

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	1-5-4. 分光電気化学分析

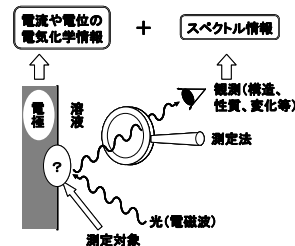
概要（200字以内）

分光電気化学測定法には、光透過法、外部反射法、内部反射法、赤外反射法、蛍光法をはじめ、多くの方法が含まれ、電極の種類、サンプルサイズ、測定対象の事象など分析目的に応じた方法が使われている。最近の動向には、電極面に対して垂直及び平行方向の光線を同時に使った2次元のスペクトル測定、単分子の蛍光測定などがある。将来は、電極/溶液界面のあるがままの状態を、簡単かつ即座に計測できる方法の実現が望まれる。

Table of contents

1. 分光電気化学分析は
2. 代表的な手法
3. 最近の動向

光電気化学分析

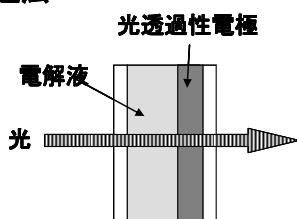


現状と最前線

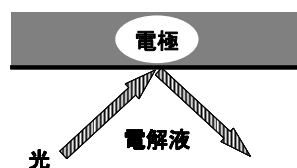
1. 光電気分析化学では電極/溶液界面で起こる現象を、電流や電位のような電気化学的情報だけから把握するのは、困難な場合が多い。このため、電気化学法に分光学的手法を組み合わせ測定を行う、分光電気化学測定法が進展してきた。それらには、電極自体の表面層、電極のごく近傍の電気二重層、吸着層、電極上の薄膜、電極近傍の溶液層等々、電極/溶液界面の何を測定対象にするか、またどのような情報をどのような形で明らかにするかによって異なる、様々な手法が開発されてきた。分光分析の視点でいえば、紫外・可視、赤外領域が繁用されているが、X線からマイクロ波やラジオ波に至る広範囲の電磁波を用いた、透過光、反射光及び散乱光が利用されている。

2. 代表的な手法

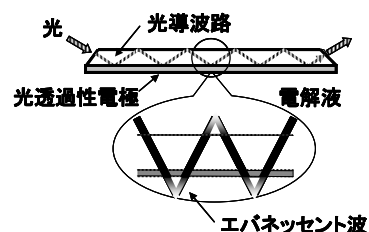
透過法



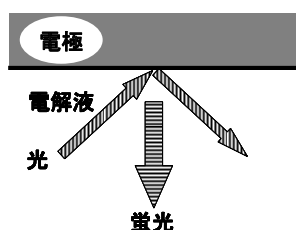
外部反射法



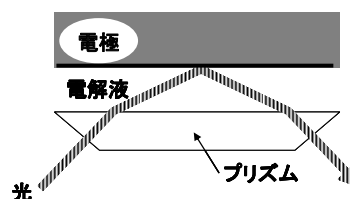
内部反射法



蛍光測定法



赤外反射分光法



分光電気化学測定法には、図に示すような電極/溶液界面への光の入射のさせ方の異なる方法がよく用いられている。高感度化や局所の解析のために、波長変調や電位変調などを活用する方法もある。個々の方法の適用範囲と情報はある程度限定されるため、電極の種類、サンプルサイズ、測定対象の事象など、分析の目的に応じた方法が使われるべきである。適用の1例をあげると、紫外・可視光を用いる光透過法は透明な電極を電解液の入った薄層セル内に配置し、電解に伴う吸収スペクトルを測定する。これにより、酸化還元化学種の吸収スペクトルの取得、式量電位、反応電子数の決定などが行われる。この方法は錯体の電極反応の解析に汎用されている。

[参考文献：相樂隆正、永谷広久、Electrochemistry, 74, 512-517 (2006)；星 永宏、Electrochemistry, 74, 560-564 (2006)]

3. 最近の動向

新たな測定対象電極には、ナノチューブ、ダイヤモンド、光透過性の炭素、酸化スズ上の金コロイド粒子などがあげられる。測定の手法では、時間分解型電気化学表面プラズモン共鳴のように時間分解の活用、電極面に対して垂直及び平行方向の光線を同時に使った2次元のスペクトル測定、高分子の単分子計測の蛍光測定が最近の動向である。

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

電極/溶液界面には、電池などのエネルギー関連、腐食などの建造物の保全、電気化学分析の反応の場、熱力学的情報の収集等々の極めて多岐にわたる分野から、関心が寄せられている。では、現有の光電気化学分析が方法さえ選ばれば、それらの探査に即座に利用できるかと言えば、多くの場合現時点では難しい。電極/溶液界面のあるがままの状態を、分光測定のための変更を行わずに測定できる方法の実現が望まれる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

電極/溶液界面の局所を、オプティカルファイバーのような小さなセンサーを使って微小領域を画像として視覚的に再現できる手法の開発が望まれる。

キーワード

分光電気化学、OTTLE、外部反射、内部反射、赤外反射、

(執筆者： 楠 文代)