

ポテンショスタット小型化の潮流



北 隅 優 希

1 電気化学測定について

電気化学のとっつきにくさは、電流を流すための電極は2本あれば十分であるにもかかわらず電極を3本用いて測定を行うところに原因があるとしばしば耳にする。3本の電極はそれぞれ作用電極、参照電極、対極とよばれる。その3電極式の電気化学測定を実現するために使用される装置がポテンショスタット (potentiostat) であり、それが今回の話題の中心である。ポテンショスタットは作用電極と参照電極の間の電位差を設定した値に保持するように、対極と作用電極の間に電流を流す装置である。ポテンショスタットとは名前の通り、電位差を制御する装置であり、実のところ、電極を3本用いる測定自体はポテンショスタットの本質ではない。しかしながら、参照電極に電流が流れると、電極反応によって参照電極近傍の組成が変動し、電位の基準であるはずの参照電極の電位が変化してしまう。未知試料中における参照電極の電位変化を事前に予期することはできないので、それでは作用電極の電位制御は不可能になってしまう。そのため、通常の電気化学測定では、参照電極の電位変動が無視できるように測定系を構築する。

3電極式の測定は電気回路の発達とともに実現したものであり、電気分析化学の黎明期¹⁾を切り開いたポーラログラフイーでは作用電極と参照電極の2電極式で測定が行われている。当時、この2電極式の測定が再現よく安定して実現できた理由の一つは、巧みな電極選びにある。ポーラログラフイーにおける作用電極は滴水水銀電極、参照電極は電解槽の底に溜めた水銀あるいは飽和カロメル電極を用いる場合が多かったようである。滴水する水銀滴の大きさは極めて小さく、そのため、参照電極の電極面積が作用電極と比べて圧倒的に大きい。参照電極表面の電流密度が極めて小さく、また少々の電流が流れても参照電極の組成が変わらないように系が組まれているために参照電極の電位変化はごく僅かである。溶液の電気伝導度が高く、参照電極の表面積が大きいため

Trend of Miniaturized Potentiostat.



図1 ペンレコーダーと接続した初代ポーラログラフ装置

に、系に加えられた電力の大部分は作用電極と溶液の界面で消費されることになる。また、そもそも電極間に流れる電流が小さく、その電流による電源電圧の変動が極めて小さくなるように低抵抗の分圧回路でもって電圧を制御していたことも安定した測定を実現するうえで重要な要因であったといえる。このようにポーラログラフイーでは安定した2電極式を用いた作用極の電位制御が実現されてきたが、この測定装置は大掛かりであり、小型化は難しい(図1)。

2 電位制御の自動化

電位の自動制御装置の起源について正確には迫れていないが、1940年代に真空管を用いた電位差の自動制御装置としてポテンショスタットの名前が現れる²⁾。そして真空管式の増幅回路を用いたもの、トランジスタ式の増幅回路を用いたものと歴史は進み、オペアンプと呼ばれる演算増幅回路のICが登場して以降、比較的単純な構成の電気回路でポテンショスタットが実現できるようになった。電気化学の教科書にあるように、オペアンプを3つ用いれば3電極式のポテンショスタットは実現できる。

ポテンショスタットは電気化学測定において不可欠な装置であるが、ポテンショスタットのみでは測定にならない。作用極の電位変化に伴う電流応答を測定するわけだが、現実的には素性の良い波形を入力しないと応答の解析は不可能である。データの解析において広く用いられている手法は、一定の電位を印可し続けて応答を記録するクロノアンペロメトリーと、三角波を入力して応答を記録するサイクリックボルタンメトリーである。それ以外にも、パルス状の電位を印可するパルスボルタンメトリーといった手法も高感度測定では広く実施されている。このような自在な電圧発生を実現するために、関数発生器が用いられる。そして、流れた電流を記録するためには適切な記録装置が必要である。すると、電気化学測定装置は自然と大掛かりになる。

3 ポテンシオスタットの小型化

ICの登場によって小型化が可能になったが、ポテンシオスタット自体は一般的かつ大量に流通する測定回路ではない。そして、測定対象ごとに求められる仕様の幅が広いために、ポテンシオスタットを一つにまとめたICはなかなか市場に現れなかった。また、すでに述べたように、ポテンシオスタットのみを小型化しても、印可電位の制御部、そして電流応答の記録部が大型であるならさして意味はない。必要とする波形もまた微調整が必要であるために、電気化学測定に適した関数発生器の小型化も同時に求められる。

2010年頃からポテンシオスタットの機能を組み込んだICが市場に現れはじめた。それらのICは半導体メーカーでは電気化学向けのアナログフロントエンドとしてラインナップされている。例えば2012年にTexas Instruments社のLMP91000が発表された。このICはわずか4 mm×4 mm×0.8 mmという素子の中に検出感度の設定可能なポテンシオスタットと定電圧発生回路、温度補償回路、そして外部と接続するためのI²Cというインターフェースを装備している。電源電圧は最大5.5 Vで計測可能な最大電流は750 μAということから、充放電試験やメッキといった大電流を必要とする電気化学実験に用いるには力不足である。また、電流を電圧に変換する際の検出抵抗は最大で350 kΩでありnAオーダーの微小電流の検出にも使いづらい。しかしながら、応答電流が数μA程度となるように設計した電気化学センサーを駆動させるうえでは十分であり、このICを利用した小型電気化学デバイスがいくつも報告されている^{2)~4)}。I²Cのインターフェースは、Raspberry PiやArduinoなどのマイコンとも組み合わせやすく、容易にポータブル電気化学測定器が構築できる。しかしながら、このICは印可電位のコントロールという観点で自由度が低く、単独では定電位電解に特化した、電流検出型センサー用途という印象である。このICはWSOという足のないパッケージに14個の端子がついた形状をしており、手作業でのほんだ付けは骨が折れるだろう。

2018年に発表されたAnalog Devices社のADuCM355は、さらに高機能である。このICはポテンシオスタット2回路を搭載している。また、より複雑な入力波形を実現するプログラム可能なデジタルアナログコンバータ、入力する波形および測定データを保存するメモリが搭載されており、より複雑な電気化学測定がこのIC単独で実現できる。また、インピーダンス測定と呼ばれる交流測定を実現可能にする高速の波形発生およびデータ収録回路が搭載されている。そしてその機能が6 mm×5 mm×1 mmのチップに収まっている。また、多彩なデジタルインターフェースを搭載しており様々な機器との連携が可能である。難点はこの大きさのチップ上に接点が72個もあるため、手作業で配線するのがまず不可能であり、電子回路の作成に不慣れな化学

系の実験室で取り扱うに小さすぎることである。そして、機能が多く、自由度が高く、マニュアルが分厚いという、試してみようにも非常に敷居が高い。

このADuCM355を組み込んだ、汎用の電気化学インターフェース・モジュールとして、PalmSens社よりEmstat Picoという小型の組み込み用ポテンシオスタットモジュールが発表されている。このモジュールは30 mm×18 mm×2.6 mmと、先に紹介されたICと比べると幾分か大きく、また、端子数は28、端子の間隔は2.54 mmである。手ごろな大きさであり、回路作製のための特別な設備を持たない実験室でも無理なく取り扱うことができる。内部には二つのポテンシオスタット回路が入っており、バイポテンシオスタットとして動作させることができる。最大電流は3 mAであり、種々のデジタルインターフェースを搭載し、自己校正も可能である。さらに、Windows用およびAndroid用の制御ソフトウェアがすでに準備されており、各種電気化学測定を手軽に実施できる環境が整っている。

4 おわりに

本稿ではポテンシオスタットの機能を組み込んだICおよびモジュールについて紹介した。申し訳ないことに、著者はこれらを実際には使用しておらず、カタログとデータシートを眺めては、今後の実験計画に組み込まないものか思案している段階である。そのため、実際に使ってみた感想を述べることができな。しかしながら、すでに手作業で実装するには小さすぎるほどのポテンシオスタット素子が入手可能な時代となっていることは事実である。ウェアラブル端末のテストや環境のモニタリングなど、複雑な測定ではないが、スタンドアロンで長時間測定したい、小型化省電力化したいという要求はますます盛んになると思われる。そのような場合には今回紹介したような素子は候補の一つとなるのではないだろうか。

文 献

- 1) A. Hickling: *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 27 (1942).
- 2) A. H. Jalal, Y. Umasankar, P. J. Gonzalez, A. Alfonso, S. Bhansali: *Biosens. Bioelectron.*, **87**, 522 (2017).
- 3) A. F. D. Cruz, N. Norena, A. Kaushik, S. Bhansali: *Biosens. Bioelectron.*, **62**, 249 (2014).
- 4) M. A. Yokus, T. Songkakul, V. A. Pozdin, A. Bozkurt, M. A. Daniele: *Biosens. Bioelectron.*, **153**, 112038 (2020).



北隅優希 (Yuki KITAZUMI)

京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻 (〒606-8502 京都市左京区北白川追分町)。京都大学大学院工学研究科博士後課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》酵素電極反応の解明とバイオセンサーおよびバイオ燃料電池の開発。《趣味》各種工作。

E-mail: kitazumi.yuki.7u@kyoto-u.ac.jp