

平成 22 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350099
 研究課題名 (和文) 金属単結晶電極におけるジメチルエーテルの電気化学的酸化反応機構の解明
 研究課題名 (英文) Elucidation of Electrochemical Oxidation Mechanism of DME on Platinum Single Crystalline Electrodes
 研究代表者
 叶 深 (YE SHEN)
 北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
 研究者番号：40250419

研究成果の概要 (和文)：

白金電極におけるジメチルエーテル(DME)の電気化学的酸化反応の反応機構と反応速度論の解明を目指し研究を展開してきた。伝統的な電気化学的測定手法の他に、その場赤外反射分光及び電気化学走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)法も用いて詳しく調べてきた。DMEの電気化学的酸化活性は、電極の表面構造に大きく依存し、Pt(100)表面は最も高い活性を示した。高電位側において、特に(100)テラスにDMEがメトキシ中間体を經由し、CO₂まで酸化された。一方、低電位側において、DMEは、(CH₃OCH₂)_{ad}と(CO)_{ad}に順次に分解した反応パースを取った。時間分解赤外分光測定により、この反応の速度論と反応機構について初めて定量的に議論できた。

研究成果の概要 (英文)：

The kinetics and mechanisms for electro-oxidation of dimethyl ether (DME) on platinum single crystal and polycrystalline electrodes have been investigated. In addition to the conventional electrochemical technique, *in situ* infrared spectroscopy and EC-STM measurements have been employed to characterize the reaction intermediates/products on the electrode surface. It was found the oxidation activities are significantly dependent on the surface structures of Pt electrodes. Pt(100) showed the highest activity in DME oxidation in the high overpotential region where DME was oxidized through methoxy to CO₂. On the other hand, DME was also sequentially decomposed to (CH₃OCH₂)_{ad} and (CO)_{ad} in the lower overpotential region. Based on the time-resolved IR measurement, we are able to quantitatively analyze the oxidation kinetics behaviors and propose a reaction mechanism for the oxidation process for DME.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

持続的な経済発展を維持するために、安定なエネルギー供給が極めて重要である。その中で、高効率・低環境負荷性の燃料電池が注目されている。特に車載用の燃料電池の開発において、これまでのガソリンスタンドのインフラ設備が活用できる観点から、液体燃料のメタノールを使用する直接型メタノール燃料電池(DMFC)は、エネルギー密度が高くかつ常温で作動できるので、その実用化が期待されている。しかしながら、メタノールは毒性が高く、安全上に大きな問題があると同時に、DMFC 燃料極の被毒問題や、空気極へのメタノールの拡散も大きな技術問題として残される。

これに対して、ジメチルエーテル(DME)はメタノールとほぼ同じエネルギー密度を持ちながら、毒性が殆どなく、天然ガスや石炭などから容易に合成でき、新しい燃料の一つとして注目されている。そこで、2005 年頃から DME に関する研究論文が増え始めており、燃料電池への応用の可能性について検討され始めている。これらの研究の多くは、実用の観点から出発しており、DME の電気化学的反応機構などがまだ十分に解明されていないにもかかわらず、種々の白金系電極触媒でその電極触媒活性について調べてきた。各研究グループで電極触媒の調整法により、得られた DME の電気化学的酸化挙動も異なり、定量的に測定結果を比較し、さらに反応速度論と反応機構の議論も困難である。例えば、その場赤外分光法によって、白金電極表面における DME の反応機構について調べた例が報告されたが、正反対の結果となった。メタノールや蟻酸等の有機小化合物の電気化学的酸化反応の研究と比べると、DME に関する基礎的な検討例は少なく、測定結果の再現性もまだ取れていない現状である。特に表面構造が規制されている単結晶電極表面での検討はまだ全く行われておらず、反応中間体に関する測定も殆ど実現されていない。そこで、現在の最新研究技術を持ち、原子・分子レベルで DME の電気化学的酸化反応機構について詳しく検討する機運が高まっている。

2. 研究の目的

本研究では、白金電極における DME の電気化学的酸化反応の機構と反応速度論の解明を目指す。物理化学や表面化学の基礎研究の視点に基づき、表面構造が制御されている白金単結晶電極を電極触媒の基本モデルとして用い、種々のステップ-テラスの表面構造をもつ電極表面における DME の電気化学的酸化の反応速度論と反応機構について詳細に調べる。原子・分子レベルで白金電極表面における DME の電気化学的酸化の反応性と電極表面構造の関係について明らかにする。このように地道に一步一步の基礎研究を積み重ね、電極表面構造制御から高活性の電極モデル触媒の開発を行い、DME 燃料電池に最適な実用電極触媒の実現を目指す。

3. 研究の方法

モデル電極触媒として、表面構造が規制された白金単結晶の低指数面と高指数面を電極として用いた。また、実触媒の観点から白金の多結晶電極も用いた。電気化学的測定(電極触媒活性評価)、電気化学的走査型トンネル顕微鏡 EC-STM (電極表面構造評価と制御)と赤外反射分光測定法(電極表面の反応中間体と生成物)を研究の三本柱として、それぞれ活用しながら研究を推進してきた。これまでに電気化学的測定から得られた電流と電位の関係から、反応速度論と反応機構の解析をさらに高いレベルに達成させるために、各反応中間体と生成物の吸着率と時間変化について、その場振動分光測定によって実現し、より豊富な情報をもって反応過程を解析する計画。

4. 研究成果

(1) 白金単結晶電極における DME の電気化学的酸化反応の表面構造依存性

種々の結晶方位をもつ白金単結晶電極 Pt(hkl)を、Clavilier 法により作成した。また、EC-STM 測定において、これらの単結晶電極表面の配列状態について評価した。

これまでに、酸性溶液中において DME の電気化学的酸化触媒活性について評価した。その結果、その電極触媒活性が白金単結晶電極の表面構造に大きく依存することが分かった。図 1 には、DME で飽和された 0.5M H₂SO₄

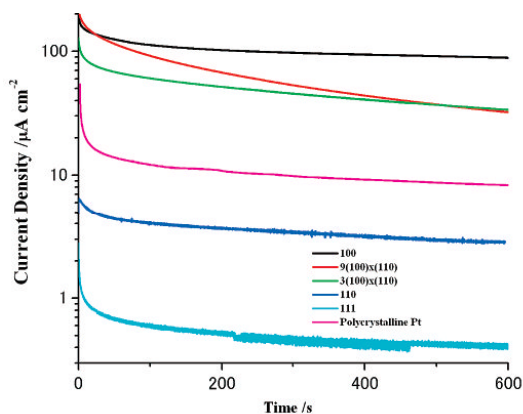


図1.種々の白金単結晶電極表面で観測されたDMEの電気化学的酸化活性. 測定電位, 0.8V vs. RHE.

溶液中で, 種々の Pt (hkl) 電極表面において +0.8V (vs. RHE) で観測された電気化学的酸化電流である. Pt(100) 低指数面電極または (100) 配向テラス構造をもつ高指数面電極は, 他の結晶方位と比べると, 高い電極触媒活性を示すことを初めて見出した. また, 電位保持時間に対して, 酸化電流の減衰も少なく, 優れている触媒活性を示した. これらの高い過電圧領域において, DME 反応機構を定量的に検討した結果, (100) 配向をもつ白金のテラス表面では, DME が素早くメトキシ中間体を生成し CO_2 まで酸化されることが分かった. 電極触媒設計の際に (100) 配向の白金層を作製できれば, 高い触媒活性の実現と期待できる.

さらに, 結晶面方位のほか, 白金単結晶表面での吸着電位, 反応電位領域, 電位走査速度, アニオンの共吸着及び DME 濃度などの影響についても詳しく調べて検討した. DME 電気化学的酸化反応について様々な情報が得られた. その中で, 電位領域によって反応機構が変わることも見出した. 例えば, 低過電圧領域 (水素吸着領域から約 +0.6V まで) において, DME 酸化速度が明らかに遅くなり, DME の脱水素反応による酸化分解反応が進行することが分かった. この領域の電気化学的反応挙動は同じ電位領域でのメタノールの反応と類似している. しかし, 該当電位領域において, メタノールの酸化分解反応では $(\text{CO})_{\text{ad}}$ 以外では, 他の活性反応中間体が全く検出されていないのに対して, DME では, 反応中間体としては $(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_{\text{ad}}$ の生成がその場赤外分光により確認された. この中間体が時間とともに徐々に $(\text{CO})_{\text{ad}}$ へ変化していくことも観測された. このことはメタノール反応中間体の $-\text{CH}_2\text{OH}$ への反応ステップに重要な証拠として考えており, メタノールの反応機構の解明にも重要である.

さらに, CN-特異吸着により Pt(111) 電極表面において吸着超格子構造が EC-STM 測定により確認された. そこで, この手法により,

Pt(111) 電極表面に特異な反応サイトをブロックさせた上, DME の電気化学的酸化活性の変化について調べた. 図 2 に示すように, CN-特異吸着された Pt(111) 表面では, 通常, 低い電位領域及び 0.8V 付近で観測された DME の電気化学的酸化ピークが全く観測できなくなった. 反応サイトの解析により, DME は Pt(111) 表面において, 脱水素または酸化反応を進行する場合には, 少なくとも三つ隣り合っている白金原子のサイトが必要不可欠であることを見出した.

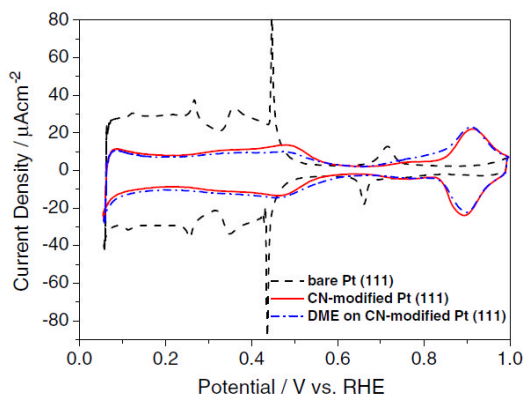
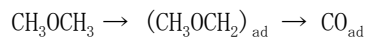


図2. CN-特異吸着で修飾されたPt(111)電極のDME酸化の触媒活性.

(2) 時間分解赤外分光による DME 酸化反応の速度論と反応機構の定量議論

同じ電位で, 幾つかの反応が同時に進行する場合, 各反応過程のファラデー電流から寄与されるので, これらを区別し, さらに定量的に解析することは, 特別なケースを除けば, 非常に困難である. 白金電極における DME の酸化反応は広い電位範囲において進行しているので, 従来の電流 - 電位測定だけでは解析とされている. そこで, 我々は時間分解赤外分光の高感度測定により, 各反応電位において, 酸化反応により生成された反応中間体の表面吸着率をその場で追跡し, 各素反応ステップの速度定数について定量的に評価できた. 本 DME 研究のみならず, 界面電気化学研究において, 一般的な手法として応用できるものと期待している.

上記にも述べたように, DME が低電位領域において, 以下の連続反応で進行していることが分かった:



本研究において, 各反応中間体 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_{\text{ad}}$ と $(\text{CO})_{\text{ad}}$ の高感度計測が実現されたので, 定常測定のみならず, 赤外分光測定により, 各中間体の吸着率の時間変化のその場測定にも成功した. 各反応ステップが一次反応と仮定し, 実験結果をシミュレーションすると, 上記の二段階の反応の速度定数についてそれぞれ得られた. 図 3 には, このように得られた二段階の反応定数と電極電位の関係を示

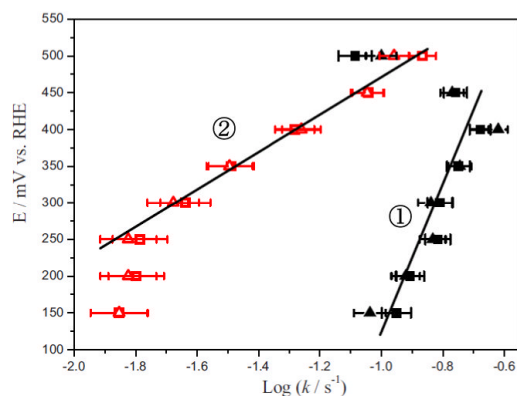


図3. 時間分解赤外分光測定から得られたDME酸化反応のステップ①と②の反応速度定数と電極電位の関係.

す (Tafel 関係). 最初の反応ステップでは, 約 1200mV の傾斜が得られた. この異常に高い傾斜の値から, 該反応の電位依存性が小さいことが示唆された. 即ち, DME から最初の水素を外す時, 電気化学的反応より, 白金との触媒相互作用により, 反応が進行するもので, 触媒反応だと考えている. 一方, これに続く反応ステップでは, 電位と反応速度定数間の Tafel 傾斜は約 220mV であり, 前のステップより大きく低下し, 高い電位依存性をもつ電極触媒反応であることを示唆した. 現時点では, $(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_{\text{ad}}$ から $(\text{CO})_{\text{ad}}$ への反応過程では, 二番目また三番目の水素を引き抜く過程が反応律速段階であると予想している. その中間体の観測はまだ実現できていない. 今後のさらなる発展に期待したい.

貴重な研究費のご支援を受け, 三年間の基盤研究が展開でき, DME の電気化学的酸化反応の基礎研究について多くの新しい結果をもたらした. 深く感謝を申し上げます. 学会発表のほか, これまでに国際学術誌に DME に関する学術論文を 5 報発表した. 白金電極において, DME の反応速度論と反応機構について重要な知見を得ており, 当初の研究目的にほぼ達成されているものとする. 今後, さらに高活性を実現するためには, アルカリ溶液中や金属ナノ粒子の適用などの検討が必要と考えている. この基盤研究を基本として, さらに展開していきたいと研究を進めている. また, これらの研究成果を実電極触媒設計に活用し, 燃料電池の触媒開発に応用できるように努めていきたい.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Lu, L.; Yin, G.; Tong, Y.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Osawa, M.; Ye, S. Electrochemical Behaviors of

Dimethyl Ether on Platinum Single Crystal Electrodes Part II: Pt(100). *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *642*, 82-91 (査読有).

- ② 7. Zhang, Y.; Tong, Y.; Lu, L.; Osawa, M.; Ye, S. Dimethyl Ether (DME) Dissociation Reaction on Platinum Electrode Surface: A Quantitative Kinetic Analysis by *in situ* Infrared Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, F10-F15 (査読有).
- ③ Wang, G.; Takeguchi, T.; Zhang, Y.; Muhamad, E. N.; Sadakane, M.; Ye, S.; Ueda, W. Effect of SnO₂ Deposition Sequence in SnO₂-modified PtRu/C Catalyst Preparation on Catalytic Activity for Methanol Electro-oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, B862-B869 (査読有).
- ④ Ye, S.; Kondo, T.; Hoshi, N.; Inukai, J.; Yoshimoto, S.; Osawa, M.; Itaya, K. Recent Progress in Electrochemical Surface Science with Atomic and Molecular Levels. *Electrochemistry*, **2009**, *77*, 2-20.
- ⑤ Lu, L.; Yin, G.; Tong, Y.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Osawa, M.; Ye, S. Electrochemical Behaviors of Dimethyl Ether on Platinum Single Crystal Electrodes. Part I: Pt(111). *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *619-620*, 143-151 (査読有).
- ⑥ Zhang, Y.; Lu, L.; Tong, Y.; Osawa, M.; Ye, S. Electrochemical and Infrared Study of Electro-oxidation of Dimethyl Ether (DME) on Platinum Polycrystalline Electrode in Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 6093-6103.
- ⑦ Tong, Y.; Lu, L.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Yin, G.; Osawa, M.; Ye, S. Surface Structure Dependent Electro-oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 18836-18838 (査読有).

[学会発表] (計 10 件)

- ① Ye, S. Electrochemical Oxidation of Dimethyl Ether (DME) on Platinum Electrodes, Pacificchem 2010, Hawaii (口頭予定)
- ② Y. Tong, Y. Zhang, L. Lu, M. Osawa, and S. Ye, Electro-oxidation of Dimethyl Ether (DME) on Platinum Electrodes, 触媒化学研究センター創立 20 周年国際シンポジウム,

- 2009.12.7-9.札幌（ポスター）。
- ③ 全玉進, 叶深, 大澤雅俊, 白金電極表面における DME の電気化学的酸化反応の研究, 2006 冬季研究発表会, 2006.1.31, 札幌（口頭）
 - ④ Y. Zhang, L. Lu, Y. Tong, Y. Gao, G Yin, M. Osawa and S. Ye, Dimethyl Ether (DME) Electro-oxidation on Pt Electrodes, ISE 2009, 2009.8.16-8.21, Beijing（ポスター）。
 - ⑤ 張一, 全玉進, 路蕾蕾, 大澤雅俊, 叶深, :ジメチルエーテル (DME) の電気化学的酸化反応のその場研究, 電気化学会第 76 回大会, 2009.3.29-31, 京都（口頭）
 - ⑥ Zhang, Y.; Lu, L.; Tong, Y.; Osawa, M.; Ye, S., Dimethyl Ether (DME) Electro-oxidation Reaction on Pt electrodes: An *in situ* Infrared Spectroscopic Study, International Symposium for Environmental Innovation Driven by Chemistry and Catalytic Science (EICCCS), 2009.3.18-3.19, Sapporo（ポスター）。
 - ⑦ 路蕾蕾, 全玉進, 張一, 高雲智, 尹鳩平, 大澤雅俊, 叶深, 白金単結晶電極表面におけるジメチルエーテル (DME) の電気化学的酸化反応に関する研究, 電気化学会第 75 回大会, 2008.3.28-31, 甲府（口頭）
 - ⑧ 張一, 全玉進, 路蕾蕾, 大澤雅俊, 叶深, 白金電極におけるジメチルエーテルの電気化学的酸化反応のその場赤外分光研究, 第 2 回日本分光学会北海道支部学生シンポジウム, 2008.3.13, 札幌（口頭）
 - ⑨ Ye, S.; Lu, L.; Tong, Y.; Zhang, Y.; Osawa, M., Electrochemical Oxidation of Dimethyl Ether (DME) on the Platinum Single Crystal Electrodes, International Conference on Electrified Interfaces (ICEI) 2007, 2007.6.24-29, Saboro（ポスター）。
 - ⑩ Lu, L.; Tong, Y.; Zhang, Y.; Ye, S.; Osawa, M., Electrochemical behaviour of dimethyl ether on Pt(111) electrode, Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, 2007.6.22, Sapporo（ポスター）。

〔その他〕
ホームページ等

www.cat.hokudai.ac.jp/osawa/member/ye

6. 研究組織

(1) 研究代表者:

叶 深 (YE SHEN)

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号: 40250419