

イオン液体 [dema][TfO] における Pt および Pt₃Co 単結晶電極上の酸素還元反応と活性化要因

Oxygen Reduction Reaction and Activation Factor of Pt and Pt₃Co Single Crystal Electrodes in [dema][TfO]

谷水 光一郎、中村 将志、星 永宏*

Koichiro Tanimizu, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi*

千葉大学 大学院工学研究院 共生応用化学コース

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University

*責任著者：星 永宏、hoshi@faculty.chiba-u.jp

*Corresponding author : Nagahiro Hoshi, hoshi@faculty.chiba-u.jp

概要：本研究では、次世代の大型・商用モビリティ（HDV）に搭載される燃料電池の PEM への適用が期待されているプロトン性イオン液体 [dema][TfO] 中の酸素還元反応（ORR）を Pt 基本指数面および Pt₃Co 基本指数面を用いて 120℃ で測定し、アレニウスプロットにより ORR の活性化要因を検討した。Pt₃Co 単結晶電極の 0.90 V（RHE）での ORR 活性序列は、[dema][TfO] 中で Pt₃Co（111）< Pt₃Co（110）< Pt₃Co（100）となった。この序列は 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中の序列 Pt₃Co（100）< Pt₃Co（110）< Pt₃Co（111）と真逆である。アレニウスプロットの結果、活性化エネルギー（ E_a ）と ORR 活性との相関は乏しいのに対して、頻度因子（ A ）は ORR 活性と同じ Pt₃Co（111）< Pt₃Co（110）< Pt₃Co（100）の序列となった。この頻度因子の序列は、TfO⁻の特異吸着による活性サイトの阻害・イオン液体の吸着構造変化に起因するプロトン移動速度の差によると考えられる。[dema][TfO] 中の Pt 単結晶電極の ORR 活性序列は Pt（111）< Pt（110）< Pt（100）で Pt₃Co と同じであり、ORR 活性は頻度因子で決まる。Pt₃Co の 0.90 V（RHE）での ORR 活性と頻度因子は Pt よりも高く、合金化による ORR の活性化はイオン液体中でも有効である。[dema][TfO] 中の Pt および Pt₃Co の Linear Sweep Voltammogram（LSV）は限界電流を示さず、0.6 V（RHE）以下の電流密度は水溶液中の限界電流密度を大きく超えた。また、（100）と（110）面では 1.0 V（RHE）で水溶液中よりも高い ORR 活性を示した。以上の結果は、120℃ [dema][TfO] が高電流密度領域、および低電流密度領域における ORR の活性化に有効であることを示す。

Abstract： We have studied the oxygen reduction reaction (ORR) on the low-index planes of Pt and Pt₃Co in a protonic ionic liquid [dema][TfO] at 120°C. Factors governing ORR activity have been investigated using Arrhenius plots. The activity series of Pt₃Co at 0.90 V (RHE) in [dema][TfO] was Pt₃Co (111) < Pt₃Co (110) < Pt₃Co (100), which differs completely from that in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄: Pt₃Co (100) < Pt₃Co (110) < Pt₃Co (111). The Arrhenius plots revealed that the activation energy (E_a) correlates little with the ORR activity, whereas the pre-exponential factor (A) gave the same trend as the ORR activity: Pt₃Co (111) < Pt₃Co (110) < Pt₃Co (100). The order of the pre-exponential factor is attributed to the active-site blockage by TfO⁻ and the difference of proton transfer rate due to the change of the adsorption geometry of the ionic liquid. The orders of the ORR activity and pre-exponential factor of Pt single crystal electrodes in [dema][TfO] were Pt (111) < Pt (110) < Pt (100) : this orders were the same as those of Pt₃Co single crystal electrodes. The ORR activities and the pre-exponential factors of Pt₃Co at 0.9 V (RHE) were higher than those of Pt, showing that the alloying enhances the ORR activity in ionic-liquid as well as aqueous solutions. Linear sweep voltammogram (LSV) of Pt and Pt₃Co in [dema][TfO] saturated with O₂ did not give the limiting current density. The current densities of LSVs below 0.6 V (RHE) in 120°C [dema][TfO] overwhelmed the limiting current densities in 0.1 M HClO₄. The ORR activities of (100) and (110) electrodes were higher than those in 0.1 M HClO₄ at 1.0 V (RHE). These results show that [dema][TfO] contributes to the activation of the ORR in both high- and low-current-density regions.

Key Words： Pt₃Co single crystal electrodes, Pt single crystal electrodes, Protonic ionic liquid, [dema][TfO], Arrhenius plot, Oxygen reduction reaction

1. はじめに

燃料電池の酸素極における酸素還元反応 (ORR) の過電圧が高いため、Pt 使用量が増加することが燃料電池の普及を妨げている。したがって、ORR 活性を向上させ、Pt 使用量を低減する触媒の開発が極めて重要な課題である。

電極表面の構造規整^{1)~5)}および合金化⁶⁾は ORR 活性を向上させる有効な手法である。図 1 に Pt 基本指数面の剛体球モデルを示す。Marcović らは $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ 中の ORR 活性は Pt (100) < Pt (111) < Pt (110) の順に向上し、表面にステップ構造を持つ Pt (110) が最も高い活性を持つことを示した^{1), 2)}。さらに、Wakisaka らは Pt_3Co の基本指数面の ORR 活性序列が Pt_3Co (100) < Pt_3Co (110) < Pt_3Co (111) であり、Pt 単結晶電極と異なることを示した。 Pt_3Co (111) 電極の ORR 面積比活性 j_k は Pt (111) 電極の 25 倍に達する^{7)~10)}。

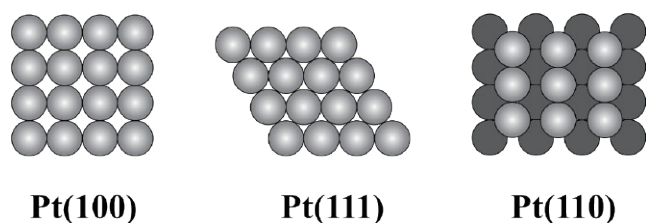


図 1 Pt 低指数面の剛体球モデル
Fig. 1 Hard sphere models of Pt low-index planes.

高電位で Pt と H_2O の反応 ($\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) によって生成する PtOH は ORR 阻害種である^{11)~14)}。Pt 電極表面を疎水性物質で修飾することによって ORR 活性が向上する報告は多数ある^{15)~22)}。Katagiri らはメラミンによる Pt 単結晶電極の ORR 活性向上機構を赤外反射分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy : IRAS) によって調べ、メラミンが Pt 表面上の水の強い水素結合ネットワークを破壊することで PtOH を不安定化し、ORR 活性が上昇するという理論計算の予測²³⁾を立証した¹⁴⁾。また、Kamei らは Pt_3Co 単結晶電極にメラミンを修飾し、0.95 V でのメラミン修飾 Pt_3Co (111) の j_k は、未修飾の Pt (111) の 59 倍に達することを報告した²²⁾。以上の結果は、疎水性有機物修飾が ORR 活性化に非常に有効であることを示す。

次世代の燃料電池は Heavy Duty Vehicle (HDV) をターゲットしており、その運転温度は 100°C を超える。プロトン性イオン液体は有機物のカチオンとアニオンで構成される液体であり、優れたプロトン伝導性、耐熱性をもち、多くの場合、 TfO^- のような構成イオン種にフッ素を含むため疎水性を示す。これらのことから、イオン液体は 100°C

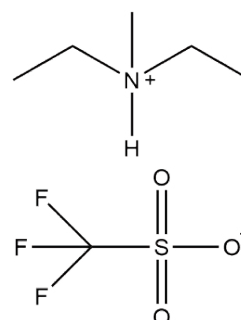


図 2 Diethylmethylammonium Triflate ([dema][TfO]) の構造式
Fig. 2 Structural formula of diethylmethylammonium triflate ([dema][TfO]).

を超える温度で ORR を活性化することが期待される。イオン液体を表面に修飾することで ORR 活性が向上する報告は数多くある^{24)~30)}。また、プロトン性イオン液体中での ORR 活性の研究例も多数ある。Watanabe らは、数多くのイオン液体の ORR 活性や熱物性、電気化学特性などを調査し、Diethylmethylammonium Triflate ([dema][TfO]: 図 2) が ORR 活性、反応開始電位において優れた性能を持つことを示した^{29), 30)}。

[dema][TfO] を電解液として用いた研究は多結晶電極に限定されており、ORR を活性化させる Pt 表面構造に関する報告例はない。また、[dema][TfO] 中の活性化要因も解明されていない。本研究では、 120°C の [dema][TfO] 中で Pt および Pt_3Co 単結晶電極の ORR を測定し、ORR を活性化する表面構造と合金化の影響を明らかにし、ORR 活性化要因を検討した。

2. 実験方法

[dema][TfO] (> 98%, Iolitec) と HClO_4 (60% (ultra pure)) は関東化学から購入した。 HClO_4 水溶液は、Mili-Q Advantage A10 (Milipore) で処理した超純水で調製した。

Pt 単結晶は Clavilier 法で作製した³¹⁾。面方位合わせは Pt の単結晶表面に現れる鏡面状のファセット ((111)、(100) 面に相当する) からの He-Ne レーザー反射光を用いて行った。

Pt_3Co 単結晶は、Pt 単結晶に物質質量比 Pt : Co = 3 : 1 の Co を導入し、Ar/ H_2 (体積比 95/5) 気流中で誘導加熱炉を用いて熔融させることで作製した。面方位合わせは背面反射ラウエ法を用いて行った。

所定の面方位に合わせた Pt および Pt_3Co 単結晶をダイヤモンドスラリーで鏡面になるまで機械研磨した。その後、約 1600°C でアニールして研磨歪を取り除いた後、Ar

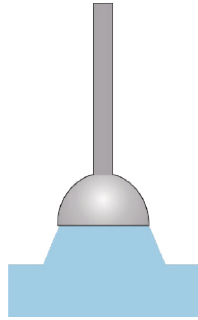


図3 ハンギングメニスカス法の模式図

Fig. 3 Schematic diagram of the hanging meniscus configuration.

または Ar/H₂ (体積比 95/5) 中で室温まで冷却することで、原子レベルで平滑な単結晶電極を得た。

加熱真空乾燥により [dema][TfO] から水を除去した。カルフィッシャー水分計によって測定した水分量は 50–700 ppm であった。測定時の吸湿やイオン液体のロット差の違いによって、このような水分量のばらつきができたと考えられる。

電気化学測定には、電気化学アナライザー (ALS: ALS701CH) および回転電極装置 (BAS: RRDE-3) を用いた。室温の 0.1 mol dm⁻³ HClO₄、および 120 °C の [dema][TfO] 中で Cyclic Voltammogram (CV) と Linear Sweep Voltammogram (LSV) を測定した。測定の際は、ハンギングメニスカス法を用い、表面構造規整された電極表面以外の部分と溶液が触れないようにした (図 3)。水分量は異なるものの、CV と LSV に水分量依存性はなかった。

LSV は回転速度 1600 rpm で、0 V (RHE) から 1.1 V (RHE) まで、走査速度 0.010 V s⁻¹ で掃引した。[dema][TfO] 中の LSV では限界電流密度が観測されなかったため、0.90 V (RHE) における電流密度 j を用いて ORR 活性を評価した。参照電極には RHE を用いた。

3. 結果・考察

図 4 に Pt と Pt₃Co 基本指数面の CV を示す。0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中では吸着水素波の表面構造依存性が明確に現れている。一方、120 °C の [dema][TfO] 中では $\mu\text{A cm}^{-2}$ のスケールでも 0.60 V (RHE) 以下の電位で水素吸脱着による結晶面特有のピークは観測されず、CV に表面構造依存性は見られない。図 4 (b)、(d) で観測される [dema][TfO] 中の大きな還元電流は dema⁺ に含まれる H⁺ 由来の水素発生電流の可能性がある。

図 5 (a) に 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中における Pt₃Co 基本指数面の LSV を示す。0.90 V (RHE) における ORR 活性

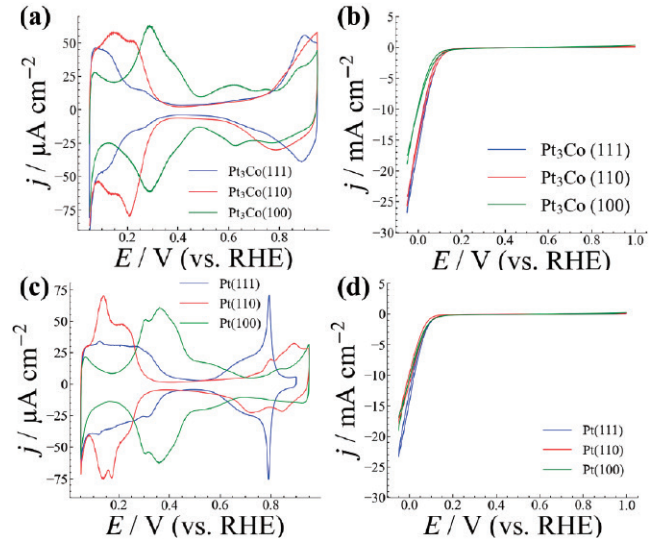


図 4 Ar飽和させた溶液中の各基本指数面のCV : (a) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄中のPt₃Co (26 °C)、(b) [dema][TfO] 中のPt₃Co (120 °C)、(c) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄中のPt (26 °C) (d) [dema][TfO] 中のPt (120 °C)。電位走査速度: 0.050 V s⁻¹

Fig. 4 CVs of the low-index planes of Pt₃Co and Pt in Ar saturated solutions: (a) Pt₃Co in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C, (b) Pt₃Co in [dema][TfO] at 120 °C, (c) Pt in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C and (d) Pt in [dema][TfO] at 120 °C. Scanning rate: 0.050 V s⁻¹.

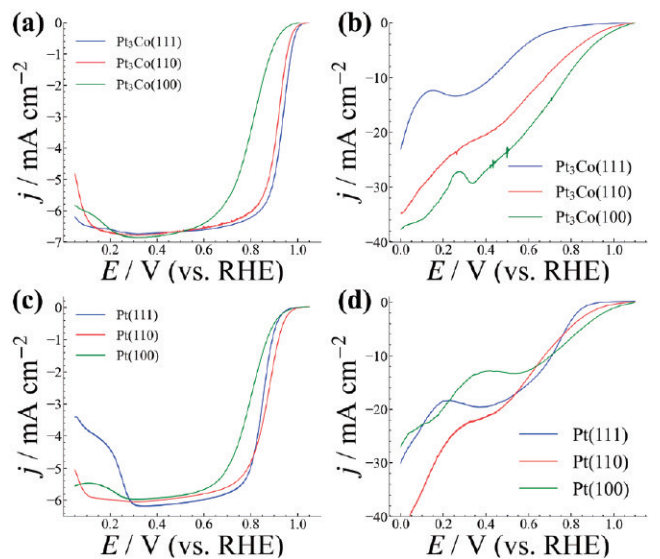


図 5 O₂飽和させた溶液中の各基本指数面のLSV : (a) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄中のPt₃Co (26 °C)、(b) [dema][TfO] 中のPt₃Co (120 °C)、(c) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄中のPt (26 °C) (d) [dema][TfO] 中のPt (120 °C)。電位走査速度: 0.010 V s⁻¹、電極回転数: 1600 rpm

Fig. 5 LSVs of the low-index planes of Pt₃Co and Pt in O₂ saturated solutions: (a) Pt₃Co in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C, (b) Pt₃Co in [dema][TfO] at 120 °C, (c) Pt in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C and (d) Pt in [dema][TfO] at 120 °C. Scanning rate: 10 mV s⁻¹. Rotation speed: 1600 rpm.

の序列は、Pt₃Co (100) < Pt₃Co (110) < Pt₃Co (111) となり既報の通り表面構造に強く依存する^{7)~10)}。図5 (b) に 120 °C [dema][TfO] 中の LSV を示す。図 4 (b) の CV とは異なり、顕著な表面構造依存性が観測されている。0.90 V (RHE) における [dema][TfO] 中での活性序列は、Pt₃Co (111) < Pt₃Co (110) < Pt₃Co (100) であり、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中の序列とは真逆である。図 5 (c) の Pt の [dema][TfO] 中の LSV でも同様に、0.90 V (RHE) における活性序列は Pt (111) < Pt (110) < Pt (100) であり、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中の序列 Pt (100) < Pt (111) < Pt (110) と異なる。

0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中で最も活性が低い Pt₃Co (100) は [dema][TfO] 中で最大活性を示す。一方、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中で最も高活性であった Pt₃Co (111) は [dema][TfO] 中では失活している。

0.6 V (RHE) 以下の電位領域において [dema][TfO] 中の LSV の電流密度は、Pt₃Co、Pt ともに 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中での限界電流密度を大きく上回っている。

ORR における限界電流密度 j_l は式 (1) に示す Levich 式で表される。

$$j_l = 0.620nFD^{2/3}c\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (1)$$

(n : 電荷移動数、 F : ファラデー定数、 c : O₂ のモル濃度、 D : 拡散係数、 ν : 粘度、 ω : 回転速度)

[dema][TfO] は高温においても溶存 O₂ 濃度が高く保たれ、25 °C の 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ と比較して 120 °C [dema][TfO] 中の O₂ 濃度が 4.15 倍高い³²⁾。しかしながら、これだけでは水溶液中の j_l の 6.1 倍に達する電流密度を説明できない。[dema][TfO] 中の酸素分子の D の増大と ω の減少も加わって [dema][TfO] 中の拡散速度が大きくなり、低電位でも拡散支配にならないため、 j の値が水溶液中の j_l を超えていると考えられる。したがって、[dema][TfO] は高電流密度領域において ORR を活性化する可能性がある。

図 6 は、26 °C の 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ および 120 °C の [dema][TfO] 中における、0.90~1.0 V (RHE) での Pt₃Co 基本指数面の ORR 活性を示す。

[dema][TfO] 中の Pt₃Co (100) 電極は最大の ORR 活性を示し、すべての電位において 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中よりも活性が高い。特に 1.0 V (RHE) での、[dema][TfO] 中の Pt₃Co (100) における ORR 活性は、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中の 270 倍に達する。この結果は、Pt₃Co の (100) 構造が、[dema][TfO] 中の低電流密度領域での ORR 活性を向上させることを示す。Pt₃Co (110) 電極でも、1.0 V

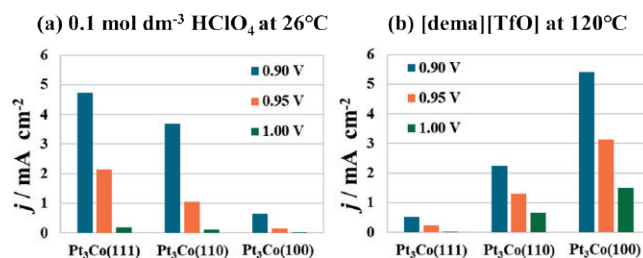


図 6 (a) 26 °C の 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ および (b) 120 °C の [dema][TfO] における Pt₃Co 基本指数面の ORR 活性 (電位: 0.9 V (RHE) (青)、0.95 V (RHE) (橙)、1.0 V (RHE) (緑))

Fig. 6 Comparison of the ORR activity of the low-index planes of Pt₃Co in (a) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C and (b) [dema][TfO] at 120 °C. The potentials are 0.9 V (blue), 0.95 V (orange), and 1.0 V (green).

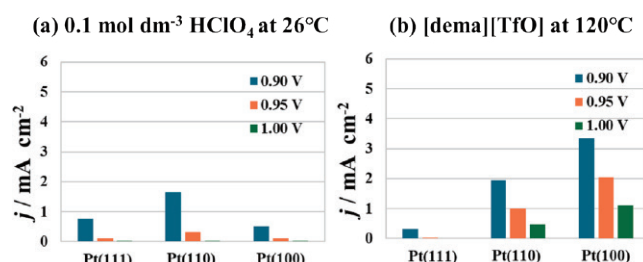


図 7 (a) 26 °C の 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中、および (b) 120 °C の [dema][TfO] 中における Pt 基本指数面の ORR 活性 (電位: 0.90 V (RHE) (青)、0.95 V (RHE) (橙)、1.0 V (RHE) (緑))

Fig. 7 The ORR activity of the low-index planes of Pt in (a) 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at 26 °C and (b) [dema][TfO] at 120 °C. The potentials are 0.90 V (RHE) (blue), 0.95 V (RHE) (orange), and 1.0 V (RHE) (green).

(RHE) では [dema][TfO] 中の ORR 活性は HClO₄ 中の 6.7 倍である。しかし、0.90 V (RHE) では [dema][TfO] 中の活性は HClO₄ 中より低い。一方、Pt₃Co (111) 電極では、[dema][TfO] 中の ORR 活性はすべての電位で HClO₄ 中より低い。

[dema][TfO] 中 Pt 基本指数面の ORR 活性序列は Pt₃Co と同じである。図 7 は Pt 基本指数面の 0.90~1.0 V (RHE) での ORR 活性を示す。ORR 活性の序列は電位が変わっても変化しない。また、[dema][TfO] 中の Pt (100) の ORR 活性は 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中よりも高い。全ての基本指数面において各電位 (0.9 V、0.95 V、1.0 V) の Pt₃Co の ORR 活性は Pt より高い。[dema][TfO] 中でも合金化によって ORR は活性化されている。

Pt₃Co (111) は 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中で最も高い活性を示すが、[dema][TfO] 中では大きく活性が低下する。この失活要因は、SO₄²⁻/HSO₄⁻ と類似した構造をもつ TfO⁻ の特異吸着に起因すると考えられる。0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 中の Pt (111) の ORR 活性は、0.1 mol dm⁻³ HClO₄ 中より低いことが知られている²⁾。Faguy らは、IRAS を用いて、SO₄²⁻/HSO₄⁻ が Pt (111) 上に三回対称で吸着することを示

Pt(111), Pt₃Co(111)

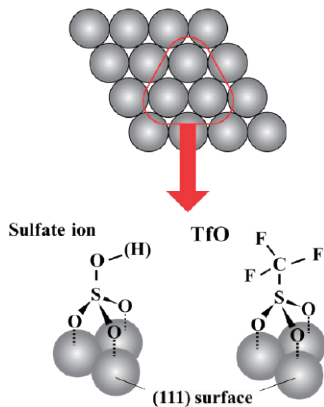


図8 Pt(111)およびPt₃Co(111)上のSO₄²⁻/HSO₄⁻およびTfO⁻の吸着モデル
Fig. 8 Adsorption model of SO₄²⁻/HSO₄⁻ and TfO⁻ on Pt(111) and Pt₃Co(111).

した³³⁾。

図8は、Pt(111)上におけるSO₄²⁻/HSO₄⁻の吸着モデルである。SO₃基を底面として、Pt原子に三配座で吸着することで、ORRを阻害する。図8に示すように、TfO⁻もSO₃基を有するため、SO₄²⁻/HSO₄⁻の場合と同様に、TfO⁻がPt₃Co(111)表面に強く吸着し、ORRを阻害している可能性が考えられる。

以上のように [dema][TfO] 中でORRを活性化する表面構造が(100)であることを明らかにしたが、その活性化因子は不明である。そこで、活性に影響を及ぼす因子をアレニウスプロットによる解析で特定を試みた。図9に40～120℃の温度範囲で測定したLSVを示す。

ORRの見かけの反応速度定数 k と j の関係式は、式(2)で表される。

$$j = nFkc \quad (2)$$

(n : 電荷移行数、 F : ファラデー定数、 c : O₂の溶存モル濃度)

溶存O₂モル濃度 c はMitsushimaらによって報告された値を用いた³²⁾。また、Pt電極上での[dema][TfO]のORRにおける n の値は4であるため、 k は式(3)から求められる。

$$k = j / 4Fc \quad (3)$$

図10(a)(b)は(3)式を用いて算出した k のアレニウスプロットを示し、図10(c)(d)はそこから得られた頻度因子と活性化エネルギーを示している。頻度因子はPtと

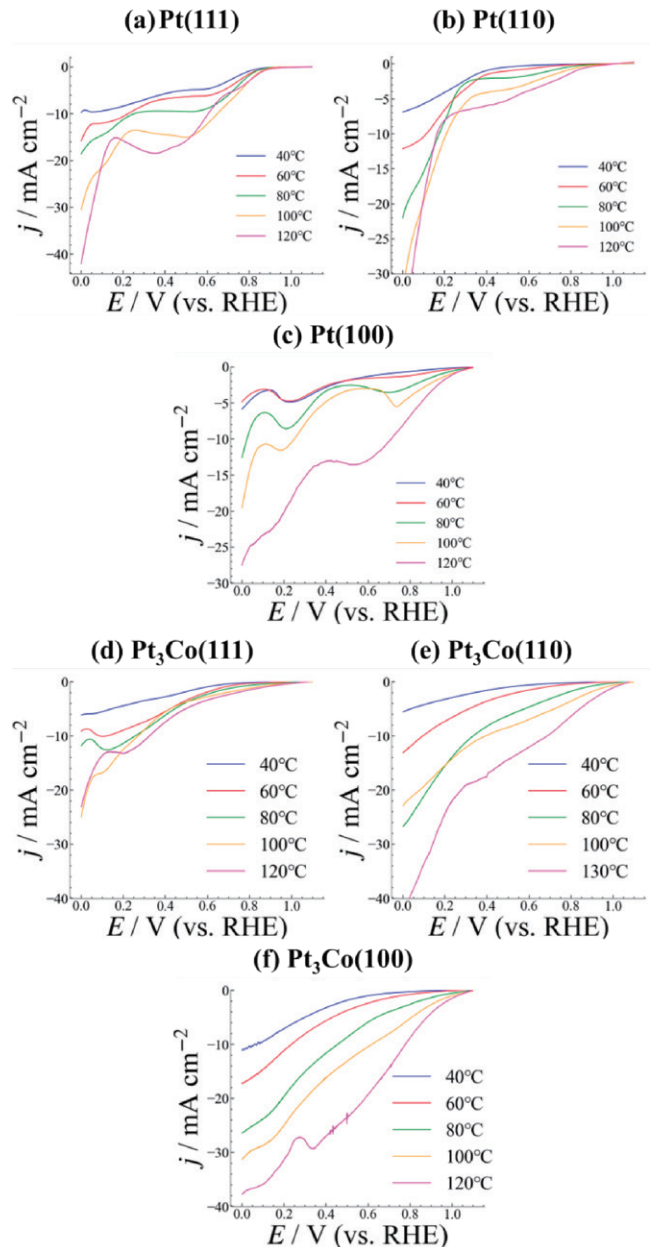


図9 40～120℃でのO₂飽和させた[dema][TfO]中のLSV: (a) Pt(111)、(b)Pt(110)、(c)Pt(100)、(d)Pt₃Co(111)、(e)Pt₃Co(110)、(f)Pt₃Co(100)。電位走査速度:0.010V s⁻¹、電極回転数:1600rpm

Fig. 9 LSVs of (a)Pt(111), (b)Pt(110), (c)Pt(100), (d)Pt₃Co(111), (e)Pt₃Co(110) and (f)Pt₃Co(100) in [dema][TfO] saturated with O₂ between 40℃ and 120℃. Scanning rate : 0.010V s⁻¹. Rotation speed : 1600rpm.

Pt₃Coの両方で(111) << (110) << (100)となり、活性化エネルギーの序列は(111) < (110) < (100)である。ORR活性が活性化エネルギーで決まるなら、ORR活性とは反対の(100) < (110) < (111)の序列になるはずだが、結果は逆である。一方、頻度因子はORR活性と同じ序列であることから、表面構造によるORR活性の違いは頻度因子に起因すると考えられる。

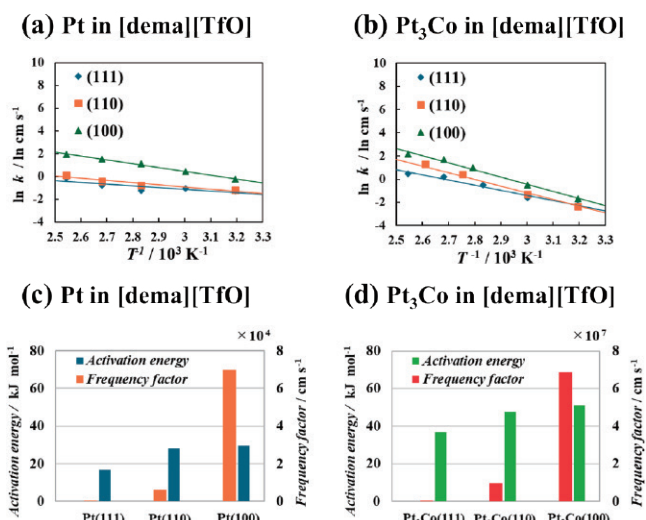


図10 40 ~ 120°Cでの[dema][TfO]中の(a)Ptおよび(b)Pt₃Co基本指数面のアレニウスプロット、(c)Ptと(d)Pt₃CoのORRの頻度因子と活性化エネルギー

Fig.10 Arrhenius plots of the low-index planes of (a)Pt and (b)Pt₃Co in [dema][TfO] between 40 and 120°C. The frequency factor and the activation energy of the ORR on (c)Pt and (d)Pt₃Co.

この電気化学反応の頻度因子は、反応種の表面への衝突頻度、および表面上の活性サイトの数などに依存する。図8に示したように、[dema][TfO]のORRではTfO⁻が表面上に特異吸着することで、(111)のORR活性サイトが(110)や(100)と比較して多く塞がれている可能性がある。

しかし、各面方位での頻度因子の差は桁違いであるため、この差が生じる原因は衝突頻度や活性サイトの数の違いによるものだけとは考えにくい。そこで我々は、イオン液体の電極近傍におけるイオンの構造変化に違いがある可能性を考えている。理論計算によると、Pt電極上のORRの律速段階は吸着したO₂へH⁺と電子が同時に移行する過程である³⁴⁾。質量の小さいH⁺の移動はトンネル効果によって起こると考えられる。トンネル効果による反応速度は距離が短いほど速い。[dema][TfO]中でORRに必要なH⁺はdema⁺から供給される。LSVは0.05V(RHE)から掃引されるが、0.05V(RHE)では電極表面が負に帯電しているため、dema⁺が電極表面第一層に吸着する。dema⁺と吸着O₂の距離が近いと、吸着O₂へのH⁺移動が速く、頻度因子が向上すると考えられる。一方、ORR活性は0.90V(RHE)で評価している。この電位では電極表面が正に帯電するため、TfO⁻が電極表面に多く吸着し、dema⁺と吸着O₂の距離は遠くなる。吸着したTfO⁻がO₂だけでなく、dema⁺からのH⁺移動も妨害している可能性がある。

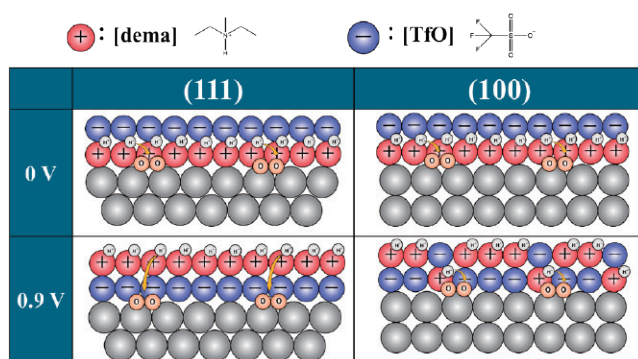


図11 (111)と(100)における電極表面近傍のイオン液体構造モデル

Fig.11 Schematic models of the ionic liquid structure in the vicinity of the electrode surface on the (111) and (100) planes.

図11は電極近傍のイオン液体構造モデルである。高電位に遷移していくにつれてTfO⁻は徐々に吸着していくと考えられるが、(100)はdema⁺からTfO⁻への転換が遅いものに対し、(111)では早いと頻度因子に違いが出ている可能性がある。表面構造によるORR活性の違いは、このようなイオン液体のdema⁺とTfO⁻の交換速度の違いに起因する可能性がある。

現在、上記の仮説を検証し頻度因子に差が生じる原因を探るため、IRASによる各吸着種の吸着量・吸着配向やゼロ電荷電位(pzc)の測定が当研究室で進行中である。

4. 結論

Pt₃Co単結晶電極の120°C [dema][TfO]中のORR活性は、Pt₃Co(111) < Pt₃Co(110) < Pt₃Co(100)となり、0.1 mol dm⁻³ HClO₄中のPt₃Co(100) < Pt₃Co(110) < Pt₃Co(111)とは異なる結果となった。[dema][TfO]中のPtおよびPt₃Coの0.6V以下の電流密度は水溶液中の限界電流密度を大きく超え、高電流密度領域のORR活性向上に対する有効性を示した。Pt₃Co(100)、Pt₃Co(110)における1.0V(RHE)のORR活性は0.1 mol dm⁻³ HClO₄中よりもかなり高く、(100)および(110)構造が低電流密度領域のORRの活性化に寄与することを示した。Pt単結晶電極における120°C [dema][TfO]中のORR活性序列はPt(111) < Pt(110) < Pt(100)であり、Pt₃Coと同じであった。[dema][TfO]中のPt₃CoのORR活性はすべての表面構造でPtよりも高いことから、イオン液体中においても合金化はORR活性を向上させる。また、アレニウスプロットによって[dema][TfO]におけるORR活性化因子は活性化エネルギーではなく、頻度因子であることが示された。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成を受けて実施された。

参考文献

- 1) N.M. Marković, R.R. Adzić, B.D. Cahan, E.B. Yeager: Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249-259 (1994)
- 2) N. M. Marković, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr. : Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt (*hkl*) Disk Studies, *J. Phys. Chem.* **99**, 3411-3415 (1995)
- 3) M.D. Maciá, J.M. Campiña, E. Herrero, J.M. Feliu: On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141-150 (2004)
- 4) A. Kuzume, E. Herrero, J.M. Feliu : Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.* **599**, 333-343 (2007)
- 5) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi : Active Site for the Oxygen Reduction Reaction on the High Index Planes of Pt, *Electrochim. Acta.* **112**, 899-904 (2013)
- 6) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe: Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750-3756 (1999)
- 7) M. Wakisaka, S. Morishima, Y. Hyuga, H. Uchida, M. Watanabe : Electrochemical behavior of Pt-Co (111), (100) and (110) alloy single-crystal electrodes in 0.1 M HClO₄ and 0.05 M H₂SO₄ solution as a function of Co content, *Electrochem. Commun.* **18**, 55-57 (2012)
- 8) M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D.A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida : Unprecedented Dependence of the Oxygen Reduction Activity on Co Content at Pt Skin/Pt-Co (111) Single Crystal Electrodes, *Electrochem. Commun.* **67**, 47-50 (2016)
- 9) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D.A. Tryk, A. Iiyama: Effect of alloy composition and crystal face of Pt-skin/Pt_{100-x}Cox [(111), (100), and (110)] single crystal electrodes on the oxygen reduction reaction activity, H. Uchida, *J. Phys. Chem. C.* **121**, 11234-11240 (2017)
- 10) S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D.A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida : Atomically flat Pt skin and striking enrichment of Co in underlying alloy at Pt₃Co(111) single crystal with unprecedented activity for the oxygen reduction reaction, *ACS Omega.* **3**, 154-158 (2018)
- 11) J. X. Wang, N. M. Markovic, R. R. Adzic : Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt (111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 4127-4133 (2004)
- 12) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura : Infrared reflection absorption spectroscopy of OH adsorption on the low index planes of Pt, *Electrocatalysis.* **6**, 295-299 (2015)
- 13) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura : Infrared spectroscopy of adsorbed OH on *n* (111)-(100) and *n* (111)-(111) series of Pt electrode, *J. Electroanal. Chem.* **800**, 162-166 (2017)
- 14) Y. Katagiri, M. Nakamura, N. Hoshi : Correlation of the Adsorption Geometry of Melamine/Water Structure on the Low-Index Planes of Pt and the Activity in Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* **129**, 13954-13960 (2025)
- 15) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake : Platinum nanoparticles modified with alkylamine derivatives as an active and stable catalyst for oxygen reduction reaction, *Langmuir*, **30**, 2936-2942 (2014)
- 16) K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi : Structural effects on the enhancement of ORR activity on Pt single-crystal electrodes modified with alkylamines, *Electrochem. Commun.* **87**, 5-8 (2018)
- 17) N. Hoshi, K. Saikawa, M. Nakamura: Structural effects on water molecules on the low index planes of Pt modified with alkyl amines and the correlation with the activity of the oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* **106**, 106536-106541 (2019)
- 18) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura : Effect of hydrophobic cations on the oxygen

- reduction reaction on single-crystal platinum electrodes, *Nat. Commun.* **9**, No. 4378 (2018)
- 19) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi : Facile approach to enhance oxygen reduction activity by modification of platinum nanoparticles by melamine-formaldehyde polymer, *J. Electroanal. Soc.* **166**, 498-506 (2019)
- 20) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi : Structural effects on the oxygen reduction reaction on Pt single-crystal electrodes modified with melamine, *Electrocatalysis*. **11**, 275-281 (2020)
- 21) N. Hoshi, M. Nakamura : Enhancement of the Activity for the Oxygen Reduction Reaction on Well-defined Single Crystal Electrodes of Pt by Hydrophobic Species, *Chem. Lett.* **50**, 72-79 (2021)
- 22) T. Kamei, M. Nakamura, N. Hoshi : Effect of Melamine on the Oxygen Reduction Reaction in the $n(111)-(111)$ Series of Pt_3Co , *Electrocatalysis*, **16**, 263-274 (2025)
- 23) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto : DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt (111) and Pt(332) electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 31-44 (2014)
- 24) J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher : Oxygen Reduction Reaction Performance of [MTBD][beti]-Encapsulated Nanoporous NiPt Alloy Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5494-5501 (2013)
- 25) G. R. Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold : Boosting Performance of Low Temperature Fuel Cell Catalysts by Subtle Ionic Liquid Modification, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**, 3562-3570 (2015)
- 26) G. R. Zhang, B. J. M. Etzold : Ionic liquids in electrocatalysis, *J. Energy Chem.* **25**, 199-207 (2016)
- 27) G. R. Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold : Accelerating Oxygen-Reduction Catalysts through Preventing Poisoning with Non-Reactive Species by Using Hydrophobic Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 2257-2261 (2016)
- 28) R. Suzuki, M. Nakamura, N. Hoshi : Oxygen reduction reaction on platinum single-crystal electrodes modified with protonic ionic liquid, *Electrochem. Commun.* **140**, 107337-107342 (2022)
- 29) H. Nakamoto, M. Watanabe : Brønsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes, *Chem. Commun.* **24**, 2539-2541 (2007)
- 30) T. Yasuda, M. Watanabe : Applications of Ionic Liquids as Electrolyte for Energy Devices *J. Ion Exchange*, **22**, 58-64 (2011)
- 31) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand : Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205-209 (1980)
- 32) S. Mitsushima, Y. Shinohara, K. Matsuzawa, K. Ota : Mass transportation in diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate for fuel cell applications, *Electrochim. Acta.* **55**, 6639-6644 (2010)
- 33) F. W. Faguy, N. Marković, R. R. Azic, C. A. Fierro, E. B. Yeager : A study of bisulfate adsorption on Pt (111) single crystal electrodes using in situ Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* **289**, 245-262 (1990)
- 34) T. Ikeshoji, M. Otani : Toward full simulation of the electrochemical oxygen reduction reaction on Pt using first-principles and kinetic calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4447-4453 (2017)