

貴金属単結晶モデル上における電極触媒反応

星 永 宏*

1. はじめに

電気化学反応では金属電極表面と電解液中の物質の間で電子授受され、その触媒活性と反応選択性は、金属表面の原子配列によって顕著に変化する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。電極金属表面の原子配列を系統的に変化させ、触媒活性と表面実構造との相関を調べれば、触媒活性と選択性を向上させる反応場の構造を分子・原子レベルで決定することができる。表面構造を系統的に変化させられる金属単結晶の高指数面は、表面構造と活性・選択性の相関を研究する上で強力な武器となる。

過去の金属単結晶面の実構造と化学反応の研究は清浄環境である超高真空中に限定されていたが、1980年に Clavilier が火炎溶融法とアニールークエンチ法を組み合わせた Pt 単結晶電極の作製方法を見出し、あわせて Pt 基本指数面上での水素の吸脱着反応に大きな面依存性があることを報告した⁽⁴⁾。この極めて簡便な方法で Pt(111)面が原子レベルで規整されることを、Itaya らが走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) を使って証明して以来⁽⁵⁾⁽⁶⁾、金属単結晶電極を用いた電気化学の研究は一気に盛んになり、表面電気化学という新たな研究分野を形成するに至った。

本稿では、火炎溶融法による Pt 単結晶電極、および最近の Pt 合金単結晶の作製方法を解説した後、最も基礎的な水素の吸脱着反応を紹介し、燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) を取り上げて、ORR を活性化する Pt 電極の表面実構造と活性化因子を議論する。

本稿には単結晶面が数多く登場するので、面心立方格子を持つ金属の基本指数面((111), (100), (110)面)・高指数面の剛体球モデルとその表記方法を図1にまとめる。高指数面

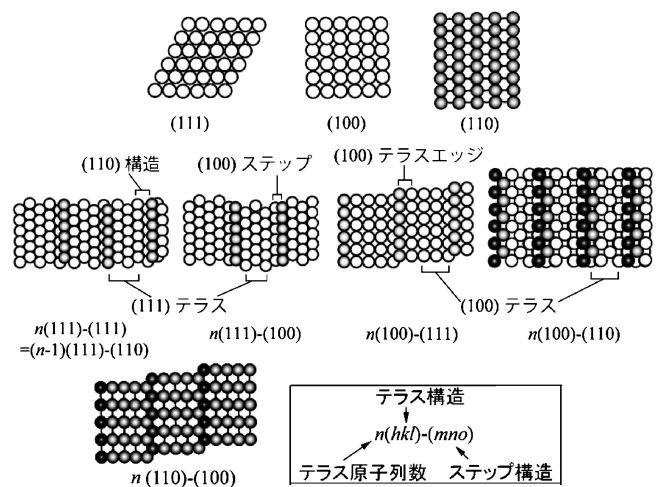


図1 面心立方格子の単結晶から切り出した基本指数面((111), (100), (110)面)と高指数面の剛体球モデル。

は基本指数面の組み合わせで構成されており、Lang の表記法を使って $n(hkl)-(mno)$ と記述される。ここで、 n は原子レベルで平坦なテラスを構成する原子列の数、ミラー指数 (hkl) はテラスの原子配列、(mno) はステップ (段差部分) の原子配列を表す。 n の数値が大きい面はテラス幅が広く (単位面積当たりのステップの数が少ない)、小さい面はテラス幅が狭い (単位面積当たりのステップの数が多)。

2. 貴金属単結晶電極の作製方法

Clavilier らが考案した火炎溶融法による Pt 単結晶の作製方法は、古屋らの論文⁽⁷⁾と筆者らによる電気化学会誌の測定法講座⁽⁸⁾⁽⁹⁾に詳細が記されている。

* 千葉大学大学院工学研究院/共生応用化学コース; 教授 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Electrochemical Reactions on Single Crystal Electrodes of Noble Metals; Nagahiro Hoshi (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba)

Keywords: flame-anneal method, high index planes, adsorption and desorption of hydrogen, oxygen reduction reaction, Pt oxides, vibrational spectroscopy

2020年2月18日受理 [doi:10.2320/materia.59.379]

図2に火炎溶融法の模式図を示す。直径1 mmのPt線(純度99.99%)の一端を空气中で水素/酸素炎のバーナーを使って溶融し、その後ゆっくりと固化することで、融液に接するPt線内に存在する種結晶から直径3 mm程度の単結晶を簡単に作製できる。融点がPt(1769°C)程度の金属なら、都市ガスに酸素を混ぜたバーナー炎でも溶融可能である。Ptに限らず空气中で酸化されない貴金属(Pd, Ir, Rh, Au)は、この火炎溶融法で単結晶を作製できる。もっと大きな単結晶が必要な時は、作製した単結晶の下半分だけを水素/酸素炎で溶かし、そこに別のPt線から融液を徐々に継ぎ足すことで、鉛直方向にいくらかでも長い単結晶を作製することができる⁽¹⁰⁾。

Pt線の代わりにCo線をPt単結晶に継ぎ足せばPtCo合金単結晶が作製できる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。Coを空气中で加熱溶融すると酸化されて単結晶が真っ黒になるが、誘導加熱炉を使って水素気流中でアニールすれば、Co酸化物が還元されて金属光沢のある合金単結晶に戻る。PtNi単結晶を作製する場合、Ni酸化物は水素気流中のアニールでは還元されないため、空气中でPt単結晶にNi融液を継ぎ足す方法は使えない。PtNi合金線をAr気流中で誘導加熱炉を使い溶融・固化させて単結晶を作製する必要がある⁽¹³⁾。

火炎溶融法で純貴金属の単結晶を作製すると、図3に示すように表面エネルギーの低い(111)面と(100)面が鏡面状のファセットとして単結晶表面に現れる。(111)面および(100)面と作製すべき高指数面間の角度は計算可能なため、(111)および(100)ファセットにHe/Neレーザーを当て、その反射光を使って所定の角度単結晶を傾けて研磨機で削れば、X線を使用せずに必要な単結晶面を作製できる⁽⁷⁾。

例として、(111)面と(110)面への面方位の合わせ方を説明する。研磨機は研磨治具の底面に平行に試料を削るので、出したい面を研磨治具の底面に平行に配置する必要がある。

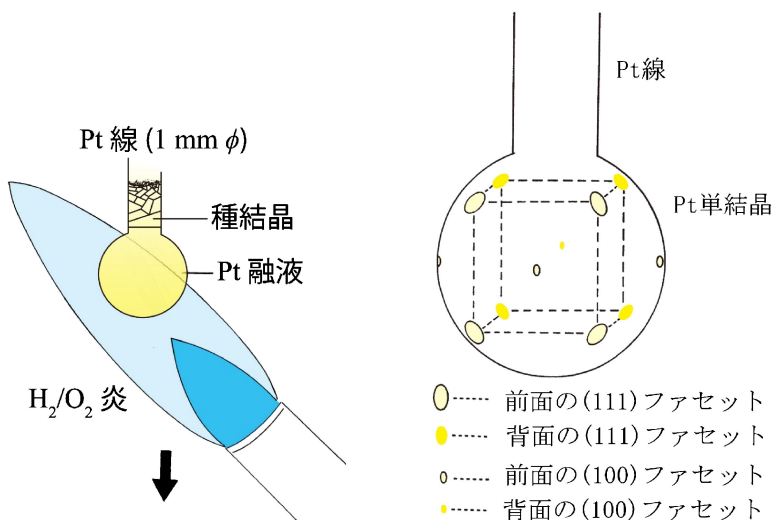


図2 火炎溶融法によるPt単結晶作製の模式図。(オンラインカラー)

図3 貴金属単結晶表面に現れるファセットの位置関係⁽⁸⁾。(オンラインカラー)

(111)面に面方位を合わせる際は、図4に示すように平面ミラーからのレーザー反射光を記録しておき、(111)ファセットからの反射光を平面ミラーの反射光の記録位置に戻せば(111)面を研磨治具底面に平行にできる。(100)面に面方位を合わせる時は(100)ファセットを使えばよい。

該当するファセットが単結晶表面に現れない(110)面に方位を合わせる際は、隣り合う二つの(111)ファセットを利用する。図5の単位格子内のCDEFで表される(110)面が研磨治具底面に平行になると(111)-Aと(111)-Bに該当するA点とB点に位置する(111)ファセットからの反射光は水平から $\pm 35^{\circ}16'$ ((110)面と(111)面の角度)傾いた方位に現れる。図6のように平面ミラーを $\pm 35^{\circ}16'$ 傾けて反射光を記録し、単結晶の隣り合う(111)ファセットから反射光をその記録位置に合わせれば(110)面が研磨治具に平行になる。平面ミラーと単結晶表面のファセットの高さは異なるので、レーザーからの反射光とファセットからの反射光を合わせるには、精密ジャッキを用いて高さを合わせる必要がある。

本稿では、高指数面の出し方を説明するにはページ数が足

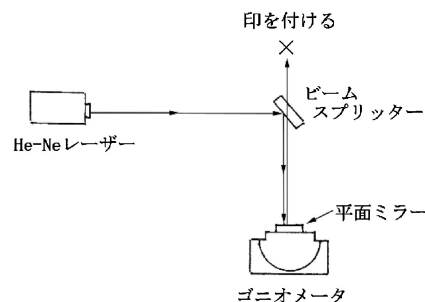


図4 (111)面への面方位合わせ⁽⁸⁾。電気化学会(Electrochemistry)より掲載許可。

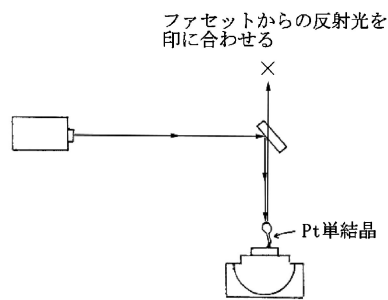


図5 (111)ファセット(楕円)と基本指数面の位置関係。(オンラインカラー)

りないため、要点だけを簡潔に記す。 $n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$, $n(100)-(111)$ 系列の高指数面は(111)面と(110)面の間に存在する。したがって、図5のEDを結ぶ線をゴニオメーターの回転軸と平行にして(111)面となす角度分だけ結晶を傾けて方位を合わせる。 $n(100)-(110)$ 系列の高指数面は(100)面と(110)面の間に存在するため、図5のCDをゴニオメーターの回転軸と平行にして所定の角度結晶を傾けて面方位を治具底面に平行に合わせる。

Pt合金単結晶は表面に鏡面状のファセットが現れないことから、X線を使いラウエ背面反射法で方位を合わせる。

研磨治具底面に平行に面方位を合わせた単結晶を自動研磨機で削って面出しする。その際、方位がずれないように単結晶を樹脂に包埋する必要がある。テクノビット4004というアクリル系樹脂は、粉末と液体を混ぜて加圧重合すると透明に固化し、研磨後にアセトンで樹脂を剥離することができる。樹脂に包埋した単結晶をダイヤモンド切断砥石により最大半径の手前の位置でカットした後、自動研磨機を使って耐水研磨紙#800で粗削りし、マイクロクロス上に3 μm ダイヤモンドサスペンションを吹き付けながら研磨して鏡面に仕上げる。

機械研磨後の単結晶表面には研磨歪が残っており、原子レベルで規整された表面ではない。Pt単結晶電極の場合は、水素/酸素炎を用い約1300°Cでアニールすることにより、研磨歪を取り除く。アニールの時間は後述するボルタモグラム測定だけでよければ数十秒で十分だが、表面X線回折(SXD)で表面構造を決める際は数時間のアニールを行う必要がある。

研磨歪を除いて原子レベルで規整された単結晶面を作製しても、単結晶面が空気中の酸素に触れるとnmサイズの凹凸ができる。したがって、原子レベルで表面構造が規整された単結晶電極を用いて精密な測定を行うには、測定前に水素/酸素炎中で再度数十秒のアニールを行い、素早くAr/H₂(95/5)混合ガス中で冷却する必要がある(図7)。実験装置に単結晶電極を移動する際は、単結晶面を超純水で保護し、空気中の酸素に触れないようにする。この方法で作製したPt(111)面のSTM像を図8に示す。6回対称のPt原子が明瞭に観測されており、原子レベルで表面構造が規整されていることが分かる。

火炎熔融法で作製した単結晶電極は半球状であり、半球の平面部分が原子レベルで規整された単結晶面になっている。したがって、単結晶電極を用いて電気化学測定を行うには、半球の平面部分のみで電気化学反応を起こさねばならない。最も簡便な方法は、半球の平面部分のみを電解液に接触させて引き上げるハンギングメニスカス法である⁽⁴⁾(図9)。この電極配置ならば目的の単結晶面だけで電気化学反応が起こる。テフロン製のホルダに単結晶を入れて平面部分のみを電解液に接触させる方法もあるが、高温でのアニール後に不活性ガスを充填したグローブボックス内で単結晶電極をホルダにセットする必要があり、手間がかかる。

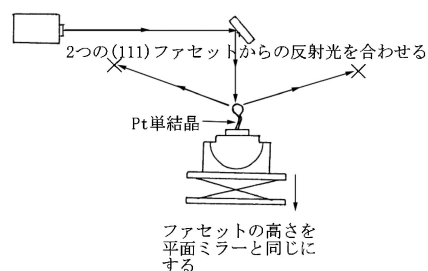
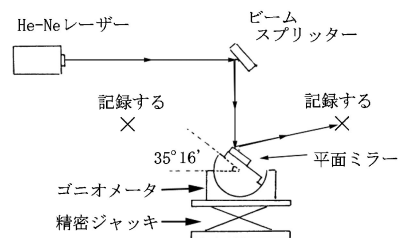


図6 (110)面への面方位合わせ⁽⁸⁾。電気化学会誌(Electrochemistry)より掲載許可。

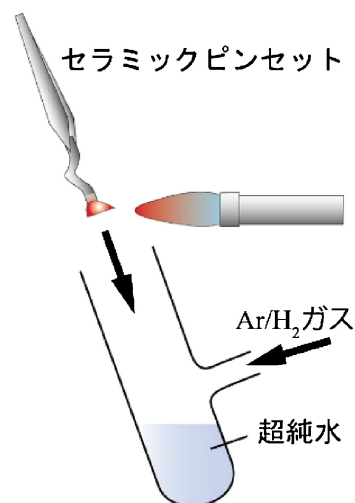


図7 電気化学測定前のアニール方法。(オンラインカラー)

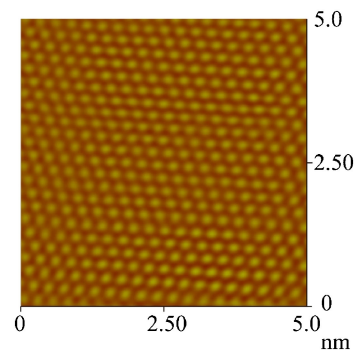


図8 水素/酸素炎でアニール後、Ar/H₂気流中で冷却したPt(111)面のSTM像。(オンラインカラー)

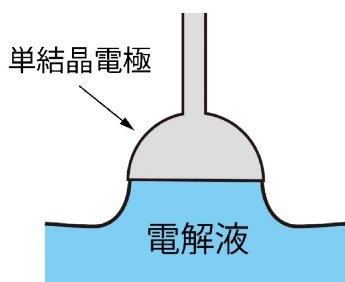


図9 ハンギングメニスカス法。(オンラインカラー)

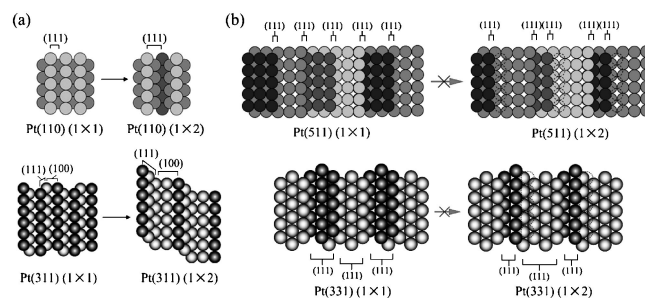


図10 電気化学環境下での表面構造の剛体球モデル⁽²⁴⁾: (a) テラス原子列数が2の結晶面, (b) テラス原子列数が3の結晶面. 電解液: 0.1 M HClO₄, 電極電位: 0.5 V(RHE)

3. 表面 X 線回折を用いた電気化学環境下での Pt 単結晶電極の実構造決定

図1に示した単結晶面の剛体球モデルは結晶学的に予測される原子配列を描いている. 強力な電場・水・イオンが存在する電気化学環境下で, 単結晶電極表面が結晶学的な予測と同じ原子配列になっている保証はない. Pt 基本指数面の場合には STM⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ および表面 X 線回折(SXD)⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾ を用いて電気化学環境下での実構造が決定されている. 一方, 電気化学環境下での高指数面の高分解能 STM 測定には高度な技術が必要となるため, 報告例が少ない⁽²¹⁾. そこで, 筆者らは表面敏感な表面 X 線回折(SXD)を用いて電気化学環境下での高指数面の実構造を決定した⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾.

テラス原子列数 n が 2 の Pt(110) = 2(111) - (111)⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ および Pt(311) = 2(100) - (111) = 2(111) - (100)面⁽²²⁾ はステップ原子列が 1 列おきに抜けた (1×2) 構造に表面原子が再配列している. これに対し, テラス原子列数 n が 3 の Pt(331) = 3(111) - (111) および Pt(511) = 3(100) - (111) 面では再配列しない⁽²⁴⁾. $n=2$ の結晶面で (1×2) への再配列が起こるのは, 再配列によってエネルギー的に安定な (111) テラスの幅が広がるためと考えられる(図10(a)). これに対し, $n=3$ の高指数面では (1×2) 構造に再配列したとしても, (111) テラス幅は広がらず, エネルギーの安定化は起こらないため再配列しない(図10(b)). 以上のことから, 一般に $3 \leq n$ の高指数面は再配列せず, 結晶学的に予測されるものとはほぼ同じ構造を電気化学環境下でも保っていると考えられる.

4. 電気化学反応に対する面依存性

(1) Pt 単結晶電極上での水素吸脱着反応

電気化学では電極電位を走査しながら流れる電流を測定する voltammetry という手法がよく使われる. voltammetry で描かれる電流-電位曲線をボルタモグラムとよぶ.

図11に Ar ガスで飽和した 0.5 M H₂SO₄ 中で測定した Pt 基本指数面のボルタモグラムを示す. 0.05 V(RHE) よりマイナス方向の電位で流れる負の電流は電解液中のプロトンの還元による水素発生の電流である: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. 0.05 V から 0.6 V 付近では上下対称のボルタモグラムとなってい

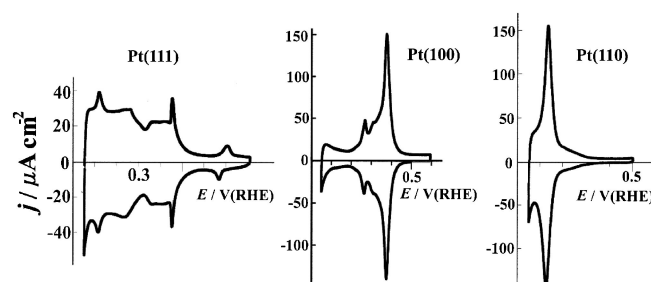


図11 Pt 単結晶基本指数面のボルタモグラム⁽⁹⁾. 電解液: Ar 飽和した 0.5 M H₂SO₄, 電位走査速度: 0.050 V s⁻¹

る. ここで, 負の電流はプロトンが還元されて原子上の水素になり Pt に吸着する反応 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt-H}$ 由来の電流であり, 正の電流は原子上の水素がプロトンに酸化される反応 $\text{Pt-H} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ に起因する. 水素原子のサイズは原子の中で最小であるため, その吸脱着反応は表面構造の原子レベルでの変化を鋭敏に反映し, 面方位によって特徴的なボルタモグラムとなる(図11).

$\text{Pt-H} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ の反応式から分かるように, Pt 電極上に吸着した水素原子の数と酸化反応で放出される電子数は等しい. 図11で吸着水素が酸化される単位面積当たりの電気量(吸着水素脱離電気量)をボルタモグラムから計算し, その値を電気素量で割れば, 単位面積当たりの吸着水素の数が算出される. この計算方法で得られる吸着水素の数は各面の表面第一層の Pt 原子密度と等しくなっている. そのため, 1980年代には Pt 原子 1 個に水素原子 1 個が吸脱着することにより, 図11のボルタモグラムが得られると考えられていた. しかし, その後の研究で水素の吸脱着とされる電気量には硫酸イオン(HSO₄⁻/SO₄²⁻)の吸脱着電気量も含まれていることが明らかになっている⁽¹⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

図11のボルタモグラムの特徴を簡単に説明する. Pt(111)面の 0.45 V(RHE) 付近の鋭いピークは, 電極表面に吸着した硫酸イオンが不規則構造から規則構造に相転移する際の電流であることが電気化学 STM 測定によって明らかにされている⁽²⁵⁾. この鋭いピークの電流値が大きいほど (111) テラスの幅が広い理想的な (111) 面である. Pt(111)面の 0.12 V

(RHE)の小さなピークは(110)型の欠陥に由来するピークであり、理想的な(111)面には存在しない。Pt(100)面の0.37 V(RHE)の鋭いピークは広い(100)テラス上の水素吸脱着由来のピークであり、0.27 V(RHE)の小さなピークは(100)テラスエッジ由来の欠陥ピークである。Pt(110)面は0.12 V(RHE)に鋭いピークに特徴がある。前述のように吸着水素脱離の単位面積あたり電気量から算出される水素の個数は表面第一層に存在するPt原子密度に等しい。したがって、吸着水素脱離の電気量はPt(111)面では $239 \mu\text{C cm}^{-2}$ 、Pt(100)面では $207 \mu\text{C cm}^{-2}$ となる。Pt(110)面の0.5 M H_2SO_4 中の吸着水素脱離電気量は $220 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、この値は(1×2)構造に再配列したPt(110)面の水素吸脱着に相当する。ボルタモグラムの形状と吸着水素脱離電気量から、Pt基本指数面の品質評価が可能である。

Pt高指数面への水素吸脱着のボルタモグラムはFuruyaらによって初めて報告された⁽²⁷⁾。図12には吸着水素脱離に起因する正電流のみがまとめられている。(111)テラス幅が広がるにつれて0.3~0.6 V(RHE)のピーク電気量が大きくなり、(110)構造の密度が多い面は0.12 V(RHE)のピークがより鋭くなる。(100)テラスが広い面は0.37 V(RHE)のピークが大きく、(100)テラス幅が狭くなると(100)テラスエッジ由来の0.27 V(RHE)のピークが成長する。吸着水素脱離領域のピークは高指数面の特徴を敏感に表している。各ピークの電気量はテラスやステップの原子密度に対応している⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、硫酸中のボルタモグラムの電気量測定により、Pt単結晶電極の面方位を決定できる。例として、 $n(111)$ -

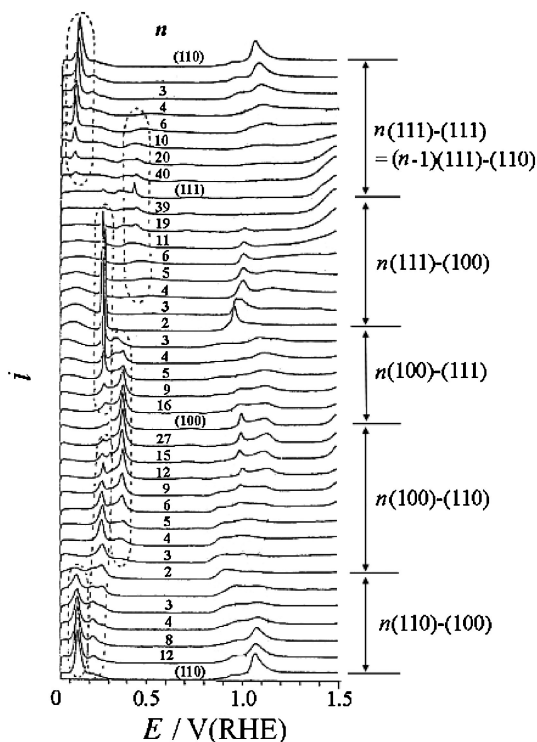


図12 Pt高指数面のボルタモグラム⁽⁹⁾⁽²⁷⁾。電解液：0.5 M H_2SO_4 。電気化学会誌(Electrochemistry)より掲載許可

(111)系列と $n(100)$ -(111)系列の高指数面の硫酸中のボルタモグラムを図13に示す。赤の部分の電気量は各面のステップ原子もしくはテラスエッジの原子1個に水素が1個吸着すると仮定した時の水素脱離電気量に等しく、青の部分の電気量はテラス原子1個に水素原子が1個吸着すると仮定した際の水素脱離電気量に等しい。

(2) 酸素還元反応の活性に対する面方位依存性

燃料電池は燃料極(アノード)で燃料の酸化反応、空気極(カソード)で酸素還元反応(ORR)を起こし、物質の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電システムである。燃料を燃やす火力発電と比べてエネルギー変換効率が高く、燃料に水素ガスを使用すれば水しか排出しない。燃料電池の種類は数多くあるが、図14に燃料電池自動車に搭載されている固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: FEFC)のモデル図を示す。

空気極(カソード)でのORR($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)は全ての燃料電池に共通の反応だが、酸素の2重結合を切断して水を生成するため、反応の活性化エネルギーが高く反応が起こりにくい。そのため、燃料電池の単セルあたりの起電力が理論起電力よりもかなり落ちる。高電圧を稼ぐためには、単セルを多数直列につながねばならず、その結果電極触媒に使用されているPtが大量に必要になって燃料電池のコストが上がる。さらに、ガソリン車を全て燃料電池車に置き換えるにはPtの資源量が足りない。燃料電池の普及のためには、触媒活性の高いPtのORR活性を格段に上げて、Pt使用量を大幅に削減する必要がある。

Pt使用量を削減する戦略として以下の4つがある：

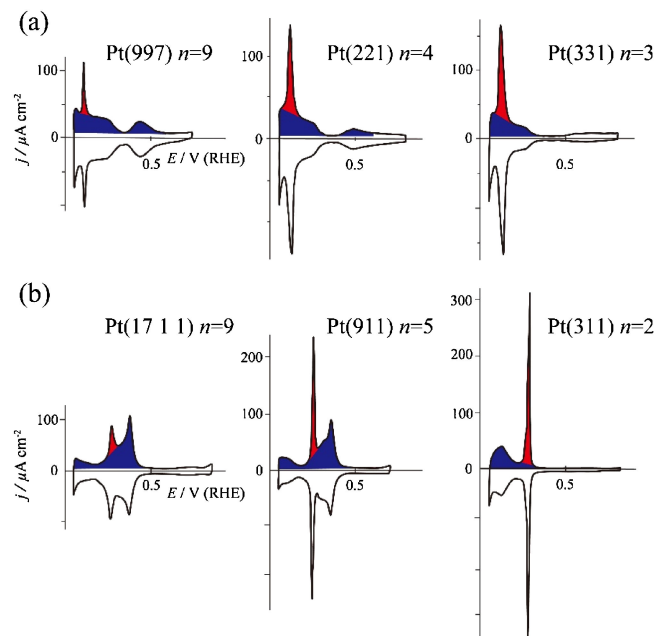


図13 Pt高指数面ボルタモグラムのステップ由来(赤)とテラス由来(青)の水素吸脱着ピーク⁽⁹⁾。(a) $n(111)$ -(111)系列、(b) $n(100)$ -(111)系列。電解液：0.5 M H_2SO_4 、電位走査速度： 0.050 V s^{-1} (オンラインカラー)

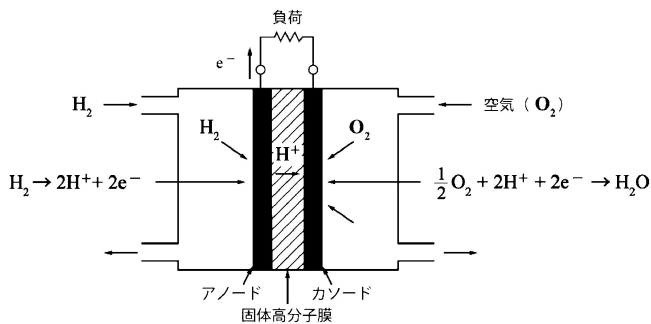


図14 固体高分子形燃料電池 (PEFC) のモデル図.

1. 電極表面構造を規整して ORR 活性の高い構造を決定.
2. 電極触媒の表面第一層のみを Pt とし, 内部は資源量が多く安価な金属で構成されるコアシェル電極触媒.
3. 合金化による高活性化.
4. 疎水性有機物による吸着水の制御.

ページ数が限られているため, 本稿では 1. の戦略に焦点を絞り, Pt 単結晶電極を用いて ORR を高活性化する因子を決定した研究例を紹介する. 4. の戦略に関しても最後に少し触れる.

Pt 単結晶電極を用いた ORR の研究は古くから行われているが, 信頼できる最初の報告は Yeager らによって 1994 年に発表された 0.1 M HClO₄ 中の Pt 基本指数面上の ORR に関する論文である⁽³⁰⁾. それによると, 活性序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) となり, 平坦なテラスから成る Pt(100), Pt(111) 面より, ステップが多い Pt(110) 面の ORR 活性が高い (各面の剛体球モデルは図1参照). Felici らはこの研究を Pt 高指数面に展開し, 2 本の論文を発表している⁽³¹⁾⁽³²⁾. 両論文ともにステップの存在が ORR 活性を上げていることを示しているが, 2 本の論文で ORR 活性の評価指標が異なるため, ORR 活性が最大な面がどれなのかを判定できない. そこで, 筆者らは 0.90 V (RHE) における ORR 電流密度 (単位面積当たりの電流値) を共通の指標として, $n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$, $n(100)-(111)$, $n(100)-(110)$ 系列で ORR 活性を評価した⁽³³⁾. ステップ原子密度 d_s (単位面積あたりのステップ原子数) を横軸に, 縦軸に ORR 活性をプロットしたグラフを図15に示す.

(111) テラスを持つ面と (100) テラスを持つ面を比較すると, 一見して (111) テラスを持つ面の ORR 活性が高いことが分かる. 最大の ORR 活性を持つ面は Pt(331) = 3(111)-(111) 面である. (111) テラスを持つ面では $n = \infty$ から $n = 5$ まで直線的に ORR 活性が増大していることから, ステップ内に ORR を高活性化する構造があることが分かる. しかも, 両系列のプロットはこのテラス幅の範囲で同一直線上にあることから, 両系列に共通な構造が ORR 活性を向上させていると考えられる. しかし, $n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列ではステップの構造が全く異なるので, ステップ全体が作用して ORR 活性を上げているとは考えにくい. ステップを構成する成分で両系列に共通な構造は (111)

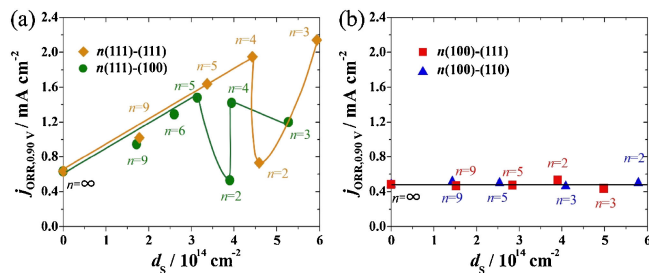


図15 Pt 高指数面上の ORR 活性のステップ原子密度 (d_s) 依存性⁽³³⁾. (a) (111) テラスを持つ高指数面, (b) (100) テラスを持つ高指数面. 電解液: 酸素飽和した 0.1 M HClO₄. Reprinted with the permission from Elsevier. (オンラインカラー)

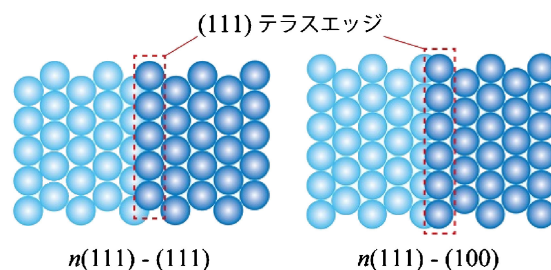


図16 Pt 電極上の ORR を活性化する (111) テラスエッジ. (オンラインカラー)

テラスの端部分の (111) テラスエッジである (図16). この (111) テラスエッジが Pt 電極上での ORR を活性化する構造と考えられる. $n = 2$ の面 (Pt(110) と Pt(311)) が極小値を示し, $n(111)-(100)$ 系列の $n \leq 4$ の面で活性が低下している理由は後述する. なお, $n = 2$ の面の d_s が $n = 3, 4$ よりも小さいのは, 前述のように Pt(110) と Pt(311) 面が (1×2) に再配列し, $n = 2$ の d_s より小さな値となるためである.

Jinnouchi らは (111) テラスエッジの存在で ORR 活性が向上する原因を密度汎関数法 (DFT) 計算によって予測している⁽³⁴⁾. 彼らはテラスエッジの存在により, (111) テラス上の水の構造が崩れ, その結果 ORR 阻害種の Pt 酸化物 (PtOH, PtO etc.) が不安定化し被覆率が低下するため, (111) テラスエッジを持つ Pt 単結晶の ORR は平坦な Pt(111) よりも高活性化すると解釈している.

Marković らも Pt 上の ORR 阻害種が Pt 酸化物であると予測している⁽³⁵⁾, Pt 酸化物はいわゆる Pt の錆びであるが, ORR が始まる高電位では, 貴金属の Pt も容易に錆びる.

電気化学環境下にある Pt 単結晶電極上で Pt 酸化物を直接検出した例はなかったため, 筆者らは赤外反射分光法 (IRAS) を用いて, Pt 単結晶電極上での PtOH の検出を試みた⁽³⁶⁾. Pt 基本指数面上で測定した IR スペクトルの電位依存性を図17に示す. 1080 cm⁻¹ 付近にバンドが観測されている. このバンドは超高真空中の電子エネルギー損失分光法 (EELS) で観測された PtOH 面内変角振動のバンド波数に近く⁽³⁷⁾, 重水中で PtOD を生成させると低波数シフトしたた

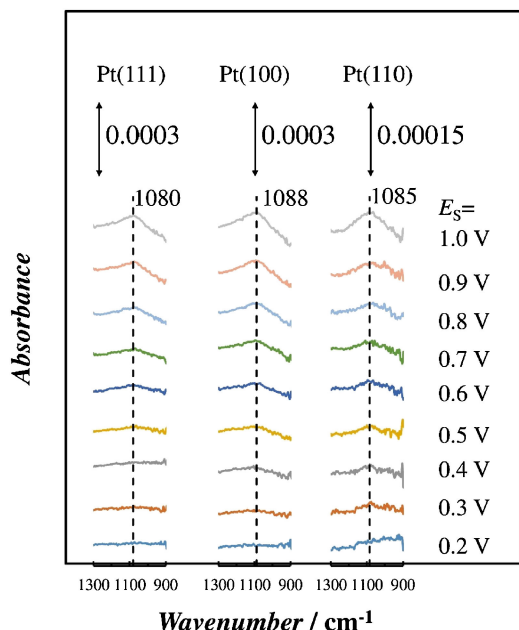


図17 Pt 基本素数面上のPtOH 面内変角振動のIR スペクトル⁽³⁶⁾. 0.1 M HF 中. Reprinted by permission from Springer. (オンラインカラー)

め, PtOH 面内変角振動のバンドと帰属した.

$n(111)-(111)$, $n(111)-(100)$ 系列の Pt 高指数面上でも同様の IRAS 測定を行った. 0.90 V (RHE) での ORR 活性を縦軸に, 横軸に PtOH の IR バンド積分強度をとってプロットしたグラフを図18に示す⁽³⁸⁾. 両系列ともに右肩下がり直線となっており, PtOH の被覆率が高いほど ORR 活性が低下している. この結果は PtOH が ORR の活性阻害種であることを明確に示している.

もう一つの Pt 酸化物である PtO は水溶液中の IRAS では観測不可能な 500 cm^{-1} 付近に現れる⁽³⁷⁾. PtO の観測には Pt 単結晶表面に約 40 nm サイズの Au ナノ微粒子を分散させてレーザー光を照射し, Au ナノ微粒子内のプラズモンを増強させて表面吸着種を選択的に観測するナノ微粒子増強ラマン分光法 (NPSERS) を用いた⁽³⁹⁾⁻⁽⁴¹⁾. Pt 基本指数面の中で最も ORR 活性が低い Pt(100) 電極上では PtO バンド強度が最大で, ORR の失活に PtOH だけでなく PtO も関与していることが示唆された⁽⁴¹⁾. しかし, Pt(110) と Pt(111) 面では PtO のバンド強度と ORR 活性に相関は無かった⁽⁴¹⁾. 以上のことから, Pt(100) 面の ORR 低活性は PtOH と PtO の両方が関与しているが, Pt(111) と Pt(110) の ORR 活性には PtO は無関係で, PtOH が活性低下の主原因と考えられる.

(3) Pt 電極界面の水と ORR 活性

反応阻害種の PtOH は $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ の反応で生成する. 電極表面と電解液界面の水を排除すれば, PtOH の生成が抑制され, ORR 活性が上がるのが期待される. 実際に疎水性の有機物であるアルキルアミン⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾,

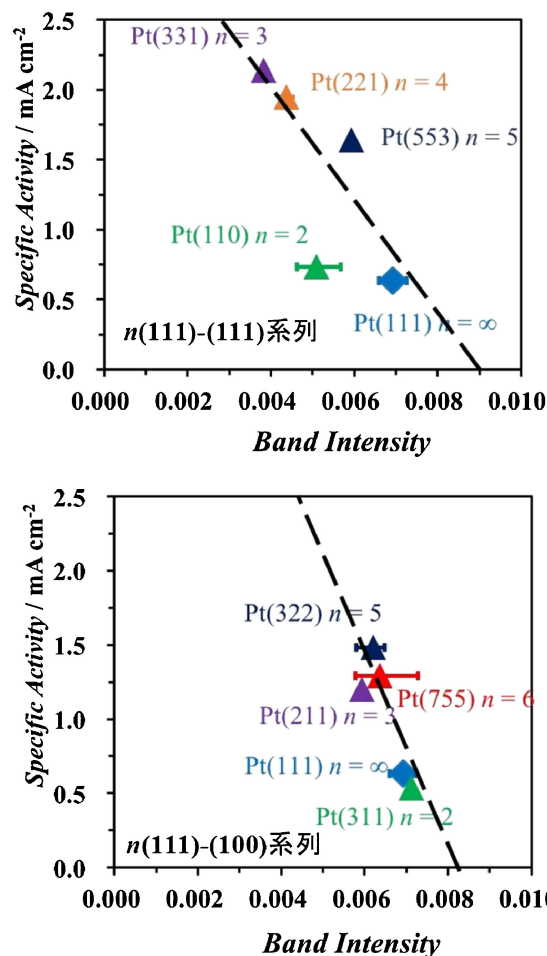


図18 Pt 高指数面の PtOH の IR バンド積分強度と 0.90 V (RHE) での ORR 活性との関係⁽³⁸⁾. (オンラインカラー)

メラミン⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾, 四級アンモニウムカチオン⁽⁴⁶⁾で Pt 電極を修飾すると ORR 活性が向上する. 特に, 裸では低活性の Pt(111) を四級アンモニウムカチオンである tetra- n -hexylammonium カチオン (THA⁺) で修飾すると ORR 活性が 8 倍に増大し, 裸で最も高活性な Pt(331) と同等になる. 一方, Pt(331) を THA⁺ で修飾しても活性増大率は 1.2 倍にとどまる. IRAS で THA⁺ 修飾前後の PtOH バンドの積分強度を比較すると, 修飾後に Pt(111) 上の PtOH のバンド積分強度は約 1/2 に低下する⁽⁴⁶⁾. 裸の Pt(111) の ORR 活性が低いのは PtOH の被覆率が高いからで, Pt 酸化物を除去した無垢な Pt(111) は極めて高活性であることが示唆される.

5. まとめと展望

原子状の水素の吸脱着反応と燃料電池の空気極の反応である ORR は Pt 電極の表面構造に極めて敏感である. ORR は (111) テラスエッジの存在で高活性化され, この原因は (111) テラスエッジの存在で ORR 阻害種の PtOH の被覆率が低下するためである. 疎水性の有機物で Pt 単結晶電極表面を修飾し, 電極近傍の水を排除して PtOH の被覆率を低

下させると、ORR 活性が増大することからも、Pt 電極上の ORR 活性には酸化物の被覆率が大きく関連していることが示唆される。以上のことから、Pt 電極を用いた ORR の高活性化には水の制御が極めて重要となると考えられる。

本稿では Pt 単結晶電極上の ORR のみを紹介したが、Pt と同族の Pd 単結晶電極では ORR 活性の面方位依存性は Pt とは真逆であり、テラス幅が広いほど高活性である⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。また Pt₃Co 合金触媒の表面第一層には Pt 原子 100% で構成される Pt スキンが存在するものの、PtOH の被覆率と ORR 活性には相関が乏しい。電極金属表面の水・酸化物と電気化学反応との関係は金属の種類によって大きく異なっており、この原因を追究するために今後ますます基礎的な研究を進める必要がある。

この研究は NEDO(10000815-0, 15100789-0), 科研費基盤研究(B)(No. 23350002), 科研費基盤研究(C)(No. 20550007), 高輝度光科学研究センター(JASRI)(No. 2005B0097, No. 2006A1629, No. 2007A1258, No. 2007B1227)の支援を受けて実施された。

文 献

- (1) C. Lamy and J. M. Legar: *J. Chim. Phys.*, **88**(1991), 1649–1671.
- (2) N. M. Marković and P. N. Ross: *Surf. Sci. Rep.*, **45**(2002), 117–229.
- (3) S. Ye, T. Kondo, N. Hoshi, J. Inukai, S. Yoshimoto, M. Osawa and K. Itaya: *Electrochem*, **77**(2009), 2–20.
- (4) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand: *J. Electroanal. Chem.*, **107**(1980), 205–209.
- (5) K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 457–464.
- (6) S. Tanaka, S. -L. Yau and K. Itaya: *J. Electroanal. Chem.*, **396**(1995), 125–130.
- (7) 古屋長一: 触媒, **33**(1991), 293–295.
- (8) 星 永宏: *Electrochem*, **70**(2002), 54–56.
- (9) 星 永宏: *Electrochem*, **77**(2009), 408–417.
- (10) N. Hoshi, A. Sakurada, S. Nakamura, S. Teruya, O. Koga and Y. Hori: *J. Phys. Chem. B*, **106**(2002), 1985–1990.
- (11) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochem. Commun.*, **13**(2011), 317–320.
- (12) Y. Takesue, M. Nakamura and N. Hoshi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(2014), 13774–13779.
- (13) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai and N. Hoshi: *J. Electroanal. Chem.*, **716**(2014), 58–62.
- (14) C. M. Vitus, S. -C. Chang, B. C. Schardt and M. J. Weaver: *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 7559–7563.
- (15) M. Wakisaka, S. Asizawa, T. Yoneyama, H. Uchida and M. Watanabe: *Langmuir*, **26**(2010), 9191–9194.
- (16) I. M. Tidswell, N. M. Marković and P. N. Ross: *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1601–1604.
- (17) I. M. Tidswell, N. M. Marković and P. N. Ross: *J. Electroanal. Chem.*, **376**(1994), 119–126.
- (18) C. Lucas, N. M. Marković and P. N. Ross: *Surf. Sci.*, **340**(1996), L949–L954.
- (19) C. Lucas, N. M. Marković and P. N. Ross: *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 4922–4925.
- (20) N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas and P. N. Ross: *Surf. Sci.*, **384**(1997), L805–L814.
- (21) J. Inukai, D. A. Tryck, T. Abe, M. Wakisaka, H. Uchida and Masahiro Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(2013), 1476–

- 1490.
- (22) A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata and N. Hoshi: *Langmuir*, **23**(2007), 10879–10882.
- (23) N. Hoshi, A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani and O. Sakata: *Electrochim. Acta*, **53**(2008), 6070–6075.
- (24) N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito and H. Ogata: *Langmuir*, **27**(2011), 4236–4242.
- (25) A. M. Funtikov, U. Stimming and R. Vogel: *J. Electroanal. Chem.*, **428**(1997), 147–153.
- (26) J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu and A. Aldaz: *J. Electroanal. Chem.*, **330**(1992), 489–497.
- (27) S. Motoo and N. Furuya, *Ber. Bunsenges: Chem. Phys.*, **91**(1987), 457–461.
- (28) J. Clavilier, K. El Achi and A. Rodes: *J. Electroanal. Chem.*, **272**(1989), 253–261.
- (29) A. Rodes, K. El Achi and J. Clavilier: *J. Electroanal. Chem.*, **284**(1990), 245–253.
- (30) N. M. Marković, R. R. Adzić, B. D. Cahan and E. B. Yeager: *J. Electroanal. Chem.*, **377**(1994), 249–259.
- (31) M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero and J. M. Feliu: *J. Electroanal. Chem.*, **564**(2004), 141–150.
- (32) A. Kuzume, E. Herrero and J. M. Feliu: *J. Electroanal. Chem.*, **599**(2007), 333–343.
- (33) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi: *Electrochim. Acta*, **112**(2013), 899–904.
- (34) R. Jinnouchi, K. Kodama and Y. Morimoto: *J. Electroanal. Chem.*, **716**(2014), 31–44.
- (35) N. M. Marković, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur and P. N. Ross: *J. Electroanal. Chem.*, **467**(1999), 157–163.
- (36) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi and M. Nakamura: *Electrocatalysis*, **6**(2016), 295–299.
- (37) G. B. Fisher and B. A. Sexton: *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 683–686.
- (38) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi and M. Nakamura: *J. Electroanal. Chem.*, **800**(2017), 162–166.
- (39) K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara and Kohei Uosaki: *Chem. Phys. Lett.*, **460**(2008), 205–208.
- (40) 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 and Z. Q. Tian: *Nature*, **464**(2010), 392–395.
- (41) F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai and N. Hoshi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(2017), 27570–27579.
- (42) K. Miyabayashi, H. Nishihara and M. Miyake: *Langmuir*, **30**(2014), 2936–2942.
- (43) K. Saikawa, M. Nakamura and N. Hoshi: *Electrochem. Commun.*, **87**(2018), 5–8.
- (44) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi and T. Ioroi: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), F498–506.
- (45) N. Wada, M. Nakamura and N. Hoshi: *Electrocatalysis*, <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00584-0>
- (46) T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi and M. Nakamura: *Electrochem. Commun.*, **68**(2016), 15–18.
- (47) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki and N. Hoshi: *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009), 12625–12628.
- (48) A. Hitotsuyanagi, S. Kondo, M. Nakamura and N. Hoshi: *J. Electroanal. Chem.*, **657**(2011), 123–127.



星 永宏

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1991年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
 1991年 千葉大学助手・工学部応用化学科
 1997年 千葉大学講師・工学部応用化学科
 2001年 千葉大学助教授・大学院自然科学研究科
 2011年 4月 - 現職
 専門分野：表面電気化学
 ◎構造規整電極の実構造を決定し、反応活性との相関を解明する研究に従事。燃料電池の電極触媒開発を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★