

電極触媒反応追跡に資する分光計測ツールの開発

(産総研・FC-Cubic) ○八木一三、野村 芳、荻野和也、太田鳴海

【緒言】

燃料電池電極触媒における電極反応は、多電子移動反応であり、反応種や中間体、さらに生成物の表面吸脱着が付随するために複雑となる。特に、カソード触媒上で進行する酸素還元反応(ORR)では、反応中間体の著しい低濃度と短寿命が予想されており、中間体の検出自体滞っている。つまり、このような反応の機構を明らかにするためには、その場かつ高速で反応を追跡することが可能な手法が必須である。表面増強振動分光法は、電極表面に吸着したサブモノレイヤー量の分子を定量的かつ実時間で追跡できる手法として発展しており、反応追跡に最も適した手法の一つであろう。しかしながら、ORR では、予想される反応中間体が含酸素吸着種であり、これまでの超高真空下における金属表面吸着酸素種についての研究から、表面増強赤外反射吸収分光(SEIRAS)法[1]や表面和周波発生(SFG)分光法などを利用しにくい低波数領域($400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$)に吸収バンドが顕れることが予想される。水溶液に“埋もれた”表面において、低波数領域にアクセス可能な振動分光法は、表面増強ラマン散乱(SERS)分光法に限られる。そこで、電気化学的に安定なプラズモニック結晶型基板[2]を用いて研究を進めてきたが、最近、プリズム結合器を用いることで、プリズム材による低波数域の赤外吸収を抑え、SEIRAS 計測が可能であることが報告されている[3]。本研究では、電気化学的に安定かつ長時間の計測が可能な SEIRA 活性基板を調製する手法を確立し、実際に酸素還元反応に応用するとともに、試料電極の電位ステップを用いない時間分解分光法を開発することを目指した。

【実験方法】

Si 半円筒型プリズム底面もしくは両面研磨 Si(100)ウェハース上に Au/Ti 薄膜をスパッタ成膜することで SEIRA 分光用の作用極とした。これを SEIRA 分光用電気化学セルに装着し、 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で硫酸アニオンの吸脱着が起こる範囲において電位掃引を行うことで電気化学アニーリングを行った。その後、Ar もしくは O_2 で十分バブリングを行った溶液中で電位を 5 mV/s で掃引しながら、同時に 8 cm^{-1} の波数分解能で赤外吸光度を測定し、電気化学 SEIRAS 測定を行った。また、成膜した Au/Ti 薄膜の表面構造と化学組成を評価するため、STM 及び XPS 計測をそれぞれ行った。時間分解分光計測のために新規に開発した電気化学マイクロ流路(EC- μ TAS)は、Si ウェハース上にマスクを介して Pt/Ti 薄膜を電極パターン状にスパッタリングし、そのウェハースとガラス製マイクロ流路を陽極接合することで製作した。

【結果および考察】

電気化学アニーリングの前後で、SEIRA 活性が大きく異なることがわかった。図 1 に調製直後および電気化学アニール処理後の電極表面の STM 像を示す。調製後の表面と比較

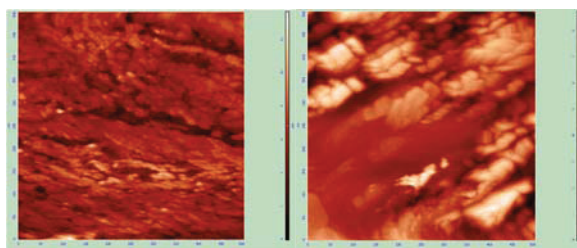


図 1 Au/Ti 薄膜の(左)調製直後および(右)電気化学アニール処理後の *ex situ* STM 像 ($500 \times 500\text{ nm}$ 範囲)

して、電気化学アニール後の Au 表面の方が凹凸が大きくなり、既報[1]で認められる島状構造に近いことが確認できる。また、電気化学アニール処理後に 0.5 M H₂SO₄ 水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラム(CV)を図2に示す。0.5V 付近(R1)に Au(111)再構成表面のリフティング、0.9V 付近(T1/t1)に吸着 SO₄²⁻の二次元規則構造相転移が観測され、さらに酸化皮膜形成時の電流に特徴的なピークが+1.45 V に認められることから、(111)配向した Au 薄膜が得られていることが確認できる。次いで、電気化学 SEIRA 測定で得られた 0.1 V(20 s)毎の平均スペクトルを基に差スペクトルを作成し、 $\nu(\text{SO})$ の電位依存性によるスペクトル変化を観察した(図 3)。Au (111)の pzc より正の電位である 0.59 V で $\nu(\text{SO})$ の up-going peak が 1150 cm⁻¹付近に検出され、正方向電位掃引に伴い $\nu(\text{SO})$ の高波数側へのシフトと吸収強度の増大も既報[1]通り確認できた。以上の結果から、電気化学アニーリングにより、Au の再構成/リフティングサイクルに伴い、最表面の金原子の溶解/再析出が駆動され、最表面は安定な(111)配向に近づき、膜のモルフォロジーが島状に変化すると考えられ、付随的に SEIRA 活性が賦与されることがわかる。また、電気化学アニーリングによる表面モルフォロジー変化/SEIRA 活性発現は、スパッタリングのみで調製した Au/Ti 膜でも認められ、安定な SEIRA 活性表面を容易に調製できると考えられる。

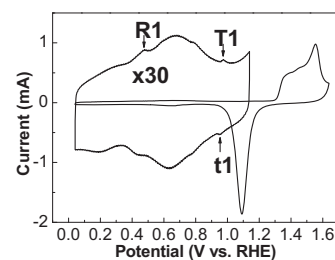


図 2. Si プリズム上へ成膜した Au/Ti 薄膜の CV (0.5 M H₂SO₄ 水溶液中)。電位掃引速度：50mV/s。

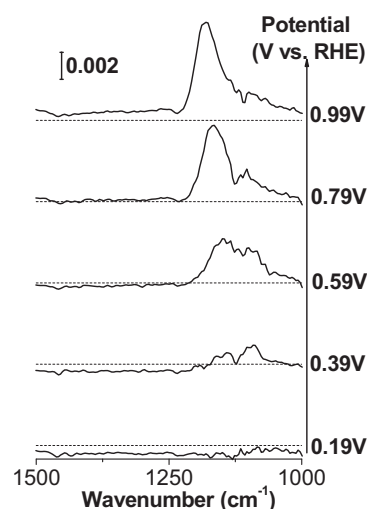


図 3. Si プリズム上へ成膜した Au/Ti 薄膜の SEIRA スペクトル (0.5 M H₂SO₄ 水溶液中)。0.09V で得られた平均スペクトルを参照スペクトルとした。

このようにして調製した SEIRA 活性 Au 表面で O₂ 飽和条件下、電気化学 SEIRAS 測定を行うと、Ar 飽和条件下では観測されなかったバンドが 1230 cm⁻¹ に顕れた。しかしながら、このバンドは硫酸アニオンの $\nu(\text{SO})$ バンドと近く、バンドの重なりが起こってしまい、他の溶液での確認が必要である。現状では、今回検出された酸素還元中間体と考えられる化学種の同定に注力している。

一方、同様の実験を白金表面で行っても Ar 飽和/O₂ 飽和条件下で測定したそれぞれの SEIRAS スペクトルに差は認められない。この事実は定常状態で無数に生じているはずの酸素還元中間体の表面濃度が非常に小さく、かつその寿命が極めて短いからだと想定できる。そこで、我々は現在、マイクロ流路内で酸素生成を行い、高濃度酸素流束を高速輸送することで時間分解測定を行うことを検討している。

【参考文献】

- [1] K. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **14** (4), 951-959 (1998)
- [2] N.Ohta and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **112** (45), 17603-17610 (2008).
- [3] .M.H. Shao and R.R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (23), 7408-7409 (2006)