19p-A2-18

## クロマトグラフィーペーパーを用いた電気化学測定の コンピュータシミュレーション

Simulation for Electrochemical Measurement of Aqueous Solution Using Chromatography Paper

立命院理工, <sup>O</sup>朴 康太, 原田 裕司, 宇野 重康

Ritsumeikan Univ, Kangtae Park, Yuji Harada, and Shigeyasu Uno

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

## 1. 導入

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[1]。基本的な電気化学測定のシ ミュレーション方法は確立されており、盛んに研究が行 われている[2]。しかし、ChrPrを用いた場合の電気化学 測定のシミュレーションは行われていない。本研究では ChrPrを用いた場合に発生する電気化学的な変化を評価 するために、クロノアンペロメトリー (CA)測定について 実験とシミュレーションを行った。

## 2. シミュレーションと実験

Fig. 1 に本研究でのシミュレーション対象とした系を 示す。M1 は溶液を電極上に滴下した時の系であり、M2 は溶液の高さを ChrPr を用いた時と同じ高さに制限した 場合の系、そして M3 は ChrPr を用いた場合の系である。 シミュレーションソフトは COMSOL Multiphysics 4.3b を用いた。電極モデルは円筒座標系を使用し、半径は 1.3 mm とした。溶液の高さは、M1 は拡散層が十分に広がる 高さとして 0.5 mm、M2 と M3 は ChrPr を用いた時の高 さである 0.18 mm を用いた。今回使用したパラメータを Table. 1 に示す。M1 と M2 では拡散係数  $D_{\rm S}$ 、M3 では  $D_{\rm C}$ を用いた。今回のシミュレーションに用いたパラメータ は実験結果より算出した。

本研究での実験方法を以下に示す。測定装置は ALS/CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 610DR を使用した。電極は、作用電極と対極にカーボン ペースト、参照電極に Ag/AgCl インクを用いた。測定溶 液はフェロシアン化カリウム 10 mM とリン酸緩衝液 100 mM、pH=7.0 の混合溶液を用いた。

## 3. 結果と考察

Fig.2にシミュレーションと実験の比較を示す。それぞ れの結果は共に 50 s の時点で電流密度が M1 > M2 > M3 となった。M2が M1よりも値が小さくなる理由は、溶液 の高さを制限することによって拡散物質の総量と拡散層 の厚みが M1 に比べて低くなり反応物質の供給量が時間 と共に減少するためである。M3の値が低くなる原因は ChrPr を用いた時の拡散係数が溶液の拡散係数よりも低 くなり反応物質の供給量が減少するためである[3]。コッ トレルプロットでの反応開始直後(1 s<sup>-1/2</sup>~2.5 s<sup>-1/2</sup>)におい て電流密度の変化が M1~3の実験結果で一致している。 しかし、シミュレーション結果では M1 と M2 は一致し ているが M3 は一致していない。よって、ChrPr を用いた 場合でも反応開始直後は溶液と同じ反応が起こっている と考えられる。そこで、電極と ChrPr の間に溶液の層が あると仮定し、ChrPrと電極の間に高さ 0.03 mm の溶液 の層を追加しシミュレーションを行った結果を Fig.3 に 示す。コットレルプロットにおける反応開始直後の電流 量の変化と 50 s の時点での電流密度が実験値と近い値に なった。この結果から、溶液の層があると考えられる。 4. 結論

CAを用いて、シミュレーションと実験の両方の観点 からChrPrを用いることによって生じる溶液の形状変化 や性質の変化について調べた。電極とChrPrの間に溶液 層を追加したシミュレーションは実験結果に対して高い 信頼性があると言え、溶液層が存在する可能性は高い。 今回の結果より、ChrPr を用いた電気化学測定をシミュ レーションによって解析することができるようになる。



Fig1. Schematic diagram of three measurement methods, (a) M1 is using the solution, (b) M2 is using the solution height was limited to 0.18 mm, (c) M3 is using the chromatography paper.

Table1	Parameters	and	symbol	s used	in	the	simu	lation
ruorer.	1 unumeters	unu	5 y moor	b ubcu	111	unc	omu	iution

······································			
Electron number	п	1	
Standard heterogeneous rate constant for the redox couple	k <sup>0</sup> [m/s]	1.8*10 <sup>-4</sup>	
Transfer coefficient	α	0.5	
Faraday constant	F [C/mol]	$9.65*10^4$	
Universal gas coefficient	$R [J mol^{-1}K^{-1}]$	8.3144	
Formal potential	$E^0$ [V]	0.196	
Thermodynamic temperature	T [K]	298.15	
Diffusion coefficients of reduced and oxidized species of solution	$D_{ m S}$ [ ${ m m}^2/{ m s}$ ]	3.65*10 <sup>-10</sup>	
Diffusion coefficients of reduced and oxidized species of ChrPr	$D_{\rm C}$ [ m <sup>2</sup> /s ]	9.91*10 <sup>-11</sup>	



Fig. 2 Results and comparison between experiment and simulation of various methods (a) Chronoamperometric curves (b) Cottrell plot for Fig. 2 (a)



Fig. 3 Results and comparison between experiment and simulation of M3 (a) Chronoamperometric curves (b) Cottrell plot for Fig. 3 (a)  $\Rightarrow \pm -\pm \pm \pm$ 

参考文献

- [1] Z. Nie, et al., Lab Chip, 2010, 10, 477-483.
- [2] J.Hasegawa, *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 04DL03.
- [3] 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