

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350002

研究課題名(和文) コアシェル型ナノ微粒子増強ラマン分光法による白金高指数面電極の実構造解析

研究課題名(英文) NPSERS of the High Index Planes of Pt

研究代表者

星 永宏 (Hoshi, Nagahiro)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30238729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：Auナノ微粒子をPt単結晶表面に担持して表面プラズモンを励起するナノ微粒子表面増強ラマン分光法(NPSERS)を用いて、Pt酸化物のSERS測定を行った。

酸素還元反応(ORR)活性の高いPt(110)とORR活性の低いPt(100)を用い、0.1 M HF中でNPSERSの測定を行った。500 cm<sup>-1</sup>付近にPtOのバンドを観測した。Pt(100)上では酸素雰囲気下でPtOのバンド強度がAr下よりも大幅に増加したのに対し、Pt(110)上ではAr下とO<sub>2</sub>下のPtOバンド強度は大差ない。このことは、PtOの生成がPt(100)の低ORR活性の一因であることを示唆する。

研究成果の概要(英文)：Raman band of PtO has been detected using nanoparticle surface enhanced Raman spectroscopy (NPSERS). NPSERS is measured on Pt(100) and Pt(110) electrodes in 0.1 M HF solution. Pt(100) has the lowest activity for the ORR, whereas Pt(110) has the highest activity in the low index planes. A band is detected around 500 cm<sup>-1</sup>. This band is assigned to PtO. The band intensity of PtO in O<sub>2</sub> saturated solution is higher than that in Ar saturated solution on Pt(100). On Pt(110), however, the band intensity in O<sub>2</sub> saturated solution is as high as that in Ar saturated one. These facts support that PtO deactivate the ORR on Pt(100) electrode.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：燃料電池 酸素還元反応 単結晶電極 表面増強ラマン分光法 白金酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応(ORR)の活性化は、燃料電池普及のための最重要課題である。Pt 電極上に生成する Pt 酸化物は ORR を失活させるといわれている [1]。しかし、ORR 進行中の Pt 酸化物の実体を「その場」で観測した例はない。

ボルタモグラム測定によると、Pt 酸化物の生成開始電位は Pt の表面構造によって大きく異なる [2]。原子レベルで構造規整された Pt 単結晶電極上で、Pt 酸化物の実体を解明できれば、ORR 高活性な電極触媒設計に関し重要な知見を得られる。

Pt 酸化物には PtOH や PtO などがある。超高真空中の振動分光スペクトルで PtOH のバンド波数は  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近であり [3]、このバンドは赤外スペクトルで検出可能である。一方、PtO のバンド波数は  $500\text{ cm}^{-1}$  であり [3]、この波数領域を観測可能な in-situ 赤外分光用の窓材は存在しない。したがって、低波数の振動バンドを観測するには、励起光に可視光レーザーを用いるラマン分光法を使う必要がある。しかし、従来のラマン分光法で表面吸着種を観測するには、電極表面に nm オーダーの凹凸を作り、表面プラズモンを励起する表面増強ラマン分光法(SERS)が必要である。この方法では、表面を荒らすため、原子レベルで構造規整された単結晶電極に適用できない。

連携研究者の池田らは、2008年に単結晶電極表面に吸着した自己集積膜(SAM)上に Au ナノ微粒子を吸着させることにより、単結晶電極表面を荒らすことなく SERS シグナルを得ることに成功した [4]。2010年には、Tianらの研究グループがシリカ被覆した Au ナノ微粒子を Pt 単結晶電極上に担持させることにより、Pt-H の SERS スペクトルを得るのに成功している [5]。

以上の報告を鑑み、Pt 単結晶電極上に Au ナノ微粒子を担持させることにより、Pt 酸化物の SERS スペクトルを高感度で得られる可能性がある。

### 2. 研究の目的

電気化学環境下で化学種が同定されていない Pt 電極上の酸化皮膜に焦点を絞り、ナノ微粒子増強ラマン分光法(NPSERS)で酸化皮膜の同定を行うと同時に、吸着開始電位・吸着サイトを決定する。

基板には、基本指数面のうち ORR 活性が最低の Pt(100)面と最高の Pt(110)面を用いる。両面の結果を比較することにより、ORR を失活させる化学種の実体を明らかにする。

### 3. 研究の方法

火炎溶融法により直径 1 mm の Pt 線(田中貴金属工業(株)、99.99%)の一端を溶融固化することにより、直径約 3 mm の単結晶ビーズを作製した [6]。単結晶表面に現れる(111)および(100)ファセットに He/Ne レーザーを照射

し、その反射光を用いて面方位を合わせた [7]。その後、単結晶をアクリル系の樹脂に包埋し、ダイヤモンドスラリーを研磨剤として、鏡面になるまで機械研磨を行った。

包埋樹脂をアセトンで除去した後、研磨歪を除去するために、水素/酸素炎中で約 1300 の温度でアニールを行った。アニール後の単結晶面は原子レベルで平滑だが、空気中に放置すると酸素が吸着し表面が荒れる。荒れた表面は、再度水素/酸素炎中でアニールすることで、平滑な面に戻ることができる。すべての単結晶電極は、実験直前にアニールし、Ar/H<sub>2</sub> 気流中に保持したまま電気化学セルへセットした。

NPSERS 用の Au ナノ微粒子(平均粒径 50 nm)は、超音波法で 0.1 M HAuCl<sub>4</sub> から合成した [8]。Au ナノ微粒子の単結晶電極への担持は、アニール後の Pt 単結晶電極を Ar/H<sub>2</sub> ガスを流したガラスチューブ内にセットし、Au ナノ微粒子のコロイド溶液をマイクロピペットで電極表面に滴下・乾燥させることで行った。

NPSERS 測定装置のモデル図を 図 1 に示す。ラマン分光器は Kaiser Optical System 社製の RamanRxn1 Analyzer -633 を用いた。He/Ne レーザーの 632.8 nm の光を倒立顕微鏡の対物レンズ(60 倍)で Au ナノ微粒子を担持した Pt 単結晶電極表面の下方から集光して表面プラズモンを励起した。検出器には、電子冷却 1024 Array CCD カメラを用いた。分解能は  $5\text{ cm}^{-1}$  である。

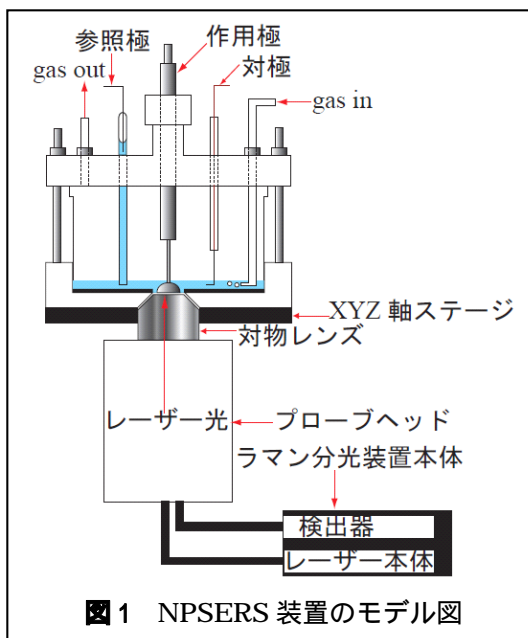


図 1 NPSERS 装置のモデル図

セル底面の窓材には厚さ 0.17 mm のサファイアガラスを使用し、NPSERS 測定時には物質移動が妨げられないように電極表面と窓の間に 0.5 mm 程度の隙間を開けた。

電極電位は 1.4 V(RHE)から負方向に 0.1 V ずつステップさせ、各電位で 30 s 露光してラマンスペクトルを得た。サファイアガラスは  $1400\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いラマンバンドを与える。

各電位のラマンスペクトルから 0.1 V(RHE) のラマンスペクトルを差し引くことにより、サファイアガラス由来のラマンバンドを除去した。

電解液中に存在するアニオン吸着によるラマンバンド発生を避けるため、電解液には 0.1 M HF を用いた。電解液は Milli-Q Advantage A10 (Millipore) で製造した超純水を用いて調製した。参照極には RHE を用いた。

#### 4. 研究成果

NPSERS は Au ナノ微粒子を 2 nm 厚のシリカで被覆し絶縁するのが理想である。これよりもシリカ層が厚くなると、増強効果が激減する[5]。Au ナノ微粒子のシリカ被覆を試みたが、膜厚を 2 nm に制御するのは困難であり、期待した増強効果が得られなかった。そこで、この研究では増強強度を稼ぐため、裸の Au ナノ微粒子を用いた。

Pt 単結晶電極の Pt 酸化物生成電位と Au ナノ微粒子の Au 酸化物生成電位が被ると、実験結果の解釈が複雑となる。Au ナノ微粒子の Au 酸化物生成電位を調べるため、グラッシーカーボン上に Au ナノ微粒子を担持し、0.1 M HF 中でボルタモグラム測定を行った。その結果、1.4 V(RHE) よりも高電位で Au ナノ微粒子上に酸化物が形成されることが分かった。ボルタモグラムから推定される Pt 単結晶電極の酸化物製開始電位は 0.6~0.8 V(RHE) であるため、測定電位の上限を 1.4 V(RHE) 以下にすれば、Pt 酸化物と Au 酸化物が重複することなく観測可能である。

ORR 活性の高い Pt(110)電極の NPSERS を Ar 飽和した 0.1 M HF 中で測定した。0.90 V(RHE) 以上の電位で 570  $\text{cm}^{-1}$  付近にバンドが観測された。このバンド波数は、超高真空中で観測された PtO のバンド波数に近く[3]、 $\text{D}_2\text{O}$  中で測定しても波数シフトが起らなかったため、PtO のバンドと帰属した。Pt 単結晶電極上で、PtO のバンドの観測に世界で初めて成功した。

1.2 V(RHE) 以上の電位で 300  $\text{cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが観測された。このバンドは、Pt-(OH) の OH 振動と帰属した学会発表があるが、重水中でこのバンドは波数変化しなかった。したがって、水素を含有する吸着物ではないと考えられるが、帰属はまだできていない。赤外反射スペクトルで観測される PtOH のバンドが 1100  $\text{cm}^{-1}$  付近に、水の変角振動のバンドが 1600  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れることを期待したが、これらのバンドは NPSERS では観測されなかった。PtOH や吸着水のラマン強度は PtO と比べて小さいためと考えられる。

Wandlowski らによる Au(111) 上の AuO の NPSERS 測定によると、バンド強度の最大値は PtO と比べて 1 桁大きく、バンドシフトの大きさは 95  $\text{cm}^{-1}/\text{V}$  である[9]。我々の観測した 570  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドシフトは 42  $\text{cm}^{-1}/\text{V}$  であり、AuO と比べると著しく小さい。この結果も、570  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは Au ナノ微粒

子上に形成された AuO ではなく、PtO であることを支持する。

He/Ne レーザーの照射位置を変えずに電解液を  $\text{O}_2$  で飽和し、Ar 下と同様に NPSERS 測定を行った。PtO および 300  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドの出現電位と強度は、Ar 下と大差なかった。

次に、ORR 活性の低い Pt(100)電極上の NPSERS を Ar 飽和した 0.1 M HF 中で測定した。Pt(110)電極と同様に、0.90 V(RHE) から PtO のバンド、1.2 V(RHE) から 300  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドが観測された。

レーザー光の照射位置を変えずに雰囲気を変えて  $\text{O}_2$  に変更した。Pt(110)とは異なり、PtO は 0.8 V(RHE) 以上、300  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは 1.0 V(RHE) 以上で観測され、PtO の生成電位は低電位シフトした。また、同一電位での  $\text{O}_2$  雰囲気下の PtO バンド強度は Ar 雰囲気下の 2 倍近くあり、PtO の被覆率が  $\text{O}_2$  下で増大していることが分かる。

$\text{O}_2$  雰囲気下の Pt(100)電極上で PtO のバンド強度が Ar 下よりも増大するのは次の 2 つの要因が考えられる：

1. Pt(100)の反応活性が低く、ORR 中間体の  $\text{O}_{\text{ads}}$  が検出されている。
2. 溶存  $\text{O}_2$  が解離して、Pt(100)上で PtO の生成が特異的に促進される： $2\text{Pt} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PtO}$ 。

PtO のバンド強度の増大は、ORR が進行しない 1.0 V(RHE) 以上でも観測されているので、1. の因子は除外できる。2. の溶存  $\text{O}_2$  の解離の可能性が高いと考えられる。

Pt(100)電極上では、 $\text{O}_2$  下で PtO の被覆率が増え、反応サイトが少なくなって ORR 活性が低くなると考えられる。

Pt 単結晶電極に担持した裸の Au ナノ微粒子は凝集し、均一に分散していない。このため、異なる電極で NPSERS のバンド強度の比較をすることは現時点で不可能である。電気化学測定で被覆率を精確に求められる吸着 CO のバンド強度を内部標準とし、異なる電極間での NPSERS 強度を比較する必要がある。

Pt(111) 上の NPSERS のデータを揃え、CO を内部標準として単結晶電極間のバンド強度の比較を行ってから、論文発表を行う予定である。これらの方法論が確立すれば、Pt 高指数面に研究を展開し、論文を量産できる。

#### 【参考文献】

- [1] N. M. Marković, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 157 (1999).
- [2] S. Motoo, N. Furuya, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **91**, 457 (1987).
- [3] G. B. Fisher, B. A. Sexton; *Phys. Rev. Lett.* **44**, 683 (1980).
- [4] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205 (2008).
- [5] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Rn, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nature*,

464, 392 (2010).

[6] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

[7] N. Furuya, S. Koide, *Surf. Sci.* **220**, 18 (1989).

[8] T. Sakai, H. Enomoto, H. Sakai, M. Abe, *Colloids Surf. A* **347**, 18 (2009).

[9] U. Zhumaev, A. V. Rudnev, J.-F. Li, A. Kuzumea, T.-H. Vu, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta*, **112**, 853 (2013).

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

2件投稿準備中

〔学会発表〕(計3件)

酒井 菜々海, 中村 将志, 田中 裕行, 菅原 生豊, 篠原 和彦, 関場 徹, 池田 勝佳, 酒井 俊郎, 星 永宏, ナノ微粒子表面増強ラマン分光法による Pt 基本指数面上の PtO の検出: 酸素還元活性との相関, 電気化学会第 81 回大会(大阪), 1P28 (2014.3.29).

H. Tanaka, N. Sakai, S. Suzuki, T. Nakamura, M. Nakamura, N. Hoshi, S. Sugawara, T. Sekiba, K. Shinohara, K. Ikeda, "In-situ vibrational spectroscopy of Pt oxides formation on the low index planes of Pt", 224th ECS Meeting, B11-1502 (San Francisco) (2013.10.30)

中村 哲也, 田中 裕行, 中村 将志, 菅原 生豊, 篠原 和彦, 関場 徹, 池田 勝佳, 星 永宏, ナノ微粒子表面増強ラマン分光法による Pt 単結晶電極上の表面酸化物の観測, 電気化学会第 80 回大会(仙台), PS38 (2013.3.29).

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

星 永宏 (HOSHI Nagahiro)

千葉大学大学院工学研究科 教授

研究者番号: 30238729

(2)研究分担者

中村 将志 (NAKAMURA Masashi)

千葉大学大学院工学研究科 准教授

研究者番号: 70348811

(3)連携研究者

池田 勝佳 (IKEDA Katsuyoshi)

北海道大学大学院理学研究科 准教授

研究者番号: 50321899