使える 解析テクニック！ 具体例で説明する 電気化学測定法

In situ 測定 (4) 表面増強赤外吸収分光法

内田 太郎, 大澤 雅俊

1 はじめに

分子の振動を測定する手法の一つである赤外分光法は、化学種の同定や構造解析の手段として化学をはじめとする多くの分野で幅広く用いられている。表面の解析手段としても広く用いられるが、その理由の一つが、真空中から大気中さらに溶液中まで、試料の置かれた環境によらず多くの吸着系、反応系の測定に利用することができる点にある。

赤外分光による電極表面のその場測定では、Fig. 1 (a) に示すように、溶液を通して赤外光を入射し、反射光を測定する高感度反射分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy; IRAS)¹⁾ と、Fig. 1 (b) に示すように、赤外光に対して透明な高屈折率プリズム (Si, Ge など) に薄膜電極を形成し、赤外線をプリズム側から入射して全反射光を測定する内部反射 (attenuated total reflection; ATR) 配置の表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS)²⁻⁵⁾ がある。ATR-SEIRAS の薄膜電極の作製において、初期には真空蒸着が用いられてきたが、最近では無電解めっきやこれに電解めっきを組み合わせた各種方法が開発されており⁵⁾、格段に利用しやすくなっている。本稿では、ATR-SEIRAS の特徴を IRAS との比較で明らかにし、得られた結果の解釈方法について紹介する。

2 表面増強赤外吸収 (SEIRA)

SEIRA とは、ナノ金属微粒子ならびにナノサイズの粗さを持つ金属表面に吸着した分子種の赤外吸収が異常に増大する現象である^{2,3,5)}。表面増強ラマン散乱 (SERS) に類似した現象であることからこの呼び方が生まれた。増強機構の詳細については総説・解説^{2,3,5)} ならびに原著論文⁶⁾ を参照されたい。要点だけを述べれば、SEIRAS では、金属の吸収を通して吸着分子の振動を観測している。Fig. 1 (b) で、光を裏から照射しているにもかかわらず表が見えるのはこのためである。金属の吸収は分子のそれよりずっと大きいので、

Fig. 1 IRAS (a) と ATR-SEIRAS (b) による電極表面のその場測定。

金属は吸収の増幅器の役割を果たしているといえる。平滑な表面を用いる IRAS でも金属表面で光電場が増強されるが、光と金属との強い結合はなく、金属は鏡としての役割を果たしているだけである。原理や光学配置などの違いによって後から示すように多少異なった結果が得られることが少なくないが、得られるスペクトルは、基本的に同等である。ただし、SEIRA には以下の特異的な性質があり、測定結果の解釈のためには是非とも理解しておく必要がある。

(1) 増強度 (金属がある場合とない場合の吸収強度の比) は、微粒子あるいは表面の形状、サイズ等に依存するが、 $10^1 \sim 10^3$ 程度である。ATR-SEIRAS の測定感度は IRAS よりも数十倍高い。粗い表面の実面積が大きい (吸着量が多い) ことも測定感度向上に寄与しているが、それ以上の増強効果がなければ ATR 配置での単分子吸着種の測定はほぼ不可能に近い。

(2) 増強度は表面で著しく、表面から離れるに従い急速に減衰する。比較的長いアルキル鎖の末端についた官能基が見える場合⁷⁾ と、中程度のサイズの分子にもかかわらず第二層目以上は全く観測できない場合⁸⁾ があり、定量的な議論は進んでいないが、電磁気学的には、表面からの距離の -6 乗で減衰すると推定される³⁻⁶⁾。

(3) 表面と垂直方向に双極子モーメントが変化する振動が選択的に増強される。この表面選択律は平滑表面での IRAS のそれと同じであり、励起電場が微粒子ならびに粗い表面のあらゆる局所面に垂直であるために生じる³⁻⁶⁾。これを利用して吸着分子の配向を決定することができる⁹⁾。

(4) SERS は主として Au, Ag, Cu などのいわゆる自由電子金属表面で観測されるのに対し、SEIRA では Pt や Pd を含む多くの金属表面で起こる。したがって、SEIRA にはより広い応用の可能性がある。

3 解析方法の概論

現在の赤外分光器 (ほとんどが FT-IR) はコンピューター制御であり、スペクトルの引き算、割り算、平滑化などの加工、吸収バンドの積分など様々なデータ処理機能が備えられているが、GRAMS (Thermo Scientific) などの市販ソフトには、ピーク分割などのより高度な機能が付け加えられている。適切なデータ処理・解析によって新たな情報が得られることも少なくないが、過度の解析は誤りのもとになりかねない。たとえば、表面吸着種の吸収バンドは低波数側に裾を引くことが多いが、表面の不均一性あるいは光学的な理由から本質的に非対称になるという解釈と、複数の吸収帯が重畳しているという解釈が可能である。後者の解釈から、複数の

吸収帯を仮定して波形分離することがしばしば行われる。ただし、通常の波形分割はガウス関数やローレンツ関数など対称な関数で行われることを忘れてはならない。吸収帯の数を増やせば増やすほど残差が小さくなるので、つつい深みにはまりこみ、無意味な議論を展開する危険性がある。したがって、こうした解析はあくまでも参考程度にとどめるべきである。

「振動スペクトルは分子からの手紙である」といわれるように、得られたスペクトルをどう読み解くかが重要である。基本的には、通常の有機・無機化合物の赤外スペクトルの解析方法と同じである。成書が多数あるので¹⁰⁾、それらを参考にする。電極表面に吸着することによって分子の構造が大きく変化し、それによってスペクトルが大幅に変化することも少なくないが、こうした場合には、金属錯体の赤外・ラマンスペクトル¹¹⁾が参考になる。

分子を構成している基はそれぞれ特有の吸収バンドを複数持っており、それらを総合して様々な解釈を行う。ある波数領域に吸収を持つ基は複数存在する可能性がある。また、ある特定の基は異なった波数領域にも吸収を持っているので、特定の吸収一つだけを取り上げて結論を急ぐことは避けねばならない。たとえば、CH₃基は2960と2870 cm⁻¹付近にC-H伸縮振動、1460と1380 cm⁻¹付近に変角振動を、CH₂基は2930と2850 cm⁻¹付近にC-H伸縮振動、1460 cm⁻¹付近に変角振動を持っている。C-H伸縮振動領域を注意深く見ればCH₃基とCH₂基の区別はつくが、断定するには変角振動領域も併せて検討する必要がある(CH₃基は2本、CH₂基は1本の吸収)。また、吸収強度と幅も重要な情報を持っている(strong, medium, weak, broadといった表現が用いられる)。基本中の基本であるが、一流と評価されているジャーナルの中にすら、こうした基本を無視した間違いがみられることがある。

最近では、GaussianやGAMESS(フリーソフト)などの計算パッケージを用いた基準振動計算がWindows上でも行えるようになってきているので、ぜひ活用したい。表面、溶媒、電位など電気化学系特有の要素を取り込んだ計算は大規模で非常に難しいが、自由分子の計算でも、または一歩進めて表面を金属クラスターで近似した計算でも十分参考になることが多い。

4 解析例

4.1 吸着分子と溶存分子の区別

IRASにおいて、赤外光は溶液を通過するので、得られる生スペクトル(シングルビームスペクトル)には溶液と吸着分子の両方の吸収が含まれている。ATR-SEIRASでも同様で、光の一部はエバネセント波として溶液側に染み出し、溶液の吸収を与える¹²⁾。したがって、適切な方法で溶液の吸収を除去することが必要となる。IRASでは、溶液の吸収が吸着分子の吸収より1000倍以上大きいので容易ではない。多くの測定では、ある電位 E での試料スペクトル R と、参照電位 E_0 での参照スペクトル R_0 を交互に測定するいわゆるSNIFTIRS(Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy)と呼ばれる方法が用いられ、反射率変化 $\Delta R/R = (R - R_0)/R_0$ もしくは吸光度 $A = -\log(R/R_0)$ で表示する(Lambert-Beerの法則からわかるように、定量解析には吸光度表示の方が適切である)。一方、

ATR-SEIRASでは、吸着分子と溶液の吸収が同程度であるので、あらかじめ支持電解質だけの溶液中で R_0 を測定しておき、次に目的分子を加えて R を測定する単純な方法でも、溶液のバックグラウンドをほぼ完全に除去することができる。

電位によって変化するのはほぼ界面のみなので、理屈としては電位差スペクトルを測定すれば溶液のバックグラウンドは完全に除去できることになるが、残念ながらIRASではそうならない。例として、Au(111)電極表面に吸着したピリジンを、p偏光を用いて測定したIRASスペクトル¹³⁾をFig. 2(a)に示す。ピリジンが完全に脱離する-0.75 V(Ag/AgCl)を参照電位とし、反射率変化で表示されているので、下向きのピークが電極表面に吸着した分子の吸収である。ここで注目すべきは、1445 cm⁻¹に上向きのピークが観測されていることである。このピークはs偏光でも観測されている。s偏光は吸着分子の吸収を与えないので、溶存したピリジンの吸収であることがわかる。すなわち、IRASでは吸着種と溶存種の両方が検出される。これは、電極表面と光学窓の間の厚さ数 μm の溶液層を用いるために必然的に起こる問題で、薄層と外部溶液相間での物質移動が起こらず、吸着によって薄層内でのピリジン濃度が低下するために生じる。一方、Fig. 2(b)は、ほぼ同一条件下でATR-SEIRASで測定した結果¹⁴⁾である。このスペクトルは吸光度で表示してあり、上向きのピークが吸着種による吸収である。IRASで観測された1445 cm⁻¹のバンドはほとんど観測されていないが、これは、SEIRA効果によって界面だけを選択的に測定しているためである。1620 cm⁻¹に水の変角振動 $\delta(\text{HOH})$ によるブロードな吸収が下向きの吸収として観測されるが、これはピリジンの吸着によって界面の水が排除されたために生じる結果であり、IRASで溶液の吸収が逆向きに観測されるのとは異なる。なお、Fig. 2(a)で水の水のバンドが観測されないのは、D₂Oを溶媒として用いているためである(H₂Oを用いると、この領域の測定が困難)。

これら2種類のスペクトルをよく見ると、さらにいくつかの違いに気が付く。第一は、吸収強度である。Fig. 2(a)における反射率変化0.0005を吸光度に変換すると、 2×10^{-4}

Fig. 2 Au(111)電極表面に吸着したピリジンの(a) IRASスペクトル¹³⁾と(b) ATR-SEIRASスペクトル¹⁴⁾。図中の電位はSCE基準。(a)ではp偏光、(b)では自然光を使用。電解液:(a) 3 mM pyridineと50 mM KClO₄を含むD₂O、(b) 1 mM pyridineと0.1 M NaClO₄を含むH₂O。参照電位:(a) -0.75 V、(b) -0.7 V。

になる。Fig. 2 (b) におけるピーク強度が0.005 程度なので、SEIRAS の方が約 25 倍高感度であることがわかる（この中には、実表面積、すなわち吸着量、が約 2.5 倍大きい効果も含まれる）。ただし、Fig. 2 (b) では自然光を用いている。IRAS の場合と同様に、ATR-SEIRAS においても p 偏光成分だけが吸着分子の吸収を与えるので¹⁵⁾、p 偏光を用いて測定すると吸収強度はさらに 5 倍程度大きくなる（s 偏光成分を除去したことにより R_0 が小さくなるため）。これを考慮すれば、IRAS よりも 100 倍以上も高感度であることになる。それにもかかわらず Fig. 2 (b) で偏光を用いなかったのは、p 偏光を切り出すために用いる偏光子によって検出器に到達する光量が減少し、検出器ノイズが優勢になり、スペクトルの S/N が低下するからである。

第二は、IRAS で 1600 cm^{-1} 付近に 3 つのバンドがみられるのに対し、SEIRAS では 1 つしか観測されないことである。これは、先に述べたように、IRAS スペクトルには溶存ピリジンの上向きの吸収が重畳しているためである。このような場合には、p 偏光スペクトルから s 偏光スペクトル（すなわち溶存ピリジンのスペクトル）を差し引けばよい。ただし、偏光によって反射率が異なるので、 1445 cm^{-1} のバンドが見えなくなるように s 偏光スペクトルに適切な係数を掛ける必要がある。（筆者が実際に差し引いてみたところ、 1601 と 1593 cm^{-1} のバンドが消失し、 1599 cm^{-1} のバンドのみが残った。）この例のように、明らかに溶存種の吸収とわかるバンドがある場合には、s 偏光スペクトルを差し引くことにより吸着分子のスペクトルが得られるが、吸着によるスペクトル（振動数）変化が小さいときには差引が難しく、本来存在しないバンドを“作ってしまう”可能性がある。したがって、界面だけを選択的に観測するには ATR-SEIRAS の方が圧倒的に信頼性が高いといえる。ただし、たとえば反応によって生じた溶解性生成物も同時に検出したいといった場合には、逆に欠点となる。

さて、Fig. 2 (b) で、ピリジンの吸着によって界面から追い出された水が観測できることを示したが、ピリジンの代わりに水と同程度の大きさを持つ分子を用いると、界面第一層の水分子が観測できると期待される。Fig. 3 は、Pt 電極表面の水を測定した結果である¹⁶⁾。CO が飽和吸着した表面を参照としたので、CO のバンドと、その上の水素結合していない水のバンド（ 3665 cm^{-1} ）が下向きに表れ、裸の表面上にある水分子の OH 伸縮振動が 3570 と 3000 cm^{-1} に上向きの吸収として明瞭に観測されている。ただし、 3570 cm^{-1} のバンドが 3665 cm^{-1} の下向きのバンドに一部影響を受けている。したがって、CO も参照スペクトルを得る場合の理想的な分子とは言えないが、もし親水的な分子を用いると、その上の水分子の吸収が水素結合により低波数シフトを起こし、界面の水のそれと完全にオーバーラップすることになるので、界面水分子の測定は困難になる。後に示すように（Fig. 5）、裸の表面に存在する水分子は 3665 cm^{-1} に吸収を持たないことが明らかなので、ピークを分割して、 3665 cm^{-1} のバンドを差し引くと、Fig. 4 に示す界面水の真のスペクトルが得られる。

4.2 電位差スペクトルの落とし穴

SNIFTIRS は、特に IRAS ではルーチンとして用いられる測定法である。 R と R_0 を測定する時間差が小さいために分光器のドリフトの影響を受けにくく、S/N の高いスペクトル

Fig. 3 0.5 M H_2SO_4 水溶液中の Pt 電極表面の ATR-SEIRA スペクトル¹⁶⁾。CO が飽和吸着した表面を参照したため、リニア CO (CO_L)、ブリッジ CO (CO_B) ならびに CO 層上の水の吸収バンドが下向きに観測される。

Fig. 4 Fig. 3 の 3665 ならびに 1630 cm^{-1} の下向きのバンドをピーク分割により削除した結果¹⁶⁾。

Fig. 5 0.5 M H_2SO_4 中の Pt 電極表面の水の電位差スペクトル。参照電位：(a) 0.05 V 、(b) 1.2 V 。

ルが得られる。ただし、いくつかの問題があることを認識しておく必要がある。まず、電位によって吸着量、吸着構造あるいは振動数に変化がなければ何の吸収も観測できないことである。

第二は、電位によって振動数が変化する場合（すなわち Stark shift を示す場合）には、微分状の吸収波形が測定されることである。これから本来の波形を再現することはできないので、振動数と吸収強度を正確に求めることができない¹⁷⁾。

第三は、電位による変化（差）が強調されて観測されるので、間違った結論に至る危険性があることである。その例として、硫酸中の Pt 表面の水の電位差 SEIRA スペクトルを Fig. 5 に示す。a は $E_0=0.05$ V とした場合である。Fig. 3 と 4 ですでに分かっているように、 3000 cm^{-1} のブロードなバンドが電位とともに強度を増すことは明確であるが、Fig. 4 では $0.4\text{--}0.8$ V の電位領域で明瞭に観察されていた 3570 cm^{-1} のバンドが、ここでは弱いバンドとして観測される。逆に、 3440 cm^{-1} に最も強く観測される負のバンドが、Fig. 4 では 3530 cm^{-1} にピークを持つバンドの肩として観測されているに過ぎない。一方 $E_0=1.2$ V としたスペクトル b は、 3000 cm^{-1} のブロードなバンドが反転しているのを除くと、Fig. 4 と類似している。 $E_0=1.2$ V とすれば妥当なスペクトルが得られることは Fig. 4 がすでに得られていることからわかるのであり、電位差スペクトルだけから正しい結論を導くことは容易でない。

4.3 単結晶 vs. 多結晶

電極表面科学では、構造がよく規定された単結晶電極を用いる研究が多い。単結晶電極が使用できることが IRAS の最大の利点である。これに対し、SEIRAS 測定ではナノメートルオーダーの表面粗さを必要とするので、この面では重大な欠点となる。唯一の例外は Au 電極で、真空蒸着法で作製した薄膜を軽く加熱する¹⁸⁾ か、二重層領域で電位掃引を長時

Fig. 6 真空蒸着後にバーナーで短時間アニールした Au 電極の $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での CV (掃引速度 50 mV s^{-1}) と、この電極表面の STM 像。B は、A の四角部分の拡大像 ($100\times 100\text{ nm}^2$) で、挿入図は高分解像 ($6\times 6\text{ nm}^2$)。

間繰り返す（電気化学アニーリング¹⁹⁾ と、(111) 表面が選択的に成長する。その表面を STM で観測すると、Fig. 6 に示すように、微粒子の表面が (111) テラスとステップで構成されているのがわかる。この電極の CV は 4° ミスカットした Au (111) 単結晶の CV とほぼ同程度である¹⁹⁾。残念ながら、無電解めっきで作製した Au や他の金属では、こうした擬似的な単結晶表面を作製する技術の報告は今のところない。

4.4 配向の決定

IRAS と SEIRAS は、表面と垂直方向に双極子モーメント変化をもたらす振動が観測されるという共通した表面選択律を持ち、これを利用することにより吸着分子の配向を決定することができる。最初に、簡単な例としてカルボン酸を取り上げる。カルボン酸は、一般的にプロトンを解離してカルボキシレート (R-COO^-) として二つの酸素原子で表面に吸着する。カルボキシレートは対称ならびに逆対称の C-O 伸縮振動を持っており、Fig. 7 に示すように、対称振動 (2 つの C-O 伸縮が同位相で起こる振動) によって C-R 軸方向に双極子モーメントが変化する (C-O 振動をベクトルであらわすと、そのベクトル和)。一方、逆対称振動は、C-R 軸と垂直方向に双極子モーメントを変化させる。したがって、二つの酸素原子で表面に吸着すると、C-R 軸が表面と垂直なので、逆対称振動は観測されないことになる。これを他の振動に拡張していけば分子配向が決定できる。

次に、配向の定量的取り扱いについて述べる。ある振動によって生じる双極子モーメント変化 $d\vec{\mu}/dQ$ (Q は原子の変位。ベクトルであることに注意されたい。) が光の電気ベクトル $\vec{E}$ に対して α 傾いているとすれば、吸収強度 A は次式で与えられる。

$$A \propto \Gamma \left| \frac{d\vec{\mu}}{dQ} \cdot \vec{E} \right|^2 = \Gamma \left| \frac{d\vec{\mu}}{dQ} \right|^2 |\vec{E}|^2 \cos^2 \alpha, \quad (1)$$

ここで Γ は吸着量である。先に述べたように、 $\vec{E}$ は表面と垂直であり、 Γ が一定ならば、式 (1) は次式のように簡略化される。

$$A \propto \left| \frac{d\vec{\mu}}{dQ} \right|^2 \cos^2 \alpha \quad (2)$$

ここで、Fig. 8 に示すような金属表面に吸着したベンゼンチオールをモデルとして考える。xyz は分子座標系、XYZ は表面に固定した実験座標系で、分子の配向は、二つの座標系を結び付ける三つのオイラー角 θ , χ , ϕ で表わされる²⁰⁾。

Fig. 7 カルボキシレートの対称 (a) ならびに逆対称 (b) O-C-O 伸縮振動。細い矢印は原子の動き、太い矢印は双極子モーメントの変化方向 (細い矢印のベクトル和) を表す。

Fig. 8 表面に吸着したベンゼンチオール配向. XYZ は表面に固定した実験座標系, xyz は分子座標系で, この二つの座標系は三つのオイラー角 θ , χ , ϕ で結び付けられる. 分子の対称性を C_{2v} で近似した場合, 振動モード a_1 , b_1 , b_2 は, それぞれ x, y, z 方向に双極子モーメントを変化させる.

ただし, 一般的には Z 周りの分布は均一と仮定することができるので, θ , χ のみで表現する. なお, χ は z 軸周りの回転角で, 分子面が基板表面と平行な場合を 0° とする. いま SH 基の H 原子を無視すると, この分子は C_{2v} 対称で近似でき, z, x, y 軸方向に双極子モーメントが変化する a_1 , b_1 , b_2 の 3 種類の赤外活性モードが存在する. (対称については物理化学の教科書を参照されたい. 赤外活性モードは, 巻末に掲載されている指標表 (character table) にすべて書き込まれている.) 吸光係数は $|d\vec{\mu}/dQ|^2$ に比例するので, 通常のスเปクトル (すなわち特定の分子配向をしていない試料のスเปクトル) から, 各バンド間の相対値として求まる. ここでは $A^\circ(a_1)$, $A^\circ(b_1)$, $A^\circ(b_2)$ と表示すると, 吸着分子のバンド強度は次式のようになる⁹⁾.

$$A(a_1) \propto \cos^2 \theta \times A^\circ(a_1) \quad (3)$$

$$A(b_1) \propto \sin^2 \theta \cos^2 \chi \times A^\circ(b_1) \quad (4)$$

$$A(b_2) \propto \sin^2 \theta \sin^2 \chi \times A^\circ(b_2) \quad (3)$$

実測したスเปクトル⁹⁾を Fig. 9 に示す. a は Au 電極表面に吸着したベンゼンチオール SAM の SEIRA スペクトル, b はベンゼンチオール液体の透過スเปクトルである. 表面に吸着することにより 2566 cm^{-1} の SH 伸縮振動が消失すること,

Fig. 9 Au 電極に吸着したベンゼンチオール自己集積分子膜の SEIRA スペクトル (a) と, ベンゼンチオール (液体) の透過スเปクトル (b)⁹⁾.

振動数がやや変化するのとは当然として, SAM 膜のスเปクトルでは b_2 モードが全く観測されていないことがわかる. このことから, 分子の y 軸が表面に平行であること ($\chi \sim 0^\circ$) が結論される. 一方, θ を決定するためには, フェニル環内の振動である a_1 モードと, 面外の振動である b_1 モードとの比較が必要である. しかし, 用いた Si プリズムの強い吸収のために 735 cm^{-1} の CH 面外変角振動が測定できず, 残念ながらこのスเปクトルからは θ を決定することができない. 文献 9) では, 大気中での測定から $\theta \sim 30^\circ$ と求められた⁹⁾が, 最近, より低波数域まで赤外光が透過する ZnSe プリズムに薄膜電極を形成した Si ウエハーを張り付けることによって測定領域を拡大する方法²¹⁾が開発されたので, この問題は解決できる.

4.5 時間分解測定

通常の FT-IR 測定では, インターフェログラムを積算してスเปクトルを得る. 積算回数を n とすると, スペクトルの S/N は $\sqrt{n}$ に比例する. SEIRAS は IRAS に比べて数十倍高感度であるので, 数百から数千分の 1 の短時間で IRAS と同等の S/N を得ることができるようになる. IRAS では, S/N の問題のほか, 厚さ数 μm の溶液層を用いるために外部から印加した電位変化に対する応答が悪いといった問題がある. したがって, 基本的に IRAS による高速時間分解測定はあきらめたほうが良い. 薄層を用いて反応を遅らせているので高速時間分解の必要がないという意見を聞いたことがあるが, これは間違いである. なぜならば, 反応は外部の溶液と接した電極の周辺部から開始され, 時間とともに徐々に中心部に到達するので, 異なった反応状態を一緒に見るようになるからである.

FT-IR で一つのスเปクトルを得るためには, 少なくとも干渉計が一回動かなければならないので, 時間分解能は干渉計の移動速度で決まる. 現在の FT-IR は完成度が高く, 汎用機でも電極界面の測定に何ら問題ないが, こうした局面で大きな差が生じる. いわゆるリサーチグレードと称される高級機 (たいていエアーベアリング式干渉計) では, 数十 ms の時間分解能が得られる (波数分解能に依存). ただし, これは装置上の分解能であり, 肝心の吸収が弱ければ, S/N を向上させるために積算回数 n を増やさなければならないので, 高い時間分解能は得られない. この観点からも SEIRAS の重要性が理解できよう. なお, 4.1 で, 偏光子を用いないと吸収強度は小さくなるが, S/N が向上することを述べたが, 時間分解測定ではこのことが重要な意味を持つ.

目的とする反応あるいは現象が可逆もしくは繰り返し測定可能な場合には, ステップスキャン方式と呼ばれる FT-IR を用いれば, マイクロ秒の時間分解測定ができる²²⁾. ただし, ステップスキャン機能はたいてい高級機のためのオプションとして供給されている. 時間分解スเปクトルを二次元相関解析すれば, 通常のスเปクトルではわかりにくい反応のダイナミクス情報が明確になる²³⁾が, 専門的すぎるので省略する.

4.5 反応解析

FT-IR が一般の化学研究に用いられ始めた当時, Nichols と Bewick²⁴⁾ が IRAS を用いて Pt 電極の on-top サイトに吸着した水素原子の Pt-H 振動を初めて測定し, 水素発生反応 (HER) による還元電流の増加とともにその吸収が増大することを見いだした. この結果から, on-top 吸着水素が HER の中間体 (いわゆる opd 水素) であることが示唆された.

しかし、この時観測した吸収は、FT-IR の測定限界に近い $\Delta R/R = 1 \times 10^{-4}$ (4×10^{-5} 吸光度) の弱い吸収で、きれいなスペクトルとは言い難い。また、測定電位も HER が起こり始める狭い領域に限られていたために、反応機構を詳しく検討するに至らなかった。測定電位領域を制限せざるを得なかった理由は、発生する水素ガスの気泡が IRAS 測定を妨げることと、気泡が薄層内の電解液を追い出し、ポテンシオスタットとの接続を切断するからであった。

赤外光を電極の後ろから照射し、全反射光を測定する ATR-SEIRAS はこうした実験上の制約を受けない。吸収増大効果と測定電位領域拡大による吸着量増大が相まって、Fig. 10 (a) に示すような定量解析に十分耐える非常にきれいなスペクトルが得られるようになった²⁵⁾。Fig. 10 (b) に示した積分吸収強度の電位依存性は、吸収強度が被覆率に比例すると仮定すると、Frumkin の吸着等温式でフィッティングできる (実線)。これから吸着水素の活量 a_H を求めると、還元電流は a_H の二乗に比例しており、吸着水素 2 個の再結合によって水素分子が生成すると結論される。同じ結論が Tafel 曲線の測定からも得られるので、吸収強度が被覆率に比例するという仮定が妥当であることになる。ただし、この仮定は自明ではない。配向が被覆率によって変化する場合には、式 (1) から明らかなように比例関係は成り立たない。また、たとえ配向が変化しなくても比例関係が成り立たない場合があることが報告されている。たとえば、UHV 中の Ru (001) 面に吸着した CO の場合、比例関係が成り立つのは被覆率 0.2 程度までであり、0.4 を超えると分子間相互作用によ

り逆に強度が低下する²⁶⁾。Fig. 11 に示すように、多結晶 Pt 白金電極に吸着したリニア CO でも類似の現象がみられる²⁷⁾が、この場合は高被覆率領域 ($\theta_{CO} > 0.8$) を除くと吸収強度が被覆率に比例している。 ^{12}CO と ^{13}CO が共吸着した場合、 ^{13}CO から ^{12}CO に吸収が移動するといった特殊なケース²⁸⁾を除くと、電極系では比例関係が成り立つと考えて大きな誤りにはならないと考えられる。

気泡が発生しない場合でも、薄層溶液を用いる IRAS では反応解析に問題が生じる。顕著な例として、Pt 電極表面におけるメタノール酸化反応の解析がある。メタノールは、活性な中間体を経て CO_2 に酸化される反応経路と、被毒種を生成する反応経路がある。被毒種が CO であることを明確にしたのが IRAS を電極系に応用して最初に得られた重要な成果である²⁹⁾。しかし、活性反応中間体の検出には至らなかった。一方、ATR-SEIRAS で表面を観測すると、Fig. 12 に示すように、2060 と 1850 cm^{-1} 付近の吸着 CO が酸化されると同時に 1325 cm^{-1} にギ酸イオンの C-O 対称伸縮振動バンドが観測される³⁰⁾。最近、溶液をフローさせると IRAS でもフォルメートが観測できることが示された³¹⁾ことから、過去の IRAS を用いた研究では、薄層溶液内のメタノールがスペクトル測定中に完全に消費されてしまい、反応途中をみることができなかったことがわかる。

メタノールの部分酸化でホルムアルデヒドとギ酸が生成することが知られており、これら副生成物の酸化過程でも電極表面にギ酸イオンが吸着する³²⁻³⁴⁾。ギ酸イオンがメタノールから直接生成するか、あるいは部分酸化体から生成するかはまだ明らかでないが、これら小分子が酸化されるときには常にギ酸イオンが吸着しており、ギ酸イオンのバンド強度が大きくなるにつれて酸化電流が増大する (Fig. 12 (b))。この実験事実から、ギ酸イオンを中間体として酸化反応が進行する機構が提案された^{30,32-34)}。ただし、一方で、ギ酸イオンは反応を阻害する吸着種 (site-blocking spectator) であり、

Fig. 10 Pt 電極に吸着した水素 (opd 水素) の SEIRA スペクトル (a) と、Pt-H バンド強度の電位依存性 (b)²⁵⁾。

Fig. 11 Pt 電極に吸着した CO のバンド強度と吸着量 (θ_{CO}) の関係²⁷⁾。

Fig. 12 (a) 0.5 M メタノールを含む 0.1 M HClO_4 中で測定した Pt 電極表面の SEIRA スペクトル³⁰⁾。(b) 吸着 CO_L とギ酸イオンのバンド強度の電位依存性と、同時に測定した CV の相関。

ギ酸は弱い吸着状態から直接 CO_2 に酸化されるという意見も提出されている³⁵⁾。

ギ酸イオンが反応中間体ならば、燃料電池用の電極触媒はこれを積極的に活用するように設計すべきであり、site-blocking spectator ならばギ酸イオンが生成しないように設計すべきで、極めて重大な問題である。上記の異なった意見は、酸化電流がギ酸イオンのバンド強度（被覆率）に比例しないという実験結果の解釈の違いから生じている。筆者らはギ酸イオンが反応中間体でなければ実験結果が説明できないことを示したが³⁶⁾、こうした反応機構に関する詳細な議論が可能になったのは、赤外分光測定と電気化学測定が定量的に比較できるようになったからに他ならない。

5 おわりに

FT-IR はどこの大学、学部、研究所にも設置されている汎用性の高い分析装置なので、光学系とセルを自作する意欲さえあれば、大した経費を必要としない実験である。光学系は IRAS と ATR-SEIRAS の両方の測定に共通して使えるので、それぞれの長所・短所を考慮して研究目的によって使い分ければよい。ただし、赤外分光を用いた電極界面のその場研究は、初期の IRAS を用いた吸着構造を調べる段階から、ATR-SEIRAS を用いた高速時間分解測定によって反応機構を明らかにする段階へとレベルアップしていることを最後に強調したい。

文 献

- 1) T. Iwasita and F. C. Nart, *Prog. Surf. Sci.*, **55**, 271 (1997).
- 2) M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2861 (1997).
- 3) M. Osawa, *Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry* (Eds. R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, and P. H. Ross), Wiley-VCH, Weinheim, Chap. 8 (2006).
- 4) G. Samjeské, 山方 啓, 内田太郎, 大澤雅俊, 表面科学, **30**, 68 (2009).
- 5) 大澤雅俊, 分光研究, **59**, 305 (2010).
- 6) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).
- 7) W. Zhou, S. Ye, M. Abe, T. Nishida, K. Uosaki, M. Osawa, and Y. Sasaki, *Chem. Eur. J.*, **11**, 5040 (2005).
- 8) Y. Sato, H. Noda, F. Mizutani, A. Yamakata, and M. Osawa, *Anal. Chem.*, **76**, 5564 (2004).
- 9) L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3563 (2000).
- 10) たとえば, N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Boston (1990).
- 11) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- 12) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and T. Yotsuyanagi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **64/65**, 371 (1993).
- 13) M. Hoon-Khosla, W. R. Fawcett, A. Chen, J. Lipkowski, and B. Pettinger, *Electrochim. Acta*, **45**, 611 (1999).
- 14) W.-B. Cai, L.-J. Wan, H. Noda, Y. Hibino, K. Ataka, and M. Osawa, *Langmuir*, **14**, 6992 (1998).
- 15) A. Miki, S. Ye, and M. Osawa, *Chem. Commun.*, 1500 (2002).
- 16) M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeské, and A. Yamakata, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4248 (2008).
- 17) A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, and J. W. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 47 (1984).
- 18) S. G. Sun, W. B. Cai, L. J. Wan, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2460 (1999).
- 19) T. Wandlowski, K. Ataka, S. Pronkin, and D. Diesing, *Electrochim. Acta*, **49**, 1233 (2004).
- 20) E. B. Wilson, Jr., J. C. Fecius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, p.285 (1995).
- 21) X. K. Xue, J. Y. Wang, Q. X. Li, Y. G. Yan, J. H. Liu, and W. B. Cai, *Anal. Chem.*, **80**, 166 (2008).
- 22) M. Osawa, K. Yoshii, K. Ataka, and T. Yotsuyanagi, *Langmuir*, **10**, 640 (1994).
- 23) M. Osawa, K. Yoshii, Y. Hibino, T. Nakano, and I. Noda, *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 11 (1997).
- 24) R. J. Nichols and A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 445 (1988).
- 25) K. Kunimatsu, T. Senzaki, G. Samjeské, M. Tsushima, and M. Osawa, *Electrochim. Acta*, **52**, 5715 (2007).
- 26) H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **93**, 431 (1980).
- 27) G. Samjeské, K. Komatsu, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10222 (2009).
- 28) M. W. Severson, C. Stuhlmann, I. Villegas, and M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9832 (1995).
- 29) B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, and K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 343 (1981).
- 30) Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3680 (2003).
- 31) M. Nakamura, K. Shibutani, and N. Hoshi, *ChemPhys Chem*, **8**, 1846 (2007).
- 32) A. Miki, S. Ye, T. Senzaki, and M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.*, **563**, 23 (2004).
- 33) G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16559 (2006).
- 34) G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yamakata, Y. Mukouyama, H. Okamoto, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. C*, **109**, 23509 (2005).
- 35) Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, and R. J. Behm, *Langmuir*, **22**, 10399 (2006).
- 36) M. Osawa, K. Komatsu, G. Samjeské, T. Uchida, T. Ikeshoji, A. Cuesta, and C. Gutierrez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1159 (2011).

キーワード：表面増強赤外吸収分光，その場測定，吸着，電極表面反応，電極触媒

●著者プロフィール

氏 名：内田 太郎 Taro UCHIDA
所 属：北海道大学触媒化学研究センター
役 職：特任助教
連絡先：札幌市北区北 21 条西 10 丁目
011-706-9124
uchidat@cat.hokudai.ac.jp

氏 名：大澤 雅俊 Masatoshi OSAWA
所 属：北海道大学触媒化学研究センター
役 職：教授
連絡先：札幌市北区北 21 条西 10 丁目
011-706-9123
osawam@cat.hokuidai.ac.jp