

## 2B11

### Pt(111)表面酸化におけるアルカリ金属カチオンの影響

(千葉大院工<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>) 中村将志<sup>1</sup>, 中島陽<sup>1</sup>, 星永宏<sup>1</sup>, 坂田修身<sup>2</sup>

Effect of alkali metal cations on the surface oxidation of Pt(111)  
(Chiba Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>) M. Nakamura<sup>1</sup>, Y. Nakajima<sup>1</sup>, N. Hoshi<sup>1</sup>, O. Sakata<sup>2</sup>

**[序]** Pt 電極は燃料電池触媒などに広く使用されている。Pt は酸化されにくい金属だが、表面に酸化物が形成されると、触媒活性など Pt 独自の性質を大きく失う。Pt 電極の電流電位曲線では、表面酸化に伴う酸化電流が観測され、PtOH, PtO や PtO<sub>2</sub> などが形成される。これらの組成や酸化物生成電位などは表面構造に大きく依存する。酸化状態により電極触媒活性も異なるため、構造規制された表面上での酸化物構造の理解は非常に重要である。測定法が限られているため電極表面上での酸化物種の同定は難しいが、これまでに X 線光電子分光による研究では、複数の酸化物種が確認されている[1]。

Pt 酸化物種の組成や形成過程は、pH や電解質溶液により異なることが知られている。特に特異吸着するイオン種は OH<sup>-</sup>の吸着を妨げることがある。また近年、特異吸着種だけでなく、電極近傍に存在する水和イオン種も電極反応に関与していることがわかった[2,3]。この水和イオン種は、表面または特異吸着イオンと弱い非共有結合性の相互作用をしており、例えば Li<sup>+</sup>や Na<sup>+</sup>の場合には、この相互作用が強く現れ反応物の供給が妨げられる[2]。またアルカリ金属イオンの種類により電流電位曲線が異なるため、水和カチオン種が Pt 酸化物形成にも影響を及ぼしていることが予想される。そこで本研究では、Pt(111)電極上の酸化物形成におけるアルカリ金属カチオンの影響を明らかにするために、赤外分光および X 線回折法により調査した。

**[実験方法]** X 線回折測定は SPring-8 の BL13XU に設置されている多軸回折計で行った。使用した X 線のエネルギーは 20.0 keV である。測定では表面垂直方向の電子密度を反映する 00 crystal truncation rod (CTR)の電極電位依存性を調べた。赤外分光測定では、BaF<sub>2</sub>プリズムを使用した。アルカリ溶液中では、微量の Ba<sup>2+</sup>が溶出する可能性がある。そこで、プリズムの溶解を抑えるため、高分子フィルムでプリズム表面を覆った。スペクトルは電位変調法を利用した SNIFTIRS により測定した。試料にはアニールクエンチにより調整した Pt(111)電極、電解液には Ar 飽和した 0.1 M CsOH および LiOH 水溶液を用いた。なお、電位は全て RHE 基準である。

**[結果と考察]** Fig. 1 に CsOH および LiOH 溶液中における Pt(111)電極の電流電位曲線を示す。0.6 V 以上で観測される酸化還元電流は、Pt 表面の酸化および酸化物の還元に由来する。アルカリ金属イオンの種類によりピーク電位などが異なっており、カチオン種が Pt 酸化に関与している。赤外分光測定を行なったところ、LiOH 中では、0.8 V 以上において 1130 cm<sup>-1</sup>

付近に吸着 OH 種の稜動振動モード (Pt-OH の変角振動) が現れた。0.6 V 以下では吸着水の存在が確認されたため、LiOH 中における、0.7 V のピーク I は OH の吸着に起因する。Li<sup>+</sup> が吸着 OH に強く配位しており、OH 吸着を安定化している。一方 CsOH 中では、吸着 OH に由来する吸収バンドは観測されなかった。このため 0.8 V のピーク I' において吸着 OH を経由せずに PtO が形成すると考えられる。Cs<sup>+</sup> には、OH の吸着を安定化する作用はない。

詳細な表面構造を明らかにするために、X 線回折測定を行なった。CsOH 中では表面から 3.7 Å に Cs<sup>+</sup> が外部ヘルムホルツ層を形成していることが明らかとなった。また、1.2 V においては、Fig. 2 に示すように LiOH と CsOH 中で CTR の強度分布が大きく異なる。CsOH 中における  $L = 1.2$  や 4.8 での強度減少は、表面ラフネスの増大に起因する。PtO<sub>2</sub> などの形成は、表面構造を不可逆的に荒らすことが知られており[4]、CsOH 中における 1.0 V のピーク II' は、PtO<sub>2</sub> への酸化に帰属できる。

一方 LiOH 中では、1.2 V においても Pt 表面の構造は、1.0 V 以下と大きな変化はない。また、1.1 V 以上で、吸着 OH に由来する 1130 cm<sup>-1</sup> のバンドは強度が減少し始めるため、LiOH 中の 1.1 V のピーク II では、吸着 OH の一部が酸化され PtO が形成される。これらの吸着種には Li<sup>+</sup> が強く配位しており、CsOH 中のような PtO<sub>2</sub> への酸化が抑制されるため、表面の不可逆的な荒れが防止されている。

#### [参考文献]

- [1] M. Wakisaka, et al. *Langmuir*, **25**, 1897 (2009).
- [2] D. Strmcnik et al. *Nature Chem.*, **1**, 466 (2009).
- [3] M. Nakamura et al. *Phys. Rev. B*, **84**, 165433 (2011).
- [4] M. Matsumoto et al. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11163 (2011).

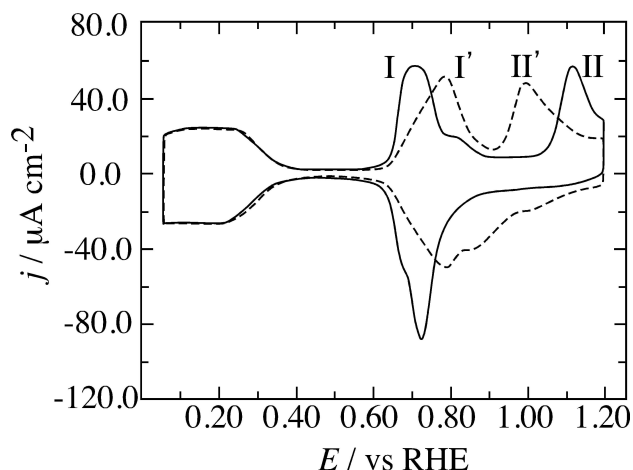


Fig. 1 Pt(111)電極の電流電位曲線  
実線 : 0.1 M LiOH, 点線 : 0.1 M CsOH

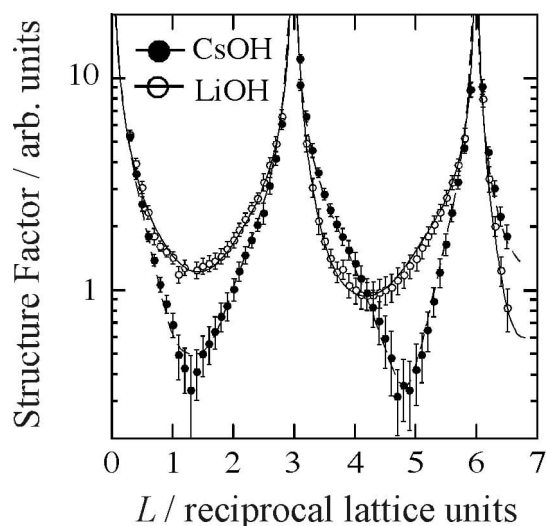


Fig. 2 1.2 V における Pt(111)電極の 00 CTR 強度分布。実線は最適化モデルから計算した構造因子