

学 位 論 文 題 名

白金単結晶極における吸着と電極反応  
および電極系質量分析計の開発

学位論文内容の要旨

本研究は燃料電池関連の基礎的な電極反応、すなわち、水素および酸素電極反応、メタノール酸化および不飽和炭化水素を代表するエチレン、アセチレンの水素化などの電極反応を酸性溶液中、白金単結晶極で測定し、これらの反応の面構造依存性、電解質アニオンの影響、反応中間体（阻害種を含む）などを調べ、これらの反応機構を原子レベルで解明することを試みた。また、単結晶極に適用可能な新しい手法、「ネット付き単結晶回転電極」および「一点接触型オンラインDEMS」の開発に成功し、従来の手法で測定できないいくつかの有用な新しい知見を得ることができた。今後これらの手法は広く利用されるものと期待される。

本論文は六章から構成されている。

第1章は近年話題となっているエネルギーの有効利用および地球環境の保全に関連して電気化学の重要性を述べるとともに、その根幹をなす電極反応の速度論的解析に必須な単結晶電極の研究をまとめ、あわせて本研究の目的を述べた。

第2章は白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)について、単結晶回転電極を含む種々の方法で水素電極反応を観測し、単結晶極における水素発生反応、水素イオン化反応の交換電流密度、Tafel定数、移動係数、反応次数を測定した。その結果、水素発生反応は面構造に不敏感であることおよび水素イオン化反応はPt(110)において若干速く進むことを明らかにした。また、Tafel定数、移動係数及び反応次数の測定から、速度論における“microreversibility”を前提とする理論的な結論が成立しないことを明らかにした。再結合素反応を律速段階としながらも、on-top Hを反応中間体とする水素発生反応およびUPD-Hを反応中間体とする水素イオン化反応のモデルを提出した。また長年未解決であったTafel定数30mVの値も説明することができた。

第3章は白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)を用いて、メタノール酸化のCVを酸性溶液中で観測し、各結晶面の酸化活性、酸化反応の阻害種及び電解質アニオンの影響などを検討した。その結果、Pt(111)面は最も活性が低く、阻害種の生成も認められなかった。また $\text{HSO}_4^-$ の吸着が最も強く現れた。これに対して、Pt(110)面は最も活性が高くその初期活性は硫酸中のPt(111)に比較して約60倍にも達した。さらに電解質アニオンの影響がなく硫酸中、過塩素酸中とも同じ酸化電流を与えた。しかし失活が大きく、時間とともに阻害種の蓄積が認められた。Pt(100)面は中間の活性を示し、詳細な測定を行った結果、COを経て $\text{CO}_2$ が生成することが確認された。一方、新しく考案したネット付き単結晶回転電極を用いて、Pt(111)面で測定した結果、可溶性中間生成物( $\text{HCHO}$ 、 $\text{HCOOH}$ )が生成することが確かめられた。また、水素吸着領域の詳細な検討から、硫酸中におけるPt(111)のUPD-Hの生成・脱離はメタノール酸化と独立に進行することを明らかにした。さらに重要

なことは0.9~1.0V付近でみられるメタノール酸化の阻害は吸着水によるものと結論した。

第4章は酸性溶液中で酸素の還元反応を白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)で調べ、CVの結晶面および走査速度依存性、アニオンの影響などを検討した。これらの測定結果から、いずれのカソード走査においても0.8V付近にオーバーシュートが観測され、このオーバーシュートは結晶面、および硫酸中と過塩素酸中で大きく異なり、1.0V以上で生成する吸着酸素種との関連が検討された。一方、水素領域の挙動を詳細に検討した結果、酸素還元はUPD-Hの生成と無関係であり、吸着水素原子は酸素還元反応に関与していないことが明らかになった。水素イオン化反応との対比から、酸素還元反応も極くわずかのUPD-Hの空きサイトで進行するものと結論された。また、アノード走査で代表される酸素還元反応の活性は面構造にほとんど依存しなかった。しかし、Pt(111)において吸着 $\text{HSO}_4^-$ による阻害作用が明らかに認められた。

第5章では従来のものと全く発想を異にしたDEMS、いわゆる「一点接触型オンラインDEMS」を開発し、この装置の性能を検討した結果、単分子層程度の微量吸着物質の反応をリアルタイムで検出でき極めて高感度であることが確かめられた。このDEMSは①単純な原理、②高感度、③安全性に優れ、かつ、④電解槽の改造を必要とせず、⑤微小な単結晶極にも適用できるなど多くの特長を有していることが分かった。また、「一点接触型オンラインDEMS」を用いて、白金単結晶極における電気化学的メタノール酸化、アセチレンおよびエチレンの水素化と同位元素交換反応、亜硝酸の還元などの電極反応を測定し、それぞれの反応について重要な知見を得た。

(1)メタノールの酸化について、吸着種に起因する $\text{CO}_2$ の分離(Pt(100)、Pt(110))、及びCVとMSCVの比較から可溶性中間生成物の副生(各結晶面)が確認された。

(2)アセチレンの水素化反応について、この反応が結晶面に強く依存し、生成するエチレン、エタンの割合も大きく異なることを見いだした。Pt(110)面の活性が最も大きく、エチレン、エタンが生成するが、Pt(100)でエチレンの生成量が相対的に小さい。Pt(111)面の活性は最も低く、Pt(110)の約1/7であった。

(3)白金単結晶極で電気化学的なエチレンの水素化反応を行い、重水中で測定した結果、 $d_0 \sim d_8$ の重水素化エタンが生成しその分布が結晶面によって異なることを明らかにした。水素化活性について、Pt(100)が最も高く、Pt(111)でほとんど進行せずPt(100)の約1/12であった。D分布についてみると、いずれの面でも $d_1 \sim d_2$ と $d_8$ に二つの極大が観測された。極大が生ずる原因についてはさらに検討する必要があるが、「一点接触型オンラインDEMS」によって、電位走査と同時に生成物(反応量、極めて小)におけるD分布をリアルタイムで追跡可能とした意義は極めて大きいと云えよう。

(4)亜硝酸の還元について、従来の研究からPt(100)面が最も高い活性を示すとされたが電極反応による生成物は不明であった。「一点接触型オンラインDEMS」を用いて、in-situ的に測定した結果、0.6V付近のピークで窒素が生成することが直接観測された。また、亜硝酸の0.3V付近で観測される還元ピークでは $\text{NH}_3$ が生成することが結論された。

電気化学的測定法について、単結晶極に適用不可能だった従来の回転円盤電極法を改良し適用可能とするとともに、全く新しい発想のもとで、微小な単結晶極にも適用可能な高感度の「one point touch型 DEMS」を開発した。今後これらの新しい手法によって、種々の電極反応について有用な知見が得られる道を開いた。

# 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

### 白金単結晶極における吸着と電極反応

### および電極系質量分析計の開発

本研究は燃料電池に関連して重要な水素電極反応、酸素電極反応、およびメタノール酸化反応について、これらの反応機構を原子レベルで解明することを目的としてなされたものである。このため、万能触媒といわれる白金について単結晶の電極を作成し、原子レベルで規制された電極表面でこれらの反応を行なわせ、反応の面構造依存性、電解質アニオンの影響、および吸着種（阻害種を含む）の役割などを調べ、反応機構の解明を試みた。単結晶極を用いた研究は多くなく、本研究では多くの新しい知見が得られている。また、単結晶極に適用可能な新しい手法、「ネット付き単結晶回転電極」および「一点接触型オンラインDEMS」の開発に成功し、従来測定不可能であったいくつかの有用な新しい知見を得ている。今後これらの手法は広く利用されるものと期待される。以下それらの概略を述べる。

(1)白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)について、単結晶回転電極を含む種々の方法で水素電極反応を観測し、単結晶極における水素発生反応、水素イオン化反応の交換電流密度、Tafel定数、移動係数、反応次数を測定した。その結果、水素電極反応はほぼ面構造に不敏感であったが、Tafel定数、移動係数及び反応次数の測定から、速度論における“microreversibility”を前提とする理論的な結論が成立しないことを初めて明らかにした。再結合素反応を律速段階としながらも、水素発生反応ではon-top Hを、水素イオン化反応ではUPD-Hをそれぞれ反応中間体とし、同一素反応の正・逆で異なった反応中間体を結論した。また長年未解決であったTafel定数30mVの値も説明することができた。

(2) 白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)を用いて、メタノール酸化のCVを酸性溶液中で観測し、各結晶面の酸化活性、酸化反応の阻害種及び電解質アニオンの影響などを検討した。その結果、Pt(111)面は最も活性が低く、阻害種の生成も認められなかった。また $\text{HSO}_4^-$ の吸着が最も強く現れた。これに対して、Pt(110)面は最も活性が高くその初期活性は約60倍にも達した。さらに電解質アニオンの影響がなく硫酸中、過塩素酸中とも同じ酸化電流を与えた。すなわちPt(110)では $\text{HSO}_4^-$ の吸着がないことが示唆された。

(3) 白金単結晶Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)で酸性溶液中の酸素還元反応を調べ、その結晶面および走査速度依存性、アニオンの影響などを検討した。水素領域の挙動を詳細に検討した結果、酸素還元はUPD-Hの生成と無関係におこり、吸着水素原子は酸素還元反応に関与していないことが明らかになった。このことは爆鳴気として知られている酸水素の化学反応が電極系では進行しないことを意味する。電子移行をともなった $0_2^-$ 経由の反応が考えられる。また、酸素還元反応の活性は水素電極反応と同様に面構造にほとんど依存せず、またPt(111)における吸着 $\text{HSO}_4^-$ による強い阻害作用が明らかに認められた。

(4) 測定装置関係では、単結晶極に適用不可能だった従来の回転円盤電極法を改良し適用可能とするとともに、全く新しい発想のもとで、微小な単結晶極にも適用可能な高感度の「one point touch型 DEMS」を開発した。このDEMSは①単純な原理、②高感度、③安全性に優れ、かつ、④電解槽の改造を必要とせず、⑤微小な単結晶極にも適用できるなど多くの特長を有していることが判明した。また、「一点接触型オンラインDEMS」を用いて、白金単結晶極における電気化学的メタノール酸化、アセチレンおよびエチレンの水素化と同位元素交換反応、亜硝酸の還元などの電極反応を測定し、それぞれの反応について重要な知見を得た。オレフィンの水素化について述べるならば以下の知見を得ている。

i) アセチレンの水素化反応は結晶面に強く依存し、Pt(110)面の活性が最も大きく、Pt(111)面で最も低く約1/7であった。生成するエチレン、エタン分布も面によって大きく異なることを見いだした。

ii) エチレンの水素化反応を重水中で測定した結果、水素化活性は、Pt(100)で最も大きく、Pt(111)では約1/12であった。重水素エタンのD分布についてみると、いずれの面でも $d_1 \sim d_2$ と $d_3$ に二つの極大が観測された。極大が生ずる原因についてはさらに検討する必要があるが、「一点接触型オンラインDEMS」によって、電位走査と同時に極めて微小な生成物におけるD分布をリアルタイムで短時間に追跡可能とした意義は極めて大きいと云えよう。

今後これらの新しい手法によって、種々の電極反応について有用な知見が得られる道を開いた。

参考論文は11編あり、その多くは国際誌に投稿され高く評価されている。申請者は着想に富んだ真摯な研究者であり本研究の先導的な成果およびその装置開発における非凡な能力から審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた次第である。