

1C15

表面 X 線回折による酸素還元高活性な Pt 合金単結晶電極の実構造決定：

Pt₃Co(331)電極

(千葉大院工) ○星 永宏, 木原洋平, 中村将志

Real surface structure of Pt alloy single crystal electrode determined by surface X-ray diffraction: Pt₃Co(331)

(Chiba University) ○N. Hoshi, Y. Kihara, M. Nakamura

【序】 燃料電池の空気極では酸素還元反応(ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)が起こる。ORR の活性化障壁が大きいいため、電極触媒に大量の Pt が使用されている。燃料電池の普及のためには、ORR 活性を上げて、高価で資源量が限られている Pt の使用量を削減することが最重要課題である。

ORR は電極表面構造によって活性が鋭敏に変化する。Pt 高指数面を用いて表面構造を系統的に変化させた研究では、(111)テラスエッジの存在が ORR を活性化することが明らかとなっている[1]。Pt₃Ni や Pt₃Co の Pt 合金は Pt よりも高い ORR 活性を示す[2]ため、これらの高指数面も Pt より高活性であるが、面依存性は Pt と異なる[3,4](**図 1**)。例えば、Pt₃Co の $n(111)-(111)$ 系列(n はテラス原子列数)の ORR 面積比活性 j_k はステップ原子密度 d_s に対して単調に増大するのに対し、 $n(111)-(100)$ 系列では $n=9$ で極大値を示す[4]。Pt 合金の ORR 活性には内部層の Pt と卑金属の比が重要とする報告がある[5]。しかし、Pt 合金単結晶電極の実構造が電気化学環境下で決定されているのは基本指数面だけで[6]、高指数面の実構造を電気化学環境下で決定した例はない。そのため、Pt 合金高指数面の ORR 活性化因子を未だに解明できていない。この研究では、Pt₃Co 合金で最大の ORR 活性を示す Pt₃Co(331) = 3(111)-(111) 電極の実構造を表面 X 線回折(SXD)で決定した。

【実験】 SXD は SPring-8 の BL13XU で測定した。電解液には 0.1 M 過塩素酸を用い、測定電位は電気二重層領域の 0.5 V(RHE)と ORR 活性の評価電位の 0.9 V(RHE)に設定した。

【結果と考察】 SXD の CTR は(1×1)構造モデルを使って再現できたため、Pt₃Co(331)の表面は Pt(331)と同様に再配列していない[7]。Pt₃Co(331)-(1×1)の表面構造モデルの

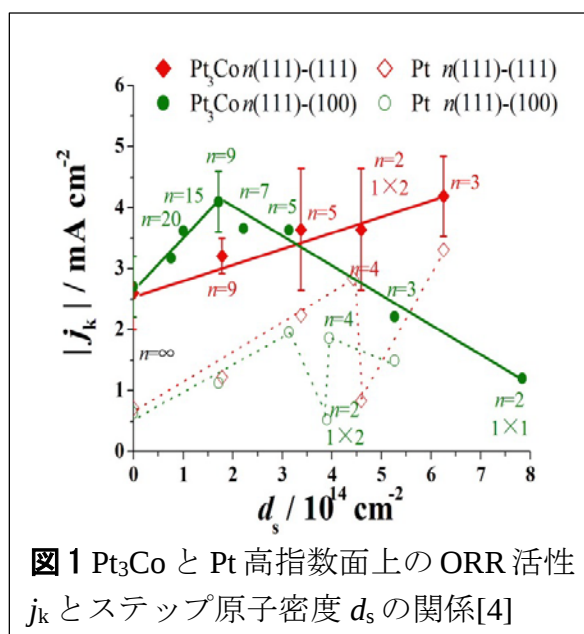
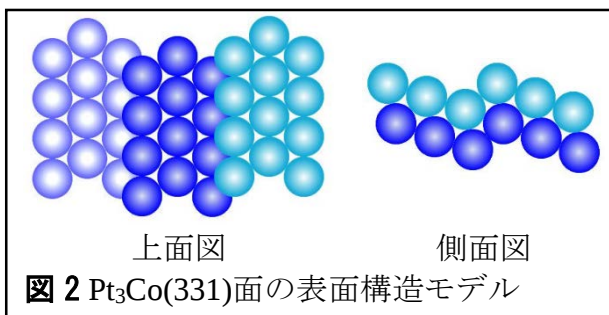
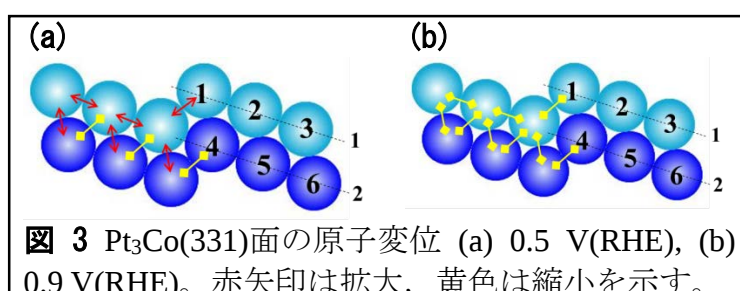


図1 Pt₃Co と Pt 高指数面上の ORR 活性 j_k とステップ原子密度 d_s の関係[4]

一部を図 2 に示す。モデルの単位格子は最表面から 7 層目までとした。最表面は全て Pt 原子で覆われた Pt-Skin としている。この構造モデルを用いて、電子密度をフィッティングパラメータとして 2 層目以下の Pt と Co の原子存在比を解析した。その結果、表面第 2 層の Pt 原子は 0.5 V(RHE) では 60% なのに対して、0.9 V(RHE) では 45% に低下した。0.9 V(RHE) では、バルク層の Co 原子が表面付近へ拡散してくるためと考えられる。これにより、表面第 2 層の Co 原子の割合が増加し、最表面の Pt 原子との相互作用が大きくなり、ORR 活性が増大したと考えられる。



表面第 2 層までを構成する 6 原子に図 3 の側面図のように番号を付け、原子間の距離を解析した。0.5 V(RHE) では最表面と第 2 層との層間隔がバルク層よりも拡大し、特にステップ部分で原子の変位が大きかった(図 3)。



この変位は電極表面への水分子の吸着に起因すると考えられる。一方、0.9 V(RHE) では、最表面と第 2 層の層間隔だけでなく、全ての原子間距離が縮小した。これは、0.9 V(RHE) で原子半径の小さい Co 原子が第二層に増加し、表面の Pt 原子が面内方向に引かれる力が強くなることを示す。これらの結果は、Pt-M 合金電極における ORR 活性の向上要因が、Pt の圧縮歪みによって引き起こされる d-band center のシフトであることを支持する[8]。

【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. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta* **112**, 899 (2013).
- [2] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 4185 (1998).
- [3] T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 58 (2014).
- [4] Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16**, 13774 (2014).
- [5] T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, *J. Phys. Chem. C* **115**, 18589 (2011).
- [6] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **315**, 493 (2007).
- [7] N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir* **27**, 4236 (2011).
- [8] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **45**, 71 (2000).