

窒素および酸素飽和過塩素酸水溶液中電気化学環境下における
Pt(111)電極の CTR 測定
CTR Measurements on Pt(111) Electrode under the Electrochemical
Conditions in Perfluoric Acid Solutions Saturated with Nitrogen and
Oxygen

犬飼 潤治^a, 近藤 敏啓^b, 脇坂 暢^a, 青木 誠^a, 小林 駿^a, 秋山 朋弘^c

Junji Inukai^a, Toshihiro Kondo^b, Mitsuru Wakisaka^a, Makoto Aoki^a, Shun Kobayashi^a, Tomohiro Akiyama^c

^a山梨大学, ^bお茶の水女子大学, ^c田中貴金属工業

^aUniversity of Yamanashi, ^bOchanomizu University, ^cTanaka Kikinzoku Kogyo

燃料電池用触媒を模擬した Pt(111)単結晶電極を用いて、窒素および酸素で飽和した過塩素酸水溶液中において、電気化学環境下 CTR を測定した。その結果、酸素飽和環境下では、低電位であっても表面に酸素の吸着が認められた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、Pt(111)、CTR 測定

1. 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池は、低温作動、小型、高出力密度といった特性から、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。今後の本格普及のためには、さらなる高性能化と高耐久化が必須である。とりわけ、高価な Pt 触媒が用いられる空気極において酸素還元反応(ORR)の過電圧ロスが大きく、本格普及には空気極触媒の高活性化が必要不可欠である。Pt-Co などの Pt 合金触媒が高い ORR 活性を有することが、これまで多くの研究者によって見出されてきた。実用触媒にはナノ粒子触媒が用いられているが、さらに高活性な Pt 合金電極触媒の設計指針を得るためには、構造規制された単結晶を用いた研究が効果的である。

今回は、初めて BL19B2 において固液界面の CTR 測定を行うため、比較的データの出やすい Pt(111)単結晶表面を用い、窒素および酸素で飽和した過塩素酸溶液中での CTR 測定を行った。このような条件で CTR 測定が行われるのは世界で初めてである。

2. 実験：

BL19B2 において「溶液供給型 in situ 電気化学セル」を用い、回折計に電気化学セルを設置し、CTR 測定を行った。

試料：純水素で前処理された Pt(111)。

測定環境：0.4 V vs. RHE in 0.1 M HClO₄(窒素あるいは酸素飽和)。

エネルギー：11.27 keV(Pt の L_{III} 吸収端(11.55 keV)の少し低エネルギー側)。

測定に関する注意：回折計の問題で XY ステージか、シーベルステージかのどちらかを選ぶ必要があり、今回はシーベルステージを選択した。そのため、ビームがサンプルの中央に合わせられず、位置合わせ(半割り)にかなりの苦勞を要した。新規に作製したカプトンドームを利用したため、雰囲気制御は完璧であった(ただし、ガスの流速が大きいとマイラーを透過してセル内に気泡がたまってしまうのに注意が必要)。

3. 結果：

今回測定した、窒素下および酸素下における 00 rod(反射率)を図 1 に示す。

第 1 層目：酸素種(水または酸素分子)、0.492 ML、1-2 層間距離 2.90 Å、 σ 0.346

第 2 層目：白金、0.942 ML、2-3 層間距離 2.32 Å、 σ 0.169

第 3 層目：白金、1.00 ML、3-4 層間距離 2.27 Å、 σ 0.0903
とフィッティングできた。

一方、酸素下では、ロッドの形状は窒素下のものと比べてわずかな違いが認められ、

第 1 層目：酸素種(水または酸素分子)、1.01 ML、1-2 層間距離 2.80 Å、 σ 0.230

第 2 層目：白金、0.992 ML、2-3 層間距離 2.31 Å、 σ 0.205

第 3 層目：白金、1.00 ML、3-4 層間距離 2.27 Å、 σ 0.0980

窒素下と同様、白金の表面第 1 層目と 2 層目との間はバルクより 2%ほど広がっており、また、その上に酸素種が 1.0 ML のっている、というフィッティング結果が得られた。これらの酸素種は水、または溶存酸素、あるいはその両者と考えられる。

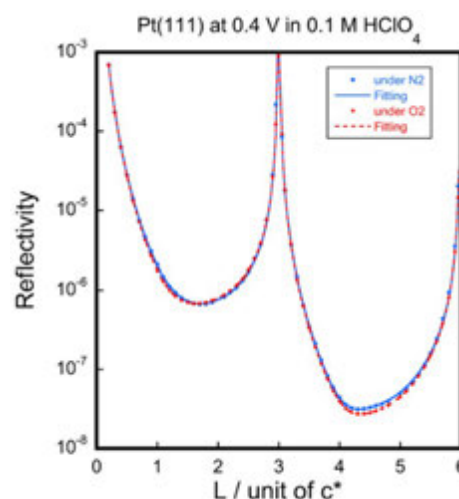


図 1. 窒素および酸素で飽和した 0.1 M HClO₄ 水溶液中、可逆水素電極基準 0.4 V における 00 rod(反射率)。

4. 今後の課題：

1) **試料取り扱い** 今回使用した試料の半値幅は、参考文献[1]のものに比べて大きく、取り扱い中に傷がついた可能性がある。取り扱い方に気を付ける必要がある。

2) **データ処理** いただいたデータファイルは、測定中に記録されたログファイルだけであり、1つ1つの ω スキャンのプロファイルの積分に多くの時間を費やすことになった。以降は SPEC のデータファイルとしていただくか、積分の自動プログラムを作っていただけると幸いである。

3) **他のビームラインにおける実験可能性** 今回初めて BL19B2 で測定を行った。ビーム径およびエネルギー分布が絞れていたが、やはりエネルギーが弱く PtCo 合金単結晶の測定には必ずしも適していない。今後、BL46XU における実験を試みる予定である。

参考文献

[1] T. Kondo, N. Aoki, T. Masuda, and K. Uosaki, "In situ Structural Studies on Pt(111) Single-Crystal Electrode/Electrolyte Interfaces", NIMS Conference 2015, Tsukuba (Ibaraki), July 14 (2015) P092.