

酸素還元反応を活性化する Au(111)電極上

における Bi の電析構造

(千葉大院工, 高輝度光セ*) ○中村将志, 佐藤成真, 星永宏, 坂田修身*

【序】

自動車や家庭用小型電源として固体高分子形燃料電池が期待されており、実用化に向けた研究が盛んに行なわれている。固体高分子型燃料電池は低温で作動するため、電極触媒として貴金属が用いられている。しかしカソードにおける酸素還元反応 ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) が遅いことが問題となっている。これまで種々の金属電極における酸素還元活性が調べられており、金属の種類により反応機構が異なる。Au 電極では中間生成物である過酸化水素が主に生成するが、異種金属の電析した場合には酸素分子は水まで還元される。なかでも Bi を修飾した Au(111) 電極は酸素還元反応に活性であることが知られている。

Au 電極上において Bi はアンダーポテンシャル析出（析出する金属の酸化還元電位より正電位領域で基板電極に電析する現象）する。電極電位により Bi の析出構造を制御することができるため、酸素還元反応を理解する上で便利なモデル電極となる。Bi は電極電位によって $p(2 \times 2)$ 構造と $(p \times \sqrt{3})$ 構造の 2 つの周期構造を形成することが走査型トンネル顕微鏡 (STM) の観測により報告されている [1]。特に $p(2 \times 2)$ 構造が形成される電極電位において、酸素還元反応が活性となる [2]。しかし電気化学測定から見積もられる (2×2) -Bi 構造の被覆率は 0.5 であり、被覆率 0.25 である $p(2 \times 2)$ 構造モデルとは一致していない。そこで本研究では、Au(111) 電極上の Bi の (2×2) 構造について STM および表面 X 線回折法により詳細な (2×2) 構造の決定を行った。

【実験方法】

表面 X 線回折測定は SPring-8 BL13XU に設置されている多軸回折計で行った。使用 X 線波長は 25 keV、電解液には 1M $HClO_4$ + 5mM Bi_2O_3 溶液を用いた。アニール処理した Au(111) 表面を電気化学セルにセットし 4 軸モードにて測定を行った。Bi の (2×2) 構造領域である 210 mV (vs Ag/AgCl) において整数次および (2×2) 構造由来の分数次ロード強度測定を行った。STM 測定は電解研磨した W 探針を使用し、同じく 210 mV で観察した。

【結果および考察】

図 1 に Au(111) 電極上に析出した Bi の STM 像を示す。ハニカム構造が観測され、図中に示す単位格子は 2×2 構造に一致した。各々のスポットを Bi と仮定すると Bi 被覆率 (θ_{Bi}) は 0.5

となり、これまでの STM 結果とは異なる。そこで詳細な表面構造を明らかにするために表面 X 線回折測定を行なった。図 2 に表面 X 線回折による整数次および分数次ロッドの強度分布を示す。 $p(2 \times 2)$ ($\theta_{Bi} = 0.25$) 構造に関しては様々な初期モデルを考慮したが、いずれの構造においても分数次ロッドの構造因子が測定値から外れる結果となった (図 2 破線)。測定値と最もよく一致したモデルは図 3 に示すような $c(2 \times 2)$ 構造であった。 $c(2 \times 2)$ 構造の $\theta_{Bi} = 0.5$ であり、電気化学測定から見積もられた Bi の被覆率と一致している。また STM で観察されたハニカム構造とも一致した。

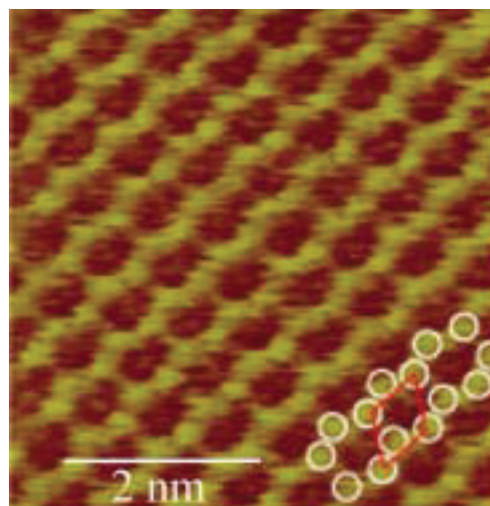


図 1. Bi 析出した Au(111) の STM 像

これまで、Bi が析出した Au(111) 電極の酸素還元反応は盛んに研究されてきた。従来の酸素還元反応では吸着したビスマスの中に酸素種 (酸素分子や過酸化水素) が入り込むと考えられていたが、従来とは異なる反応機構も考慮する必要がある。当日は赤外分光および密度汎関数理論計算により詳細を議論する。

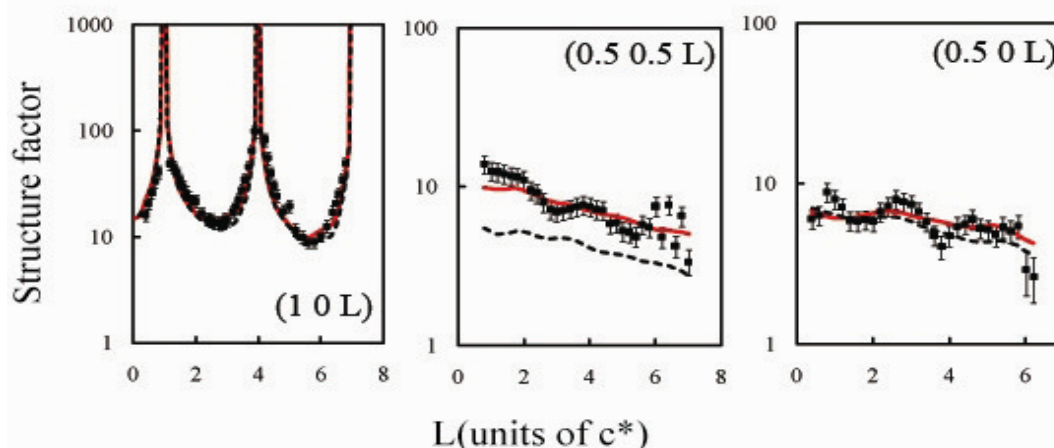


図 2. ロッド強度測定結果 (■ : 測定値、実線 : $c(2 \times 2)$ 、破線 : $p(2 \times 2)$)

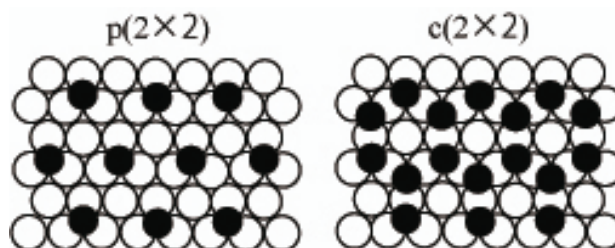


図 3. Au(111) 上の Bi の $p(2 \times 2)$ 構造と $c(2 \times 2)$ 構造

【参考文献】

- [1] C. H. Chen, A. A. Gewirth, B. M. Ocko, J. Wang, *J. Phys. Chem.* **28**, 3896 (1993).
- [2] X. Li, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7086 (2003).