

## 水電解反応中の Pt 電極界面構造の解明 Elucidation of interfacial structure on Pt electrode during water electrolysis

中村将志\*, 久米田友明, 田中駿乃介  
千葉大学大学院工学研究科

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Masashi NAKAMURA,\* Tomoaki KUMEDA, and Shunnosuke Tanaka  
Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

### 1 はじめに

水素社会の実現に向け、自然エネルギーを利用した水の電気分解が注目されている。水電解の触媒では Pt が高活性を示すが、Pt は燃料電池触媒にも用いられるため、資源の枯渇が懸念されている。コスト低減のためにも貴金属使用量を大幅に削減する必要がある。水電解では、酸素発生反応(OER: Oxygen evolution reaction)と水素発生反応(HER: Hydrogen evolution reaction)があるが、OER の過電圧が大きいことが問題となっている。このため高活性な電極触媒の開発が世界中で進められている。水電解には用いる電解質によりプロトン導電性膜を用いる固体高分子形とアルカリ水電解の 2 つのタイプが主に用いられている。近年、イオン導電性や耐久性に優れたアニオン交換膜が合成されており、アニオン導電性膜を用いた固体高分子水電解も実用化されつつある。しかし、アルカリ中では酸性溶液中に比べ HER 活性が低くなるため、HER 高活性な電極触媒の開発も求められている。

高活性電極触媒の開発が求められているが、高活性な表面構造や反応機構などの解明も重要であり、表面原子配列が規整された単結晶モデル電極を用いた研究も盛んに行われてきた。しかし、OER では 1.5 V vs RHE より高電位側で起こる。このような高電位側では、Pt 表面が高次酸化するため表面ラフネスが大きくなり、単結晶表面を用いても、表面原子配列が維持されず測定が困難と考えられていた。しかし、最近の走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた研究では、表面の荒れは酸化層が還元される際に起こることが報告され、高電位側の保持だけでは単原子ステップ程度の凹凸のみ形成される[1]。また、Pt 酸化物については、放射光を用いた表面 X 線回折も行われ、ラフネスの深さ方向について調べられている[2]。

電極表面については、これまでも SPM や表面 X 線回折による構造観測が行われてきたが、多くの研究は反応が起きていない状態で観測することが多い。特に水電解反応中では水素および酸素ガスが連続的に発生している状況であり、単結晶電極表面の汎用的な表面分析法である SPM や赤外分光での観測は非常に困難となっている。

一方、硬 X 線は水溶液層を透過できるためフローセルを適用でき、発生ガスを連続的に除去することが可能である。

これまで Pt 単結晶電極を用いて OER 活性調べたところ、表面を電気化学的に酸化還元処理すると Pt(111)表面で活性が飛躍的に向上した。また、HER については Pt(110)電極が高い活性を示す。そこで本研究では、Pt 単結晶電極を用いて OER および HER 反応中の界面構造を X 線 Crystal truncation rod(CTR) 散乱により調査した。

### 2 実験

OER については Pt(111)、HER については Pt(110)を用いた。電解質溶液には 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および 0.1 M HClO<sub>4</sub> を用いた。電位は全て RHE 基準である。測定前には誘導加熱炉を用いて Ar 下でアニーリングすることにより清浄表面を調製し、ボルタモグラム測定により確認した。測定中は、反応生成物を速やかに供給・排出できるようにフローセルを用いた。不活性ガスにより脱気された電解質溶液を液溜からローラーポンプを用いて作用極表面に連続的に供給した。測定は Photon Factory BL-3A で行い、図 1 のようにフローセルを 4 軸回折計に取り付けた。入射 X 線のエネルギーは 15 keV である。



図 1 : BL-3A においてフローセル設置後の 4 軸回折計

### 3 結果および考察

はじめに、X線回折により決定されたPt(111)電極表面上におけるOER活性サイトについて述べる。Pt(111)電極を0.1 M HClO<sub>4</sub>中において0.05 ~1.6 V vs RHEの間で電位サイクルすると2および3サイクル目でOER活性は大きく向上することがわかった。1.6 VにおけるOERによる酸化電流はサイクル前の9倍に達する。そこで、specular CTRから活性化される表面構造を決定した。図2はOER高活性となる3サイクル後に、さらなる表面酸化を防ぐため1.0 Vに保持し測定したspecular CTRである。アニール後の平滑なPt(111)表面のCTRと比較し、 $L = 1\sim 2$ および4~5において回折強度が弱くなっている。表面のラフネスによるものであり、この領域の微細構造は電位サイクルに依存していた。このCTRより表面酸化の構造解析を行ったところ、表面層のPt被覆率が減少していた。酸化還元サイクルを繰り返すことにより、徐々にラフネスが大きくなっており、OERを活性化する2サイクル後には表面下2層目のPt原子の被覆率が僅かに減少した。これまでのSPMによる研究では、電位サイクルによりPt(111)表面に、原子空孔とアイランドが形成することが知られているが、2サイクル後には表面下2層目にも原子空孔が形成され、この空孔がOER活性サイトであると言える。

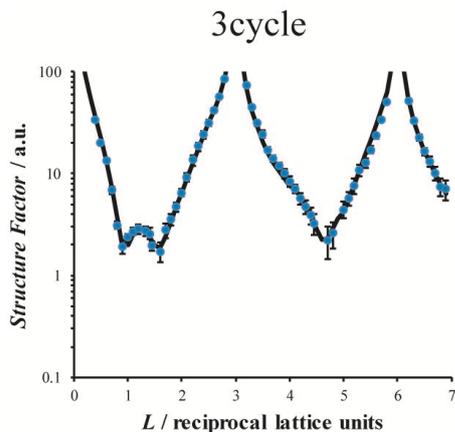


図2 : 0.05~1.6 V vs RHE 電位サイクル後の0.1 M HClO<sub>4</sub>中Pt(111)表面からの specular CTR. 測定電位: 1.0 V vs RHE.

HERについては、アルカリ中における高活性化が求められている。そこでPt(110)表面におけるHER反応中のX線回折測定を行った。アルカリ溶液中のHER活性はアルカリ金属イオンに依存することがわかり、Li<sup>+</sup>が高活性となる[3]。そこで0.1 M LiOHを用いて、HER中-0.05 V vs RHEで測定した。図3にPt(110)電極の specular CTRを示す。このCTRから構造解析を実施した。Pt(110)表面は1×2に再構成しており、最表面のPt原子は表面緩和により1層目と2層目の間隔は短くなっている。振動分光からHER中に水素は最表面のPtに吸着することが知ら

れており[4]、水素吸着によるPt層間の緩和が起こったと考えられる。

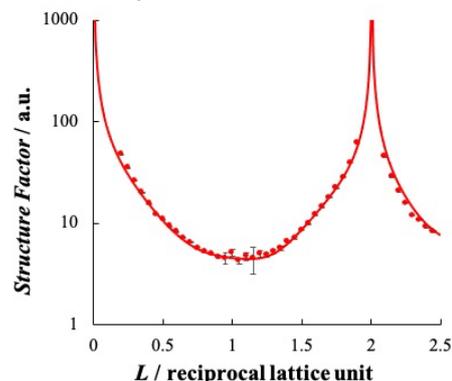


図3 : 0.1 M LiOH中Pt(110)表面からの specular CTR. 測定電位: -0.05 V vs RHE.

### 4 まとめ

フローセルを用いることにより、HERおよびOERのような気体発生中においても電極表面構造を in-situ 観測することが可能となった。OERでは、Pt(111)表面の活性サイトを特定でき、HERにおいては、反応中間体種である吸着水素により表面緩和が起きていることが明らかとなった。

### 参考文献

- [1] L. Jacobse, Y. F. Huang, M. Koper and M. J. Rost, *Nat. Mater.* **17**, 277 (2018).
- [2] J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rah, F. Carla, R. Felici, J. Stettner, O. M. Magnussen and D. Harrington, *Electrochim. Acta* **224**, 220 (2017).
- [3] S. Tanaka, S. Takaya, T. Kumeda, N. Hoshi, K. Miyatake and M. Nakamura, *Int. J. Hydrog. Energy* in press.
- [4] M. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hoshi, *Surf. Sci.* **605**, 1462 (2011).

\* mnakamura@faculty.chiba-u.jp