

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651131

研究課題名(和文)表面合金層の燃料電池触媒への応用

研究課題名(英文)Application of surface alloy layer to fuel cell catalyst

研究代表者

中村 将志(Nakamura, Masashi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70348811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：エタノール酸化反応を活性化するPtSn表面合金層をPt(111)電極上に形成し、その表面構造を走査型トンネル顕微鏡(STM)およびX線回折法により決定した。Sn被覆率が0.23以下の場合、過塩素酸溶液中において異なった秩序構造をSTMにより観測した。Sn被覆率が0.23において、ドメインサイズの小さい超格子構造が形成される。エタノール酸化反応活性は、このSn被覆率で最も高活性となった。X線構造解析から内部層へのSnの潜り込みは1%以下であることが分った。さらにSnは表面Pt層から0.02 nm突出しており、バルク合金(Pt₃Sn(111))と類似構造である。

研究成果の概要(英文)：Surface structure of a PtSn surface alloy on Pt(111), activating the ethanol oxidation reaction, was determined by using in-situ scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray diffraction. At the Sn coverage lower than 0.23, ordered structure of the PtSn alloy layer were observed by STM in perchloric acid. The superstructure with small domain size are formed at the Sn coverage = 0.23, which promote the catalytic activity for the ethanol oxidation reaction with a high durability. X-ray structural analysis shows that penetration of Sn to subsurface was less than 1%; PtSn alloy layer is mainly formed the surface layer of Pt(111). Sn atoms in the PtSn alloy layer protrude by 0.02 nm from the first Pt layer similar to the surface structure of Pt₃Sn(111).

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：燃料電池 表面X線回折 走査型トンネル顕微鏡 表面合金

1. 研究開始当初の背景

多くの不均一触媒反応や物質の吸脱着では、基板の種類や表面構造によって吸着エネルギーや活性化エネルギーは大きく変化する。このため、高活性な不均一触媒の開発には表面構造の制御や異種元素との合金化などの手法がある。前者の表面構造の制御については高活性な表面構造が多く露出するように、粒子の形状を制御することが可能であり、立方体や四面体型粒子などの合成法が報告されている。後者の合金化については単体元素にない電子状態をつくることのできるため、多元系合金触媒などの開発も盛んに行なわれている。しかし、表面層の組成がバルクと異なることが多く、単体の単結晶のように簡単に特定の原子配列をもつ表面を作り出すことは困難である。また、表面層で特定の比率で異種金属が混じり合う表面合金もあるが、周期境界条件をもつ構造は少なく、表面構造の制御が難しい。しかし、反応によっては表面構造により2桁以上の触媒活性の向上も見られるため、表面構造の制御は重要な要素である。周期境界条件をもつ表面合金層は、これまでに超高真空中で作製されており、種々の構造が発見されている。しかし、このような表面合金を電極触媒として応用した例は非常に少なく、耐久性などについても分っていない。

2. 研究の目的

エタノールは毒性が低く取扱いが容易であり、バイオマスからの合成できることの特長から、石油に代わるエネルギー源として期待されている。燃料電池の燃料としても有望であるが、Ptなどの貴金属を用いても活性が低いため、種々の電極触媒の研究が行なわれている。アルコール酸化では、異種金属を修飾した触媒が活性を向上させることが知られている。メタノール酸化反応ではPtRuが高活性を示し、表面上でPtとRuが異なる機能を持つ“bifunctional mechanism”により向上する。このように合金触媒の表面構造は、触媒の高活性化に重要である。表面合金は秩序的な構造に制御することができるが、電極触媒としての活性や安定性は不明である。本研究では、Pt(111)電極上のPtSn合金について真空を用いない調整法を確立し、走査型トンネル顕微鏡にて超周期構造の帰属、表面X線回折法により面直方向の構造解析を行なった。さらにエタノール酸化反応の反応活性および耐久性を調査した。Pt電極上にSnを修飾することにより、エタノール酸化反応が高活性になることは知られているが、Snは容易に酸化され、電位サイクルにより溶解していく。表面合金化により、高活性および高耐久性の構造を見つけ出すことを目的とする。

3. 研究の方法

PtSn表面合金は、SnSO₄溶液中にPt(111)を浸漬させ、誘導加熱炉を用いてAr+H₂気流中で623 Kまで加熱した。Snの被覆率はSnSO₄

溶液濃度と浸漬時間により調整した。表面X線回折測定は、SPring-8 BL13XUおよびKEK-PF BL4Cにて実施した。使用したX線エネルギーは12.4 keVである。修飾したSnの被覆率は、ボルタモグラムの水素脱離電流量から算出した。

4. 研究成果

(1)電気化学計測

図1にSn修飾したPt(111)電極および加熱によりPtSn表面合金化したPt(111)電極について0.1 M過塩素酸溶液中におけるボルタモグラムを示す。清浄なPt(111)表面では、0.8 Vに特徴的な酸化還元ピークが観測されるが、Snの修飾により0.7 V付近にピークが観測される。合金化により0.7 Vのピークは増大している。このピークは修飾したSn原子にOHが吸脱着することによる酸化還元電流である。過塩素酸溶液中では、この電位領域において100サイクルしてもボルタモグラムに変化はなくSnは溶解しない。

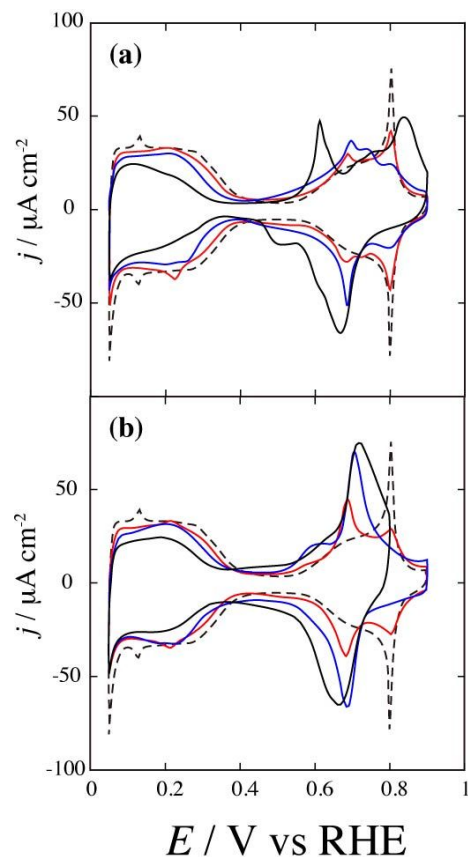


図1 0.1 M HClO₄中における(a)Sn修飾後および(b)合金化後のPt(111)電極のボルタモグラム。Sn被覆率は0.13(赤線)および0.27(青線)。点線は清浄なPt(111)電極。スキャン速度は0.05 Vs⁻¹。

図2は0.5 M H₂SO₄溶液中におけるSn修飾後および表面合金化後のボルタモグラムである。清浄なPt(111)表面では、0.45 Vに吸着した硫酸イオンの構造相転移に起因するスパイクピークが観測されている。Sn修飾によりこのピークは減少し、合金化により消失

する。しかし、0.48 V にブロードなピークは観測されており、表面には硫酸イオンが吸着していることが分る。Sn 修飾後に 100 サイクルすると、0.45 V のピークが増大する。これは Sn が溶解していき清浄な Pt(111) が露出するためである。一方、合金化後の表面では 100 サイクルしてもボルタモグラムには変化はない。よって合金化により Sn 溶解に対して高い耐久性があることがわかる。超高真空中で調整された PtSn 合金では 0.2~0.3 V に酸化還元ピークが現れることが報告されている。しかし、本研究で作製した PtSn 表面では、このピークは観測されておらず、表面構造が異なる可能性がある。

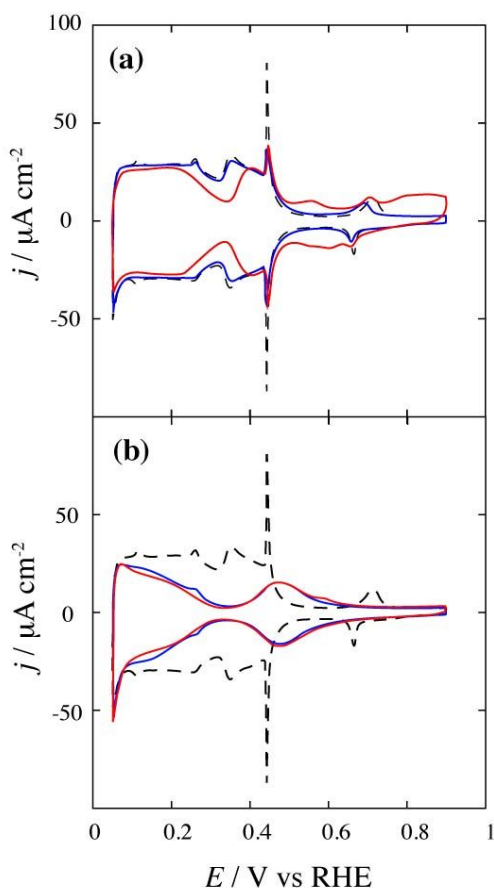


図2 0.5 M H₂SO₄ 中における (a) Sn 修飾後および (b) 合金化後の Pt(111) 電極のボルタモグラム。1 サイクル目 (赤線) および 100 サイクル目 (青線)。Sn 被覆率は 0.20。点線は清浄な Pt(111) 電極。スキャン速度は 0.05 Vs⁻¹。

次に PtSn 表面合金層形成後のエタノール酸化反応活性を調べた。異なる Sn 被覆率の表面合金について 0.2 M エタノール中でボルタモグラム測定を行なった。図3は、酸化電流の最大電流密度を Sn 被覆率に対してプロットしたものである。エタノール酸化活性は Sn 被覆率が 0.23 の場合に最大となる。また、いずれの被覆率においても Pt(111) より高い活性を示した。

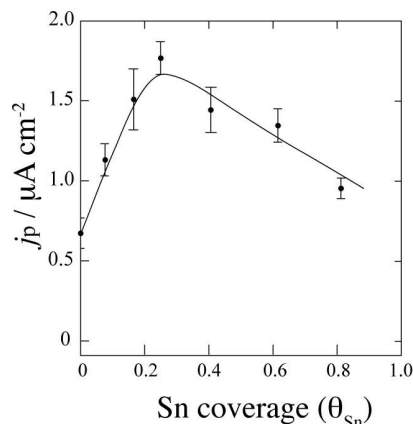


図3 各 Sn 被覆率におけるエタノール酸化反応における最大電流密度

(2) 表面構造観測

電気化学 STM によって PtSn 表面合金の構造を観測した。図4 (a) および (b) は Sn 被覆率 0.23 の過塩素酸溶液中における STM 像である。高分解能像において観測された周期構造のユニットセルは、 $a=0.5$ および $b=0.7$ nm であり a と b のなす角は 71° であった。よってこの単位格子は $(3 \times 7)R19.1^\circ$ に対応している。各格子に Sn が存在する場合には、被覆率は 0.21 となり、電気化学的に求めた被覆率と概ね一致している。面心立方格子を持つ金属の (111) 面において吸着した硫酸イオンが $(3 \times 7)R19.1^\circ$ 構造を形成することが知られている。しかし、この測定では電解質溶液として過塩素酸を使用している。また硫酸イオンが秩序構造を形成するより低電位で測定している。よって STM で観測されるスポットは Sn 原子と归属することができる。

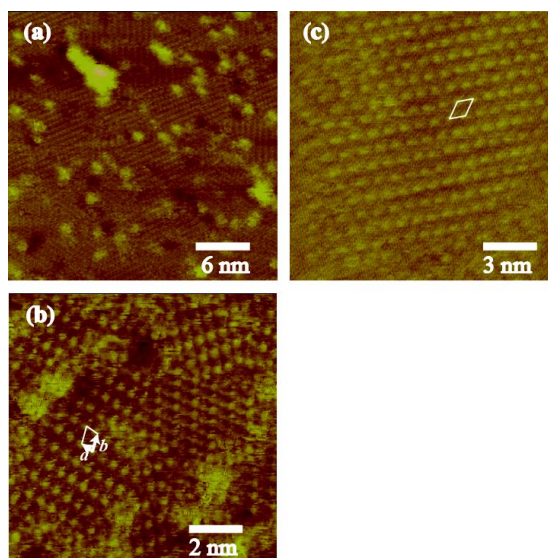


図4 PtSn 合金層の STM 像。(a, b) Sn 被覆率 0.23, (c) Sn 被覆率 0.07。

Sn 被覆率が 0.07 における STM 像を図4 (c) に示す。ユニットセルサイズから 3×4 構造に归属できる。スポットの凹凸は 0.02 nm であり原子半径より小さい。この結果は Sn は Pt 表面上に原子として吸着しているのでは

なく、Pt 表面に埋め込んだ状態であることを示唆している。超高真空中で作製された Pt(111) 表面上の PtSn 合金層に関しては、これまで $(3 \times 3)R30^\circ$ や 2×2 以外の構造は報告されていない。誘導加熱炉を用いた作製法により新規な表面合金層を構築できた。

さらに表面 X 線回折法により、詳細な構造解析を実施した。STM で観測された周期構造による超格子ロッドについては、観測することができなかった。STM で観測されているようにドメインサイズは 10 nm 以下と小さいため十分な回折強度にならなかったと思われる。構造最適化には図 5(b) のようなモデルを使用した。最表面には、PtSn 合金形成による余剰 Pt 層、2 層目から 4 層目には PtSn 合金層、5 層目以下はバルクの Pt 層で原子座標は固定してある。最表面 Pt 層および PtSn 合金層の z 座標および占有率を最適化した。最適化後のモデルを図 5(c) に示す。3 および 4 層目には、Sn は含まれておらず、PtSn 合金層は 1 層しかない。また Sn の占有率は 0.27 であり、電気化学的および STM から求めた被覆率と概ね一致している。合金層の Sn は Pt 原子から 0.23 だけ突出しており、STM の結果とも一致する。

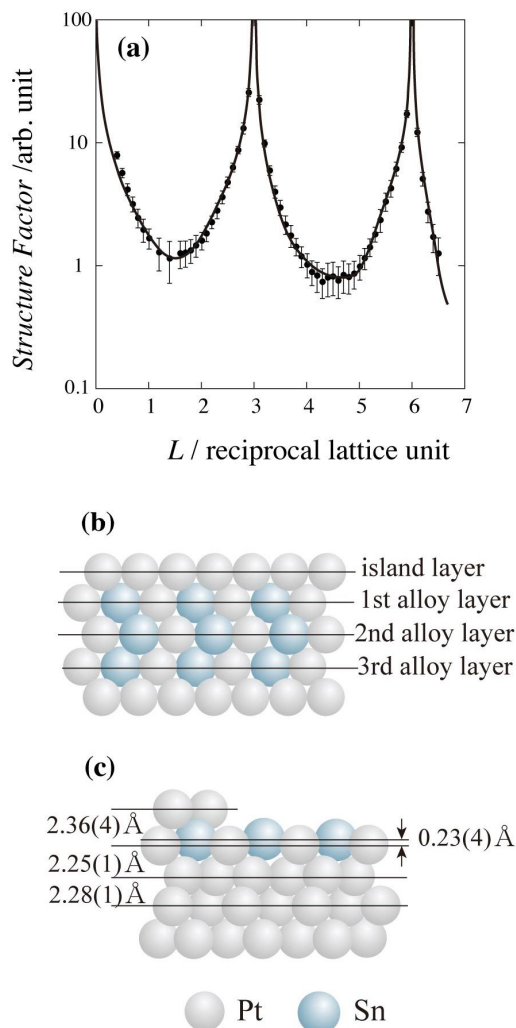


図 5 (a) Sn 被覆率 0.23 における PtSn 合金層からの Specular CTR プロファイル。(b) 構造

最適化に使用したモデル。(c) 最適化後の PtSn 表面合金モデル。

被覆率 0.23 と 0.07 における STM 像を比較すると 0.23 の方がドメインサイズは小さくなっている。合金化により Sn が入り込むと格子サイズが大きくなるために、広いドメインを形成しにくくなると思われる。

エタノール酸化反応は複雑な反応過程を経由するが、PtSn クラスターを用いた量子化学計算では、エタノールの 位の水素が Sn に隣接した Pt サイトに吸着し、脱水素反応が進行することが報告されている。また、この反応が律速過程である。このため、Pt と Sn の適切な割合が存在し、0.23 程度の Sn 被覆率で最大活性となる。また、エタノール酸化反応では一酸化炭素(CO)を経由する反応過程も存在する。Sn サイトでは OH が吸着しやすくなり、CO 酸化を促進する“bifunctional mechanism”効果もあるため、単体の Pt より高活性になったと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Nakamura, R. Imai, N. Otsuka, N. Hosh, O. Sakata, “Ethanol oxidation on well-ordered PtSn surface alloy on Pt(111) electrode” J. Phys. Chem. C, 査読有, 117, 18139-18143 (2013). DOI:10.1021/jp406516v

〔学会発表〕(計 2 件)

木村 広人、中村 将志、星 永宏 “Pt 修飾した Ni 単結晶電極上の酸素還元反応” 2013 年電気化学会秋季大会、平成 25 年 9 月 27 日、東京工業大学

大塚 尚登、中村 将志、星 永宏、坂田 修身 “X 線回折による Sn/Pt(111) 表面合金電極の構造解析と耐久性評価” 2013 年電気化学会秋季大会、平成 25 年 9 月 27 日、東京工業大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb13/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 将志 (NAKAMURA MASASHI)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70348811