

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

(千葉大学大学院工学研究科・JASRI/SPring8*) 星 永宏・中原 章・中村将志・坂田修身*

1. 緒言 テラスとステップの構造を系統的に変化させられる Pt 高指数面は、電気化学反応の活性サイトを評価するのに強力な武器となる。高活性な反応場の構造を正確に決定するためには、電気化学環境下(水溶液中・電位制御下)で Pt 高指数面の実構造を測定する必要がある。しかし、電気化学環境下で構造が決定されているのは、Pt 基本指数面だけであり [1]、Pt 高指数面に関しては超高真空中の LEED による研究例があるだけで[2]、電気化学環境下での報告例は皆無であった。

我々は、表面 X 線散乱(SXS)を用いて一連の Pt 高指数面： $Pt(311) = 2(100)-(111)$ 、 $Pt(511) = 3(100)-(111)$ 、 $Pt(331) = 3(111)-(111)$ 、 $Pt(310) = 3(100)-(110)$ の実構造を電気化学環境下で決定した。今回は、その結果をまとめて報告する。

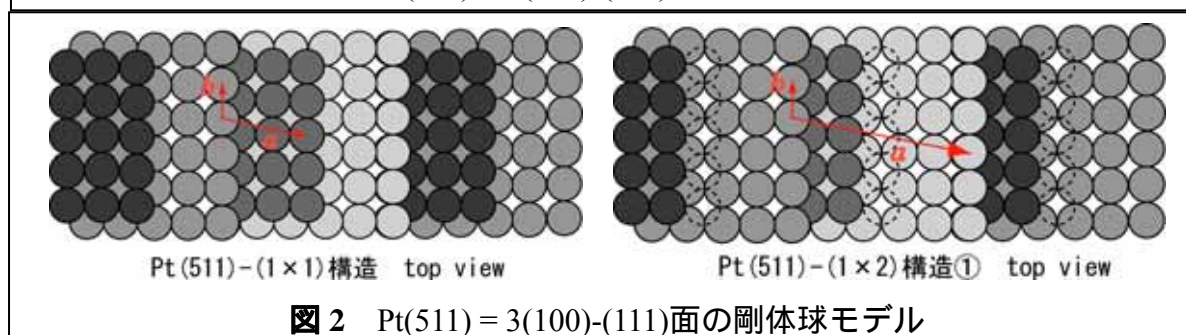
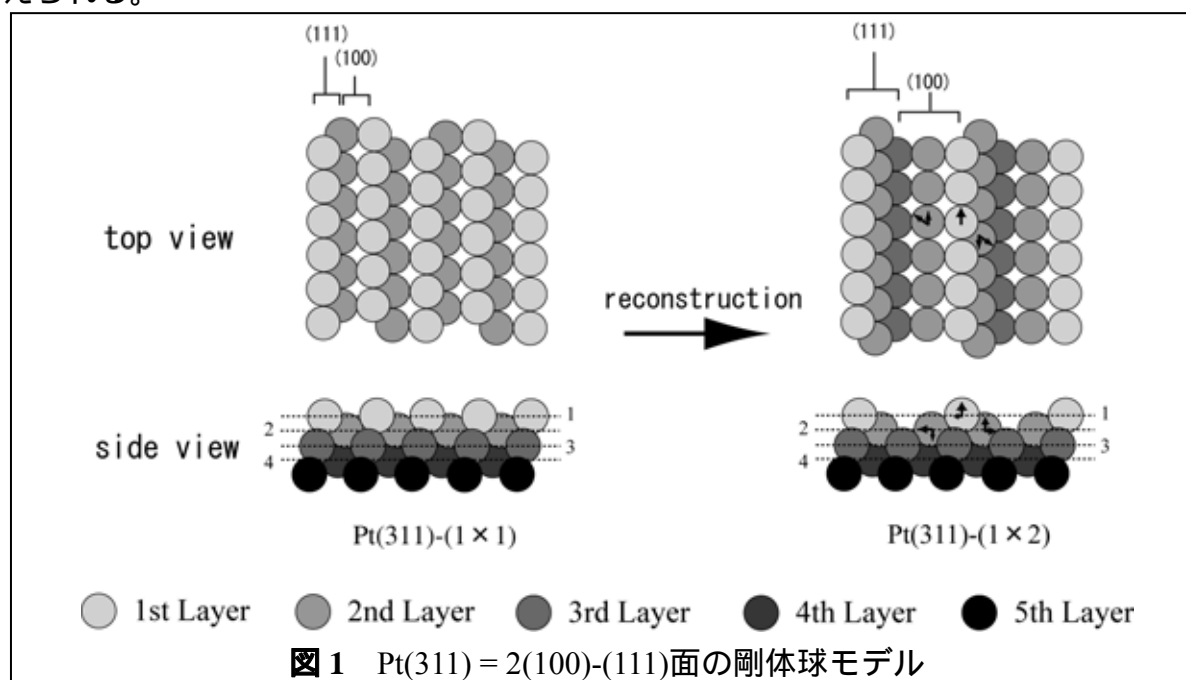
2. 実験 Pt高指数面は火炎溶融法により自作した。結晶面を酸素/水素炎中でアニール後、 N_2/H_2 気流中で室温まで冷却して、表面構造を規制した。SXSはSPring-8 の BL13XUで測定した。電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用い、電極表面に水素が吸着する 0.1 V(RHE)と電気化学反応が起こらない 0.5 V(RHE)でCTRを観測した。

3. 結果と議論 バルク末端が2原子列のテラスと単原子ステップで構成される $Pt(311) = 2(100)-(111)$ 面は、表面が (1×2) に再配列したモデル(図 1)でCTRをよく再現できる[3]。同じく2原子列のテラスを持つ $Pt(110) = 2(111)-(111)$ 面も、 (1×2) に再配列することが報告されている[1]。 $Pt(110)$ 面の表面第一層と第二層の間隔 d_{12} は、水素が吸着する 0.1 V(RHE)で拡大するが[1]、 $Pt(311)$ 面の表面構造に電位依存性はなかった。また、DFT 計算によれば、 $Pt(311)$ の d_{12} はバルクの値と比べて 19%縮小すると予測されているが[4]、電気化学環境下での d_{12} の変化は5%以下であった。超高真空中では、ステップの上面層から下層に電子が移行することにより、 d_{12} が縮小すると説明されている。電気化学環境下で d_{12} の変化が小さいのは、溶媒である水分子の吸着によりステップ部分の分極が小さくなるためと考えられる。

表面再配列の有無を検討するため、テラス原子列数が3原子列の $Pt(511) = 3(100)-(111)$ 面と $Pt(331) = 3(111)-(111)$ 面のSXSを測定した。これらのCTRは (1×1) のモデルでよく再現される。テラス原子列数が2の $Pt(311)$ と $Pt(110)$ 面は (1×2) に再配列するのに対し、テラス原子列数が3の面が再配列しないのは、以下の理由が考えられる。テラス原子列数が2の面の場合、 (1×2) への再配列によってエネルギー的に安定な(111)テラスの幅が広がるのに対し(図 1)、3原子列の面の場合には再配列によって(111)テラスの幅は変化しない(図 2)。以上のことから(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。層間隔を調べると、 $Pt(511)$ 面の d_{12} はバルクと比較して36%縮小しており、 $Pt(311)$ 面の d_{12} の変化と比べて著しく大きい。一方、 $Pt(331)$ 面の d_{12} は吸着水素の存在しない0.5 Vでもバルクと比較して13%拡大している。一方、 $Pt(110)$

面の場合、0.5 Vにおける d_{12} はバルクと同じ値である[1]。

ステップ部分にキंक構造を持つPt(310) = 3(100)-(110)面は、吸着COの酸化に対して高い活性を示す[5]。この実構造は(1×1)構造であり、 d_{12} の値もバルクとほぼ同じである[6]。COが吸着しても、実験誤差の範囲内で構造に変化はない。LEEDによると、この系列の高指数面はfacetingを起こすと報告されているが[2]、電気化学環境下ではfacetingの兆候は見られない。この面は電気化学環境下で強固な構造をとっていると考えられる。



文献

- [1] Marković, N. M.; Ross Jr., P. N. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 45, 117.
- [2] Blakely, D. W.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1977**, 65, 419.
- [3] Nakahara, A.; Nakamura, M.; Sumitani, K.; Sakata, O.; Hoshi, N. *Langmuir* **2007**, 23, 10879.
- [4] Jenkins, S. J.; Petersen, M. A.; King, D. A. *Surf. Sci.* **2001**, 494, 159.
- [5] Mikita, K.; Nakamura, M.; Hoshi, N. *Langmuir* **2007**, 23, 9092.
- [6] Hoshi, N.; Nakahara, A.; Nakamura, M.; Sumitani, K.; Sakata, O. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6070.

謝辞 この研究は NEDO から委託されて実施された。関係各位に感謝する。