

ギ酸の電気化学的酸化反応過程の表面増強赤外分光解析

(北大触媒セ・院地球環境・科技団) ○大澤雅俊、三木敦史、叶 深

【目的】 メタノールを直接燃料とするいわゆるダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC) の開発が検討されている。その基礎として、Pt ならびにその合金表面でのメタノールの CO_2 への触媒的電気化学酸化反応が過去30年にわたって研究されてきた。しかしながら、通常の電気化学的手段では十分な情報は得られず、いまだに反応機構の詳細な理解に至っていない。

一般的に、メタノールならびにその部分酸化生成物であるホルムアルデヒドとギ酸は、(i) 活性な反応中間体と、(ii) CO (被毒種) を経て CO_2 まで酸化されるいわゆる Dual pathway 機構によって進行すると考えられている。最近、われわれは、表面増強赤外分光 (SEIRAS) を用いた電極表面のその場測定により、経路(i)の反応中間体がフォルメートであることをはじめて明らかにした[1-3]。本研究では、SEIRAS を用いて Pt 電極表面におけるギ酸の酸化反応機構についてより詳細な検討を行った。

【方法】 SEIRAS 測定は、Fig. 1 に示す Kretschmann 型 ATR 配置[4,5]で行った(入射角 70°)。Pt 電極(厚さ約 50 nm)は、無電解メッキ[1]により作製し、硫酸中で表面の酸化還元を繰り返すことにより清浄化した。参照電極は RHE、対極は Pt 網である。測定は、スペクトル分解能 4 cm^{-1} 、時間分解能 0.08~1 秒で、電気化学測定と同時に行った。スペクトルは吸光度 $A = -\log(I/I_0)$ で示す。I と I_0 は、それぞれ、ギ酸を含む場合と含まない場合の反射光強度である。電解液は 0.5 M H_2SO_4 で、超純水 (Milli-Q) と高純度試薬 (Chica-Merk) を用いて調整し、超高純度 Ar で脱気した。

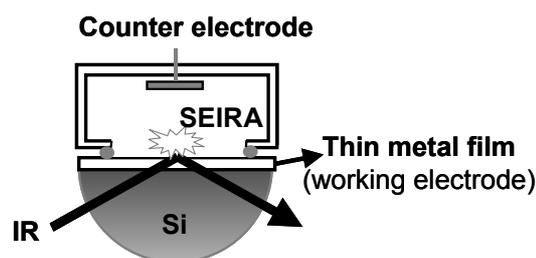


Fig. 1. In situ SEIRAS measurement of the electrode/electrolyte interface with Kretschmann ATR configuration

【結果】 作製した電極は平均粒径 100 nm の微粒子からなっており (AFM 観察)、サイクリックボルタモグラム (CV) の水素吸着波から、表面粗さ係数は約7と見積もられた。既報[1]のように、この電極に吸着した分子は著しく強い赤外吸収を示し、atop site に吸着した CO (linear CO) のピーク強度は、p 偏光に対して $A = 0.3$ (反射率変化 $\Delta R/R = 0.5$) であった。この値は高感度反射法 (IRAS) での測定より 30~50 倍大きく、表面粗さ (吸着量の多少) では説明できない。この著しい吸収強度増強のために、電気化学測定との同時計測が可能となった。なお、自然光を用いると強度は 1/5 に低下するが、偏光子による光の損失がなくなるために S/N が大幅に向上したので、以下の測定はすべて自然光で行った。

0.1 M ギ酸を含む溶液中での CV を Fig. 2a に、同時に測定した SEIRA スペクトルを Fig. 3 に示す。2070 ならびに 1850 cm^{-1} 付近のピークは、ギ酸の脱水素反応で生じた CO (それぞれ linear ならびに bridge CO) である。 1325 cm^{-1} のバンドは SEIRAS によってはじめて検出された吸収で、 H^{13}COOH を用いると 1305 cm^{-1} に、 DCOOD を用いると 1295 cm^{-1} にシフトした。UHV 系での測定を参照して、このバンドは bridge 型に吸着したフォルメートの O-C-O 対称伸縮振動に帰属される。対応する逆対称伸縮振動は表面選択律[4,5]により観測されない。

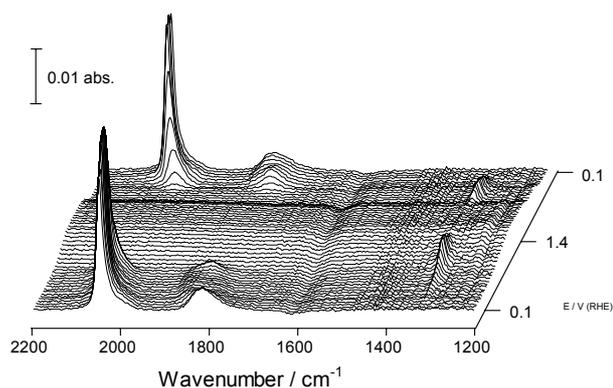
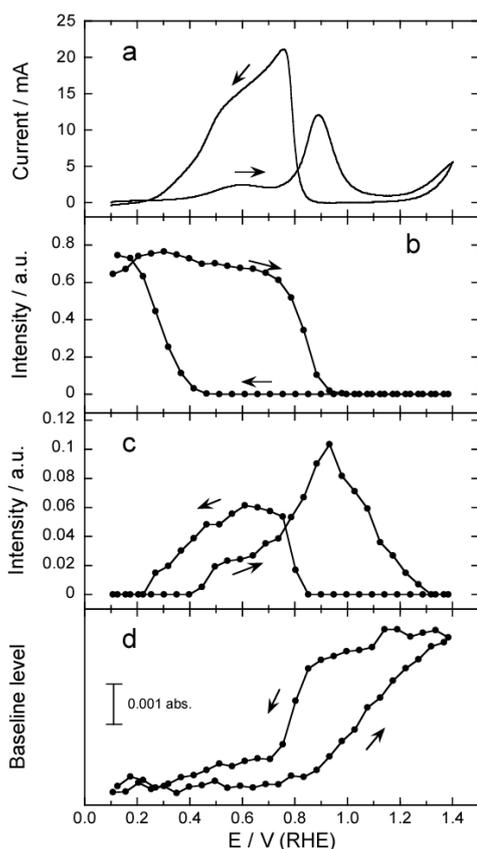


Fig. 3. Series of SEIRA spectra of a Pt electrode in 0.1 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ recorded simultaneously with the CV in Fig. 2a. The time-resolution used was 1 s.

Fig. 2. CV for a Pt electrode in 0.1 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ (a), and the potential dependences of the band intensities of linear CO (b) and formate (c), and baseline level at 2500 cm⁻¹ (d). Potential sweep rate was 50 mV s⁻¹. The spectral data were taken from Fig. 3.

CVとSEIRAS測定結果の関連を明確にするために、Fig. 2b, c, dにlinear COとホルメートのバンド強度ならびに2500 cm⁻¹におけるベースラインレベルを電位の関数として示す。吸着COがギ酸の酸化を阻害していること、ホルメートのバンド強度(吸着量)と酸化電流による相関があることがわかる。これより、ホルメートが反応中間体であることが示唆される。もしホルメートが中間体でなく、単に吸着しているだけであれば、ホルメートの吸着量増大によって酸化反応は低下するはずである。

この点をさらに検討するために、H¹³COOHを含む溶液中で電位を固定し、H¹²COOHを加えたところ、ごく短時間でホルメートバンドが1305 cm⁻¹から1325 cm⁻¹へ同位体シフトすることが観測された。測定電位領域で酸化されない他のカルボン酸の場合は、吸着種の交換が観測されなかったため、吸着ホルメートが酸化脱離して生じた空きサイトにギ酸から新たなホルメートが供給される、すなわちホルメート経由でギ酸の酸化が起こっていると解釈される。スペクトルのベースラインレベルは表面の酸化に敏感であり、Fig. 2bは表面酸化によって触媒活性が低下することを示している。

【参考文献】

- [1] A. Miki, S. Ye, and M. Osawa, *Chem. Commun.* (2002), 1500.
- [2] Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 3680.
- [3] A. Miki, S. Ye, T. Senzaki, and M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.*, accepted.
- [4] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 2861.
- [5] M. Osawa, in "Handbook of Vibrational Spectroscopy", Vol. 1, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (Eds.), Wiley, Chichester (2002), p. 785-799.