

Pt 単結晶面上の吸着水による吸着 CO 酸化活性の増強効果

(千葉大院・工) 星 永宏・中村将志・三木田光脩

【序】 Ptは非常に高い電極触媒活性を持つため、燃料電池の電極として多用されている。一方、COはPt表面に強く吸着し、触媒毒となる。固液界面において、吸着COを酸化・除去しやすい表面構造を解明することは、燃料電池の耐CO被毒性の向上に結びつく。また、吸着CO酸化の反応式は、 $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ となるが、酸素源となる水が吸着水なのかバルク水なのかも重要である。

表面反応を活性化する反応場の構造を明らかにするには、表面構造を系統的に変化させられる高指数面が強力な武器になる。

Pt 高指数面の中で $n(100)$ - (110) 系列の面は、ステップの凹凸であるキंकを高密度にもつ(図1)。キंक原子は、ステップやテラス上の原子と比べて配位数が小さいため、高い反応活性を持つことが期待される。今回は、キंक原子のみに CO を吸着させ、CO 酸化の反応機構を赤外反射分光法(IRAS)で検討した。

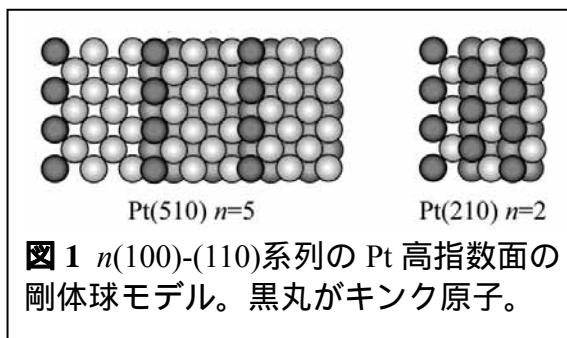


図1 $n(100)$ - (110) 系列の Pt 高指数面の剛体球モデル。黒丸がキंक原子。

【実験】 Pt単結晶を火炎溶融法¹で自作し、 $n(100)$ - (110) 系列のPt高指数面(Pt(210) $n=2$, Pt(510) $n=5$, Pt(910) $n=9$)を作製した。

吸着COのIRASスペクトルは、COが吸着する電位(E_S)で試料スペクトル(R_S)を測定後、COが酸化除去される電位(E_R)で参照スペクトル(R_R)を測定し、差スペクトル

$$\text{Absorbance} = -\log(R_S/R_R)$$

を計算して得た。赤外窓にはCaF₂プリズム(入射角60°)、電解液には0.1 M HClO₄を用いた。電極電位はすべてRHE基準である。

【結果と考察】 Pt高指数面は、硫酸溶液中で各面に特徴的な電流 - 電位曲線を持つことが知られている。作製した電極は過去の報告²と同じ電流 - 電位曲線を与えたので、表面は構造規制されていることが確認された。

図2にPt(510) $n=5$ 面に吸着したCOのIRASスペクトルの被覆率(θ_{CO})依存性を示す。2000 cm^{-1} 付近のバンドは on-top CO, 1800 cm^{-1} 付近のバンドは bridge-bonded COと帰属される。 $\theta_{\text{CO}} \leq 0.2$ の場合は、

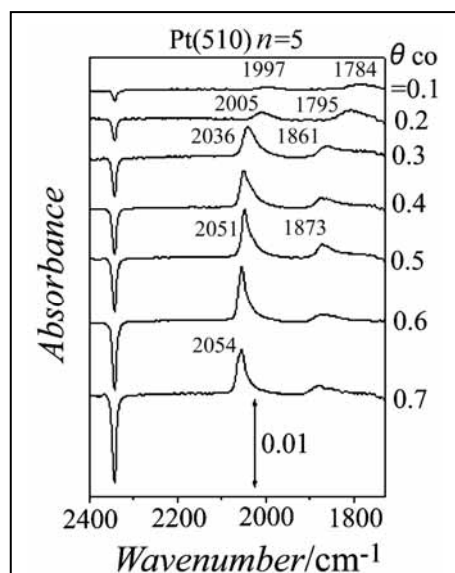


図2 Pt(510)上のCOのIRASスペクトル(被覆率依存性)⁴(0.1 M HClO₄中。 $E_S = 0.1$ V, $E_R = 0.8$ V。)

$0.3 \leq \theta_{\text{CO}}$ と比べてバンド波数が著しく低い。Ptステップ面を用いた研究によると、低被覆率でCOはテラスよりもステップに優先的に吸着し、テラス上のCOよりも低波数にIRバンドを与える³。これより、Pt(510) $n=5$ 面の場合、 $\theta_{\text{CO}} \leq 0.2$ ではキंकだけにCOが吸着していることが示唆される。 $0.3 \leq \theta_{\text{CO}}$ でバンド波数が急激の増大しているのは、キंकだけでなくテラスにもCOが吸着しはじめることを示す。Pt(910) $n=9$ のIRASスペクトルも同様の被覆率依存性を示した。一方、Pt(210) $n=2$ 面の表面第一層にはキंकしか存在しない(図1)。Pt(510) $n=5$ とPt(910) $n=9$ の $\theta_{\text{CO}} \leq 0.2$ におけるIRASバンド波数の被覆率依存性は、Pt(210) $n=2$ と類似していた。この事実も、 $\theta_{\text{CO}} \leq 0.2$ でキंकにのみCOが吸着していることを支持する。

図3にキंकにのみCOが吸着した状態($\theta_{\text{CO}} = 0.2$)でのIRASスペクトルの電位依存性を示す。0.1 Vでは、すべての面上にon-top COとbridge-bonded COが存在している。Pt(510) $n=5$ とPt(910) $n=9$ 上では、これらのバンドに加えて1620 cm^{-1} 付近に水のOH変角振動のバンドが現れる。ところが、表面第一層にテラスが存在しないPt(210) $n=2$ 上では、水のバンドが観測されない。このことから、水は(100)テラスに吸着していることが分かる。

水が共吸着しているPt(510) $n=5$ とPt(910) $n=9$ 面では、on-top COは0.3 Vで酸化除去されるものの、吸着水が存在しないPt(210) $n=2$ 面ではon-top COは0.5 Vの電位でも酸化されずに残存している。このことは、テラス上の吸着水がon-top COの酸化を促進していることを強く支持する。

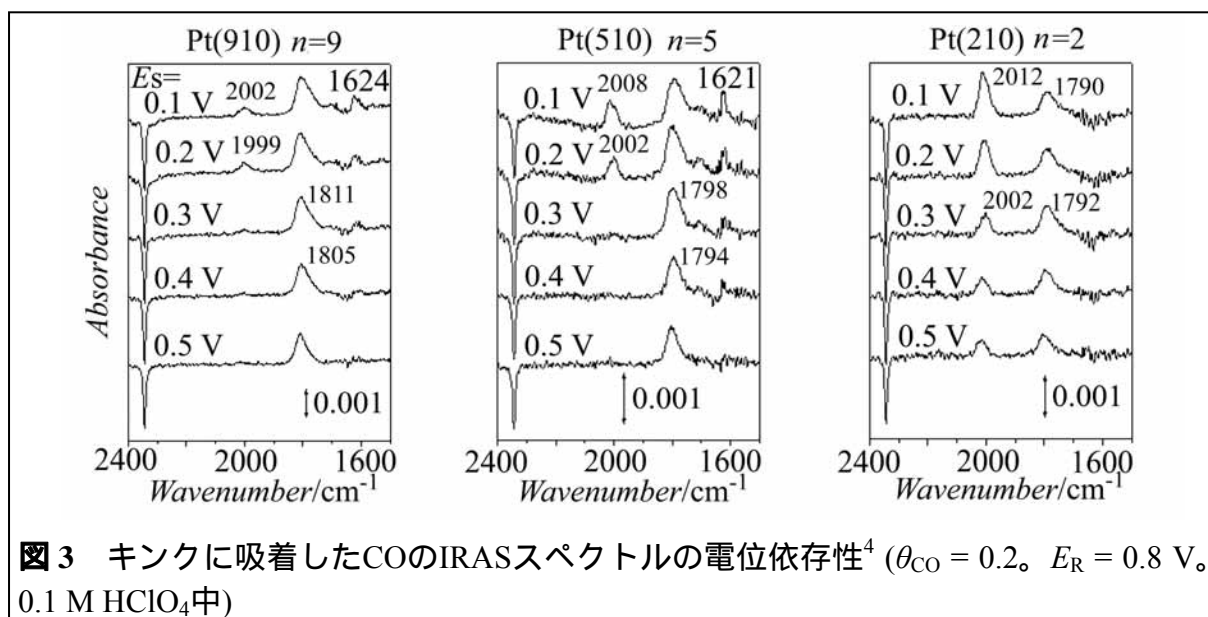


図3 キंकに吸着したCOのIRASスペクトルの電位依存性⁴ ($\theta_{\text{CO}} = 0.2$ 。 $E_{\text{R}} = 0.8$ V。0.1 M HClO_4 中)

【謝辞】 この研究は、NEDOの固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/次世代技術開発を受託して実施した。

- 【文献】** 1. Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205.
 2. Furuya, N.; Koide, S. *Surf. Sci.* **1990**, *226*, 221-225.
 3. Watanabe, S.; Inukai, J.; Ito, M. *Surf. Sci.* **1993**, *293*, 1.
 4. Mikita, K.; Nakamura, M.; Hoshi, N. *Langmuir* DOI: 10.1021/la7007182.