研究論文

アルカリ水溶液中でのメタノールの電極触媒酸化における 白金系合金中の白金元素の d-バンドセンターと触媒活性の関係

青柳拓樹*,金子祐弥*,福西美香*, †松本 太*

The Relationship between *d*-band Center of Pt in Pt-based Catalysts and Catalytic Activity for Methanol Oxidation in an Alkaline Aqueous Solution

by

Hiroki AOYAGI*, Yūya KANEKO*, Mika FUKUNISHI* and [†]Futoshi MATSUMOTO* (Received May 30, 2023; Accepted Aug. 14, 2023)

Abstract

In this study, in order to examine the relationship between *d*-band center of platinum (Pt) in Pt-based catalysts and catalytic activity for methanol electrochemical oxidation in an alkaline aqueous solution, Pt-based nanoparticle catalysts were synthesized and then their electrocatalytic activity and *d*-band center of Pt in the Pt-based catalyst surfaces were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy. Finally, the plots of electrocatalytic activity *vs. d*-band center of Pt atoms on the catalyst surface were obtained. The plots exhibited a so-called volcano-type correlationship, indicating that there is an optimum electronic state of Pt atoms on the catalyst surfaces for the methanol oxidation. In addition, the existence of the optimum electronic state was also confirmed from the relationship between the change in the *d*-band center due to the elution of the second element from the Pt-based alloy catalyst and the catalytic activity.

Keywords: Electrocatalyst, platinum, d-band center, catalytic activity, methanol oxidation

1. 緒言

電気化学反応は化学エネルギーを電気エネルギーに変換する、あるいはその逆を行う反応場であり、この場において効率的にエネルギーを変換することが重要である。効率的なエネルギー変換のために電極触媒を用いて反応の活性化エネルギーを低下させることが行われている。ここで

重要となってくるのが反応物質と電極触媒の電子的な相互作用である。以前から、電極触媒の分野において触媒表面の原子の電子軌道と反応・生成物質の電子的な相互作用が報告されており、例えば、酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR, 式(1))において白金(Pt)触媒の表面の原子の電子状態の指標としての d-band center と ORR 触媒活性についての関係が検討されている D.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
 (1)

d-band center とは d バンドの中心を意味し、d 軌道がどれだけ電子で占有されているかを示す指標である。その値は d-band の電子が占有されている最高端(フェルミレベル)と d-band の中心のレベルのエネルギー差で表される(Fig.

TEL 045-481-5661 ext. 3885

fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

†:連絡先/Corresponding author

令和5年5月30日受付

^{*} 神奈川大学工学部物質生命化学科:神奈川県横浜市神奈川 区六角橋 3-27-1