

ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

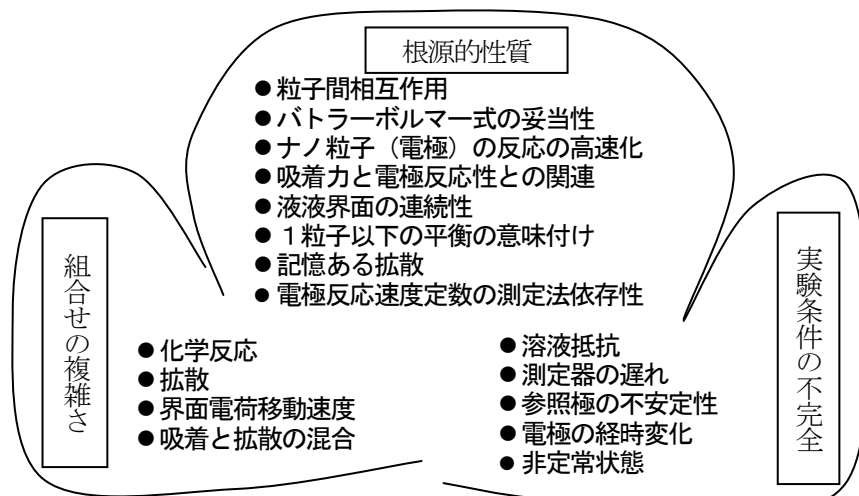
大項目	1. 分析化学
中項目	1-5. 電気化学分析
小項目	1-5-1. 基礎理論

<p>概要</p> <p>電気分析化学の基礎理論には、化学平衡論、電気化学反応や物質移動および電荷移動速度論、電気化学測定法論、電気二重層論がある。単純なモデル反応に関する基礎は、ほぼ完成されている。平衡の性質がわかっている系であれば、速度論や測定論へ展開されている。平衡が不明な高エネルギーの系では、速度などのデータに問題点が多い。ナノ領域物質の理論には相互作用 <math>u_i</math> の見積もりが必要であり、その基礎理論の展開が望まれている。</p>	
<p>現状と最前線</p>	
<p>電気分析化学の基礎理論は、(1) 化学平衡論、(2) 電気化学反応や物質移動および電荷移動速度論、(3) 電気化学測定法論、(4) 電気二重層論に分けられる。単純なモデル反応に関する基礎は、ほぼ完成されている。個別の反応系に関して、平衡の性質がわかれば、速度論や測定論へ展開されている。しかし平衡が正確に議論しにくい系、たとえば光反応、ラジカル反応、エネルギーの著しく高い物質（リチウムやフッ素）では、その速度論や測定論に問題点が多い。ナノ粒子、巨大分子、ナノ薄膜などでは、溶液系における従来の理論をそのまま適用するだけに留まり、理論は未発達である。</p> <p>化学平衡に関する本質的問題として、生体反応などのようにエントロピー生成が重要なゆえに平衡から大きく外れている系、巨大粒子のように平衡が粒子の内部と粒子間にある系、油水界面や表面の吸着分子のように分子の大きさ程度の局所平衡が重要になる系、平衡計算では容器に1分子以下しかない系の状態の考え方、微量測定や高速測定で現われる熱ゆらぎなどが挙げられる。平衡論を発展させるための研究手段として、高感度の測定結果に支えられた計算機化学が強力な武器となろう。</p> <p>速度論は大きく分けて、(2A) 化学反応速度論、(2B) 拡散・対流・電気泳動による物質移動論、(2C) 界面における不均一反応速度論、(2D) これらの組み合わせによる総合的な速度論である。(2A) は反応機構に固有であるので一般論がない。(2B) は測定法と結びついてモデル化されており、拡散律速におけるボルタモグラムのピーク電流値が良く知られている。電気泳動の影響はリチウム電池などの実用系に見られるにもかかわらず、溶液内電位分布を表わすポアソン式の代わりに、電気中性条件であるラプラス式を用いた理論しかないのが現状である。(2C) の本質的な課題として、高速反応の速度定数が測定を高速にすればするほど大きく得られる古典的な課題がある。</p>	

電気化学測定と同時に多種の情報が得られるよう組み合わせた測定装置が開発されてきた。光、電磁波、音波などの測定量は電気化学情報とは独立であるので、単純な重ね合わせによって理解されている。STMのようにトンネル電流を測定するものでは、ファラデー電流と区別するための本質的な理論が今後必要であろう。

電気二重層の理論は Gouy-Chapman-Stern 理論を越えて発展する可能性は少ない。粒子の大きさと多価イオンによる電荷雰囲気や界面の不均一さが課題であるが、分子動力学をはじめとする計算機実験が有効な情報を与えるであろう。

理論が不完全で解釈に困る理由を大別すれば、物理化学の根源的性質に触れる不完全さ、個別の化学反応や物質移動は既知であるが組み合わせが複雑なため生じる不完全さ、実験条件の不確定さによる不完全さがある。これらは相互に解決されるもので、提案課題が解決しなくても、研究の進歩にしたがい、分類の所属が異なるだけで、大きな発展である。



#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
 ナノ粒子の分散性と界面活性剤の役割を定量化するのが急務である。分散したナノ粒子の電極反応における電位および可逆性と界面活性剤の役割および吸着力との関係が分かる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
 STMのトンネル電流とファラデー電流とを区別する測定法と理論が展開され、表面反応の可視化が可能になり、その理解が深まる。

#### キーワード

電子移動反応、物質移動、表面吸着、電気化学平衡、電気化学測定法

(執筆者： 青木幸一 )