

燃料電池反応を活性化させる
電気二重層に関する研究

2020 年 2 月

千葉大学 大学院融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース
久米田 友明

(千葉大学審査学位論文)

燃料電池反応を活性化させる
電気二重層に関する研究

2020 年 2 月

千葉大学 大学院融合理工学府

先進理化学専攻 共生応用化学コース

久米田 友明

目次

概 要	4
第 1 章 序 論	5
1.1 気候変動とエネルギー事情	6
1.2 固体高分子形燃料電池	10
1.3 酸素還元反応	17
1.4 単結晶モデル電極	21
1.5 電気化学界面と酸素還元反応	24
1.6 本研究の目的	31
第 2 章 実験方法	32
2.1 白金単結晶電極の作製	33
2.2 超純水と器具の洗浄	35
2.3 電気化学測定	36
2.4 赤外線反射吸収分光法	40
2.5 表面 X 線回折	44
第 3 章 疎水性カチオンを添加した酸性溶液中における 白金単結晶電極上の酸素還元反応	49
3.1 サイクリックボルタンメトリー	51
3.2 酸素還元反応の活性評価	56
3.3 赤外線反射吸収分光法による界面化学種の観測	63
3.4 表面 X 線回折による界面構造の精密決定	68

第4章 疎水性カチオンによる白金単結晶電極上の	
アニオン吸着および酸素還元反応への影響	72
4.1 白金単結晶電極表面へのナフィオンの修飾	74
4.2 サイクリックボルタンメトリー	75
4.3 酸素還元反応の活性評価	79
4.4 赤外線反射吸収分光法による表面吸着種の観測	82
第5章 アルカリ性溶液中における構造規整白金電極触媒の	
酸素還元反応活性およびそのカチオン依存性	85
5.1 構造規整白金ナノ粒子の合成と電極の作製	87
5.2 サイクリックボルタンメトリー	89
5.3 酸素還元反応の活性評価	92
5.4 赤外線反射吸収分光法による界面化学種の観測	97
第6章 考 察	100
結論	104
参考文献	105
既公表論文	115

概 要

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、酸素還元反応 (ORR) の高い過電圧により多量の白金 (Pt) 触媒が必要となるため、コストが高く普及の妨げとなっている。Pt の ORR 活性は、表面酸化物やイオンなどの界面化学種によって敏感に影響を受ける。PEFC の普及に向けて Pt の触媒能を最大限に活用することが求められており、そのためには電気化学界面の構造と ORR 活性との相関を理解することが必要である。本研究では有機カチオンであるテトラアルキルアンモニウム (TAA^+) に注目した。アルキル鎖長の異なる様々な TAA^+ を用いることで、カチオンの疎水性が Pt 触媒上の ORR 活性および界面構造に与える影響を解明した。

まず、 TAA^+ を添加した過塩素酸溶液中において、Pt 単結晶電極の ORR 活性を評価した。Pt(111)電極において添加カチオンのアルキル鎖が長くなるほど ORR 活性の向上が見られ、最長のアルキル鎖を有するテトラヘキシルアンモニウム (THA^+) を添加することで TAA^+ を添加しない場合の 8 倍の ORR 活性を示した。また、硫酸や高分子電解質であるナフィオン中においても、同様の傾向で TAA^+ による ORR 高活性化が見られた。アルカリ性雰囲気においては、テトラメチルアンモニウム (TMA^+) を支持電解質とすることで Pt(111)電極および Pt ナノ粒子触媒の ORR 活性の向上が見られた。赤外分光法および表面 X 線回折による界面構造分析により、 TAA^+ が ORR 阻害種である表面酸化物やアニオン種の吸着を抑制することが示唆された。疎水性カチオンの特異的な水和構造が界面の水素結合ネットワーク構造に揺らぎを与え、吸着種の不安定化および ORR 活性の向上を誘起する。本研究は、電気化学界面の構造制御が効率的な電極反応場の創出に有効であることを示す。

第 1 章

序 論

1.1 気候変動とエネルギー事情

1.1.1 気候変動

地球温暖化に代表される気候変動問題は現在深刻な状況下にあるといえる。Fig. 1-1 に気候変動に関する政府間パネル (IPCC: International Panel on Climate Change) が報告した、工業化以前 (1850-1900) と比較した近年 (2006-2015) における地表面気温の変化を示す[1]。地球規模で温暖化が進行しており、平均上昇温度は 0.87°C となっている。

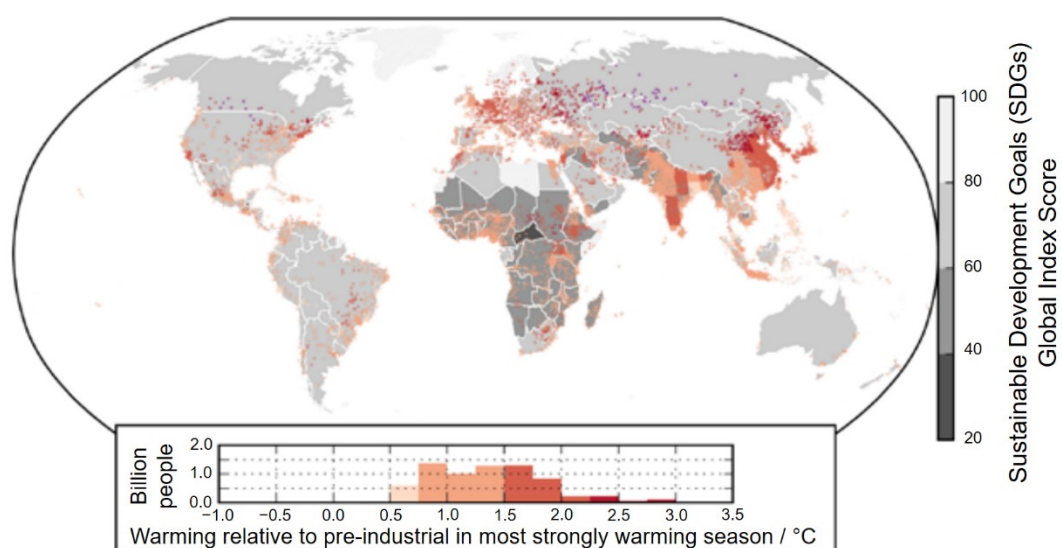


Fig. 1-1 Human experience of present-day warming. The inset histogram show estimated warming for the season that has warmed the most at a given location between the periods 1850-1900 and 2006-2015. Sustainable Development Goal (SDG) Gloval Index Scores indicates performance across the 17 SDGs[1].

地球温暖化の要因は、人間活動に伴う二酸化炭素(CO_2)などの温室効果ガスの増加であるとの見方が強い。Fig. 1-2 に、世界における CO_2 排出量の推移を示す

[2-4]. 1950 年頃から石油および天然ガスの消費に伴って急激に CO₂ 排出量が増加しており, 2017 年の 1 年間における排出量は 300 億トンを超えている. 産業革命以降における累計排出量の半分が, 1980 年以降のわずか 30 年余りで放出されている計算になる.

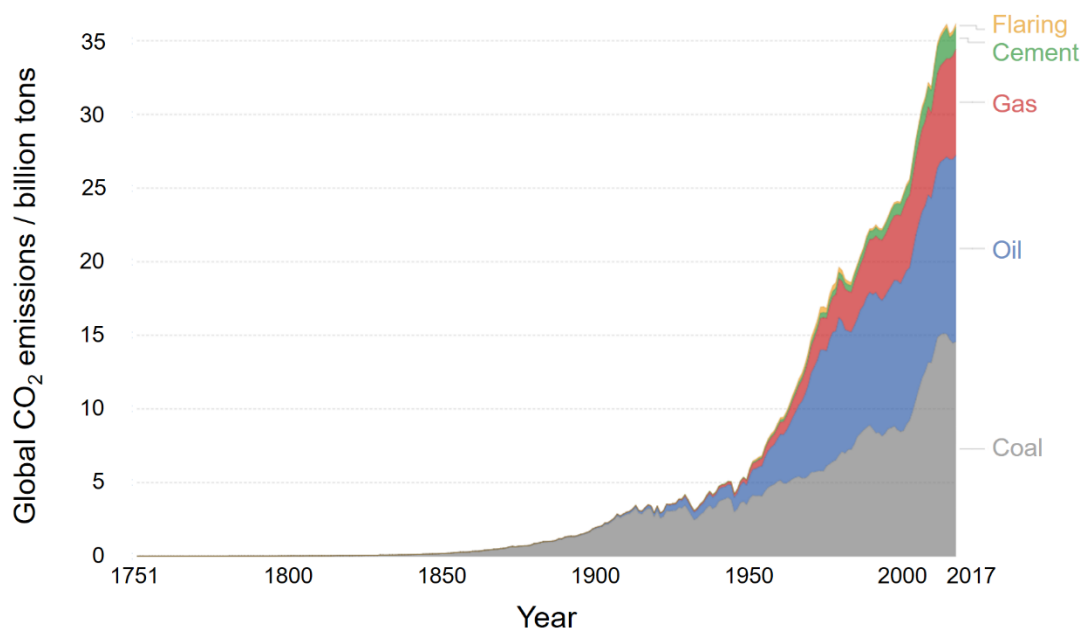


Fig. 1-2 Global CO₂ emissions by fuel type [2-4].

Fig. 1-3 に, 地表面気温変化の推移およびの将来の予測を示す[5]. このまま温室効果ガスを最大量排出した場合(RCP8.5, RCP: Representative Concentration Pathways), 2050 年までに平均で 2.0 °C, 2100 年までには 4.3 °C の気温上昇が予測されている. この場合, 2100 年における海水準変動は 1986-2005 年と比較して平均 0.84 m 上昇することとなる. 2015 年に開催された第 21 回気候変動枠組条約締結国会議 (COP21) では, 1997 年の京都議定書以来 18 年ぶりとなる枠組み (パリ協定) が締結された. 協定では, 世界の平均気温上昇を産業革命以前と比べて 2 °C 未満に抑えることなどの目標を掲げた[5]. この目標を達成するためにも, 化石燃料に頼らないエネルギー政策が求められている.

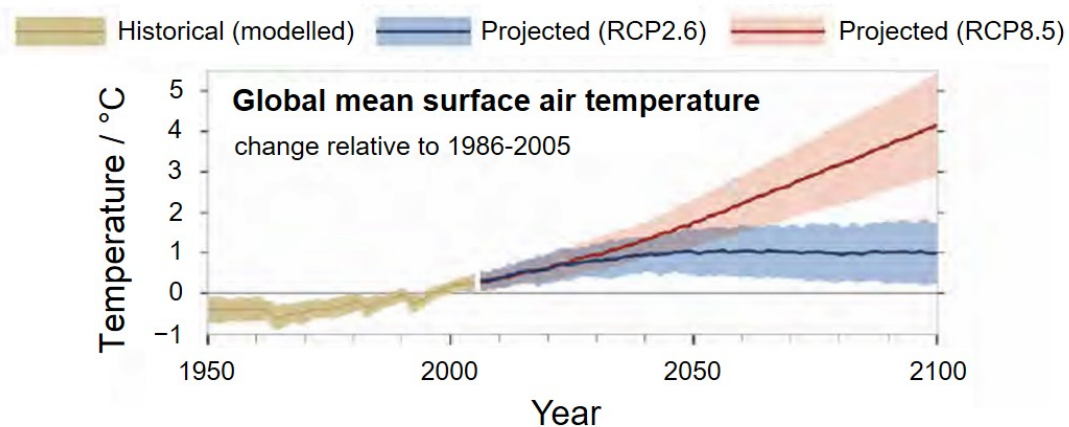


Fig. 1-3 Global mean surface air temperature change since 1950 and projected future changes under low (RCP2.6) and high (RCP8.5) greenhouse gas emissions scenarios [5].

1.1.2 エネルギー事情

人口の増加や IT 化の進展により、今後のエネルギー消費量の増大は避けられない。しかしながら、世界では今なお電力の 60%以上を化石燃料に頼っているのが実情である[6]。Fig. 1-4 に、各活動部門におけるエネルギー消費量の推移を示す[7]。熱量換算では、産業、輸送、居住、商業分野の順で高くなっており、いずれの分野においても消費量は今後も拡大すると考えられる。Fig. 1-5 に示すように、輸送用燃料の大半をガソリンやディーゼル燃料などの化石燃料が占めており、非 OECD 諸国 (OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development) を中心に今後さらに需要が高まると予想される[7]。そのような中で、温室効果ガスを排出しない輸送用電力デバイスとして注目されているのが燃料電池 (FC: Fuel Cell) である。

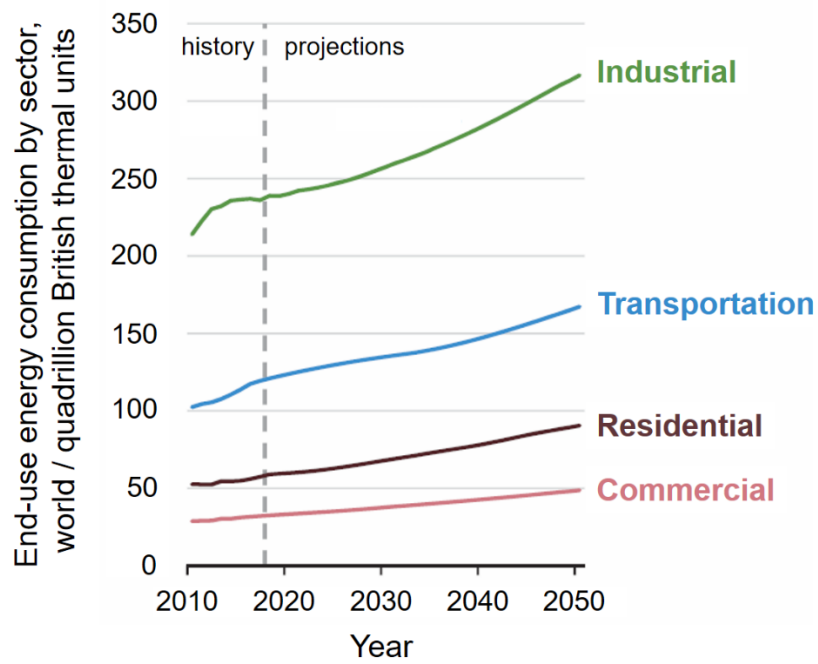


Fig. 1-4 End-use energy consumption by sector[7].

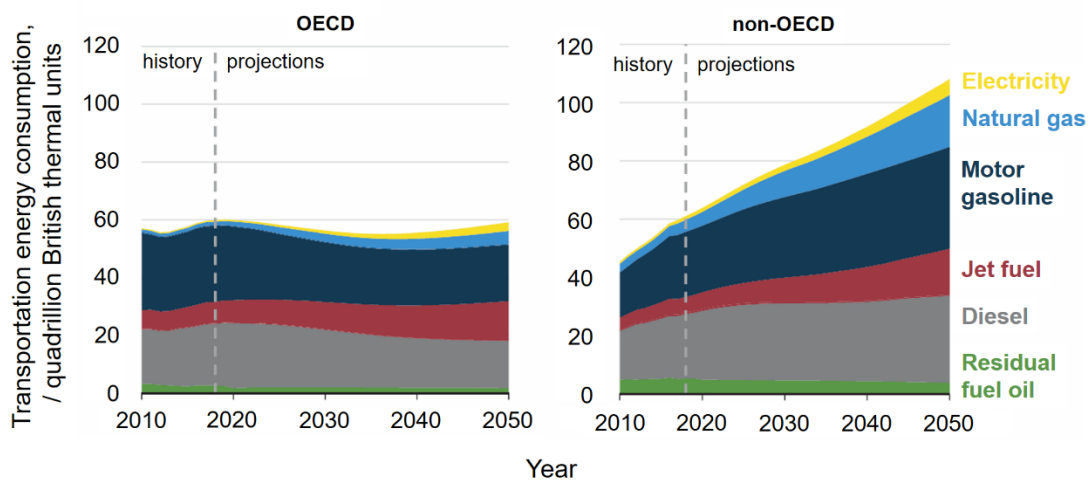


Fig. 1-5 Transportation energy consumption[7].

1.2 固体高分子形燃料電池

1.2.1 燃料電池の歴史

2019 年はアポロ 11 号ミッションの 50 周年という記念すべき年であった。そのアポロ 11 号に発電デバイスとして搭載されていたのが燃料電池である。水素と酸素を用いた燃料電池の原型は、1839 年にイギリスの科学者 William Robert Grove によって生み出された。1800 年に、同じくイギリスの科学者である William Nicholson と Anthony Carlisle が水の電気分解に成功した。これを受けて、電気により水から水素と酸素が生み出されるのであれば、逆に水素と酸素から電気を取り出すことができるのではないかと考えたのが始まりとされる[8]。Grove の最初の燃料電池は、硫酸電解液に 2 本の白金 (Pt) 電極を入れ、片方の電極上に水素を供給し続けるというものである。一つの電解セルの起電力は 0.6 V 程度であったが、Fig. 1-6 に示すように、セルを複数つなげることにより 25–30 V の起電力を得ることに成功した。しかしながら、その後はおよそ一世紀にわたって燃料電池に注目が寄せられることはなかった。

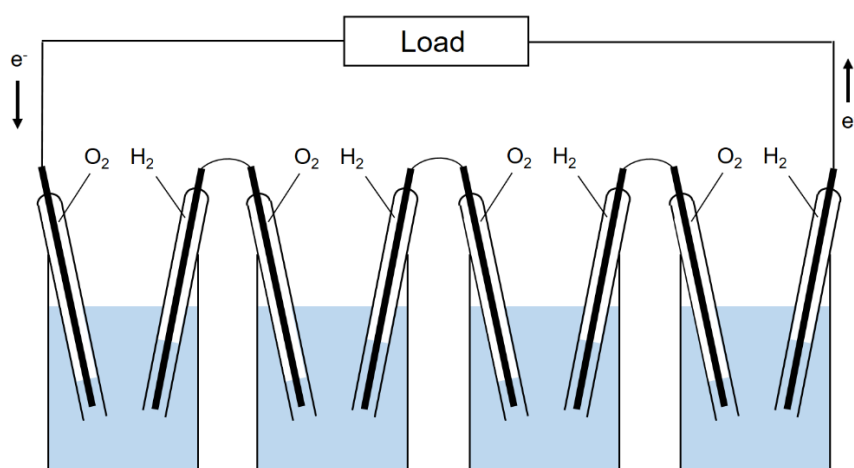


Fig. 1-6 The first hydrogen-oxygen fuel cell by W. R. Grove (1842) [8].

1957 年、アメリカの化学者であった Willard Thomas Grubb は、イオン交換能を有する固体高分子膜を電解質に用いた燃料電池を開発した。従来の液体電解液では 100 °C 以上での動作ができず、宇宙空間などの低圧環境では液漏れなどの懸念があった。Grubb はスルホン酸基を有するポリスチレン膜 (0.1 mm 厚) を電解質として用いることでこれらの課題を解決した。水素極で生成したプロトンはスルホン酸基のイオン交換能によって酸素極側に移動する。Grubb の燃料電池はアメリカ航空宇宙局 (NASA: National Aeronautics and Space Administration) のジェミニ計画に採用され、1965 年には有人飛行船ジェミニ 5 号に搭載された。また、Grubb の固体高分子形燃料電池はその後も電解質膜などの改良が進められ、現在の燃料電池自動車にも応用されている。

同じく 1950 年代、イギリスの技術者であった Francis Thomas Bacon は Grove の研究を基に、実用的な燃料電池の開発に着手した。そして 1959 年、Bacon と共同研究者らは 5 kW の燃料電池を開発し、これを用いて 2 トンフォークリフトトラックを駆動することに成功した。Bacon らの燃料電池には 2 つの画期的な要素がある。一つは、アルカリ性である水酸化カリウム水溶液を電解液として用いた点である。初期の燃料電池は硫酸を電解液に用いており、その強酸性環境により使用できる電極触媒は Pt などの高価な貴金属に限られる。一方、アルカリ性環境ではニッケルなどの安価な卑金属を電極に用いることができ、電池の低コスト化が可能となる。Bacon らによるもう一つの画期的な要素は、多孔性の電極を用いた点である。孔は 2 重になっており、電解液側は細かく、ガス側は粗くなっている。これにより、電解液は毛細管現象によって細孔内に浸透し、粗孔内のガスと効率的に接触することができた。Bacon らが開発したアルカリ形燃料電池は NASA のアポロ計画に採用され、1969 年にアポロ 11 号に搭載されることとなった。アポロ型燃料電池は、電解液に高粘度の水酸化カリウム水溶液、水素極

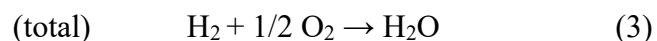
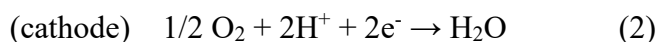
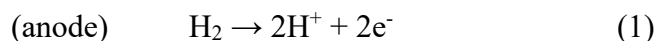
に金属ニッケル，酸素極に酸化ニッケルを被覆した金属ニッケルを使用した．また，発電により生成した水は宇宙飛行士の飲用水として使われた[9]．

その後も，熔融炭酸塩を電解質に用いることで 600–700 °C の高温動作を可能とした熔融炭酸塩形燃料電池，リン酸を電解質に用い低温ながら高い発電効率が得られるリン酸形燃料電池，電極と電解質のすべてが導電性セラミックスで構成することで高温動作を可能とした固体酸化物形燃料電池などが開発された．電解質や電極材料は変われども，水素と酸素の化学反応から電気エネルギーを取り出すシステムに変わりはない．燃料電池は排出物が水のみであることからクリーンな発電デバイスとして，今後も広範な活躍が期待されている．

1.2.2 固体高分子形燃料電池の原理

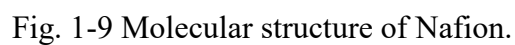
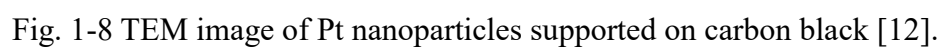
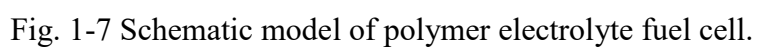
上述のとおり，燃料電池はその電解質によって，固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)，リン酸形燃料電池 (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)，熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)，固体酸化物形燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) などに分類される．なかでも，プロトン交換形の PEFC は，低温動作 (50–100 °C) が可能であることや出力密度が高いことが利点であり[10]，主に自動車用途として開発されている．

PEFC の電力は，アノードで進行する水素酸化反応 (HOR : Hydrogen Oxidation Reaction)，およびカソードで進行する酸素還元反応 (ORR : Oxygen Reduction Reaction)によって生みだされる．その反応式は以下のとおりである．



理論起電力 (E_0) は (3)式のギブズエネルギーから $-273.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ (298 K)と計算される[11]. また, 理論エネルギー変換効率はギブズエネルギーとエンタルピーの比 ($\Delta G^\circ/\Delta H^\circ$) から 83%となる. しかしながら, 後述する過電圧により PEFC の実際の発電効率は 50 %程度となる.

PEFC の基本的な構成を Fig. 1-7 に示す. 触媒には, 高導電性のカーボンブラック粒子上に担持された数 nm サイズの Pt ナノ粒子が使われている. Fig. 1-8 に標準的な Pt/C 触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 像を示す[12]. 希少な Pt を有効利用するために, ナノ粒子化により比表面積を大きくしている. また, Pt ナノ粒子が凝集してしまうと発電効率は低下してしまう. カーボンブラック上にいかに Pt ナノ粒子を均一分散させるかも重要である. 高分子電解質膜には, パーフルオロカーボン骨格とスルホン酸基を有するナフィオンが使われている. Fig. 1-9 にナフィオンの分子構造を示す. ナフィオンはそのスルホン酸基によって電極間のプロトン輸送を担っており, さらに触媒の固定材 (バインダー) としての役割も有している. ナフィオン内のプロトン輸送は, ビークル機構とグロッタス機構の 2 種類の拡散機構によって進行する[13,14]. ビークル機構は, ヒドロニウムイオン (H_3O^+) の状態で移動する機構である. グロッタス機構は, プロトンの状態で水分子間を, 水素結合を介して跳躍移動 (ホッピング) する機構である. グロッタス機構の拡散定数はビークル機構の 10 倍程度と考えられている[14]. 拡散機構からわかるように, プロトン輸送には水が重要であり, ナフィオン膜は一定量含水させた状態で使用する. これら 1 組のアノード, カソード, 電解質膜, およびセパレータをセル (単セル) とよび, 燃料電池の最小構成単位となる. 実際の燃料電池には, セルを直列に積層させたセルスタックとよばれる構造体を搭載している.



1.2.3 固体高分子形燃料電池の現状

昨今、声高に叫ばれている”水素社会”の実現とは、水素の製造、運搬および貯蔵に加えて、燃料電池を中心とした水素利用を包括した技術開発と普及を指している。水素利用技術は、燃料電池のほかにも化学製品の製造やジェット燃料など多岐にわたる。そのなかでも、前述のとおり輸送部門における CO₂ 排出量の低減が喫緊の課題であり、ガソリン車に代わる燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の技術開発および普及が急がれている。日本では、2014 年に初の量産型 FCV が市場投入されている。国際水素・燃料電池パートナーシップ (IPHE: International Partnership for Hydrogen and fuel cells in the Economy) の 2018 年の報告によると、FCV (乗用車) の普及台数はアメリカで 4500 台、日本で 2450 台、ドイツで 500 台などとなっている[15]。10 億台を超える世界の乗用車台数と比べると[16]、普及にはほど遠いのが現状である。

日本では、経済産業省の水素・燃料電池戦略協議会が「水素・燃料電池戦略ロードマップ」をとりまとめ、水素社会の実現に向けた具体的な道筋を示している[17]。ロードマップでは、FCV について 2020 年までに 4 万台、2025 年までに 20 万台、2030 年までに 80 万台の普及を目指している。さらに、2018 年現在約 100 箇所ある水素ステーションを、2020 年までに 160 箇所、2025 年までに 320 箇所整備することを掲げている。そのほかにもバス、フォークリフト、トラック、船舶などの燃料電池化の推進などが掲げられている。このようなロードマップは日本のみならず、アメリカや EU など世界各国で作成されている[18,19]。

現在、FCV の車両価格は 700 万円程度である。ロードマップでは、2025 年までに FCV の車両価格をハイブリッド車と同程度にまで引き下げることを目指している。Fig. 1-10 に 2008 年における 80 kW 水素燃料電池のシステムおよびセルスタックのコスト内訳を示す[20]。1 kW あたりのコストは 57 ドルであり、セルス

タックがその 50%を占めている。セルスタックの内訳を見ると、電極が 54%を占めており、電極は燃料電池全体のコストの 1/4 を占めていることがわかる。電極が高コストである理由は、触媒に高価な Pt を利用しているからに他ならない。現状では、100 kW 級の FCV1 台に使用される Pt 量は 100 g 程度となっている[21]。当然ながら、需要を満たすだけの FCV を製造することは資源的に不可能である。そこで日本では、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ: Fuel Cell Commercialization Conference of Japan) や新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization) が主体となって燃料電池の開発目標を掲げており、それに向けた産学官連携の研究開発プロジェクトが進められている[22,23]。そのなかでは、2020 年までに触媒活性 (質量活性) を Pt 標準触媒の 10 倍とし、なおかつ単位発電量当たりの Pt 使用量を 1/10 とすることが示されている。また、将来的に Pt 使用量をゼロとするため、非白金系触媒の開発も推進している。

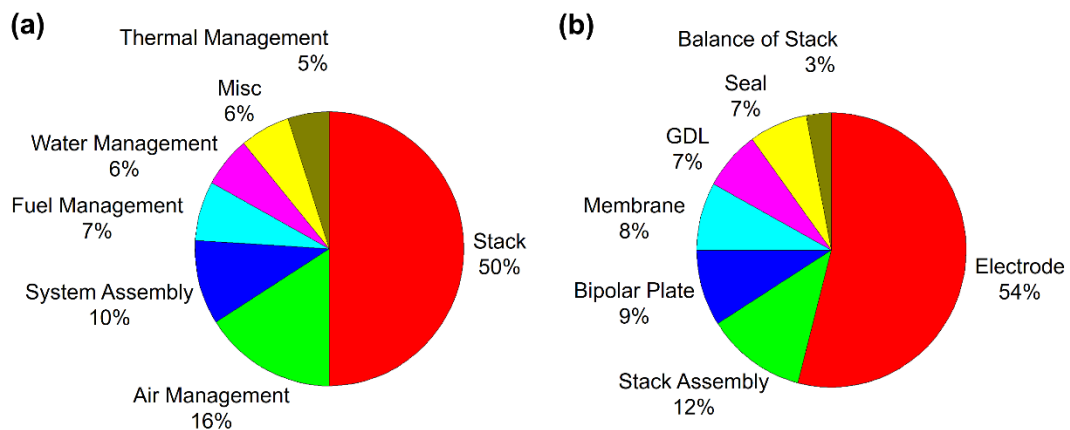


Fig. 1-10 Polymer electrolyte fuel cell (a) system and (b) stack cost (2008) [20].

1.3 酸素還元反応

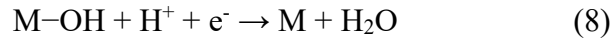
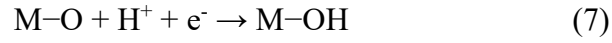
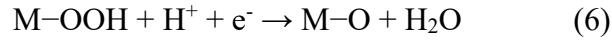
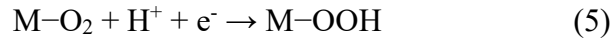
1.3.1 酸素還元反応と過電圧

PEFC の 298 K における理論起電力は+1.23 V (SHE) であるが、実際に発電を行うと起電力は 40–60%に低下してしまう[10]. このような電位の移行を分極とよび、開路電圧と放電中の電池電圧の差を過電圧と呼ぶ. 十分な速度で反応を進行させるためには過電圧分の余分なエネルギーが必要となる. 過電圧は主に3種類に分類され、それぞれ、1) 電極や電解質材料の抵抗に起因する抵抗過電圧, 2) 反応種の濃度勾配に起因する拡散過電圧, 3) 反応の過電圧に起因する活性化過電圧となる. 特にカソードの酸素還元反応 (ORR) の活性化過電圧が高いことが問題となっている.

ORR の速度を高めるためにとるべき手法は、反応温度を上げることと、触媒を改良することである. PEFC の反応は強酸性環境で進行している. その上さらに温度を上げる場合、これらの環境に耐えることのできる材料は限られてしまう. また、低温動作は迅速な起動のための重要な要素でもあるため、低温下で ORR を促進する触媒に関する研究開発が広く行われている.

1.3.2 ORR の反応機構

高性能な ORR 触媒の開発には、まずその反応機構を理解する必要がある. ORR の機構解析については、理論計算が広く行われているほか[24–26], 振動分光による反応中間体の観測や[27–30], 速度論的同位体効果を利用した解析がなされている[31]. Pt の場合、(2)式で示したように 4 電子還元により反応が進行するが、金属元素によっては 2 電子還元が進行する. 以下に 4 電子還元における ORR の反応機構を示す[24].



DFT 計算により，金属上の酸素結合エネルギーと ORR 活性との相関が示されている．純金属の場合，Fig. 1-11 に示すように Pt を頂点とする火山型プロットとなり，金属単体では Pt が最も良い ORR 触媒であることが示されている[24]．Ni など酸素結合エネルギー (ΔE_{O}) の小さい金属上では，プロトン輸送が進行しやすいものの，生成した H_2O が脱離しにくくなるため全体の反応速度は低下する．Au などの ΔE_{O} が大きい金属上では，吸着酸素原子が不安定なためプロトン輸送が進行しにくくなる．

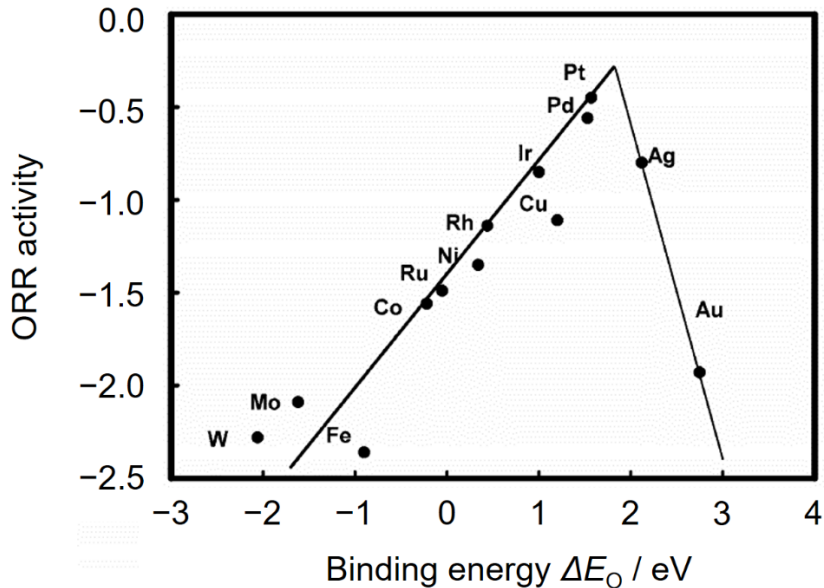


Fig. 1-11 Trends in oxygen reduction reaction activity plotted as function of the oxygen binding energy[24].

1.3.3 Pt 合金触媒

2007 年, Markovic らは Pt_3Ni 合金が純 Pt の 10 倍の ORR 活性を示すことを報告した[32]. また同時期に, Norskov らはさまざまな Pt_3M 合金の d -band center と ORR 活性の相関を調査し, Fig. 1-12 に示すような Pt_3Ni および Pt_3Co を頂点とする火山型プロットを示した[33]. このような Pt 合金は表面第一層が Pt のみで構成されており (Pt-skin), 2 層目以下の異種金属が Pt-skin の d -band center をダウンシフトさせる[32]. この電子状態の変化により ΔE_0 は ORR に最適な値へとチューニングされる. しかし, 火山型プロットが示すように, 合金という戦略のみでは既存の Pt_3Ni や Pt_3Co を上回る触媒は生まれない. ORR のさらなる高活性化, しいては燃料電池のさらなる普及のためには触媒開発における新たなアプローチが必要である.

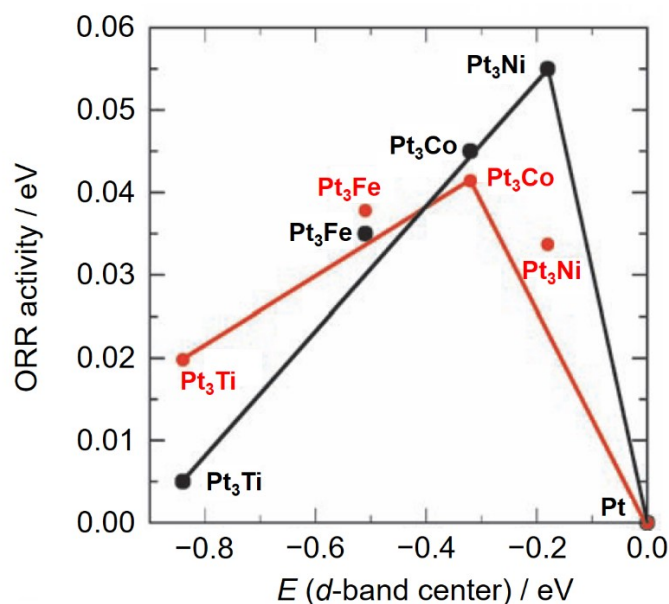


Fig. 1-12 ORR activity versus the experimentally measured d -band center relative to Pt. The activity predicted from DFT simulations is shown in black, and the measured activity is shown in red[33].

燃料電池触媒の研究は主に 2 通りに分類できる. 1 つは新しい構造をもつ高性能触媒の開発である. 具体的には, 合金やコアシェルなどの複数元素からなる触媒や, ナノワイヤやナノフレームなどのナノ構造を制御した触媒に関する研究が該当する. これらの研究の主な目的は触媒の合成および活性や耐久性能の評価にあり, 実用性を重視した応用的な研究といえる. 一方で, 本研究のように純 Pt 電極を用いた基礎的な研究も行われている. このような研究では, 日々進歩する測定技術を駆使し, 電極表面や電気二重層構造の分析, およびさまざまな電極反応機構の解析を目的としている. Pt 電極は電気化学における標準的な電極であり, これにより得られた知見は高い再現性と一般性を有している. 純 Pt よりも合金やナノ触媒の方が高い活性を期待できるが, 作り手や研究環境によりその組成や構造が異なるため再現性や一般性は失われる. 後述するが, 本研究では触媒よりも触媒を取り巻くイオンや水などの溶液種に注目している. その性格上, さまざまな種類の溶液を用いた測定を行うが, 一般性を失わないためにも本研究では触媒に純 Pt 電極を用いることとした.

1.4 単結晶モデル電極

1.4.1 単結晶

単結晶とは、結晶内のどの部位においても結晶軸が一様に揃っているものをいう。第2章で詳しく述べるが、Pt線の一端を水素と酸素の混合炎で溶融し、ゆっくりと冷却することで球状のPt単結晶が作製できる。その後、X線などで結晶方位を決めることで任意のミラー指数を有する結晶面を切り出すことができる。Ptなどの面心立方結晶(fcc)の表面原子配列は、Fig. 1-13に示すように、(100)、(111)、(110)の3つの基本指数面で構成されている。

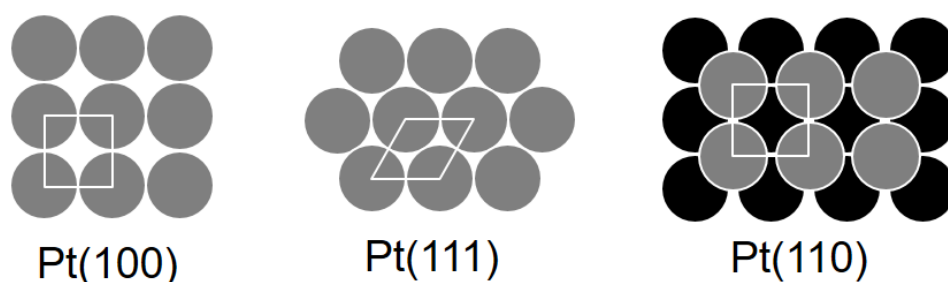


Fig.1-13 Low index planes of Pt.

1.4.2 単結晶電極を用いた研究

1980年、Clavilierらは切り出した単結晶表面をアニーリングすることで、原子レベルで平滑な規整表面を調製する手法を確立し、各面の特徴的な電気化学応答を観測することに成功した[34]。これを契機に、多くの研究者がPt単結晶電極の電気化学特性の評価に乗り出した。1994年には、MarkovicらによってPt基本指数面のORR活性が定量的に評価され、過塩素酸水溶液中において、 $(110) > (111) > (100)$ の活性序列が示された[35]。Pt高指数面電極については、FeliuらおよびHoshiらのグループによってテラスおよびステップ原子配列とORR活性の相関が調査された[36,37]。その結果、Fig. 1-14に示すようにPtのステップ原子密度

と ORR 活性との間に相関が発見された[37]. Fig. 1-15 に示すように, 3 原子列数の(111)テラスと(111)ステップ構造を有する Pt(331)が過塩素酸中における Pt 高指数面で最大の ORR 活性を示す.

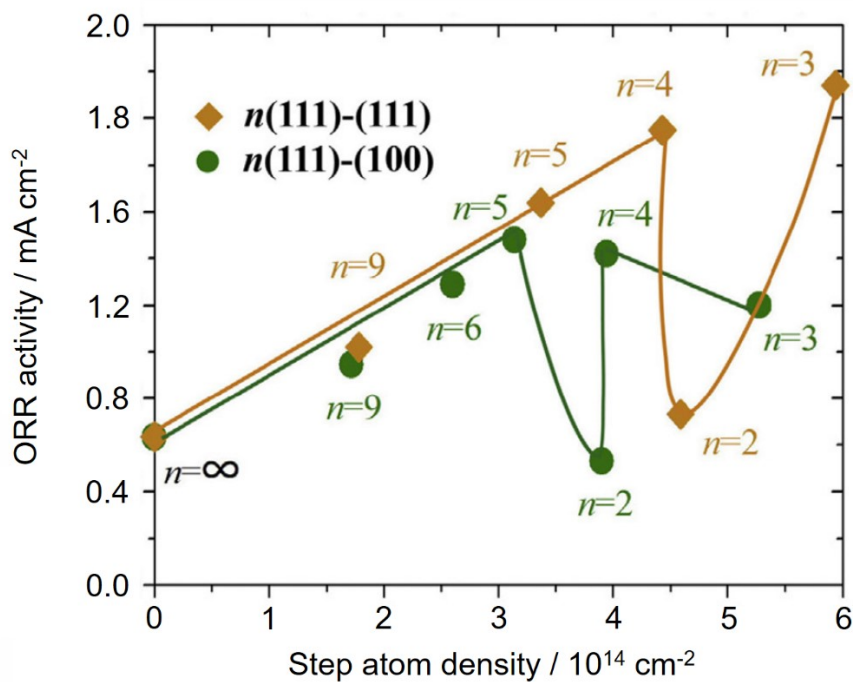


Fig. 1-14 ORR activity at 0.90 V (RHE) plotted against the step atom density of Pt in 0.1 M HClO_4 : surfaces with (111) terrace. The value of n shows the number of terrace atomic rows[37].

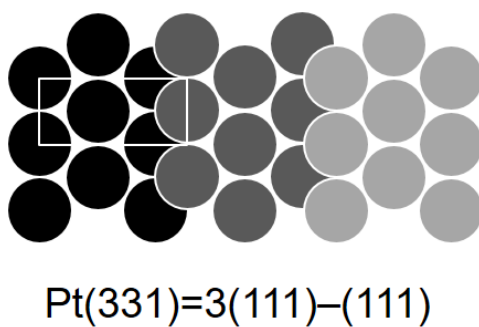


Fig.1-15 Ball model of Pt(331) plane.

PtNi や PtCo などの合金材料においても単結晶電極の作製法が確立されている。Stamenkovic らは Pt₃Ni の基本指数面の ORR 活性序列が(111) >> (110) > (100)となることを報告している[32]。Uchida らは PtCo においても Pt₃Ni と同様の序列となることに加えて、合金組成を精密に制御した単結晶作製法を確立することで Pt₇₃Co₂₇(111)が最大の ORR 活性を有することを示した[38,39]。そのほかにも、非 Pt 単結晶表面に Pt を電析させたコアシェル型や[40–44]、表面数層のみを合金化させた表面合金など[45–54]、さまざまな単結晶モデル電極が作製されており、いずれも高い ORR 活性が報告されている。

後述するが、触媒反応以外にも表面酸化物の形成や溶液中のイオンの吸着など、電極表面ではさまざまな電気化学現象が起こる。燃料電池の実用的な触媒は多結晶様のナノ粒子であり、それらの現象が触媒上のどの部分で進行しているのかを理解するのは難しい。表面原子が規整された単結晶電極を用いることで、電気化学現象を表面構造と関連付けて理解することが可能となる。さらに、単結晶では表面 X 線回折や走査型トンネル顕微鏡 (STM) など、さまざまな表面分析手法が利用できる。単結晶電極で得られた基礎的知見を実用触媒の研究開発に応用することが、燃料電池触媒における重要な研究サイクルだといえる。

1.5 電気化学界面と酸素還元反応

1.5.1 電気二重層と界面イオン

電極に電位が印加されると、電極近傍のイオンや溶媒分子がその電荷や双極子モーメントに応じて電気二重層というバルク溶液とは異なる規則的な配列構造を形成する。電気二重層は Fig. 1-16 に示すように電極表面に特異吸着したイオンおよび溶媒分子による内部ヘルムホルツ面 (Inner Helmholtz Plane : IHP), および吸着していないイオンおよび溶媒分子による外部ヘルムホルツ面 (Outer Helmholtz Plane : OHP) で構成され、電極反応における電子授受や物質変換の場となる[55]。一般に、アニオン種は過塩素酸イオン (ClO_4^-) やフッ化物イオン (F^-) などの例外を除き水和エネルギーが小さく、容易に電極表面に接近できるため特異吸着性を示す[56,57]。一方、カチオン種は水和により安定化しやすいため電極表面には吸着しない。塩化物イオン (Cl^-) や臭化物イオン (Br^-), および硫酸イオン (SO_4^{2-} , HSO_4^-) などは Pt(111)表面に特異吸着することで活性サイトを塞ぎ、ORR を阻害することが知られている[58-60]。そのため、ORR 触媒の活性評価は、一般にアニオン種の影響が小さい過塩素酸中で行われている。

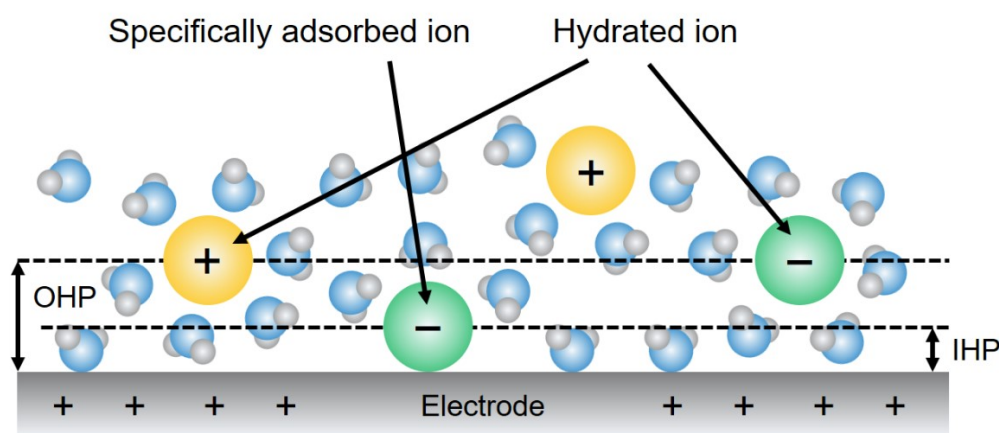


Fig.1-16 Schematic model of the electrical double layer.

1.5.2 界面カチオンと酸素還元反応

Markovic らはアルカリ金属イオンを電解質としたアルカリ性溶液中における Pt(111) の燃料電池反応活性を評価した[61]. 触媒活性はカチオンについて $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$ の序列となり, Fig. 1-17 に示すような電解質カチオンの水和エネルギーと燃料電池反応活性との指数関数的な相関が示された.

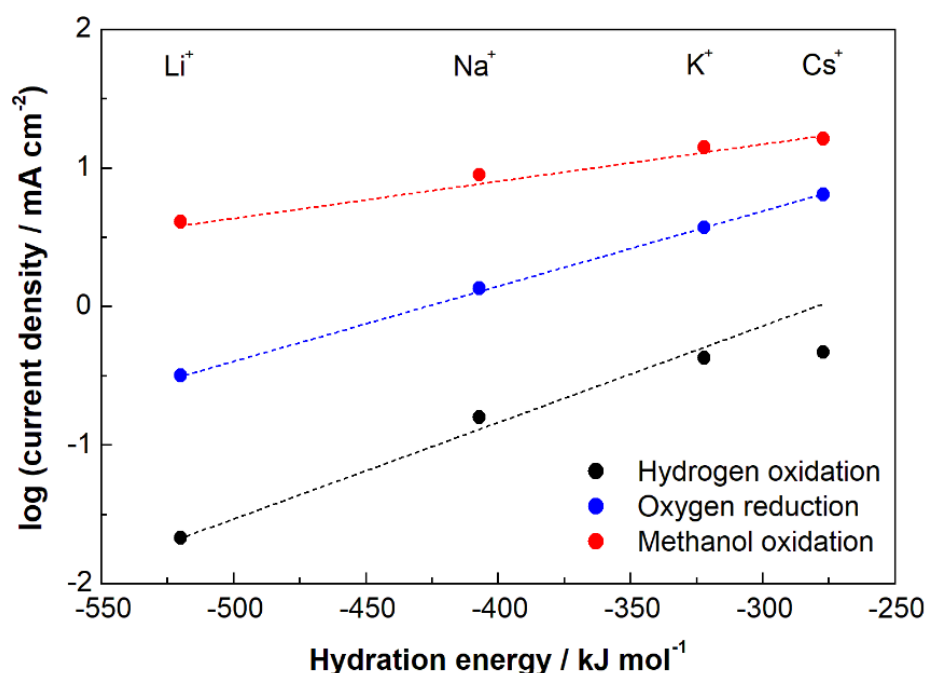


Fig.1-17 Correlation between catalytic activities and alkali metal cation hydration energies for various fuel-cell reactions on Pt(111) electrode in alkaline solution[61].

Fig. 1-18 に示すように, OHP に存在するカチオンおよび水和水は, 電極表面の吸着水 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$) および吸着 OH 種 (OH_{ad}) と静電的に相互作用することで, 電極界面にクラスターとして存在していると考えられる. OH_{ad} とは水分子との反応によって形成される表面酸化物種であり, 反応式は以下のとおりである.



特に, Li^+ や Na^+ は水和水を介さずに直接 OH_{ad} と相互作用することで, より安定なクラスターが形成され则认为られる. このようにして形成されたクラスターは Pt の活性サイトを塞ぎ, ORR 活性を低下させる因子となる.

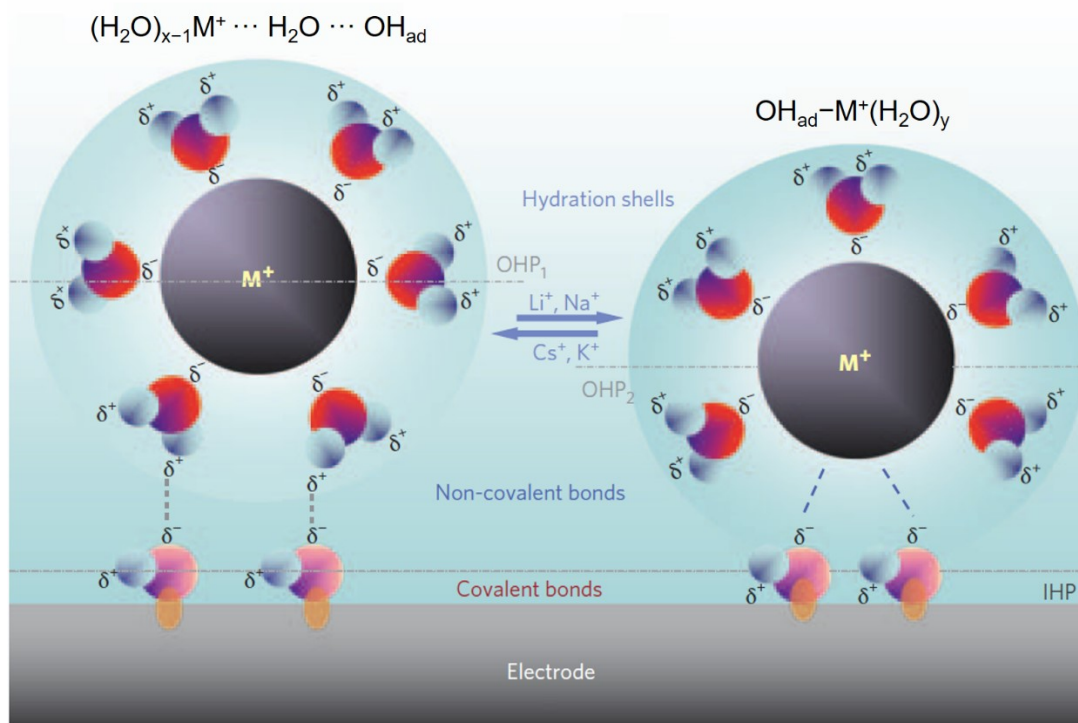
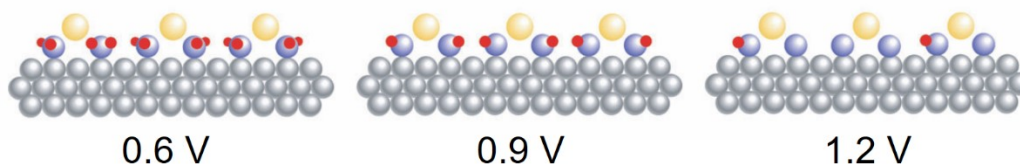


Fig. 1-18 Models for non-covalent interactions and schematic representation of the double-layer structure[61].

Nakamura らは, 赤外分光法および表面 X 線回折により, LiOH および CsOH 中における $\text{Pt}(111)$ 上の表面酸化物を観測した[62]. Fig. 1-19 に示すように, ORR で最低活性を示した LiOH 中では OH_{ad} が安定化されるのに対し, 最大活性を示した CsOH 中ではより高次の Pt 酸化物 (PtO) の形成が促進されることを明らかにした. これにより, Li^+ が OH_{ad} と強く相互作用し安定化することで ORR 活性を低下させることが実験的に示された. 近年では, Pt 以外の金属電極も含めてカチオン種による ORR への影響について, 統一的な見解が得られつつある[63-65].

LiOH



CsOH

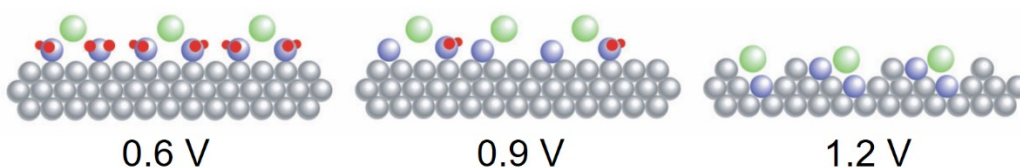


Fig. 1-19 Schematic models of surface oxidation of Pt(111) in LiOH and CsOH[62].

1.5.3 疎水性カチオン

近年、ナフイオンなどのプロトン交換膜型燃料電池 (PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell) に替わる新たな燃料電池として、アニオン交換膜型燃料電池 (AEMFC: Anion Exchange Membrane Fuel Cell) に注目が集まっている. AEMFC はアルカリ形の PEFC であり, Ni や Co などの卑金属材料を電極触媒として使用できるというアルカリ形燃料電池の利点を有している[66]. AEMFC では電解質として用いる固体高分子膜のイオン交換基として, Fig. 1-20 に示すような第四級アンモニウムカチオンや第四級ホスホニウムカチオンなどの有機カチオンを有している. 近年の研究では, イオン交換基や主鎖骨格を改良することで高いアニオン導電率や, 熱的および機械的耐久性能の向上が報告されている[67,68]. 第四級アンモニウムカチオンのような有機カチオンの多くはアルキル鎖などの疎水部を有しており, その疎水性とかさ高さから非水溶媒中の電解質として用いられるほか, 融点の低いイオン液体としての性質を有している. しかしながら,

有機カチオンの水溶液中における電気二重層構造や燃料電池反応活性への影響については十分に解明されていない。

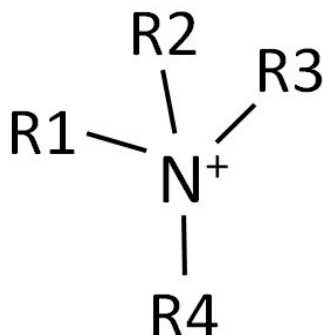


Fig. 1-20 Structure of quaternary ammonium cation.

溶液化学や物理化学の分野では、振動分光法や理論計算などを駆使することで、第四級アンモニウムカチオンの水和状態の解明が行われてきた[69-74]. 電気化学としては、Yamakata らが一酸化炭素を吸着させた Pt 薄膜電極表面におけるカチオンと水分子の挙動を赤外分光法により解明している[75,76]. アルカリ金属カチオンのような親水性カチオンの水和殻は外部の水分子と容易に水素結合を形成し、電極表面の水分子とも強く相互作用する. 一方、第四級アンモニウムのような疎水性カチオンの水和殻は外部の水分子との相互作用が弱いことが示された. すなわち、親水性カチオンは電気二重層内の水素結合ネットワークを強め、逆に疎水性カチオンは水素結合ネットワークを弱めることを示唆している.

近年、電気二重層内の水素結合構造が ORR 活性に影響を与える可能性についてさまざまな観点から報告されている. Miyabayashi らは Pt ナノ粒子上に長いアルキル鎖と末端に芳香族骨格を有するアミンを修飾することで ORR 活性が向上することを見出した[77]. 従来では、触媒表面に有機物を修飾することは活性サイトをふさぐことと同義であり、触媒活性は低下すると考えるのが妥当であっ

た. Hoshi らは, Pt 単結晶電極上に同様にアミンを修飾したところ, Pt(111)で 2.5 倍の ORR 活性向上が確認された[78]. さまざまな指数面を用いて活性を評価したところ, 7 原子列以上の(111)テラス上でのみ活性は向上するのに対し, 狭い(111)テラスや(100)および(110)表面上では逆に活性は低下する結果となった. アミン修飾表面における水分子の構造を赤外分光法により観測したところ, アミンの修飾により氷状の水クラスターの形成を確認した[79]. (111)表面上での水クラスターは(100)や(110)と比較してサイズが小さくなることがわかった. すなわち, 電気二重層内の水の水素結合ネットワークは ORR 活性を左右する因子であり, 疎水性分子によってそのネットワークを制御することが可能となる. アミンのほかにも, メラミンやポルフィラジンなどの環状構造を有する有機分子を Pt ナノ粒子に修飾することによる ORR 高活性化が報告されている[80,81]. しかしながら, 有機分子の構造は無限に存在しており, それらを一通り試行するのは非効率である. 有機分子の構造と ORR 活性との間に存在するルールを見出し, そのメカニズムを解明することが重要である. 本研究では, アルキル鎖を有する第四級アンモニウムカチオンに着目した. アルキル鎖長を変えることで, カチオンの疎水性と ORR 活性との相関を系統的に調べることを目的である.

電気二重層の重要性は早くから認知されていたものの, その構造に関する知見は長年明らかにされなかった. 1990 年代に入り, 振動分光法, プローブ顕微鏡, 放射光 X 線回折などの表面分析手法が電気化学に応用され始めると, 電気二重層内のイオンや水分子を観測できるようになった. アニオンや水分子など, 電極表面に直接吸着する化学種は積極的に研究されており, その超格子構造や配向変化などが明らかにされている[82–86]. カチオン種は電極表面に吸着しないため, 観測が困難であった. 放射光 X 線回折は電極から離れた位置にあるカチオンを観測できる数少ない手段といえるが[87,88], 疎水性カチオンのような軽

元素からなる分子は水分子と電子密度が近いいため定性的な観測は困難である．本研究では，電気化学測定，赤外分光法および放射光 X 線回折を駆使し，疎水性カチオンを含む電気二重層構造の解析を試みた．また，カチオン種に関する多くの研究はアルカリ溶液中で実施されている．PEFC と同等の環境である酸性溶液中において，カチオン種が与える影響は十分に理解されていない．酸性環境におけるカチオン種の電極界面に与える影響を理解することで，高効率かつ低コストな PEFC の開発につながると期待される．

1.6 本研究の目的

本研究では、疎水性カチオンである第四級アンモニウムカチオンを利用し、Pt 単結晶電極上の酸素還元反応 (ORR) を活性化する電極界面構造の解明を目的とする。第四級アンモニウムカチオンには、すべての官能基がアルキル基であるテトラアルキルアンモニウムカチオン (TAA^+) を用い、アルキル鎖長を変化させることで、カチオンの疎水性が与える影響を調査した。また、Pt 単結晶電極には、Pt(111)を基本として(100)や(110)、さらに高指数面も用い、Pt の表面構造との相関を調査した。

第 2 章では、本研究で使用した Pt 単結晶電極の作製法、および各種測定手法について述べる。

第 3 章では、 TAA^+ を添加した過塩素酸水溶液中における、Pt 単結晶電極の ORR 活性を評価した。その後、赤外分光法および表面 X 線回折により、電極界面構造を解析し、ORR 活性との相関を考察した。

第 4 章では、Pt 単結晶表面にプロトン交換膜であるナフィオンを修飾して、第 3 章と同様に TAA^+ を添加した過塩素酸溶液中における ORR 活性を評価した。また、赤外分光法による電極界面構造から、ORR 活性との相関を考察した。

第 5 章では、アルカリ溶液中における、 TAA^+ の ORR 活性に与える影響を調査した。アルカリ溶液中では支持電解質として TAA^+ を用い、アルカリ金属カチオンと比較することでその影響を評価した。また、Pt 単結晶電極に加えて、立方八面体型に規整した Pt ナノ粒子を用いることで Pt の表面構造が及ぼすカチオンと ORR への影響を調査した。

第 6 章では、3-5 章の実験結果から、疎水性カチオンが電気化学界面構造と ORR 活性に与える影響を考察した。

第 2 章

実験方法

2.1 白金単結晶電極の作製

2.1.1 単結晶作製

Pt 単結晶は水素酸素炎による火炎溶融法 (Clavier 法) による作製法が確立されている[34]. 本研究では, 本手法により電気化学測定および赤外分光測定に用いる Pt 単結晶電極を作製した.

はじめに直径 1 mm, 長さ 6 cm 程度の Pt 線を熱濃硫酸で 30 分間洗浄し, 超純水でリンスする. 洗浄後クランプで垂直に固定し, 下端を水素酸素炎で加熱溶融して直径 3 mm 程度の球にする. 融線を球の最上部で 3 分程度維持した後, 10 分程度かけてゆっくりと融線を最下部まで下げる. 融線を最下部で保持したまま 3 分程度加熱した後, 火を止めて室温に下がるまで静置する.

後述するが, 赤外分光測定では電極を赤外窓に押し付け電解液の薄層を形成させる. 押し付け面が広いほど薄層が広く均一に形成されるため, 目的とするスペクトルが得やすくなる. そこで, 赤外分光用には以下の方法で大型化させた電極を用いた. まず, 作製した単結晶を再度溶融し, 融線を球の半分ほどの高さで保持する. 新たな Pt 線の一端を溶融させ, 融液を素早く単結晶の下部に継ぎ足す. 常に融線を単結晶の 1/2 ほどの高さで維持しながら継ぎ足しを繰り返し, 10 mm 程度にまで結晶を成長させる.

2.1.2 面方位合わせ

単結晶の表面配向を知る方法の一つとして背面反射ラウエ法がある. 試料に連続 X 線を照射し, フィルム上に回折 X 線のパターンを斑点として観測する方法である. 斑点は回折面 (hkl) を反映するため, 目的とする面の向きを知ることができる. まず, 作製した単結晶の柄を常温硬化樹脂 (テクノビット 4004, Kalzer) で固定する. 固定した単結晶をステージにセットし, 入射 X 線が単結晶

の中心に当たるようにステージの X 軸と Z 軸を調整する。電圧 35 kV、電流 20 mA、X 線照射時間 30 sec、フィルムレングス 35 mm で撮影を行う。目的とするパターンが中央に位置するように単結晶を傾けることで目的とする面が研磨治具底面となる。Fig. 2-1 に(111)面のラウエパターンを示す。(111)では図のように 3 回対称となるほか、(100)では 4 回対称、(110)では 2 回対称となる。

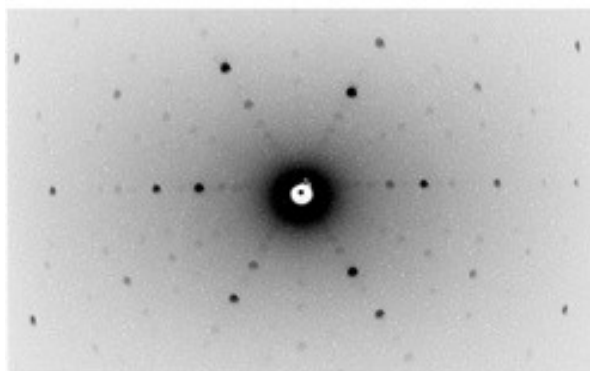


Fig. 2-1 Laue diffraction image from Pt(111) plane.

2.1.3 機械研磨

面方位した単結晶全体を常温硬化樹脂で覆い、圧力なべに入れ 1 時間の N_2 ガス加圧により樹脂を固化させる。その後、低速切断機で単結晶の最大直径の手前までカットし、ダイヤモンドパッドにより水を滴下しながら最大直径まで研磨する。その後、自動研磨装置にて水を滴下しながら二次研磨を行う。最後にマイクロクロス上に多結晶ダイヤモンド懸濁液 (3 μm) を滴下しながら最終研磨を行う。研磨終了後、単結晶をアセトンに浸し、樹脂を溶解させる。

2.1.4 アニーリング

各種測定前には水素酸素炎により 3 分程度アニーリングを行うことで研磨歪みや吸着不純物を取り除く。アニール後は素早くアルゴン雰囲気に移して冷却し、超純水で表面を保護する。

2.2 超純水と器具の洗浄

電気化学測定は電極上の酸化還元反応に伴う電子移動を電流値として測定する。電解液に不純物が含まれているとそれらの酸化還元電流を検出してしまい目的とする反応を正確に測定することができなくなる。したがって、実験器具の洗浄および電解液には純度の高い水を使用する必要がある。本研究では、水道水を逆浸透 (RO : Reverse Osmosis) 膜を通すことで精製水を製造し、器具の洗浄に使用した。また、精製水を超純水製造装置によってさらに精製することで抵抗値 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水を製造し、電解液の作製に使用した。

実験で用いるガラスおよびテフロン材質の器具はすべて $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱濃硫酸で 60 分間洗浄し、器具に付着した有機物を酸化除去した。洗浄後のガラス器具類は精製水で超音波洗浄を行い、使用するまで超純水で満たして保管した。濃硫酸洗浄のできないゴム製品などは、3%の過酸化水素水に一晩浸漬後、精製水で超音波洗浄した。実験前には、すべての器具を超純水で 3 回リンスした。

2.3 電気化学測定

2.3.1 電気化学測定法

本研究では, Fig. 2-2 のような作用極 (WE : Working electrode), 対極 (CE : Counter Electrode), および参照極 (RE : Reference electrode)の 3 つの電極からなる 3 電極系で電気化学測定を行った. この方式では作用極と参照極の電位差を制御しながら, 作用極と対極の間を流れる電流を測定する. 参照極を用いることで, 作用極上で反応が起こっている電位を正確に知ることができる. このとき作用極と参照極間の電位を設定した値に保持する装置がポテンシオスタットである. また, ポテンシオスタットに時間に応じて保持電位を指示する装置がファンクションジェネレーターであり, 本研究ではこれらシステムが一体となった電気化学測定装置 (ALS 701DH, BAS) を用いた.

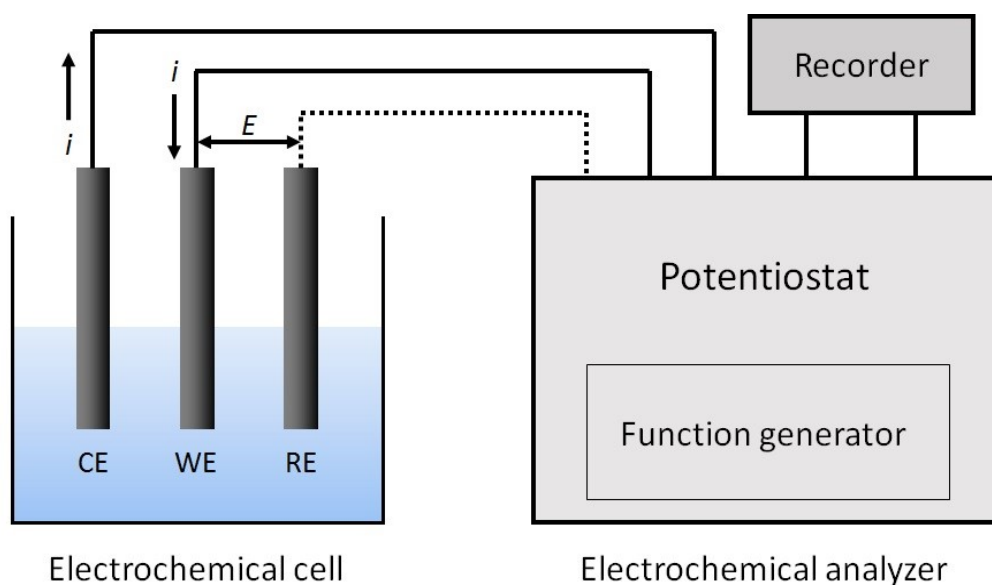


Fig. 2-2 Three electrode system

2.3.2 電気化学セルと可逆水素電極

本研究では、電気化学測定に Fig. 2-3 に示すセルを用いた。参照極は回転ディスク電極 (RDE : Rotating Ring Electrode) 装置に取り付けたサンプルホルダーに単結晶電極を差し込んでいる。ORR 活性を評価するリニアスイープボルタメトリー (LSV) 測定時には、電極を回転させながら測定する。これにより電解液の層流を形成させ、電極表面に反応種である酸素を定常的に供給することができる。また、電極を回転させる都合上、セルと回転部の間には隙間が生じている。ここから空気が混入することで測定に影響が出る場合があるため、測定中はパージする気体の流量を多めにすることで外気の混入を最小限に抑えている。対極として使用する Pt 線は水素炎で 1 分程度アニールをすることで表面の不純物を除去してから電解液に浸漬させた。

本研究では、すべての測定において参照極に可逆水素電極 (RHE : Reversible Hydrogen Electrode) を用いた。RHE にはセル内の電解液と同じ電解液を用いることができる。Fig. 2-4 に示すように、RHE はガラス管の一端を Pt 線とともに封かんすることで作製した。電極内部を電解液で満たした後、電気分解を行うことで水素を貯める。RHE と標準水素電極 (SHE : Standard Hydrogen Electrode) との電位差は以下のようになる。

$$E(\text{RHE}) = E(\text{SHE}) - 0.059\text{pH} \quad (10)$$

測定の際、作用極として単結晶電極を用いる都合上、構造規整された研磨面のみを電解液に浸漬させて測定を行う必要がある。そのため Fig. 2-5 に示すハンギングメニスカス法により電解液が単結晶の側面に接触しないようにした。

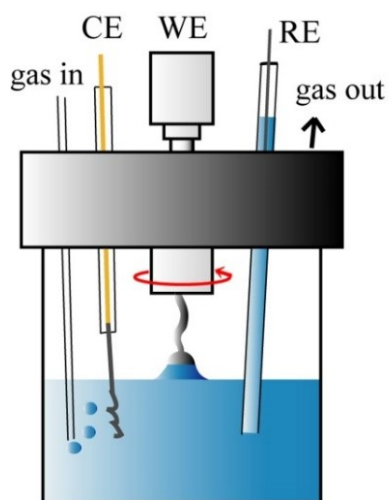


Fig. 2-3 Electrochemical cell

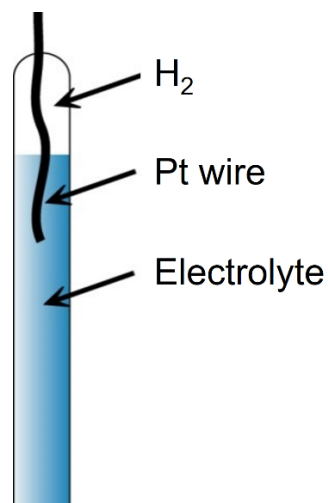


Fig. 2-4 Reversible hydrogen electrode

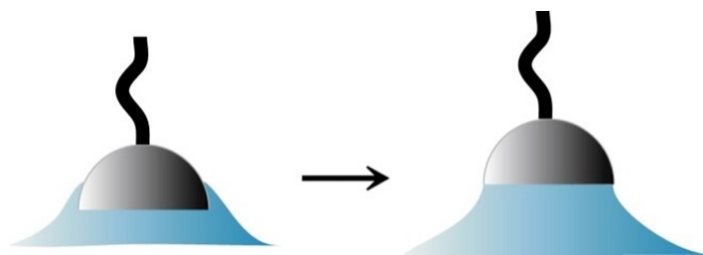


Fig. 2-5 Hanging meniscus method

2.3.3 ORR 活性評価

ORR 活性を評価するための電気化学測定手法として、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 法が用いられる。サイクリックボルタンメトリー (CV) が電位を正 (酸化)、および負 (還元) 方向の双方向に掃引するのに対し、LSV はどちらか一方方向のみに掃引するものであり、測定原理は同じである。前述のとおり、LSV は作用極を回転させながら測定を行う。その際、均一な層流となるよう、ピンセットで電極の偏心を矯正しておく。LSV 測定セルは 30 分程度電解液を酸素飽和させておき、測定中もセル内の気相を O_2 パージする。まず二重層充電領域である 0.40 V (vs RHE) に電位を保持し、その後、1600 rpm で電極を回転させながら 0.05 V から 1.0 V まで 0.01 V s^{-1} で正方向走査させる[36,89,90]。

0.1 M HClO₄ 中における 4 電子還元 ORR の平衡電位は+1.16 V (RHE) であるが、前述の過電圧により Pt の場合は 1.0 V (RHE) 付近から反応が起こる。1.0 V より低電位になるにつれ還元電流は増加していくが、0.8 V 付近から緩やかになり、0.6 V 付近から電流値は一定となる。この一定となった電流を限界電流と呼ぶ。1.0 V から 0.6 V までは電極反応、すなわち電荷移動が律速過程となるため、電流密度は電極の触媒活性に依存する。一方、0.6 V より低電位では電解液中の物質拡散が律速過程となるため、回転電極法の場合、電流密度は電極回転速度に依存する。限界電流 i_{lim} は以下の式によって求められる。

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFDc^b}{\delta} \quad (11)$$

n : 電荷移動数、 F : ファラデー定数、 D : 拡散係数

c^b : 反応種の溶液沖合の濃度、 δ : 拡散層の厚さ

一般的に、Pt 系電極の ORR 活性は電荷移動律速となる 0.9 V における還元電流密度で評価し、本研究でもそれに準じる。また、測定毎の限界電流密度のずれを考慮するため、以下の Koutecky-Levich 式から求めた ORR 面積比活性 j_k によって評価を行った[91,92]。

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad (12)$$

j : 0.9 V での電流密度

j_k : 電荷移動過程での電流密度

j_L : 物質移動過程での電流密度

2.4 赤外線反射吸収分光法

2.4.1 赤外分光法の電気化学系への応用

電極界面の水分子やイオン種は電極電位によってさまざまな振る舞いを見せる。赤外分光法はこのような溶液種、さらには表面酸化物などを電気化学環境下 (in-situ) で観測する手法として非常に有用である。しかし、電極となる金属は赤外光を透過しないため、赤外分光法の一般的な手法である透過吸収法を利用することができない。そこで、本研究では電極表面に赤外光を低角入射させ、その反射光を分光することで赤外スペクトルを得る反射吸収 (RA : Reflection Absorption) 法を用いた。RA 法は Fig. 2-6 に示すように、平滑な電極表面を赤外窓に押し付け、赤外窓を透過した光を電極表面で反射させる外部反射 (IRAS : Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) 法、および赤外窓と電極を接触させ、その界面で光を全反射させる内部反射 (ATR : Attenuated Total Reflection) 法に分類される。本研究では、単結晶電極が利用できる IRAS 法により測定を行った。

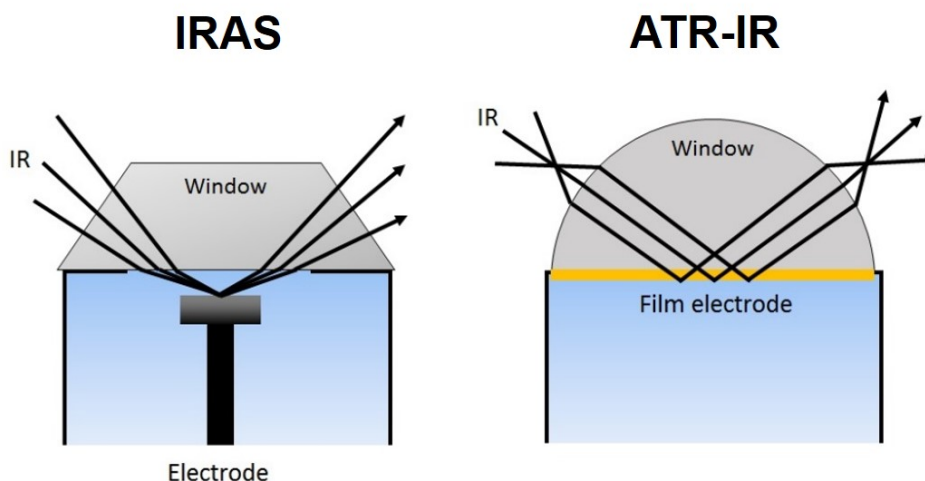


Fig. 2-6 Infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS) and attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) with electrochemical system.

In-situ 測定の難点として、電解液中に多量に存在する水分子が赤外光を強く吸収し、目的とする電極近傍の化学種のシグナルが埋もれてしまうことが挙げられる。IRAS 法では、電極を赤外窓に強く押し付けることで光が透過する電解液層を数マイクロメートルまで薄くしている。これによりバルクの水分子の影響を抑え、電極近傍の化学種による吸収スペクトルを高感度で得ることが可能となる。

2.4.2 表面選択律

赤外光が金属表面に入射されると、その振動電場は進行方向に垂直な 2 成分に分けられる。試料面の法線と入射光軸からなる面を入射面と呼び、さらに入射面に垂直な成分を S 偏光、平行な成分を P 偏光と呼ぶ。Fig. 2-7 に示すように、S 偏光は反射により位相が 180° 変化するため、表面近傍における電場の大きさは 0 となる。したがって、電極表面の化学種は赤外線 の S 偏光成分とは相互作用しない。一方、P 偏光は反射による位相が入射角に応じて $0 \sim 180^\circ$ まで変化する。したがって、入射角が大きいほど表面垂直方向に大きな定常電場が形成される。すなわち、表面に平行な双極子モーメントを有する振動子は赤外吸収に不活性であり、垂直な振動子は赤外吸収に活性となる。言い換えると、赤外活性の振動双極子を有する化学種のみが IRAS により観測することが可能であり、これを表面選択率という。表面選択律は赤外分光のみならずラマン分光などにおいても重要な概念であり、観測対象となる化学種に応じてこれらを使い分ける必要がある。水分子の場合、H-O-H 結合には対称伸縮、逆対称伸縮、および変角の 3 つの振動モードが存在するが、これらはすべて赤外活性を示す。また実際に IRAS 測定を行う際は、偏光子を使って P 偏光を用いている。

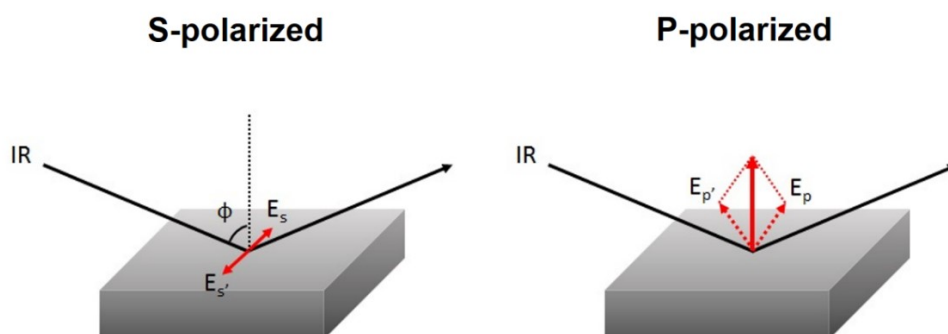


Fig. 2-7 Interference between incident and reflected light on metal surface.

2.4.3 電位差分光法

電位差分光法は、測定電位 (E_s) と参照電位 (E_r) の異なる 2 電位におけるそれぞれのスペクトルの差をとる手法である。これにより、気相中の水蒸気やバルクの水分子など、電位に依存しないバックグラウンド成分を打ち消すことが可能となる。Fig. 2-8 に示すように、電位差分光法はその電位制御方法によって 2 種類に分類される。SPAIRS (Single potential alternation infrared spectroscopy) は電極電位を正方向もしくは負方向のどちらか一方方向にステップさせる方法である。SPAIRS は電極反応の可逆性を問わず適用可能であるが、時間経過によるバックグラウンド成分の変動によりベースラインが歪むため、積算回数を多くとめることは難しい。一方、SNIFTIRS (Subtractively normalized interfacial FT-IR spectroscopy) は測定電位と参照電位の間で電位を繰り返しステップさせて差スペクトルを取得する方法である。SNIFTIRS は不可逆的な電極反応に適用することはできないが、測定電位と参照電位を交互にステップさせるため、バックグラウンド成分の変動による影響を最小限に抑えられる。そのため SNIFTIRS では積算回数を実質無制限に増やすことができ、ノイズの少ないスペクトルを取得できる。本研究で観測する系は可逆反応であるため、SNIFTIRS 法により計 640 回の積算回数でスペクトルを取得した。

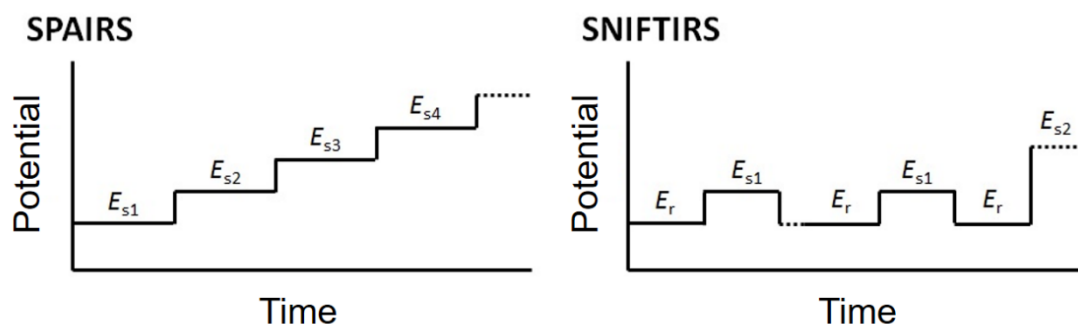


Fig. 2-8 Protocols of the potentiometric methods.

2.4.4 IRAS 測定系

IRAS 測定は, Fig. 2-9 に示すセルを用いて行った. 作用極はテフロン製のホルダーにセットし, 赤外窓に垂直に押し付けられるようにした. 赤外窓にはフッ化カルシウム (CaF_2), またはフッ化バリウム (BaF_2) を用いた. BaF_2 はより低波数領域まで赤外光を透過するが, 水に溶解する難点がある. 本研究では, 原則 CaF_2 を用い, 吸着 OH 種を観測する際に限り BaF_2 を用いた. BaF_2 を使用する際は, 窓と電解液の間にポリプロピレンのフィルムを挟むことで, 窓の溶解を阻止した. また, 測定中は装置の試料ボックス内を窒素パージすることで, 光路内の水蒸気および二酸化炭素を十分に除去した.

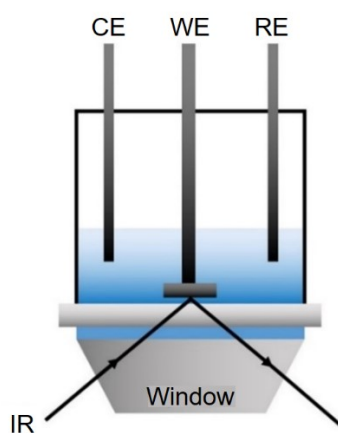


Fig. 2-9 Electrochemical cell for IRAS method.

2.5 表面 X 線回折

2.5.1 表面 X 線回折の理論

X 線は波長が数 Å 程度と原子と同程度であり、高い空間分解能で結晶材料の構造解析が可能となる。一般的な単結晶 X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) は試料表面に対し高角で X 線を入射する。そのため X 線は試料内部まで侵入し、その回折光はバルク構造に関する情報を与える。一方、表面 X 線回折 (SXRD : Surface X-ray Diffraction) は X 線を試料表面に対し低角で入射することで、その回折 X 線に表面の二次元構造を強く反映させる手法である。しかし、電子密度の高い金属電極に対し、電極界面の化学種は酸素や炭素などの軽元素からなるため、研究室レベルの X 線源では解析に耐えうるデータを得ることはできない。高輝度かつ高指向性のシンクロトロン放射光を X 線源として用いることで、電極界面の化学種の構造解析が可能となる。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL13XU において SXRD 測定を行った (課題番号 : 2016A1287, 2017B1293, 2018B1679)。

表面での X 線の回折は逆格子ロッドを用いて表現される。Fig. 2-10 に fcc 結晶の(111)面における逆空間および逆格子ロッドを示す。ある結晶の実空間の単位ベクトル $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ に対して、逆空間の単位逆格子ベクトル $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\}$ は以下の式で表される。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (13)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (14)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (15)$$

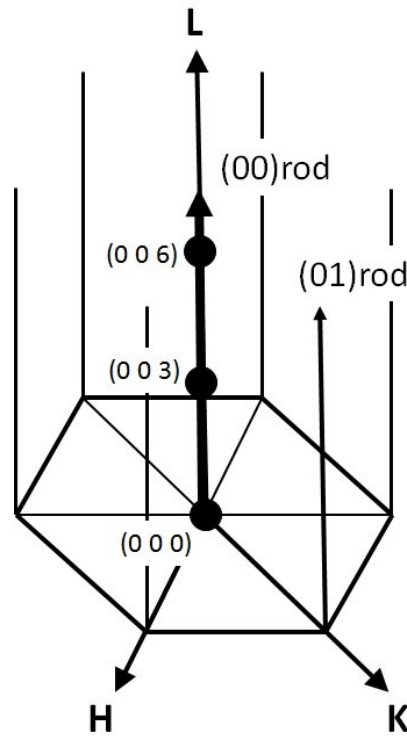


Fig. 2-10 Reciprocal lattice rods from (111) plane.

逆格子空間における表面に垂直な L 軸方向の回折強度分布が逆格子ロッドであり、これを解析することで構造を決定する手法を CTR (Crystal Truncation Rod) 法という。逆格子ロッドは二次元面内の H 軸および K 軸の座標に応じて (HK) ロッドと呼ぶ。本研究では、表面に対し垂直方向の構造に依存する (00) ロッドの回折強度を測定し、解析を行った。Fig. 2-10 のロッド上のプロットはブラッグ反射による点を表しており、 (00) ロッドでは $L = 0, 3, 6, \dots$ と周期的に回折強度が強くなる分布が得られる。各ロッド上の位置は L 軸方向の単位ベクトル $\mathbf{c}$ を用いて表され、逆格子ロッドの $(H K L)$ における回折強度分布を以下の式にフィッティングすることで解析を行う。

$$I(\mathbf{Q}) = I_e \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (16)$$

ここで、 $\mathbf{Q} (= \mathbf{H}\mathbf{a}^* + \mathbf{K}\mathbf{b}^* + \mathbf{L}\mathbf{c}^*)$ は散乱ベクトル、 $\rho(\mathbf{r})$ は表面物質の電子密度、 I_e は回折光の強度、 $\mathbf{r}$ は対象原子の位置である。なお SXRD で得られるロッド強度はこれら結晶構造因子の絶対値であり、位相は決定できないため、モデルフリーで構造解析を行うことができない。したがって、SXRD 解析では予想される構造モデルを作成し、それを構造最適化することにより行う。

構造モデルは、バルク層と表面層により構成される。バルク層は理想的な欠陥や歪みのない 3 次元的な単位格子が半無限に存在すると仮定する。表面層は面内方向には周期的構造を有するが、深さ方向は有限である。バルク層の結晶構造因子を F^{bulk} 、表面層の結晶構造因子を F^{surf} とすると、構造全体の結晶構造因子 F^{model} は次式で表される。

$$F^{\text{model}} = F^{\text{bulk}} + \exp(-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \Delta \mathbf{r}) F^{\text{surf}} \quad (17)$$

ここで $\Delta \mathbf{r}$ は表面層のバルク層からの基準点のずれである。SXRD では結晶構造だけでなく、表面吸着種や表面近傍の化学種の構造解析も行うことができる。この場合の結晶構造因子はそれぞれの構造因子の和となり、次式で表される。

$$F_{\text{HKL}}^{\text{model}} = F_{\text{HKL}}^{\text{bulk}} + F_{\text{HKL}}^{\text{surface layers}} + G_{\text{HK}}^{\text{adsorbed}} \exp(2\pi i z_{ad}) \quad (18)$$

ここで z_{ad} はバルクの基準点と界面種層間の距離、 G_{HK} は面内の構造因子である。解析では構造モデルから算出される構造因子 $|F_{\text{HKL}}^{\text{model}}|^2$ と測定された $|F_{\text{HKL}}|^2$ をフィッティングすることにより、表面層の原子と同様に表面吸着種など位置や被覆率を知ることができる。

2.5.2 SXR D 測定系

SXR D 測定では, Fig. 2-11 に示すセルを用いた. X 線を照射する面にポリプロピレンフィルムを張り, 電解液を満たす. IRAS 測定と同様に作用極にフィルムに押し付け, 数マイクロメートルの電解液層を形成させる. また, ポリプロピレンフィルムは酸素を透過するので, セルの周りをカプトンフィルムで覆う.

セルをビームラインの試料台に固定し, 試料に X 線が当たるように位置を調整する. Fig. 2-12 に実験を行った BL13XU の多軸回折計を示す. 試料表面に対して垂直な面内での試料の回転角 χ 、試料表面に対して平行な面内での試料の回転角 ϕ 、入射面内での試料の回転角 θ 、および入射面内での検出器の回転角 2θ を動かすことで目的とするロッドの測定を行う. (00)ロッドの測定では, θ および 2θ 軸を動かして試料への X 線入射角を変えることで表面に対し垂直方向の構造解析を行う. 解析ソフトウェアには, Ana Rod Experimental 1.2 を用いた[93].

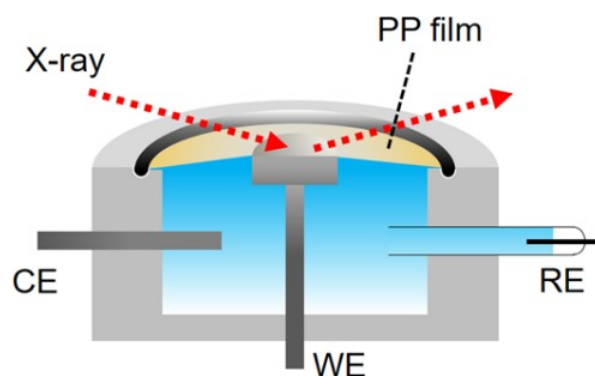


Fig. 2-11 Electrochemical cell for SXR D method.

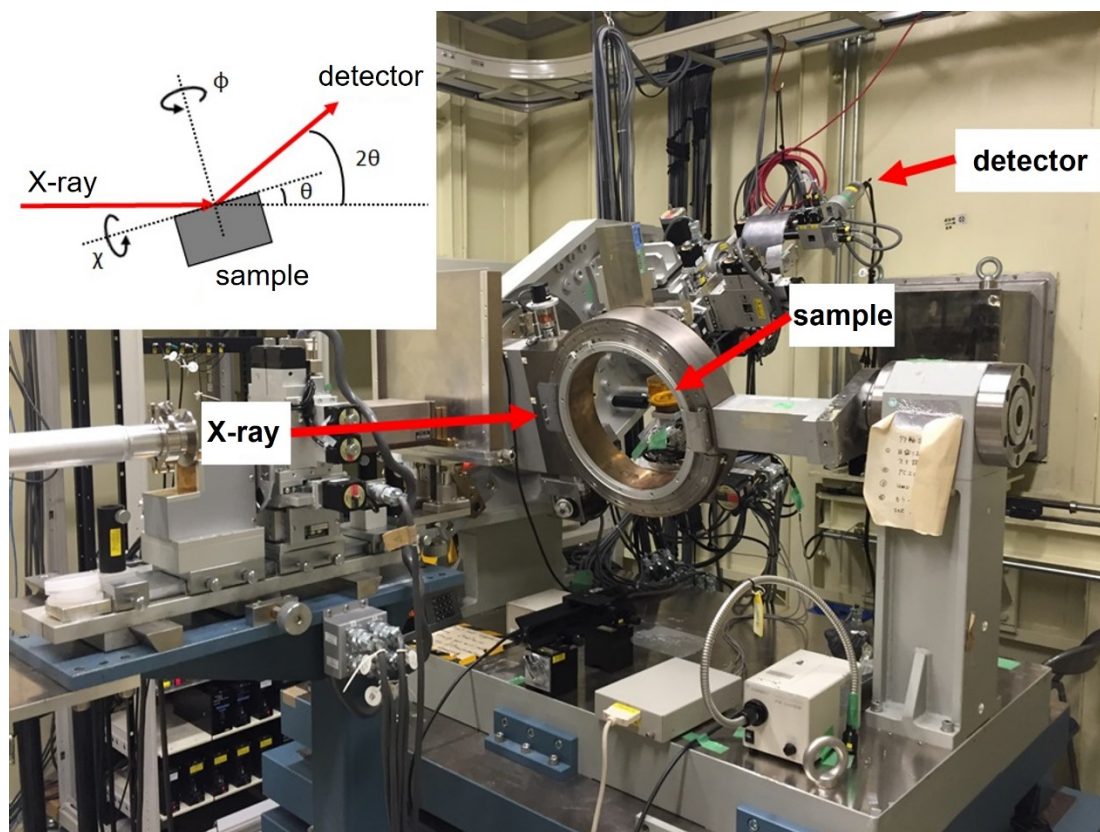


Fig. 2-12 Multi-axis diffractometer in BL13XU SPring-8.

第 3 章

疎水性カチオンを添加した酸性溶液中における 白金単結晶電極上の酸素還元反応

本章では、疎水性カチオンを添加した過塩素酸溶液中における Pt 単結晶電極の ORR 活性評価、および電極界面の構造解析について記述する。使用した疎水性カチオンは、Fig. 3-1 に示すとおりアルキル鎖長の異なる 4 種類のテトラアルキルアンモニウムカチオン (TAA^+) であり、すべてのカチオンで市販の過塩素酸塩の試薬を用いた。また、 TAA^+ の溶解度はアルキル鎖長によって異なる。本章および第 4 章では、テトラメチルアンモニウムカチオン (TMA^+ , $n=1$), テトラエチルアンモニウムカチオン (TEA^+ , $n=2$), テトラブチルアンモニウムカチオン (TBA^+ , $n=4$), およびテトラヘキシルアンモニウムカチオン (THA^+ , $n=6$) の濃度をそれぞれ、 $[\text{TMA}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TEA}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{TBA}^+] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{THA}^+] = 10^{-6} \text{ M}$ として実験を行った。

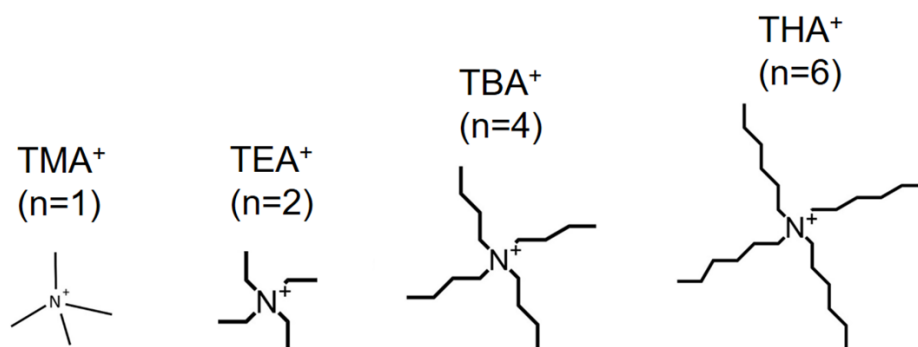


Fig. 3-1 Tetraalkylammonium cations (TAA^+)

3.1 サイクリックボルタンメトリー

Fig. 3-2 に TBA^+ および THA^+ を添加した 0.1 M HClO_4 中における, Pt(111)電極の CV を示す. 0.05 V から 0.40 V の範囲は水素のアンダーポテンシャル吸脱着 ($\text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt-H}$), 0.40 V から 0.60 V の範囲は電気二重層の充放電, 0.60 V から 0.90 V の範囲は(9)式に示した表面酸化物種 OH_{ad} の吸脱着を示している. TBA^+ および THA^+ の添加によって, 水素および OH_{ad} 吸脱着の開始電位が, それぞれ低電位および高電位側にシフトした. Fig. 3-3 に TMA^+ および TEA^+ を添加したときの CV を示すが, TBA^+ および THA^+ よりも 2 桁以上の高濃度で添加しているにも関わらず, 吸脱着電位のシフトは見られなかった. すなわち, 水素および OH_{ad} 吸着はアルキル鎖長に伴う疎水性に強く影響されていると考えられる.

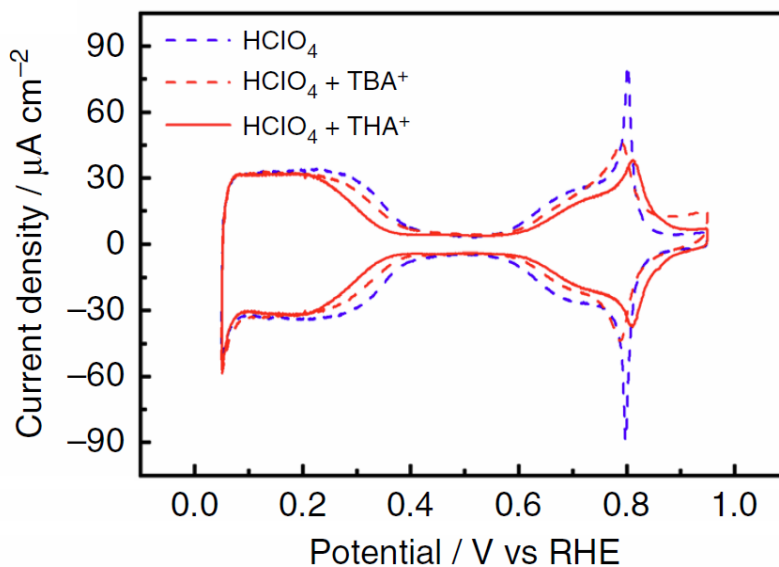


Fig. 3-2 Cyclic voltammograms (CVs) of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-5} M tetrabutylammonium cation (TBA^+) and 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s^{-1} .

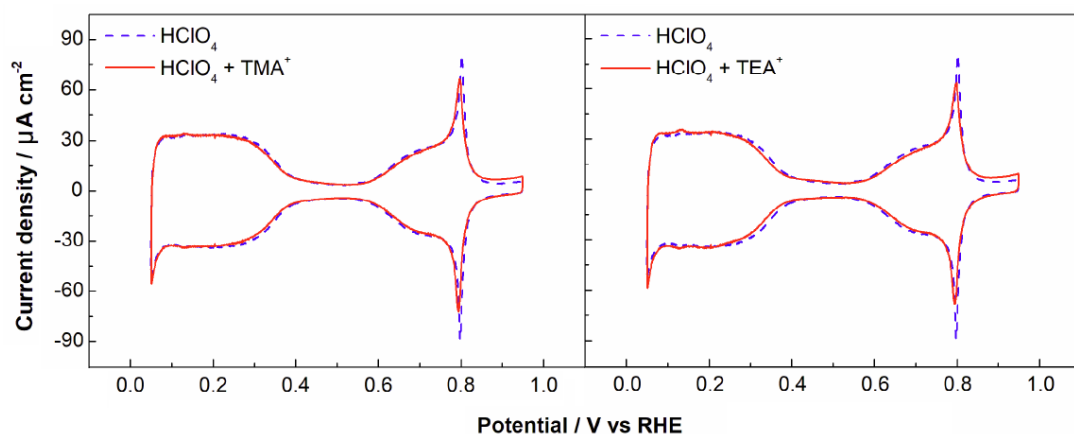


Fig. 3-3 Cyclic voltammograms (CVs) of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+) and 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+) saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s^{-1} .

Fig. 3-4 に THA^+ 添加溶液中における Pt(100), Pt(110), および Pt(331) (= 3(111)-(111)) の CV を示す. Pt(100)では, 0.1–0.5 V における水素吸脱着開始電位の低電位シフトが見られた. Pt(110)では, 0.1–0.3 V における水素吸脱着開始電位の低電位シフト, および 0.6 V より高電位における酸化物形成電位の高電位シフトが見られた. Pt(331)では, 水素吸脱着領域に大きな変化は見られなかったが, 0.6 V より高電位において酸化物形成電位の高電位シフトが見られた.

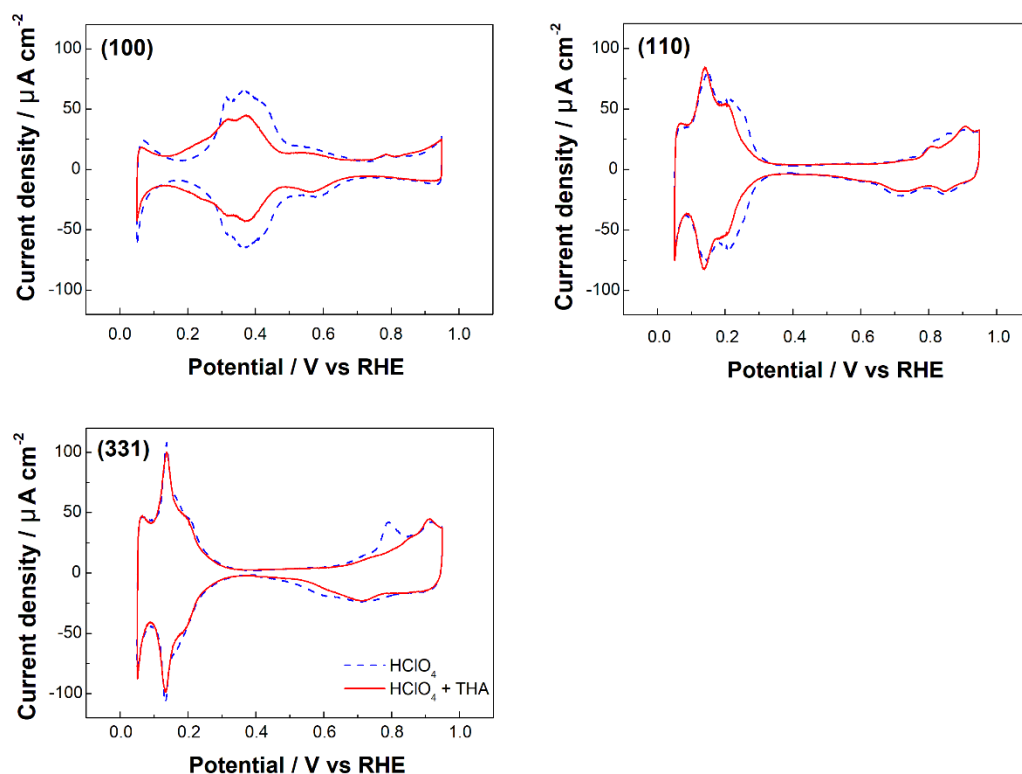


Fig. 3-4 Cyclic voltammograms (CVs) of Pt(100), Pt(110), and Pt(331) in 0.1 M HClO₄ containing 10⁻⁶ M tetrahexylammonium cation (THA⁺) saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s⁻¹.

Fig. 3-5(a) に THA⁺溶液の IR 吸収スペクトル, Fig. 3-5(b) に THA⁺/Pt(111)界面の IRAS スペクトルを示す. 溶液の吸収スペクトルより, THA⁺の CH 変角振動のバンドが 1469 および 1381 cm⁻¹, CH 伸縮振動のバンドが 2959 および 2862 cm⁻¹に観測されることがわかる. しかし, IRAS 測定では THA⁺由来のバンドは観測されず, THA⁺は Pt 表面に吸着していないことが示唆される. 表面増強赤外分光法 (SEIRAS : Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy) により, TAA⁺の Pt 電極表面への特異吸着は 0 V より低電位側で進行することが報告されている[94]. したがって, CV における水素吸着電位のシフトは, TAA⁺の特異吸着によるサイトブロックによるものではないと考えられる. 水素吸着は電気二重層内のプロ

トン輸送プロセスによって支配されており, DFT 計算によると, 水素吸着エネルギーが金属表面に形成された水分子の水素結合ネットワーク内におけるプロトン輸送に影響を受けることがわかっている[95]. これらの結果より, TBA^+ および THA^+ は電極近傍に非特異吸着イオンとして存在しており, 界面水の水素結合構造を再構成することで電気二重層内のプロトン輸送を阻害し, 結果として, 水素吸着電位をシフトさせると考えられる. 一方, TMA^+ および TEA^+ は, TBA^+ や THA^+ と比較して 2 桁以上の高濃度で存在しているのにもかかわらず, 吸着電位のシフトは生じていない. TAA^+ の水和エンタルピーは, アルキル鎖が長くなるにつれて減少していく[96]. すなわち, アルキル鎖長に伴う疎水性の増大が周囲の水分子に摂動を与え, Pt(111)上の水素および OH 吸着の平衡電位を変化させると考えられる.

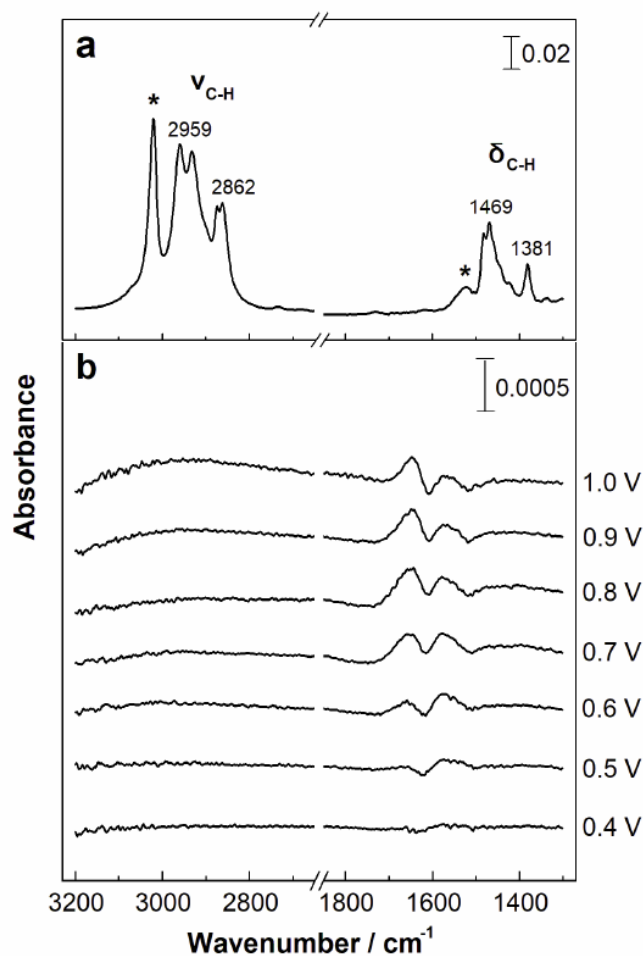


Fig. 3-5 (a) IR spectra of THAClO₄ in chloroform. The IR bands around 2900 and 1400 cm⁻¹ are attributed to the CH stretching and the CH bending modes of THA⁺, respectively. The IR bands marked with an asterisk are derived from bulk chloroform. (b) Potential dependence of IR spectra on Pt(111) modified with THA⁺ in 0.1 M HClO₄. The potential of the background spectra is 0.30 V versus RHE.

3.2 酸素還元反応の活性評価

Fig. 3-6 および Fig. 3-7 に TAA^+ を添加した過塩素酸中における Pt(111) 電極のリニアスイープボルタモグラムを示す。また, Fig. 3-8 に 0.90 V における ORR 比活性 j_k を示す。ORR 活性は, $\text{THA}^+ \gg \text{TBA}^+ > \text{TEA}^+ > \text{TMA}^+ \approx \text{HClO}_4$ の序列となり, TAA^+ の疎水性と ORR 活性の間に相関が示された。THA⁺ 存在下における ORR 活性は, TAA^+ を添加しない過塩素酸中と比較して 8 倍の活性向上が見られた。Fig. 3-9 に Pt(100), Pt(110), および Pt(331) の THA⁺ 添加溶液中におけるリニアスイープボルタモグラム, Fig. 3-10 に各 Pt 指数面の ORR 活性を示す。Pt(100) および Pt(110) では, THA⁺ の添加による ORR 活性への影響は見られなかった。一方, (111) 構造を有する Pt(331) では 1.3 倍程度の活性向上が見られた。THA⁺ 添加溶液中における Pt(111) および Pt(331) の ORR 活性は, Pt_3Co や Pt_3Ni に代表される合金電極に匹敵する結果となった。

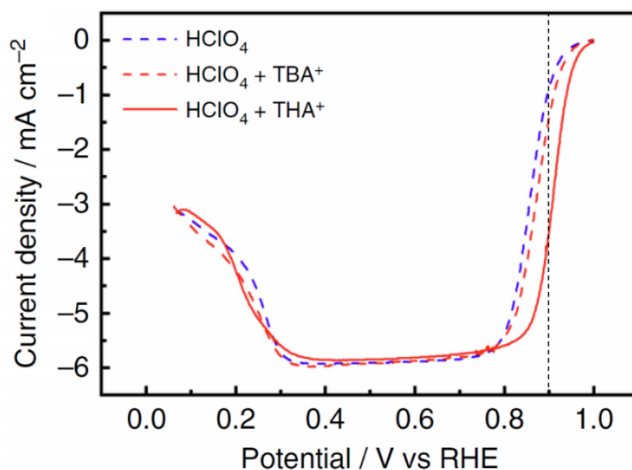


Fig. 3-6 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-5} M tetrabutylammonium cation (TBA^+) and 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with O_2 . The scanning rate is 0.010 V s^{-1} and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

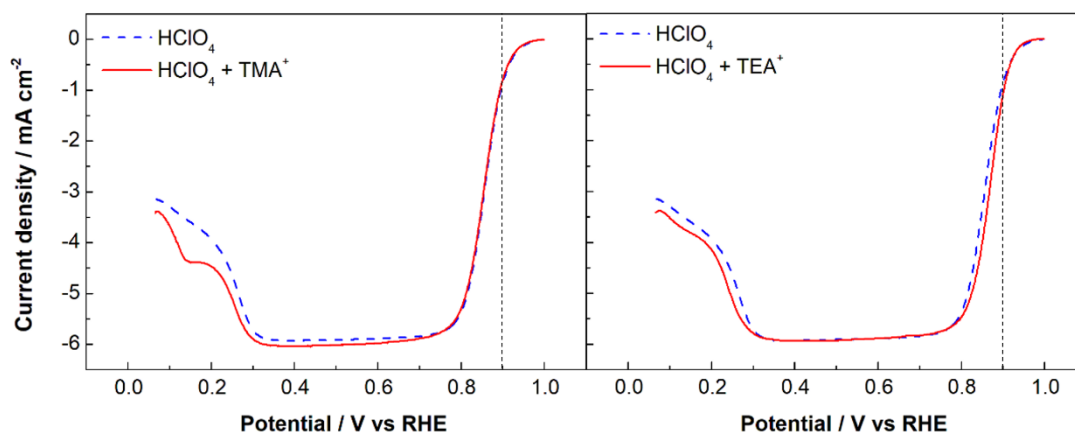


Fig. 3-7 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111) in 0.1M HClO₄ containing 10⁻³ M tetramethylammonium cation (TMA⁺) and 10⁻³ M tetraethylammonium cation (TEA⁺) saturated with O₂. The scanning rate is 0.010 V s⁻¹ and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

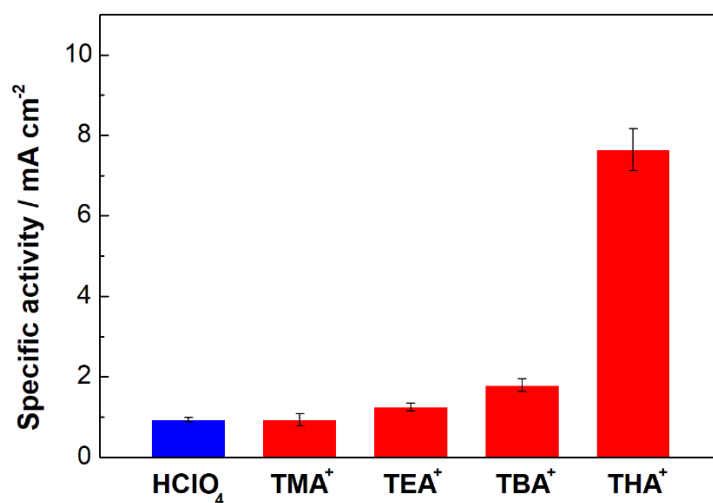


Fig. 3-8 Specific ORR activities of Pt(111) in 0.1M HClO₄ containing 10⁻³ M tetramethylammonium cation (TMA⁺), 10⁻³ M tetraethylammonium cation (TEA⁺), 10⁻⁵M tetrabutylammonium cation (TBA⁺), and 10⁻⁶ M tetrahexylammonium cation (THA⁺) at 0.9 V versus RHE.

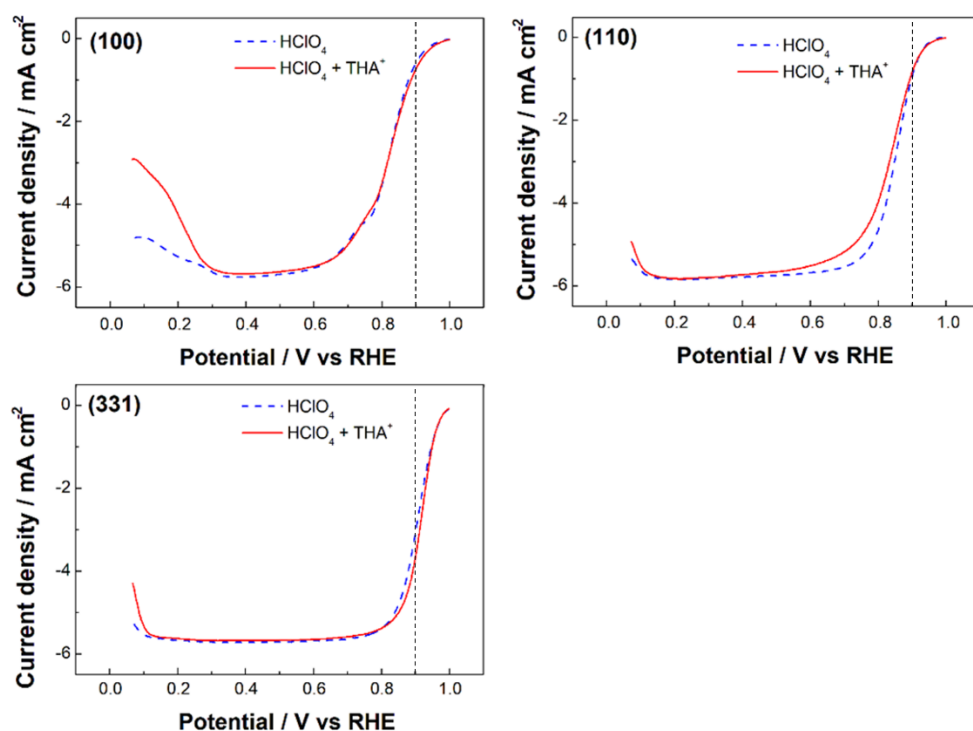


Fig. 3-9 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(100), Pt(110), and Pt(331) in 0.1M HClO_4 containing 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with O_2 . The scanning rate is 0.010 V s^{-1} and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

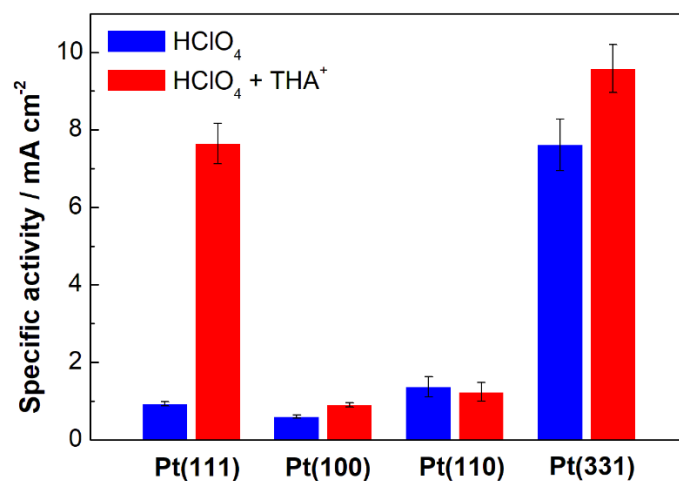


Fig. 3-10 Specific ORR activities of Pt (111), Pt(100), Pt(110), and Pt(331)= 3(111)–(111) in 0.1 M HClO_4 with and without 10^{-6} M THA^+ at 0.90 V versus RHE.

Fig. 3-11 に TAA^+ 添加溶液中の ORR 活性とカチオンの水和エネルギーの相関を示す。図中のアルカリ金属カチオンのデータは, Markovic らによって報告されたアルカリ溶液中のデータを引用している[61]。ORR 活性の対数と水和エネルギーには線形的な相関が見られ, 疎水性の高いカチオンほど ORR の高活性化に寄与することがわかる。興味深いことに, アルカリ溶液中におけるアルカリ金属カチオンの直線と傾きがよく一致している。酸性溶液中における直線的なプロットが一般性を有するかは重要な問題である。すなわち, 直線は左側に延ばすことができるかどうかである。そこで, 過塩素酸にアルカリ金属カチオンを添加し, ORR 活性を評価した。Fig. 3-12 に ORR リニアスイープボルタモグラム, Fig. 3-13 に 0.9 V における ORR 活性と水和エネルギーの相関を示す。 Li^+ , Na^+ , および K^+ を添加したところ, ORR 活性に有意な変化は見られなかった。したがって, プロットは直線的であるものの, その傾きは疎水性カチオンやアルカリ中におけるアルカリ金属カチオンとは異なる結果となった。酸性溶液中では, プロトン (ヒドロニウムイオン) が支配的である。プロトンは親水性カチオンであり, 周囲の水分子や OH_{ad} と水素結合していると考えられる。したがって, 同じく親水性のアルカリ金属カチオンを添加しても, 電気二重層内の水分子および OH_{ad} 構造に与える変化は小さいと考えられる。アルカリ溶液中ではそれぞれのアルカリ金属カチオンが支配的であるため, カチオンの水和構造によって ORR 活性は変化すると考えられる。

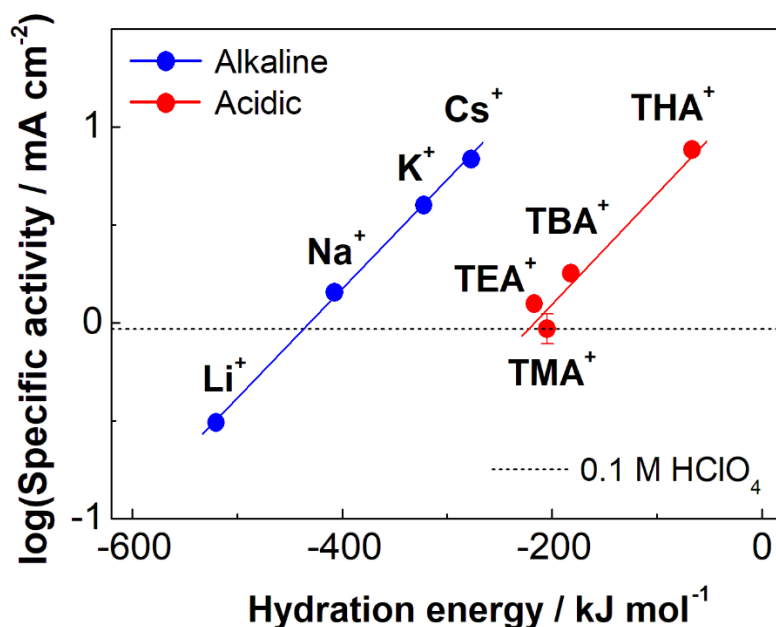


Fig. 3-11 Specific oxygen reduction reaction activities of Pt(111) and hydration energies of cations. Logarithm of the specific oxygen reduction reaction (ORR) activities versus hydration energies of alkali metal cations[61], tetramethylammonium cation (TMA^+), tetraethylammonium cation (TEA^+), tetrabutylammonium cation (TBA^+), and tetrahexylammonium cation (THA^+). The hydration energies of tetraalkylammonium cations were calculated using a following equation:

$$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+) = -172 - 42.4n + 10n^2.$$

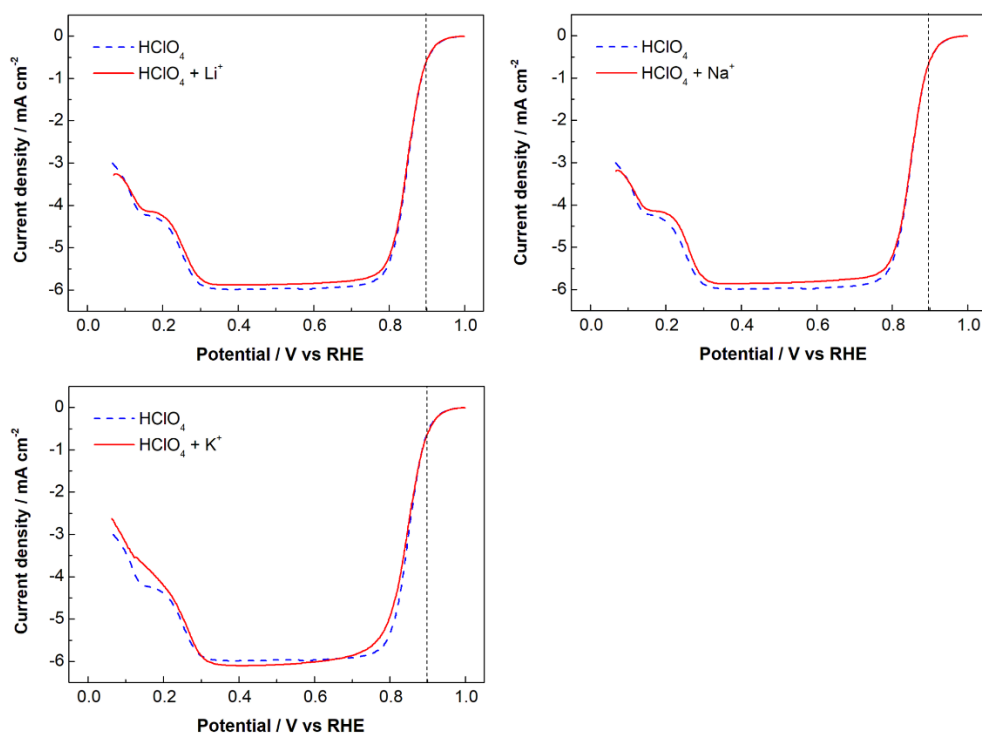


Fig. 3-12 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111) in 0.1M HClO₄ containing 10⁻³ M LiClO₄, NaClO₄, and KClO₄ saturated with O₂. The scanning rate is 0.010 V s⁻¹ and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

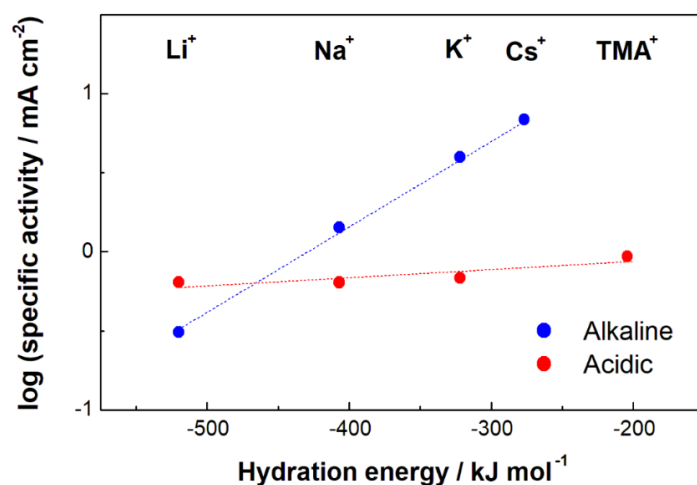


Fig. 3-13 Specific oxygen reduction reaction activities of Pt(111) in acidic and alkaline solution[46] and hydration energies of cations. Logarithm of the specific oxygen reduction reaction (ORR) activities versus hydration energies of alkali metal cations.

Pt の ORR 活性と表面酸化物である吸着 OH 種 (OH_{ad}) との間には密接な相関がある. 赤外分光法によって OH_{ad} の面内変角振動 (δ_{PtOH}) が観測され, δ_{PtOH} のバンド強度が増大するほど ORR 活性は低下することが明らかとなっている[97,98]. これは, OH_{ad} が ORR の阻害種として機能することを示している. また, Pt(111) 表面では水分子と OH_{ad} 共吸着して存在しており, 吸着種間で水素結合を形成することで安定化している. THA^+ をはじめとした疎水性カチオンによる ORR 高活性には, Pt 表面に吸着した OH_{ad} や水分子の水素結合構造の変化に起因していると推測される. そこで, 赤外分光法と表面 X 線回折により THA^+ の添加による Pt 界面構造の変化を明らかにし, ORR 活性との相関を考察していく.

3.3 赤外線反射吸収分光法による界面化学種の観測

δ_{PtOH} のバンドは過塩素酸イオンの Cl-O 伸縮振動と同様の波数に出現するため、電解質に過塩素酸を用いることはできない。そこで、 δ_{PtOH} を観測する際は、フッ酸を電解質として用いた。Fig. 3-14 に Pt(111)表面の IRAS スペクトルを示す。0.6 V より高電位において、 1050 cm^{-1} 付近に δ_{PtOH} に帰属されるバンドを観測した [97,98]。Fig. 3-15 に δ_{PtOH} のバンド強度の電位依存性、および CV から算出した OH 吸着電気量を示す。THA⁺の添加により OH 吸着開始電位の正方向シフトが観測され、CV の結果と一致した。また、ORR 活性評価電位である 0.9 V において、THA⁺の添加によりバンド強度が 50%程度低下しており、OH 吸着量の減少が示

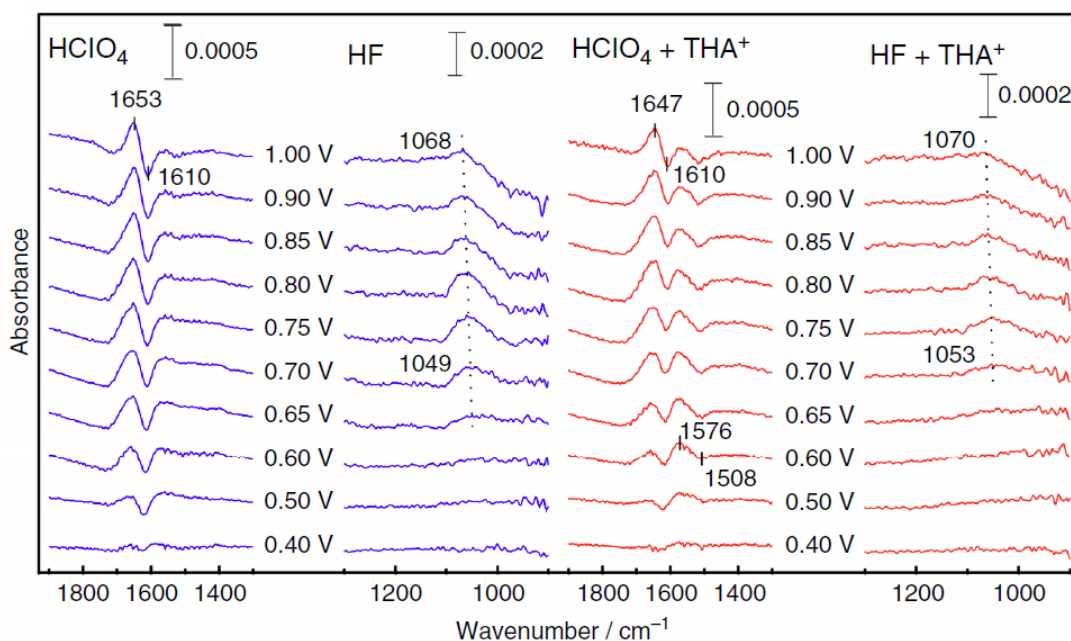


Fig. 3-14 Potential dependence of infrared spectra on Pt(111) and Pt(111) modified with tetrahexylammonium cation (THA⁺) in 0.1 M acidic solutions saturated with Ar. The potential of the background spectra is 0.30 V versus RHE. The potentials of the sample spectra are stepped in the positive direction.

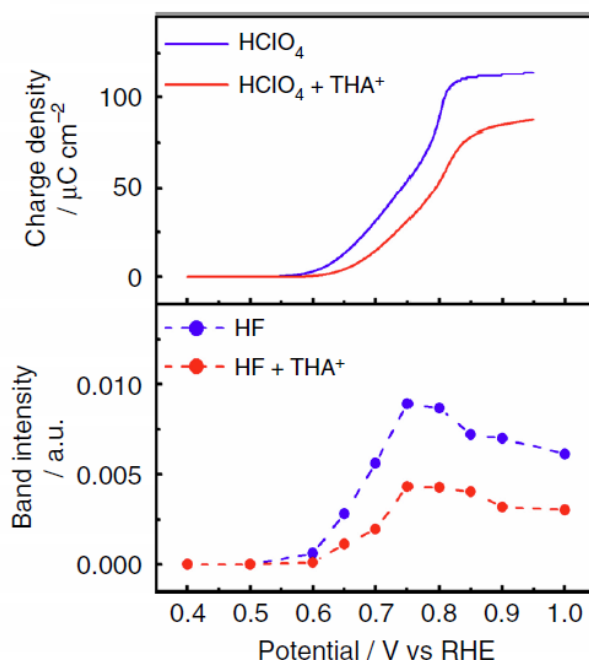


Fig. 3-15 Potential dependence of the charge density of Pt oxidation and the band intensity of δ_{PtOH} .

された. すなわち, THA^+ による OH_{ad} の抑制が ORR 活性向上の要因と考えられる. 0.80 V より高電位においてバンド強度が減少しているのは, PtOH が PtO へと酸化されたためだと考えられる[99].

Fig. 3-16 に示すように, 1650 および 1610 cm^{-1} の下向きバンドは, それぞれ非吸着および吸着水分子の HOH 変角振動 (δ_{HOH}) に帰属される[100,101]. 水素結合していない水分子モノマーのバンド (1595 cm^{-1}) よりも高波数に出現していることから, これらの水分子は隣接した分子と水素結合を形成していると考えられる[102]. バンドが下向きに現れているのは, 参照電位である 0.3 V で吸着していた水分子が高電位において OH_{ad} を生成したことを意味する. また, THA^+ の添加によって δ_{HOH} バンド強度が減少しているのは, OH_{ad} の被覆率が減少していることを示唆している.

THA^+ 存在下において 1510 および 1570 cm^{-1} に新たなバンドが出現しており,

Fig. 3-16 に示すように、これは吸着した水分子モノマーの δ_{HOH} と推測される [103–106]. Fig. 3-17 に重水溶媒中における IR スペクトルを示す. 1610 cm^{-1} の水素結合した吸着水に対応する DOD 変角振動が 1180 cm^{-1} 付近に波数シフトし, 1510 cm^{-1} の吸着した水分子モノマーに対応する振動が同じ比で 1090 cm^{-1} へと波数シフトしているのがわかる. この結果より, 1510 cm^{-1} のバンドが水分子に帰属されることを確認した. 固液界面において, 界面水分子は水素結合によって相互作用しており, モノマーとしての吸着は不安定な状態であるといえる. また, 電気二重層内の水分子間の水素結合は OHP カチオンやその水和水に影響を受ける. THA^+ の強い疎水性が水の水素結合ネットワークに摂動を与え, 水分子モノマーを安定化させている可能性が考えられる.

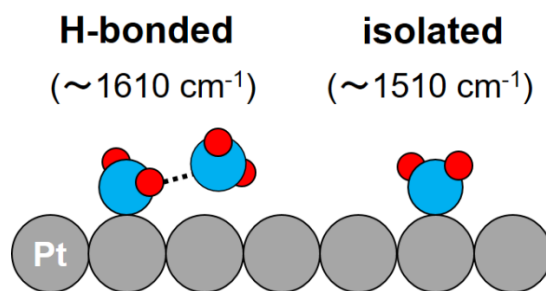


Fig. 3-16 Schematic model of interfacial water molecules on Pt(111).

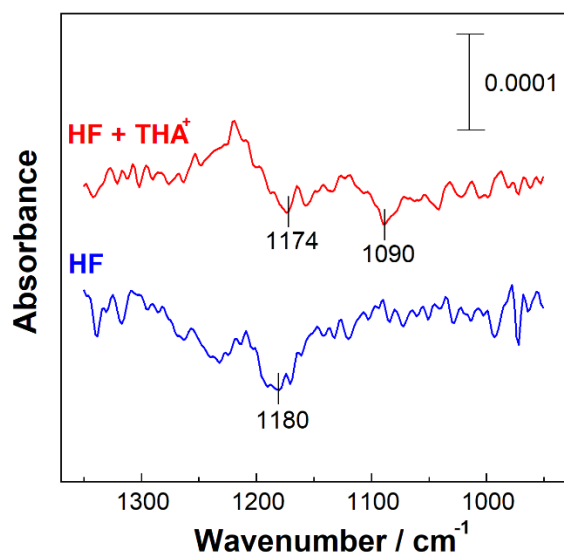


Fig. 3-17 IR spectra of adsorbed D₂O on Pt(111) and Pt(111) modified with THA⁺ in 0.1 M HF saturated with Ar at 0.90 V versus RHE. The bands at 1180 and 1090 cm⁻¹ are assigned to the DOD bending mode of adsorbed hydrogen bonded D₂O and adsorbed monomer.

Fig. 3-18 に Pt(100)表面の IRAS スペクトルを示す. Pt(111)と同様に, 1100 cm⁻¹ 付近に δ_{PtOH} に帰属されるバンドを観測した. しかしながら, THA⁺の有無によるバンド強度の変化は見られなかった. 後述するが, (111)と(100)では原子の対称性が異なるため, 水分子や OH_{ad} の吸着構造が異なると考えられる. THA⁺は(100)表面の吸着種構造に作用しないため, Fig. 3-10 に示したように ORR の高活性化には至らなかったと考えられる.

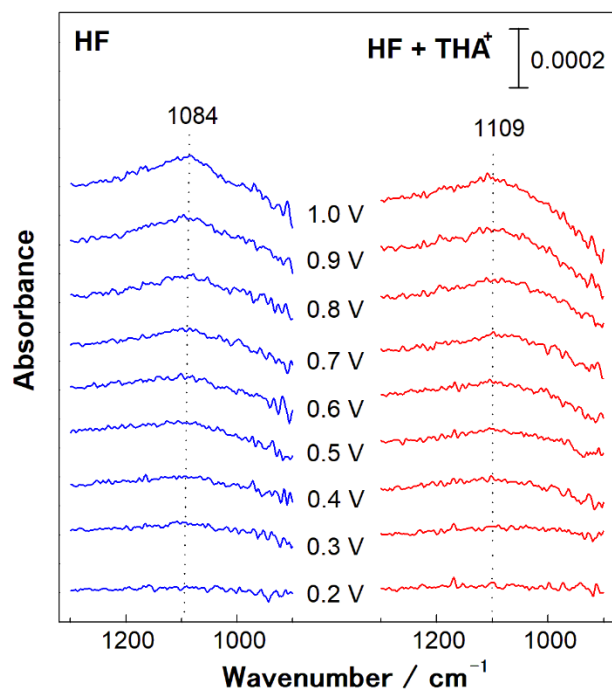


Fig. 3-18 Potential dependence of infrared spectra on Pt(100) and Pt(100) modified with tetrahexylammonium cation (THA⁺) in 0.1 M HF saturated with Ar. The potential of the background spectra is 0.10 V versus RHE. The potentials of the sample spectra are stepped in the positive direction.

3.4 表面 X 線回折による界面構造の精密決定

SXRD 測定は電気二重層領域の 0.5 V, および OH 吸着領域の 0.9 V で行った. Fig. 3-19(a)に THA^+ を添加した過塩素酸溶液中における Pt(111)電極の X 線 CTR プロファイルを示す. Fig.3-19(b)には, 各溶液中における 0.90 V と 0.50 V の強度比を示している. 0.5 V においては THA^+ の有無による CTR の変化は見られなかったが, 0.9 V においては明確な差異が現れた.

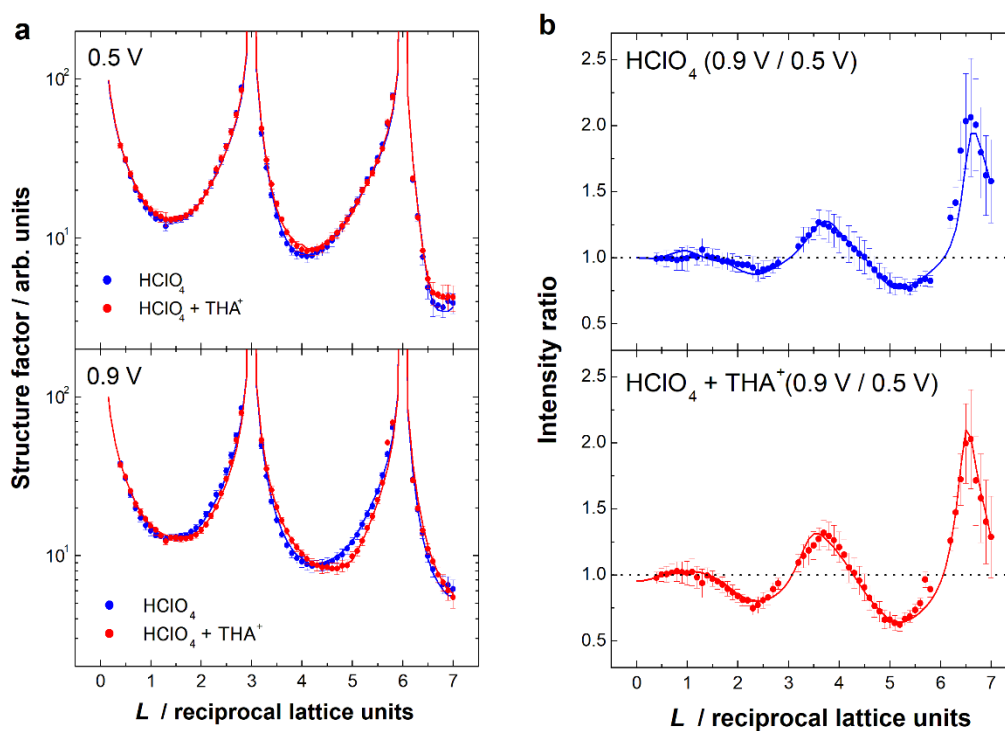


Fig. 3-19 (a) Specular crystal truncation rod (CTR) profiles of Pt(111) in 0.1M HClO_4 with and without 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with Ar at 0.50 V and 0.90 V versus RHE. The dots are the data points and the solid lines are the structure factors calculated using the optimized model. (b) Specular CTR profiles at 0.90 V normalized to the data at 0.50 V.

構造解析には、3 原子層の Pt, および吸着水分子または吸着 OH を想定した 1 原子層の酸素をモデルとして用いた。得られた界面モデルおよび電子密度プロファイルを, Fig. 3-20 および Fig. 3-21 に示す。また、構造パラメータを Table 3-1 に示す。

0.5 V において, Pt 表面と O 原子との相関距離 ($d_{\text{O-1stPt}}$)は, THA^+ の有無に依らず 2.43–2.47 Å となった。既報の X 線回折および DFT 計算より[107–109], この場合の酸素原子は Pt(111)の on-top サイトに吸着した水分子と帰属できる。Pt1-2 層間の距離($d_{\text{1stPt-2ndPt}}$)は 2.36–2.38 Å となり、バルクの相関距離 ($d_{\text{bulk}} = 2.27 \text{ Å}$)と比較して 4–5%拡大している。この表面緩和は吸着水分子から Pt への電荷移送によって引き起こされる[110]。酸素原子の被覆率 (θ_{O})は, THA^+ の添加によりわずかに増加している。振動分光法によって、吸着水の配向および水素結合構造は界面カチオンとの相互作用により変化することが示されている[111,112]。したがって、酸素原子被覆率の増加は電極界面に THA^+ が存在することによる水分子の構造変化を示唆している。

0.9 V においては, THA^+ を添加しない場合, $d_{\text{O-1stPt}}$ が 2.47 Å から 2.14 Å に縮小する結果となった。この相関距離は OH 吸着時における Pt–O 結合距離と一致する[107,113]。また、水分子および OH 種の電位依存的な共吸着構造が DFT 計算やモンテカルロシミュレーションによって提案されている[114,115]。XPS によって実験的にも水と OH 種の共吸着が観測されている[99]。したがって、0.9 V における酸素原子の被覆率 ($\theta_{\text{O}} = 0.78$) は OH だけでなく、水分子も含んでいると考えるのが妥当である。 THA^+ を添加しない場合において、0.5 V と同程度の表面緩和が 0.9 V でも起こっている。これは、Pt 層間の表面緩和が水分子だけでなく、 OH_{ad} 内の酸素原子が有する孤立電子対によっても引き起こされるためである[116]。 THA^+ を添加した場合, $d_{\text{O-1stPt}}$ が 2.38 Å となり、OH よりも水分子の方が支

配的であることが示唆された. 特筆すべきは, $d_{1\text{stPt}-2\text{ndPt}}$ が 0.9 V で $2.29\text{ \AA}$ となり, バルクと同程度にまで表面緩和が解消されている点である. これは, THA^+ の存在による OH_{ad} と Pt 表面との相互作用の弱化を意味し, 赤外分光の結果を裏付けている. なお, Pt 第 2 層目以降の層間距離はバルクと比較して有意な変化は見られなかった. これは, 吸着種による電子構造の変化が Pt 第 1 層にのみ生じていることを示唆している.

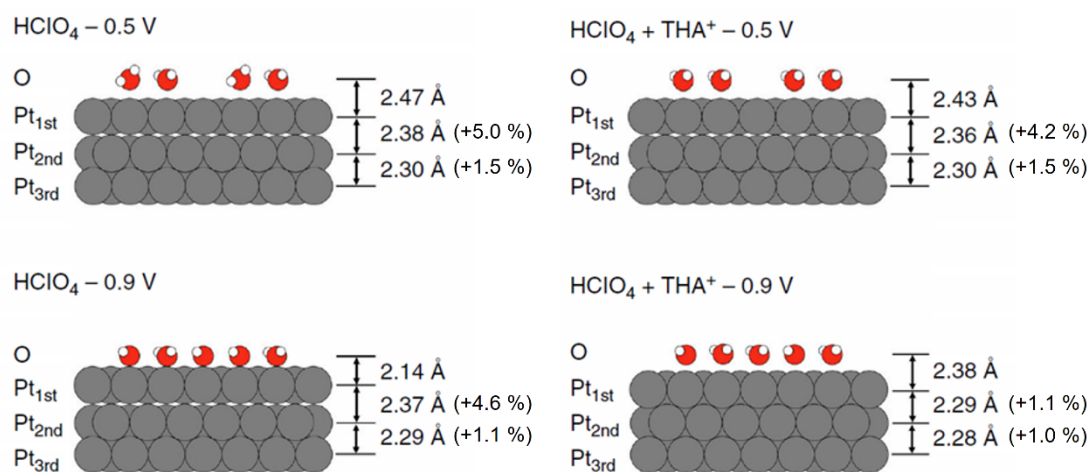


Fig. 3-20 Schematic models of the interfacial structure.

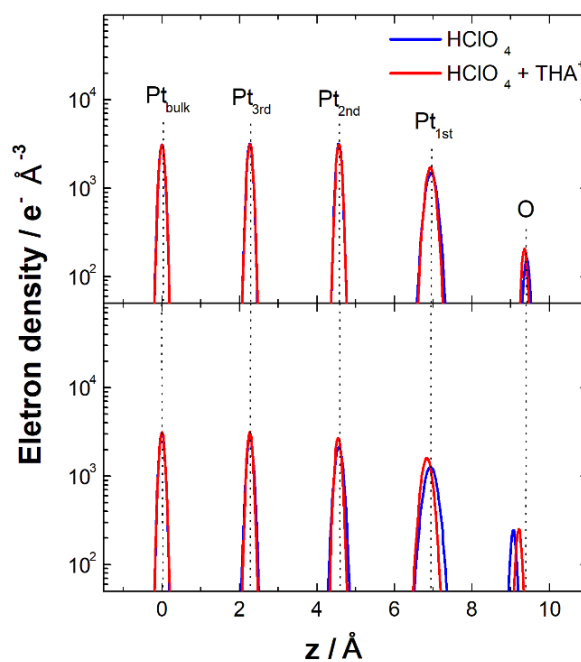


Fig. 3-21 The electron density profiles of the optimized model at 0.50 V and 0.90 V.

Table. 3-1 Structural parameter of the Pt(111) in 0.1 M HClO₄ with and without 10⁻⁶ M THA⁺ at 0.5 V and 0.9 V vs RHE.

	0.50 V		0.90 V	
	HClO ₄	HClO ₄ + THA ⁺	HClO ₄	HClO ₄ + THA ⁺
θ_{O}	0.53 ± 0.11	0.65 ± 0.13	0.78 ± 0.15	0.79 ± 0.15
θ_{Pt1st}	1.00 ± 0.03	1.00 ± 0.03	1.00 ± 0.02	1.01 ± 0.03
θ_{Pt2nd}	1.03 ± 0.02	1.01 ± 0.02	1.03 ± 0.01	1.00 ± 0.02
θ_{Pt3rd}	1.03 ± 0.02	1.02 ± 0.02	1.03 ± 0.01	1.01 ± 0.02
$d_{\text{O-Pt1st}} / \text{\AA}$	2.47 ± 0.20	2.43 ± 0.14	2.14 ± 0.20	2.38 ± 0.14
$d_{\text{Pt1st-Pt2nd}} / \text{\AA}$	2.38 ± 0.02	2.36 ± 0.01	2.37 ± 0.02	2.29 ± 0.01
$d_{\text{Pt2nd-Pt3rd}} / \text{\AA}$	2.30 ± 0.01	2.30 ± 0.01	2.29 ± 0.01	2.28 ± 0.01

第 4 章

疎水性カチオンによる白金単結晶電極上の
アニオン吸着および酸素還元反応への影響

ナフィオンは高いプロトン導電性および化学的安定性から PEFC の固体電解質膜として広く利用されている。側鎖のスルホン酸基 ($-\text{SO}_3^-$) がプロトン交換能を担っているが、多くのアニオン種の例に漏れず、Pt(111)表面に特異吸着することで ORR 活性を阻害する[117,118]。第 3 章では、 THA^+ などの疎水性カチオンが OH 種の吸着を抑制することで ORR 活性向上に寄与することを示した。本章では、疎水性カチオンが特異吸着アニオンに与える影響について、ORR 活性と赤外分光法から明らかにする。疎水性カチオンには、第 3 章から引き続いてアルキル鎖長の異なる 4 種類 (TMA^+ , TEA^+ , TBA^+ , THA^+) を用いた。特異吸着アニオンには硫酸イオンとナフィオンを用いた。硫酸イオンの場合は電解液に硫酸を用いて測定を行った。ナフィオンの場合は Pt 電極表面にナフィオンを直接コーティングし、過塩素酸溶液中で測定を行った。

4.1 白金単結晶表面へのナフィオンの修飾

Pt 単結晶表面へのナフィオン修飾は Attard らの報告を参考に行った[119]. まず, アニールした単結晶電極を 1 mM の臭化カリウム溶液に 1 分程度浸漬し, 超純水でリンスする. これにより, Pt 表面に臭化物イオンが吸着し, 不純物の吸着を抑制する. 水, ジメチルホルムアミド, ナフィオン分散液 (5 wt%, Aldrich) を 4:1:0.05 の比で混合したナフィオン溶液を調製し, マイクロピペットで電極表面に 1.5 μL 滴下する. アルゴン水素混合ガス (5% H_2) で飽和させたガラス管内に電極をセットし, 電極表面を乾燥させる. アルゴン水素雰囲気のまま, 高周波誘導加熱装置を用いて約 100 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間加熱し, 修飾したナフィオン膜を機械的に安定化させる. 室温まで冷却させた後, アルゴン飽和した過塩素酸溶液中において, 電位範囲 -0.05–0.95 V (RHE), 操作速度 0.2 V s^{-1} で 50 サイクル電位走査させ, 臭化物イオンおよび残存不純物を除去する.

4.2 サイクリックボルタンメトリー

Fig. 4-1 に THA^+ を添加した硫酸中における Pt(111) の CV を示す. また, 比較として過塩素酸中の CV も示す. 硫酸中では, 0.05–0.4 V で水素が吸脱着し, 0.3–0.7 V で硫酸および硫酸水素イオン (SO_4^{2-} , HSO_4^-) が特異吸着する. 0.52 V のスパイクピークは, 硫酸イオンが乱雑構造から $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ 超格子構造へ相転移すること起因する[120]. THA^+ を添加すると水素吸着電位が低電位に, 硫酸イオンの吸着が高電位にシフトする. また, THA^+ の添加により相転移のスパイクピークも大きく減少した. 水素吸着電位のシフトは過塩素酸中と同程度であることがわかる. また, 硫酸イオン吸着電位のシフトについても, 過塩素酸中における OH_{ad} 吸着電位のシフトと似た傾向を示している. この結果より, THA^+ が OH_{ad} と同様に硫酸イオンの吸着も抑制することが示唆された.

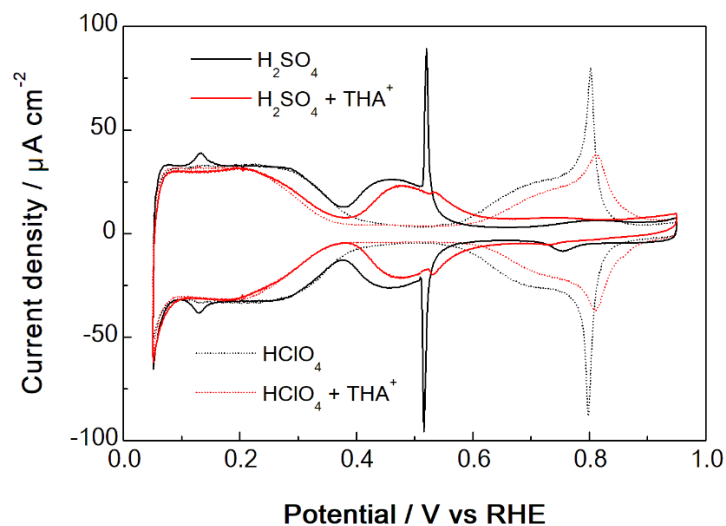


Fig. 4-1 Cyclic voltammograms (CVs) of Pt(111) in 0.05 M H_2SO_4 and 0.1 M HClO_4 containing 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s^{-1} .

Fig. 4-2 に TMA^+ , TEA^+ , および TBA^+ を添加したときの $\text{Pt}(111)$ の CV を示す. TMA^+ および TEA^+ では大きな変化は見られないものの, TBA^+ では THA^+ と同様に水素吸着および硫酸イオン吸着電位のシフトが見られた. アルキル鎖長が長くなるほど電位シフトへの影響が大きくなる点は, 過塩素酸中と同様の傾向である.

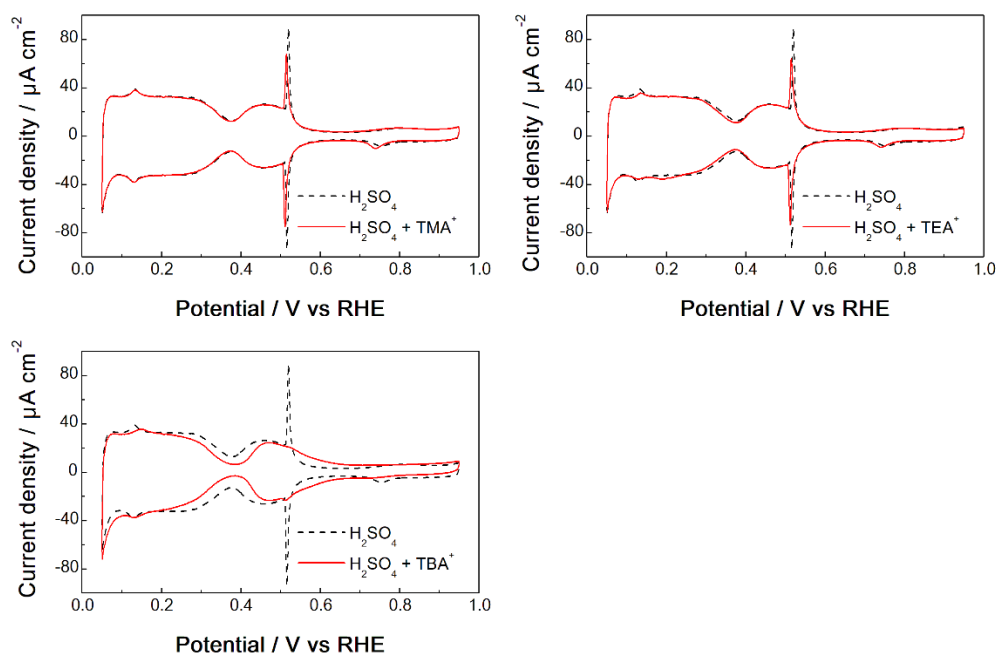


Fig. 4-2 Cyclic voltammograms (CVs) of $\text{Pt}(111)$ in 0.05 M H_2SO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+), 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+), 10^{-4} M tetrabutylammonium cation (TBA^+), saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s^{-1} .

Fig. 4-3 に THA^+ を添加した過塩素酸溶液中におけるナフィオン修飾 $\text{Pt}(111)$ 電極の CV を示す. 0.05–0.4 V で水素が吸脱着し, 0.5 V 付近のスパイクピークがナフィオンのスルホン酸基の特異吸着を示している[117–119]. 0.6 V より高電位では OH_{ad} 吸着が起こるが, スルホン酸基の吸着により抑制されるためナフィオン

フリーの電極と比べて電気量は低下する。THA⁺を添加すると水素吸着電位が低電位に、スルホン酸基および OH_{ad} 吸着が高電位にシフトする。硫酸溶液中とは異なり、水素吸着電位のシフトはナフィオンフリー電極における電位シフトより顕著となった。第3章で述べた通り、水素吸着には水素結合など界面におけるプロトン輸送ネットワークが大きく寄与している。ナフィオンもプロトン輸送を担っており、THA⁺の存在により電極界面のナフィオンの構造が変化したことでプロトン輸送および水素吸着が阻害されたと考えられる。スルホン酸基の吸着については、OH_{ad} や硫酸イオンと同様に高電位シフトが見られた。このことから、THA⁺によりスルホン酸基の吸着が抑制されることが示唆された。

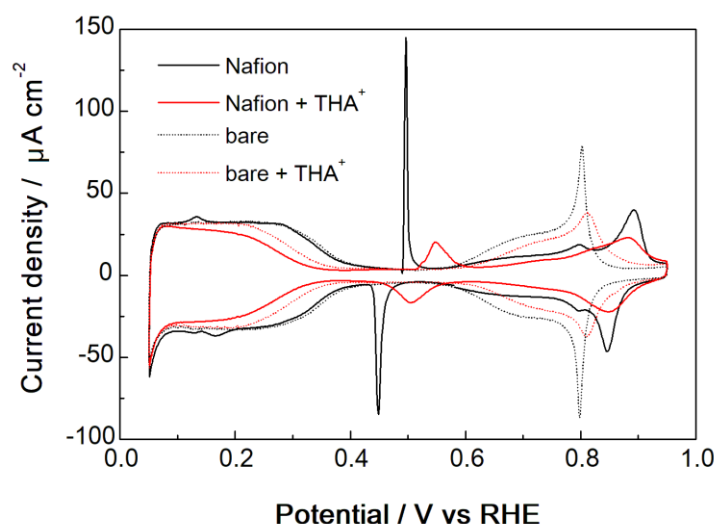


Fig. 4-3 Cyclic voltammograms (CVs) of Nafion-modified Pt(111) in 0.1 M HClO₄ containing 10⁻⁶ M tetrahexylammonium cation (THA⁺) saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s⁻¹.

Fig. 4-4 に TMA⁺, TEA⁺, および TBA⁺を添加したときのナフィオン修飾 Pt(111) 電極の CV を示す。アルキル鎖が長くなるにつれ、スルホン酸基の吸着ピークが低下していくのがわかる。特筆すべきは、TEA⁺において、水素および OH_{ad} 吸着

領域に大きな変化が見られないにもかかわらず、スルホン酸基のピークのみが大きく低下していることである。硫酸イオンなどの他の吸着種と比べて、スルホン酸基の吸着は疎水性カチオンによる影響を強く受けると考えられる。

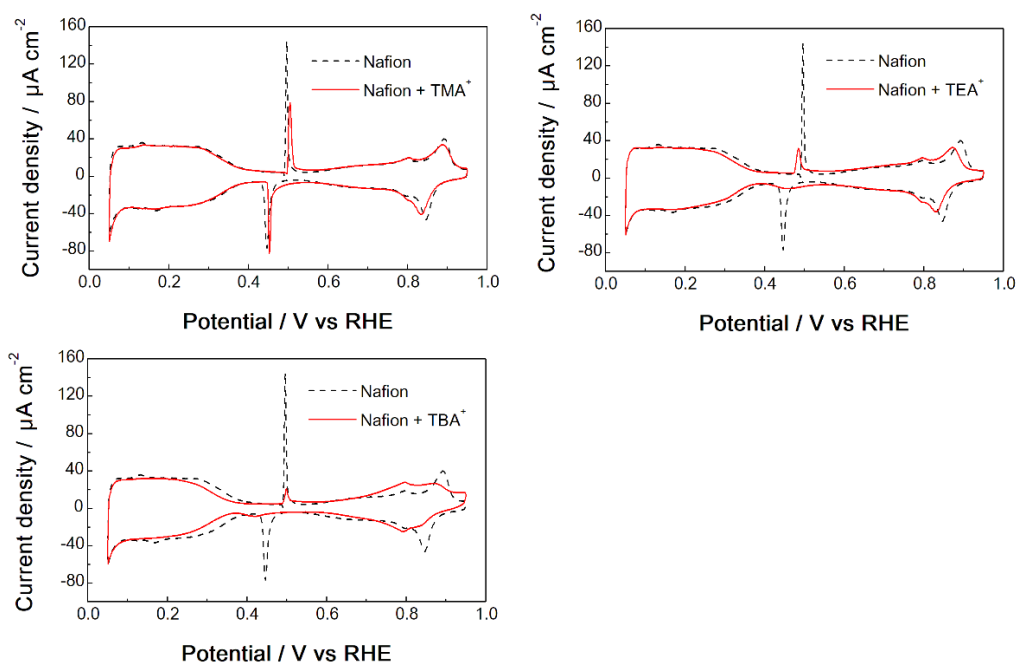


Fig. 4-4 Cyclic voltammograms (CVs) of Nafion-modified Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+), 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+), 10^{-5} M tetrabutylammonium cation (TBA^+), saturated with Ar. The scanning rate is 0.050 V s^{-1} .

4.3 酸素還元反応の活性評価

Fig. 4-5 に TAA^+ を添加した硫酸溶液中における, Pt(111)電極の ORR リニアスイープボルタモグラムを示す. 硫酸イオンの特異吸着により過塩素酸中と比べて ORR 活性が大きく低下しているのが確認される. 0.80 V における ORR 比活性 j_k を Fig. 4-6 に示す. ORR 活性は, $\text{THA}^+ \gg \text{TBA}^+ > \text{TEA}^+ > \text{TMA}^+ \approx \text{H}_2\text{SO}_4$ の序列となり, 過塩素酸中と同様に疎水性の強いカチオンほど ORR 活性向上に寄与することが示された. THA^+ 存在下における ORR 活性は, TAA^+ を添加しない硫酸中と比較して 4 倍の活性向上が見られた.

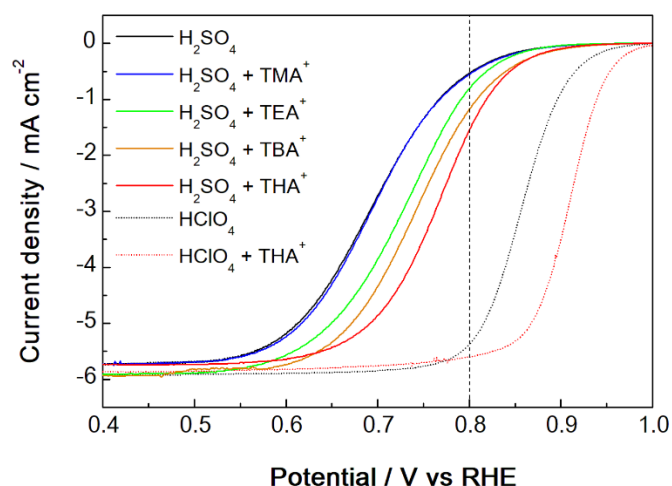


Fig. 4-5 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111) in 0.05 M H_2SO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+), 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+), 10^{-4} M tetrabutylammonium cation (TBA^+) and 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with O_2 . The scanning rate is 0.010 V s^{-1} and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

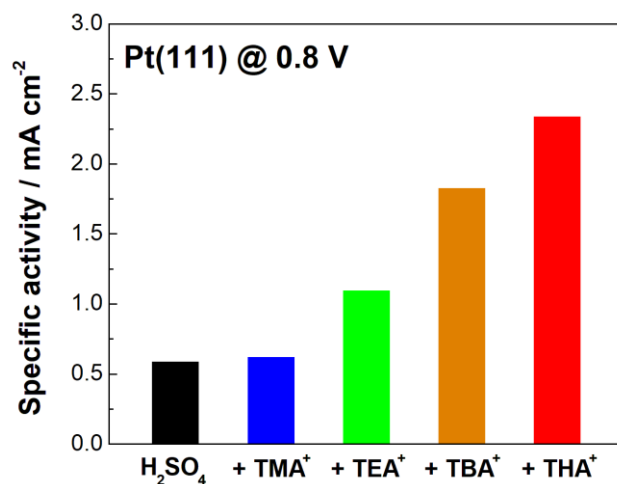


Fig. 4-6 Specific ORR activities of Pt(111) in 0.05 M H₂SO₄ containing 10⁻³ M tetramethylammonium cation (TMA⁺), 10⁻³ M tetraethylammonium cation (TEA⁺), 10⁻⁴ M tetrabutylammonium cation (TBA⁺), and 10⁻⁶ M tetrahexylammonium cation (THA⁺) at 0.80 V versus RHE.

Fig. 4-7に TAA⁺を添加した過塩素酸溶液中における、ナフィオン修飾 Pt(111) 電極の ORR リニアスイープボルタモグラムを示す. スルホン酸基の特異吸着により、硫酸中ほど顕著ではないが ORR 活性が低下しているのが確認される. 0.90 V における ORR 比活性 j_k を Fig. 4-8 に示す. ORR 活性は, THA⁺ >> TBA⁺ > TEA⁺ > TMA⁺ ≈ HClO₄ の序列となり、ナフィオンフリー電極の過塩素酸および硫酸中と同様の傾向が示された. THA⁺存在下における ORR 活性は, TAA⁺を添加しないときと比較して 7 倍の活性向上が見られた. さらにナフィオンフリーの Pt(111) と比較しても高い ORR 活性を示した.

疎水性カチオンの添加による硫酸およびナフィオン中の ORR 活性向上は、活性阻害種である吸着アニオン種の抑制に起因していると推測される. そこで、赤外分光法により吸着アニオン種を観測し、疎水性カチオンによる影響を調査した.

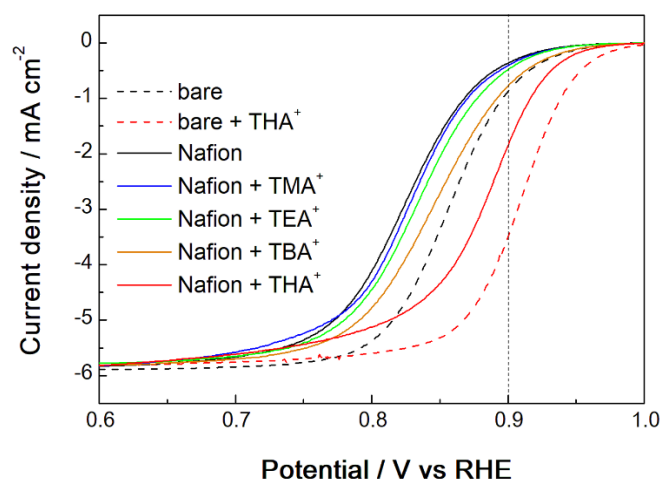


Fig. 4-7 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Nafion-modified Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+), 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+), 10^{-5} M tetrabutylammonium cation (TBA^+) and 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with O_2 . The scanning rate is 0.010 V s^{-1} and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

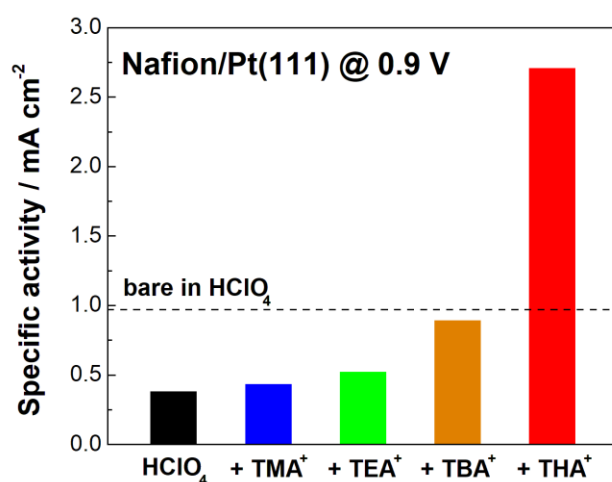


Fig. 4-8 Specific ORR activities of Nafion-modified Pt(111) in 0.1 M HClO_4 containing 10^{-3} M tetramethylammonium cation (TMA^+), 10^{-3} M tetraethylammonium cation (TEA^+), 10^{-5} M tetrabutylammonium cation (TBA^+), and 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) at 0.90 V versus RHE.

4.3 赤外反射吸収分光法による表面吸着種の観測

Fig. 4-9 に硫酸中における Pt(111)電極の IRAS スペクトルを示す. 1210–1280 cm^{-1} に出現したバンドは, SO_4^{2-} および HSO_4^- の S–O 対称伸縮振動 (ν_{SO}) に帰属される[101]. Fig. 4-10 に ν_{SO} バンド強度の電位依存性を示しており, THA^+ の添加によるバンド強度の減少が確認された. 1650 cm^{-1} および 1615 cm^{-1} にそれぞれ非吸着水および吸着水の HOH 変角振動を観測したが, THA^+ の有無による差異は見られなかった. これらの結果より, 疎水性カチオンが硫酸イオンの吸着を抑制することで ORR 活性の向上に寄与したと考えられる.

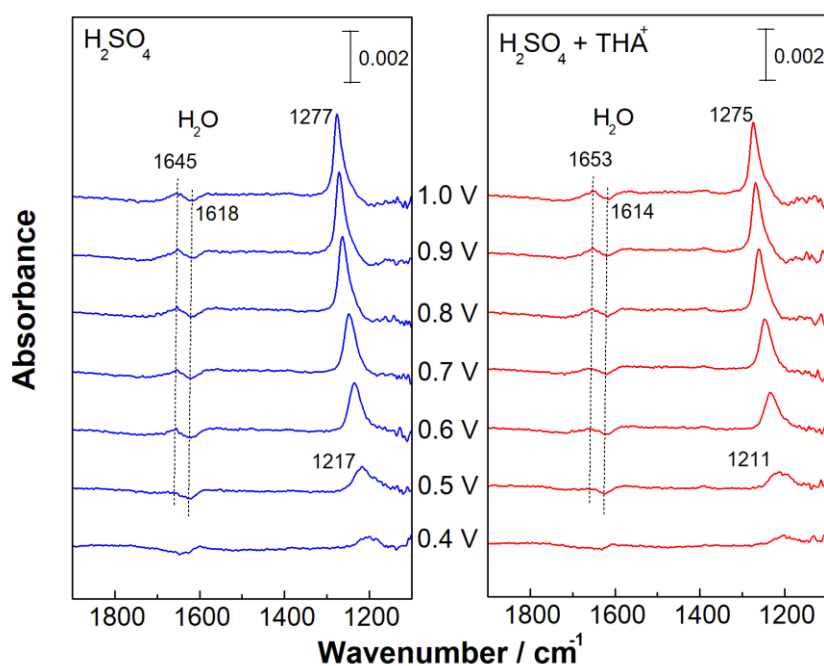


Fig. 4-9 Potential dependence of infrared spectra on Pt(111) in 0.05 M H_2SO_4 containing 10^{-6} M tetrahexylammonium cation (THA^+) saturated with Ar. The potential of the background spectra is 0.10 V versus RHE. The potentials of the sample spectra are stepped in the positive direction.

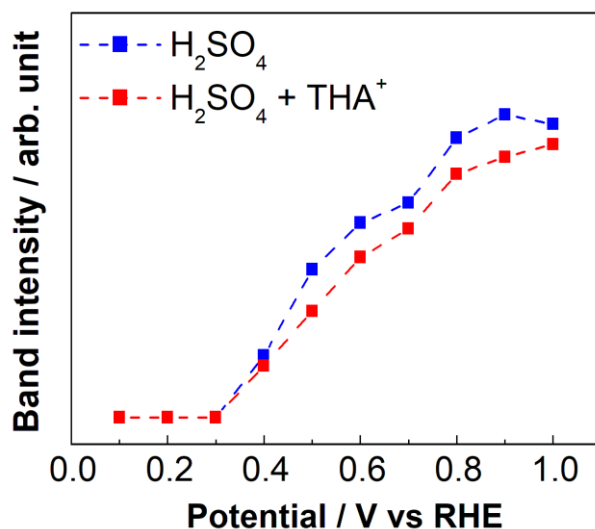


Fig. 4-10 Potential dependence of the band intensity of ν_{SO} .

Fig. 4-11 に過塩素酸中におけるナフイオン修飾 Pt(111)電極の IRAS スペクトルを示す. 1255 cm^{-1} に出現したバンドは, スルホン酸基の S-O 非対称伸縮振動 (ν_{SO}) に帰属される[117,121]. Fig. 4-12 にスルホン酸基の ν_{SO} バンド強度の電位依存性を示す. THA^+ の添加により吸着開始電位の高電位シフト, およびバンド強度の減少が確認された. 1655 cm^{-1} および 1610 cm^{-1} にそれぞれ非吸着水および吸着水の HOH 変角振動を観測したが, 硫酸中と同様に THA^+ の有無による差異は見られなかった. これらの結果より, 疎水性カチオンがアニオン種であるスルホン酸基の吸着を抑制することで ORR 活性向上に寄与したと考えられる.

IRAS のバンド強度比から, THA^+ の添加によるアニオン被覆率の減少率は, 硫酸中で約 13% (0.8 V), ナフイオン中では約 27% (0.9 V)となった. 過塩素酸中における OH_{ad} の減少率が約 50%であったの比べると, 吸着量の変化は小さいといえる. 硫酸およびナフイオン中において, THA^+ 添加に伴う ORR 活性の上昇率が過塩素酸中と比べて小さかったのはこのためであり, アニオン種は OH_{ad} よりも Pt 表面に強く吸着していると考えられる.

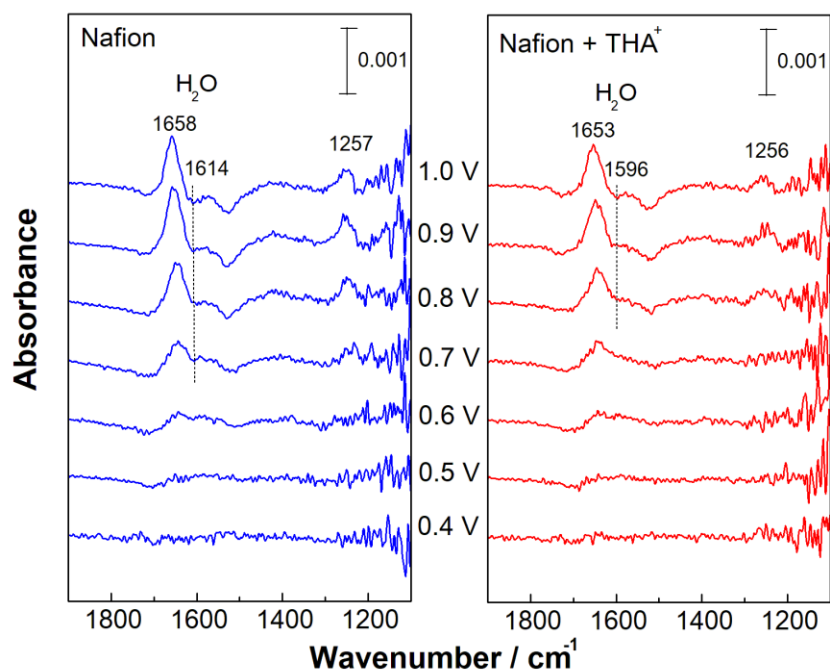


Fig. 4-11 Potential dependence of infrared spectra on Nafion-modified Pt(111) in 0.1 M HClO₄ containing 10⁻⁶ M tetrahexylammonium cation (THA⁺) saturated with Ar. The potential of the background spectra is 0.30 V versus RHE. The potentials of the sample spectra are stepped in the positive direction.

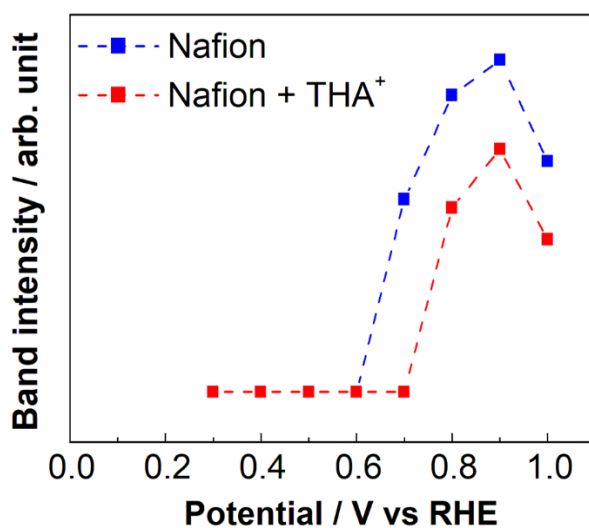


Fig. 4-12 Potential dependence of the band intensity of ν_{SO} .

第 5 章

アルカリ性溶液中における構造規整白金電極触媒の
酸素還元反応活性およびそのカチオン依存性

本章ではアルカリ溶液中における Pt 単結晶電極および実用触媒である Pt ナノ粒子の ORR 活性評価および界面構造分析を行い、アルカリ金属カチオンおよび疎水性カチオンの影響を解明する。酸性溶液中では、支持電解質である過塩素酸または硫酸に疎水性カチオンを添加して実験を行ってきた。アルカリ溶液中では各カチオンの水酸化物塩を用い、カチオン自身を支持電解質として用いた。アルカリ金属カチオンには Li^+ , Na^+ , および K^+ , 疎水性カチオンには TMA^+ (TMAOH) および TBA^+ (TBAOH) を用いた。Pt ナノ粒子触媒には、PEFC 用として広く利用されている商用の Pt 触媒 (TEC10E50E, 田中貴金属工業) に加えて、(111)ファセットを有する立方八面体型に規整した Pt ナノ粒子を用いた。表面構造が規整されたナノ粒子を用いることで、単結晶電極と同様に ORR 活性の表面構造依存性を評価する。

5.1 構造規整白金ナノ粒子の合成と電極の作製

立方八面体型 Pt ナノ粒子の合成は、既報の報告を参考に行った[122]. K_2PtCl_4 およびポリアクリル酸ナトリウム (PAA, Mw: ~ 2100) の水溶液を Pt : PAA = 1 : 1 となるように混合し, NaOH 水溶液で pH8 に調整する. 混合液を 3 つ口フラスコに適量移し, Ar で 20 分間脱気した後, 水素で 5 分間バブリングする. ガスバッグで水素圧を一定に保ちながら, 42°C の恒温槽において 10 時間暗所で静置する. 得られた Pt ナノ粒子を NaOH 水溶液および超純水でリンスし, PAA を除去する.

合成した立方八面体型 Pt ナノ粒子を 2 mg はかり取り, 10 mL の 2-ブタノールに分散させることで触媒インクとする. Pt/C 実用触媒 (50 wt% TEC10E50E, 田中貴金属工業) の場合は, 触媒 15 mg を 25 mL の 2-ブタノールに分散させる. グラッシーカーボン電極 ($0.0707\text{ cm}^2_{\text{geo}}$) を RDE 装置に取り付け, 6000 rpm で回転させながら触媒インクを 300–400 μL 滴下乾燥させることで電極として使用する.

Fig. 5-1(a)および(b)に合成した立方八面体型 Pt ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) 像を示す. Fig. 5-1(c)には粒径分布を示しており, 平均粒径は $13.8 \pm 1.2\text{ nm}$ となっている. Fig. 5-1(d)に立方八面体型 Pt ナノ粒子の硫酸溶液中の CV を示す. 0.25 および 0.5 V 付近にそれぞれ (100) ファセットへの水素吸脱着ピークおよび(111)ファセットへの硫酸イオンの吸脱着ピークが観測され, ナノ粒子が立方八面体型に規整されていることを確認した.

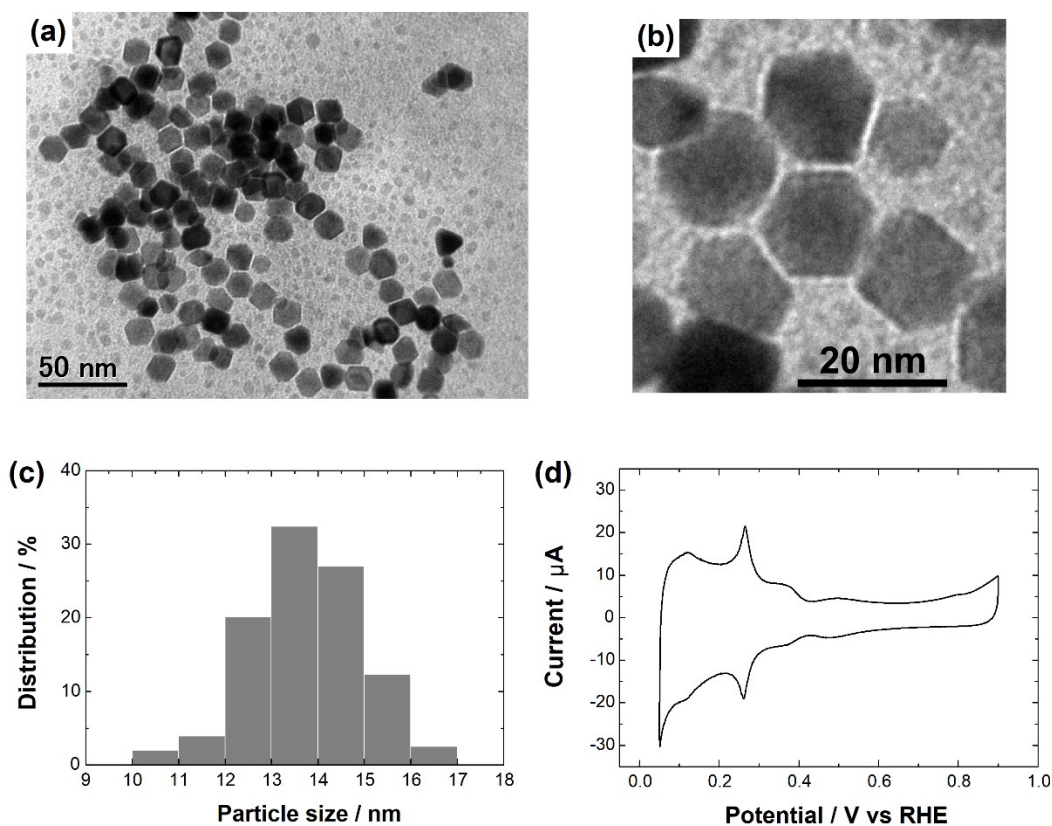


Fig. 5-1 (a) Low- and (b) high-magnified TEM image and (c) size distribution of cuboctahedral Pt nanoparticles (NPs). (d) CV of cuboctahedral Pt NPs supported on grassy carbon electrode in 0.5 M H_2SO_4 saturated with Ar. The scanning rate was 0.050 V s^{-1} .

5.2 サイクリックボルタンメトリー

Fig. 5-2(a)に LiOH, NaOH, KOH, および TMAOH (TMA^+ , $n=1$) 中の Pt(111)電極の CV を示す. 0.05–0.45 V が水素吸脱着領域, 0.45–0.60 V が二重層充放電領域, 0.6 V より高電位は表面酸化物形成/解離領域となる. 水素吸脱着領域は電解質カチオンの種類に依存しておらず, これら 4 つのカチオン種は水素吸着を阻害しないことがわかる. 0.6 V より高電位におけるマルチピークは PtOH や PtO など表面酸化物の段階的な形成を示している. LiOH 中では他のカチオンとは異なる波形を示しており, これは Li^+ の強い静電相互作用により OH_{ad} が安定化されることに起因する[46]. Fig. 5-2(b)は CV より算出した水素吸着および表面酸化物形

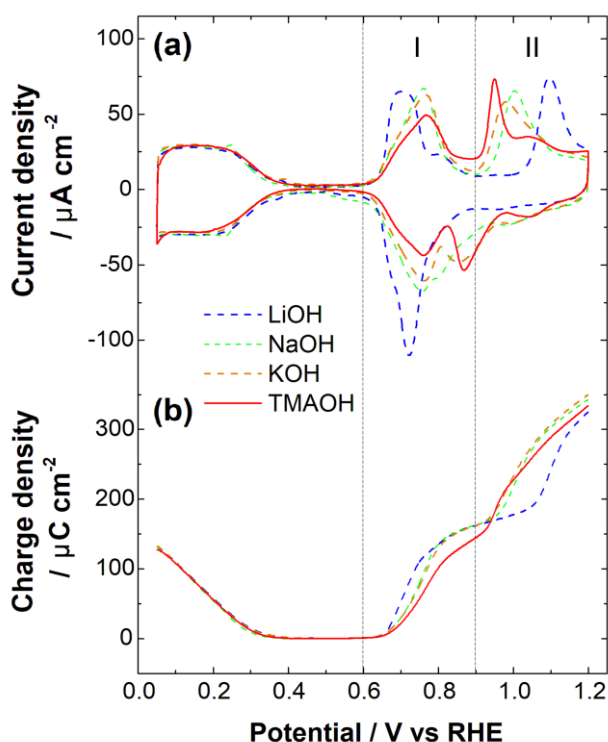


Fig. 5-2 (a) Cyclic voltammograms and (b) charge density of the Pt(111) electrode in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, and tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) saturated with Ar. The scanning rate was 0.050 V s^{-1} .

成電気量の電位依存性を示している．水素吸着とは異なり，表面酸化物形成は電解質カチオンに依存しており，特に TMAOH 中において 0.6–0.9 V (領域 I) で形成される OH_{ad} が抑制されていることがわかる．

Fig. 5-3 に立方八面体型 Pt ナノ粒子および Pt/C 商用触媒の CV を示す．Pt(111)とは異なり，水素吸脱着領域のカチオン依存性が見られる．0.25 および 0.4 V 付近のピークはそれぞれ(110)および(100)表面への水素と OH_{ad} の共吸着に起因する．表面酸化物形成領域では，(111)ファセットを有する立方八面体型 Pt ナノ粒子において，Pt(111)に類似したマルチピークおよびカチオン依存性が見られた．

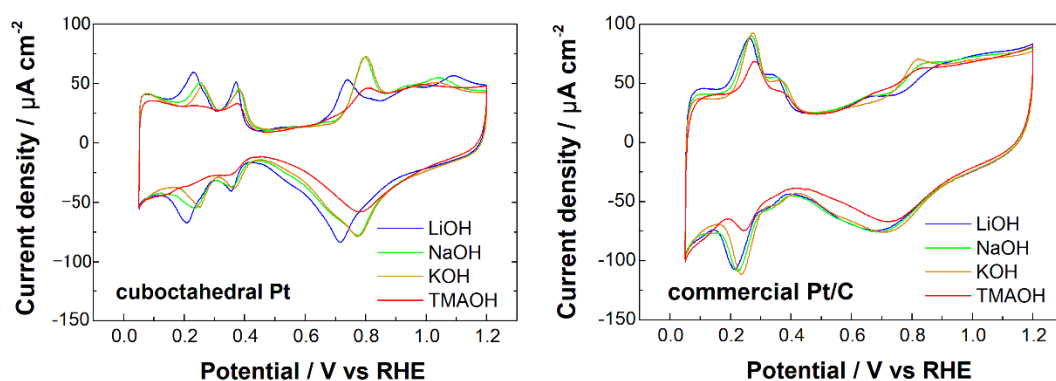


Fig. 5-3 Cyclic voltammograms (CVs) of cuboctahedral Pt nanoparticles, and the commercial Pt/C supported on glassy carbon electrode in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, and tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) saturated with Ar and the potential was scanning from 0.050 V s⁻¹.

Fig. 5-4 に TBAOH (TBA^+ , $n=4$) 中の Pt(111)および Pt ナノ粒子の CV を示す．いずれの電極においても，水素吸着および酸化被膜形成ピークが TMAOH 中と比較して大きく減少しているのがわかる．酸性溶液中においても， TBA^+ の添加により同様の傾向が見られており， TBA^+ が吸着種を抑制していると考えられる．

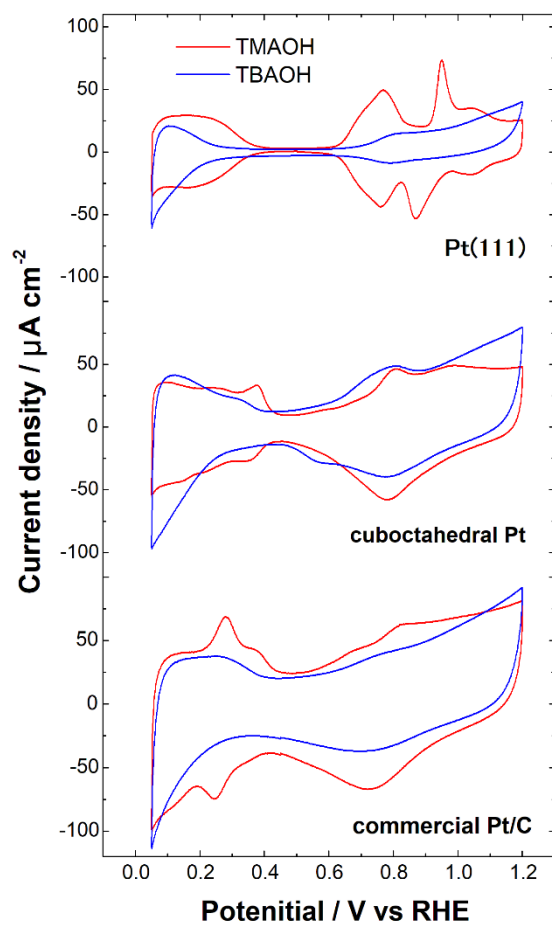


Fig.5-4 Cyclic voltammograms (CVs) of Pt(111), cuboctahedral Pt nanoparticles, and the commercial Pt/C supported on glassy carbon electrode in 0.1 M tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH). CVs were obtained in the solutions saturated with Ar and the potential was scanning from 0.050 V s^{-1} .

5.3 酸素還元反応の活性評価

Fig. 5-5 に Pt(111)電極のリニアスイープボルタモグラムを示す. また, Fig. 5-6 に Pt(111)および Pt(100)電極の 0.9 V における ORR 活性とカチオンの水和エネルギーの相関を示す. 0.9 V における ORR 活性序列は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{TMA}^+$ となった. アルカリ金属カチオンの序列は既報と文献と同様の結果となり[61], ORR 活性の対数をとることで水和エネルギーとの線形的な相関が得られた. TMA^+ のプロットについてもアルカリ金属カチオンの直線上に分布することがわかった. なお, TMA^+ 中の ORR 活性は既報の Cs^+ 中の活性を上回る結果となっている. CV の結果から, TMA^+ 中では 0.6–0.9 V において ORR 阻害種である OH_{ad} の吸着が抑制されることが示されており, この結果 ORR 活性が向上したと考えられる. Pt(100)においても, カチオンと水和エネルギーの直線的な相関が見られるが, その傾きは Pt(111)と比べて小さいものであり, Pt(100)表面におけるカチオンの効果は限定的であることがわかる. Pt(111)表面では OH_{ad} は水分子と共吸着し, また互いの水素結合によって安定化している. これは共吸着構造の対称性と OH–O の水素結合長が Pt(111)における Pt 原子間距離とよく一致することに起因する. 疎水性カチオンはこの水素結合を弱め, 吸着種を抑制することで ORR を高活性化させると考えられる. 一方, Pt(100)では表面原子の対称性が異なるため, 疎水性カチオンによる ORR の高活性が起こりづらいと考えられる..

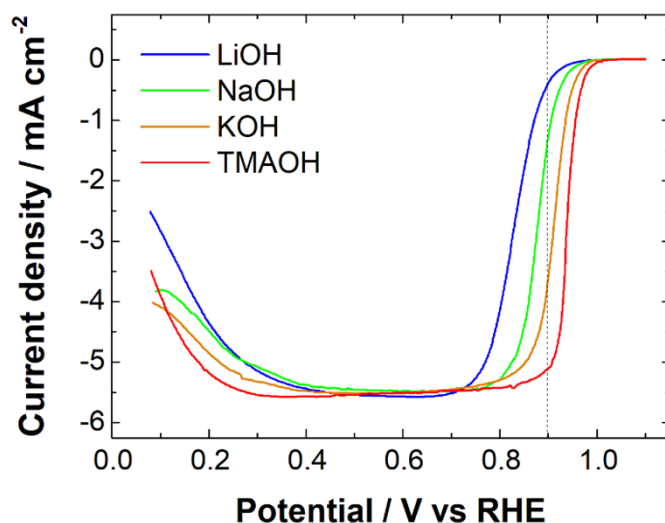


Fig. 5-5 Linear sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111) in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, and tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) saturated with O₂. The scanning rate is 0.010 V s⁻¹ and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

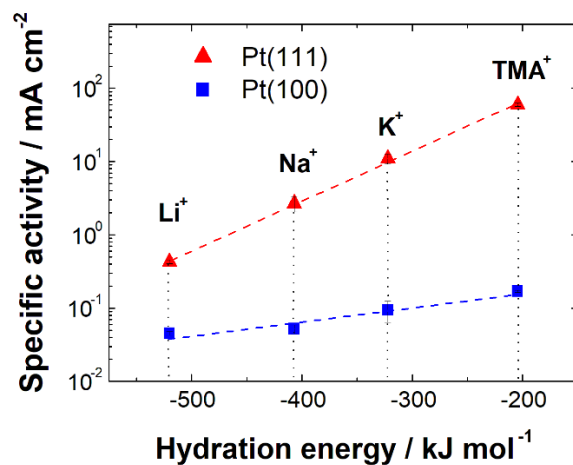


Fig. 5-6 Correlation between the specific oxygen reduction reaction (ORR) activities of Pt(111) and Pt(100) at 0.9 V versus RHE and hydration energies of cations.

Fig. 5-7 に立方八面体型 Pt ナノ粒子および Pt/C 商用触媒のリニアスイープポルタモグラムを示す。また, Fig. 5-8(a)に 0.9 V における ORR 比活性を示す。構造

規整の有無に依らず, ORR 活性序列は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{TMA}^+$ となり, 単結晶電極の結果と一致した. また, Pt/C と比べて立方八面体型 Pt ナノ粒子の方が活性の変化量が大きく, ナノ粒子においても単結晶電極と同様に(111)表面によってカチオンの影響が増大することを確認した. Fig. 5-8(b)には, 0.6–1.0 V の矩形波を任意のサイクル印加した時の TMAOH 中の ORR 活性変化を示す. 電位サイクルに伴い, ナノ粒子の溶解および凝集が起こる. これにより, 立方八面体型 Pt ナノ粒子および Pt/C とともに, 10000 サイクル後には 90% 程度の活性低下が見られた. 10000 サイクル後においても立方八面体型ナノ粒子は Pt/C の 7 倍の ORR 活性を維持している.

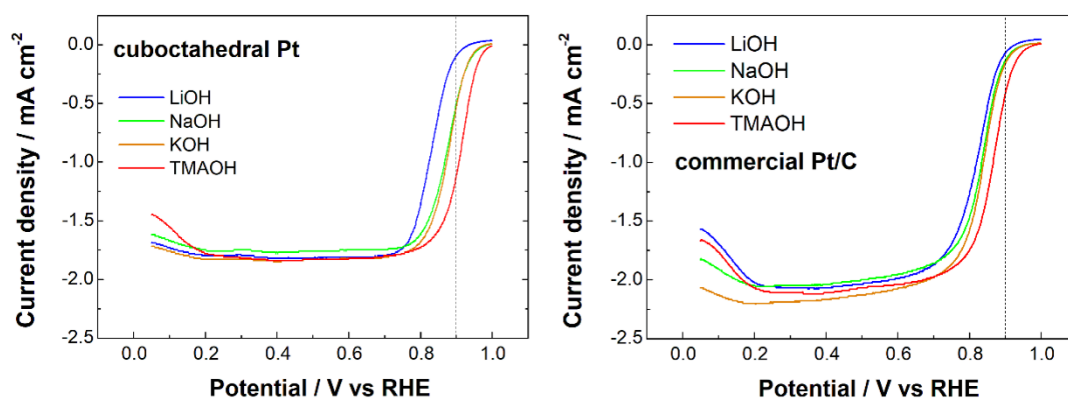


Fig. 5-7 Linear Sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of cuboctahedral Pt nanoparticles, and the commercial Pt/C supported on glassy carbon electrode in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, and tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) saturated with O_2 and the potential was scanned in the positive direction. The scanning rate is 0.010 V s^{-1} and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

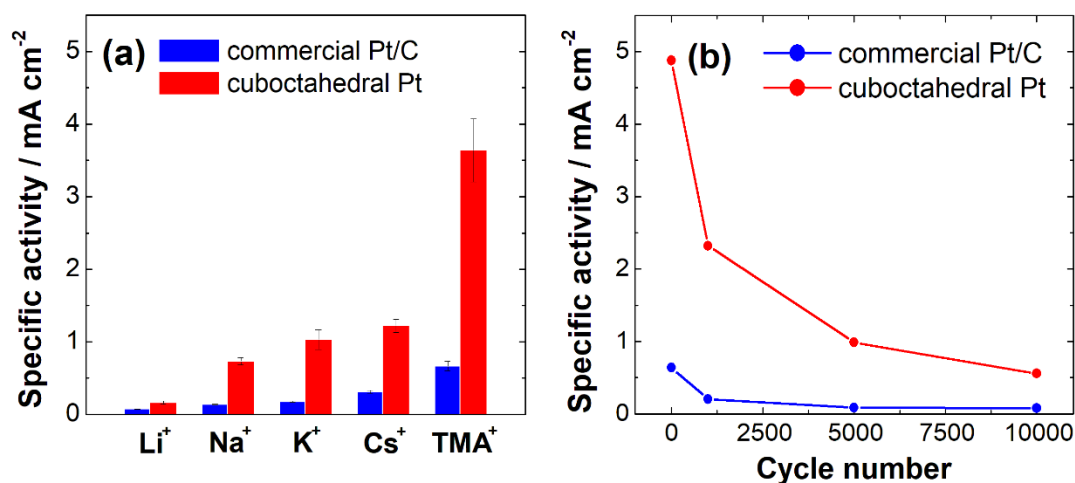


Fig. 5-8 (a) Specific oxygen reduction reaction (ORR) activities of commercial Pt/C and cuboctahedral Pt NPs in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, CsOH, and TMAOH saturated with O₂ at 0.9 V versus RHE. (b) Potential cycle dependence of the specific ORR activities of commercial Pt/C and cuboctahedral Pt NPs in 0.1 M TMAOH saturated with O₂ at 0.9 V after the accelerated durability test between 0.6 and 1.0 V.

Fig. 5-9 に Pt(111)および Pt ナノ粒子の TBAOH 中のリニアスイープボルタモグラムの示す. TBA⁺中では ORR 電流密度が顕著に低下しているのがわかる. CV において, TBA⁺中では水素吸着および酸化物形成電気量の低下が見られた. 酸性溶液中に TBA⁺を添加した際には, 同様の CV 変化が見られたのにも関わらず ORR 活性は向上した. 酸性溶液中とアルカリ溶液中において異なるのが TBA⁺の濃度である. 酸性溶液中では過塩素酸を支持電解質として 10⁻⁵ M の TBA⁺を添加していたが, アルカリ溶液中では 0.1 M の TBAOH 溶液を用いている. アルキル鎖の長い TBA⁺は水溶液中で疎水性相互作用により自己組織化し, TBA⁺の濃度が高いほどこの作用は強まると考えられる. アルカリ溶液中では, 自己組織化した TBA⁺が Pt の活性サイトを塞ぐことによって ORR 活性が低下したと考えられる. リニアスイープボルタモグラムの 0.6 V より低電位における限界電流が

TBA⁺中で大きく低下しているのも、酸素分子の電極表面への接近が阻害されたためである。

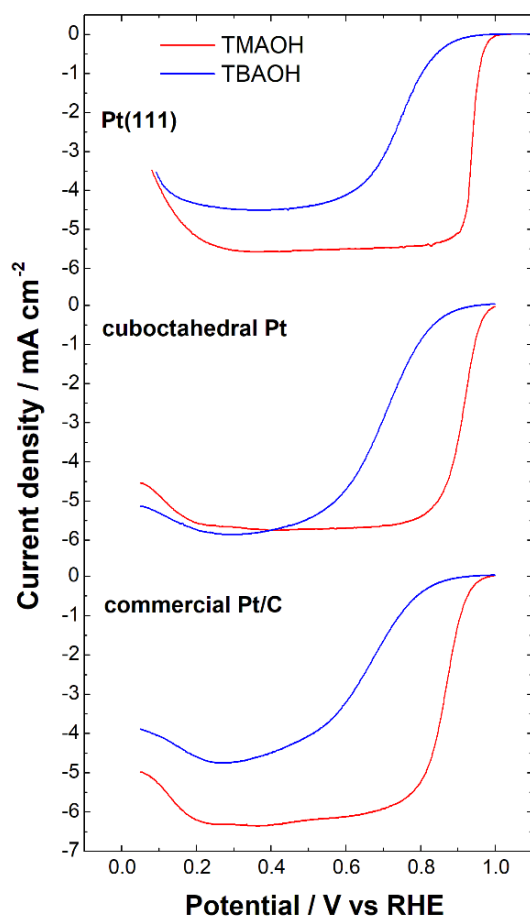


Fig. 5-9 Linear Sweep oxygen reduction reaction (ORR) voltammograms of Pt(111), cuboctahedral Pt nanoparticles, and the commercial Pt/C supported on glassy carbon electrode in 0.1 M tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) saturated with O₂ and the potential was scanned in the positive direction. The scanning rate is 0.010 V s⁻¹ and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

5.4 赤外反射吸収分光法による界面化学種の観測

Fig. 5-10 に TMAOH 中における Pt(111)電極上の IRAS スペクトルを示す. Fig. 5-11 に示すように, 1420 および 1490 cm^{-1} の下向きのバンドは, それぞれ TMA^+ の CH_3 対称変角振動および CH_3 非対称変角振動 (δ_{CH_3}) に帰属される[123,124]. Fig. 5-12 に示す TMAOH 溶液の赤外線透過吸収スペクトルにおいても, 同様の波数に δ_{CH_3} のバンドが観測されている. すなわち, TMA^+ は電極表面には特異吸着せず, バルクと同等の構造のまま OHP に存在していることが考えられる. また, 高電位になるにつれバンド強度が下向きに増大しており, TMA^+ の OHP における被覆率が減少していることが示唆された. 1660 および 1620 cm^{-1} には, それぞれ非吸着水および吸着水の HOH 変角振動 (δ_{HOH}) を観測した[62,100,101]. 0.7 V より吸着水が減少しており, この結果は CV における表面酸化の最初のピーク電位と一致する. すなわち, 吸着水の減少は Pt(111)上の表面酸化に起因していると考えられる.

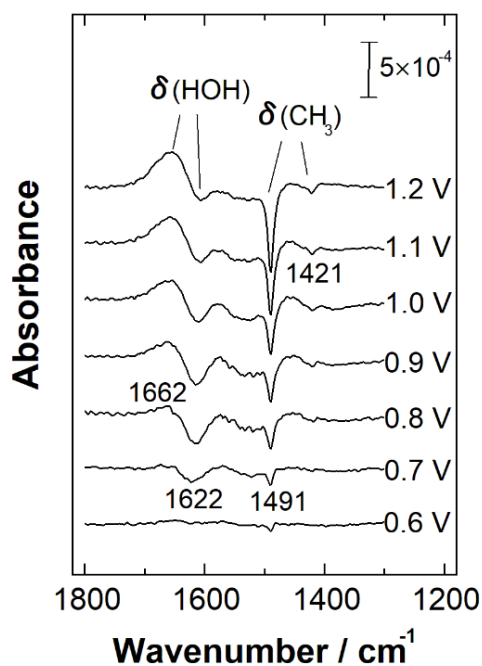


Fig. 5-10 Potential dependence of the infrared spectra on the Pt(111) electrode in 0.1 M tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) saturated with Ar. The potential of the reference spectrum is 0.5 V versus RHE. The potentials of the sample spectra were stepped in the positive direction.

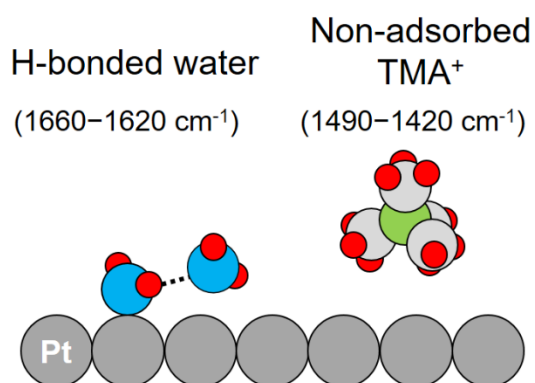


Fig. 5-11 Schematic model of interfacial water molecules and tetramethylammonium cation (TMA^+) on Pt(111).

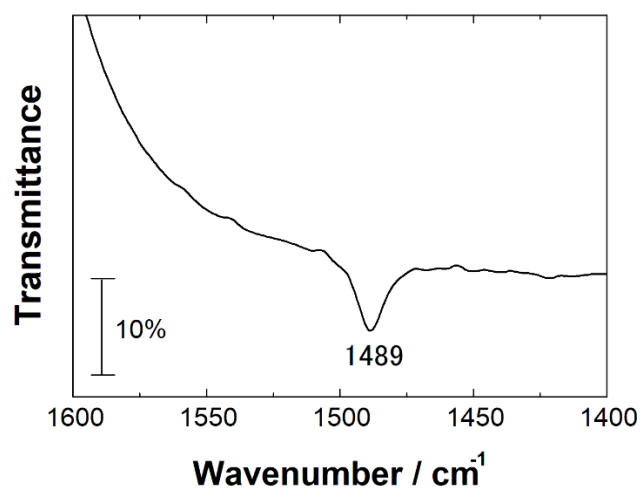


Fig. 5-12 Infrared transmittance spectra of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) aqueous solution. The 32 spectra were averaged with 4 cm⁻¹ resolution.

第 6 章

考察

ここまで、疎水性カチオンである TAA^+ を用いた Pt 電極触媒の ORR 高活性化とその要因について説明してきた。過塩素酸、硫酸、高分子電解質、さらにはアルカリ性溶液と、電気化学環境が変わっても TAA^+ による活性化が示された。これは、どのような環境下でも OH_{ad} やアニオンなどの吸着種が ORR 阻害種として存在しており、これらを TAA^+ が抑制するという基本的なメカニズムに変わりはないためである。第一章で述べたように、Markovic らはアルカリ溶液中におけるカチオン種と ORR 活性の相関を示した。そして、電気二重層内におけるカチオン-水和水-吸着 OH 間の静電的相互作用によるクラスターモデルを提案した。 Li^+ などの水和水エネルギーの大きいカチオンほど相互作用が強まり、安定化されたクラスターが Pt の活性サイトを塞ぐことで活性を低下させる。この理論を拡張すると、 OH_{ad} だけでなく硫酸やナフィオンの場合についても説明できる。すなわち、硫酸イオン (SO_4^{2-} , HSO_4^-) やナフィオンのスルホン酸基 ($-\text{SO}_3^-$) はいずれも極性を有しており、分子内で酸素原子が δ^- に帯電している。これにより、カチオンや水分子と静電的に相互作用し、カチオンによる影響も OH_{ad} の場合と同様にして現れると考えられる。

TAA^+ をアルカリ金属カチオンと比較して考察する際、その水和水構造が重要な要素となる。Fig. 6-1(a) に示すように、 Li^+ やプロトン (ヒドロニウムイオン) などの親水性カチオンでは、その水和水の双極子モーメントが外側を向いており、水素原子がさらに外側の酸素原子 (第二水和水) と水素結合する構造となっている [75,76]。一方、 TAA^+ などの疎水性カチオンでは、疎水基がかさ高くなるほどカチオンと水和水の静電力が弱まり、代わりに同一水和水圈内で水素結合することで熱力学的に安定化する。結果として、Fig. 6-1(b) に示すような双極子モーメントが内側を向いた水和水殻が形成される。水和水構造の変化は Pt 表面の吸着種との相互作用にも影響する。親水性カチオンでは水和水が吸着種の酸素原子と水

素結合する. 吸着種は IHP 内において 2 次元的な水素結合ネットワークを形成しているが, OHP 分子と 3 次元的に水素結合することでより安定化される. 一方, 疎水性カチオンは水素結合が水和殻内で完結するため, 吸着種との相互作用に乏しい. その結果, 水素結合ネットワークは 2 次元的となるため吸着種は安定化されない. 吸着種の安定性は熱力学的平衡に関わり, 被覆率として現れる. TAA^+ による ORR 活性化は, 電気二重層内における水素結合構造を弱めることによる吸着種の抑制に起因していると考えられる.

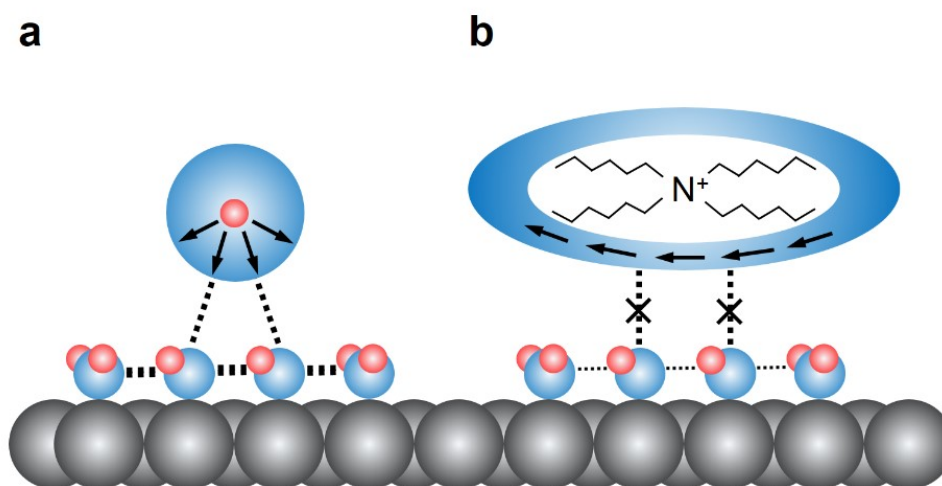


Fig. 6-1 Schematic of interfacial hydrated cations and adsorbed oxygen species. (a) hydrophilic cation such as alkali metals and (b) hydrophobic cation such as tetraalkylammoniums. Arrows indicate the direction of water dipole within the hydration shell. (Platinum is represented by gray spheres, oxygen by blue spheres, and hydrogen by red spheres.)

疎水性カチオンによる ORR 高活性化は, Pt(111)において顕著に見られ, Pt(100)および Pt(110)では見られなかった. 水と OH_{ad} の水素結合距離は Pt(111)原子間距離とよく一致する[62]. 一方, Pt(100)および Pt(110)では表面原子の対称性が異なる

るため, (111)のようなハニカム状の強固な水素結合構造は形成されない. つまり, Pt(111)と他の指数面では ORR 活性に影響するメカニズムが異なるといえる. 疎水性カチオンは水と OH_{ad} の水素結合構造に寄与するため, Pt(111)においてのみ活性が向上したと考えられる. したがって, Pt_3Ni や Pt_3Co などの合金電極においても, (111)表面であれば同様の水素結合構造を有すると考えられるため, 疎水性カチオンによるさらなる ORR 高活性化が期待できる.

結論

有機カチオンであるテトラアルキルアンモニウム(TAA^+) に注目し, カチオンの疎水性が Pt 触媒上の ORR 活性および界面構造に与える影響を調査した.

TAA^+ を添加した過塩素酸溶液中において, Pt 単結晶電極の ORR 活性を評価した. Pt(111)電極において添加カチオンのアルキル鎖が長くなるほど高い ORR 活性が示された. また, 硫酸やナフィオン中においても, 同様の傾向で TAA^+ による ORR 高活性化が確認された. アルカリ溶液中では, テトラメチルアンモニウム (TMA^+) によりアルカリ金属カチオンを上回る ORR 活性の向上が見られた. 赤外分光法および表面 X 線回折による界面構造分析により, TAA^+ が ORR 阻害種である表面酸化物やアニオン種の吸着を抑制することが示された. 疎水性カチオンの特異的な水和構造が界面の水素結合ネットワーク構造を弱めることで吸着種の抑制し, ORR 活性の向上につながると考えられる.

参考文献

- [1] M. R. Allen, O. P. Dube, W. Solecki, F. Aragon-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, J. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, K. Zickfeld, P. Dasgupta, H. Eakin, B. Hayward, D. Liverman, R. Millar, G. Raga, A. Ribes, M. Richardson, M. Rojas, R. Seferian, S. I. Seneviratne, C. Smith, W. Steffen, P. Thorne, Special Report on Global Warming of 1.5 °C, Chapter 1, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2018).
- [2] Global Carbon Project (GCP), <http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget> (2018).
- [3] Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/meth_reg.html (2018).
- [4] H. Ritchie, M. Roser, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, Our World in Data, <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> (2019).
- [5] N. Abram, C. Adler, N. L. Bindoff, L. Cheng, S.-M. Cheong, W. W. L. Cheung, et al., The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2019).
- [6] World Energy Balances 2019, International Energy Agency (IEA), ISBN: 978-92-64-31892-2 (2019).
- [7] International Energy Outlook 2019 with projections to 2050, U.S. Energy Information Administration, <https://www.eia.gov/ieo> (2019).
- [8] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, Second Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2000).

- [9] H. Tanaka, Hydrogen-Oxygen Fuel Cells for Gemini and Apollo Spacecrafts, *Hydrogen Energy System*, **36**, 76–77 (2011).
- [10] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, Volume 1, Wiley, (2003).
- [11] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, (1997).
- [12] J. Inukai, Surface Science Studies on Fuel Cell Catalysts, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **32**, 682–685 (2011).
- [13] J. Aochi, T. Mabuchi, T. Tokumasu, Molecular Dynamics Study of Proton Transport in Cathode Catalyst Layer of PEFC, *J. Fuel Cell Technol.*, **15(3)**, 78–84 (2016).
- [14] Y. Fukushima, S. Fujita, III-1 Dynamics of Confined Water, *J. Fuel Cell Technol.*, **63**, 381–387 (2014).
- [15] T. Karlsson, International Trends the International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE) Perspective, <https://www.iphe.net/communications-archive> (2018).
- [16] Japan Automobile Manufactures Association, Inc. (JAMA), www.jama.or.jp/ (2017).
- [17] The Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan, The New Strategic Roadmap for Hydrogen and Fuel Cells, <https://www.meti.go.jp/press/> (2019).
- [18] Department of Energy (DOE), U. S., DOE Hydrogen and Fuel Cells Program: 2018 Annual Progress Report, https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress18.html (2019).
- [19] Hydrogen Europe, Hydrogen Roadmap Europe, <https://hydrogeneurope.eu/news/> (2019).
- [20] J. Sinha, S. Lasher, Y. Yang, J. Marcinkoski, G. Kleen, T. G. Benjamin, FY 2009 Annual Progress Report: V.A.3 Cost Analyses of Fuel Cell Stacks/Systems, 931–936

(2009).

[21] K. Ota, A. Ishihara, Prospect of Non-Platinum Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction for Polymer Electrolyte Fuel Cell, *The Micromeritics*, **55**, 48–53 (2012).

[22] Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ), http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf (2011).

[23] New Energy and Industrial Technology Development Organization, <https://www.nedo.go.jp/content/100892363.pdf> (2019).

[24] J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886–17892 (2004).

[25] R. Li, H. Li, S. Xu, J. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **351**, 853–861 (2015).

[26] S. Liu, M. G. White, P. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15288–15298 (2016).

[27] M. Shao, P. Liu, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7408–7409 (2006).

[28] K. Kunimatsu, T. Yoda, D. A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 621–629 (2010).

[29] S. Nayak, I. J. Mcpheson, K. A. Vincent, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 12855–12858 (2018).

[30] J.-C. Dong, X.-G. Zhang, V. Briega-Martos, X. Jin, J. Yang, S. Chen, Z.-L. Yang, D.-Y. Wu, J. M. Feliu, C. T. Williams, Z.-Q. Tian, J.-F. Li, *Nat. Energy*, **4**, 60–67 (2019).

[31] K. Sakaushi, *J. Electroanal. Chem.*, **849**, 113372 (2019).

[32] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science*, **315**, 493–497 (2007).

[33] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Norskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897–2901 (2006).

- [34] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205–209 (1980).
- [35] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249–259 (1994).
- [36] A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 333–343 (2007).
- [37] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899–904 (2013).
- [38] M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochem. Commun.*, **67**, 47–50 (2016).
- [39] S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11234–11240 (2017).
- [40] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132–2135 (2005).
- [41] Y. Iijima, Y. Takahashi, K. Matsumoto, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama, *J. Electroanal. Chem.*, **685**, 79–85 (2012).
- [42] T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrochem. Commun.*, **68**, 15–18 (2016).
- [43] N. Todoroki, H. Watanabe, T. Kondo, S. Kaneko, T. Wadayama, *Electrochim. Acta*, **222**, 1616–1621 (2016).
- [44] N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, S. Takahashi, T. Wadayama, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 908–910 (2017).
- [45] T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iiyama, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1112–1115 (2010).
- [46] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, F. J. Perez-Alonso, F. Calle-Vallejo, L. Bech, T. P. Johansson, A. K. Jepsen, R. Frydendal, B. P. Knudsen, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff,

- J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5485–5491 (2011).
- [47] T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18589–18596 (2011).
- [48] Y. Yamada, K. Miyamoto, T. Hayashi, Y. Iijima, N. Todoroki, T. Wadayama, *Surf. Sci.*, **607**, 54–60 (2013).
- [49] N. Todoroki, R. Takahashi, Y. Iijima, Y. Yamada, T. Hayashi, T. Wadayama, *Mater. Trans.*, **54**, 1735–1740 (2013).
- [50] N. Todoroki, Y. Asakimori, T. Wadayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17771–17774 (2013).
- [51] G. A. Attard, J. Ye, A. Brew, D. Morgan, P. Bergstrom-Mann, S. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 106–111 (2014).
- [52] N. Todoroki, T. Dasai, Y. Asakimori, T. Wadayama, *J. Electroanal. Chem.*, **724**, 15–20 (2014).
- [53] T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *ACS Omega*, **2**, 1858–1863 (2017).
- [54] S. Beckord, S. Brimaud, R.-J. Behm, *Electrochim. Acta*, **259**, 762–771 (2018).
- [55] N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, **12**, 101–102 (2013).
- [56] O. M. Magnussen, *Chem. Rev.*, **102**, 679–725 (2002).
- [57] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, **45**, 117–229 (2002).
- [58] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 157–163 (1999).
- [59] V. R. Stamenkovic, N. M. Marikovic, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 44–51 (2001).
- [60] J. X. Wang, N. M. Markovic, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4127–4133 (2004).

- [61] D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Chem.* **1**, 466–472 (2009).
- [62] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, *ChemPhysChem*, **14**, 2426–2431 (2013).
- [63] D. Strmcnik, D. F. van der Vliet, K. Chang, V. Komanicky, K. Kodama, H. You, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2733–2736 (2011).
- [64] P. P. Lopes, D. Strmcnik, J. S. Jirkovsky, J. G. Connell, V. Stamenkovic, N. Markovic, *Catal. Today*, **262**, 41–47 (2016).
- [65] V. Colic, M. D. Pohl, D. Scieszka, A. S. Bandarenka, *Catal. Today*, **262**, 24–35 (2016).
- [66] S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhung, J. Lu, *PNAS*, **105**, 20611–20614 (2008).
- [67] H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804–24812 (2017).
- [68] R. Akiyama, N. Yokota, K. Miyatake, *Macromolecules*, **52**, 2131–2138 (2019).
- [69] J. Stangret, T. Gampe, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3778–3783 (1999).
- [70] C. Nguyen-Trung, D. A. Palmer, G. M. Begun, C. Peiffert, R. E. Mesmer, *J. Solu. Chem.*, **29**, 101–129 (2000).
- [71] W. I. Babiacyk, S. Bonella, L. Guidoni, G. Ciccotti, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 15018–15028 (2010).
- [72] N. Moreno, R. Buchner, E. F. Vargas, *J. Chem. Thermo.*, **87**, 103–109 (2015).
- [73] G. Hostnik, V. Vlachy, D. Bondarev, J. Vohlidal, J. Cerar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2475–2483 (2015).
- [74] P. Zalar, J. Cerar, C. Pohar, *J. Mol. Liq.*, **228**, 112–120 (2017).
- [75] A. Yamakata, M. Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1487–1491 (2010).

- [76] A. Yamakata, M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 19–24 (2016).
- [77] K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir*, **30**, 2936–2942 (2014).
- [78] K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.*, **87**, 5–8 (2018).
- [79] N. Hoshi, K. Saikawa, M. Nakamura, *Electrochem. Commun.*, **106**, 106536 (2019).
- [80] M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, 498–505 (2019).
- [81] S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electroanal. Chem.*, **848**, 113321 (2019).
- [82] H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai and M Ito, *J. Electroanal. Chem.*, **358**, 337–342 (1993).
- [83] T. Iwasita, X. Xia, *J. Electroanal. Chem.*, **411**, 95–102 (1996).
- [84] K. Hirota, M.-B. Song, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 335–341 (1996).
- [85] Y.-G. Kim, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 393–400 (1996).
- [86] C. A. Lucas, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Phys. Rev. B* **55**, 7964–7971 (1997).
- [87] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *Phys. Rev. B* **84**, 165433–165436 (2011).
- [88] M. Nakamura, H. Kaminaga, O. Endo, H. Tajiri, O. Sakata and N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22136–22140 (2014).
- [89] M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141–150 (2004).
- [90] B. D. Cahan, H. M. Villullas, *J. Electroanal. Chem.* **307**, 263–268 (1991).
- [91] H. M. Villullas, M. Lopez Teijelo, *J. Electroanal. Chem.* **384**, 25–30 (1995).
- [92] H. M. Villullas, M. Lopez Teijelo, *J. Electroanal. Chem.* **385**, 39–44 (1995).
- [93] E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.* **33**, 401–405 (2000).

- [94] M. Dunwell, J. Wang, B. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 971–975 (2017).
- [95] E. Skulason, G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jonsson, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3241–3250 (2007).
- [96] Y. Marcus, *J. Solut. Chem.* **37**, 1071–1098 (2008).
- [97] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis* **6**, 295–299 (2015).
- [98] T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 162–166 (2017).
- [99] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1662–1666 (2011).
- [100] M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samjeske, A. Yamakata, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4248–4256 (2008).
- [101] M. Nakamura, H. Kato, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9458–9463 (2008).
- [102] R. M. Bentwood, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.*, **84**, 391–404 (1980).
- [103] M. Nakamura, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 256–261 (2004).
- [104] S. Yamamoto, A. Beniya, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5816–5823 (2005).
- [105] M. Nakamura, M. Ito, *Surf. Sci.*, **502–503**, 144–148 (2002).
- [106] K. Motobayashi, L. Arnadottir, Chikako, Matsumoto, E. M. Stuve, H. Jonsson, Y. Kim, M. Kawai, *ACS Nano*, **8**, 11583–11590 (2014).
- [107] T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16118–16131 (2016).
- [108] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, **90**,

216102 (2003).

[109] S. Meng, E. G. Wang, S. Gao, *Phys. Rev. B*, **69**, 195404 (2004).

[110] Y. Grunder, C. A. Lucas, *Nano Energy*, **29**, 378–393 (2016).

[111] K. Hirota, M. Song, M. Ito, *Chem. Phys. Lett*, **250**, 335–341 (1996).

[112] K. Arihara, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **510**, 128–135 (2016).

[113] A. P. Seitsonen, Y. Zhu, K. Bedurftig, H. Over, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7347–7351 (2001).

[114] V. Rai, M. Aryanpour, H. Pitsch, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9760–9768 (2008).

[115] J. Chen, S. Luo, Y. Liu, S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 20448–20458 (2016).

[116] B. Fowler, C. A. Lucas, A. Omer, G. Wang, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta*, **53**, 6076–6080 (2016).

[117] K. Kodama, K. Motobayashi, A. Shinohara, N. Hasegawa, K. Kudo, R. Jinnouchi, M. Osawa, Y. Morimoto, *ACS Catal.*, **8**, 694–700 (2018).

[118] J. Tymoczko, F. Calle-Vallejo, V. Colic, M. T. M. Koper, W. Schuhmann, A. S. Bandarenka, *ACS Catal.*, **4**, 3772–3778 (2014).

[119] M. Ahmed, D. Morgan, G. A. Attard, E. Wright, D. Thompsett, J. Sharman, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17020–17027 (2011).

[120] B. Braunschweig, W. Daum, *Langmuir*, **25**, 11112–11120 (2009).

[121] A. M. Gomez-Marin, A. Berna, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20130–20140 (2010).

[122] M. Nakamura, Y. Hanioka, W. Ouchida, M. Yamada, N. Hoshi, *ChemPhysChem*, **10**, 2719–2724 (2009).

- [123] H. T. Chung, Y. Choe, U. Martinez, J. H. Dumont, A. Mohanty, C. Bae, I. Matanovic, Y. S. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 1503–1509 (2016).
- [124] H. T. Chung, U. Martinez, I. Matanovic, Y. S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4464–4469 (2016).

既公表論文

第 3 章・第 6 章

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**, 4378 (2018).

第 5 章

T. Kumeda, R. Kubo, N. Hoshi, M. Nakamura, Activation of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt Electrocatalysts in Alkaline Media Containing Hydrophobic Organic Cations, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3904–3909 (2019).