

学位論文題名

Study of dynamic processes in electrochemical reactions by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy

（表面増強赤外分光による電極反応ダイナミクスの検討）

学位論文内容の要旨

電気化学は電子の移動を伴う化学現象を取り扱う分野であり、固液界面の界面電子移動機構や反応速度論などの基礎的研究、様々な応用研究、そして太陽電池や燃料電池のようなエネルギー・地球環境問題の解決に対しても大きな役割を果たすことが期待されている。

電極反応を真に理解するためには、反応の中心である電子移動過程が展開される電極と電解液におけるダイナミクスの詳細な解析が不可欠である。従来まで用いられてきた電位や電流といった電気化学的諸量の計測は、豊富な情報、特に速度論的情報を与える。しかしながら、これらマクロな物理量から直接分子・原子レベルの情報を得ることができない。このため、多くの反応が曖昧なまま取り扱われてきた。こうした問題を解決するために、近年いくつかの新しいその場表面分析法が開発され、電極界面を分子・原子レベルで解明しようとする試みが盛んに行われている。しかし、これらの研究の大部分は電位一定の静的条件下での解析にとどまっており、反応ダイナミクスの研究例はまだ限られている。

本研究の目的は、表面増強赤外分光(SEIRAS)という振動分光法を用いて、電極反応ダイナミクスを分子・原子レベルで解明することである。以下に本学位論文の概要を記す。

第一章ではまず、環境科学と電気化学との関連について述べた。加えて、電極界面分析の現状についてまとめ、解決すべき技術課題について述べた。

第二章では、本研究に用いた SEIRAS の原理と特徴ならびに実験方法の概要を述べた。

第三章では、測定に使用する Au 電極の作製法について新たな提案を行った。従来は、真空蒸着法が使われていたが、真空蒸着装置を必要とし、作製にから一日を要していた。さらに、出来上がった膜は基板から剥がれ易く、表面汚染等の問題があった。無電解メッキという簡易で古典的な手法を適用することによりこれらの問題をすべて解決できることを示した。この結果は、SEIRAS の応用範囲を大幅に拡張するのに貢献できる。

第四章では、Au 薄膜電極上に固定化した 6-ferrocenyl-1-hexanethiol の酸化還元挙動を検討した。この系は幅広く研究が行われており、フェロセン部位の電荷移動にともない分子全体が配向変化し、支持電解質アニオンの物質移動が起こることが示唆されている。本研究では、電極電位を変調し、それに対する赤外スペクトルの応答を変調周波数として観測し、反応速度の異なるこれらの素過程を区別することに成功した。

第五章では、前章で述べた電位変調赤外分光法を用い、反応ダイナミクスを定量的に取り扱う方法論について述べた。ここでは、Pt 電極に吸着した CO (Pt-CO) と Au 薄膜電極上に固定化したアントラキノンモデル系として用いた。

Pt-CO 系では、CO 伸縮振動の周波数が電極電位に比例してシフトする現象を利用して、電位変調に伴う電極系のレスポンスを理論と比較した。その結果、二重層充電の時定数を超える変調周波数領域では、理論と一致しないことを明らかにした。

アントラキノン系では、酸性溶液中における 2 電子 2 プロトンの可逆酸化還元反応の反応速度定数  $k_s$  を求めた。得られた値は、以前に報告された値と 2 桁異なっていたが、交流ボルタンメトリーによる解析との比較から、今回用いた方法論の妥当性が確認された。以前の解析方法の問題点についても言及した。また高い変調周波数では、短寿命中間体と思われるラジカルアニオンのバンドを検出し、詳細な反応解析に有効であることを示した。

第六章では、第三章で述べた無電解メッキ法を Cu 薄膜電極の作製にも適用した。この検討の最大の成果は、Cu 表面の SEIRA 活性を飛躍的に高めたこと、ならびに従来問題となっていたスペクトルの歪を取り除いたことであり、詳細な表面研究が可能となった。このメッキ Cu 薄膜電極を用いて電位変化に対する CO、支持電解質イオン、水素間の競争的吸着・脱離反応を詳細に検討した。

第七章では、SEIRAS の持つ表面選択律を利用して、銅電極に吸着したピリジンとベンゼンの配向を決定した。従来の測定では、表面と平行に配向した芳香族化合物の検出は困難であったが、基盤として Ge プリズムを用いることでこれを解決した。

第八章では本論文の内容を各章毎に要約し、まとめとした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 澤 雅 俊  
副 査 教 授 太 田 信 廣  
副 査 教 授 嶋 津 克 明  
副 査 助 教 授 叶 深

## 学 位 論 文 題 名

### Study of dynamic processes in electrochemical reactions by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy

(表面増強赤外分光による電極反応ダイナミクスの検討)

電気化学反応は、エネルギー変換や地球環境保全の方策のひとつとして期待されているが、これを実現するためには、電極界面を原子・分子のマイクロレベルで制御し、評価することが必要不可欠である。電気化学反応研究はすでに膨大な蓄積があるが、従来の電位や電流といったマクロな物理量の計測に基づいた平衡論・速度論では十分な理解が期待できない。そのため、新たに開発された固液界面のその場測定技術を用いた研究が盛んになっている。申請者は、こうした新しいアプローチのほとんどが平衡状態での解析であることに着目し、表面増強赤外分光(SEIRAS)という超高感度表面振動分光を用いて、反応ダイナミクスへと展開することを目指した。

申請者は、はじめに SEIRAS に使用する電極の新しい作成方法を開発した。ここで用いたのは無電解めっきという極めて古典的な手法であるが、SEIRAS 固有のいくつかの問題点を一気に解決し、その応用範囲を格段に拡大させる基を作った。

反応ダイナミクスの研究は、主として金電極表面に形成した自己集合単分子膜を用い、電極電位を変調することにより、速度の異なる素反応過程を区別して計測するというアイデアに基づいて行われた。電位変調下の表面現象を SEIRAS で追跡するために、ステップスキャンという最新の FT-IR 技術が用いられた。その結果、速度の異なる素反応過程が区別できることを示した。これをさらに発展させ、電気化学インピーダンスと SEIRAS を融合させることにより、それぞれの反応速度が計測できることを示した。また、反応中間体を検出することにも成功した。

引き続き、銅電極に研究を発展させ、CO、水素原子、支持電解質アニオン、ベンゼンやピリジンなどの芳香族化合物の吸着ならびに電極電位による構造変化を詳細に解析した。

こうした申請者の一連の研究は、現在盛んに行われている電極界面の原子・分子レベル解析に、ダイナミクスの側面を新たに付け加えたもので、さらには、これまで数多く研究されてきた古典的電気化学速度論を融合させることを可能にするものである。こうした成果は、エネルギー・環境保全用電極触媒やバイオセンサーなど、固液界面を利用するさまざまな科学・技術の基礎となると考えられる。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者

として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。