



## 目 次

まえがき iii

## 第1章 電極の界面構造と電極の修飾(荒又明子・山岸皓彦) 1

1. はじめに 1
  2. アニオン特異吸着 2  
熱力学的取り扱い／アニオンの吸着と電荷移動／硫酸イオンの Pt(111)上と Au(111)上の吸着／酢酸イオンの吸着／リン酸イオンの Pt(111)上と Au(111)上の吸着
  3. アンダーポテンシャル析出 14  
平衡論的取り扱い／金属イオンのアンダーポテンシャル析出とアニオンの吸着／亜鉛イオンの Pt(111)上と Au(111)上のアンダーポテンシャル析出
  4. 白金電極への金属錯体のリガンド結合：不斉電極界面の構築 20
  5. リガンドグラフト法による金属錯体の炭素電極への結合 22  
リガンドのグラフトとそれにつなぐ金属錯体の固定化／コバルトポルフィリンとオスミウム(ルテニウム)錯体の固定化(グラフト法1)／金属錯体の直接的リガンドのグラフトによる金属錯体の固定化(グラフト法2)
  6. おわりに 26
- 引用文献 27  
参考文献 28

## 第2章 白金単結晶の電極触媒活性に及ぼす表面原子配列の影響：二酸化炭素の電気化学還元(星 永宏・堀 善夫) 29

1. はじめに 29
2. 実験方法 30
3. 単結晶基本指数面上の二酸化炭素還元反応 31
4. ステップをもつ Pt 単結晶電極上での二酸化炭素還元 34  
 (111)テラスと(111)ステップからなる面[Pt(S) - [ $n(111) \times (111)$ ]面] / (111)テラスと(100)ステップからなる面[Pt(S) - [ $n(111) \times (100)$ ]面] / (100)テラスと(111)ステップからなる面[Pt(S) - [ $n(100) \times (111)$ ]面] / ステップ面の構造と二酸化炭素還元活性
5. キンクをもつ面上での二酸化炭素還元 44  
 (110)構造に(100)ステップが加わったキンク面[Pt(S) - [ $n(110) \times (100)$ ]面] / (100)テラスと(110)ステップからなるキンク面[Pt(S) - [ $n(100) \times (110)$ ]面]
6. おわりに 51  
 引用文献 51  
 参考文献 52

## 第3章 電位による表面構造の変化と微粒子の晶癖 (田中虔一・魯 大凌) 53

1. 電位により誘起される金属表面の構造変化 53
2. 電場によって誘起される歪みと金属微粒子の晶癖 65  
 表面エネルギーと晶癖 / 電場による Au 微粒子の晶癖制御 / fcc 金属微粒子の電位による晶癖変化
3. UPD 電位での Layer-by-Layer 機構による合金微粒子の生成 79  
 Cu - Au 合金微粒子の組成と晶癖の電位依存性 / Pt - Cu 合金微粒子の組成と晶癖 / Pd - Cu 合金微粒子の組成と晶癖

引用文献 89

参考文献 91

## 第4章 貴金属超薄膜の電気化学的原子層エピタキシャル成長と電極触媒活性(猶原秀夫・魚崎浩平) 93

1. はじめに 93
2. Au(111)およびAu(100)電極上へのPtおよびPdの電析過程 94  
Au単結晶電極の表面構造/Au単結晶電極上へのPtの電析過程/  
Au単結晶電極上へのPdの電析過程
3. 金属錯体の吸着構造と電析過程に与える影響 106
4. 析出層の構造解析 108  
XRDによる析出層のバルク構造評価/Cu-UPDによる析出層の表面構造評価
5. 電極触媒活性の膜厚依存性 111  
水素の吸着・脱離と酸化物層の形成・還元/ホルムアルデヒドの電気化学的酸化/酸素の電気化学的還元
6. おわりに 120  
引用文献 120  
参考文献 122

## 第5章 有機分子の自己組織化と界面物性(嶋津克明) 123

1. 自己組織化単分子層の基礎科学 123  
セルフアセンブリ過程/SAM中の分子配列/還元脱離によるSAMの構造評価
2. 酸塩基物性 129  
接触角滴定法/力滴定法/表面質量滴定法
3. 界面物性研究の今後の展開 139

|      |     |
|------|-----|
| 引用文献 | 140 |
| 参考文献 | 141 |

## 第6章 貴金属酸化物電極の新展開

(杉本 渉・村上 泰・高須芳雄) 143

|  |     |
|--|-----|
| 1. はじめに  | 143 |
| 2. 貴金属酸化物電極の諸問題  | 143 |
| 3. 酸化物電極作製・評価技術の最近の進歩                                  | 145 |
| 酸化物電極触媒の作製／複合化・固溶化／超微粒子化・高比表面積化／貴金属酸化物電極の酸化物層の形態・構造・組成 |     |
| 4. 貴金属酸化物電極を用いる電気化学キャパシタ                               | 151 |
| 5. 貴金属酸化物電極を用いる環境汚染物質の除去                               | 154 |
| 汚染物質の無害化／エチレンの燃焼                                       |     |
| 6. おわりに  | 158 |
| 引用文献   | 158 |
| 参考文献   | 159 |

## 第7章 電極触媒を利用する有機電解合成:メディエーターおよび疎水性電極, ダイヤモンド電極を中心として(淵上寿雄・大谷文章) 161

|   |     |
|---|-----|
| 1. はじめに   | 161 |
| 2. レドックスメディエーターを用いる有機電解合成   | 163 |
| 遷移金属錯体メディエーターによる電解合成／芳香族化合物をレドックスメディエーターとする電解合成／酸素メディエーターによる電解合成／臭素メディエーターによる電解合成／ヨードアレンメディエーターを用いる脱硫フッ素化／トリアリールアミンメディエーターを用いる脱硫フッ素化／メディエーターを用いたペアード・エレクトロシンセシス(両極合成) |     |

- 3. フッ化物イオンメディエーターによる電解合成 172
- 4. メディエーター固定化修飾電極による電解不斉合成 173
- 5. 疎水性電極による有機電解合成 174  
4級アンモニウム塩 LB 膜修飾による疎水性電極を用いる電解合成/  
複合メッキ疎水性電極を用いた有機電解合成
- 6. ダイヤモンド電極による有機電解反応 179  
電極材料としてのダイヤモンド/CVD 法ダイヤモンド薄膜電極の構造と特徴/表面修飾と機能化/有機電解反応への応用
- 7. おわりに 184  
引用文献 184  
参考文献 187

## 第 8 章 ガス拡散電極(古屋長一) 189

- 1. はじめに 189
- 2. ガス拡散電極の構造と製造法および物性 189  
構造/ガス拡散電極の材料/反応層粉末の製造法と物性/ガス供給層の粉末の製造法/ホットプレスによる電極製造法
- 3. ガス拡散電極の工業電解への応用 198  
水素陽極/酸素陰極を用いたイオン交換膜法食塩電解
- 4. おわりに 204  
引用文献 205  
参考文献 205

## 第 9 章 燃料電池の電極触媒(森田昌行) 207

- 1. はじめに 207
- 2. 高分子固体電解質燃料電池 208
- 3. メタノール燃料電池 209

- 4. メタノールのアノード酸化過程 211
- 5. メタノール酸化電極触媒の最近の話題 215  
アノード酸化の機構／導電性高分子に担持した電極触媒／メタノール酸化に対する触媒粒子のサイズ効果／非貴金属触媒のメタノール酸化活性
- 6. おわりに 228  
引用文献 228  
参考文献 230

## 第 10 章 酸化物固体電解質のための電極触媒(江口浩一) 231

- 1. 酸化物固体電解質における電極反応の概要 231
- 2. 酸素センサにおける電極反応 234  
酸素分圧依存性／電位検出型酸素センサの低温作動化／酸素分子解離能
- 3. 燃料電池における電極反応 241  
燃料電池の燃料極と電極反応／燃料電池の酸素極反応
- 4. おわりに 247  
引用文献 247  
参考文献 248

## 第 11 章 水電解における酸素発生反応と電極材料

(太田健一郎・神谷信行) 249

- 1. 水電解と酸素発生反応 249
- 2. 酸素発生反応機構 251
- 3. 酸素発生とオゾン発生 254
- 4. 酸素発生用のいくつかの電極材料 256  
Pt 族・Pt 族酸化物電極／ニッケル, コバルト／セラミックス系電極

## 材料／炭素電極

5. 電極材料の安定性と Pt アノードの消耗 262  
 引用文献 264  
 参考文献 265

## 第 12 章 塩素化芳香族化合物の脱塩素化反応

(大塚 潔・山中一郎) 267

1. はじめに 267  
 2. 実験装置と方法 269  
 3. カソード電極触媒の探索 269  
 4. 脱塩素化反応に及ぼす諸因子の影響 271  
 反応の経時変化／Pd / カーボンフェルト電極の活性化／支持電解質  
 の影響／モノクロロ, ジクロロ, トリクロロフェノキシ酢酸  
 5. PCB モデル化合物の脱塩素化反応 277  
 6. 脱塩素化反応のメカニズム 278  
 7. おわりに 281  
 引用文献 281  
 参考文献 282

## 第 13 章 レドックス電池用炭素電極と計測用電極

(根岸 明・金子浩子・野崎 健) 283

1. 炭素電極材料 283  
 炭素電極の機能／炭素の構造と特性／炭素表面と電極特性  
 2. レドックス電池用炭素電極 289  
 レドックス電池／レドックス電池用炭素電極材料／炭素電極上での  
 電極反応／RFB 用電極の研究課題  
 3. 計測用炭素電極 305



## GRC 電極, PFC 電極/計測例

- 4. おわりに 310
- 引用文献 310
- 参考文献 312

## 第 14 章 金属電極における電極反応の量子論(坂田忠良) 313

- 1. はじめに 313
- 2. 金属電極における電子移動の基礎方程式 314  
 $D_+(E)$  に対する印加電場と吸着の効果/カソード反応-Weak Coupling の場合/アノード反応/アノード反応-Weak Coupling の場合/量子論的バトラー・フォルマーの式/Strong Coupling の場合
- 3. 水素発生反応への応用 322  
 水素発生反応の問題点/電極反応の量子論はどのように答えるのか?/水素交換電流密度の定量的計算/水素過電圧の理論的計算/移動係数  $\alpha$  の新しい解釈
- 4. 補遺: 電極反応の量子論の基本公式(14.2)の導出について 337  
 引用文献 339  
 参考文献 339

