

## X線回折による電極反応中の界面構造

<sup>1</sup>千葉大院工, <sup>2</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>3</sup>物質・材料研究機構  
○中村将志<sup>1</sup>, 佐藤仁彦<sup>1</sup>, 田尻寛男<sup>2</sup>, 坂田修身<sup>3</sup>, 星永宏<sup>1</sup>

### Interfacial structure during electrochemical reactions determined by X-ray diffraction

○Masashi Nakamura<sup>1</sup>, Hitohiko Sato<sup>1</sup>, Hiroo Tajiri<sup>2</sup>, Osami Sakata<sup>3</sup>, Nagahiro Hoshi<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University, Japan  
<sup>2</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan  
<sup>3</sup>National Institute for Materials Science, Japan

#### 【Abstract】

Surface structure has been determined on Pt(111) during the oxygen reduction reaction (ORR) by surface X-ray diffraction. The flow cell for X-ray diffraction measurement is used for the successive supply of reactant. The measured potentials are 0.5 V(RHE) in the diffusion-controlled region and 0.9 V(RHE) in the kinetically-controlled region. At 0.5 V(RHE), the structural parameters of Pt(111) surface during the ORR are identical with that in Ar saturated solution. The ORR does not affect surface structure at 0.5 V(RHE). However, the occupancy factor of the topmost layer decreases at 0.9 V (RHE). High-order oxidation proceeds in the ORR and the surface at 0.9 V (RHE) is rougher than that at 0.5 V(RHE).

#### 【序】

近年, クリーンなエネルギーシステムとして燃料電池が注目を集めている. しかし, 触媒に用いる Pt が高価かつ希少であること, 燃料電池内の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)の過電圧が高いことが問題となっており, ORR 高活性触媒の開発による Pt 使用量の削減が課題となっている. ORR 活性は触媒の表面原子配列に強く依存しており<sup>1</sup>, 高活性な ORR 触媒の開発には, 原子レベルでの表面構造の理解が重要である. これまでに走査型トンネル顕微鏡や X 線回折法により Pt 単結晶表面の構造を電気化学環境下で決定する研究は多く行われているが<sup>2,3</sup>, 多くは不活性ガス中の測定である. 反応中の電極表面構造を観測する手法は限られており, 特に ORR のような場合, 連続的に反応物の供給する必要がある. そこで, 本研究では, Fig. 1 のようなフローセルを用いて, O<sub>2</sub> 飽和した電解質溶液を循環させることで O<sub>2</sub> の連続的な供給を可能にした. この電気化学セルを用いて ORR について電極反応中の電極表面の表面 X 線回折 (SXRD)測定を行い, 電極表面の構造変化を原子レベルで解明することを目的とする.

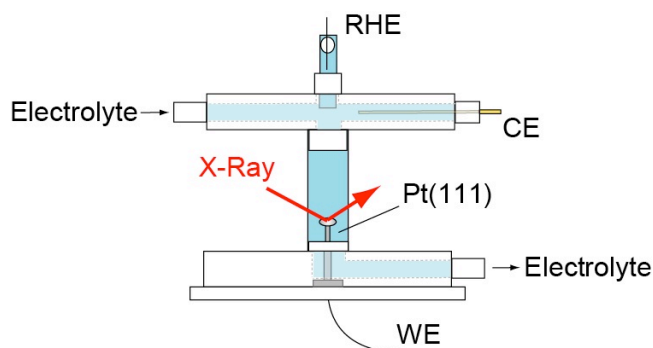


Fig.1 Side view of the flow cell

## 【実験方法】

作用極は Pt(111), 電解質溶液には  $O_2$  を溶存した 0.1 M  $HClO_4$  を用いた. また, 比較のために Ar 脱気した電解質溶液を用いて測定を行った. 測定電位については, 燃料電池触媒の活性評価電位である 0.9 V(RHE)および ORR の反応速度が十分に速く酸素供給速度が律速となる 0.5 V(RHE)とした. SXRD 測定は大型放射光施設 SPring-8 BL13XU および KEK-PF BL4C で行い, 測定ロッドは(0 0)ロッドである. 得られた CTR(Crystal Truncation Rod)をフィッティングして構造解析を行い, 算出されたパラメータから表面構造を決定した.

## 【結果・考察】

0.5 V(RHE)における Ar および  $O_2$  飽和下での CTR 回折プロファイルは一致していた. 一方, 0.9 V(RHE)では表面からの回折寄与が大きい  $L = 1.5$  や 4.5 などの anti-Bragg 付近において  $O_2$  飽和下で強度が減少しており, 表面構造が変化していることが示唆される. SXRD 測定では水素原子の構造決定は難しいため, 解析モデルは Pt 基板および吸着種として酸素のみを考慮している.

詳細な構造解析を行ったところ 0.5 V(RHE)については,

Ar および  $O_2$  下において構造パラメータに変化はない. この電位での ORR は Pt(111) の表面構造に影響を及ぼさないことがわかった. 既報の SXRD の結果と比較しても層間距離や吸着種の被覆率はよく一致していた<sup>2</sup>. Ar および  $O_2$  下における 0.9 V(RHE) の構造解析を行ったところ, Fig. 2 のような構造となった. Ar 雰囲気下では, 表面層の層間隔は既報の結果とよく一致し, 表面には OH が吸着していると考えられる<sup>2,4</sup>. 一方, ORR 反応中では表面 Pt 層の欠陥が増加しており, 表面酸化が進行している. Ar 下における既報の論文と構造を比較すると, 1.17 V(RHE)に相当する表面構造となっており<sup>5</sup>, ORR 中では高次の表面酸化が進行していることが示唆される.

## 【謝辞】

本研究は, NEDO 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された.

## 【参考文献】

- (1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- (2) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16118 (2016).
- (3) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, **58**, 121 (1998).
- (4) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, **6**, 295 (2015).
- (5) J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rahn, F. Carla, R. Felici, J. Stettner, O.M. Magnussen, D.A. Harrington, *Electrochim. Acta*, **224**, 220 (2017).

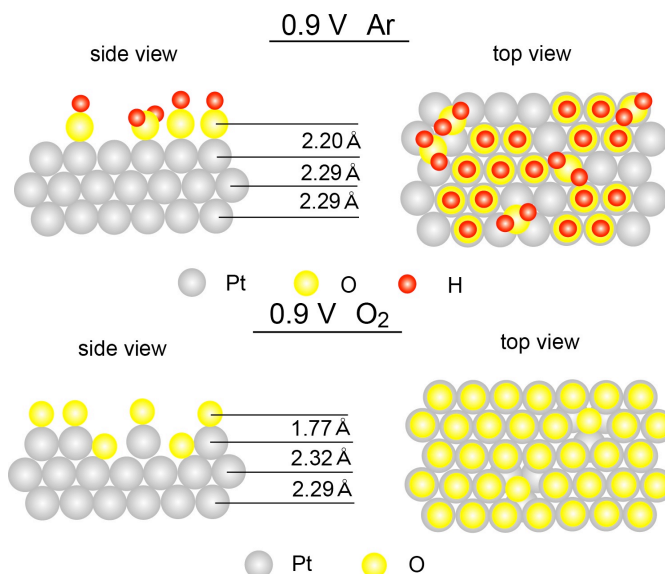


Fig.2 Structural models of Pt(111) at 0.9 V(RHE)