

## M(111)(M=Pt,Au,Cu)上の電気二重層と電極電位

慶大院・理工 ○山崎瑞穂 葛目陽義 伊藤正時

【序論】水分子は様々な固液界面において重要な役割を持ち、電極表面における電気二重層の形成や電極電位の決定、電極上での電気化学反応に大きな影響を与える。印可する電極電位を変化させると金属表面上の水分子層の構造も変化し、金属表面上に形成される電気二重層の構造や電極上での電気化学反応メカニズムにも影響を与えられと考えられる。今までにヒドロニウムイオン・水分子と bisulfate の共吸着が $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ 構造を形成することは Pt,Au,Cu をはじめとして多くの金属表面において明らかにされたが、水素発生や酸素発生領域付近での電気二重層の詳細な構造はまだ明らかになっていない。全電位領域における電気二重層の構造を解明することは非常に重要である。近年では強力な X 線を用いることができるようになり、金属表面の複雑な吸着構造の決定に対して有力な手段として用いられている。この方法により、金属表面の酸素原子などの位置を正確に決定することができる。

K.Wandelt<sup>1</sup>らは STM を用いて水素発生電位領域における Cu(111)電極表面上でヒドロニウムイオンが  $c(5 \times 5)$ 構造を形成することを報告した。本研究では表面 X 線回折を用いて Cu(111)電極表面上での水分子のより詳しい構造を決定し、さらに、水素発生電位における M(111)(M=Pt,Au,Cu)表面でのプロトン輸送過程を赤外線吸収分光法を用いて解明した。そして、電極電位と電気二重層との関連について考察した。

【実験】支持電解質は精密分析用  $H_2SO_4$  と MilliQ を用いて調整した(Cu(111)では 5mM  $H_2SO_4$ 、Pt(111)及び Au(111)では 0.5M  $H_2SO_4$ )。対極には白金線を、参照極には水銀/硫酸第一水銀電極を用いたが、本発表では SHE 基準で表した。表面 X 線回折は 5mM  $H_2SO_4$  中で Cu(111)を用いて -350mV において測定を行った(Spring-8 BL13XU,  $\lambda = 0.139\text{nm}$ )。直前の CV 測定から Cu(111)表面がでてきていること、及び -350mV において硫酸イオンが脱離し、電極表面に水分子ヒドロニウムイオンのみが存在することを確認した。

得られた反射データから解析プログラム(SHELX97)を用いて酸素原子の位置を決定した。赤外分

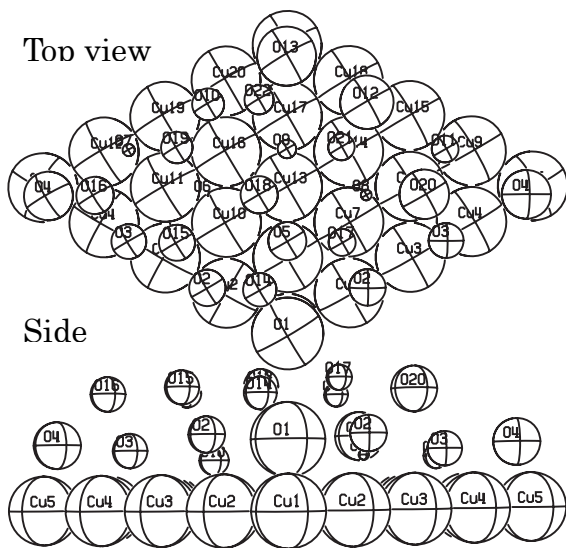


Fig.1

光測定は PERKIN-ELMER 2000 を用い、 $8\text{cm}^{-1}$ の分解能を採用して測定を行った。

【結果・考察】X 線回折測定の反射強度プロファイルから単位格子を計算すると、 $a=0.64\text{nm}$ 、 $c=0.84\text{nm}$  の菱面体格子に近似されることが分かった。この構造は最密充填構造と似た構造をとるが  $c/a=1.31$  となり、理想的な最密充填構造での  $c/a=1.63$  よりも小さな値となった。つまり、本研究で得られた構造が最密充填構造よりも横に延びた、または縦に縮められた構造となっていることがわかった。反射ピークが環状に現れたことから、この構造がアイランド構造を示し、それが様々な

向きを持って表面上に存在していると考えられる。

Fig.1 は反射データを解析して得られたモデル(ORTEP 図)である (R=0.083)。Cu(111)表面上に水分子の層が 2 層存在しており、1 層目と電極表面との距離は 0.211(38)nm、2 層目と 1 層目の距離は 0.208(23)nm となっていた。また、最近接酸素原子間距離は 0.275(15)nm となり、これは典型的な水分子間における水素結合距離と一致した。同一面内における隣接酸素原子間距離は 1 層目では 0.312(6)nm、2 層目では 0.324(3)nm となり、STM で報告された値<sup>1</sup>とほぼ一致した。この構造は一般的な ice 構造(0.92g/cm<sup>3</sup>)よりも水分子が非常に密に詰まっており、その密度は 1.69g/cm<sup>3</sup> となった。これは電極表面にかかる非常に大きな電場の影響によってできるものである

と考えられる。

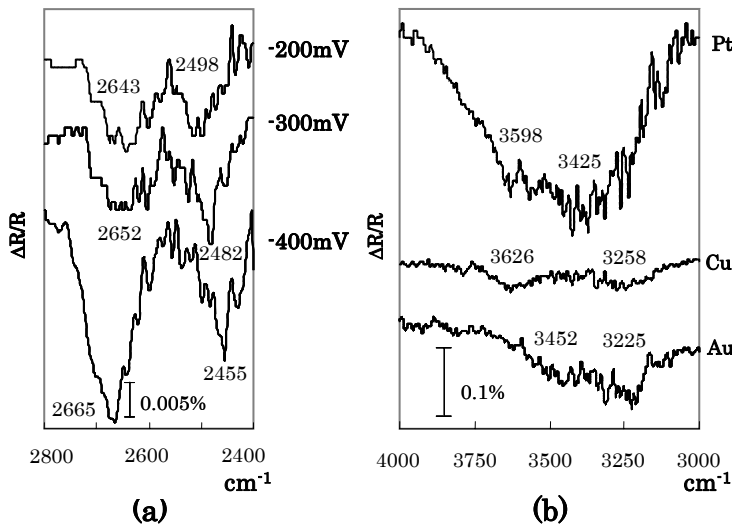


Fig.2

Fig.2 は Cu(111)電極上に吸着した OD 伸縮バンドの電極電位変化、及び水素発生電位における M(111)(M=Pt,Au,Cu)上での OH 伸縮バンドそれぞれ示したものである。(a)では硫酸の代わりに重硫酸、MilliQ の代わりに重水を用いて溶液を調製した。バックグラウンド電位には表面に硫酸イオンが十分に吸着している電位を用いた。どのスペクトルも OH(D)伸縮が 2 つに分かれており、異なる

環境の OH が存在していることが分かる。つまり低波数側の OH(D)伸縮は水素結合しているもの、高波数側は水素結合していない OH(D)伸縮に帰属される。Fig.1 で示したモデルの説明で述べたように、隣接酸素原子間距離は 0.275(15)nm であり、これが低波数側の OH(D)伸縮として現れている。水素結合していない OH(D)伸縮は水素結合距離と比べて明らかに大きい値となる同一平面内の酸素原子間距離 0.324(3)nm と 0.312(6)nm であると考えられる。Fig.2(a)から電位を低くしていくと波数と強度が変化していることがわかる。電位を下げることで強度が大きくなるのは水分子のアイランド構造が成長していく事に対応している。

金属表面上の水分子の構造を解明することで水素発生反応のメカニズムを説明することができる。本研究から、水素発生電位領域での Cu(111)表面上の酸素原子はほとんど動かず、水分子中の水素(プロトン)のみが最近接の電極側の酸素原子へ輸送されていく反応過程(プロトンリレー)を示した。Fig.2(b)からは、この水分子の構造が基本的には Pt,Au 単結晶上においても Cu と同様に生じているということ考えられる。

本研究では水素発生電位領域でのカチオン水の構造を明らかにし、電極電位に応じて電気二重層の構造が変化することを示した。

<sup>1</sup> K. Wandelt, S. Thurgate Eds. Solid-Liquid Interface Macroscopic Phenomena-Microscopic Understanding, Topics in Applied Physics Vol. 85, Springer (2003).