

## 構造規制電極界面での酸素還元反応機構の検討

(北大院理)○田邊 昌大,池田 勝佳,村越 敬

### 【緒言】

燃料電池はエネルギー変換効率に優れており、クリーンエネルギー源として注目されている。しかし、燃料電池の電極反応である酸素還元反応は過電圧が大きくエネルギーロスが大きいため、高い触媒活性を持つ電極触媒の設計が求められている。触媒活性は電極の表面電子状態と関係しており、電極の面方位によって活性が異なることが知られている。また、電極の表面修飾による高活性化も検討されている。例えば単結晶金属電極上に異種金属層をモノレイヤー程度析出させた構造規制電極で高い活性が発現することが報告されている。

電極触媒の活性評価において電荷移動速度を定量的に議論するために、しばしば回転電極法が用いられる。しかし、回転電極法で単結晶金属電極等の構造規制電極を測定するのは技術的に難しく、ほとんど検討されていない。

本研究では、電極触媒の表面電子状態と酸素還元触媒活性の関係性を調べるために、金・白金・パラジウムの単結晶電極、およびその表面に異種金属原子層をモノレイヤー析出させたモデル電極を用いて、メニスカス回転電極法による電気化学測定を行った。さらに単結晶表面で利用可能なギャップモード増強ラマン法を用いて、これらのモデル電極表面に吸着した分子の構造観察も試みた。

### 【実験】

#### ・ サンプル作製

金・白金・パラジウムの単結晶ビーズを Cavalier 法により作製し、(111)または(100)で切り出して電極とした。異種金属原子層の修飾は、アンダーポテンシャル析出法(UPD)により銅の原子層を一層析出させた後、白金イオンやパラジウムイオンと置換することにより行った。

#### ・ 回転電極測定

各電極の構造規制表面のみを選択的に測定するために、メニスカス配置での回転電極測定を行い、0.1 M KOH 水溶液中にて酸素還元反応活性を検討した。

#### ・ ラマン測定

電極表面にプローブ分子として 4-chlorophenylisocyanide(CPI)を吸着させるため、10 mM CPI/ジクロロメタン溶液に電極を浸漬させ、自己組織化単分子層(SAM)を構築した。さらに CPI 分子膜上に金ナノ粒子を吸着させて、単結晶表面での増強ラマン測定に必要な金属ナノギャップ構造を得た。ラマン測定の励起光には 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。

### 【結果および考察】

金(111)電極上に銅をUPDにより析出させた後、白金イオンと置換することにより白金原子層を構築した(図1)。図2は銅のUPD過程におけるサイクリックボルタモグラム(CV)である。 $+0.25\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) の酸化・還元ピークは $\text{Cu}^{2+}$ イオンと $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの共吸着・脱離であり、 $+0.1\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) 付近のピークは $\text{Cu}^{2+}$ イオンと $\text{SO}_4^{2-}$ イオン交換反応に由来する。この結果を元にUPD電位を $+0.052\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)とした。構築した白金層の評価は硫酸水溶液中でのCVを比較することで行った。図3に示すように白金層構築前は金(111)に特徴的なCVであるのに対して、白金層構築後は $+0.6\text{ V}$ から $+0.2\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)に白金表面の酸素の脱離に由来するブロードなピークと $0\text{ V}$ から $-0.2\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)に水素UPDに相当するピークが観測された。

図4に白金層修飾前後の金(111)電極について回転電極法で比較した酸素還元反応の電流-電位曲線を示す。金(111)電極では負の電位掃引に対して還元電流が緩やかに増加し続け、拡散限界電流には到達しなかった。一方、白金原子層で修飾した電極では金(111)電極と比較すると、還元電流が $-0.2\text{ V}$  (vs. RHE)付近から急激に増加し、 $-0.4\text{ V}$  (vs. RHE)付近で拡散限界電流に到達した。この結果より、単結晶電極表面を白金原子層で修飾することにより、酸素還元活性が大きく変化することが示された。

当日は他の面方位やパラジウム原子層で修飾した電極の回転電極測定とラマン測定の結果についても報告する予定である。

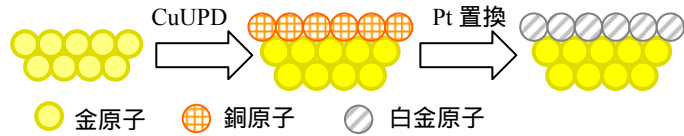


図1.白金原子層構築モデル。

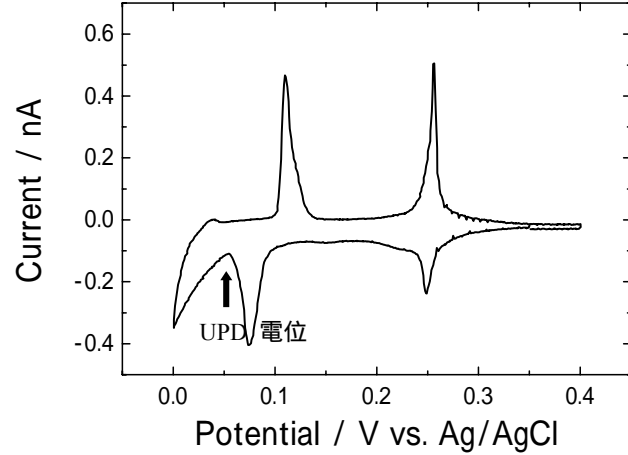


図2.  $1\text{ mM CuSO}_4 + 100\text{ mM H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の金(111)電極における電流-電位曲線.掃引速度  $1\text{ mV/s}$ .

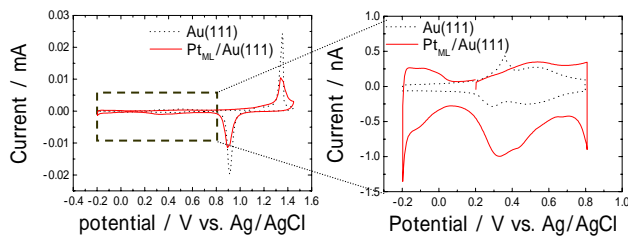


図3.  $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での電流-電位曲線。

点線:金(111),実線:白金層を構築した金(111)電極。

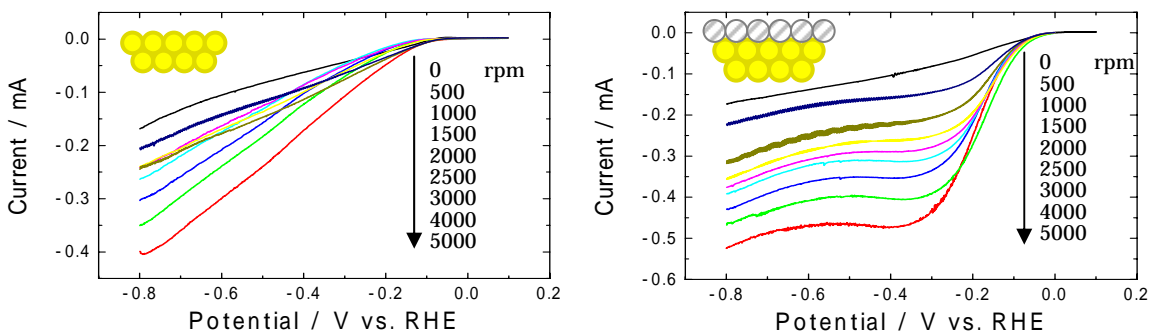


図4.酸素飽和  $0.1\text{ M KOH}$  水溶液中での電流-電位曲線.左:金(111),右:白金モノレイヤー層を構築した金(111)電極。