

学 位 論 文 題 名

—Surface Structure Dependence of Electrode Reaction—
Hydrogen and Nitrogen Compound Electrode Reactions
on Pt Single Crystal Electrodes

—電極反応の表面構造依存性—

白金単結晶電極における水素及び窒素化合物の電極反応

学位論文内容の要旨

本研究では、電極反応の表面構造依存性を明らかにすることを目的とし、well-defined の表面構造をもつ白金単結晶電極で、水素電極反応及び窒素化合物電極反応の研究を行った。測定は酸性から塩基性にわたって広範な pH 領域で行われ、水素電極反応の中間体と考えられる吸着水素原子の面構造および pH 依存性を明らかにするとともに、種々の窒素化合物について電気化学的挙動を調べた結果、これらが極めて面構造に敏感であることを初めて見だし、吸着水素との関係について検討を行った。

本論文は六章から構成されている。

第一章では、近年までの well-defined 表面における電気化学的研究を総括した。単結晶電極における電気化学の研究は、気相の研究に遅れをとったが、電極系の特長が認識され、最近最も注目される研究領域となってきた。さらに、種々の現代的な手法（例えば、LEED, Auger, STM, FTIR など）を組み合わせることにより、今後の展開が期待される。これらの状況をふまえて、本研究では白金単結晶電極を用い、最も代表的な電極反応である水素電極反応及び環境問題に関連して窒素化合物の電極反応について研究を行った。

第二章では、白金単結晶電極の作成について検討した。その結果、直径 6mm 程度の球状単結晶の作成に成功し、結晶配向の決定、切断、研磨、アニールまでの一連の処理過程を完成した。これによって、正確かつ速やかに任意の単結晶表面の作成が可能となった。

第三章の第一節では白金単結晶電極の低 (basal) 及び高指数 (stepped) 面における吸着水素の系統的な構造及び pH 依存性を調べた。その結果、表面構造によって複雑に変化する吸着水素波は short-range order にある少数の白金原子及び long-range order にある多数個の白金原子に特徴付けれる二種類の吸着サイトによって説明されることがわかった。Pt(111) と (100) における long-range order の吸着サイトによる吸着水素波は高指数面で消失する一方、basal な Pt(100) と (110) におけるメインピークは short-range order の吸着サイトによるものである

ことが判明した。後者の吸着サイトは、高指数 (stepped) 表面にある step(100) 及び step(110) にも対応する。さらに、step(111) は sub-step(110) として作用することを実験から証明した。一方、アルカリ溶液中において高電位側に Pt(111) に特異的な酸化波 $P_{O,1}$ と $P_{O,2}$ が存在することを確認した。 $P_{O,1}$ (可逆的) は吸着水素のほかに吸着 OH を含み、 $P_{O,2}$ (不可逆的) には完全に水からの吸着 O によるものであることを結論した。

第三章の第二節では、白金多結晶電極における水素発生と水素イオン化反応について調べ、酸中において、Tafel 定数及び反応次数間に $\alpha + \alpha' = 4$ と $\beta - \beta' = -4$ が成立することを確認し、従来暗黙裡に仮定されていた前提、microreversibility、を否定し、水素発生反応と水素イオン化反応の律速段階が異なることを結論し、これに対し一つのモデルを提案した。一方、アルカリ溶液中では従来の予想と一致する結果が得られた。

第四章では、広範な pH 領域で吸着水素波を求めるため、リン酸塩緩衝溶液を使用するが、まずリン酸アニオンの吸着を電気化学的手法により Pt(111) で検討した。その結果、リン酸アニオンは硫酸アニオンと類似した挙動をすることがわかった。一方、Pt(111) の弱吸着水素はアニオンの種類に殆ど影響されないのに対して、強吸着水素は大きく影響され、かつ pH について、5 付近で二つのピークに分かれ、12 付近で再び一つのピークとなり、0.1MNaOH 中で観測された $P_{O,1}$ と一致することが判明した。さらに、in-situFTIR 法によるリン酸根の吸着及び同定を試みた結果、電位ステップによって吸着水素及び水の酸化から生ずるプロトンが、電極-IR 窓間の溶液の pH を変化させ、プロトン化した HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ が生成することを確認した。このときの電位領域は $P_{O,1}$ の生成電位とよく一致している。さらに、IR 測定条件を改善し、pH 変化を防ぐことによって、初めて吸着 PO_4^{3-} のスペクトルの測定に成功した。

第五章では、白金単結晶における各種窒素化合物 (HNO_2 , NO , N_2O , NH_2OH , NH_3) の電気化学的挙動を系統的に調べた。この種の研究は従来報告されていない。測定結果によれば、各化合物ともそれぞれ異なった強い表面構造依存性及び pH 依存性を示した。例えば、(1) HNO_2 或いは NO について、酸性溶液、Pt(111) に特有な一対の redox ピークが観測され、この redox ピークは Pt(111) に特異的に吸着した $HNO_2(a)$ と $NO(a)$ の酸化還元によるものであると結論された。(2) NO_2^- はアルカリ溶液、Pt(100) に特異的な異常に大きい還元電流が約 0.32V で流れ、その電気化学的挙動の解析と生成物の同定からアンモニアが 80% 以上の電流効率で生成されていることが確かめられた。この還元反応は吸着水素の生成により大きく阻害されることに注目される。(3) NO_3^- は酸性溶液、Pt(100) に特異的な還元電流のスパイクが anodic scan で観測され、強吸着水素がこの反応に関与する事が示唆された。弱吸着水素は NO_3^- の存在にによってまったく影響されなかった。(4) N_2O はアルカリ溶液、Pt(110) に特異的な異常に大きい還元電流が観測され、Pt(110) 表面に特異的な“溝”構造との関連が指摘された。

上記の諸反応の全般にわたって、吸着水素の関与の仕方を概括し、窒素化合物の還元ボルタモグラムを四種類に分類して検討した。特筆すべき結論として、弱吸着水素は、従来の予想に反して、反応に参加せず、むしろ多くの場合、反応の阻害種として作用することが明らかとなった。

第六章では、以上の内容をまとめ、あわせて今後の問題点を指摘した。

以上の結果から、吸着水素および窒素化合物の電極反応は非常に構造敏感であり、後者の電気化学的挙動は前者によって大きく影響されたことが分かった。単結晶電極の使用は上記反応機構の解明に極めて有用な知見を提供し、不可欠であることが確かめられた。今後速度論の詳細な検討と相まって、in-situFTIR による反応中間体

の観測、in-situDEMS 及びリング付き単結晶回転電極による生成物の同定などにより、これらの反応のより深い理解が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜 多 英 明
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 長 谷 部 清
副 査 教 授 延 与 三 知 夫

学 位 論 文 題 名

— Surface Structure Dependence of Electrode Reaction —

Hydrogen and Nitrogen Compound Electrode Reactions on Pt Single Crystal Electrodes

— 電極反応の表面構造依存性 —

白金単結晶電極における水素及び窒素化合物の電極反応

本研究は、電極反応の原子レベルにおけるダイナミックスを明らかにすることを目的とし、well-defined の表面構造をもつ白金単結晶電極を開発し、最も代表的な水素電極反応及び環境関連の窒素化合物電極反応の研究を行った。その結果、電極表面に存在する吸着水素原子が著しく面構造に依存することを明らかにし、これらの水素電極反応への関与わりを検討するとともに、種々の窒素化合物の反応が極めて面構造に敏感であることを初めて見出している。

本論文は六章から構成されている。

第一章（序論）では、単結晶における電気化学的研究が、他分野に比して遅れをとっていることを指摘するとともに、電極系の特長を述べ、今後最も展開が期待される領域であることを述べている。

第二章（単結晶の作成）では、まず実験室的な白金単結晶電極の作成法を検討し、直径 6mm 程度の球状単結晶の作成に成功するとともに、結晶面の配向、切断、研磨、アニールに関する一連の処理過程を完成している。これによって、正確かつ速やかに任意の単結晶表面の作成が可能となったことは極めて大きな意義を持つ。

第三章（吸着水素と水素電極反応）では、上記単結晶作成法により各種の低指数、高指数面の電極を作成し、まず吸着水素の系統的な構造依存性を調べた。その結果、吸着水素は著しい構造依存性を示し、これらの水

素が short range にある少数の白金原子及び long-range order にある多数個の白金原子に特徴付けられる吸着サイトによってそれぞれ説明されることを示した。例えば、Pt(111) と (100) における long-range order の吸着サイトの吸着水素は高指数面で速やかに消失する一方、主吸着種は short range の吸着サイトによるものであることが判明した。また、stepped surface である高指数面の step(111) は sub-step(110) として作用することを実験的に証明した。さらに吸着水素の pH 依存性も広範な領域で調べられ、アルカリ溶液中における Pt(111) に特異的な挙動として、吸着水素のほかに可逆的な吸着 OH および不可逆的な吸着 O の存在も明らかにした。

また、水素電極反応については、白金多結晶電極の結果であるが、酸中において、従来暗黙裡に仮定されていた前提 “microreversibility” を否定し、水素発生反応と水素イオン化反応の律速段階が異なることを結論し、全く新しい視点を提出している。

第四章（アニオンの特異吸着）では、広範な領域で pH 依存性を求めるときに使用されるリン酸塩緩衝溶液のアニオンについて電気化学的挙動を明らかにしている。本研究では近年展開された電極表面上の “その場” FTIR 測定法を適応し、従来未検討であった電極近傍の溶液組成の変化を防ぐことによって、初めて吸着 PO_4^{3-} のスペクトル測定に成功した。このことによって、従来報告されていた結果の不整合が除去された。

第五章（窒素化合物）では、環境関連物質 HNO_2 , NO , N_2O , NH_2OH , NH_3 の白金単結晶における電気化学的挙動を系統的に調べている。単結晶上のこの種の研究は従来報告されていない。測定結果によれば、各化合物ともそれぞれ異なった強い表面構造依存性及び pH 依存性を示すことが判明した。例えば、 NO_2^- はアルカリ溶液、Pt(100) に限って特異的な還元電流が約 0.32V で流れ、その電気化学的挙動の解析と生成物の同定からアンモニアが 80% 以上の電流効率で生成されていることが初めて確かめられた。この還元反応は吸着水素の生成により大きく阻害されることもまた注目に値する。さらに、 N_2O はアルカリ溶液、Pt(110) で異常に大きな還元電流が観測され、Pt(110) 表面に特徴的な “溝” 構造との関連が指摘された。

第六章では、以上の内容をまとめ、あわせて今後の問題点が指摘されている。

以上の結果から、単結晶電極の使用は上記反応機構の解明に極めて有用な知見を提供し、原子レベルでのダイナミクス解明に不可欠であることが確かめられた。今後単結晶電極を使用した研究は加速度的に進展することが予想され、この分野に先鞭をつけた意味で本研究の果たした役割は非常に大きなものと言えよう。参考論文は 8 編あり、いずれも英文で国際誌に公表されている。

審査員一同は、上記の結果から申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた次第である。