

電極界面とイオンの水和構造と構造破壊

(北大・触媒セ) ○山方 啓・大澤雅俊

【序】

水分子と物質のあいだに働く親水性・疎水性相互作用は周りの水分子のスタティックな構造とダイナミクスに影響を与え、分子の反応性や機能性の発現機構を支配している。疎水性相互作用を研究するモデルとして、溶液化学の分野ではテトラアルキルアンモニウムイオン (R_4N^+) の水和構造が調べられている。水分子はアルキル基との反発を避けるために水分子同士で水素結合を作り、疎水性水和と呼ばれる水和殻を形成する。電気化学の分野において、 R_4N^+ は電解質として良く用いられるが、その水和構造と電極過程に及ぼす役割について発展的に調べられた例はない。そこで本研究では、電極界面における R_4N^+ の水和構造とその構造変化を表面増強赤外分光法 (SEIRAS)を用いて調べた。電極界面では、電位を制御することで界面の R_4N^+ の濃度とイオン・表面間に働く力を制御できる。ここでは、CO が吸着した疎水性電極表面に、疎水性イオンが直接相互作用するまでに、間にある水の構造がどのように変化するかを調べ、親水性イオンの結果と比較した。

【実験】

Si-ATR プリズムの反射面に無電解メッキで作成した Pt 薄膜を作用電極として用い、電位変化に伴う界面分子の変化を SEIRAS で観察した。また、Pt 電極表面に CO を吸着させて負電位で安定な疎水表面を調製した。参照極には Ag/AgCl(KCl sat.)を利用した。

【結果と考察】

CO が吸着した Pt 電極表面に 0.02 M 過塩素酸テトラプロピルアンモニウム (Pr_4NP) 溶液の中で赤外吸収スペクトルを測定した [1]。電位を 200 から -1000 mV に掃引すると、 Pr_4N^+ イオンの C-H 変角振動に帰属されるバンドが 1487, 1465, 1388 cm^{-1} に現れ増加した。これは、電極表面が負に帯電すると溶液側にカチオンが偏析し、電気二重層を形成する過程に相当する。この時、O-H 伸縮振動領域の変化をみると、200 から -300 mV の領域では 3477 と 3357 cm^{-1} に水素結合したバンドが増加した。この水素結合バンドの増加は、 Pr_4N^+ の増加と良く対応したため、これは、 Pr_4N^+ の周りの水の構造を反映し、バルクの水よりも、より構造化されていることがわかった。

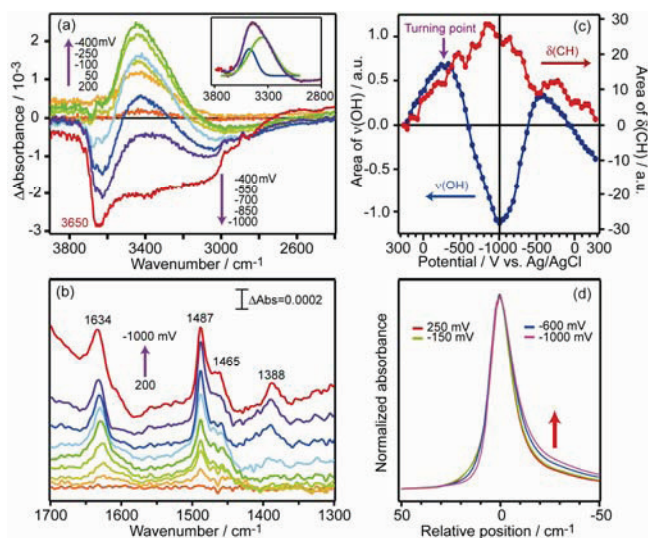


Fig. 1 IR spectra of a CO-covered Pt electrode in 0.02 M tetra-propyl ammonium perchlorate, measured during a potential sweep at 5 $mV s^{-1}$. (a) High and (b) low frequency regions. The inset shows the spectrum measured at -400 mV and the curve fitting results by the Gaussian function. (c) Red and blue plots show the integrated band intensities of $\delta(CH)$ (1500~1430 cm^{-1}) and $\nu(O-H)$ (3750~2800 cm^{-1}), respectively. (d) Comparison of the spectral lineshape of on-top CO measured at 250, -150, -600, and -1000 mV. Peak top position and intensity were normalized.

電位を-300 mV 以下にすると、 Pr_4N^+ の界面濃度は引き続き上昇するにもかかわらず、水和殻に帰属される二つのバンドと、疎水表面に接した水(CO 上の水)に帰属される 3670 cm^{-1} のバンド[2]の強度が減少した。これは、電場強度が強くなるとイオンが表面に引きつけられる力が強くなるため、表面との相互作用により水和殻が破壊されたことを示している。また、水和殻が破壊される電位領域では、CO のスペクトル形の非対称性が増加する様子が観察された。

次に、親水性の金属カチオンでも同様な実験を行った。0.1 M NaClO_4 電解液中で CO が吸着した Pt 電極の電位を 0 から -1000 mV まで掃印しながら SEIRA スペクトルを測定すると 3600 cm^{-1} に新しいバンドが現れ増加し (Fig. 2a)、 3670 cm^{-1} のバンドが単調に減少した (Fig. 3)。負電位では界面のカチオン濃度が増加するため、 3670 cm^{-1} の減少は、水和したカチオンが界面に接近し、CO 上の水分子を追い出したことを示している。また、 3600 cm^{-1} のバンドは、カチオンに配位し、かつ CO と相互作用した水に帰属される。

同様な結果は Mg^{2+} や Zn^{2+} でも得られ、親水的な金属イオンが接近すると CO 上の水が容易に押しのけられ、新しいバンドの水が出現することが分かった。

CO 上に有る水分子が与える 3670 cm^{-1} の強度変化の電位依存性をまとめたのが Fig. 3 である。親水的な金属イオンの場合には 0 V から -1000 mV まで単調に減少するが、疎水性の Pr_4N^+ の場合には、-400 mV までほとんど変化せず、その後急速に減少することがよく分かる。この結果は、二つの疎水性物質が水を押しつけて直接相互作用する前に、水を挟んだ安定な構造が存在することを示唆している。 Et_4N^+ の場合には、0~-400 mV まで緩やかに減少し、その後急速に減少する。 Et_4N^+ は親水性と疎水性の中間的な性質を持っていることが知られている。

疎水性イオンと親水性イオンでは、第一水和圏にある水分子の配向が異なる。講演では、この配向の違いが界面水分子の構造変化に及ぼす影響について議論する。

[1] A. Yamakata and M. Osawa *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6892.

[2] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2313.

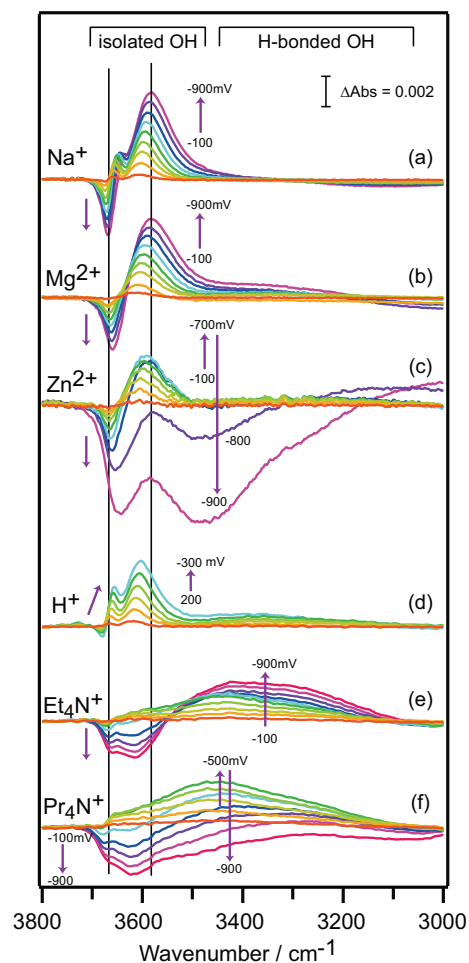


Fig. 2 Potential dependent SEIRA spectra of water on a CO-covered Pt electrode in 0.1 M NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, HClO_4 , tetraethylammonium perchlorate (Et_4N^+), and 0.02 M tetrapropylammonium perchlorate (Pr_4N^+). Each reference spectrum was measured at 0 V.

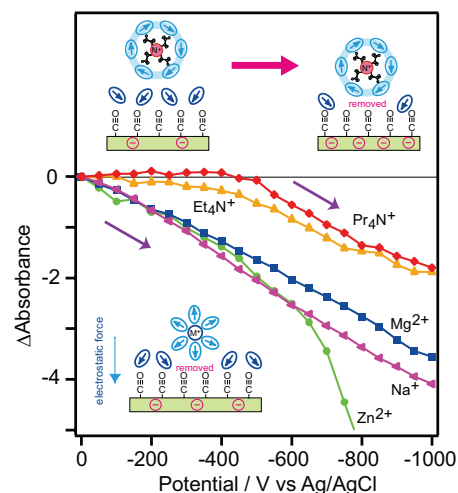


Fig. 3 Potential dependence of the peak intensity of the free OH at $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$ on CO-covered Pt electrode during the negative potential sweep. The insets show schematic representations of the interfacial water structure and hydration shells around hydrophilic and hydrophobic cations.