

平成21年3月31日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18685021  
 研究課題名 (和文) 電気化学その場ラマン分光によるオキサイドケミストリーの新展開  
 研究課題名 (英文) Oxide Chemistry for in-situ Electrochemical Raman Spectroscopy  
 研究代表者  
 伊藤 隆 (ITO TAKASHI)  
 東北大学・学際科学国際高等研究センター・准教授  
 研究者番号：40302187

## 研究成果の概要：

電気化学的な条件下で酸素還元反応を進行させ、その場ラマン分光法にて電極界面からのラマンスペクトルを測定すると、酸素分子に起因したラマン線が観測され、サイドオン型やエンドオン型といった吸着形式の中間体を取ることが本研究にて判明した。また、この酸素分子の吸着は、電極電位に依存している。この反応解析は、科学の根源をなす反応として古くから注目されており、当該研究課題にて酸素還元反応の反応経路解析に一石を投じている。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2007年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	22,900,000	6,870,000	29,770,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：その場ラマン分光, 酸素還元反応, その場赤外分光, 吸着反応, 分光電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

化学における根幹を成す化学反応の1つに酸素還元反応がある。この酸素を包含した化学反応を扱う領域は“オキサイドケミストリー”として、電気化学、触媒化学、生物等のさまざまなフィールドで扱われている。ひと昔前までは、電気化学的な反応解析により、酸素還元反応は活性酸素種が絡んだ電気化学的な2電子反応、4電子反応といった静的な反応解析にとどまっていた。水溶液中において酸素分子が還元され、物質が酸化される反応は、水分子が絡む複雑な素反応の上に酸化還元反応が成り立っている。これまで研

究代表者は、電気2重層領域における水分子の挙動をその場表面増強ラマン散乱分光法により解析し、電極電位の変調に伴う水分子のフリップ・フロップ挙動の解明に成功した (T. Itoh et al., Surface Science, 389(1997) 212-222)。これは、の根幹をなす2重層領域に分光学的手法のメスを入れた先駆的業績として認められている。さらに、水分子の挙動に加え、銀電極上に生成した酸化銀を電気化学的に還元すると酸化銀は酸素原子を電解液中に放出するが、放出時に電極表面上にて、スーパーオキサイドイオン ( $O_2^-$ ) やパーオキサイドイオン ( $O_2^{2-}$ ) の形態

をとることを研究代表者らはその場表面増強ラマン散乱分光法を用いて解明した。またこの反応は、燃料電池における酸素極の電極反応と密接に関連しており、この種の反応解析は燃料電池の高性能化に向けた指針を得ることができる。そこで、当該研究課題では、その場ラマン分光法による酸素が絡んだ反応（オキサイドケミストリー）に着目し、分光学的な視点より反応解析を行うこととした。

## 2. 研究の目的

当該研究課題の目的は、電気化学的な酸素還元反応に関する知見を電気化学ラマン分光学的な視点より解明し、酸素還元反応の統一的理解を導き出すことによるオキサイドケミストリーの新展開を生み出すことにある。特に、電極電位規制下におけるその場ラマン分光測定を行い、酸素還元反応における、活性酸素種（スーパーオキシドイオン、パーオキシドイオン）に関する電気化学的・分光学的解析を行い、酸素還元反応の本質を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### <電気化学計測>

実験の初期段階において、電気化学的な酸素還元反応の特徴をつかむ。アルカリ水溶液中における銀電極のボルタモグラム解析、ターフェルプロット解析等を詳細に行い、酸化銀の還元過程における酸素放出過程の電気化学的知見を得る。

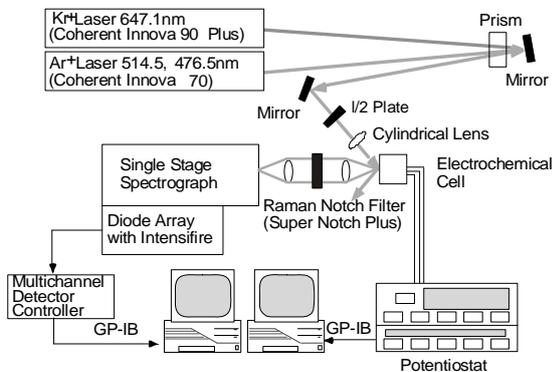


図1 その場ラマン分光システム

### <ラマン分光測定>

図1に示すラマン分光システムの改造を施す。新規購入する高感度型CCDディテクターをこの分光系に導入し、電気化学計測に追従できる高感度な測定系を構築する。300 $\text{cm}^{-1}$ から4000 $\text{cm}^{-1}$ の幅広い振動数領域をカバーし、ラマン測定にて測定できる全振動数領域を同時に測定できるようにする。このCCDディテクターの導入により水のOH伸縮振動、変角振動、活性酸素種の0-0振動、酸化銀のAgO

伸縮振動のラマンスペクトルを数秒程度で一度に測定することが可能となった。

### <その場ラマン分光測定>

その場ラマン分光測定を実施するために、その場ラマン分光セルの設計と製作を行う。当該研究課題において、ボルタモグラムの測定を行いながら、ラマンスペクトルの測定を行う。電極電位の掃引速度は10~100mV/s程度を用い、ラマンスペクトルの測定は、数十mV間隔程度を想定している。すなわち、数秒程度にて1スペクトルが測定完了できるよう、光学系・その場ラマン分光セルの最適化を行い、電極電位の高速掃引時に備えたその場ラマンスペクトルの測定を試みる。

## 4. 研究成果

(1) アルカリ性水溶液中における銀電極表面における酸素還元反応

図2にKOH電解液中における銀電極のサイクリックボルタモグラムを示す。

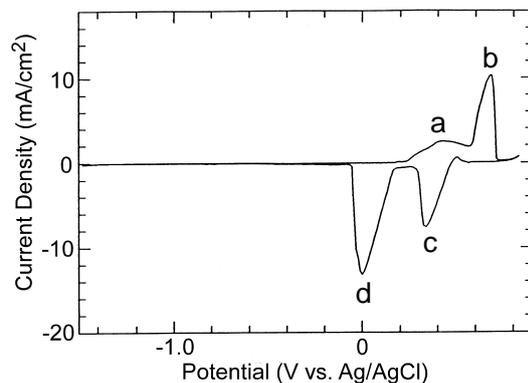


図2 KOH電解液中における銀電極のサイクリックボルタモグラム

サイクリックボルタモグラムにおいて貴の方向に電位を掃引すると(a)0.4V, (b)0.7V付近に電流応答が観測される。これらの電流応答は、(a)Ag→Ag<sub>2</sub>O, (b)Ag<sub>2</sub>O→Agに対応している。さらに0.8Vにて電位を折り返し、卑な方向に電位を掃引すると、(c)0.2Vと(d)0.0Vに還元電流が観測される。これらの電流応答は、(b)Ag→Ag<sub>2</sub>O, (a)Ag<sub>2</sub>O→Agに対応しており、電流応答の観測されていない電位領域において銀電極表面は粗れた表面となっており、電極表面は金属光沢を失い白色の状態となっている。LiOH, NaOH, RbOH, CsOHにおいてもほぼ同様な形状のボルタモグラムを計測することができる。このような条件下にてサイクリックボルタモグラムの測定を行いながらラマンスペクトルの測定、即ち電気化学その場ラマンスペクトルの測定を行った。図3にその場ラマンスペクトルの電極電位依存性を示す。AgO膜の還元後、

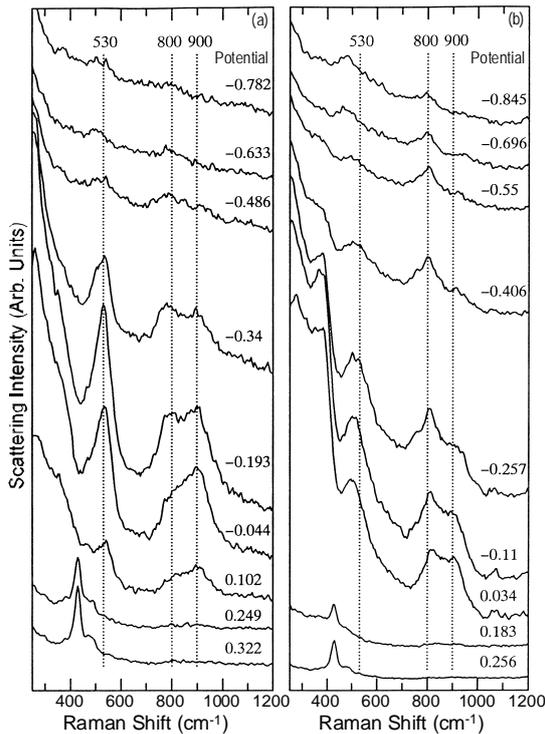


図3 KOH 電解液中における銀電極からのその場ラマンスペクトル, (a)卑な方向に電位を掃引, (b)貴な方向に電位を掃引, 掃引速度: 0.5mV/sec

電極表面は Ag が露出し, 表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性な表面を得ることができる. 電極表面が Ag<sub>2</sub>O で覆われているとき, Ag-O 伸縮振動が 430cm<sup>-1</sup> に観測される. Ag<sub>2</sub>O 膜の還元後, 800cm<sup>-1</sup>, 900cm<sup>-1</sup>, 530cm<sup>-1</sup> に強いラマン線が観測された. これらのラマン線は, 電極電位に依存して散乱強度が変化した. -0.8V 付近でこれらのラマン線は完全に消失した. 電位を-1.5V 付近で折り返し, 貴な方向に電位を掃引すると, -0.8V 付近からこれらのラマン線は再度出現し, 800cm<sup>-1</sup>, 900cm<sup>-1</sup>, 530cm<sup>-1</sup> に強いラマン線が観測された. LiOH, NaOH, RbOH, CsOH においてもほぼ同様な振動数領域にラマン線が観測されている. これらのラマン線の帰属と考察については (2) にて述べる.

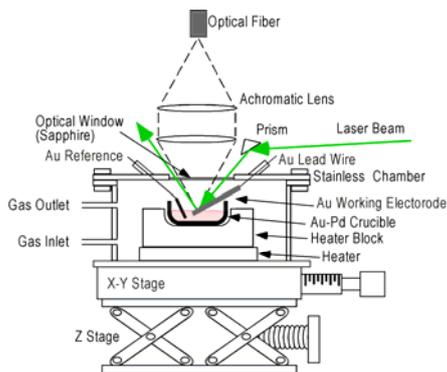


図4 その場ラマン分光用高温電気化学チャンバー

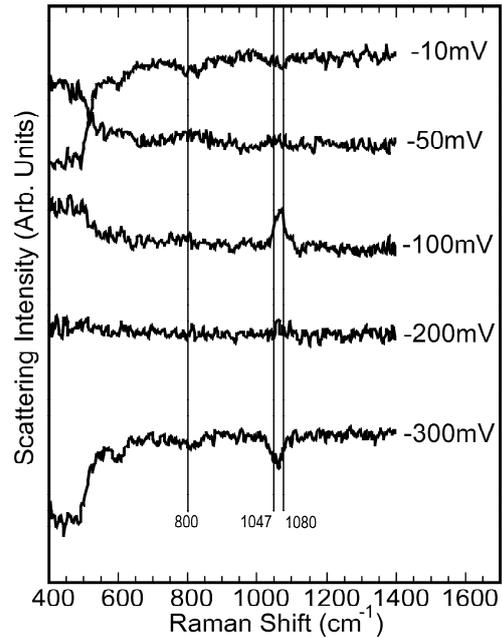


図5 (62+38)mol% (Li+K)CO<sub>3</sub> 中における金電極表面からのその場ラマンスペクトル

(2) 高温融体中における金電極界面における酸素還元反応

(1) にて行っているその場ラマン測定系を高温熔融炭酸塩中における金電極表面に適用した. 熔融炭酸塩は, 腐食性の高い融体であるので, 高純度アルミナ製もしくは Pt-Pd 合金のルツボを用いて実験を行った. 図4にその場ラマン分光用高温電気化学チャンバーを示す. 熔融炭酸塩の成分組成は Li-K, Li-Na を中心に, 共晶点を利用した融点の低い組成を優先して選ぶ. 精製処理を施した後, Pt-Pd 合金ルツボ中にて 500~1200 度の温度範囲で加熱する. ガス雰囲気は酸化性とし, その組成は O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=90/10 であり, 実験条件によって適宜変化させた.

図5に (62+38)mol% (Li+K)CO<sub>3</sub> 中における金電極表面からのその場ラマンスペクトルを示す. 熔融炭酸塩の温度は 650°C である. 電極電位に依存して 800 cm<sup>-1</sup>, 1047 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> にラマンスペクトルが観測されている. このラマン線が観測されている電位では, 酸素還元反応が観測されており, これらのラマン線は酸素還元反応に関係していると考えられる.

図6に酸素分子が受け取った電荷数と 0=0 伸縮振動数の関係を示す. 酸素分子が電荷を受け取ると, 振動数が下がる. この振動数変化より酸素の状態を推定することができる. 図6より, 1000cm<sup>-1</sup> 以上の振動数領域にラマン線が観測されると, 酸素分子が電子を1つ受け取った状態であると推定される. これは,

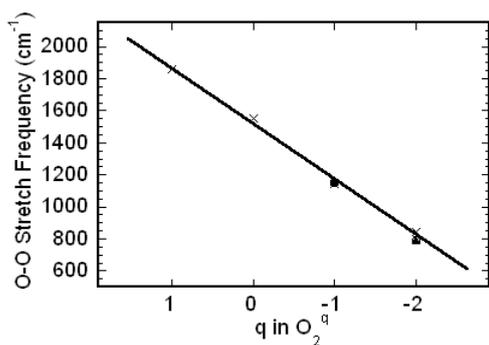


図6 酸素分子が受け取った電荷数とO=O伸縮振動数の関係.

スーパーオキシドイオンと呼ばれている活性酸素種である。また、800cm<sup>-1</sup>付近にラマン線が観測されると、酸素分子が電子を2つ受け取った状態であることも推定することができる。こちらのほうは、パーオキシドイオンとよばれ、前述のスーパーオキシドイオンよりも活性が高くはないものの、これも同様に活性酸素種と呼ばれているものである。熔融炭酸塩中金電極表面において、上記2種類のラマン線が観測されているので、この系での酸素還元反応は、スーパーオキシドパス、パーオキシドパスの2つの反応

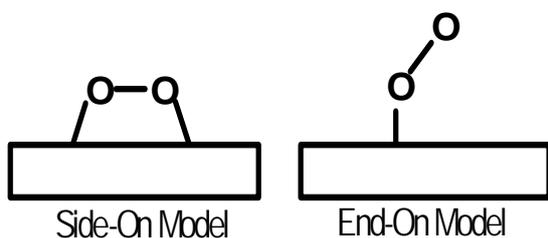


図7 固体表面への酸素の吸着モデル. 酸素分子が1本もしくは2本の結合で吸着している

経路を経ることが判明した。

アルカリ溶液中銀電極表面に関する(1)にて観測されたラマン線については、今のところ観測されたラマン線が800cm<sup>-1</sup>以下程度であるので、パーオキシドイオンが関与しているのではないかと考えている。

これらのスーパーオキシドイオン、パーオキシドイオンについては、これまで超高真空中において詳細な検討がなされている。この超高真空中に関する知見と本研究課題にて得られた知見を総括すると、以下のモデルを考察することができる。

スーパーオキシドイオンは、電子を1個受け取っている状態であり、比較的活性が高い状態である。この状態は、熔融炭酸塩中における金電極表面における1047 cm<sup>-1</sup>、1080 cm<sup>-1</sup>のラマン線に匹敵する。これは、図7の

End-Onモデルに相当する。また、熔融炭酸塩中金電極表面やアルカリ水溶液中銀電極表面における800cm<sup>-1</sup>のラマン線はパーオキシドの酸素活性種であり、図7のSide-Onモデルの吸着形式に相当する。酸素還元反応は、電解液、電極に依存して一義的な吸着形式とするのではなく、電解液や電極、実験条件により、様々な吸着形態を経ることが本研究課題にて判明した。

本研究課題ではさらに、有機化合物-導電固体電極界面の電気化学その場ラマン分光測定を行い、有機化合物の電気化学的な酸化還元反応の解析を行うことによる新規な有機化合物の機能発現を意図した研究を行った。研究の初期段階において、超高感度なラマン分光系の構築を行い、電極界面に化学吸着した電位規制下1分子層のその場ラマン計測が可能となった。この計測系を用い、炭素電極に化学吸着したアゾベンゼンのその場ラマン分光測定を電極電位規制下に行った。その結果、化学吸着した分子のラマンスペクトルは電極電位に依存し、特に、分子のラマンスペクトルの散乱強度が電極電位に依存することが判明した。この散乱強度の変化は、分子の吸光度と密接に関連しており、分子の酸化還元反応に伴い吸光度の変化で説明することができ、分子の新規な機能発現と繋げることができた。

身近な化学反応である「酸素還元反応」は、これからもさらなる反応解析が進み、イオン液体中における酸素還元反応解析や反応速度論的解析も行われつつある。古くて新しい研究領域である「酸素還元反応」の詳細を見破ることができると、新しいオキシドケミストリーの第一歩を踏み出すことができると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① 伊藤 隆, “「酸素還元反応」の本質を探る—電気化学その場ラマン分光法を用いたアプローチ” [化学と工業, 62, (2009), 258-259] 査読有り
- ② Dongzhu Yin, Takashi Itoh, Kazumasa Toki, Atsuo Kasuya, Muneyoshi Yamada and Tatsuo Uchida., “Electrochemical Investigations of Al-Carbon Hybrid Bipolar Plate Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells” [Electrochemistry, 75, (2007), 187-189] 査読有り
- ③ Takashi Itoh and Richard L. McCreery, ” In situ Raman spectroelectrochemistry of azobenzene monolayers on glassy

carbon.” , [Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388, (2007), 131-134]  
査読有り

④ Takashi Itoh, Toshiteru Maeda and Atsuo Kasuya ,” In Situ Surface-enhanced Raman Scattering Spectroelectrochemistry of Oxygen Species” , [Faraday Discussions, 132, (2006), 95-109] 査読有り

⑤ 伊藤 隆 ,” その場赤外・ ラマン分光法による電極表面解析” ., [表面科学, 27, (2006), 591-594] 査読有り

⑥ Wensheng Ning, Naoto Koizumi, Hai Chang, Takehisa Mochizuki, Takashi Itoh and Muneyoshi Yamada , “Phase Transformation of Unpromoted and promoted Fe catalysts and the Formation of Carbotaneous Compounds during Fischer-Tropsch Synthesis Reaction” [Applied Catalysis A, 312, (2006), 35-44] 査読有り

[学会発表] (計 8 件)

① 伊藤 隆

燃料電池用 Fe-Pt 電極触媒ナノ粒子の特性評価[社団法人未踏科学技術協会ナノ粒子研究会第 45 回公開講演会] (2008 年 12 月 17 日, 仙台) 招待講演

② 伊藤 隆

電気化学エネルギー変換デバイスの電極分光解析[平成 20 年度化学系学協会東北大会] (2008 年 10 月 13 日, 青森県八戸市) 招待講演

③ Takashi Itoh

In Situ Raman Photo-electrochemistry for GaN electrodes in aqueous solutions , [University of California Santa Barbara Special Seminar] (2008 年 5 月 23 日, Santa Barbara, CA, USA) Invited Lecture

④ 伊藤 隆

電気化学エネルギー変換デバイス材料のその場ラマン分光[日本金属学会 2008 年春期講演大会] (2008 年 3 月 28 日) 招待講演

⑤ Takashi Itoh

In Situ Raman Spectroelectrochemistry for Energy Conversion Interfaces[Chemistry Department Special Seminar, University of California Riverside] (2008 年 2 月 19 日, Riverside, CA, USA) Invited Lecture

⑥ Takashi Itoh

In Situ SERS Spectroelectrochemistry of Oxide Chemistry at Energy Conversion Interfaces[35th International Conference on Spectroscopy, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV] (2007 年 9 月 23~27 日, Xiamen, China) Invited Lecture

⑦ 伊藤 隆

水素発生のための光電気化学反応のその場観察[第 68 回応用物理学会学術講演会シンポジウム”光と半導体による新しいエネルギー生成と環境浄化”] (2007 年 9 月 5 日, 北海道、札幌) 招待講演

⑧ 伊藤 隆

その場赤外・ ラマン分光法による電極表面解析[表面科学会 第 26 回表面科学講演大会] (2006 年 11 月 8 日, 大阪大学) 招待講演

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 隆 (ITOH TAKASHI)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・准教授

研究者番号：40302187