

電極表面吸着種の in-situ 赤外反射分光

国 松 敬 二

(株) Equos リサーチ札幌研究所 〒060 札幌市北区北7条西2丁目20 (東京建物札幌ビル 5F)

(1989年10月13日 受理)

In-Situ Infrared Spectroscopy of Adsorbates on Electrodes

Keiji KUNIMATSU

Equos Research Inc. Sapporo Laboratory
Tokyo Tatemono Sapporo Building 5F, Nishi 2 chome 20, Kita 7 jyo, Kita-ku, Sapporo 060

(Received October 13, 1989)

電極表面は電解質溶液にかこまれているため、赤外、ラマン等の分子分光法による表面研究は超高真空及び気相中での金属表面研究に比べて大幅に遅れていた。しかし、この10年の間に事情は一変し、電極/水溶液界面における分光学的研究は飛躍的に発展した。本稿ではこの間の in-situ 赤外反射分光法の発展及びそれによる研究に焦点をあて、電極/水溶液界面における分子、イオン吸着、電子移動反応の中間体、単結晶電極表面の赤外分光観測等についてこれまで得られた結果を概観した。

1. はじめに

電気化学は電解質(水)溶液中に浸された金属(電極)と溶液との界面における吸着現象、表面反応、界面電子移動反応等を主な研究対象とするが、超高真空中でのいわゆる表面科学のめざましい発展に比べて電極表面/界面の分子レベルでの研究は大幅に遅れていた。しかし1970年代後半に入って SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) が発見され¹⁻³⁾、次いで80年代前半に赤外反射分光法が電気化学系へも応用できるようになった^{4,5)}のを契機に、電極/電解質溶液界面の分子レベルでの研究は急速に進んだ。この時期は丁度白金を中心とする単結晶電極表面での電気化学研究がそれ以前に比べて質的な発展を成し遂げた時期とも重なった⁶⁻¹⁸⁾ので、電極表面/界面での研究は単結晶電極の表面を赤外反射分光法により in-situ に観測し、分子/イオンの吸着状態に対する分子構造と表面結晶構造との関係を議論するところまできている。

本稿では現在までに得られている結果について概観し、電気化学系への赤外反射分光法の導入とその現状について解説する。本稿が電気化学における表面化学的研究の現状を少しでも理解していただく一助になることを希望している。

2. in-situ 赤外反射分光法の発展

電極表面の in-situ 赤外反射分光法 (in-situ IRRS) は、金、銀、銅等の金属にしか適用できないという SERS^{19,20)} よりももっと一般的に應用できる表面振動分光法として、この10年間に急速に発展した。その発展には当時の Southampton グループ (A. Bewick, K. Kunimatsu, S. Pons ら) が大きな役割を果たした。電極/水溶液界面での in-situ IRRS 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、方法論的には丁度偏光変調法 (PM-IRRS) の発展時期に重なり、また FT-IR の普及時期とも重なって急速に発展した。in-situ IRRS の実験を電気化学系で行うには水等の溶媒による光吸収をへらすため、数ミクロン程度の電解質溶液薄膜を赤外窓と電極表面の間に保持する。最初、電位変調赤外反射分光法 (EMIRS, Electrochemically Modulated IR Spectroscopy^{4,5)}) が開発され発展した。EMIRS は電極電位を適当な2電位間で変調し、電位変化に対応した吸着状態の変化、吸着量の変化等によるスペクトルの変化を差スペクトルとして観測するもので、非常に簡便な方法でありながら感度が高い。特に水などの溶媒の強い光吸収から分離して表面吸着種のスペクトルを検出するのに優れている。一方、

CO 等の分子の吸着を調べる場合 2 電位間の差スペクトルを観測するだけでは不便が多く、また EMIRS は注目する吸着種の吸着量、吸着状態が電位に対して非可逆的に変化する場合には適用することが出来ない。この様な事情から吸着種のスペクトルを一定電位で測定できる方法として偏光変調法 (PM-IRRS)^{21,22)} が導入された。PM-IRRS は当初回折格子型の分光器で実現され発展したが、次いで FT-IR との結合がなされ電極系へも導入された (PM-FT-IRRS²³⁾)。

FT-IR は PM-IRRS のみでなく EMIRS とも結合され、SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR Spectroscopy)²⁴⁾ として確立されている。SNIFTIRS における電位変調は通常 2～3 分毎に繰り返し行われる。この間に 2 電位におけるスペクトル (インターフェログラム) の測定が交互に繰り返し行われるため光源その他のドリフトの影響を最小限にすることが出来る。FT-IR はまた電位スイープ法²⁵⁾ やステップ法²⁶⁾ と組み合わされ、いろいろな電気化学的な観測法に対応したダイナミックな赤外分光観測が可能になっている。その結果、これらの方法のうち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の中間体等の観測も行えるようになった²⁷⁾。

また in-situ 赤外反射分光法の開発、発展の時期が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、すで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いる。

3. 分子吸着

3.1 C₁ 化合物の表面吸着種

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 H₂O²⁸⁾、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²⁹⁾、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。図 1 にその結果を示す。観測されたスペクトルは、2000～2100 cm⁻¹ 領域の bi-polar 型のバンドおよび 1800～1900 cm⁻¹ 領域の通常のスペクトルとからなり、前者は linear 型の吸着 CO、後者は bridge 型の CO と同定された。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 3 点吸着の C-OH なる吸着種ではなく CO であることを示したもので、当

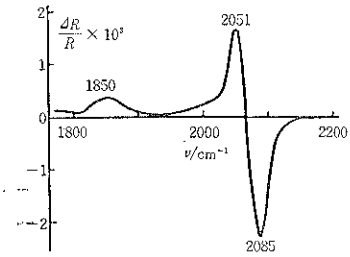


図 1 白金電極上におけるメタノール吸着種の電位変調赤外吸収スペクトル。電位変調: 0.05～0.45 V (RHE), 8.5 Hz, Pt/0.5 M CH₃OH, 1 M H₂SO₄²⁹⁾。

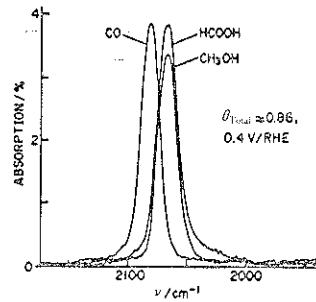


図 2 CO, メタノール, 甲酸から生成した白金電極表面吸着種の赤外スペクトル。測定は CO 飽和, 1 M CH₃OH 及び 0.1 M HCOOH の 0.5 M H₂SO₄ 中、吸着電位 0.4 V (RHE) で行われた³⁰⁾。

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。

同様に甲酸³⁰⁻³²⁾、ホルムアルデヒド³³⁻³⁵⁾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、これら化合物自身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。図 2 に CO, メタノール, 甲酸吸着種の赤外吸収スペクトルを全吸着率が 0.86 の場合について比較した結果を示す。この結果は 3 種類の吸着種が同じ (CO) であることを示している。

しかし、白金電極上での C₁ 化合物の触媒毒 (強吸着種) が CO であるという in-situ IRRS による結果は速やかに受け入れられた訳ではない。この数年の間に発展した on-line 質量分析法による研究との間の論争にはほぼ決着がついたのはごく最近であるが、この間の事情については喜多、国松らの最近の総説³⁶⁾ に詳しいので割愛する。

一方、これらの C₁ 化合物が酸化される場合の反応中

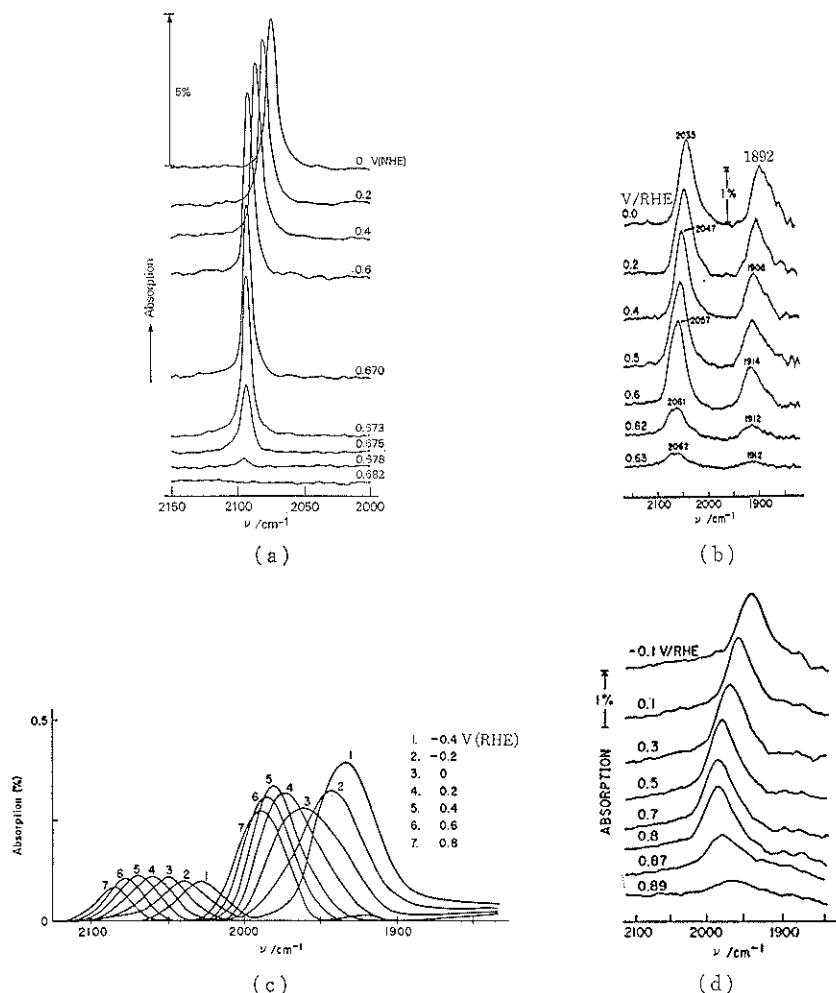


図3 (a) Pt⁴⁵, (b) Rh⁵⁰, (c) Pd⁴⁷, (d) Au⁵¹ 電極表面の吸着 CO 分子の C-O 伸縮振動スペクトルとその電位依存性。溶液は各々 CO 飽和の: (a), (b) 1 M HClO₄, (c) 0.5 M H₂SO₄, (d) 0.2 M NaOH。

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³⁷⁻⁴⁰⁾。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^{37,41)}あるいは SERS 活性化された白金電極上での測定^{42,43)}等が有力な研究方法であろう。

3.2 CO 吸着

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^{21,44-46)}, Pd^{47,48)}, Rh^{49,50)}, Au⁵¹⁾ 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。すなわ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。図 3 (a), (b), (c), (d) に Pt, Rh, Pd, Au 上に吸着した CO の赤外吸収スペクトルを示す。これらの結果から分かるように、電極上での CO 吸着でしか見られない興味ある現象も発見された。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ある。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^{21,52)}、単結晶¹²⁻¹⁴⁾を問わず ($d\nu_{\text{C-O}}/dE = 30 \text{ cm}^{-1}/\text{Volt}$ である (E は電極電位) が、この値は電極の種類及び CO 吸着種 (linear 及び bridge) によっても異な

る。 ν_{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²⁹⁾もので、電位の変化による CO 吸着ボンドの変化（後に $d-\pi^*$ back-donation の程度の変化とされた^{53,54)}）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 Lambert により見いだされた⁵⁵⁾。このことから、電気化学系で発見された ν_{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⁵⁶⁾及びそれを支持するクラスター計算⁵⁷⁾が IBM グループにより発表されている。

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⁵⁸⁾、Pt (100) 上では酸性水溶液中ですでに起こる¹⁵⁾ことが発見されている。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^{15,58)}。しかし、 ν_{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。

3.3 吸着水素

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 SNIFTIRS により観測された⁵⁹⁾。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。

得られた結果（図4）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) 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、今後の研究の進展が待たれる。特に、従来強吸着水素あるいは弱吸着水素と呼ばれていた吸着水素の赤外吸収スペクトルを検出することは決定的に重要で、それらが観測されて初めて吸着水素に対する新しい全体像

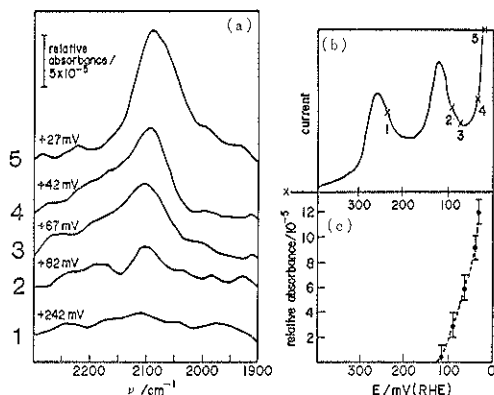


図4 白金電極上の on-top 型吸着水素のFT-IR 反射分光法による観測結果⁵⁹⁾。(a)スペクトルの電位依存性、(b)電位スイープ法による電流-電位曲線とスペクトルの観測点、(c)バンド強度の電位依存性。溶液 0.5 M H_2SO_4 。

を描くことが出来る。

3.4 吸着水分子

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⁶⁰⁾。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⁶¹⁾。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 1 M 過塩素酸中の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5にその一例を示す²⁹⁾。この結果は吸着水分子の O-H 伸縮振動域のスペクトルが電位によりシフトする常に下向きの 3600 cm^{-1} 付近のシャープなバンドと、電位によって向きを変える 3250 cm^{-1} 付近のブロードなバンド2つからなっていることを示す。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。図5のような測定を電位変調の仕方を系統的に行って得られた両バンドの吸収強度の電位依存性を図6に示す。このような吸収強度の電位依存性は、電極表面における水分子クラスターの表面密度の電位依存性、及びこれらクラスターの表面における配向の電位依存性、両方から議論されるべきであるが、そのためには単結晶での測定が望ましい。金多結晶電極で得られた図5、6の結果は表面における水分子クラスターの存在とその密度及び配

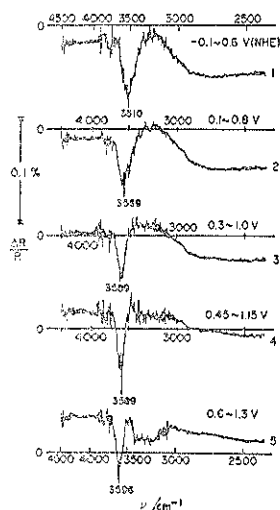


図 5 金電極上の吸着水分子の電位変調赤外反射吸収スペクトル²³⁾。変調周波数 11 Hz, 1 M HClO₄, p 偏光。

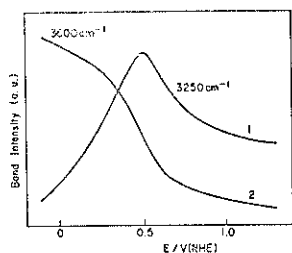


図 6 金電極上の吸着水分子の O-H 伸縮振動のスペクトルのバンド強度の電位依存性。溶液 1 M HClO₄²⁶⁾。

向が電位に依存して変化することを示しており、上述の二重層モデルと定性的に一致する。今後、この方向での一層の系統的な研究が望まれる。

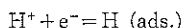
なお、最近水銀電極でのイソキノリンの吸着が FT-IR 反射分光法によりしらべられ、吸着分子の配向が電極電位により平面吸着から直立型の吸着状態に変化することが示された⁶²⁾。水銀電極はいわゆる理想分極電極として微分容量法による分子吸着の研究の長い歴史及び豊富なデータの積み重ねがあり、赤外反射分光法の水銀電極への応用が可能になった事の意義は大きい。

4. 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⁻⁶³⁻⁶⁵⁾, SCN⁻⁶⁶⁻⁶⁸⁾,

N≡N≡N⁻⁶⁹⁾, HSO₄⁻, SO₄²⁻^{70,71)}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 C≡N, N≡N, 及び S-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 程度しかない。従って、スペクトルの観測には FM-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 CN⁻, SCN⁻等のイオン吸着は金、銀電極上で SERS によりすでに詳しく調べられており、これらの結果と in-situ IRRS の結果との比較と言う観点で興味もたれた。両イオンの C-N 振動波数及びその電位依存性は、赤外、ラマン共にほぼ同じ結果が得られている。

一方、硫酸溶液中で白金電極上に吸着した硫酸イオン (SO₄²⁻) 及び硫酸水素イオン (HSO₄⁻) の挙動は吸着水素原子の電気化学的吸着、脱離との関連で特に興味を持たれた。酸性溶液中の白金電極上での水素原子の電気化学的吸着・脱離



に対応した電流と電位の関係(水素波)は、結晶面及び溶液中のアニオンに大きく依存することが知られている。図 7 に 0.5 M 硫酸中における水素波の 3 つの低指数面による違いを示す¹⁴⁾。このうち Pt (111) での水素波は 1980 年に Clavilier^{6,7)}により初めて発表されて以来長い間論争的であったが、現在では多くの研究グループにより再現され認められている。(111) の水素波で 0.45 V に見られる鋭いスパイクは硫酸溶液中の HSO₄⁻ 及び SO₄²⁻ イオンの吸着脱離特性と関連しているものと考えられたが、硫酸及び過塩素酸溶液中の (111) の水素波の際だった違い^{6,7)} (図 8) はこの事を強く支持している。in-situ IRRS による白金/硫酸溶液界面の観測は以上

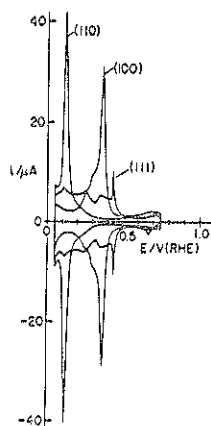


図 7 白金単結晶電極で観測された水素波¹⁴⁾, 0.5 M H₂SO₄, 50 mV sec⁻¹。

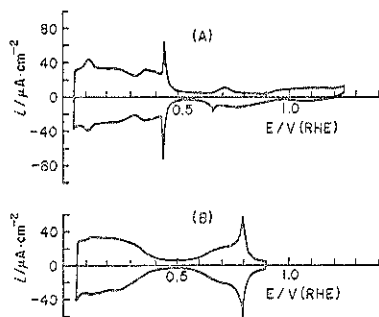


図 8 Pt(111) 面での水素波に及ぼすアニオン効果^{6,7)}, (A) 0.5 M H_2SO_4 , (B) 0.1 M HClO_4 , 50 mV sec^{-1} 。

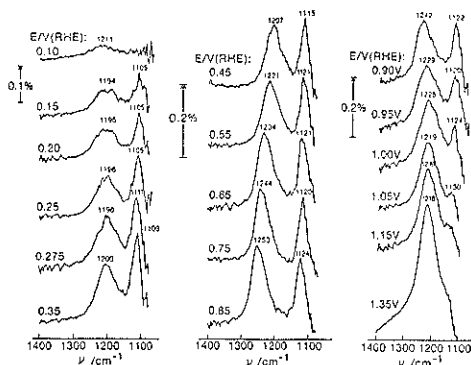


図 9 白金電極に吸着した硫酸水素イオン及び硫酸イオンの FT-IR 反射分光法による観測^{70,71)}。0.5 M H_2SO_4 , p 偏光。

のような水素の吸着特性とアニオンの吸着脱離特性との関連を明らかにすることを目的に行われている。

トレーサ法による吸着実験⁷²⁾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 (SNIFTIRS) では図 9 に示すように、両イオンの S-O 非対称伸縮振動の波数が 1200 cm^{-1} 及び 1100 cm^{-1} 付近に分かれて明瞭に区別された^{70,71)}。その結果、両イオンは白金表面の吸着水素が 0.05 V (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ほぼ一定となるが、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。両イオンの吸収バンドの強度の電位依存性を図 10 に示す。Bewick らによる最近の白金単結晶面での測定結果によれば、 HSO_4^- 吸着の電位依存性は各面に特有な水素吸着の電位依存性と密接に対応していることが見だされている⁷³⁾。

多結晶白金電極に吸着した HSO_4^- イオンの S-O 非

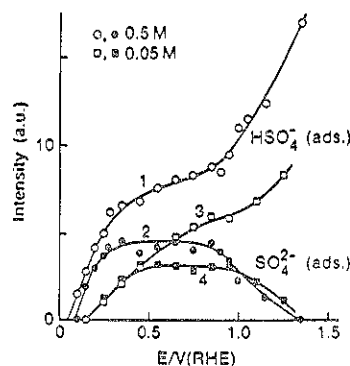


図 10 硫酸溶液中における白金電極上の吸着。 HSO_4^- , SO_4^{2-} イオンの非対称 S-O 伸縮振動のスペクトルのバンド強度の電位依存性⁷¹⁾。

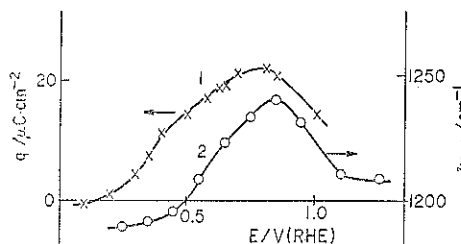


図 11 吸着 HSO_4^- イオンの非対称 S-O 伸縮振動の波数と表面電荷密度の関係⁷¹⁾。

対称伸縮振動のバンドは二重層領域ではほぼ $100\text{ cm}^{-1}/\text{V}$ の大きなシフトを示す⁷¹⁾。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 11 に示すように表面電荷密度の電位依存性⁷⁴⁾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⁵⁶⁾である事を強く示すデータである。一方、 SO_4^{2-} イオンの非対称 S-O 伸縮振動のバンドシフトは 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。

5. 可逆 redox 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 Raman^{75,76)} 及び赤外反射分光法^{41,77)} 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 $C\equiv N$ 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出来る。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 ($0.8\text{ V} \sim 0.4\text{ V}$ 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²⁷⁾。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の結果、及びバンドの電位によるシフトの有無等から決めることが出来る。この場合、s 偏光により観測される化学種は表面 (界面) 吸着種ではない、という原理 (表面選択則) が役立つ^{78,79)}。しかし、イオン吸着の場合、(表面) 特異吸着か電気二重層内の吸着かを区別するのは p, s 偏光による結果のみでは不可能である。電気二重層の厚さはせいぜい $10\text{ \AA}$ 程度であり、その領域では表面と同様に s 偏光の強度は無視でき、二重層内のイオンは特異吸着イオンと同様に s 偏光では見えないからである。このような場合、CO のような強吸着種で表面を覆って観測を行うか^{70,71)}、バンドの電位によるシフトの有無を確認するか等の方法がとられている。

Pt/フェリシアン系で観測されたスペクトルの電位依存性を図 12 に電流-電位曲線と共にまとめて示す。これらの観測結果から、 2070 cm^{-1} 付近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⁸⁰⁾。今後、このような電子移動に伴う分光観測を、 $C\equiv N$ 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

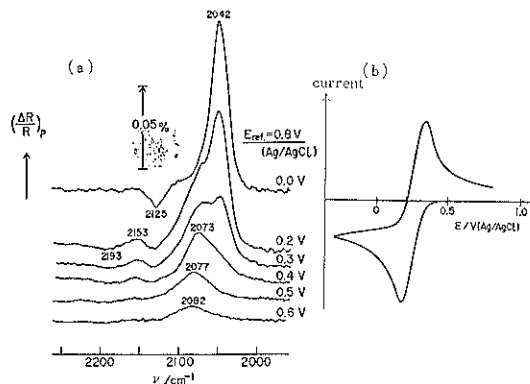


図 12 (a)白金電極上に吸着したフェリシアンイオン及び還元反応中間体の電位変調赤外吸収スペクトル²⁷⁾。0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 参照電位 0.8 V (Ag/AgCl), 変調周波数 11 Hz , p 偏光。(b) Pt/0.1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 系で電位スイープ法により観測された電流-電位曲線, 出発電位 0.8 V , 50 mV/sec 。

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。

6. 単結晶電極での in-situ 赤外反射分光

すでに述べたように、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。そして最近では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 Pt (111)¹²⁻¹⁴⁾, (110)⁸¹⁾, (100)^{15,81)} 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^{6,7)} により作成したもの、及び市販の直径 $8\sim 10\text{ mm}$ 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図 7 に示されたように 0.5 M 硫酸中の水素波により識別されているが、しばしば水素波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。

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 13 に示す¹⁴⁾。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事が見いだされた。同様な結果はすでに超高真空中でも報告されており⁸²⁾、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

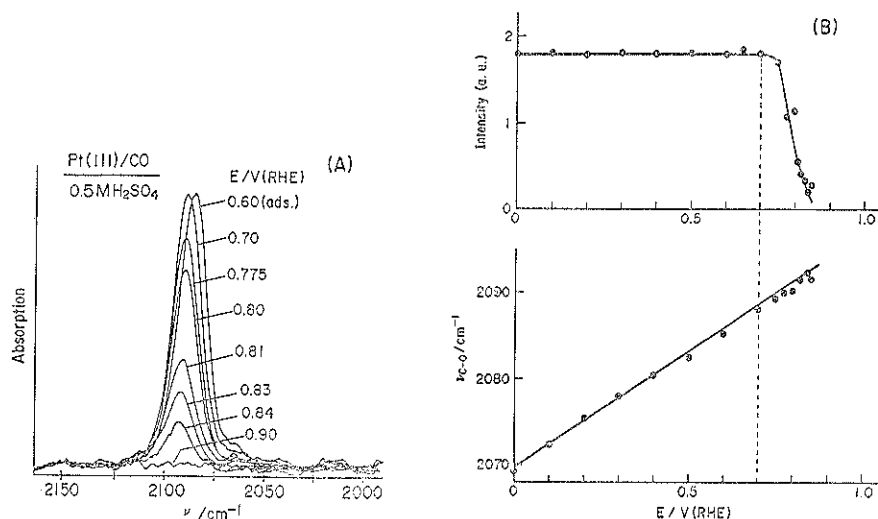


図 13 Pt (111) 電極上における吸着 CO の酸化過程における赤外反射吸収スペクトルの変化(A)とその解析結果(B)¹⁴⁾。0.5 M H₂SO₄ (CO 飽和)。

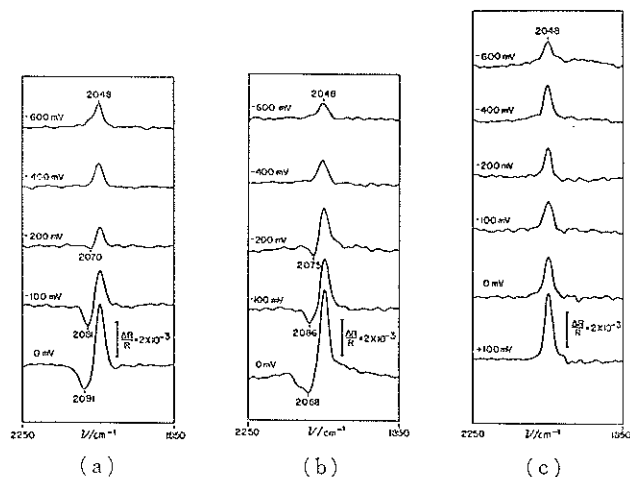


図 14 (a) Ag (100), (b) (111), (c) (110) 電極上における吸着 N₃⁻ イオンの赤外吸収スペクトルの観測⁸⁷⁾。

エッジで起こり進行するものと考えられる。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³⁹⁾、また Pt (111), (100) ではギ酸の吸着特性が³²⁾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 Pt (111) で最も少ない事が明らかにされている。CO 吸着は白金単結晶のみならず Rh⁸³⁾ 及び Pd⁶⁴⁾ 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⁸⁵⁾や SO₄²⁻ 及び HSO₄⁻ イオン^{73,86)} の赤外分光観測が行われつつある。

一方、金、銀の単結晶電極における電気化学研究は白金族よりもずっと以前から発展していたが、最近銀の

(111), (110), (100) 面における N₃⁻ イオンの吸着が Weaver らにより調べられ⁸⁷⁾、このイオンの吸着状態と銀電極の表面構造との間に明瞭な関係が見いだされた。図 14 に (111), (100) 及び (110) で観測された結果を示す。スペクトルはすべて -0.9 V/SCE を基準にしている。上向きの 2048 cm⁻¹ のバンドは、各電位における吸着により溶液中から減った N₃⁻ イオンの吸収スペクトルを示す。電位が正方向にシフトするにつれてこのバンドの強度が増加しているが、これは吸着量の増加に対応している。吸着した N₃⁻ イオンのスペクトルは高波数側の下向きのバンドであるが、このバンドは吸着量がある程度にならないと観測されない。このことは低

吸着率では N_3^- イオンは表面に flat に吸着していて表面赤外不活性であるが、高吸着率になってはじめて赤外活性な end-on 吸着状態になることを示している。最も特徴的なことは、(110) では吸着が起こっているにもかかわらず吸着 N_3^- イオンのバンドが全く観測されないことである。このことは直線状の N_3^- イオンが (110) 面上の銀原子列の間の直線的な溝に丁度ハマり込んでいることを示しているものと解釈された。

7. ま と め

以上見てきたように、電極表面/界面における in-situ 赤外反射分光は、方法論的にも、測定可能な系のひろがりにおいても当初の予想をはるかに超えた状況まで発展した。

今後、白金、金、銀を中心とした単結晶電極での分子/イオン吸着の分光学的研究がますます発展し、電気化学と表面化学の境界領域が大きく広がることが予想される。これにより白金族電極上でのエレクトロキャタリシスの基礎的研究が進み新しい電極触媒探索の指針となる知見が蓄積される一方、電極/電解質溶液界面電気二重層についての分子レベルでの理解も大幅に深まることが期待される。また、多結晶電極についても溶媒(水)分子の吸着、電子移動過程等未開発の研究分野が多く今後の発展が期待される。

一方、電極表面の in-situ 赤外反射分光はまだまだ特殊な分光法であり、電気化学関係の研究室への普及率は低いのが現状である。不均一触媒反応の研究には赤外分光法が汎用されることを考えると、電極表面での in-situ 分光法が同程度に広く普及するには、実験方法論のハード及びソフト、セル等が、標準化され容易に手に入る状況が必要になっていると思われる。

文 献

- 1) M. Fleischmann, P.J. Hendra and A. McQuillan: Chem. Phys. Lett. **26**, 163 (1974).
- 2) D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne: J. Electroanal. Chem. **84**, 1 (1977).
- 3) M. G. Albrecht and J. A. Creighton: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5215 (1977).
- 4) A. Bewick, K. Kunitatsu, J. Robinson and J. W. Russell: J. Electroanal. Chem. **119**, 175 (1981).
- 5) A. Bewick, K. Kunitatsu, S. Pons and J. W. Russell: J. Electroanal. Chem. **160**, 47 (1984).
- 6) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand: J. Electroanal. Chem. **107**, 205 (1980).
- 7) J. Clavilier: J. Electroanal. Chem. **107**, 211 (1980).
- 8) S. Motoo and N. Furuya: J. Electroanal. Chem. **167**, 309 (1984).
- 9) S. Motoo and N. Furuya: J. Electroanal. Chem. **172**, 339 (1984).
- 10) D. Aberdam, R. Durand, R. Faure and F. El-Omar: Surf. Sci. **171**, 303 (1986).
- 11) S. Motoo and N. Furuya: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 457 (1987).
- 12) F. Kitamura, M. Takeda, M. Takahashi and M. Itoh: Chem. Phys. Lett. **142**, 318 (1987).
- 13) Lam-Wing, H. Leung, A. Wieckovsky and M. J. Weaver: J. Phys. Chem. **92**, 6985 (1988).
- 14) N. Furuya, K. Kunitatsu and S. Motoo: J. Electroanal. Chem. **239**, 347 (1988).
- 15) F. Kitamura, M. Takahashi and M. Itoh: J. Phys. Chem. **92**, 3320 (1988).
- 16) J. Clavilier, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu and A. Aldaz: J. Electroanal. Chem. **258**, 89 (1989).
- 17) A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier: J. Electroanal. Chem. **258**, 101 (1989).
- 18) J. Clavilier: A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu and A. Aldaz; J. Electroanal. Chem. **261**, 113 (1989).
- 19) 渡辺 正, 本多健一: 表面 **20**, 289 (1982).
- 20) "Surface Enhanced Raman Scattering", ed. by R. K. Chang and T. E. Furtak (Plenum, New York, 1982).
- 21) J. W. Russell, M. Severson, K. Scanlon, J. Overend and A. Bewick: J. Phys. Chem. **87**, 293 (1983).
- 22) T. Wadayama, K. Monma and W. Suetaka: J. Phys. Chem. **87**, 3181 (1983).
- 23) W. G. Golden, K. Kunitatsu and H. Seki: J. Phys. Chem. **88**, 1275 (1984).
- 24) 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.
- 25) H. Neugebauer, G. Nauer, A. Neckel, G. Tournillon, F. Garnier and P. Lang: J. Phys. Chem. **88**, 652 (1984).
- 26) D. S. Corrigan, Lam-Wing, H. Leung and M. J. Weaver: Anal. Chem. **59**, 2252 (1987).
- 27) K. Kunitatsu, Y. Shigematsu, K. Uosaki and H. Kita: J. Electroanal. Chem. **262**, 195 (1989).
- 28) K. Kunitatsu and A. Bewick: Indian J. Tech. **24**, 407 (1986).
- 29) B. Beden, C. Lamy, A. Bewick and K. Kunitatsu: J. Electroanal. Chem. **121**, 343 (1981).
- 30) K. Kunitatsu: J. Electroanal. Chem. **213**, 149 (1986).
- 31) B. Beden, A. Bewick and C. Lamy: J. Electroanal. Chem. **148**, 147; **150**, 505 (1983).
- 32) S. G. Sun, J. Clavilier and A. Bewick: J. Electroanal. Chem. **240**, 147 (1988).
- 33) T. Solomon: Surf. Sci. **176**, 593 (1986).
- 34) M. Avramovic, R. R. Adzic, A. Bewick and M. Razaq: J. Electroanal. Chem. **240**, 161 (1988).

- 35) K. Nishimura, R. Ohnishi, K. Kunimatsu and M. Enyo: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 219 (1989).
- 36) H. Kita, K. Kunimatsu and K. Shimazu: *電気化学* **56**, 938 (1988).
- 37) R. J. Nichols and A. Bewick: *Electrochim. Acta* **33**, 1691 (1988).
- 38) B. Beden, F. Hahn, S. Juanto, C. Lamy and J. M. Leger: *J. Electroanal. Chem.* **225**, 215 (1987).
- 39) B. Beden, S. Juanto, J. M. Leger and C. Lamy: *J. Electroanal. Chem.* **238**, 323 (1987).
- 40) W. Vielstich, P. A. Christensen, S. A. Weeks and A. Hamnett: *J. Electroanal. Chem.* **242**, 327 (1988).
- 41) (a) J. O'M Bockris and B. Young: *J. Electroanal. Chem.* **252**, 209 (1988). (b) Hamnett: *J. Electroanal. Chem.* **242**, 327 (1988).
- 42) Lam-Wing, H. Leung and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **217**, 367 (1987).
- 43) Lam-Wing, H. Leung and M. J. Weaver: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5113 (1987).
- 44) A. Bewick, M. Razaq and J. W. Russell: *J. Electroanal. Chem.* **256**, 165 (1988).
- 45) K. Kunimatsu, W. G. Golden and H. Seki: *Langmuir* **1**, 245 (1985).
- 46) K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott and J. G. Gordon: *Langmuir* **2**, 464 (1986).
- 47) K. Kunimatsu: *J. Phys. Chem.* **88**, 2195 (1984).
- 48) Y. Ikezawa, H. Saito, M. Yamazaki and G. Toda: *J. Electroanal. Chem.* **245**, 245 (1988).
- 49) B. Beden, A. Bewick, C. Lamy and K. Kunimatsu: *J. Electroanal. Chem.* **142**, 345 (1982).
- 50) K. Kunimatsu, R. O. Lezna and M. Enyo: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 115 (1989).
- 51) K. Kunimatsu, H. Nakajima, A. Aramata and H. Kita: *J. Electroanal. Chem.* **207**, 293 (1986).
- 52) K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon II and M. R. Philpott: *Surf. Sci.* **158**, 596 (1985).
- 53) K. Kunimatsu: *J. Electroanal. Chem.* **140**, 205 (1982).
- 54) S. Holloway and J. K. Nørskov: *J. Electroanal. Chem.* **161**, 193 (1984).
- 55) D. K. Lambert: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2106 (1983).
- 56) D. K. Lambert: *Solid State Commun.* **51**, 297 (1984).
- 57) P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Mueller, M. R. Philpott and H. Seki: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 559 (1987).
- 58) W. Tornquist, F. Guillaume and G. J. Griffin: *Langmuir* **3**, 477 (1987).
- 59) R. J. Nicols and A. Bewick: *J. Electroanal. Chem.* **243**, 445 (1988).
- 60) W. R. Fawcett, S. Levine, R. M. De Nobrega and A. C. McDonald: *J. Electroanal. Chem.* **111**, 163 (1980).
- 61) A. Bewick and K. Kunimatsu: *Surf. Sci.* **101**, 131 (1980).
- 62) D. J. Blackwood and S. Pons: *J. Electroanal. Chem.* **247**, 277 (1988).
- 63) K. Kunimatsu, H. Seki and W. G. Golden: *Chem. Phys. Lett.* **108**, 195 (1984).
- 64) K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott and J. G. Gordon II: *Langmuir* **4**, 337 (1988).
- 65) D. S. Corrigan, P. Gao, Lam-Wing, H. Leung and M. J. Weaver: *Langmuir* **2**, 744 (1986).
- 66) A. Hatta, Y. Sasaki and W. Suetaka: *J. Electroanal. Chem.* **215**, 93 (1986).
- 67) J. K. Foley, S. Pons and J. J. Smith: *Langmuir* **1**, 697 (1985).
- 68) A. Hatta, Y. Chiba and W. Suetaka: *Appl. Surf. Sci.* **25**, 327 (1986).
- 69) D. S. Corrigan, E. S. Brandt and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **235**, 327 (1987).
- 70) K. Kunimatsu, M. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **243**, 203 (1988).
- 71) K. Kunimatsu, M. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 163 (1989).
- 72) G. Holanyi, J. Solt and F. Nagi: *J. Electroanal. Chem.* **31**, 95 (1971).
- 73) N. Anastasijevic, A. Bewick and R. J. Nicols: 40th ISE Meeting, Kyoto, Ext. Abs. Vol. 2 (1989) p. 828.
- 74) A. N. Frumkin and O. A. Petry: *Electrochim. Acta* **15**, 391 (1970).
- 75) M. Fleischmann, P. R. Graves and J. Robinson: *J. Electroanal. Chem.* **182**, 87 (1985).
- 76) 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.
- 77) S. Pons, A. Bewick and T. Davidson: *J. Electroanal. Chem.* **140**, 211 (1982).
- 78) 国松敬二: *表面* **20**, 197 (1982).
- 79) 国松敬二: "表面・薄膜シリーズ 6, 固体表面の触媒作用 II", 戸谷富之, 東克彦編 (共立出版, 1983) p. 71.
- 80) K. Kunimatsu, Y. Shigematsu, K. Uosaki and H. Kita (to be published).
- 81) K. Kunimatsu, N. Furuya and S. Motoo: 40th ISE Meeting, Glasgow 1988.
- 82) R. Shigeishi and D. A. King: *Surf. Sci.* **75**, L397 (1978).
- 83) M. J. Weaver, 私信.
- 84) M. Ito, 私信.
- 85) M. Itoh, 私信.
- 86) R. R. Adzic, 私信.
- 87) D. S. Corrigan, E. S. Brandt and M. J. Weaver: *J. Electroanal. Chem.* **235**, 327 (1987).