

分光電気化学測定法の紹介

ビー・エー・エス株式会社
アプリケーション課
蔣 桂華

1.はじめに

分光電気化学(Spectroelectrochemistry, SEC)は電気化学的測定法に分光学的測定法を同時に組み合わせた測定の総称である。¹⁾ 基本的な原理は、電気化学系と分光学的な分析法などを併用した測定系から構成され、電気化学的な情報と分光法からの情報を用いて、電極の表面や界面の様子を知るものである。

具体的には、電気化学分析と分光分析を光電気化学セルで組み合わせ、同時に電極表面、電極と溶液の界面での反応や分子の電子状態等を知ることができる。^{2,3)} これにより、電気化学的に解析が困難な物質でも反応・生成物が分光特性を有する場合、酸化・還元電位は吸光度の大きさから算出することができる。更に、電極系が平衡状態或いは定常状態である時、分光電気化学測定から静的状態での分子種の同定や分子構造・分子配向の解析等が可能である。^{4) - 6)} 時間の関数として分光電気化学測定を行えば、分光シグナルは電極表面での分子・原子レベルの動的過程を追跡することも可能である。

SEC 測定は無機物、有機物或いは生体材料などさまざまな領域に良く使われている。⁷⁾⁻⁹⁾ 例えば：色素の酸化還元体の吸収特性、色素の吸着挙動、金属の析出及び溶解反応挙動、半導体の表面電子状態の解析、二重層構造、電極表面へのガスやイオンの吸着、有機化合物の吸着種のスペクトル、単分子膜の吸収スペクトルなどが挙げられる。^{10,11)}

分光電気化学は電気化学や分光学の種類により分類できる：吸光電気化学法、球面/内部反射電気化学法、偏光回折電気化学法、光電子分光電気化学法、光熱分光電気化学法、光音響分光電気化学法、分光 RRDE 法、電気発光スペクトル法及び電気化学 ESR 法等がある¹²⁾。ここでは吸光電気化学をはじめ分光電気化学法の原理、構成、測定法について紹介する。

2.吸光電気化学法の原理

吸光電気化学法は電子構造に関する情報を与える紫外、可視領域で測定を行う。主に光透過性電極を用いた透過法で広く利用されてきた。¹³⁾ その原理の詳細は専門書^{14,15)} に記載されているので、ここで簡単に説明する。

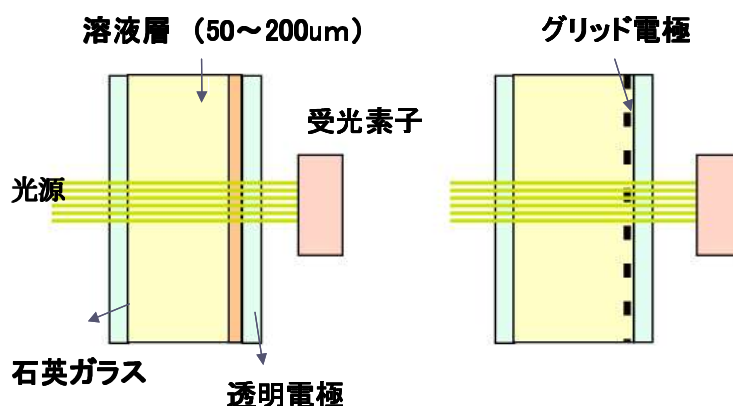


Fig.1 Principle of TLC using transparent and minigrade electrodes

電極反応に関与する反応種、生成種及び中間体を電極近傍での *In situ* 測定法として薄層セル(Thin Layer Cell)を用いて分光分析測定を行える。この方法は反応

種、生成種及び中間体またはいずれかの吸収スペクトル等の測定に有効である。

薄層セル法によって得られる情報としては、反応種、生成種及び中間体の吸収スペクトルの他に、濃度、拡散係数及び寿命などの反応パラメーターが得られる。

Fig.1 は基本的な概念図を示す。薄い石英セルに電解液を満たし、作用電極として透明電極 OTE(optically transparent electrode)またはグリッド電極(grid electrode)を組み込み、電極との垂直方向からプローブ光を照射し、透過光を受光素子で検出して吸光度を測定する。溶液層を薄くする理由は溶液バルクの吸収を極力低減させるためである。電極近傍の化学種はその吸収波長と吸光度によって同定される。

3.吸光電気化学法の測定システム構成

分光電気化学測定システムは電気化学測定システム(Fig.2)と分光測定システム(Fig.3)から構成される。

電気化学測定は Fig.2 で示した ALS モデル 760C 電気化学アナライザーを用い、分光装置として、Fig.3 で示した SEC2000 スペクトロメータシステムを導入した。光電気化学測定を行うために最適な設計がされた、マルチチャンネル分光器です。光源にはランプにレンズを一体化した小型モジュールが使用されており、光ファイバーなどを使用する必要がありません。

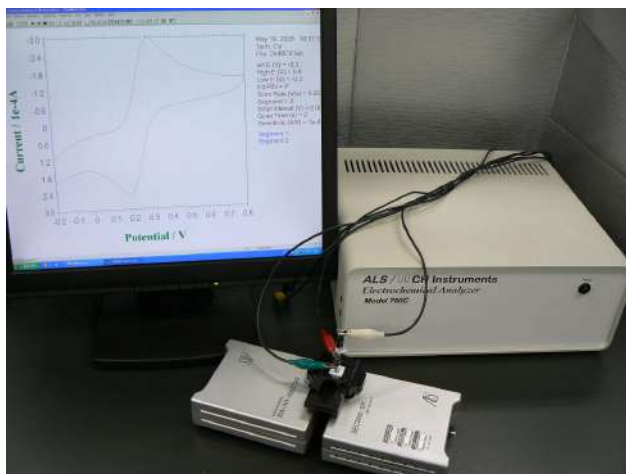


Fig.2 ALS/CHI Electrochemical analyzer Model 760C with SEC2000.



Fig.3 Schematic diagram of SEC2000 Spectroelectrochemical system with SEC-C.

3.1 SEC-C キュベット型分光電気化学セル

Fig.4 は SEC-C キュベット型分光電気化学セルを示す。石英セルの液層の厚みは 1 mm である。作用電極(Working Electrode, WE)は金属網のメッシュ電極を用いる(Au、Pt メッシュ電極が汎用的に使用されている)。参照電極(Reference Electrode, RE)は測定目的物質により選択するが、一般的に、Ag や Ag/AgCl 電極を使用し、対極(Counter Electrode, CE)には白金線を使用している。各電極はテフロン製キャップで固定した。

SEC-C 石英セルを用いて Fig.4 に示す方法で電極と分光器を接続し、2 mM のフェロシアン化鉄($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)の KNO_3 溶液を用いて CV 測定を行いながら光の吸光度測定を行った。フェロシアン鉄($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)の酸化に伴うリアルタイムの吸光度変化を Fig.5 に示す。

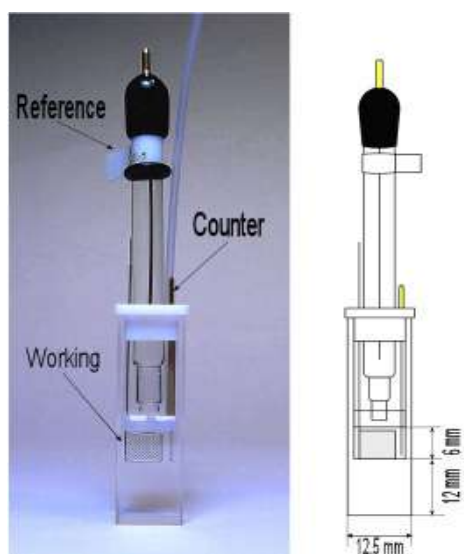


Fig.4 SEC-C Thin Layer Quartz Glass Spectroelectrochemical cell kit.

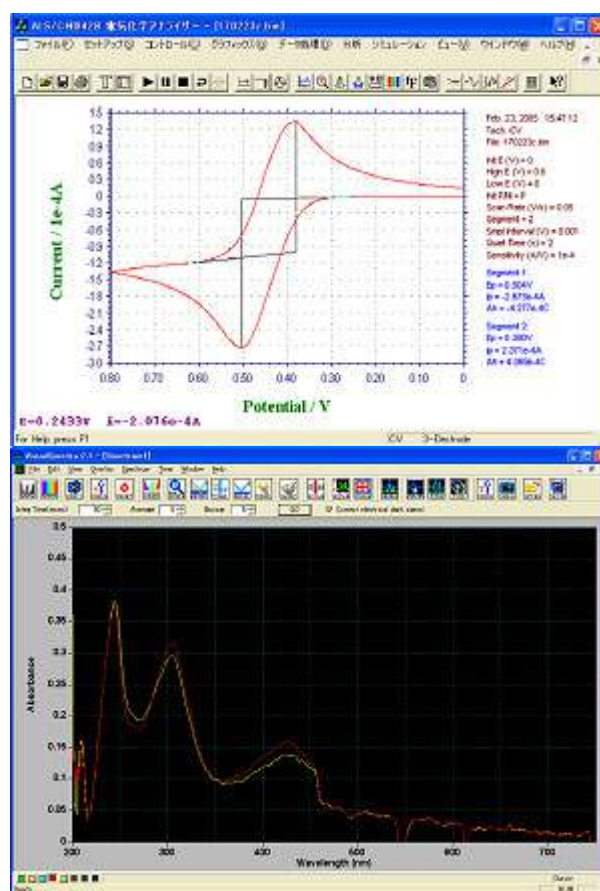
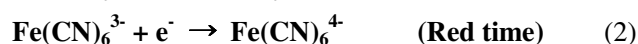
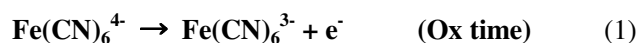


Fig.5a. Cyclic voltammogram of 2mM $K_4[Fe(CN)_6]$.
b. Absorbance measurement of 2 mM $K_4[Fe(CN)_6]$.



式(1)と(2)でそれぞれの電極表面及び溶液バルク中の酸化還元反応過程の電子授受メカニズムを示す。

3.2 SEC-F フロー型光電気化学セル

フロー型光電気化学セル(Spectroelectrochemistry-Flow Cell, SEC-F)は作用電極の表面積の同定を考慮した上、システム Fig.6 に組み込み、*In siut* 測定をはじめ、フロー型分光電気化学セルとして設計されている。

SEC-Fの作用電極はITO(Indium-Tin-Oxide)電極或いはAu, Ptとカーボングリッド電極を用いる。石英基盤の上に蒸着してあるITOは可視領域の光は透過するが、Fig.7から紫外領域350nm以下の光は透過しないことが判明した。

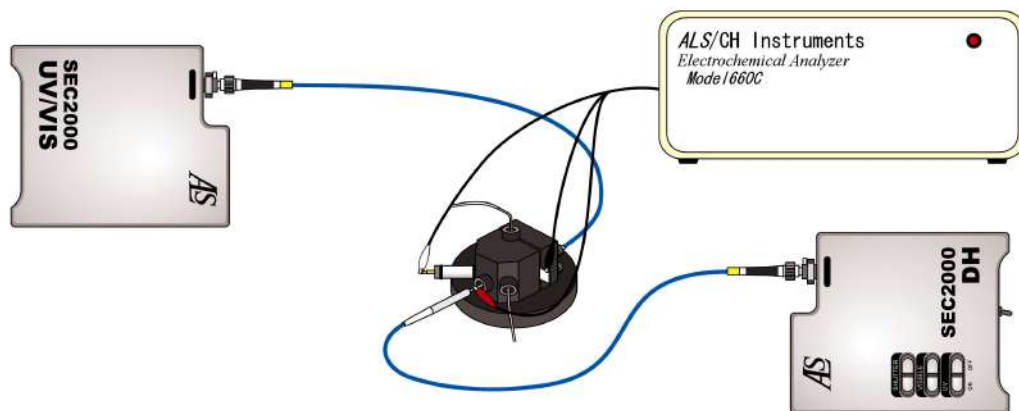


Fig.6 Schematic diagram of SEC2000 Spectroelectrochemical system with SEC-F.

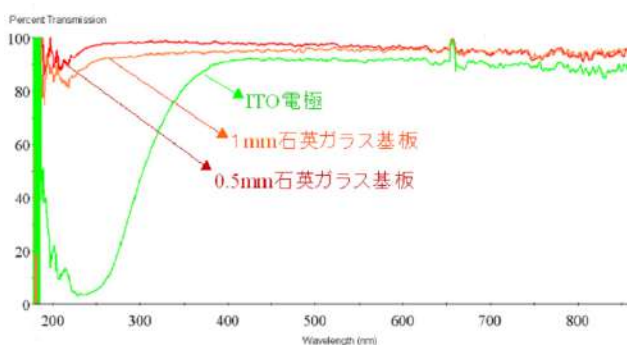


Fig.7 Comparison of the transmittance of 0.5, 1 mm quartz glass substrates with / without ITO film on.

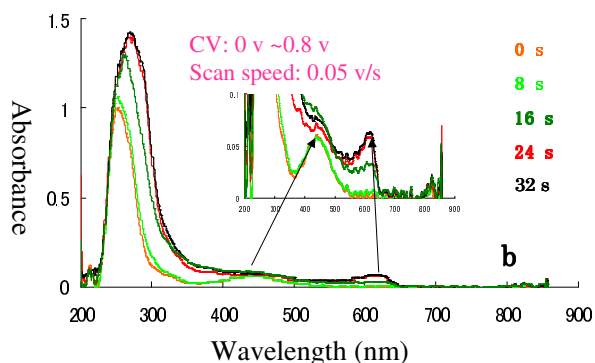
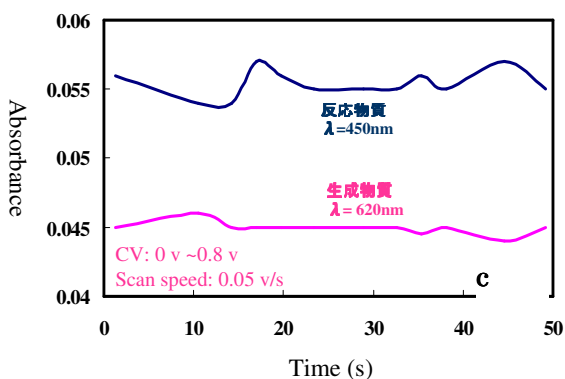
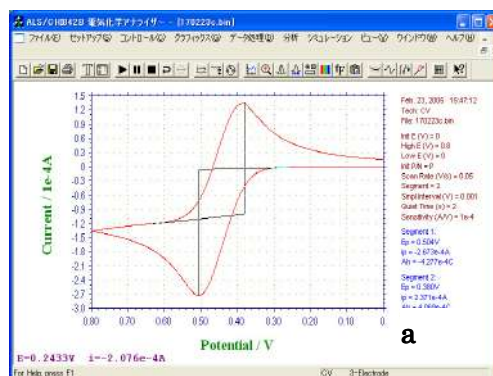


Fig.8 a: CV measurement of 10mM ferrocene in acetonitrile with the electrolyte of TBAP.
 b: The absorbance change of oxidative and reductive peak Vs time.
 c: The absorbance change of oxidative and reductive peak Vs time.

SEC-F 測定システムを用いて 10 mM フェロセンのアセトニトリル溶液(支持塩は TBAP)の CV 測定を行いながら吸光度を同時に測定した (Fig.8a, b, c)。標準的な可逆系の CV 曲線(Fig.8a)に対して、

反応物質や生成物質の特定波長におけるリアルタイム変化曲線を Fig.8b に示した。吸光度ピークの変化を Fig.8c に示した。

4.分光電気化学法の実例

電極と溶液との界面や電極表面の状態、そこで起こる電気化学的現象を、現象が起こっているその場で、且つ又その時間内で測定することは、表面や界面を理解するにはとても重要である。

以下は分光電気化学法の応用例をいくつか挙げる：

- ・ CV 測定から E^0 ，分光データから酸化還元反応の電子数 n の算出
- ・ 錯体酸化還元の研究・錯体電子構造の変化^{16, 17)}
- ・ 電荷移動の複雑な順序の解析¹⁸⁾
- ・ ヘム鉄の酸化還元特性を利用した蛋白質への応用研究¹⁹⁾

ここで一例を挙げて、具体的に分光電気化学測定法の応用を説明する：

4.1. CV測定から E^0 ，分光データから酸化還元反応の電子数 n の算出

ここでは 3,3'-ジメチルベンジジン (Fig.9.a) をサンプルとして使用した。3,3'-ジメチルベンジジン下記の方程式に従い酸化・還元される。CV 測定は Fig.9.b で示した。

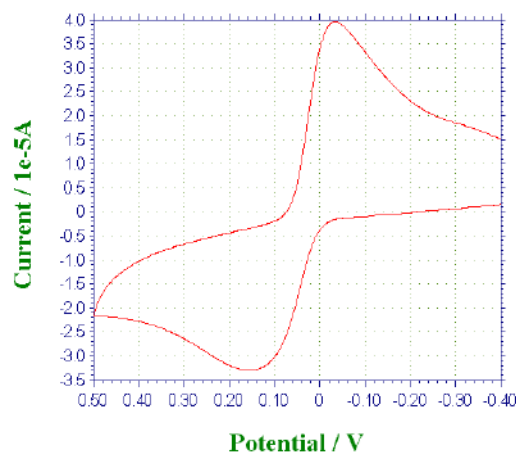
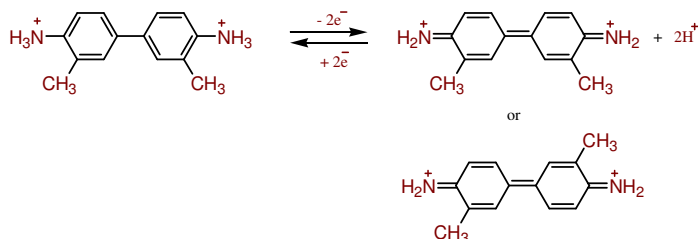


Fig.9.a Structure of 3,3'-dimethylbenzidine;

b. CV measurement of 3,3'-dimethylbenzidine

$E_{1/2}$ は半波電位、 $E_{P,C}$ $E_{P,a}$ はそれぞれの酸化と還元ピーク電位です。これは可逆系であるため、酸化と還元の拡散係数が近似する事から、 E^0 は $E_{1/2}$ と一致する事が考えられる。酸化、還元電位はソフト上の測定データから読み取る事が可能です。3,3'-ジメチルベンジジンの E^0 は 0.61V となる。

吸光電気化学測定は電極表面、電極と溶液の界面での反応や分子の電子状態などの情報を得られると同時に、酸化・還元電位は吸光度の大きさから算出できる。

Nernst 式の印加電位を変化させた時、電極表面の酸化・還元種濃度の比も変化した。酸化体 O_X と電極反応 $O_X + ne \rightarrow Red$ で生じる還元体 Red が安定ならば、各電位で反応が平衡に達するまで電解を行い、その吸収スペクトルを測定して O_X と Red の平衡濃度を求めた。

O_X/Red 系の標準電位 E^0 と電子数 n の値を求めることができた。

$$E_{1/2} = (E_{P,c} + E_{P,a}) / 2 = 0.61V \quad (3)$$

$$E_{app} = E^{0'} + (RT/nF) \ln ([O_X]/[Red]) \quad (4)$$

$$\frac{[O]}{[R]} = \frac{(A_n - A_l) / \epsilon b}{(A_h - A_n) / \epsilon b} = \frac{A_n - A_l}{A_h - A_n} \quad (5)$$

ここでは SEC-F セルを用い、電気化学アナライザーと光ファイバー型分光系測定システムで 3,3'-ジメチルベンジジンに、各 0.800 V, 0.655 V, 0.600 V, 0.575 V と 0.400 V の電位を印加して、各電位の吸収スペクトルを記録した(Fig.10)。

各電位に対応する吸光度 A_n を用いると、 $[O]/[R]$ 比率の計算ができる。従い、 $\text{Log}[O]/[R]$ と印加電位をプロットし(Fig. 11)、傾きから $n=1.92$ が求められ、切片から $E^{0'}$ は 0.615V と算出された。^{10,12,18)}

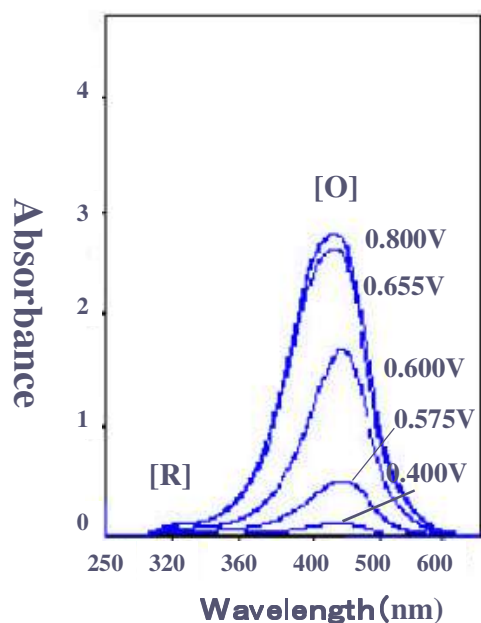


Fig.10 Spectroscopy of 3,3'-dimethylbenzidine with different potentials.

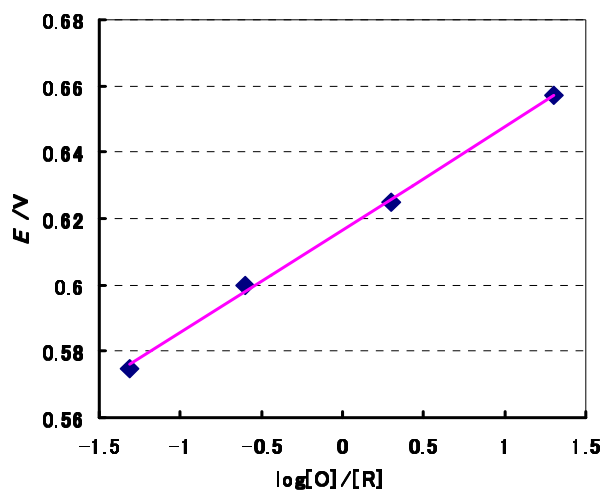


Fig.11 Plot of Log[O]/[R] Versus different potentials

5.まとめ

分光電気化学法は従来の電気化学分析と分光分析の組合で、各研究領域の最先端に立っている：

1. 電極・電極表面・電極と溶液の界面での反応や分子の電子状態の観察
2. 電極系が平衡状態あるいは定常状態にあるときの分光電気化学測定
3. 静的状態での分子種の同定
4. 分子構造・分子配向の解析

などさまざまな研究に应用されている。同時にその測定技術も急速に発展し、最近では時間関数に

対する分光シグナルを用いて電極表面での動的過程を分子・原子レベルで追跡する事も可能である。^{5,6)}ここでは分光電気化学測定の一つ-吸光電気化学法について紹介したが、近年では球面/内部反射電気化学法、分光RRDE法、電気発光スペクトル法など他の分光電気化学法も広く応用されている。

参考文献

1. R. J. Gale Ed., “*Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*”, Plenum Press, New York (1988).
2. D. M. Kolb; “*Spectroelectrochemistry*” (Edited by R. J. Gale), p 87 (Plenum Press, 1988).
3. W. Plieth; “*Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry*” (Edited by C. Gutierrez and C. Melendres), p 223 (Kluwer Academic Publishers, 1990).
4. 大澤雅俊, 分光研究, 42, 127 (1993).
5. T. Sagara, M. Fukuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, 102, 521 (1998).
6. T. Sagara, N. Kaba, M. Komatsu, M. Uchida and N. Nakashima, *Electrochim. Acta*, 43, 2183 (1998).
7. P. Zanello, “*Inorganic electrochemistry*”, The Royal Society of Chemistry, (2003).
8. A. J. Bard and L. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods*”, 2nd Ed., Wiley, New York (2001).
9. I. K. Dhawan, D. Shelper, T. M. V. Horstmann, G. P. Roberts, and M. K. Johnson, *Biochemistry*, 39, 12805-12813 (1999).
10. T. P. DeAngelis and W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 53m 594 (1976).
11. D. E. Aspnes, N. Bottka: “*Semiconductors and Semimetals*”, Edited by R. K. Willardson, C. A. Speer, Vol. 9, (Academic Press, New York) (1972).
12. W. R. Heineman. *Anal. Chem.* 50, 390a (1978).
13. C. H. Su, W. R. Heineman. *Anal. Chem.* 53, 594 (1981).
14. 藤島 昭、本多健一、「電極反応の基礎」第3章、共立化学ライブラリー6、共立出版(1973).
15. 藤島 昭、相澤益男、井上 徹、「電気化学測定法」第14章、ありのままの電極表面をとらえる、技報堂出版(1984).
16. M. Haga, M. M. Ali, H. Maegawa, K. Nozaki, A. Yoshimura, T. Ohno, *Coord. Chem. Rev.*, 132, 99 (1994).
17. Wei Zhou, Shen Ye, Masaaki Abe, Takuma Nishida, Kohei Uosaki, Masatoshi Osawa, and Yoichi Sasaki, *Chem. Eur. J.*, 11 (17), 5040-5054 (2005).
18. A. J. Bard and L. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods*”, Chapter 14, Wiley, New York (1980).
19. N. Hiroshi, H. Yumiko, T. Toshifumi, *J. Biol. Chem.*, 276m, 10, 7055-7061(2001).