

酸素還元反応中における電気化学環境下での Pt 単結晶電極
表面吸着種の operando 表面 X 線散乱解析
**Operando Surface X-ray Scattering of Adsorbates on Pt Single-crystal
Electrodes under Electrochemical Conditions with Oxygen Reduction
Reaction**

川本 鉄平^a, 石原 史佳^a, 青木 誠^b, 秋山 朋弘^c, 渡辺 剛^d, 近藤 敏啓^e, 犬飼 潤治^{a,f}
Teppei Kawamoto^a, Fumika Ishihara^a, Makoto Aoki^b, Tomohiro Akiyama^c, Takeshi Watanabe^d,
Toshihiro Kondo^e, Junji Inukai^{a,f}

^a 山梨大学, ^b 神戸大学, ^c 田中貴金属工業(株), ^d 高輝度光科学研究センター, ^e お茶の水女子大学,
^f マレーシア国民大学

^a Univ. of Yamanashi, ^b Kobe Univ. ^c TANAKA Kikinzoku Kogyo K.K., ^d JASRI, ^e Ochanomizu Univ.,
^f Universiti Kebangsaan Malaysia

アブストラクト

固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及にむけて高性能化、高耐久化、コストダウンが求められている。そのためには、Pt 合金触媒の高活性化、高耐久性が不可欠である。酸素還元反応活性と表面吸着種の間関係を明らかにするため Pt(111)単結晶電極を 0.01 M 過塩素酸中において CTR 測定を行った。CTR 解析結果から、酸素雰囲気下において Pt(111)単結晶表面が原子レベルでの凹凸が多数存在していることが明らかとなった。

キーワード： CTR 測定, Pt(111)単結晶, 酸素還元反応

背景と研究目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、ゼロエミッション、低温・高速起動、小型・軽量化が可能という特徴から、家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池車用電源として利用が開始されている。さらなる PEFC 普及のためには高性能化、高耐久化、コストダウンが必須である。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)は、触媒中の Pt 利用量を従来の 1/10 に低減することを目標と定めている。この目標をクリアするためには、Pt 触媒の高活性化、高耐久性が不可欠であり、原子レベルからの触媒設計が重要な鍵となる。とりわけ、空気極において酸素還元反応(ORR)の過電圧ロスが大きく、本格普及には高活性化が必要不可欠である。そのためには、Pt 触媒表面近傍の結晶構造および最表面構造の同定が重要であり、特にアニオン吸着種や酸素吸着種といった触媒表面吸着種の同定と構造データが得られれば活性向上メカニズムの理解が進み、新たな高活性触媒の提案へ結び付くと期待される。単結晶作製法および斜入射 XPS、LEED、電気化学 STM を初めとする表面観察手法と放射光を利用した CTR 測定を組み合わせることで、高い精度をもって電極表面の原子配列や吸着化学種の配列と基板電極表面の原子配列との関係を測定・解析することを目的とした。

実験：

Pt(111)単結晶を赤外線イメージ炉を使用して 100%水素雰囲気下で所定の方法[1, 2]で加熱した後、CTR 測定用電気化学セルに設置、窒素置換、もしくは酸素置換した 0.01 M HClO₄ 水溶液中でポテンシオスタットにより外部から単結晶表面の電位を制御しながら(00)rod の CTR 測定を実施した。測定中は測定セルをカプトンドームで密封し、連続的に純窒素ガス、準酸素ガスを供給することで雰囲気制御を行った。X 線エネルギーは水溶液による減衰を考慮し 18 keV とした。検出器は BL19B2 備え付きの SSD 検出器を使用した。HUBER 社製多軸回折計を使用し測定を実施した。

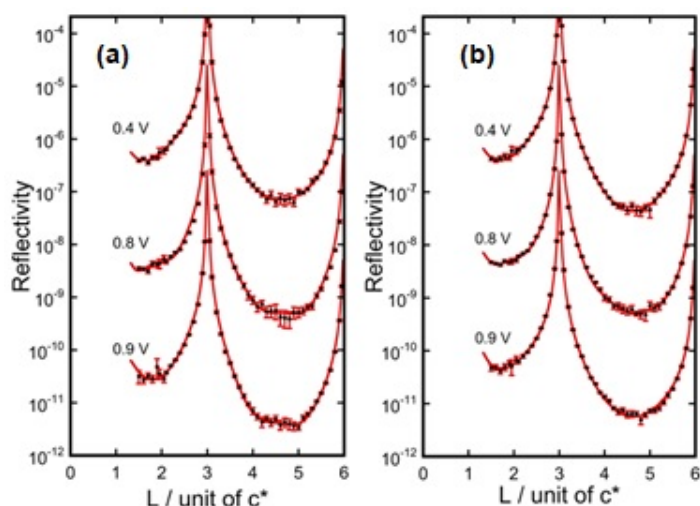


Fig. 1 (00) CTR profile of the Pt(111) single-crystal electrode in N₂-purged (a) and O₂-purged (b) 0.01 M HClO₄ at 0.4,0.8,0.9 V vs RHE. The circles and dotted line are the experimental data and fitted curve, respectively.

結果および考察

Fig. 1 に N₂ 雰囲気下及び O₂ 雰囲気下で、0.4, 0.8, 0.9 V vs. RHE で電位を保持した Pt(111)電極の (00) rod の CTR プロファイルを示す。黒丸が測定点、実線がフィッティング結果である。データはオフセットをかけて表示している。今回使用した Pt(111)単結晶は表面結晶性が低く、L=4-5 付近の回折強度が低下する領域では Fitting の error バーが大きい。Table 1 に Fig. 1 から解析した 0.4,0.8,0.9 V の電極最表面の Pt 原子被覆率及び層間距離を示す。原子的にフラットなテラスと単原子ステップから構成される、Pt(111)単結晶表面において Pt 被覆率はおよそ 1 になるが、N₂ 置換の HClO₄ 水溶液中では 0.022–0.094、O₂ 置換 HClO₄ 水溶液中では 0.015–0.041 と最表面に白金原子がほとんど存在しておらず凸凹が形成した表面構造を形成している。表面のラフネスが大きいことから、STM 等で使用した単結晶表面の構造観察を行った後、再度表面吸着種の影響を検討する予定である。

Table 1 Results of (00) CTR profile analysis for Pt(111) electrode in N₂ and O₂ purged 0.01 M HClO₄ solution at 0.4, 0.8 and 0.9 V vs. RHE.

| | N ₂ | | | | O ₂ | | | |
|-------|----------------|------------------|---------------------------|-------------|----------------|------------------|---------------------------|-------------|
| | | Chemical Species | Coverage/ML or Pt content | Distance/Å | | Chemical Species | Coverage/ML or Pt content | Distance/Å |
| 0.4 V | 1st | Pt | 0.022 ± 0.08 | | 1st | O | 0.83 ± 0.12 | |
| | 2nd | Pt | 0.35 ± 0.15 | 2.31 ± 0.08 | 2nd | Pt | 0.015 ± 0.039 | 1.13 ± 0.12 |
| | 3rd | Pt | 1.02 ± 0.11 | 2.29 ± 0.08 | 3rd | Pt | 0.28 ± 0.05 | 2.3 ± 0.09 |
| | bulk | Pt | 1 | 2.27 ± 0.02 | bulk | Pt | 1 | 2.27 ± 0.09 |
| 0.8 V | 1st | O | 0.092 ± 0.01 | | 1st | O | 0.82 ± 0.11 | |
| | 2nd | Pt | 0.079 ± 0.01 | 2.46 ± 0.08 | 2nd | Pt | 0.041 ± 0.037 | 1.27 ± 0.09 |
| | 3rd | Pt | 0.34 ± 0.01 | 2.3 ± 0.01 | 3rd | Pt | 0.27 ± 0.05 | 2.27 ± 0.07 |
| | bulk | Pt | 1 | 2.27 ± 0.03 | bulk | Pt | 1 | 2.27 ± 0.05 |
| 0.9 V | 1st | O | 0.98 ± 0.08 | | 1st | O | 1.01 ± 0.12 | |
| | 2nd | Pt | 0.094 ± 0.036 | 1.47 ± 0.13 | 2nd | Pt | 0.031 ± 0.063 | 1.47 ± 0.11 |
| | 3rd | Pt | 0.36 ± 0.04 | 2.25 ± 0.07 | 3rd | Pt | 0.26 ± 0.11 | 2.27 ± 0.06 |
| | bulk | Pt | 1 | 2.26 ± 0.05 | bulk | Pt | 1 | 2.27 ± 0.03 |

参考文献：

- [1] S. Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **101**, 11234 (2017).
 [2] S. Kobayashi *et al.*, *ACS Omega* **3**, 154 (2018).