

振動分光法を用いた Pt 単結晶電極上の酸素還元反応阻害種の決定
(千葉大学) ○星 永宏, 杉村文也, 上野貴大, 中村将志

Vibrational Spectroscopy of Blocking Species of the Oxygen Reduction Reaction on Single
Crystal Electrodes of Pt

(Chiba University) ○Nagahiro Hoshi, Fumiya Sugimura, Takahiro Ueno, Masashi Nakamura

【序】 電極触媒中の Pt 使用量の削減は燃料電池普及の最重要課題であり, 空気極の反応である酸素還元反応(ORR)の活性化は Pt の削減に結びつく。酸素還元の開始電位では Pt 酸化物(PtOH, PtO)が生成し, これらの Pt 酸化物は ORR を阻害するといわれている[1]。

Pt 酸化物の同定は XPS を用いて行われているが[2], 電気化学環境下で Pt 酸化物を分子科学的に研究した例は, 赤外反射スペクトル(IRAS)による PtOH の検出のみである[3]。ORR 活性評価電位である 0.90 V(RHE)における PtOH の OH 変角振動のバンド強度序列は Pt(110) < Pt(111) < Pt(100)である。この序列は ORR 活性の序列 Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)[4]と逆であり, PtOH が ORR の反応阻害種であることを示す。

もう一つの Pt 酸化物である PtO の PtO 伸縮振動は 500 cm^{-1} 付近に現れ, このバンド波数は固液界面における IRAS の測定範囲外にある。したがって, PtO を検出するには表面増強ラマン分光法(SERS)を用いる必要がある。従来の SERS は電極表面に数十 nm の凹凸を作って光電場を増強するため, 原子レベルで平滑な単結晶電極には適用不能であった。近年, 直径が数十 nm サイズの金ナノ微粒子を単結晶電極上に吸着させることによって電場増強するナノ微粒子 SERS(NPSERS)が開発されている[5,6]。本稿では, NPSERS を用いて Pt 基本指数面における PtO を測定した。

【実験】 40~50 nm サイズの Au ナノ微粒子を Pt 基本指数面上に担持した。励起光には He/Ne レーザーの 632.8 nm を使用した。電極表面への物質移動が阻害されないよう, 電極は窓から約 0.5 mm 離して NPSERS 測定を行った。Au ナノ微粒子の分散は不均一になるため, 増強の度合いが場所によって異なる。異なる結晶面でバンド強度の比較を行うため, 吸着 CO のバンド強度を内部標準として, PtO のバンド強度を補正した。吸着 CO の吸着量は, 電位を正方向に掃引して得られる CO 酸化電気量で定量した。NPSERS 測定は Ar または O_2 で飽和した 0.1 M HClO_4 中で行った。

【結果と考察】 図 1 に Ar 飽和した 0.1 M HClO_4 中の Pt(100)電極の NPSERS を示す。1.15 V 以上の電位で 570 cm^{-1} と 340 cm^{-1} 付近に 2 本のバンドが観測される。重水中でこれらのバンド波数はシフトしなかったことから, 高波数側は PtO の伸縮振動, 低波数側は PtO の稜動振動と帰

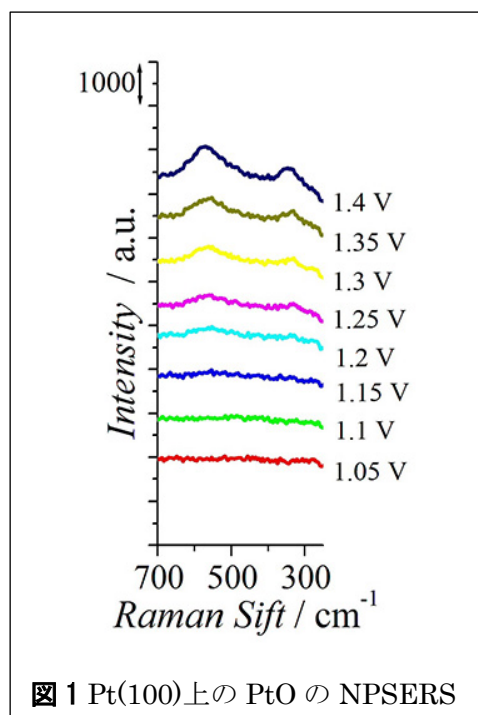


図 1 Pt(100)上の PtO の NPSERS

属した。また、バンド波数の電位シフトの大きさが AuO とは異なることから[7]、観測しているのは PtO のバンドで間違いない。IRAS で観測された PtOH の変角振動と吸着水の振動は NPSERS に現れなかった。

図 2 に各面の PtO 伸縮振動のバンド強度を電位に対してプロットしたグラフを示す。PtO バンド強度には面依存性があり、Pt(110) < Pt(111) < Pt(100)となっている。O₂ 下の PtO バンド強度は Ar 下よりも増大している。¹⁸O₂ を用いた実験で PtO のバンド波数は全くシフトしなかったことから、PtO のバンド強度の増大は O₂ の解離吸着によるものではなく、Pt + H₂O → PtO + 2H⁺ + 2e⁻ の反応による水の解離が電解液中の O₂ により促進されたためと考えられる。

Ar 下、O₂ 下ともに PtO の出現電位は Pt(100)が 1.15 V(RHE)であり、Pt(111)と Pt(110)は 1.2 V(RHE)である。どの面でも、ORR 活性の評価を行う 0.90 V(RHE)では PtO は存在せず、PtO は ORR の活性序列に無関係である。したがって、Pt 酸化物による ORR の阻害種は PtOH と結論できる。

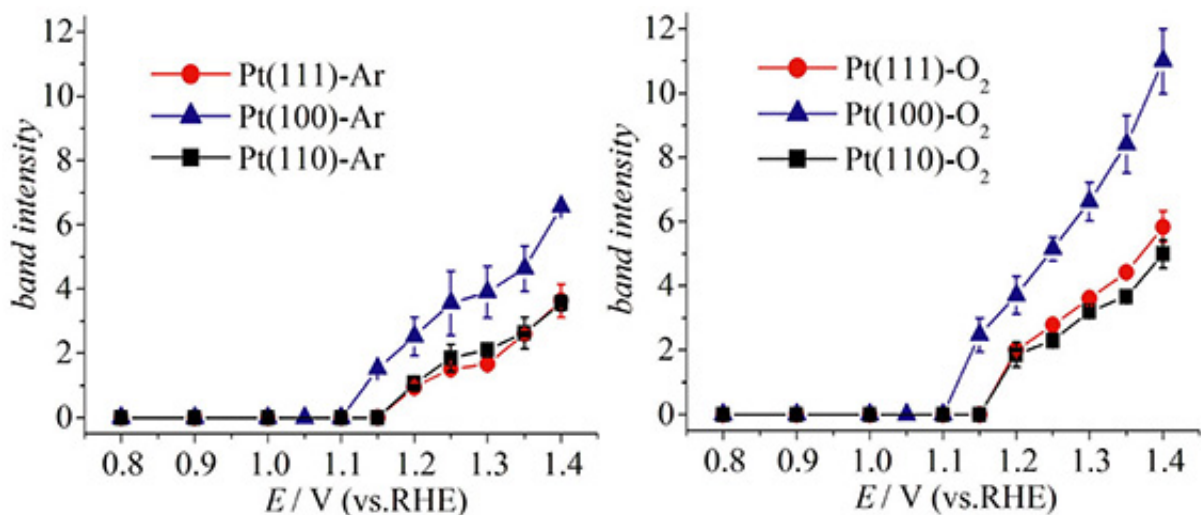


図 2 PtO 伸縮振動バンド積分強度の電位と気体雰囲気依存性(0.1 M HClO₄)

【文献】

- [1] N. M. Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8571 (1999).
- [2] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1662 (2011)
- [3] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, **6**, 295 (2015).
- [4] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- [5] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460** 205 (2008).
- [6] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Rn, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nature*, **464**, 392 (2010).
- [7] A. V. Rudnev, A. Kuzume, Y. Fu, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta*, **133**,132 (2014).