水銀アドアトム修飾金電極上での 過酸化水素の還元反応における電気化学振動現象

上杉 慎治^a, 勝間田哲朗^a, 松本 太^{a,*}, 小浦 延幸^a, 大坂 武男^b

^a東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎 2641)

^b東京工業大学大学院総合理工学研究科 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259)

Electrochemical Oscillatory Phenomena during Reduction of Hydrogen Peroxide on Mercury Adatom-modified Au Electrode

Shinji UESUGI,^a Tetsurou KATSUMATA,^a Futoshi MATSUMOTO,^{a,*}
Nobuyuki KOURA,^a and Takeo OHSAKA^b

^aFaculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan)

^bDepartment of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan)

Received February 22, 2001 ; Accepted May 28, 2001

Acceleration of the reduction of hydrogen peroxide (H_2O_2) and electrochemical oscillatory phenomena during the reduction of H_2O_2 on Hg adatom-modified Au polycrystalline electrodes in acidic, neutral and alkaline aqueous solutions were first observed. The observed acceleration of the reduction of H_2O_2 was explained by taking into account the electrode potential-dependent electrocatalytic behavior of the adsorbed species of OH^- (OH_{ad}) on the Hg adatom-modified Au electrode surface. The negative differential resistance (NDR) was observed in the potential region from 0.4 to 0.8 V vs. Ag/AgCl, which is indeed characteristic of electrochemical oscillatory phenomena. Moreover, the oscillatory behavior was found to depend on the electrode rotation rate, the direction of potential scan, pH of the solution and the concentration of H_2O_2 , similar to that previously observed on Au [100] and Ag polycrystalline electrode surfaces during the reduction of H_2O_2 . A probable explanation for the observed current oscillation is given based on the comparison with the current oscillation behavior on Au [100] and Ag polycrystalline electrodes. The reduction of H_2O_2 catalyzed by OH_{ad} ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}_{\text{ad}} + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$) is an autocatalytic reaction which is characteristic of electrochemical oscillatory phenomena and is controlled by the formation and disappearance of OH_{ad} on the Hg adatom-modified Au electrode surface.

Key Words : Hydrogen Peroxide, Electrochemical Oscillatory Phenomena, Mercury Adatom-modified Electrode, Negative Differential Resistance

1 緒 言

水溶液中における白金, 金, 銀および様々な合金電極上での過酸化水素 (H_2O_2) の還元反応は, 燃料電池の開発にとって非常に興味深い反応であり, 反応機構の解明に関し数多くの研究が行われている¹⁻¹⁰⁾. この還元反応においては, その反応が進行している最中に, 電流あるいは電極電位の振動現象が観察されることが報告されており, その振動は, 用いる電極基材, H_2O_2 の濃度, 電解液の pH などによって様々なパターンを示すことが知られている¹¹⁻¹⁶⁾. この振動現象のメカニズムを明らかにすることは, H_2O_2 の還元反応のメカニズムの解明および還元反応効率の向上に関し新たな知見を与えると期待される.

本研究では, 従来, 金電極を用いた場合においては, Au [100] においてのみ観察されていた H_2O_2 の還元反応の促進, およびその反応中の電流振動¹⁷⁾が, 水銀原子をアドアトム析

出させることにより多結晶金電極を用いた場合においても観察されるようになることを初めて見出した. また, H_2O_2 の濃度, pH, 電極回転速度, 電位掃引方向などを変化させることにより, 振動現象がどのように変化するかという水銀アドアトム金電極における基本的な電流振動挙動を検討した. さらに, これまでにまとめられている電気化学振動現象の発現の概念^{18,19)}, Au(100) 面における過酸化水素の還元反応機構¹⁷⁾, 本研究における実験結果を総合することにより, 水銀アドアトム修飾金電極上の H_2O_2 の還元反応における電流振動反応のメカニズムについて考察を行った.

2 実 験

水銀アドアトム修飾金電極の作製に用いた酸化水銀 (> 98.0%) は, 和光純薬から購入したものをそのまま用いた. その他の試薬は特級相当のものを, 精製せずに用いた. 電気

化学測定は、作用電極に回転金電極（（有）日厚計測製， $\phi = 6$ mm），対極に白金線，参照極に銀/塩化銀電極（塩化カリウム飽和），ポテンシostatに（有）日厚計測製 NPGS-501，および BAS 社製 100 B/W を用いて行った。アドアトム電極の作製は，粒径 $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて十分に電極表面を研磨した後，アセトンおよび水を用いて洗浄し，窒素雰囲気 $1\ \text{mM}\ \text{Hg}^{2+} + 0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で，電極電位を $0.75\sim 1.05\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl) の範囲でカソード方向へ電位掃引 ($10\ \text{mVs}^{-1}$) し，水銀のアンダーポテンシャル析出反応を起こさせることにより行った²⁰⁾。金電極の実

表面積は，金電極表面の酸化物層の生成および還元に基づく電気量から電気化学的に評価し²¹⁾，その値は $0.283\ \text{cm}^2$ であった。また，水銀原子の表面被覆率は，アンダーポテンシャル析出反応 ($\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$)²⁰⁾ における電気量に基づき， 0.29 と見積もられた。pH 3.0, 7.0, 9.5 および 13.0 の溶液は， H_2SO_4 , NaOH および超純水 ($>18\ \text{M}\Omega$) を用いて調製され，すべての溶液に $0.1\ \text{M}\ \text{KCl}$ を含有させた。また，実験はすべて $23\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。

3 結果と考察

Fig. 1 は，窒素雰囲気下における様々な水素イオン濃度の水溶液中で，金および水銀アドアトム修飾金回転円盤電極で得られた H_2O_2 ($10.0\ \text{mM}$) の還元反応に対する対流ボルタモグラムを示している。pH 13.0 の溶液中における H_2O_2 の還元反応を見てみると，未修飾の金電極では H_2O_2 の還元反応は，約 $-0.8\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl) より負の電位で起こるが¹⁹⁾，水銀アドアトム修飾電極においては， $-0.2\sim -0.6\ \text{V}$ の範囲において還元電流が観察されることから，水銀アドアトム修飾電極においては， H_2O_2 の還元反応が促進されていることがわかる。pH 9.5 以下の溶液においても同様の挙動が見られる。また，未修飾金電極での $-0.8\sim 0\ \text{V}$ に見られる還元電流は，電極表面における H_2O_2 の不均化反応で生成した酸素分子の還元反応によるものであり， $-0.35\ \text{V}$ 付近に見られる小さな還元ピーク電流は，多結晶金電極表面において露出している $[100]$ 面における H_2O_2 の還元反応によるものと考えられる²⁰⁾。さらに，pH 13.0 の溶液において $0\sim 0.2\ \text{V}$ 付近に H_2O_2 の酸化電流が見られる。この電流は，水銀アドアトム修飾電極においてより大きな値を示し，明確な電極回転速度依存性を示していることから，水銀アドアトム修飾電極においては， H_2O_2 の還元反応と同様に H_2O_2 の酸化反応も促進されていることがわかる。一方，電流振動に関しては，Fig. 1-(b) と (c) から明らかなように，pH 9.5 以下の溶液において， $-0.5\ \text{V}$ 付近の H_2O_2 の還元電流が減少し始める電位から電流の振動が観察され，その振幅と振動が観察される電位幅は pH が低くなるにつれて大きくなることがわかった。また，Fig. 2 に示すように H_2O_2 の濃度が高くなるにつれて，振幅および振動が観察される電位幅が大きくなる傾向が観察された。また，振動現象の観察後，硫酸溶液中において水銀アドアトム電極のアドアトム原子を電解溶出させた場合，アドアトム析出させた場合と同様の電位において水銀の溶解電流及び電気量が観察されたことから，金電極表面に存在する水銀原子を消費することにより， H_2O_2 の還元反応の促進及び振動現象が生じているのではないことが確認された。

このような $-0.6\sim -0.2\ \text{V}$ の範囲における H_2O_2 の還元電流および $-0.5\ \text{V}$ 付近からの電流振動現象は，金 $[100]$ 単結晶電極¹⁷⁾，および銀多結晶電極¹³⁾ などにおいても報告され，それらの機構が詳しく考察されている。これらの電極においては， H_2O_2 の還元反応が起こる電位付近において電極表面に吸着している OH 種 (OH_{ad}) が H_2O_2 の還元反応を促進 (式(2)) すると考えられている^{13, 17)}。水銀アドアトム電極においても，ほとんど同様な電位で H_2O_2 の還元反応の促進が観察されていることから，この OH_{ad} が，式(1)の反応に従い水銀アドアトム電極表面に生成し，アドアトム電極表面に安定に存在することにより式(2)の触媒として働き， H_2O_2

Fig. 1 Typical steady-state voltammograms for the reduction of H_2O_2 on Hg adatom-modified (solid line) and bare (dotted line) rotating disk Au electrodes in deaerated solutions of pH 13.0 (a), 9.5 (b) and 3.0 (c) containing $0.1\ \text{M}\ \text{KCl}$ and $10.0\ \text{mM}\ \text{H}_2\text{O}_2$. Electrode rotation rate: $400\ \text{rpm}$, potential scan rate: $3\ \text{mVs}^{-1}$.

Fig. 2 Typical steady-state voltammograms for the reduction of H_2O_2 on Hg adatom-modified rotating disk Au electrode in deaerated solutions of pH 7 containing $0.1\ \text{M}\ \text{KCl}$ and (a) 0.0 , (b) 2.1 , (c) 4.2 , (d) 10.0 and (e) $20.0\ \text{mM}\ \text{H}_2\text{O}_2$. Electrode rotation rate: $400\ \text{rpm}$, potential scan rate: $3\ \text{mVs}^{-1}$.

の還元反応を促進していると考えることができる。つまり、水銀アドアトム電極においては、 $-0.5 \sim -0.2$ V の範囲において OH_{ad} が安定に存在できる状況を水銀原子をアドアトム析出させることにより作り出していると推測される。また、振動現象に関しては、一般に、この現象の発現のためには負性抵抗 (NDR, negative differential resistance) が必要であると言われており、白金電極における H_2O_2 の還元反応においては、この NDR の生じる原因を水素イオンの還元反応で生成した水素原子による H_2O_2 の還元反応のための電極表面吸着サイトの占有によると考察している^{23,24)}。水銀および金電極における吸着水素原子の生成に関する報告は、これまでに無いことから、水銀アドアトム修飾電極における NDR の生じる原因は、上述した電極表面における OH_{ad} の減少による電極触媒能の低下に起因すると考えることができる。実際に -0.5 V 付近における OH_{ad} の還元反応 (式(3)) が OH_{ad} の量の減少の原因となっていると考えることができる。

Au [100]¹⁷⁾、銀多結晶電極¹³⁾などにおいて、その反応の報告がなされている。この NDR の生じる原因に基づき振動現象の生成機構を考察すると以下ようになる。式(1)により生成した OH_{ad} は、式(2)の反応の触媒となり、 H_2O_2 の還元反応を加速的に促進し、還元電流が急激に増加する。しかし、式(2)の反応においても OH_{ad} が生成するため、 H_2O_2 の還元反応が進行するに従い、生成した OH_{ad} の吸着するサイトが減少し、 H_2O_2 の還元反応が進行しなくなり、還元電流が減少し始める。この現象は、反応が進行するに従い、 H_2O_2 の電極表面濃度が減少することにも助長される。さらに、振動が生じるための必要条件として電流の増減に従い、電極/溶液界面にかかる電位勾配の違いが生じることが、ここに加わる。つまり、還元電流が大きい場合には、IR ドロップが大きくなり、実際に印加している電位より小さな電位勾配が電極/溶液界面にかかり、NDR 領域より、より正の電

位で反応が起こり OH_{ad} に触媒された還元反応の電流が急激に増加するが、その後、電流が減少し始め、IR ドロップが小さくなり始めると、 OH_{ad} の還元反応の領域に界面にかかる電位勾配が戻ることにより OH_{ad} が還元される。これにより OH_{ad} は、 OH^- に還元され、電極表面から脱離し、水銀アドアトム金電極表面の H_2O_2 還元触媒能が急激に減少することにより、 H_2O_2 の還元反応の電流の減少が助長される。さらに時間が進むと電極表面の H_2O_2 濃度が増加することから、また、式(1)により OH_{ad} を生成し、生成した OH_{ad} により急激に電流値が増加することにより、振動が繰り返し現れると考えることができる。ここで式(2)は振動反応に良く見られる OH_{ad} に関する自己触媒的反応であり、振動現象の出現に必要な反応の非線形性が生じていることがわかる。また、 OH_{ad} の吸着サイトの占有による H_2O_2 の還元反応の抑制、および式(3)による触媒能の消滅、つまり OH_{ad} の生成 (式(1))・消滅 (式(3)) が繰り返し式(2)の自己触媒的反応の進行の度合いをフィードバック制御していることがわかる。溶液の pH、 H_2O_2 の濃度により振動の振幅、およびそれらが観察される電位幅が大きく変化している現象は、界面にかかる電位差の違いにより説明される。振動の振幅の大きさは、分岐点 (振動の始まる電位) から現在振動を観測している電位の電位差で決まることから、溶液の pH、 H_2O_2 の濃度が振動が始まる電位を変えることにより、その振幅の大きさを変化させているためであると考えることができる。また、振動が観察される電位幅が変化する理由についても、分岐点の位置が変化することにより、分岐点と観測点の差が大きくなったり、小さくなったりすることにより理解することができる。

次に、電流振動の電位掃引方向の依存性について検討した。Fig. 3 は、pH 7.0 および 3.0 の溶液でカソードおよびアノード方向への電位掃引で得られる H_2O_2 の還元反応に対する対流ボルタモグラムである。いずれの pH の場合も、カソード方向への電位掃引に比べ、アノード方向への電位掃引の方が、振幅および振動が観察される電位幅が大きいことがわかる。また、pH 7.0 の溶液においては、pH 3.0 の溶液に比べて、電位掃引方向の違いによる振動の振幅、および振動が観察される電位幅が大きいことがわかる。さらに、 -0.25 V 付近の H_2O_2 の還元反応のピーク電流値について見てみると、pH 7.0 の溶液においては、振動の振幅が大きいアノード方向への電位掃引の場合の方がカソード方向への電位掃引の場合に比べ、その電流値が大きいことがわかる。一方、pH 3.0 の場合は、電流振動の場合と同様に電位掃引方向の違いによる還元ピーク電流値の違いはそれほど大きくはない。これらを総合すると、振動の大きさ、および振動が観察される電位幅と還元ピーク電流値の間には密接な関係が存在することがわかる。これらの挙動を上述の電極表面における OH_{ad} に関する考えに基づいて考察すると、アノード方向への電位掃引の場合、 -0.65 V 付近まで起こる H_2O_2 の還元反応 (式(1)あるいは(2)) によって電極表面に生成する OH_{ad} が約 -0.5 V より正の電位における H_2O_2 の還元反応を促進するための初期反応触媒種となり、結果として大きな還元電流を生じさせていると考えることができる。この中で電極近傍の pH、 H_2O_2 の濃度が大きく変化することにより、振幅および振動が観察される電位幅が大きく変化していると考えることができる。一方、pH 3.0 においては、 H_2O_2 の還

Fig. 3 Steady-state voltammograms for the reduction of H_2O_2 on Hg adatom-modified rotating disk Au electrode in deaerated solutions of pH 7.0 (1) and 3.0 (2) containing 0.1 M KCl and 10.0 mM H_2O_2 . Potential scan rate: 3 mVs^{-1} . The electrode potential was scanned in the (a) cathodic and (b) anodic directions.

元反応がどちらの方向からでも非常に速く進行するため、カソード方向からの電位掃引とアノードからの電位掃引によって電極表面に生成する OH_{ad} の量が、ほとんど変わらず、結果として H_2O_2 の還元電流の大きな違いは生じず、電極近傍の状態がそれほど違わなくなっていることによると考えることができる。

Fig. 4 Steady-state voltammograms for the reduction of H_2O_2 on Hg adatom-modified rotating disk Au electrode in deaerated solution of pH 7 containing 0.1 M KCl and 10.0 mM H_2O_2 . Potential scan rate: 3 mVs^{-1} , electrode rotation rate: (a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 900, (e) 1600 rpm.

Fig. 5 Current oscillation patterns during the constant potential reduction of H_2O_2 at -0.55 (solid lines) and -0.4 (dotted lines) V on Hg adatom-modified Au electrode in deaerated solution of pH 7.0 containing 0.1 M KCl and 10.0 mM H_2O_2 . Electrode rotation rate: (a) 400 and (b) 900 rpm.

また、電流振動と電極回転速度との関係について検討したところ (Fig. 4), 回転速度が大きくなるに従って、 H_2O_2 の還元電流が大きくなり、振動の振幅、および振動が観察される電位幅が増加した。この結果は、上述の結果と良い相関関係を示している。

次に振動のパターンを検討するために異なる電極回転速度において電極電位を一定とし、その時の電流変化を観察した (Fig. 5). 400, 900 rpm のどちらの電極回転速度においても振動が起こる電位に電極電位を設定した場合、その振動は電極の回転を止めるまで保持された。一方、振動が観察されない電位に電極電位を設定した場合には、規則的な振動は全く観察されなかった。また、電極回転速度によってその振動のパターンは、全く違う振動パターンを示した。これらの振動パターンは、電極回転速度に非常に敏感であり、回転速度を変化させた場合、10 秒以内にその回転速度に基づく振動パターンに移行した。400 rpm において得られた振動は、比較的調和振動に近い振動パターンを示しているものの、その振幅の大きさにあまり規則性は見られなかった。一方、900 rpm の条件において得られた振動パターンは、振動数に関しては 400 rpm に比べほとんど変化しなかったが、様々な振幅の大きさを持つ 8 つの振動が 1 つのグループを作り、このパターンが繰り返し現れる周期性の高い振動形態を示している。このような複数の振動が重なった振動パターンは、Koper らにより多結晶白金電極における H_2O_2 の還元反応において報告されているが¹²⁾、その発生の原因などの詳細については、まだ十分に議論されておらず、我々も上述した単純な反応機構だけではこれらの振動パターンを再現するには至っていない。現在、さらなる反応経路を考案することにより振動パターンを再現する計算を行っている。

4 結論

水銀アダム修飾金電極において H_2O_2 の還元反応が促進されること、そしてその還元過程において電流振動が起こることをはじめて見出した。振動電流の振幅、および振動が観察される電位幅は、 H_2O_2 の濃度、pH、電極回転速度、電位掃引方向などに大きく依存することがわかった。金 [100] 単結晶電極¹⁷⁾および銀多結晶電極¹³⁾での H_2O_2 の還元反応における同様の振動現象との比較に基づいて、水銀アダム電極表面に吸着した OH 種 (OH_{ad}) によって H_2O_2 の還元反応が促進され、そして H_2O_2 の還元反応の電流振動は OH_{ad} の生成・消滅が電極/溶液界面にかかる電位勾配の変化により繰り返し起こることにより生じると解釈された。現在、FT-IR, STM などを用いて、 OH_{ad} の吸着の吸着状態、およびアダム原子の配列状態 (電極電位依存性) などを詳しく検討中である²⁵⁾。

謝 辞

この研究は、文部科学省科研費 (No. 12875164) 及び科研費 (A) (No. 10305064) の研究助成金によった。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 160C (1981).
- 2) K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.

- 3) Fuel cell handbook, 4th ed., US Department of Energy, 1998.
- 4) S. Trassati, W. E. O' Grady, in: H. Gerischer, C. W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 12, Wiley, New York, 1981, p. 177.
- 5) J. Xu, W. Huang, and R. L. McCreery, *J. Electroanal. Chem.*, **410**, 235 (1996).
- 6) Y. O. Su, T. Kuwana, and S. M. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 177 (1990).
- 7) J. Wang, N. Naser, L. Angnes, H. Wu, and L. Chen, *Anal. Chem.*, **64**, 1285 (1992).
- 8) T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, and T. Yoshino, *Anal. Chem.*, **58**, 1953 (1986).
- 9) J. Prakash and H. Joachin, *Electrochim. Acta*, **45**, 2289 (2000).
- 10) J. Perez, H. M. Villullas, and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **435**, 179 (1997).
- 11) M. T. M. Koper, A. M. Chaparro, H. Tributsch, and D. Vanmaekelbergh, *Langmuir*, **14**, 3926 (1998).
- 12) T. G. J. van Venrooij and M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, **40**, 1689 (1995).
- 13) G. Flatgen, S. Wasle, M. Lubke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, and G. Ertl, *Electrochim. Acta*, **44**, 4499 (1999).
- 14) H. Tributsch, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **79**, 570 (1975).
- 15) T. Matsuda, H. Hommura, Y. Mukouyama, S. Yae, and Y. Nakato, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1988 (1997).
- 16) E. R. Savinova, S. Wasle, and K. Doblhofer, *Electrochim. Acta*, **44**, 1341 (1998).
- 17) S. Strbac and R. R. Adžić, *J. Electroanal. Chem.*, **337**, 355 (1992).
- 18) K. Krischer, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White, Plenum, New York (1999), p.1.
- 19) P. Strasser, M. Eiswirth, and M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **478**, 50 (1999).
- 20) J. Inukai, S. Sugita, and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 159 (1996).
- 21) U. Oesch and J. Janata, *Electrochim. Acta*, **28**, 1237 (1983).
- 22) C. Paliteiro, A. Hamnett, and J. B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 193 (1987).
- 23) Y. Mukouyama, S. Nakanishi, H. Konishi, and Y. Nakato, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 156 (1999).
- 24) S. Nakanishi, Y. Mukouyama, K. Karasumi, A. Imanishi, N. Furuya, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4188 (2000).
- 25) F. Matsumoto, S. Uesugi, N. Koura, and T. Ohsaka, in preparation.