

汎用演算増幅器を用いた電気化学測定装置の試作

著者	前田 環, 前田 重昭, 中村 純夫
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	7
ページ	65-69
別言語のタイトル	ELECTROCHEMICAL APPARATUS EMPLOYING LOW-COST GENERAL PURPOSE OPERATIONAL AMPLIFIERS
URL	http://hdl.handle.net/10232/00010024

汎用演算増幅器を用いた電気化学 測定装置の試作

前田 環・前田 重昭・中村 純夫

ELECTROCHEMICAL APPARATUS EMPLOYING LOW-COST GENERAL PURPOSE OPERATIONAL AMPLIFIERS

By

Tamaki MAEDA, Shigeaki MAEDA, and Sumio NAKAMURA

(Received September 30, 1974)

An apparatus for electrochemical measurements was constructed by employing low-cost general purpose operational amplifiers (OP-Amp). It is useful for chronoamperometry, chronocoulometry, polarography, and potential sweep method (stationary-electrode polarography). In spite of the use of low-cost OP-Amp, the rise time of the electrode potential was 7 μ sec and the double-layer charging current decayed enough to be negligible compared to the faradaic currents under the experimental conditions. Kinetic parameters of the electrode reaction of the $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ electrode obtained by the chronoamperometry by use of the apparatus were in good agreement with those by the other workers obtained by the same way.

電極反応機構の解明において、速度論的パラメーターは、電子移動過程の特性を示す重要なパラメーターの一つである。これを決定する方法の一つに、クロノアンペロメトリーがある。この方法では、電解開始後ごく短い時間における電流の時間変化を測定するため、速い電極反応の速度論的パラメーターの決定には、応答速度の速いポテンシオスタット装置が必要である¹⁾。応答速度の向上は高速応答演算増幅器を用いることによつて達成できるが、ここには、演算増幅器として広く用いられている低価格汎用 IC を用いた電気化学測定装置の作成および測定結果について報告する。

実 験

本装置はクロノアンペロメトリーのほか、クロノクーロメトリー、ポーラログラフ法、および電位走査法に対しての機能を持つ。

ブロック図を図1に示した。AP 1 および AP 2 は、それぞれイニシアルおよびステップ電位設定用のポテンシオメーターである。RG はランプ波発生器である。ADD は加算器であり AP および RG の出力の加算を行なう。PS は電圧フォロワ型ポテンシオスタットである。CELL は電解槽であり、CE, RE, および WE はそれぞれ対極 (ら線白金電極)、参照電極 (SCE), および作用電

1) 田中信行, 日化, **12**, 919 (1971).

極 (SDME) である。CA は電流増幅器である。IG は積分器であり、CA の出力の積分を行なう。なお、IG と RG は同一回路であり、スイッチの切換えによつていずれかの機能を選択して用いる。K は水銀滴の滴下の再現性をはかるための強制滴下装置である。CONTROL は制御回路であり、各ブロックのタイミングおよびスイッチングを行なう。

クロノアンペロメトリーおよびクロノクーロメトリーにおける動作について述べると、AP 1 および AP 2 でイニシアル、ステップ電位を設定した後、K により SDME の水銀滴の強制滴下を行なう。一定時間後、ADD の出力は AP 1 で定めた電位 E_i から、AP 2 の電位 E_s へステップする。これと同時に電極の電位は PS によつて E_i から E_s に変化し、電解電流が CE, WE 間を流れる。この電流を、CA により電圧 $e(i)$ に変換し、CRO (岩崎通信機製 SS-4100G シングロスコープ) へ入力することにより、電流 - 時間曲線を観測できる。クロノクーロメトリーの場合、電位のステップと同時に CA の出力 $e(i)$ を IG により積分し、この出力 $e(q)$ を CRO へ入力することにより、電気量 - 時間曲線を観測できる。回路の概略を図 2 に示した。使用した演算増幅器は、テラダイン社製 709CE である。ただし、OP 6 は NEC 製 μ PC152A である。装置の応答速度をあげるため、OP 3 から OP 5 は位相補償用容量の調整を行なつた。破線部は、正帰還ポテンシオスタット装置²⁾として使用する場合の回路である。帰還量の調整は $1\text{ k}\Omega$ の可変抵抗で行なつた。電位走査法の場合、K により SDME の水銀滴を強制滴下し、一定時間後に RG によつて電位走査を行なう。この場合、ADD の出力は AP 1 で定めた電位 E_i から、正または負の方向へ時間とともに直線的に変化する。この出力を X-Y レコーダー (理化電機製 BW-123) の X 入力へ入力し、CA の出力を Y 入力へ入力することにより、電流 - 電位曲線を測定することができる。なお、電位の走査範囲の設定は CONTROL によつて行なわれる。ポーラログラフ法の場合、回路構成は電位走査法と同一であるが、電極として DME を使用するため、K は用いず、RG は手動にて走査を開始する。

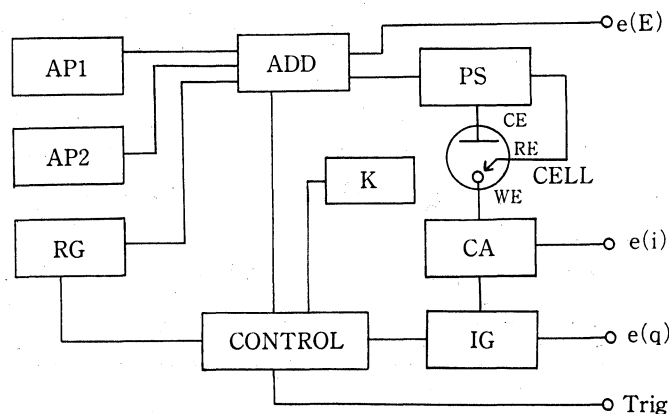


Fig. 1. Block diagram of the apparatus.

AP1: potentiometer for initial voltage, AP2: potentiometer for step voltage, RG: ramp wave generator, ADD: adder, PS: voltage follower type potentiostat, CELL: electrolysis cell, CE: counter electrode of a spiral platinum electrode, RE: reference electrode (SCE) with a Luggin capillary, WE: working electrode (slowly dropping mercury electrode, SDME), CA: current amplifier, IG: integrator, CONTROL: control circuit for timing and switching, K: knocker of SDME, $e(E)$: output of "electrode potential", $e(i)$: output of "current", $e(q)$: output of "charge", Trig: trigger signal output.

2) James S. Mattson, Harry B. Mark, Jr., and Hubert C. Macdonald, Jr. "Electrochemistry" Marcel Dekker Inc., New York (1972), Part III, Chap. 10.

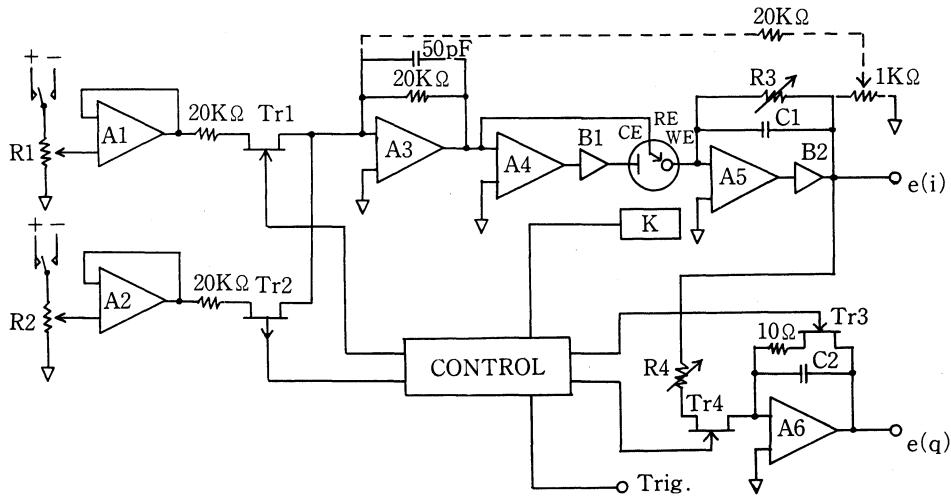
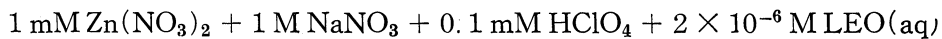


Fig. 2. Circuit diagram of the chlonoamperometry and chlonocoulometry.
 A1-A5: Teledyne 709 CE, A6: NEC μ PC 152A, B1-B2: power booster, Tr1-Tr4: FET-analogue switch, R1-R2: Helical Potentiometer (1 K Ω), R3: feedback resistor for gain adjustment, R4: resistor for integration, C1: damping condensor, C2: feedback condensor for integration, CONTROL: control circuit, K: knocker of SDME.

結果および考察

支持電解質溶液として、0.1M 酢酸塩緩衝液 (pH5.0) を含む 0.5M 硝酸ナトリウム溶液を用いた場合、電位の 90% 立上り時間は 7 μ S であった。同じ溶液を用いて、電極電位を -0.1V vs. SCE から +0.25V vs. SCE へステップさせた場合の電流 - 時間曲線を図 3-a に示した。電流は 0.5mS ではほとんど減衰している。図 3-b は、-0.1V vs. SCE から +0.3V vs. SCE へステップさせた場合の電流 - 時間曲線である。+0.3V vs. SCE 付近から正側へかけて水銀の溶出が始まるが、この場合でも 0.5mS で約 10 μ A まで減衰している。図 3-c は、同じ条件で SDME と直列に 50 Ω の抵抗を接続することにより応答速度を遅くした後、正帰還をかけて測定した電流 - 時間曲線である。図 3-b とほとんど同じ電流 - 時間曲線が得られ、50 Ω の抵抗による応答速度の減少は補償されたことを示している。図 3-d は、0.12V vs. SCE から 0.14V vs. SCE へステップさせた場合の電流 - 時間曲線である。約 0.3mS ではほとんど減衰している。図 4 は、1mM 硝酸カドミウムおよび、0.1M 酢酸塩緩衝液を含む 0.9M 硝酸カリウム溶液において、-0.4V vs. SCE から -0.8V vs. SCE へステップした場合の、カドミウム (II) イオンの還元による電流 - 時間曲線である。電流を時間の平方根に対してプロットしたのが図 5 である。0.3mS 付近から原点を通る直線になっている。以上の結果は、実験条件下において 0.5mS では二重層充電流は無視できることを示している。次に、すでに報告されている Zn $^{2+}$ /Zn (Hg) 系についての速度論的パラメーターの測定を行ない、高速応答演算増幅器を用いて測定された値³⁾ との比較を行なった。電解液の組成は次のとおりである。



測定および解析は田中ら³⁾の方法に順じて行なった。得られた結果を表 1 に示したが、文献値との良い一致を示している。

3) N. Tanaka, Y. Aoki and A. Yamada, *Electrochim. Acta*, **14**, 1155 (1969).

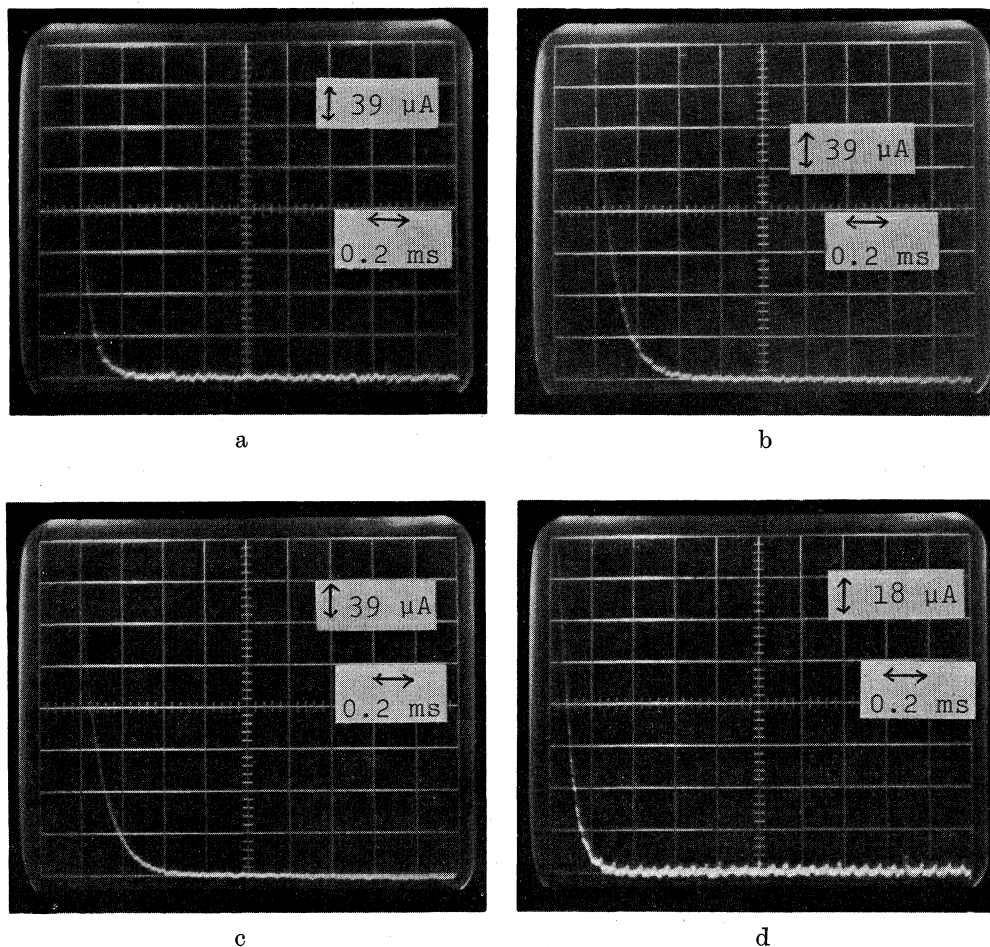


Fig. 3. Current-time curves obtained in 0.4 M NaNO_3 solution containing 0.1 M acetate buffer (pH 5.0) at 25°C.

- $E_i = -0.1$ V vs. SCE, $E_s = +0.25$ V vs. SCE,
- $E_i = -0.1$ V vs. SCE, $E_s = +0.30$ V vs. SCE,
- $E_i = -0.1$ V vs. SCE, $E_s = +0.30$ V vs. SCE, Positive feedback operation with 50 Ω resistance in series with WE.
- $E_i = -0.1$ V vs. SCE, $E_s = +0.14$ V vs. SCE.

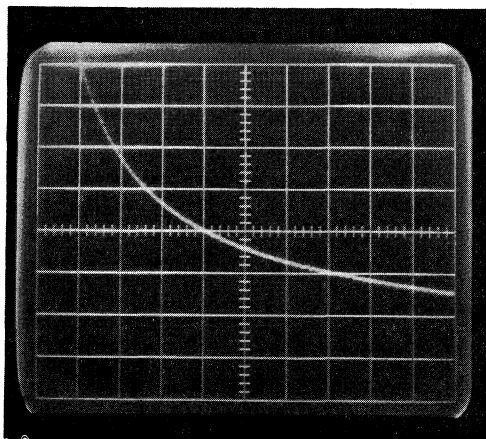


Fig. 4. Current-time curve of the reduction of Cd_{aq}^{2+} ions obtained in 0.9 M KNO_3 solution containing 2×10^{-6} M LEO and 0.1 M acetate buffer (pH 4.9) at 25°C. Current scale is 76 $\mu\text{A}/\text{div}$, and time scale is 0.5 msec/div.

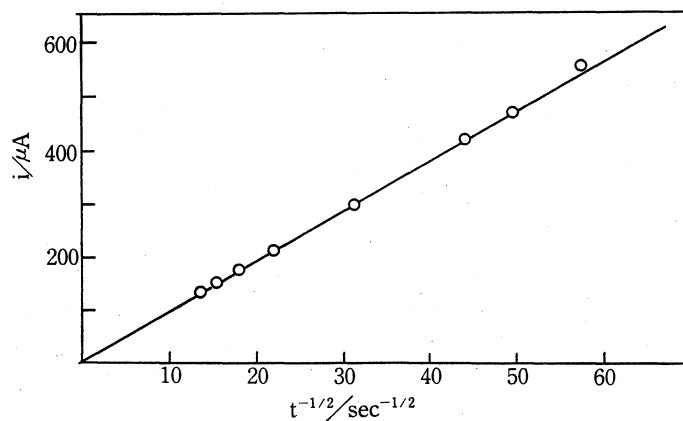


Fig. 5. Current-time^{-1/2} plot for the reduction of Cd_{aq}²⁺ ions.

TABLE 1. KINETIC PARAMETERS OF THE ELECTRODE REACTION OF Zn_{aq}²⁺ IONS IN SODIUM PERCHLORATE SOLUTIONS BY CHRONOAMPEROMETRY AT 25°C.

2 × 10⁻⁶ M LEO and 0.1 mM HClO₄

Kinetic Parameters	Present work	Tanaka <i>et al.</i> *
(E ₀) _{ms} (V vs. SCE)	-0.998	-0.998
(k _s) _{ms} (10 ³ cm/sec)	4.47	5.37
α _a	0.62	0.63
α _c	0.26	0.29

* N. Tanaka, Y. Aoki and A. Yamada, *Electrochim. Acta*, **14**, 1155 (1969).

結論として、汎用 IC を使用した場合でも、位相補償回路の調整により応答速度の向上をはかることができ、本装置では 0.5ms 付近、またはそれ以後における電流測定には二重層充電電流の影響を無視することができた。