19p-A2-17

クロマトグラフィーペーパーを用いた サイクリックボルタンメトリー測定の基礎実験

Fundamental Study of Cyclic Voltammetry Measurement Using Chromatography Paper

立命院理工, ○原田 裕司, 宇野 重康

Ritsumeikan Univ., ○Yuji Harada and Shigeyasu Uno

E-mail: suno@fc.ritsumei.ac.jp

1. 導入

近年、クロマトグラフィーペーパー (ChrPr) を用いた電気化学測定が注目されている。ChrPr を用いた場合の電気化学的な影響については部分的に報告されているが[1]、ChrPr を用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定の掃引速度 (SR) による影響について言及されていない。本研究は三種類の測定方法を用いて CV の SR 変化を調べる。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すように回路用プリント基板上に塩化ビニル板を貼り付け、作用電極 (WE) と対向電極 (CE) にカーボンペーストを用い、参照電極 (RE) は Ag/AgCl インクを塗布し電気化学測定可能な電極チップに仕上げた。リン酸緩衝液 (pH = 7.0, 100 mM) と K_4 [Fe(CN)$_6$] (10 mM, ferro)を混ぜた溶液を用いた。Fig. 2 に示すように三種類の実験方法を行った。MA は溶液 (200 μL) を電極上に滴下する測定である。MB は中央をくりぬいた ChrPr を電極の外枠辺に置き、その中に溶液 (90 μL) を滴下し上から重り (13.58 g) を置いた測定である。これによって、ChrPr を用いたときと同じ高さ (0.18 mm) に制限した溶液の測定が可能になった。MC は ChrPr を電極上に置き、その上から溶液 (18 μL) を滴下し上から重り (13.58 g) を置いた測定である。測定では全て CV を用い、各測定方法 MA, MB, MC を SR = 100, 10, 2 mV/s で行った。測定装置は ALS/CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 624B を用いた。

3.結果と考察

Fig. 3 (a) は SR = 100 mV/s の各測定方法の比較を示す。ピーク電流密度は MA = MB > MC になる。MB のときにピーク電位になる時間 (t = 3.80) の拡散層は厚み 0.061 mm であるため、MB の測定が高さ制限による影響を受けない。従って、ピーク電流密度は MA = MB となる。MC のみピーク電流密度が小さくなるのは、ChrPr を用いることで ChrPr 内のセルロース繊維によって拡散係数が減少するためと考えられる。Fig. 3 (b) は SR = 10 mV/s の各測定方法の比較を示す。ピーク電流密度は MA = MB > MC になる。MB のときにピーク電位になる時間 (t = 27.2) の拡散層は厚み 0.17 mm であるため、拡散層の厚みは 0.18 mm より薄く、MB の測定が高さ制限による影響を受けない。従って、ピーク電流密度は MA = MB となる。MC は ChrPr 内のセルロース繊維によって拡散係数が減少するため、ピーク電流密度の減少が起こると考えられる。Fig. 3 (c) は SR = 2 mV/s の各測定方法の比較を示す。ピーク電流密度は MA > MB > MC になる。MB のときにピーク電位になる時間 (t = 100) の拡散層は厚み 0.34 mm であるため、MB の高さにより拡散層の厚みが制限され、溶液の拡散が横方向のみになり、ferro の供給量が減少する。このため、MB の電流密度が減少し、ピーク電流密度は MA > MB となる。MC は ChrPr 内のセルロース繊維によって拡散係数が減少するため、ピーク電流密度の減少が起こると考えられる。また、MA のみ CV が異なる形をしている。理由は、SR を遅くすることで拡散層がより厚くなるが、溶液中の対流により厚みが限界されるからである[2]。拡散層が限界まで厚くなると、ferro の反応量と供給量が定常状態になる。そのため、ピークの位置から定常電流が流れる。MB, MC の拡散層は厚み 0.18 mm 以上になってしまうため、拡散が横方向のみに制限されるため、ferro の供給量が減少する。従って、ferro の反応量と供給量が定常状態にならないため、定常電流ではなく拡散電流になる。

4. 結論

SR の速度が遅いと拡散層が厚くなる。従って、SR が遅いときに MB のように高さを制限すると、拡散層の厚みが制限され拡散が横方向のみになるため、ferro の供給量が減少する。従って、電流密度の減少が起こる。また、ChrPr を用いることで拡散係数が減少する。今回の結果より、ChrPr を用いることによる電気化学的な解析が容易になる。

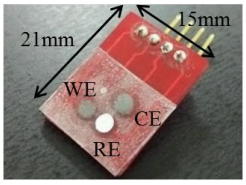


Fig. 1 Photograph of using the electrode. WE size is 1.3 mm. RE and CE size is 1.5mm

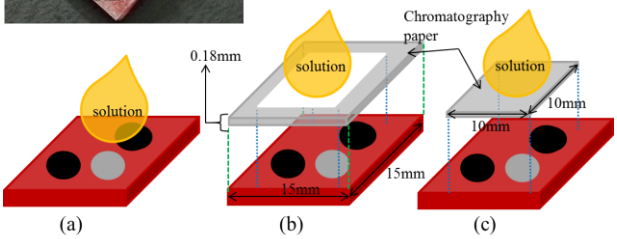


Fig. 2 Schematic diagram of the three measurement methods used in the experiment. (a) MA is measurement with only the solution, (b) MB is measurement when the solution height was limited to 0.18 mm, and (c) MC is measurement when using the chromatography paper.

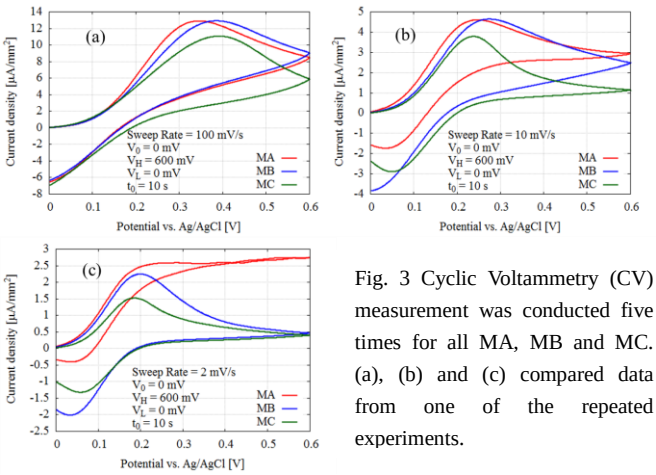


Fig. 3 Cyclic Voltammetry (CV) measurement was conducted five times for all MA, MB and MC. (a), (b) and (c) compared data from one of the repeated experiments.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 26289111 の助成を受けたものである。

参考文献

[1] 岩原 昇平 *et al.*,第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (2013) 17p - C4 – 10

[2] 渡辺 正 他,電気化学 (2001)

© 2014 年　応用物理学会