

# 光電気化学測定の実験原理ならびに操作

ビ - エーエス(株) 陶 曙光

光電気化学方法(Spectroelectrochemistry)は電気化学測定と分光測定方法を併用し、同時に2つのテクニックによる情報が得られる測定法です。無機、有機とバイオ分子の酸化還元等の研究に有効な方法です。電気化学計測は、電極の電位をることより、化合物の酸化または還元状態を任意に変え、同時に電極表面又は電極近傍の溶液の分光測定を行います。

光電気化学計測の機器構成は電気化学システムと分光システムです。電気化学システムはポテンショスタットとガルバノスタットから構成され、コンピューターを用いて電極の電位を制御し、電気化学信号を記録します。

分光システムの構成は

1. 光源
2. 分光セル
3. スペクトルメーターとA/D変換器

セルを通して、各波長の光信号を記録し、A/D変換器により、アナログ信号をデジタル信号に変換し、パソコンに取り込みます。

## システムの紹介

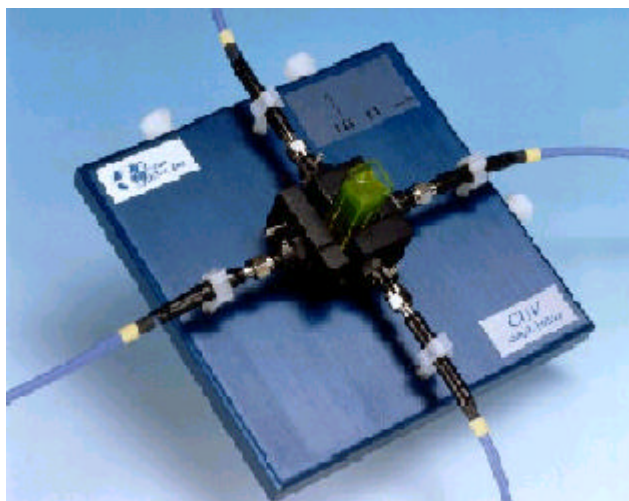
- 1 電気化学システムとして、ALS/CHI660電気化学アナライザー
- 2 分光システムとして、Ocean Optics社のファイバ分光システム
  - D-1000 重水素 タングステン光源
  - CUV-ALL 4方向キュベットホルダー
  - S2000 高感度オプティカルファイバー分光検出器

ALS/CHI660A電気化学アナライザーはポテンショスタット、ガルバノスタットとインピーダンスアナライザーを組み合わせた電気化学ワークステーションです。測定項目は27種類あります。光電気化学測定に用いる項目としてはサイクリックボルタンメトリー、アンペロメトリー、クーロメトリーとマルチポテンショステップ等です。制御ソフトは32Bitで、Windows95,98の環境に対応しており、特に使い易さと優れたデータ解析が特長となります。



## Ocean Optics社のファイバー分光システム

D-1000 重水素 / タングステン光源  
UV 連続スペクトル用重水素光源と VIS/ 短波  
長 -NIR タングステン光源を、一つの光学系  
に組み込んだ装置です。  
二つの光源により、200 ~ 1100nm の波長範囲  
を測定できます。



CUVETTE HOLDER は光路長 1 cm のキュベッ  
トを使用します。光ファイバーで接続された  
4 つの Collimating lenses がついており、  
それぞれで発光、測光どちらも可能です。  
Ocean Optics 社のスペクトロメーターと光  
源を併せて使うと、吸収、蛍光、散乱測定す  
ることができます。

### S2000 高感度オプティカルファイバー分 光検出器

発光測定、反射測定、吸光度測定に使用でき  
る多目的機器です。200 ~ 850nm の波長範囲  
がプリセットされており、多帯域走査により  
最適帯域を重ねて測定し、さらに 2.5  $\mu$ m ス  
リットの使用で高分解能を実現しておりま  
す。操作用ソフトウェアが付属しておりま  
す。



## 光電気化学のテクニック

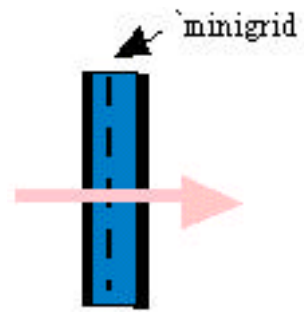
### 吸光スペクトル

紫外，可視，屈折率

#### 透過

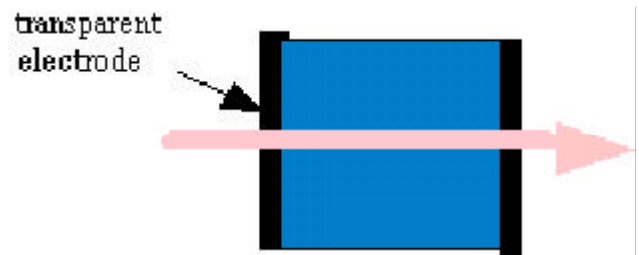
(A) 薄層分光セル (Thin layer Cell)

セルの中にミニグリッド電極があります。厚みは約0.2mmです。



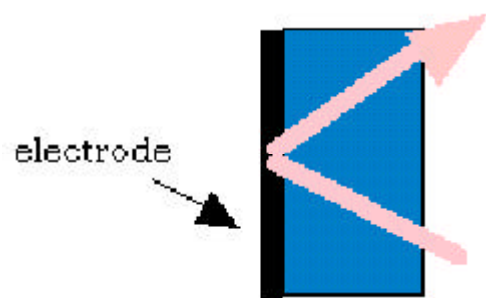
(B) 透明電極セル (Conventional cell)

透明の薄膜電極です、例 Pt、Au、Sn の酸化物とカーボン等

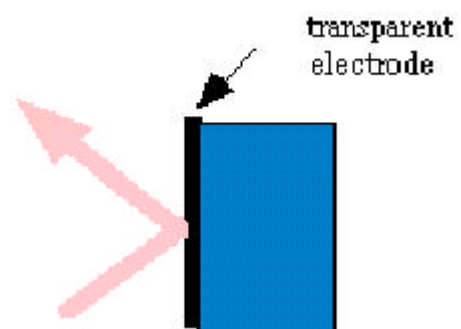


#### 反射

(C) 鏡面反射法、偏光解析法用セル  
(Specular reflectance)



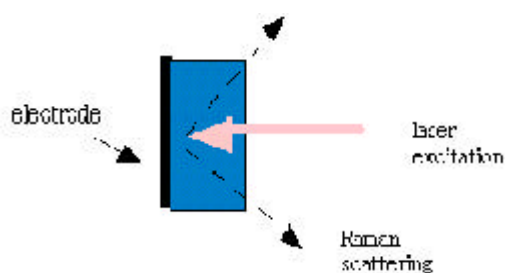
(D) 内部反射法 (Internal reflectance)



### 発光と散乱スペクトル

(Luminescence and Scattering Spectroscopies)

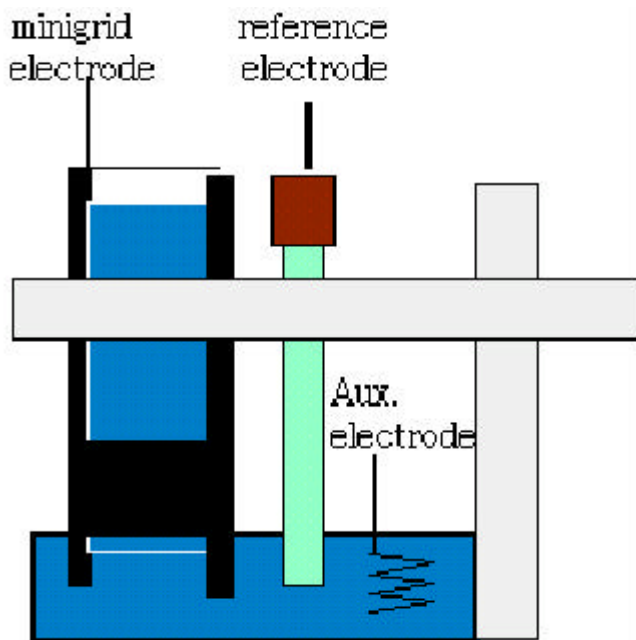
ラマンと蛍光分光分析



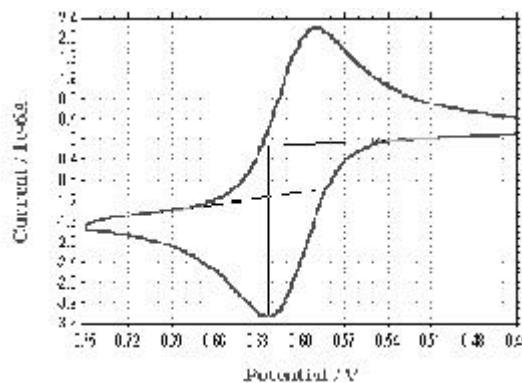
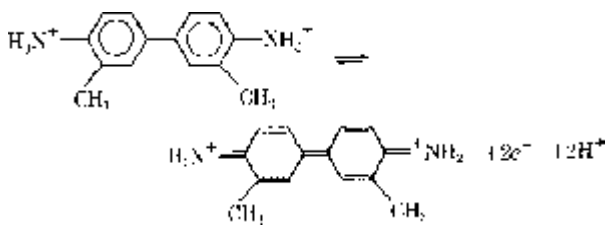
# 1 CV測定とEo'の計算

## 薄層分光電気化学セル OTTLE(Optically Transparent Thin Layer Electrode)

薄層分光電気化学セルは分光電気化学測定で頻繁に用いられるセルで、その構造は以下の通りです。



薄層分光電気化学セル<sup>1</sup>で、3,3-ジメチルベンジジンの分光スペクトル、E<sub>0</sub>'とnの測定方法を示します。ALS/CHI660A電気化学アナライザーとOcean Optics社のファイバ分光システムで、以下の測定を実行しました。



$$E_{0'} = \frac{E_{p,c} + E_{p,a}}{2} = 0.61$$

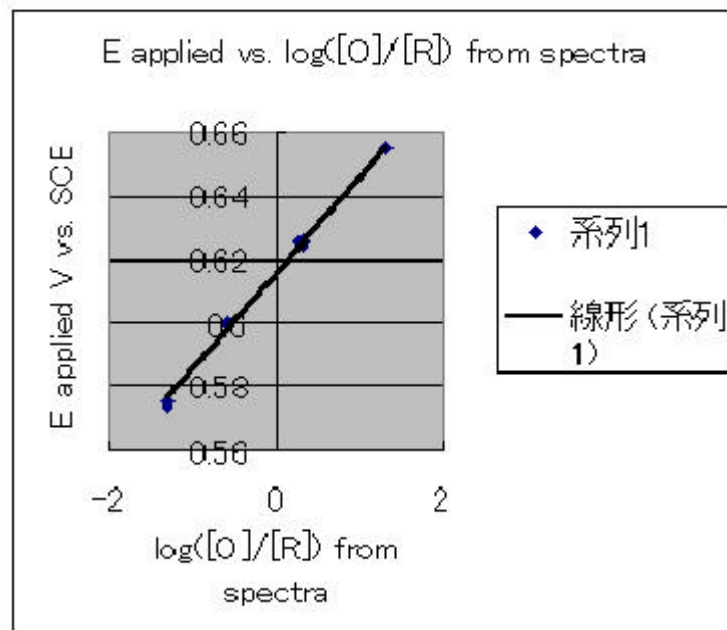
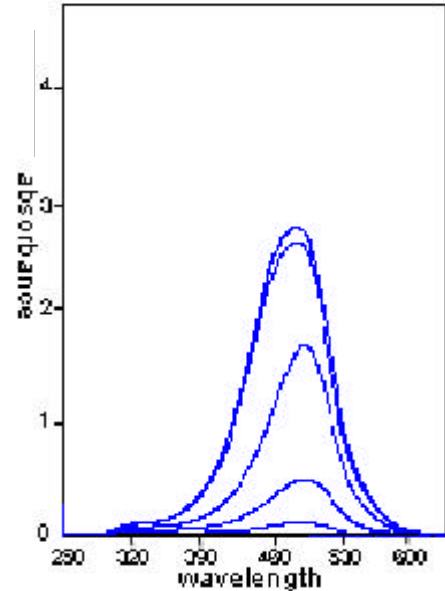
## 2 分光スペクトルの測定と $n$ 、 $E_0'$ の計算

Nernst equation 式より、印加電位を変えると、電極表面の酸化と還元種濃度比率が変わります。

$$E_{\text{applied}} = E_0' + \frac{0.059}{n} \log \frac{[O]}{[R]}$$

$A = \epsilon bc$  Beer's Law

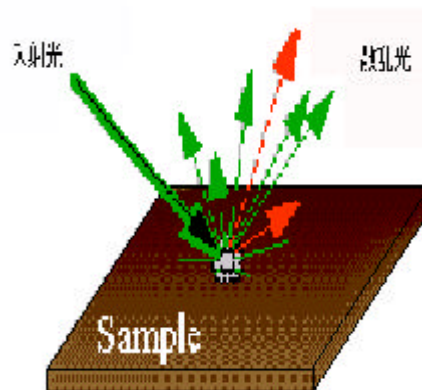
$$\frac{[O]}{[R]} = \frac{\frac{A_n - A_l}{\epsilon b}}{\frac{A_h - A_n}{\epsilon b}} = \frac{A_n - A_l}{A_h - A_n}$$



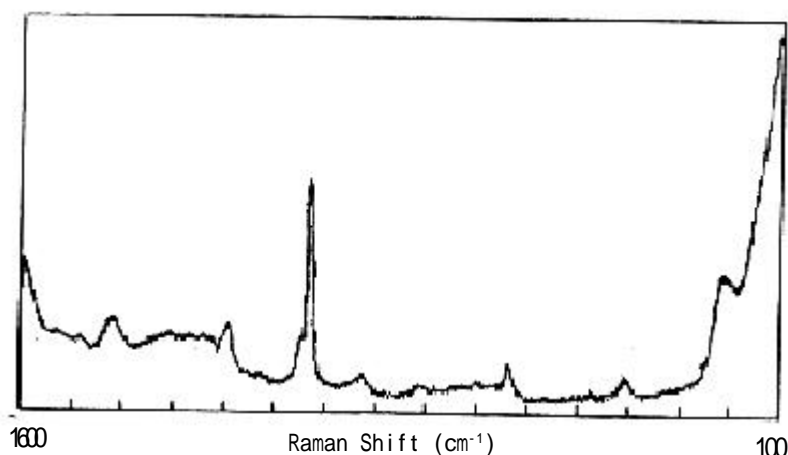
薄層セルに 0.800 V、0.655 V、0.625 V、0.600 V、0.575 と 0.400 電位を印加し、それぞれの吸光スペクトルを記録します。0.800 V 時に [O]/[R] 比率 >1000、その吸光度は  $A_h$  を記録します。0.400 V 時に [O]/[R] 比率 <0.001、その吸光度は  $A_l$  を記録します。3,3-ジメチルベンジジンの酸化状態 [O] は Beer's Law に対応します。各電位に対応の吸光度  $A_n$  で、[O]/[R] 比率を計算します。そして、 $\log [O]/[R]$  と印加電位をプロットし、30.7mV を求めました。n = 1.92 になりました。 $E^0$  は 0.615V になりました。文献[1][2][3]は薄層セル分光法について詳しく記載されています。

## ラマン分光法と電気化学

ラマン散乱の現象がインドの C.V.Raman により約 71 年前の 1928 年に発見されました。ラマン分光法は分子の振動スペクトルです。50、60 年代にレーザー技術の発展より、新光源がラマンスペクトルの感度を向上し、応用分野は飛躍的に拡大しました。特に 80 年代の前後、SERS 現象が発見され、この効果より、ラマンスペクトルの感度は  $10^3 \sim 10^6$  まで向上しました。SERS は表面増大現象ラマンスペクトル (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) です。サイクリックボルタムメトリーを用いて、銀電極の表面で、酸化還元電位を繰り返し、処理された銀電極表面上のピリジンのラマン測定を行いますと、ピリジン感度は  $10^6$  を向上したとの報告により、SERS<sup>4,5</sup> の研究は広く知られるようになりました。



例えば、ニコチンのラマン測定について説明しますと、ニコチンは自身に茶色を有し、この色は光源のレーザー光とニコチンのラマン散乱光を吸収し、測定に影響します。ニコチン濃度が高い場合、ニコチンの色素の影響で、スペクトルは取れません。逆にニコチン濃度が低い場合、感度が不足してしまいます。SERS の効果を利用することにより銀電極の表面上でのニコチンラマンスペクトルが得られます。



測定中に、銀電極に異なる電位を印加すると、ニコチンのラマンスペクトルが変化します。電位の変化により、銀電極表面に吸着されたニコチンの状態 (立体空間) が変化したと考えられます。

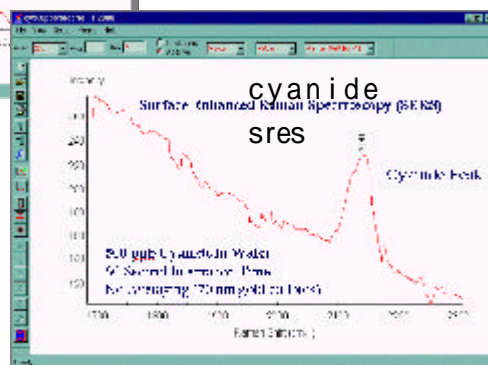
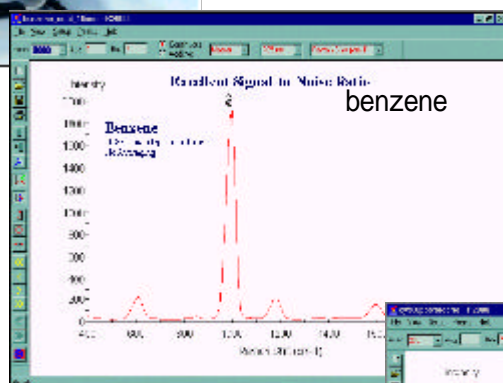
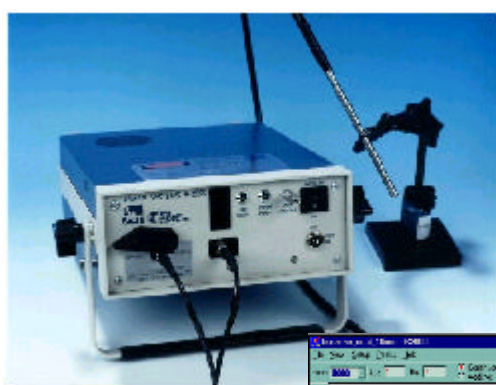


## ラマンシステム R-2000

ラマン分光装置は高価な機器と考えられています。Ocean Optics社が開発したラマンシステム R-2000 は一体型タイプで、低価格です。R-2000 は低分解能ですが、利用範囲は広く、例えば、水溶液、ゲル、粉末、クリーム等の媒体中の反応モニター、生産物の識別、遠隔操作センサー及び高散乱物質特性等の分析に有効です。

ラマンシステム R-2000 仕様は以下の通りです。

1. サンプルの励起用に高出力 500 mW 固体レーザーを使用
2. SMA 端子の光ファイバーでサンプルからの散乱光を捕集
3. 高感度、2048 素子のリニア CCD を採用
4. ISA- バス A/D カードを PC に挿入して、データ採取、解析が行える
5. Windows 用 OOI ラマンソフトを用いて、リアルタイムのデータサンプリング、表示が可能



### 参考文献

- [1] T. P. DeAngelis and W. R. Heineman, "J. Chem. Ed.", 53, 594 (1976)
- [2] W. R. Heineman, "Anal. Chem.", 50, 390a (1978)
- [3] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods," Wiley, New York, 1980, chap. 14
- [4] Moskovits, M. "Rev. Mod. Phys.", 57, 783 (1985).
- [5] Robin L. Garrell, "Anal. Chem.", 61, 401A (1989).