

## 1D15 表面増強赤外分光による Pt 電極表面における水素吸着と水素反応機構の解析

(北大触媒セ<sup>1</sup>・CREST, JST<sup>2</sup>・北大院地球環境<sup>3</sup>) 大澤雅俊<sup>1,2</sup>, 国松敬二<sup>1</sup>, 先崎尊博<sup>3</sup>, 津島 稔<sup>2</sup>

【序】水素電極反応は、水素イオンの放電反応 ( $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$ ; Volmer step) と、それに引き続く吸着水素原子の結合反応 ( $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ ; Tafel step) あるいは吸着水素原子と溶液中の水素イオンとの結合 ( $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ; Heyrovsky step) の2段の素反応過程を経て起こることが確立されている。律速過程は電極の種類や実験条件で異なる。一見すると単純な反応と思われるが、中間体である吸着水素の素性と、反応との関連が十分に理解されていない。その原因は、過去のほとんどの研究が電流計測に基づく速度論的解析に拠ってきたところにある。赤外分光はこの問題解決に有効な手段であり、NicholsとBewick [1]は、赤外光感度反射法 (IRAS) によるPt族電極表面のin situ測定で、atopサイトに吸着した水素原子が反応中間体であることを見出した。しかしながら、その後のIRASならびにSFG測定では十分な再現性が得られていない。Pt-H振動の吸収が極めて弱いこと、表面がCOによって被毒されやすいこと、ならびに発生した水素ガスが分光測定と電位の制御を妨げる等のことがその原因として考えられる。本研究では、こうした問題がないATR配置の表面増強赤外分光 (SEIRAS) [2]を用い、Pt電極に吸着した水素の振動スペクトルと、電気化学的速度論との対比から、水素電極反応機構を検討した。

【実験方法】ATR配置のSEIRASの詳細については既報[2]のとおりである。半円筒型Siプリズムの全反射面に無電解メッキした厚さ約 100 nmのPt薄膜を作用電極として用いた。この電極を用いたSEIRASが、IRASに比べて数十倍高感度であることはすでに報告している。[3]対極にはPtメッシュ、参照極には可逆水素電極 (RHE) を用いた。用いた溶液はArガスで十分に脱気した 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ で、水素ならびに酸素発生電位間で電位を走印し、電極表面を清浄化した。参照スペクトルは、水素が吸着しない 0.6 Vで測定した。なお、電位はohmic dropを補正した値で示す。

【結果と考察】用いた電極の電流 - 電位曲線は、Fig. 1 に示すように、通常が多結晶Ptとほぼ同じで、0.05 ~ 0.35 Vに水素の吸着ならびに脱離に伴う電流ピークが観測される。水素発生は 0.05 V以下の電位で起こるので、水素反応の中間体 $\text{H}_{\text{ads}}$ はOPD Hと呼ばれ、より高電位側での吸着水素 (UPD H) と区別されている。

Fig. 2 に示すように、0.1 V付近から  $2100 \text{ cm}^{-1}$ に吸収が現れ、電位を負方向に変化させるに従い強度が増大する。溶媒を $\text{H}_2\text{O}$ から $\text{D}_2\text{O}$ に代えると  $1500 \text{ cm}^{-1}$ にシフトしたことから、吸着水素であることが結論される。振動数から、atopサイトに吸着した水素であると考えられる。なお、Fig. 2B中の白丸は、IRASによる文献値[1]を 3.2 倍した値であり、本研究とよい一致を示す。ATR-SEIRASの採用により、水素ガスが激しく発生する電位ま

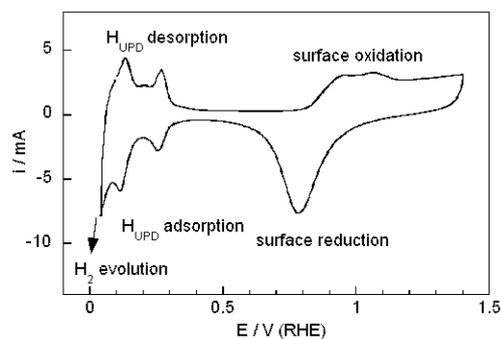


Fig. 1 Cyclic voltammogram for a chemically deposited Pt electrode in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

で測定が拡大されていることに注意されたい。電位を負にするにつれてバンド吸収が増大することは、観測されたPt-H振動が水素発生の中間体であることを示唆する。一方、より正側のUPD H電位領域では、 $900\text{ cm}^{-1}$ 以上に吸着水素による吸収は観測されなかった。UPD Hはhollow siteに吸着していると推定されており、UHV系での測定から、その吸収は $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 付近にあると予想される。本実験では、Siプリズムの吸収により $900\text{ cm}^{-1}$ 以下の波数領域は観測できなかった。

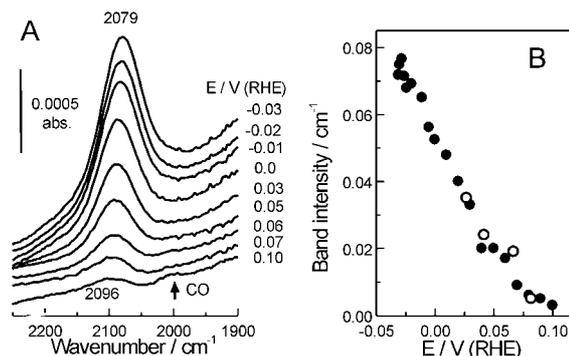
$2100\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が反応中間体であることをより明確にするために、Tafel曲線 (Fig. 3A 印) との比較を行った。Tafel曲線の傾きは $30\text{ mV}$ 一定であり、Volmer-Tafel機構で反応が進行し、Tafel stepが律速であることを示唆する。[4] 図中の は、水素発生の電流密度と、Pt-Hバンド強度の両対数プロットである。電流密度の小さい領域での傾き $0.5$ は、水素発生がバンド強度の2乗に比例することを示す。バンド強度が $H_{\text{OPD}}$ の被覆率 $\theta$ に比例すると仮定すれば、Tafel stepを律速とする速度論[4]と一致する。

一方、高電流密度領域(負の電位領域)ではこの関係が成り立たない。 $-30\text{ mV}$ でのバンド強度は予想値の約 $1/10$ であった。バンド強度が $\theta$ に比例するとは限らないが、この差を分光学的な理由で説明することは困難である。ここで、Tafel曲線の傾き $30\text{ mV}$ は、いわゆる水素の supersaturation 効果でも説明できること[5]を指摘する。すなわち、電極近傍の水素濃度が高くなると、水素過電圧が大きくなり、電極界面に引加される実際の電位は小さくなる。その結果、電気化学的測定と分光学的測定に矛盾が生じたものと考えられる。

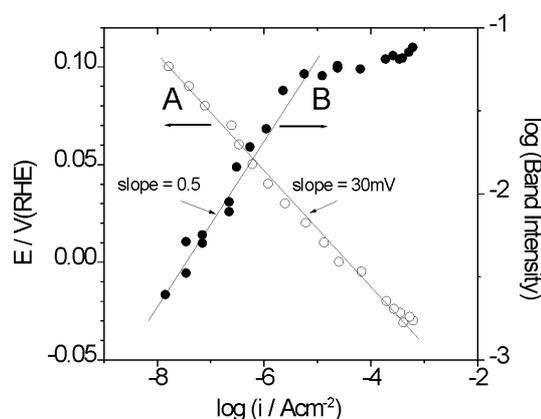
以上の結果から、SEIRAS が電極表面反応機構を明らかにする上で有効であることが結論される。

#### 【参考文献】

1. R. J. Nichols and A. Bewick, *J. Electroanal. Chem* 1988, **243**, 445.
2. M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, 2861; In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Ed.; Wiley: Chichester, 2002; Vol. 1, pp 785-799.
3. A. Miki, S. Ye and M. Osawa, *Chem. Commun.* 2002, 1500.
4. P. Delahay, In *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York, 1965, Chapt. 10.
5. B. E. Conway, In *Interfacial Electrochemistry*; A. Wieckowski, Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999, pp 131-150.



**Fig. 2** Potential dependence of the SEIRA spectra (A) and integrated band intensity (B, closed circles) of the hydrogen adsorbed on the Pt electrode in  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Open circles: IRAS data taken from Ref. 1.



**Fig. 3** (A) Tafel plot and (B) log-log plot of the band intensity of the hydrogen intermediate vs. current density on the platinum electrode in  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ .