

博士（地球環境科学） 田 口 哲

学位論文題名

規格化された白金表面での電極反応におよぼす
電極表面構造・電極／溶液界面構造の影響

～吸着アニオンによって制御される亜鉛イオンのアンダーポテンシャル
析出と電極表面原子配列によって制御される二酸化炭素の還元吸着

学位論文内容の要旨

電気化学系では、化学・電気・光エネルギー間のエネルギー形態相互変換を高効率で進めることが可能である。その反応場である電極は電解質溶液中にあり、電極/溶液界面には電気二重層が形成されている。反応種は溶液バルク側からこの電気二重層に入り電子移行を起こすが、電極反応の全容を理解するためには、電極表面の原子配列構造・電極に吸着している溶媒分子や電解質イオン種・電極/溶液界面の電位勾配などの影響を考慮する必要がある。しかしながら、これまでの研究では、これらの影響について総合的に検討された事はほとんどなかった。

本研究では、電極表面構造および電極/溶液界面構造が電極反応に与える影響を明らかにする為に、白金単結晶電極への亜鉛イオンのアンダーポテンシャル析出 (Underpotential deposition ; UPD) と白金単結晶電極上の吸着水素により二酸化炭素が還元されて吸着一酸化炭素が生成する反応について電位走査法により検討した。単結晶電極上への亜鉛イオンのUPDを扱った研究はこれが最初である。

本論文は九章から構成されている。

第一章では本研究の概要を述べ、第二章では本研究の背景を述べた。第三章から第七章までで白金単結晶電極への亜鉛イオンのUPDについて調べた結果を述べた。第八章では白金単結晶電極への二酸化炭素の還元吸着について述べた。第九章では、全体の結論を述べた。

UPDとは、金属イオン M^{n+} / 金属 M 間の熱力学的平衡電位よりもプラス側で M^{n+} が電子を受け取って異種下地金属M'上に單原子層以下で電析する現象である。第三章から第六章では、亜鉛イオンが白金単結晶電極上にUPDする際に、白金表面に吸着していた特異吸着アニオンがこのUPD過程に及ぼす影響を検討した。電極表面原子配列（白金(111)面・(100)面・(110)面）・溶液pH (pH = 1~5)・溶液中のアニオン種（過塩素酸イオン・硫酸イオン・磷酸イオン・塩素イオン・臭素イオン・沃素イオン）を系統的に変化させることでUPD直前の吸着アニオンの量および二次元構造を変化させてこのUPDに対する効果を総合的に調べた。その結果、次の事を明らかにした。

- (1) UPD直前まで白金表面に吸着していたアニオンの量が増加すると、亜鉛析出量も増加した。すなわち、下地金属上の特異吸着アニオンは亜鉛析出を促進する効果を持つ事がわかった。

(2) UPD直前の吸着アニオンの量が比較的多く吸着アニオンと白金電極との結合力はそれほど高くない場合、吸着アニオンは亜鉛UPDに対してエネルギー的に有利に働く、すなわち亜鉛析出電位はより正になることが明らかになった。さらにこの場合、析出波・脱離波の可逆度は向上する、すなわち亜鉛UPD速度は上昇した。この事と(1)とは、多くの場合に見られる特異吸着アニオンの反応阻害種としての働きとは全く正反対であり、電極/溶液界面構造が電極反応に与える影響を考える上で特筆すべき事である。また、 $0.1M\ KH_2PO_4$ 中の白金(111)面では、電位を負に走査すると吸着リン酸種はランダムに脱離していくと考えられるが、このリン酸種の脱離に引き続いて起こる亜鉛析出の機構もランダム析出モデルで説明できることが電流電位曲線の電位走査速度依存性から明らかになった。一方、亜鉛脱離機構は核発生-成長-衝突モデルで説明できた。

(3) 臭素イオンや沃素イオンのように、吸着力が強くしかも強固な二次元規則構造をとるアニオンが白金(111)面に吸着している場合、亜鉛析出は電位的（エネルギー的）に阻害される、すなわち亜鉛析出電位はより負になった。この場合の亜鉛析出・脱離は、白金(111)面に吸着したアニオンが二次元相転移を起こす電位付近で突然・急激に進行しUPD波は鋭くなり、更に、析出-脱離ピーク間にはヒステリシスが観測された。これは、二次元相転移で特徴的に見られる現象である。この典型である $0.1M\ KH_2PO_4$ 中に臭素イオンを含む溶液中では、亜鉛析出・脱離機構は核発生-成長-衝突モデルで説明できることが電流電位曲線の電位走査速度依存性から明らかになった。以上より、亜鉛析出機構は、UPD直前まで吸着していたアニオンの挙動に支配されている事がわかった。

第七章では、UPD一般に関する検討を行った。金属イオン M^{n+} / 金属 M 間の熱力学的平衡電位からUPDが起こる電位までの電位差、いわゆるUPDシフトと、UPD金属と下地金属との間の仕事関数差との間には直線関係があることが経験的には知られていたが、正しい定式化はなされていなかった。そこで、UPDシフトに関する熱力学的理論式の導出をBorn-Haberサイクルを用いて行い、UPDシフトを表す式には仕事関数差だけでなく外部電位 (outer potential) の項も必要であることを初めて明らかにした。さらに、これまでに報告してきた他金属のUPD系と白金単結晶電極上の亜鉛イオンのUPDを比較検討して、UPD全般にたいする吸着アニオンの影響について総括した。その結果、亜鉛以外のUPDでも上記(1)-(3)に示した「吸着アニオンとUPDとの関係」は成立していることを見いだした。これまで報告してきた他金属のUPDの実験結果だけでは、データが断片的であったり、限定された系のみを取り扱ってきたりしていたために、以上述べたようなUPDに対する吸着アニオンの影響を明確にすることが困難であったと思われる。

これまでの貴金属単結晶電極への各種金属イオンのUPDの研究では、主に、非常に限定された表面の静的な二次元規則構造を原子レベルで明らかにすることに主眼が置かれていた。本研究では、吸着アニオンの量および二次元構造に影響する各種因子を系統的に変化させることにより、これまで必ずしも明確にはなっていなかった「吸着アニオンがUPDの動的挙動に与える影響」を総合的に明らかにする事に初めて成功した。白金単結晶電極への亜鉛イオンのUPDはこのことに関して調べるのに最も適した系であった。

第八章では、白金単結晶電極上の吸着水素によって二酸化炭素を還元し吸着一酸化炭素を生成する反応について検討し、電極表面の原子配列構造によって二酸化炭素還元活性が大きく変化することを明らかにした。低指数组面に関しては、(111)面<(100)面<(110)面の順で二酸化炭素還元活性が増大し、特に(111)面にはほとんど活性がなかった。さらに、(100)テラスをもち(100)-(111)ステップをも

つ高指數面である(11,1,1)面についても検討し、(100)面の結果とも併せて検討したところ、(100)-(111)ステップは二酸化炭素還元活性がきわめて低いことを明らかにした。これは、(111)-(111)のステップから成る(110)面の活性が極めて高いことと対照的であった。

以上のように、荷電種である金属イオンが電極反応を起こす際に電極/溶液界面構造が与える影響と含炭素小分子である二酸化炭素が電極反応で還元される反応に対して電極表面原子配列構造が与える影響を明らかにした。今後、原子・分子レベルで進歩してきた電極表面科学が、再び、巨視的視点からも見直されるようになり、電極/溶液界面における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 大澤雅俊
副査教授 長谷部清
副査助教授 荒又明子

学位論文題名

規格化された白金表面での電極反応におよぼす 電極表面構造・電極／溶液界面構造の影響

～吸着アニオンによって制御される亜鉛イオンのアンダーポテンシャル
析出と電極表面原子配列によって制御される二酸化炭素の還元吸着

規格化された電極表面の上での電着や吸着現象は理論的に取り扱うこと、これらの現象は電極表面構造に敏感であること、溶液中に共存するアニオンの種類や濃度に敏感であることが知られている。更に電極界面を制御することによって新しい現象が最近見出されてきている。特に、電着あるいは吸着した際の表面状態が STM(scanning tunneling microscope)により電位をかけた状態でその場観測され、電極表面および界面構造が明らかになろうとしている。

このような背景にあって、本論文では白金単結晶への亜鉛イオンの 1 原子層以下析出 (underpotential deposition) 過程と二酸化炭素の還元吸着過程を詳細に検討している。

本論文は 9 章からなり、1、2 章では本研究の背景など、3 章から 7 章までは underpotential deposition について、8 章では二酸化炭素の還元吸着について、9 章では結論を述べている。underpotential deposition, これは金属イオンがその金属上に析出するよりもプラスの電位で異種金属上に 1 原子層以下だけ析出する現象をいうが、本論文では、この現象を白金上への亜鉛イオンの析出について色々な条件の下で観測し総合的に解析している。更にこの解析から、underpotential deposition 現象一般にまで広げて議論が出来るのではないかと考察している。二酸化炭素の還元吸着については、結晶面構造依存性が高く、室温において Pt(110) では平衡吸着量にほぼすぐに達するが、Pt(100) では約 1 時間ほど掛かり、Pt(111) ではさらに長時間掛かることを観測し解析している。

この論文で新たに見出したことは以下のように要約できる。

- pH1 付近では、Zn の underpotential deposition の電極表面構造依存性が大きく、Pt(110) 上で Zn の underpotential deposition は観測されたが、Pt(111) 上と Pt(100) 上ではほぼ観測されなかった。
- これを pH やアニオンの種類を変えて詳細に調べたところ、pH2 以上のリン酸溶液では Pt(111) 上でも Zn の underpotential deposition が明瞭に観測された。

- この現象を説明するために、アニオンの種類や結晶面構造を変えるなどの検討を更に加える事により、吸着アニオンが underpotential deposition の挙動に決定的な影響を与えていていることを明らかにすることことができた。
- その 1 つは、underpotential deposition の反応機構がアニオンの種類によって変化することであった。
- 白金上への亜鉛の underpotential deposition では亜鉛上への電析電位よりも 1V もプラス電位で電析が起こるが、これは熱力学的にも受け入れられ得ることを Born-Haber cycle を使って考察した。
- 白金電極上の吸着水素による二酸化炭素の還元吸着活性は電極表面構造に敏感で、 $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ の順であることなどを詳細に検討し、更に Pt(100) およびこれに関係した高指数面についても詳細な実験を行い、ステップサイトがこの反応におよぼす影響を検討した。

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取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。