

4P066

Pt-Ru 電極触媒表面のギャップモード増強ラマン観察

(¹ 北大院理 ² JST さきがけ) ○木村文¹), 村越敬¹), 池田勝佳^{1,2})

Gap-mode SERS observation of Pt-Ru electrocatalytic surface

(¹Hokkaido Univ. ²JST-PRESTO) ○Aya Kimura¹), Kei Murakoshi¹), Katsuyoshi Ikeda^{1,2})

【序論】

電極触媒の活性には、触媒表面の電子状態や幾何構造が大きく影響することが知られている。電極触媒の高活性化を目指し、異種金属原子層による電極表面の修飾や合金化による活性サイト形成が試みられている。例えば、メタノール燃料電池の陽極では Pt が電極触媒として用いられるが、CO 被毒を防ぐために Ru との合金化が効果的であることが報告されている。このような触媒表面において、分子の吸着構造を調べることは重要である。本研究では原子レベルで表面構造が規制された電極上での表面増強ラマン観察を可能にするギャップモードプラズモン励起法^{1,2}を用い、異種金属単原子層で修飾した Au(111)単結晶表面にて電気化学 SERS 観察を行った。モデル分子の吸着状態が電極表面の修飾により受ける影響を調査した。

【実験】

火炎溶融法により作成した Au や Pt の単結晶ビーズの(111)ファセットもしくはそのカット面を電極として用いた。これらの電極表面に、アンダーポテンシャル析出法などを利用して、Pt 単原子層、Ru 単原子層、Pt-Ru 単原子層を構築した。それぞれの基板の上に 4-methylphenylisocyanide (MPI) の自己組織化単分子膜を構築し、更に Au コロイド溶液($\phi=50$ nm)に浸漬させ、ギャップモードプラズモン励起構造を得た。これらの試料を作用極とし、参照極に Ag/AgCl、電解質溶液に 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いて、電気化学環境下でラマン測定を行った。ラマン測定には 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。

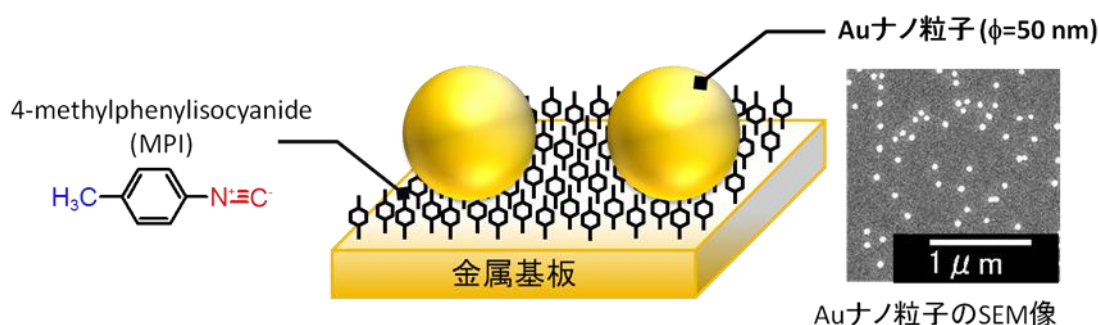


図 1. ギャップモードプラズモン励起構造の模式図。

【結果と考察】

作成した金属修飾電極の表面状態は、SAM 形成前にメタノール酸化反応活性を測定することで評価した。その結果、Ru_{ML}/Au(111)では Ru への OH 吸着を、Pt_{ML}/Au(111)では Pt 由来のメタノール酸化反応活性を示し、文献と一致する傾向が確認された。

図 2 は、各基板における MPI-SAM のギャップモード増強ラマンスペクトルを示す。NC 伸縮振動のピーク位置から Au(111)では MPI 分子が atop 吸着、Pt(111)では 3-fold hollow 吸着していることが確認された。また、Pt 単原子層および Ru 単原子層修飾した Au(111)基板では MPI 分子は atop 吸着しているが、各 NC 伸縮振動のピーク位置は Au(111)とは異っていた。イソシアニド分子の吸着は NC の 5σ 軌道から金属への電子供与と、金属から分子の $2\pi^*$ 軌道への逆電子供与に影響される。測定された NC 伸縮振動のピーク位置から、逆電子供与の大きさが $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{Au}(111) > \text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111) > \text{Au}(111)$ であると解釈できる。この傾向は Nørskov らの d バンドセンター理論による予想と良い一致を示した⁴。

本結果は、このような電極基板の電子状態に基づくスペクトル変化を、SERS 基板表面の構造規制によって観察できる可能性を示したと言える。当日は、電気化学 SERS の結果も合わせて報告する。

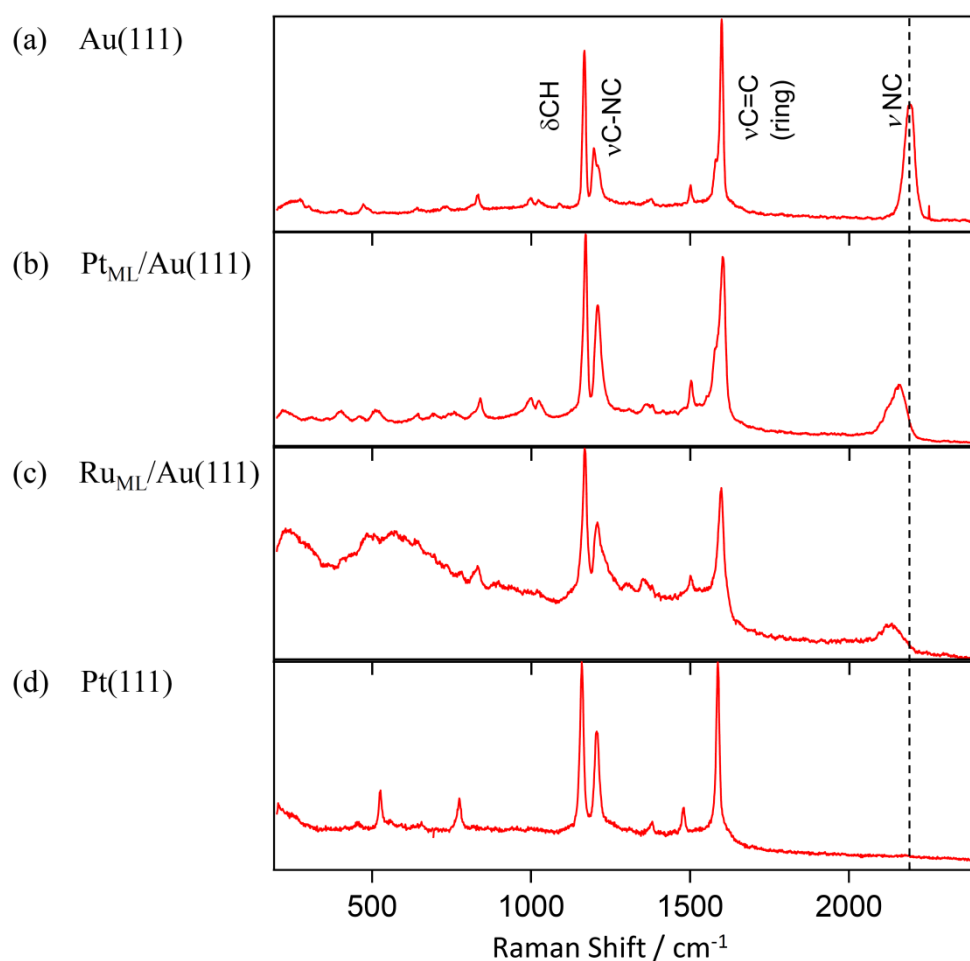


図 2 MPI-SAM のギャップモード増強ラマンスペクトル。
(a)Au, (b)Pt_{ML}Au(111), (c)Ru_{ML}Au(111), (d)Pt(111).

【参考文献】

- (1) K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* 2011, **11**, 1716.
- (2) K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011, **221**, 175.
- (3) Meng Li, Ping Liu, R. Adzic, *Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 3480.
- (4) A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. Skriver, J. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* 1997, **115**, 421.