

卷 頭 言

## 電極表面科学へのさそい



魚 崎 浩 平

電気化学は非常に古くから存在する学問であり、またその関係する応用(工業)分野も広い。しかし、そのゆえに一時は古くさい学問とみなされたこともある。しかし、その状況は現在大きく変わりつつある。

電気化学の主要な研究対象である電極反応は、固体/溶液界面における電子移動を伴う化学反応であり、他の表面反応と同様、電極の表面構造が反応に大きな影響を与えることはもちろん、電極の電子状態も重要な意味をもつ。したがって電極反応の機構を厳密に理解するためには、構造が規定された表面で反応を行い、電極表面の構造や電子状態さらには吸着分子の構造や配向を原子・分子レベルの分解能でしかも電極反応が実際に起こっている溶液中 (in situ) で観察・追跡する必要がある。しかし、単結晶表面の清浄化、表面構造や電子状態の決定さらに吸着分子の振動スペクトルの測定などが超高真空中では比較的簡単であるのに対し、電気化学系では溶液の存在のためにこれらはすべて非常に困難であり、このような研究は超高真空中でのいわゆる表面科学でのめざましい発展に比べて遅れていた。ところが、ここ 15 年ほどの間に貴金属単結晶の簡単な調製法が見い出され電気化学の研究室でも構造が規定された清浄表面が比較的自由に実験に用いられるようになったこと、種々の振動分光法が電極/溶液界面に適用できるようになり分子レベルでの吸着種の構造評価が可能となったこと、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) による表面構造の原子レベルでのその場観察法が新たに発見されたこと、さらには電極表面の分子レベルでの修飾法が大きく進展したことなどから、電極/溶液界面に関する研究も原子・分子レベルで厳密に行われるようになり、「電極表面科学」と呼ぶうる段階に達したといえる。

超高真空中でのいわゆる表面科学と比較すると、電極表面科学にはいくつかの特徴が存在する。まず第一に溶液の存在である。このため電極表面での反応を議論する場合反応物や生成物のほかに溶媒やイオンの寄与を考える必要がある。以前はこれらが存在するために電極の表面は超高真空中の固体表面とは異なり清浄面ではないと考えられていたが、最近の STM や AFM を用いた溶液中でのその場観察により、貴金属のみならず半導体でも溶液中で高度に配向した表面が得られることが明らかとなった。この場合、溶液の存在が表面の汚染を防いでいる。また、表面原子と溶媒やイオンとの相互作用により表面原子配列は超高真空中のものと異なる場合も多い。第二の特徴は外部から電位すなわち電極中の電子のエネルギーを自由に制御できる点にある。つまり、電極と反応物との相対的エネルギーを変えることができる。また、電位の変化に対応して電極/溶液界面に存在するいわゆる電気二重層内の電場も変化し、吸着種の配向も影響を受ける。この結果、反応の種類や速度を電位を制御するだけで大きく変化させることができる。このことは昔から指摘されていた電気化学プロセスの特徴であるが、最近になって、理論、実験の両面で定量的な理解が大きく進んだ。

このように、電極表面科学は非常に新しくまたダイナミックに発展しつつある重要な研究分野であり、国際的には電気化学者のほかに表面物理学者や理論の研究者がこの分野の研究に参入しつつある。アメリカ真空学会では 3 年前にすでに“固体/溶液界面に関する特別シンポジウム”を開催している。日本表面科学会のメンバーの方々にもぜひ電極表面科学に興味をもっていただきたい。

(北海道大学理学部)