

氏名・(本籍)	すみのまさえ 角野雅恵
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理第 985 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 10 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
最終学歴	昭和33年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 物理学専攻修了
学位論文題目	白金電極と酸素ならびに水素の相互作用に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 荻野 博 教授 吉原 賢二 教授 庄野 安彦 教授 柴田 茂雄

論 文 目 次

第 I 章 緒 言

第 II 章 白金電極表面の多層酸化被膜の生成

- (1) 硫酸水溶液中のアノード分極による多層酸化被膜の成長
- (2) 熔融塩中のカソード分極による多層酸化被膜の成長

第 III 章 白金多層酸化被膜のカソード還元

- (1) 多層酸化被膜の還元におよぼす酸性溶液中の陰イオン (I^- , F^- , HSO_4^- および ClO_4^-) の影響
- (2) 多層酸化被膜の還元におよぼすアルカリ性溶液中の陽イオン (Li^+ , Na^+ , および K^+) の影響

第 IV 章 電極の酸化前処理による活性化

- (1) 電着電極およびその熱処理電極の活性度

(2) 白金電極の表面状態とアノード酸化被膜の成長

第V章 水素のアンダーポテンシアル吸着

(1) 白金電極表面上水素のアンダーポテンシアル吸着と水素原子の再結合反応の速度論的研究

(2) 多結晶白金電極上における水素の特異吸着

第VI章 白金電着膜の加熱処理による(100)面の成長

(1) 定電流白金電着膜の熱処理による白金(100)面電極の作成

(2) 定電位電着膜とその熱処理による(100)面の成長

第VII章 結 語

論文内容要旨

第I章 序

白金電極が従来から基準的な電極として使用されてきたのは、それが不溶性であり、電気化学的触媒作用にすぐれ、可逆性に富むという特徴的な性質があるためである。本研究では白金電極の触媒反応作用の基本的な問題として、白金電極と、酸素あるいは水素との相互作用を調べた。第II章～第IV章では電極表面の酸化被膜の生成とその還元、および表面の結晶状態と酸化被膜成長の難易性を調べた。第V章では電極表面の吸着水素原子間の再結合反応、ならびに水素の特異吸着について調べた。第VI章では多結晶白金基板上に電着された白金薄膜が、熱処理により基板面に平行な(100)面に成長することを見だし、電着電位ならびにメッキ浴液のpHが白金電着層の成長におよぼす影響を調べた。

第II章 白金電極表面の酸化被膜の生成

従来、白金電極に成長する酸化被膜は単層酸素被膜にとどまるといわれていたが、多層酸化被膜がよく成長するための分極条件が存在することを見いだした。(1)では硫酸水溶液中のアノード酸化、(2)では熔融塩中のカソード酸化により生成する多層酸化被膜について調べた。

(1) 硫酸水溶液中のアノード分極による多層酸化被膜の成長

20～35°C、0.5M H_2SO_4 溶液中、2.0V (vs. RHE, 以下同じ)より貴の電位領域(酸素が激しく発生する電位)における分極電位と多層酸化被膜の成長度の関係を調べた。多層酸化被膜はアノード酸化により、極めて緩慢にはあるが成長し、単層(α 層)と内部多層(β 層)の異なる性質を持つ二重構造で構成されていることを見いだした。2.17V以上の電位における分極により多層酸化被膜が成長しないのは、最表面に生成した不働態被膜によると考えた。これらのことから、酸化被膜は単原子層以上には成長しないという従来への考えは否定され、多層酸化被膜の存在が明らかにされた。

(2) 熔融塩中で分極したときの酸化被膜の成長

340°C、LiNO₃、NaNO₃およびKNO₃の各硝酸アルカリ熔融塩中、電流規制あるいは電位規制の下で生成するアノード及びカソードの酸化被膜について調べた。陽イオンの種類には関係なくアノードには単層酸素被膜のみが観察され、カソードには多層酸化被膜の急速な成長が観察された。熔融NaNO₃中での成長はKNO₃より緩慢であった。熔融LiNO₃中では多層酸化被膜の成長は認められず、-2.5Vより卑の電位では、多層酸化被膜の形成も電極の腐食も認められなかった。これにより、熔融塩では、カソードに多層酸化被膜が成長し、それに対して陽イオンの効果が大きいことを見いだした。

第III章 白金多層酸化被膜のカソード還元

酸性およびアルカリ性水溶液中における白金多層酸化被膜のカソード還元に対する電解液中

の陰イオンならびに陽イオンの影響を調べ、多層酸化被膜の還元のマニピュレーションを考察した。

(1) 多層酸化被膜の還元におよぼす酸性溶液中の陰イオン

(I^- , F^- , HSO_4^- および ClO_4^-) の影響

多層酸化皮膜で覆われた白金電極には I^- は吸着されないが、その最表面の酸素被膜が還元されたとき現れる裸の白金原子に強く吸着された I^- は水素の吸着を妨害し、内部の多層酸化皮膜の還元を著しく遅れさせる。その還元速度は、 I^- が吸着している表面の水素の被覆率にのみ依存する。HF 水溶液中では、多層酸化皮膜は単層酸素被膜の還元につきすべて還元させる。非常に希薄な $HClO_4$ および H_2SO_4 溶液中でもこの傾向が観察された。多層酸化被膜の還元におよぼす HSO_4^- の影響は ClO_4^- より強く、 F^- の影響は非常に弱い。白金表面への HSO_4^- の吸着に関する報告を考慮することにより、白金との吸着力の強い陰イオン程内部酸化層の還元に対する効果が大きいと結論した。

(2) 多層酸化被膜の還元におよぼすアルカリ水溶液中の陽イオン

(Li^+ , Na^+ および K^+) の影響

濃度 0.001~1.0M の LiOH, NaOH および KOH の各溶液中における多層酸化被膜の電気化学的還元を調べた。希薄溶液中では単層酸素被膜および多層酸化被膜は連続的に速やかに還元されるが、溶液の濃度が増加すると、多層酸化被膜の還元電位は単層酸素被膜の還元電位より卑の水素吸着電位域に移動し、遅れて還元する。多層酸化被膜還元には OH^- よりむしろ陽イオンが重要な役割をし、被膜還元の遅延効果は $K^+ < Na^+ < Li^+$ の順で増加する。アルカリ溶液中における、強い吸着状態の水素 H_s および弱い吸着状態の水素 H_w それぞれの被覆分率が硫酸溶液中のそれより小さいという注目される結果を得た。従って、陽イオンは水素が白金の吸着サイトに電気的に吸着されるのを妨害するだけでなく、多層酸化被膜の還元の役割をする吸着水素 H_s の活性度を低下させると結論した。

第IV章 電極の酸化前処理による活性化

活性化された平滑白金電極の活性度が低下するのは、従来、“不純物”の吸着に原因すると考えられてきた。(1)で、活性化現象が白金表面の構造(原子配列)の変化によることを示し、(2)で、多層酸化被膜の成長の難易性が表面の状態に強く依存することを明らかにした。

(1) 電着電極及びその熱処理電極の活性度

白金メッキ表面は水素電極反応にたいして高い活性度と安定した再現性を示すが、この電極を真空中で焼鈍すると、活性度は著しく減少する。焼鈍による活性度の減少は、準安定な最表面の白金原子が安定な位置に落ち着くためと考えた。焼鈍した電極はアノード酸化→カソード還元処理による活性化させることができる。白金電極は、クロム酸溶液に浸すだけでもその後のカソード還元により活性化する。これらの活性化処理により、同じレベルの活性度を示すが、処理方法によりその活性保持時間は異なる。このことは、“不純物”の吸着に原因があるとするよりは、むしろ活性化処理による再配列で不安定になった白金原子が安定状態に戻る、“表

面構造⁹の変化に原因があると結論した。

(2) 白金電極の表面状態とアノード多層酸化被膜の成長

酸化→還元前処理によって活性化した白金電極にはアノード酸化により多層酸化被膜が容易に成長するが、活性化した電極を焼鈍するとその成長速度は減少する。特に、長時間焼鈍した電極では多層酸化被膜の成長がみられない。熱処理による酸化容易性の減少は、表面構造の変化によるものとみられる。酸化の容易性が結晶欠陥の密度に比例すると仮定することにより、空格子の移動機構及び白金付着原子の移動機構を基に考察し、白金電極の活性度が表面の構造に依存すると結論した。

第V章 水素アンダーポテンシアル吸着

白金電極の、水素のアンダーポテンシアル吸着についての報告は定性的なものにとどまり、吸着水素の再結合反応、および特異吸着についての詳細な報告は少ない。本研究による定量的な測定結果と再結合反速度は、従来の報告とは全く異なる結果が得られた。また特異吸着について、新しい知見を述べた。

(1) 白金電極表面上水素のアンダーポテンシアル吸着と水素原子の再結合についての速度論的研究

0.5M H_2SO_4 溶液中で、平滑白金電極を、0.45V から0.05V の範囲の一定の電位に保持し、流れる定常カソード電流を測定した。カソード電流は吸着水素の再結合によるもので、水素の吸着状態および被覆率の双方に依存する。水素の被覆率とカソード電流の特徴的な関係は、吸着席の幾何学的配列によって説明した。定常電流から求められた結合速度定数および吸着水素原子の易動度は、開回路で減衰法を用いて測定された値と一致したが、被覆率が0.85以上でカソード電流が急激に増加する流域では新しいタイプの吸着が始まることを示唆する結果が得られた。肉眼で観察出来るような H_2 の連続的な発生を説明するには、H原子の結合が更に著しく促進されるようなH原子の活性状態、あるいは新しい吸着状態もしくは吸着サイトを考える必要があることを提起した。

(2) 白金電極上における水素の特異吸着

平滑白金電極上の吸着水素は、線形電位掃引アノードボルタモグラムにおいて、2つの脱着電流ピークの間小さな電流ピークが現れる。このピークIIIの高さは、水素のアンダーポテンシアル吸着電位領域の保持電位およびその保持時間によって変わる。この波は、白金格子のなかへ潜り込むか、あるいは白金格子の中へ溶解するかした水素原子が脱着する過程で現われたものと結論した。

第VI章 白金電着膜の熱処理による(100)面の成長

白金電極による電極反応の研究の多くは多結晶電極を使用したものであり、それにより得られる測定値は種々の結晶面についての平均値である。これに対して、単結晶電極面を用いると、

原子レベルの電極触媒反応の解明が可能になる。本章では、新たに開発した(100)面をもつ板状単結晶白金電極の作成法を記した。

(1) 定電流電着膜の熱処理による白金(100)面電極の作成

塩化白金酸水溶液(3%重量濃度)をメッキ液として圧延多結晶白金箔表面に白金電着層を作り、これを高温(1200~1400°C)瞬間加熱した。この一連の操作を繰り返すと白金表面は(100)面で覆われる。電極表面が(100)面であることは、電位掃引ボルタモグラムの形状から判定され、更に反射電子線回折図形により確認された。

(2) 定電位電着薄膜とその熱処理により(100)面の成長

25°Cで塩化白金酸水溶液から電位規制により圧延白金板上に成長させたとき、高温熱処理により(100)面の成長に及ぼすメッキ電位、電着量、および電着液の液性の影響を調べた。水素吸着電位での電着の初期では、(110)面が電極面に平行に成長することを反射高速電子線回折の解析から見出した。更に、高温熱処理の繰り返しにより良好な(100)面が得られるメッキ電位が、メッキ液のpHの増加と共に卑の方へシフトし、また、この電位が白金表面に水素が電氣的に吸着する電位であることを明らかにした。このことから、吸着水素がメッキの結晶成長に深く関わるものと結論した。

第七章 結語

本研究で得られた結論をまとめた。

論文審査の結果の要旨

白金電極は可逆性に富み、電気化学的触媒作用にすぐれているといった特徴から、最も基本的で重要な電極として使用されてきた。角野雅恵の提出した論文はこの白金電極を取り上げ、研究したものである。

まず、第I章では従来の研究について概観し、白金電極と酸素あるいは水素との相互作用について述べている。

第II章では白金電極上での酸化被膜の生成を検討した。従来白金電極上には単層酸化被膜しか生成しないとわれてきたが、本研究で多層酸化被膜を生成させる分極条件を初めて発見した。

第III章では第II章で見出した多層酸化被膜の還元反応を検討した。酸性溶液中での還元は陰イオンの種類に影響され、各陰イオンの白金表面への吸着力の違いによるものと結論している。アルカリ性溶液中の還元反応は陽イオンの種類に影響される。その検討から、陽イオンの吸着挙動を明らかにした。

第IV章では酸化前処理による電極の活性化を検討した。ここでは、まず酸化し、その後還元して活性化した際、どのような活性化もしくは不活性化が起こるかを検討した。この結果から、活性化処理が電極表面の白金原子の挙動とどのように関連しているかを解析した。

第V章で白金電極への水素のアンダーポテンシアル吸着を検討した。さらに電極表面における水素原子の再結合を速度論的に研究し、その機構を明らかにした。

第VI章は本研究で最も重要な結果を得たことについて記述した章である。通常の白金電極は多結晶電極であり、これを使って電気化学的測定を行うと、種々の結晶面上で起こる電極反応の平均値を観測することになる。本研究では板状の白金電極にある条件で白金メッキと加熱処理を繰り返すと、(100)面をもつ板状単結晶白金電極を作れることを発見した。この電極表面が(100)面であることはボルタモグラムの測定および反射電子線回折図形で確認している。また、この電極の作成条件や(100)面の成長の様子等を詳細に明らかにした。

第VII章は本研究で得られた結果および結論を総括したものである。

本論文は著者が自立して研究活動を行なうのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって角野雅恵提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。