

白金単結晶電極における吸着水素

喜 多 英 明, 葉 深, 嶋 津 克 明*

1. はじめに

万能触媒といわれる白金は電極反応においても優れた触媒作用を示す。電極反応の原型である水素電極反

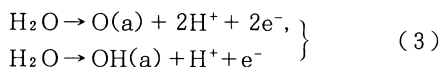


応に対する触媒作用を比較すると、白金の場合は水銀より $10^9\sim 10$ 倍も大きい¹⁾。

白金電極の in-situ における表面探索は電位走査法の開発によって初めて可能となった²⁾。Pt(poly)の硫酸中における代表的なサイクリックボルタモグラムを図1に示す³⁾。正方向の電位走査によって現れる 0.05 ~ 0.40 V (vs. RHE) の波は吸着水素のイオン化：



による酸化電流であり、0.8 ~ 1.4 V まで現れるブロードな波は水からの吸着酸素種の生成：



によるものである(上式で(a)は吸着状態を意味する)。電位反転後、0.8 V 付近に現われる還元電流の波は吸着酸素種の還元、即ち式(3)の逆によるものであり、0.40 ~ 0.05 V の還元電流の波は吸着水素 H(a) の生成、式(2)の逆によるものである。図1から式(2)の可逆性が高いことがわかる。

吸着水素波には二つの明確なピークが現れ、異なった吸着状態の H(a) が存在することがわかる。これらは便宜上弱(負側のピーク)および強(正側のピーク)吸着水素とよばれ、多くの研究がなされてきた。

白金単結晶における吸着水素の研究は Will⁴⁾ によって始められた。近年(1980 年以降)、Clavilier ら⁵⁾ によって、実験室的に再現できる白金単結晶が調製されるようになった。本報では白金単結晶電極表面上の吸着

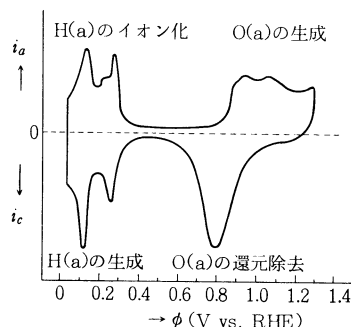


図1 白金電極(多結晶)のサイクリックボルタモグラム³⁾。0.5MH₂SO₄, 0.1Vs⁻¹。

水素に注目し、もっとも単純な系でありながら敏感に表面状態を反映する吸着水素の模様を最近の研究からひろって紹介する。

なお本報で引用の電位は特に断わらない限り RHE 基準である。

2. 白金単結晶の作成

白金単結晶は市販のものを直接利用したり、実験室で作成したものを使用することができる。実験室的には白金線の先端を溶融し再結晶化することによって与えられる⁶⁾。Clavilier ら⁵⁾ は直径 1 mm の白金線(5 N)を王水でエッチし表面の不純物を除去してから、酸水素炎中で溶融し直径 3 mm 程度の小球の単結晶を作成している。光学的に所定表面を決めながらカットし研磨する。カット・研磨によって導入された冷間加工層はアニール(酸水素炎中または水素炎中などで約 1000 °C)によって除去される。

問題は冷却の過程にある。真空中あるいは不活性気体中で徐々に冷却する場合は(5 時間から数十時間)、まちまちなボルタモグラムを与え^{4, 7-9)}、再現性に乏しい。これは冷却過程中的汚染によるものである。

本尾と古屋は¹⁰⁾、冷却雰囲気の影響を詳細に調べ空

* Hideaki KITA, Shen YIE, Katsuaki SHIMAZU 北海道大学理学部化学科

(〒060 札幌市北区北10条西8丁目)

気や酸素は短時間でも(10 min) Pt(111)の表面状態を大きく変えるのに対し水蒸気, Ar, N₂, H₂などはこの時間内では影響を与えないことを示している。Clavilier⁵⁾はアニールした表面を一滴の超純水でクエンチすることにより表面の汚染を防いでいる。雰囲気が真空や不活性ガスであっても長時間にわたる冷却の場合には微小表面を覆うに十分な不純物量となる¹⁰⁾。また表面を覆った水は電極を電解槽に移すときの空気からの汚染を防ぐ。一旦乱された単結晶表面の回復についてもアニール温度, 雰囲気などの詳細な研究がなされている¹⁰⁾。

Clavilier らの方法が提唱されてからはUHV系を使用しなくても清浄な白金単結晶がえられ¹⁰⁻¹⁴⁾, 信頼性の高い結果がえられるようになった。

3. 白金低指数面電極における吸着水素

3.1 Pt(111)-H₂SO₄

Clavilier らによって初めて報告された Pt(111)の 0.5 M H₂SO₄中におけるボルタモグラムを図2(a)に示す⁵⁾。この波形は複雑な形を示しているが, その後多くの研究者によって確かめられている^{10-14,16,18)}。また電極が(111)-(1×1)の表面構造を持っていることもLEEDで確かめられている^{11,12,20)}。

図2(a)のボルタモグラムは多結晶で観測されている図1の結果と大巾に異なる。0.05~0.5 Vの領域にブロードで台形的な上下対照の波形が現れ, 0.45 V付近に鋭敏なスパイクを伴っている。このような波形は単純な吸着・脱離の様式によって解釈することは不可能である。上下の良好な対称性は可逆性の高い過程が電位走査に十分追従して起こっていることを示している。また図1との対比から, 1.2 Vまで走査しても Pt(111)表面にO(a)が生成しないことがわかる^{5,19)}。これは後述のように陰イオン(HSO₄⁻, SO₄²⁻)の強い特異吸着に帰因される。

上述0.05~0.5 V間の波形は次の特徴を持つ。0.05~0.6 Vの範囲で電位走査をくりかえしてもこの波形は変わらない¹³⁾。実際には1.25 V以下であれば何回走査

をくりかえしても変わらない^{5,10,12,20)}。すなわち Pt(111)の表面状態はこれらの処理によって影響を受けず, かなり安定なことがわかる。しかしながら走査の上限を少量のO(a)が生成する電位まで広げて走査をくりかえすと(50 Vs⁻¹), 図2(a)の0.125 Vのこぶと0.25 Vのふくらみが顕著に生長し明瞭なピークとなり, 0.32~0.5 Vの波形は極端に小さくなる(図2b)^{10,12,13)}。その結果は多配向表面の結果¹³⁾あるいは多結晶(図1)と似た形となる。このことから少量のO(a)の生成・脱離によって表面原子の配列がみだれ, その結果 long range ordered surface でみられる0.32~0.5 Vの波が減少するとしている。ここで注目されることはこの変化で波形全体の面積は変わらないことである。

一旦乱れた表面を最初の状態にもどすためには, H₂(270°C以上)あるいはO₂(540°C以上)中で数分アニールしなければならない¹⁰⁾。

図2(a)の面積から, 二重層の充電を補正して求めた電気量は240 μCcm⁻²となる。この値は理想的な Pt(111)表面で Pt 原子: H 原子=1:1として計算される243 μCcm⁻²とよく一致する。Clavilier らは図2(a)の0.32 V付近のくびれを境にしてその左右を弱および強吸着水素に対応するものとしているが, 後述のように右側の0.32~0.5 Vの波に対しては異なった解釈もあり陰イオンの特異吸着と関連して後で詳しく述べる。

3.2 Pt(100)-H₂SO₄

2.で述べたアニール後の Pt(100)はUHVの条件で(5×20)の表面構造をもっていることがLEEDで確かめられているが¹¹⁾, 室温で水分子などの吸着を行った表面では(1×1)の構造がみられる²¹⁾。アニール後電極を水で被覆して電解液(0.5 M H₂SO₄)に導入し, 0.9 V(開回路の電位)から最初に負方向の走査を行うと0.785 VにO(a)の還元ピークが現れる。このピークはH₂で飽和した水で被覆すると大きく減少し(この点で Pt(111)と異なる)。電極の移動中に導入される酸素のためであろう。このO(a)は(√2×√2) R 45°の構造を持つ²⁰⁾。

この電極を0.35~二重層(以下DL)領域内で電位走査を行うと図3(a)の曲線①を与え¹³⁾, 走査をくりかえしても変わらない。下限における水素の吸着率θ_Hは0.3である。即ち比較的 positive の電位で初めに吸着するθ_H=0.3程度のH(a)(強吸着水素)は可逆的に吸着・脱離し, それをくりかえしても表面構造を変えない。しかしながら走査下限を0.35 V以下に広げると鋭いH(a)生成のピークが現われ(θ_H>0.3), 走査を反転すると

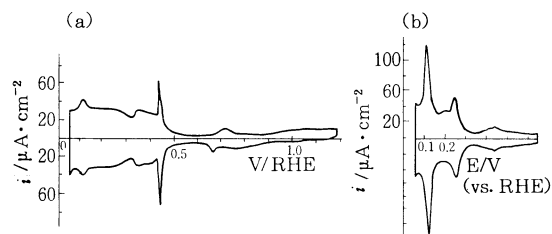


図2 (a)アニール直後⁵⁾および(b)電位サイクル(50Vs⁻¹)後¹³⁾の Pt(111)のボルタモグラム。50mVs⁻¹, 0.5MH₂SO₄。

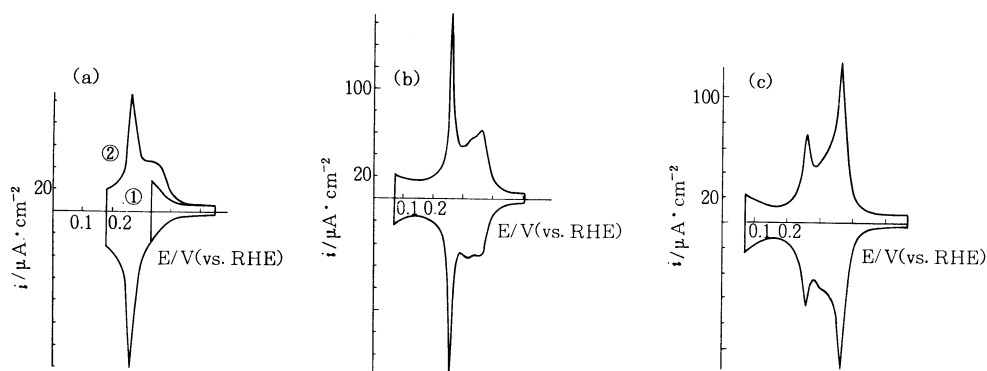


図3 Pt(100)のボルタモグラム¹³⁾。(a)高温処理、空気中冷却後(virgin 状態)。(b) 0.07V~0.8Vでの電位サイクル (50mVs⁻¹, 数回)後(initial 状態)。(c) 0.07V~1.0Vでの電位サイクル(100Vs⁻¹, 30秒)後。50mVs⁻¹, 0.5M₂SO₄。

0.26 Vと0.37 Vに二つのH(a)の酸化脱離ピークが現れる(図3(a)曲線(②))。このことから一旦弱吸着水素原子が生成するとPt表面原子は再配列を引き起こし強吸着水素の増加をもたらすものと考えられる。弱吸着水素による表面構造の変化は白金黒付け白金をもちいた1M H₂SO₄中のin-situ X-ray reflectionによっても結論されている²³⁾(後述)。さらに電位走査を0.07~0.8Vの範囲でくりかえすと図3(b)となり、上下とも二つのピークをもつ安定なボルタモグラムを与える。Clavilierらはこの状態をinitial stateと呼び図3(a)のvirgin stateと区別している。通常の測定はinitial stateでなされる。Scortichiniら¹²⁾によれば0.26Vの弱吸着水素はPt(100)のfour fold siteもしくはtop siteに吸着するH(a)の吸着・脱離に相当するものであり、0.37Vの強吸着水素はPt(100)の欠陥に吸着するH(a)によるものである。

ピーク面積から求められる電気量は 210 ± 10 ¹²⁾, 205 ± 5 ²¹⁾μCcm⁻²と報告されており、理想的なPt(100)の計算値208 μCcm⁻²とよい一致を示す。

一方O(a)の影響は次のように調べられた¹³⁾。Pt(100)ではPt(111)と異なって0.8VからO(a)がつきだす。H(a)の吸着・脱離を含まない0.5~1.3Vの範囲で走査を数回くりかえすと(20 mVs⁻¹)、電極の表面状態はvirgin stateとなる(この点でもPt(111)と異なる)。この場合は若干のO(a)の吸着・脱離が電極表面の再配列をもたらすことになる。図3(a)の結果も考え合わせると弱吸着水素-Ptの相互作用は強吸着水素の生成を助長し、O(a)-Ptの相互作用は逆に強吸着水素の減少をもたらすといえる。

次に0.07~1.0Vの範囲内で走査をくりかえし、弱吸着水素とO(a)の共同効果を調べた¹³⁾。10 Vs⁻¹の

速度で30秒間走査してから水素領域でボルタモグラムを観測すると0.26Vのピークが著しく減少し、0.37Vのピークが増大し、両者のピーク高さは同程度となる。走査速度をあげるとさらに変化が進み、その極限の状態(100 Vs⁻¹以上, 30秒)は図3(c)となる。ほとんどが強吸着水素であって、弱吸着水素は極く一部にすぎない。このように強吸着水素の生成には弱吸着水素の吸着・脱離と1.0Vまでに吸着する一部のO(a)の吸着・脱離が有効である。なおこの変化においてピーク面積は変わらない。

3.3 Pt(110)-H₂SO₄

LEEDによればアニールしたPt(110)は(1×1)の表面構造をもつ^{11, 12)}。

この面における測定結果はよく再現される^{5, 7, 11, 12, 25)}。電極調製後最初にとられたボルタモグラムの代表例を図4(a)に示す²⁵⁾。約0.9Vから負方向へ走査するとO(a)還元後0.125VにH(a)の生成ピークが現われ、電位反転後はほぼ対称的にH(a)の酸化脱離によるピークが現われる。Pt(111), Pt(100)と比較するとピークは単純な形をしており最も負の電位領域に現われる。O(a)の生成は約0.8Vから始まる。水素~DL領域で数回の電位走査をくりかえすと、0.125Vのピークは0.112Vと0.132Vの可逆的な二つのピークにわかれる(図4(b))。さらに走査電位を酸素領域(1.35V)へ広げてO(a)の生成、還元脱離をおこなうと二つのピークはやや接近し、0.2Vに小さい不可逆なピークが現われる。

ピーク面積から求められる電気量は200 μCcm⁻²と与えられ²⁵⁾, Pt原子:H原子=1:1として求められる計算値146 μCcm⁻²よりかなり大きい。Scortichiniらも 199 ± 6 μCcm⁻²と報告している¹²⁾。しかし

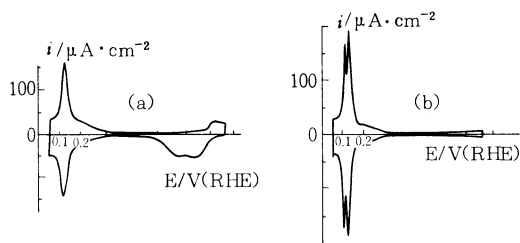


図4 (a) 高温処理後(initial状態); (b) 二重層～水素領域間における数回のサイクルのPt(110)のボルタモグラム²⁵⁾
走査速度50mVs⁻¹, 0.5MH₂SO₄中

Yamamotoら⁷⁾は150μCcm⁻²と計算値に近い値を得ている。

アルカリ溶液中では正側に肩をとまった一つのピークが水素領域でみられる¹²⁾。全体として水素発生の開始電位よりはなれて正側に位置している。面積から求められる電気量は200μCcm⁻²である。

4. Pt高指数面電極における吸着水素

低指数面につづいて、これらの低指数面のterraceとstepからなる高指数面の吸着水素についても、いくつかの研究が報告されるようになった^{12,14,24,26-30)}。

高指数面は市販のものを利用したり、単結晶を一定の角度でカットすることによって調製することができる。Langら²⁹⁾によって、Ptの高指数面がかなり安定に存在できることが示されている。低指数面と高指数面の関係を図5に示す。

今までに研究された高指数面の代表例を表1に示す。

Ross²⁴⁾は初めて高指数面の吸着水素を研究した。彼はLEED, AES, UHV系などによって面の同定を行い水素の吸着酸化脱離を調べているが、詳細は省略する。

Scortichiniらは¹²⁾、Ptの(311), (331), (221)面についてボルタモグラムを測定し、stepの増加につれて強吸着水素が減少あるいは消失することを報告している。Loveら¹⁴⁾も五つの高指数面で研究しているが、これらの結果は6.1で述べることにし、以下には

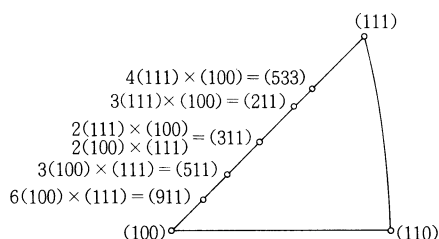


図5 立体三角形で表わされる各結晶面の位置¹⁴⁾。
各面はMiller指数とTLK表示法で示されている。

表1 研究された代表的な高指数面

	Ref ²⁴	Ref ¹⁴	Ref ²⁷	Ref ^{26,28}	Ref ^{30*}
(310) = 3 (100) × (100)					○
(210) = 2 (100) × (110)					○
(311) = 2 (100) × (111)**		○		○	○
(511) = 3 (100) × (111)		○	○		○
(911) = 6 (100) × (111)		○			
(211) = 3 (111) × (100)	○	○	○	○	○
(533) = 4 (111) × (100)	○	○			○
(755) = 6 (111) × (100)	○			○	○
(331) = 3 (111) × (111)			○	○	○
(221) = 4 (111) × (111)	○				○
(332) = 6 (111) × (111)				○	
(775) = 7 (111) × (111)	○				

注: * 他に25の高指数面が調べられている。

** (311)は2(111)×(100)と表すこともできる。

Clavilier, Adzic, 古屋らの研究を詳しく紹介する。

Clavilierら²⁷⁾はPtの(310), (511), (211), (331)を調べた。まず(310)と(511)に注目すると両者のterraceは共通で、3(100)であり、stepはそれぞれ(100), (111)である。両面でえられたボルタモグラムを図6(a), (b)に示す。両面とも0.24~0.45Vに共通の大きな可逆波を与え、Pt(100)でえられた波形(図3(b))とよく類似することから、この可逆波は(100)のterraceに帰因される。0.2Vより負の領域でみられる小さいなピークは新しく観測されるものであり、Pt(100)で観測されないことから高指数面のstepに帰因するものとしている。ここに注目されるのは、表面欠陥と考えられるstepに吸着する水素がterraceのものより容易に酸化脱離することであり、吸着が最も弱いことである。このことは通常の気相吸着の場合と異なる。さらにこれらの面で0.05~1.0Vの範囲で速い走査(50-100Vs⁻¹, 1min)をくりかえしても、

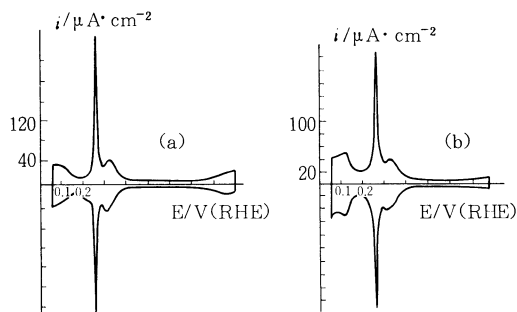


図6 (a) Pt(511)と(b) Pt(310)のボルタモグラム²⁷⁾。
0.5MH₂SO₄, 0.1Vs⁻¹。

図3(c)でみられたような0.37Vのピークは生成しない。このことからstepの存在は面を安定化するものと考えている。次に(211)と(331)に注目すると両者のterraceは共通して3(111)であり、stepはそれぞれ(100)と(111)である。両面でえられたボルタモグラムを図7(a), (b)に示す。いずれもPt(111)でみられたボルタモグラム(図2)と全く異なっている。すなわちlong range order(111)面でみられたH(a)の状態はshort range orderのterraceでは全く存在しないことになる。また0.3V以上のピークが全く存在しないことも注目される。Pt(100)の結果と対比して、(211)の鋭いピークは(100)の配置をもつstepによるものであり、0.2V以下のブロードなピークは(111) terraceによるものであることがわかる。また(331)のピークはterrace, stepのものが重なってあらわれているとしている。

Adzic らも高指数面を調べた²⁶⁾。たとえば(755) = 6(111) × (100) で見えた0.2Vの鋭いピークは(332) = 6(111) × (111) で消失していることから、上述と同様にこの鋭いピークは(100)stepに帰因される。さらにこれらの高指数面は1.5Vまで走査をくりかえしても安定に存在する。原子的に平らな低指数面では酸素領域で生成するO(a)が表面Pt原子と入れ替わり、Pt原子が還元後ももとの位置に戻らない。高指数面ではstepから酸化がおこり構造自体の損失は少ない。したがって高指数面は酸素の吸着・脱離に対して安定であると説明している。terraceが2~3 × (111)の(311), (211), (331)に比較して6 × (111)と広いterraceをもつ(332), (755)のO(a)還元ピークは60~80mVぐらい負となり、狭いterraceで容易に還元が進行する。これはPt原子の移動がより容易であることを示すものとしている。

最近Adzicらの研究では²⁸⁾Pt(111)およびそのstepped surfaceである3種の面、terraceがそれぞれ2(111), 3(111), および6(111)でstepが(100)である(311), (211),

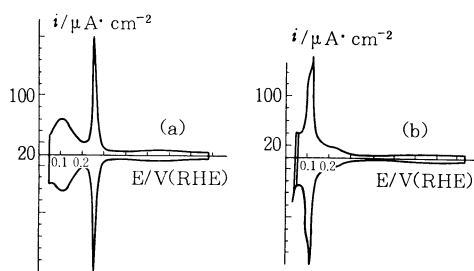


図7 (a) Pt(211)と(b) Pt(331)のボルタモグラム²⁷⁾。
0.5MH₂SO₄, 0.1Vs⁻¹。

(755)についてボルタモグラムを比較し(図8), 次のようにまとめている。図8の領域I すなわち-0.25~-0.075V(vs. SCE)のH(a)は(111) terraceに帰因するものである。この領域のH(a)は硫酸イオンの影響を受けない。ブロードな波形となるのはterrace内のH(a)間で反発の相互作用が働くためである。領域II すなわち-0.075~0.05Vの鋭いピークは(111) terraceと(100) step (あるいは(100) terrace と(100)step)の隣接によって生ずるcombination siteのH(a)および吸着陰イオンによるものである。きわめて鋭いピークとなるが、これは吸着種間の引力的な相互作用(後述)が存在することを意味する。彼らのモデルによると、正方向の走査でH(a)が酸化脱離すると空いたtrigonal siteにHSO₄⁻あるいはSO₄²⁻が吸着する。負方向の走査では逆となる。図8からわかるように、このピークの高さはstepの密度が大きくなると大きくなる。領域III すなわち0.15~0.5Vの電位領域ではterraceが狭くなるとともに小さいなピークとなり、2 × (111)の(311)では全く現われない。

古屋ら³⁰⁾は多くの高指数面について詳細なボルタモグラムを測定し表面Pt原子の配位数との関係をしらべた。図9に示すように、ボルタモグラムは面指数によって規則的に変化している。Ptの(111)と(100)および(100)と(110)の間にある(311), (210)面で代表されるように低指数面に帰属されない新しいピークがあらわれる。これらのピークは配位数10と9に相当する。単結晶の表面性質を直接に表面の配位数に関係づけることは非常に興味ぶかい。これについて古

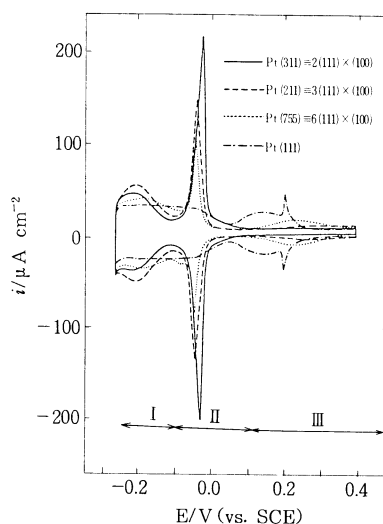


図8 0.05MH₂SO₄中におけるPt(111)とPtステップ表面のボルタモグラム²⁸⁾。

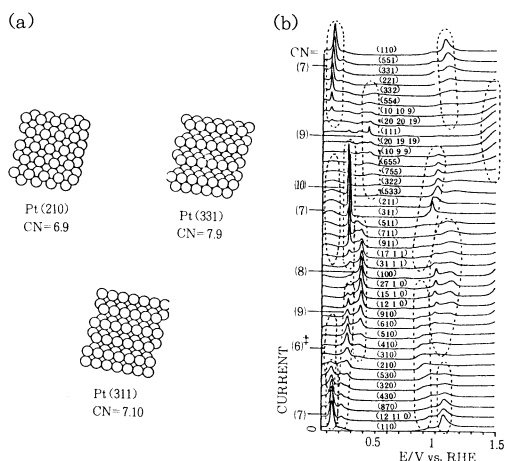


図9 (a)白金単結晶の表面構造と配位数および
(b)白金ステップ表面における水素波のピークと
配位数の関係³⁰⁾。

屋の総報³⁰⁾を参照されたい。

5. イオンの特異吸着による影響^{19,12,33,18,11,28)}

Pt 単結晶の零電荷電位は水素領域にあり、当然、電解液中のイオン特に陰イオンの吸着の影響が考えられる。前節までは硫酸溶液中の結果に統一したが、ここではいくつかのイオンの影響について述べる。

5.1 SO_4^{2-} , HSO_4^-

HClO_4 と HF は特異吸着を示さない電解質であり、これらの溶液で観測されるボルタモグラムと比較することによって注目するイオンの影響を知ることができる。

Clavilier らによって最初に測定された Pt(111) の HClO_4 中における結果を図 10 (a)¹⁹⁾ に示す。 HClO_4 中では H_2SO_4 中でみられた強吸着水素すなわち図 2 の 0.32 V のくぼみより右の部分がおおきく正方向にシフトすることがわかる。このシフトによって水素波の

全面積は変わらない。また硫酸中と異なって O(a) を $130 \mu\text{Ccm}^{-2}$ 程度つけて脱離させてもこの波の形はかわらない。このことから Clavilier は¹⁹⁾ シフトしたピークの部分も強吸着水素によるものとしたが、Ross ら^{16,17)} は熱力学的な考察から強吸着水素よりは水の分解たとえば OH(a) の生成に対応するものとした。Scherson ら¹⁸⁾ は Pt(111) を用いて硫酸の効果をさらに詳しく検討している(図 10 (b))。正方向へシフトしたピークは 1 M HClO_4 中にきわめて微量($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{M}$)の硫酸を加えるだけで消えてしまい、0.25 V(vs. SCE)付近に新しいピークができる。このピークは硫酸濃度とともにさらに負方向にずれる。さらに SO_4^{2-} の濃度を一定にし、pH を変えても、このピークは pH によってシフトしない。これに対して水素領域の弱吸着水素の部分は 60 mV/pH の割合でシフトする。これらのことから強吸着水素の部分は HSO_4^- あるいは SO_4^{2-} の特異吸着に関係するものとした。一方 SO_4^{2-} を含まない $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ 中で pH を変えると正方向に移動した部分を含めて全体が移動する。このことから強吸着水素の部分は Ross らが考えたように OH(a) に関係するものとしている。特異吸着を示さない HF 中においても HClO_4 中と同様な結果がえられている。

最近、国松ら^{31,32)} は硫酸溶液中における Pt(poly) について FTIR で電極表面の非対称 S-O 伸縮振動を調べ、図 11 の結果をえている。 SO_4^{2-} , HSO_4^- ともに約 0.1 V より吸着し始めるが、 SO_4^{2-} (a) は酸素領域で減少し、 HSO_4^- (a) は逆に増加している。

その他、radiotracer 法による研究も最近報告される^{35,36)}。Horanyi らは³⁵⁾ Pt(poly) で 0.15 V および 0.30 V に二つのピークをもつ HSO_4^- (a) の脱離波を報告している一方、Wieckowski ら³⁶⁾ は硫酸中における Pt(111) に対して、radiotracer 法によって水素領域で測定される HSO_4^- の吸着量は非常に少なく、 HClO_4

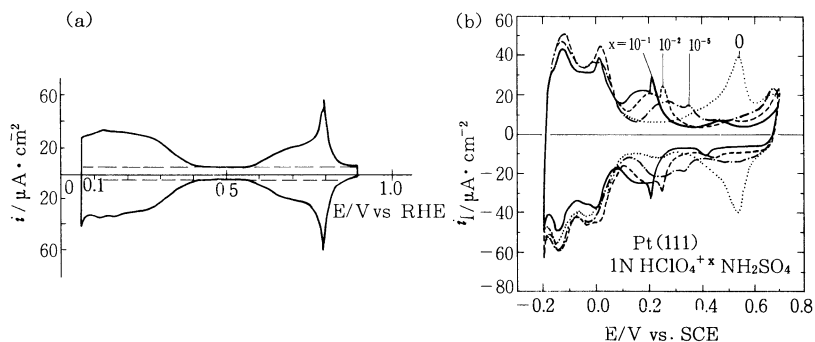


図10 (a) 0.1M HClO_4 における Pt(111) のボルタモグラム¹⁹⁾ と (b) 1.0M HClO_4 中における Pt(111) のボルタモグラムに及ぼす H_2SO_4 の添加効果¹⁸⁾。50 mVs⁻¹。

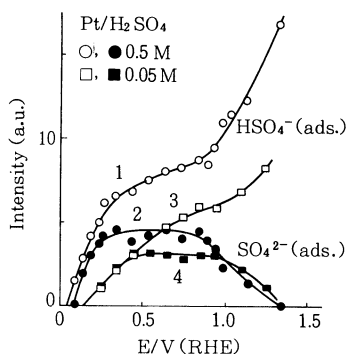


図 11 吸着した HSO_4^- と SO_4^{2-} の S-O 伸縮振動強度の電位依存性³²⁾。

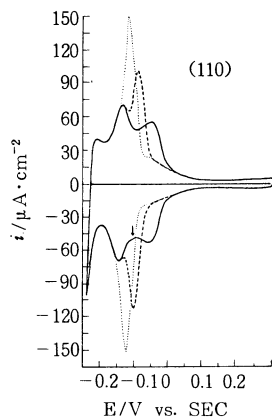


図 12 1.0 M HClO_4 における Pt(110) のボルタモグラムと H_2SO_4 の添加効果¹²⁾。
(—) 0.1 M HClO_4 + 0 M H_2SO_4 ;
(---) 0.1 M HClO_4 + 5×10^{-5} M H_2SO_4 ;
(···) 0.1 M HClO_4 + 5×10^{-3} M H_2SO_4 。

中で正にシフトした部分は H(a) に帰せられるという Clavilier の考え方を支持している。

Pt(110) についての硫酸の影響を図 12 に示す¹²⁾。0.1 M HClO_4 溶液中では H_2SO_4 と同様水素領域に二つのピークをもつボルタモグラムがえられるが、 H_2SO_4 中(図 5)に比べてブロードとなっている。 H_2SO_4 を加えていくと正側のピークが負側へシフトするが(10 倍の濃度増で 12 mV)負側のピークは動かず、ついには全体が一つのピークとなる。

5.2 Cl^-

Cl^- の強い特異吸着性は早くから知られているが、Clavilier は Pt(111) について HCl 中のボルタモグラムを測定し、 H_2SO_4 中の水素波が負電位領域に収縮し強・弱の吸着水素波が重なることを報告した¹⁹⁾。Pt(100)においても同様な効果がみられる¹²⁾。両者とも

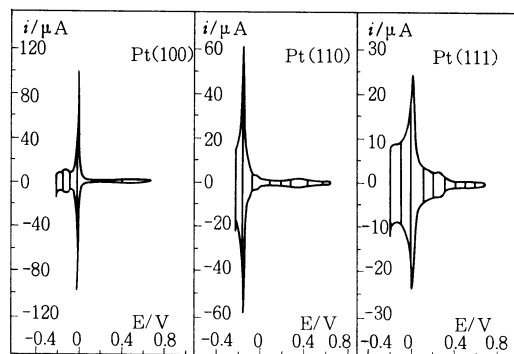


図 13 0.1 M HCl 中における三つの白金単結晶のボルタモグラム¹¹⁾ 走査速度 50 mV s⁻¹, 電極面積 0.283 cm²。

酸素領域へ電位走査しても H_2SO_4 あるいは HClO_4 中と異なって O(a) の生成が起こりづらい。これは Cl^- の強い特異吸着による blocking 効果として説明されている。Yeager ら¹¹⁾ は Pt の (100), (110), (111) の面について 0.1 M HClO_4 に微量の HCl を加えてその影響を調べた。10⁻⁶ M 程度の添加でも影響が現われ、(100), (110) の水素波が鋭くなる。興味あるのは (111) の水素波であり、10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ M HCl で弱吸着水素波は全く影響を受けないが、分離した強吸着水素のピークは HCl の濃度とともにさらに正方向へ移動し全体としてブロードとなる。この傾向は H_2SO_4 の場合と反対である。10⁻³ M 以上の HCl の濃度では全く異なったボルタモグラムとなる(図 13)。いずれの面でも対称性のよいきわめて鋭いピークがえられる。H(a) と Cl^- の相互作用を考慮に入れた吸着・脱離が議論されている。radiotracer 法による研究も報告されている³⁵⁾。

5.3 NO_3^- ^{34,11)}

Ross¹⁶⁾, Yeager⁹⁾ らの先駆的な UHV 系を使った場合でも Pt(100) における正方向の走査で大きな還元電流のスパイクが観測される。その後、このスパイクは NO_3^- 吸着種の電極過程によるものであることがたしかめられた^{34,11)}。図 14 に示すように、10⁻⁴ M MNO_3^- の添加によって 0.35 V 付近に大きな還元スパイクが現われる。このために最近の実験ではできる限り HNO_3 の使用を避けている¹¹⁾。吸着種の同定はまだなされていない。

5.4 陽イオン

陽イオンに関する研究例は少ない。Scortichini らによると¹²⁾, Pt(110) における陽イオンの吸着は $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ の順序であるが、詳細は今後の問題である。

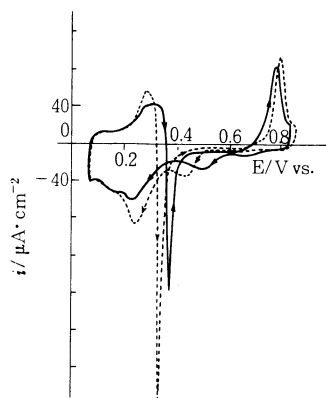


図 14 低濃度のHNO₃を含む0.1 M HClO₄中のPt(100)のボルタモグラム³⁴⁾。(—) 0.1 M HClO₄ + 10⁻⁴ M HNO₃溶液, (---) 0.1 M HClO₄ + 10⁻² M HNO₃溶液。50 mVs⁻¹。

6. 水素の吸着状態

各結晶面についてさまざまなボルタモグラムをのべてきたが、それらに対応する吸着水素の実体はどのようなものであろうか。さまざまな角度からの検討が必要であろうがここではボルタモグラムはdeconvolutionおよび各種スペクトルの結果を述べる。

6.1 ボルタモグラムのdeconvolution

喜多³⁷⁾は放電素反応における放電吸着種に対して、Langmuir型等温線に相当する電気化学的吸着等温線を導出し、その後、各低指数面について吸着種間の相互作用を統計熱力学的に導入した電気化学的等温線を提出した^{38, 39)}。

吸着種間の相互作用を無視するLangmuir型の解析によれば、図15に示すようにH(a)酸化脱離は単純なピークとなり、その半値幅は93 mVとなる。ここに縦軸の容量Cはボルタモグラムで観測される電流を走査速度で割ったものである。吸着種間に相互作用がある

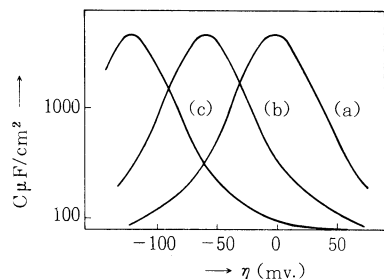


図 15 吸着水素に対する容量の計算値³⁷⁾ 0Vにおける吸着率は(a) 0.5, (b) 0.1, (c) 0.01

ときは、それが反発である場合ピークはブロードとなり、引力の場合鋭くなる。相互作用を統計熱力学的に導入すると図15のピークはfccの(110), (100)面で二つに、(111)面で三つにsplitする³⁹⁾。

以下は最近報告された水素波の解析である。

Clavilierら^{25, 40)}は吸着種の相互作用の大きさが吸着率に比例する(比例近似)としてえられる次式(しばしばFrumkin吸着等温式と呼ばれる)

$$\theta \cdot \exp(A\theta) / (1 - \theta) = k \cdot \exp(-f \cdot E) \quad (4)$$

を用いて白金単結晶の水素波を解析した。ここでA, kは定数(パラメーター)であり, fはF/RTである。Aは相互作用の種類(+は反発, -は引力)および大きさを与える。図16にPt(100)のdeconvolutionの結果を示す。Initial state(図16(a))および速いきりかえし走査を受けた面(図16(b))でI, III, IV(図16(a))およびI~IV(図16(b))のピークに分解され, I+II+III+IVの全面積(図16(b))および部分的にはI+IV, II+IIIの面積はそれぞれの吸着と脱離の過程に対して一定であることがわかる。著者によれば, よりorderedの面(図16(b))でIIとIVが増加しているという。興味あることはすべてのピークでAは負であり引力的な相互作用が働いていることである。その大きさは-0.09~-2.67であり0.2~7 kJmol⁻¹の値となる。ピークIは(100)domainのedge siteに対応するものとしているが, 相互作用が最も大きい。同様の試みがPt(110)および高指数面(511), (310), (211)と多配向面についてなされている²⁴⁾。これについても引力的な相互作用を示すことが特徴である。しかしながらPt(111)の水素波はきわめて特異的であり, 単純な式(4)で示される吸着式では解析が困難である。Clavilierらは反発の相互作用を示唆しているが今後の問題である。

Loveら¹⁴⁾も式(4)によっていくつかの単結晶のボルタモグラムをdeconvolutionした。求められた相互

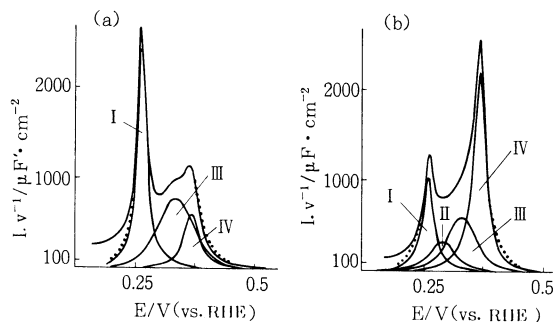


図 16 Pt(100)のボルタモグラムとdeconvolutionした曲線⁴⁰⁾。(a) initial状態, (b) 0.07~1.0Vの範囲を電位走査後(100Vs⁻¹). 0.5MH₂SO₄, 50mVs⁻¹。

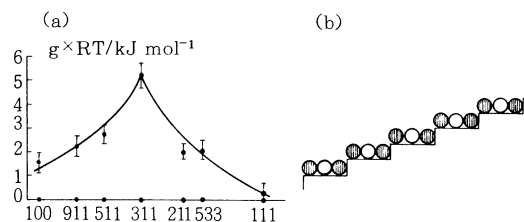


図 17 (a) 強吸着水素の相互作用定数 $g \times RT$ と結晶配向の関係
(b) 白金ステップ表面のモデル¹⁴⁾
●は負に帯電したH(a)を、○は正に帯電したH(a)を表す¹⁴⁾

作用定数Aはstep密度が高くなるにつれて大きくなることがわかる(図 17(a))。たとえば、step 密度のもっとも高い(311) = 2(111) × (100) = 2(100) × (111) で一番大きな相互作用定数を示す。またこの相互作用は引力的である。高指数面に対する気相からの水素吸着において正もしくは負に幾分帯電したH(a)が存在することが知られている⁴⁴⁾。このことからstep site に負に帯電したH(a)が、また、terrace site に正に帯電したH(a)が存在すると(図 17(b))、これらのH(a)間には引力的な相互作用が生ずることになる。

以上、比例近似による理論解析について述べたが、今後吸着水素の状態解明をまってさらに詳細な検討が必要である。

6.2 各種スペクトルによる研究

1) in-situ X-ray reflection diffraction²³⁾

さきにPt(100)面上の弱吸着水素がPt表面の再配列を引き起こすことを述べたが、これに対応した研究がX線を用いて報告されている。

Fleischman²³⁾らは白金黒付け白金電極(roughness factor; 10)を硫酸溶液中でいろいろ分極しスペクトル変化をin-situで観察した。強吸着水素が生成する電位領域ではDL領域で得られた反射スペクトルと同じであり表面構造に変化はないが、弱吸着水素が生成する電位領域になると明らかに変化する。Bulkyな構造として見えていたPt(111), (200)のピークが弱まり、(11)方向および(10)方向のピークが現われる。このことから弱吸着水素の生成はPt表面原子の再配列をおこしていることがわかる。

2) in-situ UV/visible reflectance⁴¹⁾

BewickらはUV/可視のスペクトルをPt(poly)を用いて1 M H₂SO₄で観測し、強吸着水素が生成する電位領域で反射率が増加し、弱吸着水素が生成する電位領域で減少することを見いだした。反射率の増加は強吸着水素がH⁺として面内に溶け電子を伝導体に放出するとして、また反射率の減少は弱吸着水素が表面白金

原子に化学結合した吸着水素原子であるとして解釈される。

3) in-situ SNIFTIR⁴²⁾

周知の事実であるが、白金電極における水素発生のTafel線は酸中で30 mVの傾斜をもつ。この領域は式(2)につづく次の素反応:



が律速段階で、かつ θ_{H} が十分小さいときにのみ成立する。しかしながらPt表面の θ_{H} はRHEにおいても既に1の値をとる。この矛盾は長い間解決されずにきた。

最近BewickらはPt(poly), (111)を用いて1 M H₂SO₄中のSNIFTIR (surface normalized interfacial FTIR)を観測し、H₂発生の電位領域においてのみ2090 cm⁻¹付近に吸収スペクトルが現われることを報告した(図 18(a))。すなわち図 18(b)に示すようにボルタモグラムの水素吸着波に対応して弱吸着水素のピーク電位付近から図 18(c)に示すようにスペクトルが現われ、その強度は負電位とともに強くなる。これと連動してH₂発生の電流も多くなる。D₂O中で同様なスペクトルを観測すると2090 cm⁻¹波数は1500 cm⁻¹にシフトし、その比は1.39となる。このことからH(a)に帰因される吸収であることがわかるが、気相のUHV系における多くの観測結果から、Bewickらは表面Pt原子にon-topで吸着したH(a)を推定している。この吸着水素とボルタモグラムで観測される強・弱吸着水素との関連などさらに検討すべき課題は残されているものの、水素電極反応の機構を解明するに当たって興味ある知見を提供したものといえよう。Ir, Rhについても同様の結果が得られている。

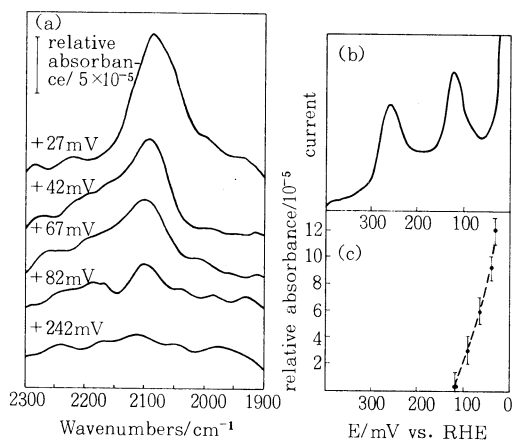


図 18 (a) Pt(poly)の吸着水素の赤外スペクトル(442mVにおけるスペクトルとの差スペクトルとして示している)
(b) ボルタモグラム, (c) 2090cm⁻¹の吸収の電位依存性, 1 M H₂SO₄⁴²⁾。

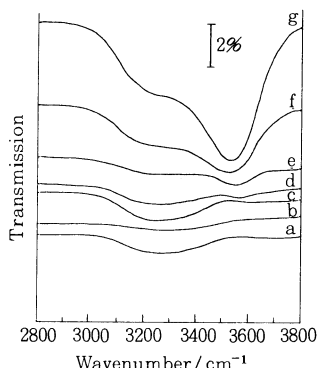
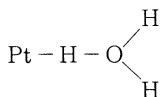


図 19 1 M HClO₄ 中における Pt(poly) の赤外差スペクトル⁴³⁾。
(a) -0.2V; (b) 0.1V; (c) 0.5V
(d) 0.8V; (e) 1.1V; (f) 1.25V
(g) 1.6V

4) Emersion 後の IR⁴³⁾

Hubbardらは、Pt(poly)を1 M HClO₄中で所定電位に分極してから気相中に引き上げ IR でその表面を観察した。その結果によれば、H(a)が生成すると(0Vより負, vs. Ag/AgCl), 3050~3500 cm⁻¹に広い吸収が観測される(図 19)。このことからH(a)はH₂O分子と会合し



の状態で存在すると推定している。この論文ではさらにアルカリ中についても検討している。

7. おわりに

Pt 単結晶が実験室内に調製され, well-defined の表面が入手されるようになってからわずかの年月でありながら多くの有用な知見がえられるようになった。加えて, 最近急速に開発されてきた in-situ における表面分析法によって, working condition 下の表面状態を実際に観察することが可能となったことはきわめて意義深い。

本報ではPt単結晶電極について最近の報告をまとめたが, Pt上の吸着水素という最も単純な系でありながら結果がかなり複雑でありその実体をつきとめるには到っていない。むしろいろいろな知見が総花的に提供され出した状況と言うべきであろう。現報においても解釈が著者によって異なっていることにお気付であろう。しかし多くのベールが剥がされ実態像が明らかになるのも時間の問題と思われる。本報がこの分野の諸兄に一助ともなれば望外の喜びである。

文 献

- 1) H. Kita, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, IXa-3, Hydrogen; Kinetics and Electrocatalysis. Marcel Dekker Inc., 1982.
- 2) F. G. Will and C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 258
- 3) 喜多英明, 魚崎浩平, "電気化学の基礎", 技報堂 (1983) 200
- 4) F. G. Will, *J. Electroanal. Soc.*, 112 (1965) 451
- 5) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205
- 6) R. Kaishev and B. Mutaftschiev, *Z. Phys. Chem.*, 204 (1955) 334
- 7) K. Yamamoto, D. M. Kolb, R. Kotz and G. Lehmfull, *J. Electroanal. Chem.*, 96 (1979) 133
- 8) R. R. Adzic, W. E. O'Grady and S. Svinivasan, *Surf. Sci.*, 94 (1980) L191
- 9) E. Yeager, W. E. O'Grady, M. Y. C. Mao and P. Hagen, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1978) 348
- 10) S. Motoo and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 172 (1984) 339
- 11) N. Markovic, M. Hanson, G. McDogall and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 214 (1986) 555
- 12) C. L. Scortichini and C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, 139 (1982) 233
- 13) J. Clavilier and D. Armand, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 187
- 14) B. Love, Kan Seto and Jacet Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 219
- 15) J. D. E. McIntyre, W. F. Peck, Jr., J. Lipkowski and B. Love, COLL, 136, 194th National Meeting of ACS 1987, New Orleans, LA.
- 16) F. T. Wanger and P. N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 141
- 17) F. T. Wanger and P. N. Ross, Jr., COLL, 4, 194th National Meeting of ACS, 1987, New Orleans, LA.
- 18) K. Al. J. Galze, D. M. Kolb and D. Scherson, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 353
- 19) J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 211
- 20) J. Clavilier, D. Armand, and B. L. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 159
- 21) J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet and R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 281
- 22) J. Clavilier and R. Parsons, 31st ISE Meeting, Venice, 1980, Ext, Abstr., 280
- 23) M. Fleischmann and B. W. Mao, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 125
- 24) P. N. Ross, Jr., *Surf. Sci.*, 102 (1981) 463
- 25) D. Armand and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 251

- 26) A. V. Tripkovic and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 335
- 27) J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun and M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 555
- 28) N. M. Markovic, N. S. Marinokovic and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, 24 (1988) 309
- 29) B. Lang, R. W. Joyner and G. A. Samorjai, *Surf. Sci.*, 30 (1972) 440
- 30) 古屋長一, 電気化学, 56 (1988) 166
- 31) K. Kunimatsu, M. G. Samant, H. Seki and M. R. P. Philpott, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 203
- 32) K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, in press
- 33) F. E. Woodward, C. L. Scortichini, C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, 151 (1983) 109
- 34) F. E. Omar and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 178 (1984) 343
- 35) G. Horanyi and E. M. Rizmayes, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 337
- 36) E. K. Kranskorf, L. M. Rice and A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 244 (1988) 347
- 37) J. O'M. Bockris and H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 676
- 38) J. Horiuti and H. Kita, *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., 12 (1964) 122
- 39) H. Kita, *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., 17 (1969) 77
- 40) D. Armand I. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 225, (1987) 205
- 41) A. Bewick and A. M. Tuxford, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 255
- 42) R. J. Nichols and A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 445
- 43) Jag B. Benziger, F. A. Pascal, S. L. Bernaok, M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 198 (1986) 65
- 44) K. Christmann and G. Ertl, *Surf. Sci.*, 60 (1976) 365