

表面物理・化学 (3)

電 極 表 面

延 与 三知夫・国 松 敬 二*

北海道大学触媒化学研究センター 〒060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

* (株) Equos リサーチ 〒060 札幌市北区北 7 条西 2-20 東京建物札幌ビル 5 F

(1989 年 7 月 3 日 受理)

Electrode Surfaces

Michio ENYO and Keiji KUNIMATSU

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Kita-ku, Kita 11 Nishi 10, Sapporo 060

* Equos Research Co. Kita-ku, Kita 7 Nishi 2, Sapporo 060

(Tokyo Tatemono Building 5 F)

(Received July 3, 1989)

“電極表面の 10 年の歩み”について、主として 1980 年代に入って発展した、(1)単結晶電極作製技術の確立およびそれら単結晶電極と電解質溶液との界面における電気化学ならびに電極触媒に関する研究、(2)upd 金属等による表面修飾、(3)ラマン、赤外による in situ 振動表面分光法の発展と電極系への応用、表面吸着種の同定等について述べ、また(4)STM による表面の直接観測、(5)DEMS 法の発展と電極反応中間体の追跡、それによる反応機構の決定、等について概観し、今後の発展に向けての展望を試みた。

はじめに

電極系における“表面科学 10 年の歩み”という観点からみると、1980 年代に入って発展した(1)白金を中心とする単結晶電極作製技術の確立および単結晶電極での電気化学的研究があり、(2)新しい、あるいはより優れた機能を持つ電極表面を設計する試みとして、電極の表面修飾が一つの新しい研究分野として発展しつつあり、修飾方法も upd 金属、金属クラスター、LB 膜、導電性ポリマーや有機薄膜を用いる等、多岐にわたっている。また(3)赤外、ラマン等の in situ 表面振動分光法による電極表面での分子、イオン吸着の研究等が主要なものとしてあげられよう。赤外法は単結晶電極表面の分光観測へと発展しつつあり、今後の展開に興味を持たれる。(4)この他、最近の STM の発展とその in situ 電極表面観測、あるいは(5)電極表面吸着種や表面反応生成物の in situ 分析法としてこの数年間に急速に発展した DEMS(Differential Electrochemical Mass Spectroscopy), ECTDMS (Electrochemical Thermal Desorp-

tion Mass Spectroscopy) の手法等が今後広い応用が期待される分野である。以下では、これらの流れを概観し、今後の大きな発展への期待を述べたい。

1. 単結晶電極における表面・界面電気化学

1.1 白金単結晶電極の調製

従来、単結晶は市販のものから出発して、切断、研磨等の手順で作製するのが通例であったが、電極系では最近、小球状の電極を単結晶化し、研磨、熱処理、純水中での冷却等の手順で作製する Clavilier^{1,2)}の方法が主流となっている。この方法の確立により、多種類の単結晶面を調製し、更に表面の清浄度を保持することが可能になったため、この分野での研究に大きな飛躍がもたらされた。白金線等をその先端から酸水素炎トーチで熔融すると、小球状になると同時に単結晶化する。これを希望の方位で研磨して半球状の電極をつくり、最後に再び強熱して表面を整え、同時に表面の不純物を取り除く。これを純水中で急冷し、その後表面を乾燥させることなく保存する(実験に際しては、調製した単結晶面のみを溶

液に接触させる)。こうして作製された単結晶面は多くの点から見て清浄表面を保っていると判断される。白金の単結晶電極面で観測される水素吸着等については 1.3 節で述べる。

1.2 単結晶電極表面の構造決定

調製した表面の構造, 例えば stepped surface の微細構造, 超格子, 更にはその上に作られる種々の吸着層の原子配列の決定等には主として LEED (低速電子線回折) が用いられる。これらの実験では表面の汚染を避ける作業が必要であり, 電極を空気に曝さないような特別な実験法も提案されているが³⁻⁶⁾, 単に電極表面を水でぬらしたまま真空系に移動するのも有効なようである。

1.3 吸着水素のボルタモグラム

水溶液中の白金金属の電極では, 可逆水素電極電位においてはもちろん, それよりかなり正の電位においてもその表面に水素が吸着している。このため, 電位を可逆水素電極 (RHE) 電位から出発して正に移動 (電位掃査) すると, その水素が酸化 (イオン化) して脱離する反応が進行し, 酸化電流が観測される。多結晶白金を例にとると, 可逆水素電極電位 (0 V RHE) における水素の吸着量は単原子層に相当し, 電位が +0.4 V 程度になるとほぼ完全に失われる。次に, 電位掃査の方向を逆転すると, 0 V RHE に近づくにつれて水素析出の還元電流が観測され, その波形は酸化電流の波形とやや対称形になる (この酸化還元波を水素波と呼ぶ)。酸性溶液中で観測された Pt, Rh, Pd についての水素波の例を図 1 に示す^{7,6)}。

水素波は特徴ある形を持っていて, その波形と電極表面の構造との関係は以前から興味を持たれていたものである。図 2⁹⁾ は白金単結晶電極の 3 種の低指数表面で観測された水素波の例であるが, これと多結晶面でのものと対比から, 多結晶面での水素波にある特徴的な波形への単結晶面の assignment が試みられた。しかしその後の Clavilier ら^{1,2)}による結果は, 例えば (111) 面で見ると, 図 3(A) のようになら異なり, 上記のような簡単な assignment が可能とは思われない。

これらの水素波の形は, アニオンの種類によって変化することが見いだされている。即ち, 0.5 M H₂SO₄ 中で観測された図 3 (A) 中の矢印で示す部分は, アニオンが違えば大幅に移動し, 0.1 M HClO₄ 中では, 図 3 (B) に示すような形になる。このような違いは当然予想されるところではあるが, その違い (電位値にして 0.3 V 以上) は意外に大きい。なお, 図 3 (C) は同じく 0.1 M HClO₄ 中で電位掃査の上限を高く (0.9 V から 1.15 V へ) した時のもので, この程度の分極処理による酸素吸着で, 単結晶面の構造はほとんど乱されないと判断され

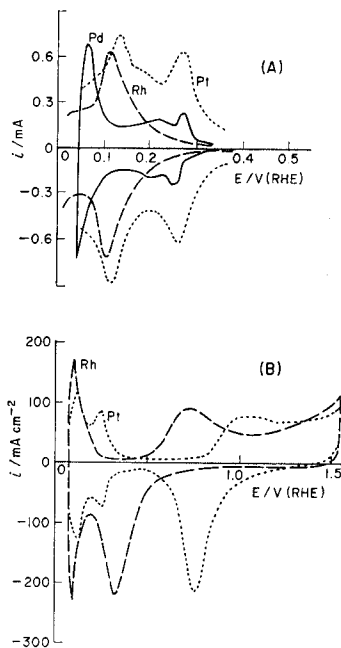


図 1 (A) Au に電着した Pt, Rh, Pd 黒電極で観測された水素波⁷⁾, H₂SO₄ 溶液 (pH=1); (B) 平滑 Pt, Rh 電極⁸⁾, 298 K, 電位掃査速度 40 mV sec⁻¹。

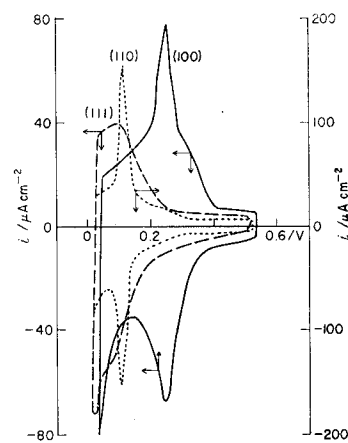


図 2 白金単結晶電極で観測された水素波⁹⁾, 0.5 M H₂SO₄, 50 mV sec⁻¹。

る。

1.4 単結晶電極面におけるエレクトロカタリシス

電極の表面構造と水素吸着との関係については, 傾いた白金単結晶面を調製して得られる, いわゆる stepped surface を用いた詳細な研究が報告されている¹⁰⁾。図 4 に示すように, 傾斜を次第に変化させるに伴い 6 種の水素波がある構造範囲でのみ出現することや, これらのグ

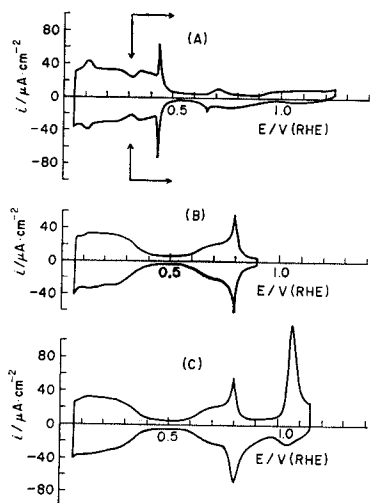


図 3 Pt(111)面での水素波に及ぼすアニオン効果¹⁾。(A) 0.5M H₂SO₄; (B) 0.1M HClO₄ (酸素領域を含まず); (C) 同 (酸素領域を含む), 50 mV sec⁻¹。

ループ G1~G6 がそれぞれどのような terrace や step からなる表面に対応しているかも整理されている。今後気相吸着実験等の知見も用いて、水素吸着の微細な位置等も更に明かにされていくものと期待される。

同様な単結晶電極で行われた HCOOH 陽極酸化に対する電極触媒活性が報告されている¹¹⁾。古屋らによる結果を図 5 に示す¹⁰⁾。この反応は structure-sensitive (構造敏感) であるため、初期活性に大きな差はなくとも、表面に被毒吸着種が吸着するに伴い反応系の構造が変わり、その活性は急速に低下する。従ってその状況から吸着種はどのような場所に吸着するのか等について、いくつかの知見が得られる。図 5 の左側是一群の stepped surface 上での水素波を、右側は表面の Pt 原子中、反応をを阻害する物質 (CO¹²⁾) によって覆われていない率, θ_v , に割り付けた HCOOH 酸化電流値 (I_2 : 分極 2 分後の値) である。酸化反応に対する“定常的”な触媒活性は、面によって大幅に異なるが、その違いは表面吸着種による反応阻害の程度が結晶面によって違うことに起因し、それは(111)面で最も少なく、次いで(100)及び(110)を持つ種々の面であると結論されている¹⁰⁾。

1.5 単結晶電極における異種金属の upd

白金電極等を、それとは異なる金属イオンを含む溶液中におくと、その(イオン/金属)の平衡電位より大幅に正の電位でもそのイオンの還元と単原子層の金属析出が起こること、従ってその反応に伴う酸化、還元の電流が観測されることが知られており、underpotential deposition (略して upd) と呼ばれる¹³⁾。upd は下地金

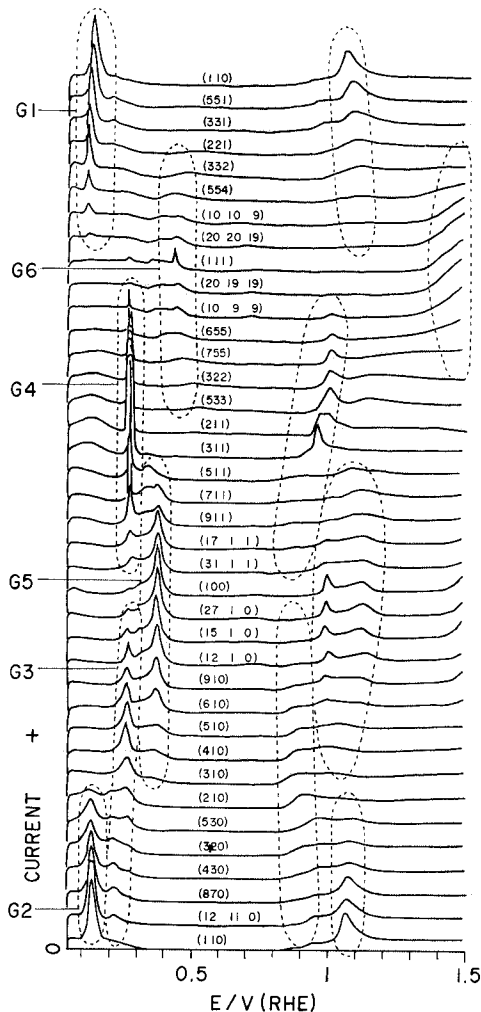


図 4 白金単結晶, zone axis [100] 及び [110] の stepped surface を持つ電極で観測した水素波¹⁰⁾。0.5M H₂SO₄, 50 mV sec⁻¹。G1 から G6 の点線の輪は水素波のグループを示す (対応する酸素波も見られる)。

属 (例えば白金) に対するその異種金属の吸着力によるものであり、前述の水素吸着もその特殊な例である。次章で述べるように、upd は電極表面の性質の観測、表面修飾、それによる電極触媒活性の向上等に重要である¹⁴⁾。

図 6 は Ag 単結晶電極上での Pb²⁺ の upd の例である¹⁵⁾。この upd の特徴は、結晶面の違いによる upd 波の形が大幅に異なることである。特に (111) 面での波形は極めて鋭いピークを持っていて、その半値幅は 10 mV 程度しかない。このような半値幅の狭い波の説明としては、(1)吸着は Temkin 型吸着等温式に従い、吸着質間には attractive な力が働いている、(2)吸着種は零

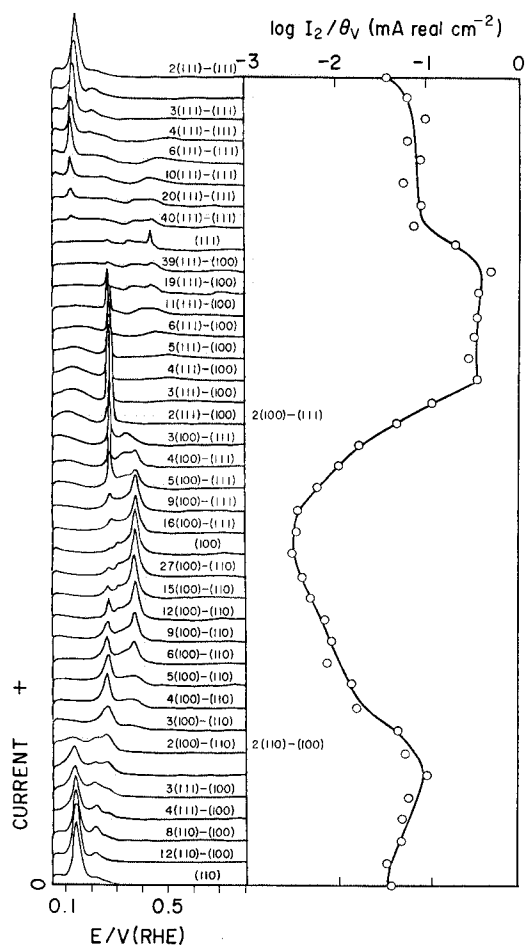


図5 白金単結晶の stepped surface をもつ電極上で観測した水素波(左側)及び HCOOH 陽極酸化反応速度 (0.35 V RHE, 0.5 N H₂SO₄ + 1 M HCOOH) を Pt 表面の被毒を受けていない率に割付けたもの (右側)¹⁰⁾。

次脱離が起こるような島構造を持っている¹⁶⁾等が考えられるが、まだ定説を得るには至っていない。

2. 電極表面修飾とエレクトロカタリシス

2.1 upd 金属による表面修飾とエレクトロカタリシス

2.1.1 多結晶電極

電極の材質とその上で進行する電極反応の速度との関係については永年の研究があり、また実用面では優秀ではあるが高価な白金の使用量を減らす、あるいは他の物質で置き換える、等のことが多く試みられてきた。特に簡単な有機物の陽極酸化に対しては、白金等の電極を他の物質(重金属等)で修飾することにより、大幅な活性向上があることが認められている¹⁷⁻¹⁹⁾。図7は Pt 電極

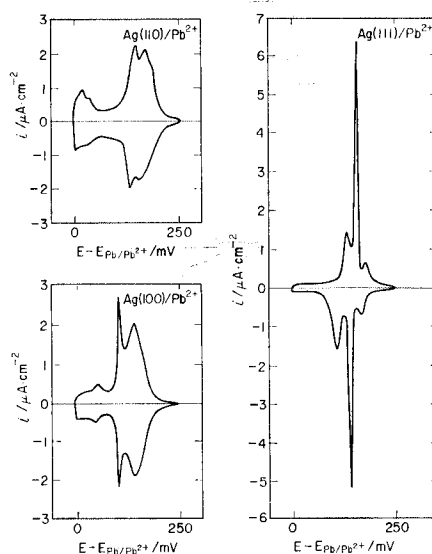


図6 Ag 単結晶面上の Pb²⁺ の upd¹⁵⁾。5×10⁻⁴ M Pb (ClO₄)₂ + 0.5 M NaClO₄ + 5×10⁻³ M HClO₄, 298 K, 0.42 mV sec⁻¹。

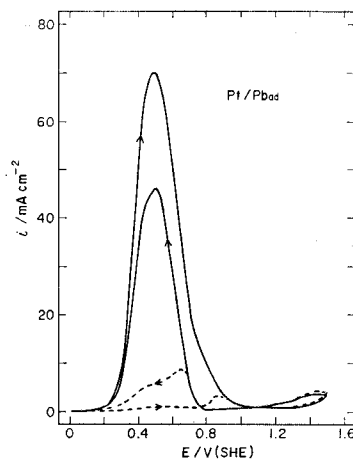


図7 Pt 及び Pb 被覆 Pt 電極上の HCOOH 酸化^{17,18)}。1 M HClO₄ + 0.265 M HCOOH, 50 mV sec⁻¹。

上での HCOOH 酸化反応に対する Pb 表面修飾の効果を見た例であるが^{14,17)}、酸化電流、反応開始電位の両者について大幅な活性向上が見られる。

2.1.2 単結晶電極

上記のような upd 表面修飾による触媒活性の向上が、単結晶面でどのように出現するかは極めて興味あることである。Clavilier ら²¹⁻²³⁾は白金単結晶面の (111) 面上の Bi, (100) 面上の Bi や Sb の upd, 及び HCOOH 陽

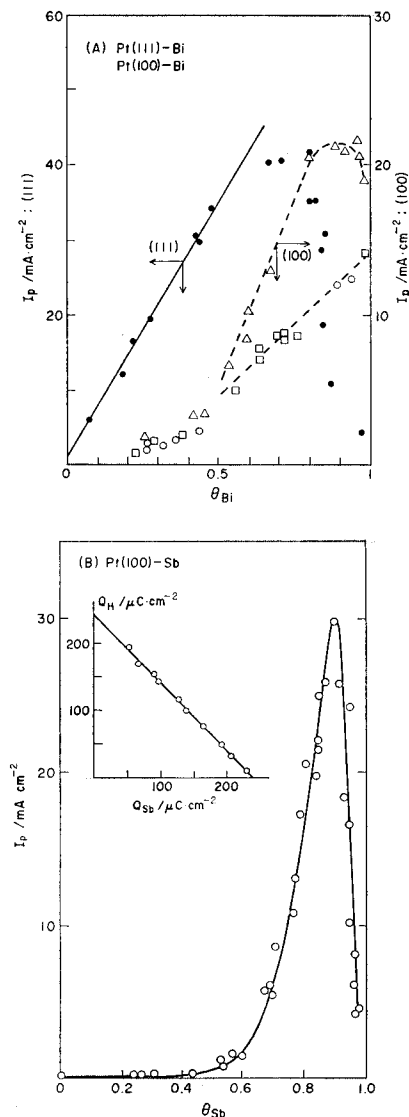


図 8 Pt 単結晶の HCOOH 酸化触媒活性の向上と修飾金属による表面被覆率との相関²¹⁻²³⁾。(A) (111)-Bi 及び (100)-Bi; (B) (100)-Sb。0.5 M H₂SO₄+0.25 M HCOOH。

極酸化反応への効果を報告している。図 8 はそれぞれの場合の修飾金属による被覆率 (θ) と電位上昇方向で観測された酸化電流の最大 (ピーク) 値と θ との関係を示したもので、一般に電流は θ の上昇とともに上昇した後、完全被覆の近くで低下する傾向が見られ、その最大値は $\theta=0.9$ あたりにある。

これらの図を比較すると、活性向上の程度、 θ 依存の形等が (111) 面と (100) 面とで大幅に異なっていて、電極触媒における結晶面分布の重要性が示唆されている。なお、図 8 (A), Pt (100) で、 $\theta=0.5$ 以上で 2 本の線があ

るが、これらは (100) では 2 種類の面が発達することによるもので、活性向上や θ 依存に関し両者間に差があることが認められる。また図 8 (B) 中の挿入図は、Sb 吸着量を見積るために用いた Sb の upd 電流量増加とそれによる水素波の電流量減少との相関でこれから upd 量が見積られる。

2.2 有機物による表面修飾

有機物分子による表面修飾も甚だ興味ある分野である。例として、燃料電池あるいは電解系において極めて重要な酸素電極反応について述べる。酸素電極には現在、白金、イリジウムなどが用いられるが、いずれも触媒活性は低い。他方、生体系での酸素摂取機構との類似から、金属有機錯体へ関心が向けられ、porphyrin, phthalocyanine, tetraazaannulene 等について多くの研究がなされてきた。そして例えば Co を中心原子とする porphyrin 2 個を対面構造にしたものが O₂ の 4 電子還元 (グラファイト電極上) に有効であり、それを O₂ 分子が丁度入り得るよう、その面間距離を設計することにより高活性が得られる^{24,25)} など、興味ある報告がある。このような有機分子による表面修飾、あるいは有機物の膜を電極上に固定するなど、多くの研究があるが、本題から少し外れるので省略する。

3. 電極表面における in situ 表面分光

以上で見たように、電極系での表面研究が白金を中心とした単結晶電極表面で盛んに行われるようにたなっのは、この 10 年のことである。超高真空中での表面研究が単結晶面で行われるようになったのが 1970 年代の初期であったことを考えると、電気化学系では約 10 年遅れたことになる。一方、この 10 年のラマン、赤外等の振動分光法の電気化学系への導入と急速な発展は、単結晶表面での電気化学の発展と時期をほぼ同じくした出来事であった。以下、ここ数年のハイライトであるラマン、赤外の単結晶電極表面への応用について述べる。

3.1 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

Fleischmann²⁶⁾ らによる電極系での最初のラマン分光法による研究と、Van Dyne²⁷⁾, Creighton²⁸⁾ らによる SERS 発見に関する歴史的経過に関しては既に詳しく紹介されている²⁹⁾ のでここでは省略する。SERS の発見とその後の急速な発展は電気化学研究に大きなインパクトを与えた。対象となる電極が電気化学的に rough 化処理した Ag, Au, Cu にほぼ限られるという制約があるものの、SERS を利用したこれら電極における分子、イオン吸着の研究、SERS の機構そのものの研究³⁰⁻³³⁾ が現在でも盛んに行われている。一方、対象を Ag, Au,

Cu 以外に広げようという努力も盛んになされたが、その中でも注目されるのは Weaver ら^{34,35)} による白金等の SERS 活性化である。Au はいわゆる ORC 処理(酸化還元の繰り返し)により Ag と同様 SERS 活性になる³⁶⁾が、このような Au 表面に本来 SERS 不活性な白金等を少量 upd 電着すると、白金等も下地の Au の影響により SERS 活性になるという興味ある結果が報告された。

SERS 発現機構に関する最近の研究に Campion らによる銀単結晶表面でのラマン測定³⁷⁾がある。彼らはラマン測定感度を高めて、Ag (111), Ag (110) 及び Ag (100) 上に物理吸着したピリジンの 1000 cm⁻¹ 付近にある ring breathing mode の観測に初めて成功し、このような系では振動波数がピリジンそのものと同じであることを見だし、それから SERS は発現していないと結論した。一方、表面に step を意識的につくり出すと、ピリジンの振動波数が物理吸着時のそれからずれ始め、従って化学吸着が起こったと結論した。しかし、ラマンシグナルに異常は観察されず、SERS は認められなかった。この結果は化学吸着が SERS の充分条件ではないことを示した初めての結果である。単結晶面でのいわゆる unenhanced Raman Spectroscopy が可能になって来つつあることの意味は大きい。

ラマン法による表面研究は SERS のみでなく、更に Surface Laser Spectroscopy (SLS) として、Surface Enhanced Second Harmonic Generation (SESHG)³⁸⁾、Surface Enhanced Hyper-Raman Spectroscopy のような新分野への発展がなされており、電気化学系への広い応用が期待される。

3.2 In situ 赤外反射分光法による電極/溶液界面の観測

SERS には Ag, Au, Cu にしか応用できないという限界があるため、電極触媒の点で最も重要な白金族の金属電極と水溶液との界面の振動分光観測が可能な方法として、in situ 赤外反射分光法の開発が着手され、大きな成功を見たのもこの 10 年の特筆事項である。電極/水溶液界面での in situ 赤外反射分光法の開発と発展には SERS の場合のような原理的に新しい発見はなかったものの、方法論的には丁度 FT-IR の普及の時期とも重なって急速に発展した。EMIRS (Electrochemically Modulated IR Spectroscopy)^{39,40)}、PM-IRRS (Polarization Modulated IR Reflection Spectroscopy)^{41,42)} 等の電位及び偏光変調赤外反射分光法は、回折格子型の分光器で実現され発展したが、次いで FT-IR を用いて同様な分光観測を行うことが可能になり、SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR Spe-

ctroscopy)⁴³⁾、PM-FT-IRRS⁴⁴⁾ 等の方法、また電位掃査法⁴⁵⁾やステップ法⁴⁶⁾と FT-IR 法との組み合わせによるダイナミックな赤外分光観測法も次々と発展した。その結果、これらの方法のうちの適切な方法を用いると、電極/水溶液界面における分子、イオン吸着のみならず、エレクトロカタリシスや電子移動反応等の観測も行えるようになった。また in situ 赤外反射分光法の開発、発展の時期が、前述したように、白金族金属の単結晶を用いた電気化学の発展の時期に丁度重なったことも歴史的には重要である。そのため、既に白金単結晶電極上での吸着 CO や、更には水素原子等の振動スペクトルが観測され、電極表面研究は、いわゆる "well defined" surface での分子・イオン吸着の分子レベルでの研究へと発展してきており、それらの研究は今や完成期に入りつつあるといえよう。

3.2.1 分子吸着

電極表面に吸着した分子でその吸着状態での赤外吸収スペクトルが in situ に観測されたのは、H₂O⁴⁷⁾、CO、CH₃OH、HCOOH、HCHO、H 等である。このうちメタノールについて電位変調法により観測されたスペクトルは⁴⁸⁾、メタノール分子が白金電極上で解離吸着して CO を生成していることを、分光学的に示した最初の結果である。この結果は、メタノール燃料電池における poison (強吸着種) が、従来考えられていた C-OH なる吸着種ではなく *CO 及び π CO であることを示したもので、当時新しく開発されたばかりの in situ 赤外反射分光法の有効性を最も端的に示したものであった。

同様にギ酸^{12,49,50)}、ホルムアルデヒド⁵¹⁻⁵³⁾等の分子が白金電極上に吸着 CO を生成することも、吸着種の赤外吸収スペクトルを観測することにより確かめられた。これら一連の C₁-化合物が分解して生じる吸着 CO は触媒毒として表面をおおい、これら化合物の陽極酸化反応を阻害することが分光学的に明らかにされた訳である。一方、これらの C₁-化合物が酸化される場合の反応中間体の赤外吸収スペクトルを観測し、反応機構を明らかにしようとする努力がされている⁵⁴⁻⁵⁷⁾。これらに関する研究はまだ始まったばかりであるが、酸化反応が起こっている電位領域でも、吸着種のスペクトルの測定が可能な電解液フロー型のセルと FT-IR の組み合わせによる測定^{54,95)}、あるいは SERS 活性化された白金電極上での測定^{34,35)} 等が有力な研究方法であろう。

一方、エレクトロカタリシス、燃料電池との関連、及び超高真空中での表面科学的研究との関連等から、CO の各種電極、Pt^{41,58-60)}、Pb^{61,62)}、Rh^{63,64)}、Au⁶⁵⁾ 上への吸着、酸化反応が in situ 赤外反射分光法により詳しく調べられ、各種電極上での CO の吸着状態は、各々の

金属上で気相及び超高真空中で、赤外、EELS 等により明らかにされていたものと良く対応していることが示された。即ち溶媒である水の存在は、CO の吸着状態にはほとんど本質的な影響を与えていない。赤外吸収スペクトルから得られる C-O 伸縮振動の波数 $\nu_{\text{C-O}}$ は 10-20 cm^{-1} 程度低波数側にシフトするのみである。

電極上での CO 吸着でしか見られない特異な現象もある。それは $\nu_{\text{C-O}}$ 及び CO 吸着サイトの性質に対する電極電位の影響で、酸性水溶液中から白金電極上に吸着した CO については、多結晶^{41,66)}、単結晶⁶⁷⁻⁶⁹⁾を問わず ($d\nu_{\text{C-O}}/dE$) = 30 cm^{-1}/V である (E は電極電位)。一方、1-fold (linear) $\longleftrightarrow$ 2-fold (bridge) $\longleftrightarrow$ 3-fold というような CO 吸着サイトの可逆的な移行が電極電位により引き起こされる、という現象も見いだされている。1-fold $\longleftrightarrow$ 2-fold 間の移行は多結晶白金電極では中性水溶液中で実現可能な電位領域で観測されているが⁷⁰⁾、Pt(100) 上では、酸性水溶液中で既に起こる⁷¹⁾ことが発見されている。 $\nu_{\text{C-O}}$ が電位によりシフトする現象は、最初メタノールの分解により白金電極上に生成した吸着 CO の電位変調スペクトルを観測した際に見いだされた⁴⁸⁾もので、電位の変化による CO 吸着バンドの変化 (後に $d-\pi^*$ back-donation の程度の変化とされた^{72,73)}) と解釈されたが、同様なシフトは超高真空中で CO を吸着した Ni(100) に高電場をかけることによって引き起こされることが見いだされた⁷⁴⁾。このことから、電気化学系で発見された $\nu_{\text{C-O}}$ のシフトは電極/水溶液界面電気二重層の電場による Stark 効果であるとする説明⁷⁵⁾ 及びそれを支持するクラスター計算⁷⁶⁾ が発表されている。

一方、電極電位による吸着サイト間の可逆的な移行は $d-\pi^*$ back-donation の立場から説明されている^{70,71)}。しかし、 $\nu_{\text{C-O}}$ のシフト及び吸着サイト間の移行の問題は、実験的にも理論的にもまだ検討の余地が残されているように思われる。

最近、多結晶及び単結晶の白金電極に吸着した水素原子の赤外吸収スペクトルが FFIR により観測された⁷⁷⁾。測定は水素吸着が起こらない二重層領域の電位における白金表面と、水素吸着領域の電位における赤外反射強度との差を検出して行われたが、測定中の光源の強度その他のバックグラウンドのドリフトを打ち消すため、電位の設定とインターフェログラムの測定とを2電位間で交互にかつ周期的に行うという手法がとられている。この方法は、注目している吸着種の挙動が電極電位の変化に対して可逆的である場合、特に有効と見られる。

得られた結果 (図 9) によれば、2090 cm^{-1} 付近に吸収を与える on-top 型の吸着水素は、+50 mV (RHE)

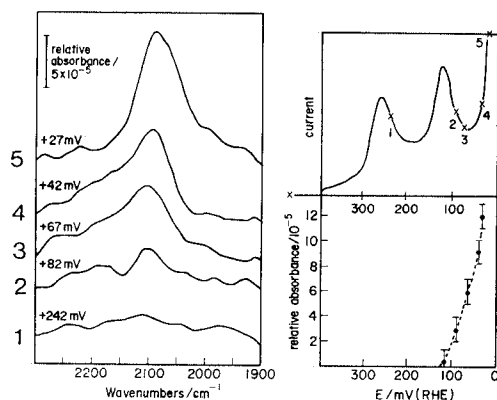


図 9 白金電極上の on-top 型吸着水素の FT-IR 反射分光法による観測結果⁷⁷⁾。

位から観測され始め 0 V に向かって急激に増加する。一方、50 mV 以上の水素領域で、白金電極上にほぼ単原子層近くまで吸着している水素は、2000~2100 cm^{-1} のいわゆる on-top 領域ではスペクトルを与えないことが示された。+50 mV 付近から水素発生直前に現れる on-top 水素は水素発生の中間体と解釈されたが、この結果はある意味で衝撃的で、白金電極上での吸着水素に関する通説を大きく修正する可能性を秘めているものと思われる、今後の研究の進展が待たれる。

電極/水溶液界面電気二重層の電気的性質、特に界面微分容量は、電極表面水分子の吸着状態と密接に関係すると考えられ、水分子の状態については種々のモデルが提唱された⁷⁸⁾。その要点は、表面水分子がモノマー、ダイマー等の、水素結合の程度が異なるクラスター状になっているというものである。このような水分子の状態をその赤外吸収スペクトル観測により調べるという考えは、in situ 赤外反射分光法が開発された当初からあり、実験もなされた⁷⁹⁾。電位変調法は、水溶液バルク層の水と表面の水分子とを実験的に区別する最も優れた方法であるが、これにより、金電極上の吸着水分子の赤外吸収スペクトルが明瞭に観測された。図 10 にその一例を示す⁴⁷⁾。この結果は、スペクトルが 3600 cm^{-1} 付近のシャ

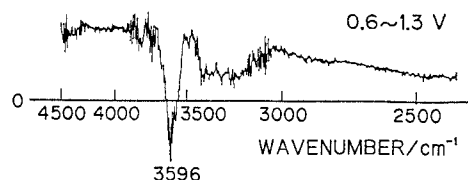


図 10 金電極上の吸着水分子の電位変調赤外反射吸収スペクトル⁴⁷⁾。変調周波数 11 Hz, 1 M HClO_4 , p 偏光。

ープなバンドと 3250 cm^{-1} 付近のブロードなバンド2つからなっているが、各々のバンドは水素結合の程度の異なる水分子の状態に対応していると考えられ、またそれらの吸収強度及び波数は特徴的な電位依存性を示す。これらの新しい事実は上述の二重層モデルと定性的に一致し、この方向での一層の系統的な研究が望まれる。

なお、最近水銀電極でのイソキノリンの吸着が FT-IR 反射分光法により調べられた⁸⁰⁾。水銀電極は、いわゆる理想分極電極として、微分容量法による分子吸着の研究の長い歴史及び豊富なデータの積み重ねがあり、赤外反射分光法の水銀電極への応用が可能になった事の意義は大きい。

3.2.2 イオン吸着

電極表面に化学結合によりイオンが吸着する現象は特異吸着と呼ばれ、拡散二重層及び外部ヘルムホルツ面での静電的なイオンの分布とは区別される。イオン吸着は従来、微分容量の測定やトレーサー法により研究されてきたが、*in situ* 赤外反射法は CN^- ⁸¹⁻⁸³⁾, SCN^- ⁸⁴⁻⁸⁶⁾, $\text{N}\equiv\text{N}\equiv\text{N}^-$ ⁸⁷⁾, HSO_4^- , SO_4^{2-} ^{88,89)} 等のイオンの吸着状態の研究に適用されている。この場合、イオンの有する $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, 及び $\text{S}-\text{O}$ 伸縮振動による赤外吸収スペクトルが観測されたが、反射吸収強度は 0.1-0.5% で CO の約 10 分の 1 の強さしかない。従って、スペクトルの観測には PM-IRRS, PM-FT-IRRS や SNIFTIRS 等の方法が必要になる。これらのイオンのうち、硫酸溶液中で白金電極上に吸着した硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硫酸水素イオン (HSO_4^-) の挙動は特に興味深い。トレーサー法による吸着実験⁹⁰⁾では、吸着した両イオンを区別することはできず全吸着量が測定されたが、赤外反射法では図 11 に示すように、両イオンの $\text{S}-\text{O}$ 伸縮振動の波数が 1200 cm^{-1} 及び 1100 cm^{-1} 付近に分かれて明瞭に区別された。その結果、両イオンは、白金表面の吸着水素が 0.05V (RHE) 以上の電位で酸化脱離すると共に吸着し始め、二重層領域まで吸着量が増加してはば一定となるが、電極表面が酸化され吸着酸素に覆われ出す 0.8 V 以上の酸素領域に入ると、 SO_4^{2-} は HSO_4^- によって置き換えられる、ということが分かった。

吸着した HSO_4^- イオンの $\text{S}-\text{O}$ 非対称伸縮振動のバンドは、二重層領域ではば $100\text{ cm}^{-1}/\text{V}$ の大きなシフトを示す。しかし、酸素領域では逆に低波数側にシフトするため、吸収波数は 0.8 V 付近で極大を示す。特徴的なことはこのような波数の電位依存性が、図 12 に示すように表面電荷密度の電位依存性⁹¹⁾と密接に対応していることであり、波数シフトの原因が、電気二重層内の電場による Stark 効果⁷⁵⁾であることを強く示すデータである。一方、 SO_4^{2-} イオンの非対称 $\text{S}-\text{O}$ 伸縮振動のバ

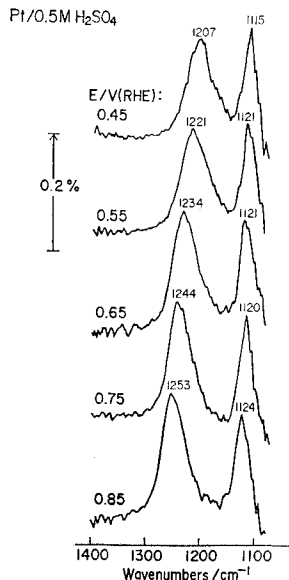


図 11 白金電極に吸着した硫酸水素イオン及び硫酸イオンの FT-IR 反射分光法による観測⁸⁹⁾。0.5 M H_2SO_4 , p 偏光。

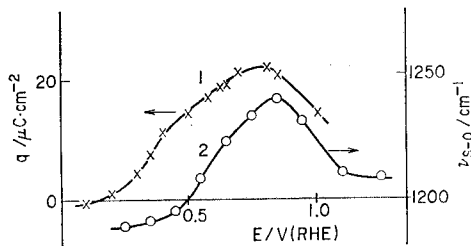


図 12 白金電極上に吸着した硫酸水素イオンの非対称 $\text{S}-\text{O}$ 伸縮振動の波数と表面電荷密度の関係⁶⁹⁾。

ンドシフトは、 HSO_4^- に比べてはるかに小さい。これは SO_4^{2-} イオンの対称構造によるものであると考えられる。

白金電極での SO_4^{2-} 及び HSO_4^- の吸脱着挙動の *in situ* 赤外反射法による研究は、もともと白金単結晶電極、特に Pt(111)での硫酸中における水素の電気化学的吸着脱離曲線(ボルタモグラム)に見られる特徴との関連の解明に興味をもたれたのがきっかけであった。その意味で同様な赤外反射測定が、白金単結晶電極で行われることの意義は大きい。

3.2.3 Rodox 系の赤外反射分光観測

電極における金属錯体の電子移動過程は電気化学における基本的な研究分野の一つである。このような電子移動(電流)を伴う Redox 系にラマン^{92,93)}及び赤外反射

分光法^{94,95)}を適用して電極表面吸着種を観測し、反応機構を明らかにしようとする試みが最近始められている。これまでの研究の大部分はフェロシアン $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ /フェリシアン $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系に限られているが、それは定常的に電位を設定した状態での表面吸着種、あるいは溶液中の化学種のスペクトルを観測しようとするものであった。フェロシアンとフェリシアンイオンの赤外活性な非対称 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動のバンドは、各々 2040 cm^{-1} 及び 2115 cm^{-1} にあるので、酸化/還元に伴うスペクトル変化を容易に観測することができる。このような Redox 系を分光法により観測する場合、電位変調法を用いれば電位変調幅を調節することにより Redox 反応を任意に起こさせ、しかも非定常法であるためマクロな電解酸化あるいは還元が進行しない、という利点がある。実際、フェリシアンイオンは還元反応が起こらない電位領域 ($0.8\text{--}0.4\text{ V}$ vs. Ag/AgCl) で電位変調を行うと、 2070 cm^{-1} 付近に明瞭なバンドを与える吸着種を可逆的に生成することが明らかになった⁹⁶⁾。このバンドの波数及び強度はフェロシアンに近く、この吸着種が部分的な電荷移動の結果生じたものであると推論された。一方、フェリシアンイオン自身が“そのまま”吸着した化学種と思われるバンドは、 2050 cm^{-1} から 2100 cm^{-1} の領域に bipolar 型の電位変調法に特有のスペクトルを与える。電位変調を 0.4 V よりも低電位側にして還元反応を起こさせると、 2070 cm^{-1} 付近のバンド以外に、還元反応の結果溶液中に生成するフェロシアンイオンの吸収バンドが 2040 cm^{-1} 付近に現れる。観測されたバンドが表面吸着種のものか溶液中の化学種のものかは p 及び s 偏光を用いた赤外分光観測により決めることが出来る。

スペクトルの電位依存性を図 13 にまとめて示す。これらの観測結果から、 2070 cm^{-1} のバンドは還元反応における吸着中間体であると結論された。また電位変調に際してのこの中間体の生成過程は、波数を 2070 cm^{-1} に固定してその時の赤外吸収強度の時間変化をリアルタイムに観測することにより、2段階に起こることが確かめられた⁹⁷⁾。今後、このような電子移動に伴う分光観測を、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動域のみならず水和している水分子の O-H 伸縮振動域へと拡張することにより、Redox 反応に伴うもっと多くの分子論的情報が得られるものと期待される。

3.2.4 単結晶電極での in situ 赤外反射分光

既に述べたように、in situ 赤外反射分光法の発展した時期は白金を中心とする単結晶の電気化学が発展した時期でもあった。そして最近、超高真空中と同様に、単結晶電極上での吸着分子やイオンの in situ 赤外反射分光測定が可能になった。その代表は CO で、すでに

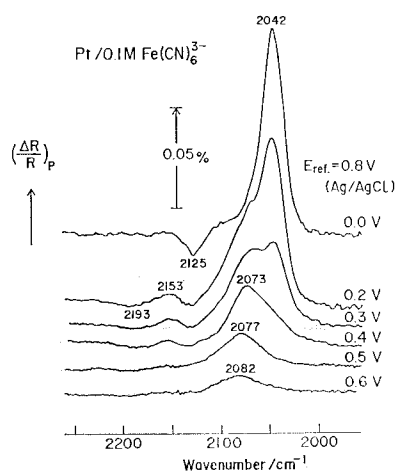


図 13 白金電極上に吸着したフェリシアンイオン及び還元反応中間体の電位変調赤外吸収スペクトル⁹⁶⁾。0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、参照電位 0.8 V (Ag/AgCl)、変調周波数 11 Hz 、p 偏光。

$\text{Pt}(111)$ ⁶⁷⁻⁶⁹⁾、 (110) ⁹⁸⁾、 (100) ^{71,98)} 上での吸着 CO の赤外分光観測が行われ、吸着サイト、 C-O 振動波数の電位依存性、酸化過程の詳細なスペクトル変化、電気化学的表面酸化/還元処理による表面構造変化の影響等が調べられた。白金単結晶には Clavilier らの方法により作成したもの、及び市販の直径 $8\text{--}10\text{ mm}$ の単結晶を研磨、アニール、水素飽和純水中でのクエンチを行ったものの2種類が用いられている。電気化学的には各面は 0.5 M 硫酸中の水素のボルタモグラムにより識別されているが、しばしばボルタモグラムに多少の差が認められる。その差がどの程度分子及びイオンの吸着特性に影響を与えるか常に留意する必要がある。

$\text{Pt}(111)$ 電極上の CO 酸化過程における赤外反射吸収スペクトルの変化を詳細に観測した結果を図 14 に示す⁶⁷⁾。酸化によって CO の吸着率が急激に減少しているにもかかわらず、 C-O 振動波数にその影響が全く現れないことが見いだされた。同様な結果はすでに超高真空中でも報告されており⁹⁹⁾、そのことから CO の酸化は吸着層の内部で一様に進行するのではなく、吸着層のエッジで起こり進行するものと考えられる。 $\text{Pt}(111)$ 、 (110) 、 (100) では CO 吸着のみならずメタノールの吸着特性が⁵⁰⁾、また $\text{Pt}(111)$ 、 (100) ではギ酸の吸着特性が⁵⁶⁾ 電位変調法により調べられ、メタノール及びギ酸酸化における強吸着被毒種 (CO) の生成が $\text{Pt}(111)$ で最も少ないことが明らかにされている。 CO 吸着は白金単結晶のみならず Rh ¹⁰⁰⁾ 及び Pd ¹⁰¹⁾ 単結晶電極でも行われつつあり、また、白金単結晶電極では吸着水素¹⁰²⁾ びや SO_4^{2-} 及び HSO_4^- イオン^{103,104)} の赤外分光観測が行われつつあ

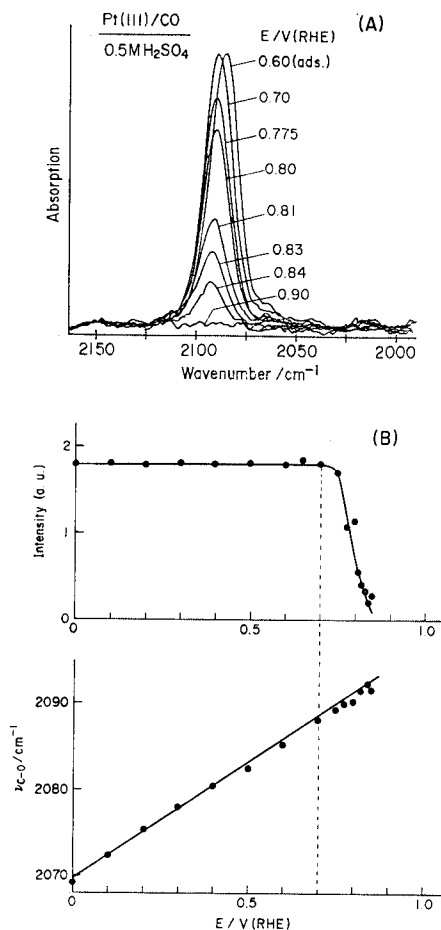


図 14 Pt (111) 電極上における吸着 CO の酸化過程における赤外反射吸収スペクトルの変化(A)とその解析結果(B)⁶⁷⁾, 0.5 M H₂SO₄。

る。これらの研究の急展開により、多くの電気化学上の基本問題や疑問に対する解答が遠からず得られるものと期待される。

3.2.5 EELS* による電極表面吸着種の ex situ 観測

ラマン、赤外反射分光法が電極表面の in situ な分光観測法としての発展を追求したのに対し、最近、電極を表面吸着種と共に気相中に引き上げ、超高真空中で表面観測を EELS により観測する方法が Hubbard ら¹⁰⁵⁾ のグループにより精力的に開発、発展させられ、一連の有機化合物について得られた EELS スペクトルから、吸着分子の表面での配向、分子内のボンド形成部位、及び反応の活性点などが詳細に議論されている。この様な ex situ 法の問題点は、溶液から引き上げられて電位制

御を失った電極表面が、どの程度水溶液中での電位を印加した時の状態を保持しているかということにある。この点は、吸着有機分子の酸化/還元のパルタモグラムが、引き上げる前のものと引き上げ排気後再び水溶液中に戻した場合のものとは完全に一致するので問題はないと考えられている。

4. STM による表面の直接観測

よく知られているように、最近発展した STM (Scanning Tunneling Microscope) は、表面の 1 nm 以下の実像を直接観察できる手法として注目されている。この方法は気体中、あるいは電解質溶液中でも使い得るため、電極表面観察に極めて有用な方法と見られ、すでにいくつかの例が報告されている¹⁰⁶⁻¹¹¹⁾。特に、原理的には電気化学反応、例えば電極金属の酸化、還元¹¹¹⁾、あるいは金属析出¹⁰⁶⁾などが進行している状況下で表面の変化のようを観察でき、また単結晶電極表面の in situ 観測も試みられつつあり¹¹⁰⁾、今後広範な展開が期待されている。

5. DEMS 及び ECTDMS による表面吸着種及び反応の研究

電極反応で生成する物質を、通常の方法で調べるだけでなく反応の中間生成物を知ることができれば、その反応機構の決定に大きく役立つ。これを行ったのが Wolter と Heitbaum¹¹²⁾ の Differential Electrochemical (on line) Mass Spectrometry (DEMS, 及び Wilsau, Vielstich らの Electrochemical Thermal Desorption Mass Spectrometry (ECTDMS)¹¹³⁾ である。前者の方法は多孔質の電極をテフロン膜の上に作って膜の裏面は真空系につなぎ、その膜を通して取り込まれる揮発性物質をマスで分析する方法である。後者は電極をセルから気相中に引き上げ、超高真空中で昇温脱離により表面吸着種をマスで分析する方法である。メタノールの陽極酸化反応では、中間生成物により反応が阻害される(自己被毒)ことがよく知られているが、その同定に DEMS が用いられ、COH 様のものであると結論された¹¹⁴⁾。これは、前記の IR 法による結論 CO と相容れないので多くの議論を巻き起こしたが、この結果は同じ DEMS による Iwashita らの追実験¹¹⁵⁾により再現されなかった。Iwashita らの ECTDMS による結果によれば¹¹³⁾、メタノール濃度がほぼ 0.5 M 以上の場合には阻害種が CO であることが明らかにされ、IR 法との論争には決着がつきつつある¹¹⁶⁾。なお、DEMS では最近、電極として平滑な金属を用いることも考案され、その適用範囲は更に単結晶電極へと広がりがつつある。

* Electron Energy Loss Spectroscopy

文 献

- 1) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand: *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
- 2) J. Clavilier: *J. Electroanal. Chem.* **107**, 211 (1980).
- 3) W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. L. Hagans and E. Yeager: *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 365 (1977).
- 4) A. S. Homa, E. Yeager and B. D. Cahan: *J. Electroanal. Chem.* **150**, 181 (1983).
- 5) R. M. Ishikawa and A. T. Hubbard: *J. Electroanal. Chem.* **69**, 317 (1976).
- 6) A. T. Hubbard, J. L. Stilckney, S. D. Rosasco, M. P. Soriaga and D. Song: *J. Electroanal. Chem.* **150**, 165 (1983).
- 7) J.-P. Chevillot, J. Farcy, C. Hinnen and A. Rousseau: *J. Electroanal. Chem.* **64**, 349 (1975).
- 8) B. G. Baker, D. A. J. Rand and R. Woods: *J. Electroanal. Chem.* **97**, 189 (1979).
- 9) K. Yamamoto, D. M. Kolb, R. Kotz and G. Lehmpfuhl: *J. Electroanal. Chem.* **96**, 233 (1979).
- 10) S. Motoo and N. Furuya: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 457 (1987).
- 11) R. R. Adzic, A. V. Tripkovic and V. B. Vesovic: *J. Electroanal. Chem.* **204**, 329 (1986).
- 12) K. Kunimatsu: *J. Electroanal. Chem.* **213**, 149 (1986).
- 13) D. M. Kolb: "Adv. in Electrochem. and Electrochem. Engineering", vol. 11, ed. by H. Gerischer and C. W. Tobias (John Wiley and Sons, New York 1978) p. 125.
- 14) R. R. Adzic: "Adv. in Electrochem. and Electrochem. Engineering", vol. 13, ed. by H. Gerischer (John Wiley and Sons, New York, 1984) p. 159.
- 15) K. Juttner and W. J. Lorenz: *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **122**, 163 (1980).
- 16) 永井清司: 私信.
- 17) R. R. Adzic, D. N. Simic, D. M. Drazic and A. R. Despic: *J. Electroanal. Chem.* **61**, 117 (1975); **65**, 587 (1975).
- 18) R. R. Adzic, D. M. Simic, A. R. Despic and D. M. Drazic: *J. Electroanal. Chem.* **80**, 81 (1977).
- 19) S. Motoo and M. Watanabe: *J. Electroanal. Chem.* **98**, 202 (1979).
- 20) M. Watanabe and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.* **194**, 275 (1985).
- 21) J. Clavilier, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu and A. Aldaz: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 89 (1989).
- 22) A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 101 (1989).
- 23) J. Clavilier, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu and A. Aldaz: *J. Electroanal. Chem.* **261**, 113 (1989).
- 24) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Kanai, M. Marrocco, C. Koval and F. C. Anson: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6027 (1980).
- 25) H. -Y. Liu, I. Abdalmuhdi, C. K. Chang and F. C. Anson: *J. Phys. Chem.* **89**, 665 (1983).
- 26) M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillam: *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
- 27) D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne: *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1 (1977).
- 28) M. G. Albrecht and J. A. Creighton: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215 (1977).
- 29) 渡辺 正, 本多健一: 表面 **20**, 289 (1982).
- 30) "Surface Enhanced Raman Scattering" ed. by R. K. Chang and T. E. Furtak, (Plenum, New York, 1982).
- 31) H. Seki, T. J. Chuang, J. F. Escobar and H. Morawitz: *Surf. Sci.* **158**, 254 (1985).
- 32) M. Moskovitz: *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- 33) M. Osawa, M. Kuramitsu, A. Hatta, W. Suetaka and H. Seki: *Surf. Sci.* **175**, L787 (1987).
- 34) Lam-Wing H. Leung and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **217**, 367 (1987).
- 35) Lam-Wing H. Leung and M. J. Weaver: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5113 (1987).
- 36) J. Desilvestro and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **209**, 377 (1986).
- 37) A. Campion: ISE 35th meeting, Berkeley, CA, August (1984).
- 38) D. J. Campbell and R. Corn: *J. Phys. Chem.* **92**, 5796 (1988).
- 39) A. Bewick, K. Kunimatsu, J. Robinson and J. W. Russell: *J. Electroanal. Chem.* **119**, 175 (1981).
- 40) A. Bewick, K. Kunimatsu, S. Pons and J. W. Russell: *J. Electroanal. Chem.* **160**, 47 (1984).
- 41) J. W. Russell, M. Severson, K. Scanlon, J. Overend and A. Bewick: *J. Phys. Chem.* **37**, 293 (1983).
- 42) T. Wadayama, K. Monma and W. Suetaka: *J. Phys. Chem.* **87**, 3181 (1983).
- 43) A. Bewick and S. Pons: "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", vol. 12, ed. by R. J. H. Clark and R. E. Hester (Wiley Heyden, London, 1985) p. 1.
- 44) W. G. Golden, K. Kunimatsu and H. Seki: *J. Phys. Chem.* **88**, 1275 (1984).
- 45) H. Neugebauer, G. Nauer, A. Neckel, G. Tourillon, F. Garnier and P. Lang: *J. Phys. Chem.* **88**, 652 (1984).
- 46) D. S. Corrigan, Lam-Wing H. Leung and M. J. Weaver: *Anal. Chem.* **59**, 2252 (1987).
- 47) K. Kunimatsu and A. Bewick: *Indian J. Tech.* **24**, 407 (1986).
- 48) B. Beden, C. Lamy, A. Bewick and K. Kunimatsu: *J. Electroanal. Chem.* **121**, 343

- (1981).
- 49) B. Beden, A. Bewick and C. Lamy: *J. Electroanal. Chem.* **148**, 147; **150**, 505 (1983).
 - 50) S. G. Sun, J. Clavilier and A. Bewick: *J. Electroanal. Chem.* **240**, 147 (1988).
 - 51) T. Solomun: *Surf. Sci.* **176**, 593 (1986).
 - 52) M. Avramovic, R. R. Adzic, A. Bewick and M. Razaq: *J. Electroanal. Chem.* **240**, 161 (1988).
 - 53) K. Nishimura, R. Ohnishi, K. Kunitatsu and M. Enyo: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 219 (1989).
 - 54) R. J. Nichols and A. Bewick: *Electrochim. Acta*, **33**, 1691 (1988).
 - 55) B. Beden, F. Hahn, S. Juanto, C. Lamy and J. M. Leger: *J. Electroanal. Chem.* **225**, 215 (1987).
 - 56) B. Beden, S. Juanto, J. M. Leger and C. Lamy: *J. Electroanal. Chem.* **238**, 323 (1987).
 - 57) W. Vielstich, P. A. Christensen, S. A. Weeks and A. Hamnett: *J. Electroanal. Chem.* **242**, 327 (1988).
 - 58) A. Bewick, M. Razaq and J. W. Russell: *J. Electroanal. Chem.* **256**, 165 (1988).
 - 59) K. Kunitatsu, W. G. Golden and H. Seki: *Langmuir* **1**, 245 (1985).
 - 60) K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott and J. G. Gordon: *Langmuir* **2**, 464 (1986).
 - 61) K. Kunitatsu: *J. Phys. Chem.* **88**, 2195 (1984).
 - 62) Y. Ikezawa, H. Saito, M. Yamazaki and G. Toda: *J. Electroanal. Chem.* **245**, 245 (1988).
 - 63) B. Beden, A. Bewick, C. Lamy and K. Kunitatsu: *J. Electroanal. Chem.* **142**, 345 (1982).
 - 64) K. Kunitatsu, R. O. Lezna and M. Enyo: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 115 (1989).
 - 65) K. Kunitatsu, H. Nakajima, A. Aramata and H. Kita: *J. Electroanal. Chem.* **207**, 293 (1986).
 - 66) K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon II and M. R. Philpott: *Surf. Sci.* **158**, 596 (1985).
 - 67) N. Furuya, K. Kunitatsu and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.* **239**, 347 (1988).
 - 68) F. Kitamura, M. Takeda, M. Takahashi and M. Itoh: *Chem. Phys. Lett.* **142**, 318 (1987).
 - 69) Lam-Wing H. Leung, A. Wieckovsky and M. J. Weaver: *J. Phys. Chem.* **92**, 6985 (1988).
 - 70) W. Tornquist, F. Guillaume and G. J. Griffin: *Langmuir* **3**, 477 (1987).
 - 71) F. Kitamura, M. Takahashi and M. Itoh: *J. Phys. Chem.* **92**, 3320 (1988).
 - 72) K. Kunitatsu: *J. Electroanal. Chem.* **140**, 205 (1982).
 - 73) S. Holloway and J. K. Norskov: *J. Electroanal. Chem.* **161**, 193 (1984).
 - 74) D. K. Lambert: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2106 (1983).
 - 75) D. K. Lambert: *Solid State Commun.* **51**, 297 (1984).
 - 76) P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Mueller, M. R. Philpott and H. Seki: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 559 (1987).
 - 77) R. J. Nicols and A. Bewick: *J. Electroanal. Chem.* **243**, 445 (1988).
 - 78) W. R. Fawcett, S. Levine, R. W. De Nobrega and A. C. McDonald: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 163 (1980).
 - 79) A. Bewick and K. Kunitatsu: *Surf. Sci.* **101**, 131 (1980).
 - 80) D. J. Blackwood and S. Pons: *J. Electroanal. Chem.* **247**, 277 (1988).
 - 81) K. Kunitatsu, H. Seki and W. G. Golden: *Chem. Phys. Lett.* **108**, 195 (1984).
 - 82) K. Kunitatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott and J. G. Gordon II: *Langmuir* **4**, 337 (1988).
 - 83) D. S. Corrigan, P. Gao, Lam-Wing H. Leung and M. J. Weaver: *Langmuir* **2**, 744 (1986).
 - 84) A. Hatta, Y. Sasaki and W. Suetaka: *J. Electroanal. Chem.* **215**, 93 (1986).
 - 85) J. K. Foley, S. Pons and J. J. Smith: *Langmuir* **1**, 697 (1985).
 - 86) A. Hatta, Y. Chiba and W. Suetaka: *Appl. Surf. Sci.* **25**, 327 (1986).
 - 87) D. S. Corrigan, E. S. Brandt and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **235**, 327 (1987).
 - 88) K. Kunitatsu, M. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **243**, 203 (1988).
 - 89) K. Kunitatsu, M. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 163 (1989).
 - 90) G. Holanyi, J. Solt and F. Nagi: *J. Electroanal. Chem.* **31**, 95 (1971).
 - 91) A. N. Frumkin and O. A. Petry: *Electrochim. Acta* **15**, 391 (1970).
 - 92) M. Fleischmann, P. R. Graves and J. Robinson: *J. Electroanal. Chem.* **182**, 87 (1985).
 - 93) M. J. Weaver, P. Gao, D. Gosztola, M. L. Patterson and M. A. Tadayoni: "Excited States and Reaction Intermediates", ed. by A. P. B. Lever, ACS Symposium series 307 (ACS Washington DC, 1986) p. 135.
 - 94) S. Pons, A. Bewick and T. Davidson: *J. Electroanal. Chem.* **140**, 211 (1982).
 - 95) J. O'M Bockris and B. Young: *J. Electroanal. Chem.* **252**, 209 (1988).
 - 96) K. Kunitatsu, Y. Shigematsu, K. Uosaki and H. Kita: *J. Electroanal. Chem.* **262**, 195 (1989).
 - 97) K. Kunitatsu, Y. Shigematsu, K. Uosaki and H. Kita, to be published.
 - 98) K. Kunitatsu, N. Furuya, S. Motoo: 40th ISE Meeting, Glasgow 1988.
 - 99) R. Shigeishi and D. A. King: *Surf. Sci.* **75**, L397 (1978).

- 100) M. J. Wever, 私信.
101) M. Itoh, 私信.
102) M. Itoh, 私信.
103) R. R. Adzic, 私信.
104) A. Bewick, 私信.
105) A. Hubbard: Chem. Rev. **88**, 633 (1988).
106) R. Sonnenfeld and B. C. Scharde: Appl. Phys. Lett. **49**, 1172 (1986).
107) B. Drake, R. Sonnenfeld, J. Schneir and P. K. Hansma: Surf. Sci. **181**, 92 (1987).
108) H.-Y. Liu, F.-R. F. Fan, C. W. Lin and A. J. Bard: J. Am. Chem. Soc. **108**, 3838 (1986).
109) L. Itaya and S. Sugawara: Chem. Lett. **1987**, 1927 (1987).
110) K. Itaya and E. Tomita: Surf. Sci. **201**, L 507 (1988).
111) K. Uosaki and H. Kita: J. Electroanal. Chem. **259**, 301 (1980).
112) O. Wolter and J. Heitbaum: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 6 (1984).
113) S. Wilhelm, T. Iwashita and W. Vielstich: J. Electroanal. Chem. **238**, 383 (1987).
114) J. Willsau, O. Wolter and J. Heitbaum: J. Electroanal. Chem. **185**, 163 (1985).
115) T. Iwashita, W. Vielstich and E. Santos: J. Electroanal. Chem. **229**, 367 (1987).
116) H. Kita, K. Kunimatsu and K. Shimazu: 電気化学, **56**, 938 (1988).