

光電気化学セルの紹介

衣笠帝弘

ビー・エー・エス株式会社

・はじめに

分光電気化学 (spectroelectrochemistry) は、分光化学の方法と電気化学の方法を組み合わせて行う研究分野の総称で溶液内の現象を測定する場合と、電極表面の現象を測定する場合に分けられます。ここでは溶液内の現象についてご紹介したいと思います。

分光電気化学のもっとも基本的な方法は、光透過性電極 (optically transparent electrode, OTE) を用い、電極反応に参与する物質の紫外可視吸収スペクトル (または吸光度) を測定するものであります。OTE には、ガラスまたは石英板上に光透過性の金属蒸着膜または光透過性の酸化インジウムスズ膜 (ITO) を付けたもの、あるいは白金や金の微細な網目電極 (光が網目を透過) が用いられます。測定セルは溶液層の厚さが 0.2mm 以下の薄層セルの場合と、普通の厚さの溶液層 (~1cm) を持つセルの場合があります。薄層セルを用いると溶液内の物質を比較的短時間で電解でき、反応種、生成種及び中間体の吸収スペクトルのほかに、濃度、拡散係数、寿命などの反応パラメーターが得られます。

・ システムの構成

分光電気化学システムにおける機器構成は電気化学システムと分光システムに分けられます。

1. 電気化学システム

- ・ ALS/CHI660A 電気化学アナライザー
- ・ ITO 電極
- ・ くし型電極
- ・ 電極ホルダー
- ・ PC データ処理機

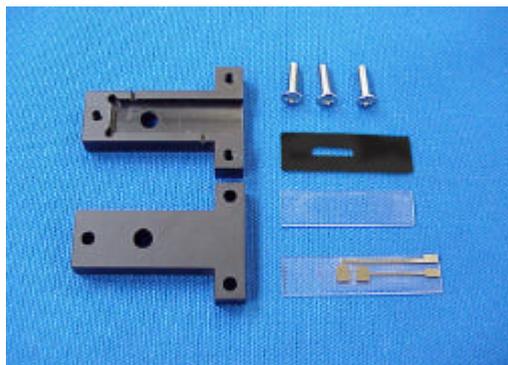
2. 分光システム

- ・ 光源
- ・ スペクトロメーター
- ・ 光ファイバー
- ・ A/D コンバーター
- ・ 分光セルホルダー

システム 1 及び 2 を組み合わせ、簡単な分光電気化学測定を行いました。

・ システムのセットアップ

電極ホルダーと OET は以下のような構造になっております。石英ガラス上に蒸着した酸化インジウムスズ、或いは白金くし型電極上にサンプルを滴下し、ガスケット、カバーガラスの順に置き、固定プレートで固定します。これを、分光電気化学セルとします。対極、及び比較電極には白金を用いておりますので比較電極は銀/塩化銀処理を行うことも可能です。

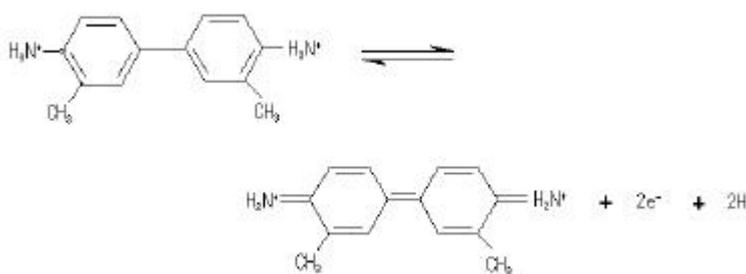


分光電気化学セルを分光セルホルダーに入れ、電極をポテンシostatに接続しセットアップを完了させます。

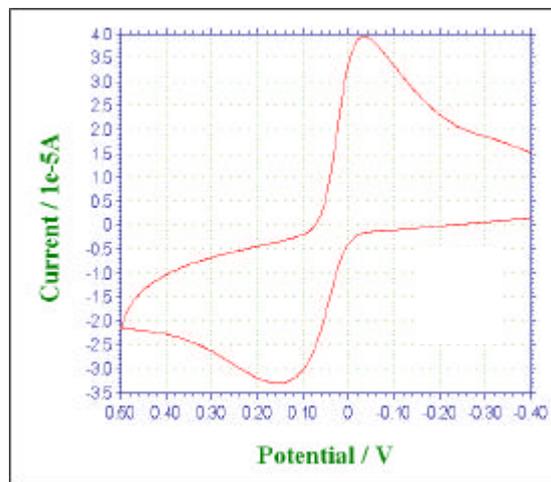


・ 実験及び結果

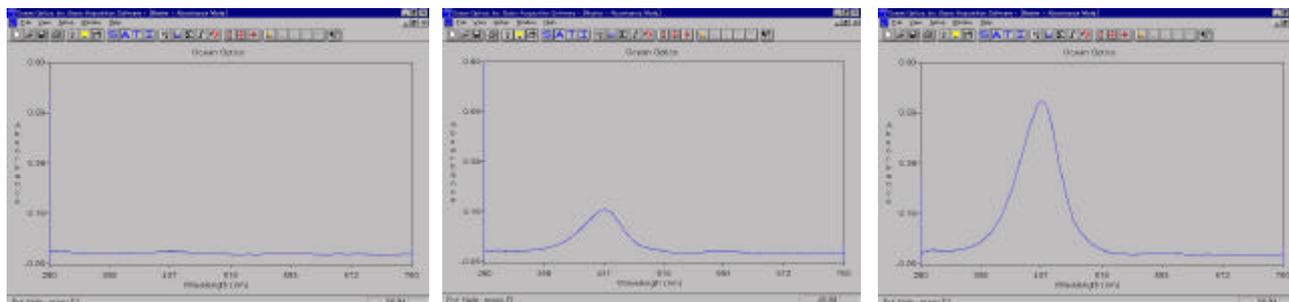
このセルを用い、サンプルとして 3,3-ジメチルベンジシンのサイクリックボルタメトリーを行いました。この 3,3-ジメチルベンジシンは還元状態で無色、酸化状態で青色を吸収しサンプル液が黄色に変化します。



サイクリックボルタンメトリーの初期電位を -0.4V に設定し正極側に電位を掃引 (20mV/s) し、酸化還元ピークが観測されるボルタモグラムを得ました。下記のボルタモグラムは ITO 電極を作用電極とした結果です。くし型電極でも同様の結果が得られました。



ボルタモグラムの酸化ピークが大きくなるに伴い、440nm ~ 480nm の波長域での吸光度が増加し、還元ピークと共に減少しました。



現在さまざまな物質を用いた分光電気化学測定が行われ、電極反応の解析にも用いられています。薄層セルで酸化体 Ox と電極反応 $Ox + ne \rightarrow Red$ で生じる還元体 Red がともに安定なら、種々の電位 (E_{app}) で反応が平衡に達するまで電解を行い、吸収スペクトルを測定して Ox と Red の平衡濃度を求めると

$$E_{app} = E^{O'} + (RT/nF) \ln ([Ox]/[Red])$$

の関係から、Ox/Red 系の式量電位 $E^{O'}$ と電子数 n の値を得ることができます。

・ 参考文献

W.R.Heineman, J. Chem. Educ.,60,305 (1983)

T.Kuwana, N.Winograd, Electroanalytical Chemistry, Vol.7,Ch.1