

# 博士論文の内容の要旨

## Abstract of Doctoral Dissertation

氏名 Full Name	岡田 拓也
学位名 Name of Degree	博士 Doctor of (理学/SCIENCE)
学位授与年月日 Date of The Degree Conferral	2022年 3月20日/March 20th
論文題目 Dissertation Title	液状炭素電極およびカーボンペースト電極を用いる 新規電気化学測定法

(博士論文の内容の要旨 Abstract of Doctoral Dissertation)

滴下水銀電極を用いる電流-電位曲線測定法であるポーラログラフイーは、水銀滴の滴下による表面の自動更新により、高い再現性を有する。水銀滴の強制脱離装置による水銀滴の脱離とセルへの電位パルスのタイミングを同期させた、微分パルスポーラログラフイーは、ポーラログラフイーに関する測定法のうち、最も低い検出下限( $10^{-8}$  M)を与える測定方法であり、原子吸光法が普及してからも、主要な微量分析方法だったが、水銀の使用が制限されるにつれて、次第に用いられなくなった。

炭素粉末とバインダー液体を混合攪拌し調製するカーボンペースト電極を創始した Adams は、その最初の報告で、“Using more fluid carbon-bromoform paste, a dropping carbon electrode was devised.”と記している。この dropping carbon electrode はその後 Adams らの研究グループからは報告されることはなく頓挫した。しかし本研究の先行研究で、この Adams の頓挫した試みを再検討したところ、液状のカーボンペースト電極「液状炭素電極」を用いてポーラログラフイーを行なえることがわかった。

本博士論文は、第1章から第5章の構成である。第1章では、序論として本研究の歴史的な背景から概説し、本研究の位置づけを明確化している。

第2章では、液状炭素電極で適用可能な強制脱離装置について検討した。これまでの液状炭素に関する研究では、調製した液状炭素の密度が水に近い値でかつ小さかったため、水に近い密度の溶液中では、自然に炭素滴が脱離することはなく、高密度の溶液中でしか測定できないという問題点があった。本章では、この問題を解決するべく、炭素滴の強制脱離の方法について検討を行なった。いくつかの予備検討の結果、水流を炭素滴に吹き付けることで炭素滴を吐出部分のキャピラリーから脱離が可能と分かったため、水流の自動発生装置の開発を行ない、任意のタイミングでの炭素滴の強制脱離が可能となった。更に、セルへの電位パルス印加のタイミングと炭素滴脱離のタイミングを同期させ、微分パルスポーラログラフイーを行なった。水流の影響について電流-時間曲線の測定を行ない吟味した。得られた微分パルスポーラログラムは、比較的電子移動の速いフェロセンカルボン酸を測定したにもかかわらず、可逆波の理論値よりも半値幅は大きくなった。また、検出下限も  $10^{-7}$  M のオーダーの低い値が得られたものの、水銀電極( $10^{-8}$  M のオーダー)に匹敵するものではなかった。この理由として、液状炭素電極内部での  $IR$  降下によるものと考察している。

第3章では、第2章で問題点になった、液状炭素電極内部での  $IR$  降下および水流発生ノズルの配置の再現性の問題の解決を試みた。前者については、液状炭素の素材の再検討を行なった。炭素粉末はこれまで不定形の炭素粉末を用いていたが、球形のものに変えた。また、バインダー液体についてもより高密度のフッ素油に変えた。球形炭素粉末とフッ素油からなる液状炭素は密度が大きくなり、適切に炭素粉末に前処理を施せば、これまでの液状炭素よりも粘度が大幅に下がった。後者については、特殊なインクジェット装置での炭素滴の吐出(任意のタイミングでの炭素滴の脱離)を試みた。改良を施した液状炭素電極での直流ポーラログラフイーを行なった。しかし水流の影響は軽減できたものの、得られたポーラログラムの対数プロットの傾きは可逆波の理

論値よりも大きく、第 2 章と同様に液状炭素内部での *IR* 降下の影響が見られた。

第 4 章では、第 3 章で素材として適していると見出したフッ素油のような、分子内に多量にフッ素原子を含む素材をペースト電極の素材に用いた場合に、どのような電極特性を与えるか検討した。ポリテトラフルオロエチレン粉末と炭素粉末を混合し、更にバインダー液体にフッ素油を用いたカーボンペースト電極について、混合する粉末またはバインダー液体を非フッ素素材に変えたものと比較し、フッ素素材を用いることで現れる電気二重層効果を明らかにした。また、混合する粉末とバインダー液体の両方にフッ素素材を用いた場合、従来のカーボンペースト電極では溶解するため使用できなかった非水溶液中での測定も可能だった。

第 5 章では、総括と今後の展望について記し、改めて本研究の位置づけを明確化した。本研究により、Adams が試みた **dropping carbon electrode** を発展させた液状炭素電極が、滴下水銀電極の使用が著しく制限された現代にあっても、滴下電極として用いることが可能であると示した。また、カーボンペースト電極が使用できないとされてきた非水溶液中でも、素材を工夫することで使用可能であることを示した。

(1987 字)