



Application Note AN-EC-027

INTELLO搭載のVIONICを用いたカウンター電極(対極、補助電極)での電位を測定

A case study on platinum redox in acidic media

研究において、2電極、3電極、4電極セルの設定を使用することで、さまざまな構成が可能となります。実験の要件に応じて、特定の設定か他の設定よりも適している場合があります。そのため、これら3つのケースにおける適切な電極配置が、この技術資料で定義されています。

例として、酸性媒体中での白金酸化の際に、INTELLO搭載のVIONICのセカントセンス(S2)を用いて対極の電位を測定します。溶液中に溶解したPtが測定結果に影響を及ぼす可能性があるため、対極の電位を監視できることが重要です。

はじめに

PGSTATをポテンシostatモードに設定して使用する場合、希望する電位は対極と作業電極間に印加されます。作業電極では、同時に電流も測定されます。電位は、センスリード (S) と参照電極 (RE) リードの間の電位差として測定され、 $V_S - V_{RE}$ と表されます。

一部の実験では、電気化学セル内の単一の電位を測定するだけでは、起こっている現象を完全に把握するには不十分です。

標準として、INTELLO搭載のVIONIC (図1) には、2つのセンスリードが装備されています。



図1. INTELLOソフトウェア搭載のVIONIC.

Pure Signal Bridgeのハッファボックスには、アース接地およびセンス (S)、参照電極 (RE)、セカントセンス (S2) のアダプティブケーブルの接続が含まれています(図2)。

S2で電位を測定する場合、その値は参照電極とS2で測定された電位の差、 $V_{S2} - V_{RE}$ として計算されます。



図2. ここに示されているのは、Pure Signal Bridgeの一部であるバッファボックスで、アース接地およびセンス (S)、参照電極 (RE)、セカントセンス (S2) のアダプティブケーブルの接続が備わっています。

4電極セルでは、参照リードが参照電極に接続され、センスリードは通常白金電極に接続されます。

S2は通常、対極に接続されます(図3)。

この方法により、参照電極とセンス電極間の電位差が測定および制御され、一方で参照電極と対極間の電位は測定のみが行われます。

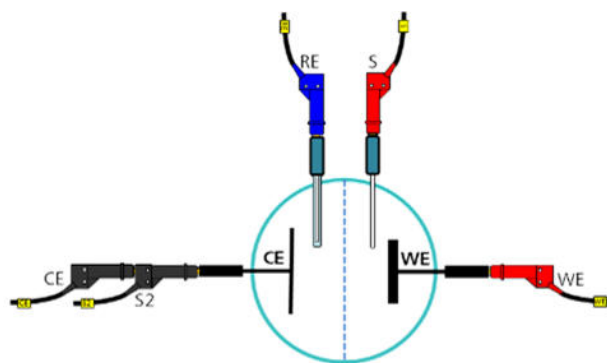


図3. 4電極セルを使用する場合の電極配置

3電極セル構成では、参照リートか参照電極 (RE) に接続され、センスリートか作業電極に接続されます。S2は対極に接続されます(図4)。

この構成により、参照電極とセンス電極間の電位差が測定および制御され、参照電極と対極間の電位は測定のみが行われます。

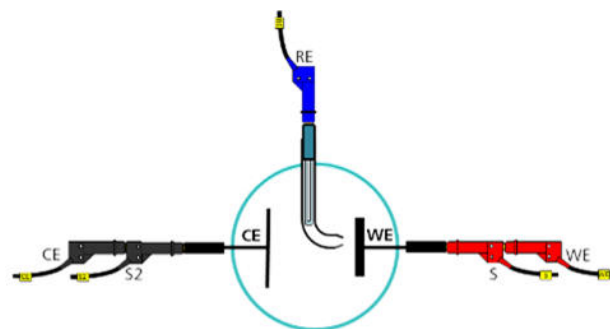


図4. 3電極セルを使用する場合の電極配置

2電極セルを使用する場合、参照電極リートは対極 (CE)に接続され、センスリートは作業電極に接続されます(図5)。

ここでは、参照電極(RE)とセンスリート(S)間の電位差が測定されます。図5に示すように、S2リートを参照リートとともに対極に接続することも可能です。ただし、この場合、PGSTATは0 Vの電位を測定します。なぜなら、2つのリートが接続されていると、その間の電位差は0 Vになるためです。

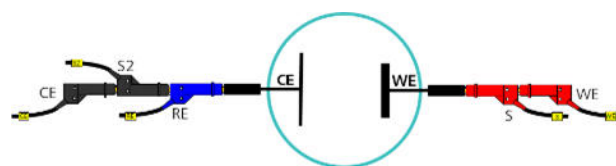


図5. 2電極セルを使用する場合の電極配置

アプリケーション例：電極触媒

電気触媒反応は、第二の電位を測定する必要のある応用の一例です。酸性媒体中での白金作業電極 (VWE)のサイクリックボルタンメトリー(CV)において、白金対極(VCE)の電位が作業電極の電位と共に測定されます。

ここでは、対極の電位が十分に高くなることで、白金の電気溶解が起こる可能性があります。溶液中に

溶け出した白金は、作業電極(WE)で起こる反応に干渉し、結果にハイアスをかけることがあります。したがって、対極の電位を監視することが重要です [1]。

この技術資料では、対極の電位と作業電極の電位が共に測定され、結果が比較されます。

実験準備

実験は、メトロームのオートラホ (Autolab) VIONIC (INTELLO搭載) を使用して実施されました。VIONIC機器には、標準で線形走査シネレータが搭載されており、線形走査および線形サイクリックホルタンメトリー (CV) の実行が可能です。

作業電極にはメトロームの白金ワイヤー、対極にはメトロームの白金シート電極、参照電極にはメトロームのAg/AgCl 3mol/L KClを使用しました。実験には、メトロームのファラデーケーシング内に設置されたオートラホ 電極触媒 RRDEセルが用いられました。

。

INTELLOの手順は、まず作業電極を0.15 Vに偏極させることから始まりました。3秒間の安定化時間の後、線形ポテンシオスタティックCVが続きました。このCVは3回の走査で構成され、0.15 Vからスタートし、最初の頂点である1.35 Vまで走査し、その後、2番目の頂点である-0.81 Vまで走査し、最後に再び0.15 Vで終了しました。走査速度は500 mV/sで、電位間隔は5 mV、サンプリング間隔は10 msとなっていました。

結果と考察

図6には、得られたサイクリックホルタンメトグラムが示されています。テータポイントは走査に応じた青のクラレーションで表示されており、色が薄い

テータポイントは最初の走査、色が中程度のテータポイントは2回目の走査、そして色が濃いテータポイントは3回目の走査からのものです。

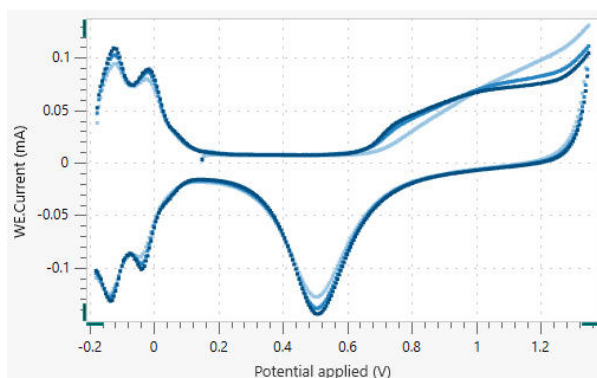


図6. 硫酸中の白金電極での線形CVのサイクリックボルタンメトグラムです。最初の走査は薄い青、2回目の走査は青、3回目の走査は濃い青で示されています。

サイクリックホルタンメトグラムの詳細な議論は、MetrohmのアプリケーションノートAN-EC-025に記載されています。

Application Note AN-EC-025

図7には、作業電極 (WE) の電位がオレンジ色で、対極 (CE) の電位が青色で示された時間プロットが表示されています。左側の薄い色は最初の走査に対応し、中間の色は2回目の走査からのもの、右側の濃い色は3回目の走査からのものです。

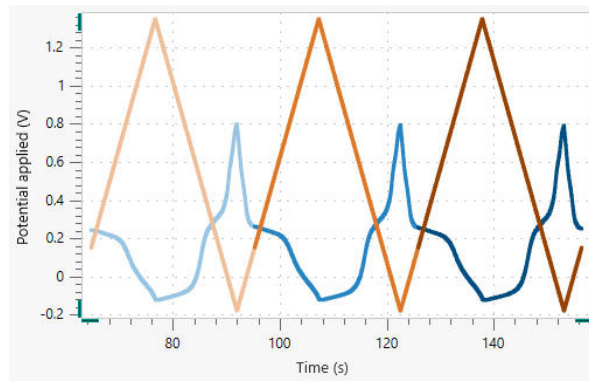


図7. 作業電極（WE）の電位（オレンジ）と対極（CE）の電位（青）の時間プロットです。薄い色のグラデーション（左）は最初の走査から、中間の色のグラデーションは2回目の走査から、濃い色のグラデーション（右）は3回目の走査からのものです。

図7は、対極(青)の電位が0.6 Vを超える値に達することを示していますか、これは実質的な白金溶解を

引き起こすには十分ではないことを示しています。

結論

この技術資料では、酸性媒体中での白金酸化を研究することにより、対極の電位と作業電極の電位を同

時に測定するVIONIC(INTELLO搭載)の機能が実証されました。

参考資料

1. L. Xing et al., Electrocatalysis (2014)5:96–112

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



VIONIC

VIONIC is our new-generation potentiostat/galvanostat that is powered by Autolab's new INTELLO software.

VIONIC offers the **most versatile combined specifications of any single instrument** currently on the market.

- Compliance voltage: ± 50 V
- Standard current ± 6 A
- EIS frequency: up to 10 MHz
- Sampling interval: down to 1 μ s

Also included in VIONIC's price are features that would usually carry an additional cost with most other instruments such as:

- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
- Selectable Floating
- Second Sense (S2)
- Analog Scan