博士（理　学）　モハメット　アブドール　カイユーム

学位論文題名

白金とパラジウム電極への亜鉛イオンのアンダーポテンシャル析出に関する研究

(*Underpotential Deposition of Zn^{2+} Ions on Platinum and Palladium*)

学位論文内容の要旨

アンダーポテンシャル析出 Underpotential Deposition（ＵＰＤ）とは金属イオンM^{n+}が金属Ｍに電析する熱力学的電位（ネルンストの関係）E_{eq}より低い電析電位Ｅで異種金属Ｍ'上に単原子層以下析出する現象を指す。このＵＰＤにより金属Ｍを単原子層以下の厚さで しかもＭ'の特定のサイトのみを修飾しうることが期待されるので、広範な研究が行われている。本研究で亜鉛イオンのＰｔやＰｄへのＵＰＤを観測し、その解析を行なったのは亜鉛イオンがE_{eq}よりも1Vもプラスの電位でＰｔにＵＰＤしていると考えられるデータ {Takamura et al. 38(1970)112}があったからである。この1Vという値はこれまでのＵＰＤのデータからは考えられない大きな値である。この値がＵＰＤとして受け入れられうるとするとゼロ価のＺｎがＰｔ上に水素ガス発生電位よりもプラスの電位で生成することになるので注目した。すなわち、反応性の高いＺｎがＰｔ上に生成するので、そのＺｎ°による還元反応やUPD Zn/Ptによる酸化反応の触媒作用が興味あるところである。また、単結晶電極上のＵＰＤによりＵＰＤサイトの特定ができると表面の規格化された修飾が可能になり、新たな触媒作用の解明や触媒設計への一指針となると期待される。

第１章では報告されているＵＰＤについて概観し、本論文のＰｔやＰｄへの亜鉛イオンのＵＰＤと既報との関連について議論した。

第２章では本論文で用いた実験手法や条件について述べた。3室型セルを用い、テスト電極の電位をpotentiostatで制御し、電流－電位関係を観測した。ここでテスト電極に与える電位は一定の電位走査速度の三角波とし、そのとき観測される電流－電位曲線を cyclic voltammogram(CV)と呼ぶ。このCVをいろいろな条件下で観測し、それらを解析、比較検討することにより、各種結論を導いた。

第３、４章では多結晶Ｐｔ、Ｐｄ電極上へZn^{2+}イオンのＵＰＤが起こるかどうかをｐＨ≃１～６.９とｐＨ１２.６で観測し、Zn^{2+}イオンがE_{eq}より1Vもプラス電位でＵＰＤすることを明らかにした。その観測結果をPtとPdのそれぞれ１例ずつについてFig.１に示す。ここでFig.1(a)のＰｔの結果についてアノー

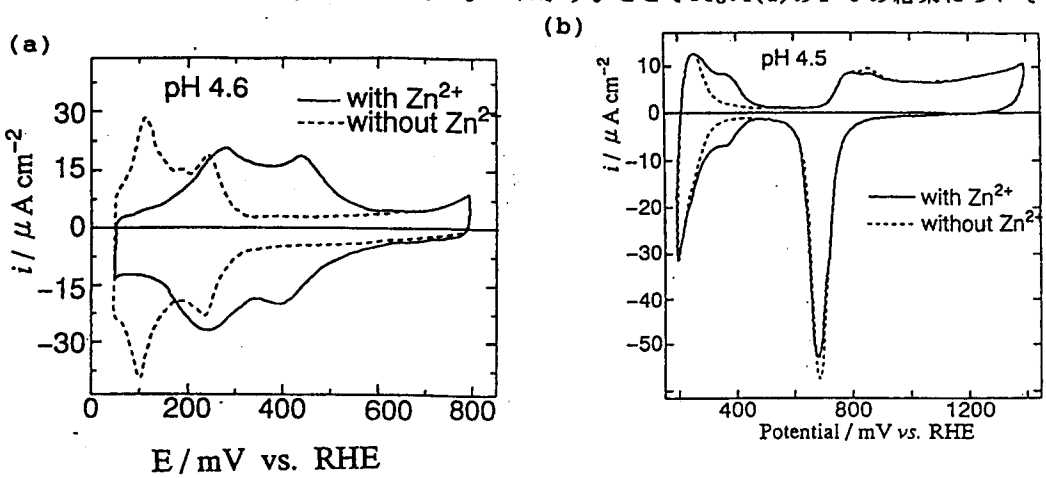


Fig. 1. Cyclic voltammograms (a) on Pt at 20 mV/s and (b) on Pd at 10 mV/s with(——) and without(---) 10^{-4}M $Zn(ClO_4)_2$ in 0.1M KH_2PO_4 (pH 4.5).

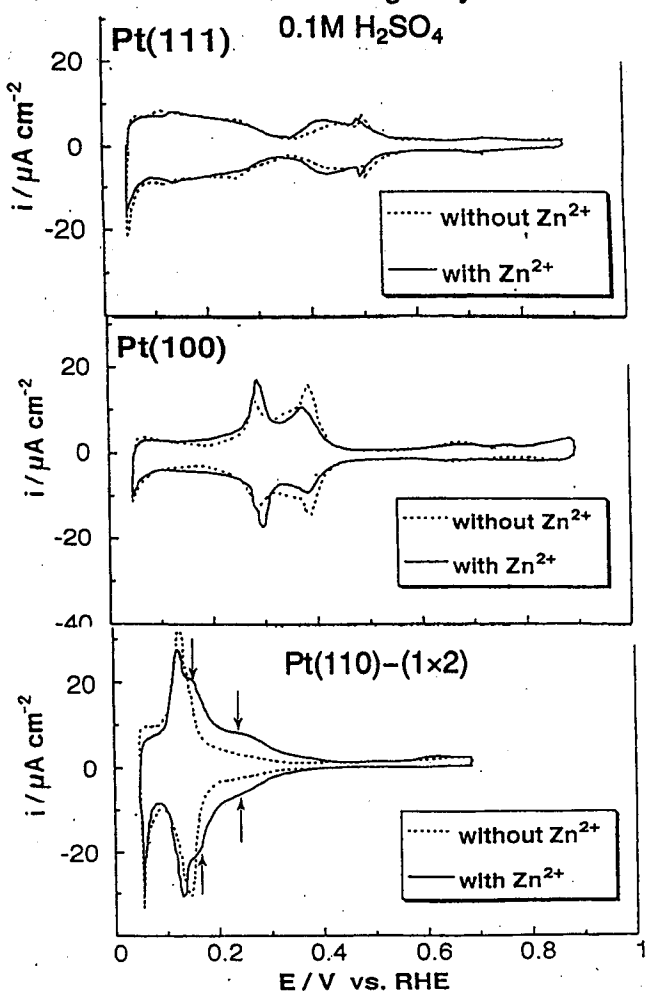
ド電流（プラス電流）をみるとＺｎ$^{2+}$イオンが溶液に入れられると点線で表される水素吸着に由来する0.11Vと0.24Vの２つのピークが消えて0.28Vと0.44Vのピークが現れた。この新しいピークの内、0.28Vのピークは吸着水素のピークと重なっているのでその寄与も考えられるが、0.44VのピークはＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤであると結論した。また、Ｐｄ上ではこれまでで Ｚｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤは報告されていなかったが、Ｐｔ電極とほぼ同じ電位でＵＰＤする事をFig.1(b)から明らかにすることができた。これらのＵＰＤのＺｎ$^{2+}$濃度依存性からＰｔ、ＰｄともＺｎはゼロ価になってＵＰＤしていると結論された。

ＵＰＤピーク電流のピーク幅からＵＰＤしているＺｎ間の相互作用パラメータをTemkinの吸着モデルによって見積もった。このモデルではＵＰＤした原子間の相互作用を比例近似で導入している。すなわち、ある被覆率θの時の吸着エンタルピーΔH_uを$\Delta H_u = \Delta H_u^{\circ} - r\theta$ で表すことにした。ここでΔH_u°は$\theta = 0$の時のΔH_uであり、ｒは相互作用の程度を示すパラメータである。解析の結果、相互作用は反発的で7～26KJ/molと得られた。

第５章ではＰｔ単結晶電極上のＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤをＣＶで観測した。すなわち、上述の多結晶の結果ではＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤと吸着水素の電流とを区別出来ないので、ＵＰＤサイトを特定するためには単結晶電極を用いることが必要である。Pt(111),Pt(100),Pt(110)電極上のＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤを硫酸溶液中で観測した結果をFig.2に示す。比較のためにPt(110)電極の場合には過塩素酸溶液中でも測定を行った。単結晶の前処理はClavilierが導入したannealing and quenchingの方法によった。純水中でquenchする時の結晶の温度や純水が水素飽和か窒素飽和かでピークの相対的な強度が異なっていた。それがPt(100)で顕著に現れたのでＺｎ$^{2+}$イオンによるCVの変化はＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤではないと考える。Fig.2からPt(110)でＺｎ$^{2+}$イオンによる顕著な電流の増加が観測された。すなわち、Ｚｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤは電位Ｅ＞０Ｖｖｓ．ＮＨＥではPt(110)に特異的に起こるという表面構造敏感な反応であることが分かった。Pt(110)の表面はreconstructionを起こしていてPt(110)-(1×2)の構造を取るとされているが、吸着水素の電気量から本研究のPt(110)でもその構造であると推測する。Ｅ＞０Ｖ(NHE)においてＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤによる被覆率は粗い近似では0.2であった。このPt(110)-(1×2)でのＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤと多結晶Ｐｔ上のＵＰＤを比較すると同じ電位領域でＵＰＤが観測されていることが分かる。これから多結晶上でもPt(110)-(1×2)と同様のサイトでＺｎ$^{2+}$イオンがＵＰＤしていると推定される。

第６章では以上の結果を総括し、この研究から考えられるこれからの研究方向に言及した。更にｐＨを上げて単結晶電極でのＵＰＤを観測するとその構造を特定することが出来ると推測する。Ｐｄの単結晶での研究を進める必要がある。本論文ではＣＶのみの実験だけであるが、単結晶電極でのＳＴＭ像の観測によりＺｎ$^{2+}$ＵＰＤサイトを特定しうると期待される。 in-situ ＦＴＩＲでの表面観測によりＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤへのアニオンの関与などを明らかにしうると期待される。

Fig. 2. CV's at 10 mV/s on single crystal Pt in 0.1M H_2SO_4



学位論文審査の要旨

主　査　教　授　延　与　三知夫
副　査　教　授　喜　多　英　明
副　査　教　授　魚　崎　浩　平
副　査　助教授　荒　又　明　子

学位論文題名

白金とパラジウム電極への亜鉛イオンのアンダーポテンシャル析出に関する研究

(*Underpotential Deposition of Zn^{2+} Ions on Platinum and Palladium*)

金属イオンM^{n+}が同じ金属M上に電析する熱力学的な平衡電位E_{eq}より正の電位で異種金属 M' 上に単原子層以下析出する現象をアンダーポテンシャル析出（Underpotential Deposition、ＵＰＤと略記）と言う。亜鉛イオンの標準電位E_0は－0.763V (NHE) と大きく負で、水素電極反応などに高い触媒活性を持つＰｔやＰｄでの通常の作動電位から大幅に離れているため、Zn^{2+}のＵＰＤは今まで殆ど研究されなかった。しかし、貴金属電極のＵＰＤ金属による表面修飾が電極触媒の活性の向上に大きく寄与する例が多数知られていることから、Zn^{2+}のＵＰＤも興味深い研究対象である。なお本研究より前にＰｔ上にZn^{2+}がＵＰＤしていることを示すと考えられる報告 {Takamura et al. (1970)}があるが、当時はＵＰＤとしてではなく吸着現象として取り扱われた程度で、その量や特性などの詳細は調べられていない。

本論文の第１章では今までに報告されている種々の金属のＵＰＤについて概観し、ＰｔやＰｄへの亜鉛イオンのＵＰＤとの関連について考察している。

第２章では本論文で用いた主な実験手法である voltammogram 法や実験条件について述べている。

第３章と第４章では多結晶Ｐｔ、Ｐｄ電極上でZn^{2+}イオンのＵＰＤが起こるかどうかをｐＨ 1.0～12.6 の広いｐＨ領域で観測し、Zn^{2+}イオンがE_{eq}より１Ｖもプラスの電位でＵＰＤすることを明らかにした。またＵＰＤ電位のZn^{2+}濃度依存性からＰｔ、ＰｄともＺｎはゼロ価になってＵＰＤしているとの結論が得られた。

第５章ではＰｔ単結晶電極上のZn^{2+}イオンのＵＰＤを観測した。すなわち、上述の多

結晶での結果ではＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤに伴う電流と吸着水素による電流とを区別出来ないので、両者を明瞭に分離し、またＵＰＤサイトを特定するためには単結晶電極を用いることが必要であると考えられた。硫酸溶液中で Pt(111), Pt(100), Pt(110) 上の voltammogram を観測し、また比較のために Pt(110) 電極の場合には過塩素酸溶液中でも測定を行った。その結果、Pt(110) でＺｎ$^{2+}$のＵＰＤによる顕著な電流の増加が観測された。この観測から、Ｚｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤは電位Ｅ＞０Ｖ(NHE) では Pt(110) に特異的に起こるという表面構造敏感な反応であることが判った。表面科学の分野の研究から Pt(110) の表面は reconstruction を起こしていて Pt(110)-(1×2) の構造をとるとされているが、本論文の Pt(110) でも吸着水素の電気量から見てその構造であると推定された。なおＥ＞０Ｖ(NHE) において、Ｚｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤによる被覆率はほゞ 0.2 であった。この Pt(110)-(1×2) でのＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤと多結晶Ｐｔ上のＵＰＤとは、ほゞ同じ電位領域で観測される。このことから、多結晶上でも Pt(110)-(1×2) と同様のサイトでＺｎ$^{2+}$イオンがＵＰＤしていると推定された。

第６章では以上の結果を総括し、この研究から考えられるこれからの研究方向を考察し、ｐＨを上げて単結晶電極でのＵＰＤを観測することにより、その構造を特定することが出来ると推測している。本論文での実験は voltammogram 法によるもののみであるが、今後単結晶電極でのＳＴＭ像の観測等によりＺｎ$^{2+}$のＵＰＤの起こるサイトを特定し、あるいは *in-situ* ＦＴＩＲでの表面観測 によりＺｎ$^{2+}$イオンのＵＰＤへのアニオンの関与などを明らかにする方向の研究が示唆された。

最近、Cairns (1994) はアルカリ溶液中のＰｔ上のＺｎ$^{2+}$のＵＰＤを初めて観測したと報告しているが、本申請者は既にこれを報告している（参考論文、1993年6月）。またＰｄ上でもＺｎ$^{2+}$のＵＰＤが起こることも本論文で報告し、その解析を行っている。今後、本実験で得られた新しい知見をもとに、単結晶電極を用いて下地金属表面でのＵＰＤサイトを決めるなどにより、ＵＰＤ現象のより詳細な理解が得られるものと期待される。

参考論文３編は何れも権威ある国際学術誌に発表されている。また最終試験の結果も満足すべきものであった。よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに充分な資格あるものと認めた。