

## 窒素雰囲気下過塩素酸水溶液中における Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> (111) 合金電極表面の in-situ CTR 構造解析

### Structure of Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> (111) Alloy Electrode Surface in Aqueous Perchloric Acid Solution under Nitrogen Atmosphere Analyzed by In-situ CTR

犬飼潤治<sup>a</sup>, 近藤敏啓<sup>b</sup>, 小林駿<sup>a</sup>, 須田耕平<sup>a</sup>, 川本鉄平<sup>a</sup>, 脇坂暢<sup>c</sup>, 秋山朋弘<sup>d</sup>  
Junji Inukai<sup>a</sup>, Toshihiro Kondo<sup>b</sup>, Shun Kobayashi<sup>a</sup>, Kohei Suda<sup>a</sup>, Teppei Kawamoto<sup>a</sup>,  
Mitsuru Wakisaka<sup>c</sup>, Tomohiro Akiyama<sup>d</sup>

<sup>a</sup>山梨大学, <sup>b</sup>お茶の水大学, <sup>c</sup>富山県立大学, <sup>d</sup>田中貴金属工業株式会社  
<sup>a</sup>University of Yamanashi, <sup>b</sup>Ochanomizu University, <sup>c</sup>Toyama Prefectural University,  
<sup>d</sup>Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.

燃料電池用 Pt-Co 合金ナノ粒子触媒は、Co 濃度によって酸素還元反応の活性を大きく変化させる。合金構造と反応活性の関連を見出すため、われわれは Pt-Co 合金単結晶を自作し、合金モル比や基本指数面を変化させて反応活性を測定してきた。今回、高活性を示す Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>(111)単結晶電極を用いて過塩素酸水溶液中での in-situ CTR 測定を行い、表面から数原子層深さまでの構造と合金組成を明らかにした。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、白金コバルト合金単結晶、電気化学環境、CTR、表面組成

#### 1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池は、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。本格普及のためには、さらなる高性能化、高耐久化、コストダウンが必須である。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、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、これまで申請者グループをはじめ多くの研究者によって見出されてきた [1]。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。PtCo 合金触媒の ORR 活性は Co 組成と指数面に強く依存することが明らかとなった一方、その活性向上メカニズムは不明である。

本研究においては、環境制御を行うためにカプトンドームを新たに導入し、窒素雰囲気下 0.1 M HClO<sub>4</sub> 中、Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>(111)電極表面の CTR 測定を BL46XU でを行い、構造・組成解析を行った。

#### 2. 実験

試料合金単結晶は事前に申請者の研究室で作製した。Pt 種結晶に Co 線を添加し、両者を同時に熔融・冷却することで Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> 固溶合金単結晶ビーズを得た。単結晶ビーズから (111) 面を切り出し、測定用にディスク加工(直径 3.5 mm 程度)した。作製した合金単結晶の Co 組成並びに結晶性は事前に研究室で XPS と XRD を用いて確認した。

PtCo 合金単結晶の最終表面調製は、SPring-8 化学試料準備室にて行った。表面調製は卓上赤外線イメージ加熱炉内にて水素雰囲気下、加熱冷却することで行った。前処理した単結晶電極は、SXS 測定用電気化学セルにセットした。電解質溶液には 0.1 M HClO<sub>4</sub> を用いた。

単結晶試料電極がセットされた SXS 測定用電気化学セルを既存の多軸回折計に装着し、カプトン製小型ドームで密封した(図 1)。カプトン製チャンバー内部は、純窒素で満たした。X 線の検出は、ビームライン既設のシリコンドリフト検出器(SDD)を用いた。

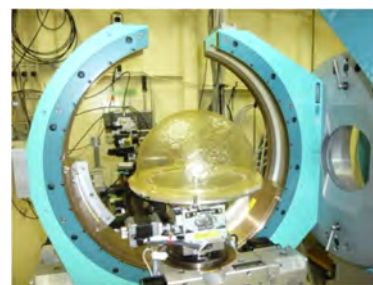


図 1. カプトンフィルム製窒素置換用ドーム。

Pt<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>(111)合金試料において、水素吸着や表面酸化の起きない電気二重層領域（可逆水素電極で 0.4 V）に電位を保持し、溶液層の厚みを 30 μm と薄くしてから (00) ロッドの CTR 測定を行った。

### 3. 結果

図 2 に (00) ロッド測定結果を示す。赤丸はデータ、点線はフィッティングである。電極表面に過塩素酸イオンの吸着層があるとし、その下は表面第 1 層から第 4 層までの Pt:Co 比を変化させた。表面結晶性が低く、Bragg ピークがいくつかに分かれた。それらをフィッティングしたためエラーバーが大きい。図 3 にフィッティングから得られた Co 組成プロファイルを示す。1 層目は Pt 組成が 98%、2 層目は Co 組成が 98% となっており、表面 2 層で組成が分離されるという、特徴的な構造であった。

### 4. 今後の課題

Pt<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> 合金単結晶において、1) x を変化させることと、2) 単結晶面を変化させることが重要である。また、窒素雰囲気下だけでなく ORR の進行する酸素雰囲気下での測定も進める必要がある。

### 参考文献

- [1] M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemical Communnunications*, **67**, 47-50 (2016).

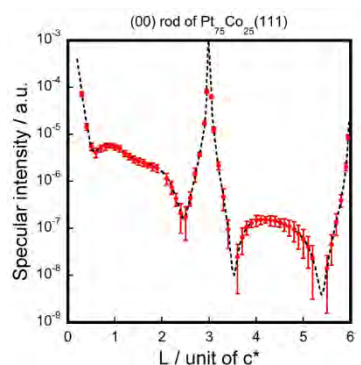


図 2. (00) ロッド。赤丸は測定データ、点線はフィッティング。

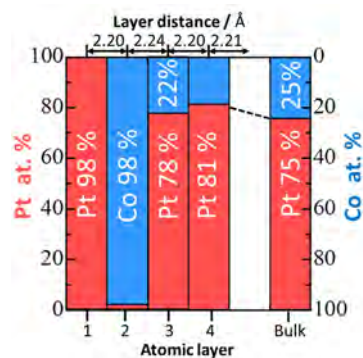


図 3. 各層の Co 組成プロファイル。