



## 2450-EC型、2460-EC型 ベンチトップ電気化学測定システムによる サイクリック・ボルタンメトリ測定

化学エンジニア、化学者、その他の科学者は、電気測定技術により化学反応やダイナミクスを研究します。サイクリック・ボルタンメトリ (Cyclic Voltammetry, CV) はポテンシャル・スイープ手法の一つであり、最も一般的な測定技術です。CVでは、時間の関数で電極電位を直線的にスイープし、回路（主に3極の電気化学セル）を流れる電流を測定します。ここで得られるI-Vデータは、測定する検体の重要な電気化学特性になります。

一般に、サイクリック・ボルタンメトリ測定はポテンショスタットと呼ばれる電気化学計測器で行えます。ケースレーの2450-EC型または2460-EC型ベンチトップ電気化学測定システムは、それら電気化学計測器の代替として、また基本的な印加/測定機能の汎用ツールとして使用できます。この計測器はプログラマブルであり、電流と電圧の両方で印加/測定が行えます。さらに、I-V結果をプロットし、外部PCの必要なしにデータを保存することもできます。

このアプリケーション・ノートでは、2450-EC型または2460-EC型ベンチトップ電気化学測定システムを使用し、内蔵のテスト・スクリプトと付属の電気化学測定用ケーブル・アクセサリ・キットでサイクル・ボルタンメトリを実行する手順を説明します。電気化学測定用ケーブルを使用することで、計測器と2、3、または4端子電気化学セルの接続が可能になります。この測定システムには、サイクリック・ボルタンメトリを実行するためのLabVIEWコードが保存されたUSBメモリも付属しています。

CVテスト・スクリプトには調整可能なパラメータ設定があり、ソースメータのディスプレイに表示されるボルタモグラムのリアルタイム・プロットをサポートしています。テスト・パラメータは、ディスプレイに表示されるポップアップ・メニューから入力します。テストを実行すると、データは前面パネルに挿したUSBメモリに保存されます。サイクリック・ボルタンメトリのテスト・スクリプトを実行し、測定システムのディスプレイに表示されるボルタモグラムの例を図1に示します。

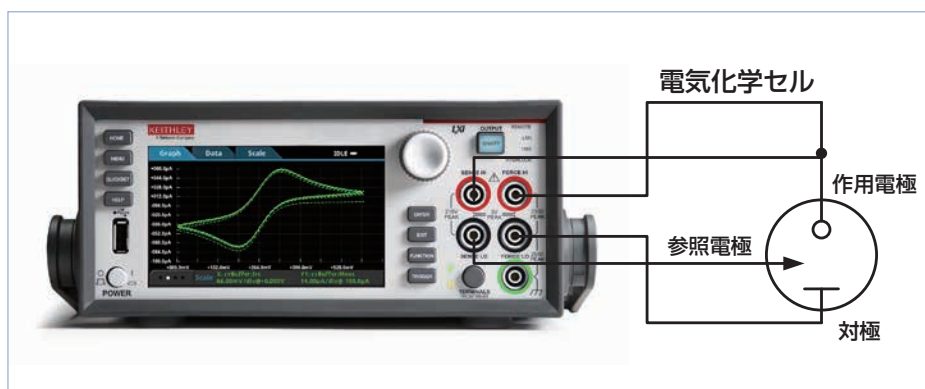


図1. 2450-EC型に表示されるボルタモグラムの例

LabVIEWのコードにより、テスト・パラメータを簡単に、対話形式で入力でき、ボルタモグラムのリアルタイムに表示でき、結果をCSVファイルでPCに保存できます。LabVIEWが利用できないユーザは、LabVIEWランタイム・アプリケーションが入っているUSBメモリにより、PCでCVテストを実行できます。図2に、LabVIEWのアプリケーションによるサイクリック・ボルタメトリの例を示します。また、このコードでは、連続的なオープン・サーキット電圧測定が行えます。

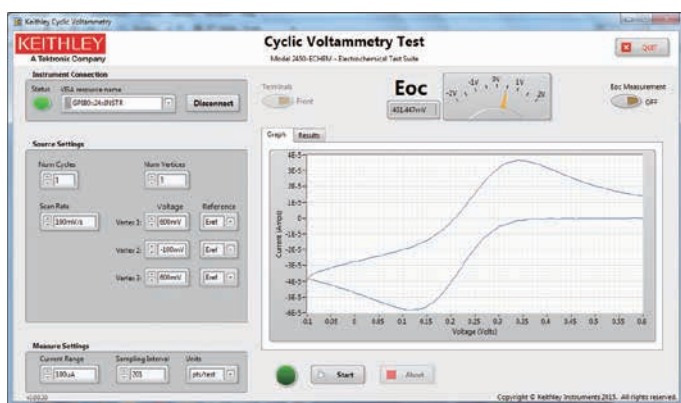


図2. LabVIEWによるサイクリック・ボルタメトリの例

## サイクリック・ボルタメトリの基礎

図3に、電気化学セル、調整可能な電圧ソース ( $V_s$ )、電流計 ( $A_M$ )、電圧計 ( $V_M$ ) による代表的な電気化学測定回路を示します。電気化学セルには、作用電極 (WE)、参照電極 (RE)、対 (または補助) 極 (CE) の3つの電極があります。電位スキャンのための電圧ソース ( $V_s$ ) は、作用電極と対極間に印加されます。参照電極と作用電極間の電位 ( $E$ ) は電圧計で測定し、参照電極に対して作用電極の電位が保たれるように全体の電圧 ( $V_s$ ) を調整します。作用電極を流れる電流 ( $i$ ) は、電流計 ( $A_M$ ) で測定します。このプロセスは、通常、 $E$ の範囲で繰り返されます。

以下の手順を実行し、スキャンの各ポイント  $E(i)$  で測定します。

1. WEに対するREの電位 ( $E$ ) を選択します。
2. 全セル間 (CEからWE) の電圧を、所定の $E$ になるように調整します (クローズド・ループ制御)。
3.  $i$ を測定します。
4. 新しい $E$ を選択 (ステップ) し、スキャンが完了するまでこの手順を繰り返します。この手順は、2つの電位間における1回のスイープになることも

あります。この場合、これをリニア・スイープ・ボルタメトリと呼びます。この手順は、所定の電位に達したところでスイープを反転するように設定することもあります。これを、サイクリック・ボルタメトリと呼びます。実験では、このサイクルを複数回繰り返すことがあります。

5. 結果をプロットし、データから特定のパラメータを導き出します。

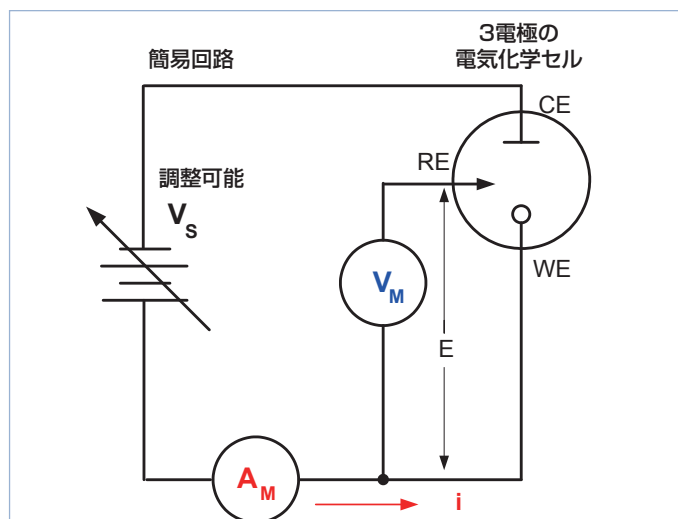


図3. サイクリック・ボルタメトリのための簡易測定回路

実験が終わると、測定電流は電位の関数としてボルタモグラムと呼ばれるグラフに描かれます。図4はボルタモグラムの例であり、 $E_1$  (初期電位)、 $E_2$  (二番目、スイッチング電位)、 $E_3$  (三番目、スイッチング電位)、 $E_4$  (最終電位) の4つの電圧ピークを持ちます。波形の電位ピークは、アノード ( $E_{pa}$ ) ピーク電位、カソード ( $E_{pc}$ ) ピーク電位です。この例では、スキャンは $E_1$ で始まり、正方向に電位が上昇するとアノード電流 ( $i_{pa}$ ) は急速に増加し、アノード・ピーク電位 ( $E_{pa}$ ) でピークになります。 $E_2$ でスキャンは反転します。電流の極性が負になると、電極過程が低下してカソード電流が流れます。カソード電位は、 $E_{pc}$ でピークになります。三番目の電位 ( $E_3$ ) で再度反転し、 $E_4$ になるまで電圧は掃引されます。電位を掃引することにより、実験に関する重要な情報が得られ、解析できます。

## 2450-EC/2460-EC型ベンチトップ電気化学測定システムによるサイクリック・ボルタンメトリ測定

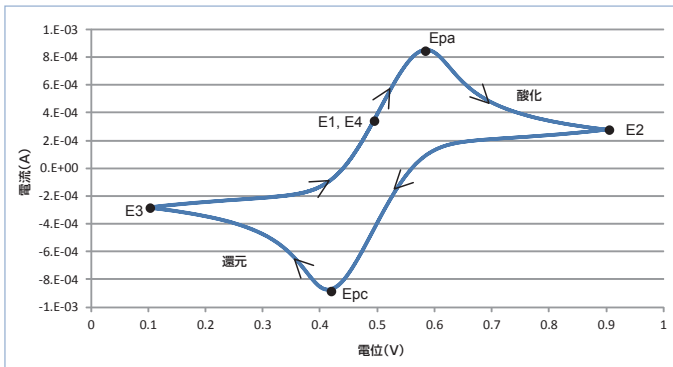


図4. 2450-EC型で作成したボルタモグラムの例

### 2450-EC型または2460-EC型によるサイクリック・ボルタンメトリの実行

2450-EC型または2460-EC型に含まれているCyclic Voltammetryテスト・スクリプトを使用した、サイクリック・ボルタンメトリ・テストの手順を以下に示します。

#### 4端子接続の測定システムと3電極セルの接続

測定システムでサイクリック・ボルタンメトリを実行するため、測定システムを電圧印加、4線（リモート・センス）接続による電流測定に設定します。測定システムの4端子と3電極の電気化学セルの接続方法を図5に示します。

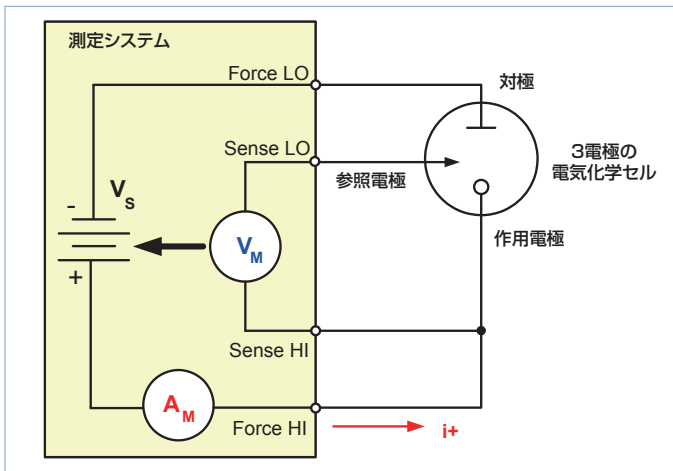


図5. サイクリック・ボルタンメトリのための測定システムと電気化学セルの接続

Force HIとSense HIの端子は、作用電極に接続します。この端子に電圧を印加し、作用電極から対極に流れる電流を測定します。Sense LOの端子には、参照電極を接続します。Force LO端子

には対極を接続します。作用電極と参照電極間（Sense HIとSense LO端子間）の電位差を測定し、この電圧が一定になるようにします。

リモート・センスで電圧を印加するようにプログラムすると、測定電圧はフィードバックされ、プログラムされた電圧レベルと比較されます。フィードバック電圧がプログラムされた電圧レベル以下の場合、フィードバック電圧がプログラムされた電圧レベルと等しくなるまで印加される電圧は増加します。リモート・センスにより、テスト・リードと検体における電圧降下は補正されるため、プログラムされた電圧レベルは確実に作用電極に供給されます。

#### テスト・スクリプトのダウンロードと実行

測定システムとセルを接続したならば、テスト・スクリプトを実行します。サイクリック・ボルタンメトリのテスト・スクリプトは、TSP®（Test Script Processing）コードで作成されています。TSP技術により、テスト・プログラムを機器内部に組込むことができます。測定システムごとにTSPを組んでいるため、外部PCの必要なしにテスト・プログラム（スクリプト）が実行できます。NotepadまたはケースレーのTest Script Builderなどのエディタを使用することで、スクリプトを編集できます。

サイクリック・ボルタンメトリのスクリプトは、機器に内蔵されています。ソースメータのホーム画面上部にあるActive Scriptのインジケータを押し、次にCyclic Voltammetryテスト・スクリプトにタッチすることで、テスト・スクリプトを実行できます（図6を参照）。

#### テスト・スクリプトの実行

テスト・スクリプトが開始されたならば、テスト・パラメータを設定するようにプロンプトが表示されることがあり、ユーザはこれに応える必要があります。

**オープン・サーキット・ポテンシャルの取込み:** 実行中、オープン・サーキット・ポテンシャル（Eoc）が表示されますので、この値が許容可能であればこれに応える必要があります。電気化学セルのオープン・サーキット・ポテンシャルは、電圧計モードで測定されます。オープン・サーキット・ポテンシャルが測定される場合、電流または電圧はセルに印加されません。このハイ・インピーダンス電圧測定は、OA印加に設定し、4線接続で電圧を測定します（図7を参照）。手作業でテスト・リードを繋ぎかえる必要はありません。

Eoc電位測定は、電圧ピークを定義するときのリファレンス測定として使用されることがあります。この場合、Eoc測定にはこのピークが追加されます。



図6. 2460-EC型のホーム画面からCyclic Voltammetryテスト・スクリプトを実行

**電圧ピークの定義：**オープン回路電圧の測定後、電位スイープの電圧を定義する必要があります。これには、ピークの数、電圧の振幅、リファレンス電圧が含まれます。電圧のピークは4つまで選択でき、E1（またはE initial）、E2、E3、E4であり、図8に示す電位対時間のグラフようになります。この直線の傾きが、スイープで使用されるスキャン・レートになります。

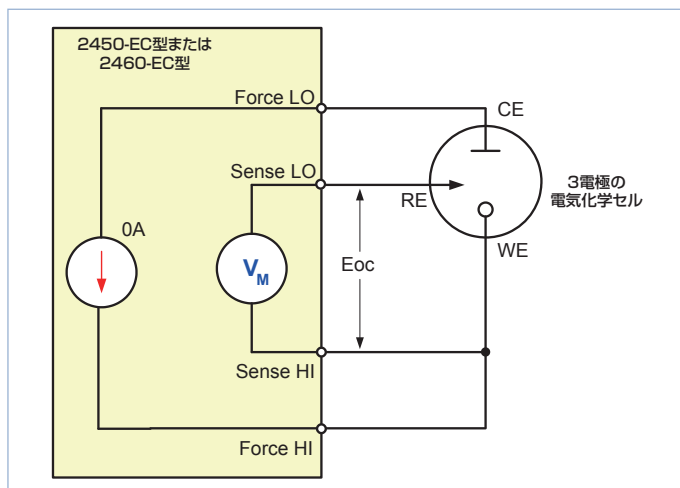


図7. 電気化学セルのオープン回路電位測定のための測定システムのセットアップ

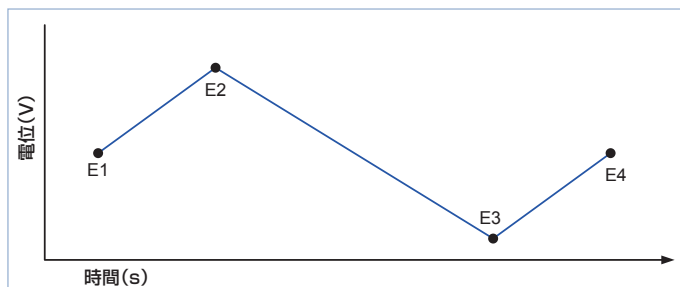


図8. サイクリック・ボルタンメトリの電位スイープ対時間の例

±5.0000Vの電圧振幅レンジは、各ピークの電位で規定します。各ピークの電位は、参照電位 (Eref) に対するものか、オープン回路電位 (Eoc) に対するものかを選択する必要があります。

**スキャン・レートの選択：**次に、スキャン・レートを0.1mV/s～3500mV/sの範囲から設定します。スキャン・レートは、電位が直線的に掃引されるレートを定義します。

測定システムは、真のリニア電圧を出力するのではなく、スキャン・レートに応じて0.1mV～10mVの小さなデジタル・ステップで出力します。スキャンでは、ユーザ設定

したスキャン・レートをもとに、この電圧ステップ・サイズが使用されます。

- 100μVステップ・サイズ：  
0.1mV/s ≤ スキャン・レート < 35mV/s
- 1mVステップ・サイズ：  
35mV/s ≤ スキャン・レート < 350mV/s
- 10mVステップ・サイズ：  
350mV/s ≤ スキャン・レート ≤ 3500mV/s

**サイクル数の選択：**スキャンごとに繰り返すサイクル数を1～100から選択します。図9は、3つのピークの電圧スキャンの3つのサイクルを、電位対時間のグラフとして示しています。

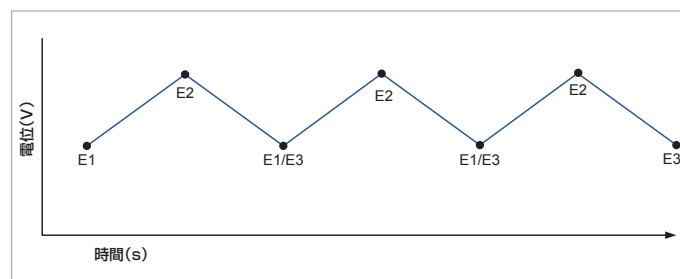


図9. 3サイクル、3つのピークによる電圧スキャン

**電流測定レンジの選択：**スキャンにおいて、設定されたレンジで電流が測定されます。選択可能な電流レンジは、2450型または2460型において異なります。2450型の電流レンジは、10μA、100μA、1mA、10mA、100mA、1Aです。2460型の電流レンジは、1mA、10mA、100mA、1A、4A、5A、7Aです。



## 2450-EC/2460-EC型ベンチトップ電気化学測定システムによるサイクリック・ボルタンメトリ測定

サンプリング・インターバル・ユニットによる読み値の取込み：スキャンでは、数多くの小さな電圧ステップが出力され、電流が測定されます。内部バッファに戻る電流、電圧、読取回数のポイント数を制限するため、8種類のサンプリング・インターバル・ユニットから1つを選択することで、デフォルトのバッファに読み値を保存する頻度を設定します。表1に、サンプリング・インターバル・ユニットと値の範囲を示します。

表1. サンプリング・インターバル・ユニット

サンプリング・インターバル・ユニット	概要	値の範囲
pts/test	サイクル数に関係なく、テストで取込まれる総ポイント数	10~10,000
pts/cycle	各サイクルで取込まれる総ポイント数	10~10,000
sec/pts	各ポイントの秒数	0.01~100
pts/sec	1秒あたりの総ポイント数	0.01~100
mV/pt	ポイント間のmVの数	0.1~1000
pts/mV	mVあたりのポイント数	0.001~10
mA/pt	ポイント間のmAの数	0.0001~100
pts/mA	mAあたりのポイント数	0.01~10,000

リアルタイムのスキャン生成とグラフ表示：すべての入力の設定されると、実験が始まります。ボルタモグラムは、グラフ画面にリアルタイムに表示されます。グラフは、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 法でプロットされ、X軸に沿って電位は大きくなります。アノード電流はY軸の正方向に、カソード電流はY軸の負の方向に表示されます。

図10は、計測器で作成されたフェリシアン化カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ の可逆化学反応のボルタモグラムの例を示します。

(oxidation) → (酸化)

(reduction) → (還元)

この例では、4つの電圧頂点と25mV/sのスキャン・レートでボルタモグラムを作成しており、3つのサイクルからのデータを含んでいます。

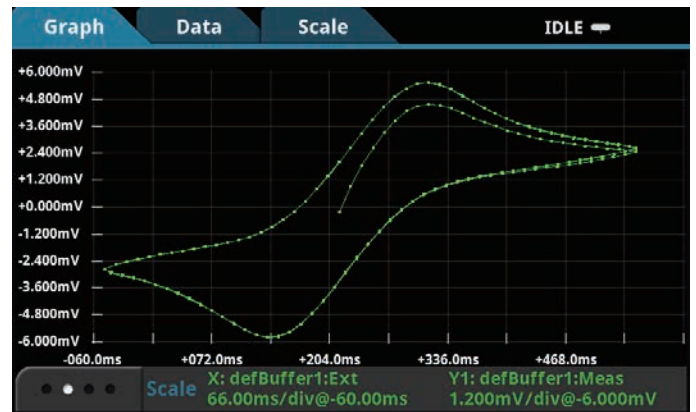


図10. 2450-EC型で作成したボルタモグラムの例

次の例は、サイクリック・ボルタンメトリのテスト・スクリプトによる硫酸銅の実験例です。この例では、サイクリック・ボルタンメトリを使用してグラフィットの作用電極を銅でメッキし、次にこれを剥離します。化学反応は次のようになります。



このテストでは、25mV/sのスキャン・レートで0.4V→-0.1V→0.4Vと電圧スイープするように3つの電圧ピークを設定しています。サンプリング・インターバル・ユニットは5ポイント/sに設定しています。3サイクルのスキャンを実行した例を、図11に示します。

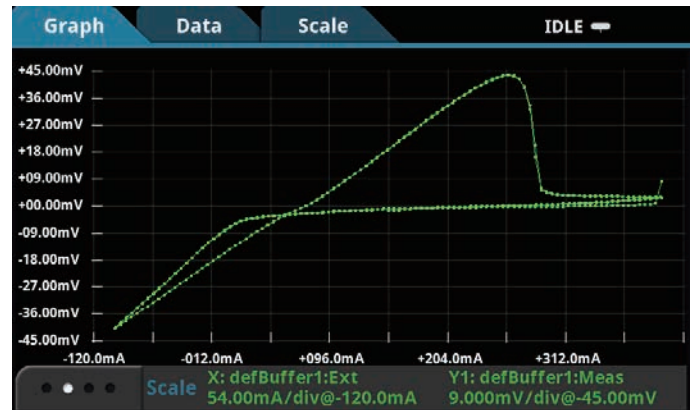


図11. 2450-EC型で作成した硫酸銅のボルタモグラムの例

CSVファイルによるデータの観測：データがUSBメモリに保存されると、PCのスプレッド・シートでファイルを開いてその読み値を観測することができます。図12にデータの表示例を示します。電流、電圧、時間の他に、テストに関する一般的なパラメータもこのファイルに含まれています。

General Parameters:		
EOC potential =	0.215446	V
fileName =	fecn23test7	
Source Parameters:		
Source Range =	2	
# of Vertices =	4	V
Vertex 1 =	0.215446	V
Vertex 2 =	0.55	V
Vertex 3 =	-0.05	V
Vertex 4 =	0.215446	V
Source Rate =	25	mV/sec
# of Cycles =	3	
Measure Parameters:		
Current Range =	0.1	A
Sampling Interval	2	pts/sec
Calculated Parameters		
stepSize =	0.0001	V
sourceDelay =	0.004	seconds
voltageLimit	0.55	V
Current	Voltage	Seconds
-0.000263035	0.21545	0
0.00089106	0.22795	0.479199
0.00181773	0.24045	0.979192
0.00260912	0.25295	1.47921
0.00328355	0.26545	1.97919
0.00383069	0.27795	2.47919
0.00423351	0.29045	2.9792
0.00447714	0.30295	3.47921
0.00456108	0.31545	3.97919
0.00450899	0.32795	4.47918

図12. CSVファイルに含まれるデータ例

## LabVIEWのプロジェクトとライブラリの使用

2450-EC型、2460-EC型には、サイクリック・ボルタンメトリの実行、回路電位測定を開くためのLabVIEWプロジェクトが含まれています。このプロジェクトには、CVを実行するためのLabVIEWソース・コード、LabVIEWをインストールしていないシステムのPCでサイクリック・ボルタンメトリを実行するためのLabVIEWランタイム・アプリケーションが含まれています。

LabVIEWコードを実行するには、2450-EC型または2460-EC型はGPIB、USBまたはEthernetでPCと接続する必要があります。接続すると、LabVIEWのGUIのSource Settings and Measure Settingsウィンドウでソース/測定テスト・パラメータ（スキャン・レート、電圧ソース/リファレンス値、サイクル数、測定レンジ、サンプリング・インターバル・ユニットなど）が簡単に入力できます。CVテスト設定が完了すると、Startボタンをクリックするだけでテストが実行できます。ボルタモグラムは、Graphのタブにリアルタイムに表示されます。電流、電圧、時間の測定値は、Resultsタブにリアルタイムに表示されます（図13参照）。このデータとテスト・パラメータは、CSVファイルとしてPCに保存できます。サイクリック・ボルタンメトリ・スキャンのオープン・サーキット・ポテンシャル（Eoc）も、独立してモニタできます。

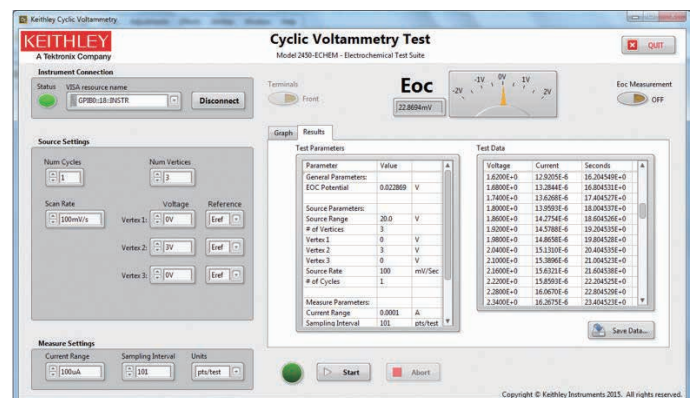


図13. ケースレーのサイクリック・ボルタンメトリLabVIEWプロジェクトGUI

### まとめ

2450-EC型、2460-EC型ベンチトップ電気化学測定システムは、一般的な電気化学テストに理想的なツールです。この測定システムには、サイクリック・ボルタンメトリ、オープン・サーキット・ポテンシャル測定、電位パルス印加・電流測定、電流パルス・電位測定、クロノアンペロメトリ、クロノポテンショメトリのためのテスト・スクリプトが装備されており、PCを使用することなくテストを実行することができます。電気化学測定用ケーブルも付属しており、計測器と電気化学セルが簡単に接続できます。サイクリック・ボルタンメトリを実行するためのLabVIEWコード、テスト・スクリプトのためのソース・コードが収録されているUSBメモリも付属しています。

### サイクリック・ボルタンメトリ・テストで 設定可能な値

- 電位レンジ：±5V
- ランプ時の電圧ステップ・サイズ：
  - 100 $\mu$ V (0.1mV/s $\leq$ スキャン・レート<35mV/s)
  - 1mV (35mV/s $\leq$ スキャン・レート<350mV/s)
  - 10mV (350mV/s $\leq$ スキャン・レート $\leq$ 3500mV/s)
- スキャン・レート：0.1mV/s $\sim$ 3500mV/s
- 電流測定レンジ（フル・スケール）：
  - 2450型：100 $\mu$ A、1mA、10mA、100mA、1A
  - 2460型：1mA、10mA、100mA、1A、4A、5A、7A
- サイクル数：1 $\sim$ 100
- 選択可能なサンプリング・インターバル・ユニット：  
ポイント/テスト、ポイント/サイクル、秒/ポイント、ポイント/秒、  
mV/ポイント、ポイント/mV、mA/ポイント、ポイント/mA
- 最大ポイント数：最大100,000回の読取り

**お問い合わせ先：**

ASEAN／オーストラリア・ニュージーランドと付近の諸島 (65) 6356 3900  
オーストリア 00800 2255 4835  
バルカン諸国、イスラエル、南アフリカ、その他ISE諸国 +41 52 675 3777  
ベルギー 00800 2255 4835  
ブラジル +55 (11) 3759 7627  
カナダ 1 800 833 9200  
中央／東ヨーロッパ、バルト海諸国 +41 52 675 3777  
中央ヨーロッパ／ギリシャ +41 52 675 3777  
デンマーク +45 80 88 1401  
フィンランド +41 52 675 3777  
フランス 00800 2255 4835  
ドイツ 00800 2255 4835  
香港 400 820 5835  
インド 000 800 650 1835  
イタリア 00800 2255 4835  
日本 81 (3) 6714 3010  
ルクセンブルク +41 52 675 3777  
メキシコ、中央／南アメリカ、カリブ海諸国 52 (55) 56 04 50 90  
中東、アジア、北アフリカ +41 52 675 3777  
オランダ 00800 2255 4835  
ノルウェー 800 16098  
中国 400 820 5835  
ポーランド +41 52 675 3777  
ポルトガル 80 08 12370  
韓国 001 800 8255 2835  
ロシア +7 (495) 6647564  
南アフリカ +41 52 675 3777  
スペイン 00800 2255 4835  
スウェーデン 00800 2255 4835  
スイス 00800 2255 4835  
台湾 886 (2) 2656 6688  
イギリス、アイルランド 00800 2255 4835  
アメリカ 1 800 833 9200

2015年4月現在



**www.keithley.jp**

テクトロニクス／ケースレーインストルメンツお客様コールセンター  
**TEL：0120-441-046**

電話受付時間／9：00～12：00・13：00～18：00（土・日・祝・弊社休業日を除く）

〒108-6106 東京都港区港南2-15-2 品川インターシティB棟6階

記載内容は予告なく変更することがありますので、あらかじめご了承ください。

Copyright © 2015, Tektronix. All rights reserved. TEKTRONIX および TEK は Tektronix, Inc. の登録商標です。  
記載された製品名はすべて各社の商標あるいは登録商標です。

2015年12月 1KZ-60116-0