

陽イオンによる金属防食技術の確立

中村 将志¹, 遠藤 理²

¹千葉大学大学院工学研究科, ²東京農工大学工学部

概要 電極界面にはバルク相とは異なるイオン分布が存在し、電気二重層と呼ばれている。この電気二重層には、内部ヘルムホルツ層と呼ばれる表面に化学吸着による特異吸着層と、水和した電解質イオンがクーロン力など微弱な相互作用によって形成される外部ヘルムホルツ層およびさらに外側の拡散二重層からなる。これまで吸着層は電極反応の阻害など重要な影響を及ぼすことが知られているが、近年の研究では、吸着層以外のイオン層も電極反応に関与していることが分った。そこで、外部ヘルムホルツ層に存在するイオン種を利用した金属防食の基礎技術を確立するために、X線回折法および赤外分光法により表面酸化過程のその場観測を行なった。

基板金属には、触媒として重要な Pt を用い、詳細な表面構造を議論するために単結晶電極とした。電解質溶液には LiOH および CsOH を使用した。アルカリ金属イオンは水和エネルギーが大きいと、表面に直接吸着するよりも水和して外部ヘルムホルツ層を形成する。赤外分光法によって、LiOH 中では Pt の初期酸化において PtOH を形成することが判明した。さらに高電位では、PtOH から PtO に酸化される。一方、CsOH 中では PtOH の形成が確認されなかった。アルカリ金属イオンによって表面酸化が異なることが分った。

次に X 線回折による詳細な構造解析を行い、各原子の構造パラメータを決定した。LiOH 中では、X 線回折強度に大きな変化はなく、PtOH や PtO の形成によっても Pt 原子層には大きな構造変化はみられなかった。しかし、CsOH 中では、回折強度が大きく減少しており、Pt 表面層に多くの欠陥が生じていた。表面欠陥は、PtO₂ のような高次の酸化膜形成によるものと考えられる。Li⁺ は酸素原子との親和性が高いため、PtOH や PtO の酸素と強く相互作用しており、表面層を安定化している。一方、Cs⁺ は Li⁺ より酸素親和性が低いため、表面層を安定化することができず、高次の酸化が進行したものと考えられる。以上のように外部ヘルムホルツ層のイオン種により、表面酸化を抑制することが可能となった。

1. 研究目的

金属腐食による経済的損失は大きく、また腐食による事故等は社会的にも重大な損害を与える。金属腐食の初期過程は、金属表面にハロゲン化物イオンや酸素など電氣的陰性度の高いものが吸着することからはじまる。従来は、溶液中に含まれているこれらの吸着物の濃度や pH などが、腐食速度に影響を及ぼすと考えられており、防食には吸着イオンの含有量や pH の調整が重要とされてきた。

電極と電解質溶液の界面には、各相での化学ポテンシャルの違いにより電位差が生じる。溶液側ではイオンは電極界面で吸着や水和し正負の電荷層を形成する。これを電気二重層と呼ぶ。Fig. 1 に現在の電気化学分野で広く

知られている電気二重層モデルを示す。電気二重層内では、主に化学結合で表面に直接吸着(特異吸着と呼ぶ)したイオン層である内部ヘルムホルツ面 (Inner Helmholtz Plane, IHP) や、最近接している水和された非特異吸着イオンの層である外部ヘルムホルツ面 (Outer Helmholtz Plane, OHP)、および OHP より外側には拡散二重層がある。アルカリ金属イオンなどは水和されやすく電極表面に直接吸着することはあまりない。腐食はこの電気二重層内で吸着や酸化物形成などを経て進行するが、その過程は非常に複雑である。

従来では OHP に存在するイオン種は電極反応に関与しないものと考えられていた。OHP イオン種は水和されて

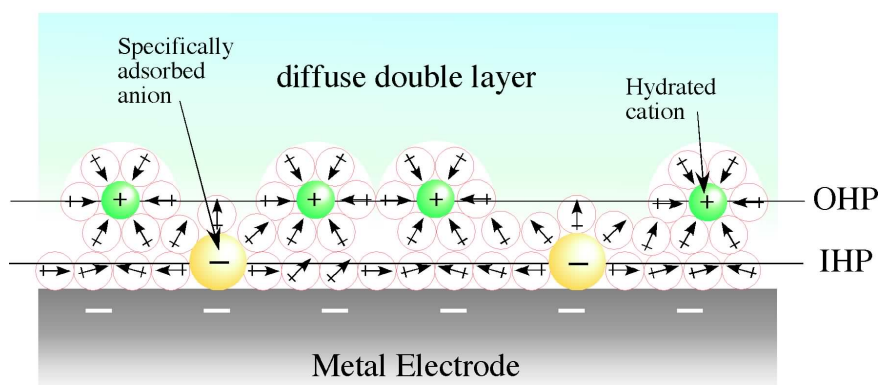


Fig. 1. Schematic model of electric double layer

おり、基板や吸着種とは水素結合のような微弱な相互作用しかないためである。しかし最近の研究では、OHP イオン種によっても大きく影響を与えることが報告されている^[1,2]。これらの研究は、水和イオン種の種類を変え電極反応を調べているものであり、精密な構造情報がない。このため、どのような相互作用が働いているかよく分っていないが、共有結合的な強いものではなく、水素結合や静電的な弱い相互作用が生じていることが予測される。よって、金属の腐食過程においても OHP イオン種が反応速度に大きく影響をおよぼすことが考えられる。我々の最近の研究では、OHP のイオン種が IHP の吸着を促進していることが明らかとなった^[3]。一般的な腐食過程においても、さまざまな陽イオンが含まれている場合が多く、OHP の影響は無視できない。よって、OHP に比較的強く相互作用できるイオン種を配置できれば、表面原子の溶解や酸化を抑制できる。

このような防食剤の開発には、OHP イオン種が表面とどのような相互作用をしているかなどの原子レベルで電気二重層構造を理解する必要がある。しかし、吸着層に関しては走査型トンネル顕微鏡や振動分光などにより詳細な構造が分っているが、OHP のイオン種は水和しており、基板や吸着種と水素結合など微弱な相互作用をしているため、従来の表面分析手法では、測定が困難である。走査型プローブ顕微鏡は、探針を用いるため弱い相互作用しているイオン種などは弾き飛ばす可能性があり、振動分光法でもバルク種と区別できない問題がある。そこで本研究では、X 線回折法を用いて Pt(111)表面の酸化過程における OHP の影響を調査することを目的とする。X 線は物質との相互作用が弱いため、高い浸透性があり、固液界面

においても非破壊的に界面の構造情報を得ることができる。表面 X 線回折法により精密構造解析を行い、赤外分光により表面酸化物種の同定を行なった。以上の測定から電極表面の酸化物形成や表面の荒れに対して非特異吸着イオンのアルカリ金属カチオン種が及ぼす影響を明らかにした。

2. 研究方法

電極には Pt(111)単結晶を用いた。水素酸素炎中で 1,200 K までアニール後、アルゴン気流中で冷却した。冷却後は超純水で表面を保護し、それぞれの電気化学セルにセットした。ポテンシオスタットによる電極電位の制御のために3電極を使用した。用いた参照電極は Hg/HgSO₄ であるが、以下では全て可逆水素電極 (RHE) 基準に換算してある。電解質溶液は超純水によって調整された 0.1 M LiBr および CsBr 溶液を用いた。

赤外分光測定には、60°にカットされた BaF₂ および CaF₂ の台形プリズムを用いた反射吸収分光法により測定した。検出器には液体窒素冷却の MCT を用いた。BaF₂ および CaF₂ プリズムは酸性およびアルカリ性溶液中では、わずかに溶解することが知られている。この場合 Ba²⁺ や Ca²⁺ が電解質溶液中に存在するために、電気二重層内にも影響を及ぼすことが予想される。そこで、Fig. 2 のようにプリズムと電極の間にポリプロピレンの薄膜を入れることによって、溶解した Ba²⁺ や Ca²⁺ の電解質溶液への混入を防いだ。また、プリズムでの赤外光の全反射を防ぐために、プリズムとポリプロピレン膜の間には水を挿入してある。

X 線回折測定は SPring-8 BL13XU に設置されている多軸回折計を用いて行なった。表面層など2次元格子から

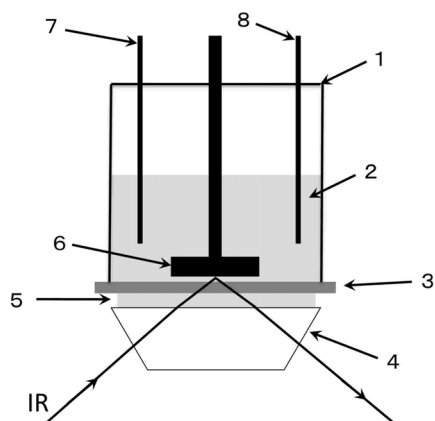


Fig. 2. Schematic of the IR cell: 1, glass cell; 2, electrolyte; 3, polypropylene film; 4, IR prism; 5, water layer; 6, working electrode; 7, counter electrode; 8, reference electrode.

の X 線回折は、Crystal Truncation Rod (CTR) と呼ばれるロッド状の強度分布を与える。この CTR の強度分布が表面や界面での構造により変化する^[4]。そこで X 線回折測定では、表面垂直方向の電子密度分布を反映した specular CTR の測定を行なった。X 線構造解析には、ANA-ROD ソフトウェアを用いた^[5]。使用した X 線のエネルギーは 12.4 keV である。

3. 研究結果および考察

3.1 電流電位曲線

0.1 M LiOH、CsOH、および 0.5 M LiOH + 0.5 M CsOH 中における Pt(111) の CV を **Fig. 3** に示す。0.3 V 以下における酸化還元波は、水素イオンの吸脱着に起因するものであり、こちらはカチオン種の影響はない。一方、0.6 V 以上の酸化還元波は Pt 表面の酸化および酸化物の還元に対応するものであり、カチオン種によってピーク電位や形状が大きく異なっている。非特異吸着カチオン種が表面酸化に対して影響を及ぼしていることが示唆される。また、LiOH と CsOH の混合の電解液では、LiOH 中に近い CV が得られた。よって、表面の酸化過程は Cs⁺ より Li⁺ が強く影響を及ぼしていると考えられる。

3.2 赤外分光測定

Pt 表面上の酸化物種については、XPS などでも OH_{ad} や O_{ad} が吸着すると言われている^[6,7]。これらの酸化物種は振動分光法によって同定することができるが、とくに

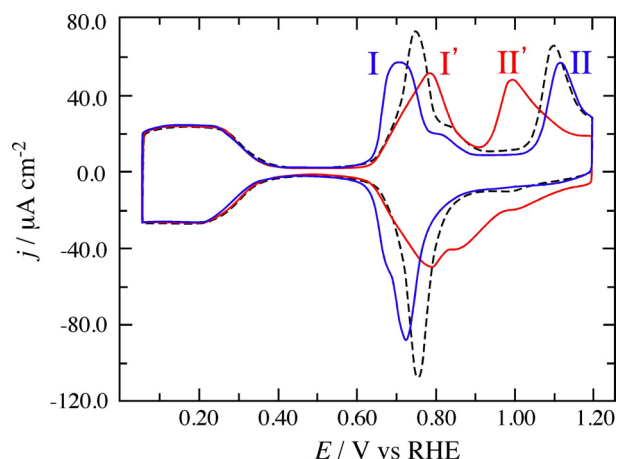


Fig. 3. Cyclic voltammogram of Pt(111) in 0.1 M LiOH (blue line), 0.1 M CsOH (red line), and 0.05 M LiOH + 0.05 M CsOH (dashed line). The scanning rate is 0.05 Vs⁻¹.

Pt(111)表面上の OH_{ad} に関しては 1,000-1,100 cm⁻¹ に稜動振動 (PtOH の面内変角振動) に帰属できる特徴的な吸収がみられる。この波数領域には、他の酸素種の振動バンドがないため OH_{ad} の帰属には適している。0.1 M LiOH および CsOH 中における Pt(111) の IRAS 結果を **Fig. 4** に示す。本研究では、参照電位 0.5 V との差スペクトルを求めているため、ピークが上向きなら、基準となる 0.5 V に比べて吸収が大きく、下向きの時はより吸収が小さいことを意味する。LiOH 中では、0.8 V 以上で 1,130 cm⁻¹ にブロードなバンドが観測された。このバンドは、OH_{ad} の稜動振動に帰属される。過去の真空中の報告では 1,018 cm⁻¹ に観測されており、DFT 計算と合わせ (3×3)-3(OH+H₂O) の稜動振動に帰属されている^[8,9]。また酸性溶液中では同様の OH_{ad} 振動モードが 1,052 cm⁻¹ に観測されている^[10]。OH_{ad} への帰属を確かめるため、重水を用いた実験を行なった。0.1 M LiOD において Pt(111) の IRAS 測定を行なったところ水素の同位体シフトにより 1,130 cm⁻¹ のバンドが観測されなかった。よって、このバンドは H 原子を含むことが確認できる。また、LiOH 中では過去の酸性溶液中の結果 (1,052 cm⁻¹) と比べ高波数側に観測された。このシフトは OH_{ad} が Li⁺ と強く相互作用しているためと考えられる。水和アルカリ金属カチオンが水の O 原子孤立電子対に配位すると HOH 変角振動が 30 cm⁻¹ 程度シフトすることが報告されている^[11]。

1,130 cm⁻¹ 付近のバンドの出現電位は CV (**Fig. 3**) での

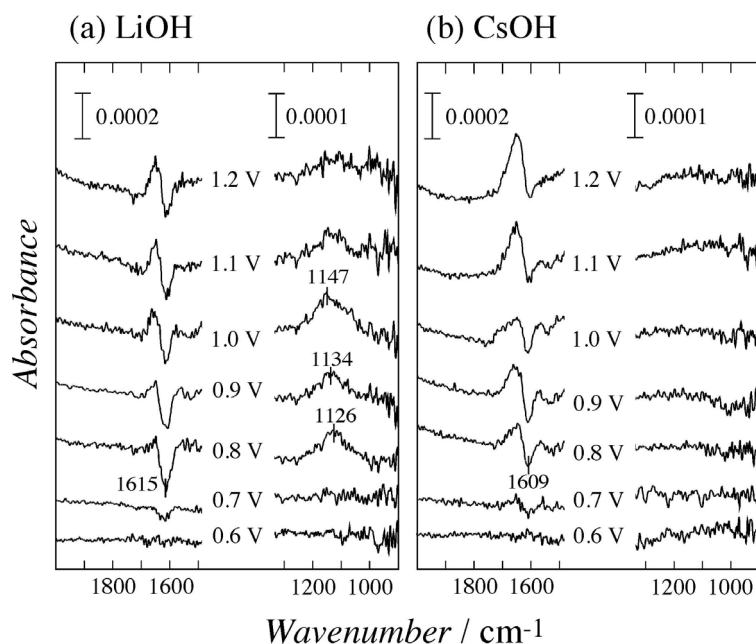


Fig. 4. Potential dependence of the IR spectra of Pt(111) in (a) 0.1 M LiOH and (b) 0.1 M CsOH. Reference potential is 0.5 V vs RHE. Resolution: 4 cm^{-1} .

アノードピーク I の電位とよく一致しており、ピーク I が PtOH_{ad} の形成反応と帰属できる。このバンド強度は高電位側のアノードピーク(ピーク II)の 1.1 V 付近から減少していく。従って、LiOH 中のピーク II は PtOH_{ad} の酸化が部分的に進行し PtO_{ad} を形成する反応によると考えられる。

$1,615 \text{ cm}^{-1}$ 付近に下向きバンドが LiOH、CsOH で共に観測され、両者とも似た挙動である。硫酸中において Pt(111) 上の吸着水の変角振動 (δ_{HOH}) が $1,605\text{-}1,620 \text{ cm}^{-1}$ に観測される^[12]。よって、このバンドは吸着水の δ_{HOH} と帰属できる。先述のように、参照電位 0.5 V との差スペクトルであるため、下向きバンドを示す 0.7 V 以上では 0.5 V の時に比べて吸着水の被覆率が減少しているためである。また、LiOH での OH_{ad} 由来の上向きバンド ($1,130 \text{ cm}^{-1}$) は吸着水の減少に伴って現れるので、ピーク I の段階で吸着水が OH_{ad} に解離または置換されることが示唆される。

CsOH 中では、同様の δ_{HOH} の下向きバンドが $1,620 \text{ cm}^{-1}$ 付近に 0.7 V 以上で観測される。CV での最初のアノードピーク(ピーク I') が 0.78 V 付近に現れるため、吸着種が水から Pt 表面酸化物に置換されたと考えられるが、LiOH の場合と異なり OH_{ad} 由来のバンドが観測されない。IRAS スペクトルに反映される振動モードは金属表面垂直成分だけであり、この方向成分をもたない振動モードは IRAS

では観測できない(表面選択律)。CsOH 中では OH_{ad} の配向が LiOH の場合と異なり、稜動振動が禁制モードとなった可能性がある。しかし、DFT 計算により Pt(111) 上の OH_{ad} は、Pt 原子の真上(オントップ)に O 原子が吸着し sp^3 混成で存在する状態がエネルギー的に安定であることが予測されており、この吸着構造であれば稜動振動が IRAS スペクトルで検出される(赤外活性)はずである。以上から、 OH_{ad} 由来のバンドが見られないのは実際に OH_{ad} が形成されていないことを示唆している。従って CsOH 中のアノードピーク I' は OH_{ad} 形成ではなく、より高次の酸化物である PtO_{ad} の形成反応であると予想されるが、IRAS 結果だけでは判断できない。そこで X 線回折測定による構造解析を行なった。また、 $1,660 \text{ cm}^{-1}$ 付近に上向きピークが現れるが、これも δ_{HOH} によるもので、バルクや界面の非吸着水に由来する。

3. 3. X 線回折測定

0.1 M LiOH および CsOH 中の CTR を Fig. 5 に示す。CTR の形状に電位依存性およびカチオン種依存性があることがわかる。1.2 V での CsOH では強度の落ち込みが激しいが、これは電極表面が荒れている事を示唆する。Fig. 6 は構造解析に用いたモデルである。CsOH の 1.2 V 以外のモデルには、Fig. 6(a)を用いた。(00)ロッドには表

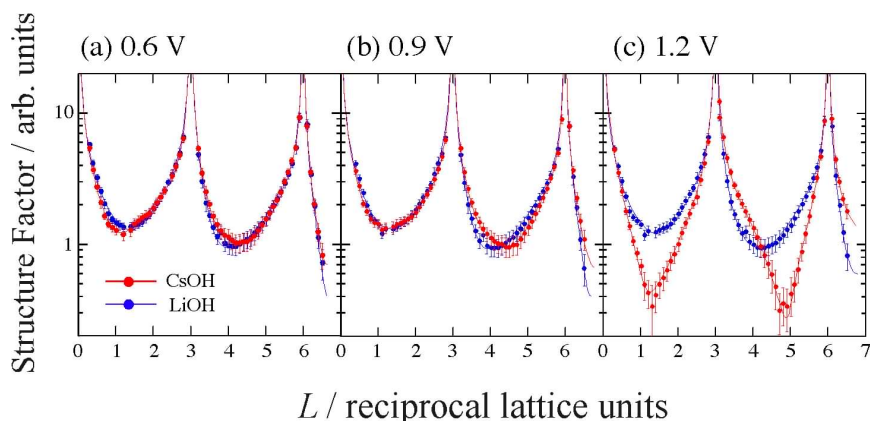


Fig. 5. Specular CTR profiles of Pt(111) in 0.1 M LiOH (blue) and 0.1 M CsOH (red) at various potentials vs RHE **(a)** 0.6 V, **(b)** 0.9 V, and **(c)** 1.2 V.

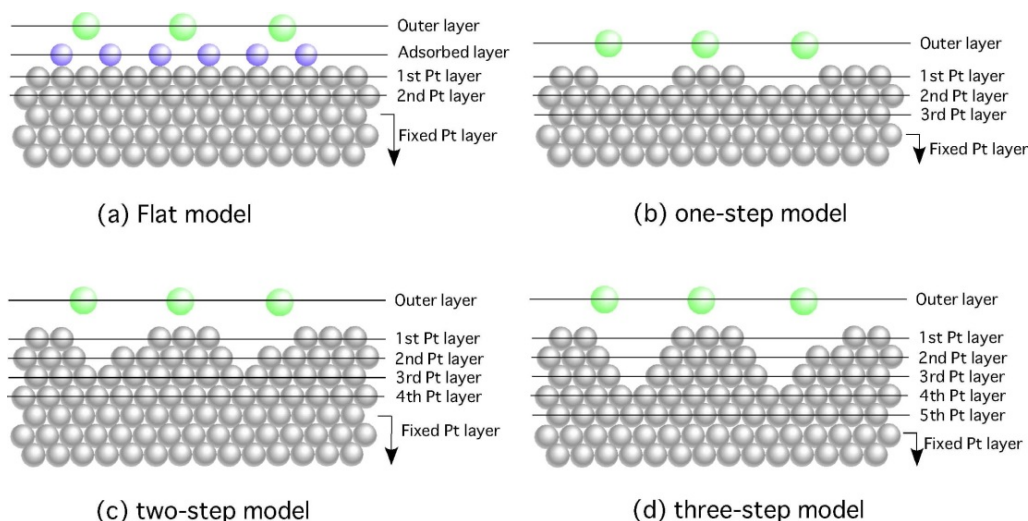


Fig. 6. Schematic models of **(a)** the flat Pt(111) and **(b)-(d)** roughened Pt(111)

面垂直方向の情報のみ含まれるため、各層の面内構造は解析できない。Pt は電極、O は表面に吸着する水や吸着酸素種の酸素原子、Cs は CsOH における OHP の Cs 水和カチオンを想定している。X 線に対して、重い原子ほど散乱しやすく回折への寄与が大きいため、軽い原子である H や Li からの散乱強度は非常に弱い。従って、LiOH の解析は、Fig. 6(a) の Cs の被覆率を 0 にしたモデルで行った。また、CsOH 中 1.2 V の解析には表面の荒れを考慮した Fig. 6(b)-(d) のモデルを用いた。構造解析後の各種構造パラメータを Table 1 に示す。

LiOH 中では、各電位の CTR プロファイルがほぼ同じであり、各構造パラメータも大きな違いがないことがわかる。0.6 V での Pt 表面と吸着種酸素の垂直方向距離 d_{O-Pt} は

2.2 Å であるが、IRAS スペクトルから 0.7 V 以下では水が吸着している。DFT 計算により Pt オントップサイトに H_2O 単分子が吸着する場合 d_{O-Pt} が 2.3-2.4 Å となると予測されており^[13,14]、X 線回折の結果より長い。これは吸着水が実際には水素結合により Pt 表面以外と相互作用するためと考えられる。0.9 V では d_{O-Pt} が 2.1 Å となり、LEED での吸着 OH の研究結果と一致する。よってピーク I は $PtOH_{ad}$ 形成反応と帰属した IRAS 結果と一致する。0.9 V でのピーク I の反応を $Pt+OH^- \rightarrow PtOH_{ad}+e^-$ と仮定すると、ピーク I の電気量は $149 \mu C cm^{-2}$ のため、 OH_{ad} 被覆率は 0.62 となり、0.9 V の酸素被覆率 $\theta_0=0.52$ に近い。0.6 V では、IRAS より酸化反応が進行しておらず、水が吸着しているため θ_0 は吸着水の被覆率とみなせる。吸着水の θ_0 は

Table 1. Vertical layer spacing (Å) and the occupancy (*Occ*) factor for the optimized model in LiOH and CsOH

	Electrode Potential <i>E</i> [V vs Ag/AgCl]					
	0.6		0.9		1.2	
	LiOH	CsOH	LiOH	CsOH	LiOH	CsOH
$d_{\text{Cs-Pt}}$		3.47 (7)		3.69 (9)		1.47 (5)
$d_{\text{O-Pt}}$	2.23 (10)	2.18 (10)	2.13 (14)	1.83 (9)	2.09 (13)	
$d_{\text{1stPt-2ndPt}}$	2.371 (14)	2.357 (13)	2.374 (14)	2.332 (13)	2.355 (14)	2.133 (12)
$d_{\text{2ndPt-3rdPt}}$	2.274 (11)	2.274 (11)	2.274 (11)	2.276 (11)	2.278 (11)	2.269 (11)
Occ_{Cs}		0.15 (2)		0.12 (2)		0.17 (2)
Occ_{O}	0.66 (12)	0.76 (12)	0.52 (12)	0.47 (9)	0.59 (19)	
$\text{Occ}_{\text{1stPt}}$	1.01 (2)	0.99 (2)	0.98 (3)	0.99 (1)	1.00 (3)	0.28 (2)
$\text{Occ}_{\text{2ndPt}}$	1.02 (2)	1.01 (1)	1.00 (1)	1.00 (1)	1.02 (1)	0.89 (2)

0.66 であるため 0.6 → 0.9 V の電位走査でほぼ全ての吸着水が OH_{ad} に解離または置換されたといえる。IRAS では 1.2 V において OH_{ad} 由来のバンド強度が減少するが、X 線回折の結果では $\theta_0=0.59$ で吸着酸素種は存在している。高電位になる程酸化しやすいから、ピーク II で PtOH_{ad} がより高次の酸化物 PtO_{ad} になったと考えられる。この電位では他の電位に比べ $d_{\text{1stPt-2ndPt}}$ が若干減少しているが、1stPt 層での酸化の進行が 1stPt-2ndPt 層間の相互作用に影響したためと解釈できる。ピーク II の電気量は $132 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、ピーク I の $149 \mu\text{C cm}^{-2}$ より小さい。 $\text{PtOH}_{\text{ad}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PtO}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ のように 1 電子反応なので、 PtO_{ad} 形成の方が生成量は少ないといえる。従って PtOH_{ad} の酸化は部分的であると考えられる。

CsOH 中では 0.6 V 以下での CV が LiOH と一致し、IRAS では、0.6 V 以下で吸着水が観測されている。X 線構造解析の結果も LiOH 中と Pt 基板の構造パラメータは一致するが、CTR の強度分布は異なっている。これは OHP の非特異吸着 Cs イオンの層が CTR に寄与したためである。構造モデルに Cs を組み込み解析したところ、実験結果と一致した。

CsOH 中の IRAS では 0.9 V において OH_{ad} は観測されていないが、X 線構造解析からは $\theta_0=0.47$ で酸素種が存在

している。よって CV におけるピーク I' は PtOH_{ad} 形成ではなく、より高次の酸化物 PtO_{ad} の形成反応であるといえる。0.9 V において $d_{\text{O-Pt}}$ は 1.8 \AA まで減少するが、吸着水から O_{ad} に酸化されたことにより Pt-O の結合力が増大したことや吸着酸素種の吸着サイトが異なるためと考えられる。吸着水の場合では Pt の on-top サイトが安定だが、 O_{ad} になると hollow サイトが安定となる^[15]。また、0.6 V に比べて $d_{\text{1stPt-2ndPt}}$ も減少しているが、これは、LiOH 中 1.2 V の PtO_{ad} の議論と同様に、1stPt 層での酸化の進行が 1stPt-2ndPt 層間の相互作用に影響したためと考えられる。 PtO_{ad} 形成は $\text{Pt} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PtO}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ となるため、ピーク I' の電気量 ($152 \mu\text{C cm}^{-2}$) から求めた O_{ad} 被覆率は 0.32 であり、X 線構造解析の結果 ($\text{Occ}_{\text{O}}=0.47$) より小さい。この違いは吸着種が O だけでなく水も共吸着しているためと推測できる。

ピーク II' より高電位の 1.2 V では CTR のブラッグ点間の強度が激しく落ち込んでいる。この落ち込みの主な理由は Pt 表面が荒れて表面 Pt 層の電子密度が減少したことによる。1.2 V 以上では α -、 β - PtO_2 が形成されることが知られている^[7,16]。吸着酸素が Pt 内部へ入り込むと、まず α - PtO_2 のような 2 次元酸化物が比較的エピタキシャルに成長し、ある程度の酸素量に達すると β - PtO_2 のような 3 次元

的な酸化物が表面に形成される。このとき、O 原子と Pt 原子の位置交換により表面 Pt 原子が **lifting** されるため、不安定な状態となり、Pt の溶解が起こる。Fig. 7 は(0 0 4.5)における回折強度の電極電位依存性である。測定操作は 0.6 V から開始し 1.2 V で折り返し 0.6 V に戻している。1.2 V まで走引後には、スタート時の強度に戻っていない。よって 1.2 V までの印加により表面が不可逆に荒れた。そこで、解析モデルには Fig. 6(b)-(d)のように表面に凹凸をもつモデルを用いた。解析の結果 two-step model が測定値とよく一致した。凹凸を持つ解析モデルは吸着した酸素種を考慮していないが、O 原子は散乱強度が弱く Pt 表面下に潜り込んでしまうと Pt からの散乱に埋もれてしまい検出できない。従って、内部に酸素原子が存在することが考えられるが、CTR からは判断できない。

以上の CV、IRAS、および X 線回折測定から 0.1 M LiOH および CsOH 中 Pt(111) の構造モデルは Fig. 8 のようになる。0.6 V から 1.2 V への電位変化において、LiOH 中では水が吸着している Pt 表面(0.6 V)が PtOH_{ad}に酸化され(0.9 V)、さらに部分的に PtO_{ad}に酸化が進む(1.2 V)。一方、CsOH 中では、低電位では LiOH と同様に吸着水が存在する(0.6 V)が、電位増加に伴って PtOH_{ad}を経ずに PtO_{ad}を形成して水と共吸着し(0.9 V)、さらに PtO₂へと進行する(1.2 V)。両者の違いは OHP の非特異吸着カチオン、即ちアルカリ金属カチオン種の効果によると考えられる。IRAS 結果で Li⁺ と酸素原子の孤立電子対間に働く相互作用が示唆されたが、水和エネルギーの大きい Li⁺ は Cs⁺ より酸素原子との親和性が高く、表面に吸着してい

る酸素原子の孤立電子対に強く配位する。この Li-O 間の相互作用が吸着酸素種の安定化をもたらす酸化の進行を

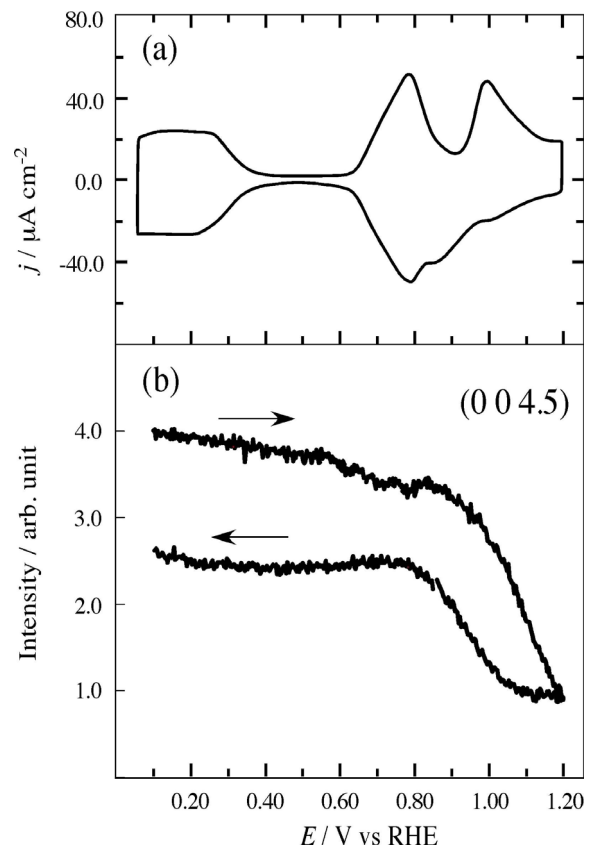


Fig. 7. (a) Cyclic voltammogram of Pt(111) in 0.1 M CsOH. The scanning rate is 0.05 V s⁻¹. (b) Potential dependent X-ray diffraction intensity at (0 0 4.5) in 0.1 M CsOH. The scan was started from 0.1 V to positive direction with the scanning rate of 0.001 V s⁻¹.

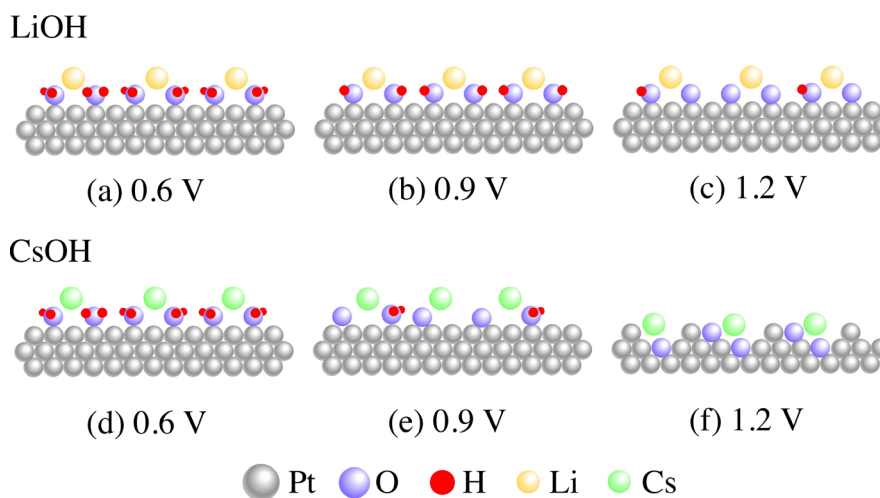


Fig. 8. Schematic models of surface oxidation of Pt(111) in (a) LiOH and (b) CsOH

抑えることにより不可逆な表面の荒れを招く高次酸化物 PtO₂ の形成を防ぐ。一方、CsOH では、Cs⁺ による酸化物の安定化が小さく不可逆的に表面が荒れた。このようにアルカリ金属水酸化物中の電気化学反応は OHP の非特異吸着カチオン種に依存する。強い Li-O 相互作用は時に反応物の表面への拡散を妨げ反応活性低下を引き起こすこともあるが、表面酸化状態が異なる影響も無視できない。

4. 今後の課題

吸着層より外側にあるイオン種は、電極反応に影響を及ぼさないと考えられていたが、反応過程を変えてしまうほど、重要な役割を果たしていることを示せた。また、表面の酸化を防ぐには、表面吸着種と強く相互作用したイオンの組み合わせを見つける必要があり、量子化学計算などで最適な吸着種—イオン相互作用の探索が望まれる。

参考文献

- [1] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nature Chem.* 2009, 1, 466-472.
- [2] C. Stoffelsma, P. Rodriguez, G. Garcia, N. G. Araez, D. Strmcnik, N. M. Markovic, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16127-16133.
- [3] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, *Phys. Rev. B* 2011, 84, 165433.
- [4] O. Sakata, M. Nakamura, In *Surface Science Techniques*; G. Bracco, B. Holst, Eds; Springer, 2013; pp 165-190.
- [5] E. Vlieg, *J. Appl. Crystallogr.* 2000, 33, 401-405.
- [6] M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir* 2009, 25, 1897-1900.
- [7] T. Jacob, *J. Electroanal. Chem.* 2007, 607, 158-166.
- [8] A. Michaelides, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 513-519.
- [9] C. Clay, S. Haq, A. Hodgson, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 046102.
- [10] M. Ito, *Surf. Sci. Rep.* 2008, 63, 329-389.
- [11] D. Feller, E. D. Glendeing, D. E. Woon, M. W. Feyereisen, *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 3526-3542.
- [12] M. Nakamura, H. Kato, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 9458-9463.
- [13] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. deAndres, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 216102.
- [14] S. Meng, E. G. Wang, S. Gao, *Phys. Rev. B* 2004, 69, 195404.
- [15] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Doll, K. Heinz, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 1995, 325, 207-222.
- [16] H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6293-6300.

Development of Corrosion Protection Method by Cationic Species

Masashi Nakamura, Osamu Endo

Chiba University, Graduate school of Engineering

Summary

At the solid-liquid interface, the electrolyte ions, solvent, and substrate atoms are bonded to each other through various chemical and physical interactions. At the region far from the metal surface, the localization of non-adsorbed charged species and reorientation of the dipole solvent, depending on electrochemical potential, are caused by a combination of various non-covalent interactions. The non-covalent interaction with surface and cationic species will affect the industrially important reactions such as fuel cell and corrosion. We found oxidation processes of a Pt(111) electrode depend on non-specifically adsorbed ions in alkaline electrolyte using in-situ X-ray diffraction and infrared spectroscopic measurements. In LiOH, the OH_{ad} adlayer is formed at the first oxidation step of the Pt(111) electrode as a result of the strong interaction between Li^+ and OH_{ad} , whereas Pt oxidation proceeds without OH_{ad} formation in CsOH. Structural analysis by X-ray diffraction indicates that Li^+ is strongly protective against surface roughening caused by subsurface oxidation. Although Cs^+ is situated near the Pt surface, the weak protective effect of Cs^+ causes the surface roughening irreversibly due to subsurface oxidation. Different oxidation processes depending on the alkali metal cation are caused by the strength of coordinate interaction between the alkali metal cation and the oxygen lone pair of adsorbed species. Especially strong interaction of Li^+ protects the atomically flat surface from roughening by further internal oxidation.