

アルカリ溶液中における Au(111)電極の表面酸化

(千葉大院工) ○中村将志, 加藤賢, 中島陽, 星永宏

Surface Oxidation of Au(111) Electrode in Alkaline Solution

(Chiba University) ○M. Nakamura, K. Kato, Y. Nakajima, N. Hoshi

【序】電極-電解液界面には電気二重層が形成されている。電極表面と強く吸着するイオンは内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる吸着層となり、溶媒和されたイオンは外部ヘルムホルツ面(OHP)と呼ばれる界面近傍層に存在する。OHPについては、X線回折法により種々の電極界面の構造が明らかになってきた。電極反応は、電極材料、表面構造、イオンや分子の吸着に依存することが知られているが、OHPイオン種も反応活性に影響を及ぼす。アルカリ溶液中のPt(111)電極では、Cs⁺やK⁺を含む電解質溶液よりLi⁺やNa⁺が酸素還元反応やアルコール酸化反応を強く阻害する[1]。IR測定からLiOH中ではPtOHを形成するが、CsOH中ではPtOHを形成せずPtOに酸化されることがわかった。このようにOHPイオンによる電極反応の阻害は、異なる酸化過程を経由することに起因する[2]。

Auは電極反応には不活性な金属として知られているが、アルカリ溶液中ではアルコール酸化や酸素還元反応を活性化する。しかし、電極反応や表面の酸化過程におけるOHPイオン種の影響については分かっていない。Au酸化物の研究は、表面増強ラマン散乱による研究が数多くある。最近では、ナノ微粒子を用いることにより単結晶基板にも展開されている[3]。本研究ではAu(111)電極上におけるアルコール酸化反応のアルカリ金属イオン依存性を調べ、さらに表面酸化過程を表面X線回折(SXD)および赤外反射吸収分光(IRAS)を用いて観測した。

【実験方法】 SXD測定はKEK/PF BL4Cの多軸回折計を用いた。IRAS測定では600 cm⁻¹まで測定するために、ZnSeプリズムおよび広帯域MCT検出器を使用した。プリズムの溶解による電極表面の汚染を防ぐためにプリズムをポリプロピレンフィルムで覆い溶解を防止した。測定には電位変調法を利用した赤外分光(SNIFTIRS)を用い、参照電位は0.1 V(RHE)とした。

【結果と考察】 図1に2.5 M CH₃OHを含む0.1 M LiOHおよびCsOH中におけるAu(111)電極のボルタモグラムを示す。1.1 V(RHE)付近の酸化電流はメタノール酸化によるものであり、アルカリ金属イオンに依存していない。同様にエタノール酸化反応でもアルカリ金属イオンの依存性はなくPt(111)電極とは異なる結果であった。図2に0.1 M LiOH溶液中におけるIRASスペクトルを示す。LiOH中では0.7 V以

上で 940 cm^{-1} 付近にバンドが現れた。このバンドは重水中において同位体シフトしており、Au 表面に吸着した OH の AuOH 変角振動(δ_{AuOH})に帰属できる。 1630 cm^{-1} の下向きのバンドは参照電位で吸着している水分子の δ_{HOH} 、 1450 cm^{-1} 付近のシャープなバンドはプリズムを覆っている高分子フィルムの影響である。 0.1 M CsOH 中での Au(111) の IRAS 測定においても同様に δ_{AuOH} が 0.7 V 以上で観測された。したがって、Pt 電極の酸化過程と異なり、Au 電極ではアルカリ金属イオンに依存せず AuOH を形成している。

Pt(111)では、表面酸化に伴う表面の凹凸がアルカリ金属イオンで大きく異なった。そこで Au(111)についても SXD により表面原子層の緩和や原子占有率を決定した。 1.3 V(RHE) 以下では、電極電位変化に伴う表面緩和が観測されたが、アルカリ金属イオンによる違いはみられなかった。しかし、 1.4 V(RHE) では、CsOH 溶液中において表面 Au 層の占有率が大きく低下した。よって 1.4 V 以上ではアルカリ金属イオンが表面酸化に強く影響を及ぼすことが分かった。

【参考文献】

- [1] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Vliet, J. Greely, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).
- [2] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, O. Sakata, *ChemPhysChem* **14**, 2426 (2013).
- [3] U. Zhumaev, A. V. Rudenv, J. F. Li, A. Kuzume, T. H. Vu, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta* **112**, 853 (2013).

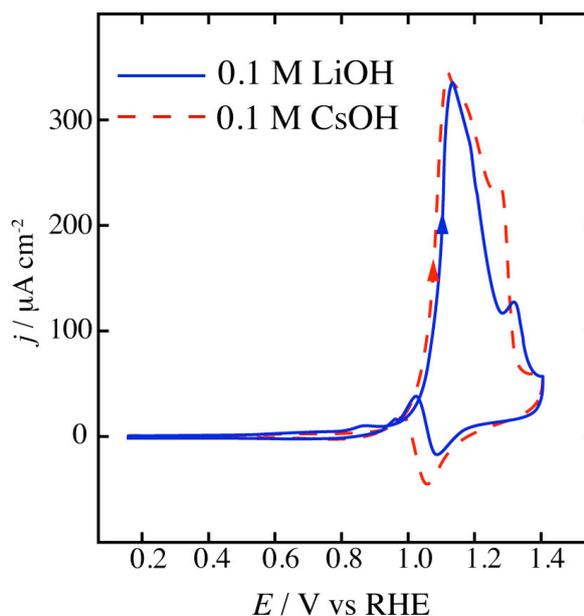


図1 2.5 M CH₃OH を含む溶液中における Au(111)のボルタモグラム

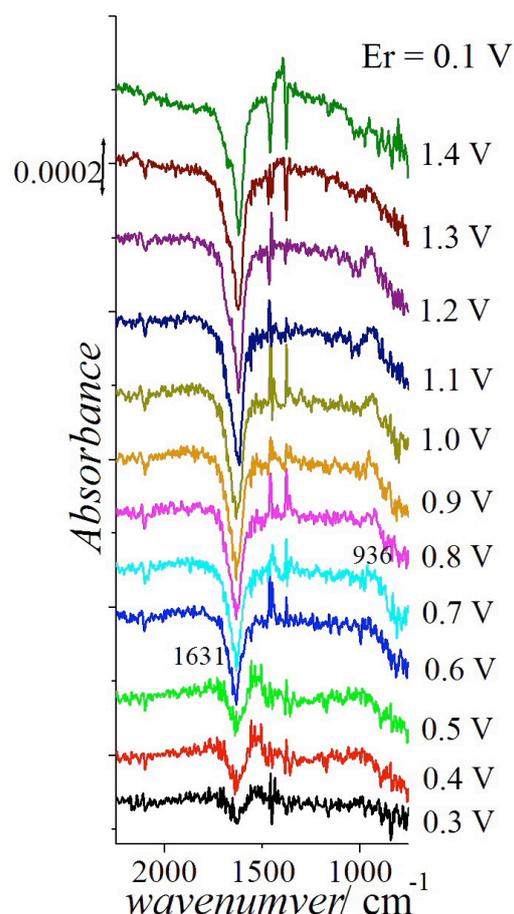


図2 0.1 M LiOH 溶液中における Au(111)の IRAS