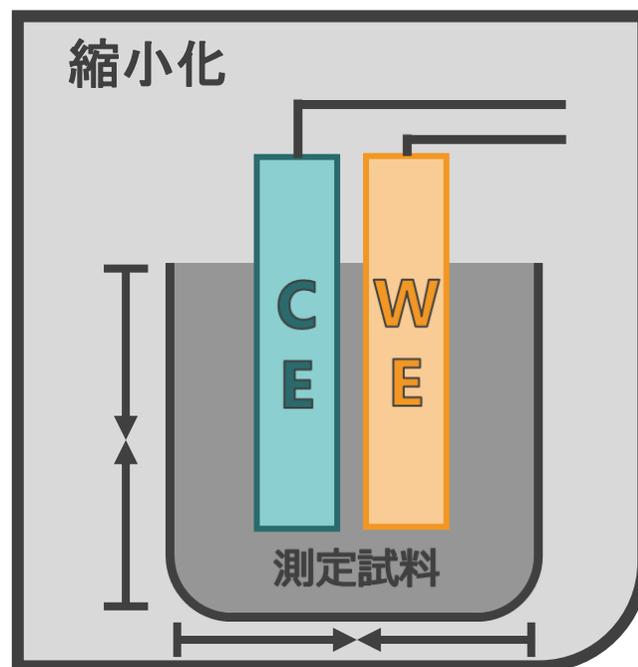
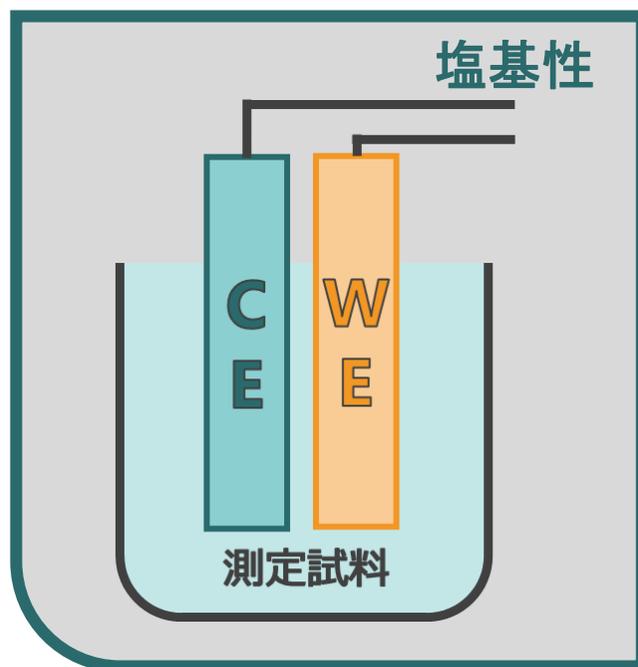
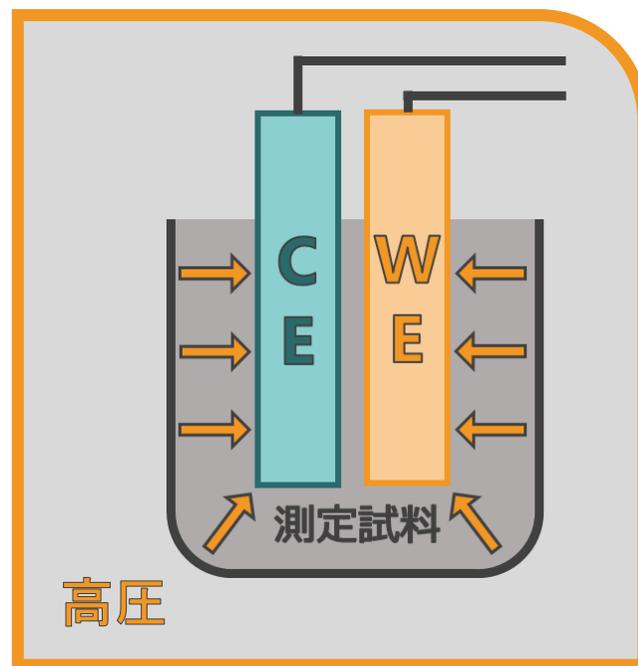
～参照電極が試料溶液に非接触～





- 電位を制御する作用電極と対極を浸漬した電解槽（電解槽1）と、それとは別に用意した電解槽（電解槽2）に作用電極，対極，参照電極を浸漬。
- 二つ電解槽に浸漬された二つの作用電極を配線でつなぎ，同じく対極どうしもつなぐ。

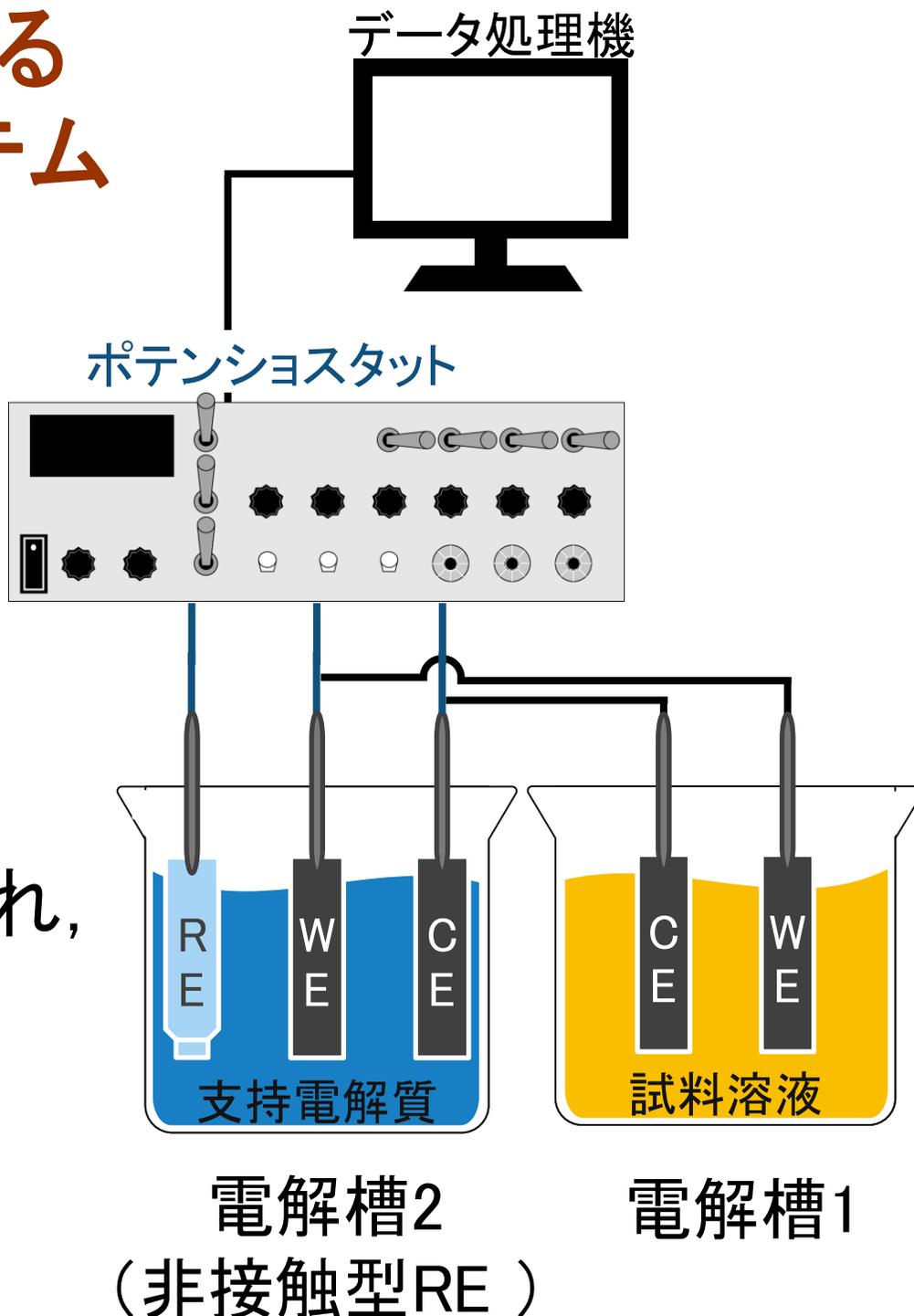
参照電極と同じ電解槽に浸漬されている作用電極（WE2）だけでなく，もう一方の電解槽に浸漬されている作用電極（WE1）の電位も制御。



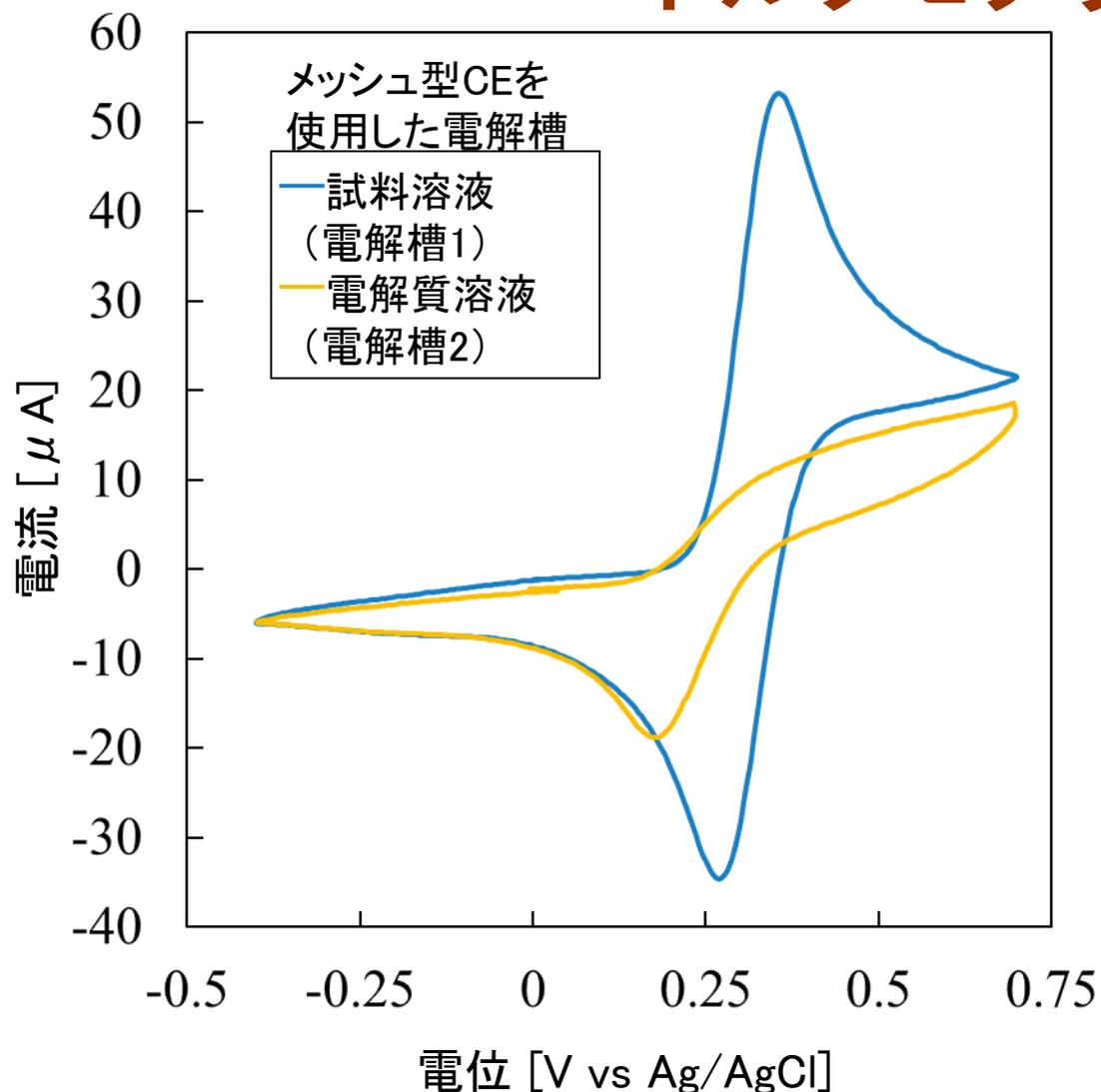
例) 高温・高压環境: 工業的な腐食電位測定 等
微小空間・微小量試料: マイクロ流路・生体物質 等

非接触型参照電極による 作用電極電位制御システム

- 電解槽は2つ用いる。
- 電解槽1：測定溶液を入れ、WEとCEを浸漬。
- 電解槽2：支持電解液を入れ、REと共にWEとCEを浸漬。



異なる表面積のCEを用いたときの ボルタモグラムの変化



試料溶液に異なる表面積のCEを浸漬したときの $Fe(CN)_6^{4-}$ のボルタモグラム

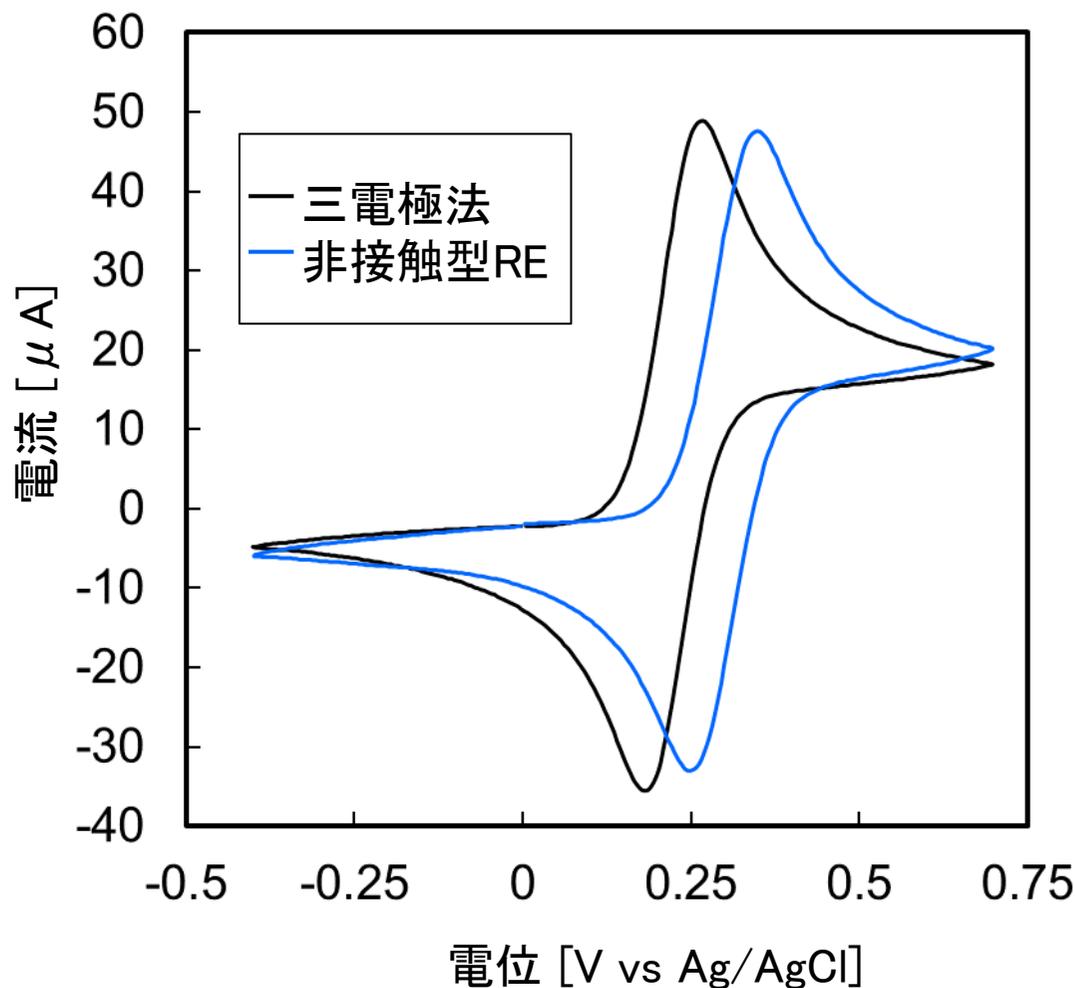
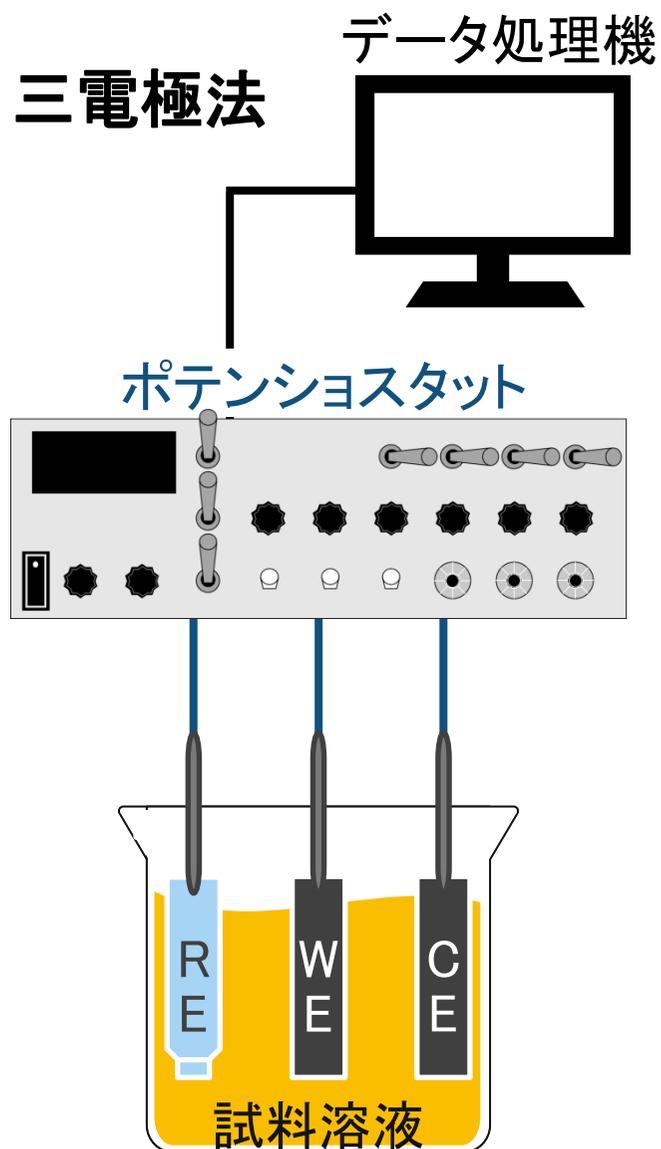
- 支持電解質溶液にメッシュ型CEを浸漬すると酸化ピーク電流, 還元ピーク電流がともに小さい.
- 試料溶液にメッシュ型CEを浸漬すると電流値は三電極法と同程度のピークを示す.

CE: 白金電極

形状: コイル型 (表面積: 1.1 cm^2),

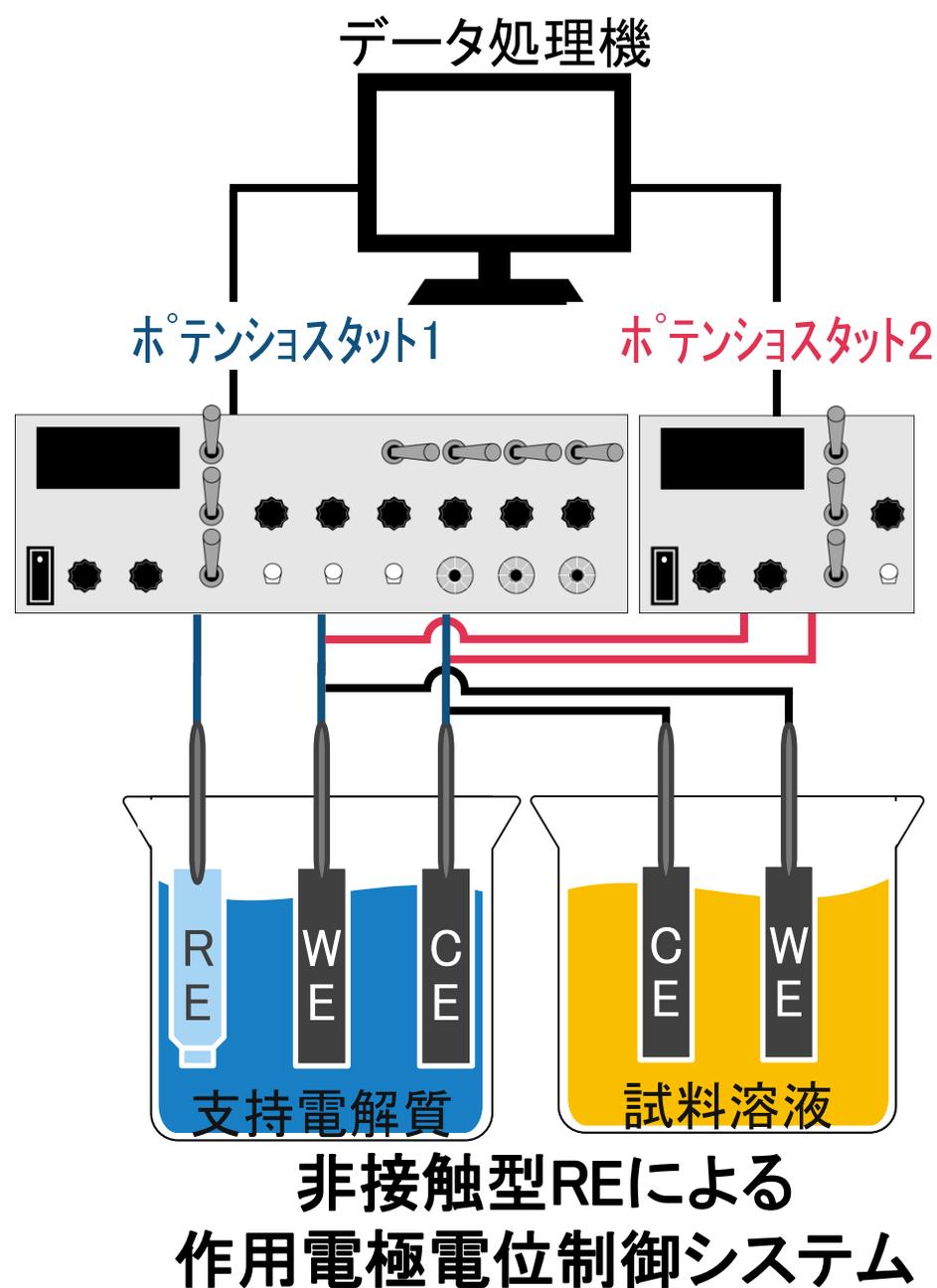
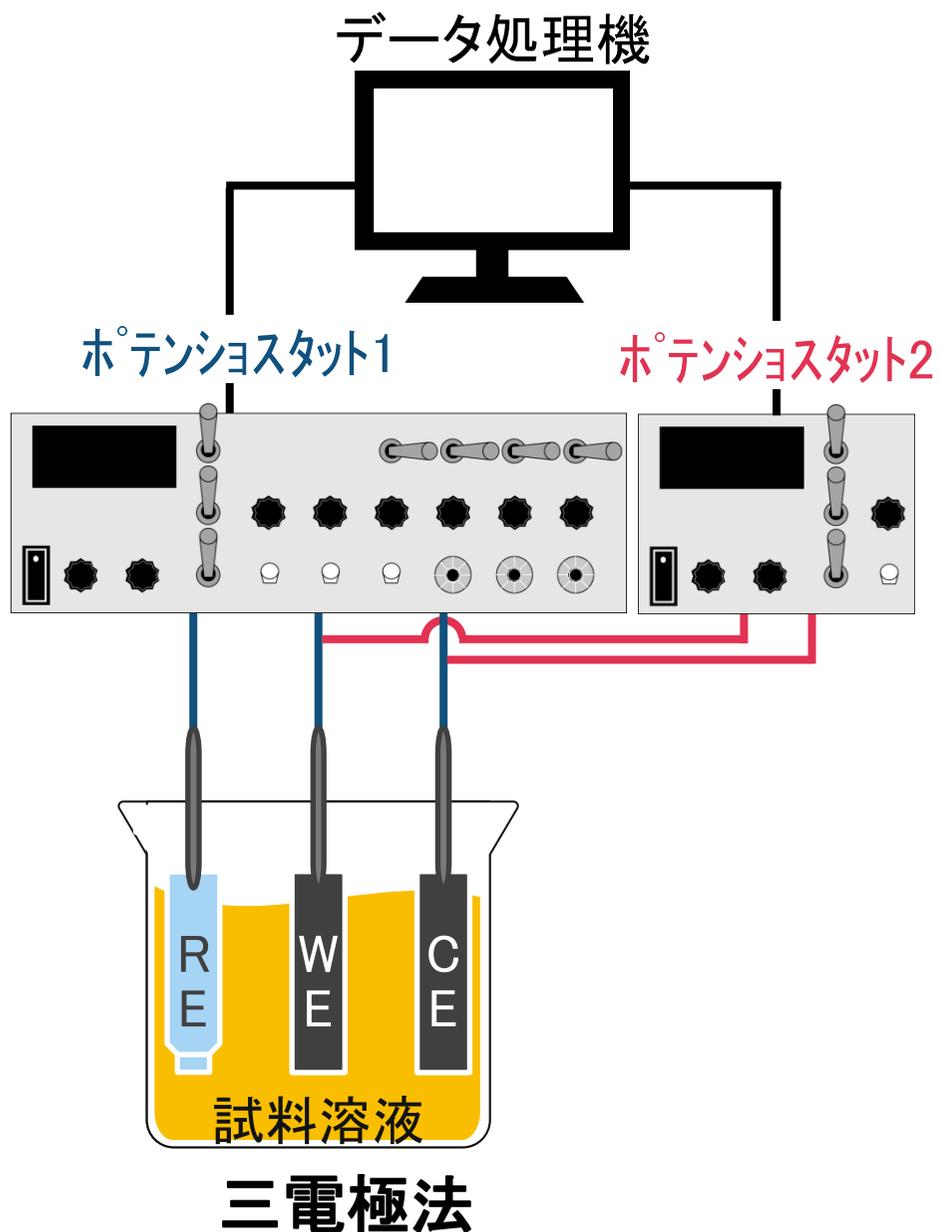
メッシュ型 (表面積: 20 cm^2)

三電極と非接触型REによる ボルタモグラムの変化

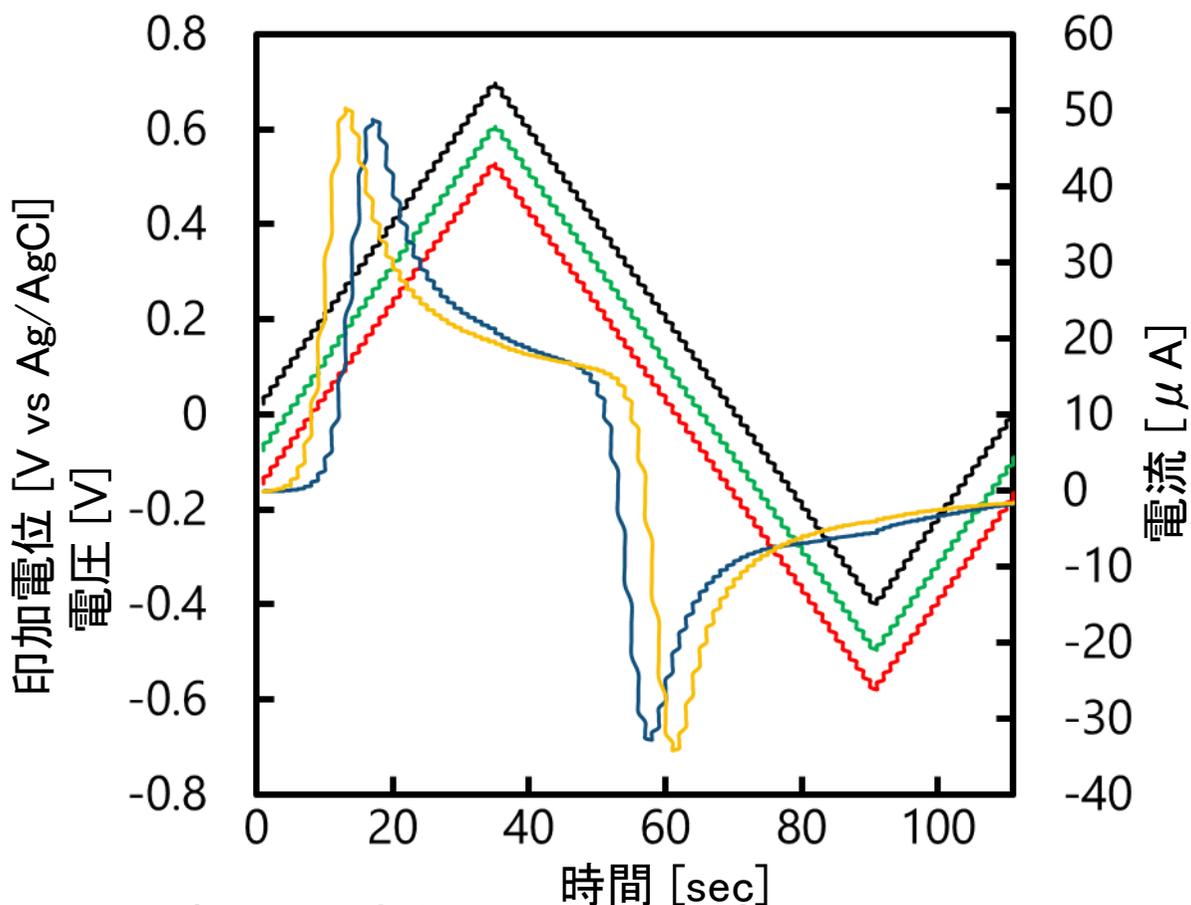


三電極と非接触型REによる
ボルタモグラムの変化

WE-CE間の電圧測定



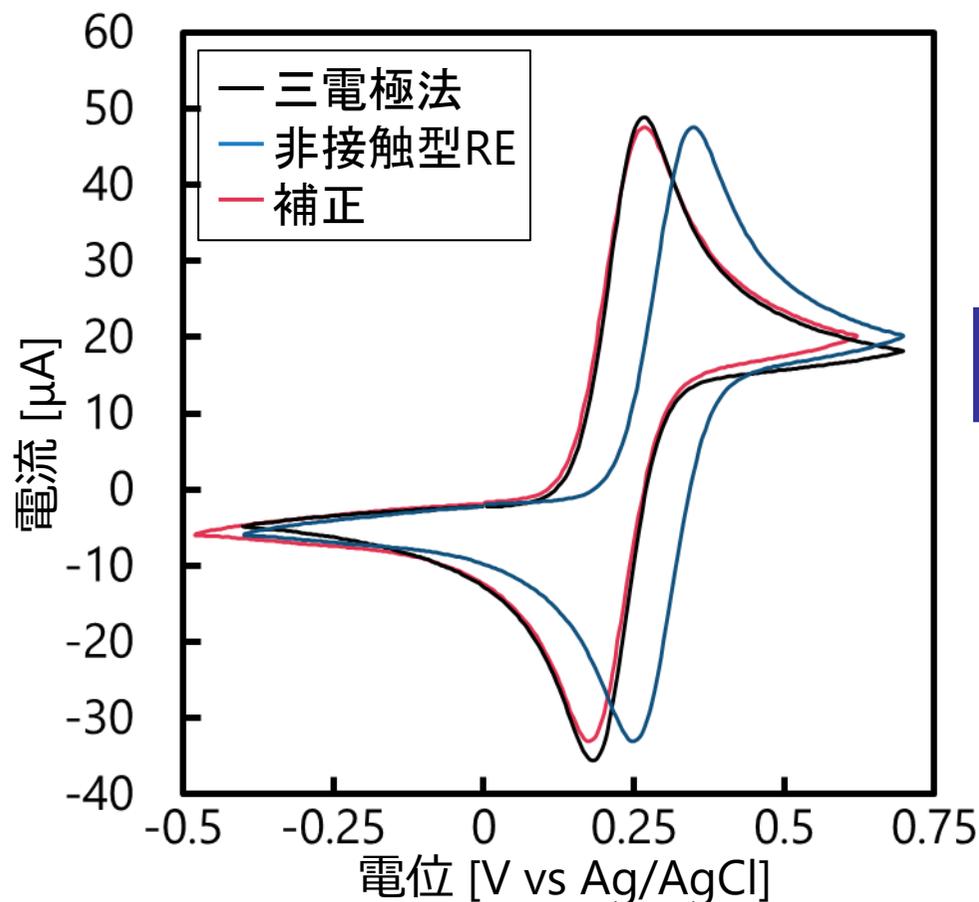
三電極法と非接触型REによるWEとCE間の電圧



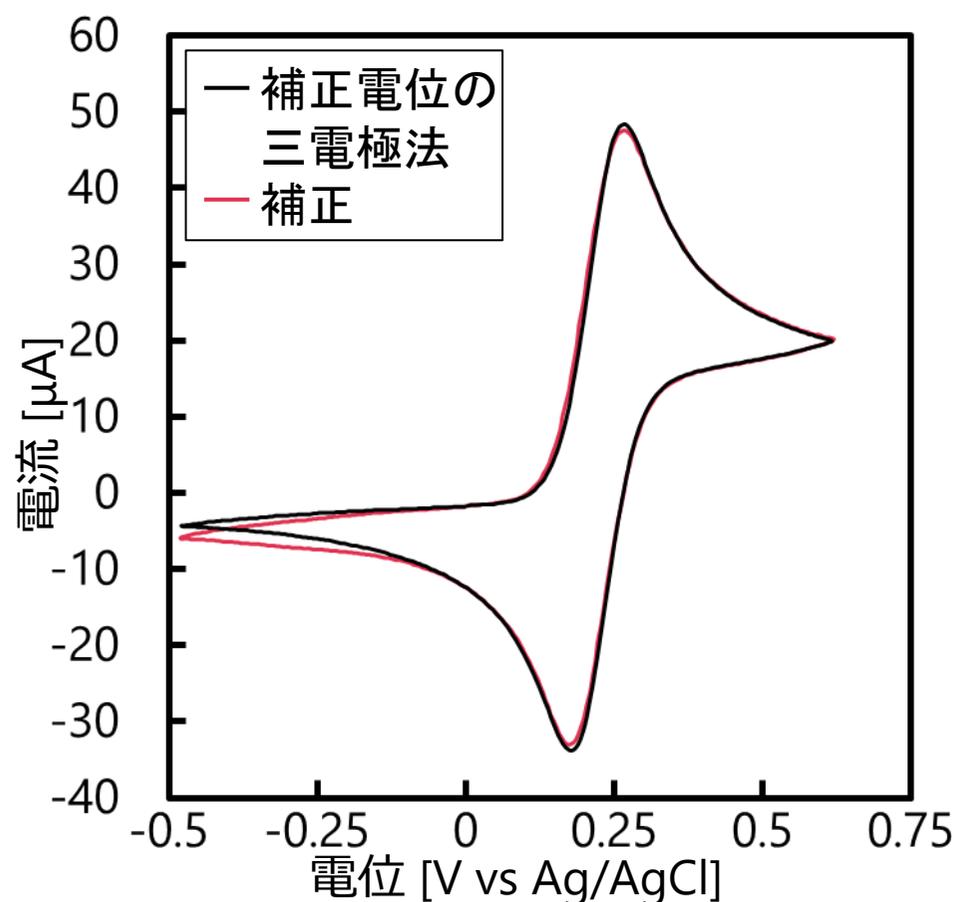
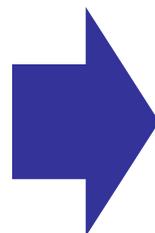
時間に対する印加電位, 電流, WEとCE間の電圧
 — 印加電位 — 三電極法 電流 — 三電極法 電圧 E_a
 — 非接触型RE 電流 — 非接触型RE 電圧 E_b

三電極法の際の電圧 E_a と非接触型REの際の電圧 E_b が異なることを利用して電位のズレを補正

非接触型REにおける印加電位の補正



非接触型REの電位補正による
ボルタモグラムの変化



補正印加電位の電位範囲における
三電極法のボルタモグラム

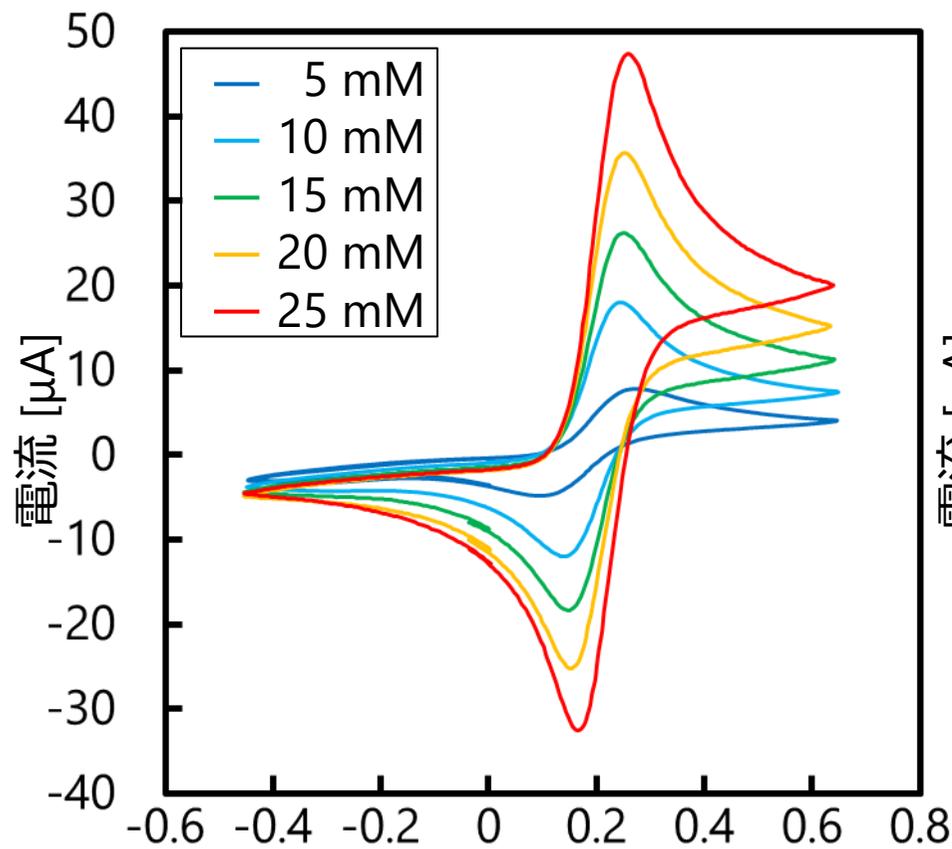
補正式

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

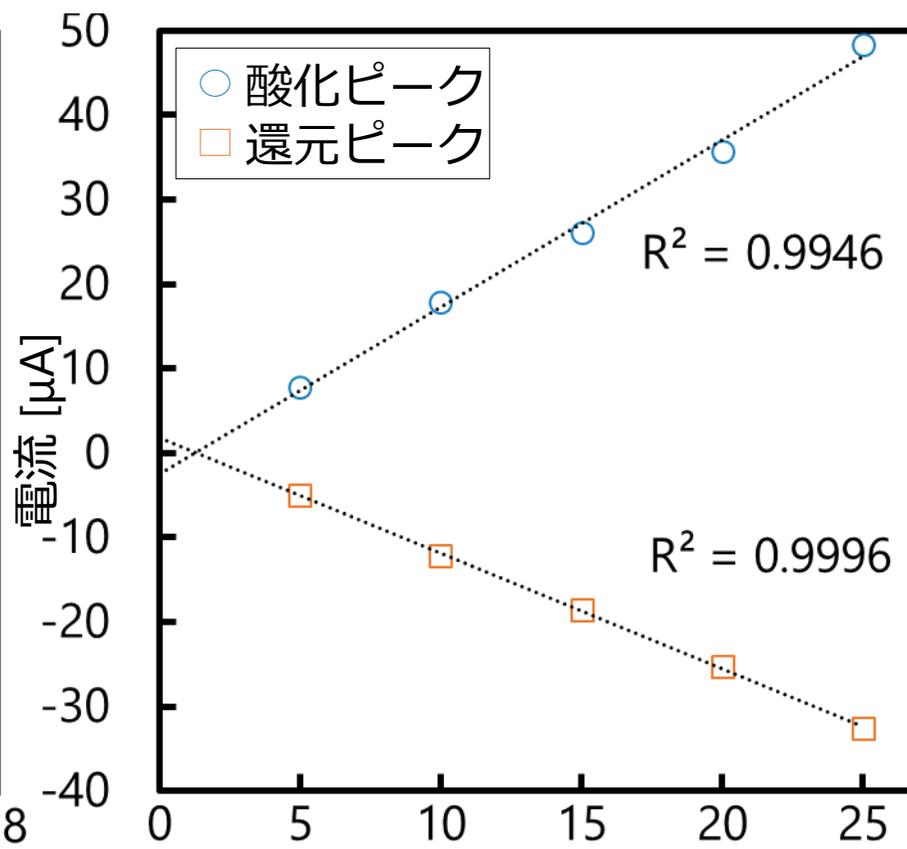
E_{correct} : 補正電位, E_{app} : 印加電位,

E_a : 三電極法のWEとCE間電圧, E_b : 非接触型REのWEとCE間電圧

試料濃度の変化



電位 [V vs Ag/AgCl]
試料溶液濃度5~25 mMにおける
非接触型REの補正後のボルタモグラム

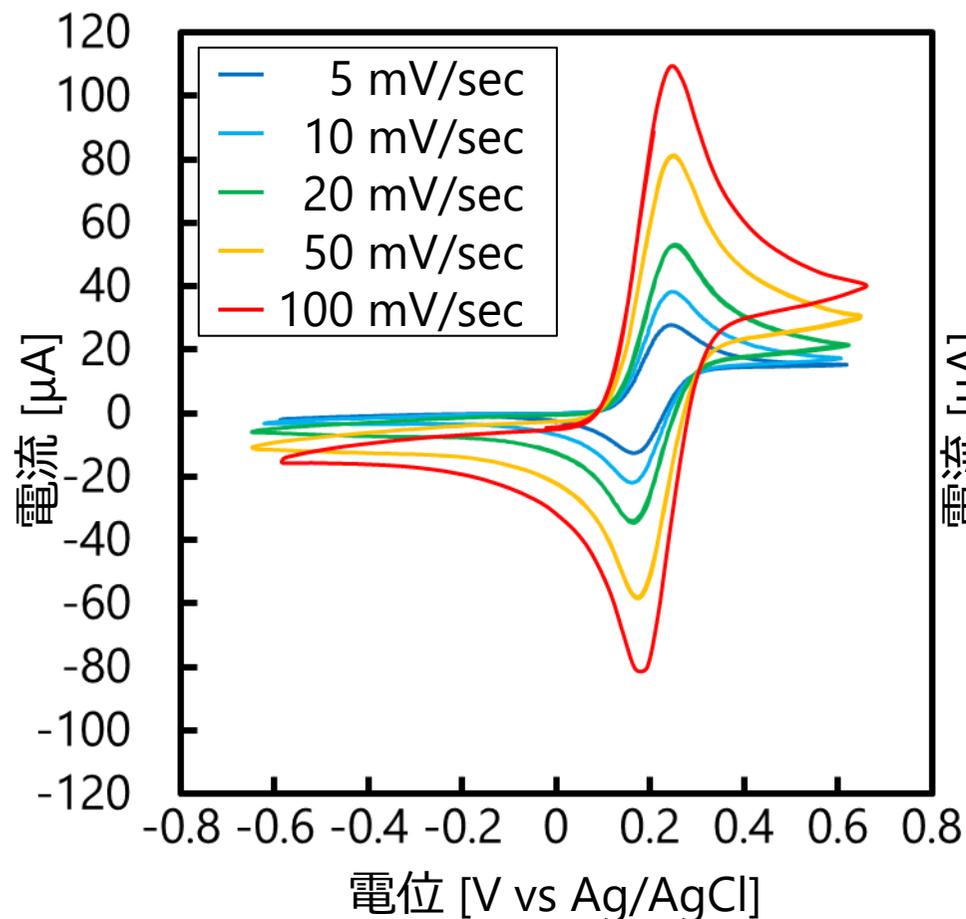


濃度 [mM $K_4[Fe(CN)_6]$ /0.1 M Na_2SO_4 aq]
試料溶液濃度5~25 mMに対する
非接触型REの補正後の電流値

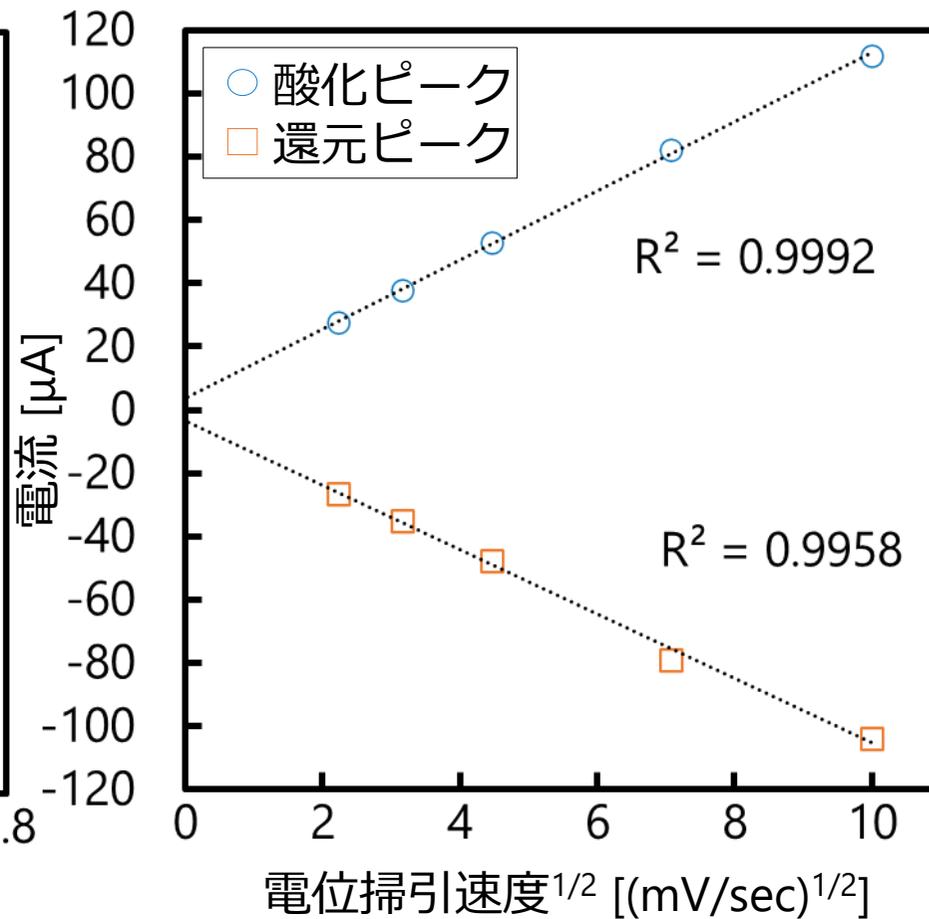
$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} c$$

I_p : ピーク電流値, n : 移動電子数, A : 電極面積,
 D : 拡散係数, ν : 電位掃引速度, c : 濃度

電位掃引速度の変化



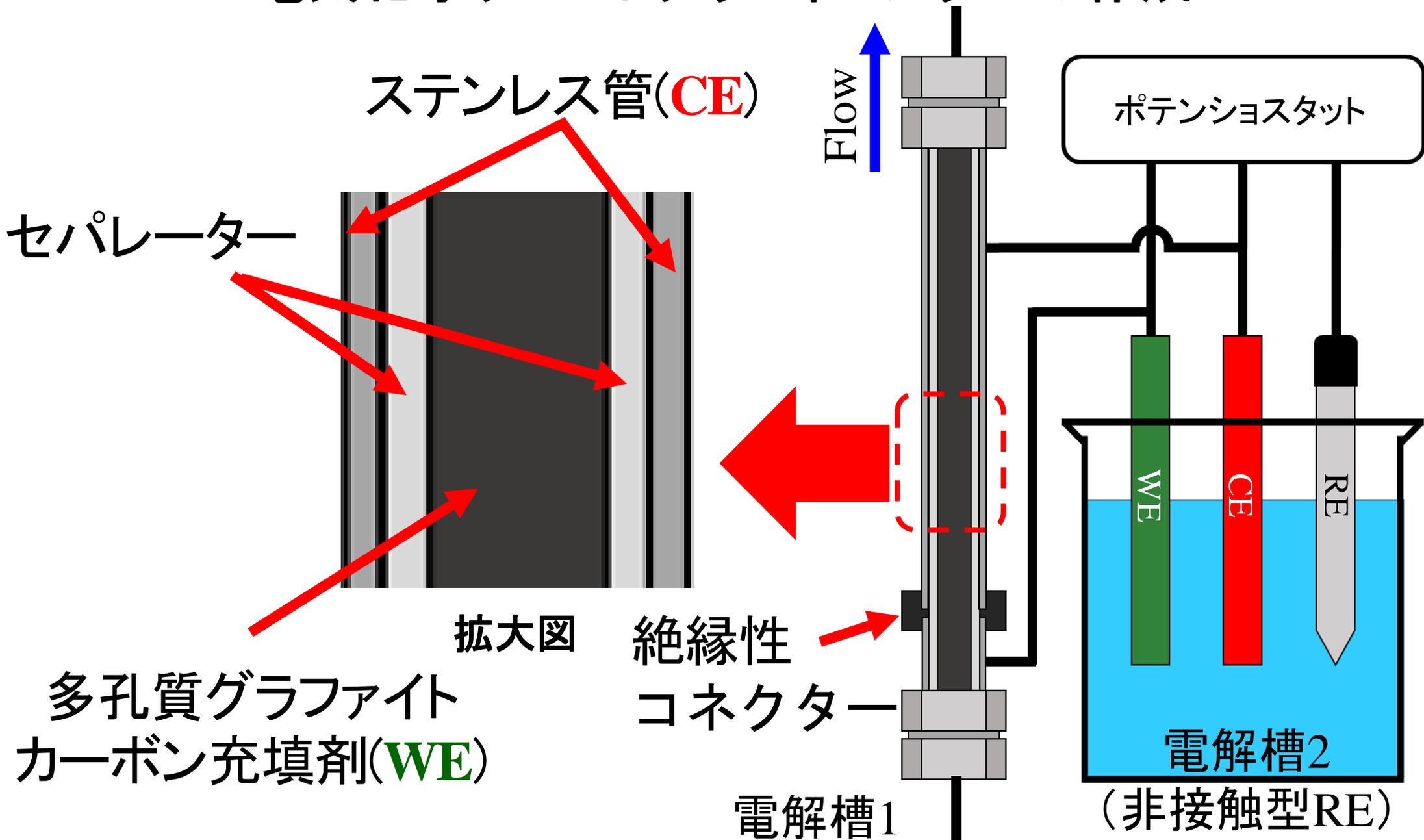
電位掃引速度5~100 mV/secにおける
非接触型REの補正後のボルタモグラム



電位掃引速度5~100 mV/secに対する
非接触型REの補正後の電流値

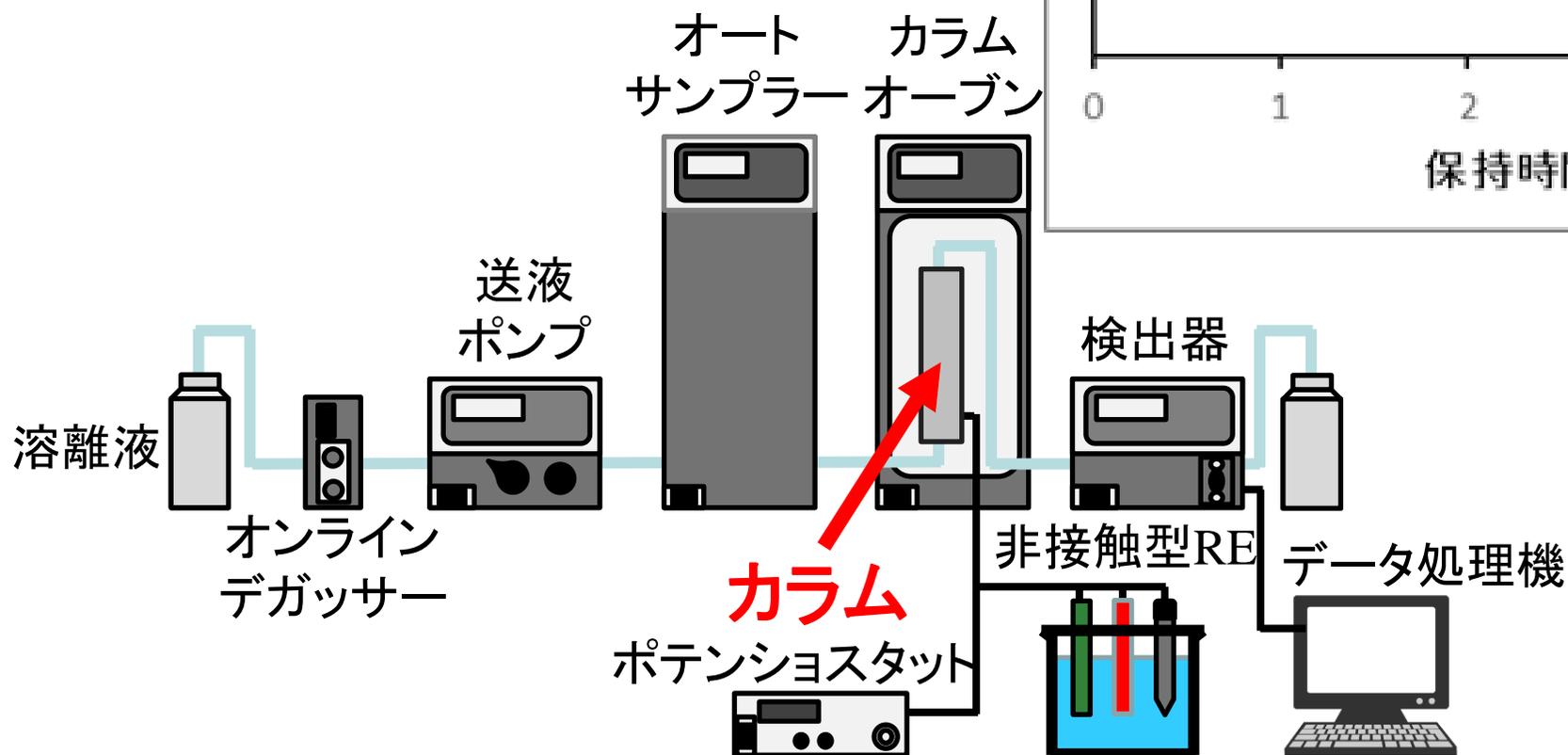
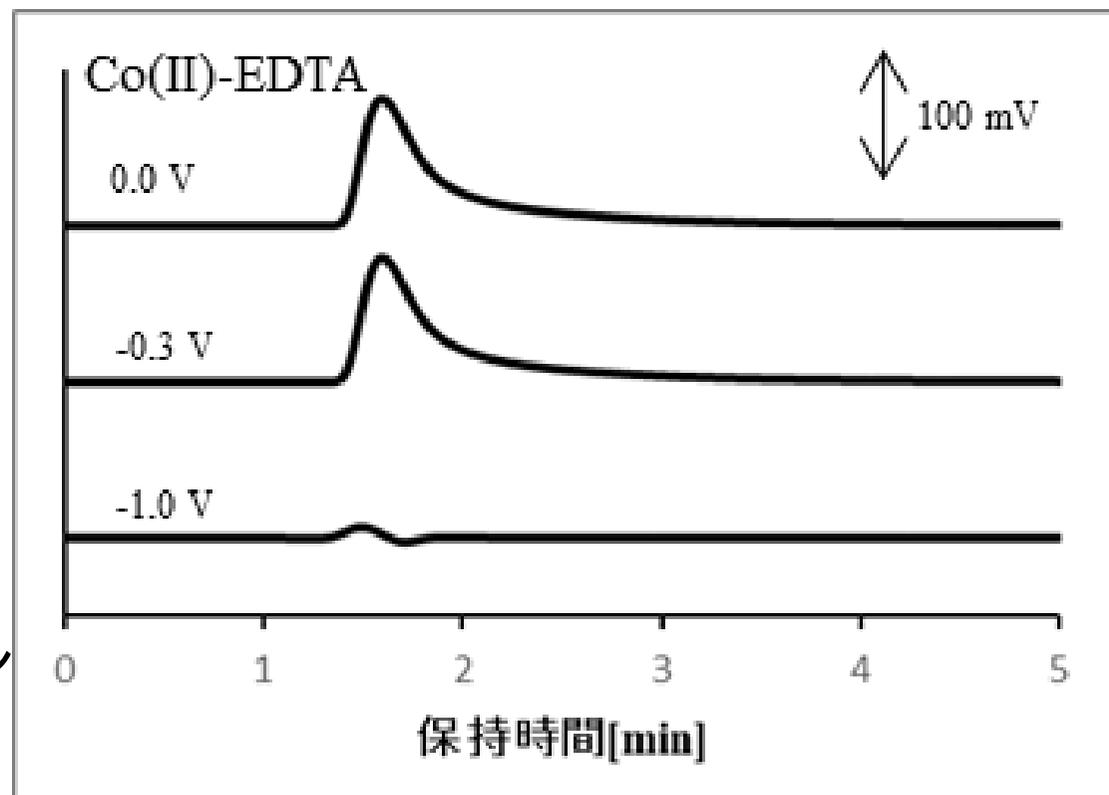
$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} \nu^{1/2} c$$

電気化学フローセルへの応用 ～電気化学クロマトグラフィーカラムの作成～



電気化学クロマトグラフィー測定

Co(II)-EDTAを試料として
注入し、カラム内での電位
の印加状態を調査。



新技術の特徴・従来技術との比較

従来の電気化学測定における作用電極の電位制御では、参照電極や、塩橋、隔膜などの液絡が正常に機能する条件下という制限があった。

本技術はこれらの制限を超えた測定を可能にし、高温・高圧下や微小空間などの特殊な環境での電気化学測定への応用が期待される。

想定される用途

- 塩橋, 隔膜などによる汚染を避ける必要がある電気化学測定
- 高温・高圧下または微小空間における電気化学測定
- センサーとして電気化学測定装置への組み込みが容易

実用化に向けた課題

- 現在、三電極法と非接触型REを用いた印加電位について補正が可能なところまで開発済み。しかし、補正を行う際に三電極法の測定データが必要な点が未解決である。
- 今後、三電極法と非接触型REにおける印加電位のズレの原因の解明のために実験データを取得し、三電極法の測定データが不要な方法に向けて検討を行っていく。

企業への期待

- 未解決の三電極法と非接触型REにおける印加電位のズレについては、補正方法の改良により克服できると考えている。
- 電気化学分野における技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 電気化学センサーを開発中の企業、高温・高圧下または試料溶液汚染が懸念される系での測定を検討されている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気化学測定装置
- 出願番号 : 特願2019-158477
- 出願人 : 日本大学
- 発明者 : 齊藤 和憲、中釜 達朗

お問い合わせ先

日本大学産官学連携知財センター

TEL 03-5275-8139

FAX 03-5275-8328

e-mail nubic@nihon-u.ac.jp