

## CTR散乱による水溶液中における白金表面の構造解析

今井英人(5638)、泉 弘一(4081)、松本匡史(18676)、木村英和(1267)、真子隆志(20323)

日本電気(株) ナノエレクトロニクス研究所

坂田修身(3369)、中村将志(3284)

(財)高輝度光科学研究センター

### 【はじめに】

水素やメタノールを燃料とする固体高分子型の燃料電池は、携帯電子機器向けの小型燃料電池を皮切りに、実用化へのカウントダウンが始まっている。しかしながら、本格的な商業化に向けて、いくつかの深刻な課題も残されている。そのひとつが耐久性・信頼性の問題である。

耐久性の問題となっている部分はいくつかあるが、長期間運転時の白金触媒の劣化による出力低下が最大の問題点である。スタートアップ、シャットダウン時の燃料ガスのクロスリークや、電池出力の増減にもなう触媒の電極電位サイクルによって、白金の酸化・還元溶出が促進され、実効的な有効触媒量が減少してしまうことが主な原因とされている。しかしながら、通常の運転モードの白金触媒が曝される電位では、白金の溶出は起こりにくいというのが、電気化学での常識であり、白金触媒の劣化対策としては、実際の運転時に白金触媒表面で起こっている現象を理解することが非常に重要になっている。

本課題においては、その白金触媒における溶出劣化の本質を理解するため、白金単結晶の *in situ* CTR 散乱の測定により、劣化が起こるとされる電位における、表面吸着種や酸化物、それによって誘起される表

面のひずみ、表面再構成された構造を原子レベルで理解することを目指している。

### 【実験の概要と結果】

白金単結晶は、最も酸素還元(カソード触媒反応)の特性が高いとされている(Pt(110)-(1×1))を用いた。白金単結晶は、水素火炎中でアニールした後、水素・アルゴン雰囲気中でクエンチして、清浄表面を露出させる。その後、*in situ* 表面散乱測定用の電気化学セル内に配置する。電解質溶液は、0.1Mの過塩素酸を用いた。測定した電位は、0.4Vおよび1.2V vs. RHEである。高純度窒素ガスでパージした状態、および酸素ガスを供給した状態で測定し酸素ガスの影響も調べる。CTR 散乱の測定はBL13XUにおいて実施した。

図1は、(10L) ロッド測定時のロッキングカーブの一例である。CTRは、それぞれの測定点でロッキングカーブを積分することにより求めた。図2は、窒素雰囲気中、0.4Vで測定したものと酸素雰囲気中1.2Vで測定したものである。表面酸化物の形成により表面白金原子の構造が変化したことを反映して、CTRにも差が認められる。現在、詳細な解析を行い、表面構造の解析を実施中である。

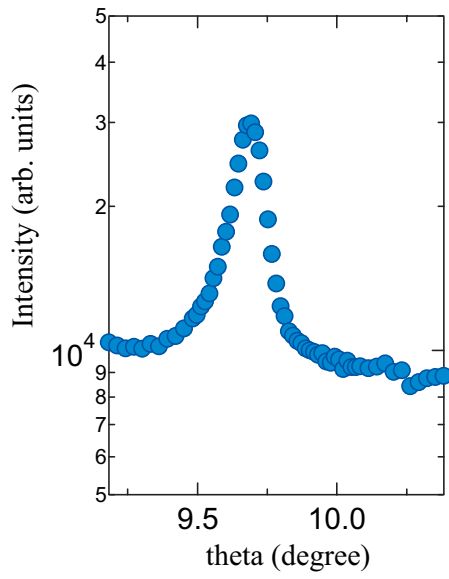


Fig.1 (10L) ロッド測定時のロッキングカーブ

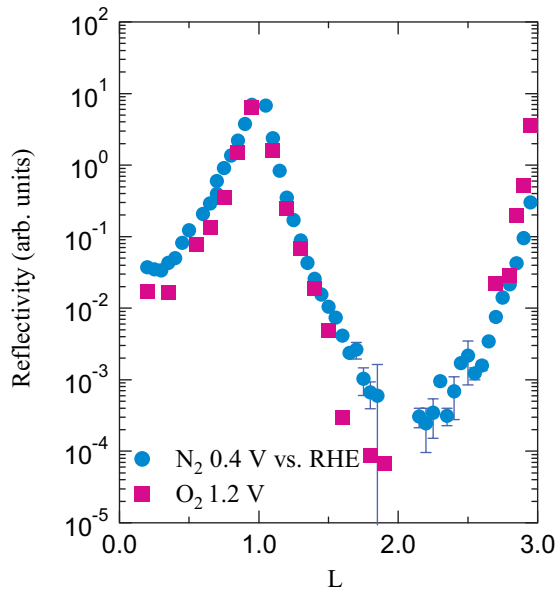


Fig.2 窒素雰囲気中、0.4 V (●)、および、酸素雰囲気中、1.2 V (■) で測定した (10 L) ロッドに沿った CTR。