

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：13601
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K05109
研究課題名（和文）インクジェットポーラログラフイーの開発

研究課題名（英文）Development of inkjet polarography

研究代表者

巽 広輔（Tatsumi, Hirosuke）

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：60336609

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水銀を用いない新たなポーラログラフイーの開発を目指して、当研究室でこれまでに試験してきた液状炭素電極を、高粘度液体向けに開発された特殊なインクジェット装置により吐出する方法を検討した。吐出条件や電気的コンタクトの取り方等を検討したうえで、フェロセンカルボン酸についてのポーラログラフイーを行なったところ、明瞭な限界電流を持つポーラログラムが観察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

滴下水銀電極を用いるポーラログラフイーは、電極の自動更新にともなう高い再現性を長所として有し、かつて汎用されたが、水銀の毒性のために近年用いられなくなった。本研究は、滴下水銀電極の長所を活かしつつも水銀は用いず安全で、しかも簡便な電気化学測定方法を、インクジェット装置の導入により可能にしたものである。投稿した論文が修正なしで直ちに採択されるなど、国際的注目度は高い。

研究成果の概要（英文）：A piezoelectric inkjet device specially developed for viscous liquids was introduced for the automatic renewal of dropping carbon fluid electrodes in mercury-free polarographic experiments. The periodic renewal of the electrode was successfully achieved by this system. A polarogram of ferrocenecarboxylate with a limiting current was observed.

研究分野：電気分析化学

キーワード：ポーラログラフイー インクジェット 液体電極 電気化学測定

1. 研究開始当初の背景

滴水銀電極を用いるポラログラフィーは、広い電位窓と電極表面の自動更新にともなう高い再現性から、かつては各種金属イオンの分析等、様々な目的で利用された電気化学測定法である。しかしながら、近年は水銀の毒性により使用が制限され、用いられることはほとんどなくなった。それに代わる方法として、各種固体電極(白金、金、グラファイト等)を用いるポルタンメトリーが広く用いられるようになったが、それらは測定時に生ずる電極表面の汚れが電流-電位曲線測定に影響を与えるという欠点がある。この点を克服するため、*in situ*での電極表面の自動更新を備えた装置なども様々なものが開発されているが、比較的大きな装置が必要であるため、広く普及したとまでは言えない。

当研究室ではこれまでに、滴水銀電極の電極表面の自動更新にともなう高い再現性に着目し、水銀を用いずに *in situ* で電極を更新する方法を各種検討してきた。その一環として、グラファイト粉末とバインダー液体を混合して調製した液状炭素を電極として使い、それを滴水銀電極と同様に滴下させながら電流-電位曲線測定する方法を提案した。水流によるドロップノッカーを用いた場合、電極の強制的な脱離も可能となり、電極の脱離のタイミングと電流サンプリングを同期させることによる微分パルスポラログラフィーも可能となった。

2. 研究の目的

本研究では、これまで当研究室で検討してきた *in situ*での電極表面の自動更新をさらに進め、液状炭素電極の脱離方法としてインクジェット装置を導入することにより、滴水銀電極の長所を活かしつつも水銀は用いず安全で、しかも簡便な電気化学測定方法である、インクジェットポラログラフィーを確立することを目的とした。

3. 研究の方法

インクジェットプリンターに用いられる通常のピエゾ式インクジェット装置では、吐出できる液体の粘度の上限が 10 mPa s 程度である。本研究で用いる液状炭素電極の粘度は、低くなるよう素材および組成を工夫しても 100 mPa s を超えるため、通常のインクジェット装置でこれを吐出することはできない。そこで本研究では、高粘度液体向けに特別に開発された、マイクロジェット社の Pipe Jet PJK-200S というインクジェット装置を採用した。この機種では、パイプ状の流路の側面をピエゾ素子で押すことにより高粘度液体を吐出する機構のもので、最大で 400 mPa s までの粘度の液体を吐出することができる(図1)。

電気化学測定は、研究室所有のポテンショスタットならびに制御プログラムで通常の三電極方式で行なった。

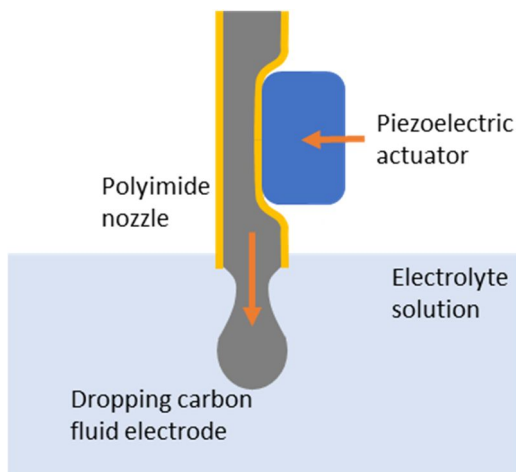


図1、液状炭素電極吐出部分の模式図。

4. 研究成果

インクジェット装置のピエゾ素子を動かす幅、速さ、周期等について、種々条件を変更して液状炭素を吐出するのに最適な条件を見出した。また、当研究室ではこれまで液状炭素電極を吐出する際にステンレス鋼製のノズルを使用していたため、電極との電気的コンタクトを取るのが容易であったが、本装置ではノズルがポリイミド樹脂製であるため、電気的コンタクトを取るのが当初は困難であった。しかしながらこの点についても検討を加えた結果、内径約 0.5 mm のポリイミド樹脂製ノズルの内部に直径 0.05 mm のステンレス鋼線を挿入し、ジョイント部分に固定することにより、液状炭素電極の流れとピエゾ素子の動作を邪魔することなく確実に電気的コンタクトを取ることができるようになった。

どのような電極でも比較的速い電子移動速度を示すモデル化合物であるフェロセンカルボン

酸について、本インクジェット装置を用いて液状炭素電極を更新しながら電流—電位曲線（ポーラログラム）を測定したところ、フェロセンカルボン酸の酸化にともなう明瞭な限界電流が観察された（図 2）。この結果は水銀を用いない新たなポーラログラフイーの可能性を示すものであり、結果を *Electrochemistry Communications* 誌に投稿したところ、査読の結果、修正なしで直ちに採択された(X. Liu, T. Okada, F. Takahashi, J. Jin, H. Tatsumi, *Electrochem. Commun.*, **128**, 107069 (2011))。

しかしながら、この段階ではまだ測定上の改善すべき問題点があった。とくに大きな問題となったのは、長時間の測定においてグラファイト粉末とバインダー液体が密度差によって分離しやすいという点であった。そこでこの課題に二つのアプローチで解決を図った。まず一目の解決策として、分散剤の添加を検討した。カーボンナノチューブの分散剤として知られているコール酸等の分散剤を種々試験したが、液状炭素電極の分散状態を長時間安定させるものは見出されなかった。つぎに二目の解決策として、グラファイト粉末とバインダー液体の再検討を行なった。当研究室ではこれまでも多くの種類のグラファイト粉末およびバインダー液体を検討してきたが、ここで再検討することにより、グラファイト粉末としてはこれまでに用いてきた球状黒鉛よりも粒径の小さいものを、またバインダー液体については、インクジェット装置で吐出可能な範囲内でこれまでに用いてきたものよりやや粘度の高いものを選ぶことにより、比較的長時間分散状態を保つことができた。これらの実験条件については、現在も引き続き検討を重ねている。

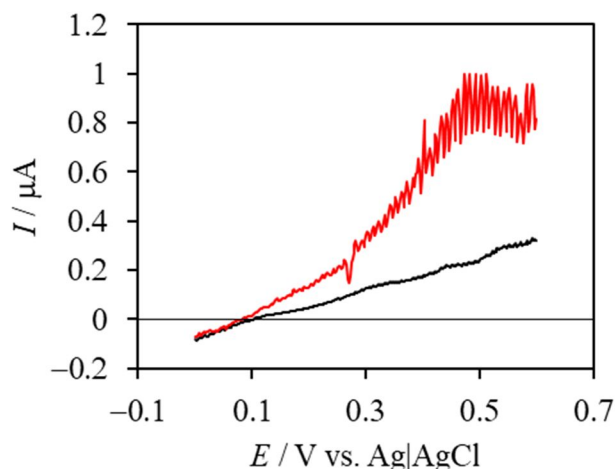


図 2、インクジェットポーラログラム。赤線は 0.2 mM フェロセンカルボン酸を含む溶液についての電流信号、黒線はそれを含まない溶液のバックグラウンド電流。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hirosuke TATSUMI, Keita SATO, Manami YOSHIMURA, Mariko SAKAMAKI, Mizuki SUNAGAWA, Fumiki TAKAHASHI, Jiye JIN	4. 巻 90
2. 論文標題 Streaming Conductive Powder Electrodes for the Measurement of Volta Potential Difference	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 127003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.22-00117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Xianmei Liu, Takuya Okada, Fumiki Takahashi, Jiye Jin, Hirotsuke Tatsumi	4. 巻 128
2. 論文標題 Inkjet polarography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107069
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elecom.2021.107069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Atsushi Miyama, Takuya Okada 1, Fumiki Takahashi, Jiye Jin, Hirotsuke Tatsumi	4. 巻 908
2. 論文標題 Electrochemical measurements with a periodically renewable pencil electrode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 116094
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2022.116094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 熊野勇介、岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いたポラログラフィーによるゼロ電荷電位測定
3. 学会等名 第39回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木多恵子、巽広輔
2. 発表標題 インクジェットポラログラフィーに用いる液状炭素電極の基礎検討
3. 学会等名 第39回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿辻克幸、巽広輔
2. 発表標題 ポルタ電位差測定のための流動導電性粉末電極の検討
3. 学会等名 第39回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊康介、巽広輔
2. 発表標題 インクジェットポラログラフィーに用いる液状炭素電極への分散剤添加効果
3. 学会等名 第39回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊野勇介、岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いたポラログラフィーによるゼロ電荷電位測定
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 巽広輔
2. 発表標題 自動更新可能な電極を用いる電気化学測定法
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊野勇介、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いたポラログラフィーによるゼロ電荷電位測定
3. 学会等名 第68回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木多恵子、巽広輔
2. 発表標題 液状炭素電極を用いる電気毛管曲線測定
3. 学会等名 第68回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿辻克幸、巽広輔
2. 発表標題 ボルタ電位差測定のための流動導電性粉末電極の検討
3. 学会等名 第68回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊康介、巽広輔
2. 発表標題 インクジェットポラログラフィーに用いる液状炭素電極の基礎検討
3. 学会等名 第68回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木多恵子、岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 インクジェットポラログラフィーの試み
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirosuke Tatsumi
2. 発表標題 Electrochemical measurements using self-renewable electrodes
3. 学会等名 Indonesian Conference on Chemical Analysis and Instrumentation (ICCAI 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊野勇介、岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 シャープペンシル芯を電極として用いたポラログラフィーによるゼロ電荷電位測定
3. 学会等名 第67回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 砂川泉月、巽広輔
2. 発表標題 2種の導電性粉末電極を用いた実ポテンシャル測定
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木多恵子、岡田拓也、巽広輔
2. 発表標題 インクジェットポーラログラフィーにおけるオーム降下の低減
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------