

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05812

研究課題名(和文) 液状電極を用いる新規電気化学測定法

研究課題名(英文) Electrochemical measurements with liquid electrodes

研究代表者

巽 広輔 (Tatsumi, Hirosuke)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：60336609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：液状炭素電極を用いる新規電気化学測定法を開発した。一般的に広く用いられている固体電極とは異なり、液状電極は自動的に電極表面を更新できる利点がある。本研究ではグラファイト粉末と低粘度流動パラフィン等のバインダー液体とを適当な割合で混合したものを電極材とし、その炭素滴を一定時間間隔で吐出、更新しながら測定する装置を作製した。滴下水銀電極を用いるポーラログラフィーでしばしば用いられた微分パルスポーラログラフィーという方法を本測定法にも適用することで、微量分析への応用展開も可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで液体電極での電気化学測定は水銀電極のみに限られてきたが、水銀はその毒性により近年使用が著しく規制されている。液体電極の自動的に更新可能という長所を取り入れつつ、水銀を用いない測定法を模索したところ、本研究の液状炭素電極の開発にたどり着いた。水銀と炭素とでは電極特性が異なるものの、これまで水銀電極でしか行われてこなかった測定を炭素でも可能とすることで測定対象が広がっただけでなく、毒性の高い物質の使用を避けることで、より環境にやさしい装置を開発することができた。

研究成果の概要(英文)：A novel electrochemical measurement method with a dropping carbon fluid electrode has been studied. Liquid electrodes have an advantage of being renewed automatically over conventionally used solid electrodes. We prepared carbon fluid by mixing graphite powder and binder liquid such as low-viscosity liquid paraffin, and devised a drop-knocker for periodic renewal of the carbon drop. The result of differential pulse polarography shows the applicability of this method to trace analysis.

研究分野：電気分析化学

キーワード：ポーラログラフィー 電気化学測定 液状炭素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

滴水銀電極を用いるポーラログラフィーは、水銀電極特有の負に広い電位窓と、電極の自動更新による高い再現性とを有することから、かつて汎用された測定法であるが、近年は、水銀の毒性により使用が制限され、ポーラログラフは多くの実験室から姿を消してしまった。それに代わる電気化学測定方法としては、いわゆるサイクリックボルタンメトリー等、固体電極を用いる方法が広く用いられている。再現性のよい結果を得るためには、通常、固体電極の表面を研磨してから測定を行うなどの手段が用いられるが、磨き方によって結果が異なってしまうという問題も生じる。

このような個人の技量に左右される方法ではなく、電極表面を自動的に更新する方法もこれまでに種々検討されており、回転子を用いた連続的研磨やレーザーアブレーションなどが知られているが、いずれも装置がやや大掛かりになるため汎用されるまでには至っていない。

一方で、再現性を得やすい液体電極の利点を積極的に用いようとする、いわばポーラログラフィーへの原点回帰ともいえる研究も、数は少ないが存在する。古くは融点約 30°C のガリウム、近年ではガリウム等のガリウム合金を電極材料として用いるポーラログラフィー/ボルタンメトリーの報告例が知られている。

かつてカーボンペースト電極を創始した Adams は、カーボンペースト電極を最初に報告した論文 (1958 年) の中で、「より液に近い炭素・プロモホルムペーストを用いて、滴下炭素電極 (dropping carbon electrode) を作製した。」と述べた。しかしながら以降、彼らの研究グループから滴下炭素電極についての報告はされなかった。筆者らは Adams が提唱したこのアイデアに注目し、再検討を行なった。その結果、グラファイト粉末と種々のバインダー液体を混合した液状炭素がポーラログラフィー用電極として使用可能であることが示され、滴下炭素電極を用いた世界で初めてのポーラログラムが得られた (2012 年)。また、バインダー液体の組成を検討し、また電極滴下のためのキャピラリーを改善することにより、明瞭な限界電流を持つポーラログラムが観測できた (2014 年および 2016 年)。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの検討結果を踏まえ、液状電極を用いる電気化学測定法を確立するとともに、それを多方面へ応用することを目的とした。従来の滴水銀電極を用いるポーラログラフィーでは、電極素材は水銀に限られてきたが、筆者らの方法では電極素材を炭素だけでなく他の金属 (白金、金、銀等) などにも展開可能である。とくに水銀電極では測定不可能な、正側の電位領域での測定は興味深い。また、電極表面の自動更新という利点を活かし、通常、固体電極では電極表面が汚れ感度低下を招くような測定対象であっても再現性良く測定結果が得られると期待される。また、液状炭素電極の充電電流が小さいという特性を活かし、微量分析へと展開することも期待される。

一方、物理化学的観点からは、電気毛管曲線、すなわち電極の界面張力およびゼロ電荷点が測定できる、という利点がある。電気毛管曲線は電極表面の構造を反映するもので、水銀電極については詳細な研究が古くからなされているが、水銀以外の電極ではほとんど研究例がない。筆者らの液状電極において電子伝導体粉末およびバインダー液体の種類や量を変えたときの電気毛管曲線を測定し、それらを水銀電極のそれと比較することは興味深い。また、電極反応速度 (標準速度定数) の測定については通常、固体電極でも膨大な数の研究例があるが、固体電極においては表面の汚れ、研磨の程度などに結果が依存するので、条件を揃えるのが困難である。一方、筆者らの液状電極においては、少なくとも研磨の程度により結果が変わるような困難さがないので、水銀電極における玉虫らの網羅的研究を拡張するような、速度定数の標準的な値を与える手段となりうる。

3. 研究の方法

液状電極は、各種電子伝導体の粉末とバインダー液体を混合して調製した。電子伝導体粉末として、グラファイト等の各種炭素粉末と、白金・金・銀等の金属粉末が考えられたが、これらの貴金属粉末が非常に高価であるため、まずは各種炭素粉末を用いて実験を行った。炭素粉末も種々のものが入手可能であるが、液状電極とした際に電気伝導性と流動性が同時に得られるよう調製することがキーポイントであるため、粒径や形状の異なるグラファイト粉末、カーボンプラック粉末等を多数試験した。一方、バインダー液体についても様々な種類のものを試験した。炭素粉末と混合して流動性を持たせるという観点では、粘度の低いものが望ましいということになるが、粘度が低すぎると炭素粉末が沈降しやすくなるので、炭素粉末とバインダー液体が分離しやすくなる。そのため粘度の異なるバインダー液体 (流動パラフィン、シリコンオイル等) を多数試験し、液状電極の調製に適したものを見出した。また炭素粉末とバインダー液体の混合比についても、少しずつ変化させながら電極特性を観察した。

電極滴を吐出させるキャピラリーは、液状電極との電氣的コンタクトを取りつつ、再現性良く同じ大きさで吐出させなければならない。ここでは様々な内径のステンレスキャピラリーを用いたが、ステンレス部分が試験溶液に接触してしまうとステンレスが電極として作用してしまうため、それを避けるために種々の絶縁コーティング剤を試験した。液状電極の送液には、通常、シリンジポンプを用いたが、必要に応じ設備備品として購入した高圧シリンジポンプも使用した。

古典的なポーラログラフィーにおいては水銀のキャピラリーをソレノイドアクチュエーター等で叩くことによって水銀滴を強制的に滴下させる方法が用いられたが、液状炭素電極の場合、粘度が高いため同様の方法では滴下できない。そこで本研究独自の強制的な装置の開発が必要であった。種々の予備検討の結果、水流を炭素滴に吹き付けることによって脱離させる方法が有効であったため、ここではマイクロピペットとソレノイドアクチュエーターを組み合わせたことにより強制滴下装置を作製した。

以上で作製した強制滴下装置の動作と、ポーラログラフィーにおける電位印加、さらには電解電流の測定を一元的に制御するために、新たにプログラムを作成した。

試験溶液としては、非水溶液も考えられたが、ここではまずバインダー液体との分離の良い水溶液を用いることとした。フェロセンカルボン酸のような電極反応速度の速い酸化還元物質を用いて開発した測定装置の評価を行ない、結果を見て適宜、他の物質にも展開した。

4. 研究成果

電極素材として各種炭素粉末とバインダー液体を試験したところ、まず炭素粉末については、粒径が小さく、しかも球状加工されたものを用いた場合に、高い流動性が得られ、電極の送液時にキャピラリーが詰まるなどのことも起こりにくくなった。バインダー液体についても、流動性の比較的低いものが良好な結果を与えたが、粘度が極めて低い液体は揮発性が高く、液状炭素の組成が安定しないことも見いだされた。平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のグラファイト粉末と低粘度流動パラフィンを混合した際は、グラファイト：パラフィンの質量比が 4：11 のときに最も良好な結果が得られた。

キャピラリーについては、内径が $0.37\ \text{mm}$ のものが最適であった。これより内径が小さい場合は詰まりやすく、また大きい場合は滴が大きくなりすぎることに伴い電流値および電極内部の抵抗が大きくなるため、いわゆるオーム降下の影響が大きかった。ステンレスキャピラリーの外側は、ビニルブチラル系樹脂を主成分とする絶縁スプレーを塗布したとき、試験溶液とステンレスとの接触を防ぐことができた。

これまでの研究では炭素滴の更新はもっぱら自然脱離により行ってきたが、マイクロピペットとソレノイドアクチュエーターを組み合わせた強制滴下装置が開発できたことにより、任意のタイミングで炭素滴を脱離させることが可能になった。さらに、これまでの自然脱離においては、液状炭素と試験溶液の密度が近いと脱離が困難であったため、試験溶液に飽和塩化セシウム（約 $10\ \text{mol L}^{-1}$ 、密度約 $1.9\ \text{g cm}^{-3}$ ）を添加する必要があったが、強制滴下装置が開発できたことにより、このような高密度の塩溶液を用いなくても測定できるようになった。しかし、水流により炭素滴を脱離させるため、測定される電解電流に対流の影響による電流の増加が観察された。この対流の影響は、感度の上昇につながりうるものの、発生させる水流を厳密に制御することが困難であった。そこで再現性良く解析しやすい結果を得るため、最も弱い水流で脱離させる条件を検討したところ、その条件においてはほぼ対流の影響を受けない電流値を観測できることを見出した。

強制滴下装置の動作、ポーラログラフィーにおける電位印加、電解電流の測定を一元的に制御するプログラムを作成し、フェロセンカルボン酸の直流ポーラログラフィーならびに微分パルスポーラログラフィーを行った。フェロセンカルボン酸の直流ポーラログラフィーにおいては、条件によってはほぼ可逆波とみなせるようなポーラログラムを得ることができた。直流と微分パルスのいずれにおいてもフェロセンカルボン酸の定量が可能であったが、滴下水銀電極を用いるポーラログラフィーと同様、微分パルス法を用いたとき、高感度測定が可能であり微量分析に適していることが示された。検出下限は $0.43\ \mu\text{M}$ であった。

物理化学的観点からの研究は、ゼロ電荷点の測定については行うことができ、 $190\ \text{mV vs SCE}$ と決定することができたが、電気毛管曲線すなわち界面張力の測定については、おそらく液状炭素の粘度が非常に高いため、電位を変化させたときの炭素滴の形状の変化を再現性良く観察することが困難であった。また電極反応速度の測定についても、炭素滴の再現性がまだ十分でないため、着手できていない。これら未解決の問題については今後も検討を続ける予定である。

本研究で得られた成果は 2 報の論文 (*Bunseki Kagaku*, **66**, 19 (2017) および *J. Electroanal. Chem.*, **854**, 113526 (2019)) および 1 報の解説 (*化学と教育*, **64**, 502 (2016)) にまとめ、公表した。また、本研究とは異なるが電極表面の自動更新という点で共通している流動炭素電極を用いたボルタ電位差測定の研究でも成果が得られ、論文を公表した (*J. Electroanal. Chem.*, **797**, 42 (2017))。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Keita Sato, Hirotsuke Tatsumi	4. 巻 797
2. 論文標題 Determination of the real potential of chloride ion in water by using a voltaic cell with a dropping carbon fluid electrode	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of electroanalytical chemistry	6. 最初と最後の頁 42-46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2017.05.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 巽広輔	4. 巻 64
2. 論文標題 レーザー：炭素滴電極を用いるポーラログラフィー	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 502-503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 巽広輔	4. 巻 66
2. 論文標題 炭素滴電極を用いるポーラログラフィー	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 19-25
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takuya Okada, Kei Kubo, Hirotsuke Tatsumi	4. 巻 854
2. 論文標題 Differential pulse polarography at a dropping carbon fluid electrode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of electroanalytical chemistry	6. 最初と最後の頁 113526
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2019.113526	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いる微分パルスポーラログラフィー
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村まな美、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いた塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いるポーラログラフィーの微量分析への展開
3. 学会等名 第64回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村まな美、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いるKenrick型ボルタ電位差測定
3. 学会等名 第64回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 巽広輔
2. 発表標題 電気化学で界面を視る！
3. 学会等名 第68回コロナおよび界面化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤溪太、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極および金属粉末電極を用いる塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 第63回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いる微分パルスポーラログラフィーの試み
3. 学会等名 第63回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 巽広輔、久保景
2. 発表標題 液状炭素電極を用いるポーラログラフィー
3. 学会等名 第76回分析化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 巽広輔
2. 発表標題 炭素滴電極を用いるポーラログラフィー
3. 学会等名 日本分析化学会中部支部・北陸地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤溪太、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いるハロゲン化物イオンの実ポテンシャルの測定
3. 学会等名 日本分析化学会第65年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 矢島敏司、巽広輔
2. 発表標題 アズレン類の液液界面イオン移動ポルトンメトリー
3. 学会等名 日本分析化学会第65年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤溪太、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いる塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 矢島敏司、巽広輔
2. 発表標題 アズレン類の液液界面イオン移動ポルタンメトリー
3. 学会等名 第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 久保景、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いるポーラログラフィー・ドロップノッカーの検討
3. 学会等名 第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Okada, H. Tatsumi
2. 発表標題 Differential pulse polarography at dropping carbon fluid electrodes
3. 学会等名 The International Kasetsart University Science and Technology Annual Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Sakamaki, H. Tatsumi
2. 発表標題 Measurement of the real potential of chloride ion in mixed solvent by using a streaming carbon powder electrode
3. 学会等名 The International Kasetsart University Science and Technology Annual Research Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深山敦史、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いるポーラログラフィー
3. 学会等名 第38回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂巻麻理子、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いた混合溶媒中の塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 第38回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳仙妹、巽広輔
2. 発表標題 吊り下げ炭素滴電極の開発
3. 学会等名 第38回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉村まな美、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いるKenrick型ボルタ電位差測定
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 フルオラス溶媒をバインダーとして用いる液状電極
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉村まな美、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いるKenrick型ボルタ電位差測定
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂巻麻理子、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いた混合溶媒中の塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 フルオラス溶媒をバインダーとして用いる液状電極
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深山敦史、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いるポーラログラフィー
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳仙妹、巽広輔
2. 発表標題 吊り下げ炭素滴電極の開発
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉村まな美、巽広輔
2. 発表標題 流動炭素粉末電極を用いた塩化物イオンの実ポテンシャル測定
3. 学会等名 日本分析化学会中部支部・近畿支部合同夏期セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いる微分パルスポーラログラフィー
3. 学会等名 日本分析化学会中部支部・近畿支部合同夏期セミナー
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

信州大学学術情報オンラインシステムSOAR
<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.uCkFjFkV.html>
信州大学理学部化学科 分析化学研究室
<http://science.shinshu-u.ac.jp/~chem/bunseki/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----