

IRAS による UHV 下での Pt(111)表面上の水とメタノールの共吸着

(慶大院) ○望月陽介, 葛目陽義, 伊藤正時

【序】

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) は携行可能な小型電源として注目されており、そのアノード反応である Pt 電極上でのメタノール酸化反応のメカニズムについて、溶液中および超高真空 (UHV) 中で広く研究がなされている。溶液中ではメタノールの酸化過程で CO、HCHO、HCOOH の生成が IRAS によって報告されている¹。また UHV 中においても Pt(111)表面に酸素を前吸着することによりそれら中間種の存在が報告されている²。しかし、それらの反応メカニズムの全容はいまだ明らかになっていない。水溶液中では Pt 電極表面に水分子、ヒドロニウムイオン及び電解質アニオンなどが相互作用しながら共吸着していることが報告されている。そのため電極表面上での電気化学反応はこれらの表面吸着物の存在に大きく影響されていると考えられる。つまり、反応メカニズムの全容解明にはこれら吸着物からの影響を考慮することが必要である。そこで本研究ではメタノール酸化反応のメカニズムを解明するために、UHV 中において Pt(111)表面上にメタノールと水分子を共吸着させて水溶液中の電極表面を再現し、水分子存在下でのメタノール酸化反応を IRAS を用いて観察し、実際の溶液中の結果と比較した。

【方法】

Pt(111)清浄表面はアルゴンスパッタリングし、その後 1200K にアニールすることで作成し、IRAS による CO の吸着実験により確認した。実験は $1\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr の UHV 雰囲気下で行い、水およびメタノールは 40K で pulse doser を用いて Pt(111)表面上に吸着させ、160K でアニール後、40K に冷却し赤外吸収スペクトルを測定した。赤外分光測定の分解能は 8cm^{-1} で行なった。

【結果及び考察】

図 1a は Pt(111)表面にメタノールを被覆率(θ)が 0.5 となるように吸着させた赤外スペクトルを示す。メタノール分子の逆対称及び対称の CH 伸縮振動が 2965cm^{-1} 、 2827cm^{-1} に、CH 変角振動の吸収が 1457cm^{-1} にそれぞれ観測された。図 1b はメタノールを $\theta = 0.5$ 吸着させた

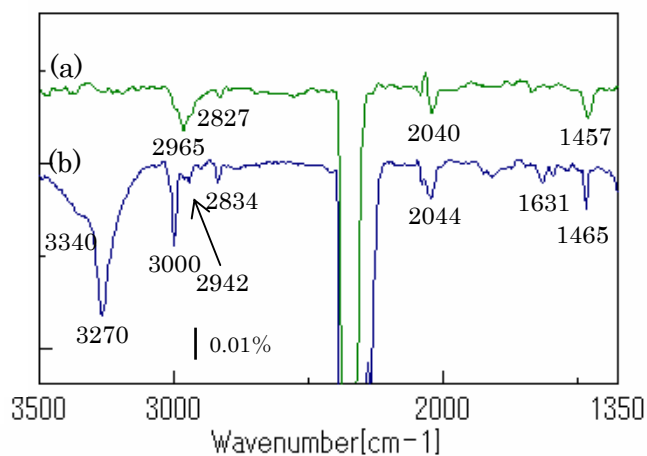


図 1

後、水分子を $\theta = 0.5$ 吸着させた赤外スペクトルを示す。水分子の OH 伸縮振動の吸収が 3340cm^{-1} に shoulder として、HOH 変角振動の吸収が 1631cm^{-1} にそれぞれ観測された。また、図 1 a で観測されたメタノール由来のバンド以外に、OH 伸縮振動が 3270cm^{-1} 、CH 逆対称伸縮振動が 3000cm^{-1} にそれぞれ観測された。図 1b でのみ観測された 3270cm^{-1} と 3000cm^{-1} のバンドはメタノール分子が水分子と水素結合することで、メタノールが解離しないで水と相互作用しながら Pt 表面上に共吸着していると考えられる。このときのメタノール分子の吸着構造は図 1 の赤外スペクトルから図 2 のような構造が提案される。図 1 で観測される 2044cm^{-1} の吸着 CO によるバンドは、Pt(111)表面上に少量存在する step などの欠陥サイトでメタノールが解離して生じた CO であると考えられる。これは 0.1M HF 溶液中 Pt(111)表面上での吸着 CO バンドが step などの欠陥サイトでは 2021cm^{-1} 、テラスサイトでは 2060cm^{-1} にそれぞれ観測されていることから推測された (図 3)。この 0.1M HF+0.5M MeOH 水溶液中における Pt(111)面上での IR スペクトルでは、図 1 同様の非常に弱い step サイトでの吸着 CO バンドが、 -200mV 以上 300mV 以下の電極電位領域でのみ観測された。また電極電位 $300\text{mV}(\text{SHE})$ 以下では中間反応物は観測されなかった。

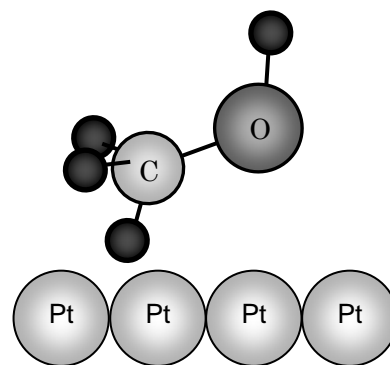


図 2. 水分子と共吸着状態のメタノールのモデル

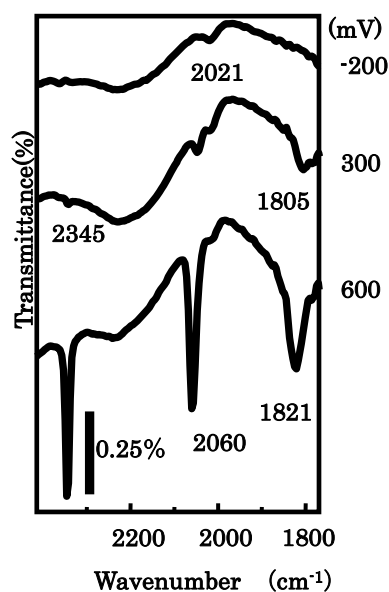


図 3 0.1M HF + 500mM CH₃OH / Pt(111)
Reference -200mV 0.1M HF

UHV 中で重水および重メタノールを同様に吸着し IR 測定を行ったところ、反応中間物として考えられる HCHO、HCOOH などのバンドが UHV 中でも観測されず、step などの欠陥サイトでの吸着 CO バンドが図 1b 同程度の強度で観測された。

以上のことから本研究では、UHV 中でメタノール分子が水分子と相互作用することで安定化していることが示され、UHV 中の Pt 表面上で水分子と共吸着したメタノール分子が、水溶液中での -200mV 以上 300mV 以下の電極電位領域でのメタノール分子の挙動を再現していることが示された。

1. E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo and T. Iwasita, *J.Electroanal.Chem.*, 571 (2004) 273.

2. Z. Liu, T. Sawada, N. Takagi, K. Watanabe and Y. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 4879.