

平成 23 年 6 月 10 日現在

機関番号：33924
 研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19685006
 研究課題名（和文）超高速電位ジャンプ法を用いた電子移動・電極反応ダイナミクスの赤外分光解析
 研究課題名（英文）Time-resolved IR Absorption Study on Electron Transfer and Electrochemical Reactions by Ultra-fast Potential Jump Method
 研究代表者
 山方 啓（YAMAKATA AKIRA）
 豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：60321915

研究成果の概要（和文）：

電極表面反応を理解するためには、電位変化に伴う表面吸着分子やその近傍にある水分子の構造変化を理解する必要がある。我々は、電極界面にレーザーパルス照射すると電気二重層の強い電場に束縛された水分子の配向が乱されることで電極電位が高速に変化することを見いだした。そして、その電位変化を詳細に調べることで吸着種や水分子の構造変化を詳しく調べられることを明らかにした。表面の水分子の配向は疎水界面でより変化しやすいこと、そして、その構造は疎水性物質より親水性物質が接近したときにより破壊されやすいこと、などの固液界面現象を理解する上で重要な基本的現象を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

For the full understanding of electrochemical reactions, structural changes of adsorbed reactants as well as water molecules around the surface should be studied in a time-resolved manner. We have found that the laser-induced orientation change of water molecules in the electric double layers causes a sudden change in electrode potentials. The detailed analysis of the potential jump revealed that water molecules on a hydrophobic surface are more flexible than on a hydrophilic surface. Structured water layers on a hydrophobic surface is readily destroyed by the forced approach of hydrophilic cations than by hydrophobic cations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：電極表面化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学・分析化学

キーワード：時間分解赤外分光・電極反応ダイナミクス・電子移動反応・電気二重層・界面水分子の配向緩和・水和殻崩壊過程、親水・疎水相互作用

4. 研究成果

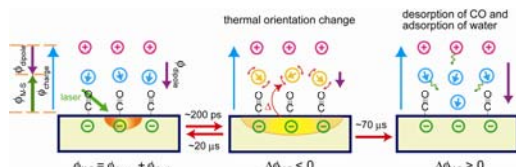
表面増強赤外分光法をもちいた時間分解測定と電気化学システムを組み合わせた反応システムを用いて、以下の研究を行った。

(1) 吸着種の脱離に伴う界面の水分子の構造ダイナミクス

電極反応が進行する過程では、いつも表面への分子の吸着脱離が伴い、水分子の構造と共に電気二重層の構造が変化する。この電気二重層の構造変化は、電極電位や電気容量を変化させるため、これらの変化速度や変化量を明らかにすることは、電極反応を解明するうえで重要である。そこで本研究では、モデル分子としてCOが吸着したPt電極に強いレーザーパルス照射してCOを脱離させ、それに伴う電気二重層の構造が変化する過程を電極電位の変化から追跡した。

我々は、これまでに、負電位で電極にレーザー照射で界面を加熱すると、電位が負にシフトすることを見いだしていた。これは、負電位では水分子は双極子モーメントを下に向けて整列し、電気二重層の電場を遮蔽する役割を果たしているが、加熱で配向が乱されると、遮蔽効果が小さくなるためである。この電位変化は、界面温度変化に追従し、冷却に伴い、20マイクロ秒以内に回復する。しかし今回、我々はさらに強いレーザーパルス照射すると、約70マイクロ秒かけて逆の正側に電位がシフトすることを見いだした。赤外反射吸収分光法を用いて吸着COの変化を調べたところ、COの脱離により正電位シフトすることが分かった。負電位でCOが脱離すると、空きサイトに水分子が双極子モーメントを下に向けて吸着する。その結果、遮蔽効果が増大し、電位がプラスにシフトしたためである。この電位変化速度は、電場強度が強くなるに従い、遅くなった。これは、電場が強くなると、水和したカチオンの濃度が増え、水分子の構造変化がより長距離まで影響を受けるためである。

また、COの吸着熱は低電位では大きくなるにもかかわらず脱離の効率は低電位の方が促進された。これは、COと置き換わる水分子の吸着熱がより大きくなるために、COの脱離を促進したためであると考えられる。



レーザー誘起温度ジャンプによる界面水分子の配向変化と吸着分子の脱離による水の構造緩和による電位シフト

(2) 界面水和構造緩和のイオン依存性

COが吸着したPt電極表面にレーザーパルス照射してCOを脱離させた際の界面水分子の構造変化速度のカチオン依存性を調べるため、H⁺の他に親水性のLi⁺や疎水性のTEA⁺、TBA⁺を用いて同様な実験を行った。その結果、親水性カチオンのLi⁺の場合には、H⁺を用いた場合と同じように、CO脱離に伴う水分子の構造変化には70~100マイクロ秒かかるのに対して、疎水性イオンの場合には10ミリ秒以上かかることがわかった。表面増強赤外吸収分光法を用いて水和イオンの偏析に伴う界面水分子の構造変化を調べたところ、親水性イオンの場合には水素結合していないfree OHのバンドが強くなるのに対して、疎水性イオンの場合には、水素結合した水のバンド強度が増加した。つまり、疎水性カチオンが電極界面に偏析している状態では、親水性カチオンの場合に比べて界面の水分子の水素結合ネットワークが強くなることがわかった。したがって、疎水性カチオンの場合にはCOの脱離に伴う界面水分子の構造の再構築にミリ秒以上の長い時間がかかることが分かった。

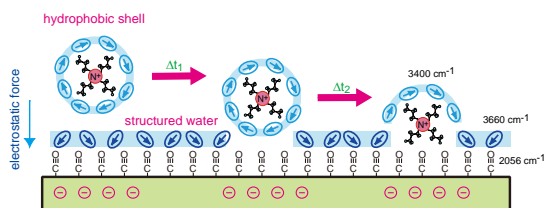
(3) 疎水性水和殻崩壊過程の時間分解赤外分光観察

電極表面に溶質が吸着する際の最初のステップは溶質の水和構造と電極表面そのものの水和構造の変化である。したがって、電極表面反応を理解するためには、溶質が表面に接近する際におこる水和構造の変化を時間分解観察する必要がある。そこで、本研究では、溶質のモデルにいくつかの水和カチオンを用い、電位を高速変化させた際の界面分子の構造変化を時間分解赤外分光法を用いて測定した。

疎水性カチオンであるテトラプロピルアンモニウムイオン(Pr₄N⁺)を含む電解液の中で、疎水的なCOが吸着したPt電極の電位を負方向に変化させると界面のPr₄N⁺濃度が増加し、Pr₄N⁺のまわりに疎水性水和殻に帰属される水素結合した水のバンド強度が一時的に増加するが、時間が経つにつれてこれが減少し、同時にCOの上にある水分子が押し出されるようすが観測された。これは、水和イオンが静電場によって表面に押しつけられ、水和殻が崩壊することを示している。この過程を時間分解観測したところ、電位を高速にステップさせた後、電気二重層の充電時間で電流が流れ、この時定数で界面に電場がかかっていることを吸着COの振動数変化から確認した。また、疎水性水和殻の水の強度は充電時間とほぼ同じ時定数で増加し、その後、ゆっくりとバンド強度が減少し、水和殻が崩壊することを観測した。COの上の孤立した水分子が減少する速度は水和殻崩壊の速度よりも若干速く、COの上の水分子が無くなって

から水和殻が崩壊することを明らかにした。また、この水和殻の崩壊速度は、電位依存性があり、電場が強くなるにつれて速くなることを見いだした。

固液界面で、分子の水和殻の崩壊過程は、水と分子と表面との直接相互作用を引き起こす最初のステップである。このような現象を調べる研究は理論研究が先行し、実験的な検証はほとんど行われていないが、本研究では、時間分解赤外分光法を用いることでこの水和殻の崩壊過程を実験的に観測することにはじめて成功した。



COが吸着したPt電極表面にテトラプロピルアンモニウムイオンが接近して界面の水とイオンの疎水性水和殻崩壊過程の時間分解赤外分光観察

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 20 件)

- ① “半導体量子構造と光エネルギー変換の最前線” 山方啓 *触媒*, **53**, 201 (2011). (査読無)
- ② “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・山方啓
分析化学, **53**, 1-9 (2011). (査読有)
- ③ “Destruction of the Water Layer on a Hydrophobic Surface Induced by the Forced Approach of Hydrophilic and Hydrophobic Cations”
Akira Yamakata and Masatoshi Osawa
J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1487-1491 (2010). (査読有)
Nature Chemistry の Research Highlights (May 7, 2010) で紹介される。
<http://www.nature.com/nchem/reshigh/2010/0510/full/nchem.692.html>
- ④ “水分解光触媒の光励起キャリアダイナミクス -キャリアダイナミクスと定常反応活性との比較-”
山方啓
分光研究, **59**, 12-19 (2010). (査読有)
- ⑤ “タンゲステン酸ビスマス粒子の光触媒活性と励起電子寿命の相関” 天野史章・山方啓・野上皓平・大澤雅俊・大谷文章, *触媒*, **52**, 128-130 (2010) (査読無)
- ⑥ “ピピリジン分子による電解水素発生の促進-有機分子による反応活性サイトの創
- 成” 内田太郎・山方啓・佐々木陽一・大澤雅俊, *触媒*, **51**, 129-131 (2009) (査読無)
- ⑦ “ATR-SEIRAS Investigation of the Fermi Level of Pt Cocatalyst on a GaN Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Irradiation”
Masaaki Yoshida, Akira Yamakata, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Masatoshi Osawa and Kazunari Domen,
J. Am. Chem. Soc. **131**, 13218-13219 (2009). (査読有)
- ⑧ “Destruction of the hydration shell around tetraalkylammonium ions at the electrochemical interface”
Akira Yamakata, Masatoshi Osawa,
J. Am. Chem. Soc. **131**, 6892-6893 (2009). (査読有)
- ⑨ “金属表面の光照射プロセス -固気界面から固液界面へ-”
山方啓・大澤雅俊,
光化学, **40**, 78-84 (2009). (査読有)
- ⑩ “時間分解表面増強赤外分光による電極触媒反応解析”,
Gabor Samjeske・山方啓・内田太郎・大澤雅俊,
表面科学, **30**, 68-74 (2009). (査読有)
- ⑪ “Visible Light-Responsive Pristine Metal Oxide Photocatalyst: Enhancement of Activity by Crystallization under Hydrothermal Treatment”
Fumiaki Amano, Akira Yamakata, Kohei Nogami, M. Osawa, and Bunsho Ohtani,
J. Am. Chem. Soc. **130**, 17650-17651 (2008). (査読有)
- ⑫ “Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Proton-Coupled Redox Cycle of 4,4'-Bipyridine Monolayer Adsorbed on Silver Electrodes”
Taro Uchida, Hirokazu Mogami, Akira Yamakata, Y. Sasaki, Masatoshi Osawa.
J. Am. Chem. Soc. **130**, 10862-10863 (2008). (査読有)
- ⑬ “Dynamics of double-layer restructuring on a Pt electrode covered by CO: Laser-induced potential transient measurement”
Akira Yamakata, Masatoshi Osawa
J. Phys. Chem. C **112**, 11427 (2008). (査読有)
- ⑭ “Structure of Water at the Electrified Platinum-Water Interface: A Study by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”
M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeske, A. Yamakata.
J. Phys. Chem. C **112**, 4248-4256 (2008). (査読有)
- ⑮ “Surface-Enhanced Infrared Absorption

- Spectroscopic Studies of Adsorbed Nitrate, Nitric Oxide and Related Compounds 1. Reduction of Adsorbed NO on a Platinum Electrode”
K. Nakata, A. Okubo, K. Shimazu, A. Yamakata, Shen Ye, Masatoshi Osawa
Langmuir **24** 4352-4357 (2008). (査読有)
- ⑯ “Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopic Studies of Adsorbed Nitrate, Nitric Oxide and Related Compounds 2. Nitrate Ion Adsorption at a Platinum Electrode”
K. Nakata, Y. Kayama, K. Shimazu, A. Yamakata, S. Ye, M. Osawa
Langmuir **24** 4358-4363 (2008). (査読有)
- ⑰ “固液界面の水分子の構造とエネルギー移動ダイナミクス” 山方啓 *分光研究*, **57**, 23-24 (2008). (査読無)
- ⑱ “表面増強赤外分光法による電極界面の超高速ダイナミクスの追跡”
山方啓, 大澤雅俊
Electrochemistry (電気化学および工業物理化学), **76**, 208-213 (2008). (査読有)
- ⑲ “CO/Pt 電極界面における電気二重層の構造ダイナミクス”
山方啓・大澤雅俊,
表面科学, **29**, 526 (2008). (査読有)
- ⑳ “Time-resolved Infrared Absorption Study of Nine TiO₂ Photocatalysts”
A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi
Chem. Phys. **339**, 133-137 (2007). (査読有)
- [学会発表] (計 32 件)
- ① A. Yamakata and M. Osawa “Destruction of water layers around ions and electrode surface by their forced approach” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18, Honolulu, USA
- ② 山方啓・大澤雅俊 “時間分解赤外分光法を用いた固液界面の水和殻崩壊過程” 表面界面スペクトロスコピー2010、2010/12/04、筑波山
- ③ A. Yamakata “Time-resolved surface-enhanced infrared absorption study on destruction of hydration shells at the electrochemical interface” Symposium on Advanced Spectroscopy (招待講演)、2010/10/08、Hokkaido University
- ④ A. Yamakata and M. Osawa “Kinetics of the destruction of hydration shells around tetraalkylammonium ions at the electrochemical interface” 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2010/09/28, Nice, France
- ⑤ 山方啓・大澤雅俊 “固液界面における溶質の水和殻崩壊過程の赤外分光観察” 第106回触媒討論会 (招待講演)、2010/09/17、山梨大学
- ⑥ 山方啓・大澤雅俊 “疎水性表面上の水分子の赤外分光解析：親水性ならびに疎水性イオンの接近による破壊” 日本分析化学会第59年会、2010/09/15、東北大学川内北キャンパス
- ⑦ 山方啓 “表面増強赤外吸収分光法を用いた電極界面におけるKcsAの構造変化” 「高次系分子科学」ミニシンポジウム・イオンチャンネルKcsAの機能制御と構造変化の関係を解明する計測法 (招待講演)、2010年8月30日、サギセミナーセンター (広島県三原市佐木島)
- ⑧ 山方啓 “時間分解赤外分光法を用いた触媒反応機構の解明” 第50回オーロラセミナー (招待講演)、2010/08/03、トーヤ温泉ホテル
- ⑨ 山方啓 “赤外分光法を用いた表面反応機構の解明” 日本化学会北海道支部冬季発表会 (招待講演)、2010年1月27日、北海道大学
- ⑩ A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, K. Domen, M. Osawa “Dynamics of photogenerated charge carriers in GaN photoelectrodes” 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII), January 11–15, 2010, Echigo-Yuzawa, Japan
- ⑪ Akira Yamakata, Masatoshi Osawa “Structural changes of water layers between ions and a hydrophobic solid surface by their close contact” The second Asian Spectroscopy Conference (招待講演)、Nov. 30-Dec. 3 2009, Seoul, Korea
- ⑫ 山方啓 “Reaction dynamics on catalysis studied by time-resolved IR absorption spectroscopy” 分光学会年次講演大会 (招待講演)、2009年11月16日、東京工業大学
- ⑬ M. Osawa, A. Yamakata “Picosecond time-resolved surface-enhanced infrared spectroscopy at the electrochemical interface” FACSS 2009 (招待講演)、October 20-24, 2009, Kentucky, USA
- ⑭ M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeske, A. Yamakata “Structure of water at the electrified platinum-water interface studied by infrared spectroscopy” The 3rd Horiba International Symposium and The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics (招待講演)、October 12-16, 2009 Seimeinomori Resort, Chiba, JAPAN
- ⑮ T. Uchida, A. Yamakata, Y. Sasaki, and M. Osawa “Hydrogen evolution reaction catalyzed by the redox cycles of 4,4'-bipyridine adsorbed on silver

- electrodes”216th Meeting of The Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria
- ⑬ A. Yamakata, M. Osawa “Infrared study of hydration shells around tetra-alkylammonium cations at the electrochemical interface”International Symposium on Nanoelectrochemistry and Spectroelectrochemistry (招待講演)、August 23-26, 2009, Xiamen, China
- ⑭ 山方啓、大澤雅俊“電極界面における疎水性イオンの水和殻の構造とダイナミクス”日本化学会第 89 春季年、2009.3.27-30、船橋
- ⑮ 内田太郎、山方啓、佐々木陽一、大澤雅俊 “ピピリジン分子による電解水素発生の促進—有機分子による反応活性サイトの創成—”第 103 回触媒討論会、2009.3.30-31、埼玉
- ⑯ 山方啓、片山正士、久保田純、堂免一成、大澤雅俊 “時間分解赤外分光法を用いた GaN 光電極の光励起ダイナミクス”第 103 回触媒討論会、2009.3.30-31、埼玉
- ⑰ 山方啓、大澤雅俊 “電極界面におけるイオンの水和構造と破壊過程”電気化学会第 76 回大会、2009.3.29-31、京都
- ⑱ 山方啓 “赤外分光・和周波発生分光法を用いた電極界面分子のダイナミクス”シンポジウム『表面・界面を観る非線形分光の新しい展開』(招待講演) 2009.3.23-24 和光市理化学研究所
- ⑲ 山方啓 “電極界面における水分子の反応とダイナミクス”触媒学会北海道地区札幌講演会『触媒研究の近未来を語る』(招待講演)、2008.12.10、札幌
- ⑳ 山方啓、大澤雅俊 “電極界面における水とイオンの構造とダイナミクス”表面・界面スペクトロスコーピー2008、2008.12.5-6、大阪
- ㉑ 山方啓 “固液界面における準束縛溶媒分子の配向緩和ダイナミクス”科研費特定領域研究第二回公開シンポジウム『高次系分子』、2008.11.10-11、大阪
- ㉒ A. Yamakata, M. Osawa, “Dynamics of Water Molecules in the Electric Double Layer Studied by Laser Induced Potential Transient Measurements”214th ECS Meeting PRiME 2008, Oct. 12-17, 2008, Honolulu, USA
- ㉓ T. Uchida, A. Yamakata, Y. Sasaki, and M. Osawa “Enhanced Hydrogen Evolution Reaction on an Ag Electrode Catalyzed by Proton-coupled Redox of 4,4-Bipyridine Adsorbed on the Surface”214th ECS Meeting PRiME 2008 Oct. 12-17, 2008, Honolulu, USA
- ㉔ 山方啓、大澤雅俊 “電極界面における赤外分光と和周波発生分光の比較”第二回分子科学討論会、2008.9.24-27、福岡
- ㉕ A. Yamakata, T. Uchida, M. Osawa, “Electrolysis of water on Ag electrode Accelerated by the adsorption of 4,4'-bipyridine”Catalysis for Hydrogen Energy Production & Utilization, A Post-Symposium of the 14 th International Congress on Catalysis, Jul. 20-22, 2008, Gyeongju, Korea
- ㉖ 山方啓 “時間分解赤外分光法を用いた電極表面に固定したタンパク質の構造とダイナミクス”ミニ公開シンポジウム「イオンチャンネルの構造ダイナミクス」(招待講演)、2008.7.8-9、福井
- ㉗ A. Yamakata, M. Osawa, "Picosecond dynamics of the water molecules at the liquid/solid electrochemical interface" The International workshop on "electron transport through a linked molecule in nano-scale". (20070818-20). University of Tokyo (TOKYO), Japan
- ㉘ A. Yamakata, M. Osawa, "Picosecond dynamics at the electric double layers" International Conference on Electrified Interface 2007. (20070624-29). SAHORO RESORT (Hokkaido), Japan
- ㉙ M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeske, and A. Yamakata, "Structure of Water at Pt-Acid Interface" International Conference on Electrified Interface 2007(招待講演). (20070624-29). SAHORO RESORT (Hokkaido), Japan
- 〔図書〕(計 3 件)
- ① 山方啓 (分担執筆) : 「時間分解赤外分光法を用いた触媒反応ダイナミクス—光触媒の光励起ダイナミクス—」、書名『触媒技術の動向と展望2010』p78-88、触媒学会編、2010年4月発刊
- ② 山方啓 (分担執筆) : 「太陽電池用TiO₂透明導電膜の製造技術」、書名『構造・プロセスから見る太陽電池の部材製造技術』p227-236、(株)情報機構、2010年3月発刊
- ③ 山方啓 (分担執筆) : 「酸化チタン」、書名『色材・顔料・色素の設計と開発-発色・着色メカニズムから各種応用製品まで』p267-280、(株)情報機構、2008年2月発刊

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山方 啓 (YAMAKATA AKIRA)

豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60321915

(2) 研究協力者

大澤 雅俊 (OSAWA MASATOSHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授
研究者番号：00108466