

## Pt 電極表面におけるギ酸酸化反応機構：時間分解表面増強赤外分光（SEIRAS）による解析

（北大・触セ\*、東北大・NICHE\*\*、Instituto de Quimica Fisica, CSIC\*\*\*） 大澤雅俊\*、小松圭一\*、Gabor Samjecké\*、内田太郎\*、池庄司民夫\*\*、Angel Cuesta\*\*\*、Claudio Gutierrez\*\*\*

【序】金属ナノ微粒子あるいはナノサイズの粗さを持つ金属表面に吸着した分子は強い赤外吸収を示す。この現象を利用した表面増強赤外分光法（SEIRAS）は、表面の微量化学種を高感度に検出することができる。特に、ATR 配置の SEIRAS（図 1）は、電極-電解液界面の反応をリアルタイムに追跡する強力な手段となっている。本発表では、Pt 電極表面におけるギ酸の  $\text{CO}_2$  への酸化反応機構について議論する。

ギ酸酸化反応は、メタノール等の小分子を燃料とする燃料電池における最も基本的な電極触媒反応であり、活性な中間体を経る直接反応過程と、被毒種である  $\text{CO}$  を経る過程が存在することが知られている。しかし、過去 30 年以上にわたる研究にもかかわらず、直接反応の中間体は特定されていない。演者らは、SEIRAS を用いて、反応中の電極表面にギ酸イオンが吸着していることを初めて明らかにし、中間体であると結論した<sup>1)</sup>。一方、Chen ら<sup>2)</sup>は、吸着ギ酸イオンは site-blocking spectator であり、中間体を経ないで直接  $\text{CO}_2$  に酸化されると主張した。ここでは、吸着ギ酸イオンの役割にポイントを絞って議論する。

【実験方法】測定に用いた電解セルの模式図を図 1 に示す。Si プリズムの全反射面に無電解メッキした Pt 薄膜を作用電極、可逆水素電極（RHE）を参照電極とした。支持電解液（0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）中で酸化・還元処理により電極表面を清浄化した。清浄化後、0.05V で参照スペクトルを測定し、電解液にギ酸を所定の濃度になるように添加した。

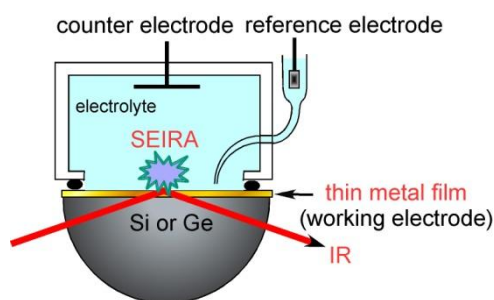
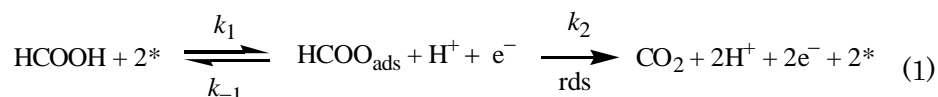


図 1 ATR 配置 SEIRAS

【結果と考察】電位を  $0.1 \rightarrow 1.4 \rightarrow 0.1 \text{ V}$  ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) と変化させたときの Pt 表面の IR スペクトルを図 2a に示す。linear CO ( $\text{CO}_L$ ,  $2055\text{-}2075 \text{ cm}^{-1}$ ) と bridge CO ( $1800\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$ ) が酸化除去されると同時に、 $1323 \text{ cm}^{-1}$  にギ酸イオンの  $\nu_s(\text{O-C-O})$  バンドが出現する。 $\nu_{as}(\text{O-C-O})$  が観測されないことから、 $\text{C}_{2v}$  軸を表面に対して垂直に吸着していることがわかる。 $\text{CO}_L$  と  $\nu_s(\text{O-C-O})$  のバンド強度の電位依存性（図 2c）を、同時に測定した電位-電流曲線（図 2b）と比較すると、ギ酸イオンの吸着量が増大するにつれて酸化電流が増加することがわかる。また、 $\text{H}^{12}\text{COOH}$  と  $\text{H}^{13}\text{COOH}$  を用いた測定で、吸着ギ酸種は常に入れ替わっていることが示された。こうした結果から、われわれは以下のような反応スキームを提案した<sup>1)</sup>。



ここで、吸着ギ酸イオンの  $\text{CO}_2$  への分解が反応律速である。

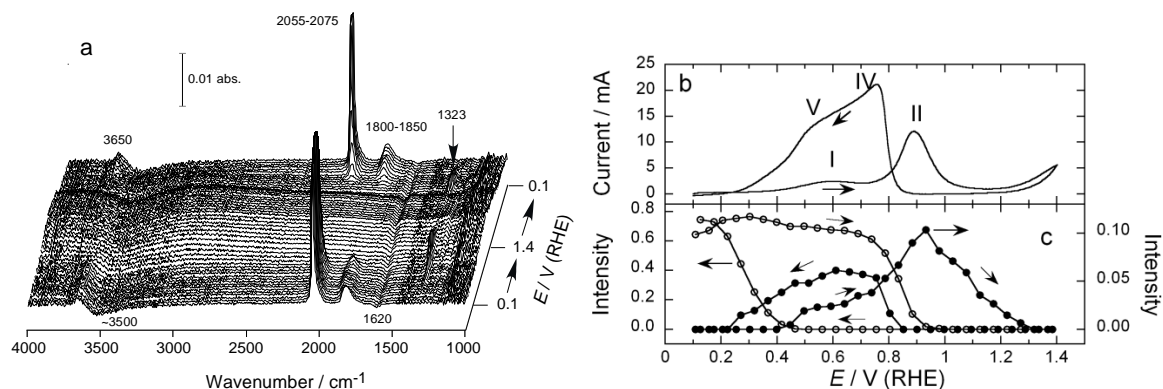


図 2 (a)ギ酸酸化過程における Pt 電極表面の SEIRA スペクトル。(b)同時に測定した電流－電位曲線。(c)linear CO (○) とギ酸イオン (●) のバンド強度の電位依存性。

問題となったのは、図 2 からわかるように、酸化電流  $i$  がギ酸イオンのバンド強度（被覆率  $\theta_f$ ）の間に比例しないことである。われわれは、UHV 中の金属表面におけるギ酸ならびに酢酸の分解反応（vacancy-driven autocatalytic reaction）を参考に、非線形速度式  $i \propto \theta_f \cdot \theta_v$  を用いて測定結果を説明した。ここで、 $\theta_v$  は空きサイトの被覆率である。一方、Chen ら<sup>2)</sup>は、線形速度式 ( $i \propto \theta_f$ ) を仮定し、吸着ギ酸イオンの寄与は無視できると結論し、IR では検出できない反応過程が存在すると提案した。

Chen らの反応機構が測定結果に矛盾することはすでに指摘した<sup>3)</sup>。ここでは、われわれが提案した反応スキーム(1)を支持する測定結果の一つを図 3 に示す。ここでは、10 mM のギ酸 (HCOOH と DCOOH) を用い、0.9 V で吸着 CO を酸化除去し、ギ酸イオンを吸着させておき、電位を 0.6 V にステップした時の電流と、ギ酸イオンのバンド強度の時間変化を示した。HCOOH の場合、電位ステップ直後に大きな酸化電流が流れ、ギ酸イオンは瞬時に消失する。一方、DCOOH の場合は、電流値が小さく、減衰も遅い（定常状態では拡散律速になるので、電流値はほぼ同じ）。この結果は、 $\text{HCOO}_{\text{ads}}$  の方が  $\text{DCOO}_{\text{ads}}$  より反応性が高いこと、すなわち、C-H (C-D) 結合の切断が律速であることを表しており、われわれが提案した反応機構 (1) と一致する。

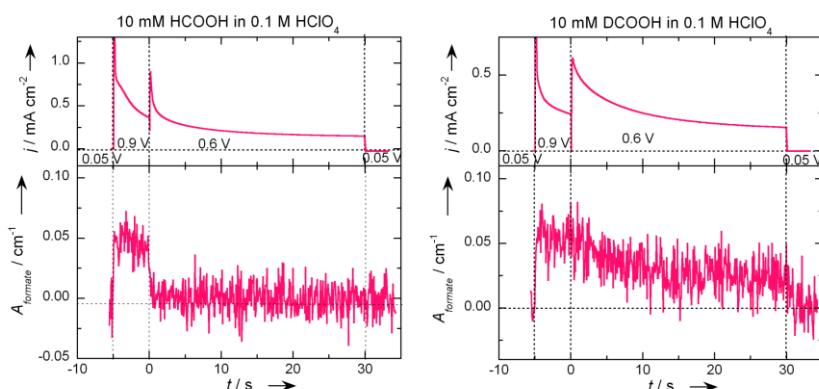


図 3 0.05→0.9→0.6 V の電位ステップに対する電流と吸着ギ酸イオンのバンド強度の時間依存性。左は HCOOH、右は DCOOH の結果で、濃度はともに 10 mM。

【参考文献】 1) G. Samjeské et al, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 10222, and references therein. 2) X.-Y. Chen et al., *Langmuir* **2006**, *22*, 10399. 3) M. Osawa et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1159.