

# 有機化合物の電気化学測定手順

2021年12月29日初版

## 一般的なサイクリックボルタンメトリー測定の流れ

- 1. 電解液の調製:** 支持電解質を溶かした溶液を調製する。  
たとえば 0.1 M TBABF<sub>4</sub> or TBAPF<sub>6</sub> in acetonitrile  
非水溶媒における不活性支持電解質アニオンの安定性は PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> と報告されている [1]。溶媒は超脱水グレードを用いるのが好ましい。1セルで 1 mL 使うとして、20 mL 程度作っておくとよいかもしれない。Ar バブリングを行い、脱気を十分に行う。
- 2. 参照電極の動作確認 (任意):** 非水系参照電極 (たとえば Ag/AgNO<sub>3</sub>) と SCE を上記の電解液に浸し、テスターを使って電位差が正常かどうかを確認する。
- 3. 電極の研磨:** グラッシーカーボンディスク電極 (BAS) の表面をアルミナ (および任意でダイヤモンド) 系研磨剤で研磨する。白金線 (対極用) は、アルミナ系研磨剤を垂らしたティッシュで繰り返しこすすることで研磨する。
- 4. アルゴンフローの準備:** 溶媒を含むバブラー経由でアルゴン供給する準備を行う。溶媒を含むバブラーを挟むことで、「溶媒飽和アルゴン」が連続供給され、これにより電解液からの溶媒蒸発による濃度変動を抑制できる。
- 5. セルの構築:** 上記電解液を適切なセルに配置し、パスツールピペットなどでアルゴンフローを流通、適宜バブリングあるいは Ar フロー下を維持したのち、上記参照電極、グラッシーカーボン、および白金線を適切なセルに配置し、下記の通り電気化学アナライザーと接続する。

## 電気化学アナライザー 614E (BAS Inc.) の場合

**WE** (作用電極) : 赤色  
**CE** (対極) : 黒色 + 緑色  
**RE** (参照電極) : 白色

※鍵マークを押すとモードの編集が可能になる。

- 6. ブランク測定:** 最初に、適切な電位幅でブランク測定を行う。酸化側を見るならば、たとえば -0.5 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> から +1.5 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> の範囲で掃引する。最初にブランク測定を行うことにより、「電極が綺麗かどうか」「溶媒が綺麗かどうか」「電位窓はどれくらいか」「脱気ができているかどうか (還元側の場合)」「セルセットアップが正常かどうか」などが分かる。どこかに問題があれば矩形応答から外れる。掃引速度は 10 mV s<sup>-1</sup> ~ 100 mV s<sup>-1</sup> の範囲が一般的。  
ここで電流がオーバーフローする (= 過大電流が流れる) ようであれば、ショート (短絡) が起きている可能性があるため、速やかに測定を停止し、セルを確認する。  
測定全体を通して、過大電流は電極 (とくに炭素電極) を破壊しうるので注意  
ここで電流が全く流れない場合は、電極のいずれかが電解質と接触していない可能性があるため確認する。  
ここで酸化側で電流が著しく増大する場合は、対流で電流が生じているだけかもしれないので WE と CE を離してみる。それでも電流が多々生じる場合や、謎のピークが生じる場合 (多くは表面に生じたキノン様の不純物起因) は、WE が汚れているのかもしれないので、再研磨。  
ここでやや還元側 (-0.2 から -0.4 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> 付近) でもっこりと還元ピークが見られる場合は、酸素還元が起きている (= 脱気が不十分) ので適宜脱気する。
- 7. 本測定:** 試料を上記セルに添加・溶解して、測定を行う。適宜電位範囲を変えて複数の CV を測定する。フェロセンやナフタレンのような分子では 5 mM 程度の濃度でも良好な応答

が見られる。ここでオーバーフローするようであれば、電流範囲を適宜変更する。ある程度酸化 or 還元側まで電位掃引している段階で測定を中止したいという場合でも、いきなり測定停止するのではなく、「電位折り返し」ボタンを押して電位が 0 V 付近まで戻ってきてから測定停止とする（理由不明ながら、測定系や電極への影響を抑えるうえでこれがよいそうです）

酸化還元応答の不可逆性が高い場合、一電子酸化された化学種（ここでは便宜的に  $\text{Ar}^+$  と記載）が水や不純物と反応したり、あるいは二量化反応を起こしたりしていると考えられる。たとえば、ベンゼンの酸化側 CV 測定では、1 回目の掃引でベンゼンラジカルカチオンの不可逆応答を観測したのち、2 回目以降の掃引ではビフェニルのピークが現れる[1]。繰り返し掃引時の形状変化に注意しつつ、掃引速度を  $10 \text{ mV s}^{-1} \sim 200 \text{ mV s}^{-1}$  程度の範囲で振ってみて、速い掃引速度で形状が改善するかどうかを見るのもよい。

8. **内部標準添加:** 濃度や電位幅などの測定条件が固まれば、次に内部標準を添加して、再度 CV 測定する。溶媒や液間電位差の影響を受けにくく、再現性に優れた標準物質として、一般的にはフェロセンが用いられる[3]。5 mM 程度で十分。フェロセンの酸化還元電位を 0 V として、得られた実験値を  $V \text{ vs Fc/Fc}^+$  として報告するか、さらに数値を変換して  $V \text{ vs SCE}$  などとして報告することが多い。

$E / V \text{ vs Fc/Fc}^+$  の値に 0.38 V を足すと  $E / V \text{ vs SCE}$  となる[2]。

9. **次の測定:** 電気化学測定を通して溶質や溶媒、電解質などが次第に分解して電極表面を汚染することから、測定毎にグラッシーカーボンディスク電極と白金対極表面を研磨・清浄する。

## 当たり前のこと

1988 年に書かれた文章より

「これまで文献に報告された電極電位の多くは、再現できない条件下で測定されていたために、ほとんどあるいはまったく価値を有していない[3]」

→再現できない実験結果は全く価値を有していない。 $\text{Fc/Fc}^+$  基準での報告は電気化学の作法

## 参考文献

- [1] 御園生 晃、長 哲郎、有機化合物の電解酸化の現状について、有機合成化学 第 28 巻 第 4 号(1970)、400-413
- [2] V. V. Pavlischuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 97-102
- [3] 伊豆津 公佑、仁木 克己、非水溶媒中の電極電位の報告に関する勧告（勧告 1983 年）、電気化学、1988、6、398