

In-situ 表面 X 線散乱による Pt-Co(111)合金単結晶電極表面の構造解析

Surface Structure of Pt-Co(111) Alloy Single-Crystal Electrode Analyzed by in-situ Surface X-ray Scattering

犬飼 潤治^a, 近藤 敏啓^b, 脇坂 暢^c, 青木 誠^d, 須田 耕平^a, 川本 鉄平^a, 秋山 朋弘^e
 Junji Inukai^a, Toshihiro Kondo^b, Mitsuru Wakisaka^c, Makoto Aoki^d,
 Kohei Suda^a, Teppei Kawamoto^a, Tomohiro Akiyama^e

^a山梨大学, ^bお茶の水大学, ^c富山県立大学, ^d神戸大学, ^e田中貴金属工業
^aUniversity of Yamanashi, ^bOchanomizu University, ^bToyama Prefectural University,
^dKobe University, ^eTanaka Kikinzoku Kogyo

申請者らのグループは、燃料電池触媒を模擬した合金単結晶電極を作製し、反応活性と表面合金構造との関連を研究している。現在までに、Pt₇₅Co₂₅(111)合金表面において活性と構造の詳細な測定が行われている。今回は、溶液中、電極電位を制御した環境で Pt₈₃Co₁₇(111)合金表面の X 線散乱測定を行った。

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、表面 X 線散乱

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 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が、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、本格普及には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。実用触媒であるナノ粒子触媒表面は単結晶ナノ表面の集合体であり、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、単結晶を用いた研究が効果的である。申請者らは近年、任意組成の Pt-Co 合金単結晶の簡易作製法を確立し、ORR 研究に適用することに成功した [1,2]。合金組成が精密に制御され (化学分析、合金試料の XPS 測定など実施)、かつ表面は原子レベルで平坦である (電気化学 STM 測定 [3]、低速電子線回折 (LEED)、表面イオン散乱などを実施 [4])。図 1 に、水素雰囲気下で加熱処理した Pt_{100-x}Co_x 合金単結晶電極の ORR 活性支配電流 j_k の組成依存性を示す。ORR 活性が Co 組成に強く依存し、特に (111) 面においては、Co モル分率 25% で著しく向上することを初めて明らかとなった。この単結晶触媒の表面積当たりの活性は、世界最高の値を示した。しかし、結晶面方位や合金組成を制御することによる構造的・化学的触媒活性向上のメカニズムは、未だ不明である。この活性向上メカニズムを理解し合金触媒の設計にフィードバックするため、山梨大学を中心とした NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)」プロジェクトにおいて検討が続いている。

我々は、既に最高活性を示す

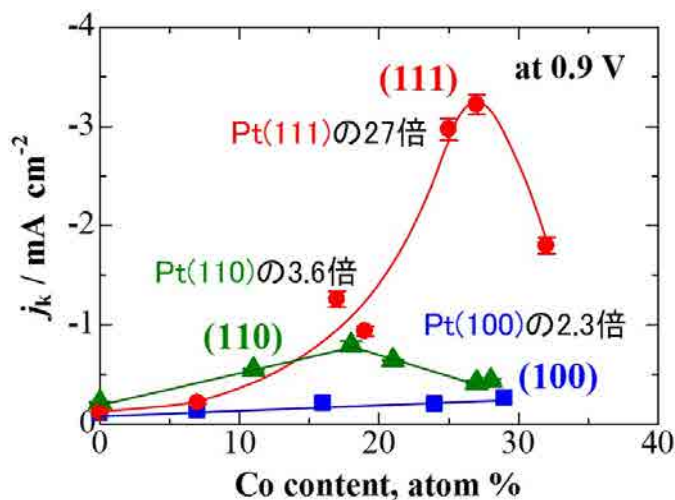


図 1. Pt_{100-x}Co_x 合金単結晶電極の ORR 活性支配電流 j_k の結晶方位及び組成依存性。

Pt₇₅Co₁₅(111)の過塩素酸水溶液中における構造を CTR 測定によって明らかにした[4]。今回は、Pt₈₃Co₁₇(111)を同じ電気化学条件において CTR 測定を行った。

2. 実験

Pt-Co 合金単結晶表面調製は、SPring-8 化学試料準備室において、卓上赤外線イメージ加熱炉内で結晶を水素雰囲気下、加熱冷却することで行った。前処理した単結晶電極は、電気化学 SXS セルにセットした。電解質溶液には 0.1 M HClO₄ を用いた。

単結晶試料電極がセットされた電気化学 SXS セルは、既存の多軸回折計に装着した。その後電気化学 SXS セルは、N₂ で満たされたカプトン製小型容器で密封した。入射光のエネルギーは、20 keV とした。X 線の検出は、感度並びにエネルギー分解能が高い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。

Pt₈₃Co₁₇(111)合金試料調整後、0.1 M HClO₄ 中、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)および(01)ロッドの CTR 測定を行い、Pt スキン層から数原子層までの電極表面構造・組成を解析した。

3. 結果

図 2 に、電気化学環境下で測定された Pt₈₃Co₁₇(111)の CTR データとフィッティング結果を示す。Pt₇₅Co₂₅ の場合には、最外層は Pt:Co = 98:2、2 層目は Pt:Co = 2:98 であったが、Pt₈₃Co₁₇(111)の場合には、最外層は Pt:Co = 98:2、2 層目は Pt:Co = 90:10 と、2 層目に Pt が圧倒的に多い。2 層目の Co の割合が反応性に大きく関連することと考察される。

4. 今後の課題

現在、さらなる解析を進めている。今後は、様々な合金組成の単結晶を用いた測定を行う計画である。

5. 参考文献

- [1] S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, 121, 11234–1124 (2017).
- [2] M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *Electrochem. Commun.*, 67, 47-50 (2016).
- [3] J. Inukai, D. A. Tryk, T. Abe, M. Wakisaka, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 1476-1490 (2013).
- [4] S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, and H. Uchida, *ACS Omega*, 3, 154–158 (2018).

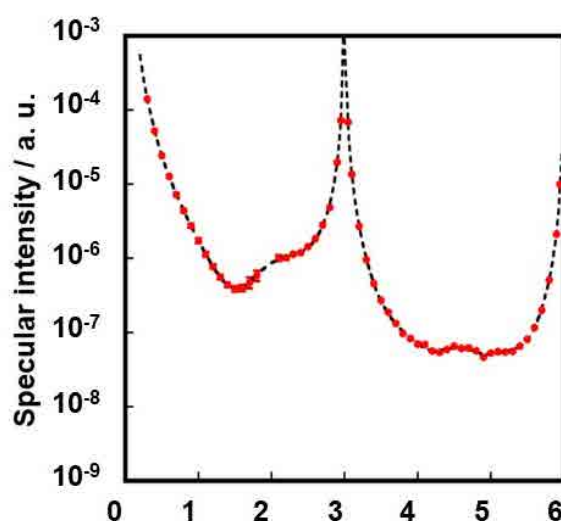


図 2. Pt₈₃Co₁₇(111)単結晶の in-situ CTR 測定。赤点：実測値、黒点線：フィッティング。