

総合論文\*

## 表面増強赤外分光でみた電極-電解液界面の水の構造と挙動

大澤 雅俊<sup>®1</sup>, 山方 啓<sup>1</sup>

水は電極-電解液界面でどう振る舞うであろうか？ これは電気化学で最も基本的かつ重要な研究課題の一つである。Helmholtzによる1853年の電気二重層の提案から始まった電極界面構造の研究は、1960年代になって、水は界面の電場に沿って配列し、電位（表面電荷）によってその配向を変化させる、という現在一般的に受け入れられているモデルに到達した。しかし、これを直接確認する手段がなく、詳細は永年不明のままであった。最近の計算化学と電極界面のその場測定方法の進展により、電極界面を分子レベルでより詳細に検討することが可能になり、新しい知見が得られるようになってきている。本稿では、表面増強赤外分光（SEIRAS）による解析を中心として、最近の進展の一端を紹介する。

### 1 緒言

水は電気化学で最も多く用いられる溶媒であり、少なくとも三つの役割を果たす。第一は、通常の溶媒としての役割で、分子やイオンの周りに形成される水和殻は反応速度に大きな影響を与える。第二は、反応種としての役割で、酸化・還元反応における酸素並びに水素供給源となる。第三は、電気二重層の構成成分の一つとしての役割で、その大きな誘電率が $10^7 \text{ V cm}^{-1}$ にも達する界面の電位勾配を支えている。この中で、電気二重層の構造を明らかにすることは、電気化学において最も基本的かつ重要な研究課題である。

電極界面は一種のコンデンサーとして作用し、界面容量が電位によって変化する。Helmholtzは、これを説明するために帯電した表面と溶液側のイオンから成る電気二重層モデルを提案した（1853年）。その後、溶液側でのイオン分布を考慮したGouy-Chapmanの拡散二重層モデル（1909～1913年）、それらを融合したSternのモデル（1924年）、陰イオンの特異吸着を考慮したGrahameのモデル（1947年）、そして、更に水を考慮したBockris-Devanathan-Müller（BDM）モデルへと発展してきた<sup>1)</sup>。BDMモデルでは、界面の水はバルクの水素結合ネットワークから切り離された特殊な状態にあり、電極表面の電荷が零になる電位、零電荷電位（pzc）、より正の電位では双極子モーメントを溶液側に向けて配向し（H-up配向）、負の電位では電極側に向けて配向している（H-down配向）とされている。ただし、ここで考慮されているのは界面の電場と水の双極子モーメントの相互作用のみである。水分子間の水素結合と、水分

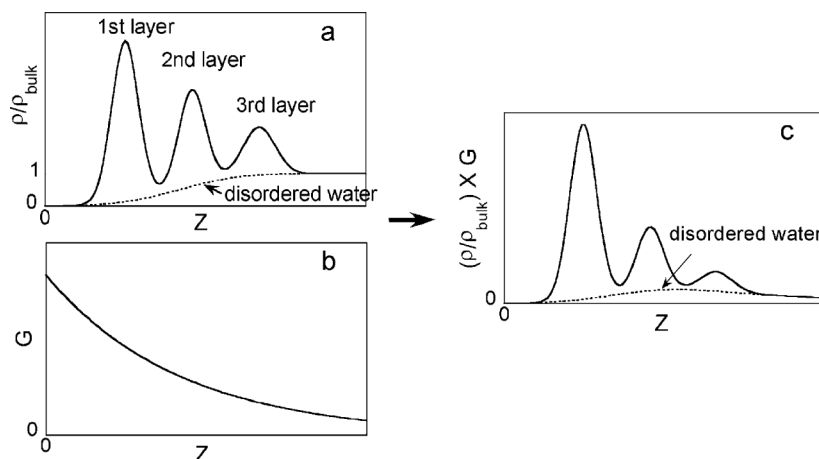
子と電極表面間の相互作用も考慮する必要があることは容易に推測される。これらを考慮した検討も多くなされたが<sup>1)</sup>、実証する手段が欠如していたため、その後永年にわたってモデルのままであった。

こうした状況を打破し、新しい電気二重層構造構築の先鞭をつけたのが計算科学であり、表面電荷（電位）に依存した水の配向変化を含めた分子レベルの多くの情報をもたらされた<sup>2)~9)</sup>。計算に電極電位を正確に反映させることは現在でも簡単でなく、詳細に関しては異なった結果も多くみられるが、電極表面から3ないし4層まで水分子が構造化している（Fig. 1a）という点に関してはほぼ一致している。これと並行して、電極界面のその場（*in situ*）解析も発展し、NaF水溶液中のAg(111)表面の水が、量子化学計算が予測した通り、3～4層目まで構造化していることがX線回折により初めて確認された<sup>10)</sup>。また、電極表面と第一層水分子の間隔が電位によって変化することから、電位によって水の配向が変化することが推定された。

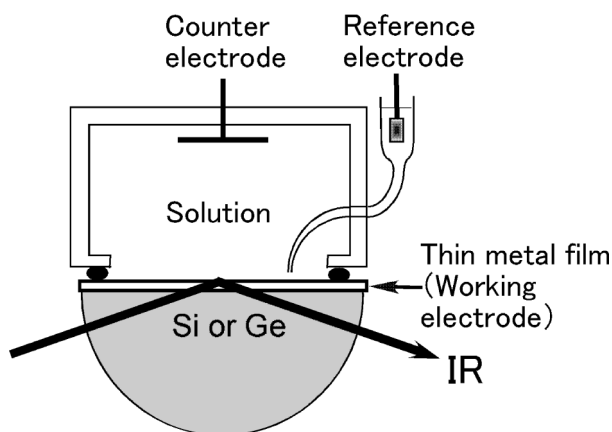
水素結合に敏感な振動分光も重要な研究手段の一つとなっている<sup>11)~14)</sup>。赤外高感度反射分光（IRAS）による電極界面のその場測定で、水のスペクトルが電位によって変化するが見いだされている<sup>14)</sup>。ただし、これまで報告されたスペクトルは、ほぼ同一の条件下での測定にもかかわらず、大きく異なっており、信頼度に欠ける。赤外分光による界面計測の難しさは、バルク溶液による強いバックグラウンド吸収から界面の微弱な吸収をいかに分離するかという点にあり、異なった結果が得られたのは、バックグラウンドの分離が不完全であったためと考えられる。そこで、著者らは、より界面選択性の高いATR配置の表面増強赤外吸収分光（SEIRAS）<sup>15)16)</sup>を用いて電極界面の水を再検討した。本稿では、その結果について議論する。また、界面における水和陽イオンの挙動も併せて紹介する。

\* 年間特集「水」

<sup>1)</sup> 北海道大学触媒化学研究センター：001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目



**Fig. 1** Schematic drawings of the normalized oxygen atom density  $\rho/\rho_{\text{bulk}}$  (a) and IR absorption enhancement factor  $G$  (b) as a function of the distance from the surface,  $Z$ . The ordering of the interfacial water molecules and the IR absorption enhancement become lesser with increasing distance from the surface  $Z$ . Infrared absorption of the water layer is proportional to  $(\rho/\rho_{\text{bulk}}) \times G$ , and hence the contributions of the second and higher overlayers to the total absorption are smaller than the first layer, as panel (c) shows.



**Fig. 2** Schematic drawing of the electrochemical cell and optics for ATR-SEIRAS

## 2 表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS)

表面増強赤外吸収 (SEIRA) は、ナノ金属微粒子やナノサイズで粗い金属表面に吸着した分子並びにイオンの赤外吸収が異常に増強される現象である<sup>15)17)18)</sup>。増強効果は表面で著しく、表面から離れるにつれて急速に減衰する (Fig. 1b)。これまでの測定で、表面第一層分子しか観測されない場合<sup>19)</sup>と、長いアルキル鎖の先端にある官能基が観測される場合<sup>20)</sup>があり、増強効果の距離依存性はまだ確定されていないが、水の測定でも、Fig. 1c に示すように、表面第一層がより強く観測されることが期待される。また、表面に対して垂直方向に振動双極子モーメントが変化する振動が選択的に強く観測されるという表面選択律が存在し<sup>21)</sup>、これを利用することによって分子配向を決定することができる<sup>16)18)</sup>。

ATR 配置 SEIRAS 測定では、Fig. 2 に示すように、赤外線透過する Si プリズムの全反射面に厚さ 20~100 nm 程度の金属薄膜を形成し、これを作用電極とする。電極は真空蒸着あるいは無電解めっきによって作製し、電解液中で酸化還元を繰り返すことによってその表面を清浄化する。赤外光はプリズム側から入射し、全反射光を測定する。赤外光はエバネッセント波として溶液側に波長程度染み出し、バルク溶液の吸収を与えるが、その吸収は IRAS の場合に比べてはるかに小さい<sup>22)</sup>。加えて、SEIRA 効果により電極近傍の水分子の吸収が増強されるので、バルク溶液のバックグラウンド吸収の除去は IRAS よりはるかに容易である。除去方法の詳細は後に示す。

## 3 電位に依存した電極界面の水の配向変化

### 3.1 Au(111) 電極表面の水

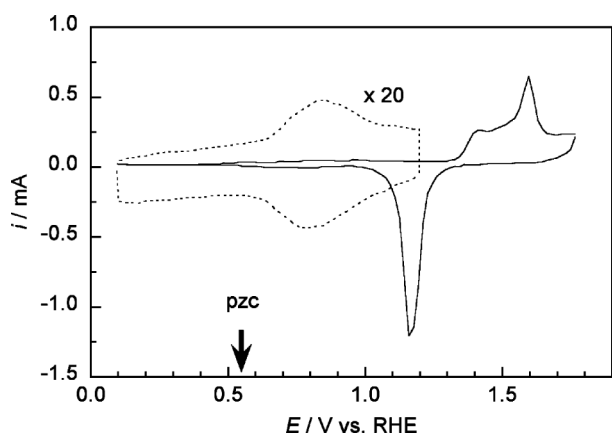
真空蒸着によって作製した厚さ 20 nm の Au 薄膜電極の、0.5 M 過塩素酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (CV) を Fig. 3 に示す。1.3~1.7 V に Au(111) 単結晶表面に特有な酸化ピークが観測される。電極は平均直径 80 nm 程度の微粒子から成るが、微粒子表面に (111) ファセットが選択的に表れていることが STM で確認された<sup>12)</sup>。Au(111) 面の pzc は 0.55 V 付近にあり、より正な電位でアニオンの吸着によるブロードな電流ピーク (点線) が観測される。

電位を 0.12 から 1.22 V まで連続的に変化させて測定したこの電極表面のスペクトル<sup>11)</sup>を Fig. 4 に示す。ここでは、0.62 V でのシングルビームスペクトルを参照スペクトルとした。電位の変化によって影響を受けるのはほぼ電気二重層に限られるので、電位差スペクトルの測定によってバルク水のバックグラウンド吸収が排除できる。3700~3000

並びに  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは、それぞれ、水の OH 伸縮振動  $\nu(\text{OH})$  と変角振動  $\delta(\text{HOH})$  に帰属される。一方、 $1100\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは、過塩素酸イオンの Cl-O 伸縮振動に帰属される。

この測定で  $0.62\text{ V}$  を参照電位としたのは、この電位付近で水の吸収が最も弱くなったためであるが、 $pzc$  に近いことに注目されたい。表面選択律に従って、 $pzc$  付近で水分子の分子面は表面にほぼ平行であり、電位を変化させると配向が変化することが分かる。この結果は、量子化学計算と一致し<sup>2)~5)</sup>、H-up と H-down の水の比が電位によって変化するとする BDM モデル<sup>1)</sup>とは異なる。

スペクトルの詳細な検討のために、異なる三つの電位におけるスペクトルを抜き出して Fig. 5a に示す。これから、単に強度だけではなく、振動数と吸収波形が電位によって

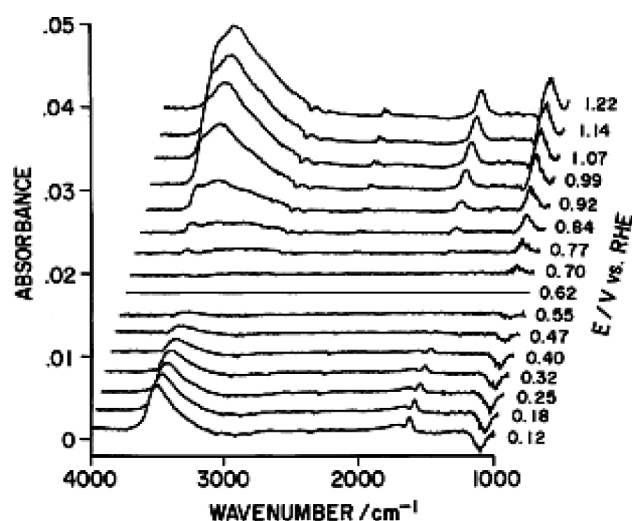


**Fig. 3** Cyclic voltammogram for an Au thin film electrode vacuum evaporated on a Si ATR prism in  $0.5\text{ M NaClO}_4$

Sweep rate was  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

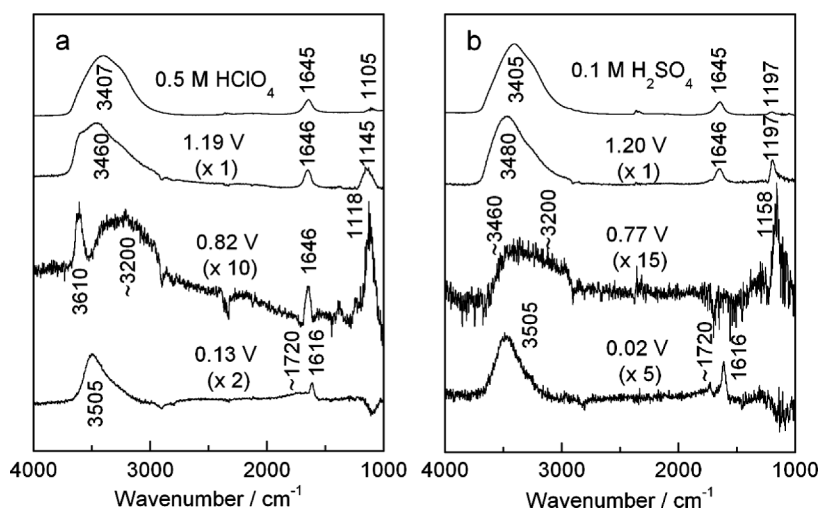
大きく変化していることが分かる。ここで、過塩素酸イオンの Cl-O 振動は、電解液中のイオンのバンド ( $1105\text{ cm}^{-1}$ ) に比べて高波数側に位置し、電位によってシフトし、かつ高電位側ほど吸収強度が増大することは、電極表面に吸着したイオンを検出していることを示す。これから、観測された水の吸収も電極界面の水によるものであることが保証される。Fig. 5b に示すように、電解液を硫酸水溶液に変えるとスペクトルも変化することから、吸着イオンが界面の水の構造に影響を及ぼすことが分かる<sup>12)</sup>。

孤立した水分子は、対称並びに逆対称  $\nu(\text{OH})$  並びに  $\delta(\text{HOH})$  の合計三つの振動しか持たないが、凝縮系では水素結合によって複雑に変化する。上に示したスペクトルを理



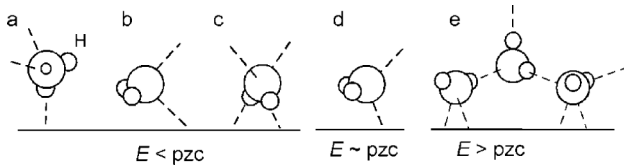
**Fig. 4** SEIRA spectra of an Au electrode surface in  $0.5\text{ M HClO}_4$  recorded during a potential sweep from  $0.1$  to  $1.1\text{ V}$  (*vs.* RHE)<sup>11)</sup>

Reference potential was  $0.62\text{ V}$ .



**Fig. 5** SEIRA spectra of the Au electrode surface in  $0.5\text{ M HClO}_4$  (a) and in  $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  (b) at selected potentials shown in the figure

The top trace of each panel is the transmission spectrum of the electrolyte solution.



**Fig. 6** Possible orientations of water molecules at the electrified interface

Dashed lines represent oxygen lone pairs.

解するためには以下の基本<sup>23)24)</sup>を押さえておく必要がある。(1) 水素結合において、水素を供給する水分子 (H-donor) の O-H 結合距離が伸び、双極子モーメントが大きくなるので、 $\nu(\text{OH})$  は低波数シフトし、吸収強度が増大する。また、結合距離が不均一なために幅広になる。一方、 $\delta(\text{HOH})$  は他の水分子によって抑制されるために高波数シフトする。(2) 水素を受容する水分子 (H-acceptor) の振動は大きな影響を受けない。(3) 水素結合のネットワークに組み込まれた水では、対称並びに逆対称  $\nu(\text{OH})$  の区別は困難で、通常二つの独立した O-H 振動双極子として取り扱われる。これらの基本に従って、Fig. 5 のスペクトルを、電位が低いほうから順に検討する。

pzc より低い電位で、 $\nu(\text{OH})$  は  $3505 \text{ cm}^{-1}$  に観測される。バルク水の吸収  $3407 \text{ cm}^{-1}$  に比べて高波数であり、バンド幅もずっと小さい。また、 $\delta(\text{HOH})$  はバルク水のそれに比べて  $30 \text{ cm}^{-1}$  も低波数シフトしている。これらはすべて、界面の水がバルクの水素結合ネットワークから切り離されており、弱く水素結合している、あるいは水素結合したとしても H-acceptor であることを示している。このようなスペクトルを与える水分子として、一方の H 原子を表面に向けた配向 (Fig. 6a) と、二つの H 原子を電極に向けた配向 (Fig. 6b と 6c) が考えられる。量子化学計算ではこれら三つの配向が予想されている。著者らは、次の二つの理由から、配向 b がより妥当と考える。第一の理由は、超高真空中の Pt 並びに Ru 表面の水の測定で、金属表面と水素結合した OH 基 ( $\text{OH}\cdots\text{M}$ ) の  $\nu(\text{OH})$  振動が  $2900 \text{ cm}^{-1}$  付近に観測されているが<sup>25)~27)</sup>、Au 電極表面の水はこの波数領域に吸収を持たないことである。

もう一つの理由は、 $\delta(\text{HOH})$  の著しい低波数シフトである。後述するように、CO が飽和吸着した Pt 電極表面では、 $\nu(\text{OH})$  吸収が  $3650 \text{ cm}^{-1}$  付近に、 $\delta(\text{HOH})$  吸収は  $1630 \text{ cm}^{-1}$  に観測される。 $3650 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $\nu(\text{OH})$  吸収は、水素結合していない OH (free OH あるいは dangling OH) の存在を示し、CO が疎水的であることを合わせて、CO 吸着層直上の水と考えられる。一方、Au 電極表面では  $\nu(\text{OH})$  がより低波数に観察される (すなわち、なんらかの弱い水素結合をしている) ので、常識的には  $\delta(\text{HOH})$  は  $1630 \text{ cm}^{-1}$  より高波数側に観測されるはずである。しかし、実際

には  $1616 \text{ cm}^{-1}$  に観測される。水を配位子とする金属錯体の研究から、水分子が酸素原子の孤立電子対で金属原子に配位した場合に  $\delta(\text{HOH})$  が著しく低波数シフトすることが知られている<sup>28)</sup>ので、酸素の孤立電子対が電極表面と相互作用することが期待できる配向 b が最も妥当である。

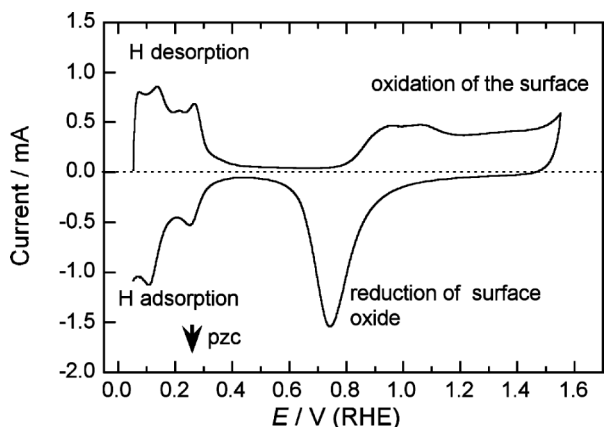
pzc 付近では、すでに述べたように、Fig. 6d のように、分子面を表面に対してほぼ平行に配向している。より高電位の  $0.8 \text{ V}$  付近では、過塩素酸中で、 $3610 \text{ cm}^{-1}$  付近にシャープな  $\nu(\text{OH})$  と、 $3200 \text{ cm}^{-1}$  にブロードな  $\nu(\text{OH})$  が観測される。 $3200 \text{ cm}^{-1}$  のブロードな  $\nu(\text{OH})$  バンドは超高真空中の金属表面の水でも観測されており、氷のスペクトルに類似していることから、この吸収を与える水は ice-like water と呼ばれている。ice-like water は、Fig. 6e に示すように、第一層目の水分子が二つの OH 基をやや上に向けて配向し、第二層分子がそれに水素結合することによって構築される<sup>29)</sup>。量子化学計算でも正に帯電した表面で ice-like 構造をとることが予測されており<sup>2)~9)</sup>、この赤外データはそれに一致している。一方、 $3610 \text{ cm}^{-1}$  のシャープな  $\nu(\text{OH})$  バンドは、硫酸中では  $3460 \text{ cm}^{-1}$  にシフトし、ブロードになることから、電極表面に吸着したアニオン周囲の水分子の振動であると考えられる。また、 $\nu(\text{OH})$  振動数の違いから、過塩素酸イオンが硫酸イオン (あるいは硫酸水素イオン) より疎水的であることが分かる。

更に高い電位では、吸着アニオンの増加とともに  $3460 \text{ cm}^{-1}$  (硫酸中では  $3480 \text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が増加することから、ice-like water はアニオンの吸着によって容易に破壊されることが示唆される。

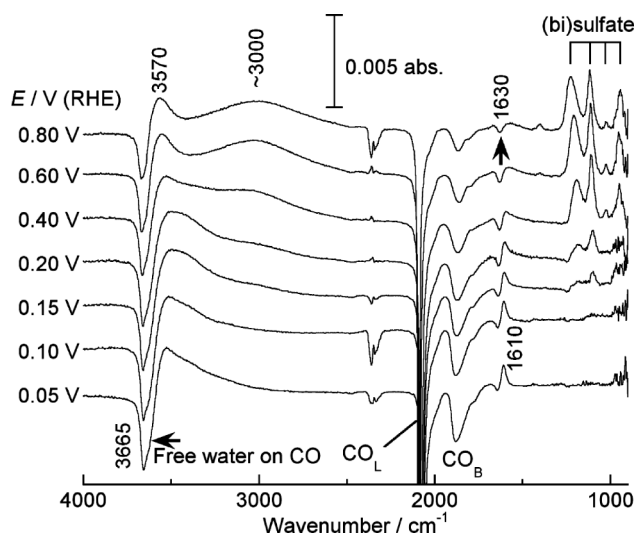
### 3.2 Pt 電極表面の水

無電解めっき法<sup>30)</sup>で作製した多結晶 Pt 薄膜電極の、 $0.1 \text{ M}$  硫酸中での CV を Fig. 7 に示す。 $0.05 \sim 0.4 \text{ V}$  の電流ピークは水素の吸着・脱離、 $0.8 \text{ V}$  以上の電流は Pt 表面の酸化、負方向への電位走引でみられる  $0.75 \text{ V}$  のピークは酸化皮膜の還元による。pzc は  $0.25 \text{ V}$  付近にある。この電極表面のスペクトル<sup>13)</sup>を Fig. 8 に示す。ここでは、CO が飽和吸着した電極表面のスペクトルを参照スペクトルとしたため、on-top 並びに bridge サイトに吸着した CO (それぞれ、 $\text{CO}_L$ 、 $\text{CO}_B$  と表記) の吸収が  $2080 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  に下向きのピークとして観測される。矢印で示した  $3665$  と  $1630 \text{ cm}^{-1}$  の下向きのピークは、吸着 CO 上の第一層水分子の  $\nu(\text{OH})$  と  $\delta(\text{HOH})$  に帰属される<sup>13)</sup>。一方、上向きのピークは、裸の表面の水と、吸着した硫酸 (水素) イオンの吸収である。この図から、Pt 表面には  $3570$  と  $3000 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\nu(\text{OH})$ 、 $1610 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\delta(\text{HOH})$  をもつ水が存在し、そのスペクトルが電位で変化することが分かる。

ここで、Au 電極の場合に用いた電位差測定ではなく、CO が飽和吸着した電極表面を参照したのは、電位差測定



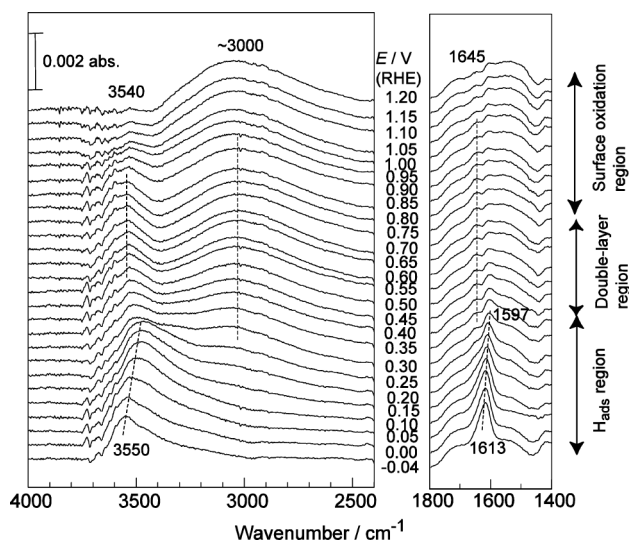
**Fig. 7** Cyclic voltammogram for a Pt thin film electrode in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sweep rate was 50 mV s<sup>-1</sup>.



**Fig. 8** SEIRA spectra of water on the Pt electrode in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> recorded at potentials indicated and referenced to the single-beam spectrum of the CO-covered surface<sup>13)</sup>

The upward and downward bands correspond to the species on the CO-free and CO-covered Pt surfaces, respectively. The spectra were offset for clarity.

では電位による変化が強調され、スペクトルの全体像が把握しにくいからである。COは水の領域に吸収をもたず、サイズも水と同程度なので、COが吸着している表面と裸の表面の差を測定することによって、表面第一層の水分子が選択的に観測できると期待される(セルに水を入れない状態を参照すると、バルクの水の吸収が除去できない)。あいにくCO層の上の水も観測されるという結果になったが、そのスペクトルは裸のPt表面の水のそれとは明らかに異なっているので、ピーク分割により除去することができる。除去した結果<sup>13)</sup>をFig. 9に示す。裸の表面の電位差ス

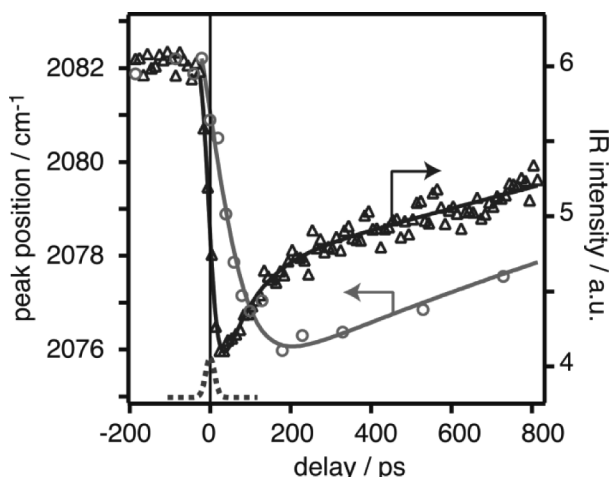


**Fig. 9** Infrared spectra of water on the Pt electrode in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after the numerical subtraction of the bands of water on top of the CO-adlayer (the downward bands at 3665 and 1630 cm<sup>-1</sup> in Fig. 8)<sup>13)</sup>.

ペクトルとの比較により、ここで現れているピークがアーティファクトでないことが確認されている<sup>13)</sup>。過塩素酸中でもほぼ同様なスペクトルが得られている。

ここで得られたスペクトルは、Au(111)電極表面で得られたスペクトルと類似しており、0.4 V以下の水素吸着領域では弱く水素結合した水分子特有のバンドが、それ以上の電位では3000 cm<sup>-1</sup>に吸収をもつice-like water特有のバンドが観測される。ただし、いくつかの違いがある。第一は、Pt表面の水素吸着領域において、弱く水素結合した水の振動バンドが電位の増加に伴って低波数シフトする様子がより明確に観測されている。これに対してAu表面でシフトが小さい。このことは、水がPt表面とより強く相互作用していることを示す。また、 $\delta(\text{HOH})$ の低波数シフトは、Ptと酸素の孤立電子対との相互作用が電位の増加に伴って強まっていることを示し、水分子の配向がH-downからH-upへ変化するとして説明できる(Fig. 6参照)。H-upとなればice-like構造ができやすくなるはずで、実際0.4 V以上でice-like water特有の $\nu(\text{OH})$ バンドが3000 cm<sup>-1</sup>に表れる。Au表面に比べて200 cm<sup>-1</sup>も低波数側にあることは、水素結合距離(O··(H)··O距離)がより短くなっていることを示し、氷の構造と金属の表面原子配列の間の mismatchesに起因している<sup>23)</sup>。

第二の違いは、Pt電極表面ではice-like waterが表面酸化領域まで安定に存在することであり、陰イオンの吸着により容易に破壊されるAu表面とは際立った違いがある。この結果も、水-Pt相互作用が水-Au相互作用より強いことを示している。一方、3540 cm<sup>-1</sup>のバンドは、硫酸(水素)イオンが脱離する表面酸化領域で消失することから、硫酸



**Fig. 10** Temporal profiles of the peak frequency of CO adsorbed on a Pt electrode (open circle) and the reflected IR intensity of the Pt electrode at  $2000\text{ cm}^{-1}$  (open triangle) measured at  $0.4\text{ V}$  (*vs.* RHE) before and after the irradiation of a  $532\text{-nm}$  pump pulse ( $35\text{ ps}$ ,  $3\text{ mJ cm}^{-2}$ )<sup>35)</sup>

The temporal profile of the laser pulse is indicated by the dotted line. The electrolyte solution was CO-saturated  $0.1\text{ M HClO}_4$ .

(水素) イオンの吸着によって ice-like 構造が部分的に破壊されて生じた dangling OH に帰属される。なお、酸化 Pt 表面では、表面の酸素原子との水素結合により H-down 配向となると予想されるが、予想に反して ice-like 構造が安定して存在するのは、酸化物の最表面が Pt で構成されている<sup>31)</sup>ためと考えられる。

以上、Au 電極と Pt 電極を比較して、電極界面の水の配向は、水の水双極子モーメントと電場の相互作用のみで決まるのではなく、水分子と表面の相互作用並びに水分子間の水素結合が大きく影響することが分かる。

#### 4 電極界面における水の超高速配向ダイナミクス

電気二重層はコンデンサーで近似されるので、外部から与えた電位変化に対して電極-溶液界面の電位は時定数  $\tau = R_s C_{dl}$  ( $R_s$ : 溶液抵抗,  $C_{dl}$ : 二重層容量) で変化する<sup>32)</sup>。 $\tau$  は数十マイクロ秒程度で、電子移動など、 $\tau$  よりも高速なダイナミクスを検討することは困難である。この制約を乗り越える方法として、電極表面に可視又は近赤外光パルス照射し、界面の急速加熱によって電位を急速に変化させる方法 (laser-induced temperature jump method)<sup>33)</sup>がある。いま電気二重層が水 1 分子層で構成されているとすると、次式で与えられる電位差  $\phi$  が生ずる<sup>34)</sup>。

$$\phi = -\frac{N\mu}{\epsilon_0} \cos\theta$$

ここで、 $N$  は単位面積当たりの水分子の数、 $\mu$  は水の水双極子モーメント、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\theta$  は水の水双極子モーメントと表面垂線のなす角度である。 $\theta = 0^\circ$  から  $180^\circ$  への変化に対して  $\phi$  は  $\pm 7.8\text{ V}$  も変化するので、熱揺らぎによって  $\theta$  がわずかに数度変化しただけで数百 mV の電位変化が起こりうる。

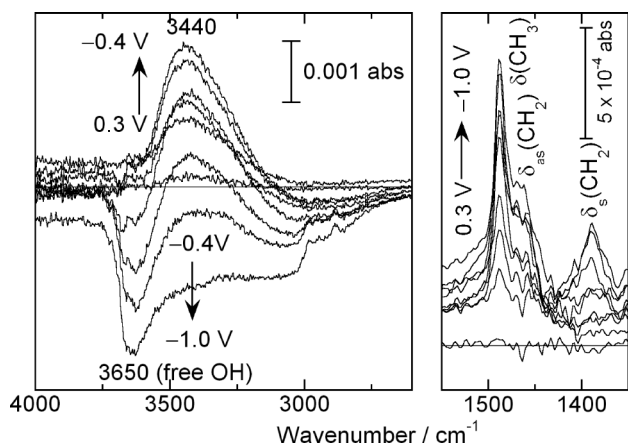
可視光パルス照射で生じた電位変化は直接測定することができるが、エレクトロニクス系の時間分解能 (サブナノ秒程度) が十分でないので、著者らはピコ秒赤外パルス光を用いた SEIRAS でこれを計測する試みを行った<sup>35)</sup>。電位変化のプローブとして、Pt 電極に吸着した CO を用いた。その理由は、吸着 CO の振動数が電位変化に対して  $30\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$  でシフトするからである。 $0.4\text{ V}$  (*vs.* RHE) での測定結果を Fig. 10 に示す。可視光パルス ( $532\text{ nm}$ , パルス幅  $30\text{ ps}$ ,  $3\text{ mJ cm}^{-2}$ ) 照射直後から CO 振動の低波数シフトが起こり、約  $200\text{ ps}$  後から緩やかに回復する (○)。同時に、CO が吸着を持たない  $2000\text{ cm}^{-1}$  での反射強度が低下し、可視光照射終了後に直ちに回復に向かう (△)。CO 振動と反射光強度の変化はそれぞれ、熱拡散方程式を用いて計算した電極表面と表面近傍の溶液の温度変化によく対応している<sup>35)</sup>。

CO 振動数変化には、表面温度の変化<sup>36)</sup>と、溶液の温度が変化したために生じる電位変化の二つの要因がある。溶液の加熱には時間遅れがあるので、可視光パルス照射直後の  $-2\text{ cm}^{-1}$  のシフトは主として表面温度の上昇によって起こる。その影響は反射光強度に比例して減少するので、溶液側の温度変化に伴って生じる最大シフト量は  $200\text{ ps}$  で約  $-5\text{ cm}^{-1}$  と見積もられる。振動数の電位依存性  $30\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$  から、このシフトは  $-150\text{ mV}$  の電位変化に相当する。この電位シフト量は多くの分子の酸化還元反応を駆動するに十分な値であり、可視光パルスによる温度ジャンプとピコ秒 SEIRAS の結合による電極表面の超高速ダイナミクス研究が期待される。その他、電位変化の直接測定から、CO 被覆 Pt 電極上の電位変化が、裸の Pt 電極上に比べて大きくかつ速いという測定結果が得られており<sup>37)</sup>、水-CO 間の相互作用が弱いために (3.2 参照) CO 被覆電極上で水の配向変化がより起こりやすいことを表している。

和周波発生 (SFG) を用いた同様の測定も行われており、可視光パルスによって CO が on-top サイトから bridge サイトへシフトすると報告されている<sup>38)</sup>が、SEIRAS 測定ではそうした吸着サイトのシフトは観測されていない。その理由は現在不明で、今後の検討課題である。

#### 5 水和した陽イオンの電極界面における挙動

溶液中の分子・イオンの水和構造解析の難しさは、水和殻とバルクの水をいかに区別するかという点にある。赤外



**Fig. 11** IR spectra of a CO-covered Pt electrode in 0.02 M  $\text{Pr}_4\text{N}^+(\text{ClO}_4^-)$  salt measured during a potential sweep from 0.3 to  $-1.0$  V (*vs.* Ag/AgCl sat. KCl) at  $5 \text{ mV s}^{-1}$

The reference spectrum was obtained at 0.3 V. Arrows indicate the directions of the spectral changes for the negative potential sweep.

分光による陽イオンの解析を例にとると、イオン濃度並びに陰イオン（対イオン）を変えて測定したスペクトルのデコンボリューションによって水和殻のスペクトルを得ることができる<sup>39)</sup>。ただし、極めて煩雑な作業であり、アーティファクトが入り込む可能性が高い。そこで、著者らは、SEIRASと電気化学を組み合わせた解析を提案した<sup>40)41)</sup>。すなわち、電極電位（表面電荷）を変化させると電極界面のイオン濃度が変わるので、電位差スペクトルを測定することにより、陽イオンの水和殻が選択的に測定できるであろうというアイデアである。裸の電極表面ではイオンの水和殻が容易に崩壊したので、ここでは、COが飽和吸着したPt電極を用いた。3・2で述べたように、COは疎水的であり、疎水性-疎水性あるいは親水性-疎水性相互作用を検討するための良好なモデル疎水性界面となる。

0.02 Mのテトラプロピルアンモニウム ( $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ) 過塩素酸塩を含む水溶液中の測定結果<sup>40)</sup>を Fig. 11に示す。図中の矢印は、0.3 V (*vs.* Ag/AgCl)を参照電位とし、電位を負方向に変化させたときのスペクトル変化を示す。1350~1500  $\text{cm}^{-1}$ のバンドは  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ の  $\text{CH}_2$ 並びに  $\text{CH}_3$ 変角振動であり、期待されるように負方向への電位変化に対して連続的にそのバンド強度が増大する。これに同期して、3400  $\text{cm}^{-1}$ のバンドが増大することから、この  $\nu(\text{OH})$ バンドは  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ の水和殻に帰属できる。振動数から、バルクの水と同様に強い水素結合をしていることが分かる。

ここで、 $\text{Pr}_4\text{N}^+$ のアルキル基のバンド強度は-1 Vまで連続的に増加するのに対し、水和殻の  $\nu(\text{OH})$ バンド強度は-0.4 V以下で減少に転じ、同時にCO直上の水素結合していないOH基のバンド (3650  $\text{cm}^{-1}$ )も減少することに注

目されたい。この結果は、電位をより負にすると電極表面の負電荷が増加し、陽イオンはより強く電極表面に押しつけられる結果、水和殻が崩壊し、界面の水の構造が変化することを示している。

水和殻の崩壊挙動は、陽イオンの種類によって異なる<sup>41)</sup>。疎水的なテトラアルキルアンモニウムイオンの水和殻は、そのサイズが大きくなるほど崩壊しやすい。一方、親水的な金属イオン ( $\text{Na}^+$ や  $\text{Mg}^{2+}$ など)の水和殻は、測定電位範囲では崩壊しなかった。疎水性イオンの場合、周囲の水分子どうしが水素結合し、卵の殻のようにイオンを取り囲む。一方親水性イオンの場合には、水分子が直接イオンと相互作用し、溶液側に張り出したOH基で周囲の水分子と水素結合を作り、第二、第三水和殻を形成する。イオンによる水和殻の安定性の違いは、こうした水和構造の違いによると考えられる。電気二重層モデルでは、 $\text{Na}^+$ や  $\text{K}^+$ などの一般的な陽イオンは、安定した水和殻のために直接表面に吸着せず、outer Helmholtz planeを形成すると仮定されている<sup>1)</sup>が、測定結果はこの仮説を支持している。

## 6 結 言

計算化学によって先導された近年の電気二重層に関する研究は、X線回折や表面増強赤外分光 (SEIRAS) などの電極界面のその場測定の進歩によって進展しつつある。ただし、水素結合によって複雑化された凝縮系であり、まだ断片的な知識のみで包括的な理解には程遠いことは、本稿の統一性のなさからからも十分理解いただけたものと思う。最近、スーパーコンピュータを用いた大規模計算シミュレーションも活発化しており<sup>42)</sup>、SFGなど新たな実験技術も進展しつつあるので、今後の発展に期待したい。

## 謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金〔特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」(No. 21020003)、「分子高次系機能解明のための分子科学」(No. 2005000209)、若手研究A (No. 1968500609)、基盤研究C (No. 21550124)〕並びに岩谷直治記念財団岩谷科学技術研究助成によって行われたものである。関係各位に感謝する。

## 文 献

- 1) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco : "Modern Electrochemistry", Vol. 2A, (2000), (Kluwer Academic/Plenum, New York).
- 2) K. Heinzinger : "Structure of Electrified Interface", Edited by J. Lipkowski, P. N. Ross, p. 239 (1993), (VCH, New York).
- 3) C. Y. Lee, J. A. McCammon, P. J. Rossky : *J. Chem. Phys.*, **80**, 4448 (1984).
- 4) R. Akiyama, F. Hirata : *J. Chem. Phys.*, **108**, 4904 (1998).
- 5) A. Kovalenko, F. Hirata : *J. Chem. Phys.*, **110**, 10095 (1999).

- 6) R. Guidelli, W. Schmickler : *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 2317.
  - 7) T. Ohwaki, K. Kamegai, K. Yamashita : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1021 (2001).
  - 8) C. G. Sanchez : *Surf. Sci.*, **527**, 1 (2003).
  - 9) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, T. Ikeshoji : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3609 (2008).
  - 10) M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen : *Nature*, **368**, 444 (1994).
  - 11) K. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa : *J. Phys. Chem.*, **100**, 10664 (1996).
  - 12) K. Ataka, M. Osawa : *Langmuir*, **14**, 951 (1998).
  - 13) M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeské, A. Yamakata : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4248 (2008).
  - 14) M. Ito : *Surf. Sci. Rept.*, **63**, 329 (2008).
  - 15) M. Osawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 2861 (1997).
  - 16) M. Osawa : "Diffraction and Spectroscopic Method in Electrochemistry", Edited by R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, P. N. Ross, p. 269, (2006), (Wiley-VCH, Weinheim).
  - 17) M. Osawa : *Topics Appl. Phys.*, **81**, 163 (2001).
  - 18) M. Osawa : "Handbook of Vibrational Spectroscopy", Vol. 1, Edited by J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, p. 785 (2002), (Wiley, Chichester).
  - 19) Y. Sato, H. Noda, F. Mizutani, A. Yamakata, M. Osawa : *Anal. Chem.*, **76**, 5564 (2004).
  - 20) S. Ye, W. Zhou, M. Abe, T. Nishida, L. F. Cui, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7434 (2004).
  - 21) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa : *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).
  - 22) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, T. Yotsuyanagi : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **64/65**, 371 (1993).
  - 23) P. A. Thiel, T. E. Madey : *Surf. Sci. Rept.*, **7**, 211 (1987).
  - 24) J. R. Scherer, "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Vol. 5, Chapter 3, (1978), Edited by R. J. H. Clark, R. E. Hester, (Heyden, Philadelphia).
  - 25) P. A. Thiel, R. A. Depaola, F. M. Hoffmann : *J. Chem. Phys.*, **80**, 5326 (1984).
  - 26) H. Ibach, S. Lehwald : *Surf. Sci.*, **91**, 187 (1980).
  - 27) A. Beniya, S. Yamamoto, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu : *J. Chem. Phys.*, **125**, 054717 (2006).
  - 28) K. Nakamoto : "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed., (1986), (John Wiley & Sons, New York).
  - 29) D. L. Doering, T. E. Madey : *Surf. Sci.*, **123**, 305 (1982).
  - 30) A. Miki, S. Ye, M. Osawa : *Chem. Commun.*, **2002**, 1500.
  - 31) H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp : *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 9 (1973).
  - 32) A. J. Bard, L. R. Faulkner : "Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications", 2nd ed., (2001), (Wiley, New York).
  - 33) V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5988 (2002).
  - 34) W. Schmickler : "Interfacial Electrochemistry", (1996), (Oxford University Press, New York).
  - 35) A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota, M. Osawa : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6423 (2006).
  - 36) E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tushaus, D. Hoge, A. M. Bradshaw : *Surf. Sci.*, **213**, 49 (1989).
  - 37) A. Yamakata, M. Osawa : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11427 (2008).
  - 38) H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15055 (2006).
  - 39) J. Stangret, T. Gampe : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3778 (1999).
  - 40) A. Yamakata, M. Osawa : *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6892 (2009).
  - 41) A. Yamakata, M. Osawa : *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1487 (2001).
  - 42) 池庄司民夫, 杉野 修, 森川良忠, 大谷 実, 濱田 幾太郎, 岡本穩治 : *Electrochemistry*, **77**, 241 (2009).
-



## Structure and Behavior of Water at the Electrochemical Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy

Masatoshi OSAWA<sup>1</sup> and Akira YAMAKATA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Catalysis Research Center, Hokkaido University, Nishi10, Kita21, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 001-0021

(Received 31 August 2010, Accepted 14 October 2010)

How do water molecules behave at the electrochemical interface (the charged electrode-electrolyte interface)? This is one of the most fundamental and important questions in electrochemistry, and has been discussed extensively since the first proposal of the electric double layer model by Helmholtz in 1853. In the 1960s, a general consensus was reached that water molecules orient along the electric field at the interface and change the orientation depending on the applied potential (i.e., surface charge). However, details had long been unclear. Recent developments of computational theoretical chemistry and in situ surface analytical techniques have enabled a further detailed study of the interface at a molecular level and renewed our understanding. Recent progresses has been reviewed in the manuscript by focusing on experimental data provided by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS).

**Keywords** : water ; electrochemical interface ; electric double layer ; infrared spectroscopy ; hydration shell.