

燃料電池の酸素還元反応を高活性化する Pt 合金単結晶電極の実構造の決定 Determination of real surface structure of Pt alloy single crystal electrodes enhancing the oxygen reduction reaction

星 永宏*, 木原洋平, 重光篤人, 中村将志

千葉大学大学院工学研究院 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Nagahiro HOSHI*, Yohei KIHARA, Atsuto SHIGEMITSU, and Masashi NAKAMURA

Graduate School of Engineering, Chiba University

1-33 Yayoi-cho Inage-ku Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

Pt 合金(Pt₃Co, Pt₃Ni)は Pt 単体と比べて極めて高い酸素還元反応(ORR)の活性を持つ[1]。Pt₃Ni の基本指数面の実構造は表面 X 線回折(SXD)を使って電気化学環境下で決定されており、表面第 1 層には Pt のみで形成される Pt スキンが存在する[2]。また、Pt₃Co(111)の場合、Pt スキン直下の表面第 2 層の Co が 98 atom %になると ORR 活性が著しく上昇することが報告されている[3]。

Pt₃Co 高指数面は図 1 に示すように、ORR 活性に大きな面依存性がある[4]。しかし、この面依存性の原因は明らかにされていない。この研究課題では、最も高活性を示す Pt₃Co(331) = 3(111)-(111)と Pt₃Co(544) = 9(111)-(100)、最も低活性の Pt₃Co(100)の実構造を電気化学環境下で決定した。

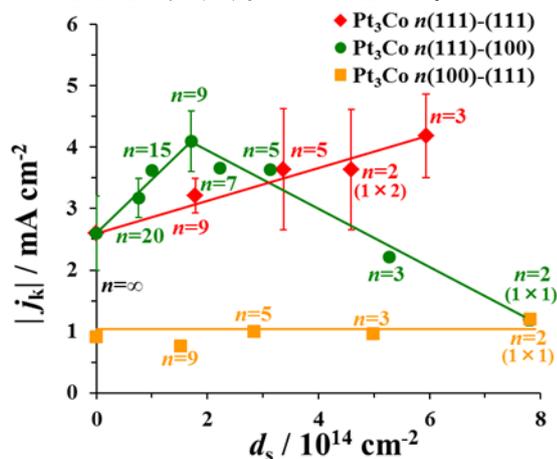


図 1 : Pt₃Co 高指数面上の 0.90 V(RHE)での ORR 面積比活性 j_k をステップ原子密度 d_s に対してプロットしたグラフ(酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中)

2 実験

Pt₃Co 単結晶は Wakisaka らの方法にしたがって自作した[5]。SXD 測定は PF の BL-4C で行い、X 線の波長は 0.83 Å (15 keV)を用いた。電解液には ORR 活性評価時と同じ 0.1 M HClO₄ を使用し、Pt₃Co(331)と Pt₃Co(544)の場合は Ar 飽和下で電極をフィルムに押し付け、Pt₃Co(100)の場合は、酸素飽和した HClO₄ を循環させる方式で測定した。測定電位は Ar 下で

は二重層領域となる 0.50 V(RHE)と ORR 活性の評価電位 0.90 V(RHE)である。

3 結果および考察

Pt₃Co(331), Pt₃Co(544), Pt₃Co(100)の全ての面で表面第 1 層に Pt スキンを持つ(1x1)構造モデルで CTR 曲線を再現できた。図 2 に Pt₃Co(331)と Pt₃Co(544)の剛体球モデルを示す。Pt₃Co(331)の場合、0.50 V(RHE)から 0.90 V(RHE)に電位を上昇させると表面第 2 層の Co の割合は 45 atom%から 55 atom%に上昇し、それに応じて 0.50 V(RHE)ではバルクから $+0.16 \pm 0.02$ Å 拡大していた表面第 1 層 d_1 と表面第 2 層 d_2 の層間距離 d_1-d_2 が、0.90 V(RHE)では -0.01 ± 0.01 Å 縮小した。これは、圧縮応力が大きくなったことを示す。

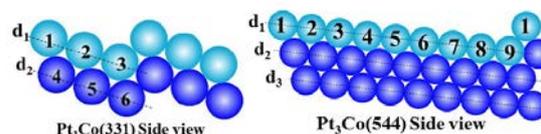


図 2 : Pt₃Co(331)と Pt₃Co(544)の断面図の剛体球モデル

Pt₃Co(544)では、0.50 V(RHE)から 0.90 V(RHE)に電位を上昇させても表面第 2 層の Co の割合は 25 atom%で変わらなかった。 d_1-d_2 は 0.50 V(RHE)で $+0.08 \pm 0.01$ Å 拡大していたが、0.90 V(RHE)では $+0.05 \pm 0.01$ Å となり、層間隔が平均して拡大したままである。しかし、ステップ付近の原子 1 と 9 の距離は -0.40 ± 0.02 Å と大きく縮小し、局所的に圧縮応力が大きくなっている。

酸素を飽和させた 0.1 M HClO₄ を循環させて電位を 0.5 V(RHE)に保持すると、Pt₃Co(100)の表面第 2 層の Co の割合は 30 atom%となり、 d_1-d_2 は $+0.028$ Å 拡大した。層間隔の拡大は今回調べた 3 つの面で最も大きい。酸素飽和した電解液中の測定なので、表面に O 原子を置いて CTR 曲線を再現した。表面第一層の Pt 原子から O 原子の距離は 2.96 Å であった。Pt の原子半径が 1.39 Å、O の原子半径が 0.60 Å なので、酸素原子は Pt 酸化物ではなく溶媒の水分子に由来すると考えられる。また、0.50 V(RHE)で ORR

は拡散律速の最大電流値を与えるため、電極表面の O_2 分子の濃度はゼロである。このことも O 原子が水由来であることを支持する。0.90 V(RHE)での SXD 測定を試みたが、酸素飽和の電解液を循環させると表面が荒れて CTR を得られなかった。この結果は(100)のようなオープンな構造の Pt 合金は酸素飽和した高電位で不安定であることを示す。

4 まとめ

$Pt_3Co(331)$ の ORR 高活性は表面第 2 層の Co の割合が 55%と高く、表面第 1 層と第 2 層の層間隔 d_1-d_2 が $-0.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 縮小し、圧縮応力が大きくなることに起因する。

一方、 $Pt_3Co(544)$ 面の高活性はステップ付近の原子間距離の局所的な圧縮による応力の増大が原因と考えられる。

最も ORR 不活性な $Pt_3Co(100)$ の d_1-d_2 の拡大は最大であった

謝辞

この研究は NEDO の支援を得て実施された。物質構造科学研究所の中尾裕則博士にはビームラインの運用でご支援いただいた。

参考文献

- [1] T. Toda *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999).
- [2] V. R. Stamenkovic *et al.*, *Science.*, **315**, 493 (2007).
- [3] S. Kobayashi *et al.*, *ACS Omega* **3**, 154 (2018).
- [4] Y. Takesue *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13774 (2014).
- [5] M. Wakisaka *et al.*, *Electrochem. Commun.* **13**, 317 (2011).

成果

1. N. Hoshi *et al.* PRiME 2016 (Honolulu, Hawaii), (2016.10.3).

* hoshi@faculty.chiba-u.jp