

高指数面電極を用いた燃料電池反応を活性化する反応場の決定

(千葉大学) ○星 永宏, 一ツ柳彩, 酒井菜々海, 武居佑起, 中村将志

Active Sites for Fuel Cell Reactions on the High Index Planes of Noble Metals

(Chiba University) ○N. Hoshi, A. Hitotsuyanagi, N. Sakai, Y. Takesue, M. Nakamura

【序】 燃料電池の普及のためには、電極触媒として使用されている Pt の使用量を削減することが最重要課題である。特に空気極の反応である酸素還元反応(ORR)の速度が遅いため、ORR 活性の高い触媒の開発が急務である。ORR 活性は表面構造によって鋭敏に変化する[1,2]。表面構造を規制した高指数面を用いて、ORR 活性が極めて高い表面構造を明らかにすれば、実用触媒の活性を飛躍的に向上させることが可能となる。

今回は、図 1 に示した Pt および Pt₃Co 高指数面上での ORR を総括し、ORR を活性化する表面構造に対する知見をまとめる。

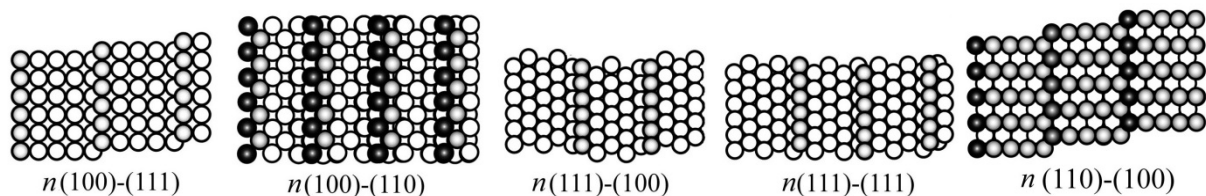


図 1 Pt および Pt₃Co 高指数面の剛体球モデル。n はテラス原子列数を表す。

【実験】 Pt 単結晶は火炎溶融法、Pt₃Co 単結晶は Pt 単結晶に Co を継ぎ足す火炎溶融法[3]で自作した。酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 溶液中で回転ディスク電極を用いてボルタモグラム測定を行い、0.90 V(RHE)における ORR 還元電流密度で ORR 面積比活性 j_k を評価した。電極回転速度は 2000 rpm, 電位走査速度は 0.010 Vs⁻¹ であり、電位は 0.05 V(RHE)から正方向に走査した。

【結果と考察】 Pt 高指数面の電気化学環境下での表面実構造は表面 X線散乱(SXS)で明らかにされている。0.1 および 0.5 V(RHE)では、テラス原子列数 n が 2 の面は(1×2)に再配列するのに対し、 $3 \leq n$ の面は(1×1)構造である[4]。一方、Pt₃Co 合金の表面第一層は 100%Pt であり、Pt skin が形成されている[5]。

(Pt 高指数面上の ORR) 図 2 に(111)テラスおよび(100)テラスを持つ Pt 高指数面の j_k をステップ原子密度 d_s に対してプロットしたグラフを示す。(111)テラスを持つ面は、 $n=2$ の面を除いて d_s の増加に応じて j_k が上昇している。最大の ORR 活性を持つ面は Pt(311) = 3(111)-(111)である。一方、(100)テラスを持つ面は、(111)テラスを持つ面よりも低活性

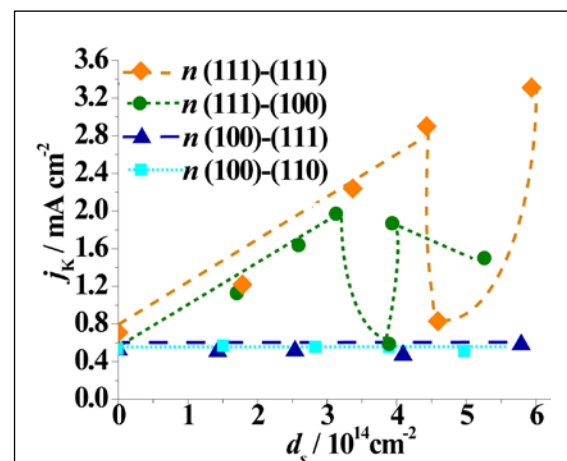


図 2 Pt 高指数面上の ORR 面積比活性とステップ原子密度(d_s)キルク原子密度(d_k)の関係[7]

で、ORR に面依存性は全くない。以上の結果から、ORR の活性サイトは(111)テラスを持つ面のステップ内に存在することが分かる。また、(100)テラスを持つ面の低活性、および $n(111)-(100)$ 系列の d_s が高い面での活性低下はステップ上に生成する Pt 酸化物に起因する[6,7]

$n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列のステップの形状は全く異なるので、ORR 活性サイトはステップの構成成分のうち両系列に共通な(111)テラスエッジと考えられる(図 3)。ただし、理論計算によるとテラスエッジには Pt 酸化物が形成しやすいので、(111)テラスエッジに隣接する(111)テラス原子列も活性サイトの候補となる[7]。

キंक原子を持つ Pt 高指数面は CO_2 還元や CO 酸化に対して極めて高活性である[8,9]。キंक原子を持つ $n(110)-(100)$ 系列上で ORR 活性を調べたところ、(100)テラスを持つ面よりも高活性であるものの、(111)テラスを持つ面よりも低活性であった。この結果は、(111)テラスエッジ周辺が Pt 高指数面上の活性サイトであることを支持する。

(Pt₃Co 高指数面上の ORR) $n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列の ORR を調べた。Pt₃Co(111)の ORR 活性は Pt(111)の 4 倍以上であった。 $n(111)-(111)$ 系列の Pt₃Co 合金上の ORR は Pt 高指数面のように(110) = 2(111)-(111)面で極小値を取ることなく、 d_s の増加に応じて単調に増加した。一方、 $n(111)-(100)$ 系列では、ORR 活性は $n=\infty$ から $n=9$ まで d_s の増加に応じて急激に増加するものの、 $n \leq 9$ では低下した。これらの ORR 活性の面依存性は、Pt 高指数面とは異なる。(100)テラスを持つ $n(100)-(111)$ の ORR 活性は、Pt の場合と同様に(111)テラスを持つ面より低活性であり、面依存性はなかった。

電気化学環境下での Pt₃Co 合金高指数面の実構造は不明であり、Pt skin の有無も分かっていない。合金系の ORR 活性サイトの構造を解明するには、合金高指数面の実構造の決定が必須である。

【謝辞】 本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の委託を受けて実施された。

【文献】

- [1] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- [2] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12625 (2009).
- [3] M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **13**, 317 (2011).
- [4] N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir* **27**, 4236 (2011).
- [5] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11970 (2002).
- [6] A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochim. Acta* **82**, 512 (2012).
- [7] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, 10.1016/j.electacta.2013.05.045
- [8] N. Hoshi, S. Kawatani, M. Kudo, Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 67 (1999).
- [9] K. Mikita, M. Nakamura, N. Hoshi, *Langmuir* **23**, 9092 (2007).

