

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007 ~ 2008

課題番号：19750007

研究課題名 (和文) 光導波路分光による電極界面物質移動の直接観測法の開発

研究課題名 (英文) Development of observation method of mass transfer at electrode interface by optical waveguide spectroscopy

研究代表者

高橋 浩司 (TAKAHASHI KOJI)

東京薬科大学・薬学部・助手

研究者番号：50366415

研究成果の概要：溶液内で電気化学反応が起きているときの電極界面での物質移動を観測するためにエバネッセント波を用いた光導波路分光による直接観測法を開発した。本法は電極界面に存在する化学種の吸光度と電流値の同時測定が可能であり、電極反応に伴う吸光度の変化をリアルタイムで測定することが可能である。また吸収スペクトルも測定でき、得られたスペクトルを解析することにより、電極界面に存在する化学種の濃度分布を得ることが出来る。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学、分光電気化学、光導波路、エバネッセント波

## 1. 研究開始当初の背景

電極と電解質溶液界面近傍で生じる電子移動、電気二重層形成、吸着、電極酸化層の形成、短寿命の化学種の生成などの詳しい情報を得ることは電気化学の基礎として重要である。中でも拡散層内の物質移動は、電子授受反応を支配する大きな要因であり、物質移動の動態そのものを解析できる手段が開発できれば、ボルタンメトリーなどの電解に基づくセンシング、電解効率が重要な燃料電池、表面修飾電極あるいはナノテクノロジーを駆使した新素材を用いたセンサー等の多くの分野で飛躍的な研究の進展が期待できる。従来から電極探査のために、赤外反射分

光法、ラマン分光法、鏡面反射法、エリプソメトリーなど様々な分光電気化学が用いられてきたが、これらの方法はある加電位状態の電極/溶液界面に着目したものであり、拡散層内物質移動観測には至っていない。

拡散層内物質移動観測を行うためにはエバネッセント波を活用したスラブ型光導波路 (SOWG) 分光法が有用であると考えた。その理由としては、エバネッセント波を利用することで電極界面の情報のみを選択的に得られ、かつ SOWG スペクトルから化学種の同定や動態変化の考察が可能でありことがあげられる。さらには、エバネッセント波の到達距離が光の波長や入射角によって変わる

ため、これを応用すれば拡散層内に存在する化学種の位置の情報を引き出すこともできると考えられ、電極界面化学種の拡散層内物質移動を高精度かつリアルタイムで測定することも可能になると考えられる。そこで本研究では、SOWG 分光法を用いた拡散層内物質移動の直接観測法を開発することとした。

## 2. 研究の目的

本研究は、電極表面から 1・m 以内の範囲内に存在する物質の時々刻々と変化する濃度を測定することにより、拡散層内の物質移動を直接観測できる測定システム及び測定方法の開発を目的とし、SOWG スペクトル法による、透明電極、不透明電極、炭素繊維電極を用いた 3 種の電極界面測定用電解セルの設計とエバネッセント波の到達距離可変な新規分光測定システムを構築する。また、測定した SOWG スペクトルから電極界面の任意の位置の化学種の濃度分布を解析するための理論式の展開、並びに拡散の理論との対比をフェロインの電解などの実例を用いて検証する。

## 3. 研究の方法

### (1) SOWG スペクトル法を用いた電極界面測定用電解セルの設計・開発

作用電極として、透明電極、不透明電極、炭素繊維電極の 3 種の異なる電極を用いた三電極式の電極界面測定用電解セルを次のような工夫をしながら、それぞれ設計・開発した。

- ① 透明電極を用いた三電極式電解セル  
透明電極を用いた三電極式電解セルとしては、ITO 電極を蒸着した石英ガラスを光導波路兼作用電極とする。セルの形状は溶液層の加重による作用電極の変形を回避するため、電極を溶液の上に配置する上置き型セルを設計した。
- ② 不透明電極を用いた薄層セル  
不透明電極には、電気分析で汎用される炭素電極と最近注目されているダイヤモンド電極を用いる。セルの形状は電解液の溶液層の両側を作用電極と光導波路の石英板がはさむ構造とする。溶液層の厚さは溶液層に入れたシリカビーズで調整する。
- ③ 炭素繊維電極を用いた薄層セル  
炭素繊維を用いる薄層電解セルは、電解液に浸した炭素繊維の両側を光導波路とガラス板がはさむ構造とする。溶液層の厚さは石英板とガラス板の間に入れたテフロン製スペーサーで調整する。

### (2) エバネッセント波の到達距離可変の測定システムの構築

開発した電解セルを組み込んだ測定システムを構築する。分光部には 200~800 nm の波長と 400~1000 nm の波長の光に対応できるものを用い、測定対象や測定目的に応じてシステムの最適化を行い、装置を評価する。

以上の電解セルとシステムの評価には可逆的な電極反応で知られているフェロイン {トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)錯体} の酸化還元反応を利用し、サイクリックボルタモグラムと SOWG スペクトルを同時に測定し、評価を行った。

### (3) 拡散層内の物質移動の直接観測データの解析

構築したエバネッセント波到達距離可変の分光測定システムを用いて SOWG スペクトルを測定し、電極界面の任意の位置における化学種の濃度分布測定を可能とするために以下の研究を行った。

- ① SOWG スペクトル解析の理論式の展開  
SOWG スペクトルの吸光度と試料濃度、エバネッセント波の到達距離に関する式から、SOWG スペクトルデータには試料中の化学種の同定や定量に関する情報だけではなく、拡散層内の化学種の濃度分布に関する情報も含まれている。そこで、この式と電解セルの構造や光導波路の特性を考慮に入れた理論式の展開を行い、SOWG スペクトルデータから拡散層内物質移動についての解析を行う
- ② SOWG スペクトル解析の理論式の検証  
Fick の第 2 法則や Cottrell の式など拡散層の経時変化に関する理論を考慮して、実験データに対する予測をたて、1 で展開した理論式との対比をフェロインの電解などの実例を用いて検証する。更に、電極材料あるいは電極の形状の違いによる、拡散層内の物質移動の違いを明らかにする。

## 4. 研究成果

主要な研究成果は以下の通りである。

### (1) SOWG スペクトルによる電極界面測定用電解セルの設計・開発

電極界面測定用電解セルとして、透明電極、不透明電極、炭素繊維電極の 3 種の電極を用いた電解セルの設計及び開発を行った。透明電極を用いた三電極式電解セルでは、ITO 電極を蒸着した石英ガラスを光導波路兼作用

電極とした。セル形状は溶液層の加重による作用電極の変形を回避するため、電極を溶液の上に配置する上置き型セルを開発した。不透明電極には、炭素平板電極を用いた。不透明電極と炭素繊維電極を用いた電解セルは薄層セル構造とし、溶液層の厚さは、不透明電極では作用電極と光導波路の間の溶液層に入れた直径 400 nm のシリカビーズで調整し、炭素繊維電極では光導波路とガラス基板の間に入れたテフロン製スペーサーで調製した。参照電極には銀/塩化銀電極、対極には白金線を用いた。

## (2) エバネッセント波の到達距離可変の測定システムの構築

(1) で開発したセルを SOWG 測定システムに組み込み、電極界面測定システムを開発した。電解セルにはポテンシオスタットを接続した。開発したセル及びシステムを用いて 1 M 硝酸カリウム水溶液中で 5 mM フェロイン{トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)錯体}のサイクリックボルタモグラムと SOWG スペクトルの同時測定を行った。ITO 電極を用いて測定したところ、1.3 V から 10 mV/s の速度で負電位側へ電位を掃引すると 0.82 V にフェリンからフェロインへの還元ピークを示し、0.4 V で電位を折り返し正電位側へ掃引すると 0.92 V にフェロインからフェリンへの酸化ピークが現れた。SOWG スペクトルを 5 秒間隔で測定したところ、電位掃引に伴うスペクトル変化が明瞭に観察された。この変化は主として電極表面から数 100 nm 以内でのフェロイン( $\lambda_{\max}=510$  nm)の消失と再生を反映している。また、入射光の角度や光の波長による溶液側へのエバネッセント波の浸み込み深さの違いもスペクトルに影響していた。炭素平板電極と炭素繊維電極のサイクリックボルタモグラムでは、ITO 電極の CV に比べて薄層セルによると思われる形状の違いが見られた。以上のことから、本システムは電極反応の進行に伴う SOWG スペクトルの変化を測定することができ、また、入射光の角度を変え、エバネッセント波の到達距離を変化させて測定できるシステムであることが分かった。

## (3) 拡散層内の物質移動の直接観測データの解析

### ① SOWG スペクトルデータの解析

SOWG スペクトルの吸光度と試料濃度の間には次の式が成り立つ。

$$A = \frac{n_2 \alpha E_0^2}{n_1 \cos \theta} \int_0^{\infty} C(z) \exp(-2z/dp) dz \quad (1)$$

$n_1$  は光導波路の屈折率、 $n_2$  は試料溶液の屈折率、 $\theta$  は入射光の入射角、 $\alpha$  は試料のモル吸光係数、 $E_0$  は光導波路界面におけるエバネッセント波の強度、 $z$  は光導波路界面からの距離、 $C(z)$  は距離  $z$  における試料の濃度、 $A$  は電解開始  $t$  秒後の吸光度、 $C(z)$  は距離  $z$  における  $t$  秒後の試料濃度である。また、 $dp$  はエバネッセント波の到達距離であり、次の式が成り立つ。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)}} \quad (2)$$

また、溶液内の化学種の濃度が一樣な場合には次の式が成り立つ。

$$A_0 = \frac{n_2 \alpha E_0^2}{n_1 \cos \theta} C_0 dp / 2 \quad (3)$$

電解前は溶液内の試料濃度が一樣であるので、 $C_0$  と  $A_0$  は電解前の試料濃度と吸光度となる。式(1)をこの式(3)で割ると次の式が得られる。

$$A/A_0 = R = s \int_0^{\infty} C(z)/C_0 \exp(-sz) dz \quad (4)$$

ここで、 $s$  は  $2/dp$  である。この式(4)から  $R/s$  は  $C(z)/C_0$  をラプラス変換したものであることが分かる。そこで、まず測定した SOWG スペクトルから各波長における  $R/s$  を求め、 $R/s$  を  $s$  に対してプロットした。その後、得られた曲線の近似式を求めた。この近似式を逆ラプラス変換することで試料の時間経過に伴う濃度プロファイルを求めることが出来る。

### ② SOWG スペクトル解析の理論式の検証

フェロインの電解を実例として理論式の検証を行った。フェロイン電極反応は拡散支配なので、近似式は Fick の第 2 法則から導かれる次の式

$$C_R(x, t) = C_{R,0} - \frac{C_{R,0}}{1 + \sqrt{\frac{D_R}{D_O} \xi}} \left( \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right) \right)$$

$$\xi = \frac{C_R(0, t)}{C_O(0, t)}$$

ここで、 $C_R(x, t)$  は距離  $x$ 、電解開始  $t$  秒後の還元体の濃度、 $C_O(x, t)$  は距離  $x$ 、電解開始  $t$  秒後の酸化体の濃度、 $C_{R,0}$  は還元体の初期濃度、 $D_R, D_O$  はそれぞれ還元体と酸化体の拡散係数である。この式を  $x$  に対してラプラス変換し、次の式を導いた。

$$\frac{C_R(s,t)}{C_{R,0}} = \frac{1}{s} - \frac{b}{s} + \frac{b}{s} \left( \exp\left(\left(\frac{s}{2a}\right)^2\right) \times \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{s}{2a}\right)\right) \right)$$

$$a = \frac{1}{2\sqrt{D_R t}}$$

$$b = 1 + \sqrt{\frac{D_R \xi}{D_o}}$$

この式を  $R/s$  を  $s$  に対してプロットした曲線にフィッティングさせ近似式を求めた。その近似式を逆ラプラス変換することで各電位における濃度プロファイルを得ることが出来た。このことから本法は時間経過に伴う濃度プロファイルの変化を求めることが出来ると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Kouji Takahashi, Fumiyo Kusu. Real time measurement of concentration ratio at an electrode/solution interface by calculating the inverse Laplace transform of SOWG spectroscopy. Journal of electroanalytical chemistry, 626, 1-6, 2009. 査読有

[学会発表] (計2件)

1. 高橋浩司、楠 文代；スラブ型光導波路分光法を用いたITO電極近傍のフェロイン濃度分布解析、電気化学会第76回大会、2009年3月29日、京都

2. 高橋浩司、小谷 明、楠 文代；スラブ型光導波路分光法を用いたフロー型電解セルの電極反応の探査、日本分析化学会第57回年会、2008年9月10日、福岡

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高橋 浩司 (TAKAHASHI KOJI)  
東京薬科大学・薬学部・助手  
研究者番号：50366415

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：