

機関番号：12501

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550007

研究課題名 (和文) 電気化学環境下における構造規制反応場の精密構造の決定

研究課題名 (英文) Real structures of the well-defined surfaces in electrochemical environments

研究代表者

星 永宏 (HOSHI NAGAIRO)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30238729

研究成果の概要 (和文)：

表面 X 線回折(SXD)を用いて、Pt 高指数面電極と Pd 単結晶電極の表面構造を電気化学環境下で決定した。Pt 電極の場合、2 原子列のテラス幅を持つ Pt(110) = 2(111)-(111)および Pt(311) = 2(100)-(111)面は(1×2)構造に再配列するのに対し、3 原子列以上のテラス幅を持つ面(Pt(310) = 3(100)-(110), Pt(511) = 3(100)-(111), Pt(331) = 3(111)-(111))は(1×1)構造を持つ。Pt 高指数面の面内構造および層間隔は、電極電位に依存しない。この結果は、吸着水素領域で層間隔が拡大する基本指数面の結果と異なる。

研究成果の概要 (英文)：

We have determined the real surface structures of the high index planes of Pt and the single crystal electrodes of Pd in electrochemical environments. Pt surfaces with 2 atomic rows of terrace (Pt(110) = 2(111)-(111) and Pt(311) = 2(100)-(111)) are reconstructed to (1×2) structure, whereas those with 3 atomic rows of terrace have (1×1) structure (Pt(310) = 3(100)-(110), Pt(511) = 3(100)-(111), Pt(331) = 3(111)-(111)). The in-plane structures and the interlayer spacings do not depend on the applied potentials on the high index planes. These results differ from those on the low index planes of which interlayer spacings are expanded in the adsorbed hydrogen region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

Pt の電極触媒活性は極めて高く、燃料電池をはじめとして様々な触媒に利用されている。触媒活性は電極の原子配列によって鋭敏に変化する。構造制御した Pt 単結晶を用いて、触媒活性の高い表面構造を原子レベルで

解明すれば、実用触媒である Pt ナノ微粒子の表面に同一の構造を形成することで、実用触媒の効率・活性を飛躍的に増大させ得る。

構造規制ナノ微粒子は図 1 に示すような多面体構造を持つ。多面体の表面はテラスとステップ類似の稜から構成されているため、平

平坦なテラスと単原子高さのステップで構成される高指数面(図 2)は構造規制ナノ微粒子のモデルとなり得る。高指数面の構造を原子レベルで精密に決定することは、高活性なナノ微粒子を創製するための極めて重要な指針となる。

電気化学環境下で単結晶面の表面構造を原子レベルで解明するためには、電解液中で電位制御した状態で、表面原子配列を精密に決定せねばならない。ところが、Pt 電極の構造が正確に決定されているのは基本指数面((111), (100), (110))だけで(N. M. Marković et al. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117 (2002).), Pt 高指数面の実構造を精密に決定した報告は皆無である。超高真空中と異なり、電気化学環境下における固液界面には、溶媒・電解質さらには強力な電場が存在する。このような固液界面における Pt 高指数面の精密構造の決定は、未開拓の分野である。

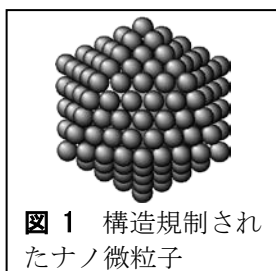


図 1 構造規制されたナノ微粒子

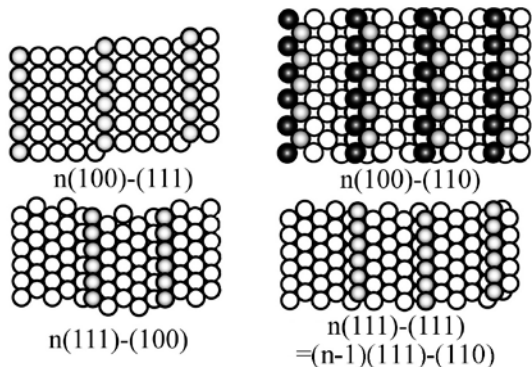


図 2 Pt 高指数面の剛体球モデル

2. 研究の目的

この研究では、表面 X 線回折(SXD)を用いて、電気化学環境下で Pt 高指数面の表面構造を、原子レベルで精密に決定することを目標とする。

研究対象は、図 2 に示す $n(111)-(111)$, $n(100)-(111)$, $n(100)-(110)$ 系列(図 5)の高指数面である。電気化学環境下で表面構造に大きな影響を与える因子は電極電位と吸着種である。Pt 基本指数面の場合、0.05~0.30 V(RHE)の範囲で電極表面に水素原子が吸着するが、この電位範囲で表面第一層と第二層の層間隔 d_{12} が増大する(N. M. Marković et al. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1601 (1993).)。また、触媒毒の CO の吸着により、Pt(111)面の d_{12} は最大で 12% 広がることが報告されている(R. R. Adzic et al. *J. Phys. Chem. B* **109**, 24 (2005).)。

過塩素酸溶液中の Pt 高指数面の場合、0.05

V(RHE)で水素原子が表面に飽和吸着するが、0.50 V(RHE)では水素やイオンは吸着しない。0.10 と 0.50 V(RHE)で SXD を測定し表面構造を決定する。その後、吸着 CO の表面構造への影響を調べる。

3. 研究の方法

単結晶は火炎溶融法を用いて、直径 1 mm の Pt 線(純度 99.99%)から、直径 5 mm 程度のものを自作した。単結晶表面に現れる(111)および(100)ファセットからの He-Ne レーザー反射光を利用して、結晶の方位を合わせた。その後、ダイヤモンドスラリーを用いて機械研磨し、鏡面状の単結晶面を得た。酸素/水素炎中で、融点よりも 100°C 程度低い温度でアニール後、Ar 気流中で冷却することで、原子レベルで平滑な単結晶面を得た。作製した結晶面は、Pt(311) = 2(100)-(111), Pt(511) = 3(100)-(111), Pt(331) = 3(111)-(111), Pt(310) = 3(100)-(110)である。

SPring-8 の BL13XU で表面 X 線回折(SXD)を電気化学環境下で測定し、Pt 高指数面の表面構造を精密に決定した。SXD 用の電気化学セルの窓にはポリプロピレンフィルムを用いた。電解液にはアニオンが Pt 表面に強く吸着しない過塩素酸を使用した。

SPring-8 の管理区域内には CO ボンベを持ち込めないため、Pt 表面の CO 被覆は、メタノールの脱水素酸化($\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt} \rightarrow \text{CO-Pt} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)によって行った。

4. 研究成果

① Pt(310) = 3(100)-(110)面の実構造

吸着 CO 酸化活性の高い Pt(310) = 3(100)-(110)面の実構造を、0.1 M HClO₄ 中、0.50 V(RHE)で決定した。(H, K) = (1,1) (1,-1) (0,1) (0,-1) (1,3) (1,-3) (-2,3) (-2,-3) (2,0)のロッドを測定した。Ar 飽和溶液中の裸の Pt(310)面の各ロッドは、表面が再配列していない(1×1)構造のモデルで、最もよく再現できる(図 3)。表面第一層と第二層の層間隔 d_{12} もバルクと大差なかった。構造最適化した実構造の剛体球モデルを図 4 に示す。

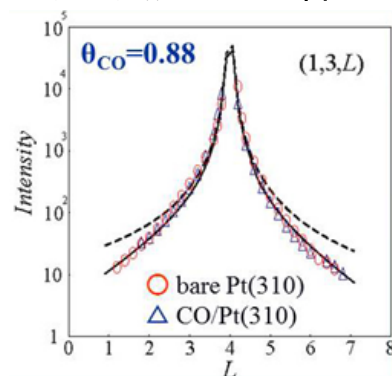


図 4 Pt(310)の(1, 3)ロッド。実線は構造最適化した(1×1)構造による計算値。

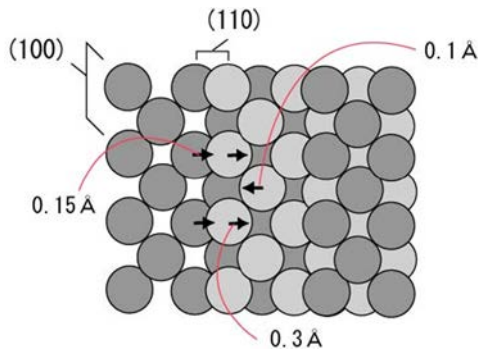


図 4 Pt(310) = 3(100)-(110)の実構造

吸着 CO 存在下での実構造を決定するため、メタノールを解離吸着させることにより、Pt(310)面に CO を吸着させた。赤外反射スペクトルの CO バンド強度を用いて、CO の被覆率を評価したところ 0.88 となった。このことから、Pt(310)上に CO は飽和吸着していることが確認された。吸着 CO が飽和吸着した状態で得られたロッドは、裸の Pt(310)と同じ構造モデルでよく再現できた(図 3)。このことは、吸着 CO は Pt(310)表面に全く影響を及ぼさないことを示す。この結果は、CO の吸着により層間隔が拡大する Pt 基本指数面の結果と異なる。表面構造が(1×1)であることが決定されたため、吸着 CO 酸化の活性サイトはキンク構造であることが証明された。

② Pt(311) = 2(100)-(111)面の实構造

テラス原子列数が 2 の Pt(110) = 2(111)-(111)の表面は、(1×2)に再配列することが知られている。同じくテラス原子列数が 2 の Pt(311)面の实構造を決定した。

測定に用いたロッドを以下に示す。

0.5 V: $(H, K) = (1, 0) (2, -1)(1, -1)(-1, -1) (0, -1) (-1.5, 0)$

0.1 V: $(H, K) = (1, 0) (2, -1)(1, -1)(-1, -1) (0, -1)$

Pt(311)面の各ロッドは、0.10 V および 0.50 V(RHE)において、表面が(1×2)に再配列しているモデルでよく再現することができる(図 5)。表面第一層と第二層の層間隔は、バルクと比べて 0.8%縮小していた。この層間隔の縮小は、真空中の DFT 計算から予測される値と比べて小さい。溶媒の水の吸着が層間隔の縮小を緩和していると考えられる。

面内の構造および層間隔は電位に依存しない。このことは、吸着水素が存在する 0.1 V(RHE)で層間隔が拡大する Pt 基本指数面と異なる。

構造最適化した Pt(311)面の剛体球モデルを図 6 に示す。

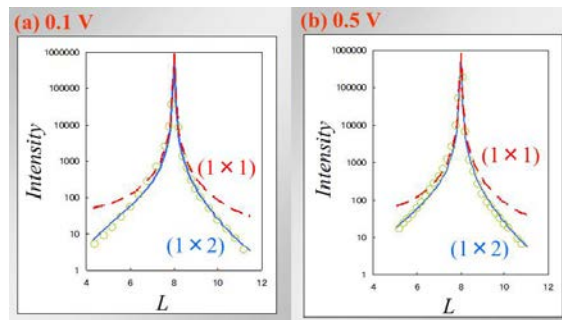


図 5 Pt(311)面の(1,-1)ロッド(緑丸)。(a) 0.1 V (RHE), (b) 0.5 V (RHE)。点線は(1×1)モデル、実線は(1×2)モデルによる計算値。

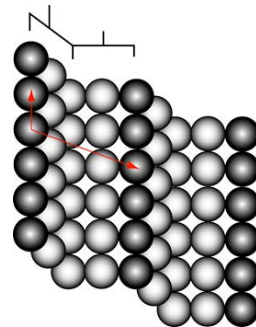


図 6 Pt(311) = 2(100)-(111)の実構造

③ Pt(511) = 3(100)-(111)および Pt(331) = 3(111)-(111)面

前述のようにテラス原子列数が 2 の Pt(110) = 2(111)-(111)面と Pt(311) = 2(100)-(111)面は(1×2)に再配列する。この再配列の原因を明らかにするため、テラス原子列数が 3 の Pt(511) = 3(100)-(111)および Pt(331) = 3(111)-(111)面の实構造を決定した。測定に用いた各面定ロッドを以下に示す。

Pt(331) = 3(111)-(111):

$(H, K) = (0, 1) (1, 1) (-1, 0) (2, 2) (1, 3) (0, 2)$

Pt(511) = 3(100)-(111)

$(H, K) = (1, 2) (1, 1) (-1, 1) (-1, 0) (0, -1) (3, -2)$

両面ともに、測定ロッドを(1×1)モデルでよく再現できた。このことから、3 原子列のテラスを持つ面は再配列しないことが分かる。面内構造と層間隔は、Pt(311)面と同様に、電位に依存しない。

テラス原子列数が 2 の高指数面では再配列が起こるのに、3 の面は再配列しない理由を考えてみる。テラス原子列数 2 の面は、図 7 に示すように、再配列することによって、エネルギー的に安定な(111)テラスの幅が 2 原子列から 3 原子列に拡大する。それに対し、テラス原子列数が 3 の面は、再配列しても(111)構造は変化しない(図 8)。以上のことから、再配列による(111)テラス幅の拡大が再配

列の駆動力になっていると考えられる。

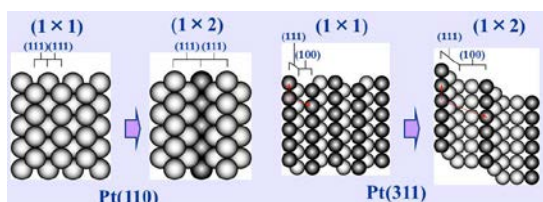


図7 テラス原子列数が2のPt高指数面の再配列による(111)テラス幅の変化

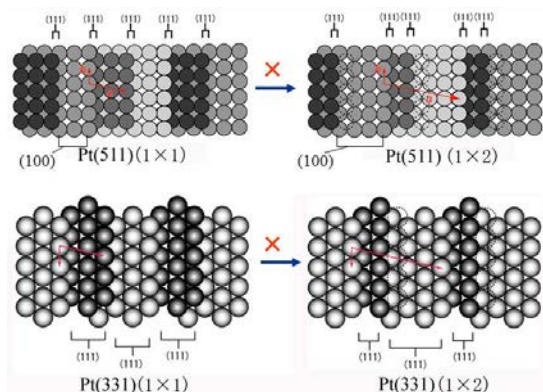


図8 テラス原子列数が3のPt高指数面が再配列すると仮定したときの表面構造の変化

⑤ 結論

テラス原子列数が2のPt単結晶面は(1×2)に再配列するのに対し、テラス原子列数が3以上の面は再配列しない。再配列後にエネルギー的に安定な、(111)テラスの幅が増大することが再配列の駆動力となっている。

Pt高指数面の面内構造と層間隔は電極電位に依存しない。この結果は、吸着水素領域で層間隔が拡大するPt基本指数面の結果と異なる。

この研究でPt高指数面の構造を正確に決定したことにより、高指数面を用いて電極反応を測定することで、反応活性サイトの構造を原子レベルで明らかにできる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Hoshi, A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata, Surface X-ray diffraction of high index plane of platinum containing kink atoms in solid-liquid interface: Pt(310) = 3(100)-(110), *Electrochim. Acta*, 53(21), 6070-6075 (2008).
- ② N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, Surface X-ray Scattering of Stepped Surfaces of

Platinum in Electrochemical Environment: Pt(331) = 3(111)-(111) and Pt(511) = 3(100)-(111), *Langmuir* 27(7), 4236-4242 (2011).

[学会発表] (計6件)

- ① N. Hoshi, A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata, Determination of Real Structures of High Index Planes of Platinum with in-situ Surface X-ray Scattering, 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (Seville) (2008.9.7-9.12).
- ② 星 永宏, 中原 章, 中村将志, 坂田修身, 表面X線散乱による電気化学環境下でのPt高指数面の構造決定, PF研究会「電気化学への放射光利用X線技術の応用」(つくば) (2008.8.6)
- ③ 星 永宏, 構造規制電極による反応の活性化, 2009年電気化学秋季大会(東京), 特2H06 (2009.9.11)
- ④ 星 永宏, 燃料電池を活性化する電極触媒の表面構造—原子レベルで構造規制した単結晶電極による挑戦—, 触媒学会千葉地区講演会(千葉), (2010.6.11)
- ⑤ 星 永宏, 金属単結晶, 平成22年度第18回セラミックス基礎秋季教室(千葉), (2010.11.29)
- ⑥ 星 永宏, SPMイメージングおよび表面X線回折, 第68回表面技術アカデミック研究会討論会 表面のキャラクタリゼーション(習志野), (2010.12.1)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星 永宏 (HOSHI NAGAIHIRO)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30238729

(2) 研究分担者

中村将志 (NAMAMURA MASASHI)
千葉大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70348811

(3) 連携研究者

なし