

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620146

研究課題名(和文)電気化学界面における炭素-炭素間電子移動過程のその場振動分光解析

研究課題名(英文)Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences

研究代表者

伊藤 隆 (ITO, Takashi)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授

研究者番号：40302187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電気二重層領域に存在する水分子の動的挙動の解明は電気化学の根源的問題であり、電極反応に関わる水分子の役割は興味深い研究対象である。表面増強ラマン分光法は、通常のラマン散乱より著しく散乱強度が増大する現象として知られている。SERSを電極反応の解析に応用すると、電極表面に吸着する分子数が少ない場合にも吸着現象に関する情報をラマン散乱を通じて得ることが可能である銀電極-アルカリ水溶液界面のその場SERS測定を電極電位を印加しながら行い、銀電極近傍の水分子の動的挙動、特に水分子ライブラレーション振動の電極依存性、カチオン依存性について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In electrochemistry, it is often necessary to conduct both experimental and theoretical investigations, including analysis of the standard electrode potential, the electric double layer, the diffusion layer, the diffusion coefficient of the ion, and thermodynamic parameters. Spectroscopy has progressed remarkably in the last three decades. Advances in spectroscopic analysis have been driven primarily by the need to clarify how surface physical chemistry, such as catalysis and corrosion, are involved in chemical reactions. The present study investigates the behavior of water molecules on the surface of a Ag electrode by Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroelectrochemistry and focuses on the dynamical changes in the Raman spectra of water libration at the interface between the electrode and the electrolyte solution at various electrode potentials in alkali hydroxide aqueous solutions.

研究分野：電気化学

キーワード：ラマン分光法 電気化学 分光学 電極界面

1. 研究開始当初の背景

分子の酸化還元反応は、電子の授受と同時に局所的な分子内の電子状態の変化や分子の構造変化を伴う。これは電気化学計測に加えた新たな研究手法の発展により明らかにされてきた。提案者は電気化学と分光学に接点を見出し、一貫して固-液界面のスペクトロエレクトロケミストリーの新領域を開拓している。これらの研究の中で、電気化学における反応場である“固-液界面”の構造制御が電気化学反応のキーとなることを見出している。提案者は、電気化学反応をその場で観測する“その場ラマン分光法”であるに従事している。この手法は、申請者の最も得意とする研究手法であり、電気化学反応における中間体の動的挙動解明に関して定評がある。分光学と電気化学の職人芸的な高度な技術と経験が必要である。本研究課題は、電極界面を電気化学的・振動分光学的な両側面より検討しようとする萌芽的研究課題である。

2. 研究の目的

電気二重層領域に存在する水分子の動的挙動の解明は電気化学の根源的問題であり、電極反応に関わる水分子の役割は興味深い研究対象である。表面増強ラマン分光法(SERS: Surface Enhanced Raman Scattering)は、通常のラマン散乱より著しく散乱強度が増大する現象として知られている。特に、金、銀、銅に吸着した分子の散乱強度は最大 10^6 倍にも達し、電極表面に吸着した分子のラマンスペクトルの測定も可能となる方法である。SERS を電極反応の解析に応用すると、電極表面に吸着する分子数が少ない場合にも吸着現象に関する情報をラマン散乱を通じて得ることが可能である。本研究課題では、銀電極-アルカリ水溶液(LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH)界面のその場 SERS 測定を電極電位を印加しながら行い、銀電極近傍の水分子の動的挙動、特に水分子ライブラレーション振動の電極依存性、カチオン依存性について検討を行った。

3. 研究の方法

銀電極は、SERS 増大率を大きくするために、電気化学的な ORC 処理を施した粗な電極表面とした。アルカリ水溶液は 0.5M の LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH とし、この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 5mV/s の掃引速度で行った。ラマン分光におけるアイソトープシフトを検討するために、 H_2O と D_2O の比較検討も行っている。その場 SERS 測定は、本研究課題で改造を行ったその場ラマン分光装置、本研究課題で改造を施した電気化学セルを用いて行っている。アルゴンイオンレーザー(514.5nm、100mW)を電極表面に照射し、電極表面からの散乱光を高スループットシングル分光器で分光し、高感度な CCD にて検出した。1 スペクトルあたりの露光時間は5秒とした。水のライブラレーション振動領域を含む $200cm^{-1}$ から $1200cm^{-1}$ の領域に焦点を当ててその場 SERS 測定を行った。

4. 研究成果

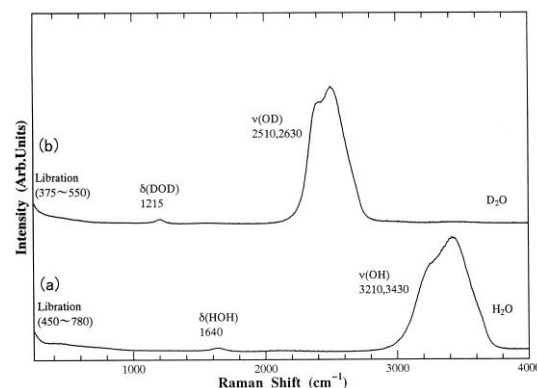


Fig. 1. Raman spectra for liquid H_2O and D_2O .

実験の初期段階において、水のラマンスペクトルについての詳細について検討を行った。図1に水のラマンスペクトルを示す。(a)は H_2O 、(b)は D_2O である。スペクトル上には、水の変角振動、OH 対称伸縮振動、OH 逆対称伸縮振動に起因するラマンバンドを観測することができる。さらに、 H_2O では、 $450cm^{-1}$ から $780cm^{-1}$ の振動数領域で幅広いラマンバンドが観測される。 D_2O の場合、 $375cm^{-1}$ から $550cm^{-1}$ にシフトして観測される。このシフトは、 H_2O から D_2O にアイソトープシフトしたと考えられ、この振動モードは、水分子のライブラレーションである。本研究課題では、この水分子のライブラレーションに焦点を当てて研究を進める。

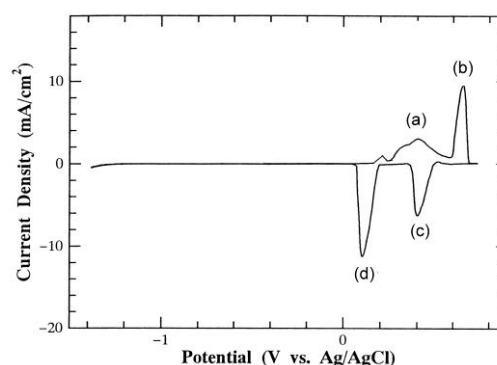


Fig. 2. CV for a Ag electrode in 0.5 M LiOH in H_2O .

図2に 0.5M LiOH 水溶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。0V 以上の電位領域において電流応答が観測される。これらの電流応答は下記の反応に対応する。

- (a) $Ag \rightarrow Ag_2O$ (0.45V)
- (b) $Ag_2O \rightarrow AgO$ (0.68V)
- (c) $AgO \rightarrow Ag_2O$ (0.35V)
- (d) $Ag_2O \rightarrow Ag$ (0.02V)

これらは銀電極の酸化還元反応に対応する。銀電極が酸化され Ag_2O または AgO が生成すると

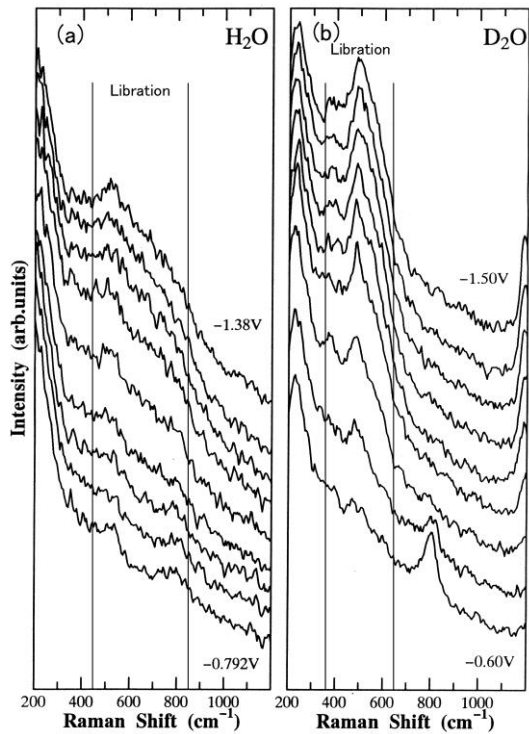


Fig. 3. Variation in the in situ Raman spectra of a Ag electrode in a 0.5 mol dm^{-3} solution of LiOH in (a) H_2O and (b) D_2O

銀電極表面は黒色の酸化皮膜で覆われてしまい、表面増強効果を期待することができない。一方、 0V 以下の電位領域では電流応答が観測されない。この電位領域では、電解液に粗な銀電極が露出しており、この電位領域で SERS を期待することができる。

図3に LiOH 水溶液中銀電極表面からのラマンスペクトルの電極電位依存性を示す。(a)は H_2O 、(b)は D_2O を用いた場合である。電流応答が観測され電極表面に黒色の酸化皮膜が観測されている電位領域では、 430cm^{-1} のラマン線が観測される。さらに卑な電位領域に掃引した場合のラマンスペクトルの電位変化が図3である。電極電位を卑な方向に掃引すると $420\text{cm}^{-1} \sim 820\text{cm}^{-1}$ の振動数領域においてラマンバンドが出現する。また、 D_2O の場合は、 $380\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ の振動数領域に出現する。これらのラマンバンドは、水のライブラレーションと帰属することができ、この水は銀電極表面近傍に存在し、SERS によってスペクトル上に出現していると想定できる。このライブラレーションの散乱強度は電位が卑なほど散乱強度が増加する。これは、電極近傍に存在するアルカリカチオンが電極表面に引きつけられていることと関連している可能性が示唆される。

このようなラマンスペクトルの測定を LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH 中にて行い、スペクトル解析を行った。図4に NaOH を電解質として用いた場合の銀電極表面からのラマンスペクトルを示す。この場合も、LiOH の場合と同様に電流応答が観測され電極表面に黒色の酸化皮膜が観測されている電位領域では、 430cm^{-1} のラマン線が観測される。さらに卑な電位領域に

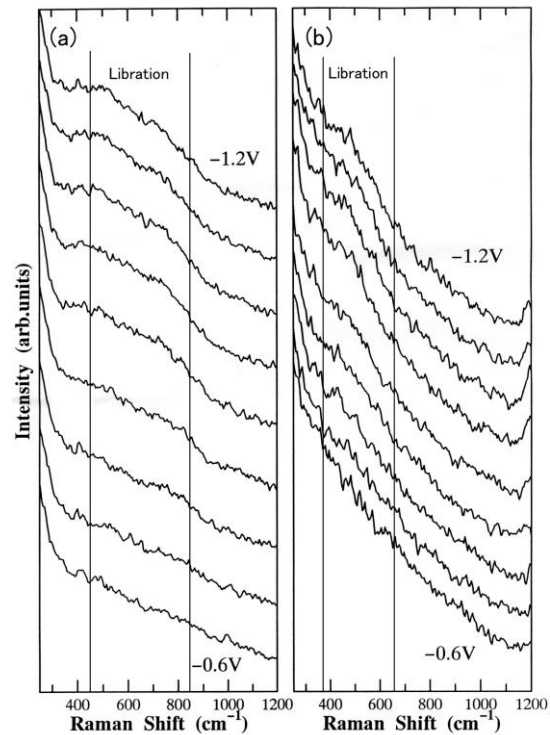


Fig. 4. Variation in the in situ Raman spectra of a Ag electrode in a 0.5 mol dm^{-3} solution of NaOH in (a) H_2O and (b) D_2O

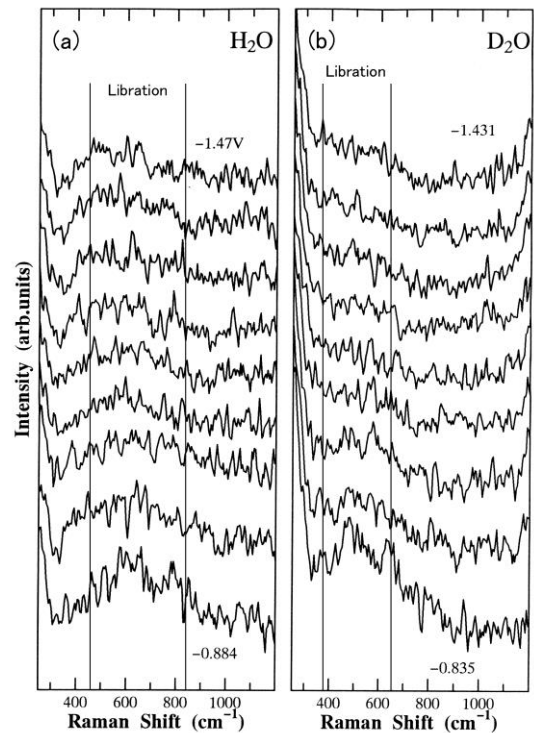


Fig. 5. Variation in the in situ Raman spectra of a Ag electrode in a 0.5 mol dm^{-3} solution of CsOH in (a) H_2O and (b) D_2O

掃引した場合のラマンスペクトルの電位変化が図4である。LiOH を用いた場合と同様に、電位を卑な方向に掃引すると、ライブラレーションに起因したラマン線の散乱強度が増加する。図3の LiOH を用いた場合とラマンスペクトルを比較すると、ライブラレーションの散乱強度を比較すると、

NaOH を用いた場合の方の散乱強度が小さいように思われる。これは、アルカリカチオンの影響していると考えられる。さらに、アルカリカチオンの影響を調べるために、CsOH を電解質に用いた場合のラマンスペクトルの測定を行った。図5に CsOH を電解質に用いた場合のラマンスペクトルを示す。このスペクトルの電極電位依存性は、LiOH や NaOH を用いた場合と同様に、電位を卑な方向に掃引すると、ライブラーションに起因するラマンバンドの散乱強度は増加する傾向が見られた。ライブラーションのカチオン依存性について検討すると、ライブラーションの散乱強度は、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ のように変化した。ライブラーションの電極電位依存性において、得られたライブラーションにアルカリカチオン依存性が見られているので、このライブラーションの散乱強度依存性は、アルカリカチオンが大きく影響している。得られたラマンスペクトルにおいて、Li ほどライブラーションの散乱強度が大きいので、観測された水分子は、電極表面近傍に存在するアルカリカチオンに水和した水分子であると考えられる。CsOH を用いた場合は、Cs イオンが電極表面に吸着する接触吸着という現象が起きることが考えられている。この接触吸着により、銀電極とアルカリカチオンに挟まれた水分子が存在しなくなる上、Ag 電極と数原子程度の合金化が進行し、表面増強効果が減少したため、ライブラーションの散乱強度が減少していると推測される。この現象は推測の域を出ていないが、今後、カチオン依存性等について詳細な検討が必要となると考えている。

これらの水分子の影響を考える上で、実験系内の不純物の影響についても検討を行った。実験に使用する水、試薬等については、イオンクロマトグラム等による定量を行ったが、不純物は検出されなかった。その場ラマンスペクトルの不純物の同定についても検討を行っている。図6に不純物が検出された領域のラマンスペクトルを示す。0.5V から 1.0V 付近の電位領域において 2800cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動に起因するラマン線が観測されている。アルカリ水溶液は、有

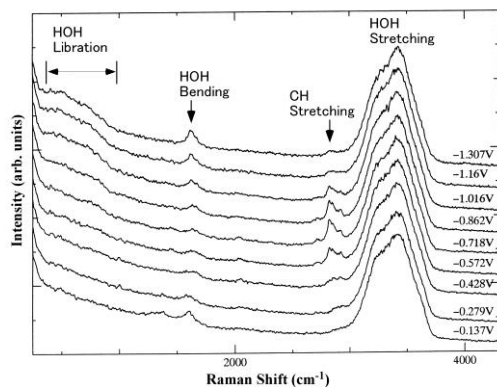


Fig. 6. Variation of the in situ Raman spectra of the Ag electrode in an aqueous solution with 0.5 mol dm^{-3} NaOH.

機物を加水分解する性質を有しているため、各種実験器具に付着した有機物が観測されると推測される。各種分析結果では検出されていない成分であるにも関わらず、その場 SERS スペクトル上で観測できているということは、各種分析法で観測できない超微量な分析が SERS にて可能であることを示唆している。

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 4 件)

- ① M. Azhagurajan, R.Wen, Y.G. Kim, T. Itoh, K. Sashikata and K. Itaya, Preparation and Characterization of Ultraflat Pt Facets by Atom-Height-Resolved Differential Optical Microscopy, *Surface Science*, 査読有, 631 (2015) 57-62.
- ② Takashi ITOH, Tetsuya KAJITA, Toshiteru MAEDA and Atsuo KASUYA, In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions, *Electrochemistry*, 査読有, 82(5), (2014), 396-400.
- ③ B. Jeyadevan, Jhon L. Cuya, Y. Inoue, K. Shinoda, T. Itoh, D. Mott, K. Higashimine, S. Maenosono, T. Matsumoto and H. Miyamura, Novel Pd-Core-Pd-Ni Shell in Pt Nanocage, *RSC Advances*, 査読有, 4 (2014) 26667-26672.
- ④ M. Azhagurajan, R. Wen, A. Lahiri, Y. G. Kim, T. Itoh and K. Itaya, Direct Evidence of Homoepitaxial Growth in the Electrodeposition of Au Observed by Ultra-High Resolution Differential Optical Microscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 査読有, 160 (2013) D361-D365

[学会発表] (計 4 件)

- ① Takashi Itoh, In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions (Invited Lecture), 4th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics, August 11-13, 2015, Aberdeen, Scotland, United Kingdom.
- ② Takashi Itoh, In Situ Raman Spectro-electrochemistry for Cathode Materials in High Voltage Lithium Secondary Batteries (Keynote Lecture), IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-X), October 10-15, 2014, Zhengzhou, China

③ 伊藤 隆、『電気化学エネルギー変換デバイスの現状と未来 -2次電池と燃料電池-』(特別講演)、RCAST セミナー(公開技術セミナー特別講演)、2014年3月14日、東京大学駒場第2キャンパス

④ Takashi Itoh, In Situ FT-Raman Spectroelectrochemistry for Binder Included Cathode Electrodes in LiPF₆ Electrolyte Systems (Keynote Lecture), IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX), October 17-21, 2013, Shanghai, China.

[図書] (計1件)

① Tetsuya Kajita and Takashi Itoh, "Energy Storage in Batteries and Fuel Cells" in solar to Chemical Energy Conversion; Theory and Application (Eds. Masakazu Sugiyama, Katsushi Fujii and Shinichiro Nakamura), 30 pages, Springer (New York), (2015), in press.

[その他]

ホームページ等

<http://www.fris.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 隆 (ITO, Takashi)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授

研究者番号: 40302187

(2) 研究分担者

梶田 徹也 (KAJITA, Tetsuya)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号: 50729233