

博士（地球環境科学）鳴海英之

学位論文題名

白金電極上の吸着化学種によるvoltammogramの解析

学位論文内容の要旨

Pt 単結晶表面における吸着種の酸化または還元反応によって観測される voltammogram (電流密度の電位依存性), 特にその形状については十分な説明が与えられていない. 本研究では, いくつかの代表的な吸着種の voltammogram について, 平衡論的, 速度論的および数理化学的解析を行ったものである.

第 1 章では電気化学の地球環境における役割について簡単に触れるとともに, 本論文の主題である白金電極における今までの実験と理論について概説している. 単結晶電極上の酸化・還元を伴った吸着種の吸着脱離の様子を示す voltammogram が面方位によって大きく異なることが知られている. これらを原理的に解釈するために古典的速度論と, 統計力学に基づいた理論が提案されている. 古典的速度論は, 電極表面の構造にほとんど立脚しない理論である. また, 例えは STM ( scanning tunneling microscope )により  $H_2SO_4$  の特異吸着種が 2 次元の規則構造を取ることが観測されているが, 既報の統計力学的理論でも, random 吸着脱離を前提とした取り扱いであるので実験結果を充分に説明していなかった. これに対して本論文で扱った数理化学的ないし量子化学的方法の特徴は, 上記二つの理論的取り扱いに含まれていない構造論的因子を含むので, この方法で大きな数の集団を処理することにより, 新しい知見が見出されることを期待した.

第 2 章では平衡論的取り扱いの代表例として, 白金 Pt(110)における吸着水素の可逆的酸化還元波を理論的に解析した. そこでは吸着種間の相互作用を比例近似で導入し, 得られた電気化学的吸着等温線に基づいて, peak 電流  $i_p$  および半値幅  $\Delta\phi_{1/2}$  からそれぞれ独立に相互作用 energy を直接求められるという一般式が導かれた. この例では, 相互作用 energy は  $-4.5\text{kJ/mol}$  で引力的であることが明らかにされた. 引力相互作用が  $-10\text{kJ/mol}$  を越すとき二次元相転移を起こした相が吸着種間で形成されることが帰結される. この一般式は, Bi-白金系などの 2 ~ 3 例にも適用され, 平衡論による扱いが可逆波に対して有効であることを明らかにした.

第 3 章では白金 Pt(111),(100),(110) に吸着した CO の酸化波が不可逆波の一例として解析された. この際 peak 電流  $i_p$  と走査速度  $v$  の関係および peak 電位  $\phi_p$  と走査速度  $v$

との関係から吸着種間の相互作用 energy と酸化過程の transfer coefficient が直接求められることが判明した。CO の酸化反応は吸着 CO と吸着 OH (もしくは O) の対からなる錯合体の 1 電子移行が律速段階であると結論した。速度定数  $k$  は、例えば Pt(111) の場合には  $2 \sim 5 \times 10^9 \text{ mA cm}^{-2}$  であった。一方、相互作用 energy  $\Delta f$  を活性錯合体および反応体が周囲の吸着種からうける相互作用の差であるとすると  $\Delta f$  は RT 単位で  $0 \sim -1.5$  であった。i<sub>p</sub> および  $\phi$  の分析から得られた  $\Delta f$  の値は互いによく一致していた。

第 4 章では白金単結晶上の結晶面依存性の高い吸着水素波を、数理化学的解析法と特に Pt(111) の特徴を示す矩形波に対しては自由粒子模型による解析法で説明を与えようと試みた。前者の解析法において voltammogram を解明するにあたって結晶面の構造論的差異を分子軌道法による取り扱いで導入することとした。分子軌道法としては第 1 近似として Hückel 法を用いた。ここで計算の対象とする表面は白金原子が縦横に  $200 \times 200$  以上のものとし、その周辺に周期境界条件を付与して実際の表面を代表させた。この周期的な境界条件を入れることによって固有値問題を解くことができた。すなわち、Hückel 法により過塩素酸  $\text{HClO}_4$  溶液中の Pt(111) 面に現われる左右非対称の peak (butterfly と呼ばれる)、Pt(100) 面および、Pt(110) 面に現れる左右対称の peak を定性的に説明することができたのでこの方法が吸着現象の解析に有効であることを明らかにした。ここで特に Pt(111) 上の spike は二次元相転移に伴った電流と考えられるが、本研究により、それを示唆する結果を導くことが出来た。

他方、Pt(111) 面に特有な低電位側に現れる矩形波は、従来のいかなる吸着理論の模型でも今まで解析できなかった。本論文では自由粒子模型を用いると矩形波を与えることを示した。また、この自由粒子の質量を計算で求めたところ電子の静止質量に近い値が得られたので、この自由粒子模型による説明が矩形波を与える現象の記述としての妥当性を示していると考える。

上記の Hückel 法による解析では Coulomb 積分  $\alpha$  や共鳴積分  $\beta$  を経験的に求めたが、これらおよび、重なり積分  $S$  の値などをどのように非経験的 (ないし半経験的) に求められるかが今後の課題であろう。

第 5 章はまとめと今後の展望について述べた。本論文では白金電極について吸着種の酸化還元に基づく voltammogram を可逆・不可逆波に分けて解析し、さらに数理化学的な解析も展開した。特に最後の取り扱いは電極系において全く新しい試みである。今後さらに近似を上げ、物理化学的 parameter を導出しうるような model への改良が要求される。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 大澤 雅俊  
副査 教授 中村 博  
副査 教授 魚崎 浩平 (理学研究科)  
副査 教授 細矢 治夫 (お茶の水女子大学理学部)  
副査 助教授 荒又 明子

## 学位論文題名

### 白金電極上の吸着化学種によるvoltammogramの解析

白金単結晶を電極とする研究はフランスの Clavilier が結晶の清浄さと表面構造の安定性についての論文を 1980 年に発表してから始まったといえる新しい研究分野である。この単結晶電極に吸着・脱離する吸着種の酸化・還元反応を観測しうる voltammogram の形状には、今まであまり理論的な考察がなされてきていなかった。本論文では、そこに着目していくつかの吸着種の voltammogram を平衡論的な取り扱い、速度論的取り扱い、また数理化学的な取り扱いなどで解析し、観測される voltammogram を検討した。ここで、考察の対象とした voltammogram は、充分遅い速度で電位を走査したときに、観察される電流-電位曲線である。

第 1 章では、本論文の主題である白金電極上の吸着種についての今までの実験と理論について概括し、その検討結果から本論文で白金単結晶電極上の吸着種の voltammogram を研究の対象とした理由を述べている。

第 2 章では、平衡論的取り扱いの代表例として、白金 Pt(110) における吸着水素の可逆的酸化還元波を理論的に解析した。この取り扱いでは吸着種間の相互作用を比例近似 (Temkin 近似と呼ばれる) で導入し、得られた電気化学的吸着等温線に基づいて、peak 電流  $i_p$  および peak の半値幅からそれぞれ独立に相互作用 energy を直接求められるという一般式を導いた。この例では、相互作用 energy は  $-4.5 \text{ kJ/mol}$  で引力的であることを導いた。引力相互作用が  $-10 \text{ kJ/mol}$  を越すとき、二次元相転移を起こした相が吸着種間で形成されることが帰結される。

第 3 章では白金 Pt(111), (100), (110) に吸着した CO の酸化波を不可逆波の一例として解析している。この際、peak 電流  $i_p$  と走査速度  $v$  の関係および peak 電位と走査速度  $v$  との関係から吸着種間の相互作用 energy と酸化過程の transfer coefficient が直接求められることを明らかにした。CO の酸化反応は吸着 CO と吸着 OH(もしくは O) の対からなる活性錯

合体の1電子移行が律速段階であると結論した。速度定数  $k$  は、例えば、Pt(111)の場合には  $2 \sim 5 \times 10^{-9} \text{ mA cm}^{-2}$  と算出した。一方、相互作用 energy  $\Delta f$  を活性錯合体および反応体が周囲の吸着種からうける相互作用の差であるとすると  $\Delta f$  は  $RT$  単位で  $0 \sim -1.5$  であった。 $i_p$  およびの分析から得られた  $\Delta f$  の値は互いによく一致していた。

第4章では、白金単結晶上の結晶面依存性の高い吸着水素波を数理化学的解析法、特に Pt(111) の特徴を示す矩形波に対しては自由粒子モデルによる解析法とで説明を与えよう試みている。前者の解析法において voltammogram を解明するにあたって結晶面の構造論的差異を Hückel 分子軌道法による取り扱いで導入している。ここで、周期境界条件を付与して実際の表面を代表させて固有値問題を解いた。この方法により、過塩素酸  $\text{HClO}_4$  溶液中の Pt(111) 面に現われる peak(butterfly と呼ばれる)、Pt(100) 面と Pt(110) 面に現れる左右対称の peak を定性的に説明し、この方法が吸着現象の解析に有効であると主張している。ここで特に Pt(111) 上の spike は二次元相転移に伴った電流と考えられるが、本研究でも、それを示唆する結果を導びいている。他方、Pt(111) 面に特有な低電位側に現れる矩形波は、従来の吸着理論のモデルでは解析しえなかった。本論文では自由粒子モデルを用いると矩形波を与えることを示している。また、この自由粒子の質量を計算で求めたところ電子の静止質量に近い値が得られたので、この自由粒子模型による説明が矩形波を与える現象の記述としての妥当性を示していると考察している。上記の Hückel 法による解析では Coulomb 積分  $\alpha$  や共鳴積分  $\beta$  を計算結果から算出したが、これらと重なり積分  $S$  の値などをどのように非経験的(ないし半経験的)に求め、観測される物理化学的パラメータと対応させるかが今後の課題と考えられる。

審査員一同は、これらの成果を評価すると共に、申請者が社会人学生として入学以来、高校教員としての職務に従事しながら、本論文をまとめ上げたことも高く評価し、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数なども併せ、博士(地球環境科学)の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。