

三電極法と同等な電位制御が可能な測定溶液非接触型参照電極

日本大学 生産工学部 応用分子化学科
准教授 齊藤 和憲

2023年12月19日

電気化学エネルギー

二酸化炭素や窒素酸化物など、大気汚染・地球温暖化の原因となる物質を排出しない、あるいは排出が少ないクリーンエネルギー

二次電池

電気貯蔵技術の一つ。自動車用だけでなく、家庭で使う電力の供給源、災害時における非常用電源としても期待。

→製造コスト削減

水素・燃料電池

水素と空気中の酸素の化学反応によって電気を発電するものであり、化石燃料を代替することによる低炭素化や、エネルギー源の多様化の向上に期待。

→白金に代わる安価な新触媒

有機電解合成

有機電解合成はクリーンな電気エネルギーを反応の駆動力として利用するものであり、環境調和型プロセスとして期待。

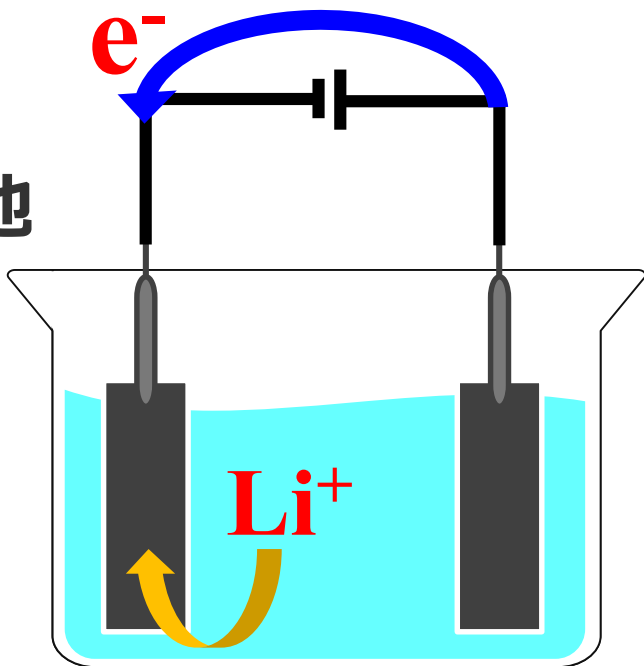
→有機合成の電化

水の電気分解による水素製造

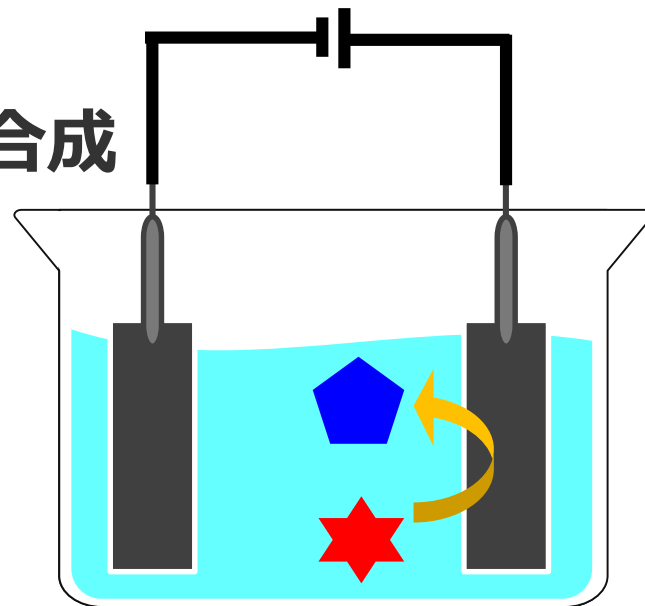
グリーン水素は再生可能エネルギーを使い、水を電気分解して製造する水素であり、製造時も使用時も二酸化炭素を排出しないため、次世代エネルギーとして期待。

→発電コスト削減

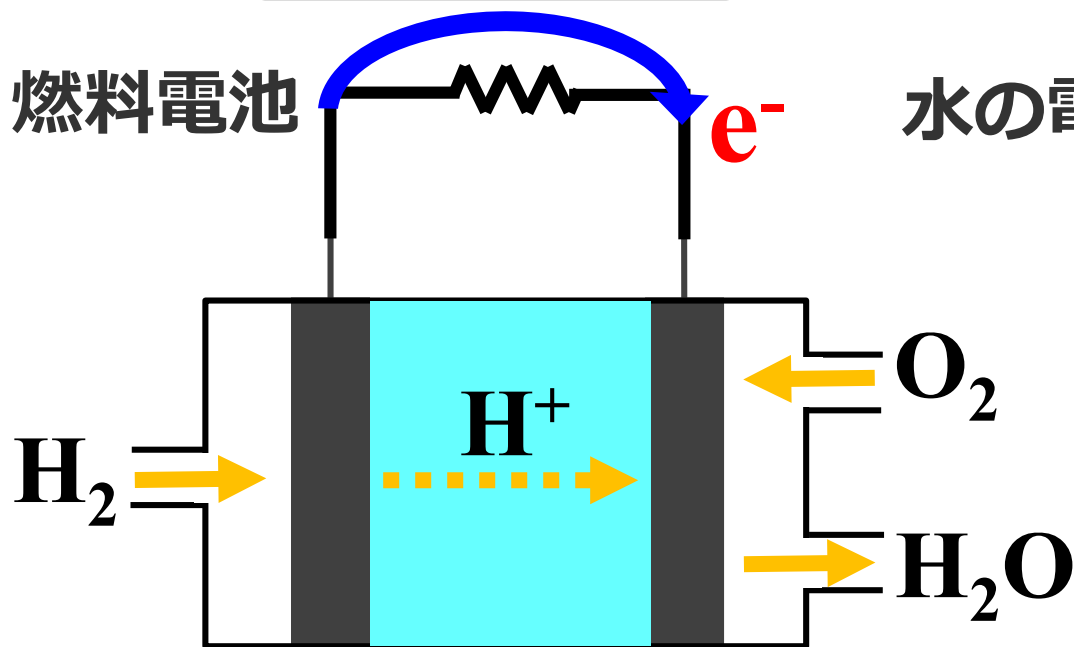
二次電池



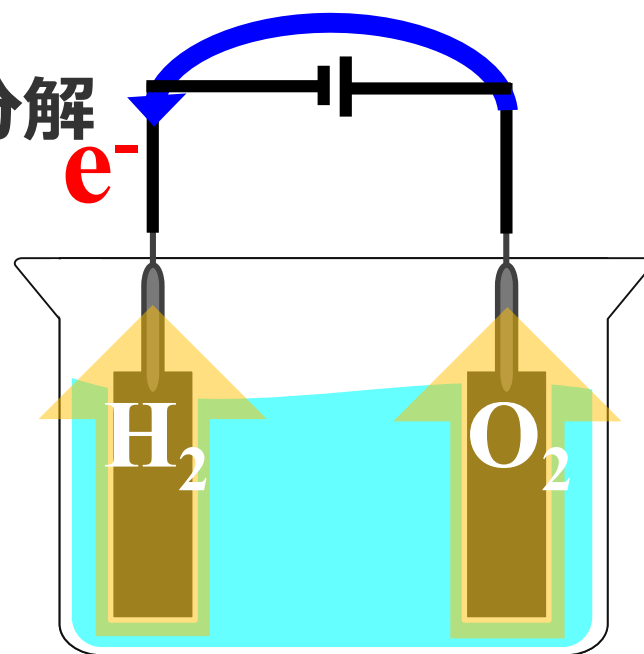
有機電解合成



水素・燃料電池



水の電気分解

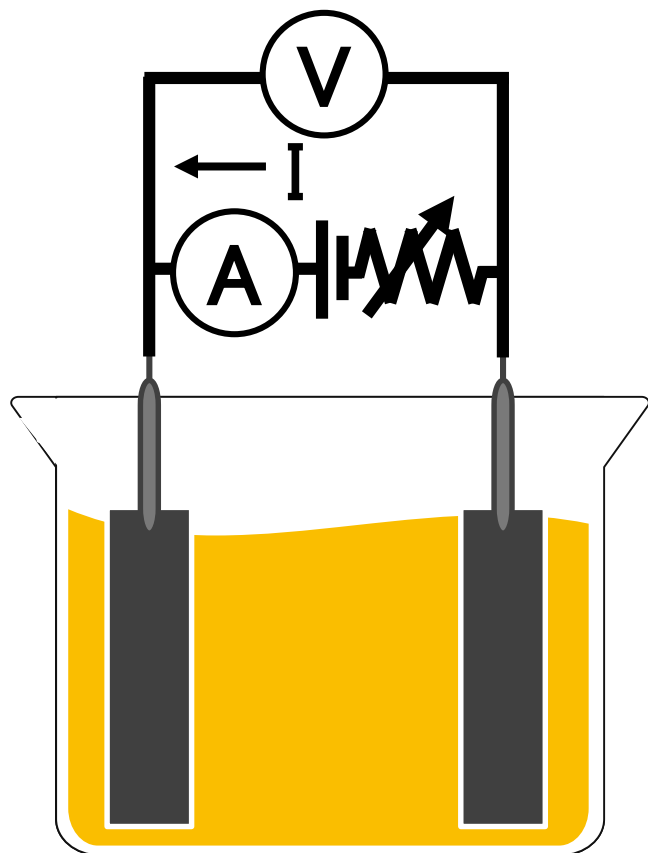


技術開発において電極の評価や電極反応機構の解析は重要

➡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

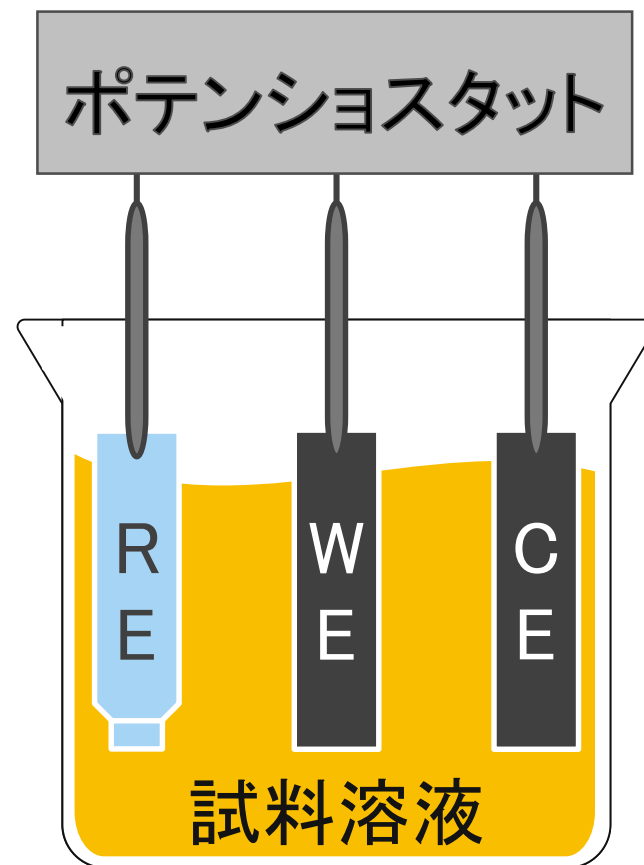
電気化学測定と三電極法

2電極法



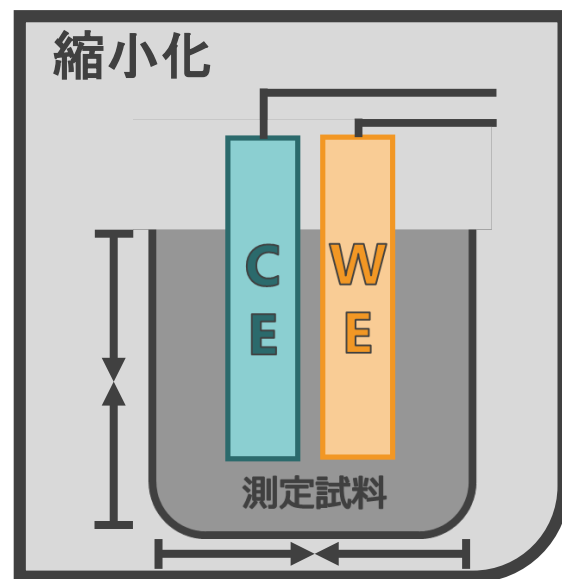
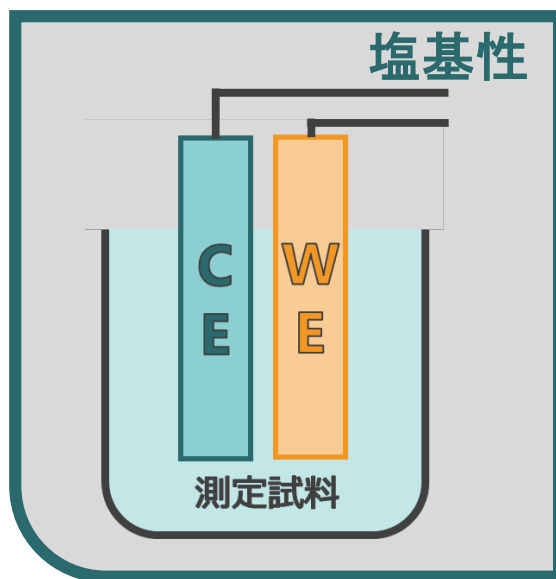
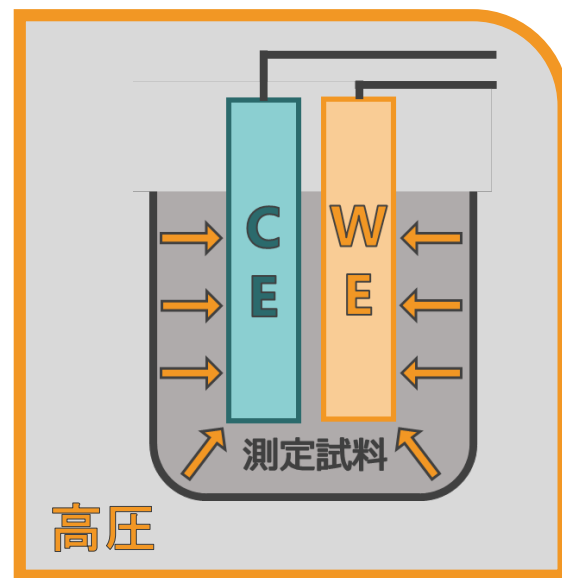
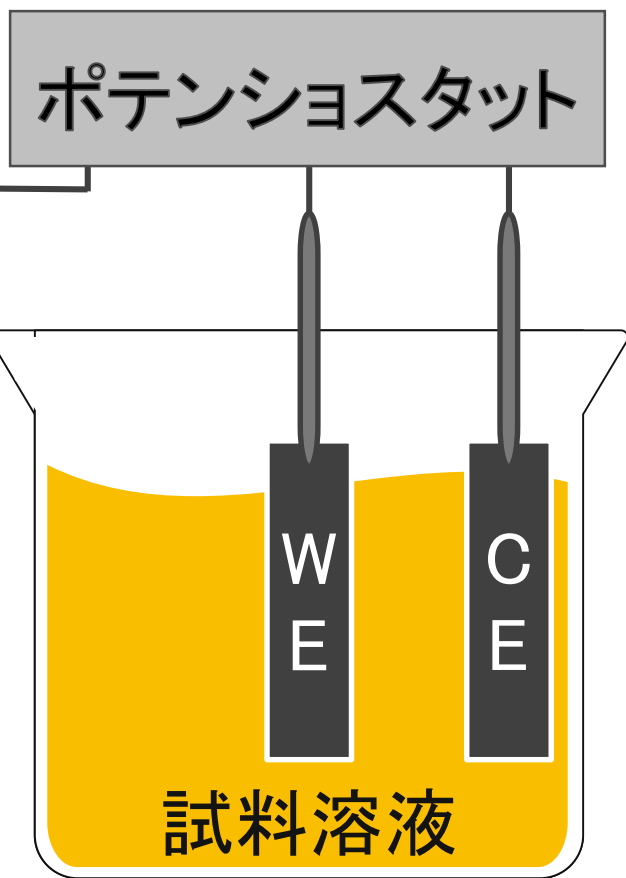
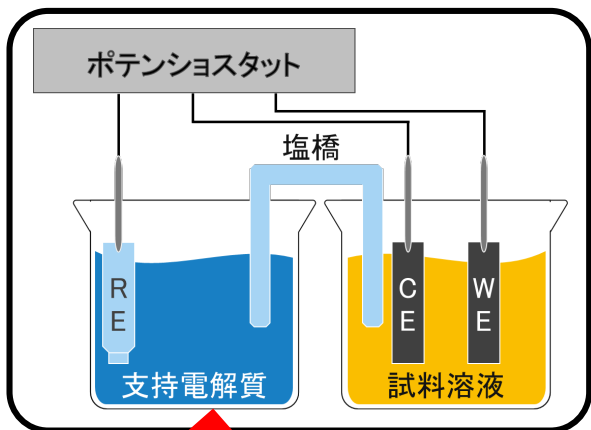
両極間の電位差も測定できるが、それぞれの電極の電解液との界面の電位差(電極電位)が分からない。

三電極法



作用電極(WE), 対極(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。→**反応が生じている電極の電位が分かる。**

液絡を使用せずREを系外に



従来技術とその問題点①

三電極法は、電極の電位を制御するために不可欠な方法であるが、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懸念がある。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など、三電極法を行う際の制約は少なくない。

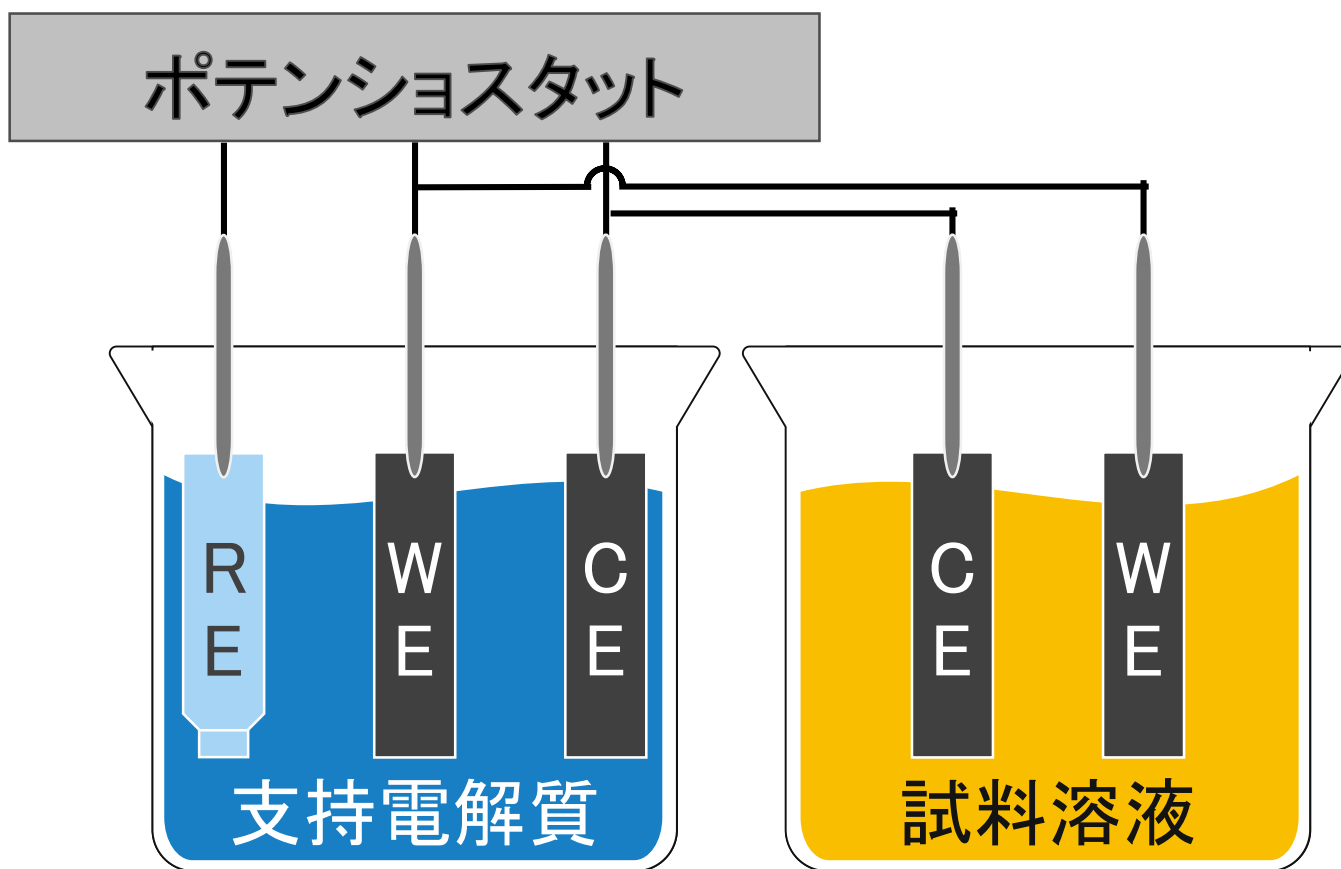
【既往の技術】

測定溶液に非接触の参照電極による

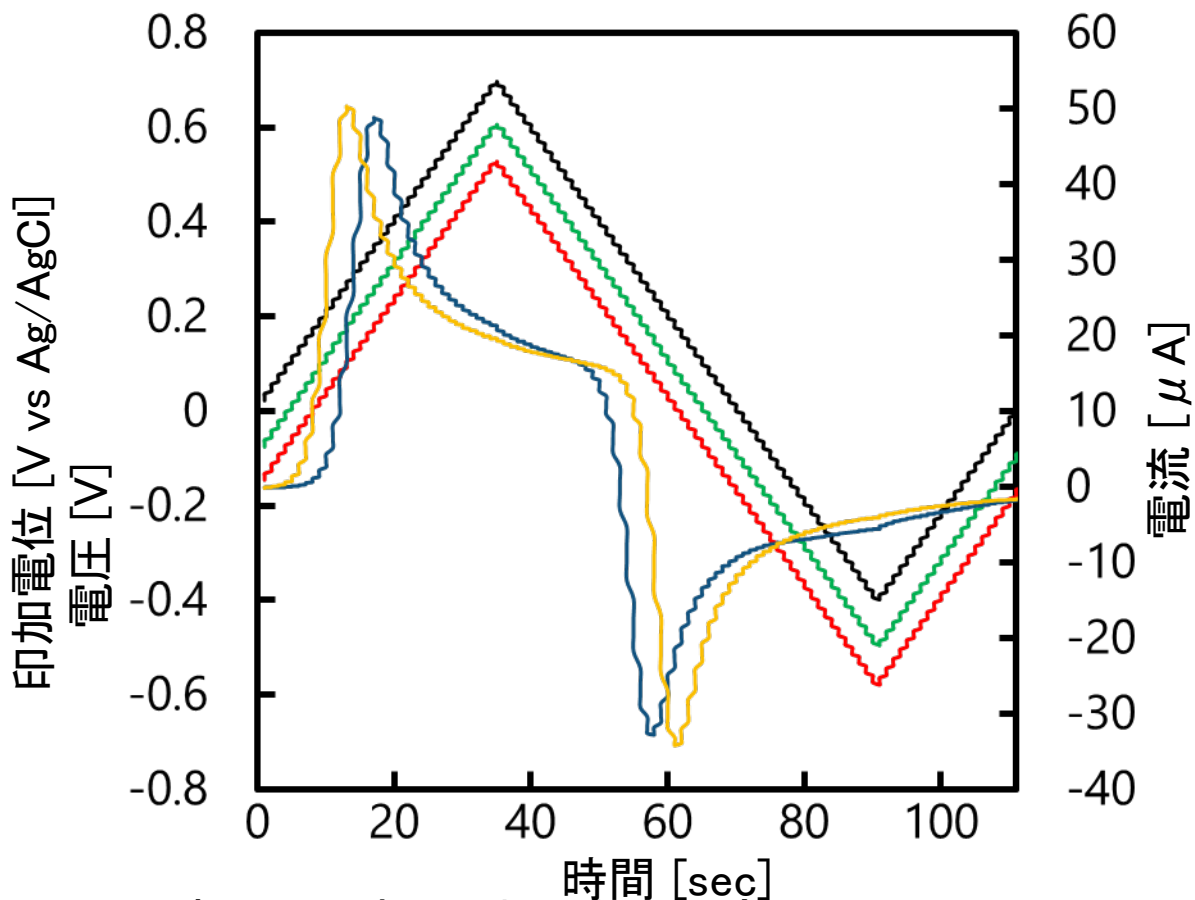
作用電極の電位制御

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～



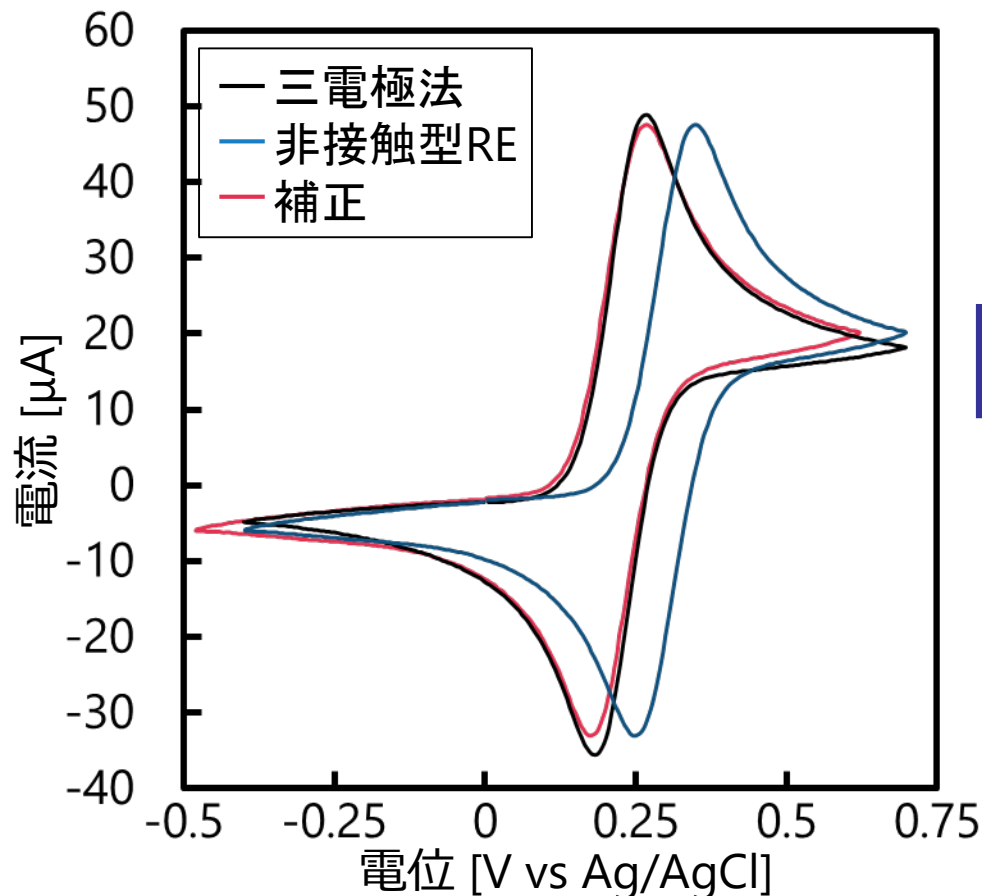
三電極法と非接触型REによるWEとCE間の電圧



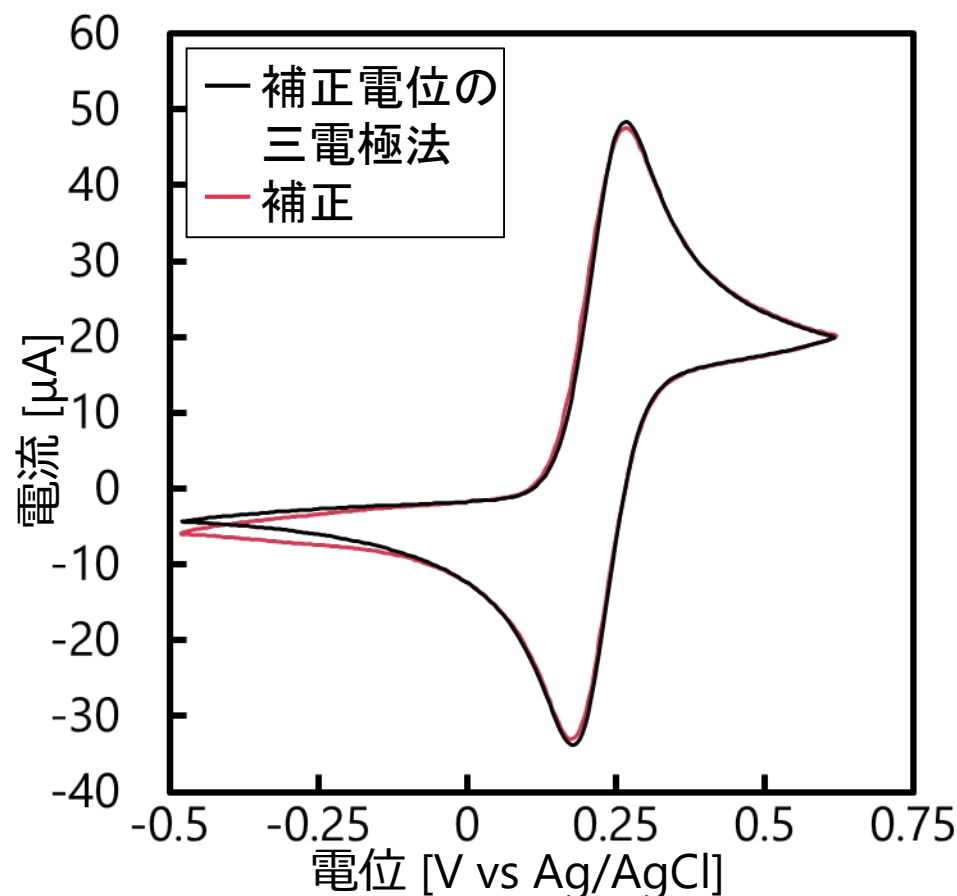
時間に対する印加電位, 電流, WEとCE間の電圧
— 印加電位 — 三電極法 電流 — 三電極法 電圧 E_a
— 非接触型RE 電流 — 非接触型RE 電圧 E_b

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,

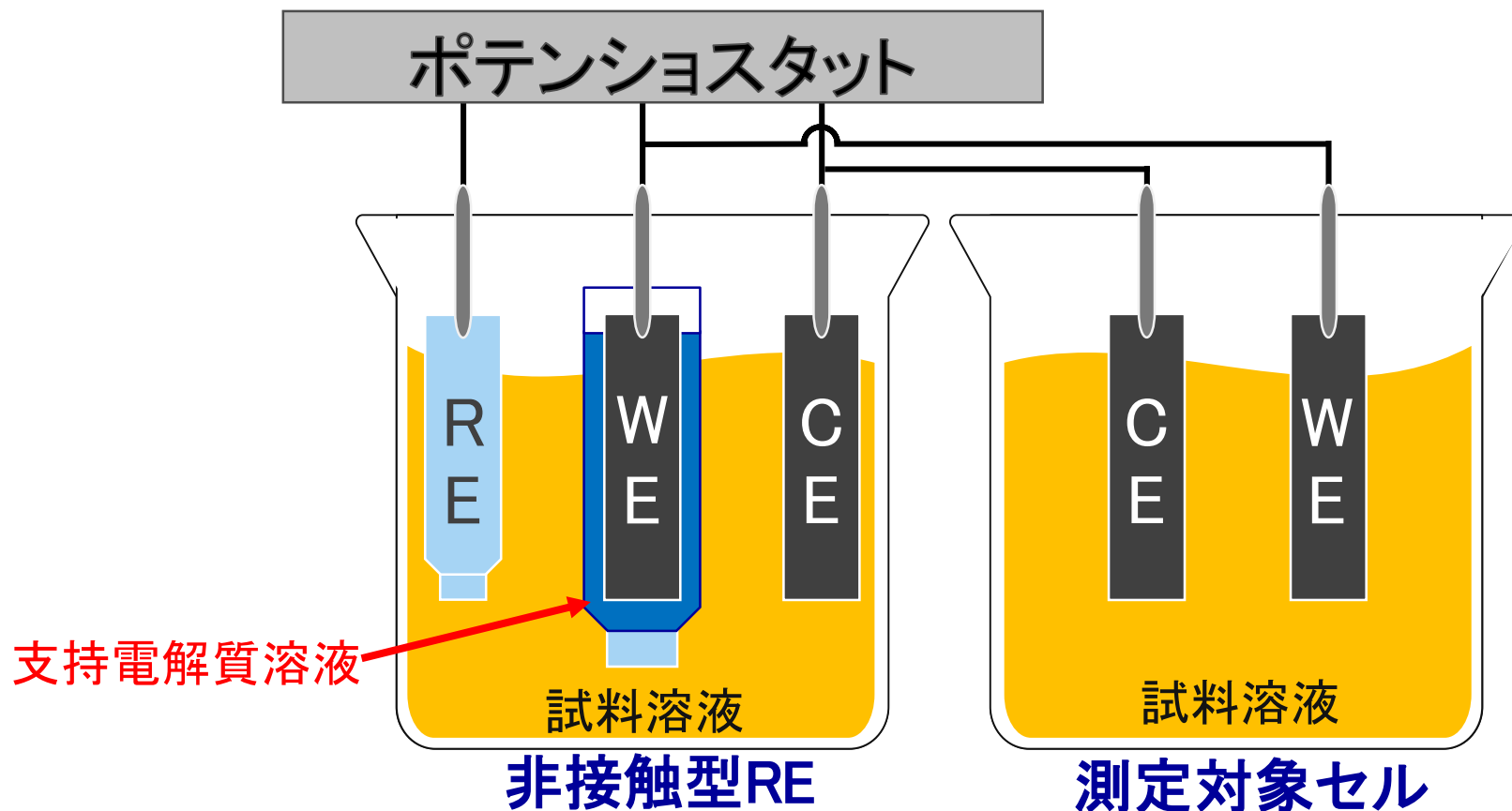
E_a : 三電極法のWEとCE間電圧, E_b : 非接触型REのWEとCE間電圧

従来技術とその問題点②

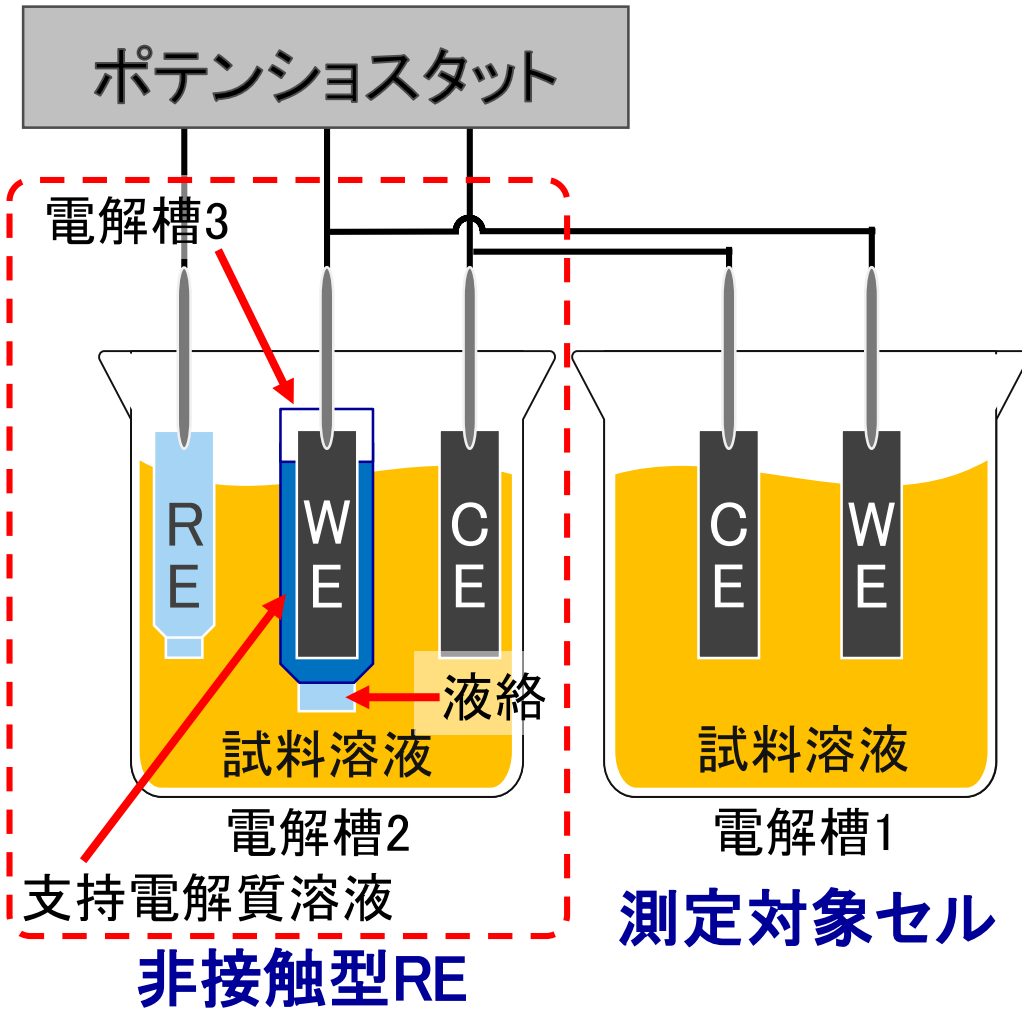
測定溶液に非接触の参照電極による作用電極の電位制御法は、三電極法と同様に電位を制御可能である。しかし、設定電位と作用電極に印加されている電位に差が生じている場合、これを一致させるためには、三電極法の測定データを用いた補正が必要となる。

【本技術】

三電極法と同等な電位制御が可能な 測定溶液非接触型参照電極



非接触型REを用いて作用電極の電位を制御する際に、設定電位と実際に作用電極に印加される電位に差があり、この差は2つの電解槽に浸漬されたCEの電位の差と一致した。これを踏まえ、三電極法と同等の電位制御が可能となる技術を開発した。



- 電解槽を二つ用意し(電解槽1と2), 一方の電解槽(電解槽2)にはさらに液絡が付いた電解槽(電解槽3)を設置する。
- 電解槽1と2には試料溶液, 電解槽3には支持電解質溶液を入れる。
- 電解槽1には対極と電位を制御する作用電極を, 電解槽2には対極と参照電極を浸漬, 電解槽3には作用電極をそれぞれ浸漬する。
- 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。

本システムは, 電解槽1と電解槽2内の溶液を同組成にし, 浸漬されている2つのCEの電位も同じにしたものである。また, 電解槽3の液絡により, 電解槽2と3の液間電位差を解消し, 電解槽2内の参照電極(RE)を基準とした電位を, 電解槽3内の作用電極(WE)だけでなく, 電解槽1の作用電極(WE)にも印加するシステムである。

測定例の紹介

【試料溶液】

所定の濃度に調整した $K_4[Fe(CN)_6]$
または $K_3[Fe(CN)_6]$ を含む0.1 M
 Na_2SO_4 水溶液

【支持電解質溶液】

0.1 M Na_2SO_4 水溶液

【WE】

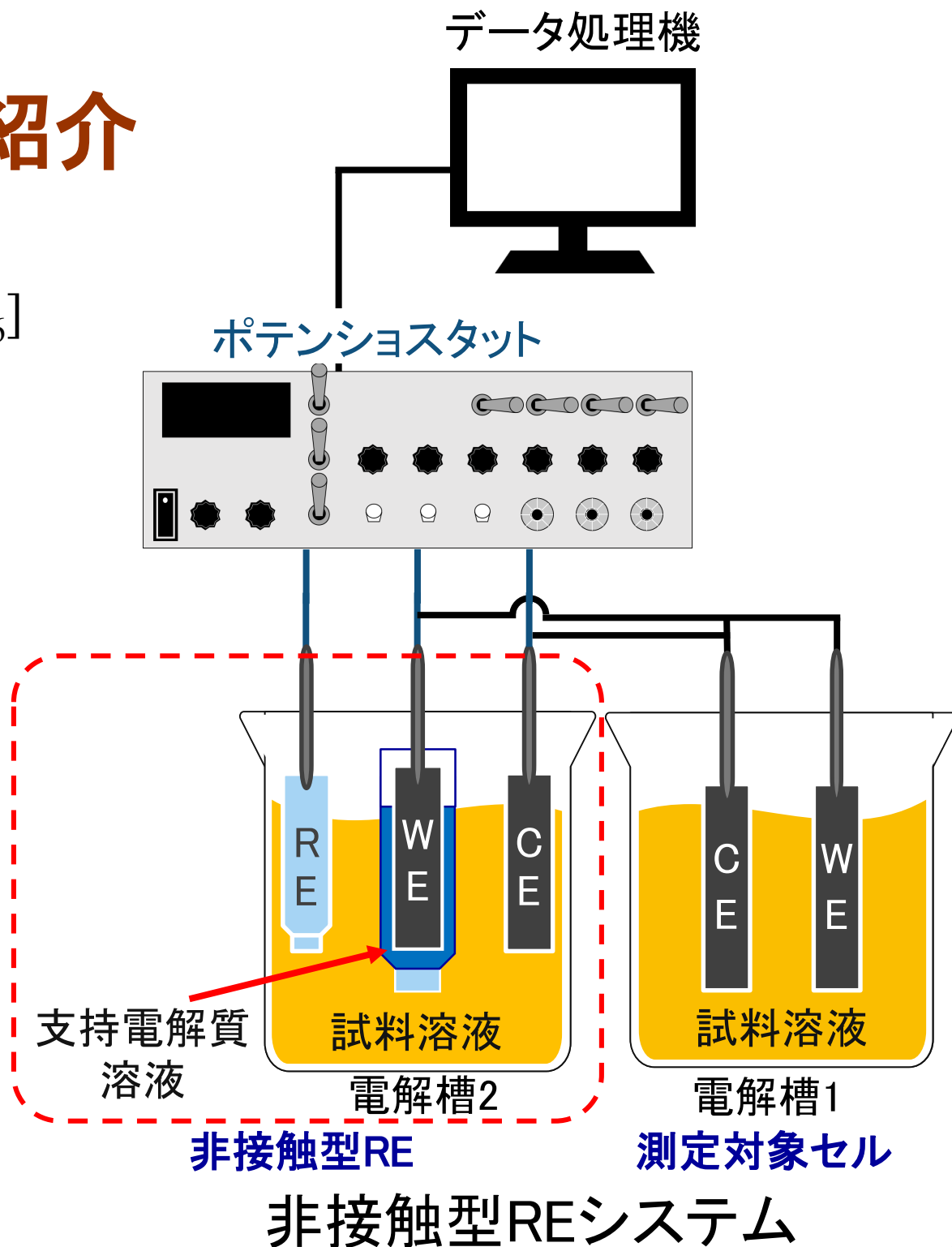
白金ディスク電極
(電極外径3 mm, 電極径1.6 mm)

【CE】

白金メッシュ電極
(80 mesh, 35 × 25 mm)

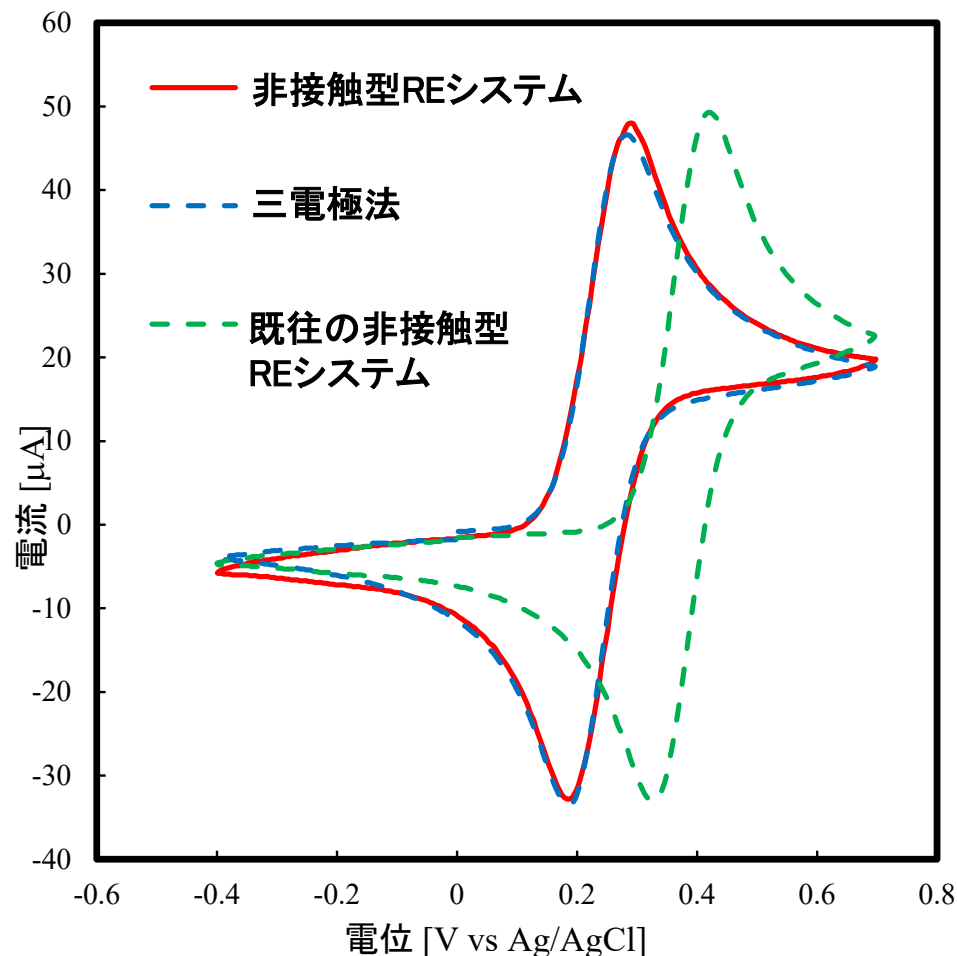
【RE】

Ag/AgCl



ヘキサシアノ酸鉄(II)イオン測定

①三電極法と非接触型REシステムの比較



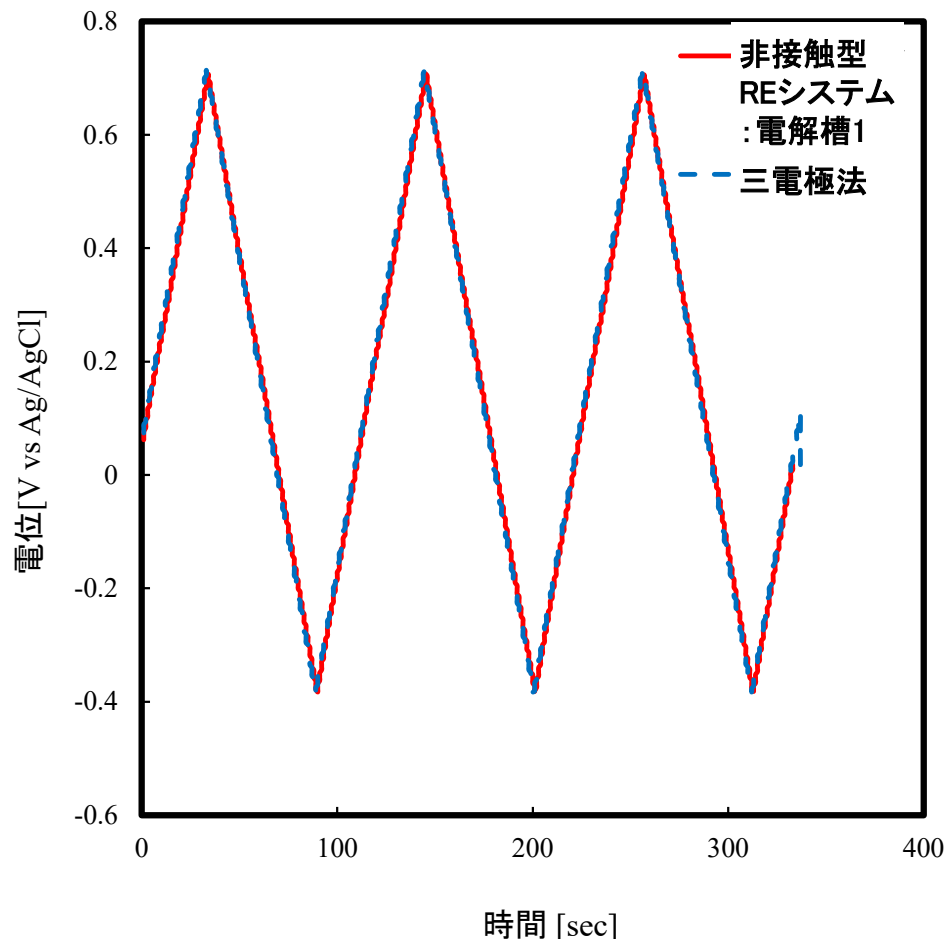
測定システム	半波電位[V]
三電極法	0.236
既往の非接触型REシステム	0.374
非接触型REシステム	0.238

サイクリックボルタモグラム

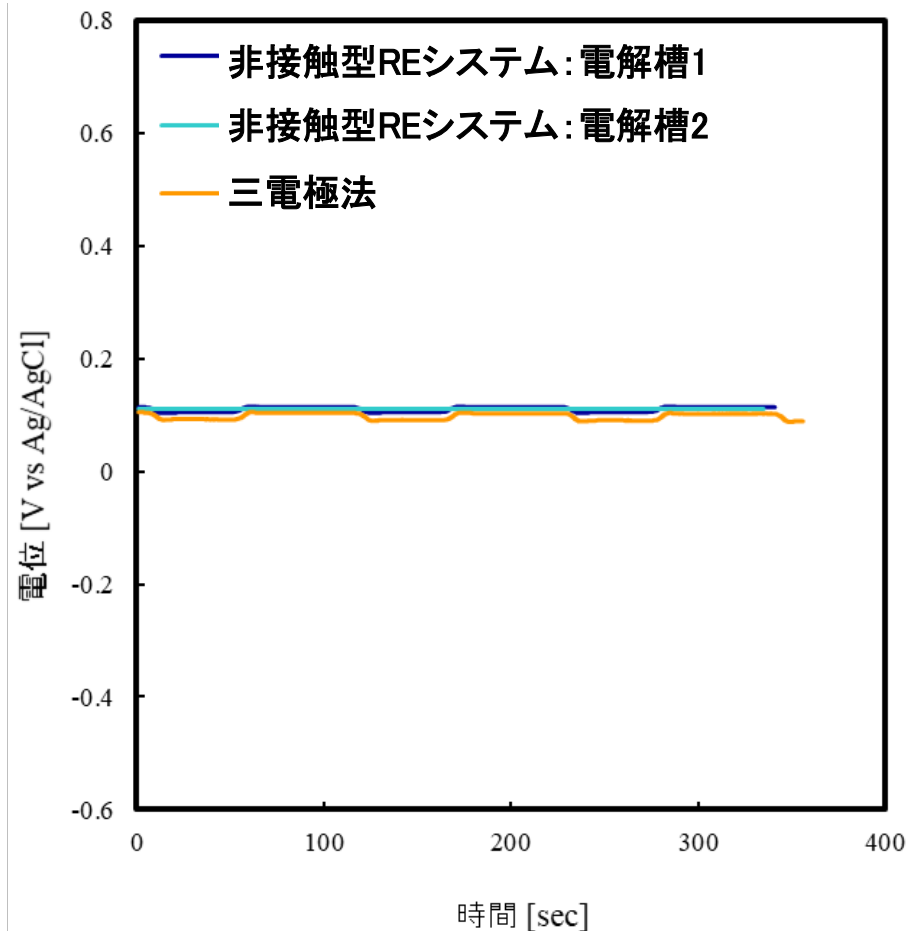
試料溶液：25mM $K_4[Fe(CN)_6]$ / 0.1 M Na_2SO_4 水溶液, 電位掃引速度:20 mV/sec

ヘキサシアノ酸鉄(II)イオン測定

②三電極法と非接触型REシステムの比較 (WEとCEの電位)



CV測定時における経過時間に対するWEの電位の変化



CV測定時における経過時間に対するCEの電位の変化

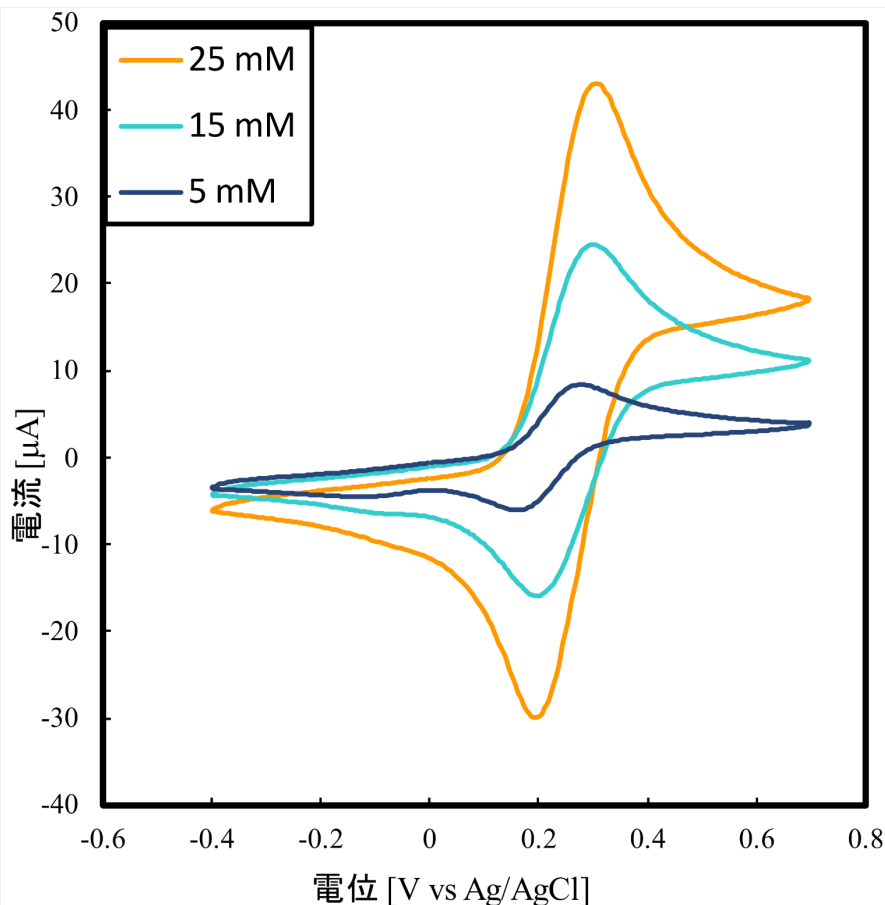
試料溶液 : 25mM $K_4[Fe(CN)_6]$ / 0.1 M Na_2SO_4 水溶液, 電位掃引速度:20 mV/sec

ヘキサシアノ酸鉄(II)イオン測定

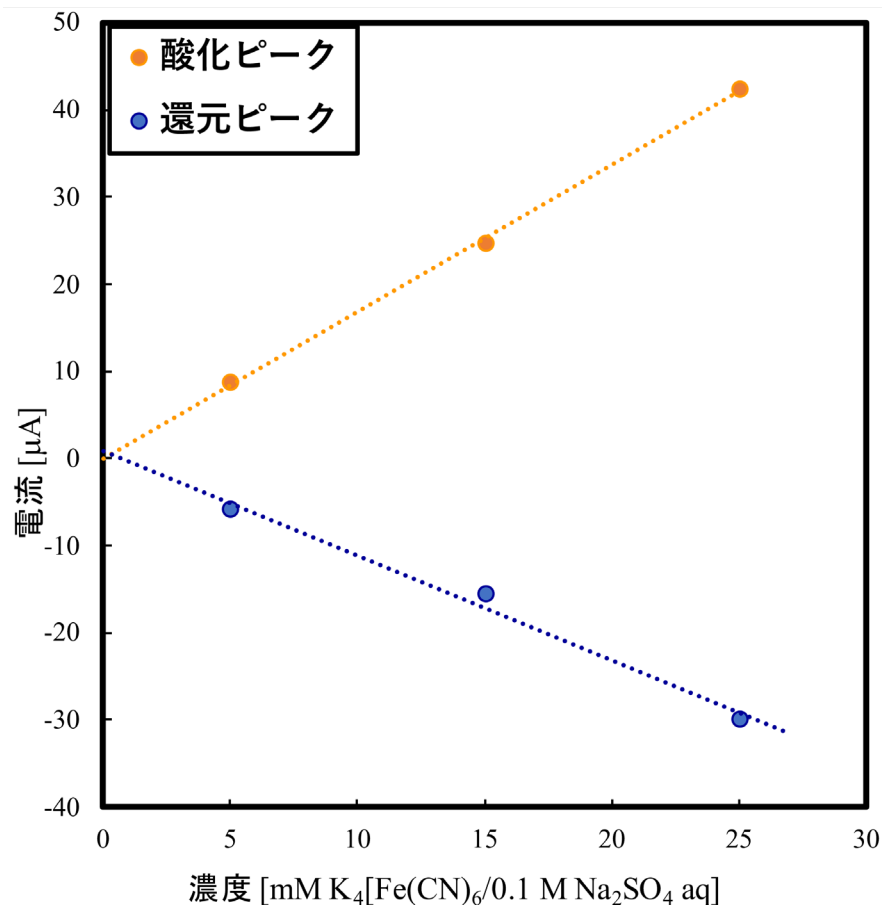
③試料濃度に対するボルタモグラムとピーク電流値の変化

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

I_p : ピーク電流, n : 酸化還元反応に使われる電子の数 [/mol], A : 電極面積 [cm^2],
 D : 拡散係数 [cm^2/sec], C : 濃度 [mol/cm^3], ν : 電位掃引速度 [V/sec].



サイクリックボルタモグラム



試料濃度と電流値の関係

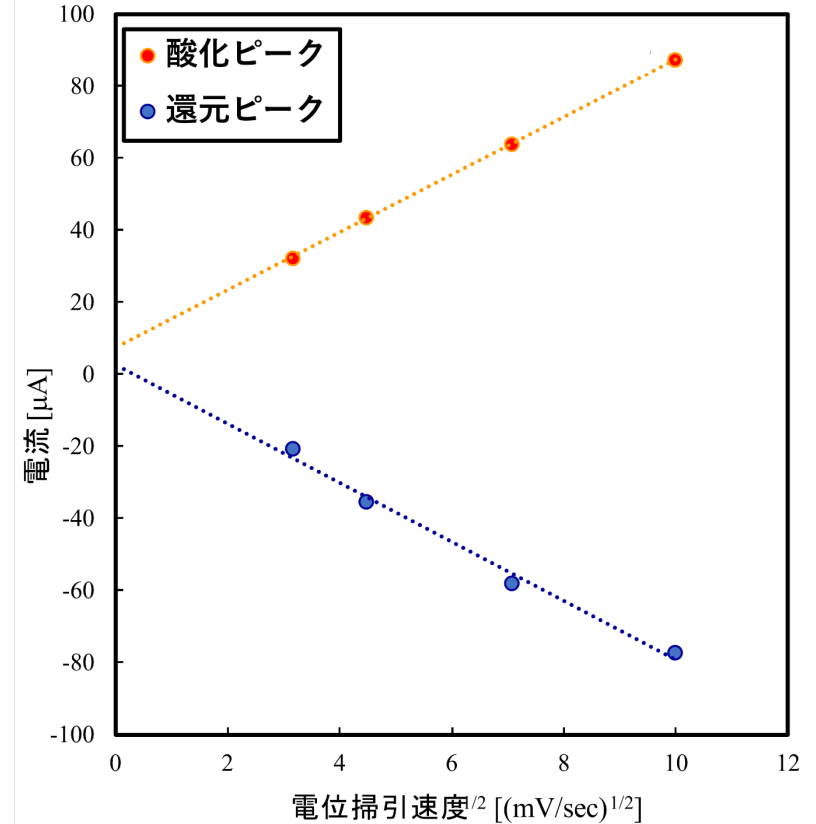
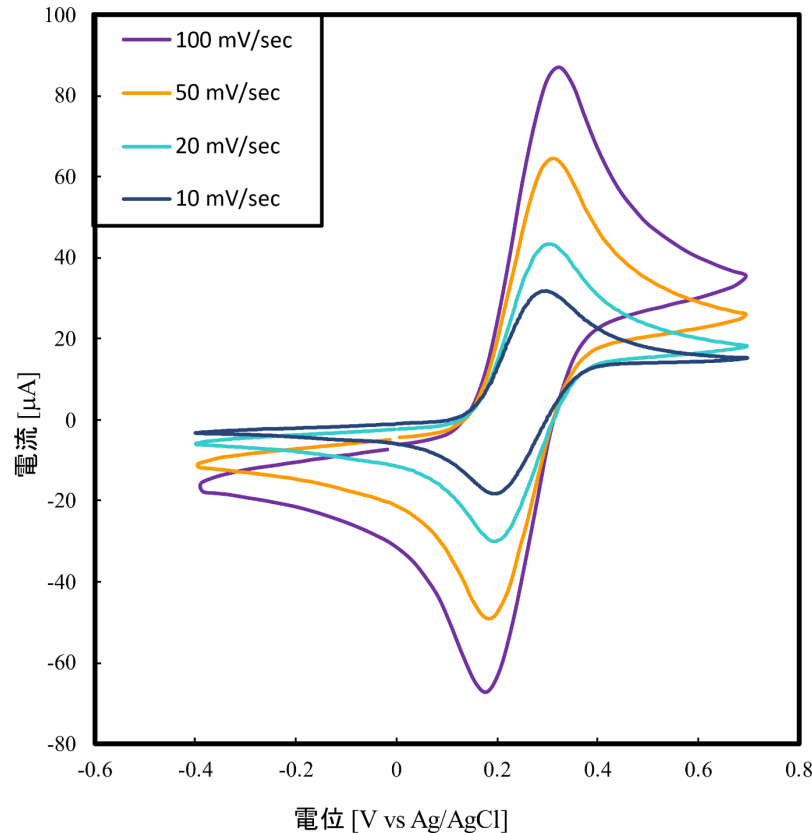
測定システム : 非接触型REシステム, 電位掃引速度: 20 mV/sec

ヘキサシアノ酸鉄(II)イオン測定

④ 電位掃引速度に対するボルタモグラムとピーク電流値の変化

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

I_p : ピーク電流, n : 酸化還元反応に使われる電子の数 [/mol], A : 電極面積 [cm^2],
 D : 拡散係数 [cm^2/sec], C : 濃度 [mol/cm^3], ν : 電位掃引速度 [V/sec].



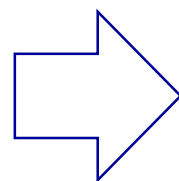
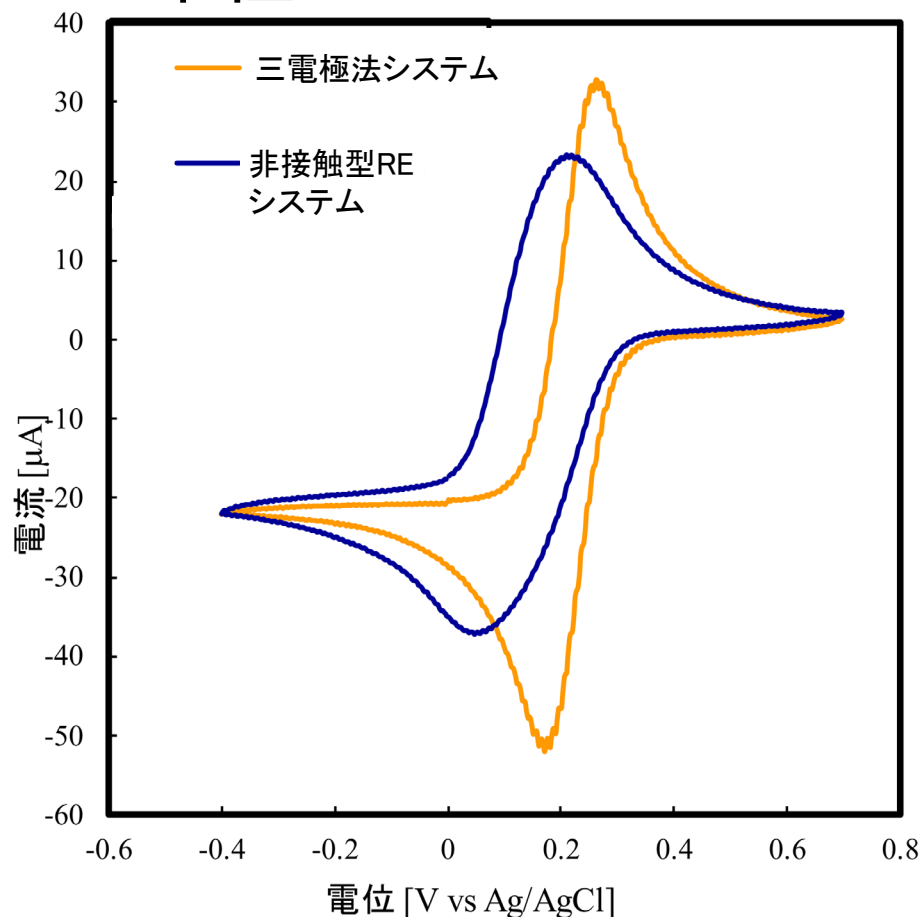
サイクリックボルタモグラム

電位掃引速度と電流値の関係

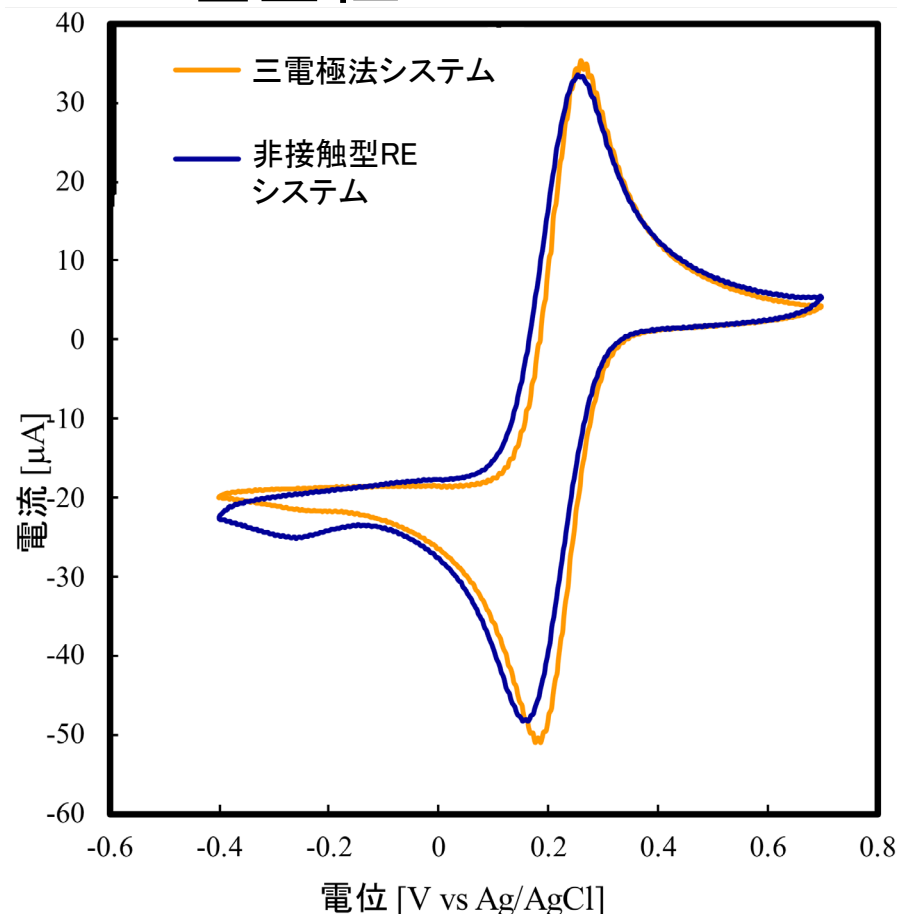
測定システム : 非接触型REシステム, 試料溶液 : 25mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 0.1 M Na_2SO_4 水溶液

ヘキサシアノ酸鉄(III)イオン測定

中性



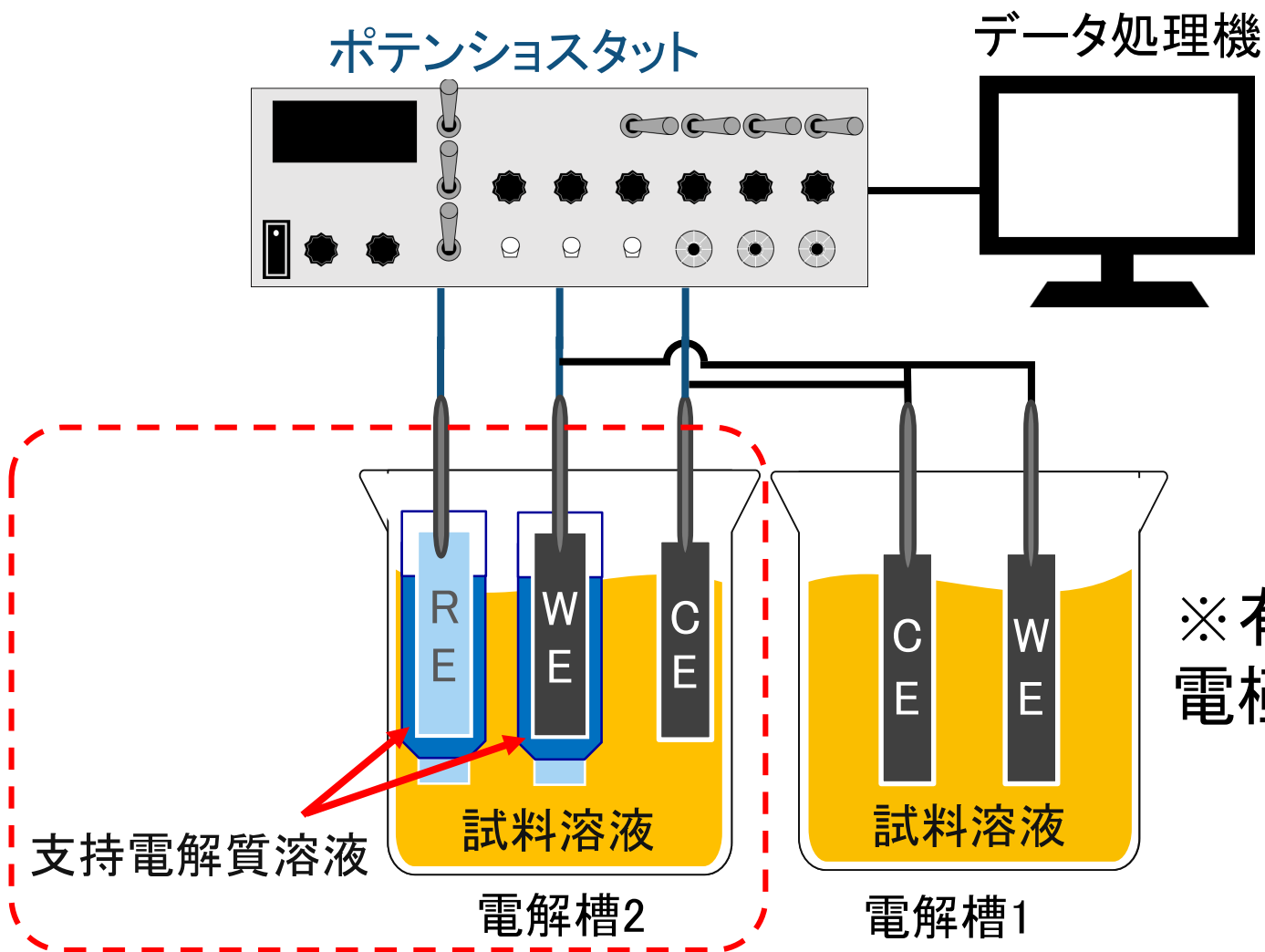
塩基性



三電極法と非接触型REシステムを用いた中性および塩基性
試料溶液のボルタモグラム

測定システム：三電極法システム，非接触型REシステム，
試料溶液：25 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /0.1 M Na_2SO_4 ，電位掃引速度：20 mV/sec

非水溶媒系の測定



非接触型REシステム

想定される用途

- 塩橋、隔膜などの液絡の使用が困難な電気化学測定または電位制御
- 高温・高圧下または微小空間における電気化学測定または電位制御
- 参照電極や塩橋などの内部液による試料溶液の汚染が懸念される電気化学測定または電位制御

実用化に向けた課題

- 測定化合物が酸化体の場合、液性が中性では三電極法と同等なボルタモグラムが得られていない点が未解決である。しかし、液性を塩基性にすれば、三電極法と同等の結果が得られるところまでは実証済み。
- 今後、中性の溶液で三電極法と同等のボルタモグラムが得られない原因を解明し、試料溶液の液性に影響されない測定系を構築する。

企業への期待

- 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。
- 異分野への展開も検討しており、企業との共同研究を通して用途ごとの課題を一緒に取り組んでいきたい。
- 電池，電解合成，電気分解に関する技術開発において電極を評価および電極反応機構を解析する装置を開発中の企業へ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 : 2023-139624
- 出願人 : 学校法人日本大学
- 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