

北斗電工

電気化学測定システム HZ-3000

簡易マニュアル

奈良女子大学理学部化学科棚瀬研究室

2002.10.14 Eri Goto

装置概要

- ・ 北斗電工製電気化学測定システム（ポテンショガルバノスタット、クーロンメータ）
- ・ DOS/V PC (OS: Windows me)

測定可能項目

- | | |
|-----------|-------------------------|
| ・ LSV | リニアスイープボルタンメトリ測定 |
| ・ CV | サイクリックボルタンメトリ測定 |
| ・ CA | クロノアンペロメトリ測定 |
| ・ CC | クロノクーロメトリ測定 |
| ・ CP | クロノポテンショメトリ測定 |
| ・ NPV | ノーマルパルスボルタンメトリ測定 |
| ・ DPV | ディファレンシャルパルスボルタンメトリ測定 |
| ・ REST | 自然電位測定 |
| ・ 定電位 II | 低電位測定（CC を 4 ステップ繰返し可能） |
| ・ LIA | 交流インピーダンス測定 |
| ・ IR COMP | IR 補正 |

特徴

- ・ ほぼ全ての電気化学測定を行うことができる。
- ・ 液抵抗補正機能を有している。
- ・ HZ-3000 解析ソフトは、棚瀬研究室が所持している全ての北斗電工製ボルタンメトリツール (HSV-100, HA-501G) で測定したデータを解析することが可能。

参考文献

- ・ 北斗電工電気化学測定システム HZ-3000 取扱説明書 (ver. 1.4.8B 版)
- ・ 北斗電工スタンダードボルタンメトリツール HDV-100 取扱説明書
- ・ 北斗電工株式会社 電気化学測定の手引き

北斗電工電気化学測定システム HZ-3000 簡易マニュアル

CV 測定編

奈良女子大学理学部化学科

2002.10.14 Eri Goto

§1. 測定の前に

1-1 準備

1-1-1 溶媒の選択

電気化学では、目的のサンプルを溶液として測定する。以下の点に注意して溶媒を選択すること。

- ・ サンプルの溶解度
- ・ 溶媒の電位窓
- ・ サンプルの溶存状態での安定性

1-2 支持電解質溶液の調製

溶媒のみでは電気は流れない。測定には支持電解質が必須である。正しい電位を示すためにも十分な濃度が必要である (1)。以下の支持電解質溶液を標準として用いている。

- ・ 支持電解質 $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (TBAPF₆, TBAF)、エタノールで再結晶済みのもの
- ・ 濃度 0.1 M
- ・ 溶媒 アセトニトリル (同仁スペクトロゾール或いは蒸留溶媒) (2)

- 1 : ごく稀に支持電解質に弱いサンプルも存在する。その場合は支持電解質溶液濃度を小さくすること。
- 2 : アセトニトリルを標準としているが、その他の溶媒を用いる時は、その都度スペクトロゾールを購入し、支持電解質溶液を調製する。不純物ピークが観測される場合、φ 1 ~ 2 cm のアルミナカラムを通し、モレキュラーシーブス 4A を入れて保存するなどの工夫をすること。

1-3 参照電極の作成 (Ag/AgPF₆ 系参照電極)

非水溶媒系の測定を行うため、参照電極は自作している。正しい電位を示す参照電極で測定を行うためにも、汚れや濃度変化に注意し、作成者は責任を持って管理すること。

(用意するもの)

- ・ サンプルホルダ、パラフィルム、0.1 M AgPF₆/0.1 M アセトニトリル-TBAF 溶液

(作り方)

- 1) サンプルホルダからバイコールチップ部分はずし、よく洗浄する。発煙硝酸を用い、オープンでよく乾燥させておくことが望ましい。
- 2) バイコールチップを 5 mm 程度にカットし (カッターで傷をつけてペンチで軽く握ると簡単に切れる) 同様に 5 mm 程度にカットした熱収縮チューブでサンプルホルダとバイコールチップを連結させて、ドライヤーで熱することでサンプルホルダとチップをくっつける。
- 3) 0.1 M AgPF₆/0.1 M アセトニトリル-TBAF 溶液に銀線をきちんと浸す (銀線もアセトンで流して乾燥させておくこと)。
- 4) 銀線キャップ部にパラフィルムを巻き付け固定し、アセトニトリル支持電解質溶液にバイコールチップ部分をきちんと浸す。電位を一定にするためにも、1 時間以上は溶媒に浸しておくことが望ましい。また、一度湿潤させたバイコールチップは二度と乾燥させないように気を配ること。

- 5) 電極を作成した日付けと名前をシールに書き、参照電極を入れるびんのふたに貼っておくこと。

電極作成のため、参照電極の電位を常に完全に一定に保つことは難しい。従って、以下に述べる「フェロセンの CV データ」は常に残し、ピーク電位差及び半波電位を計算しておくこと。

§2. 三電極構成

測定では、以下の電極を用いて行う。

- ・ 作用電極：グラッシ - カーボン、白金、金など (BAS 製)
グラッシ - カーボン：化学的に安定。よく電気を通すが表面吸着が起こりやすい。
白金：還元電流の測定に適する。ただし流れる電流量が少ない。
- ・ 参照電極：Ag/AgPF₆ (自作)
- ・ 対電極：白金コイル、白金板、白金線など
液抵抗を少なくするために表面積が大きい方が望ましい。(コイルがオススメ)

測定の前にはよく磨く、または洗浄すること。データに大きく影響する。

以下の手順で研磨・洗浄を行うこと。

(作用電極)

- ・ ダイヤモンド用研磨布 (白色) に少量のダイヤモンド研磨剤と蒸留水をのせ、丸く円を描くように磨く。その後蒸留水で研磨剤をよく流す。
- ・ アルミナ用研磨布 (灰色) に少量のダイヤモンド研磨剤と蒸留水をのせ、(1)と同様にして 8 の字を描くように磨く (かなり丁寧に！)。
- ・ 蒸留水を流して研磨剤を完全に流す (流したつもりでも結構白い研磨剤がついていることがあるので注意)。その後、使用する溶媒で電極表面を洗い、よごれている場合はキムワイプで拭き取る。

グラッシカーボン電極はかなり激しく吸着が起こるので、よくよく洗浄すること！ (CV では、同一条件の測定の後、条件をかえて次のサイクルに移る時などは一回一回必ず洗浄！)

蒸留水で洗浄する際、使用する溶媒と混合しなければアセトンに間にかませること。

ときどきは蒸留水中で超音波洗浄を行う。

(対電極)

- 1) 発煙硝酸で数秒洗う (発煙するが溶けはしない)。
- 2) イオン交換水でよく酸を洗い流し、次にアセトンを流してオープンでよく乾燥させる。

常に全てのステップを行う必要はない。測定やよごれに応じて判断すること。

§3. 標準物質の測定～フェロセンのサイクリックボルタンメトリー (CV)

1. はじめに

フェロセン (Fc) は、容易に 1 電子酸化還元を受けうる物質として知られ、電気化学測定においては標準物質として用いられることが多い。本研究室では、1 mM Fc 溶液のサイクリックボルタンメトリーをスタンダードとして、電極やセル構成、装置の安定具合等の指針としており、また、液抵抗測定もこの溶液を用いて行う。

2. 測定準備～液抵抗測定～CV 測定のながれ

- 1) ポテンシostatの電源を入れる。パソコンの電源を入れる（順番は逆でも良い）。装置を安定化するためにも、測定 20 分前には電源を入れておくことが望ましい。
- 2) 1 mM Fc/0.1 M アセトニトリル-TBAF 溶液を調製する。
- 3) 目的に合った大きさのセルを選択し、溶液を満たして電極をセットする。このときなるべく作用電極と参照電極は近い位置にセットする（iR ドロップ防止のため；ただし近付け過ぎてもよくない）。
- 4) 窒素ガスを 5 分以上バブルして脱ガスし、溶存酸素を除去する。しっかり除去しないとデータに影響する。バブル後は、脱気用チューブを液より出し、液面に影響しないように通気させ、セル内に空気が侵入することを防ぐ。
アセトニトリルや DMF 等の沸点の高い溶媒を用いる時以外（例えばジクロロメタン等）は、セルと窒素ボンベの間に用いる溶媒と同じ溶媒を用いたトラップをかまして、セルの溶液の蒸発を防止すること（こうしないと測定不可！）。溶液の温度も熱力学的パラメータとしてデータに影響するので注意。
- 5) パソコン上、「hzz 条件の設定」ショートカットをダブルクリックしてソフトを開く
- 6) 画面上、**開く**をクリックし、フォルダ c:/hzz/fc から「IMP fc」を開いて測定条件を読み込む。変更点はない。
- 7) 交流インピーダンス測定
 - ・自然電位測定、初期状態保持ともにスキップしない方がよい。
 - ・測定が終わったら、y 軸にもっとも近い測定点の周波数を読み取る（ポイントデータ読み出し）（Fc の場合、データは直線に近くなるはずである）
 - ・y 軸に近い測定点の周波数をノートに書き留める（何点か書いておくとうまい）。
- 8) 画面上、**開く**をクリックし、フォルダ c:/hzz/fc から「IMP 定電位 Fc.smp」を開いて測定条件を読み込む。
詳細設定をクリック、**IR-COMP**で「液抵抗測定を行う」を選択、**記憶** **閉じる**
続いて **LIA**の ch1 の周波数の欄に、(7)で測定した測定周波数を代入する、**記憶** **閉じる**。
フェロセンの場合、10 kHz 程度がよいらしい。
詳細設定中の **LIA**、**CLM**、**IR-COMP**にはチェックが入っていることを確認すること。
- 9) 定電位 II 測定
 - ・自然電位で定電位電気分解を行う。従って、自然電位測定及び初期状態保持もスキップしない方がよい。
画面上、**開く**をクリックし、フォルダ c:/hzz/fc から「定電位 II Fc.SMP」を開いて測定条件を読み込む。
 - ・問題がなければ測定が終わり、「液抵抗」ウインドウに測定した液抵抗が表示される。この値をかみならずノートに書き留める（測定周波数とともに書いておく）。
- 10) CV 測定

「液抵抗」ウインドウを表示させたまま、画面上、**開く**をクリックし、フォルダ c:/hzz/fc から「CV Fc.smp」を開いて測定条件を読み込む（掃引速度：100 mV/s）。

詳細設定をクリック、**IR-COMP**で「測定値を用いる」を選択、**記憶** **閉じる**（ ）
もし「液抵抗」ウインドウを閉じてしまうと、測定値が無効になるので、この場合は、「定数を用いる」を選択、書き留めておいた測定値を入力。このときメモしておかないと測定し直しになる。
- 11) 測定終了
 - ・**解析**をクリック、解析画面を表示（解析ソフトが自動的に起動する）。
 - ・アノード/カソードを選択し、それぞれにおいてピーク電位、電流を読み出す。
 - ・**オプション**で、x 軸を補正電位 E'に変更し、液抵抗補正後のピーク電位、電流を読み出す。
 - ・補正前、補正後それぞれについて DE, $E_{1/2}$ を計算する。これらデータはノートに書き込むとともに、**ハードコピー**をクリックしてハードコピーをとる。

水系での理論値では $DE = 59 \text{ mV}$ になるが、アセトニトリルでは 70 mV 程度、また、 100 mV より小さくなれば良い。この時点で値がおかしければ（例えば 59 mV より小さくなる等）測定周波数をかえてもう一度液抵抗を測定しなおす（このために（7）において複数点の測定周波数を書き留めておくことが望ましい）。

- 12) 複数の電極を用いる時は、全ての電極について液抵抗を測定しておく。電極を交換した後は（4）～（11）をくり返す。

基本的な操作は、以上。サンプルの測定は、「条件設定」ウィンドウ上、測定項目を「CV」とし、初期電位や第 1 設定電位、第 2 設定電位、スキャン速度や電流レンジ（感度）、液抵抗などのパラメータを代入し、§3, 3-1 (10) に従って測定を行う（手書きの別紙参照）。

液抵抗補正をしても、 100 mV/s 以上のスキャン間隔で、サンプリング点数が多いと、LIA は作動しない。この場合は、「条件設定」ウィンドウ上、**詳細設定**をクリックし、**LIA**、**CLM**、**IR-COMP** の全てのチェックをはずすこと。

§4. バックグラウンド測定

CV 測定においては、ファラデー電流の他に、電極表面の電気二重層を充電するように流れる充電電流（非ファラデー電流）が流れる。これがバックグラウンド電流として観測されるものであり、セル構成によってバックグラウンドが大きくなったり、あるいは何らかの鋭いピークが現れたりする。原因として、電極やセルの汚れ（電極の研磨不足、セルに電解質がついたまま測定）、溶媒の汚れ（脱気不十分、不要な電解質の混入）、支持電解質の汚染（再結晶時における不純物の混入）などが考えられ、不純物のピークに再現性がある場合等は、普段気にせずに用いているものによる可能性も高い。

§2 に述べた方法で、電極を丁寧に磨いたり、溶媒や支持塩の精製に気を遣うことは必須であり、また、測定の際にはバックグラウンドを測定すること！

測定に用いる支持電解質溶液を十分に脱ガスし、まず溶媒及び電極に対応する電位窓全体ですきゅんさせる。何サイクルかスキャンすると、不純物由来の鋭いピークが消えることもある。本測定で掃引する電位幅などでバックグラウンドを測定しておく、試料測定後にバックグラウンド補正が可能である。

こうしてバックグラウンドを測定した溶液に試料を溶解し、本測定を行うと、より精密なデータが得られる。なお、バックグラウンドの測定の際に脱ガスをすると溶媒が蒸発するので、一定量をシリンジでセルに加えて線を引き、溶媒を少量足して、電解質溶液を脱ガスにより線まで濃縮させるとよい（その後、試料を加える）。

電気化学の理論については、以下の成書や文献を参照されたい。

- | | |
|---------------|--|
| 1. 北斗電工株式会社 | 「電気化学測定の手引き（1. 基礎編、2. 測定器具編、3. CV 測定編、4. 測定装置編）」 |
| 2. 藤島ら著 | 「電気化学測定法（上、下）」技法堂出版 |
| 3. 電気化学会編 | 「電気化学測定マニュアル（基礎編、実践編）」丸善 |
| 4. 大堺ら著 | 「ベーシック電気化学」化学同人 |
| 5. BAS ホームページ | 「EC セミナー抄録」 |
| 6. BAS ホームページ | 「電気化学セルの構成」 |

導入として、1 をざっと読んで電気化学測定のイメージを掴んだ後、実際の測定について易し

く書かれた 3 を読むのが良い。これと併せて 2 を読むと、理論と実際両方についての知識を得ることができる。4 は新しい本のため、理論から最近のトピックまでそつなくまとめられているが、数式中心のため、1~4 読み、実際に測定して詳しい理論式が必要になったときに読むと良い。