

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	チャンネルフローマルチ電極法による白金合金の溶解機構に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大井梓
Author(English)	Azusa Ooi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10437号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,多田 英司,山中 一郎,須佐 匡裕,河村 憲一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10437号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

チャンネルフローマルチ電極法による
白金合金の溶解機構に関する研究

指導教員

西方 篤 教授

多田 英司 准教授

東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻

大井 梓

目次

第1章 緒論	1
1.1 地球温暖化とその解決方策	1
1.2 燃料電池の原理と特徴	2
1.2.1 燃料電池の作動原理	2
1.2.2 燃料電池の種類	4
1.3 固体高分子形燃料電池の電極触媒	6
1.3.1 アノード触媒の特徴と問題点	6
1.3.2 カソード触媒の特徴と問題点	7
1.3.3 カソード触媒の低 Pt 化と Pt-M 合金触媒	8
1.3.4 Pt-M 合金触媒の劣化	10
1.4 本論文の目的	11
1.5 本論文の構成	12
1.6 参考文献	23
第2章 添加元素の選択溶解による白金濃縮層の構造	29
2.1 緒言	29
2.2 実験方法	32
2.2.1 Pt-M 合金の作製	32
2.2.2 電気化学測定	33
2.2.3 バルク材 Pt-Cu 合金のキャラクタリゼーション	34
2.3 結果と考察	35
2.3.1 Pt-Co 合金薄膜上に形成する Pt 濃縮層構造の推定	35
2.3.2 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金の溶解挙動と Pt 濃縮層形成モデルの妥当性	41
2.4 結言	49
2.5 参考文献	78

第 3 章 溶解のその場測定を実現するチャンネルフローマルチ電極法の構築	80
3.1 緒言	80
3.2 チャンネルフロー電極法の測定原理	83
3.2.1 チャンネルフロー電極法の層流条件とセルの条件	83
3.2.2 チャンネルフロー電極法における捕捉率	85
3.2.3 検出電極の材料選択	87
3.3 実験方法	89
3.3.1 チャンネルフロー電極法セルの作製	89
3.3.2 チャンネルフロー電極法セルにおける電気化学測定	89
3.4 結果と考察	92
3.4.1 検出電極電位の決定	92
3.4.2 M イオンの検出に及ぼすブロッキング効果の影響	98
3.5 結言	102
3.6 参考文献	123
第 4 章 チャンネルフローマルチ電極法による白金合金から溶解する白金及び 添加元素の検出	125
4.1 緒言	125
4.2 実験方法	128
4.2.1 チャンネルフロー電極法セルの作製	128
4.2.2 チャンネルフロー電極法セルにおける電気化学測定	128
4.3 結果と考察	131
4.3.1 Pt-Fe 合金の溶解挙動	131
4.3.2 Pt-Cu 合金の溶解挙動	138
4.4 結言	145
4.5 参考文献	167

第 5 章 電位サイクル下における白金合金の溶解機構	169
5.1 緒言	169
5.2 考察	170
5.2.1 電位サイクル下における Pt-Fe 合金の溶解機構.....	170
5.2.2 電位サイクル下における Pt-Cu 合金の溶解機構.....	173
5.3 結言	177
5.4 参考文献	183
第 6 章 総括	184
6.1 緒言	184
6.2 Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針の提案	184
6.3 本論文の総括	186
Appendix	
パルスめっきにより作製した白金銅合金ナノ粒子の溶解機構	189
A.1 緒言	189
A.2 実験方法	191
A.2.1 パルスめっきによる Pt-Cu 合金ナノ粒子の作製.....	191
A.2.2 電位サイクル試験	192
A.2.3 Pt-Cu 合金ナノ粒子のキャラクタリゼーション	192
A.3 結果と考察	194
A.3.1 パルスめっきにより作製された Pt-Cu 合金ナノ粒子の形態....	194
A.3.2 Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解機構	195
A.4 結言	203
A.5 参考文献	228
謝辞.....	231

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1.1 地球温暖化とその解決方策

2013年に公表された気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第5次報告書によると、世界の平均気温は1880年から2012年の期間で0.85℃上昇していることが報告されており、地球温暖化が確実に進行していることが明らかになった¹⁾。Fig. 1-1 (a)–(d)は、IPCCが2013年に“CLIMATE CHANGE 2013”内で報告した北半球における積雪面積の平均値、北極域の海氷面積の平均値、世界平均海洋表層の貯熱量の変化及び世界平均海面レベルの変化をそれぞれ示しており、地球温暖化に伴いこれらの値が変化していることが示された。また、この報告書内では温室効果ガスについても言及されており、温室効果ガスである二酸化炭素（CO₂）、メタン（CH₄）、一酸化二窒素（N₂O）などの大気中濃度は人間活動により1750年以降全て増加していることが報告されている。とりわけCO₂濃度は化石燃料からの排出などにより工業化以前より40%増加したことが報告されており、地球温暖化の要因として最大の寄与をしているのはCO₂と指摘されている²⁾。

近年の異常気象や気候変動の原因とされる地球温暖化は、世界全体が取り組む喫緊の課題であり、全ての産業セクターにその対策が求められている。日本においても、2050年までに温室効果ガス排出量を、2010年比の80%に削減することを目標としている³⁾。日本国温室効果ガスインベントリ報告書によれば、2014年度のCO₂排出量の内訳は、燃料の燃焼に伴う排出が95.3%と最も多くなっており、燃焼に伴う排出のうちエネルギー産業が42.0%、製造業及び建設業が25.9%、運輸が16.5%を占めていることが報告されている⁴⁾。この温室効果ガス削減目標達成のために、エネルギー部門においては、発電所で作られる電力の送電ロスを減らすことによる省エネルギー化に向けて、各家庭で燃料電池を使用してエネルギーを作る家庭用燃料電池コージェネレーションシステム（ENE・FARM）の普及を進めている。ENE・FARMの使用により、石油・天然ガスといった一次エネルギーの使用量を23%削減し、CO₂排出量を38%削減することが可能と提唱されている⁵⁾。2015年末時点で、その累計販売台数はすでに15万台

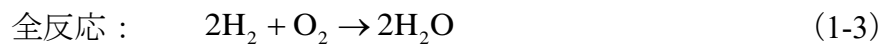
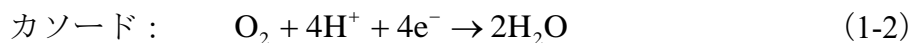
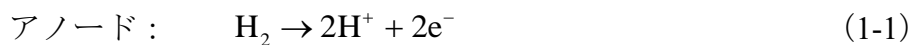
を突破しており、今後は 2020 年に 140 万台、2030 年に 530 万台の普及を目指し、現在も研究開発が精力的に進められている^{6),7)}。

また、運輸部門においてもその目標達成は急務となっており、化石燃料を燃焼させる内燃機関を搭載した自動車から燃料電池車 (FCV) への転換を進め、2030 年に 65 万台、2040 年に 300 万台、2050 年に 800 万台の FCV 普及を目標としている⁸⁾。2014 年末には TOYOTA から FCV の “MIRAI” が、2016 年の 3 月には Honda から “CLARITY” がすでに一般家庭向け乗用車として市販されている。さらに、TOYOTA は 2020 年に開催される東京オリンピック・パラリンピックに向けて、東京都を中心に 100 台以上の燃料電池バス (FC バス) の導入を予定しており、2017 年初頭には FC バスを先行的に 2 台導入することを決定している⁹⁾。このように、今後の持続可能な社会の実現に向けた水素社会への準備は着々と進んでおり、地球温暖化に歯止めをかけることが期待されている。

1.2 燃料電池の原理と特徴

1.2.1 燃料電池の作動原理

燃料電池は水素 (H₂) と酸素 (O₂) の電気化学反応を利用して発電するデバイスであり、一般の電池とは異なりこれらの燃料を供給し続ける限り原理的には永遠に発電が可能なシステムである。これら燃料の各電極 (アノード, カソード) における反応式を、次に示す。



(1-3) 式から分かるように、化石燃料を燃焼させて発電する場合とは異なり、燃料電池の発電過程における最終生成物は水のみであり、CO₂ などの温室効果ガスを排出しない極めてクリーンなエネルギー変換装置であることが分かる。この反応の 25 °C における標準エンタルピー変化 ($\Delta H^\circ = -285.83 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$) 及び

標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta G^\circ = -237.13 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$) を用いて、燃料電池の 25 °C における理論効率 ($\epsilon_{F,25}$) は次のように求められる。

$$\epsilon_{F,25} = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{-237.13 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]}{-285.83 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}} \approx 0.83 \quad (1-4)$$

これは、25 °C における燃料電池の発電過程において、燃料の持つ化学エネルギーを理論的に 83 % の電気エネルギーへ変換可能であることを意味している。室温付近において熱機関の効率が 0 であることを考慮すると、室温付近で高い $\epsilon_{F,25}$ を有することは、燃料電池の大きな利点と言える。

一方で、カルノーサイクルによる理論効率 (ϵ_c) は、高熱源 (T_H) と低熱源 (T_L) の絶対温度により決まるとされており、次式で表される。

$$\epsilon_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1-5)$$

火力発電プラントの操業を仮定し、ボイラーの温度 ($T_H = 560 \text{ }^\circ\text{C}$)、復水器の温度 ($T_L = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) とすると、熱機関として達する ϵ_c は 64 % となる¹⁰⁾。ところで、燃料電池の ϵ_F は電池の作動温度によって異なることが知られており、これは燃料電池における (1-3) 式の反応が発熱反応であるため、高温になると得られる理論的に得られる電気化学エネルギーが減少するためである。つまり、燃料電池の ϵ_F は温度上昇と共に減少するが、一方でカルノーサイクルの ϵ_c は温度上昇と共に上昇することが (1-5) 式から分かる。**Fig. 1-2** は、Ota が 2012 年に“特技懇”の特集記事中に示した ϵ_F の温度依存性であり、常圧の燃料電池では 1000 K 以上において熱機関の ϵ_c の方が高くなることが明らかである¹¹⁾。したがって、燃料電池は低温稼働することが理想であると考えられるが、実際には (1-1) や (1-2) 式で示される水素酸化反応 (HOR) や酸素還元反応 (ORR) の高反応速度を得るために、これらの反応に対して優れた電極触媒とある程度の作動温度が必要であると言われている^{11), 12)}。

燃料電池の α_F は高い値を示すが、実際の作動環境においては様々な要因によってエネルギー損失が発生することが知られている。燃料電池の理論起電力 (E°) は、反応次数 ($n = 2$) 及びファラデー定数 ($F = 96485 [\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}]$) として次式で求めることができる。

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-237.13 [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]}{2 \cdot 96485 [\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}]} \approx 1.23 [\text{V}] \quad (1-6)$$

これより、燃料電池の E° は 1.23 V と求まるが、実際には電池内部における様々な抵抗により電圧損失を起こす。Fig. 1-3 は、Ota が 2012 年に“特技懇”の特集記事中に示した燃料電池の電圧損失の模式図を示しており、抵抗成分にはカソード及びアノードでの反応抵抗・電解質抵抗・膜抵抗・物質移動抵抗などがあり、これらの電圧損失は取り出す電流の増大とともに大きくなること分かる¹¹⁾。燃料電池の種類や運転状態に依存するものの、これらの抵抗成分のうちカソード反応抵抗や電解質抵抗の低減が、高効率な燃料電池を開発する上での大きな技術課題と言われている^{11), 12)}。

1.2.2 燃料電池の種類

燃料電池は、使用する電解質や作動温度の違いから様々な種類に分類されており、それらを Ogumi が 2005 年に“Readout”内でまとめたものを Fig. 1-4 に示す¹³⁾。Fig. 1-4 に示される全ての燃料電池で起こる反応は (1-3) 式であり、イオン電導種は異なるものの、 α_F と E° は同じである。高温で作動する燃料電池には、熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) や固体酸化物形燃料電池 (SOFC) がある。MCFC 及び SOFC の作動温度はそれぞれ 650 °C, 800 – 1000 °C であり、これら高温で作動する燃料電池は、電池構成材料の耐久性に関する課題を抱えるものの、電極触媒を必要としないことが低コスト化をする上で大きな利点である。2011 年の 10 月には、JX エネルギーが世界に先駆けて SOFC 型の ENE・FARM の販売を開始しており、経済産業省も 2021 年までにその価格を 100 万円まで低減することに

よる普及の拡大を提唱している^{7), 14)}。一方、比較的低温で作動する燃料電池には、りん酸形燃料電池 (PAFC) や固体高分子形燃料電池 (PEFC) がある。PAFC は 200℃ 程度で作動する電池であり、日本では 1998 年に富士電機により業務・産業用に初めて商用化された実績がある¹⁵⁾。PEFC は、他の燃料電池と比較して作動温度が 25–100℃ と極めて低いことや小型化が可能なことから、1.1 で言及した ENE・FARM や FCV への応用が期待されている。

Fig. 1-5 は PEFC の単セル模式図を示しており、単セルの中心にはアノードで (1-1) 式により生成したプロトン (H^+) をカソードまで移動する働きのある、厚さ 20–40 μm の高分子膜がある。現在この高分子膜には、プロトン伝導性と安定性の高さから、デュポン社製のナフィオン (Nafion) と呼ばれるスルホン酸基を有するフッ素系ポリマーが多く使用されている。この高分子膜の両側に (1-1) 及び (1-2) 式の電極反応が起こるアノードとカソードがあり、これらと高分子膜は合わせて膜電極接合体 (MEA) と呼ばれる。単セルの構成材料には、さらにガス拡散層 (GDL) とセパレータがあり、それぞれセパレータの溝から供給されたガスを均一に拡散させる役割及び各単セル間を仕切りガスの供給路となる役割を果たしている。

PEFC の大型普及のためには、そのコストダウンが極めて重要な課題となっている。現在、ENE・FARM の市場価格は約 180 万円、FCV は約 700 万円となっており、この価格の高さが普及の妨げとなっている。低温稼働する PEFC では電池構成材料の選択自由度は高いはずであるが、酸性電解質 (Nafion) を用いるため電池構成材料に高耐久性が求められること、及び低温稼働のために電極触媒を使用することがコストダウンを妨げる大きな要因となっている^{11), 12)}。**Fig. 1-6** の (a) は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が 2010 年に“NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ”中で報告した FCV 作製にかかるシステムコストの内訳を示しており、システムの大部分は単セルを 100 枚程度直列に積層した結合体であるスタックが 61% を占めていることが分かる¹⁶⁾。また、そのスタックコストのうち、電極触媒が 53% を占めていることも分かる (**Fig. 1-6 (b)**)。これは、低温で作動する PEFC のアノード及びカソードには、電極触媒として優

れた触媒性を有する Pt が使用されているためである。2017 年 2 月 20 日現在において、Pt はグラム単価 4000 円する資源希少性の高い貴金属であり、PEFC の普及を促進するためには、Pt 使用量を低減することが必要不可欠である。

1.3 固体高分子形燃料電池の電極触媒

1.2.2 でも述べたように、PEFC は低温稼働させるために触媒として Pt が用いられている。アノードとカソードは基本的にほぼ同じ構造をしており、Watanabe が 2013 年の“粉砕誌”の特集記事内で模式的に描いた **Fig. 1-7** に示されるような、10 – 50 nm の一次粒子が数珠状に連なった構造を持つカーボンブラックと呼ばれる炭素微粉末の表面上に粒径 1 – 5 nm の Pt 微粒子を担持し、カーボン担持触媒として使用されてきた¹⁷⁾。

1.3.1 アノード触媒の特徴と問題点

ENE・FARM のアノードでは灯油、LPG 及び天然ガスなどを改質したガスが燃料として用いられているが、このガスにはわずかに一酸化炭素 (CO) が含まれている。CO は触媒である Pt 粒子に吸着し粒子を被ってしまうため、Pt の触媒能の著しい低下 (CO 被毒) を引き起こしてしまうことが報告されている¹⁸⁾。H₂ 燃料は、CO 被毒の問題から燃料中の CO 濃度に厳しい基準が課せられているため、値段が高いという問題を抱えている。この問題を解決するために、現在ではアノード触媒として Pt に代わり CO 被毒を防ぐために Pt–Ru 合金が開発され、Ru の作用により CO 被毒を低減することに成功している¹⁹⁾。また、2016 年の 8 月には山梨大学のクリーンエネルギー研究センターが、CO 被毒を防ぎかつ反応効率の高い Pt–Co や Pt–Fe 合金の作製に成功したことを報告しており、これは Pt 使用量の低減に向けた大きな進歩である²⁰⁾。

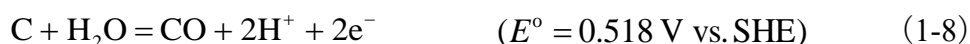
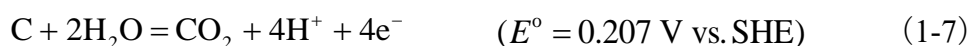
1.3.2 カソード触媒の特徴と問題点

カソードにおいては、アノードで起こる CO 被毒の問題は無いが、1.2.1 で言及したように (1-1) 式で表される HOR と比較して、(1-2) 式で示される ORR は、Pt 触媒による活性が低いという問題を抱えている。また、実際の PEFC の発電時にはカソード触媒が 0.6–1.0 V の電位負荷²¹⁾、起動・停止時には最大で 1.44 V の電位負荷を受けることが報告されており²²⁾、このような高電位負荷環境において Pt 触媒が劣化することが懸念されている。

Pt 触媒の PEFC 作動環境下における劣化過程は、Y. Shao-Horn が 2007 年に提唱した **Fig. 1-8** の模式図に示すように、以下の 3 つに分けられる²³⁾。

- (1) Pt の溶解を介した Ostwald 成長や凝集機構による Pt 粒子の粗大化
(**Fig. 1-8 (a), (b)**)²⁴⁾⁻²⁸⁾
- (2) 担持担体 C の腐食による Pt 粒子の脱離 (**Fig. 1-8 (c)**)²⁹⁾⁻³⁴⁾
- (3) Pt の Nafion 中への溶解再析出 (**Fig. 1-8 (d)**)³⁵⁾⁻³⁸⁾

(1) の Ostwald 成長と (3) の溶解再析出は、不安定な Pt ナノ粒子の溶解を介して発生する劣化メカニズムで、Ostwald 成長では Pt ナノ粒子の粒径の増大をもたらす。一方、(1) の凝集機構は Pt ナノ粒子が表面エネルギーを減少させようとする粗大化を引き起こす劣化で、Pt の溶解を介さないで発生する。また、(2) は担持担体のカーボン (C) が腐食することで、それと共に Pt ナノ粒子が脱離することで発生し、この劣化も Pt の溶解を介さずに発生する。C は次に示す反応で、それぞれ CO₂ 及び CO に酸化される³³⁾。



それぞれの反応の標準電極電位は 0.207, 0.501 V と PEFC の作動最大電位負荷と

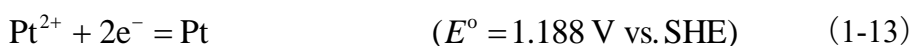
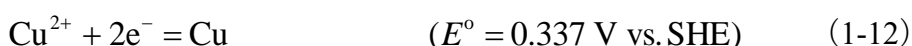
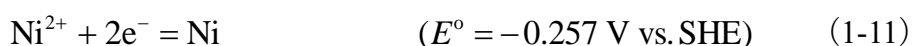
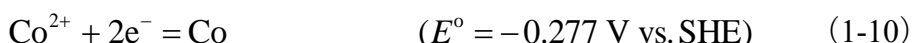
比較して低く C の劣化が著しく進行することが予想されるが、その反応速度は非常に遅いため高電位になるまでは C の腐食が顕著にならないと言われており、Yadav らは 1.3 V 以上まで CO₂ 発生速度が極めて遅いことを報告している³⁹⁾。このように、Pt 触媒の劣化はその溶解を介する介さないにかかわらず、触媒としての有効面積が減少することにより起こり、PEFC の発電性能低下を引き起こすと言われている。

1.3.3 カソード触媒の低 Pt 化と Pt-M 合金触媒

PEFC を低コスト化する Pt 使用量低減の取り組みの一つとして、Pt 触媒の一部を Pt より安価な元素 (M) に代替した Pt-M 合金触媒の使用が注目を浴びている。1.2.1 でも述べたように、PEFC の発電特性は ORR の反応抵抗に大きく関係する。もともと Pt の ORR 活性は他の金属に比べて優れているが、Toda らは Pt の一部を代替した Pt-M 合金触媒では、ORR 活性が Pt に比べ向上すること、また M の添加量に最適濃度があるという興味深い結果を報告している⁴⁰⁾。その ORR 活性が向上するメカニズムは、Pt-M 合金触媒の最表面が数原子層の Pt 濃縮層に覆われ、その内層に M が存在することによって Pt 濃縮層の電子状態が変化し、ORR 活性が促進されると提唱されている。したがって、PEFC の発電特性の向上には、Pt-M 合金において M の種類とその組成を最適に設計することが重要であることが示唆された。この Toda らの研究を端緒として、これまでに多くの研究者が精力的に Pt-M 合金触媒の開発に取り組んでおり、Pt-Ag⁴¹⁾、Pt-Co⁴²⁾⁻⁴⁸⁾、Pt-Cu⁴⁹⁾⁻⁵⁵⁾、Pt-Fe⁵⁶⁾⁻⁵⁹⁾、Pt-Ir⁶⁰⁾、Pt-Ni⁽⁶¹⁾⁻⁶⁵⁾、Pt-Sn⁶⁶⁾、Pt-Y⁶⁷⁾ など様々な添加元素との合金で Pt と比較して高い触媒能を有することが示された。これら添加元素の中でも、Co は特に高い触媒能を示すことから注目されている元素である⁶⁸⁾。1.1 でも述べた TOYOTA から発売された MIRAI にも、組成は開示されていないものの Pt-Co 合金触媒が使用されており⁶⁹⁾、Pt 触媒から Pt-M 合金触媒への移行は Pt 使用量低減のために必須と考えられる。

触媒能の点では Pt-M 合金触媒が Pt 触媒より優れていることが明らかになったが、耐久性の点では Pt-M 合金触媒は Pt 触媒より劣ることが予想される。こ

れは、次に示すように Pt より M (M: Fe, Co, Ni, Cu) は標準電極電位が卑であるため、PEFC の発電・停止の負荷で M が多量に溶解し劣化が進行すると考えられるためである。



Mukerjee らは、Pt-M 合金触媒から M が溶解することで PEFC の稼働に及ぼす悪影響について以下のように指摘している⁷⁰⁾。

- (1) M イオンの加水分解反応による膜の導電性の低下
- (2) 高いアイオノマー抵抗によるカソード触媒層の抵抗増加
- (3) 触媒層内のアイオノマーへの酸素拡散速度の低下
- (4) 膜内に特定のイオン (Ti, Fe) が溶解することによる膜の劣化

また、M が溶解すると Pt-M 合金表面近傍に存在する M が枯渇するため、合金化することにより得られた高触媒活性が失われる恐れがある。これらの事実から、PEFC 作動環境下において M の溶解を抑制すること（高耐久化）が、PEFC の発電性能の長寿命化にとって非常に重要であることが分かる。

近年では Pt-M 合金触媒の高耐久化のための前処理として、Pt に対して M が選択的に溶解する性質を利用して Pt-M 合金をリーチングし、**Fig. 1-9 (b)**に示すような core-shell 構造を有する触媒の作製が加速的に行われている。これは、Pt-M 合金触媒の最表面が数原子層の Pt-shell に覆われ、その内層に Pt-M-core が存在する構造であり、90 °C の 0.5 M H₂SO₄ 中に単純浸漬すること⁷¹⁾、及び電解質中で電位負荷を与えて M を選択溶解させることで得られることが報告されて

いる⁷²⁾⁻⁷⁴⁾。また、Adzic や Inaba らは Cu のアンダーポテンシャルデポジションと置換めつきを組み合わせることで Co, Au, Pd-core 上に単原子層の Pt-shell を形成することに成功し core-shell 触媒を作製している⁷⁵⁾⁻⁷⁹⁾。

1.3.4 Pt-M 合金触媒の劣化

現在、優れた初期 ORR 活性を持つ Pt-M 合金触媒の探索・作製法の確立は世界的に加速している一方、その劣化評価は十分になされていない。たとえ core-shell 構造を有する Pt-M 合金触媒を用いても、PEFC 作動環境下においてその性能が劣化することが報告されている⁸⁰⁾⁻⁸⁶⁾。その劣化の要因としては、与えた負荷の上限にもよるが 1.3.2 で議論した Pt と同様に Pt の溶解を介した Ostwald 成長^{84), 85)} や溶解再析出⁸²⁾、または Pt の溶解を介さない凝集機構⁸¹⁾ や担持 C の劣化^{83), 86)} による Pt の有効触媒面積の減少と指摘されることが多い。しかしながら、M の溶解が PEFC 性能に悪影響を与えるという指摘があるにもかかわらず、Pt-M 合金触媒から溶解する M に関する知見はほとんどない。Chen らは、Pt-25 at.% Co 合金に対して 24 時間の電位サイクル試験 (0.65 – 1.05 V vs. RHE (可逆水素電位), 100 mV·s⁻¹) を行ったところ、Co が溶解して Nafion 中に析出していることを明らかにし、PEFC の起電力低下につながることを示した⁸²⁾。また、Mayrhofer らは電位サイクルの上限が 1.4 V vs. RHE まで上昇すると、Pt-Ni 合金から Ni が溶解することを報告した⁸⁶⁾。

このように、PEFC 作動環境下においては Pt-M 合金触媒から Pt 及び M の双方が溶解するため、その溶解機構を解明することは極めて重要なものである。特に、Pt-M 合金の Pt 使用量低減のためには M 量の増大は必須であり、Pt-M 合金触媒の Pt 濃縮層 (Pt-shell) の形成過程とその形成後の溶解機構について明らかにすることが、触媒の高耐久化に必要と考えられる。これまでに、Pt の溶解については様々な研究者により議論されてきたが、著者の所属する研究室では電気化学水晶振動子マイクロバランスやチャンネルフロー二重電極法といった *in-situ* の測定手法を用いて Pt の溶解を検出し、その溶解機構を提案した⁸⁷⁾⁻⁸⁹⁾。一方で、Pt-M 合金の溶解に関する知見は 2002–2013 年にかけて Corcoran や Hsieh

らが Pt-Cu 合金からの Cu の選択溶解について報告しているが、これらは Pt の溶解を無視できる定常状態における測定であり、実際の PEFC 作動環境のような非定常状態を反映しているとは言えない⁹⁰⁾⁻⁹²⁾。Hoshi らは、これらの Pt-Cu 合金に関する研究が実際の腐食量に着目していないことを指摘し、PEFC の作動環境を模擬した電位サイクルと誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いて、Pt-M 合金の溶解機構を検討した⁹³⁾⁻⁹⁵⁾。その結果、Pt-M 合金からわずかな Pt の溶解は起こるものの、M が選択的に溶解していることを明らかにし、選択溶解挙動に及ぼす添加元素の影響⁹³⁾、電位負荷の影響⁹⁴⁾、Co 組成の影響⁹⁵⁾について報告した。しかしながら、電位サイクル中の経時的な M の溶解と Pt の表面再配列に伴う詳細な Pt 濃縮層の形成とその選択溶解の抑制能は、ICP-MS が ex-situ による評価手法であるため追跡できなかつた。そのため、Pt 濃縮層の形成とその選択溶解の抑制能に及ぼす M の種類・組成の影響については、未解明な点が多く残っているのが現状である。

1.4 本論文の目的

本章では、地球温暖化に起因する喫緊の環境問題に対して、PEFC の普及が有効であることを述べた。PEFC の普及にはそのコストダウンが必要不可欠であり、コストの大部分を占める従来の Pt 触媒から、Pt 使用量を低減した Pt-M 合金触媒への転換が急務となっている。Pt-M 合金触媒を用いた場合、合金からの Pt 及び M の双方の溶解により触媒が劣化し PEFC の著しい性能低下を引き起こすことが指摘されているが、その溶解劣化機構は未解明の点が多く残る。そこで本論文では、持続可能な社会の実現に向けた水素社会の発展に貢献するために、PEFC 触媒として期待されている Pt-M 合金触媒の中でも、特に添加元素種として①最も高い触媒能を示す Co⁶⁸⁾、②最も安価な Fe、③安価でかつ標準電極電位が水素より貴な Cu を含む Pt-M 合金触媒に着目し、その溶解劣化機構を明らかにすること。また、その知見に基づき Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針を提示することを目的とする。

1.5 本論文の構成

第 1 章「緒論」では、地球温暖化などの環境問題の解決には燃料電池の普及が必須であることを概説し、その実現のためには Pt 使用量を低減した Pt-M 合金触媒の実用化が急務であることを述べた。また、それに伴い問題となる Pt-M 合金触媒の溶解劣化に関する従来研究を俯瞰し、Pt-M 合金触媒の溶解機構解明の意義を示した。さらに、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章「添加元素の選択溶解による白金濃縮層の構造」では、Pt-Co 合金薄膜を用いた浸漬試験と ICP-MS 分析から、Co の選択溶解による Pt 濃縮層の形成モデルを推定した。また、バルク材 Pt-Fe (Cu) 合金を用いた電位サイクル試験と ICP-MS 分析から、Pt 濃縮層形成後の溶解挙動の調査と、Pt-Co 合金薄膜で確立した Pt 濃縮層形成モデルの妥当性を検証した。

第 3 章「溶解のその場測定を実現するチャンネルフローマルチ電極法の構築」では、Pt-Fe (Cu) 合金から溶解する Fe (Cu) を in-situ で検出可能とするチャンネルフローマルチ電極法の構築を行った。Fe (Cu) を in-situ で検出できる検出電極電位を決定し、その電位において検出される Fe (Cu) の定量性について議論した。その結果から、Pt-Fe (Cu) 合金の溶解機構の解明に、チャンネルフローマルチ電極法が有効な手法であることを示した。

第 4 章「チャンネルフローマルチ電極法による白金合金から溶解する白金及び添加元素の検出」では、チャンネルフローマルチ電極法を用いて電位サイクル試験中に Pt-Fe (Cu) 合金から溶解する Fe (Cu) 及び Pt の同時検出を行った。また、それらの溶解に及ぼす電位サイクル数及び電位範囲の影響を調査した。

第5章「電位サイクル下における白金合金の溶解機構」では、この研究により得られた知見とこれまでに報告された Pt の溶解及び表面拡散機構を考慮して、電位サイクル下における Pt-M 合金の溶解機構を提案した。

第6章「総括」では、以上第1章から第5章までの総括を行い、Pt-M 合金触媒高耐久化への指針を提案した。

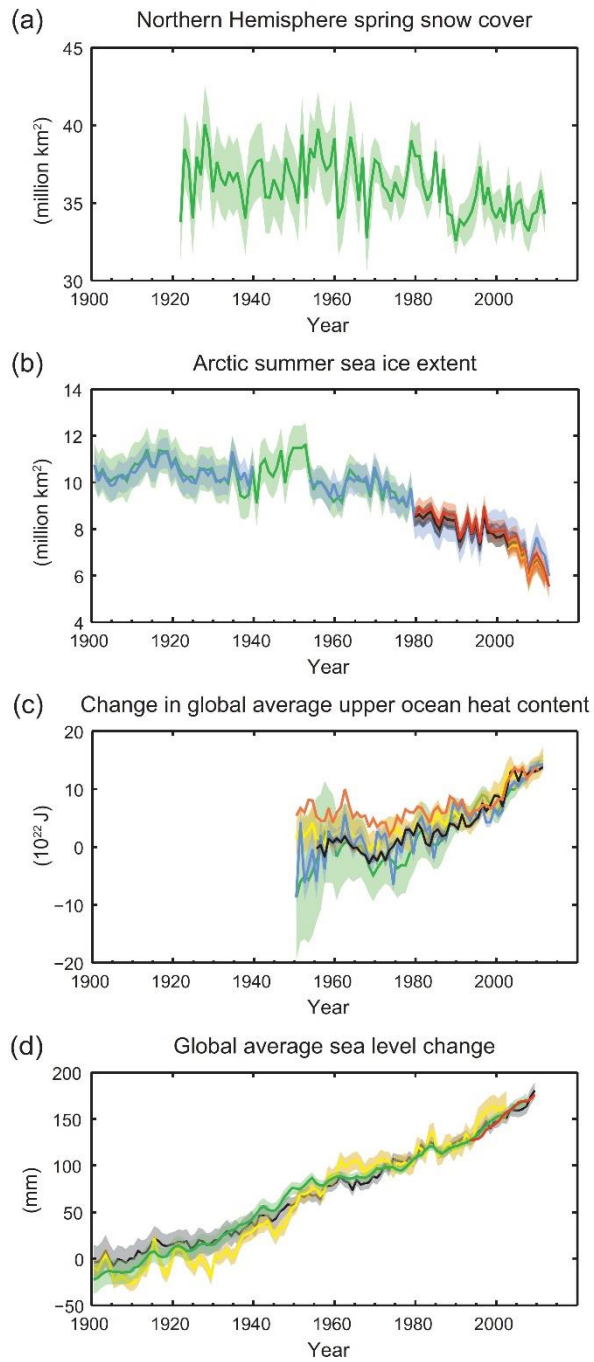


Figure 1-1 Multiple observed indicators of a changing global climate: (a) Extent of Northern Hemisphere spring snow cover; (b) extent of Arctic summer sea ice; (c) change in global mean upper ocean heat content; (d) global mean sea level change¹.

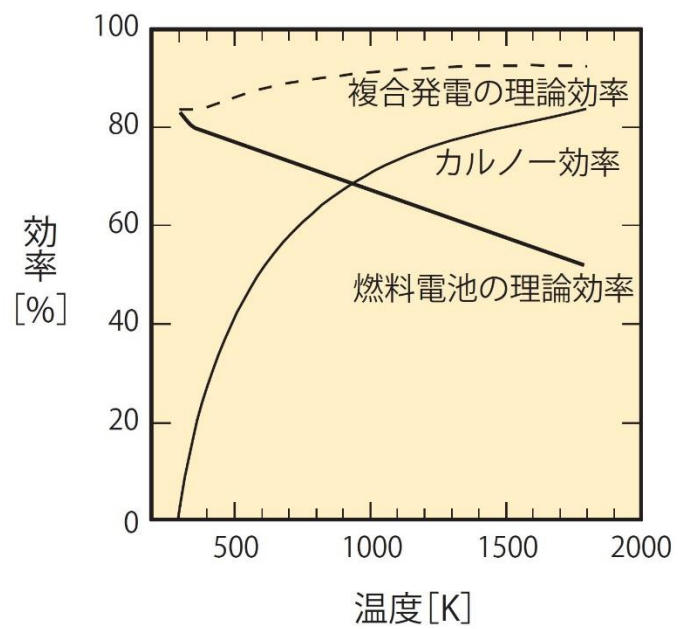


Figure 1-2 Temperature dependence of theoretical efficiency of fuel cell¹¹⁾.

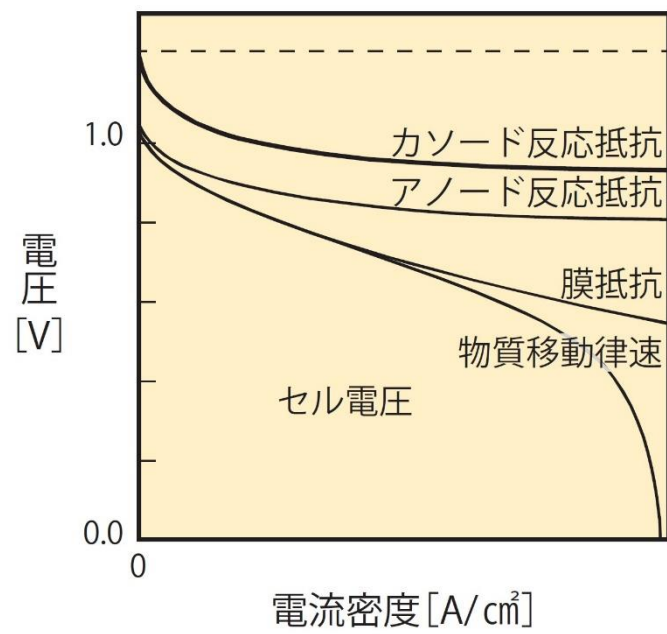


Figure 1-3 Current-voltage characteristics of fuel cell¹¹⁾.

	低温型		高温型	
型式	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	高分子膜	りん酸	熔融炭酸塩	安定ジルコニア
移動イオン	H ⁺ (含水)	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
作動温度°C	常温～約100	約200	約650	800～1000
発電効率	30～60%	36～45%	45～60%	50～60%
排熱形態	温水	温水, 蒸気	蒸気	蒸気
総合効率 (LHV)	70～80%	70～80%	70～80%	70～80%
燃料中CO許容濃度	< 10ppm	< 1%	OK	OK
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ● 低温で起動・動作 ● 瞬時応答 (H₂) ● 電流密度が高い ● 家庭用, 電気自動車用可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 排熱を給湯, 冷暖房に利用できる 	<ul style="list-style-type: none"> ● 排熱を複合発電システムに利用できる ● 燃料の内部改質が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ● 電流密度が高い ● 排熱を複合発電システムに利用できる ● 燃料の内部改質が可能

Figure 1-4 Characteristics of fuel cells¹³⁾.

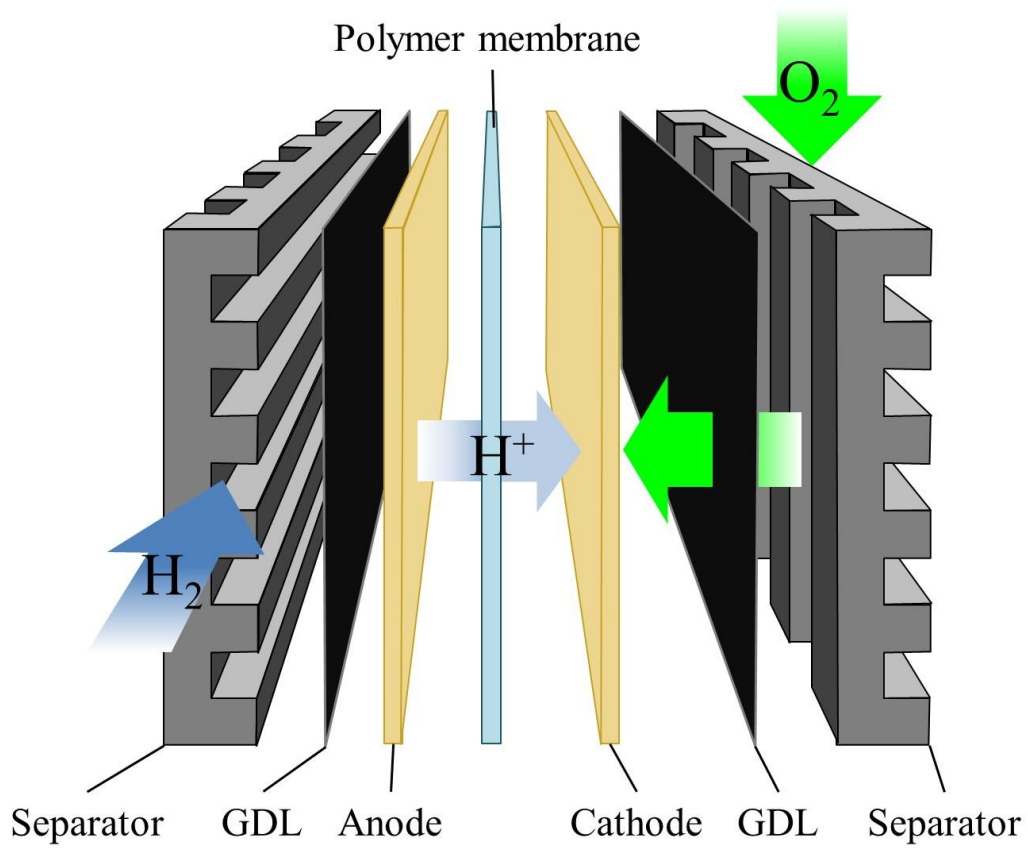


Figure 1-5 Schematic diagram of PEFC single stack.

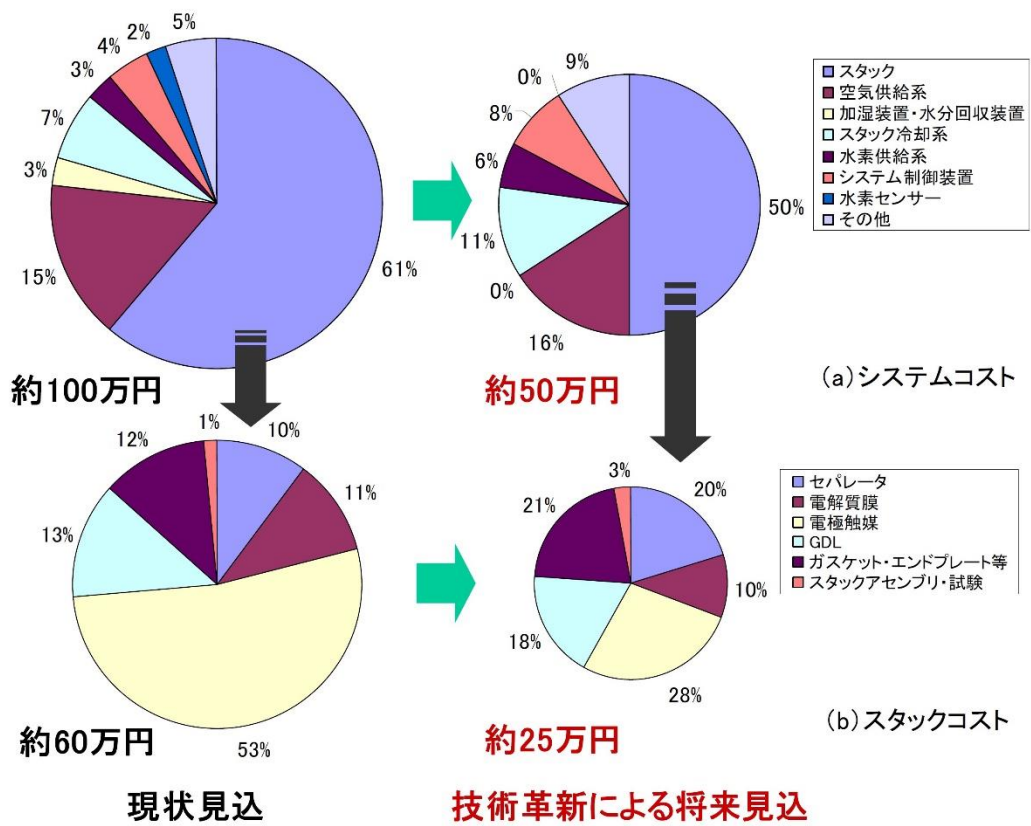


Figure 1-6 FCV system (a) and stack (b) manufacturing cost¹⁶⁾.

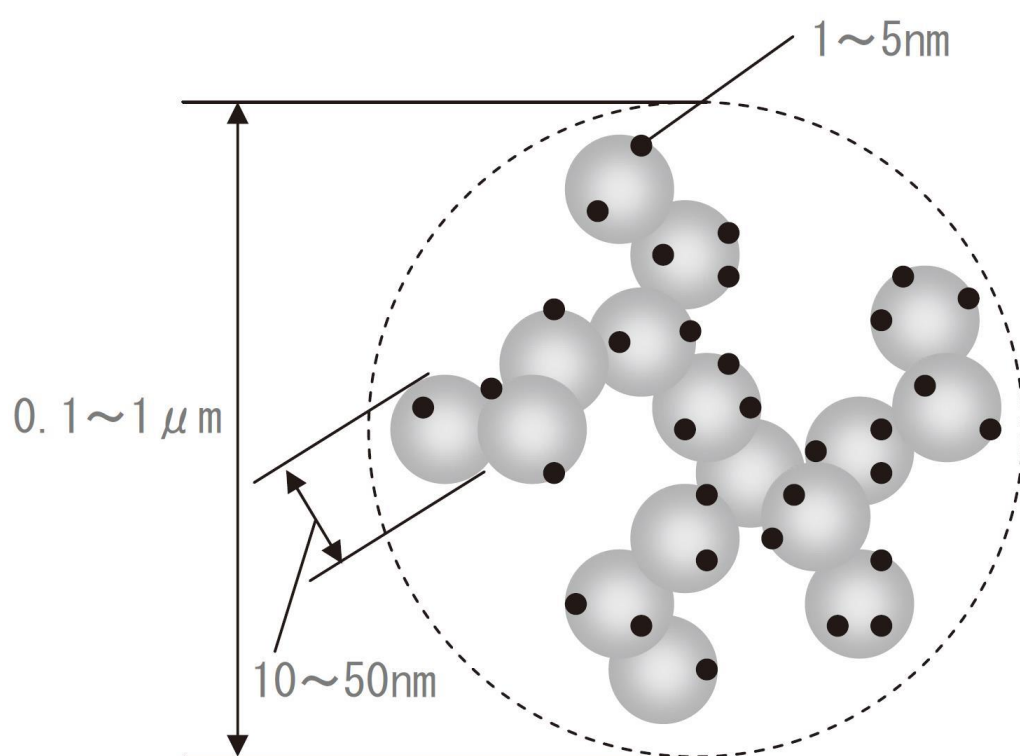
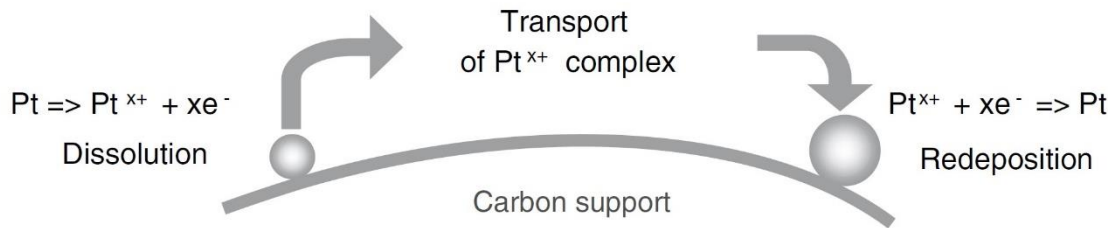
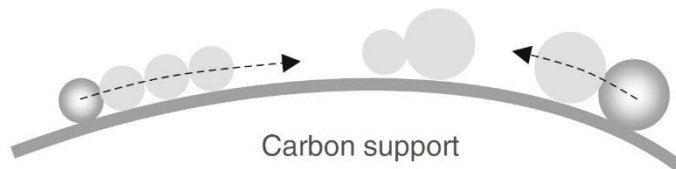


Figure 1-7 Schematic of Pt/CB catalysts¹⁷⁾.

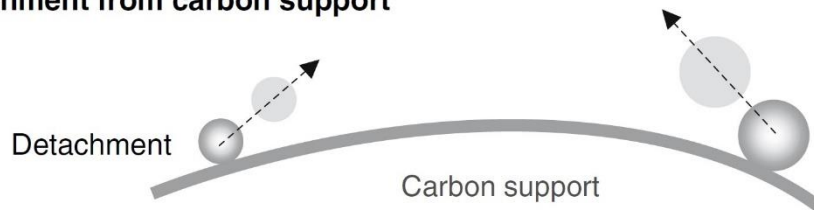
(a) Growth via Modified Ostwald Ripening



(b) Coalescence via Crystal Migration



(c) Detachment from carbon support



(d) Dissolution and Precipitation in the Ion Conductor

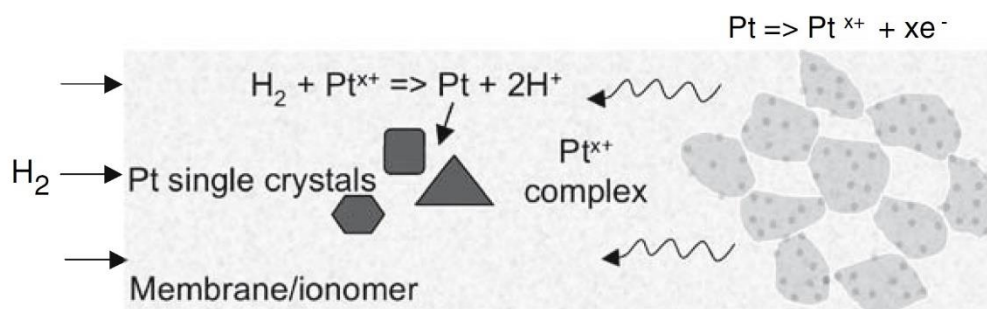


Figure 1-8 Proposed mechanisms for instability of Pt nanoparticles in low temperature fuel cells: (a): Growth via modified ostwald ripening; (b): coalescence via crystal migration; (c): detachment from carbon support; (d): dissolution and precipitation in the ion conductor²³).

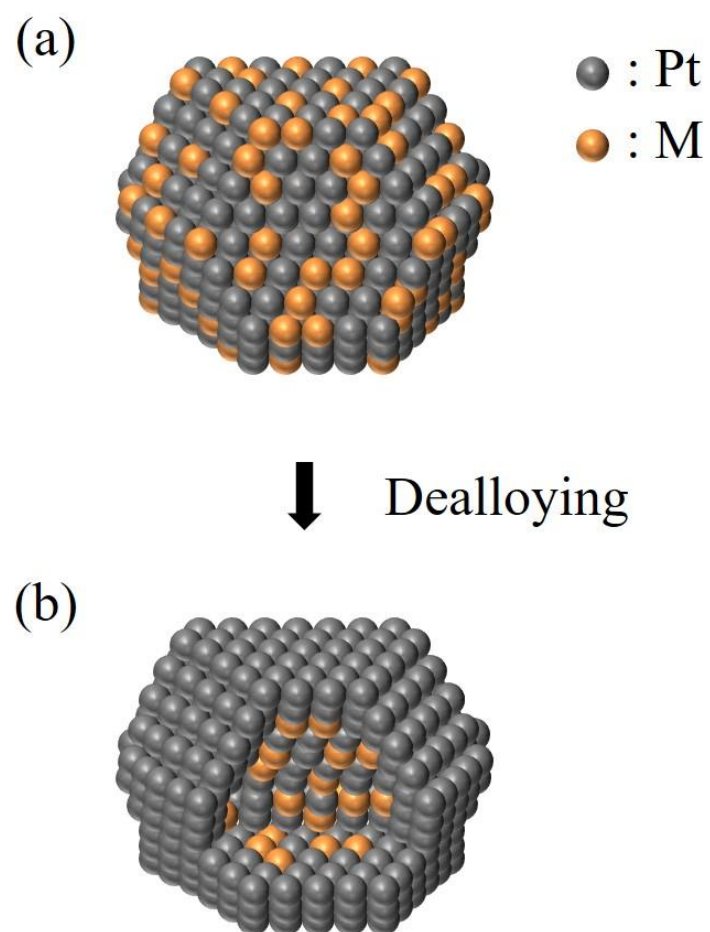


Figure 1-9 Schematics of Pt–M alloy nanoparticle catalyst before dealloying treatment (a) and after dealloying treatment (b). Gray and orange spheres indicate Pt and M atoms, respectively.

1.6 参考文献

- 1) T. F. Stocker, Dahe Qin, G. Plattner, M. M.B. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley, *Climate Change 2013 The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, New York (2013).
- 2) 環境省, IPCC 第 5 次評価報告書の概要 第 1 作業部会 (自然科学的根拠), 2014 年 12 月.
- 3) 環境省, 2050 年を見据えた 温室効果ガスの大幅削減に向けて, 2015 年 10 月.
- 4) Greenhouse Gas Inventory Office of Japan (GIO), CGER, NIES, *National Greenhouse Gas Inventory Report of JAPAN*, 2016.
- 5) 燃料電池普及促進協会, <http://www.fca-enefarm.org/about.html>, 2009 年.
- 6) 経済産業省 資源エネルギー庁 燃料電池推進室, 業務・産業用燃料電池について, 2014 年 2 月.
- 7) 経済産業省 資源エネルギー庁 省エネルギー・新エネルギー部, 水素・燃料電池戦略ロードマップ 改訂のポイント, 2016 年 4 月.
- 8) 燃料電池実用化推進協議会, FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ, 2016 年 3 月.
- 9) トヨタ自動車, <http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/13965313>, 2016 年.
- 10) 高橋武彦, 燃料電池第 2 版, 共立出版, 1992 年.
- 11) 横浜国立大学 グリーン水素研究センター, 燃料電池技術の現状及び今後の展望, 2014 年 5 月.
- 12) 太田健一郎, *GS Yuasa Technical Report*, 2, 1 (2005).
- 13) 小久見善八, *Readout*, 30, 26 (2005).
- 14) JX エネルギー, http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2010/20110224_01_0794529.html, 2011 年 2 月 24 日.
- 15) 長谷川雅一, 堀内義実, 富士時報, 83, 223, (2010).
- 16) NEDO 燃料電池・水素技術開発部, NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010, 2010 年 6 月.
- 17) 内田誠, 柿沼克良, 渡辺政廣, 粉碎, 56, 3, (2013).

- 18) W. Vogel, J. Lundquist, P. Ross and P. Stonehart, *Electrochim. Acta*, 20, 79 (1975).
- 19) M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 60, 267 (1975).
- 20) 毎日新聞, <http://mainichi.jp/articles/20160831/k00/00e/040/190000c>, 2016年8月31日.
- 21) 燃料電池実用化推進協議会, 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, 2011年1月.
- 22) C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry and T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A273 (2005).
- 23) Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby and D. Morgan, *Top. Catal.*, 46, 285 (2007).
- 24) A. Honji, T. Mori, K. Tamura and Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 355 (1988).
- 25) M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2872 (1993).
- 26) Q. Xu, T. He and D. O. Wipf, *Langmuir*, 23, 9098 (2007).
- 27) Q. Xu, E. Kreidler, D. O. Wipf and T. Hea, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B228 (2008).
- 28) T. Tada, High dispersion catalysts including novel carbon supports, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* (2010).
- 29) L. M. Roen, C. H. Paik and T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A19 (2004).
- 30) Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba and A. Tasaka, *Electrochem. Commun.*, 7, 1153 (2005).
- 31) A. A. Franco, M. Guinard, B. Barthe and O. Lemaire, *Electrochim. Acta*, 54, 5267 (2009).
- 32) S. K. Natarajan and J. Hamelin, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B210 (2009).
- 33) A. P. Young, J. Stumper and E. Gyenge, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B913 (2009).
- 34) F. Xu, M. Wang, Q. Liu, H. Sun, S. Simonson, N. Ogbeifun, E. A. Stach and Jian Xie, *J. Electrochem. Soc.*, 157, B1138 (2010).

- 35) K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Zyun Siroma, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1599 (2006).
- 36) P. J. Ferreira and Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B60 (2007).
- 37) W. Bi, G. E. Gray and T. F. Fuller, *Solid-State Lett.*, 10, B101 (2007).
- 38) L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung and J. S. Chung, *J. Power Sources*, 183, 524 (2008).
- 39) A. P. Yadav, Y. Sugawara, A. Nishikata and T. Tsuru, *ECS Trans.*, 16, 2093 (2008).
- 40) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3750 (1999).
- 41) Z. Peng, H. You, J. Wu and H. Yang, *Nano Lett.*, 10, 1492 (2010).
- 42) Q. Huang, H. Yang, Y. Tang, T. Lu and D. L. Akins, *Electrochem. Commun.*, 8, 1220 (2006).
- 43) B. J. Hwang, S. M. S. Kumar, C. Chen, Monalisa, M. Cheng, D. Liu and J. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 111, 15267 (2007).
- 44) S. Koh, M. F. Toney and P. Strasser, *Electrochim. Acta*, 52, 2765 (2007).
- 45) S. Axnanda, K. D. Cummins, T. He, D. W. Goodman and M. P. Soriaga, *ChemPhysChem*, 11, 1468 (2010).
- 46) C. Wang, G. Wang, D. van der Vliet, K. Chang, N. M. Markovic and V. R. Stamenkovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6933 (2010).
- 47) M. Oezaslan, F. Hasché and Peter Strasser, *J. Electrochem. Soc.*, 159, B394 (2012).
- 48) D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo and H. D. Abruña, *Nat. Mater.*, 12, 81 (2013).
- 49) S. Koh, N. Hahn, C. Yu and P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B1281 (2008).
- 50) P. Mani, R. Srivastava and P. Strasser, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2770 (2008).
- 51) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney and A. Nilsson, *Nat. Chem.*, 2, 454 (2010).
- 52) R. Yang, J. Leisch, P. Strasser and M. F. Toney, *Chem. Mater.*, 22, 4712 (2010).
- 53) I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, F. J. Perez-Alonso, F. Calle-Vallejo, L. Bech, T. P. Johansson, A. K. Jepsen, R. Frydendal, B. P. Knudsen, J. Rossmeisl and I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5485 (2011).
- 54) D. Wang, Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, P. Ercius, J. A. Mundy, H. Chen, J. H. Richard, D. A. Muller, F. J. DiSalvo and H. D. Abruña, *Nano Lett.*, 12, 5230 (2012).

- 55) N. Hodnik, C. Jeyabharathi, J. C. Meier, A. Kostka, K. L. Phani, A. Rečnik, M. Bele, S. Hočevar, M. Gaberšček and K. J. J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 13610 (2014).
- 56) T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 460, 258 (1999).
- 57) M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2750 (2008).
- 58) A. R. Malheiro, J. Perez and H. M. Villullas, *J. Power Sources*, 195, 7255 (2010).
- 59) L. Chen, C. Bock, P. H. J. Mercier, B. R. MacDougall, *Electrochim. Acta*, 77, 212 (2012).
- 60) T. Ioroi and K. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1917 (2005).
- 61) V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross and N. M. Marković, *J. Electroanal. Chem.*, 554-555, 191 (2003).
- 62) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Marković, *Science*, 315, 493 (2007).
- 63) T. Jeon, S. J. Yoo, Y. Cho, K. Lee, S. H. Kang, and Y. Sung, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19732 (2009).
- 64) L. Gan, M. Heggen, S. Rudi and P. Strasser, *Nano Lett.*, 12, 5423 (2012).
- 65) J. Snyder, I. McCue, K. Livi and J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 8633 (2012).
- 66) K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga and A. Sonoi, *Nat. Chem.*, 1, 397 (2009).
- 67) P. Hernandez-Fernandez, F. Masini, D. N. McCarthy, C. E. Strebler, D. Friebel, D. Deiana, P. Malacrida, A. Nierhoff, A. Bodin, A. M. Wise, J. H. Nielsen, T. W. Hansen, A. Nilsson, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff, *Nat. Chem.*, 6, 732 (2014).
- 68) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, 6, 241 (2007).
- 69) 月刊科学雑誌 NEWTON, 今なぜ主要メーカーはFCVに邁進するのか? 水素社会の到来, 2015年2月
- 70) S. Mukerjee, S. Srinivasan, *Handbook of Fuel Cells*, vol.2, p.502 (2003)
- 71) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Appl. Catal., B*, 56, 9 (2005).

- 72) S. Koh and P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 12624 (2007).
- 73) P. Strasser, S. Koh and J. Greeley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 3670 (2008).
- 74) M. Oezaslan and P. Strasser, *J. Power Sources*, 196, 5240 (2011).
- 75) J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki and R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B*, 108, 10955 (2004).
- 76) R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio and F. Uribe, *Top. Catal.*, 46, 249 (2007).
- 77) M. B. Vukmirovic, J. Zhang, K. Sasaki, A. U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, 52, 2257 (2007).
- 78) J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W. Zhou and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17298 (2009).
- 79) 大門英夫, 稲葉稔, *Electrochemistry*, 81, 641 (2013).
- 80) S. Chen, W. Sheng, N. Yabuuchi, P. J. Ferreira, L. F. Allard and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, 113, 1109 (2009).
- 81) Q. Xu, E. Kreidler and T. He, *Electrochim. Acta*, 55, 7551 (2010).
- 82) S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A82 (2010).
- 83) F. Hasché, M. Oezaslan and P. Strasser, *ChemCatChem*, 3, 1805 (2011).
- 84) H. L. Xin, J. A. Mundy, Z. Liu, R. Cabezas, R. Hovden, L. F. Kourkoutis, J. Zhang, N. P. Subramanian, R. Makharia, F. T. Wagner and D. A. Muller, *Nano Lett.*, 12, 490 (2012).
- 85) Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, D. Wang, E. D. Rus, J. A. Mundy, D. A. Muller and H. D. Abruña, *Nano Lett.*, 12, 4417 (2012).
- 86) C. Baldizzone, L. Gan, N. Hodnik, G. P. Keeley, A. Kostka, M. Heggen, P. Strasser and K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.*, 5, 5000 (2015).
- 87) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry*, 75, 359 (2007).
- 88) Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 159, F779 (2012).
- 89) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F380 (2014).

- 90) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Mater. Res.*, 18, 216 (2003).
- 91) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B455 (2005).
- 92) Y-F. Hsieh, Y-C. Hsieh, Y. Tseng, P. Wu, C. G. Chao, P. Lin and J. Lee, *J. Alloys Compd.*, 552, 329 (2013).
- 93) Y. Hoshi, T. Yoshida, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 56, 5302 (2011).
- 94) Y. Hoshi, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 85, 268 (2012).
- 95) Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 65, 512 (2012).

第 2 章

添加元素の選択溶解による 白金濃縮層の構造

第2章 添加元素の選択溶解による白金濃縮層の構造

2.1 緒言

1.3.2 で述べたように、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 中における Pt 使用量の低減を目指した取り組みの一環として、Pt 触媒を Pt-M 合金触媒で代替することがある。ここで、一般的に M は Pt と比較して卑な金属が用いられるので、Pt-M 合金触媒から M が選択溶解することが懸念されている。そこで、PEFC 作動環境下における Pt-M 合金触媒の耐久性向上のためには、その溶解機構を明確にする必要があると考えられる。

歴史的に選択溶解挙動は、Zn-Cu, Cu-Au 及び Ag-Au と言った貴金属二元系合金について集中的に調査されてきた。特に 1960 年代後半から 1970 年代前半にかけて、Pickering は Zn-Cu 及び Cu-Au を用いて多くの研究成果を報告してきた¹⁾⁻⁶⁾。これらの報告中で、室温における選択溶解を説明するために次に示す 3 つのメカニズムが提案された¹⁾。以下では、A-B 合金を構成する元素のうち A を卑金属、B を貴金属とする。

(1) 溶解再析出機構 (Ionization-redeposition mechanism)

A-B 合金表面から A が選択溶解すると、高い曲率 (例: 突起) を持った B 濃縮領域が多数形成する。仮に A の溶解電位が B の溶解電位と比較してそれほど卑でなければ、この不安定な領域はその表面エネルギーや面積を減らすように、溶解再析出により粗大化が起こる可能性がある。ただし、A の溶解電位が B の溶解電位より著しく卑な場合や、B の電解質に対する溶解度がほぼ 0 の場合はこの機構は作用しないと考えられている。

(2) 表面拡散機構 (Surface diffusion mechanism)

A-B 合金表面から A が選択溶解すると、表面に残存した吸着 B 原子が表面拡散により単原子層を形成しようとする。この原子層上に B 原子はさらなる層を形成していくと考えられており、この成長が三次元方向に進めば B の緻密な濃縮層が形成し、A の選択溶解を抑制すると考えられている。この機構は、B 原子

のモル分率が高い A-B 合金で起こると考えられている。

(3) 体積拡散機構 (Volume diffusion mechanism)

A-B 合金表面から A が選択溶解することと、体積拡散による原子状態での A と B の移動により起こると考えられている。A-B 合金に存在する複空孔を介して、B 原子は表面からバルクへ体積拡散し、A 原子はバルクから表面へ体積拡散することで、A 原子が表面に現れて溶解が続くと考えられている。

その後 1979 年に Forty は、Ag-50 at.% Au 合金を HNO₃ に浸漬させることにより Ag を選択溶解させ、その形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察することにより、その選択溶解機構を提案した⁷⁾。その機構は、Ag が選択溶解することにより表面のラフニングが起こり、それを駆動力として Au が表面拡散により island 構造を形成することで、Ag の新生面が連続的に表面に現れると結論づけた (Fig. 2-1)。

近年では、A-B 合金の選択溶解挙動を体系化するための様々な研究が行われており、例えば fcc 金属では A-B 合金中の A の組成が 50-60 at.% を境に選択溶解挙動が大きく異なるという報告がされている⁸⁾。この値はパーコレーション閾値 (p) と呼ばれており、 p より A 組成が小さければ体積拡散機構が作用し、 p より A 組成が大きければパーコレーション機構が作用すると報告されており、2013 年に Sieradzki がそれぞれの機構の模式図を示した (Fig. 2-2)⁸⁾⁻¹⁰⁾。ここでパーコレーション機構とは、選択溶解を補助する物質移動を必要としない連続的な A 原子のパスが合金中に存在するという概念に基づいた考え方である。言い換えれば、A の溶解により A-B 合金中に電解質が浸透していくパスを与えるということになる^{11), 12)}。この過程はパーコレーション溶解と呼ばれており、これらのパスは発生するポーラス構造内を浸透していくのに十分な直径を持つ必要がある。また、 p より A 組成が大きい A-B 合金には、その組成に依存した臨界電位 (E_c) が存在する¹³⁾⁻¹⁹⁾。 E_c 以下の電位では、最表面での A の選択溶解のみが起こり、その結果有限な厚みの B 濃縮層が A-B 合金表面に形成する。この

層が形成すると、母相はその厚み分だけ電解質から空間的に隔離されるため、A 原子の移動や電解質の浸透を可能にする欠陥がない限り、A-B 合金は不働態化する^{20), 21)}。一方で E_c 以上では、先に述べたパーコレーション機構が作用する。これらの議論は、Ag-Au^{8), 9), 13), 17), 20), 22)-28)}, Cu-Au^{19), 21), 29)} 及び Cu-Pt^{18), 30), 31)} といった貴金属二元系合金について多数報告されている。

これまでに多くの研究者により選択溶解機構について議論されてきたものの、単純浸漬、定電位分極、定電流分極及び定常アノード分極下といった定常状態における報告例しかなく、非定常の環境における A-B 合金の選択溶解挙動は明確になっていない。特に PEFC の作動環境は、急激な電位負荷変動が起こる非定常環境であるため、Pt-M 合金触媒の非定常環境下における選択溶解挙動を解明することが、Pt-M 合金触媒の高耐久化に重要な役割を担うものと考えられる。

Hoshi らは、これまでに行われてきた合金の選択溶解挙動に関する報告が実際の腐食量に着目していないことを指摘し、定常及び非定常の環境下における Pt-M 合金の電気化学特性と M の溶解量の双方から、その選択溶解挙動を検討した³²⁾⁻³⁴⁾。Hoshi らはまず、Pt-50 at.% M 合金 (Pt-50M, M: Cu, Co, Ni, Fe) を作製し、M の選択溶解により Pt-50M の表面に Pt 濃縮層が形成することを確認した^{32), 33)}。また、M の種類により選択溶解する M の量が異なることを標準電極電位の違いで説明した。加えて、Pt-Co 合金についてはその組成が選択溶解挙動に与える影響についても検討しており、Pt-50Co 及び Pt-40Co では Co の選択溶解により形成した Pt 濃縮層がさらなる Co の選択溶解を抑制することを明らかにした。一方、Pt-30Co では Co の選択溶解により Pt 濃縮層が形成した後も Co の選択溶解が抑制されないことを示し、この組成の影響を電解質に曝される Co 原子の数の違いから説明した³⁴⁾。しかしながら、選択溶解に伴う Pt-Co 合金表面構造の変化は捉えられておらず、選択溶解に伴う Pt 濃縮層の形成機構については未解明な点が多く残っている。

したがって本章では、PEFC 触媒としての使用が期待される Pt-M 合金 (M: Fe, Co, Cu) を用いて、Pt-M 合金からの M の選択溶解に伴う Pt 濃縮層の形成機構を解明することを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 Pt-M 合金の作製

2.2.1.1 Pt-Co 合金薄膜の作製

様々な組成を有する Pt-Co 合金薄膜及び Pt 薄膜を、グラッシーカーボン (GC) 基板上に高速型真空蒸着装置 (ULVAC Inc., VPC-1100) と水晶発振式製膜コントローラー (ULVAC Inc., CRTM-6000G) を用いて膜厚を 150 – 200 nm に制御して作製した。Pt-Co 合金薄膜の化学組成は、蒸着源である Pt 線 (99.98%) 及び Co 線 (99.998%) の量を変化させることにより調整した。蒸着された薄膜は、組織の均一化のために石英ガラス管に真空封入 (2.7×10^{-3} Pa) し、600 °C で 24 h 熱処理を施して炉冷した。Pt-Co 合金薄膜の化学組成は X 線回折 (XRD) を用いて決定し (Fig. 2-3), 本研究には Pt-49 at.% Co (Pt-49Co), Pt-57Co, Pt-72Co, Pt-76Co の 4 つの組成の薄膜を用いた。なお、全ての回折パターンは典型的な fcc 構造のピークのみを示しており、このことから Pt-Co 合金薄膜は全て単相・多結晶合金であった。

2.2.1.2 バルク材 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金の作製

Pt 線 (99.98%) と Fe 線 (99.995%) 及び Cu 線 (99.999%) を溶解原料とし、化学組成が Pt-50Fe, Pt-25Fe, Pt-75Cu 及び Pt-50Cu となるように秤量し、アルゴンアーク溶解炉を用いてバルク材 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金を溶製した。溶製したこれらの合金は、組織の均一化をはかるために石英ガラス管に真空封入 (2.7×10^{-3} Pa) し、電気炉を用いて Pt-50Fe, Pt-25Fe 及び Pt-75Cu は 1200 °C, Pt-50Cu は 1000 °C で 1 週間均質加熱処理を行った後に炉冷した。それぞれのバルク材合金は XRD により相同定され (Fig. 2-4), 回折パターンから Pt-75Cu 以外の合金において規則化していることが示唆された。なお、Pt-50Fe, Pt-25Fe 及び Pt-75Cu は fct 構造を有し、Pt-50Cu は trigonal 構造を有する単相・多結晶合金であった。

2.2.2 電気化学測定

電気化学測定前に熱処理により形成した表面酸化物層を取り除くために、グロー放電発光分析装置 (GD-OES, HORIBA Ltd., JY-5000RF) を用いて Ar スパッタ (出力条件: 600 Pa, 20 W) することで, Pt-Co 合金薄膜を乾式研磨した. 乾式研磨後の薄膜は, 平均結晶粒径 100 nm 以上の凝集体で GC 基板上を連続的に覆っていた (Fig. 2-5). 一方, バルク材 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金は, #2000 までエメリー紙で研磨した後, 粒度 0.25 μm のダイヤモンドペーストまでバフ研磨して測定に用いた.

電気化学測定は, Fig. 2-6 に示す 2 つの部屋からなるテフロン製のセルを用いて行った. 作用電極 (WE) は各研磨後の Pt-M 合金であり, 試験面積は各合金の試料サイズに合わせて O-ring と穴の開いたゴムとアクリルプレートを用いて 0.06 – 0.5 cm^2 に調整した. 参照電極 (RE) には, ダブルジャンクションの飽和 KCl-銀-塩化銀電極を用い, 対極 (CE) には Au 線を用いた. 試験溶液は, H_2SO_4 (>96.0%) を Milli-Q 水 (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) により 0.5 M に希釈して作製した. これらの試験溶液は全て 25 $^\circ\text{C}$ に保たれ, 空気開放下において電気化学測定を行った. 電気化学測定には, モジュール型ポテンショスタット/ガルバノスタット (Bio-logic Science Instruments, VSP-300) を用いた. なお, 本文中における電位は, 全て標準水素電極 (SHE) 基準に換算して示した.

2.2.2.1 浸漬試験

Pt-Co 合金薄膜に対して, 0.5 M H_2SO_4 中で浸漬試験を行った. 試験時間は 24 h とし, 浸漬中は自然電位 (E_{rest}) の変化を測定した.

2.2.2.2 電位サイクル試験

Pt-Co 合金薄膜及びバルク材 Pt-M 合金に対して, 0.5 M H_2SO_4 中で電位サイクル試験 (CV) を行った. CV の条件は, 電位範囲を 0.05 – 1.4 V, 走査速度を 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ とした. サイクル数は, Pt-Co 合金薄膜では浸漬試験後に 10 cycle 行

った。一方、バルク材 Pt-M 合金では 100 cycle 毎に溶液交換を行い、合計で 1000 cycle 行った。

2.2.2.3 誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた溶解量分析

電気化学試験後の溶液 (0.5 M H₂SO₄) は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, Agilent Technologies, 7700x) を用いて、Pt-M 合金から溶解した Pt 及び M の量を定量評価した。検量線は、原子吸光分析用の Pt, Co, Fe 及び Cu の標準原液を 0.5 M H₂SO₄ により希釈して用い、測定濃度を含むような 3 点とブランク (0.5 M H₂SO₄) を用いて作製した。

2.2.3 バルク材 Pt-Cu 合金のキャラクタリゼーション

2.2.3.1 走査型電子顕微鏡による表面観察

CV によるバルク材 Pt-Cu 合金の表面形態変化を確認するために、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL Ltd., JSM-7500F) を用いて表面観察を行った。加速電圧は 15 kV として、倍率 200 k 及び 500 k 倍で二次電子像を取得した。

2.2.3.2 オージェ電子分光法による表面分析

CV によるバルク材 Pt-Cu 合金の組成変化を確認するために、電界放射型電子銃オージェ分光装置 (FE-AES, JEOL Ltd., JAMP-9500F) を用いて、Pt 及び Cu のデプスプロファイルを取得した。Pt-50Cu と Pt-75Cu の研磨まま材の測定条件は、スパッタレートを SiO₂ 換算で 4.4 nm·min⁻¹、スパッタ時間 0.25 min を最大 300 cycle とした。それ以外の試料の測定条件は、スパッタレートを 15 nm·min⁻¹、スパッタ時間 1 min を最大で 1000 cycle とした。

2.3 結果と考察

2.3.1 Pt-Co 合金薄膜上に形成する Pt 濃縮層構造の推定

2.3.1.1 Pt-Co 合金薄膜から溶解する Co の選択溶解挙動に与える Pt 組成の影響

Pt-M 合金の腐食形態を予想するために、異なる組成の Pt-Co 合金薄膜を用いて浸漬試験及び CV 測定を行った。

Fig. 2-7 は、Pt 及び Pt-Co 合金を 0.5 M H₂SO₄ 中に 24 h 浸漬した時の E_{rest} の経時変化を示している。Pt の E_{rest} は、浸漬試験中 0.798 V で極めて安定していた。Pt-49Co 及び Pt-57Co の E_{rest} は、浸漬直後は Pt と比較して少し低い値を示すものの、24 h 浸漬後の E_{rest} はそれぞれ 0.785, 0.796 V となり、Pt の値 (0.798 V) に非常に近い値を示した。これらの値はバルク材で測定された E_{rest} の値と比較すると低い値を示すものの³²⁾、Pt-Co 合金薄膜と Pt 薄膜の E_{rest} がほぼ同じ値を示すということは、浸漬初期における Co の選択溶解により Pt-Co 合金薄膜表面に Pt 濃縮層が形成し、Co の選択溶解が抑制されていることが示唆される。この合金の形態が異なることによる E_{rest} の違いは、現在のところ明確な理由は明らかになっていないものの、値自体の再現性は非常に高いため測定の信頼性は充分にあると考えられる。一方で、Pt-72Co 及び Pt-76Co の E_{rest} の変化は、Pt-49Co 及び Pt-57Co と比較して異なる挙動を示した。浸漬初期の Pt-72Co 及び Pt-76Co の E_{rest} は、他の合金と比較して極めて低い値を示した。 E_{rest} は浸漬直後に卑方向に変化し、その後貴方向へと変化していった。この卑方向への変化に再現性はないが、その要因はおそらく E_{rest} が合金の初期表面状態に対して非常に敏感であることに起因していると推察される。実際に、同様の電位変化がバルク材 Pt-Ni 合金を 0.5 M H₂SO₄ に浸漬した場合にも確認されている³²⁾。24 h 浸漬試験中の最終的な E_{rest} は Pt-72Co 及び Pt-76Co でそれぞれ 0.677, 0.617 V であり、合金薄膜表面が Pt 濃縮層に覆われても、ある一定の速度で Co が選択溶解し続けていることが示唆される。

24 h 浸漬試験中に Pt-Co 合金から溶解した Co 量 (Δm_{Co}) を、ICP-MS により定量した結果を **Fig. 2-8** に示す。 Δm_{Co} の値は Pt-Co 合金中の Pt 量が減少するに

つれて増加していくことが明らかであり, Pt-49Co, Pt-57Co, Pt-72Co, Pt-76Co の Δm_{Co} の値は, それぞれ 2.38, 2.93, 20.0, 45.5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった. これらの結果は, E_{rest} の変化から予想されるものと良く一致している. E_{rest} が Pt とほぼ等しい値を示した Pt-49Co, Pt-57Co と比較して, その値が Pt に比べて低い値を示した Pt-72Co, Pt-76Co の Δm_{Co} は非常に大きな値を示している. これらの傾向は, バルク材 Pt-Co 合金でも同様に報告されている³⁴⁾.

以上の結果から, Pt-Co 合金薄膜から溶解する Co の選択溶解挙動は, 合金中に含まれる Pt 量が 28 – 43 at.% の間で急激に変化することが明らかになった. **Fig. 2-9** は, Pt-Co 合金薄膜中に含まれる Pt 量と Δm_{Co} の関係を示しており, 過去に Hoshi らにより報告されたバルク材 Pt-Co 合金の結果と共にプロットしている³⁴⁾. この図から明らかなように, Pt-Co 合金薄膜とバルク材 Pt-Co 合金から溶解する Co の選択溶解挙動の傾向は, 合金形態が異なっても極めて似ていることが分かる. Pt-Co 合金から溶解する Co 量は, 合金中に含まれる Pt 量の減少に伴い指数関数的に増加するが, これは Chen らにより報告された Au-Ag 合金から選択溶解する Ag の傾向とも良い一致を示している^{23), 24)}.

2.3.1.2 Pt-Co 合金薄膜の電気化学的活性面積に与える Pt 組成の影響

24 h 浸漬試験後の Pt-Co 合金薄膜の電気化学的活性面積 (S_{ECSA}) を評価するために, CV 測定を行った. S_{ECSA} は, CV における水素の吸着電気量 (Q_H) を用いて次式により求めた^{35), 36)}.

$$S_{ECSA} = \frac{Q_H}{210} \quad (2-1)$$

Fig. 2-10 は, 各 Pt-Co 合金薄膜の 10 cycle 目の CV 曲線を示している. 全ての試料の CV 特性が, Pt の CV 特性と非常に似ていることから, Pt-Co 合金薄膜表面に Pt 濃縮層が形成していることが確認できた. しかしながら, CV における電流値は, Pt-Co 合金中に含まれる Pt 量が減少するほど増加していることがわか

る. Pt-72Co, Pt-76Co の電流値は, Pt-49Co, Pt-57Co と比較して約 7 倍大きな値となっている.

24 h 浸漬試験後に Pt-Co 合金薄膜表面に形成した平均的な Pt 濃縮層の厚さ (δ) を, Fig. 2-8 の Δm_{Co} を用いて次式により計算した. なお, 計算に際して試験表面を理想的な(111)面で構成されていると仮定した.

$$\delta = \frac{\Delta m / m_{\text{Co}(111)}}{S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})} \quad (2-2)$$

$$m_{\text{Co}(111)} = \frac{2A_{\text{Co}}x_{\text{Co}}}{(\sqrt{3}a^2/2)N_A} \quad (2-3)$$

式中における $m_{\text{Co}(111)}$ は(111)面に存在する Co 原子の重さ, $S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})$ は 0.5 M H₂SO₄ に浸漬する前の Pt-Co 合金の電気化学活性面積, a は Pt-Co 合金の格子定数, N_A はアボガドロ数, A_{Co} は Co の原子量, x_{Co} は合金中の Co の原子分率をそれぞれ表している. Fig. 2-5 に示されるように, 薄膜の初期表面はバルク材研磨後のように完全に平滑ではなく, $S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})$ は幾何学面積 ($S_{\text{geo}} = 0.13 \text{ cm}^2$) より大きな値を示すことが予想される. しかしながら, Pt-Co 合金薄膜を 0.5 M H₂SO₄ に浸漬した瞬間から直ちに Co の選択溶解により S_{ECSA} の増加が起こるため, Pt-Co 合金薄膜の $S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})$ を見積もるのは非常に困難なものと考えられる. そこで, Pt 薄膜と Pt-Co 合金薄膜が PVD 及び GD-OED による乾式研磨の同条件で作製されていることを考慮して, Pt 薄膜と Pt-Co 合金薄膜の $S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})$ は等しいと仮定をした. Pt 薄膜の $S_{\text{ECSA}}(\text{Ini.})$ は 0.39 cm^2 であり, 0.5 M H₂SO₄ に 24 h 浸漬中に変化せず一定であった. (2-2) 式に 0.39 cm^2 を代入して計算された δ の値は, Pt-49Co, Pt-57Co, Pt-72Co, Pt-76Co でそれぞれ約 10, 11, 56, 121 原子層 (ML) となり, これらの値を Table 2-1 にまとめた. Pt-49Co の δ の値は, 過去に報告されている Pt-Co ナノ粒子 (4 – 5 nm) 上に形成する δ の値よりわずかに大きくなっている³⁷⁾. これは粒子サイズの違いに起因するものと考えられ, ナノ粒子と薄膜の間では表面エネルギーが大きく異なるため, Pt の表面拡散速度の違いが Pt 濃縮層の

厚みに影響したためと考えられる³⁸⁾。

2.3.1.3 Coの選択溶解とそれに伴うPt濃縮層形成過程のモデル化

このセクションでは、これまでの結果に基づき選択溶解後の表面形態について議論する。Fig. 2-10のCVから明らかなように、Pt-72Co, Pt-76Coの S_{ECSA} が劇的に増加することから、Pt濃縮層の構造はポーラスになっていることが予想される。ここでFig. 2-11に示すように、Coの選択溶解とPtの表面拡散により、 n 個の半径 r 、深さ d の円柱形ピットが薄膜表面に均一に分布していると仮定する。すると、円柱のアスペクト比(A_p)は次式により定義される。

$$A_p = \frac{d}{2r} \quad (2-4)$$

円柱形ピットの表面積(S_{pit})は、ピット側面とピット底部の面積(S_b)の和であり、次式で表される。

$$\begin{aligned} S_{\text{pit}} &= \pi r^2 + 2\pi r d = S_b \left(1 + \frac{2d}{r} \right) \\ &= S_b \left(1 + \frac{4d}{2r} \right) = S_b (1 + 4A_p) \end{aligned} \quad (2-5)$$

ピットの表面被覆率(θ)は、全ピット底部の面積と試験面積の比により、次式で定義される。

$$\theta = \frac{nS_b}{S_{\text{ECSA (Ini)}}} \quad (2-6)$$

よって、浸漬試験後の試料全体の表面積 ($S_{\text{ECSA (Cal.)}}$) は、次式で計算できる。

$$S_{\text{ECSA (Cal.)}} = S_{\text{ECSA (Ini.)}}(1-\theta) + nS_{\text{pit}} \quad (2-7)$$

(2-5) 及び (2-6) 式を (2-7) 式に代入することで、(2-8) 式を得る。

$$\begin{aligned} S_{\text{ECSA (Cal.)}} &= S_{\text{ECSA (Ini.)}}(1-\theta) + nS_b(1+4A_p) \\ &= S_{\text{ECSA (Ini.)}}(1-\theta) + \theta S_{\text{ECSA (Ini.)}}(1+4A_p) \\ &= S_{\text{ECSA (Ini.)}}(1+4\theta A_p) \end{aligned} \quad (2-8)$$

$S_{\text{ECSA (Cal.)}}$ が増加するためには、 θ か A_p もしくはそれら双方が増加する必要がある。しかし、 θ はその定義から $0 \leq \theta \leq 1$ の範囲しかとることができないので、 A_p の増大が $S_{\text{ECSA (Cal.)}}$ の増大に大きく寄与しているものと推察される。また、 A_p が増加するためには、 d が増加する必要がある。Co の選択溶解は深さ方向だけではなく半径方向に進展する可能性もあるが、半径方向への成長は別のピットからの半径方向への成長もあるため、無限に成長することはできない。つまり、浸漬試験中のピット成長はほぼ深さ方向に進むのみと仮定することができ、半径方向の成長は仮に起こったとしても浸漬初期のみであると結論付けられる。したがって、0.5 M H_2SO_4 に 24 h 浸漬した後の Pt-72Co 及び Pt-76Co 表面には、深いピットが形成していることが示唆される。なお実際に、Chen らは in-situ の透過 X 線顕微鏡像の撮影により、Ag-Au 合金から起こる Ag の選択溶解が深さ方向に進んでいることを報告している^{23), 24)}。

Co の選択溶解と Pt の表面拡散により、ピット外壁を Pt 原子で構成し Co 原子がピット底部で表面に曝されているようなピットが形成すると仮定すると、 θ はピットのサイズや数に関係なく Pt-Co 合金薄膜中の Co の原子分率により一義的に決定される。その一方で、 $S_{\text{ECSA (Cal.)}}$ は (2-1) 式で計算される CV により算出される S_{ECSA} と一致するはずである。 θ , $S_{\text{ECSA (Ini.)}}$ 及び $S_{\text{ECSA (Cal.)}}$ を (2-8) 式に代入することで、電気化学情報から得られる薄膜の A_p を算出し、Table 2-2 にその値をまとめた。ここで、 d が 2.3.1.2 で Δm_{Co} を用いて求めた δ に対応するはずなの

で、0.5 M H₂SO₄に24 h 浸漬後の r は全ての薄膜において約 2–3 nm と計算される。

Fig. 2-12 は、Hoshi らが過去に測定したバルク材 Pt–50Co 及び Pt–70Co の Δm_{Co} と S_{ECSA} の浸漬時間に対する変化を引用しプロットしている³⁴⁾。**Fig. 2-12 (a)**に示されるように、Pt–50Co の Δm_{Co} と S_{ECSA} は時間に対してほぼ変化しないことから、本研究に用いられた Pt 含有量の高い Pt–Co 合金薄膜表面 (Pt–49Co, Pt–57Co) は、浸漬初期に Co の選択溶解と合金表面の再構成により形成する Pt 濃縮層により完全に覆われていることが示唆される。浸漬試験の直後から Pt 濃縮層に覆われるまでの Pt–49Co の断面の様子を経時的に描いた模式図を、**Fig. 2-13 (a)–(c)**に示す。 r の値は **Table 2-2** に記したように 2.3 nm と見積もられたが、ピット底が Pt 濃縮層に覆われたならば δ はおそらく d より厚いため、 r の値を過大に見積もっている可能性がある。したがって、Pt–49Co, Pt–57Co に形成する実際の r の値は見積もられた値 (2.3 nm) よりさらに小さいことが予想される。加えて、Pt–49Co の A_p は 0.61 と 1 以下であることから、Pt–49Co の表面は選択溶解の過程において実質的にほぼラフニングされていないと考えられる。一方で、**Fig. 2-12 (b)**に示されるように、バルク材 Pt–70Co の Δm_{Co} と S_{ECSA} は時間の経過とともに直線的に増加し続けていることが分かる。したがって、Pt 含有量の低い Pt–Co 合金薄膜 (Pt–72Co, Pt–76Co) は、Co の選択溶解がピットの底から続いていることが推察される。24 h 浸漬後の r の値は 1.4 – 2.1 nm と見積もられ、 A_p は 5.6 – 7.8 (d : 10 – 25 nm) と見積もられた。もし Co の溶解が主に Pt 濃縮層を通した Co 原子の体積拡散により起こっているならば、Co の溶解速度は時間とともに減少し、 S_{ECSA} はほとんど変化しないと考えられる。したがって、**Fig. 2-14 (a)–(c)** の Pt–76Co の断面模式図のように、浸漬初期の Co の選択溶解と合金表面の再構成によりピットを形成し (**Fig. 2-14 (b)**)、その後の選択溶解は主にピット底から起こっていると結論付けられる (**Fig. 2-14 (c)**)。すなわち、合金中の Pt 量が少ない場合は、試験表面からピットの底部まで溶液が浸透していくパスが Co の選択溶解により形成する“パーコレーションモデル”で説明される。これらの結果は、2.1 で述べた Sieradzki らの提案するモデルと非常に良い一致を示している¹⁰⁾。

Fig. 2-3 から分かるように Pt-Co 合金薄膜は fcc 構造であり，fcc 構造において溶解のモデルが切り替わる閾値を Co が 50 – 60 at.% としており，**Fig. 2-9** から読み取れる Co の閾値ともよい一致を示している⁹⁾。

2.3.2 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金の溶解挙動と Pt 濃縮層形成モデルの妥当性

2.3.2.1 電位サイクル試験下における Pt-Fe 合金の溶解挙動

Pt-50Fe 及び Pt-25Fe に対して，0.5 M H₂SO₄ 中で 1000 cycle の CV 測定 (0.05 – 1.4 V, 100 mV·s⁻¹) を行った。その時に得られた，Pt-50Fe 及び Pt-25Fe の 100 cycle 毎の CV をそれぞれ **Fig. 2-15** (a)及び(b)に示す。これら CV 波形は，水素の吸脱着ピーク (<0.35 V)，電気二重層領域 (0.35 – 0.6 V)，Pt 酸化物の形成ピーク (>0.8 V)，Pt 酸化物の還元ピーク (1.0 – 0.6 V) から構成されている。これらの CV の特徴が，酸性溶液中で得られる多結晶 Pt の CV の特徴に非常に近いことから，両合金の表面上に Pt 濃縮層が形成していることが推察される。しかしながら，電流のサイクル依存性と大きさについては両合金で全く異なる挙動を示している。Pt-50Fe の電流は CV のサイクル数の増加に伴い急激に増加する一方，Pt-25Fe の電流は初期 200 cycle でわずかに増加するものの，その後はほぼ一定の値を示している。さらに，1000 cycle 後において Pt-50Fe の電流値の大きさは，Pt-25Fe と比較して約 5 倍となっている。

2.3.1.2 で求めたように， S_{ECSA} は CV 波形から求まる Q_H を用いて (2-1) 式で計算できる。また，表面の粗さを表す指標のラフネスファクター (S_R) を，次式で定義する。

$$S_R = \frac{S_{ECSA}}{S_{Geo}} \quad (2-9)$$

Pt-50Fe 及び Pt-25Fe の S_R を CV の 50 cycle 毎にプロットした結果を，**Fig. 2-16** に示す。Pt-50Fe の S_R は最初の 250 cycle で急激に増加し，その後はなだらかに上昇を続けていった。最終的に 1000 cycle 後の S_R の値は，6.4 であった。一方で，

Pt-25Fe の S_R は、最初の 100 cycle でわずかに上昇するものの、その後はほぼ一定の値 (1.4) を示した。Pt-50Fe の S_R は、Pt-25Fe の S_R と比較して約 5 倍の値を示した。

Pt-Fe 合金から溶解する Pt (Δm_{Pt}) 及び Fe (Δm_{Fe}) 量のサイクルに伴う変化を、ICP-MS により測定した。測定は 100 cycle 毎に CV を中断し、測定溶液をサンプリングし、100 cycle の間に溶解したイオンの積算値を定量した。100 cycle 毎に測定された Δm_{Pt} 及び Δm_{Fe} を、それぞれ Fig. 2-17 (a), (b) に示す。Pt-50Fe の Δm_{Pt} はサイクルに伴い増加するが、これは S_R の増加に起因すると考えられる (Fig. 2-16)。一方で、Pt-25Fe の Δm_{Pt} はサイクルに伴いほとんど変化しないが、これは S_R がサイクルに依存せず一定であるためと考えられる。最後の 100 cycle における Pt-50Fe 及び Pt-25Fe の Δm_{Pt} の値はそれぞれ 0.02, 0.008 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

Pt-50Fe 及び Pt-25Fe の Δm_{Fe} の変化は似たような挙動を示しており、最初の 400 cycle までに急激に減少し、その後の 600 cycle はほぼ一定を保っている。ただし、その値のオーダーは異なっている。最後の 100 cycle における Pt-50Fe 及び Pt-25Fe の Δm_{Fe} の値は 15 倍異なっており、それぞれ 0.30, 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。このことから、Pt 濃縮層を通した極めて微量の Fe の溶解は、電位サイクルの終盤でさえも起こっていることが分かる。最後の 100 cycle における Δm_{Fe} と Δm_{Pt} を比較すると、Pt-50Fe では Δm_{Fe} と Δm_{Pt} の比が 0.30:0.02 であり、原子比に換算すると 50:1 であった。溶解した Fe と Pt の原子比を合金の化学組成 (Fe:Pt = 1:1) と比較すると、溶解原子比は極めて大きいことが分かる。一方で、Pt-25Fe では Δm_{Fe} と Δm_{Pt} の比が 0.02:0.008 であり、原子比に換算すると 9:1 である。この値は Pt-50Fe と比較すると小さな値ではあるが、合金の化学組成 (Fe:Pt = 1:3) よりは依然として大きい。つまり、電位サイクルの終盤においても Fe の選択溶解は引き続き起こっていると推察される。あるいは、Pt と Fe が同時に溶解するものの、溶解した Pt がカソード掃引時において再析出している可能性も考えられる。

2.3.2.2 電位サイクル試験下における Pt-Cu 合金の溶解挙動

Pt-Fe 合金と同様に, Pt-75Cu 及び Pt-50Cu に対しても, 0.5 M H₂SO₄ 中で 1000 cycle の CV 測定 (0.05–1.4 V, 100 mV·s⁻¹) を行った. その時に得られた, Pt-75Cu 及び Pt-50Cu の 100 cycle 毎の CV を, それぞれ **Fig. 2-18 (a)**及び**(b)**に示す. ただし Pt-Cu 合金の場合, Cu と Cu²⁺の平衡反応の標準電極電位が 0.337 V vs. SHE であるため, 測定電位範囲内で溶解した Cu の Pt-Cu 合金表面への再析出とその再溶解ピークが CV 波形に現れる. これは, Cu の溶解量が多量になると顕著に現れるため, Pt-75Cu に関しては 100 cycle の CV を測定した後, 溶液交換して再度 100 cycle の CV 測定を開始した時の 1 cycle 目をプロットしている. 両合金の CV の特徴が, 酸性溶液中で得られる多結晶 Pt や Pt-Fe 合金 (**Fig. 2-15**) の CV の特徴に非常に近いことから, 両合金表面上には Pt 濃縮層が形成していることが示唆される. しかし, 電流のサイクル依存性と大きさについては Pt-Fe 合金と同様に, 組成の異なる Pt-Cu で全く異なる挙動を示している. **Fig. 2-18** から明らかのように, Pt-75Cu の電流値は CV のサイクル数の増加に伴い急激に増加している. 一方, Pt-50Cu の電流は溶液交換の度にバラつきが大きいものの, 後に示す S_R から分かるように 400 cycle 以降はほぼ一定の値を示している. 1000 cycle 後において, Pt-75Cu の電流値の大きさは Pt-50Cu と比較して約 700 倍も大きくなっており, 両合金の Pt 濃縮層の形態は全く異なることが予想される. また, Pt-50Cu の電流値の大きさは Pt-50Fe と比較して小さな値を示し, Pt-25Fe と同程度であることから, 添加元素種としては Cu の方が Fe より耐食性が高いことが示唆される. これは, Hoshi が示した Pt-50M (M: Cu, Co, Ni, Fe) から選択溶解する M の量は, M の標準電極電位が貴なほど少なくなるという結果と良く一致している³²⁾.

Pt-75Cu 及び Pt-50Cu の S_R を CV の 100 (50) cycle 毎にプロットした結果を, **Fig. 2-19** に示す. Pt-75Cu の S_R は, 最初の 300 cycle で急激に増加し, その後はなだらかに上昇を続けていった. 最終的に 1000 cycle 後の S_R の値は, 約 1400 まで上昇した. 一方で Pt-50Cu の S_R の値は, 最初の 200 cycle ではほとんど変化せず, その後 200–400 cycle 間で 1 から 1.9 までわずかに上昇し, その後はほぼ一

定であった。Pt-75Cu の S_R は、Pt-50Cu の S_R と比較して約 700 倍の値であり、このような大きな S_R の値は Pt-75Cu 表面に形成するピットの寄与によるものと考えられる。

Pt-Fe 合金と同様に、Pt-Cu 合金から溶解する Pt (Δm_{Pt}) 及び Cu (Δm_{Cu}) 量のサイクルに伴う変化を、ICP-MS により測定した。100 cycle 毎に測定された Δm_{Pt} 及び Δm_{Cu} を、それぞれ Fig. 2-20 (a), (b) に示す。Pt-75Cu の Δm_{Pt} は S_R がサイクル数の増加に伴い増加するため (Fig. 2-19)、それに伴い増加することが予想されたが、実際にはほぼ傾向が得られず、いずれの 100 cycle においても約 $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 溶解していた。一方で、Pt-50Cu の Δm_{Pt} はサイクル数の増加に伴いほとんど変化しないが、これは S_R がサイクル数に依存せず一定であることと対応している。最後の 100 cycle における Pt-50Cu の Δm_{Pt} の値は、 $0.008 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

Pt-75Cu の Δm_{Cu} は、 Δm_{Pt} の変化と似たような挙動を示しており、サイクル依存性はほぼ現れず、いずれの 100 cycle サイクルにおいても約 $340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 溶解していた。一方、Pt-75Cu の Δm_{Cu} は、Pt-Fe 合金に見られたように (Fig. 2-17) 最初の 400 cycle までに急激に減少し、その後の 600 cycle はほぼ一定を保っている。最後の 100 cycle における Pt-50Cu の Δm_{Cu} の値は、 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。このように両者の合金から溶解する Cu の量が著しく異なることから、Pt-75Cu と Pt-50Cu では溶解機構が大きく異なることが考えられる。最後の 100 cycle における Δm_{Cu} と Δm_{Pt} を比較すると、Pt-75Cu では Δm_{Cu} と Δm_{Pt} の比が 340 : 0.19 であり、原子比に換算すると 5500 : 1 であった。溶解した Cu と Pt の原子比を合金の化学組成 (Cu : Pt = 3 : 1) と比較すると、溶解原子比は極めて大きいことがわかる。一方で、Pt-50Cu では Δm_{Cu} と Δm_{Pt} の比が 0.02 : 0.008 であり、原子比に換算すると 9 : 1 である。この値は Pt-75Cu と比較すると極めて小さな値ではあるが、合金の化学組成 (Cu : Pt = 1 : 1) よりは依然として大きい。つまり、電位サイクルの終盤においても、わずかな Cu の選択溶解は引き続き起こっていると推察される。

2.3.2.3 電位サイクル試験後の Pt-Cu 合金の腐食形態と Pt 濃縮層形成モデルとの整合性

2.3.1.3 で提案した Pt 濃縮層形成モデルの妥当性を評価するために、磁性を持たず FE-SEM による合金表面の高倍観察が可能な Pt-Cu 合金を用いて、CV 後の Pt-Cu 合金の表面観察を行った。

Fig. 2-21 (a)は、0.25 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨ままの Pt-50Cu 表面の FE-SEM 像を示している。この像から明らかなように、わずかに研磨痕は見られるものの、研磨ままの表面はほぼフラットである。また、**Fig. 2-21 (b)**は 300 cycle の CV ($0.05 - 1.4 \text{ V}, 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 後の Pt-50Cu 表面の FE-SEM 像を示しており、(a)と(b)を比較してもその表面形態にほとんど差異は見られない。**Fig. 2-20** の 300 cycle までの Δm_{Cu} の和を (2-2) 式に代入して溶解量を ML 単位に換算すると、Pt-50Cu から 7 ML と極めて少ない Cu の溶解しか起こらないため、表面のラフニングはほとんど起こらなかったと考えられる。また、Pt 溶解量も同様に ML 単位に換算すると、0.3 ML と極めて少ない Pt しか溶解していないため、表面構造の変化には全く寄与していないことが推察される。一方で **Fig. 2-22 (a)**は、0.25 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨ままの Pt-75Cu 表面の FE-SEM 像を、(e)はその拡大像を示している。Pt-75Cu と Pt-50Cu の研磨ままの像 (**Fig. 2-21 (a)**, **Fig. 2-22 (e)**) を比較すると、Cu と Pt の溶解が起こっていないため、表面形態に差は全くない。しかしながら、Pt-75Cu に 100 cycle の CV ($0.05 - 1.4 \text{ V}, 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) をかけた後の表面 FE-SEM 像 (**Figs. 2-22 (b), (f)**) は、研磨ままとは明らかに異なっている。100 cycle の CV により溶解した Cu (**Fig. 2-20**) を (2-2) 式で ML 単位に換算すると、Pt-75Cu から Cu が 2370 ML と大量に溶解していることが明らかで、この溶解が Pt-75Cu 表面に約 3 nm の径を持つ無数のピット形成に寄与していることが示唆される (**Fig. 2-22 (f)**)。この Cu の溶解に対して、CV 中に Pt-75Cu から Pt はわずか 1.0 ML しか溶解していないことから、表面構造の形成に関して Pt の溶解はほぼ関係がないことが考えられる。その後、CV のサイクル数を 500 cycle (**Fig. 2-22 (c)**)、1000 cycle (**Fig. 2-22 (d)**) と増やしていても、同様に表面に無数のピットが観察されるがその径自体はほ

とんど変化していないように見える．一方で，CV のサイクル増加に伴う Cu 及び Pt の溶解量は，**Fig. 2-20** から明らかなように増加している．500 cycle の CV 後に Pt-75Cu から溶解する Cu 及び Pt はそれぞれ 12700, 7.2 ML であり，1000 cycle 後はそれぞれ 24900, 14 ML であった．このように，サイクル数を重ねるにつれて溶解量は明らかに増加しているにもかかわらず表面形態が変化しないということは，溶解がピットの底部から深さ方向に進展していることを示唆している．

この事実を検証するために，FE-AES を用いて Pt-50Cu 及び Pt-75Cu の CV のサイクル数の増加に伴うデプスプロファイルの変化を取得した．**Fig. 2-23** は，Pt-50Cu のデプスプロファイルを示しており，(a)は研磨まま，(b)は CV を 300cycle かけた後の結果を示している．また，それぞれの元素の規格化した強度は，SiO₂ 換算深さに対してプロットされている．**Fig. 2-23** から明らかなように，Pt-50Cu では CV の前後でデプスプロファイルはほぼ一緒である．深さ方向に対して Cu と Pt の強度はほぼ変化しておらず，これは最表層から母相にかけて組成がほとんど変化していないことを意味している．ICP-MS の結果は，300 cycle の CV の後に Pt-50Cu の表面には 7 ML (1.5 nm) の Pt 濃縮層が形成していることを示唆しているが，これが極めて薄いために AES で検出されなかったものと考えられる．**Fig. 2-24** は Pt-75Cu のデプスプロファイルを示しており，(a)は研磨ままの結果を示している．研磨ままのデプスプロファイルは，Pt-50Cu と同様に深さ方向に対して強度の変化がほとんど起こっていないことから，表面に Pt 濃縮層は形成していないことが示唆される．ところが，Pt-75Cu に 100 cycle の CV (0.05 - 1.4 V, 100 mV·s⁻¹) をかけるとデプスプロファイルに変化が現れる．もともと研磨ままでは，最表層付近で Pt より Cu の強度の方が高かったのに対して，100 cycle の CV 後では，最表層付近では Cu より Pt の強度が高くなっている．これは，母相に対して最表面は Pt が濃縮していることを示しており，Pt-75Cu から Cu が 2370 ML と大量に溶解したという事実と良く一致している．SiO₂ 換算深さの 0.75 μm 付近で Pt と Cu の強度が入れ替わっており，この地点が Pt 濃縮層と母相の界面付近であると考えられる．その後，CV のサイクル数を 500 cycle (**Fig.**

2-24 (c)), 1000 cycle (Fig. 2-24 (d)) と増やしたデプスプロファイルにおいては, Pt と Cu の強度が入れ替わる SiO₂ 換算深さが明らかに増加していることが分かる. つまり, Pt 濃縮層と母相の界面がより深い方向にシフトしていることは明らかで, CV のサイクル増加に伴い Cu の溶解が深さ方向に進展していることの直接的な証拠である.

Fig. 2-22 (b)–(d)から, Pt-75Cu の表面には CV の後に約 3 nm のピットが形成していることが明らかになった. ところで, (2-4), (2-8) 及び (2-9) 式を組み合わせることで d について解くと, 次式を得る.

$$d = (S_R - 1) \frac{r}{2\theta} \quad (2-10)$$

この式に, 電気化学測定から得られた 100, 500 及び 1000 cycle の S_R , FE-SEM 像から得られた r ($= 3 \text{ nm}$) 及び θ ($= 0.35$) を代入して, 各サイクルの CV 後に形成する Pt 濃縮層の厚み ($\delta_{\text{cal.}}$) を計算すると, それぞれ約 0.7, 2.1, 2.9 μm となる (Table 2-3). 一方で ICP-MS の結果から (Fig. 2-20 (b)) Pt 濃縮層の厚み ($\delta_{\text{ICP-MS}}$) を計算すると, 100, 500 及び 1000 cycle の CV 後で Cu はそれぞれ 2370, 12700, 24900 ML 溶解しており, これらの値を μm 単位に換算するとそれぞれ 0.5, 2.8, 5.4 μm となる. $\delta_{\text{cal.}}$ と $\delta_{\text{ICP-MS}}$ は完全には一致しないものの, オーダーは等しく比較的に近い値を示していることがわかる. さらに, CV を 1000 cycle かけた Pt-75Cu を切断し, その断面を SEM により観察した結果と SEM-EDS により元素マッピングした結果を Fig. 2-25 に示す. Fig. 2-25 (a)の反射電子像から, 1000 cycle 後の断面には明瞭なコントラスト差が存在するのが明らかであり, Fig. 2-25 (b)および(c)の元素マッピングから, このコントラスト差は Cu の選択溶解による合金表面に Pt 濃縮層が形成したことの寄与であることがわかる. また, この Pt 濃縮層の厚み ($\delta_{\text{cross-sec.}}$) は約 5.1 μm 程度であり, この値は先ほど求めた $\delta_{\text{cal.}}$ 及び $\delta_{\text{ICP-MS}}$ と極めて近いことが分かる.

以上の結果から、2.3.1.3において議論した Pt 濃縮層形成モデルは、実際の腐食現象と良く対応した妥当なモデルであると考えられる。つまり、Pt-M 合金中の M 組成が少ない場合、M の選択溶解と合金表面の再構成により緻密な Pt 濃縮層が形成するため、M の選択溶解は抑制される。一方、M 組成が増加すると M の選択溶解と合金表面の再構成によりポーラス化した Pt 濃縮層を形成するため、ピット底から M の更なる選択溶解は抑制されず、Pt 濃縮層の厚みが増加し続けることが明らかになった。

2.4 結言

Pt-Co 合金薄膜, バルク材 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金を用いた 0.5 M H₂SO₄ 中における浸漬試験及び電位サイクル試験の結果から, M の選択溶解による Pt 濃縮層の形成モデルを提案した. また, FE-SEM により得られた Pt-Cu 合金表面の構造と FE-AES による表面分析の結果から, 以下のことが分かった.

- ・Pt-Co 合金薄膜の浸漬試験から, 合金中の Pt 組成が Co の選択溶解挙動に大きな影響を与えることが明らかになった. Pt が 40 at.%以上含まれる場合, 合金表面に緻密な Pt 濃縮層が形成し, Co の更なる選択溶解は抑制される. 一方, Pt が 30 at.%以下含まれる場合, 合金表面に Pt 濃縮層を形成しても Co の選択溶解は抑制されない. これは, Pt 濃縮層に無数のピットが形成し, ピット底から Co の選択溶解が抑制されないモデルにより説明できる.

- ・Pt-50Fe, Pt-25Fe 及び Pt-50Cu を用いた電位サイクル試験の結果から, 緻密な Pt 濃縮層を形成しても電位サイクルにより微量の Fe (Cu) 及び Pt が溶解することが明らかになった. また, それぞれの合金から溶解する M / Pt 比はそれぞれの化学組成比よりも大きいため, M が選択溶解していることが示唆される.

- ・Pt-75Cu を用いた電位サイクル試験の結果から, 電位サイクルにより Pt と比較して多量の Cu が溶解していることが明らかになった. また, 表面に多数のピットを形成し, 最表面からある厚みの Pt 濃縮層を形成することに Cu の選択溶解が寄与していることが確認された. これらの事実は, Pt-Co 合金で確立した Pt 濃縮層形成モデルと良い一致を示した.

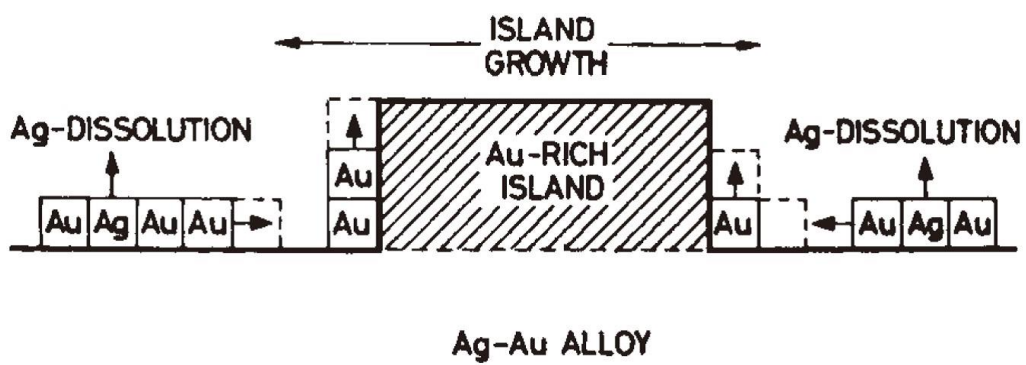


Figure 2-1 Gold island growth by the surface disordering, reordering mechanism⁷⁾.

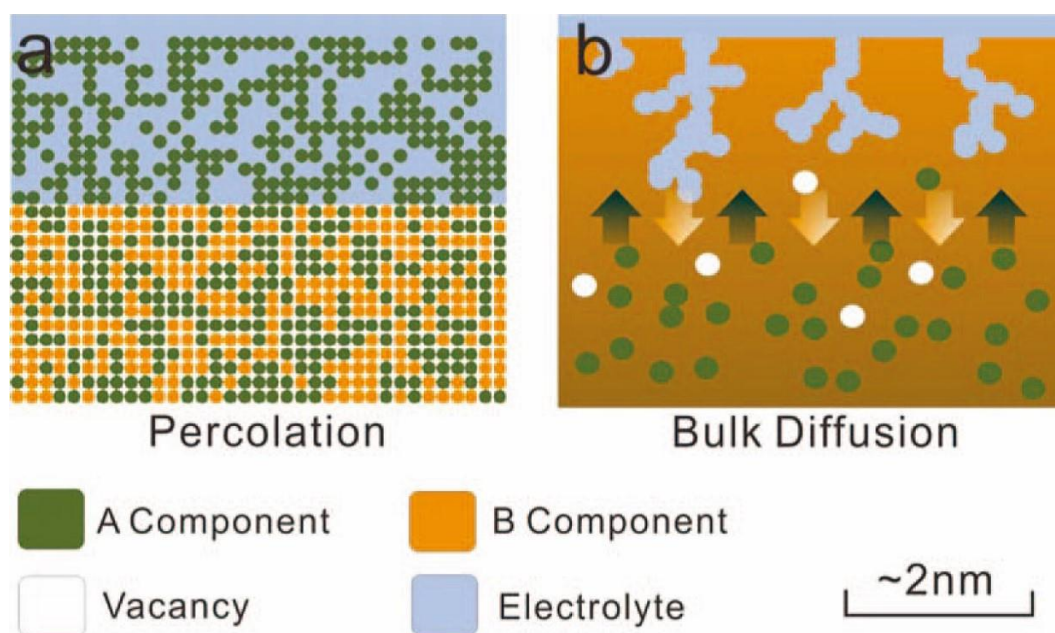


Figure 2-2 Dealloying mechanisms of a binary alloy A_pB_{1-p} . (a) Percolation dissolution yielding bi-porosity when both components in the parent phase alloy percolate through the solid. Note that the electroactive A component which is dissolving is always present at the alloy/electrolyte interface. (b) At concentrations of component A below the site percolation threshold dealloying can only proceed via bulk diffusion of A resulting in a DLA-like negative dendrite porous structure. The dark arrows indicate the flux of A to the surface while the light arrows indicate the sum of the B atom and vacancy flux toward the alloy interior. The A component is assumed to be the fast diffuser. In addition to the negative dendrite-like structures that form, the vacancy flux can result in Kirkendall void formation (not illustrated) in the alloy interior¹⁰.

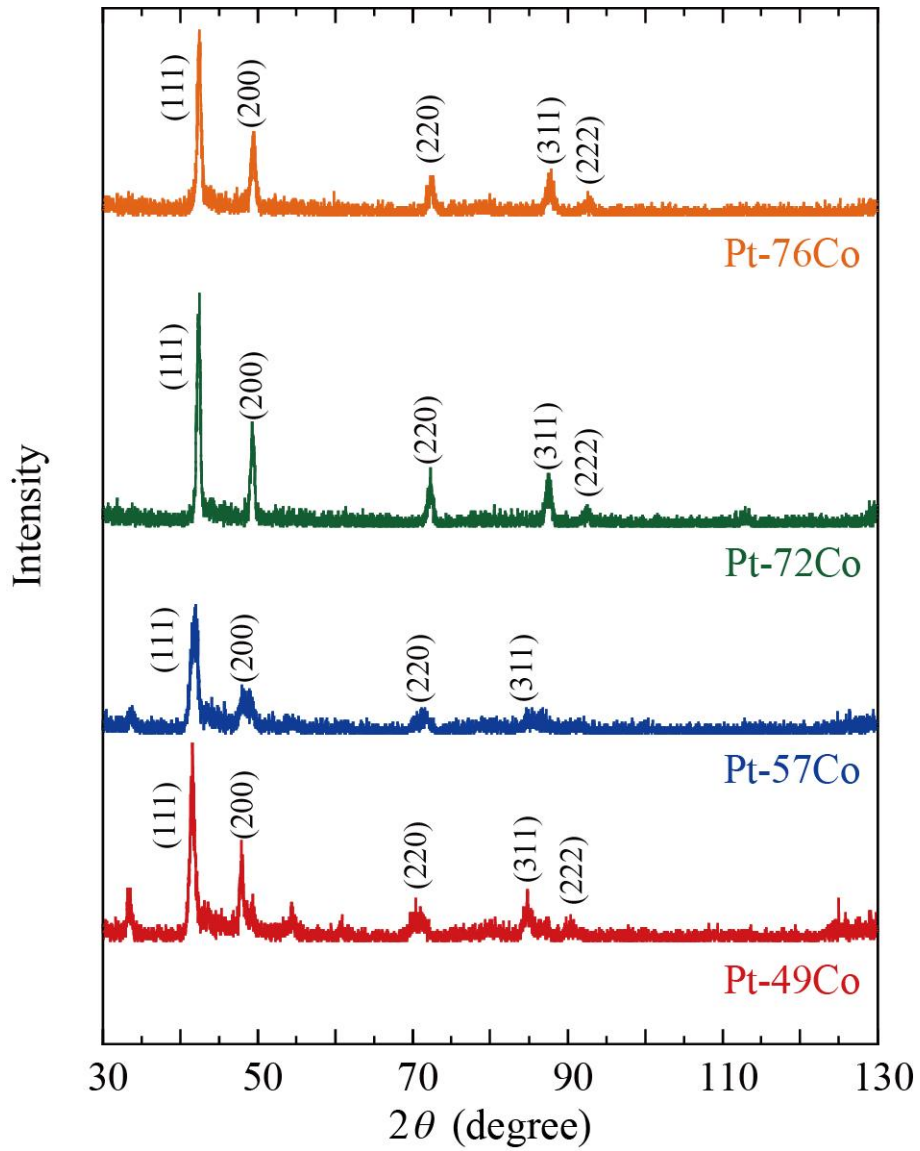


Figure 2-3 XRD patterns of the Pt–Co binary alloy thin films deposited by physical vapor deposition.

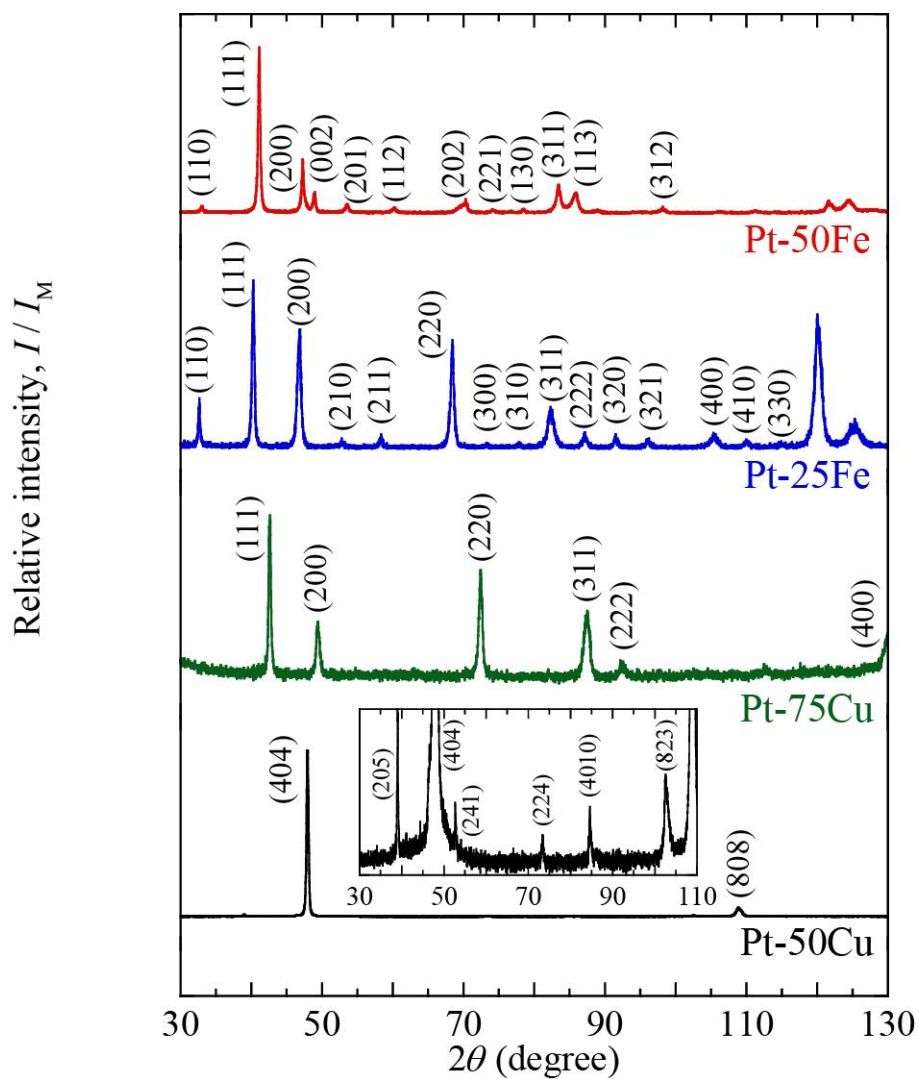


Figure 2-4 XRD patterns of the Pt–Fe and Pt–Cu binary alloys fabricated by arc-melting.

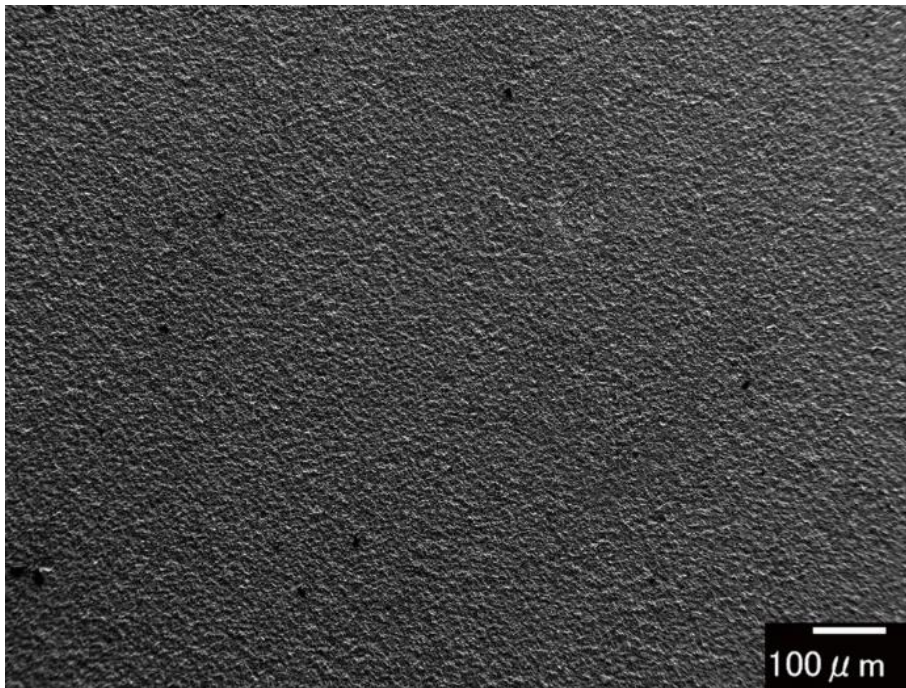


Figure 2-5 FE-SEM image of the surface of the Pt–Co binary alloy thin film deposited onto GC by PVD after GD-OES.

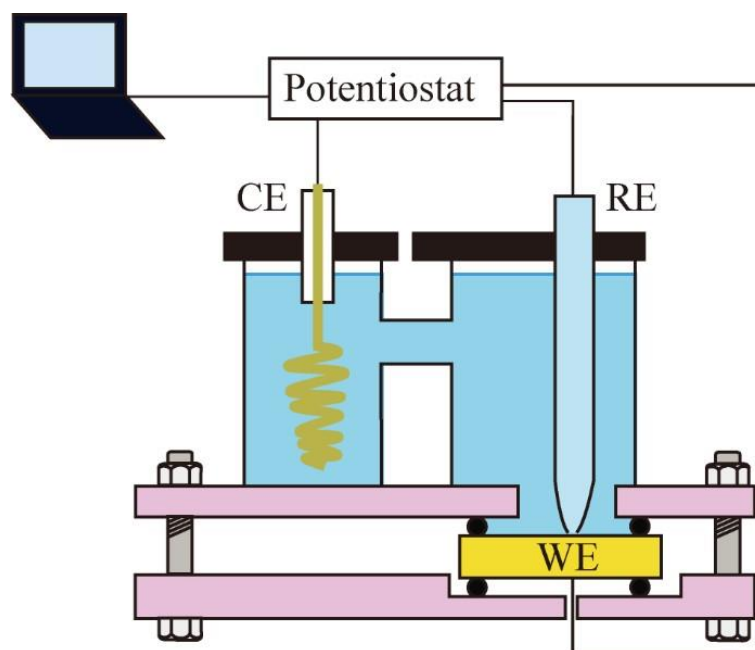


Figure 2-6 Schematic of the electrolytic cell.

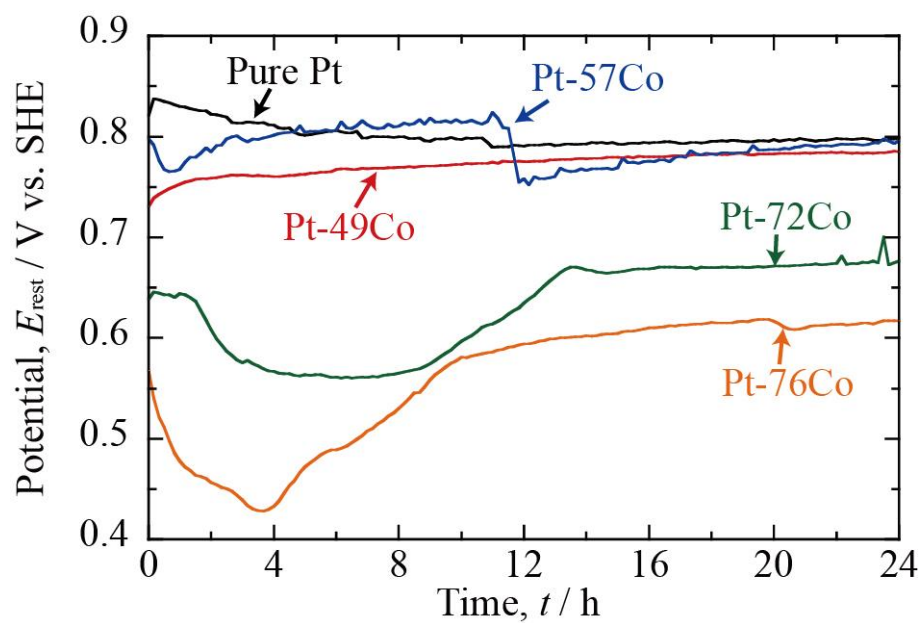


Figure 2-7 Changes in rest potentials, E_{rest} of Pt and Pt–Co binary alloy thin films in 0.5 M H_2SO_4 solution.

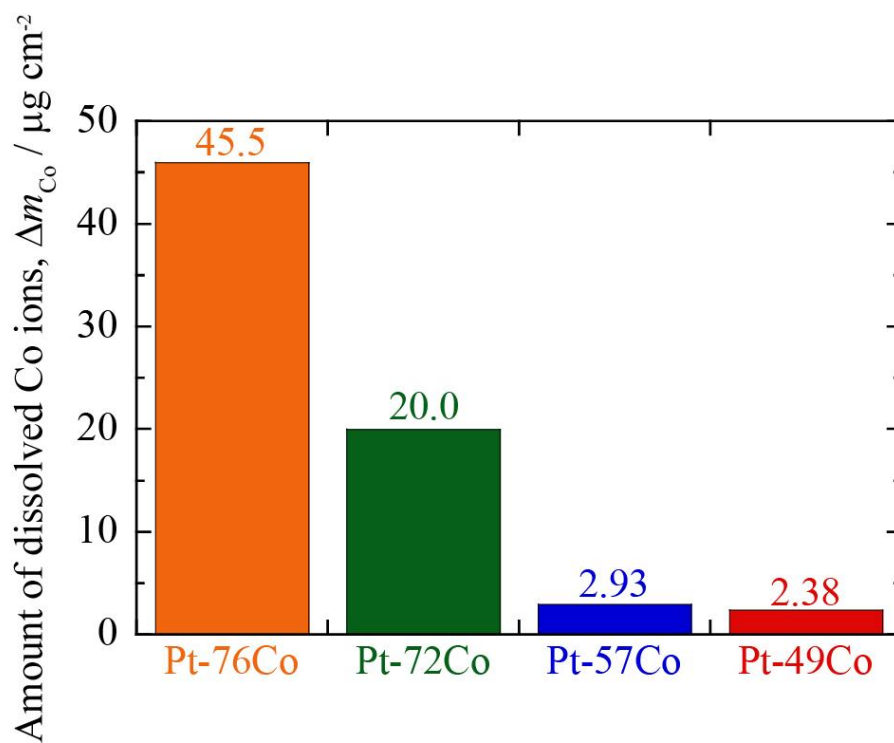


Figure 2-8 Amount of Co ions dissolved from the Pt–Co binary alloy thin films by immersion in 0.5 M H₂SO₄ solution for 24 h.

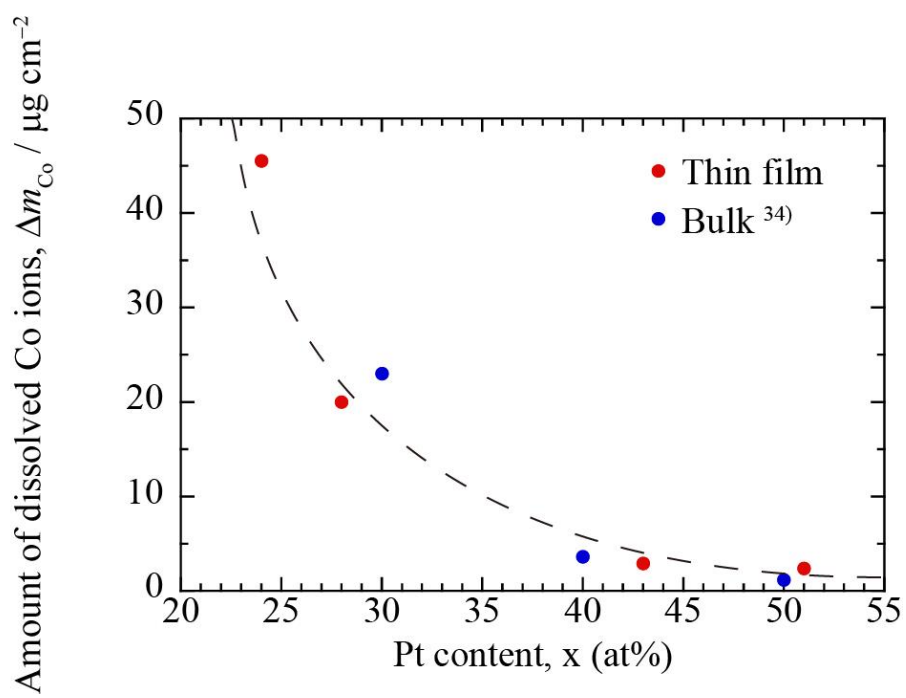


Figure 2-9 Relationship between the amount of Co ions dissolved by 24 h of immersion in 0.5 M H₂SO₄ solution and the Pt content of the alloys.

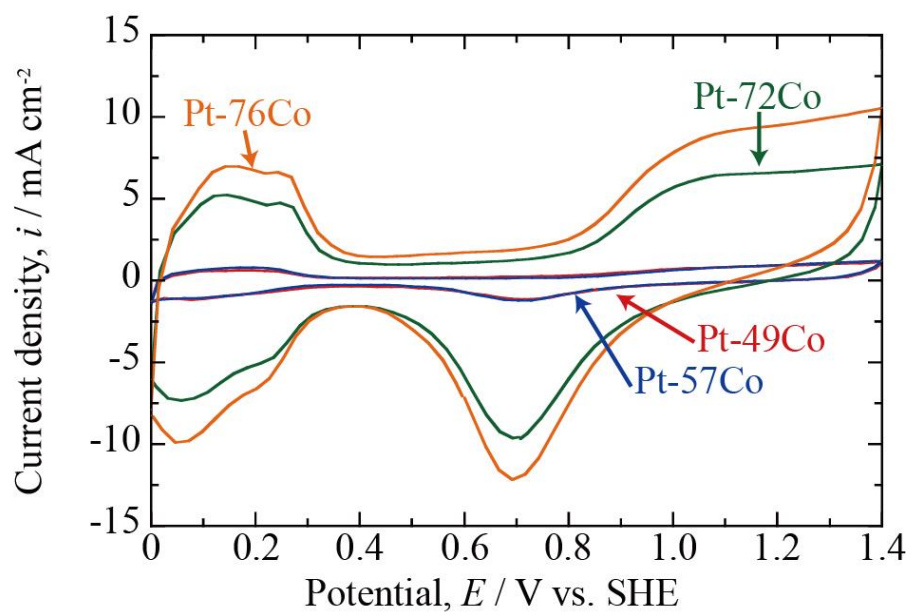


Figure 2-10 CV profiles at the tenth cycle for Pt–Co binary alloy thin films exposed to 0.5 M H_2SO_4 solution for 24 h.

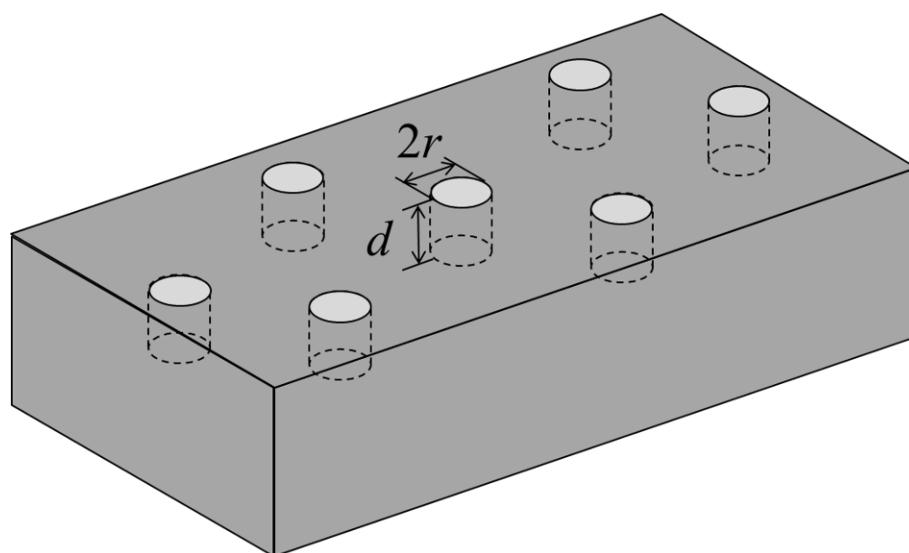


Figure 2-11 Schematic diagram of pits formed on the surface of the Pt–Co alloys.

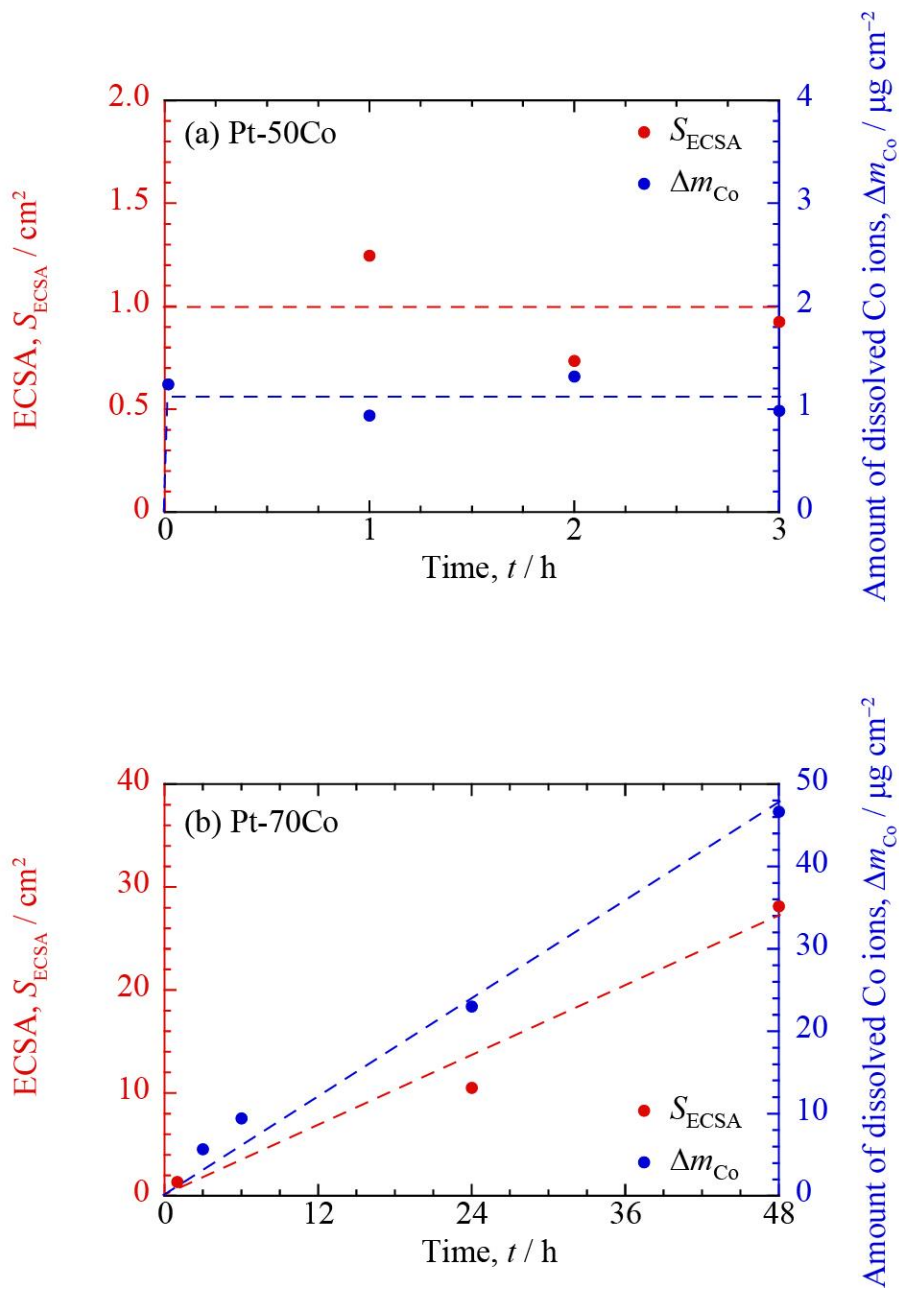


Figure 2-12 Changes in the ECSA and in the amount of Co ions dissolved in 0.5 M H_2SO_4 solution as functions of time for bulk Pt-50Co alloy (a) and Pt-70Co alloy (b).

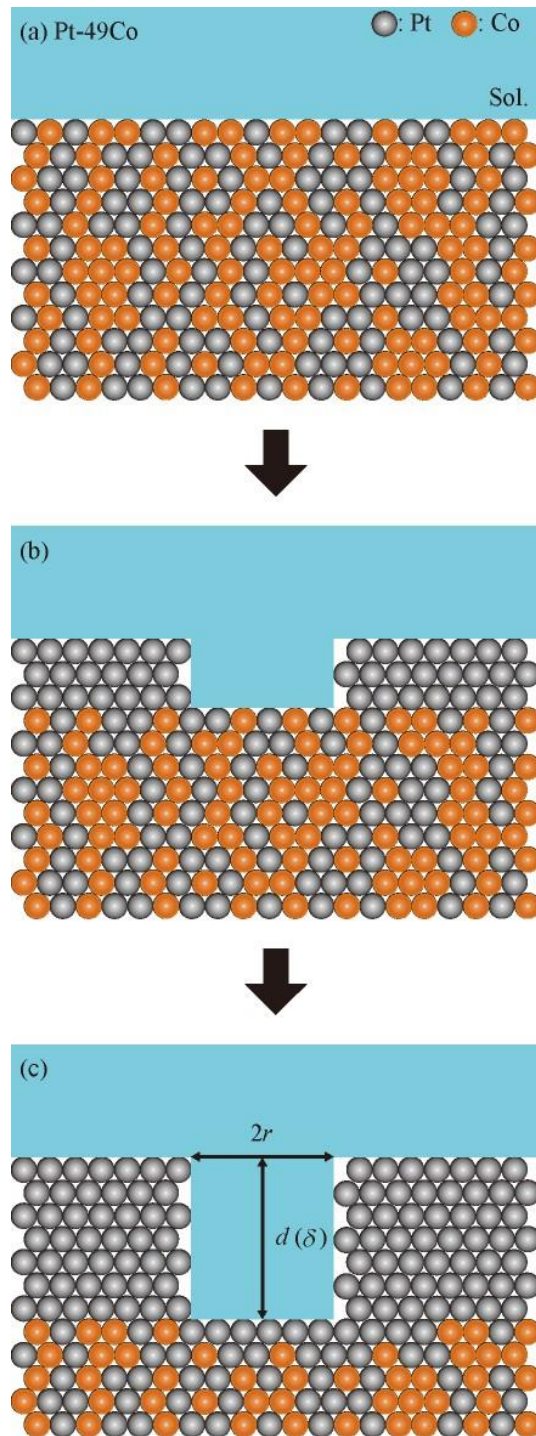


Figure 2-13 Schematic cross-sectional views of the surfaces of Pt-49Co after just immersion (a), during Pt-enriched layer formation (b), and after Pt-enriched layer formation (c).

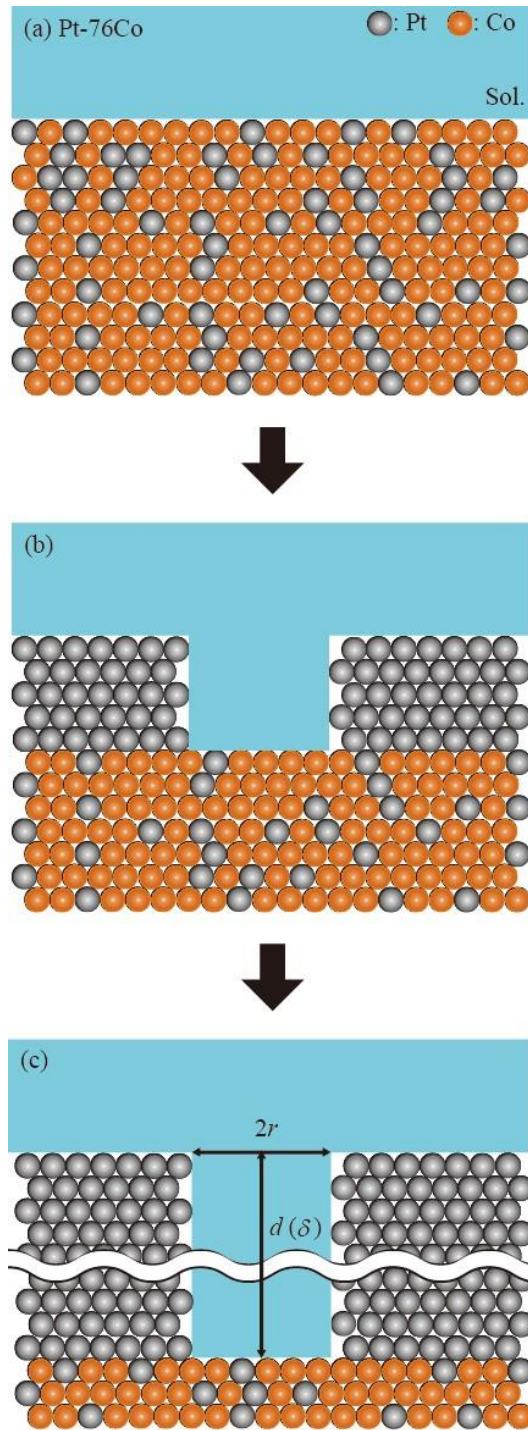


Figure 2-14 Schematic cross-sectional views of the surfaces of Pt-76Co after just immersion (a), after pit formation (b), and during pit growth (c).

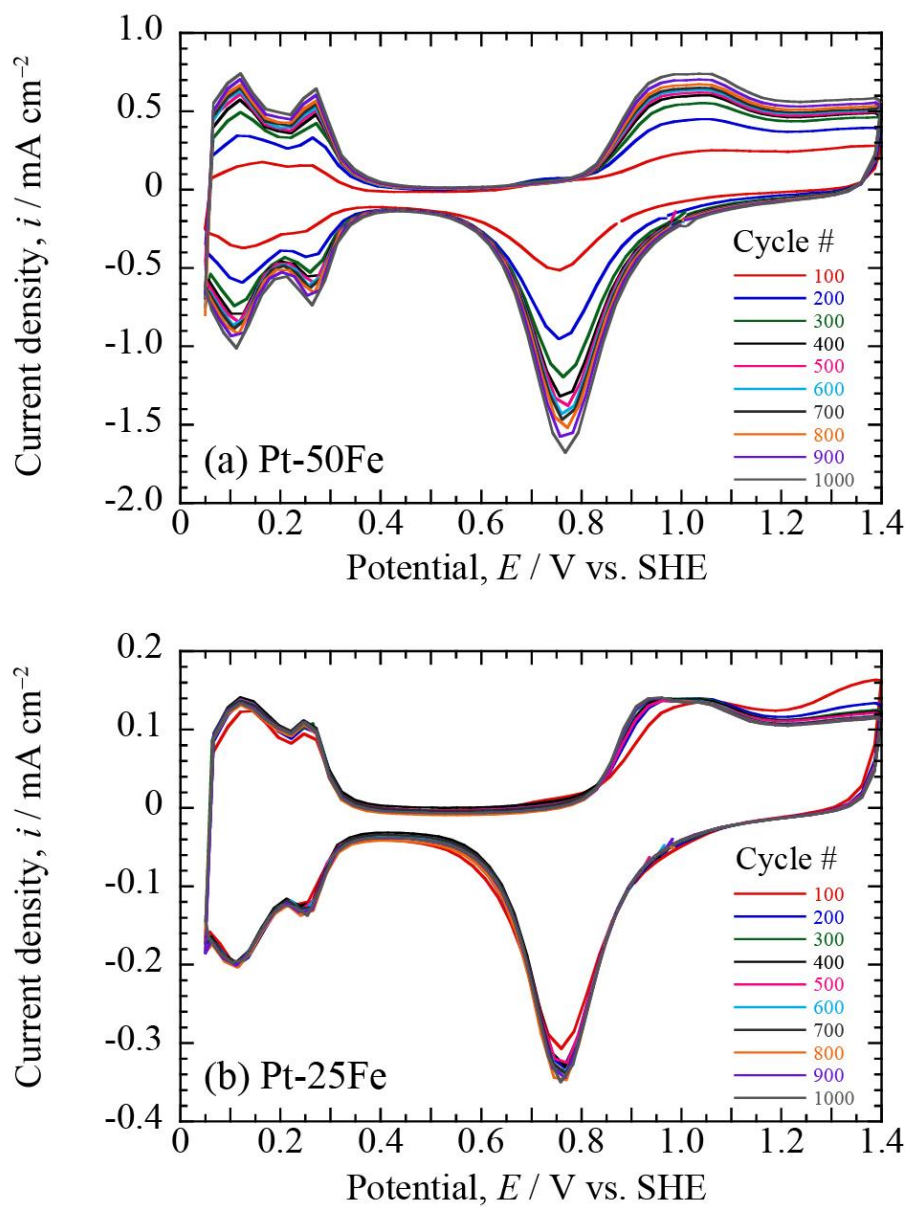


Figure 2-15 CV profiles of (a) Pt-50Fe and (b) Pt-25Fe in aerated 0.5 M H_2SO_4 at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

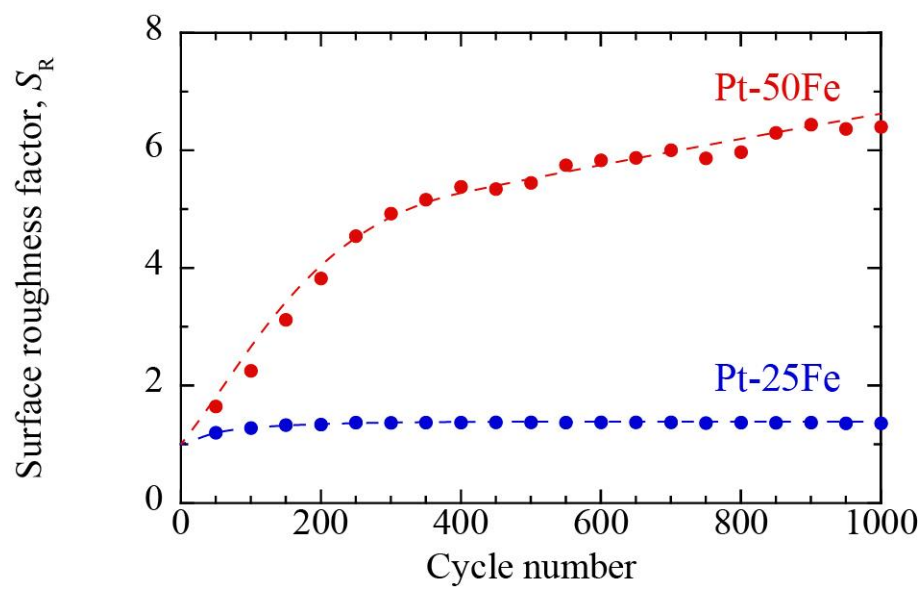


Figure 2-16 Plots of surface roughness factor of Pt–Fe alloys with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.4 V at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

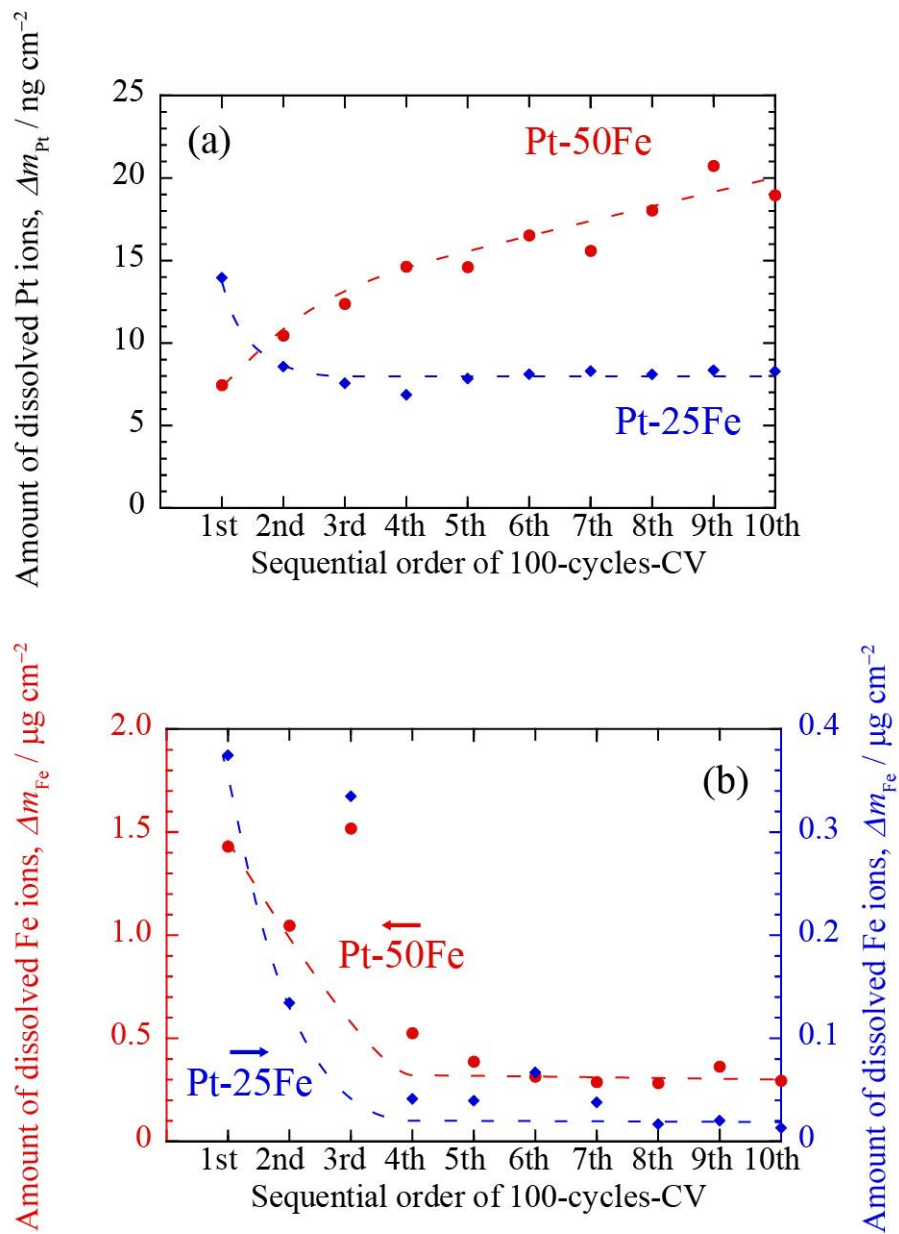


Figure 2-17 ICP-MS analysis of (a) Pt and (b) Fe dissolved from Pt-Fe alloys in consecutive 100-cycles-CV in potential range between 0.05 and 1.4 V at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

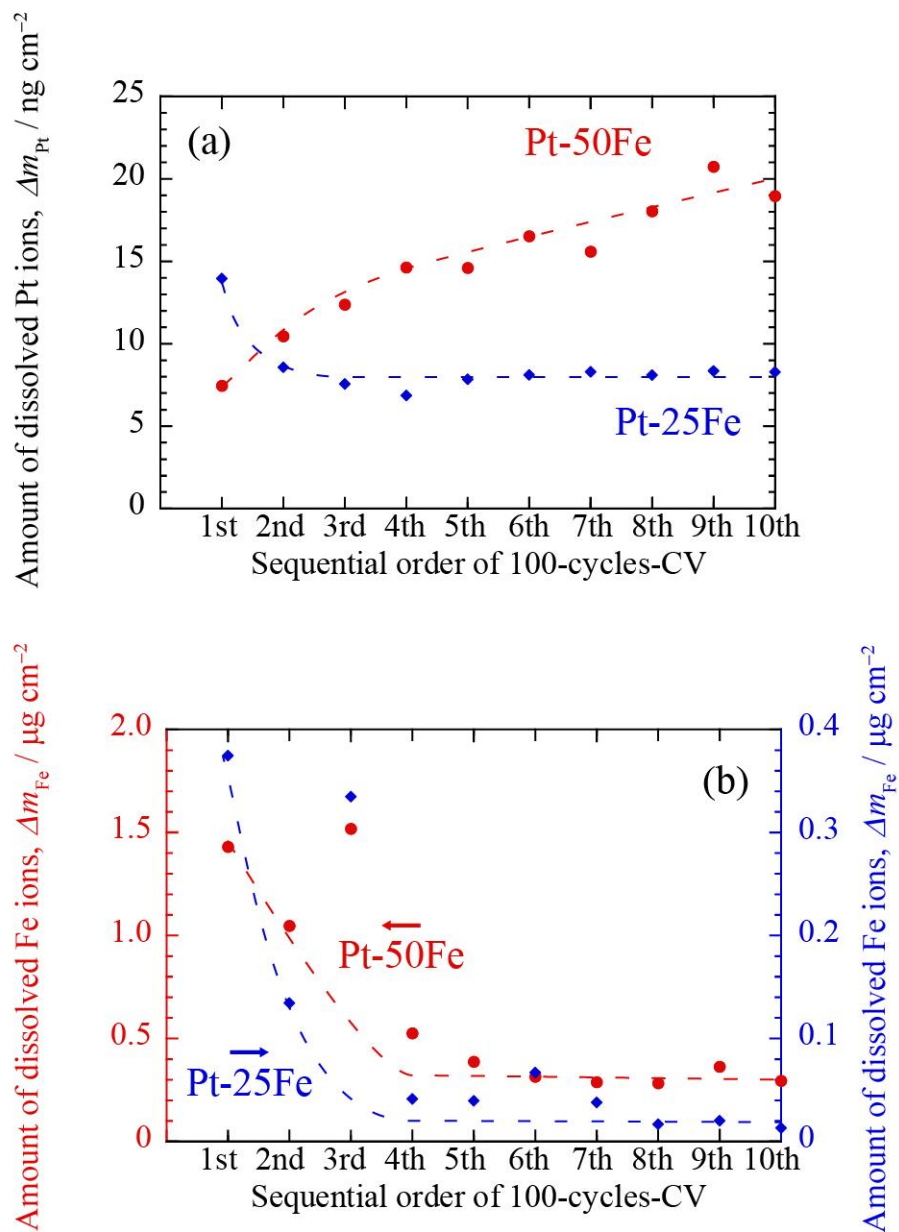


Figure 2-18 CV profiles of (a) Pt-75Cu and (b) Pt-50Cu in aerated 0.5 M H₂SO₄ at 100 mV·s⁻¹ between 0.05 V and 1.4 V

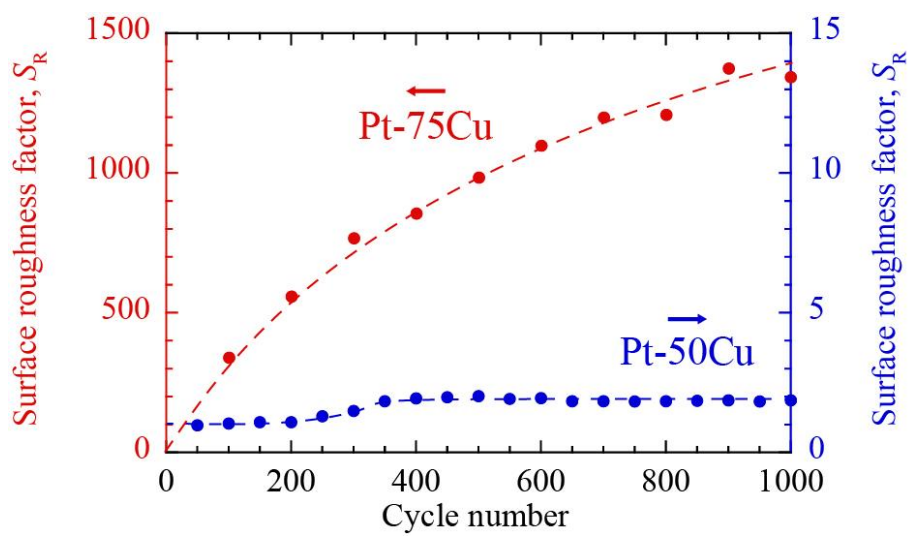


Figure 2-19 Plots of surface roughness factor of Pt–Cu alloys with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.4 V at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-\text{m}}$.

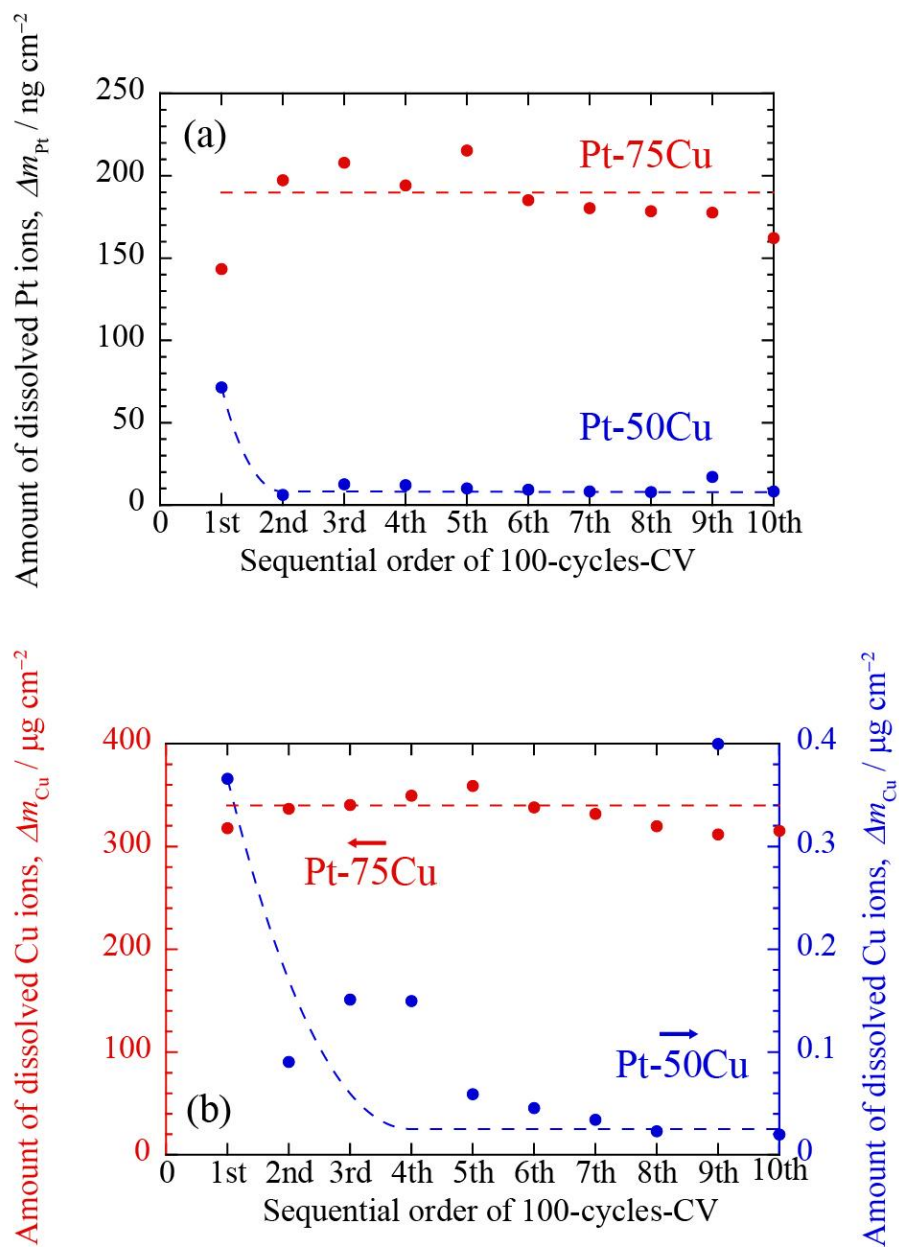


Figure 2-20 ICP-MS analysis of (a) Pt and (b) Cu dissolved from Pt-Cu alloys in consecutive 100-cycles-CV in potential range between 0.05 and 1.4 V at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

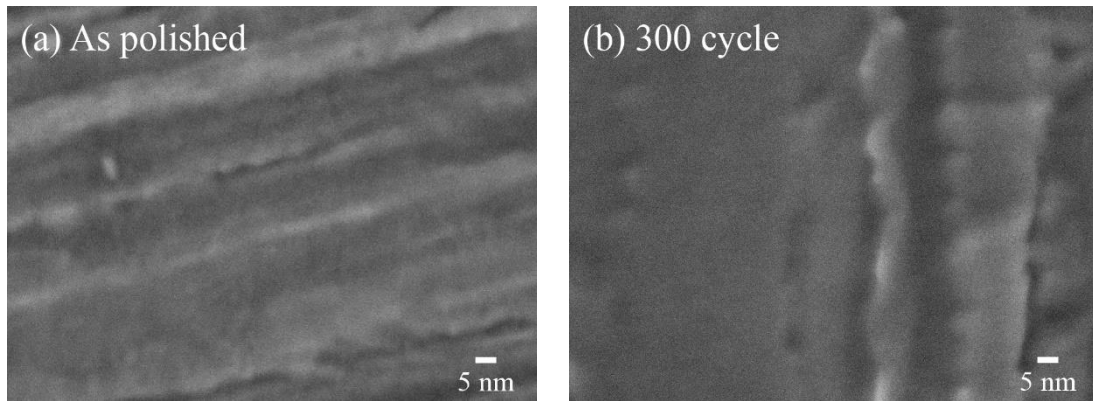


Figure 2-21 FE-SEM images of the surface of the Pt-50Cu (a) before CV (as polished), and (b) after 3rd set of 100 cycles-CV.

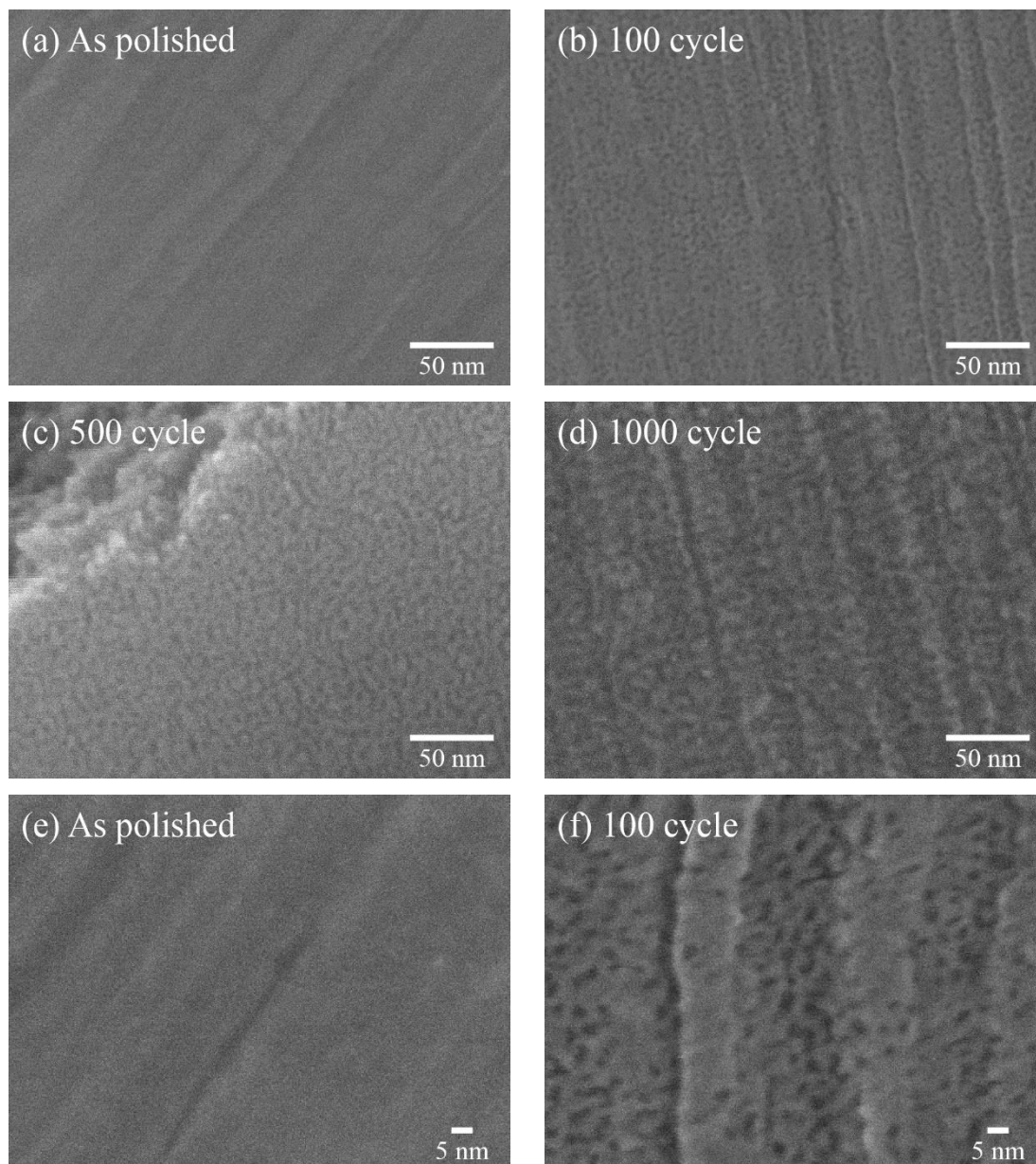


Figure 2-22 FE-SEM images of the surface of the Pt-75Cu (a) before CV (as polished), (b) after 1st set of 100 cycles-CV, (c) after 5th set of 100 cycles-CV, and (d) after 10th set of 100 cycles-CV. (e) and (f) are magnified view of (a) and (b), respectively.

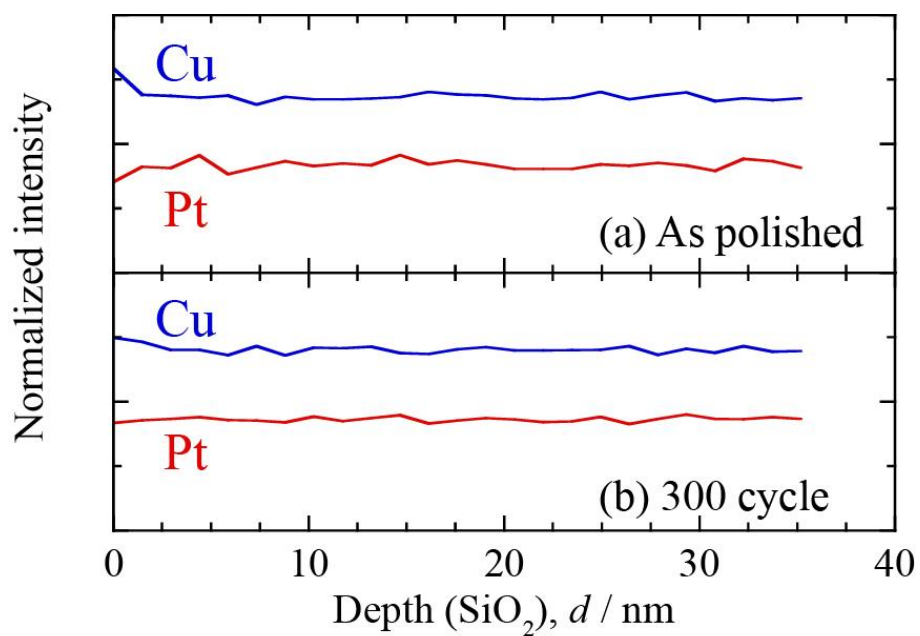


Figure 2-23 FE-AES depth profiles of the Pt-50Cu (a) before CV (as polished), and (b) after 3rd set of 100 cycles-CV.

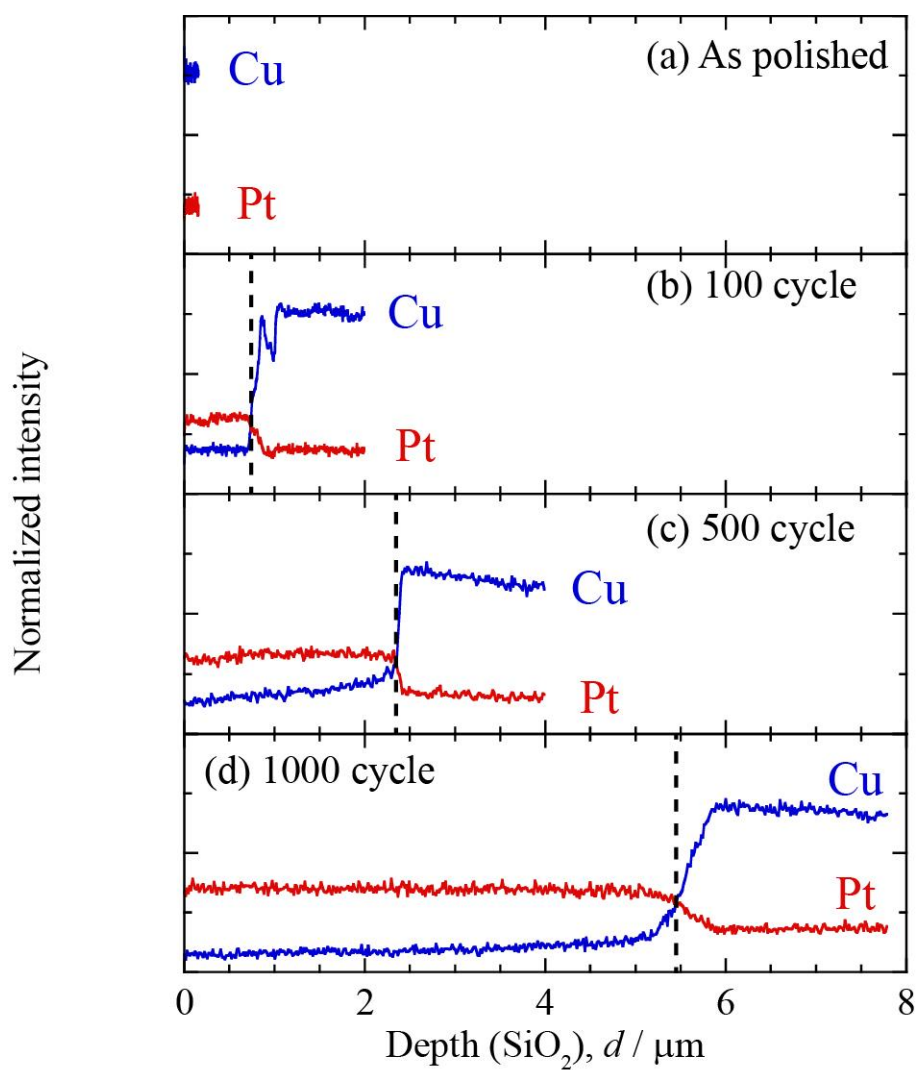


Figure 2-24 FE-AES depth profiles of the Pt-75Cu (a) before CV (as polished), (b) after 1st set of 100 cycles-CV, (c) after 5th set of 100 cycles-CV, and (d) after 10th set of 100 cycles-CV.

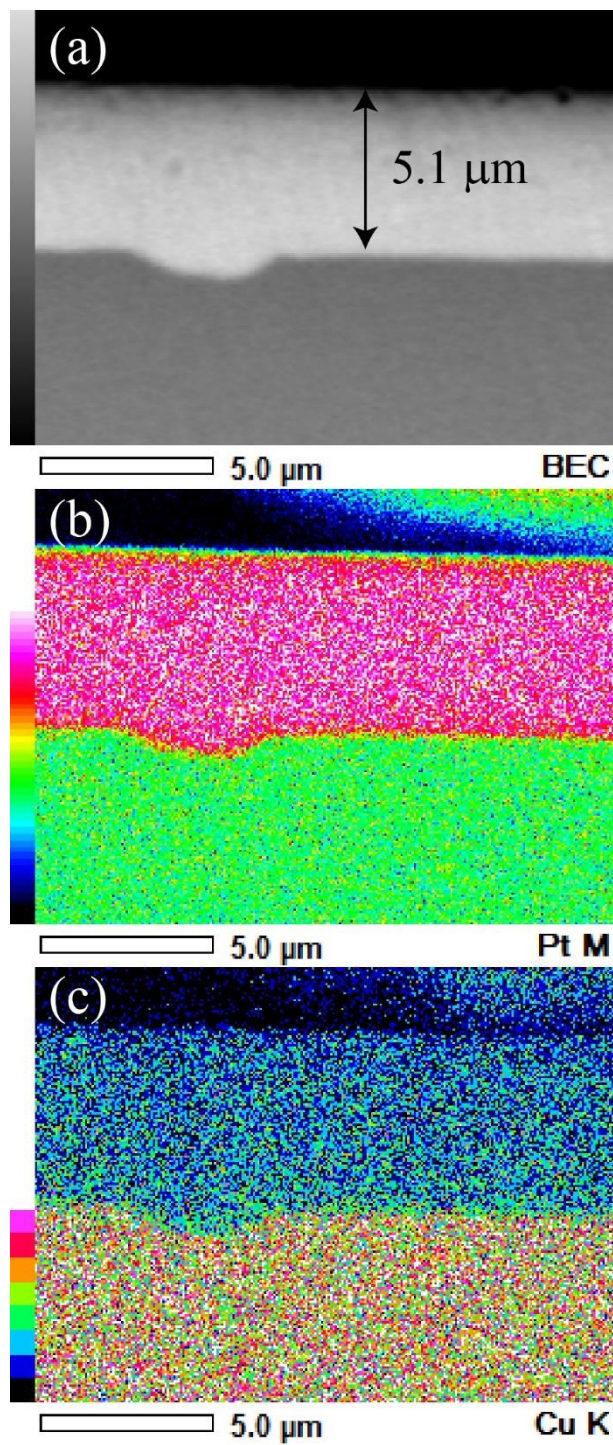


Figure 2-25 SEM image of the cross-section of the Pt-75Cu (a), and EDS elemental mapping of Pt (b), and Cu (c) after 10th set of 100 cycles-CV, respectively.

Table 2-1 ECSA and thickness of the Pt-enriched layer after 24 h of immersion in 0.5 M H₂SO₄ solution.

Alloy	ECSA, $S_{\text{ECSA}} / \text{cm}^2$	Thickness of Pt-enriched layer, δ / ML
Pt	0.39	---
Pt-49Co	0.86	10
Pt-57Co	0.90	11
Pt-72Co	6.71	56
Pt-76Co	9.69	121

Table 2-2 Pit surface coverage and aspect ratio, and radius after 24 h of immersion in 0.5 M H₂SO₄ solution.

Alloy	Pit surface coverage, θ	Aspect ratio, A_p	Radius, r / nm
Pt-49Co	0.49	0.61	2.3
Pt-57Co	0.57	0.57	2.7
Pt-72Co	0.72	5.6	1.4
Pt-76Co	0.76	7.8	2.1

Table 2-3 Thickness of the Pt-enriched layer formed on Pt-75Cu estimated by Eq. (2-10) and ICP-MS.

Thickness of Pt-enriched layer			
Cycle number	$\delta_{\text{Cal.}} / \mu\text{m}$	$\delta_{\text{ICP-MS}} / \mu\text{m}$	$\delta_{\text{Cross-sec.}} / \mu\text{m}$
100	0.7	0.5	–
500	2.1	2.8	–
1000	2.9	5.4	5.1

2.5 参考文献

- 1) H. W. Pickering and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 698 (1967).
- 2) H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 143 (1968).
- 3) H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 690 (1968).
- 4) H. W. Pickering and P. J. Byrne, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1492 (1969).
- 5) H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 8 (1970).
- 6) H. W. Pickering and P. J. Byrne, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 209 (1971).
- 7) A. J. Forty, *Nature*, 282, 597 (1979).
- 8) J. Rugolo, J. Erlebacher and K. Sieradzki, *Nat. Mater.*, 5, 946 (2006).
- 9) D. M. Artymowicz, J. Erlebacher and R. C. Newman, *Philos. Mag.*, 89, 1663 (2009).
- 10) Q. Chen and K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, 160, C226 (2013).
- 11) S. Qian, R. C. Newman, R. A. Cottis and K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 435 (1990).
- 12) D. E. Williams, R. C. Newman, Q. Song and R. G. Kelly, *Nature*, 350, 216 (1991).
- 13) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki, *Nature*, 410, 450 (2001).
- 14) K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic and J. Erlebacher, *J. Electrochem. Soc.*, 149, B370 (2002).
- 15) J. Erlebacher and K. Sieradzki, *Scr. Mater.*, 49, 991 (2003).
- 16) A. Dursun, D. V. Pugh and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B65 (2005).
- 17) J. Snyder and J. Erlebacher, *J. Electrochem. Soc.*, 157, C125 (2010).
- 18) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B455 (2005).
- 19) J. Xia, S. Ambrozik, C. C. Crane, J. Chen and N. Dimitrov, *J. Phys. Chem. C*, 120, 2299 (2016).
- 20) K. Wagner, S. R. Brankovic, N. Dimitrov, and K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3545 (1997).
- 21) F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, D. M. Kolb, T. Lee and J. Zegenhagen, *Nature*, 439, 707 (2006).
- 22) A. Dursun, D. V. Pugh and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, B32 (2003).

- 23) Y. K. Chen-Wiegart, S. Wang, W. Lee, I. McNulty, P. W. Voorhees and D. C. Dunand, *Acta Mater.*, 61, 1118 (2013).
- 24) Y. K. Chen-Wiegart, S. Wang, I. McNulty and D. C. Dunand, *Acta Mater.*, 61, 5561 (2013).
- 25) L. H. Qian and M. W. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 083105 (2007).
- 26) Y. Sun and T. J. Balk, *Scr. Mater.*, 58, 727 (2008).
- 27) G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszedá and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 113109 (2010).
- 28) X. Li, Q. Chen, I. McCue, J. Snyder, P. Crozier, J. Erlebacher and K. Sieradzki, *Nano Lett.*, 14, 2569 (2014).
- 29) F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, D. M. Kolb, T. Lee and J. Zegenhagen, *Nature*, 439, 707 (2006).
- 30) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Mater. Res.*, 18, 216 (2003).
- 31) Y. -F. Hsieh, Y. -C. Hsieh, Y. Tseng, P. Wu, C. G. Chao, P. Lin, and J. Lee, *J. Alloys Compd.*, 552, 329 (2013).
- 32) Y. Hoshi, T. Yoshida, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 56, 5302 (2011).
- 33) Y. Hoshi, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 85, 268 (2012).
- 34) Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 65, 512 (2012).
- 35) M. J. Watt-Smith, J. M. Friedrich, S. P. Rigby, T. R. Ralph and F. C. Walsh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 174004 (2008).
- 36) R. W. Lindström, K. Kortsdottir, M. Wesselmark, A. Oyarce, C. Lagergren and G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, 157, B1795 (2010).
- 37) H. L. Xin, J. A. Mundy, Z. Liu, R. Cabezas, R. Hovden, L. F. Kourkoutis, J. Zhang, N. P. Subramanian, R. Makharia, F. T. Wagner and D. A. Muller, *Nano Lett.*, 12, 490 (2012).
- 38) M. Oezaslan, M. Heggen and P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 514 (2012).

第3章

溶解のその場測定を実現する チャンネルフローマルチ電極法の 構築

第3章 溶解のその場測定を実現するチャンネルフローマルチ電極法の構築

3.1 緒言

第2章では, Pt-Co, Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金の浸漬試験及び電位サイクル (CV) 下における添加元素 (M : Co, Fe, Cu) の選択溶解に伴い形成する Pt 濃縮層構造及びその形成機構について, 電気化学測定と3つの ex-situ 手法 (誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS), 電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM), 電界放射型電子銃オージェ電子分光装置 (FE-AES)) を併用して評価を行った. その結果, 添加元素の違いや合金組成が溶解量に与える影響について明らかにした. また, Pt-M 合金の選択溶解に伴う Pt 濃縮層の形成機構を推定し, それが FE-SEM や FE-AES の結果と良く一致することを示した. しかしながら, これらの ex-situ 手法で得られる結果は, 溶解量の平均情報や電極の最終情報である. 特に CV 下での Pt-M 合金の溶解機構は, ex-situ の ICP-MS では検出限界の問題から得られる Pt 及び M の溶解量は数 100 cycle の積分値であり, CV 下の双方の元素の経時的な溶解量変化を追随することができないため, 未解明な点が多く残る. そこで, 詳細な Pt-M 合金の溶解機構の解明のためには, in-situ による溶解のモニタリング手法を構築する必要がある.

In-situ による溶解量の評価手法として, 代表的な手法を以下に3つ挙げる.

(1) 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM)

EQCM は, 電気化学測定と水晶振動子マイクロバランス (QCM) を組み合わせた手法である. QCM とは, 共振周波数で振動している水晶振動子の表面に物質が吸着するとその質量分だけ周波数がわずかに下がり, 脱離すると周波数が上がることを利用して, ng オーダーの微小な重量変化を捉える手法である. この共振周波数の変化量と付着物質の質量の関係は, 次の (3-1) 式で表される¹⁾.

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{0.442 \times 10^6 A} \Delta m \quad (3-1)$$

$\Delta f, f_0, A$ 及び Δm は、それぞれ周波数変化量、中心周波数、水晶表面積及び重量変化量を表している。現在の装置性能では中心周波数の値にもよるが、数 ng の分解能は十分に有しており、EQCM を用いた Pt の微小溶解検出に関する研究が多数報告されている²⁾⁻⁵⁾。

(2) 回転リングディスク電極法 (RRDE)

RRDE は、内側にディスク電極、その外側に同心となるようにリング状の電極を配置し、一体となって回転することで物質移動を制御する測定方法である。RRDE では、ディスク電極から溶解したイオンをリング電極上で電気化学的に酸化・還元させることにより、溶解量を定量的に求めることができる。RRDE を用いた Pt の微小溶解検出に関する研究が、報告されている^{5), 6)}。この RRDE を発展させて、リング電極を 2 つに分割することで、リング電極から溶解する 2 種類のイオンを同時に検出できる回転スプリットリングディスク電極 (RSRDE) も考案されており、合金の溶解機構の研究に応用された実績がある⁷⁾⁻¹⁰⁾。

(3) チャンネルフロー二重電極法 (CFDE)

CFDE は、RRDE と同様に物質移動を制御する測定方法で、チャンネル内に層流条件を満たす溶液を流すことで物質移動を制御する。チャンネル内の上流電極から溶解したイオンを下流電極上で電気化学的に酸化・還元させることにより、溶解量を定量的に求めることができる。CFDE を用いた Pt の微小溶解検出に関する研究が、著者の所属する研究室で世界に先駆け行われた¹¹⁾⁻¹⁸⁾。この CFDE を発展させて、下流電極を複数設置することで、上流電極から溶解する複数種のイオンを同時に検出できるチャンネルフローマルチ電極法 (CFME) も考案されており、合金の溶解機構の研究に応用された実績がある¹⁹⁾⁻²¹⁾。

以上で述べた 3 つの手法のうち、EQCM は Pt-M 合金の溶解機構解明には応用が難しいと考えられる。これは、EQCM が電極の質量変化により Pt 及び M 両者の全溶解量を検出できたとしても、それらの寄与を分離できないためである。一方で、RSRDE 及び CFME は共に溶液フロー電気化学セルの一種であり、溶液の流体力学的な条件により物質移動を制御するという点で原理はほぼ同じである。実験的には、回転制御ユニットや電極が市販されている RSRDE が普及しているが、CFME は RSRDE と比較して以下の利点がある²²⁾。

- (1) システム中にポンプ以外の可動部が存在しないため、ノイズレベルが低く微小電流の測定が可能なこと。
- (2) チャネルを通過した溶液を直接廃棄することにより、反応生成物による電解液の汚染を避けれること。
- (3) RSRDE の電極と比較して CFME の電極は、自作が容易であること。

第 2 章の結果から、Pt-M 合金から溶解する Pt 及び M は微量であることがわかっており、それらの検出電流も微小であることが予想される。また、微量の溶解により電極が消耗することを考慮すると、電極を自作できる CFME の方が Pt-M 合金の溶解機構の解明には適していると考えられる。

したがって、本章ではチャンネルフローマルチ電極法により Pt-M 合金から溶解する M を検出できるシステムを構築すること。また、その定量性について検討し、チャンネルフローマルチ電極法が Pt-M 合金の溶解機構解明に応用可能か検証することを目的とする。

3.2 チャンネルフロー電極法の測定原理

3.2.1 チャンネルフロー電極法の層流条件とセルの条件

Fig. 3-1 は CFDE の長方形チャンネル内を流れる溶液を模式的に示しており、層流条件下では (3-2) 式で表される流速分布を持つ²³⁾。

$$V_x = V_0 \left(1 - \frac{y^2}{b^2} \right) \quad (3-2)$$

V_x 及び V_0 はそれぞれ溶液の流速と最大流速を表し、 b はチャンネル深さの半分、 y は電極に対して垂直方向の距離を表している。チャンネル内を流れる流体は、(3-3) 式で定義されるレイノルズ数 (Re) により定式化される²³⁾。 (ν : 溶液の動粘性係数)

$$Re = \frac{V_0 b}{\nu} \quad (3-3)$$

Re は 2000 ~ 2500 に臨界値 (Re_{crit}) をもち、チャンネル内の溶液は $Re < Re_{crit}$ では層流、 $Re > Re_{crit}$ では乱流となることが知られている。また、チャンネル内で層流となるためには、チャンネルの入口から電極までの距離が l_e 以上必要となる²⁴⁾。

$$l_e = 0.1 b Re \quad (3-4)$$

また CFDE セルは、(3-3) 及び (3-4) 式の他に、以下の条件を満たさなければならない。

- (1) b の値は拡散層の厚さより十分に大きいこと。
- (2) チャンネルの壁近傍では層流が乱れるため、電極の幅 (w) よりチャンネルの幅 (d) は十分に大きいこと。

これらの条件から、Aoki らはセルが満たすべき条件となる (3-5) ~ (3-9) 式を導いた²⁵⁾⁻²⁸⁾. (V_m : チャンネル内の溶液の平均流速)

$$0.02 \text{ cm} < b < 0.1 \text{ cm} \quad (3-5)$$

$$10 \text{ cm} < \text{チャンネル長さ} < 30 \text{ cm} \quad (3-6)$$

$$0.5 \text{ cm} < d < 5 \text{ cm} \quad (3-7)$$

$$5 \text{ cm} < l_e \quad (3-8)$$

$$1 \text{ cm s}^{-1} < V_m < 400 \text{ cm s}^{-1} \quad (3-9)$$

本研究で用いたチャンネルフローセルはこれら全ての条件を満たしており、その模式図を CFDE セルの場合を例に挙げて **Fig. 3-2** に示す. CFDE セルは上部のダイフロン (PCTFE) 板と下部の亚克力板の間にテフロンシート ($b=0.025$ cm) を挟んで構成され、2 枚の板の間にあるチャンネルと呼ばれる流路内を溶液が流れる. 亚克力板には、作用電極 (WE) と検出電極 (CE) が、約 0.1 mm のギャップを隔てて平行にエポキシ樹脂により埋め込まれている. PCTFE 板には、溶液の出入口が開いており、溶液出口側には対極である Au 線が挿入してある. また、参照電極 (RE) と液絡を取るために、亚克力板に埋め込まれた WE と CE の間にあるギャップ上部に対応する箇所にも穴 ($\phi=2$ mm) が開いている.

Fig. 3-3 は、チャンネルフローの流路系の模式図を CFDE セルを接続した場合を例に挙げて示している. 流路は、溶液タンク・ポンプ・流量計・CFDE セル・廃液タンクから構成されており、これらは全て PFA チューブで接続されている. この図から明らかなように、一度 CFDE セルを通過した溶液は廃液タンクに直接送液されるため、電極は常に溶解したイオンの汚染がない新しい溶液の下で測定が行われる. これが 3.1 でも述べたように、CFDE (CFME) と RRDE (RSRDE) を比較した時の利点である. 一方、常に新しい溶液を測定に用いると大量の溶液を使用するため長期の電気化学試験には不向きであるように思われるが、CFDE セル通過後の溶液を廃液タンクではなく溶液タンクに戻すような流路接

続に変更すれば、CFDE (CFME) セルでも長期電気化学試験することが可能である。

3.2.2 チャンネルフロー電極法における捕捉率

チャンネルフロー電極法では、上流に設置した WE で溶解したイオンが溶液の流れにより下流に設置した CE 上に輸送され、電気化学的に酸化・還元されて検出される。しかしながら、その一部は定常拡散層を超えて溶液中へ拡散してしまうため、WE で溶解したイオンの全てが CE 上で検出されるわけではない。そこで、WE での生成物の量に対する CE 上での反応物の検出量の割合が分かれば、WE での生成量を定量的に求めることが可能である。この割合は捕捉率 (N) と定義され、CFDE において実験的には次式で求められる。

$$N = \frac{n_{WE} i_{CE}}{n_{CE} i_{WE}} \quad (3-10)$$

i_{CE} , i_{WE} , n_{CE} , n_{WE} は、それぞれ CE の電流値、WE の電流値、CE 上で起こる電気化学反応の反応電子数、WE 上で起こる電気化学反応の反応電子数を示している (注：ここでは WE 及び CE 上では 1 つの電気化学反応のみが起こると仮定)。ただし、多くの実験系において WE や CE 上では想定する電極反応以外にも副反応が起こっており、(3-10) 式より N を算出することは困難である。そこで Matsuda らは、流体力学により導かれる CFDE における理論捕捉率 N_{th} を次式のように求めている²⁹⁾。

$$N_{th} = 1 - G\left(\frac{a}{b}\right) + b^{\frac{2}{3}} \{1 - G(a)\} - (1+a+b)^{\frac{2}{3}} \left[1 - G\left\{\left(\frac{a}{b}\right)(1+a+b)\right\}\right] \quad (3-11)$$

$$G(z) = \left(\frac{1}{3^{\frac{1}{2}}}\right) \ln \left\{ \frac{\left(1 + z^{\frac{1}{3}}\right)^3}{(1+z)} \right\} + \left(\frac{3}{2\pi}\right) \arctan \left\{ \frac{\left(2z^{\frac{1}{3}} - 1\right)}{\frac{1}{3^{\frac{1}{2}}}} \right\} + \frac{1}{4} \quad (3-12)$$

$$a = \frac{x_2}{x_1} - 1 \quad (3-13)$$

$$b = \frac{x_3}{x_1} - \frac{x_2}{x_1} \quad (3-14)$$

(3-11) ~ (3-14) 式から分かるように、 N_{th} は **Fig. 3-1** における電極の形状を表すパラメーターである WE, CE 及びギャップ長さのみの関数であり、流速・反応種の拡散係数及びチャンネルの形状によらない値である。 N_{th} の関係式は、Aoki らによって実験的に正しいことが実証されているため、本研究ではこれらの式を用いて作製したセルの捕捉率を算出することにした³⁰⁾。

チャンネルフロー電極法において、WE で生じた複数の生成物を同時に検出する場合、CE の配置は **Fig. 3-4** に示すように 2 通り考えられる。(a) に示されるように、WE に対して平行に CE を連続的に並べる配置 (CE1, CE2, CE3, ...) をシリアル電極と呼ぶ。一方で、(b) のように WE に対して CE を垂直方向に平行に並べる配置 (CE1, CE2, CE3, ...) をパラレル電極と呼ぶ。これら CE を複数配置する CFME の N_{th} は、Saeki らにより理論的及び実験的に確認されている¹⁹⁾。シリアル電極の場合、CE1 ~ CE3 の $N_{th(\text{CEX-serial})}$ は WE とのギャップ長さがわかれば (3-11) 式に従って計算することが可能である。ただし、CE1 以降に配置される CE (CE2 や CE3 など) は、それより前に存在する CE 上での電気化学反応が捕捉率に影響を与えるため (シールド効果)、 $N_{th(\text{CEX-serial})}$ に関しては注意が必要である¹⁹⁾。一方、パラレル電極の場合、CEX の $N_{th(\text{CEX-parallel})}$ は単純に WE 幅 (w_{WE}) と CE 幅 (w_{CE}) の比の分だけ減少すると考えられ、次式で表される。

$$N_{\text{th(CEx-parallel)}} = N_{\text{th}} \frac{W_{\text{CE}}}{W_{\text{WE}}} \quad (3-15)$$

ここで、**Fig. 3-1** 中の WE の厚み (x_1-0) 及び CE の厚み (x_3-x_2) を 1 mm とし、 N_{th} を (3-11) 式に従って計算してギャップ長さ (x_2-x_1) の関数としてプロットしたものを、**Fig. 3-5** に示す。当然ではあるが、ギャップ長さが長くなるほど N_{th} は減少していくことが分かる。したがって、シリアル電極は CE2 以降に設置された CE の N_{th} が著しく減少してしまうこと、また前述したシールド効果の影響を受けることから、Pt-M 合金から溶解する Pt 及び M の検出には適していないことが推察される。そこで本研究では、WE に対して CE を平行に 2 つ配置したチャンネルフロー電極 (CFTE, **Fig. 3-6(c)**) を用いて、Pt-M 合金から溶解する Pt 及び M の同時検出を可能とするシステムの構築を行った。

3.2.3 検出電極の材料選択

CE に求められる条件は、測定環境中において幅広い電位域で安定に存在することである。チャンネルフロー電極法で良く使用される CE 材料の特徴を、次に挙げる³¹⁾。

(1) 貴金属 (Pt, Au)

一般的に酸素過電圧が高く、酸化反応用の電極に適している。一方、卑な電位側でも水素発生が起こるまでは残余電流が小さいため (Au < Pt)、十分に使用可能である。ただし、塩化物イオン (Cl⁻) 存在下では、錯体形成反応によりこれらの貴金属が溶解するため使用できない。

(2) グラッシーカーボン

酸化・還元の双方に対して電位窓が広く、Cl⁻存在下でグラッシーカーボン自身が劣化する心配はない点では、貴金属より優れている。ただし、残余電流が貴金属より高いため、CE として使用するときには注意が必要である。

(3) 水銀

水素過電圧が極めて大きく、還元反応用の電極に適している。一方で、酸化反応の電極としては適していない。毒性が非常に高い金属であり、取り扱いが難しいという難点がある。

(4) 作用電極 (WE) と同じ金属

WE に用いる Pt-M 合金から溶解する M を析出反応で検出する場合にのみ、CE として使用できる。この時、CE と同材料の M が析出するため、水素過電圧が変化せず残余電流の変動が起こらないことが利点である。基本的に M は卑金属であるため、貴な電位側ではその溶解反応が起こるため使用は不可能である。

本研究では Pt-M 合金として、Pt-Cu, Pt-Fe, Pt-Co の 3 種類を扱っている。ここで各 M の Pourbaix 図から、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 使用環境下の電位範囲及び pH で溶解種として予想される M イオンは、それぞれ Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} である³²⁾。 Cu^{2+} の場合、2 価以外の安定な Cu イオンは存在しないため Cu^{2+} から Cu への析出反応で検出する必要がある。この反応の標準電極電位 (E°) は 0.337V vs. SHE であるため、いずれの CE を用いても Cu^{2+} は検出可能である。 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の場合、両者の平衡反応の E° が 0.771 V vs. SHE であるため、貴金属やグラッシーカーボンの CE を用いれば、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} は検出可能である。 Co^{2+} の場合、安定イオンとして Co^{3+} も存在するが両者の平衡反応の E° が 1.81 V vs. SHE であるため、貴金属やグラッシーカーボンのような酸素過電圧の高い CE を用いても検出は難しい。また、 Co^{2+} から Co への析出反応の E° は -0.277 V vs. SHE であるため、検出には水銀の CE を用いる必要がある。

昨今の水銀使用量低減を目指した取り組みを鑑みて、本研究では水銀の使用は避け、本章以降では Pt-Cu 及び Pt-Fe 合金の溶解挙動に焦点を絞って議論する。また、これらの合金から溶解する Cu や Fe は非常に微量であり残余電流は極力小さいことが望まれるため、全てのセルで Au を CE として使用した。

3.3 実験方法

3.3.1 チャンネルフロー電極法セルの作製

Fig. 3-6 に示すような、チャンネルフロー単電極 (CFSE) , CFDE 及び CFTE をそれぞれ作製した. WE として用いる市販の純 Fe 板 (99.99 %), 純 Cu 板 (99.99 %) 純 Pt 板 (99.95 %) 及び 2.2.1.2 でアーク溶解により作製した Pt-50 at.% Fe (Pt-50Fe) の一部を, 精密切断機 (MINICUT-40, SCAN-DIA GmbH & Co. KG) を用いて電極表面積が約 $1 \times 5 \text{ mm}$ となるように切り出した. その後, 切断面のバリ取りや WE を直方体に成形するために, 精密平面研磨機 (HLA-2, JEOL Ltd.) を用いて WE の各面を #2000 までエメリー紙で研磨した. また, CE として用いる Au (99.95 %) も表面積が約 $1 \times 5 \text{ mm}$ 及び $1 \times 2 \text{ mm}$ となるように切り出し, 同様の処理を施した. WE と CE はスポット溶接によりリード線を固定し, WE と CE との間には厚さ 0.1 mm のマイラーシートを挟むことで絶縁し, これらを接着剤 (ハイスーパー5, CEMEDINE Co., Ltd.) を用いて固定し電極集合体とした. これを, ボール盤で穴 ($\phi = 15 \text{ mm}$) を開けたアクリル板 ($160 \times 70 \times 10 \text{ mm}$) にエポキシ樹脂を用いて埋め込み, 各 CFSE, CFDE 及び CFTE を作製した. 作製されたセルの光学顕微鏡写真とその幾何学パラメーターを, **Fig. 3-7** 及び **Table 3-1** に示す.

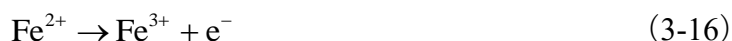
3.3.2 チャンネルフロー電極法セルにおける電気化学測定

各 CFSE, CFDE 及び CFTE は, #2000 までエメリー紙で研磨した後, 粒度 $0.25 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストまでバフ研磨して測定に用いた. RE には, ダブルジャンクションの飽和 KCl-銀-塩化銀電極を用い, 対極には Au 線を用いた. 試験溶液は, H_2SO_4 (> 96.0 %) を Milli-Q 水 ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) により 0.5 M に希釈して作製した. また, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ に $0.1, 0.5, 1 \text{ mM}$ の FeSO_4 (99.0~102.0 %), $0.05, 0.25, 0.5 \text{ mM}$ の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (60.0~80.0 %) 及び $0.1, 0.5, 1 \text{ mM}$ の CuSO_4 (>99.5 %) をそれぞれ添加した混合溶液も作製した. これらの試験溶液は測定中全て $25 \text{ }^\circ\text{C}$ に保たれ, 試験前に純 Ar ガス (99.999 %) で溶存酸素を脱気し, 層流条件を満たす $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ でチャンネルフロー流路内をポンプで送液した. 電気化学測定に

は、8 チャンネルマルチポテンシオスタット (PS-08, TOHO TECHNICAL RESEARCH Co. Ltd.) を用いた。なお、本文中における電位は、全て標準水素電極 (SHE) 基準に換算して示した。

3.3.2.1 CFSE を用いた検出電極電位の決定

CFSE を用いて Fe^{2+} , Fe^{3+} 及び Cu^{2+} の適切な検出電極電位の決定するために、各塩を含む試験溶液を送液した状態で Au (Au-WE) をアノード及びカソード分極を行った。分極は、 FeSO_4 を含む溶液では 0.3 V から 1.6 V まで、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む溶液では 0.9 V から -0.2 V まで、 CuSO_4 を含む溶液では 0.6 V から -0.2 V まで走査速度 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ でそれぞれ行った。この時、Au-WE 上での Fe^{2+} , Fe^{3+} 及び Cu^{2+} の各イオンの検出反応は以下の反応を想定している。



3.3.2.2 CFDE 及び CFTE を用いた検出電極電位の妥当性評価

3.3.2.1 で決定した検出電極電位の妥当性を評価するために、0.5 M H_2SO_4 送液環境下で Fe-WE (CFTE) 及び Cu-WE (CFDE) のアノード分極を行った。分極は、自然電位 (OCP) で 3 min 保持して各 WE の電位が安定したのを確認した後、走査速度 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で 0.5 M H_2SO_4 が供給可能な限り行った。Fe-WE をアノード分極している時は、2 枚の Au-CE はそれぞれ 0, 1.0 V に定電位分極し、その電流変化を測定した。また、Cu-WE をアノード分極している時は、Au-CE は 0 V に定電位分極して、その電流変化を測定した。

3.3.2.3 CFTE を用いたブロッキング効果の検討

チャンネルフローセルにおける溶液中に残存する酸素によるブロッキング効果の影響と、それが検出の定量性に与える影響を調査するために、0.5 M H₂SO₄ 送液環境下で Pt-WE (CFTE) 及び Pt-50Fe-WE (CFTE) の CV 測定を行った。CV は、0.05 – 1.4 V の範囲で走査速度 20 mV·s⁻¹ で行った。CV 測定の前に Pt-WE 及び Pt-50Fe-WE に対し、WE の電気化学的クリーニングと Pt 濃縮層の形成を兼ねて、0.05 – 1.4 V の範囲で走査速度 100 mV·s⁻¹ で 200 cycle の CV をあらかじめ施した。Pt-WE の CV 測定をしている時は、2 枚の Au-CE はそれぞれ 0, 0.3 V に定電位分極し、その電流変化を測定した。また、Pt-50Fe-WE の CV 測定をしている時は、Au-CE はそれぞれ 0, 1.0 V に定電位分極して、その電流変化を測定した。

3.4 結果と考察

3.4.1 検出電極電位の決定

3.4.1.1 Fe²⁺及び Fe³⁺の検出電極電位の決定

CFTE における Fe²⁺と Fe³⁺の検出に最適な検出電極電位 (E_{CE}) を決定するために、CFSE を用いて Fe²⁺または Fe³⁺を含む 0.5 M H₂SO₄ 中における Au-WE の分極曲線を測定した。

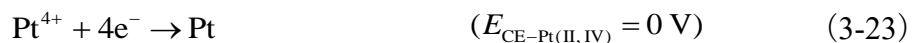
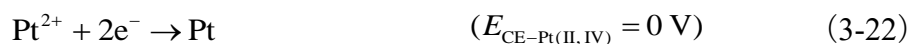
Fig. 3-8 に描かれる実線は、Fe²⁺をそれぞれ 0.1, 0.5, 1 mM 含む 0.5 M H₂SO₄ 中における Au-WE のアノード分極曲線を示している。Fe²⁺を含まない 0.5 M H₂SO₄ 中におけるアノード分極曲線では、0.3 V から 1.6 V までの間で極めて小さな残余電流 ($\approx 0.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) のみが測定された。一方、Fe²⁺を 0.5 M H₂SO₄ に添加したアノード分極曲線では、約 0.6 V 付近からアノード電流の急激な増加が起こり、1.0 V 以降では Fe²⁺濃度に比例した電位依存しない電流が確認された。これは、Au-WE 上で Fe²⁺から Fe³⁺への酸化反応 ((3-16) 式) が 0.6 V から発生し、1.0 V 以上では反応が Fe²⁺の拡散により支配されていることを示唆している。したがって、Fe²⁺検出のための検出電極電位 ($E_{CE-Fe(II)}$) を、1.0 V と決定した。

Fig. 3-8 に描かれる破線は、Fe³⁺をそれぞれ 0.1, 0.5, 1 mM 含む 0.5 M H₂SO₄ 中における Au-WE のカソード分極曲線を示している。0.7 V 以下の領域において、Fe³⁺の添加による Au-WE 上での Fe³⁺から Fe²⁺への還元反応 ((3-17) 式) に由来するカソード電流の増加が確認された。しかしながら、その電流は水素発生領域の前 (< 0 V) までに拡散限界電流 (i_{lim}) に到達していないように見える。電流は 0 V 付近においても依然として徐々に増加しているが、水素発生反応による電流が Fe³⁺の検出電流を隠すことを防ぐために、本研究では Fe³⁺の適切な検出電極電位 ($E_{CE-Fe(III)}$) として 0 V を選択した。この $E_{CE-Fe(III)}$ の妥当性を評価するために、CFSE における理論的な i_{lim} を、(3-19) 式を用いて見積もった³³⁾。

$$i_{\text{lim}} = \frac{1.165nFwDc^* \left(\frac{V_m x_1^2}{Db} \right)^{\frac{1}{3}}}{S_{\text{WE}}} \quad (3-19)$$

n, F, D, c^* 及び V_m は、それぞれ反応電子数 (=1), ファラデー定数 (=96485 C·mol⁻¹), Fe³⁺ の拡散係数, Fe³⁺ のバルク濃度及び溶液の流速 (=10 cm·s⁻¹) を示している。また, w, x_1 及び S_{WE} は Au-WE の幅 (0.53 cm), 長さ (0.093 cm) 及び WE 面積 (0.049 cm²) を表しており, b は CFSE チャネル深さの半分 (0.025 cm) の値を示している。0.5 M H₂SO₄ 中における Fe³⁺ の拡散係数は 4.0 x 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹ であることから³⁴⁾, これらの値を (3-19) 式に代入することで計算された i_{lim} の値を, **Table 3-2** にまとめて記した。カソード分極中の各 Fe³⁺ 濃度における 0 V の電流値と計算された i_{lim} が極めて近い値を示すことから, この還元反応は 0 V においてほぼ拡散限界に達していると推察されるため, $E_{\text{CE-Fe(III)}} = 0 \text{ V}$ は Fe³⁺ の検出に妥当な電位であることが示された。

これまでのアノード及びカソード分極曲線の測定結果に基づき, Fe²⁺ 及び Fe³⁺ の E_{CE} を, それぞれ 1.0 V 及び 0 V と決定した。しかしながら, PEFC 作動環境下において Pt-Fe 合金からは Fe のみではなく Pt も同時に溶解するため, Feⁿ⁺ (Fe²⁺, Fe³⁺) の検出に及ぼす Pt^{m+} (Pt²⁺, Pt⁴⁺) の影響を考慮しなければならない。Wang らは, Pt²⁺ 単独の検出に $E_{\text{CE-Pt(II)}} = 1.4 \text{ V}$, Pt⁴⁺ 単独の検出に $E_{\text{CE-Pt(IV)}} = 0.7 \text{ V}$, 両者の検出に $E_{\text{CE-Pt(II,IV)}} = 0 \text{ V}$ を用いると, Pt から溶出した Pt^{m+} を Au-CE 上で定量的に検出できることをすでに報告しており, その検出反応は以下に示すとおりである¹⁴⁾。



したがって、**Fig. 3-9** に示す模式的な Fe^{n+} 及び Pt^{m+} の分極曲線から明らかなように、 $E_{\text{CE}} = 0 \text{ V}$ においては Fe^{3+} の還元とともに Pt^{2+} と Pt^{4+} も同時に還元され、 $E_{\text{CE}} = 1.0 \text{ V}$ においては Fe^{2+} の酸化とともに Pt^{2+} の酸化または Pt^{4+} の還元が起こることが予想される。Fe と Pt が同時に溶解した場合に Fe^{n+} のみを検出するのは難しいが、Fe の溶解量が Pt の溶解量と比較して極めて多量な場合、Pt の溶解は無視できると考えられる。2章の結果から、Pt-50Fe に対して 1000 cycle の電位サイクル試験を行った場合、ICP-MS により Fe 及び Pt の溶解量はそれぞれ $3, 0.2 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ (**Fig. 2-17**) であり、Fe は Pt の 15 倍も溶解していることが分かる。つまり、Pt-50Fe から溶解する Pt は、Fe と比べて無視できることが分かる。一方で、Pt-25Fe から溶解する Fe 及び Pt はそれぞれ $0.2, 0.08 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ (**Fig. 2-17**) であり、Fe と Pt の溶解量はそれほど変わらないことから、Fe 検出において Pt 検出の影響は無視できないと考えられる。

3.4.1.2 Fe 電極の溶解挙動

3.4.1.1 で決定した E_{CE} の定量性を評価するために、CFTE を用いて Fe の溶解挙動を調査した。**Fig. 3-10** は、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中における Fe-WE のアノード分極曲線を表している。Fe-WE の電流 (i_{WE}) は、自然電位 (OCP, -0.27 V) から貴な方向に分極するにつれて指数関数的に増加し、厚い腐食生成物で覆われる約 0 V 付近で $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ でほぼ一定となった。電位が 0.52 V (フレード電位) に近づくと、 i_{WE} は Fe の不働態化に伴い急激に減少し、不働態化領域において約 $370 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で一定となった。この挙動は、酸性溶液中における Fe の典型的な活性溶解-不働態化挙動である³⁵⁾。 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の溶解電流 ($i_{\text{diss-Fe(II)}}$, $i_{\text{diss-Fe(III)}}$) は、次式により表せる。

$$i_{\text{diss}} = \frac{n_{\text{f}} i_{\text{CE}}}{N} \frac{S_{\text{CE}}}{S_{\text{WE}}} \quad (3-24)$$

n_{f} , i_{CE} 及び N は、それぞれ Fe-WE 上で起こる Fe 溶解反応の反応電子数と Au-CE

上での Fe^{n+} 検出反応電子数の比, Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の検出電流及び捕捉率 ($N = 0.15$ (CE1), 0.14 (CE2)) を表している.

Fig. 3-10 において, Au-CE 上で異常なアノード電流 (検出反応と逆符号) を検出したため, 不働態化領域直前の $i_{\text{diss-Fe(III)}}$ は除外してプロットされている. このアノード電流は, フレード電位を境にカソード電流へと反転している. この異常な挙動は再現性が極めて高いが, その発生原因については現在も不明なままである. $i_{\text{diss-Fe(II)}}$ の値は OCP 付近で i_{WE} に極めて近い値を示すことから, Fe は活性溶解領域において Fe^{2+} として溶解していることを示している. Fe-WE を貴方向に分極していくと, $i_{\text{diss-Fe(II)}}$ の値は i_{WE} より小さな値を示すようになり, 約 0 V において $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で一定となった. この定常値は i_{WE} のおよそ半分の値であり, これは溶解した Fe^{2+} の半分は Fe-WE 上に腐食生成物として析出していることを示している. 0.52 V を超えると, 不働態化により $i_{\text{diss-Fe(II)}}$ の値は約 3 桁も急激に減少し, その後不働態領域において徐々に減少していった. 一方で, $i_{\text{diss-Fe(III)}}$ は 0.52 V 以上で Fe-WE を貴方向に分極すると増加していき, 0.94 V を超えると Fe^{3+} の溶解は Fe^{2+} より多くなった. さらに, 全溶解電流 ($i_{\text{total}} = i_{\text{diss-Fe(II)}} + i_{\text{diss-Fe(III)}}$) は不働態化領域において i_{WE} に極めて近い値を示すことから, Fe の溶解は不働態化領域において定常状態に達しているものと推察される. つまり, 不働態皮膜の形成速度がその化学溶解速度と釣り合っていることを示している. また i_{WE} と i_{total} が近い値を示すという事実が, Fe^{2+} 及び Fe^{3+} が Au-CE をそれぞれ $E_{\text{CE}} = 1.0 \text{ V}$ 及び 0 V に定電位分極すると, Au-CE 上で定量的に検出できることを裏付けている.

3.4.1.3 Cu^{2+} の検出電極電位の決定

CFTE における Cu^{2+} の検出に最適な E_{CE} を決定するために, 3.4.1 と同様に CFSE を用いて Cu^{2+} を含む 0.5 M H_2SO_4 中における Au-WE のカソード分極曲線を測定した.

Fig. 3-11 は, Cu^{2+} をそれぞれ 0.1, 0.5, 1 mM 含む 0.5 M H_2SO_4 中における Au-WE

のカソード分極曲線を示している。0.25 V 以下の領域において、 Cu^{2+} の添加による Au-WE 上での Cu^{2+} から Cu への還元反応 ((3-18) 式) に由来するカソード電流の増加が確認された。0.15 – 0.1 V の間では Cu^{2+} 濃度に比例した電位依存しない電流が確認されるものの、その電流は 0.1 V 以下で再度増加を始め、水素発生領域 (≈ 0 V) 以降も増加を続けている。この電位依存しない電流が Cu^{2+} の i_{lim} に対応しているかを調査するために、3.4.1 の Fe^{3+} と同様に (3-19) 式を用いて CFSE における理論的な i_{lim} を計算し、その値を **Table 3-3** にまとめて記した。なお、計算する際に必要な Cu^{2+} の拡散係数は、 $5.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた³⁶⁾。実験から得られた 0.1 V における電流値は、 i_{lim} と比較して 60 ~ 70 %も低い値を示すことから、0.1 V において反応は Cu^{2+} の拡散支配になっていないことが推察される。したがって、水素発生反応による電流が Cu^{2+} の検出電流を隠すことを防ぐために、 Fe^{3+} と同様に Cu^{2+} の適切な検出電極電位 ($E_{\text{CE-Cu(II)}}$) として 0 V を選択した。なお、カソード分極中の各 Cu^{2+} 濃度における 0 V の電流値 (**Table 3-3**) は、計算された i_{lim} と比較して 90 ~ 110 %の値を示すことから、0.1 V よりも $E_{\text{CE-Cu(II)}} = 0$ V は Cu^{2+} の検出に妥当な電位であることが示された。

上述のカソード分極曲線の測定結果に基づき、 Cu^{2+} の E_{CE} は 0 V と決定された。Pt-Fe 合金の場合と同様に、Pt-Cu 合金からは Cu のみではなく Pt も同時に溶解するため、 $E_{\text{CE}} = 0$ V においては Au-CE 上で Cu^{2+} の還元とともに Pt^{2+} と Pt^{4+} も同時に還元されることが想定される。3.4.1 で議論したように、Cu と Pt が同時に溶解した場合に Cu^{2+} のみを検出するのは難しいが、Cu の溶解量が Pt の溶解量と比較して極めて多量な場合、Pt の溶解は無視できると考えられる。2 章の結果から、Pt-75Cu に対して 1000 cycle の電位サイクル試験を行った場合、ICP-MS により Cu 及び Pt の溶解量はそれぞれ 3.4, 0.0019 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ (**Fig. 2-20**) であり、Cu は Pt の約 1800 倍も溶解していることが分かる。つまり、Pt-75Cu から溶解する Pt は、Cu と比べて無視できることが分かる。一方で、Pt-50Cu から溶解する Cu 及び Pt はそれぞれ 0.2, 0.08 $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ (**Fig. 2-20**) であり、Cu

と Pt の溶解量はそれほど変わらないことから、Cu 検出において Pt 検出の影響は無視できないと考えられる。

3.4.1.4 Cu 電極の溶解挙動

3.4.1.3 で決定した Cu^{2+} 検出の E_{CE} の定量性を評価するために、CFDE を用いて Cu の溶解挙動を調査した。Fig. 3-12 は 0.5 M H_2SO_4 中における Cu-WE のアノード分極曲線を表しており、Cu-WE の i_{WE} は、OCP (0.17 V) から貴な方向に分極するにつれて指数関数的に増加し、厚い酸化皮膜が形成する約 0.6 V 付近で $0.8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ でほぼ一定となった。Cu-WE は Fe-WE とは異なり、不動態化に伴う i_{WE} の急激な減少は観察されなかった。ところで、 Cu^{2+} の溶解電流 ($i_{\text{diss-Cu(II)}}$) は、(3-24) 式により表せる。 $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ の値は OCP の極近傍でのみ i_{WE} に極めて近い値を示すが、Cu-WE を貴方向に分極していくと、 $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ の値は常に i_{WE} より小さな値を示す。特に、皮膜形成電流の i_{WE} への寄与が小さいと考えられる OCP 近傍においても、 $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ の値は i_{WE} の 45% 程度しかない。Cl⁻ の存在しない環境では Cu^+ は安定に存在しないことから、Cu の Cu^+ としての溶解はほぼ発生しないことが考えられる³⁷⁾。つまり、 $E_{\text{CE-Cu(II)}} = 0 \text{ V}$ において Cu から溶解した Cu^{2+} の検出効率は、約 45% 程度であることを意味している。アノード分極測定後の Au-CE は Fig. 3-12 の挿入図に示されるように大量の Cu が析出していることから、Cu が Au-CE 上で検出されていることが確認されたが、この Au-CE 上への Cu 析出による被毒が検出効率の低下につながっていると推察される。したがって、アノード分極や大量の Cu が溶解する環境下においては、溶解する Cu を定量的に検出するのは難しいことが示唆された。

一方で、 $E_{\text{CE-Cu(II)}} = 0 \text{ V}$ が Cu の析出により Au-CE を被毒しないような極めて微少な Cu の溶解検出に適用できるかを調査するために、Cu-WE に微少定電流ステップ ($i_{\text{WE}} = 1.9, 3.9, 5.9, 7.9 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) を与えた時の $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ 変化を確認した。Fig. 3-13 から明らかなように、 $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ は i_{WE} のいずれの値に対しても低い値を示しており、検出効率としては約 70% であった。3.4.3 の CFSE を用いた測定結

果からは、 $E_{\text{CE-Cu(II)}}=0\text{ V}$ は定量性に優れる E_{CE} と考えることができた。しかし、CFDE により Cu から溶解する Cu^{2+} の検出は上述のように検出効率が低くなってしまいが、この原因については依然として明らかになっていない。そのため、以降のセクションでは $E_{\text{CE-Cu(II)}}=0\text{ V}$ は Cu を半定量的（定性的）に検出できる E_{CE} として扱い、Cu の溶解量は ex-situ の ICP-MS と対応させながら議論していくことにする。

3.4.2 M イオンの検出に及ぼすブロッキング効果の影響

3.4.2.1 Pt 電極を用いた検出電流に及ぼすブロッキング効果の検討

Pt-Fe (Pt-Cu) 合金から溶解する Fe (Cu) の溶解速度は、Fe (Cu) から溶解する Fe (Cu) の溶解速度と比べて極めて小さいため、 i_{CE} は残余電流 (i_{res}) と同じようなオーダーになることが予想される。したがって、 i_{CE} の代わりに次式で表される Δi_{CE} を導入する。

$$\Delta i_{\text{CE}} = i_{\text{CE}} - i_{\text{res}} \quad (3-25)$$

$E_{\text{CE}} = 0\text{ V}$ の時の Au-CE 上での i_{res} の値は、試験溶液中に含まれるプロトンや残余酸素 (O_2) の還元電流に相当する。特に、CFTE の下流にある Au-CE 上での残余 O_2 の酸素還元反応 (ORR) は、上流にある Pt-Fe (Pt-Cu)-WE 上で ORR が起こる電位範囲を掃引されている間は、減少することが予想される。これは、上流に設置された WE 上で酸素が消費されることに起因する。この現象は、0.5 M H_2SO_4 中における CV 下での Pt 溶解に関する過去の報告で“ブロッキング効果”と定義された¹⁴⁾。この報告の中で、 $E_{\text{CE}}=0.3\text{ V}$ における Pt^{2+} 及び Pt^{4+} の検出 ((3-22), (3-23) 式) に及ぼすブロッキング効果の影響について議論されており、 $E_{\text{CE}} = 0.3\text{ V}$ の場合その影響は無視できるほど極めて小さいことが報告されている。しかしながら、本研究で Fe^{3+} (Cu^{2+}) の検出に用いられる $E_{\text{CE}}=0\text{ V}$ における i_{res} の値は、 $E_{\text{CE}} = 0.3\text{ V}$ における i_{res} より大きくなることが予想されるため、 $E_{\text{CE}} = 0$

Vを用いる際はブロッキング効果による電流変化が Fe^{3+} (Cu^{2+})の検出電流に及ぼす影響について考慮する必要がある。

Fig. 3-14は、CFTEの上流にあるPt-WEを0.05 – 1.4 Vの間で電位掃引したCVと、同時に測定された下流にある2つのAu-CEをそれぞれ $E_{\text{CE}} = 0 \text{ V}$ 及び0.3 Vに定電位分極したときの i_{CE} を示している。Pt-WEのCV波形は、水素の吸脱着ピーク ($< 0.35 \text{ V}$)、電気二重層領域 (0.35 – 0.6 V)、Pt酸化物の形成ピーク ($> 0.8 \text{ V}$)、Pt酸化物の還元ピーク (1.0 – 0.6 V)から構成されている。 $E_{\text{CE}} = 0.3 \text{ V}$ と0 Vにおける両者の検出電流 ($i_{\text{CE}(0.3 \text{ V})}$, $i_{\text{CE}(0 \text{ V})}$)の変化は、電流スケールは10倍異なるものの似た挙動を示している。Wangらは、 $E_{\text{CE}} = 0.3 \text{ V}$ を用いてPtナノ粒子の溶解モニタリングを行い、Ptの溶解が0.6 V以降で起こることを報告している¹⁴⁾。したがって、**Fig. 3-14 (b)**に見られる0.7 V付近に見られる $i_{\text{CE}(0.3 \text{ V})}$ のわずかな増加 ($\sim 5 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$)は、おそらくPtの Pt^{2+} としての溶解によるものと考えられる。一方、 $E_{\text{CE}} = 0 \text{ V}$ における $i_{\text{CE}(0 \text{ V})}$ に着目すると、CE上で残余 O_2 の還元反応が起こる0.6 V付近まで一定 ($-0.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)であった。 $i_{\text{CE}(0 \text{ V})}$ は、アノード掃引時の0.6 V付近から徐々に増加をはじめ、その後0.9 Vで一定値 ($-0.82 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)に到達して1.4 Vまでの間ではほとんど変化がなかった。カソード掃引時における $i_{\text{CE}(0 \text{ V})}$ は、アノード掃引時とカソード掃引時の間で多少のヒステリシスを示すものの、ほぼ同じ挙動を示した。 $E_{\text{CE}} = 0.3 \text{ V}$ と0 Vにおいて検出されるPtはほぼ等しいことが知られており¹⁴⁾。この $> 0.9 \text{ V}$ と $< 0.6 \text{ V}$ の間に観測される電流差分 ($0.22 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)はPtの検出電流より極めて大きいため、ブロッキング効果の寄与と見なすことができる。

$E_{\text{WE}} = 0.6 \text{ V}$ 以下では、残余 O_2 は上流に設置されているPt-WE上で消費される一方、 $E_{\text{WE}} = 0.9 \text{ V}$ 以上ではPt-WE上でORRが発生しないためブロッキング効果は現れない。したがって、 $E_{\text{CE}(0 \text{ V})}$ における i_{res} は、高電位領域と低電位領域において異なる。 Fe^{3+} (Cu^{2+})の溶解をモニタリングするとき、この i_{res} の変化は注意深く考慮する必要がある。次の3.4.6において Fe^{3+} の検出に及ぼすブロッキング効果の影響について議論を行う。

3.4.2.2 Pt-50Fe 電極を用いたブロッキング効果の検討と検出の定量性評価

Fig. 3-15 (a) – (c)は, CFTE の上流にある Pt-50Fe の CV, 下流にある 2 つの Au-CE の $E_{\text{CE-Fe(II)}} = 1.0 \text{ V}$ における Fe^{2+} の検出電流 ($i_{\text{CE-Fe(II)}}$), $E_{\text{CE-Fe(III)}} = 0 \text{ V}$ における Fe^{3+} の検出電流 ($i_{\text{CE-Fe(III)}}$) を示しており, 実線と破線はそれぞれアノード掃引時とカソード掃引時の結果を示している. Pt-50Fe の CV 特性は, **Fig. 3-14** に示される Pt-WE の CV 特性と極めて似ていることから, 合金表面は Pt 濃縮層により完全に覆われていることが示唆される.

$E_{\text{CE}} = 1.0 \text{ V}$ における $i_{\text{CE-Fe(II)}}$ のうち i_{res} は, アノード掃引時の $0.05 - 0.25 \text{ V}$ と両掃引時の 0.75 V 以上で観測され, その値は約 $0.04 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ である. $i_{\text{CE-Fe(II)}}$ の変化から明らかなように, 両掃引時の $0.25 - 0.75 \text{ V}$ の間に Fe は Fe^{2+} として溶解していることがわかる. 一方, カソード掃引時の水素吸着領域内の 0.25 V 以下の電位範囲においても $i_{\text{CE-Fe(II)}}$ のピークが観察されているが, このピークは Fe^{2+} の検出ピークではないと考えられる. その理由は, 次の第 4 章で詳しく議論するが, Fe を含まない Pt-WE で $E_{\text{CE}} = 1.0 \text{ V}$ の検出電流変化の測定をした時も同様のピークが得られるためである. 1 サイクルあたりに溶解する M の量 (Δm_x) は, Δi_{CE} を積分することで求めることができる.

$$\Delta m_x = \frac{\int \frac{\Delta |i_{\text{CE}}| \times S_{\text{CE}}}{N} dt \times A_x}{n_f F S_{\text{WE}}} \quad (3-26)$$

S_{CE}, A_x 及び F は, それぞれ CE の表面積, x の原子量及びファラデー定数を表している. 溶解した Fe^{2+} の量 ($\Delta m_{\text{Fe(II)}}$) は, アノード掃引時とカソード掃引時で, それぞれ $1.4, 3.4 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であった.

$E_{\text{CE}} = 0 \text{ V}$ における Fe^{3+} の検出は, これまでも述べたようにブロッキング効果について考慮する必要がある. **Fig. 3-15** (c)に示されるように, 低電位領域と高電位領域においてベース電流はそれぞれ $-2.1, -2.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり, その電流差分は約 $0.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であるが, この値は **Fig. 3-14** に示される Pt-WE で得られ

た $0.22 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ と極めて近い値を示している。Fig. 3-16 は、 Fe^{3+} の溶解量計算に用いられた $i_{\text{CE-Fe(III)}}$ の積分範囲を示しており、(a)には CFTE の上流にある Pt-50Fe-WE の CV、(b)と(c)にはそれぞれアノード掃引時及びカソード掃引時に得られた $i_{\text{CE-Fe(III)}}$ の変化を示している。(b)及び(c)の図中の一点破線は、ベース電流を示している。アノード掃引時は、Fe の Fe^{3+} としての溶解は主に 1.1 V 以上の領域において起こっており、その溶解量を (3-26) 式に基づき計算すると、 $3 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であった。その一方、 Fe^{3+} の溶解はカソード掃引時において、折り返し電位 1.4 V から 1.2 V までと主に Pt 酸化物 (PtO_2) の還元領域である 0.9 V – 0.5 V において確認された。カソード掃引中に溶解した Fe の量は、 $7 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であり、その値を Table 3-4 にまとめた。CFTE を用いて求められた Fe の全溶解量の和は約 $15 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であり、これは掃引速度は異なるものの ex-situ の ICP-MS で測定された値 ($10 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) と比較して近い値を示すことから、CFTE により Pt-Fe 合金から溶解する微少な Fe を定量的に検出できることが明らかになった。したがって、CFTE は Pt-Fe 合金の溶解機構解明に有効な手法であることが実証された。

3.5 結言

各種イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}) を含む $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中における Au-WE (CFSE) のアノード及びカソード分極測定の結果から, CFTE におけるそれぞれの検出イオンの E_{CE} を決定した. また, これら E_{CE} を Fe, Cu 及び Pt-50Fe に適用したところ, 以下のことが分かった.

- CFTE における Fe^{2+} , Fe^{3+} 及び Cu^{2+} を検出するための $E_{\text{CE-Fe(II)}}$, $E_{\text{CE-Fe(III)}}$ 及び $E_{\text{CE-Cu(II)}}$ は, それぞれ 1.0, 0 及び 0 V と決定された. ただし, CFTE における Cu^{2+} の検出効率は最大で 70%程度であることから, CFTE は Cu 検出に対しては定性的である.

- Fe を OCV から 1.5 V までアノード分極すると, 活性溶解域では Fe^{2+} として溶解し, 不働態域では Fe^{2+} と Fe^{3+} の双方として溶解する. また, Fe^{3+} に対する Fe^{2+} の溶解比率は, 不働態域で電位が貴になるほど増加する. Au-CE の Fe の検出電流は Fe-WE の電流と良く一致していることから, CFTE において Fe^{2+} と Fe^{3+} は定量的に検出できる.

- Pt-50Fe を 0.05 – 1.4 V の範囲で電位サイクルした際に溶解する微小の Fe イオンを, CFTE で検出することに成功した. また, CFTE の検出電流から見積もられる Fe の溶解量は, ex-situ の ICP-MS で得られた結果と良い一致を示すことから, Pt-M 合金の溶解挙動の解明に CFTE が有用であることが示された.

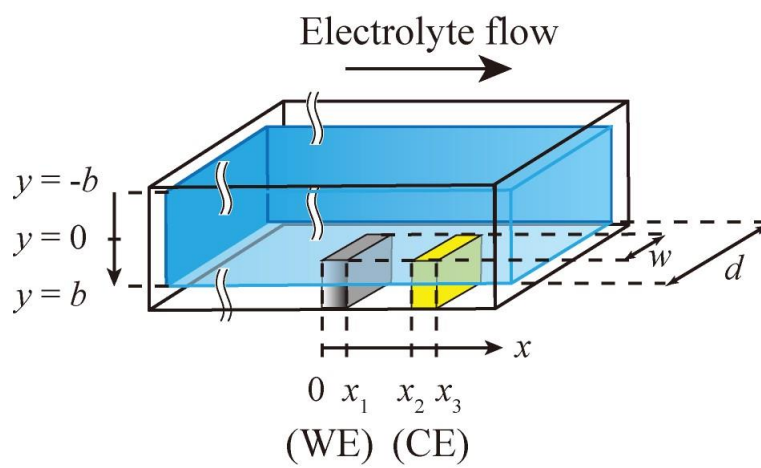


Figure 3-1 Schematic of channel and electrode.

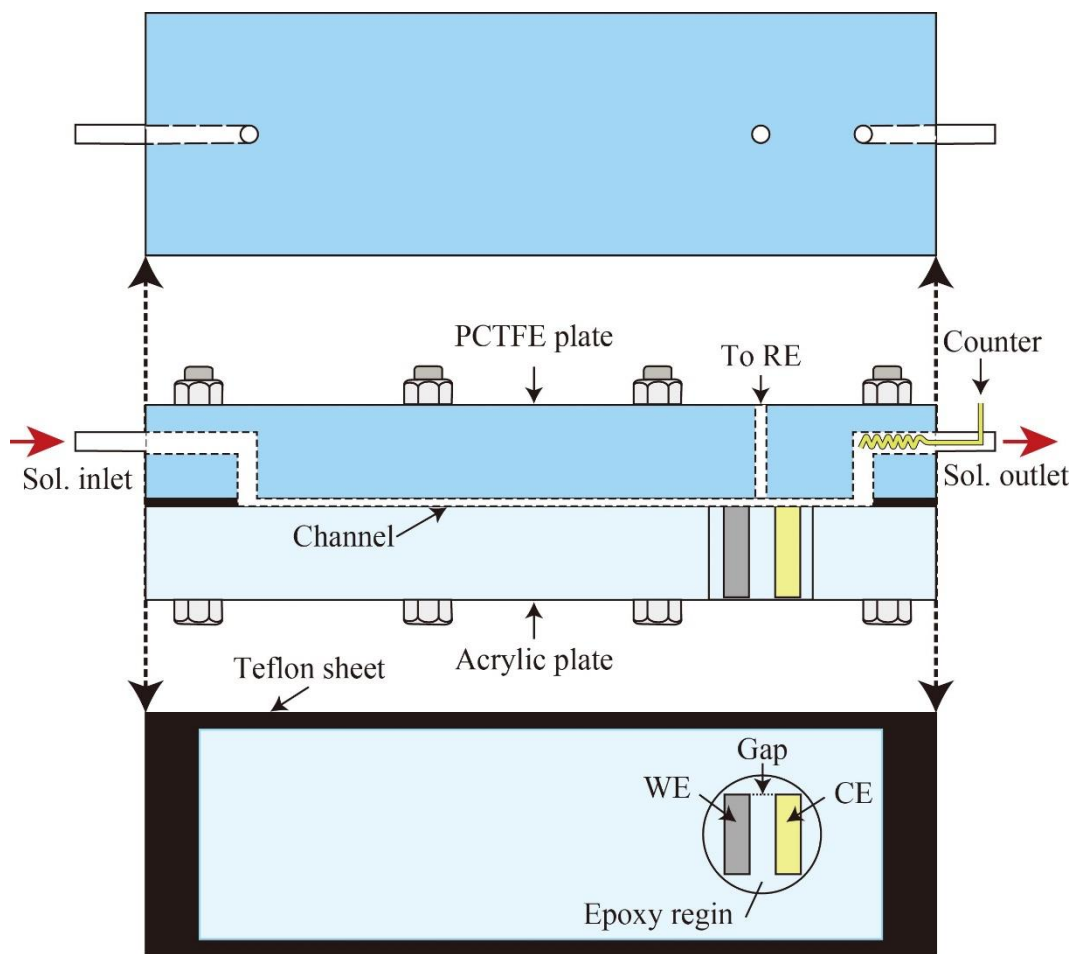


Figure 3-2 Schematics of CFDE cell.

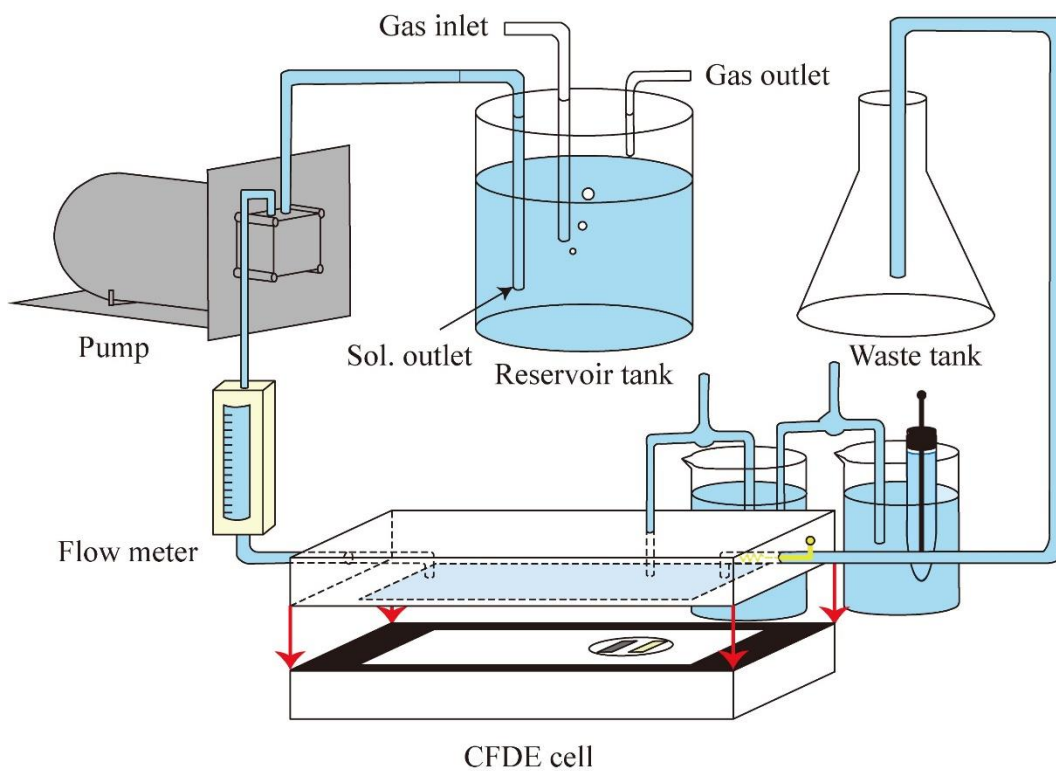
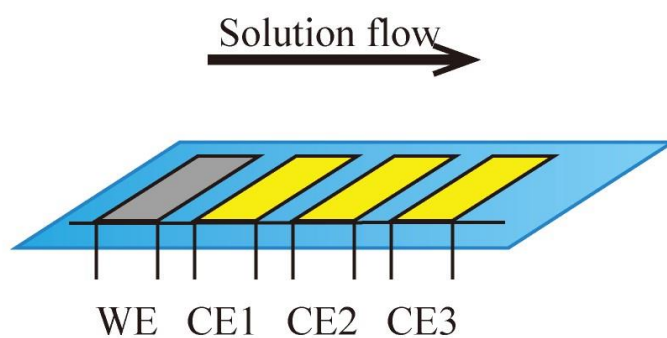


Figure 3-3 Schematic of electrolyte flow circuit of CFDE.

(a) Serial Electrode



(b) Parallel Electrode

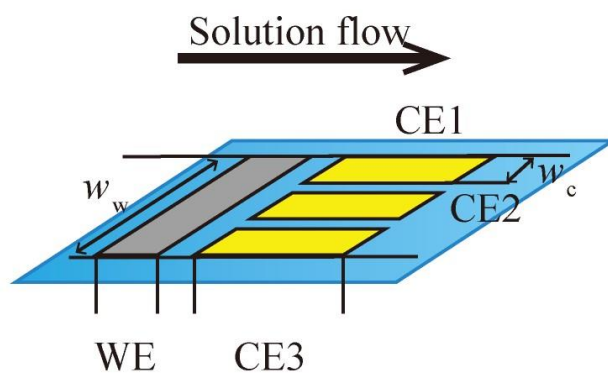


Figure 3-4 Schematics of serial electrode (a), and parallel electrode (b). WE: working electrode, CE: collector electrode.

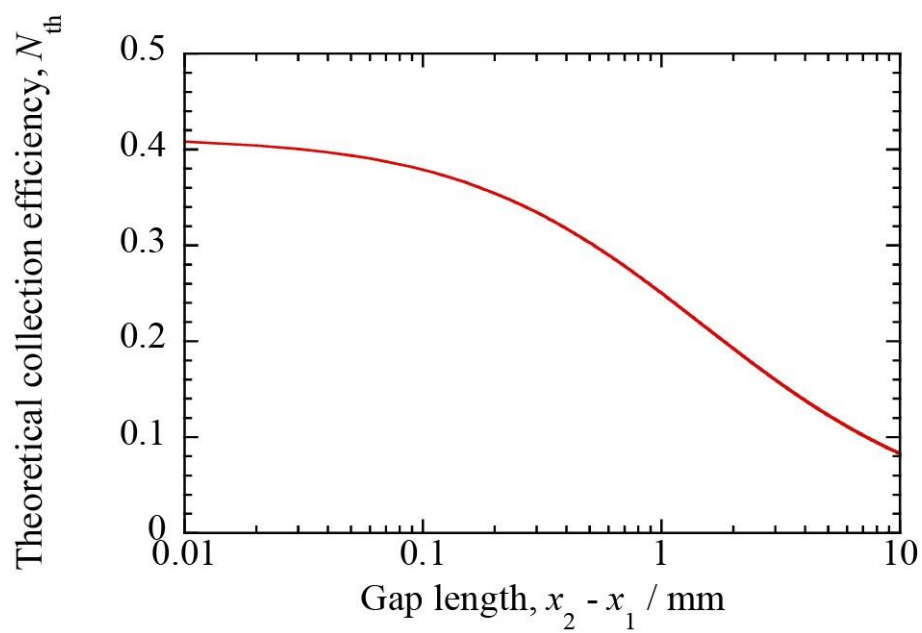


Figure 3-5 Calculated result for theoretical collection efficiency as a function of gap length.

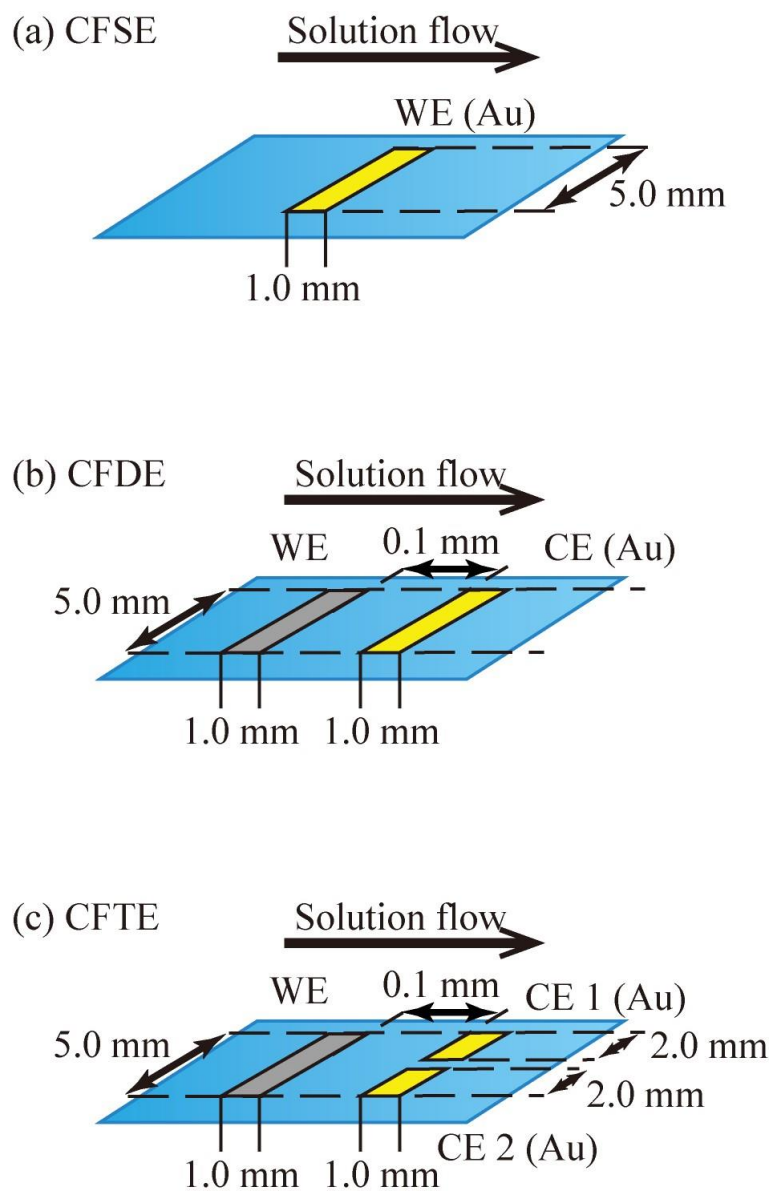


Figure 3-6 Schematics of CFSE (a), CFDE (b), and CFTE (c). WE: working electrode, CE: collector electrode.

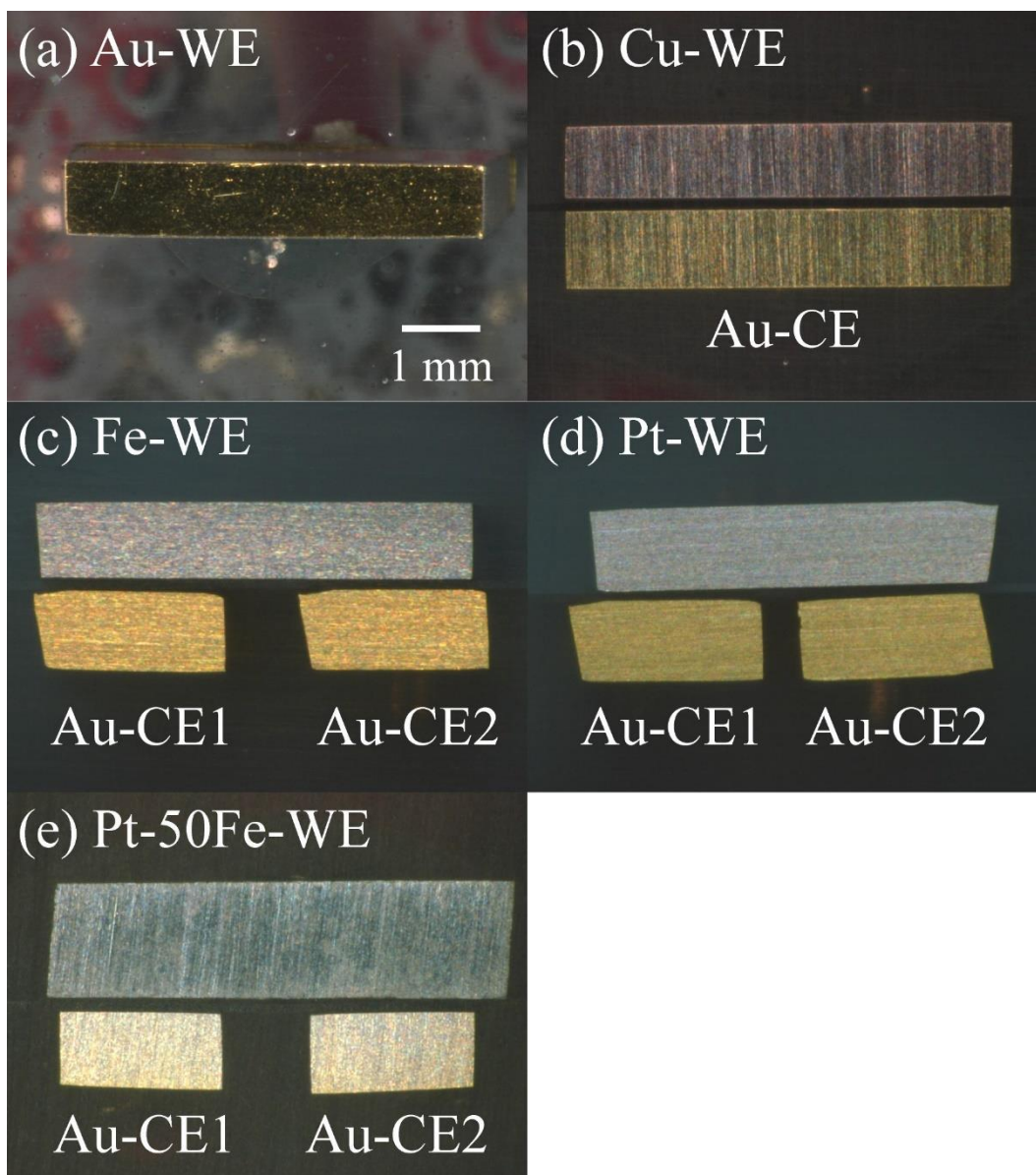


Figure 3-7 Optical microscope images of CFSE, CFDE, and CFTE for Au-WE (a), Cu-WE (b), Fe-WE (c), Pt-WE (d), and Pt-50Fe-WE (e), respectively.

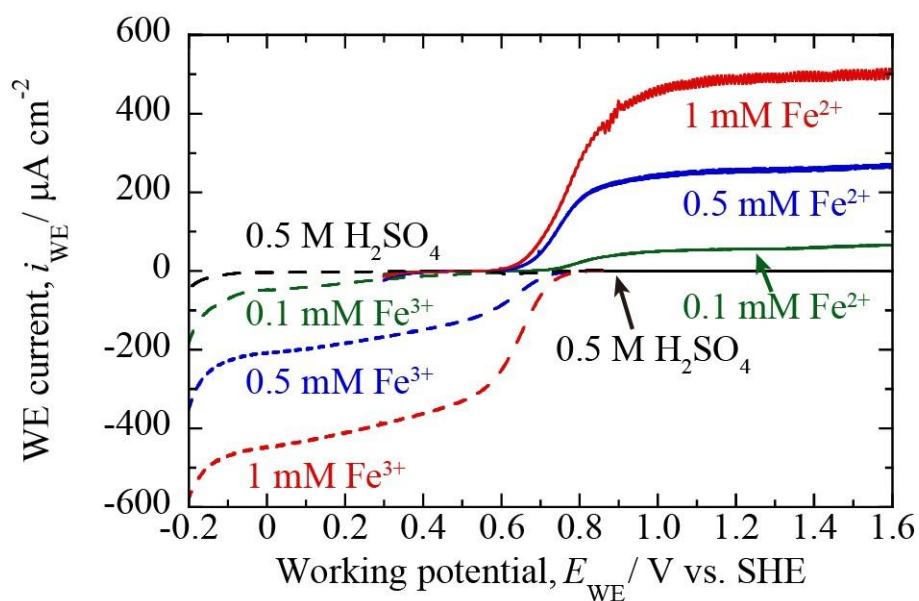


Figure 3-8 Anodic (solid line) and cathodic (dotted line) polarization curves of Au-WE in 0.5 M H₂SO₄ solutions with FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃, respectively, measured using CFSE. Scan rate: 1 mV s⁻¹.

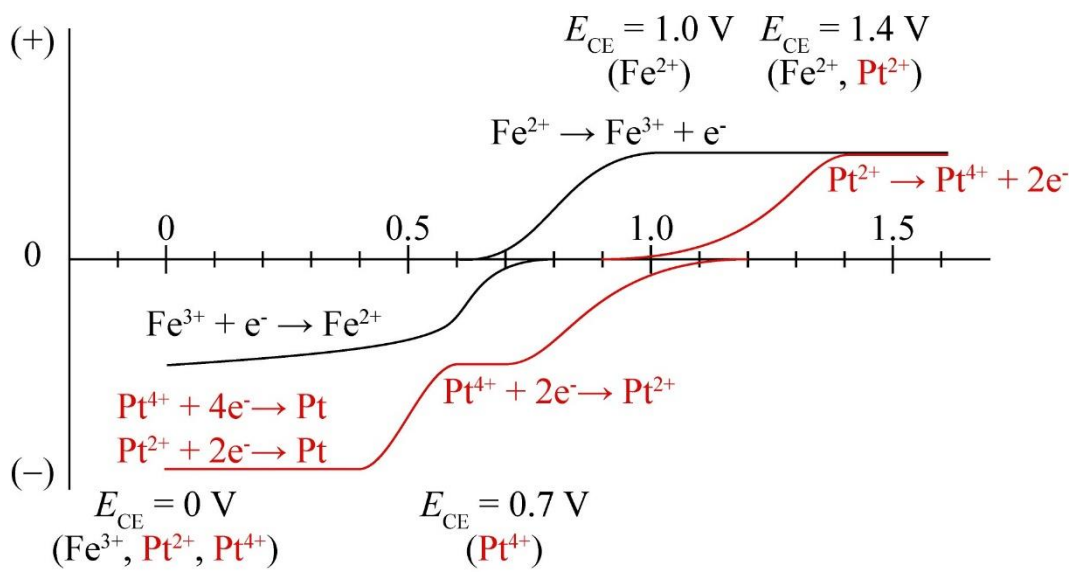


Figure 3-9 Schematic polarization curves for redox reactions of $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ and $\text{Pt}^{4+} / \text{Pt}^{2+}$.

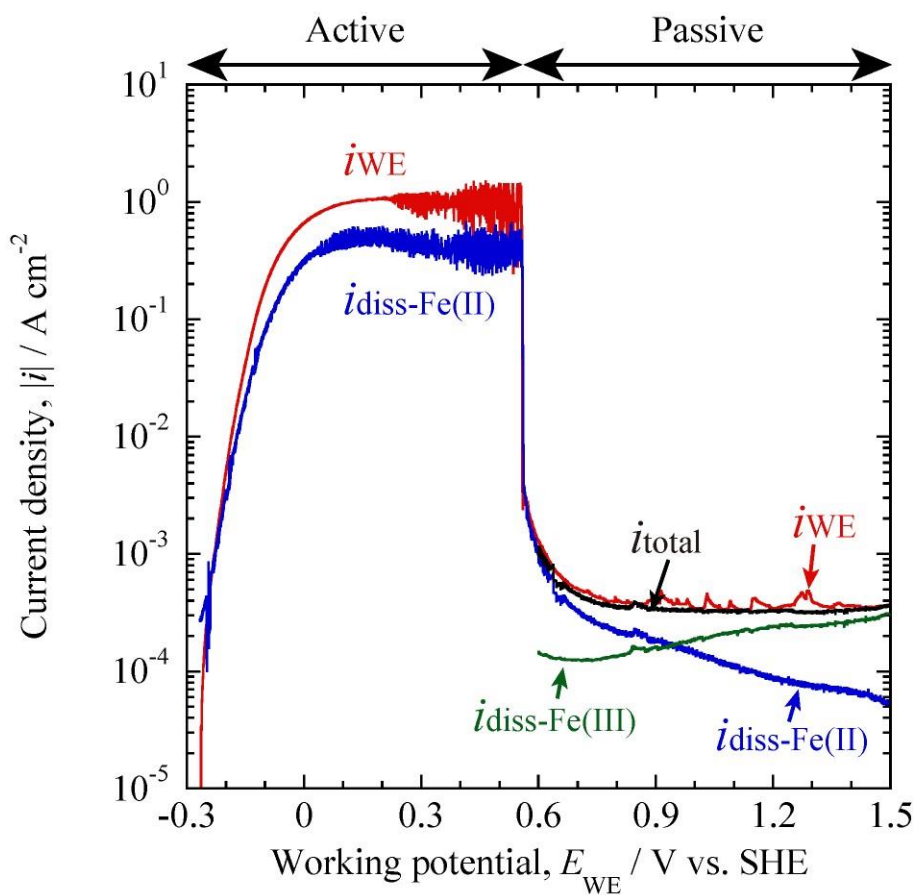


Figure 3-10 Anodic polarization curve of pure Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 2 mV s⁻¹ and the dissolution currents detected by the collector electrodes of CFTE. $i_{\text{diss-Fe(II)}}$, $i_{\text{diss-Fe(III)}}$, and i_{total} are dissolution current of Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$, and the total, respectively.

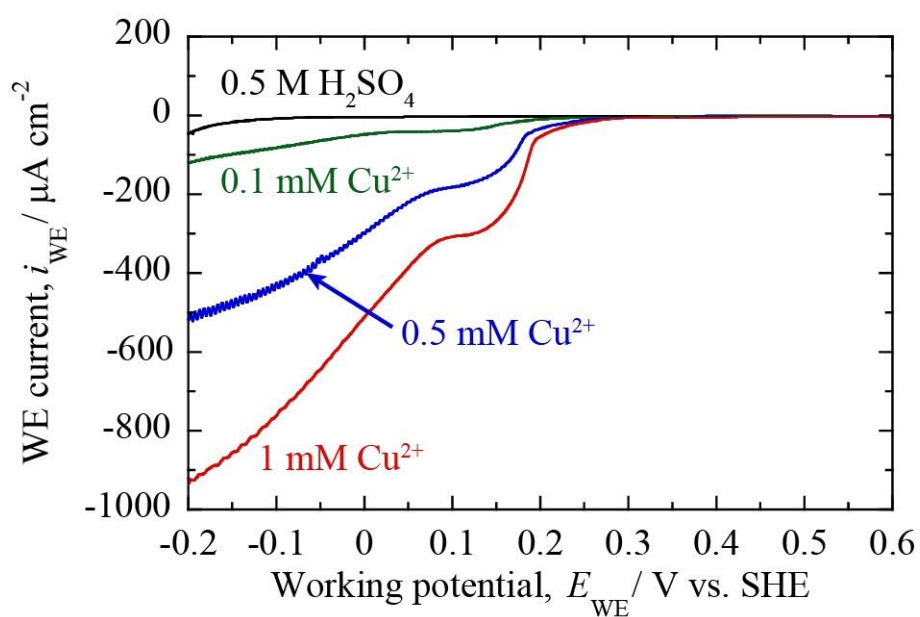


Figure 3-11 Cathodic polarization curves of Au-WE in 0.5 M H₂SO₄ solutions with CuSO₄ measured using CFSE. Scan rate: 1 mV s⁻¹.

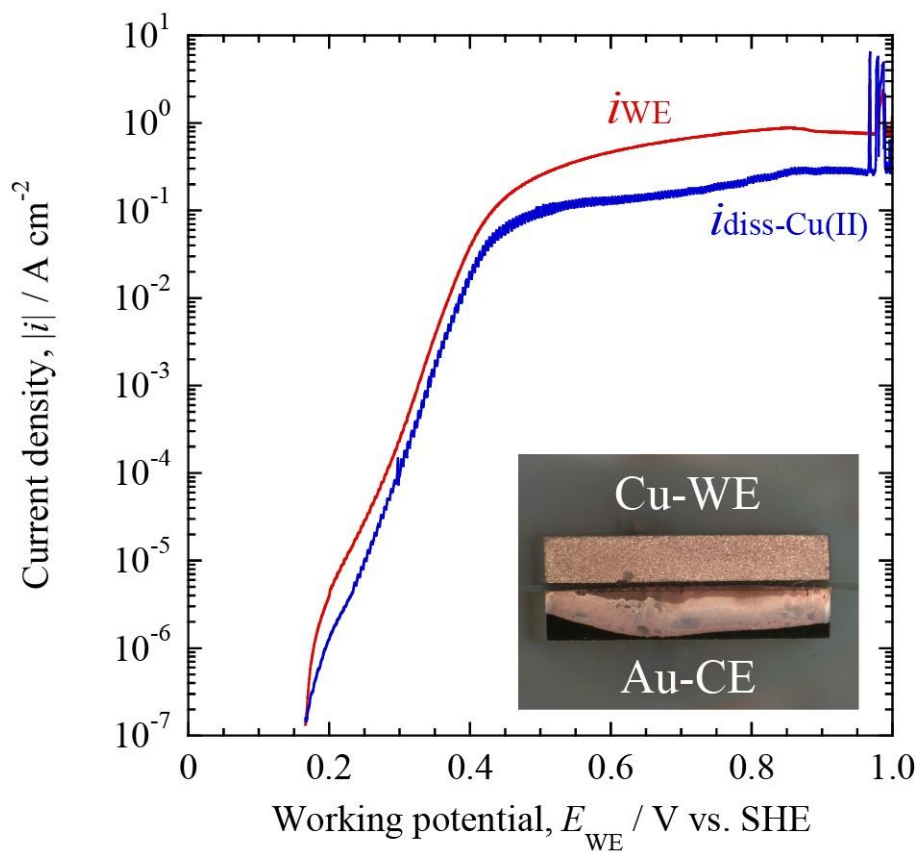


Figure 3-12 Anodic polarization curve of pure Cu in deaerated 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 2 mV s^{-1} and the dissolution current detected by the collector electrode of CFDE. $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ is dissolution current of Cu^{2+} . Inset: Optical microscope image of CFDE for Cu-WE after anodic polarization.

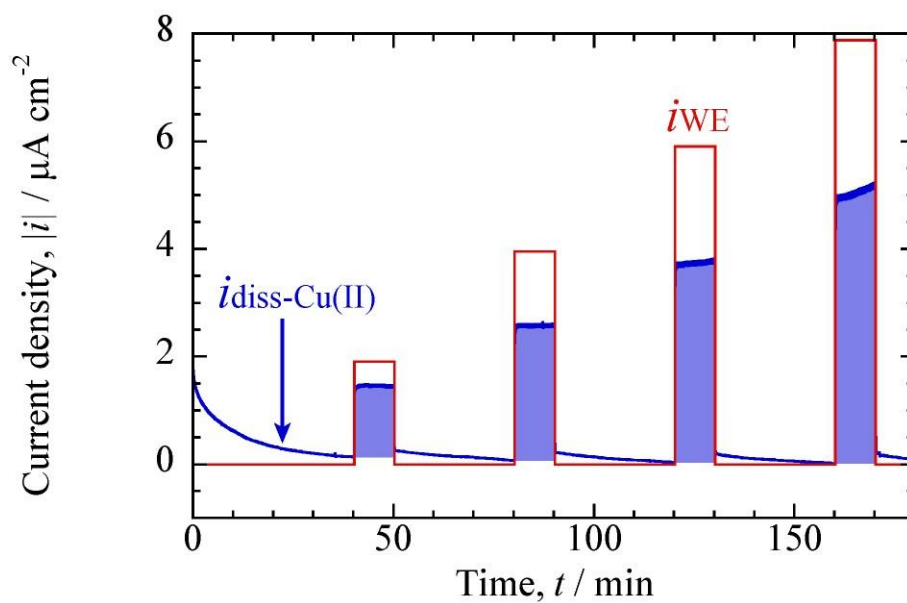


Figure 3-13 Applied current on pure Cu during galvanostatic polarization in deaerated 0.5 M H₂SO₄ and the dissolution current detected by the collector electrode of CFDE. $i_{\text{diss-Cu(II)}}$ is dissolution current of Cu²⁺. The shadowed area indicates the amount of charge used for Cu²⁺ reduction.

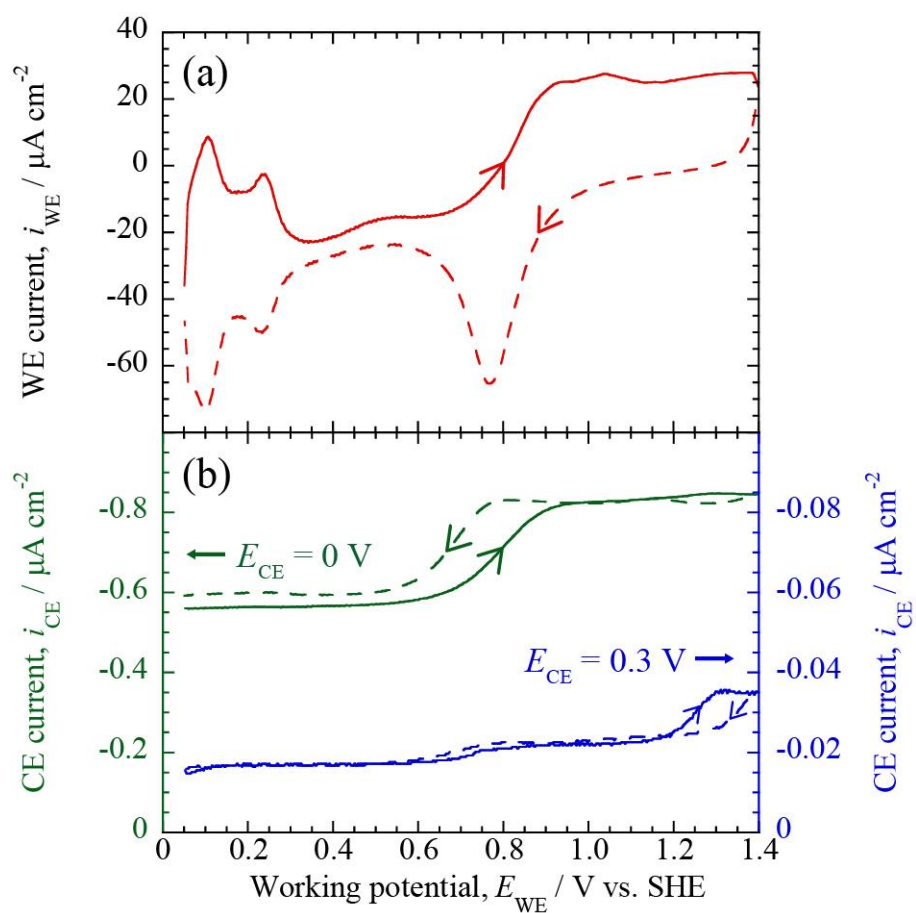


Figure 3-14 (a) CV profile of pure Pt in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹, and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 0$ and 0.3 V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

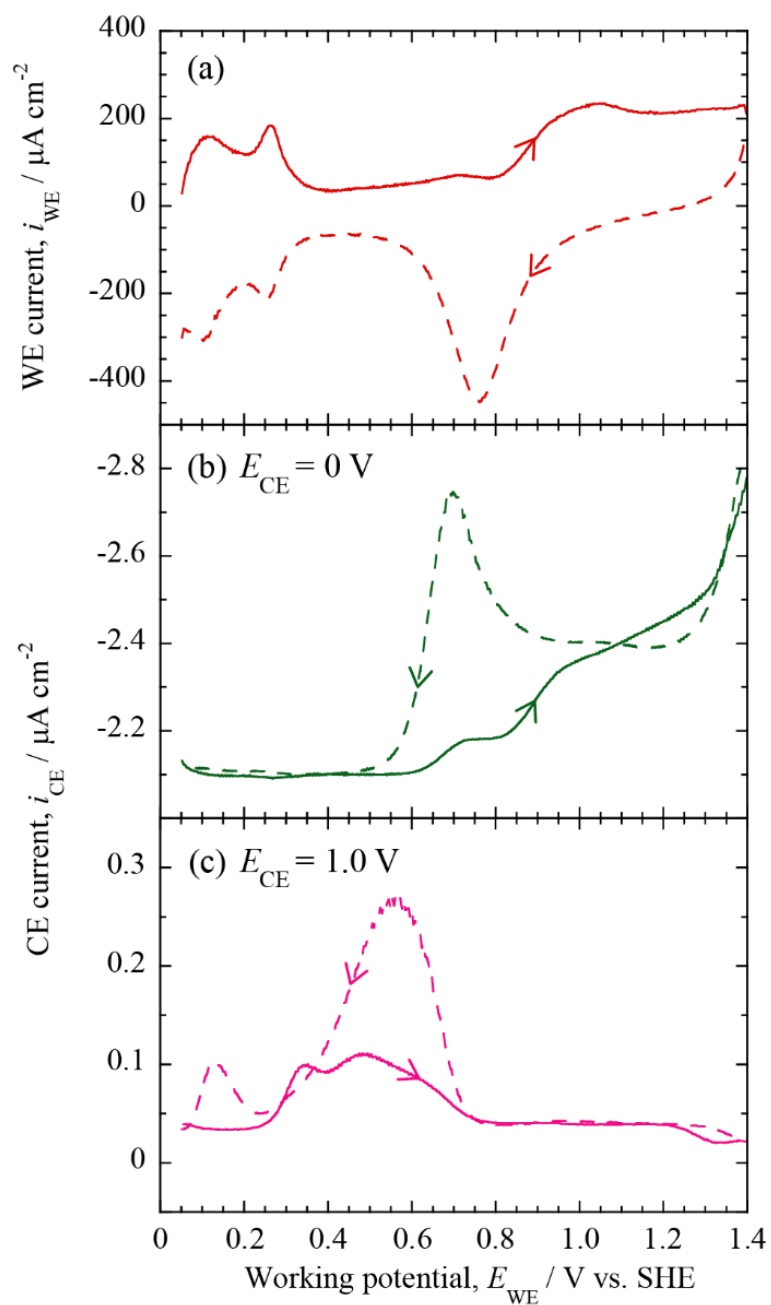


Figure 3-15 (a) CV profile of Pt–50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and the collector current i_{CE} at (b) $E_{CE} = 0$ V and (c) 1.0 V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

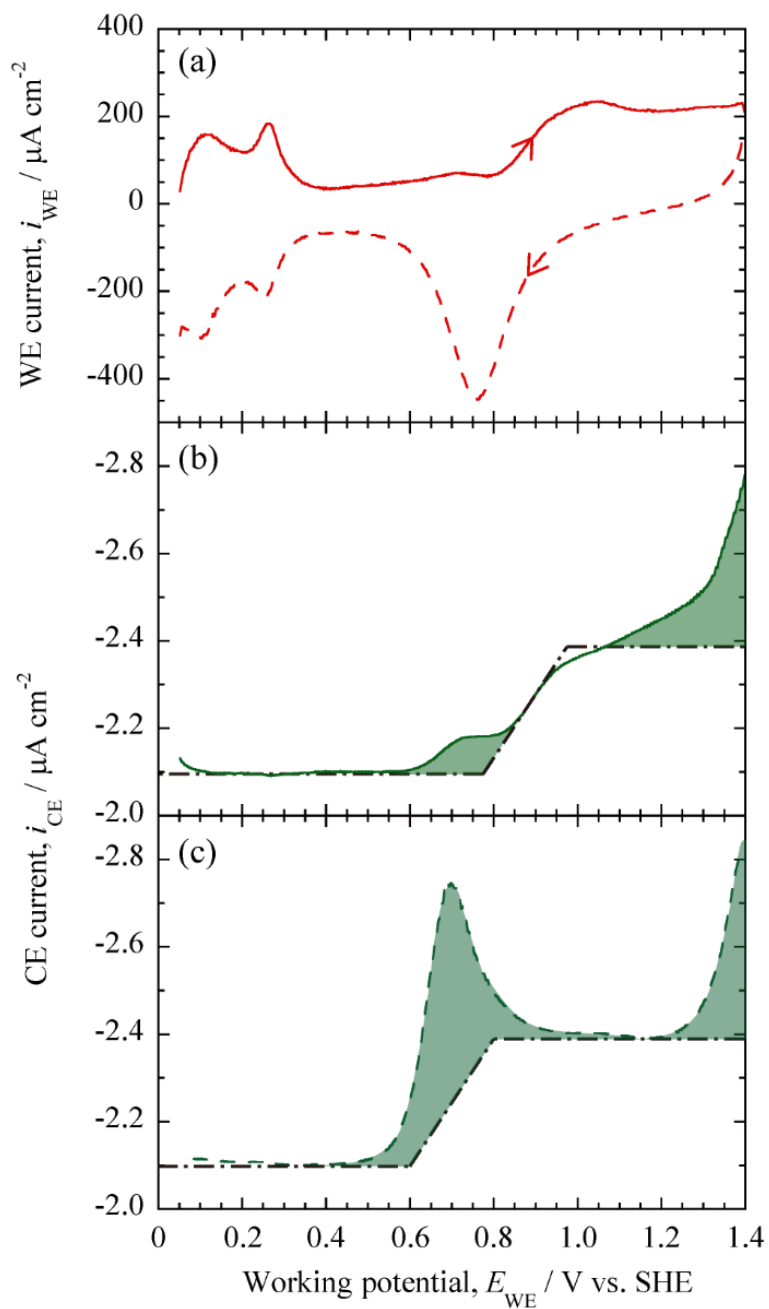


Figure 3-16 (a) CV profile of Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H_2SO_4 at 20 mV s^{-1} and collector current i_{CE} at $E_{CE} = 0 \text{ V}$ in (b) an anodic scan and (c) a cathodic scan. The solid and broken lines indicate anodic and cathodic scans, respectively. The dashed dotted lines in (b) and (c) show the base current in consideration of the blocking effect. The shadowed area indicates the amount of charge used for Fe^{3+} reduction.

Table 3-1 Surface area of working electrode and collector electrodes, and collection number of CFSE, CFDE, and CFTE for Au, Cu, Fe, Pt, and Pt–50Fe, respectively.

WE	Working surface area, S_{WE} / cm^2	Collector surface area, S_{CE} / cm^2	Collection number, N
(a) Au	0.042	–	–
(b) Cu	0.051	0.054	0.38
(c) Fe	0.051	0.023 (CE1)	0.15 (CE1)
		0.022 (CE2)	0.14 (CE2)
(d) Pt	0.049	0.024 (CE1)	0.14 (CE1)
		0.024 (CE2)	0.16 (CE2)
(e) Pt–50Fe	0.084	0.019 (CE1)	0.11 (CE1)
		0.020 (CE2)	0.11 (CE2)

Table 3-2 Diffusion limiting currents (i_{lim}) of Fe^{2+} and Fe^{3+} measured using CFSE and calculated using Eq. 3-19.

Fe^{3+} concentration, c^* / mM	$i_{lim} / \mu A cm^{-2}$	
	Experimental (0 V)	Calculated
0.1	- 48	- 40
0.5	- 210	- 220
1.0	- 450	- 450

Table 3-3 Diffusion limiting currents (i_{lim}) of Cu^{2+} measured using CFSE and calculated using Eq. 3-19.

Cu ²⁺ concentration, c^* / mM	$i_{lim} / \mu A\ cm^{-2}$		
	Experimental (0.1 V)	Experimental (0 V)	Calculated
0.1	- 39	- 49	- 56
0.5	- 180	- 310	- 280
1.0	- 308	- 520	- 590

Table 3-4 Amount of dissolved Fe²⁺ and Fe³⁺ from Pt-50Fe in anodic and cathodic scans of one cycle of CV between 0.05 and 1.4 V as determined using CFTE.

Dissolved species	Amount of dissolved ions, $\Delta m_x / \text{ng cm}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$		
	Anodic scan	Cathodic scan	Total
Fe ²⁺	1.4	3.4	4.8
Fe ³⁺	≈ 3	≈ 7	≈ 10
Fe total	≈ 4.6	≈ 10.4	≈ 15

3.6 参考文献

- 1) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206 (1959).
- 2) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry*, 75, 359 (2007).
- 3) V. A. T. Dama and F. A. de Bruijna, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B494 (2007).
- 4) G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston and A. Székely, *J. Solid State Electrochem.*, 15, 901 (2011).
- 5) S. Kim and J. P. Meyers, *Electrochim. Acta*, 56, 8387 (2011).
- 6) D. C. Johnson, D. T. Napp and S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, 15, 1493 (1970).
- 7) B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1117 (1969).
- 8) M. Okuyama, *DENKI KAGAKU*, 49, 149, (1981).
- 9) M. Okuyama, *DENKI KAGAKU*, 50, 320, (1982).
- 10) M. Okuyama, Y. Itoi and S. Kambe, *DENKI KAGAKU*, 57, 1081, (1989).
- 11) A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 156, C253 (2009).
- 12) B. R. Shrestha, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 56, 9714 (2011).
- 13) Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 159, F779 (2012).
- 14) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F380 (2014).
- 15) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F845 (2014).
- 16) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *Electrocatalysis*, 6, 179 (2015).
- 17) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *Mater. Trans.*, 56, 1214 (2015).
- 18) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 163, F421 (2016).
- 19) M. Saeki, A. Nishikata and T. Tsuru, *DENKI KAGAKU*, 64, 891 (1996).
- 20) M. Saeki, A. Nishikata and T. Tsuru, *DENKI KAGAKU*, 65, 208 (1997).
- 21) M. Saeki, A. Nishikata and T. Tsuru, *DENKI KAGAKU*, 65, 580 (1997).
- 22) T. Tsuru, *DENKI KAGAKU*, 61, 197 (1993).
- 23) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* second edition, p.63, Wiley, New York (2007).
- 24) B. A. Coles and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 144, 87 (1983).
- 25) K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 76, 217 (1977).

- 26) K. Tokuda, K. Aoki and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 80, 211 (1977).
- 27) K. Aoki and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 90, 333 (1978).
- 28) K. Aoki and K. Tokuda, *DENKI KAGAKU*, 53, 567 (1985).
- 29) H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 16, 153 (1968).
- 30) K. Aoki and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 94, 157 (1978).
- 31) M. Itagaki, Doctoral Thesis at Tokyo Institute of Technology, March 1993.
- 32) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston (1974).
- 33) V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1962).
- 34) Z. C. Wu, Y. Awakura, S. Ando and H. Majima, *Mater. Trans.*, 31, 1065 (1990).
- 35) S. Fujimoto and T. Shibata, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, 19, 812 (1998).
- 36) J. T. Hinatsu and F. R. Foulkes, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 125 (1989).
- 37) J. Malyszko and M. Kaczor, *J. Chem. Educ.*, 80, 1048 (2003).

第4章

チャンネルフローマルチ電極法
による白金合金から溶解する
白金及び添加元素の検出

第4章 チャンネルフローマルチ電極法による白金合金から溶解する白金及び添加元素の検出

4.1 緒言

著者の所属する研究室では、これまでに種々の *in-situ* 手法を用いた Pt の溶解機構の解明に取り組み、そのモデルの確立を行ってきた。Sugawara らは、HCl 及び H₂SO₄ 中において電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を、定電位分極及び電位サイクル (CV) 下における Pt 溶解の *in-situ* モニタリングに適用した¹⁾。EQCM による Pt の溶解量測定では、ng オーダーの微小な重量変化が水晶振動子の周波数変化により検出される。このシステムは、Pt の溶解が多量に起こる HCl 中においては *in-situ* モニタリングに有効であることが示されたが、H₂SO₄ 中においては Pt の溶解量が少なく OH⁻ や HSO₃⁻ のような吸着種の付着脱離による質量変化と区別がつかないために適用が難しい。この問題を解決するために、Wang らは 0.5 M H₂SO₄ 中においてチャンネルフロー二重電極法 (CFDE) を、CV 下における Pt 溶解の *in-situ* モニタリングに適用した²⁾⁻⁶⁾。CFDE による Pt の溶解量測定では、上流に設置した Pt 電極から溶解する Pt イオンを下流に設置した検出電極上で電気化学的に検出する。CFDE は EQCM と異なり、溶解した Pt イオンの価数 (Pt²⁺, Pt⁴⁺) を区別することが可能であり、その検出電極電位 (E_{CE}) はそれぞれ 1.4 V と 0.7 V に決定された²⁾。この CFDE を用いて、Wang らは CV 下における Pt の溶解メカニズムを次のように提案した。アノード掃引時においては、0.6 V vs. SHE から極めて微量の Pt の Pt²⁺ としての溶解が開始し、1.2 V vs. SHE 以上になると Pt 原子と O 原子の *place exchange* による格子のひずみや Pt 原子の再表面への露出が Pt の Pt⁴⁺ としての溶解を促進する⁷⁾。一方、カソード掃引時においてはアノード掃引時に形成した Pt 酸化物が還元する際に、Pt が Pt²⁺ として溶解するモデルである。このように、Pt の溶解機構についてはある程度解明が進んできている。

ところが、Pt-M 合金の溶解機構については完全に解明されているとは言い難く、現在数多くの研究者の調査対象となっている。Mayrhofer や Gaberšček らは、

著者が第2章で用いた誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を直接溶液フロー電気化学セルと接続させることで, in-situ で Pt-Cu 合金から溶解する Pt 及び Cu の定量に成功しており, その結果に基づき Pt-Cu 合金の溶解機構を提案した⁸⁾12). しかし, ICP-MS を用いた分析では Pt 及び M の溶解価数が区別できないことと, CV の走査速度が速い際に即時応答を取得できない欠点がある. 一方, 電気化学的に溶解を検出する CFDE は, 価数の区別と即時応答の両方に強く Pt-M 合金の溶解機構解明に有用な手法と考えられる. Sasaki らは, CFDE を濃厚 HCl 中の定電位分極及び定常分極下における, Pt-Zn 合金から溶解する Pt 及び Zn の in-situ モニタリングに適用した^{13), 14)}. ただしこれら報告の中では, Zn の標準電極電位が極めて卑な値なため CFDE での検出電極において電気化学反応で直接検出するのが難しく, Pt の溶解電流 ($i_{\text{diss-Pt}}$) を CFDE でモニタリングし, Zn の溶解電流 ($i_{\text{diss-Zn}}$) は Pt-Zn 合金電極の電流から $i_{\text{diss-Pt}}$ を引き算することで間接的に求めている. したがって, この方法は多量の Pt が溶解する濃厚 HCl 中での測定には有効であるが, Pt の溶解量が極めて少ない H₂SO₄ 中においては効果的ではないと考えられる. 加えて, 固体高分子形燃料電池 (PEFC) の作動環境を模擬するような早い走査速度においては, CV 中の Pt-M 合金電極の電流は Pt 酸化物形成・還元電流, 水素の吸着・脱着電流及び電気二重層の充放電電流に支配されるため, 引き算による溶解電流の算出を困難にする. さらに Sasaki らの報告において, Pt の検出は Pt²⁺ と Pt⁴⁺ の双方を Pt に析出する反応で行ったため, 溶解価数の判別はされていなかった.

著者は第2章において, Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金が CV を受けると, Fe (Cu) と Pt の双方が合金から溶解することを明らかにした. また第3章では, チャンネルフローマルチ電極法 (CFTE) において, Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金から溶解する Fe²⁺, Fe³⁺ 及び Cu²⁺ の検出電極電位 (E_{CE}) を決定し, これらの E_{CE} が作用電極から溶解するイオンの検出に有用であることを明らかにした. したがって, CFTE の検出電極に M 検出の E_{CE} と Wang らが求めた Pt²⁺ (Pt⁴⁺) 検出の E_{CE} を組み合わせれば²⁾, Pt-M 合金から溶解する Pt と M を同時に検出することが可

能になり (**Fig. 4-1**), Pt-M 合金溶解機構の解明に非常に有用であることが想定される.

したがって本章では, Pt-M 合金の溶解機構を明らかにするために CFTE を Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金に適用して, 燃料電池作動環境を模擬した電位サイクル下において合金から溶解する Fe (Cu) 及び Pt の同時検出を行うこと. また, これら元素の溶解に及ぼす電位サイクル数と電位範囲の影響について解明することを目的とする.

4.2 実験方法

4.2.1 チャンネルフロー電極法セルの作製

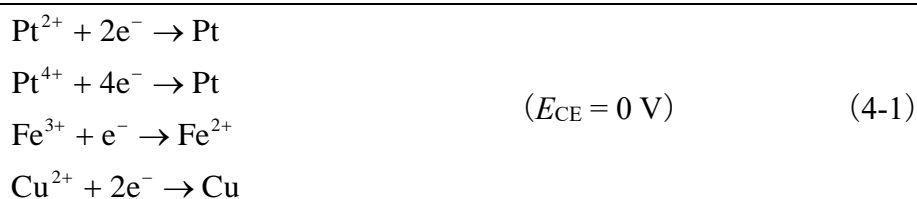
3.3.1 と同様に **Fig. 3-6 (c)**に示すような、作用電極 (WE) に市販の純 Pt 板 (99.95 %) 及び 2.2.1.2 でアーク溶解により作製した Pt-25at.% Fe (Pt-25Fe), Pt-50Fe, Pt-50Cu 及び Pt-75Cu を WE とする CFTE をそれぞれ作製した. WE として用いるこれらの Pt と合金の一部を, 精密切断機 (MINICUT-40, SCAN-DIA GmbH & Co. KG) を用いて電極表面積が約 1×5 mm (Pt, Pt-25Fe, Pt-50Fe, Pt-50Cu) 及び約 0.1×5 mm (Pt-75Cu) となるように切り出した. なお, 第 2 章の結果から Pt-75Cu は CV により極めて大きな電流が流れることがわかっており, チャンネルフローセルのチャンネルが極めて薄い (0.50 mm) ことに起因する溶液抵抗の高さがもたらす IR ドロップを避けるため, 電極の厚みを 0.1 mm と薄くした. 切断面のバリ取りや WE を直方体に成形するために, 精密平面研磨機 (HLA-2, JEOL Ltd.) を用いて WE の各面を #2000 までエメリー紙で研磨した. また, CE として用いる Au (99.95 %) も同様に表面積が約 1×2 mm となるように切り出し, 同様の処理を施した. WE と CE はスポット溶接によりリード線を固定し, WE と CE の間には厚さ 0.1 mm のマイラーシートを挟むことで絶縁し, これらを接着剤 (ハイスーパー5, CEMEDINE Co., Ltd.) を用いて固定し電極集合体とした. これを, ボール盤で穴 ($\phi = 15$ mm) を開けたアクリル板 ($160 \times 70 \times 10$ mm) にエポキシ樹脂で埋め込み, 各 CFTE を作製した. 作製されたセルの光学顕微鏡写真とその幾何学パラメーターを, **Fig. 4-2** 及び **Table 4-1** に示す.

4.2.2 チャンネルフロー電極法セルにおける電気化学測定

各 CFTE は, #2000 までエメリー紙で研磨した後, $0.25 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーパーストまでバフ研磨して測定に用いた. 参照電極 (RE) には, ダブルジャンクションの飽和 KCl-銀-塩化銀電極を用い, 対極には Au 線を用いた. 試験溶液は, H_2SO_4 (>96.0%) を Milli-Q 水 ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) により 0.5 M に希釈して作製した. これらの試験溶液は全て 25°C に保たれ, 試験前に純 Ar ガス (99.999 %) で溶

存酸素 (O₂) を脱気し、層流条件を満たす 10 cm·s⁻¹ でチャンネルフロー流路内をポンプで送液した。電気化学測定には、8 チャンネルマルチポテンシオスタット (PS-08, TOHO TECHNICAL RESEARCH Co. Ltd.) を用いた。なお、本文中における電位は、全て標準水素電極 (SHE) 基準に換算して示した。

Pt-M 合金の溶解機構を調査するために、0.5 M H₂SO₄ 送液環境下で WE の Pt (Pt-WE) , Pt-25Fe-WE, Pt-50Fe-WE, Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE の CV を測定した。CV は、0.05 – 1.4 V の範囲で走査速度 20 mV·s⁻¹ で行った。なお、Pt-50Fe-WE 及び Pt-75Cu-WE は、溶解機構に与える CV の上限電位 (E_U) の影響を調べるために、下限電位を 0.05 V に固定して E_U を 0.6, 1.0, 1.4 V の三種類変化させて試験を行った。CV 測定の前に各 WE に対し、WE 表面の電気化学的クリーニングと Pt 濃縮層の形成を兼ねて、0.05 – 1.4 V の範囲で走査速度 100 mV·s⁻¹ で 200 cycle の CV をあらかじめ施した。ただし、Pt-75Cu-WE については、200 cycle の CV により電流値が極めて増大するため、最大でも 10 cycle で処理を中止した。各合金の CV 測定をしている時は、2 枚の Au-CE はそれぞれ 0, 0.7, 1.0, 1.4 V に定電位分極し、その電流変化を測定した。この時、Au-CE 上で想定される主なイオンの検出反応は以下の通りである。



3.4.1 で議論したように Pt-Fe 合金を例にとると、 $E_{CE} = 0 \text{ V}$ においては Fe^{3+} の還元とともに Pt^{2+} と Pt^{4+} も同時に還元され、 $E_{CE} = 1.0 \text{ V}$ においては Fe^{2+} の酸化とともに Pt^{2+} の酸化または Pt^{4+} の還元が起こることが予想される (Fig. 3-9). したがって、検出電流の変化が Pt と Fe の溶解のどちらに起因しているかは、第 2 章の ICP-MS から得られた結果を基に注意深く分離する必要がある.

4.3 結果と考察

4.3.1 Pt-Fe 合金の溶解挙動

4.3.1.1 Pt-Fe 合金から溶解する Fe の溶解挙動

Fig. 4-3 (a)は、Pt-WE, Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Fe-WE の CV を示している。なお、この測定は 200 cycle の CV (0.05–1.4 V, 100 mV·s⁻¹) により、合金表面に Pt 濃縮層を形成した後に行われている。Pt-50Fe-WE 及び Pt-25Fe-WE の CV 特性は Pt の CV 特性に極めて近いものの、電流の大きさは Pt-50Fe-WE が他の 2 つの試料と比較して極めて大きくなっており、Pt-50Fe-WE の電流 (i_{WE}) は、Pt-25Fe-WE と比較して約 6 倍大きな値を示している。第 2 章と同様に、Pt-Fe 合金の電気化学的活性面積 (S_{ECSA}) は、CV における水素の吸着電気量 (Q_H) を用いて (4-5) 式により求めた。また、表面の粗さを表す指標のラフネスファクター (S_R) を、(4-6) 式で定義し算出した。なお、 S_{WE} は WE の幾何学面積を示している。

$$S_{ECSA} = \frac{Q_H}{210} \quad (4-5)$$

$$S_R = \frac{S_{ECSA}}{S_{WE}} \quad (4-6)$$

(4-5), (4-6) 式を用いて計算された S_R の値は、Pt-50Fe-WE 及び Pt-25Fe-WE でそれぞれ 9.5, 1.6 であり、Pt-50Fe-WE の表面上に形成している Pt 濃縮層は Pt-25Fe-WE と比較して厚くポーラスになっていることが推察される。この傾向は、第 2 章の静止溶液系で得られた結果と良く一致する (**Fig. 2-16**)。

Fig. 4-3 (b)は、 $E_{CE} = 1.0$ V における (4-3) 式の反応による Fe^{2+} の検出電流 (i_{CE}) 変化を示しており、実線と破線はそれぞれ WE がアノード及びカソード方向に掃引されている時の i_{CE} を示している。なお、Y 軸に記されている上方向及び下方向の矢印は、それぞれ酸化方向と還元方向を示している。Au-CE 上での Pt, Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Fe-WE の残余電流 (i_{res}) は、それぞれ約 +0.02, +0.007,

+0.04 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。 i_{res} は実験毎にその値が異なるが、 0 – +0.02 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲内の値を取る。

Pt-50Fe-WE の i_{CE} において、 E_{WE} が 0.25 – 0.75 V の領域（電気二重層領域, DL region）でアノード掃引中に小さな二つのこぶが現れ、カソード掃引中にはっきりとしたピークが現れた。これらのピークは、DL region において Fe が Fe^{2+} として溶解していることを表している。 Fig. 3-9 の模式図に示されるように、 $E_{\text{CE}} = 1.0$ V において Pt^{2+} 及び Pt^{4+} も同時に検出される可能性があるが、 Pt は 0.6 V 以下での溶解が起こらないことが報告されており²⁾、この DL region において観察されたこれらピークは Pt の溶解ピークではないと結論付けられる。一方で、Pt-25Fe-WE では DL region において Fe^{2+} は検出されなかった。両者の合金において不明なピークが水素吸着領域内の 0.25 V 以下で観察されたが、このピークは Pt-WE の場合でも同様に現れることから、少なくとも Fe^{2+} の検出ではないことが明らかになった。このピークは、おそらくカソード掃引中に形成した過酸化水素 (H_2O_2) の O_2 への酸化反応によるものと考えられる。1.2 V 以降に見られる i_{CE} のわずかな還元電流の増加は、 Pt^{4+} の溶解検出によるものと考えられる²⁾。1.2 V 以降における Pt の Pt^{4+} としての溶解については、次の 4.3.1.2 で詳しく議論する。

Fig. 4-4 (a) は Fig. 4-3 (a) と同じ Pt-WE, Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Fe-WE の CV を示しており、(b) は $E_{\text{CE}} = 0$ V における Fe^{3+} の i_{CE} 変化を示している。なお Fig. 4-4 (b) の Y 軸の方向は、 Fig. 4-3 (b) と逆方向になっている。つまり、 Fe^{3+} は Fe^{2+} への還元反応で検出されるので、Y 軸上方向が還元方向になるように i_{CE} はプロットされている。 $E_{\text{CE}} = 0$ V においては、 Fe^{3+} の検出と同時に Pt^{2+} 及び Pt^{4+} の双方も Pt への析出反応で検出されるので、 Fe^{3+} の検出は注意深く決定しなければならない。

Pt-WE 及び Pt-25Fe-WE の i_{CE} は似たような挙動を示しており、約 0.8 V を境にそれ以上と以下の電位域に i_{CE} が電位依存しない領域が存在しており、この 2 つの領域の電流差分はおよそ 0.2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。 $E_{\text{CE}} = 0$ V における i_{res} は主に残余酸素 (O_2) と 0.5 M H_2SO_4 中に含まれる H^+ の還元反応の寄与と考えられる

が、第3章(3.4.2.1)で示したように、 $E_{CE}=0\text{V}$ で現れる電位依存しない2つのベース電流は、残余 O_2 のブロッキング効果により説明できる。これは、残余 O_2 による還元電流が 0.8V 以上と以下の電位域で異なることを意味している。WEが 0.8V より卑な電位域を掃引される時、残余 O_2 は主に上流にあるWE上で還元される。つまり、残余 O_2 は上流のWEで消費(ブロック)されるため、下流に設置されたCE上での i_{CE} は小さくなる。一方で、WEの電位が 0.8V より貴になると残余 O_2 の還元反応は抑制され始め、 1.2V 以上では熱力学的にほとんど起こらなくなる。したがって、ブロッキング効果を含まない通常の i_{res} は、 0.8V 以上で測定される。

Fig. 4-4(b)から明らかなように、Pt-50Fe-WEの i_{CE} 変化は、他の i_{CE} と比較して明らかに異なる挙動を示している。他の二つの i_{CE} と同様に2つの電位依存しないベース電流が現れる他に、カソード掃引時の 0.7V 付近にピークが現れており、これは Fe^{3+} と Pt^{2+} または Pt^{4+} の検出と考えられる。Ptの Pt^{4+} としての溶解は 1.2V 以降で発生するという過去の報告から、これら想定される検出イオンの中で Pt^{4+} は除外することができる²⁾。一方、Pt-WEの i_{CE} 変化においてこの領域にピークが現れないことから、 Pt^{2+} も除外して考えることができる。したがって、このピークに対応するものは Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応による溶解の検出と示唆され、WE上のPt酸化物がカソード掃引中に還元される時に、Pt-50Fe-WEからFeは Fe^{3+} として溶解することが推察される。Pt-50Fe-WEの i_{CE} は 1.2V 以上においても増加するが、これは主に Fe^{3+} の検出と考えられる。 1.2V 以降で Pt^{4+} も同様に検出されると考えられるが、この検出電流は Fe^{3+} と比較して極めて小さいと考えられる(Fig. 2-17)。

CFTEを用いて、Pt-50Fe-WEから溶解する微量のFeを検出することに成功した。一方、CV中にPt-25Fe-WEからFeが溶解することがICP-MSにより確認されたが(Fig. 2-17, $1.3\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$)、その溶解量はCFTEでin-situ検出するには極めて小さく検出限界($1.2\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$)付近であった。CVを200 cycleした後のICP-MSの結果から(Fig. 2-17)、Pt-25Fe-WEから溶解するFeの量は、

Pt-50Fe-WE から溶解する Fe と比較して約 1/10 程度であることがわかる。加えて、 $E_{CE} = 0 \text{ V}$ における i_{res} の値は、 Fe^{2+} を検出するための $E_{CE} = 1.0 \text{ V}$ の i_{res} と比較して 10–50 倍大きな値である。さらに、 Fe^{3+} の検出に関連する i_{CE} の還元ピークは、ブロッキング効果による i_{CE} 変化の起こる電位域と非常に近いことから、ブロッキング効果による i_{res} の変化と Fe^{3+} の検出を分離することができない。以上の理由から、Pt-25Fe-WE から溶解する Fe^{3+} は検出されなかったものと考えられる。

4.3.1.2 Pt-Fe 合金から溶解する Pt の溶解挙動

Fig. 4-5 (a)は Pt-WE, Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Fe-WE の CV を示しており、(b)は $E_{CE} = 0.7 \text{ V}$ における Pt^{4+} の i_{CE} 変化を示している。**Fig. 4-5** (b)から明らかなように、 i_{CE} は全ての試料において 1.2 V 以上で増加していることがわかる。Pt-50Fe-WE から溶解する Pt^{4+} は他の試料から溶解する Pt^{4+} より多いが、これは S_{ECSA} が大きいことに起因すると考えられる。 1.2 V 以上において Fe は Fe^{3+} として溶解するため (**Fig. 4-4** (b)), $E_{CE} = 0.7 \text{ V}$ における i_{CE} は Fe^{3+} の検出を含んでいる可能性がある。しかしながら、もし含まれるとすると Fe^{3+} は 1.2 V 以上のみではなく Pt 酸化物還元領域 ($0.9 - 0.5 \text{ V}$) でも検出されるはずだが、**Fig. 4-5** (b)の同領域では Fe^{3+} の検出は起こっていない。したがって、 $E_{CE} = 0.7 \text{ V}$ では Pt^{4+} が主に検出されていると結論付けることができる。

Fig. 4-6 (a)は Pt-WE, Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Fe-WE の CV を示しており、(b)は $E_{CE} = 1.4 \text{ V}$ における Pt^{2+} の i_{CE} 変化を示している。この E_{CE} においては、 Pt^{2+} と同時に Fe^{2+} も Fe^{3+} への酸化反応で検出される。**Fig. 4-3** (b)及び **Fig. 4-4** (b)から明らかなように、Pt-25Fe-WE から溶解する Fe^{2+} 及び Fe^{3+} は検出限界以下であることから、カソード掃引時 ($0.9 - 0.6 \text{ V}$) に見られる Pt-25Fe-WE の i_{CE} ピークは、 Pt^{2+} の検出に対応すると考えられる。この Pt の溶解は、Pt 酸化物の還元により誘起されることが示唆されるが^{2), 15)-18)}, 詳細な議論については第 5 章で行う。

一方 Pt-50Fe-WE においては、アノード掃引時に二つの小さなピークとカソ

ード掃引時に小さなショルダーを伴う大きなピークが観測された。小さなショルダーを除けば、 $E_{CE} = 1.4 \text{ V}$ における i_{CE} は Fe^{2+} を検出する $E_{CE} = 1.0 \text{ V}$ の i_{CE} (Fig. 4-3 (b)) と非常に似た挙動を示している。このことから、両掃引時に現れる $0.25 - 0.75 \text{ V}$ のピークは Fe^{2+} の検出に対応すると推察される。カソード掃引時に現れる小さなショルダーは、Pt-WE 及び Pt-25Fe-WE でも同様の電位域で似たようなピークが現れることから、 Pt^{2+} の検出に相当すると考えられる。カソード掃引時は、まず Pt 酸化物の還元が起こることにより Pt が Pt^{2+} として溶解し、この溶解が Fe の溶解を促進していると考えられる。

4.3.1.3 電位サイクル下における Pt 及び Fe の溶解量

Fe 及び Pt の溶解量を、 i_{CE} を用いて算出した。Pt-Fe 合金から溶解する Fe 及び Pt の全溶解電流 (Δi_{CE}) は、 i_{CE} から i_{res} を引き算することにより求めることができる。 i_{res} は、 O_2 のような溶液中に残存する化学種の Au-CE 上での酸化または還元反応による i_{res} である。 Fe^{2+} 、 Pt^{2+} 及び Pt^{4+} の検出においては、 i_{res} は E_{WE} にかかわらずほぼ一定であるものの、 Fe^{3+} の検出時のみブロッキング効果による 0.8 V 以下及び以上の領域におけるベース電流変化を考慮する必要がある (3.4.2.1)。1 サイクルあたりに溶解する M イオンの量 (Δm_M) は、 Δi_{CE} を用いて次式で求めることができる。

$$\Delta m_M = \frac{\int \frac{\Delta |i_{CE}| \times S_{CE}}{N} dt \times A_M}{n_f F S_{WE}} \quad (4-7)$$

S_{CE} 、 A_M 及び F は、それぞれ Au-CE の表面積、M の原子量及びファラデー定数を表している。

Fig. 4-3 の i_{CE} 変化を用いて、Pt-50Fe-WE から溶解する Fe^{2+} ($\Delta m_{\text{Fe(II)}}$) を見積もると、アノード掃引時及びカソード掃引時でそれぞれ 1.4 及び $3.4 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cycle}^{-1}$ であった。一方、Pt-25Fe-WE から溶解する Fe^{2+} は検出限界以下であった。Pt-Fe

合金から溶解する Fe^{3+} ($\Delta m_{\text{Fe(III)}}$) の正確な見積もりは、 i_{base} が Fe^{3+} の検出電位付近でブロッキング効果 (Fig. 4-3) により変化するため難しい。その値を大まかに見積もると、Pt-50Fe-WE から溶解する $\Delta m_{\text{Fe(III)}}$ は、アノード掃引時及びカソード掃引時でそれぞれ 3 及び 7 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であった。また、ICP-MS の結果 (Fig. 2-17) からわかるように、Pt-25Fe-WE から溶解する Fe^{3+} は極めて少ないため、 $\Delta m_{\text{Fe(III)}}$ を見積もることができなかった。CFTE により算出された全 Fe の溶解量 ($15 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) は、掃引速度は異なるものの静止系の 0.5 M H_2SO_4 中における CV 下で ex-situ ICP-MS により定量された全 Fe の溶解量 ($10 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) と比較的に近い値を示すことがわかる。

同様に、Fig. 4-5 及び Fig. 4-6 を用いて Pt の溶解量 ($\Delta m_{\text{Pt(II)}}$, $\Delta m_{\text{Pt(IV)}}$) を計算し、得られた値を Table 4-2 にまとめた。Pt-50Fe-WE の $\Delta m_{\text{Pt total}}$ は、Pt-WE や Pt-25Fe-WE の $\Delta m_{\text{Pt total}}$ と比較して大きな値を示しているが、これは Pt-50Fe-WE の SECSA が他の二つの試料より大きいことに起因していると考えられる (4.3.1.1)。しかしながら、Pt の溶解が発生する電位はこれらの試料の間で変化しないことから (Figs. 4-5, 4-6), Pt の溶解メカニズムは Fe 添加により変化していないものと推察される。また、Pt-50Fe-WE 及び Pt-25Fe-WE の $\Delta m_{\text{Pt total}}$ の値はそれぞれ 2.0, 1.4 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であり、第 2 章で得られた ICP-MS の結果 (0.10, 0.09 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) と比較すると 1 オーダーほど値が大きくなっている。これは、CFTE では溶解した Pt イオンが送液により再析出する間もなく Au-CE 上で検出されるためと考えられる。CFTE で得られた Pt-50Fe-WE の Δm_{Fe} と Δm_{Pt} を比較すると、 Δm_{Fe} と Δm_{Pt} の比が 15:2 であり原子比に換算すると 26:1 となり、第 2 章で求めた比率 (50:1) よりは小さくなった。それでも、溶解した Fe と Pt の原子比を合金の化学組成 (Fe:Pt = 1:1) と比較すると、溶解原子比より極めて大きいことが分かる。したがって、CV 中に Pt-50Fe-WE から Fe の選択溶解が起こっていると推察される。

4.3.1.4 Fe の溶解に及ぼす電位サイクル範囲とそのサイクル数の影響

Fig. 4-7 (a)は Pt-50Fe-WE の CV を示しており, (b)は $E_{CE} = 1.0$ V における Fe^{2+} が主に検出される i_{CE} の変化を表している. CV の E_U が Fe の溶解に与える影響を明らかにするために, 下限電位 (E_L) を 0.05 V で固定し, E_U を 0.6 V, 1.0 V 及び 1.4 V に変化させ, 最大 20 cycle の CV を Pt-50Fe-WE に与えた. これらの測定は, 試験前に CV (0.05 – 1.4 V, 100 mV·s⁻¹, 200 cycle) により Pt-50Fe-WE 表面に Pt 濃縮層を形成した状態で行われた. $E_U = 1.0$ V 及び 1.4 V の i_{CE} は, サイクル数の増加に伴い減少していき, およそ 10 サイクルでほぼ一定となった. 一方で, $E_U = 0.6$ V の i_{CE} は, 20 サイクルでほぼ一定となった. **Fig. 4-7** には, 定常状態に達した後の CV と i_{CE} を示している. これまでに議論したように, Fe の Fe^{2+} としての溶解は CV を 0.05 – 1.4 V の範囲で行った場合, アノード掃引時及びカソード掃引時の DL region (0.25 – 0.75 V) で発生する. E_U を 1.4 V から 1.0 V に変化させた場合, Fe^{2+} の検出は減少し, 特にカソード掃引時における検出の減少が著しいことがわかる. また E_U が 0.6 V の場合は, Fe^{2+} の溶解が両掃引時に著しく抑制されていることがわかる.

Fig. 4-8 は i_{CE} のサイクルに伴う変化を示しており, サイクルによる変化を強調するためにアノード掃引からカソード掃引にかけて連続的にプロットされている. $E_U = 1.4$ V (a) 及び 1.0 V (b) では, i_{CE} はサイクル初期にわずかに減少するが, 定常状態に達した後 (10 cycle) も溶解は続いている. 一方, $E_U = 0.6$ V の場合, Fe の Fe^{2+} としての溶解はサイクル数の増加とともに著しく抑制されていき最終的にはほぼ起こらなくなる (20 cycle). **Fig. 4-9** には, S_R のサイクルに伴う変化を各 E_U について示している. S_R は, 各 E_U の実験を行った時の初期の S_R の値 ($S_{R(i_{ini})}$) がわずかに異なるため ($E_U = 0.6$ V : $S_{R(i_{ini})0.6V} = 7.6$, $E_U = 1.0$ V : $S_{R(i_{ini})1.0V} = 9.8$, $E_U = 1.4$ V : $S_{R(i_{ini})1.4V} = 7.9$), $S_{R(i_{ini})}$ により規格化して示している. $E_U = 1.4$ V の場合, S_R はサイクル数の増加に伴い上昇しており, $E_U = 1.0$ V の場合でもわずかに上昇していることがわかる. これは, Pt 表面が高電位にさらされるとラフニングされるという過去の報告と一致する^{19), 20)}. 一方で, $E_U = 0.6$ V の

S_R はサイクル数の増加とともに減少していき、Fe の Fe^{2+} としての溶解抑制はこの S_R の減少に関係していることが推察される。なお、詳細なメカニズムについては、第 5 章において議論する。

カソード掃引時の Pt 酸化物還元による Fe の Fe^{3+} としての溶解に対する E_U の影響を明らかにするために、 Fe^{3+} を $E_{CE} = 0\text{ V}$ として検出した結果を **Fig. 4-10** に示す。 $E_U = 1.4\text{ V}$ の場合、カソード掃引時に WE 上の Pt 酸化物が還元される電位域 ($0.9 - 0.6\text{ V}$) で、 Fe^{3+} の検出ピークが現れる。 E_U を 1.0 V に変化させた場合、WE 上の Pt 酸化物の還元ピークは減少し、Au-CE 上での Fe^{3+} の検出ピークも減少する。この挙動は、Pt-WE で見られるカソード掃引時の Pt の Pt^{2+} としての溶解挙動に非常に近い。**Fig. 4-11** は、Pt-WE の $E_U = 1.4\text{ V}$ 及び 1.0 V の場合の CV と CE を $E_{CE} = 1.4\text{ V}$ として検出される Pt^{2+} の i_{CE} 変化を示している。 $E_U = 1.4\text{ V}$ の場合、Pt 酸化物が還元されるカソード掃引時の $0.9 - 0.6\text{ V}$ において、 Pt^{2+} の検出ピークがはっきりと現れるが、 $E_U = 1.0\text{ V}$ の時はこのピークが現れないことがわかる。これら Pt-WE 及び Pt-50Fe-WE の実験結果から、カソード掃引時の Pt 酸化物が還元される際に Pt は Pt^{2+} として溶解すること、及び Pt の溶解により Fe の溶解が促進されることが結論付けられる。

4.3.2 Pt-Cu 合金の溶解挙動

4.3.2.1 Pt-Cu 合金から溶解する Cu の溶解挙動

Pt-Fe 合金と同様に、Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE に対しても $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 送液下で CV 測定 ($0.05 - 1.4\text{ V}, 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) を行い、合金からの Cu の溶解挙動を in-situ でモニタリングした。**Fig. 4-12 (a)** は、Pt-WE, Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE の CV を示している。Pt-75Cu-WE 及び Pt-50Cu-WE の CV 特性は Pt の CV 特性に極めて近いものの、Pt-75Cu-WE にのみ 1.2 V 以降に電流の立ち上がりが見られる点は Pt と異なっている。この Pt-75Cu-WE に見られる特徴は、第 2 章の静止系で測定した CV (**Fig. 2-18**) の特徴とは異なるが、測定に用いたバルク材も異なっているため面方位や結晶粒径の違いなどが影響している可能

性がある。実際に Hoshi らは, Pt-Co 合金において面方位や結晶粒径が異なると, Co の選択溶解量が最大で約 4 倍程度異なることを報告している²¹⁾。電流の大きさも, Pt-75Cu-WE が他の 2 つの試料と比較して極めて大きくなっており, Pt-75Cu-WE の i_{WE} は Pt-50Cu-WE と比較して約 300 倍大きな値を示している。Pt-Fe 合金と同様に, S_R を (4-5) 及び (4-6) 式を用いて計算すると, Pt-75Cu-WE 及び Pt-50Cu-WE でそれぞれ 278, 1.4 であった。つまり, 電界放射型走査電子顕微鏡像 (Fig. 2-22) や電界放射型電子銃オージェ分光装置のデプスプロファイル (Fig. 2-24) で観察されたように, Pt-75Cu-WE の表面上に形成している Pt 濃縮層は, Pt-50Cu-WE と比較して極めて厚くポーラスになっていることが推察される。

Fig. 4-12 (b)は, $E_{CE} = 0$ V における Cu^{2+} 検出の i_{CE} 変化を示しており, 実線と破線はそれぞれ WE がアノード及びカソード方向に掃引されている時の i_{CE} を示している。なお, Fig. 4-12 (b)の Y 軸の方向は Fig. 4-4 (b)と同様に, Cu^{2+} は Cu への還元反応で検出されるので, i_{CE} は Y 軸上方向が還元方向になるようにプロットされている。 $E_{CE} = 0$ V においては, Cu^{2+} の検出と同時に Pt^{2+} 及び Pt^{4+} の双方も Pt への析出反応で検出されるので, $E_{CE} = 0$ V での Fe^{3+} の検出と同様に Cu^{2+} の検出は注意深く決定しなければならない。

Pt-WE 及び Pt-50Cu-WE の i_{CE} は似たような挙動を示しており, 約 0.8 V を境にそれ以上と以下の電位域に i_{CE} が電位依存しない領域が存在しており, この 2 つの領域の電流差分は Pt-50Cu-WE でおよそ $0.11 \mu A \cdot cm^{-2}$ である。この値は Pt-WE や Pt-25Fe-WE で現れる値 ($0.22, 0.20 \mu A \cdot cm^{-2}$) と非常に近いことから, 4.3.1.1 で議論したように Pt-50Cu-WE の i_{CE} に現れる電流変化は, ブロッキング効果によるもので Cu^{2+} の検出ではないと考えられる。

Fig. 4-12 (b)から明らかなように, Pt-75Cu-WE の i_{CE} 変化は他の i_{CE} と比較して明らかに異なる挙動を示している上に, 電流のオーダーが 3 桁も異なっている。したがって, この i_{CE} はブロッキング効果の影響は無視できるほど小さいことが推察される。また, 第 2 章の結果 (Fig. 2-20) から Pt-75Cu-WE から溶解す

る Cu と Pt の量も 3 桁異なっているため、この i_{CE} は Pt 検出電流の影響も無視できるほど小さいと考えられる。Pt-75Cu-WE の i_{CE} は、アノード掃引時の 0.05 – 0.70 V までの間に電位依存しないベース電流を示した。その後、0.7 V から増加が始まり約 0.75 V で極大値を取り、0.8 – 1.1 V の間では約 $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で一定となった。さらに、 i_{CE} は 1.1 V 以降で再び急激に上昇した。一方カソード掃引時は、 i_{CE} は 1.4 V から 1.0 V にかけて急激に減少し、その後 0.8 V まで $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で停滞した後、最終的には 0.7 V でアノード掃引時のベースラインまで戻った。したがって、Pt-75Cu-WE は CV 中 0.7 V より貴な電位において、アノード掃引からカソード掃引にかけて連続的に溶解していることが示唆される。特に、1.1 V 以降では Cu の溶解が著しく、この溶解が Pt-75Cu-WE の CV に見られる 1.2 V 以降に電流の立ち上がり (Fig. 4-12 (a)) と対応していると考えられる。

CFTE を用いて、Pt-75Cu-WE から溶解する Cu を検出することに成功した。一方、CV 中に Pt-50Cu-WE から Cu が溶解することが ICP-MS により確認されたが (Fig. 2-20)、その溶解量は CFTE で in-situ 検出するには極めて小さく検出限界以下であった。CV を 200 cycle した後の ICP-MS の結果から (Fig. 2-20)、Pt-50Cu-WE から溶解する Cu の量は、Pt-25Fe-WE から溶解する Fe (Fig. 2-17) と比較して同程度であることがわかる。したがって、4.3.1.1 で議論した Pt-25Fe-WE から溶解する Fe^{3+} が検出できない理由と同じように、Pt-50Cu-WE から溶解する Cu^{2+} は検出されなかったものと考えられる。

4.3.2.2 Pt-Cu 合金から溶解する Pt の溶解挙動

Fig. 4-13 (a) は Pt-WE, Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE の CV を示しており、(b) は $E_{CE}=0.7 \text{ V}$ における Pt^{4+} の i_{CE} 変化を示している。Fig. 4-13 (b) から明らかなように、 i_{CE} は全ての試料において 1.2 V 以上で増加していることがわかる。なお、これらの i_{CE} は検出電流を S_{CE} で割り付けて計算されているため、 S_{WE} の大きさは考慮されていない。したがって、各試料の i_{CE} 変化の大きさは変わらないように見えるが、実際は Pt-75Cu-WE と Pt-50Cu-WE の S_{WE} の大きさは約 1/10 倍異

なる (Table 4-1) ので, Pt-75Cu-WE から溶解する Pt⁴⁺は他の試料から溶解する Pt⁴⁺より多くなっており, これは S_{ECSA} が大きいことに起因すると考えられる. 0.7 V 以上において Cu は Cu²⁺として溶解するため (Fig. 4-12 (b)), $E_{CE} = 0.7$ V における i_{CE} は Cu²⁺の検出を含んでいる可能性があるが, 0.7 – 1.2 V の領域では Cu²⁺の検出は起こっていない. また, Cu と Cu²⁺の平衡反応の標準電極電位 ($E^{\circ}_{Cu/Cu(II)}$) が 0.337 V であることを考慮すると, $E_{CE} = 0.7$ V において i_{CE} の変化に対して, Cu²⁺の検出はほとんど含まれていないことが推察される. したがって, $E_{CE} = 0.7$ V では Pt⁴⁺が主に検出されていると結論付けることができる.

Fig. 4-14 (a)は Pt-WE, Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE の CV を示しており, (b) は $E_{CE} = 1.4$ V における Pt²⁺の i_{CE} 変化を示している. この E_{CE} は $E^{\circ}_{Cu/Cu(II)}$ と比較して極めて貴な電位であることから, Cu²⁺の検出は無視できるものと考えられる. Fig. 4-14 (b)から明らかなように, 全ての i_{CE} においてそのピーク位置はわずかに異なるもののカソード掃引時にピークが観察され, これらは Pt²⁺の検出に対応すると考えられる. 各試料の i_{CE} 変化の大きさはそれほど変わらないように見えるが, $E_{CE} = 0.7$ V で述べたのと同様の理由で, Pt-75Cu-WE から溶解する Pt²⁺は他の試料から溶解する Pt²⁺より多くなっている. この Pt の溶解は, Pt-Fe 合金と同様に Pt 酸化物の還元により誘起されることが示唆されるが^{2), 15)-18)}, 詳細な議論については第 5 章で行う.

4.3.2.3 電位サイクル下における Pt 及び Cu の溶解量

Pt-Cu 合金から溶解する Cu 及び Pt の溶解量を, 4.3.1.3 と同様に (4-7) 式を用いて計算した. Fig. 4-12 の i_{CE} 変化を用いて, Pt-75Cu-WE から溶解する Cu²⁺ ($\Delta m_{Cu(II)}$) を見積もると, アノード掃引時及びカソード掃引時でそれぞれ 14 及び 13 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であった. その一方, Pt-50Cu-WE から溶解する Cu²⁺は ICP-MS の結果 (Fig. 2-20) からわかるように極めて少ないため, $\Delta m_{Cu(II)}$ を見積もることができなかった. CFTE により算出された全 Cu の溶解量 (27 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) を, 第 2 章の ex-situ ICP-MS で得られた結果 (3.2 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) と比較する

と、約 10 倍も大きくなっていることがわかる。この結果は、3.4.1 で議論した CFTE における Au-CE 上での Cu の検出効率が、最大でも 70 %程度しかないことと矛盾している。現在のところ考えられる要因は、4.3.2.1 でも述べたように CFTE と第 2 章の ex-situ ICP-MS に用いたバルク材が異なっているため、面方位や結晶粒径の違いなどがこの溶解量の差に寄与していることである。この CFTE で見積もられた $\Delta m_{\text{Cu(II)}}$ についてはさらなる検証が必要であるが、Fig. 4-12 で得られた Pt-75Cu-WE の i_{CE} が Pt-WE 及び Pt-75Cu-WE とは明らかに異なっていることから、Pt-75Cu-WE から多量の Cu が溶解していることは明らかである。

$\Delta m_{\text{Cu(II)}}$ と同様に、Fig. 4-13 及び Fig. 4-14 を用いて $\Delta m_{\text{Pt(II)}}$, $\Delta m_{\text{Pt(IV)}}$ を計算し、得られた値を Table 4-3 にまとめた。Pt-75Cu-WE 及び Pt-50Cu-WE の $\Delta m_{\text{Pt total}}$ の値はそれぞれ 13.6, 1.3 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$ であり、第 2 章で得られた ICP-MS の結果 (1.4, 0.10 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{cycle}^{-1}$) と比較すると 1 オーダーほど値が異なっている。これは 4.3.1.3 で議論した Pt-Fe 合金で得られた傾向と一致しており、溶解した Pt イオンの再析出の影響がなくなったためと考えられる。このように、Pt-75Cu-WE から溶解する Cu と Pt ではオーダーが 3 桁も異なっているため、CV 中に Pt-75Cu-WE から Cu の選択溶解が起こっていると推察される。

4.3.2.4 Cu の溶解に及ぼす電位サイクル範囲とそのサイクル数の影響

Fig. 4-15 (a)は Pt-75Cu-WE の CV を示しており、(b)は $E_{\text{CE}}=0\text{ V}$ における Cu^{2+} が主に検出される i_{CE} の変化を表している。CV の E_{U} が Cu の溶解に与える影響を明らかにするために、Pt-Fe 合金 (4.3.1.4) と同様に E_{L} を 0.05 V で固定し、 E_{U} を 0.6 V, 1.0 V 及び 1.4 V に変化させ、最大 10 cycle の CV を Pt-75Cu-WE に与えた。これらの測定は、試験前に CV (0.05 – 1.4 V, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 cycle) により Pt-75Cu-WE 表面に Pt 濃縮層を形成した状態で行われた。 $E_{\text{U}}=1.0\text{ V}$ 及び 1.4 V の i_{CE} は、サイクルとともに増加傾向にあり 10 サイクルではまだ定常に達していなかったが、Cu 溶解に伴う i_{WE} の増加による CFTE の IR ドロップを避けるために 10 cycle で測定を中止した。一方で、 $E_{\text{U}}=0.6\text{ V}$ の i_{CE} は、1 – 10 cycle で

変わらず一定であった。Fig. 4-15 には、全ての E_U の 10 cycle 目の CV と i_{CE} を示している。これまでに議論したように、Cu の Cu^{2+} としての溶解は CV を 0.05 – 1.4 V の範囲で行った場合、アノード掃引時及びカソード掃引時の 0.70 V 以上の領域で発生する。 E_U を 1.4 V から 1.0 V に変化させた場合、 $E_U = 1.4$ V と比較して Cu^{2+} の検出は減少するが、アノード掃引時とカソード掃引時における検出量の差がほとんどない。また E_U が 0.6 V の場合は、 Cu^{2+} の溶解が著しく抑制されることがわかる。

Fig. 4-16 は i_{CE} のサイクルに伴う変化を示しており、サイクルによる変化を強調するためにアノード掃引からカソード掃引にかけて連続的にプロットされている。 $E_U = 1.4$ V (a) 及び 1.0 V (b) では、 i_{CE} はサイクル初期から増加を続け、10 cycle においても定常には達していない。 $E_U = 1.4$ V 及び 1.0 V の 10 cycle におけるピーク電流値の大きさを比較すると約 22 倍も大きくなっており、 E_U を 1.4 V から 1.0 V に変化させることで Cu の溶解が著しく加速されていることがわかる。一方、 $E_U = 0.6$ V の場合、Cu の Cu^{2+} としての溶解はサイクル初期から全く起こっていないことが分かる。Fig. 4-17 には、 S_R のサイクルに伴う変化を各 E_U について示している。 S_R は各 E_U の実験を行った時の $S_{R(Ini.)}$ が、前の E_U で試験した時に起こる Cu の溶解により全く異なるため ($E_U = 0.6$ V, $S_{R(Ini.) 0.6 v} = 25$, $E_U = 1.0$ V, $S_{R(Ini.) 1.0 v} = 24$, $E_U = 1.4$ V, $S_{R(Ini.) 1.4 v} = 108$)、 $S_{R(Ini.)}$ により規格化して示している。 $E_U = 1.4$ 及び 1.0 V の場合、 S_R はサイクルの増加に伴い上昇しているが、その上昇率は $E_U = 1.4$ V の方がはるかに大きい。これは、 S_R の上昇は CV 中の Cu の溶解により新たな Pt 原子が表面に曝されることに起因するため、 E_U の増加による Cu 溶解量の増加の寄与と考えられる。一方で、 $E_U = 0.6$ V の S_R はサイクルとともに減少していくが、Cu の Cu^{2+} としての溶解はサイクル初期から起こっていないため、Pt-75Cu-WE 表面の再構成のみが進んだものと考えられる。この詳細なメカニズムについては、第 5 章において議論する。

4.3.1.4 で議論したように、Pt-WE が $E_U = 1.0$ V で CV される時、アノード掃引時に形成した Pt 酸化物が還元されるカソード掃引時において、 Pt^{2+} の検出ピ

ークが現れない (**Fig. 4-11**). それにもかかわらず, Pt-75Cu-WE が $E_U = 1.0\text{ V}$ で CV される時に Cu が溶解していることから, Cu の溶解は Pt の溶解とは無関係に起こっていることが結論付けられる.

4.4 結言

CFTE を用いた Pt-25Fe-WE, Pt-50Fe-WE, Pt-50Cu-WE 及び Pt-75Cu-WE の 0.5 M H₂SO₄ 中における CV 中に、各合金から溶解する Pt 及び Fe (Cu) を同時に検出した。また、CV の E_U が各 Pt-M 合金から溶解する Pt 及び Fe (Cu) に与える影響を検討したところ、以下のことが分かった。

- ・各 Pt-M 合金からの Pt 溶解は、place exchange の起こる 1.2 V 以上の電位域において Pt⁴⁺ として起こり、Pt 酸化物が還元されるカソード掃引時の 0.9–0.6 V の電位域において Pt²⁺ として起こる。また、Pt の溶解量は S_{ECSA} が大きいほど増加するが、Pt の溶解が発生する電位域は M の種類やその組成の影響を受けず、ほとんど変化しない。

- ・Pt-50Fe-WE から Fe は、アノード及びカソード掃引時の 0.25 – 0.75 V (DL region) にて Fe²⁺ として溶解する。一方、Fe の Fe³⁺ としての溶解は、主に Pt の place exchange が起こる 1.1 V 以上の電位域と、Pt 酸化物の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 – 0.5 V にて起こる。

- ・Pt-50Fe-WE からの Fe 溶解のサイクル依存性は、CV の E_U に依存する。 E_U が 1.4 V の場合、Fe の溶解はサイクル初期にわずかに減少するものの、その後定常状態に達するが抑制はされない。一方、 E_U が 0.6 V の場合、Fe の溶解は合金表面の再構成によりほぼ 0 まで減衰する。

- ・Pt-75Cu-WE からの Cu の溶解は、CV の 0.7 V 以上の電位域で連続的に起こっており、特に 1.1 V 以上で著しく促進される。なお、Cu 溶解のサイクル依存性は、Pt-50Fe-WE と同様に CV の E_U に依存する。 E_U が 1.0, 1.4 V の場合、Cu の溶解はサイクルと共に増加し 10 cycle 以内には定常に達しない。一方、 E_U が 0.6 V の場合、Cu の溶解はサイクルの初期から全く起こらない。

・ Pt-25Fe-WE 及び Pt-50Cu-WE から溶解する Fe 及び Cu は, CFTE では検出されないほど極めて少なかった. これは, Pt-50Fe-WE 及び Pt-75Cu-WE と比較して極めて緻密な Pt 濃縮層が合金表面したため, Fe 及び Cu の選択溶解が強く抑制されたためと考えられる.

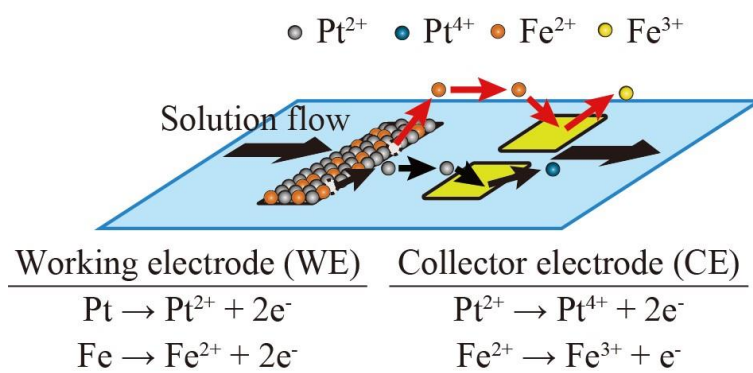


Figure 4-1 Schematic of detections of dissolved Pt^{2+} and Fe^{2+} on two split collector electrodes in channel flow triple electrode.

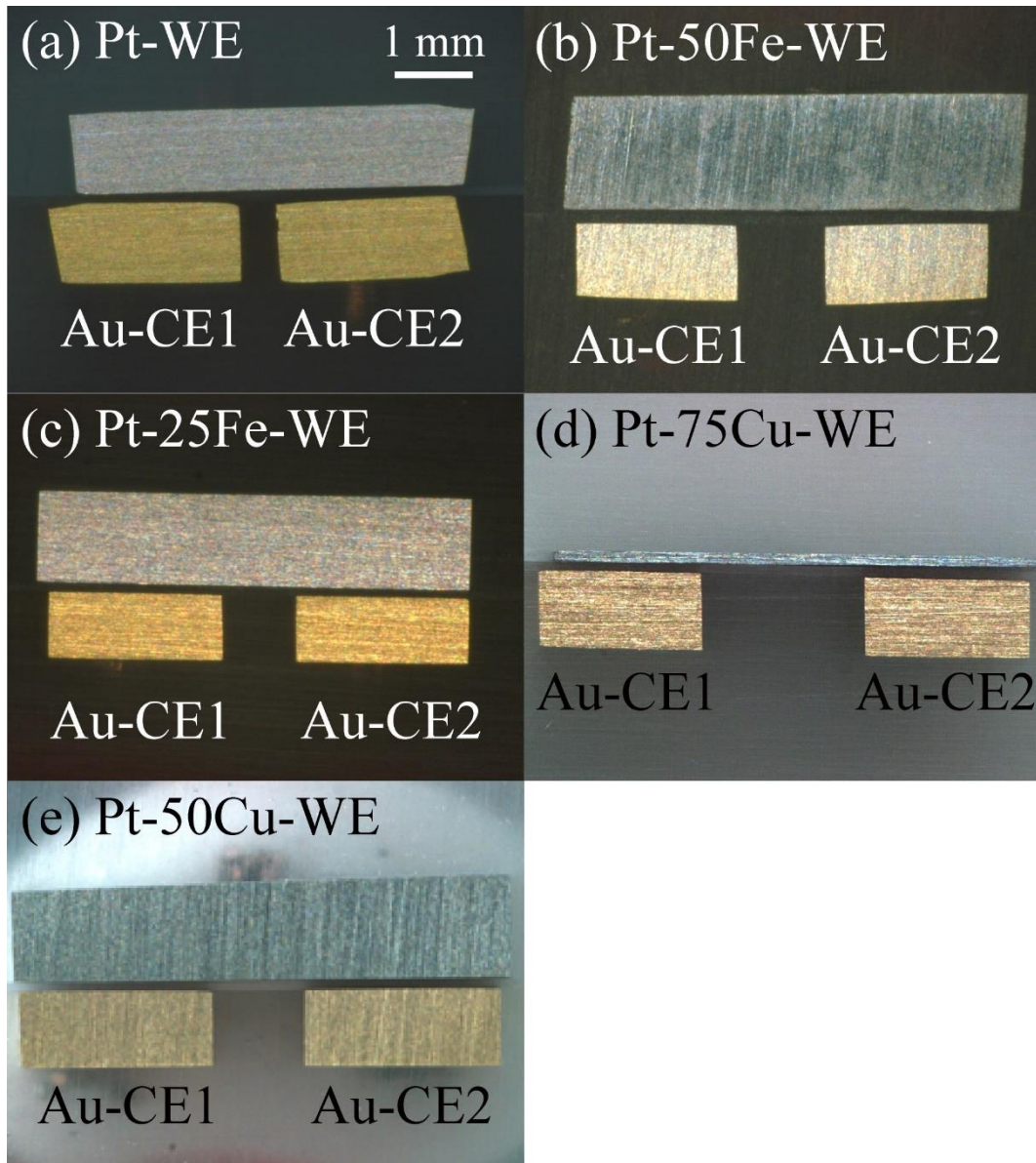


Figure 4-2 Optical microscope images of CFTE for Pt-WE (a), Pt-25Fe-WE (b), Pt-50Fe-WE (c), Pt-50Cu-WE (d), and Pt-75Cu-WE (e), respectively.

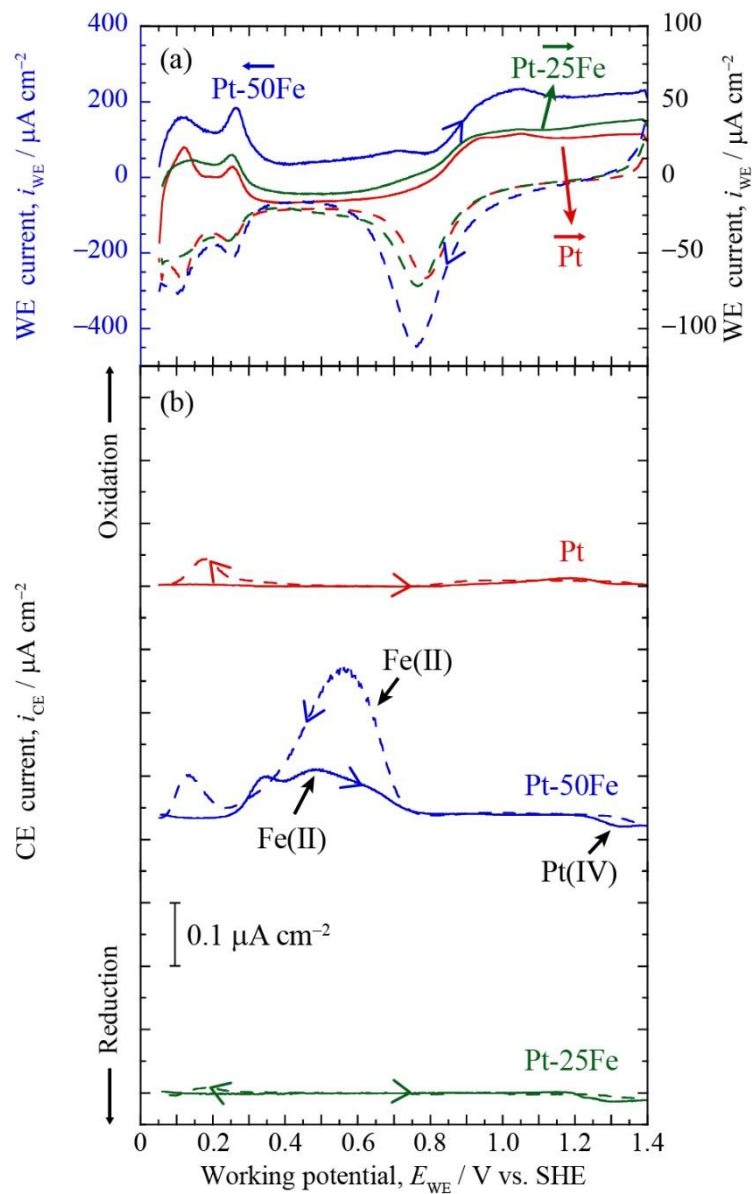


Figure 4-3 (a) CV profiles of Pt, Pt-25Fe, and Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.0$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

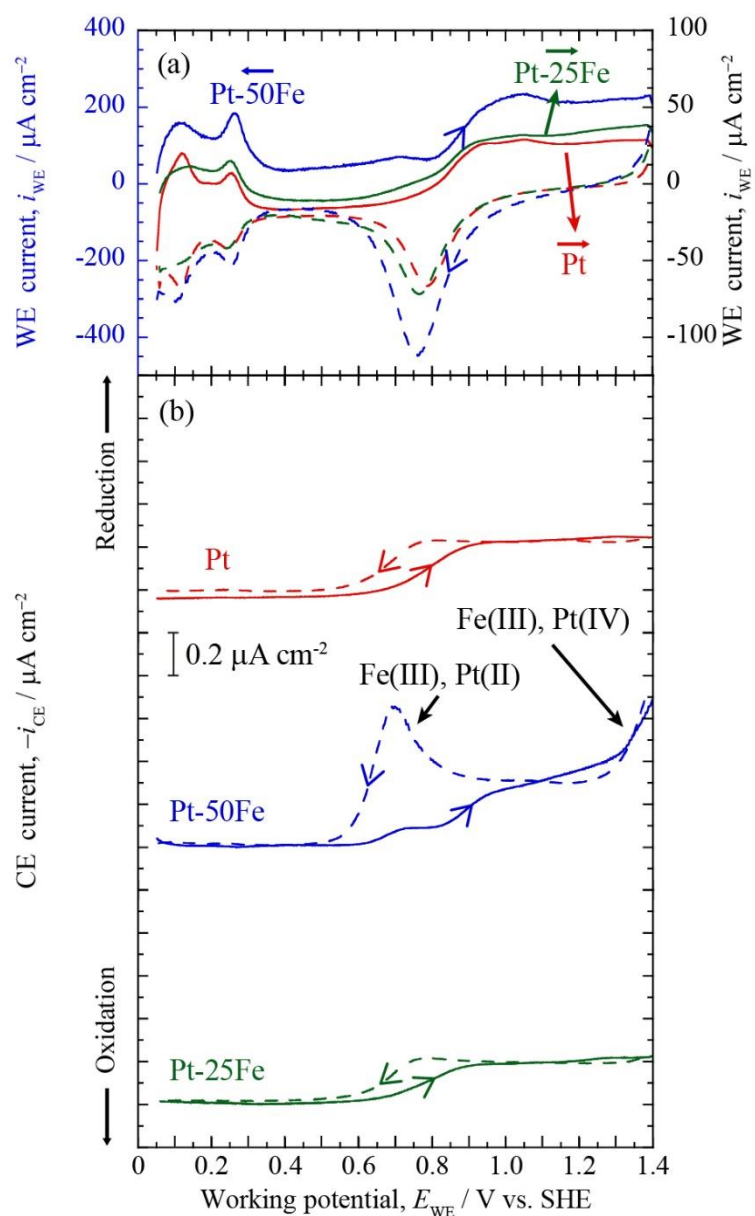


Figure 4-4 (a) CV profiles of Pt, Pt-25Fe, and Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

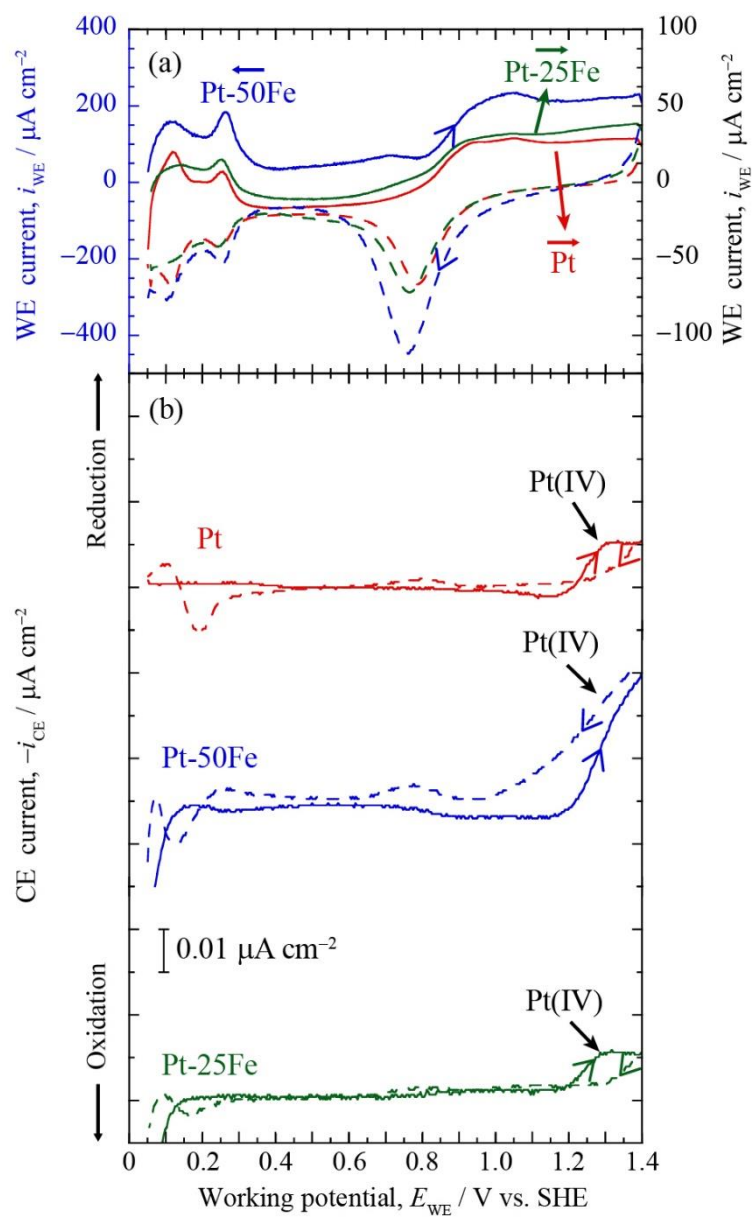


Figure 4-5 (a) CV profiles of Pt, Pt-25Fe, and Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0.7$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

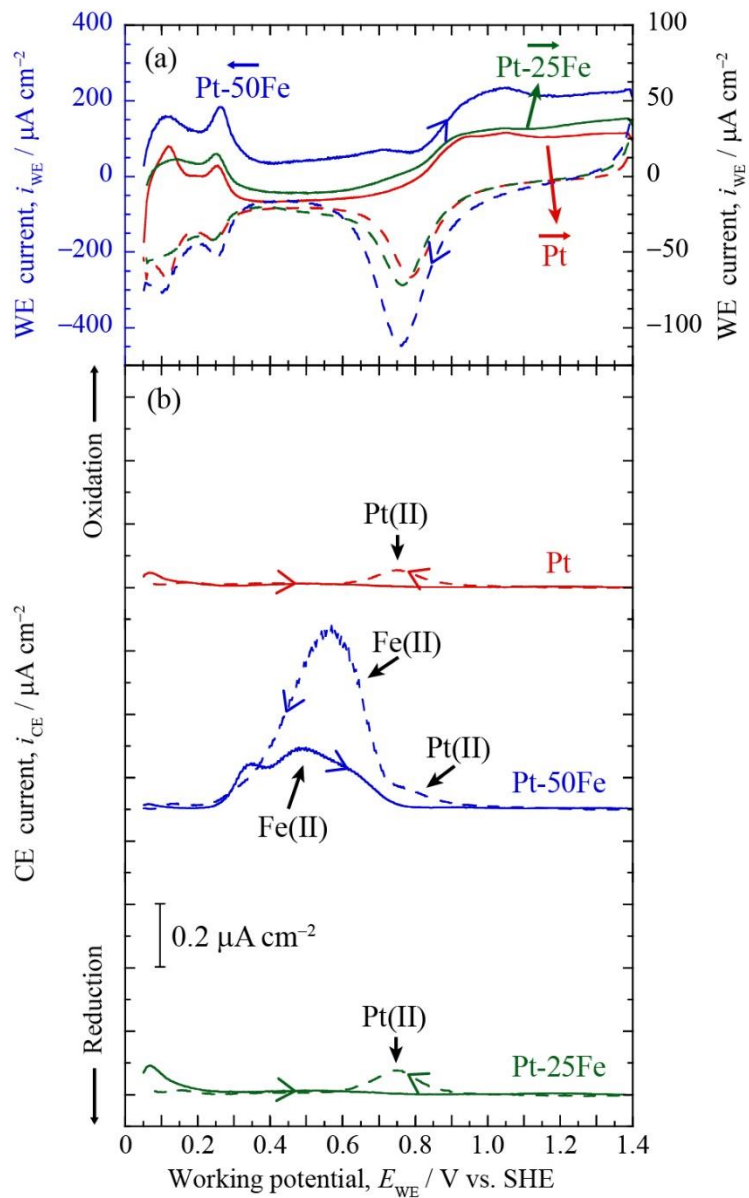


Figure 4-6 (a) CV profiles of Pt, Pt-25Fe, and Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.4$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

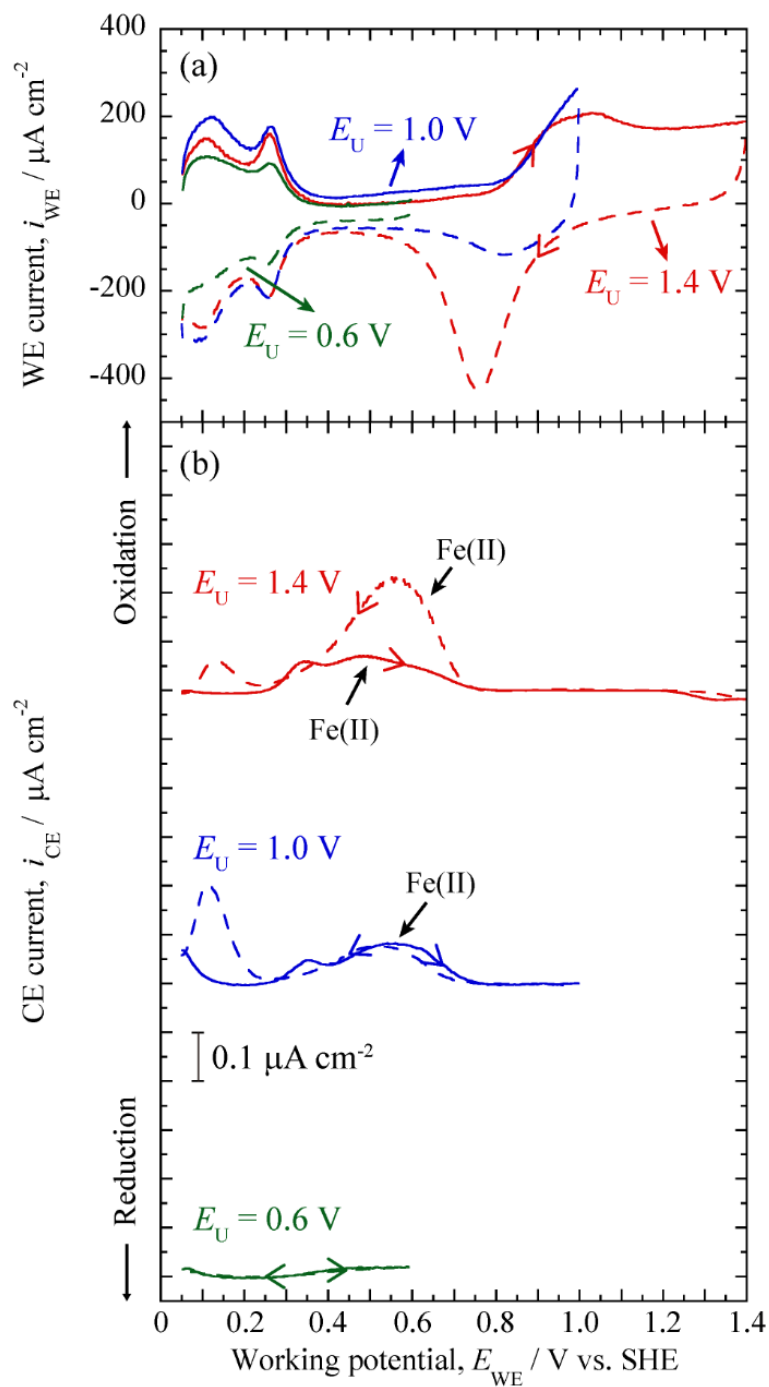


Figure 4-7 (a) CV profiles with different upper potential limits of Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.0 \text{ V}$. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

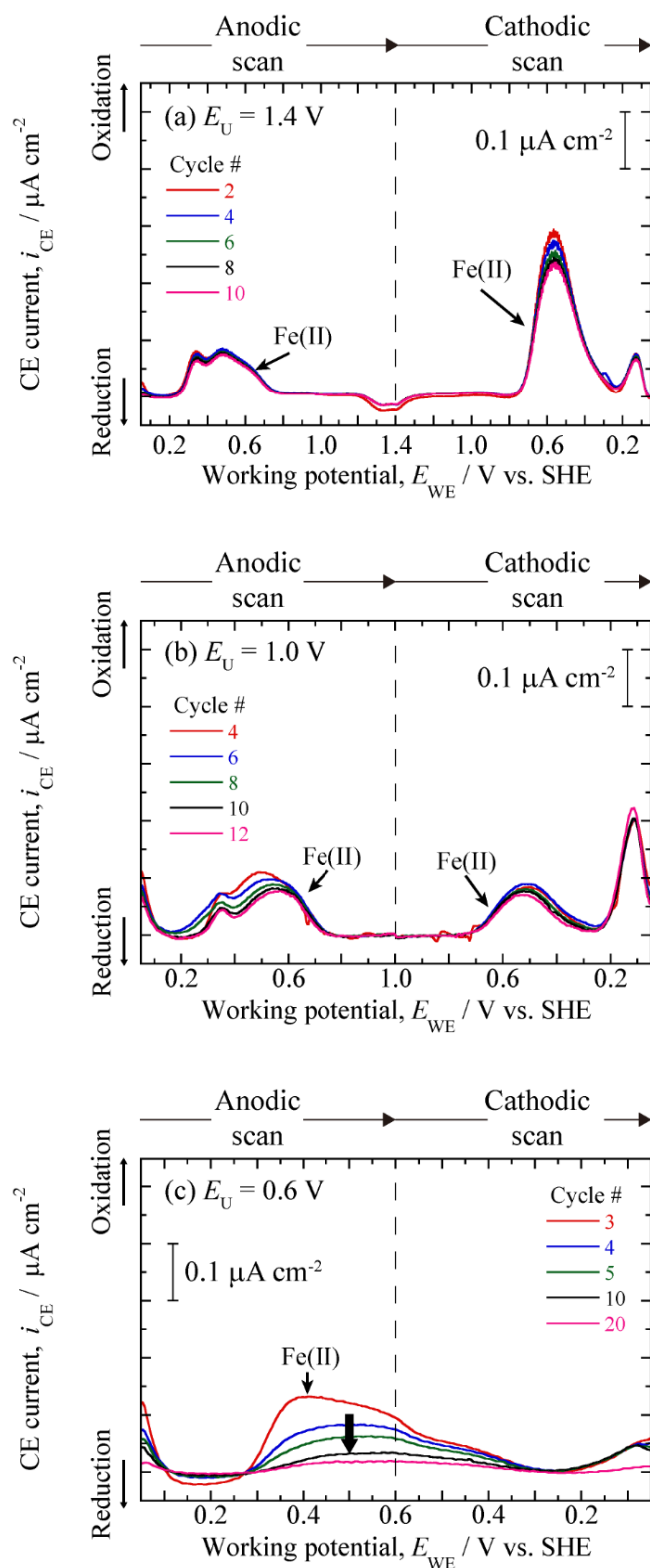


Figure 4-8 Collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.0$ V of Pt-50Fe during CVs with different upper potential limits E_U : (a) $E_U = 1.4$ V, (b) $E_U = 1.0$ V, and $E_U = 0.6$ V.

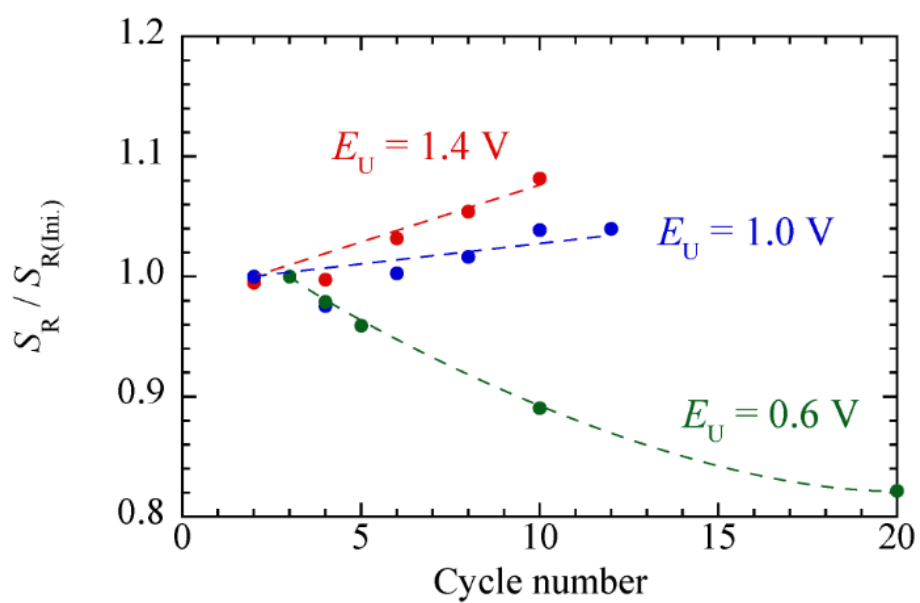


Figure 4-9 Plots of normalized surface roughness factor Pt-50Fe vs. cycle number of CV as a function of E_U .

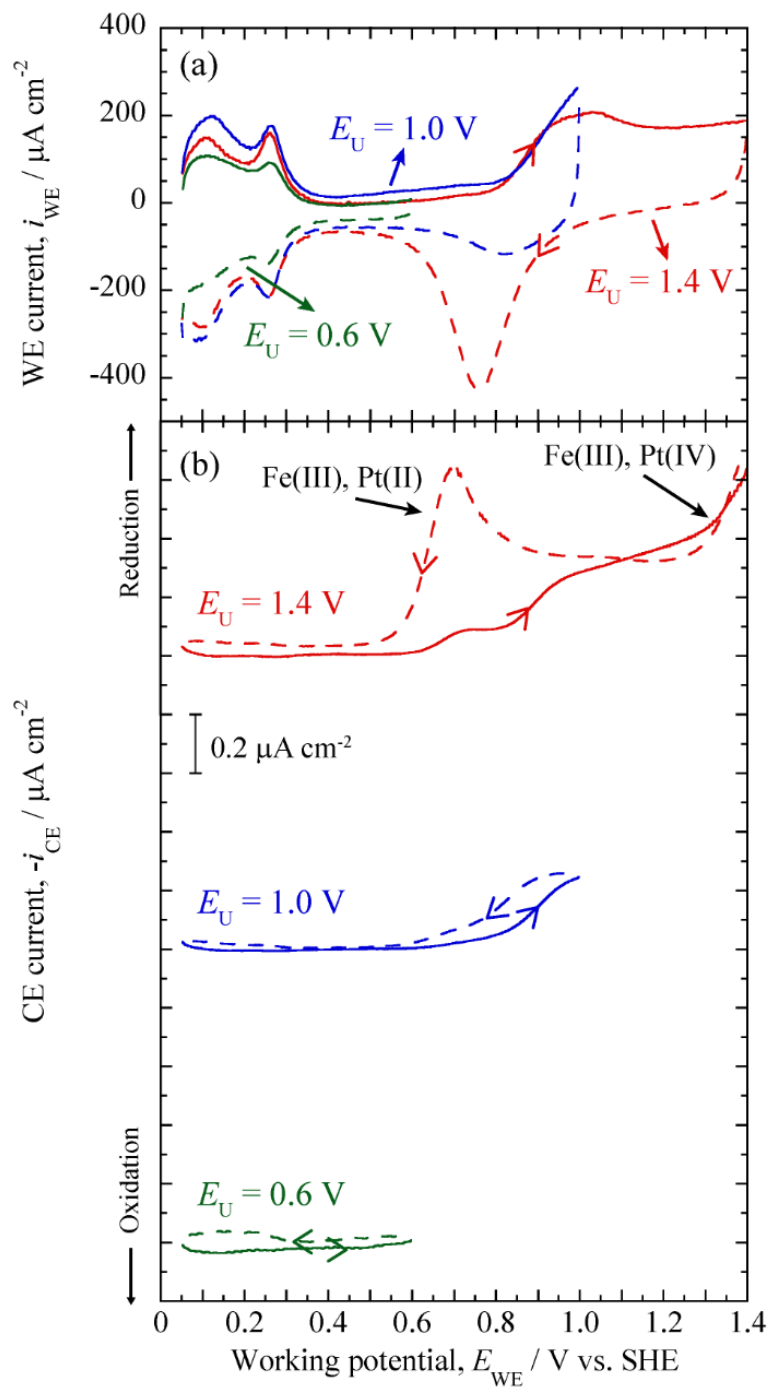


Figure 4-10 (a) CV profiles with different upper potential limits of Pt-50Fe in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

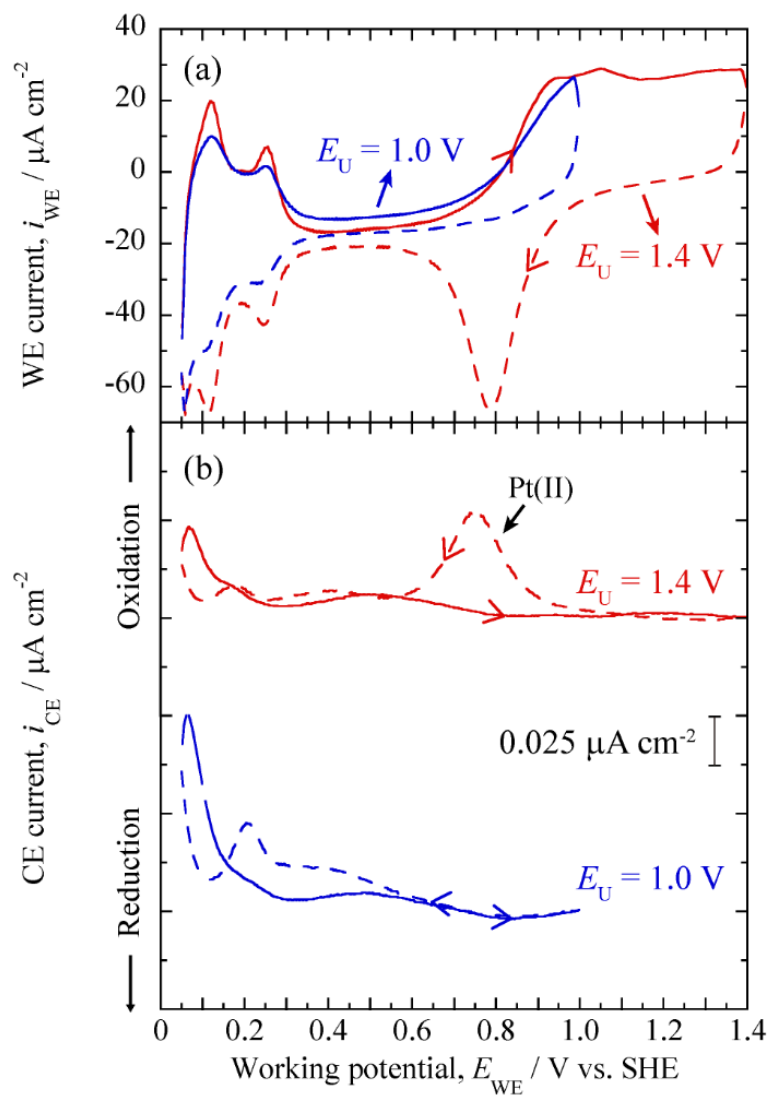


Figure 4-11 (a) CV profiles with different upper potential limits of Pt in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.4$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

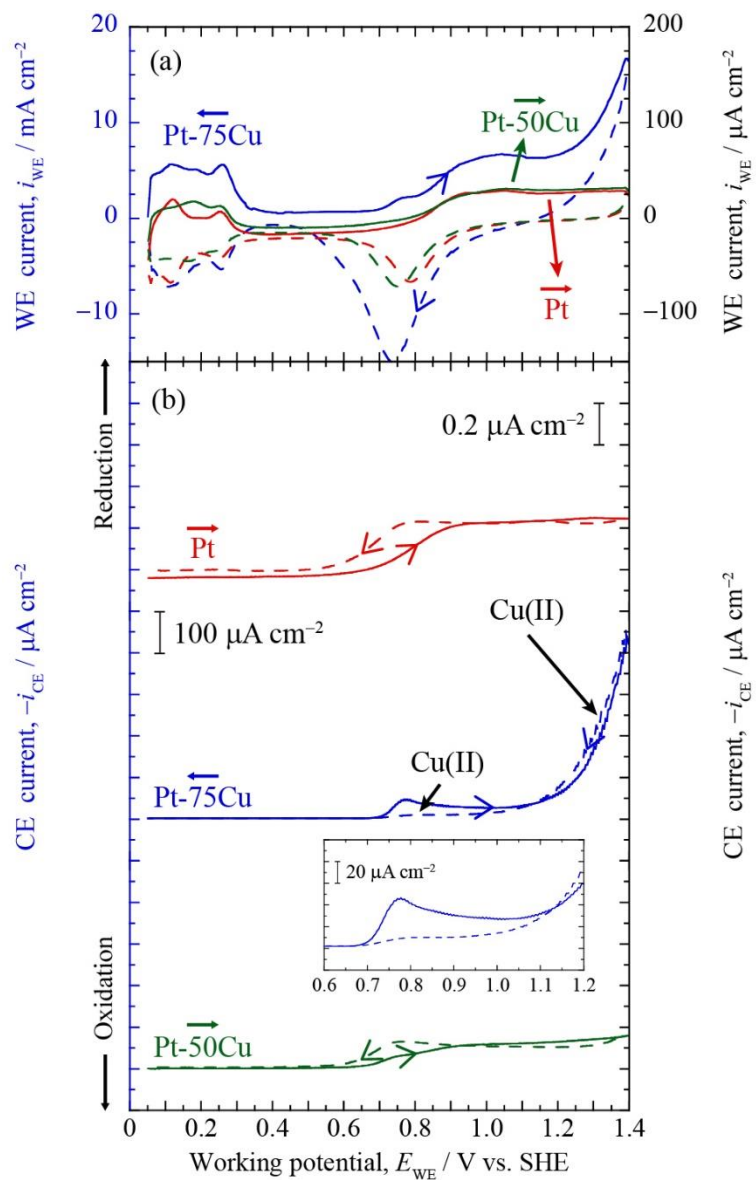


Figure 4-12 (a) CV profiles of Pt, Pt-50Cu, and Pt-75Cu in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

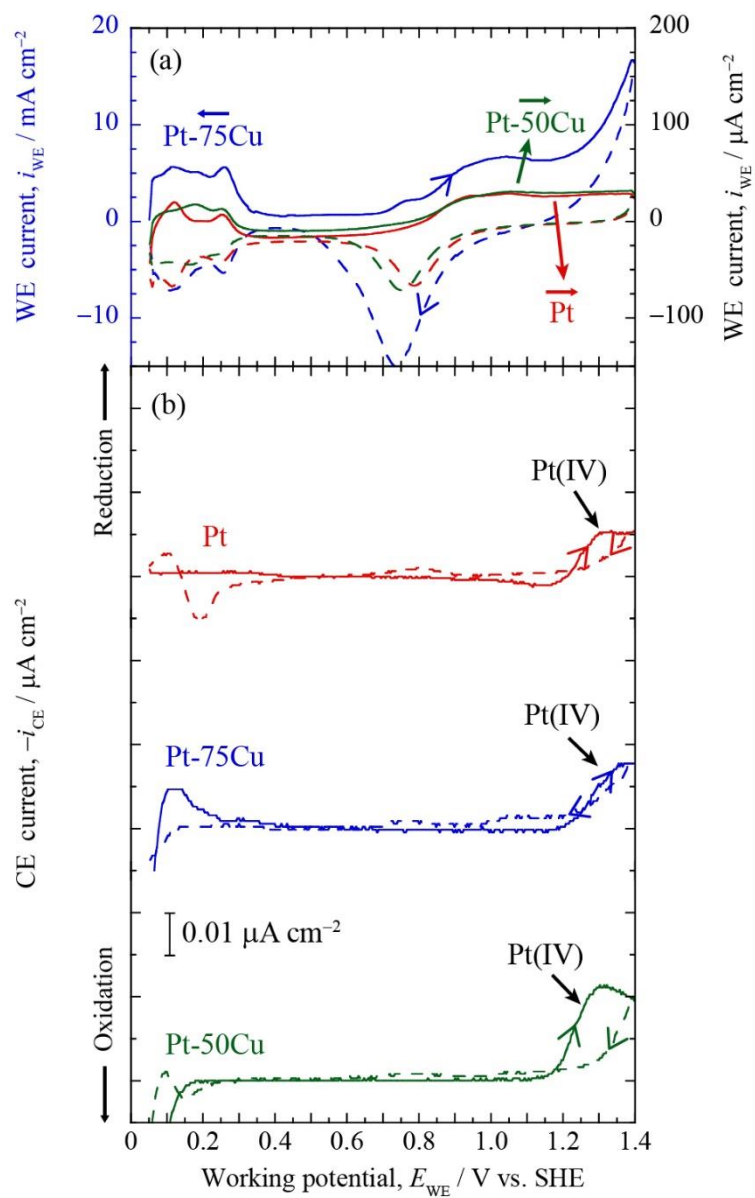


Figure 4-13 (a) CV profiles of Pt, Pt-50Cu, and Pt-75Cu in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0.7$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

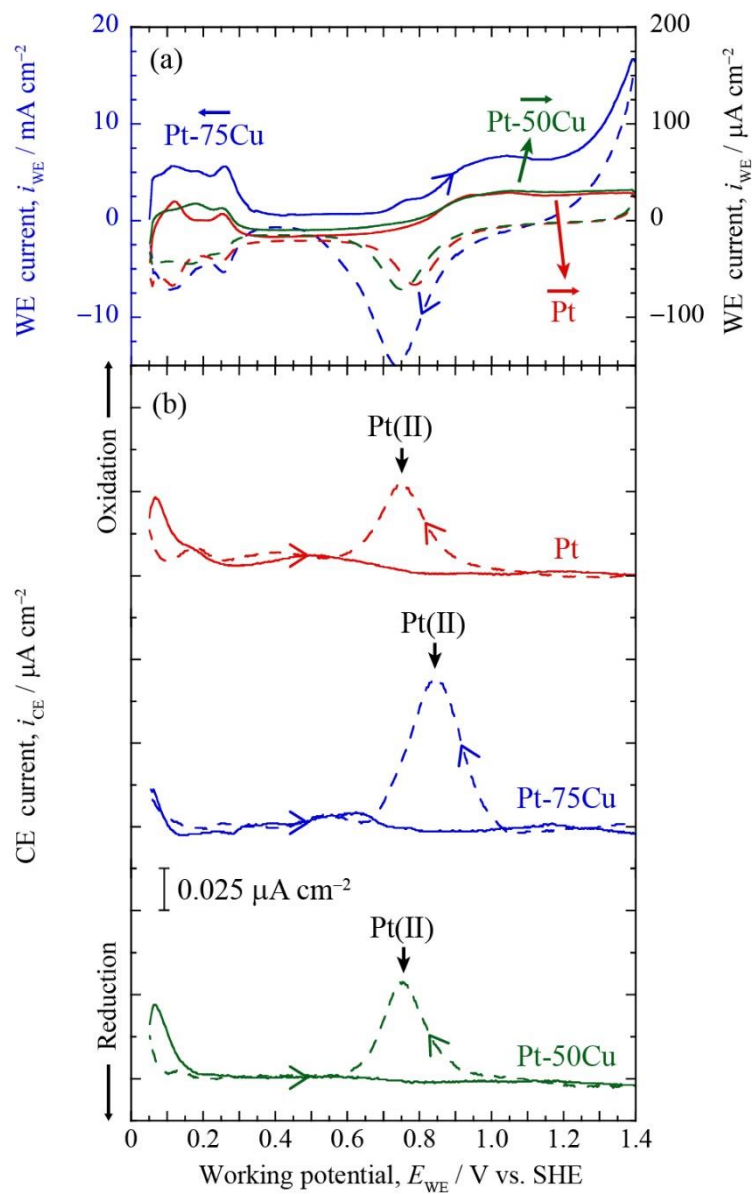


Figure 4-14 (a) CV profiles of Pt, Pt-50Cu, and Pt-75Cu in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current i_{CE} at $E_{CE} = 1.4$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

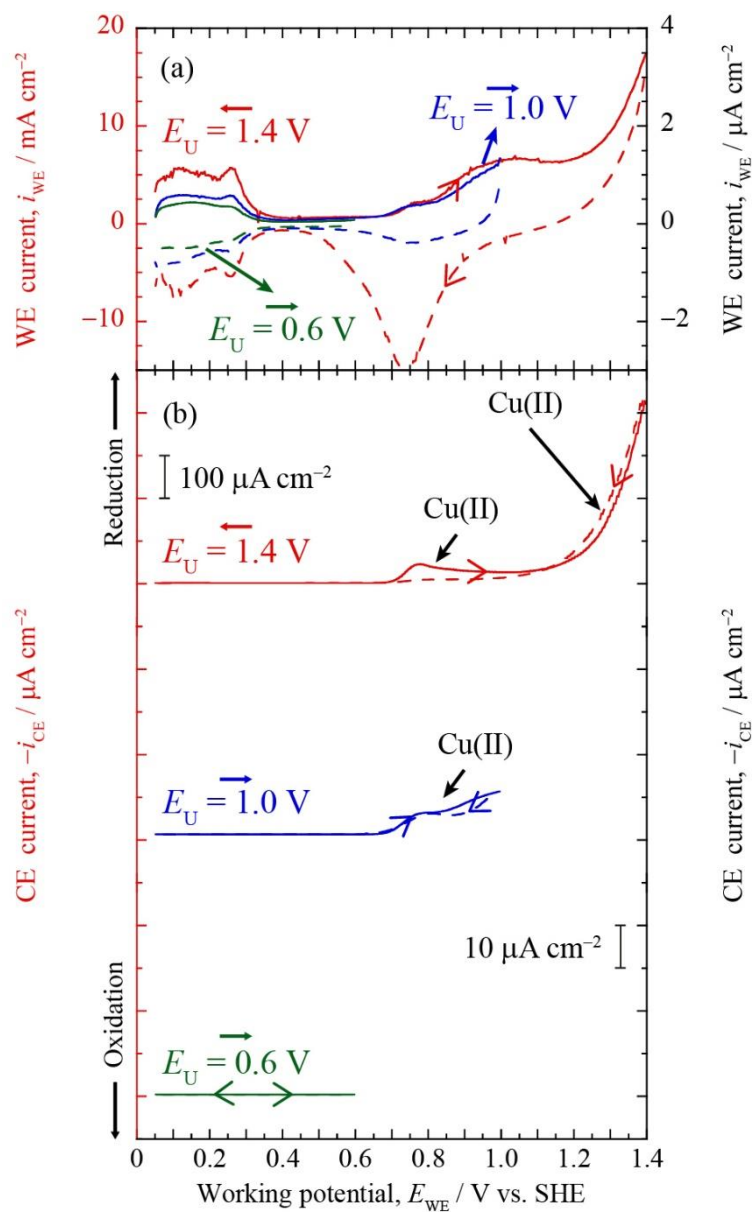


Figure 4-15 (a) CV profiles with different upper potential limits of Pt-75Cu in deaerated 0.5 M H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ and (b) collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0$ V. Solid and broken lines show the anodic and cathodic scan, respectively.

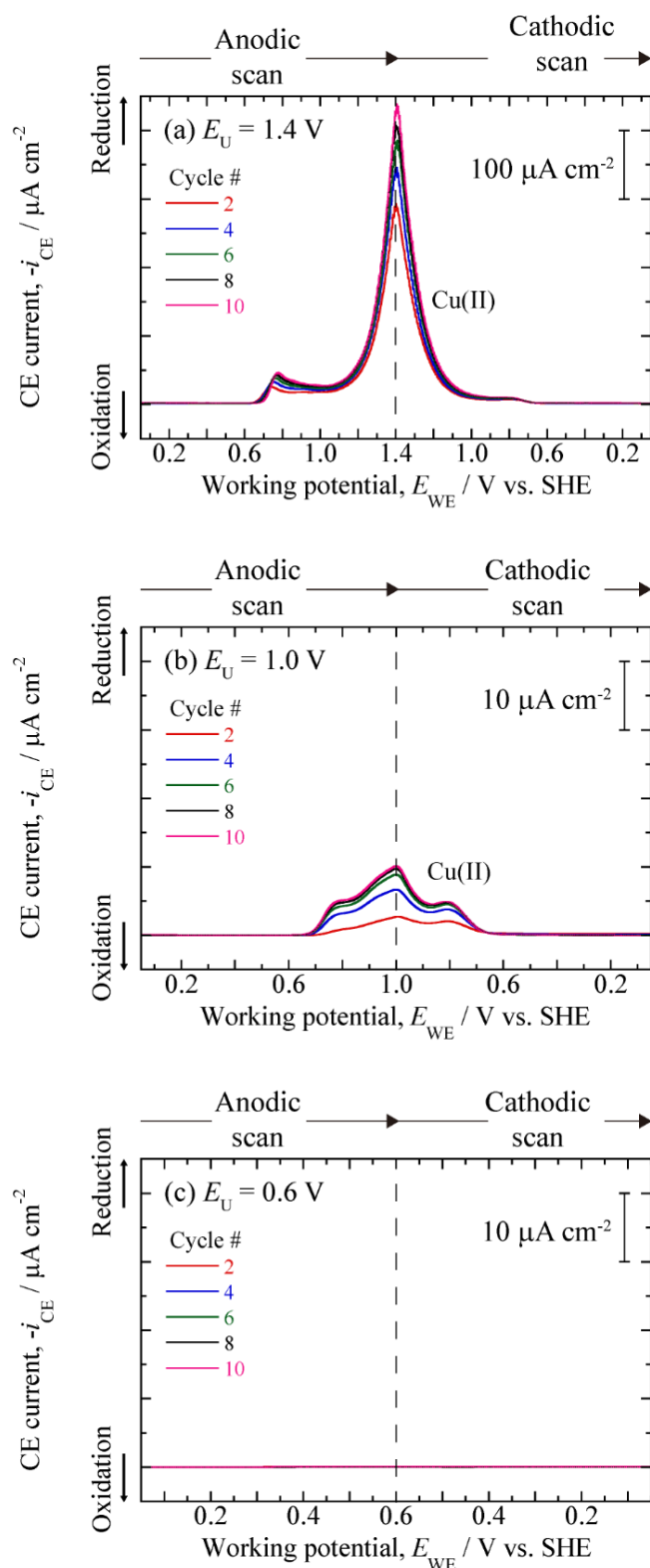


Figure 4-16 Collector current $-i_{CE}$ at $E_{CE} = 0$ V of Pt-75Cu during CVs with different upper potential limits E_U : (a) $E_U = 1.4$ V, (b) $E_U = 1.0$ V, and $E_U = 0.6$ V.

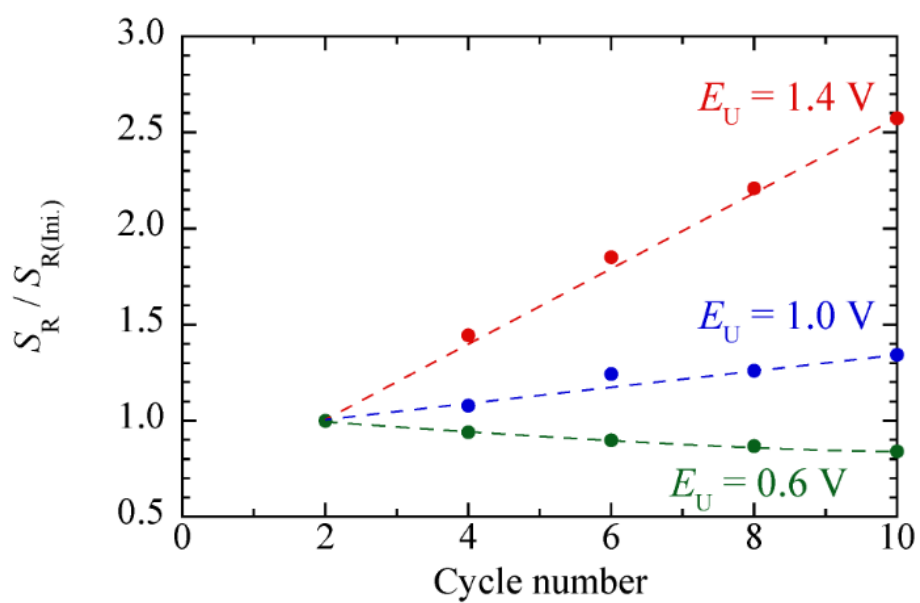


Figure 4-17 Plots of normalized surface roughness factor of Pt-75Cu vs. cycle number of CV as a function of E_U .

Table 4-1 Surface area of working electrode and collector electrodes, and collection number of CFTE for Pt, Pt-25Fe, Pt-50Fe, Pt-50Cu, and Pt-75Cu.

WE	Working surface area, S_{WE} / cm^2	Collector surface area, S_{CE} / cm^2	Collection number, N
(a) Pt	0.049	0.024	0.14
		0.024	0.16
(b) Pt-25Fe	0.065	0.019	0.13
		0.018	0.13
(c) Pt-50Fe	0.084	0.019	0.11
		0.020	0.11
(d) Pt-50Cu	0.059	0.018	0.13
		0.018	0.14
(e) Pt-75Cu	0.0062	0.014	0.15
		0.015	0.17

Table 4-2 Amount of Fe and Pt ions dissolved from Pt–Fe alloys in anodic and cathodic potential scans of CV between 0.05 and 1.4 V estimated from CFTE data.

WE	Dissolved species	Amount of dissolved ions, $\Delta m_x / \text{ng} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$		
		Anodic scan	Cathodic scan	Total
(a) Pt	Pt ²⁺	<	0.8	0.8
	Pt ⁴⁺	0.2	0.1	0.3
	Pt total	0.2	0.9	1.1
(b) Pt–50Fe	Fe ²⁺	1.4	3.4	4.8
	Fe ³⁺	≈ 3	≈ 7	≈ 10
	Fe total	≈ 5	≈ 10	≈ 15
	Pt ²⁺	<	1.0	1.0
	Pt ⁴⁺	0.4	0.6	1.0
	Pt total	0.4	1.6	2.0
(c) Pt–25Fe	Fe ²⁺	<	<	<
	Fe ³⁺	<	<	<
	Fe total	<	<	<
	Pt ²⁺	<	0.7	0.7
	Pt ⁴⁺	0.2	0.1	0.3
	Pt total	0.2	0.8	1.0

< : below measurement limit

Table 4-3 Amount of Cu and Pt ions dissolved from Pt–Cu alloys in anodic and cathodic potential scans of CV between 0.05 and 1.4 V estimated from CFTE data.

WE	Dissolved species	Amount of dissolved ions, $\Delta m_x / \text{ng} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$		
		Anodic scan	Cathodic scan	Total
(a) Pt	Pt ²⁺	<	0.8	0.8
	Pt ⁴⁺	0.2	0.1	0.3
	Pt total	0.2	0.9	1.1
(b) Pt–75Cu	Cu ²⁺	14 x 10 ³	13 x 10 ³	27 x 10 ³
	Pt ²⁺	<	11	11
	Pt ⁴⁺	1.2	1.4	2.6
	Pt total	1.2	12.4	13.6
(c) Pt–50Cu	Cu ²⁺	<	<	<
	Pt ²⁺	<	0.8	0.8
	Pt ⁴⁺	0.4	0.1	0.5
	Pt total	0.4	0.9	1.3

< : below measurement limit

4.5 参考文献

- 1) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry*, **75**, 359 (2007).
- 2) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F380 (2014).
- 3) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F845 (2014).
- 4) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *Electrocatalysis*, **6**, 179 (2015).
- 5) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *Mater. Trans.*, **56**, 1214 (2015).
- 6) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F421 (2016).
- 7) G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga and Y. Park, *Electrochim. Acta*, **49**, 1451 (2004).
- 8) A. K. Schuppert, A. A. Topalov, A. Savan, A. Ludwig, and K. J. J. Mayrhofer, *ECS Trans.*, **58**, 587 (2013).
- 9) A. K. Schuppert, A. A. Topalov, A. Savan, A. Ludwig, and K. J. J. Mayrhofer, *ChemElectroChem*, **1**, 358 (2014).
- 10) A. K. Schuppert, A. Savan, A. Ludwig, and K. J. J. Mayrhofer, *Electrochim. Acta*, **144**, 332 (2014).
- 11) P. Jovanovič, A. Pavlišič, V. S. Šelih, M. Šala, N. Hodnik, M. Bele, S. Hočevar and M. Gaberšček, *ChemCatChem*, **6**, 449 (2014).
- 12) A. Pavlišič, P. Jovanovič, V. S. Šelih, M. Šala, N. Hodnik, S. Hočevar and M. Gaberšček, *Chem. Commun.*, **50**, 3732 (2014).
- 13) H. Sasaki, M. Miyake and M. Maeda, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, E82 (2010).
- 14) H. Sasaki and M. Maeda, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18457 (2013).
- 15) D. C. Johnson, D. T. Napp and S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, **15**, 1493 (1970).
- 16) X. Wang, R. Kumar and D. J. Myers, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A225 (2006).
- 17) S. Kim and J. P. Meyers, *Electrochim. Acta*, **56**, 8387 (2011).
- 18) Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, F779 (2012).

- 19) H. You, D. J. Zurawski, Z. Nagy and R. M. Yonco, *J. Chem. Phys.*, 100, 4699 (1994).
- 20) H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato and Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6293 (2009).
- 21) Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 65, 512 (2012).

第5章

電位サイクル下における 白金合金の溶解機構

第5章 電位サイクル下における白金合金の溶解機構

5.1 緒言

第2章において、Pt-M合金からMが選択溶解することによりPt濃縮層が形成するモデルを確立し、その妥当性を実証した。また、Pt濃縮層が形成した後も電位サイクル(CV)下においてPt及びMが溶解していることを誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により明らかにし、その溶解量は添加元素の種類と合金組成より異なることを示した。一方、第3章ではCV下においてPt-M合金からMが溶解する電位やその溶解価数をin-situで測定できるチャンネルフローマルチ電極法(CFTE)を構築し、その定量性について議論しCFTEがPt-M合金の溶解機構研究に有用なことを示した。この手法を用いて第4章では、Pt濃縮層形成後のCV下におけるPt-M合金から溶解するPt及びMの溶解の同時検出に成功し、Pt及びMの溶解開始電位とその溶解価数及び溶解量を測定した。これらの結果から、Pt-M合金の溶解機構においてPtの溶解や拡散がMの溶解に関連性があることが示唆された。

そこで本章では、第2章から第4章で得られた実験事実とこれまでに報告されているPtの溶解や表面拡散の機構を踏まえて、CV下におけるPt-M合金の溶解機構を提案した。

5.2 考察

5.2.1 電位サイクル下における Pt-Fe 合金の溶解機構

CFTE を用いた Pt-50 at. % Fe 合金 (Pt-50Fe-WE) の CV により得られた実験結果を基に, Pt-Fe 合金の溶解メカニズムについて検討する. 第 4 章で得られた Pt-50Fe-WE から溶解した Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} 及び Pt^{4+} の検出電流 (i_{CE}) 変化を, WE の電位に対してプロットしたものを **Fig. 5-1** に示す. なお i_{CE} は, 残余電流 (i_{res}) を引き算した $\Delta i_{\text{CE}} (= i_{\text{CE}} - i_{\text{res}})$ としてプロットされている. Fe の平衡電位 ($E^{\circ}_{\text{Fe(II)/Fe}}$) は -0.44 V なので, $0.05 - 1.4 \text{ V}$ の電位域において Fe は極めて速い速度で溶解するはずである. しかしながら, Fe は H_2SO_4 に浸漬した直後及びその後の 200 cycle の CV により選択的に溶解するため, 結果として合金表面には Pt 濃縮層が形成する. この Pt 濃縮層により, 合金からの Fe の更なる溶解は強く抑制される. Pt 濃縮層の厚み及びポロシティは, 合金の化学組成だけではなく Pt-Fe 合金が経験した電位履歴にも依存する¹⁾. Pt-25Fe-WE の表面は, CFTE で検出することが不可能なほど極めて遅い速度で Fe が溶解することから, Pt-50Fe-WE より緻密な Pt 濃縮層が形成していることが示唆される. **Fig. 5-1** に示されるように, Pt-50Fe-WE から Pt 濃縮層を通して溶解する Fe は, $0.05 - 1.4 \text{ V}$ の間で次の 4 つの電位域に分けることができる.

Region Ia :	$0.25 \text{ V} \rightarrow 0.85 \text{ V}$
Region II :	$1.1 \text{ V} \rightarrow 1.4 \text{ V} \rightarrow 1.2 \text{ V}$
Region III :	$0.9 \text{ V} \rightarrow 0.5 \text{ V}$
Region Ic :	$0.85 \text{ V} \rightarrow 0.25 \text{ V}$

Fig. 5-1 から明らかなように, Region II 及び III では Fe の溶解は Pt の溶解と同時に起こっており, Region Ia 及び Ic では Fe の溶解は Pt の溶解とは関係なく起こっている. その詳細なメカニズムについて, 以下で議論する.

1000 cycle の CV 中に選択溶解した Fe の量 (**Fig. 2-17**) から Pt-50Fe-WE の Pt 濃縮層の厚みを見積もると, 約 90 原子層 (ML) と比較的厚い Pt 濃縮層に覆わ

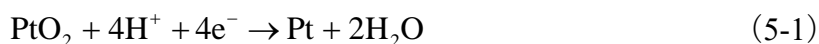
れていることが示唆される。それにもかかわらず、Fe の選択溶解は Pt 濃縮層の形成により抑制されず、引き続き起こっている。Fig. 2-16 に示した 1000 cycle 後の S_R は約 6 であることから、Pt-50Fe-WE 表面に形成した Pt 濃縮層は Fig. 5-2 に示すようなナノポーラス構造であることが示唆される。したがって、Fe の選択溶解は Pt 濃縮層に存在するピットの底から起こっていることが推察される。このピット底からの Fe の溶解を模式的に表した図を、Fig. 5-3 に示す。Fig. 5-1 より、Pt-50Fe-WE の水素の吸脱着領域 ($<0.25\text{ V}$) において Fe イオンは検出されないことがわかる。しかしながら、電気二重層領域 (DL region) において Fe の Fe^{2+} としての溶解が $0.25 - 0.75\text{ V}$ で、続いて Fe^{3+} の溶解が $0.60 - 0.85\text{ V}$ まで検出される (Region Ia)。第 3 章の結果から、Fe は $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中で不働態化し (フレード電位: 0.52 V)、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} はそれぞれ主に活性溶解域及び不働態化域で検出された。Pt-50Fe-WE から溶解する Fe^{2+} と Fe^{3+} の遷移電位は、Fe-WE から溶解する Fe^{2+} と Fe^{3+} の遷移電位と比較して近い値を示す。ただし、Pt-50Fe-WE から溶解する Fe の i_{CE} は、Fe-WE と比較して 2 - 3 オーダー程度低い。その後 Fe の溶解は、Pt 表面に O 原子が吸着する領域 ($0.85 - 1.1\text{ V}$) にアノード掃引されると、再度抑制される。これらの事実から、 0.85 V 以下における Fe の溶解は、Pt 原子の表面拡散による寄与であることが示唆される。もし Pt 原子の表面拡散が容易に起こると仮定すれば、最表面に存在する Pt 原子近くに存在する Fe 原子は、Fig. 5-3 に示されるように溶液に直接さらされ、間も無く溶液中に溶解すると考えられる。

水素吸着及び酸素吸着領域 ($<0.25\text{ V}, >0.85\text{ V}$) において、 H_{ad} 及び O_{ad} により Pt 原子の表面拡散は極めて阻害されると考えられる。Fujiwara らは、密度汎関数計算において Pt 表面に 0.5 ML の H_{ad} 及び O_{ad} を吸着させた状態を仮定すると、Pt の表面拡散エネルギーがそれぞれ 2 及び 4 倍大きくなり、Pt の表面拡散が起こりにくくなることを報告している²⁾。また、Pt-Co 合金や Pt-Fe 合金が DL region に定電位分極または DL region を含む電位域を CV されると、Pt の表面拡散が起こることが in-situ STM により確認されている^{3),4)}。したがって、Fe の溶解は 0.25

V以下では H_{ad} の吸着により、0.85–1.1 V では O_{ad} の吸着により抑制されると考えられる。一方で、DL region においては H_{ad} や O_{ad} がいないために Pt の表面拡散は極めて起こりやすいと考えられる。4.3.1.4 で議論したように、DL region における Fe の溶解は CV の E_U に依存する。 $E_U = 0.6$ V の場合、Fe の溶解及び S_R はサイクル数の増加とともに減少していき (Fig. 4-8, 9), 定常状態に達すると Fe の溶解は抑制される。CV による S_R の減少は、Pt の表面拡散により表面 Pt 原子が安定化したことを示している。その結果、さらなる Pt の表面拡散は阻害され、Fe の溶解は抑制されたと考えられる。一方で、Pt–50Fe–WE が高電位 ($E_U = 1.4$ V) まで分極されると、 S_R は高電位において表面のラフニングが起こるためサイクル数の増加に伴い増加する^{5),6)}。それに伴い Pt の表面拡散が促進され、結果として Fe の溶解を促進していると考えられる。

電位がアノード掃引時で 1.1 V 付近に掃引されると、Fe の Fe^{3+} としての溶解が発生する (Region II)。この Fe の溶解開始電位は、Pt の Pt^{4+} としての溶解開始電位と極めて近いことがわかる。したがって Fig. 5-3 に示されるように、最表面原子層に存在する Pt 原子が溶解することにより、溶解した Pt 原子の下に存在する Fe 原子の溶解を促進すると考えられる。1.1–1.2 V の電位域において、 O_{ad} が Pt 原子と位置交換をする”place exchange”が発生すると報告されており⁷⁾、Pt はこの place exchange が起こる電位に極めて近い電位域から Pt^{4+} として溶解することが報告されている⁸⁾。つまり、この領域における Pt–50Fe–WE からの Pt の溶解は place exchange により誘起されると考えられる。Region II においては、この place exchange による Pt の溶解が、Fe の溶解を促進していると推察される。過去の報告では、アノード掃引時のこの電位域以下の領域 (0.6–1.0 V) においてもごく少量の Pt が Pt^{2+} として溶解することが報告されているが⁸⁾⁻¹¹⁾、本研究では Pt^{2+} の溶解速度が CFTE の検出限界以下であったために検出されなかったものと考えられる。0.85–1.1 V の間で Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の双方が検出されなかったことから、Pt の Pt^{2+} としての溶解が極めて少ないため、この溶解が Fe の溶解を促進しなかったと考えられる。

カソード掃引時には、Fe は Region III 及び Region Ic の二つの領域において主に溶解する。Region Ic では、アノード掃引時の Region Ia と同様に DL region において Fe の溶解は進行する。Region III では、Pt 酸化物が還元される際に Fe が Fe³⁺として溶解する。Fig. 5-1 から明らかなように、Region III では Fe の溶解に先立って Pt の溶解が起こっていることがわかる。著者の所属する研究室では、次に示す反応で Pt の高次酸化物 (PtO₂) がカソード掃引時に Pt に還元されるとともに、Pt が Pt²⁺として溶解することを報告している²⁾。



上記の反応の過程で、PtO₂の一部が Pt²⁺に還元されることにより、Pt が Pt²⁺として溶解していると考えられる。したがって、カソード掃引時における Pt の Pt²⁺としての溶解には、先行するアノード掃引時における PtO₂の形成が必要である。Jerkiwicz らは、AES 分析により PtO₂の形成が 1.1 V 以上で起こることを報告している⁷⁾。この結果は、E_U=1.0 V の時に Pt²⁺と Fe³⁺の双方が検出されなかったのに対して、E_U=1.4 V の時に Pt²⁺と Fe³⁺の双方が溶解検出された事実と良い一致を示している。したがって、Region III において Pt の溶解が Fe の溶解を促進していることが明らかになった。

5.2.2 電位サイクル下における Pt-Cu 合金の溶解機構

CFTE を用いた Pt-75Cu-WE の CV により得られた実験結果を基に、Pt-Cu 合金の溶解メカニズムについて検討する。第 4 章で得られた Pt-75Cu-WE から溶解した Cu²⁺、Pt²⁺及び Pt⁴⁺の *i*_{CE} 変化を、WE の電位に対してプロットしたものを Fig. 5-4 に示す。なお *i*_{CE} は、Pt-50Fe-WE と同様に *i*_{res} を引き算した Δ*i*_{CE} (= *i*_{CE} - *i*_{res}) としてプロットされている。E⁰_{Cu/Cu(I)}が 0.337 V vs. SHE なので、0.05 - 1.4 V の電位域の E⁰_{Cu/Cu(I)}より 貴な電位域において、Cu は極めて速い速度で溶解することが予想される。しかしながら、Cu は H₂SO₄に浸漬した直後及びその後の

10 cycle の CV により選択的に溶解するため、結果として合金表面には Pt 濃縮層が形成する。ただしこの時に形成する Pt 濃縮層は、**Fig. 2-22** から明らかなように表面に無数のピットを有しており、合金からの Cu の溶解に対する抑制能はそれほど大きくないと考えられる。一方、Pt-50Cu-WE の表面は、CFTE で検出することが不可能なほど極めて遅い速度で Cu が溶解することから、Pt-75Cu-WE より緻密な Pt 濃縮層が形成していることが示唆され、それが表面観察により確認されている (**Fig. 2-21**)。 **Fig. 5-4** に示されるように、Pt-75Cu-WE から Pt 濃縮層を通して溶解する Cu は、0.05 – 1.4 V の間で次の 3 つの電位域に分けることができる。

Region I :	0.7 V → 1.1 V
Region II :	1.1 V → 1.4 V → 1.1 V
Region III :	1.1 V → 0.7 V

Fig. 5-4 に示されるように、Pt-75Cu-WE から Pt 濃縮層を通して溶解する Cu は、0.05 – 1.4 V の間の 0.7 V 以上の領域においてアノード掃引からカソード掃引にかけて連続的に起こっており、Region II 及び III では Cu の溶解は Pt の溶解と同時に起こっており、Region I では Cu の溶解は Pt の溶解とは関係なく起こっている。その詳細なメカニズムについて、以下で議論する。

1000 cycle の CV 中に選択溶解した Cu の量 (**Fig. 2-20**) から Pt-75Cu-WE の Pt 濃縮層の厚みを見積もると、約 24900 ML と極めて厚い Pt 濃縮層に覆われていることが示唆される。それにもかかわらず、Cu の選択溶解は Pt 濃縮層の形成により抑制されず、引き続き起こっている。**Fig. 2-19** に示した 1000 cycle 後の S_R が約 1400 であることや、表面に無数のピットが形成していること (**Fig. 2-22**) から、Pt-75Cu-WE 表面に形成した Pt 濃縮層は Pt-50Fe-WE と同様にナノポーラス構造である (**Fig. 5-2**)。ただし、その厚みは Pt-75Cu-WE の方が Pt-50Fe-WE と比べて著しく厚く成長している。また、FE-AES のデプスプロファイル (**Fig. 2-24**) から Pt 濃縮層と母相で組成は明確に異なっていることが明らかなため、

Cu の選択溶解はこれだけ厚い Pt 濃縮層のピットの底から主に起こっていることが推察される。ただし第3章の結果と比較すると、Pt-75Cu-WE から溶解する Cu の i_{CE} は、Cu-WE と比較して 1-2 オーダー程度低い。Fig. 5-5 はこのピットの様子を模式的に表した図であり、Pt-75Cu-WE は Erlebacher らに報告された fcc 金属のパーコレーション閾値より Cu を多く含んでいるため¹²⁾、ピット底には X マークで示される Cu の連続的な原子のパスが存在している。このピット底での溶解メカニズムは次のように考えることができる。

Fig. 5-4 より、水素の吸脱着領域 (< 0.35 V) において Cu^{2+} は検出されないことがわかるが、これは $E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu(II)}}$ より卑な電位域に相当するためと考えられる。続いて DL region (0.3 V – 0.6 V) に掃引されても、Pt-50Fe-WE とは異なり Pt の表面拡散が起こる電位域においても、Pt-75Cu-WE から Cu の溶解は発生していない。その後電位を 0.70 V (Region I) まで掃引すると、Cu の溶解が Fig. 5-5 に示すようなピット底から開始されると考えられる。この溶解開始電位は、定常電気化学測定により決定された Pt-75Cu から Cu の激しい溶解が始まる E_c の値 (0.73–0.75 V) と極めて近い値を示している¹³⁾。このように、Cu の溶解開始電位が貴にシフトするのは、極めて厚い Pt 濃縮層の形成により Cu の活量が低下したためと考えられる。その後 Pt の溶解を伴わない 1.2 V 以下の領域においては、ピット底に Cu の選択溶解により Pt が濃縮するため、ピット内の Cu 活量が低下することで Cu の溶解は電位に対して増加しないと考えられる。4.3.2.4 で議論したように、DL region における表面拡散と Cu の溶解の関係については、 $E_U = 0.6$ V の場合の結果を見るとより明確にすることができる。 $E_U = 0.6$ V の場合、Cu の溶解はサイクルの初期から全く検出されない一方 (Fig. 4-16)、 S_R はサイクルの増加とともに減少していくことがわかる (Fig. 4-17)。この CV による S_R の減少は、Pt の表面拡散により表面 Pt 原子が再構成して安定化していくためと考えられる。つまり、Pt 濃縮層の形成により Cu の溶解開始電位は貴化しており、仮に Pt の表面拡散により Cu 原子が表面に曝されたとしても Cu の溶解は発生しないと考えられる。

電位がアノード掃引時の 1.1 V 付近 (Region II) に掃引されると, Cu の Cu^{2+} としての溶解が急激に増加する. この溶解が急激に増加する電位は, Pt の Pt^{4+} としての溶解開始電位と極めて近い. これは先行するアノード掃引によりピット底に濃縮した Pt 原子が溶解することにより, ピット内の Cu 活量が増加するため Cu 原子の溶解を促進すると考えられる. 1.2 V 以上の電位域においては place exchange により Pt が溶解することが可能な電位にあるため, ピット内で Pt の濃縮は起こりにくくなるため Cu の溶解が電位に対して著しく増加したものと考えられる.

カソード掃引時には, Cu の溶解は 1.4 V から 1.1 V にかけて (Region II) 急激に減少していき, その後溶解はほぼ定常になり最終的に 0.7 V (Region III) で抑制される. この間に, Pt の高次酸化物 (PtO_2) がカソード掃引時に Pt に還元されるとともに, Pt が Pt^{2+} として溶解する領域 (1.0 – 0.6 V) がある. しかしながら, 先ほどの 1.2 V 以上における Pt 溶解が Cu 溶解を加速したのとは異なり, この領域において Pt 溶解により Cu 溶解は促進されていないように見える. これは, 先行する掃引中に大量の Cu が溶解するためピット底内の Cu が枯渇していることや, 1.2 V 以上と比較して 1.0 – 0.6 V は Cu の溶解に対する過電圧が低いいため, Pt の溶解により Cu が表面に曝されてもそれほど速い速度で溶解しないためと考えられる. Mayrhofer らは, Pt-57Cu 合金を 1.8 V で定電位分極保持して Cu を大量に溶解させた時, 合金表面近傍に存在する Cu の枯渇により溶解量が時間と共に減少することを報告している. この結果は, アノード掃引時と比較してカソード掃引時の Cu 溶解量が少なくなった結果と良く一致している¹⁴⁾.

5.3 結言

第2章から第4章で得られた知見とこれまでに報告されている Pt の溶解や表面拡散の機構を踏まえて、以下に示す CV 下における Pt-M 合金の溶解機構を提案した。

・ Pt-50Fe-WE からの Pt 溶解は、place exchange の起こる 1.2 V 以上の電位域において Pt^{4+} として起こり、Pt 酸化物が還元されるカソード掃引時の 0.9–0.6 V の電位域において Pt^{2+} として発生する。また、この Pt 溶解により Fe の Fe^{3+} としての溶解が促進される。一方、Fe の Fe^{2+} としての溶解は、両掃引時の 0.25–0.85 V の領域で Pt の表面拡散により促進される。

・ Pt-75Cu-WE からの Pt 溶解は、Pt-50Fe-WE と同様の電位域において発生する。一方 Cu の溶解は、CV の 0.7 V 以上の電位域で連続的に起こっており、特に 1.2 V 以上で起こる place exchange による Pt 溶解により著しく促進される。なお、Pt-50Fe-WE とは異なり、Pt の表面拡散による Cu 溶解の促進は認められないが、これは Pt 濃縮層形成による Cu の活量低下に起因する。

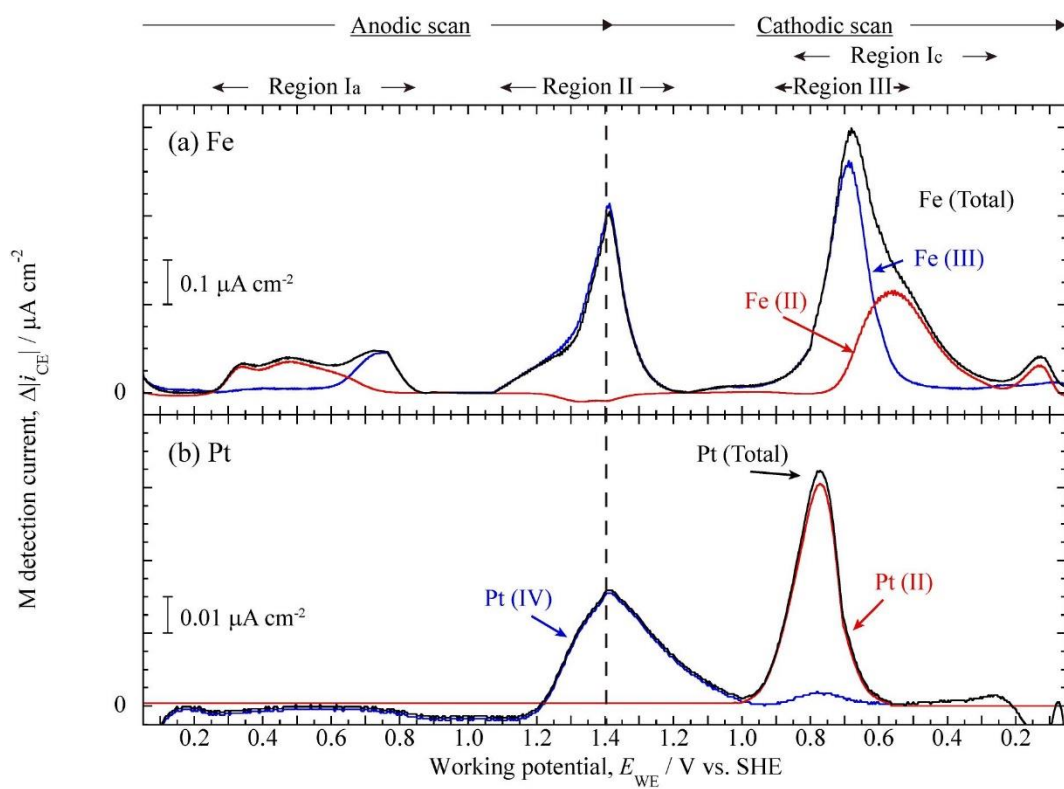


Figure 5-1 Collector current $|\Delta i_{CE}|$ after subtracting the base current. (a) Fe^{2+} and Fe^{3+} and (b) Pt^{2+} and Pt^{4+} dissolved from Pt-50Fe.

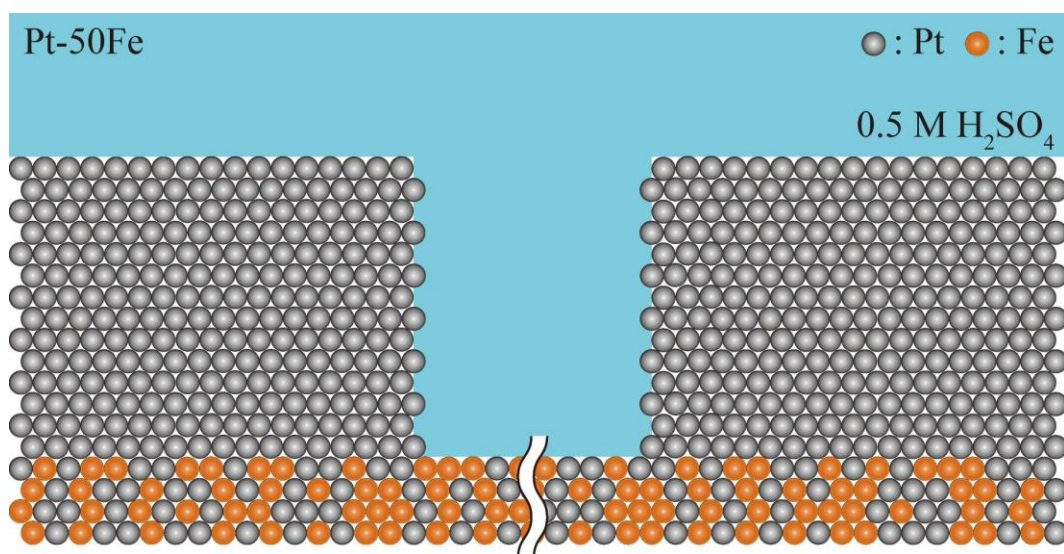


Figure 5-2 Schematic of a nanoporous Pt-enriched layer formed on the Pt-50Fe alloy surface.

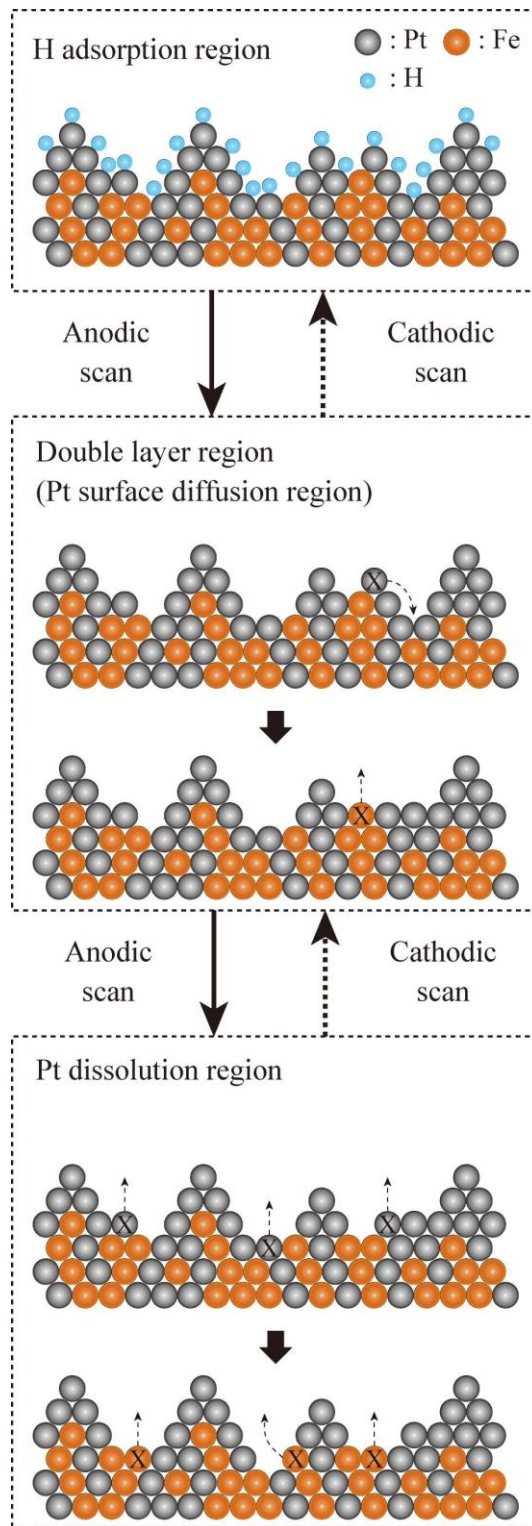


Figure 5-3 Schematic of dissolution of Pt-50Fe alloy at the bottom of the pore in Fig. 5-2 during potential cycling.

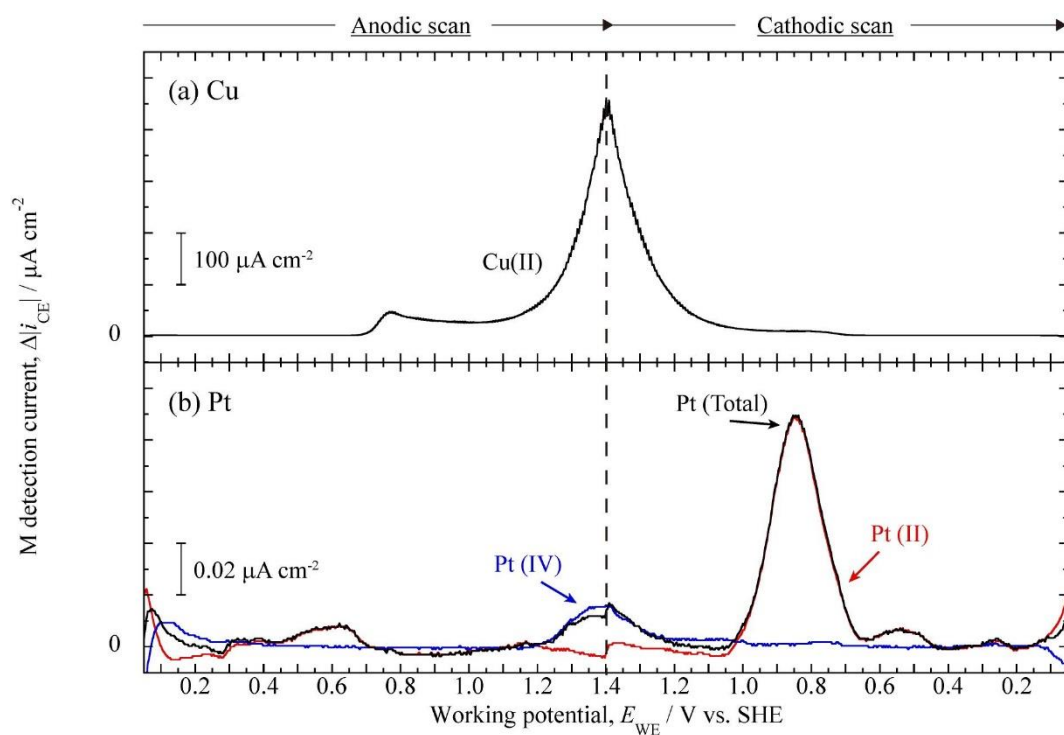


Figure 5-4 Collector current $|\Delta i_{CE}|$ after subtracting the base current. (a) Cu^{2+} and (b) Pt^{2+} and Pt^{4+} dissolved from Pt-75Cu.

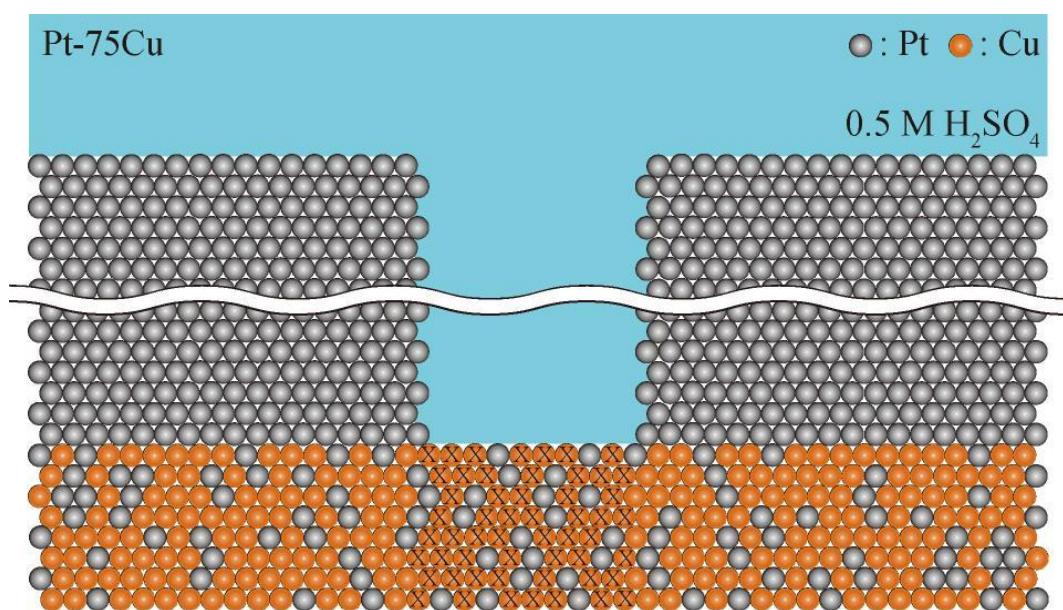


Figure 5-5 Schematic of a nanoporous Pt-enriched layer formed on the Pt-75Cu alloy surface.

5.4 参考文献

- 1) Y. Hoshi, E. Tada, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, 85, 268 (2012).
- 2) Y. Fujiwara, L. Qi, T. He and J. Li, 214th ECS Meeting, Abstract #2906 (2008).
- 3) L. Wan, T. Moriyama, M. Ito, H. Uchida and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 1, 58 (2002).
- 4) Q. Xu, E. Kreidler, and T. He, *Electrochim. Acta*, 55, 7551 (2010).
- 5) H. You, D. J. Zurawski, Z. Nagy, and R. M. Yonco, *J. Chem. Phys.*, 100, 4699 (1994).
- 6) H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato and Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6293 (2009).
- 7) G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga and Y. Park, *Electrochim. Acta*, 49, 1451 (2004).
- 8) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F380 (2014).
- 9) S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota and N. Kamiya, *ECS Trans.*, 3, 625 (2006).
- 10) S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota and N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B153 (2007).
- 11) A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 156, C253 (2009).
- 12) D. M. Artymowicz, J. Erlebacher and R. C. Newman, *Philos. Mag.*, 89, 1663 (2009).
- 13) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B455 (2005).
- 14) A. K. Schuppert, A. Savan, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer, *Electrochim. Acta*, 144, 332 (2014).

第 6 章

総括

第6章 総括

6.1 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、近年問題となっている地球温暖化やエネルギー問題を解決するためのエネルギー変換デバイスとして注目されており、普及へ向けた研究開発が精力的に行われている。しかしながら、その普及にはコストの大幅な削減が必要不可欠であり、コストの大部分を占める Pt 触媒使用量の低減が求められている。そこで、Pt 触媒に代わる Pt-M 合金触媒の開発が進められているが、Pt 及び M の溶解劣化が深刻な問題となっている。PEFC の長期耐久性を保証するためには、Pt-M 合金から溶解する Pt 及び M の溶解を抑制することが必須であり、そのためには Pt-M 合金の溶解機構を解明する必要がある。そこで本論文では、基礎研究として Pt-M 合金から M の選択溶解により形成する Pt 濃縮層の形成機構の解明、及び Pt 濃縮層形成後の PEFC 作動模擬環境下における Pt-M 合金の溶解をその場測定し、Pt-M 合金の溶解機構を提案した。

本章では、本論文で得られた知見を基に Pt-M 合金触媒を高耐久化するための M の選択や電気化学的処理の方法を提案し、本論文の総括を行う。

6.2 Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針の提案

第 2 章より、浸漬試験及び電位サイクル試験 (CV) と評価方法は異なるものの、Pt-M 合金 (M: Co, Fe, Cu) において M の選択溶解により合金表面に形成する Pt 濃縮層の構造が変化する M 組成の閾値が存在することを明らかにした。Pt-rich な Pt-M 合金では、M の選択溶解及び合金表面の再形成により緻密な Pt 濃縮層を形成し、M の選択溶解が抑制される。一方、M-rich な Pt-M 合金では、M の選択溶解及び合金表面の再形成によりポーラス化した Pt 濃縮層が形成するため、M の選択溶解は抑制されない。この Pt 濃縮層の構造が変化する M 組成の閾値は、M の標準電極で電位が貴なほど M-rich 側にシフトするため、Pt-M 合金に加える添加元素種としては貴な M ほど耐食性が向上する。

第 5 章より、CV 中に Pt-M 合金から溶解する M は、Pt の表面拡散及び溶解に

より促進されることを明らかにした。すなわち、Pt の表面拡散や溶解を抑制できれば、M の溶解を抑制できることが示唆された。Pt の表面拡散や溶解は、電気化学活性面積 (S_{ECSA}) と強く関連しており、 S_{ECSA} が大きいほど表面に露出する低配位数の Pt 原子が多く存在するため、これらが促進される。ここで S_{ECSA} の増大は、CV の上限電位が 1.4 V の場合、Pt の溶解とそれに伴う M の溶解により誘起される。一方、CV の上限電位が 0.6 V の場合、Pt の溶解が発生せず表面拡散のみが発生するため、合金表面の再構成が進み S_{ECSA} が徐々に減少していき、最終的には Pt の表面拡散もほぼ発生しなくなるため、M の溶解も抑制され耐久性が向上する。

以上より、Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針としては、添加元素種として標準電極電位が貴な元素を添加すること。また、Pt-M 合金触媒をあらかじめ 0.05 - 0.6 V のような Pt の溶解が発生しない上限電位の下で CV を施すことで、Pt-M 合金表面に存在する低配位数の Pt 原子数を減少することが重要であることが示された。このような Pt-M 合金設計をすることで、PEFC 作動環境下において高耐久性を有する Pt-M 合金触媒が作製可能となることが示唆される。

6.3 本論文の総括

以下、本論文の各章で得られた結果を総括する。

第1章「緒論」では、地球温暖化などエネルギー問題の解決方策として PEFC の重要性とその課題について言及した。特に、Pt-M 合金触媒の溶解劣化に関する従来研究を概括し、Pt-M 合金の溶解機構の解明が PEFC の普及に重大な意義があることを示した。また、本論文の目的と構成を示した。

第2章「添加元素の選択溶解による白金濃縮層の構造」では、0.5 M H₂SO₄ 中における Pt-Co 合金薄膜の浸漬試験と誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) による Co の溶解量分析を組み合わせ、Pt 濃縮層の形成機構を検討した。浸漬試験中の Co 溶解量 (Δm_{Co}) は、合金中に含まれる Co の組成が増加するにつれて指数関数的に増加することを明らかにした。また、電気化学活性面積 (S_{ECSA}) も合金中の Co 組成の増加に伴い増加し、Co 含有量の低い Pt-Co 合金 (< 50 at. %) の Δm_{Co} と S_{ECSA} は浸漬時間に対してほぼ変化がないこと、及び Co 含有量の高い Pt-Co 合金 (> 70 at. %) の Δm_{Co} と S_{ECSA} は浸漬時間の増加に伴い直線的に増加することを明らかにした。これらの結果から、Co 含有量の低い Pt-Co 合金は浸漬初期に Co の選択溶解により形成する Pt 濃縮層により完全に覆われていることを推定した。一方、Co 含有量の高い Pt-Co 合金表面に形成する Pt 濃縮層はポーラスになり、Pt 濃縮層を形成してもピット底からの Co の選択溶解が抑制されないモデルを提案した。さらに、0.5 M H₂SO₄ 中におけるバルク材 Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金の電位サイクル試験 (CV) と ICP-MS による Pt 及び Fe (Cu) の溶解量分析の結果から、Pt 濃縮層の構造にかかわらず CV により Pt 及び Fe (Cu) の選択溶解が起こることを明らかにした。なお、バルク材 Pt-Cu 合金の走査型電子顕微鏡を用いた表面観察とオージェ電子分光法を用いた Pt 濃縮層の構造分析の結果から、合金中の Cu 組成が増加すると CV により表面にナノポーラス構造が形成し溶解が深さ方向に進んでいくことが確認され、Pt-Co 合金薄膜の実験結果を基

に提案した Pt 濃縮層形成モデルの妥当性を実証した。

第 3 章「溶解のその場測定を実現するチャンネルフローマルチ電極法の構築」では、Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金から溶解する Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} をチャンネルフローマルチ電極法 (CFTE) の検出電極において検出可能な電位 (E_{CE}) の決定とその定量性について検討した。各塩 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}) を含む 0.5 M H_2SO_4 中における Au の分極測定と拡散限界電流の理論式を用いて、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} を検出する E_{CE} をそれぞれ 1.0, 0, 0 V vs. SHE と決定した。これらの E_{CE} を用いた CFTE による Fe のアノード分極測定の結果から、Fe は活性溶解域で Fe^{2+} として溶解し、不働態域で Fe^{2+} と Fe^{3+} の双方として溶解することを示した。また、不働態域においては、電位が貴になるほど Fe^{3+} としての溶解が支配的になることを明らかにした。この時、検出電流から算出される溶解電流が作用電極電流と良く一致することから、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} を検出する E_{CE} は高い定量性があることが示した。一方、 Cu^{2+} を検出する E_{CE} に関しては検出効率が最大でも 70% 程度であることから、CFTE による Cu の検出は定性的であることを示した。さらに、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} を検出する E_{CE} を用いた CFTE による Pt-50 at. % Fe (Pt-50Fe) の CV 測定の結果から、検出電流から算出される 1 cycle 中の Fe の溶解量が ICP-MS (第 2 章) で得られた溶解量と極めて近い値を示すため、Pt-Fe 合金から溶解する数 ng の Fe を定量できることが明らかになり、Pt-Fe 合金の溶解機構の解明に CFTE が有用であることを示した。

第 4 章「チャンネルフローマルチ電極法による白金合金から溶解する白金及び添加元素の検出」では、CFTE による Pt-Fe 及び Pt-Cu 合金から CV 中に溶解する Pt 及び Fe (Cu) の同時検出を試みた。各 Pt-M 合金から Pt は、place exchange の起こる 1.2 V 以上の領域で Pt^{4+} として溶解し、Pt の高次酸化物 (PtO_2) の還元が起こるカソード掃引時の 0.9 – 0.6 V で Pt^{2+} として溶解することを示した。また、Pt の溶解量は S_{ECSA} が大きくなると増加することを示した。なお、 PtO_2 の形成が起こらない上限電位で CV を折り返すと、カソード掃引時における Pt^{2+} の溶

解は検出されないことから、カソード掃引時の Pt^{2+} としての溶解は先行するアノード掃引時での PtO_2 形成が重要な役割を担っていることを明らかにした。Pt-50Fe から Fe は、アノード及びカソード掃引時の 0.25–0.75 V (DL region) にて Fe^{2+} として溶解し、Pt の place exchange が起こる 1.1 V 以上の電位域と PtO_2 の還元が起こるカソード掃引時の 0.9–0.5 V にて Fe^{3+} として溶解することを示した。また、Pt-75Cu からの Cu^{2+} の溶解は、0.7 V 以上の電位域で連続的に起こっており、特に 1.2 V 以上で著しく促進されることを示した。一方、Pt-25Fe 及び Pt-50Cu から溶解する Fe 及び Cu は CFTE の検出限界以下であることから、合金表面に形成した緻密な Pt 濃縮層が Fe 及び Cu の選択溶解を強く抑制することを明らかにした。

第 5 章「電位サイクル下における白金合金の溶解機構」では、第 2 章から第 4 章で得られた Pt 及び M の溶解に関する知見と、これまでに報告されている Pt の溶解機構及び表面拡散機構を踏まえて、CV 下における Pt-M 合金の溶解機構を検討した。Pt-50Fe からの Fe 溶解は、Pt の溶解及び表面拡散と強く関連していることを明らかにし、Pt の溶解により Fe の Fe^{3+} としての溶解が促進され、Pt の表面拡散により Fe の Fe^{2+} としての溶解が促進されることを提案した。一方、Pt-75Cu からの Cu 溶解は、1.2 V 以降の Pt 溶解により著しく促進されるが、Pt の表面拡散により促進されないことを提案した。

第 6 章「総括」では、Pt-M 合金触媒の高耐久化への指針を提案し、本論文の第 1 章から第 5 章までを総括した。

Appendix

パルスめっきにより作製した
白金銅合金ナノ粒子の溶解機構

Appendix

パルスめっきにより作製した白金銅合金ナノ粒子の溶解機構

A.1 緒言

実際の固体高分子形燃料 (PEFC) に用いられる触媒は, その Pt 使用量の低減を実現すべく比表面積を増大させるために超微粒子が用いられているが, バルク材や薄膜材料と異なりその溶解特性にサイズ依存性がある. Sieradzki らは Pt の溶解特性について, 第一原理計算と H_2SO_4 中における Pt ナノ粒子 (1.2 – 3.0 nm) の溶解試験を組み合わせ, Pt の粒径が小さくなればなるほど Pt の Pt^{2+} としての溶解開始電位が低くなることを報告している^{1),2)}. また Sheng らは, 異なる平均粒径分布を有する Pt ナノ粒子 (2.0, 3.1, 4.7 nm) に対して劣化加速試験として, 0.5 M H_2SO_4 中で電位サイクル (CV, 0.6 – 1.0 V, 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 80 °C) 試験を行った³⁾. その結果, 2.0 及び 3.1 nm の Pt 粒子の電気化学活性面積 (S_{ECSA}) は 0 – 400 cycle で急激に減少し, 4.7 nm の Pt ナノ粒子の初期の S_{ECSA} とほぼ同じ値になることを報告した. 一方, 4.7 nm の Pt ナノ粒子はサイクルに伴う S_{ECSA} の変化がほとんどなかったことから, 2.0 nm や 3.1 nm の平均粒径分布を持つ場合, 粒径の小さな Pt ナノ粒子の溶解とオストワルド成長の寄与により粒径が 4.7 nm 近くまで粒子が粗大化してその後は安定化すると結論付けた. さらに Oezaslan らは, Pt–Co 及び Pt–Cu 合金バルク材 (> 100 nm) と比較し合金ナノ粒子 (< 100 nm) は, 特に粒径が 5 nm 以下において最表面層に存在する Pt 原子の化学的安定性が低いことを報告している⁴⁾. これらの事実から, そもそも高比表面積の代償として Pt 触媒は化学的に不安定であり, PEFC 使用環境下で Pt が多量に溶解し, 触媒そのものの長期耐久性が劣化する原因となることがわかる. ところで, 第 2 – 5 章までに行われた実験から得られた知見は, PEFC 使用環境下における Pt–M 合金の溶解機構を解明し, Pt–M 合金触媒の耐久性向上には極めて重要なものと考えられる. しかしながら, 第 4 章までの実験は全てバルク材または薄膜 Pt–M 合金を用いて行われた基礎研究であるため, 実際の溶解挙動とは少し異

なる可能性がある。そのため、今後は Pt-M 合金ナノ粒子を用いた溶解機構の調査が必要と考えられる。

一方、PEFC 中の Pt 使用量を低減するために、触媒の超微粒子化とは異なるアプローチとして、電析法による触媒作製が検討されている。従来、触媒作製の方法として Impregnation method⁴⁾⁻¹⁰⁾, Polyol method¹¹⁾⁻¹³⁾, Microemulsion method¹⁴⁾⁻¹⁶⁾, Colloidal method^{17), 18)}, Seed-mediated growth method¹⁹⁾などが検討されてきたが、これらの方法は集電体であるカーボン上に触媒が担持されない可能性があり、実際の Pt 担持量に対する触媒としての Pt 利用効率はそれほど高くない。それに対し電析法で触媒を作製すると、電氣的導通のある集電体のカーボン上にのみ Pt を電析させることができるため、理論上 Pt 利用率を 100%とすることができる。これまでに Pt の電析に関する報告は多数なされており²⁰⁾⁻²⁸⁾, 近年では Pt-Au²⁹⁾, Pt-Co³⁰⁾⁻³²⁾, Pt-Fe^{33), 34)}, Pt-Ni^{35), 36)} 及び Pt-Cu 合金³⁷⁾といった合金系への応用についても報告されている。Pt-M 合金ナノ粒子を作製する電析法の中でも、二つの異なる電位を与えて電析を行うパルスめっきは³⁵⁾⁻³⁷⁾, その粒径制御が容易であることやめっき浴の管理が容易であることから特に期待されている触媒作製方法である。

本論文でこれまでに得られた結果から、合金への添加元素種として Co, Fe 及び Cu の中では、Cu が最も高い耐食性を有することが分かっている。したがって本章では、パルスめっきにより粒径を制御した Pt-Cu 合金ナノ粒子を作製し、その溶解機構について検討すること。また、バルク材とナノ粒子の溶解機構に違いが現れるかについて検討することを目的とした。

A.2 実験方法

A.2.1 パルスめっきによる Pt-Cu 合金ナノ粒子の作製

Pt-Cu 合金ナノ粒子を電析する基板として、グラッシーカーボン (GC, 1.5 × 1.5 cm) 及び Au グリッドに C 支持膜を 10 nm を塗布した TEM グリッド (CF300-AU-TH, Electron Microscopy Sciences) を準備した。GC は、# 2000 までエメリー紙で研磨した後、アセトン及び Milli-Q 水でそれぞれ 15 min 洗浄した後、130 °C で 12 h 以上乾燥させて電析用の基板として用いた。一方、TEM grid は C 支持膜の破壊を防ぐため、前処理を施すことなくそのまま使用した。

パルスめっきは、**Fig. 2-6** に示す 2 つの部屋からなるテフロン製のセルを用いて行った。作用電極 (WE) は GC 及び TEM グリッドであり、試験面積は GC 及び TEM グリッドにそれぞれニトフロンテープ (NITTO DENKO) 及び O-ring を用いてそれぞれ 0.5, 0.05 cm² に調整した。参照電極 (RE) には、ダブルジャンクションの飽和 KCl-銀-塩化銀電極を用い、対極 (CE) には C ロッドを用いた。試験溶液は、0.5 M Na₂SO₄ (99.5 %) 及び 6 mM K₂PtCl₄ (99 %) にそれぞれ 0, 6, 400 mM CuSO₄ · 5H₂O (99.5 %) となるようにそれぞれの塩を秤量し、H₂SO₄ (> 96.0 %) と Milli-Q 水 (18 MΩ·cm) により pH が 2 となるように調整した。以降本文中では、これらのめっき浴をそれぞれ Pt₆Cu₀, Pt₆Cu₆, Pt₆Cu₄₀₀ と表記する。これらの試験溶液は全て 25 °C に保たれ、空気開放下においてパルスめっきを行った。パルスめっきには、モジュール型ポテンシオスタット/ガルバノスタット (Bio-logic Science Instruments, VSP-300) を用いた。なお、本文中における電位は、全て標準水素電極 (SHE) 基準に換算して示した。

パルスめっきの電位選定には、Shigihara らが測定した 6 mM K₂PtCl₄ 及び 40 mM CuSO₄ 溶液中における GC のカソード分極曲線 (**Fig. A-1**) を参考に決定した³⁸⁾。各めっき浴で共通して、核発生及び成長電位 (E_{on}) と成長終了電位 (E_{off}) はそれぞれ -0.05 V (3 ms) と 0.4 V (30 ms) を用い、これら E_{on} と E_{off} 二つの電位の組み合わせを 1 cycle として合計 50 cycle 与えた。ただし、Pt₆Cu₄₀₀ のみ Cu リッチな Pt-Cu 合金ナノ粒子を作製するために、 E_{off} を Cu の溶解しない 0.2 V

(30 ms) として、粒径の粗大化を防ぐために合計 10 cycle のパルスを与えた。電析後の Pt-Cu 合金ナノ粒子は、パルスめっき後にすぐにめっき浴から取り出し、Milli-Q 水で洗浄した。

A.2.2 電位サイクル試験

Pt-Cu 合金ナノ粒子に対して、0.5 M H₂SO₄ 中で電位サイクル試験 (CV) を行った。試験条件は、下限電位 (E_L) を 0.05 V に固定し、上限電位 (E_U) を 0.6, 1.0, 1.4 V として走査速度 100 mV·s⁻¹ で行った。サイクル数は、観察用の Pt-Cu 合金ナノ粒子では連続で最大 35000 cycle の CV を行った。一方、Pt-Cu 合金ナノ粒子から溶解する Pt 及び Cu の量を評価する時は、100 cycle ずつ溶液交換を行い合計で 1000 cycle 行った。この溶解量評価には、2.2.2.2 と同様に誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, Agilent Technologies, 7700x) を用いた。検量線は、原子吸光分析用の Pt 及び Cu の標準原液を希釈して用い、測定濃度を含むような 3 点とブランク (0.5 M H₂SO₄) を用いて作製した。

A.2.3 Pt-Cu 合金ナノ粒子のキャラクタリゼーション

A.2.3.1 誘導結合プラズマ質量分析による Pt-Cu 合金ナノ粒子の化学組成評価
電析した Pt-Cu 合金ナノ粒子の化学組成を調査するために、王水を用いた合金ナノ粒子の全溶解試験を行った。全量 9 ml のポリプロピレン製容器内に合金ナノ粒子を GC 基板ごと挿入し、HCl (35 – 37 %) 0.419 ml, HNO₃ (60 – 61 %) 0.081 ml 及び Milli-Q 水を 0.5 ml 加え、ホットプレートを用い 95 °C で 12 h 以上加熱して Pt-Cu 合金ナノ粒子を全て溶解させた。その後 Milli-Q 水を 4 ml 加えて、全量 5 ml の試験溶液を作製した。この溶液を、ICP-MS を用いて全 Pt 及び Cu の電析量を決定し、それらの比から Pt-Cu 合金ナノ粒子の化学組成を決定した。

A.2.3.2 走査型電子顕微鏡による表面観察と化学組成評価

CV による Pt-Cu 合金ナノ粒子の表面形態変化を確認するために、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, Hitachi High-Technologies Co., SU9000) を用いて表面観察を行った。加速電圧は 30 kV として、倍率 50 k, 300 k 及び 1000 k 倍で二次電子像を取得した。また、FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線検出器 (EDS, AMETEK EDAX Inc.) を用いて、Pt-Cu 合金ナノ粒子の化学組成を決定した。

A.2.3.3 透過型電子顕微鏡による構造分析

CV による Pt-Cu 合金ナノ粒子の劣化形態を確認するために、電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM, JEOL Ltd., JEM-2010F) を用いて構造分析を行った。加速電圧は 200 kV として、明視野像観察を行った。

A.3 結果と考察

A.3.1 パルスめっきにより作製された Pt-Cu 合金ナノ粒子の形態

Fig. A-2 は、各めっき浴 (Pt_6Cu_0 , Pt_6Cu_6 , $\text{Pt}_6\text{Cu}_{400}$) を用いてパルスめっきで作製した Pt-Cu 合金ナノ粒子の FE-SEM 像を示している。 **Fig. A-2 (a)** は Pt_6Cu_0 のめっき浴を用いて電位パルス ($E_{\text{on}} = -0.05 \text{ V}$, $E_{\text{off}} = 0.4 \text{ V}$) を 50 cycle 与えて作製された粒子、つまり Pt ナノ粒子の FE-SEM 像であり、(b) はその拡大図である。(a) 及び (b) から明らかなように、Pt ナノ粒子の構造は各パルスで形成される一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、その形態は丸みを帯びているというよりは多面体構造をしていることが分かる。これは、Pt のパルスめっき中に Cu の溶解を含まないめっきプロセスであるため、(111)、(100) 及び (110) のような低指数の安定面を形成するように粒子が成長していくためと考えられる³⁹⁾。

Fig. A-3 (a) は、**Fig. A-2 (a)** を基に電析された Pt ナノ粒子の粒径分布ヒストグラムを示しており、粒径としては最小で 5 nm から最大で 70 nm までがほぼ均一に分布している。

Fig. A-2 (c) は、 Pt_6Cu_6 のめっき浴を用いて電位パルス ($E_{\text{on}} = -0.05 \text{ V}$, $E_{\text{off}} = 0.4 \text{ V}$) を 50 cycle 与えて作製された Pt-Cu 合金ナノ粒子の FE-SEM 像であり、(d) はその拡大図である。Pt ナノ粒子と同様に、その形態は一次粒子が凝集して二次粒子を構成しているが、Pt ナノ粒子と比較して多面体構造が崩れ表面の凹凸が大きく見える。これは、Pt ナノ粒子のめっきプロセスと比較して、Pt-Cu 合金ナノ粒子のめっきプロセスでは Cu の溶解を伴うことに起因していると推察される。この Pt-Cu 合金ナノ粒子の化学組成は、FE-SEM-EDS により Pt-29 at. % Cu 合金 (Pt-29Cu) と確認され、Pt リッチな Pt-Cu 合金ナノ粒子となっていることが分かった。また、この化学組成は王水を用いたナノ粒子の全溶解試験からも確認しており、その化学組成は Pt-29Cu であり、FE-SEM-EDS で得られた結果と良い一致を示した。この粒子の粒径分布 (**Fig. A-3 (b)**) をみると、30–40 nm の粒径帯にピークを持つものの、最小 10 nm から最大で 60 nm を超えるものまで存在しているため、単分散系とは言い難い。

Fig. A-2 (e)は、Pt₆Cu₄₀₀のめっき浴を用いて電位パルス ($E_{on} = -0.05$ V, $E_{off} = 0.2$ V) を 10 cycle 与えて作製された Pt-Cu 合金ナノ粒子の FE-SEM 像であり、(f)はその拡大図である。他の二つのナノ粒子と同様に、その形態は一次粒子が凝集して二次粒子を構成しているが、形態としては Pt-29Cu と近く多面体構造は崩壊しているように見える。FE-SEM-EDS 及び王水を用いた全溶解試験により決定された化学組成は、それぞれ Pt-33Cu 及び Pt-66Cu であり 33 at. %もの組成差があった。電析される Pt-Cu 合金ナノ粒子は、めっき浴に Cu を 400 mM も含むことと E_{off} を Cu が溶解しない電位に設定しているため、合金の化学組成は Cu リッチになることが想定される。しかしながら、めっき終了直後からめっき浴中の Cu の選択溶解が即座に始まるため、サンプルの取り出しに時間がかかるほど Cu が溶解し、合金組成が Pt リッチになっていくことが考えられる。したがって、EDS と全溶解試験の結果の不一致はこの時間の違いに起因すると考えられる。後に示す 5.3.2.1 の電位サイクル試験の結果、このめっき浴で作製した粒子は激しい溶解による構造の変化が認められたことから、化学組成は Cu リッチになっていると考えられるため、Pt-66Cu をこのナノ粒子の化学組成として採用した。ただし、この組成よりも初期組成に Cu が多く含まれている可能性があることには留意する必要がある。この粒子の粒径分布 (**Fig. A-3 (c)**) をみると、10–20 nm の粒径帯にピークを持つものの、最小と最大粒径の幅は広いため、やはり単分散系とは言い難い。

これ以降本文中では、Pt₆Cu₀, Pt₆Cu₆, Pt₆Cu₄₀₀ のめっき浴を用いて作製された Pt-Cu 合金ナノ粒子は、それぞれの組成である Pt, Pt-29Cu, Pt-66Cu で表記する。

A.3.2 Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解機構

A.3.2.1 Pt-Cu ナノ粒子の溶解挙動に与える Pt 組成の影響

Fig. A-4 (a) – (c)は、それぞれ Pt, Pt-29Cu, Pt-66Cu の 10, 100, 1000, 5000 cycle 目の CV 曲線を示している。**Fig. A-4 (a)**から明らかなように、10 cycle 目は典型的な Pt の CV を示しているものの、その後のサイクル数の増加に伴い全ての電

位域で電流の増大が見受けられる。この明確な理由についてはわかっていないが、**Fig. A-2 (a)**に見られるように Pt ナノ粒子の粒密度が極めて低いことから、基板である GC から何らかの影響を受けているかもしれない。サイクル数の増加に伴う電気化学的活性面積 (S_{ECSA}) の変化を評価するために、CV における水素の吸着電気量 (Q_{H}) を用いて S_{ECSA} を次式により算出した^{40), 41)}。

$$S_{\text{ECSA}} = \frac{Q_{\text{H}}}{210} \quad (\text{A-1})$$

Fig. A-5 から、Pt のサイクル数の増加に伴う S_{ECSA} は徐々に減少していることがわかる。

Fig. A-4 (b)は Pt-29Cu のサイクルに伴う CV 変化を示しており、サイクル数の増加により電気二重層領域 (DL region) の電流増大は見られたものの、各サイクルの CV は典型的な Pt の CV を示していることから、ナノ粒子表面に Pt 濃縮層が形成していることが示唆される。Pt ナノ粒子とは異なって、Pt-29Cu ナノ粒子は 5000 cycle 後も 0.35 V 以下にきれいな水素吸脱着波が観察された。Pt-29Cu の S_{ECSA} (**Fig. A-5**) はサイクル初期に急激に減少し、その後は Pt と似たようになだらかに減少を続けていった。一方、Pt-66Cu の CV は 10 及び 100 cycle 目は Pt-29Cu と同様に典型的な Pt の CV を示していることから Pt 濃縮層の形成が示唆されるものの、その後は Pt と似たようにサイクル数の増加に伴う全ての電位域で電流の増大が見受けられ、特に水素吸脱着域の波形がきれいに現れなくなった。そのため、Pt-66Cu の S_{ECSA} (**Fig. A-5**) をプロットしても特に傾向を得ることができなかった。この挙動は、同じ条件で作製した試料の約 200 cycle 目以降に再現性良く表れるが、原因の解明には至らなかった。

Pt-29Cu 及び Pt-66Cu から溶解した Pt 及び Cu 量 ($\Delta m_{\text{Pt}}, \Delta m_{\text{Cu}}$) を、CV の 0 – 1000 cycle において 100 cycle 毎に ICP-MS により定量した結果を **Fig. A-6** に示す。なお、これらの値はバルク材とは異なり Pt-Cu ナノ粒子が電析されず GC が露出する部分が存在していることから、幾何学面積ではなく初期の S_{ECSA} で割り

付けている。Pt-29Cu 及び Pt-66Cu の Δm_{Pt} の変化は似たような挙動を示しており、最初の 300 cycle までに急激に減少し、その後の 700 cycle はほぼ一定を保っている。この Pt の溶解により、 S_{ECSA} が減少しているものと推察される。また、Pt-66Cu から溶解する Δm_{Pt} の値は、Pt-29Cu と比較してそれほど変わらず、1000 cycle 後の値はそれぞれ約 $8,4 \text{ ng} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}$ であった。一方、Pt-29Cu 及び Pt-66Cu の Δm_{Cu} の変化も似たような挙動を示しているが、その値は大きく異なっている。Pt-66Cu の Δm_{Cu} は、最初の 100 cycle で極めて高い値を示すものの、その後は急激に減少していき 500 cycle 目以降はほぼ一定となっている。このように、サイクル初期と 500 cycle 以降で Δm_{Cu} が大きく異なることから、初期の CV により Pt-66Cu から多量の Cu が溶解してしまい、CV 後期の合金中にはほぼ Cu が残存していないことが示唆される。一方、Pt-29Cu の Δm_{Cu} は最初の 100 cycle は少し高い値を示すものの、それ以降はほぼ一定となった。最後の 1000 cycle における Pt-66Cu 及び Pt-29Cu の Δm_{Cu} の値は、それぞれ約 $5,3 \text{ ng} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}$ であり、初期組成が異なっても Cu の溶解速度は二つの合金でそれほど変わらなくなっていた。

CV による Pt 及び Cu の溶解に伴うナノ粒子の表面形態の変化を調査するために、FE-SEM にてその表面形態の観察を行った。Pt に CV を連続で 200, 1000, 5000 cycle かけた後の Pt の 300 k 及び 1000 k 倍で取得した FE-SEM 像を、それぞれ Fig. A-7, 8 (a) – (d)に示す。これらの像から明らかなように、全ての Pt ナノ粒子は同じような劣化過程を辿っており、CV のサイクル数を重ねるごとに表面に存在した一次粒子が消えていき表面のフラットニングが起こっていることがわかる。これは、第 4 章の結果やこれまでの報告から⁴²⁾、CV によって電位が最大 1.4 V まで上昇することにより Pt の溶解とその再析出が起こることに起因すると考えられる。また Xu らにより、DL region においては Pt の表面拡散が促進されることが in-situ STM により確認されており^{43), 44)}、この表面拡散による Pt ナノ粒子の表面再構成が起こることも要因の一つと考えられる。このような変化は、一次粒子が多く存在する CV のサイクル初期 (0 – 200 cycle) は急激に進むが、そ

の後は徐々に穏やかになり見た目上はそれほど変化が見えなくなる。この Pt ナノ粒子のフラットニングは Geboes からも確認しており、Pt ナノ粒子が CV (0.1 – 1.5 V vs. RHE, 50 mV·s⁻¹, 0.1 M HClO₄) を 2000 cycle 受けるとその表面構造がフラットになっていくことを報告している²⁸⁾。このナノ粒子の表面微細構造の変化が、S_{ECSA}の減少につながっているものと推察される。

Fig. A-9, 10 (a)–(f)は、Pt-29Cu に対して CV を連続で 50, 200, 1000, 5000, 35000 cycle かけた後の 300 k 及び 1000 k 倍で取得した FE-SEM 像を示している。CV のサイクル数増加に伴い、全ての Pt-29Cu ナノ粒子は同じような劣化過程を辿っており、その劣化形態は Pt ナノ粒子と極めて似ている。パルスめっき直後に存在した一次粒子は、CV のサイクル数を重ねるごとにその起伏を失っていき、1000 cycle 後にはほとんどその起伏は消滅している。その後のサイクルでは、粒子の形態は徐々に丸みを失い、ファセットが成長しているように見える。これは **Fig. A-4** の CV から明らかで、10 cycle 目では水素吸脱着ピークにははっきりとしたピークが現れていないのに対し、100, 1000, 5000 cycle とサイクル数を重ねていくとそのピークがはっきりと現れることに対応していると考えられる。また、このファセット成長を裏付けるために、CV を 50, 1000, 10000, 35000 cycle かけた後に FE-TEM により明視野像を取得した。これらの像は **Fig. A-11, 12 (a)–(e)**に示しており、**Fig. A-12** は **Fig. A-11** の拡大像である。CV 前の Pt-29Cu (**Fig. A-12 (a)**) は、各一次粒子と良く対応するような格子縞が多数観察されるが、この格子縞の数は CV のサイクル数の増加に伴う表面のファセット成長により減少していき、35000 cycle の拡大像視野内では 2 つの異なる格子縞しか見られない (**Fig. A-12 (f)**)。これらのファセット面の方位を特定することはできなかったが、Pt-29Cu も Pt と同様に Pt の溶解再析出と表面拡散により、表面の再構成が進んでいるものと考えられる。**Fig. A-13** は、FE-SEM-EDS により測定した Pt-29Cu 合金の CV のサイクルに伴う化学組成変化を示している。この図から明らかのように、合金中に含まれる Cu はサイクルの初期に急激に減少し、その後はなだらかに減少していく。この結果は、ICP-MS の結果 (**Fig. A-6**) ともよ

く一致しており、35000 cycle 後の化学組成は Pt-29Cu から Pt-5Cu まで減少した。したがって、サイクルの後期においても電位が 1.4 V まで上昇すると、Pt の溶解や表面拡散と共にわずかの Cu が合金から溶解していることが明らかになった。

Fig. A-14, 15 (a)–(f)は、これまでと同様に Pt-66Cu に対して CV を連続で 1000, 5000, 10000 cycle かけた後の 300 k 及び 1000 k 倍で取得した FE-SEM 像を示している。これらの像から明らかなように、全ての Pt-53Cu ナノ粒子は同じような劣化過程を辿っているものの、その劣化形態は他の二つの合金 (Pt, Pt-29Cu) とは全く異なっていることがわかる。パルスめっき直後に存在した一次粒子が 1000 cycle の CV により溶解しているが、その表面は再構成してファセット成長するのではなくポーラス化していることがわかる。このポーラス構造は少なくとも 1000 – 10000 cycle で破壊されることはなく、その構造を保ったままであった。これは、第 2 章のバルク材 Pt-75Cu 合金の表面に形成するナノポーラス構造 (**Fig. 2-22**) と非常に似た形態であることから、パルスめっきにより作製したナノ粒子が Cu リッチであることを示唆している。CV サイクルに伴う Pt-53Cu ナノ粒子の化学組成変化 (**Fig. A-16**) を見ると、その挙動は Pt-29Cu と非常に近く、サイクル初期で Cu の溶解により急激に合金中の Cu 組成が減少し、その後はなだらかに減少していく。ただし、Cu が溶解する速度は Pt-29Cu と比較して著しく速く、10000 cycle 後には Pt-53Cu から Pt-5Cu まで減少していた。この結果は ICP-MS の結果 (**Fig. A-6**) と良く一致しており、Cu リッチなナノ粒子の表面からサイクル初期にナノポーラス構造を形成するほど多量の Cu が溶解するためナノ粒子中の Cu が枯渇し、結果としてサイクル後期の Cu 溶解速度は Pt-29Cu とほぼ同じまで遅くなったものと考えられる。一方で、ナノポーラス構造を形成することにより S_{ECSA} は増大していると考えられるため、Pt-53Cu から溶解する Pt は Pt-29Cu よりも多くなったと結論付けられる。

0.05 – 1.4 V の CV による Pt 及び Cu の溶解に伴う Pt-Cu 合金ナノ粒子の構造は、Pt-29Cu と Pt-66Cu で大きく異なることが明らかとなった。Pt-29Cu では、

溶解と合金表面の再構成によりファセット成長しながら Pt 濃縮層を形成するのに対し、Pt-66Cu では、Cu の選択溶解が著しく合金表面の再構成が起こってもナノ粒子がポーラス化する。これは、第 2 章で提案した M の選択溶解により形成する Pt 濃縮層の形成モデル (Figs. 2-13, 14) と良く一致しており、バルク材の結果により提案されたモデルはナノ粒子にも十分適用できるものと推察される。ただし、Sieradzki らは Ag-rich な Au-77Ag において、12–24 nm 以下のナノ粒子では表面エネルギーが大きく不安定なため Ag が大量に選択溶解してもナノ粒子がポーラス化しないことを報告している⁴⁵⁾。したがって、本研究に用いた粒径分布が 10–60 nm の Pt-66Cu ナノ粒子は、Cu の選択溶解によりポーラス化したがる、これより粒径の小さな同組成のナノ粒子はポーラス化しないことが予想される。

A.3.2.2 Pt-Cu ナノ粒子の溶解挙動に与える電位サイクル範囲とそのサイクル数の影響

Fig. A-17 は、Pt-29Cu に異なる E_U の CV を与えた時の 10, 100, 1000, 5000 cycle 目の CV 曲線を示している。各 E_U のどのサイクルにおいても、典型的な Pt の CV を示していることから、ナノ粒子の表面には Pt の濃縮層が形成しているものと推察される。ただし、0.35 V 以下に見られる水素の吸脱着ピークは E_U が高いほどきれいに現れており、 $E_U = 0.6$ V では $E_U = 1.4$ V に現れる二つのピークはきれいに現れない。このことから、ナノ粒子の表面再構成は E_U が高いほど進行していることが考えられる。Fig. A-18 は、サイクルに伴う S_{ECSA} の変化を各 E_U に対してプロットしている。0–1000 cycle における各 E_U の S_{ECSA} は似たような挙動を示しており、サイクル初期に急激に減少していくことがわかる。1000 cycle 以降は、 $E_U = 1.4, 1.0$ V の場合はなだらかに減少していくが、 $E_U = 0.6$ V の場合はほぼ S_{ECSA} が変化していないことが分かる。したがって、 E_U が 0.6 V の場合はサイクル数の増加に伴うナノ粒子の劣化が極めて抑制されていることが推察される。

CV の E_U が及ぼすナノ粒子の表面形態への影響を調査するために、FE-SEM を用いてその表面形態の観察を行った。Fig. A-19, 20 (a)–(d)は、Pt-29Cu に対して $E_U = 1.0$ V の CV を連続で 1000, 5000, 10000 cycle かけた後の 300 k 及び 1000 k 倍で取得した FE-SEM 像を示している。これらの像から明らかなように、CV のサイクル数の増加とともに $E_U = 1.0$ V でもナノ粒子の表面再構成が起こりフラットニングが進んでいることが確認されたが、その進行速度は $E_U = 1.4$ V (Fig. A-9, 10) の場合と比較して遅いことが分かる。 $E_U = 1.4$ V の場合、1000 cycle 後には表面の一次粒子はほとんど消滅し、その後のサイクルではファセット成長が進んでいったが、 $E_U = 1.0$ V の場合、10000 cycle 後でさえナノ粒子は完全にフラットになっておらず表面に突起を残している。この $E_U = 1.4$ V と 1.0 V における表面再構成の速度の違いは、Pt の溶解速度の差に起因すると推察される。第 5 章で議論したように、Pt の溶解は主にアノード及びカソード掃引時の 1.2 V 以上において place exchange により誘起される Pt^{4+} としての溶解と、先行するアノード掃引時 ($E_U = 1.4$ V) に形成する PtO_2 のカソード掃引時におけるその還元に伴う Pt^{2+} としての溶解である。したがって、 $E_U = 1.0$ V ではこれらのメカニズムによる Pt の溶解はほとんど起こらず、Pt の溶解は 0.6 V 以上に電位掃引したときに発生するわずかなアノード溶解のみと考えられる^{42), 46)–48)}。つまり、 $E_U = 1.4$ V と比べて $E_U = 1.0$ V の場合 Pt の溶解量が極めて少ないことが表面再構成の速度を遅らせた結論付けられる。FE-SEM-EDS により測定した Pt-29Cu 合金の $E_U = 1.0$ V の CV サイクルに伴う化学組成変化 (Fig. A-21) から、 $E_U = 1.0$ V の場合でもサイクル数の増加に伴いナノ粒子中の Cu が溶解し組成が変化していることが分かり、5000 cycle 後には Pt-29Cu から Pt-14Cu まで減少していた。この組成は $E_U = 1.4$ V で CV を 5000 cycle した場合とほぼ同じ (Pt-15Cu) であり、FE-SEM 像から想定される劣化速度の違いとは矛盾しているため、更なる検討が必要と考えられる。

Fig. A-22, 23 (a)–(d)は、Pt-29Cu に対して $E_U = 0.6$ V の CV を連続で 1000, 5000, 10000, 20000 cycle かけた後の 300 k 及び 1000 k 倍で取得した FE-SEM 像を示し

ている。 $E_U = 0.6 \text{ V}$ の場合、他の E_U とは異なり CV のサイクル数にかかわらずその表面構造はほぼ変化していないことがわかる。これは、 $E_U = 0.6 \text{ V}$ の S_{ECSA} 変化 (**Fig. A-18**) とは矛盾しているが、CV の水素吸脱着域におけるピークがはっきり現れないこと (**Fig. A-17**) とはよく一致しているため、CV によって表面の再構成はほとんど起こっていないと言える。 $E_U = 0.6 \text{ V}$ の場合、これまで議論したように Pt の溶解が起こる電位域を掃引されないため、Pt の溶解は起こらないと考えられる。一方、DL region は掃引されるので Pt の表面拡散は起こることが示唆されるが、FE-SEM 像から判断する限りその表面再構成への寄与は極めて少ないことが推察される。したがって、高い E_U において確認された表面再構成は Pt の溶解再析出による寄与が大きいと結論付けられる。この CV の間における Pt-29Cu ナノ粒子の化学組成 (**Fig. A-24**) はほとんど変化しておらず、 $E_U = 0.6 \text{ V}$ の CV において Pt-29Cu は Cu の溶解がほとんど起こらず高い耐久性を示すことが分かった。

A.4 結言

パルスめっきを用いて作製した Pt, Pt-29Cu 及び Pt-66Cu ナノ粒子の 0.5 M H₂SO₄ 中における CV の結果から, Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解機構を検討した. また, CV の E_U が Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解機構に与える影響を検討したところ, 以下のことが分かった.

- ・ Pt-29Cu ナノ粒子は, CV の電位が 1.4 V まで上昇すると Pt 濃縮層を形成していても, Pt 及び Cu がわずかに溶解することが明らかになった. また, この溶解はサイクル数が 35000 cycle になっても止まらず, ナノ粒子中の Cu 化学組成が初期の 29 at. %から 5 at. %まで減少した. また, この CV 中に Pt の溶解再析出によりナノ粒子の表面再構成によるファセット成長が進み, ナノ粒子が多面体構造へと形状変化する.

- ・ Pt-29Cu ナノ粒子の溶解機構は CV の E_U に強く依存し, E_U が低くなるにつれて E_U が 1.4 V の場合と比較してナノ粒子の表面再構成の速度が遅くなる. 特に E_U が 0.6 V の場合, ナノ粒子から Cu の溶解がほとんど起こらないこと, また Pt の溶解を伴わないことから 20000 cycle の CV 後もパルスめっき直後の形態を保ち高い耐久性を示した.

- ・ Pt-66Cu ナノ粒子は, CV の電位が 1.4 V まで上昇するとサイクル初期に大量の Cu が溶解してナノポーラス構造を形成する. この溶解によりナノ粒子中の Cu が枯渇するため, ナノポーラス構造形成後の Cu 溶解量は Pt-29Cu と比較してもそれほど変わらない. 一方, S_{ECSA} が大きいため Pt の溶解量は多くなる.

- ・ 第 2 章のバルク材により提案された Pt-M 合金からの M の選択溶解に伴う Pt 濃縮層形成機構は, 粒径 10–60 nm の Pt-Cu 合金ナノ粒子にも適用可能である.

$$E_{\text{on}} = -0.05 \text{ V} \quad E_{\text{off}} = 0.2 \text{ V} \quad E_{\text{off}} = 0.4 \text{ V}$$

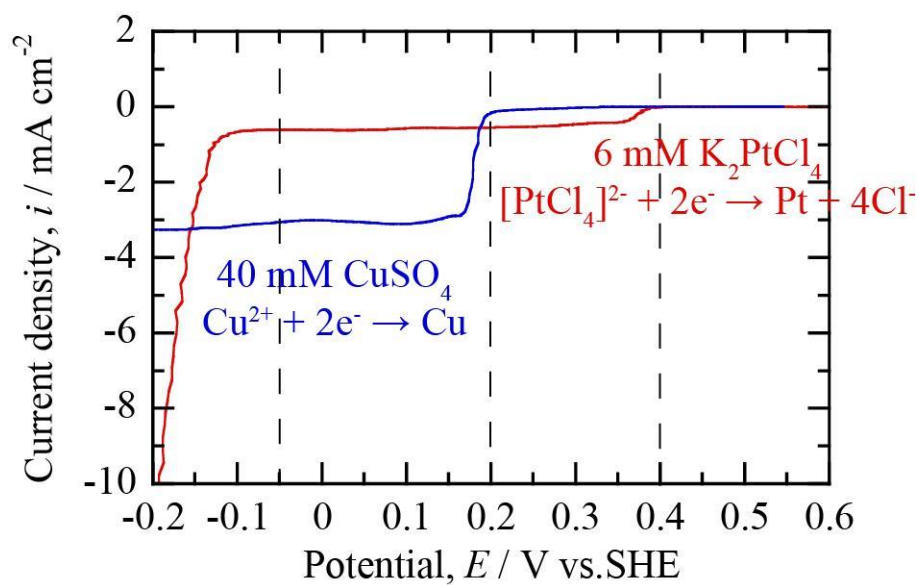


Figure A-1 Cathodic polarization curves of GC in H_2SO_4 (pH = 2) solutions with 40 mM CuSO_4 or 6 mM K_2PtCl_4 . Scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

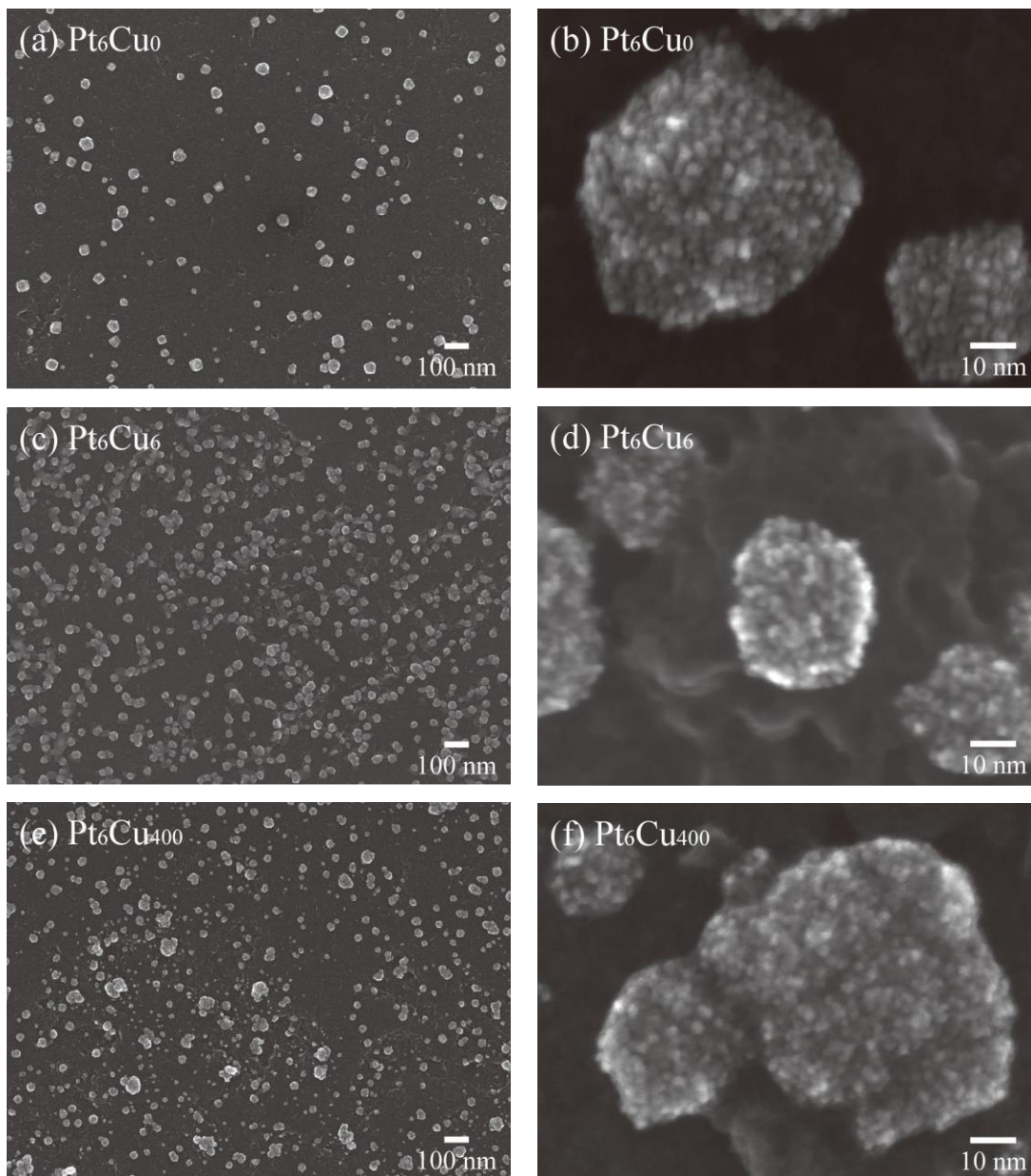


Figure A-2 FE-SEM images of the Pt–Cu nanoparticles deposited in (a) Pt_6Cu_0 , (c) Pt_6Cu_6 , and (e) $\text{Pt}_6\text{Cu}_{400}$. (b), (d) and (f) are magnified view of (a), (c) and (e), respectively.

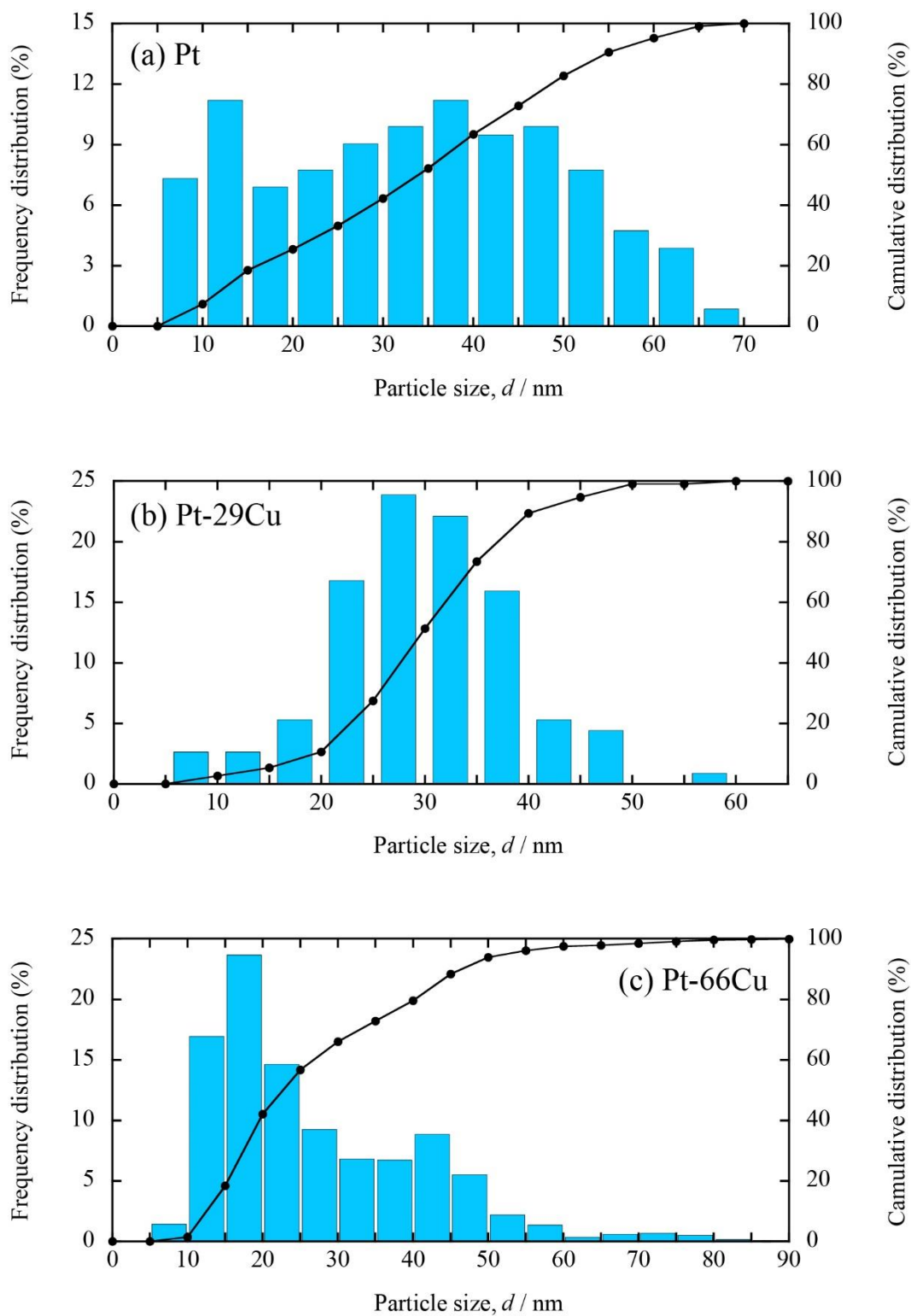


Figure A-3 Pt–Cu nanoparticle size distributions in the frequency and camulative.

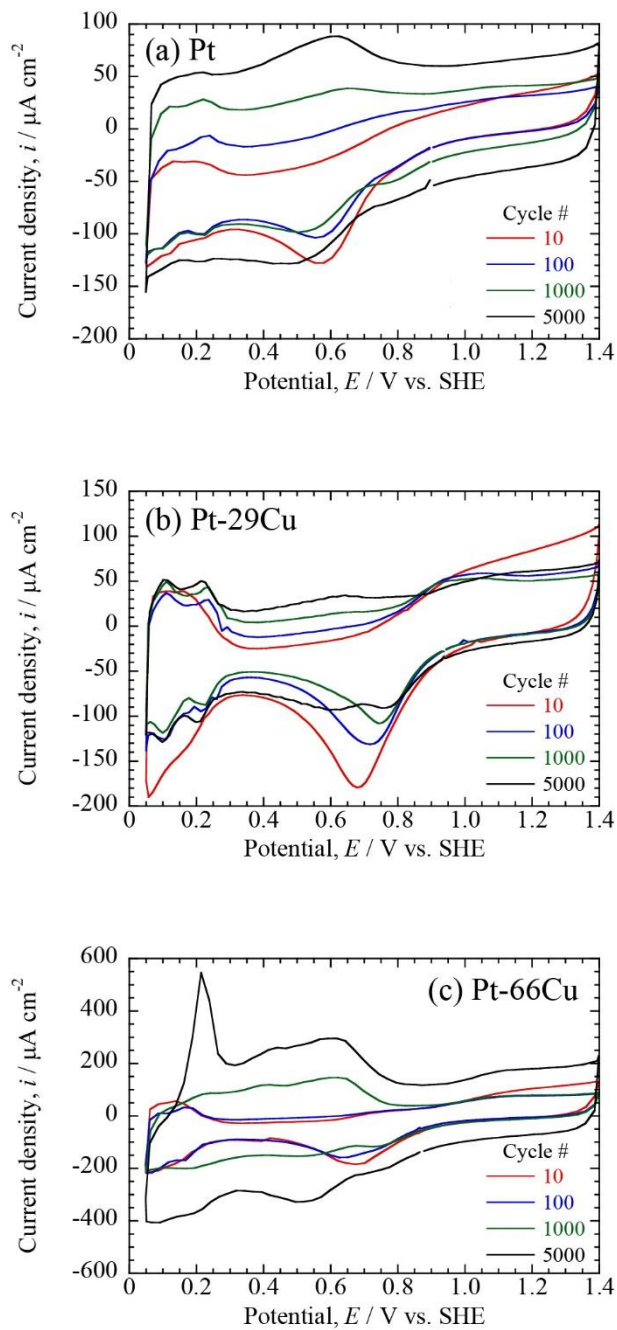


Figure A-4 CV profiles of (a) Pt, (b) Pt-29Cu and (b) Pt-66Cu in aerated 0.5 M H_2SO_4 at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

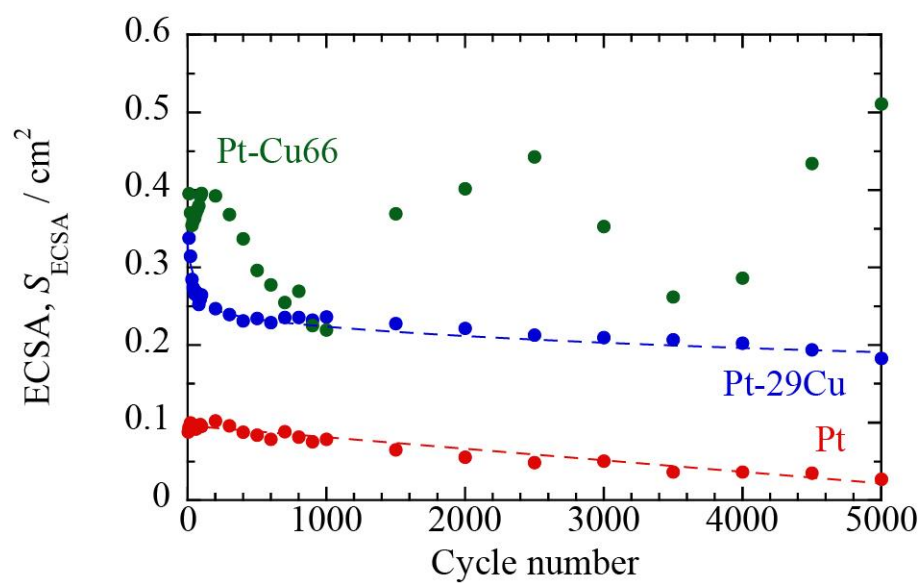


Figure A-5 Plots of electrochemical surface area of Pt–Cu nanoparticles with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.4 V at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

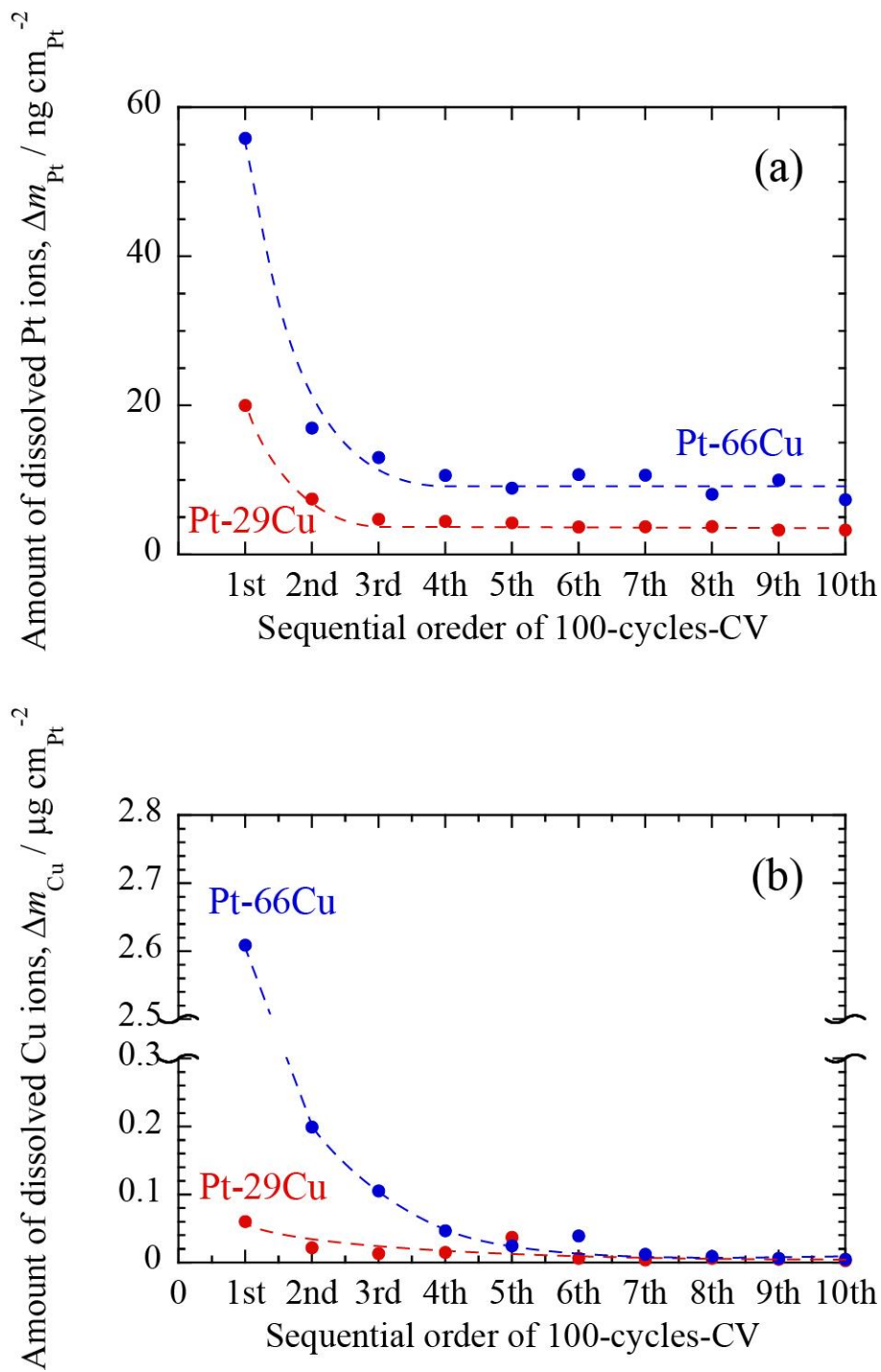


Figure A-6 ICP-MS analysis of (a) Pt and (b) Cu dissolved from Pt–Cu nanoparticles in consecutive 100-cycles-CV in potential range between 0.05 and 1.4 V at 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

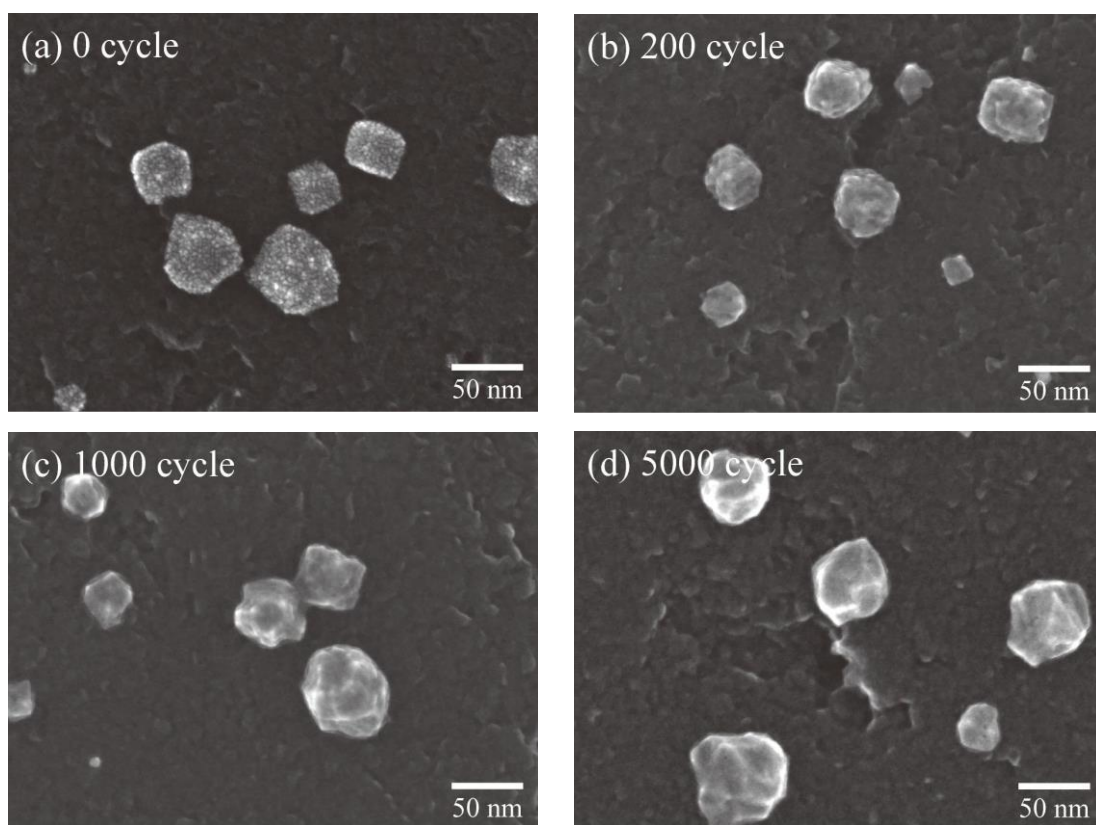


Figure A-7 FE-SEM images at 300 k magnification of the Pt nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 200 cycle, (c) 1000 cycle, and (d) 5000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

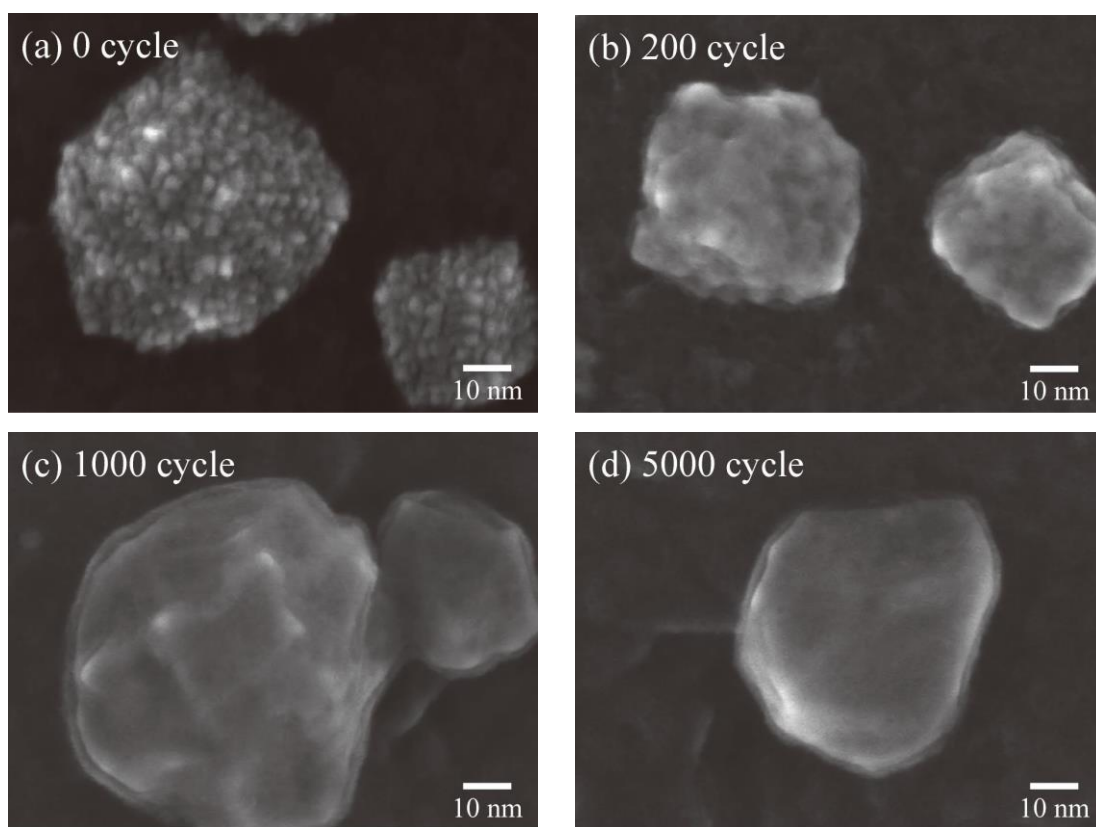


Figure A-8 FE-SEM images at 1000 k magnification of the Pt nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 200 cycle, (c) 1000 cycle, and (d) 5000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

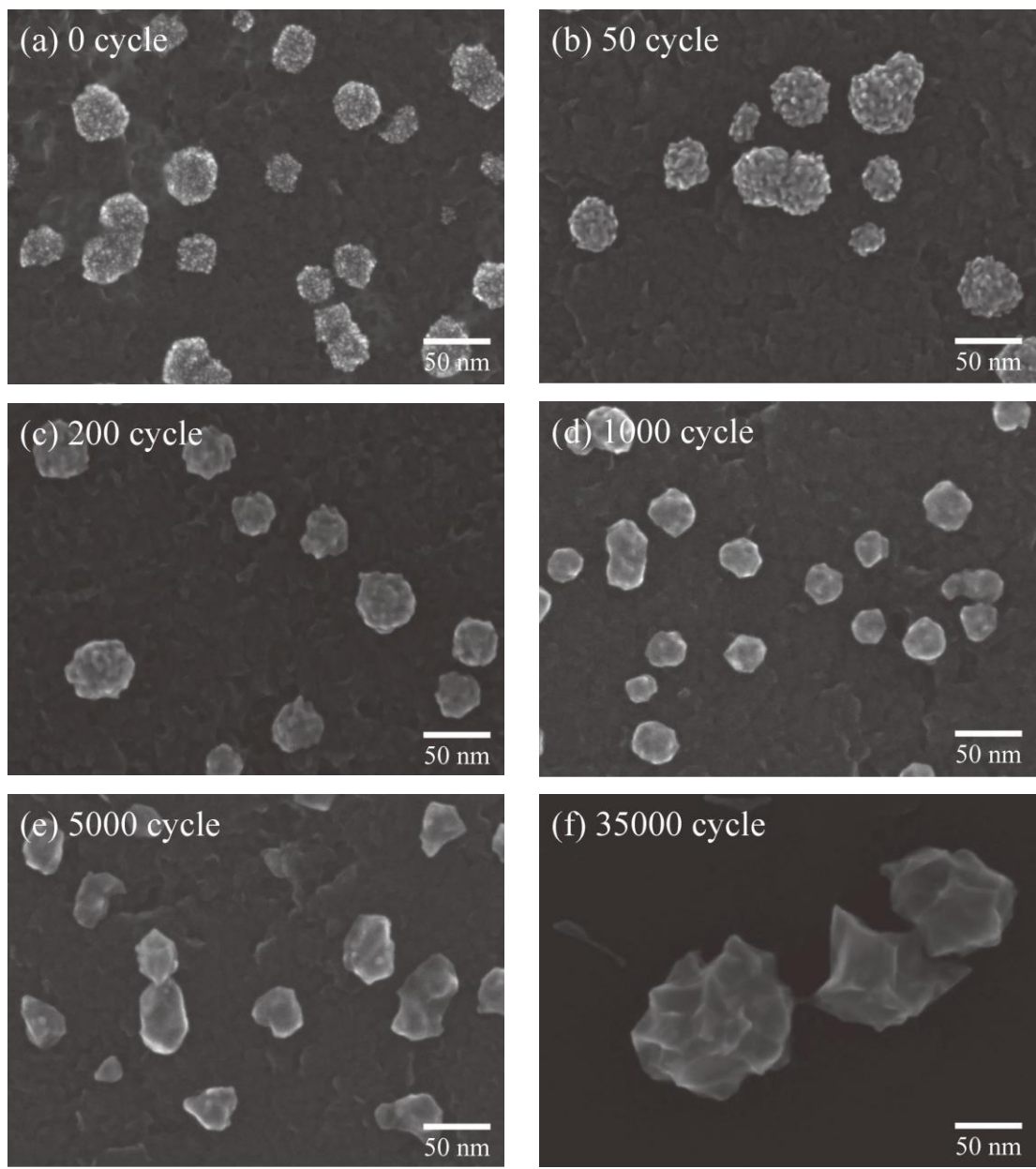


Figure A-9 FE-SEM images at 300 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 50 cycle, (c) 200 cycle, (d) 1000 cycle, (e) 5000 cycle, and (f) 35000 cycle at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

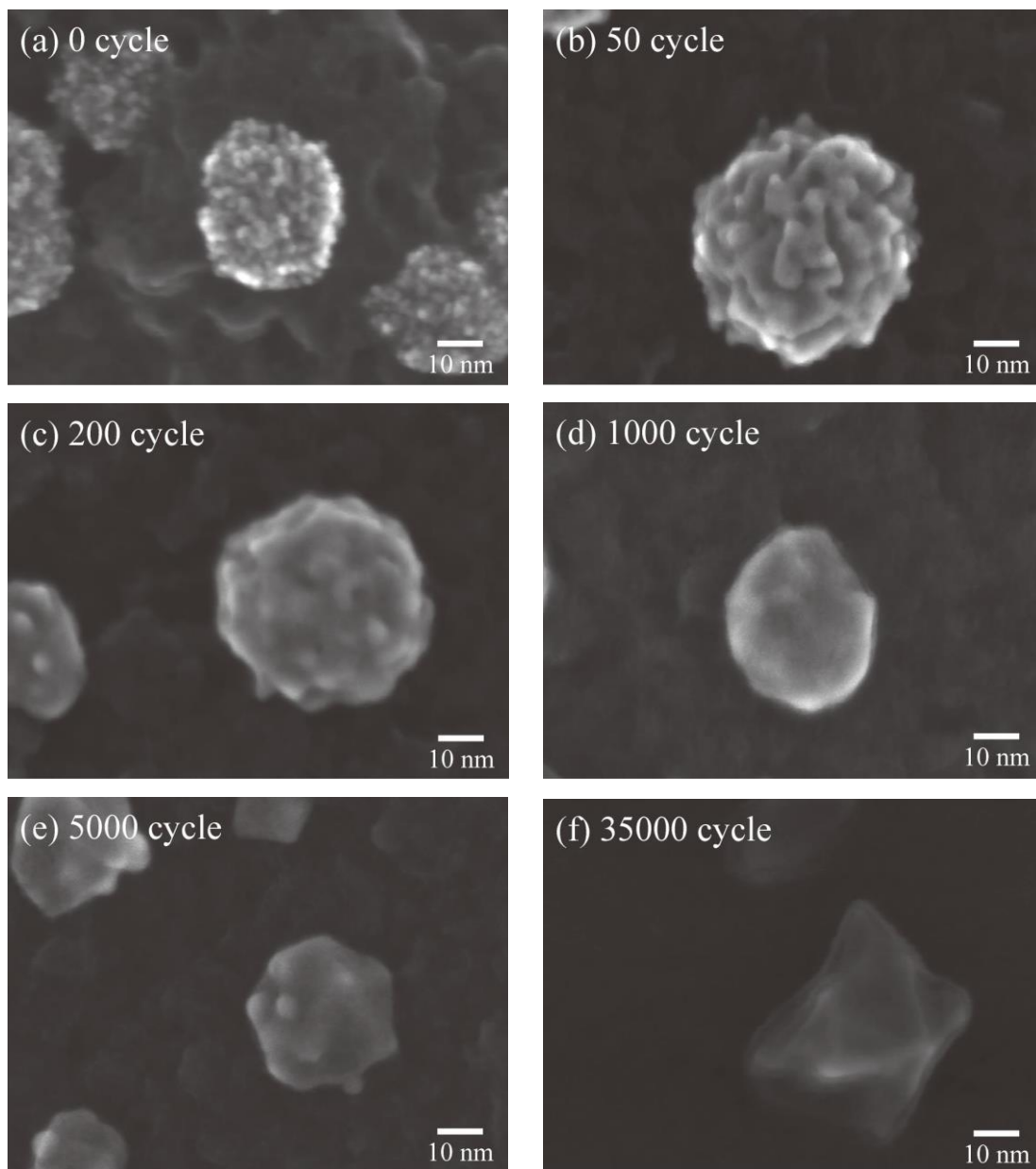


Figure A-10 FE-SEM images at 1000 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 50 cycle, (c) 200 cycle, (d) 1000 cycle, (e) 5000 cycle, and (f) 35000 cycle at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

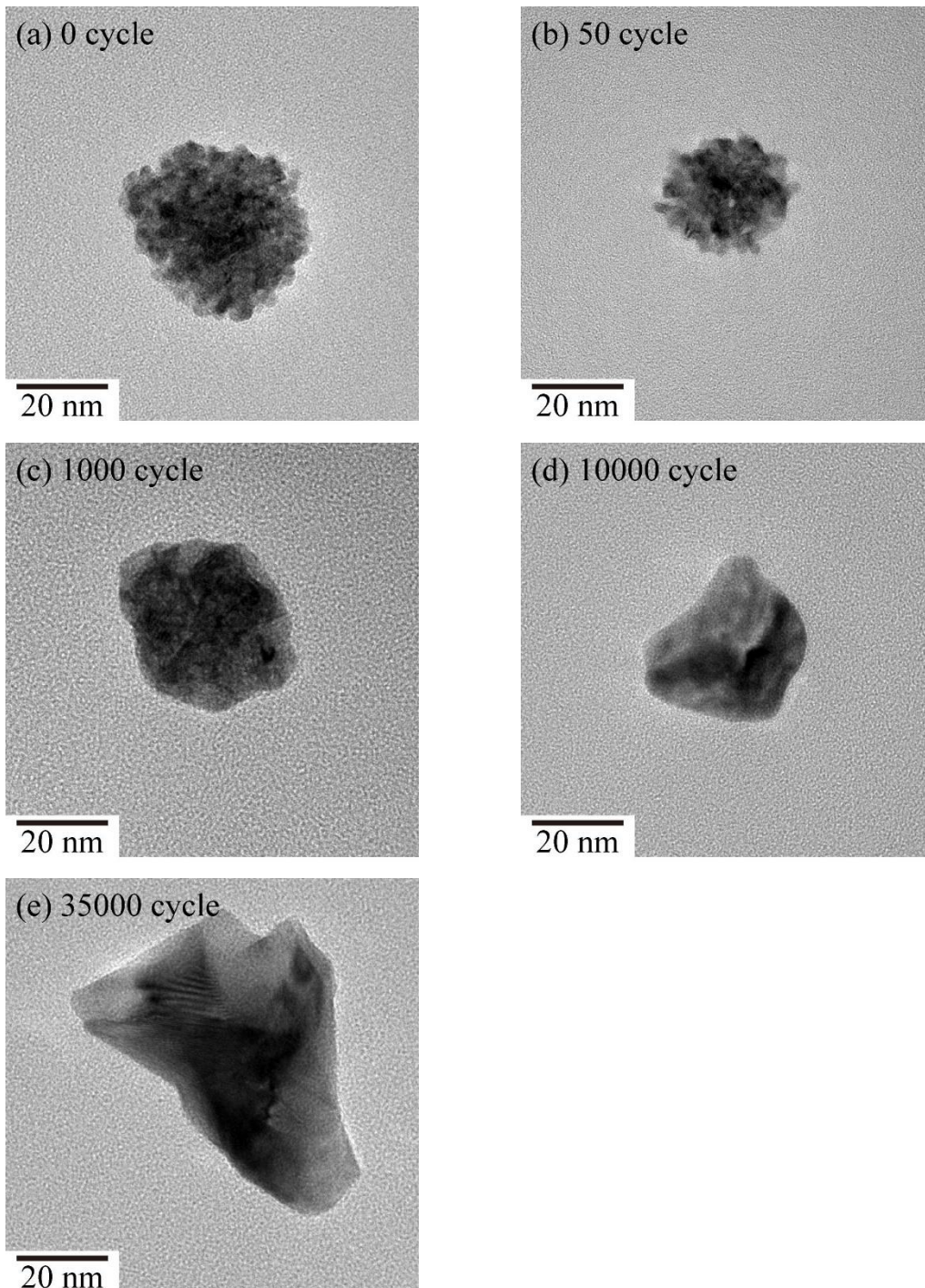


Figure A-11 FE-TEM images of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 50 cycle, (c) 1000 cycle, (d) 10000 cycle, (e) 35000 cycle at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

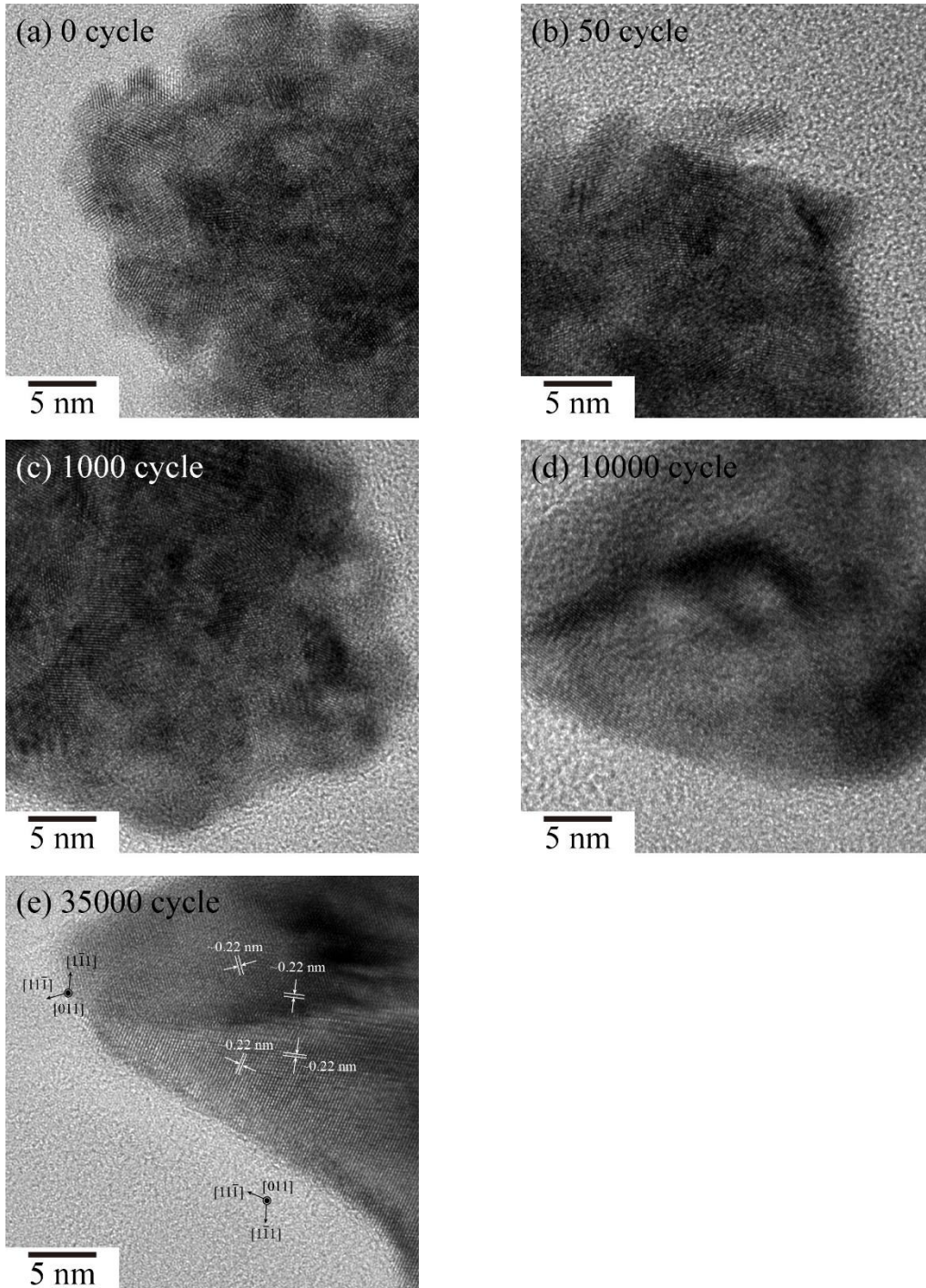
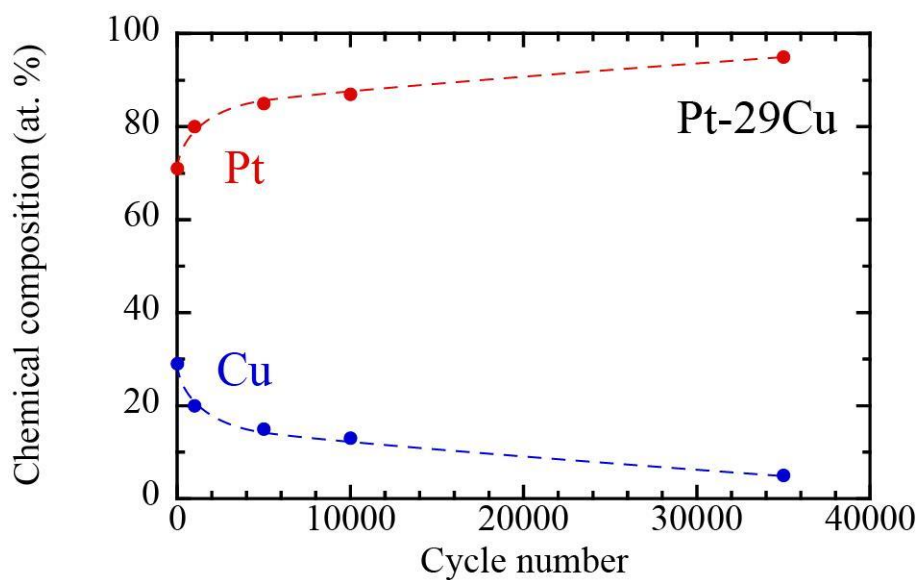


Figure A-12 Magnification FE-TEM images of Fig. 5-11.



Cycle number	Pt (at. %)	Cu (at. %)
0	71	29
1000	80	20
5000	85	15
10000	87	13
35000	95	5

Figure A-13 Plots of chemical composition of Pt–29Cu nanoparticles with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.4 V at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

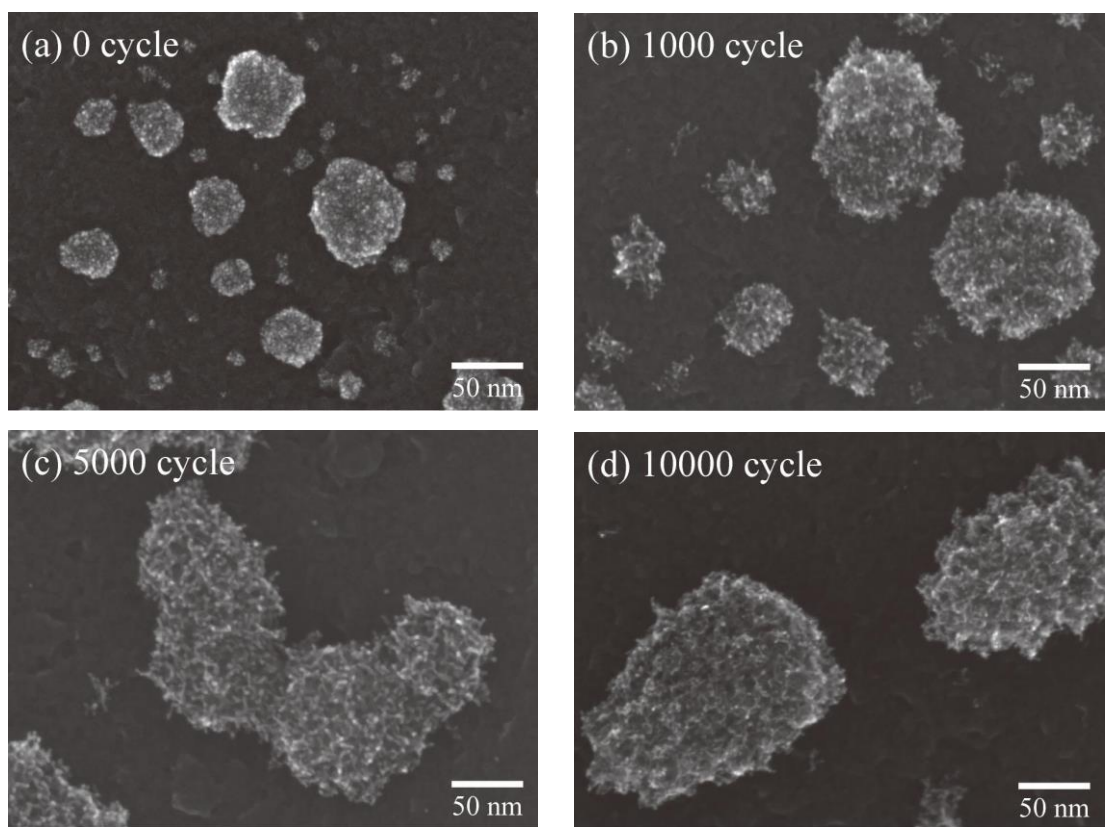


Figure A-14 FE-SEM images at 300 k magnification of the Pt-66Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, and (d) 10000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

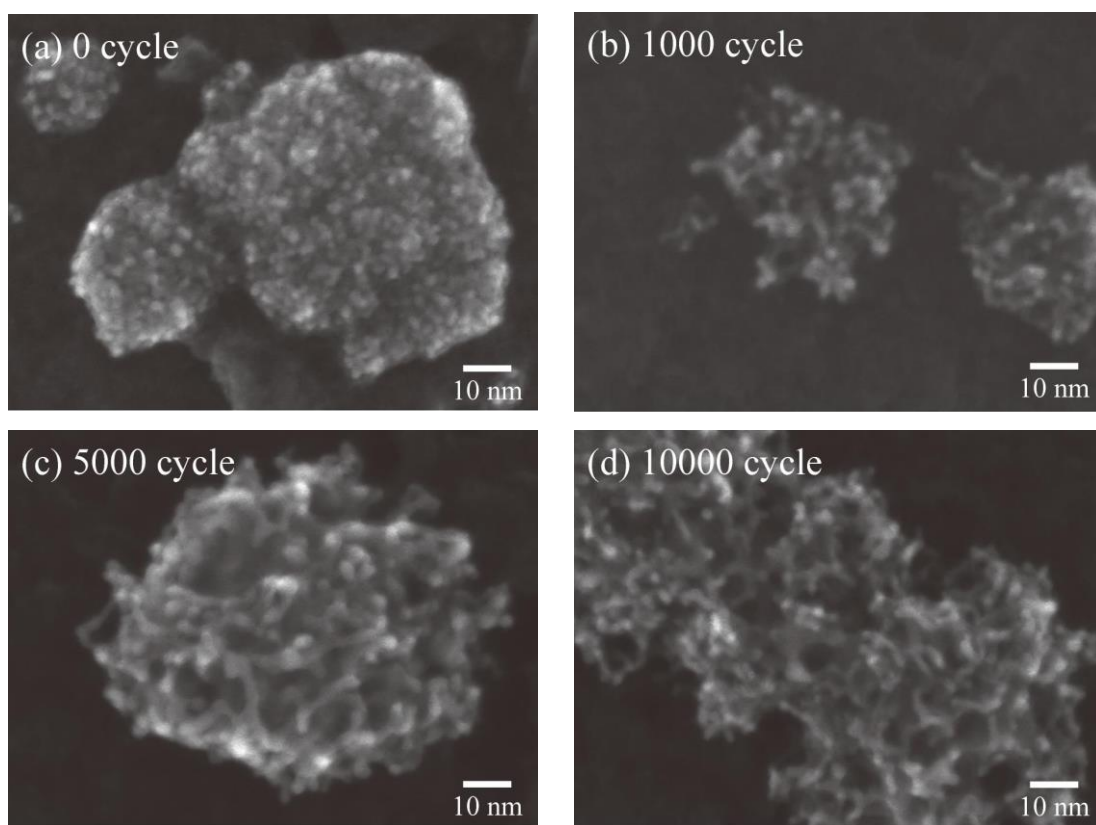
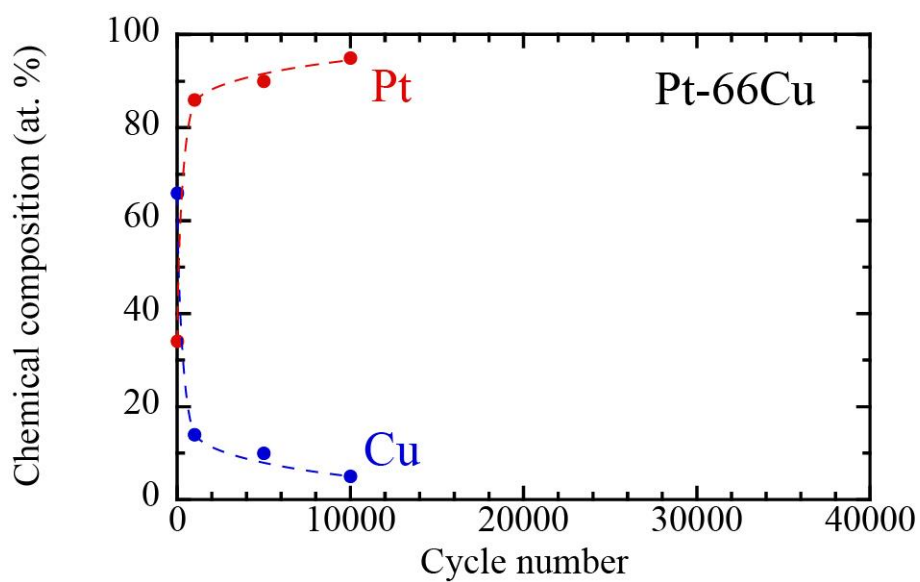


Figure A-15 FE-SEM images at 1000 k magnification of the Pt-66Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, and (d) 10000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.



Cycle number	Pt (at. %)	Cu (at. %)
0	34	66
1000	86	14
5000	90	10
10000	95	5

Figure A-16 Plots of chemical composition of Pt-66Cu nanoparticles with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.4 V at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

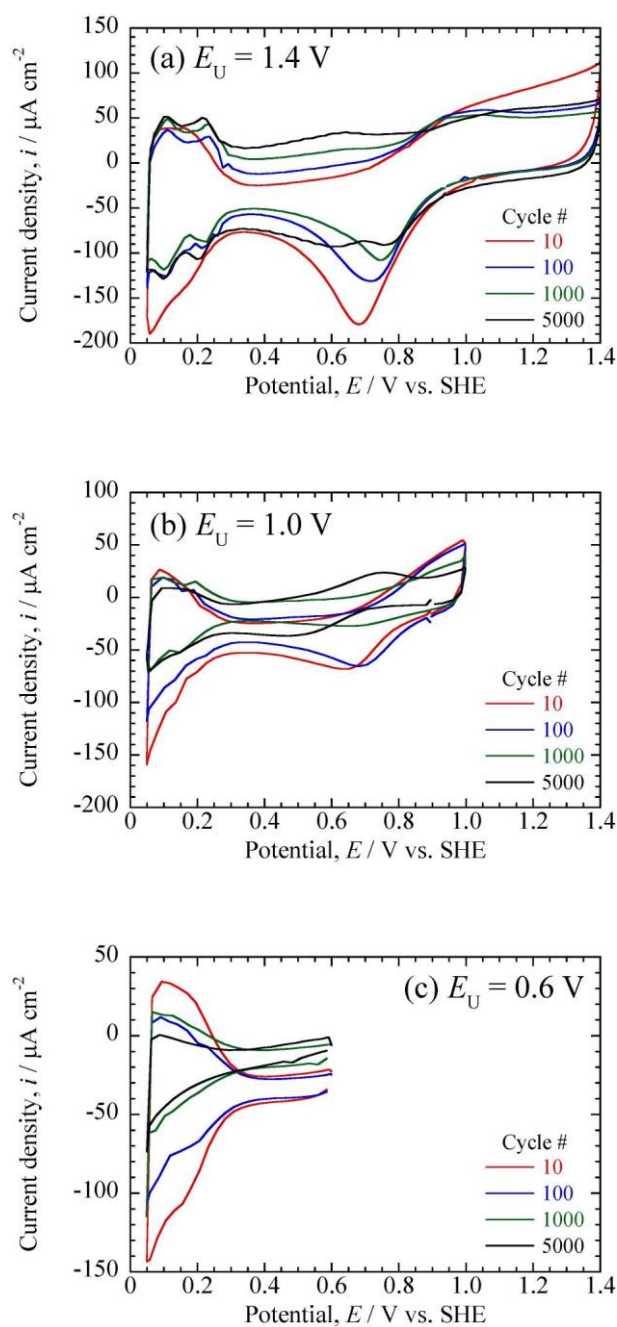


Figure A-17 CV profiles with different upper potential limits of Pt-29Cu in aerated 0.5 M H_2SO_4 at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

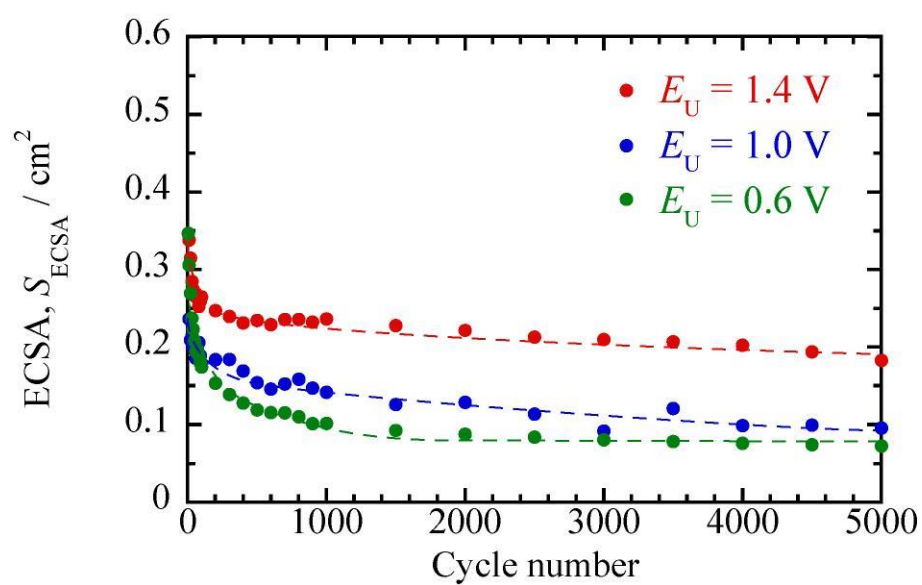


Figure A-18 Plots of electrochemical surface area of Pt-29Cu nanoparticles with cycle number of CV with different upper potential limits at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

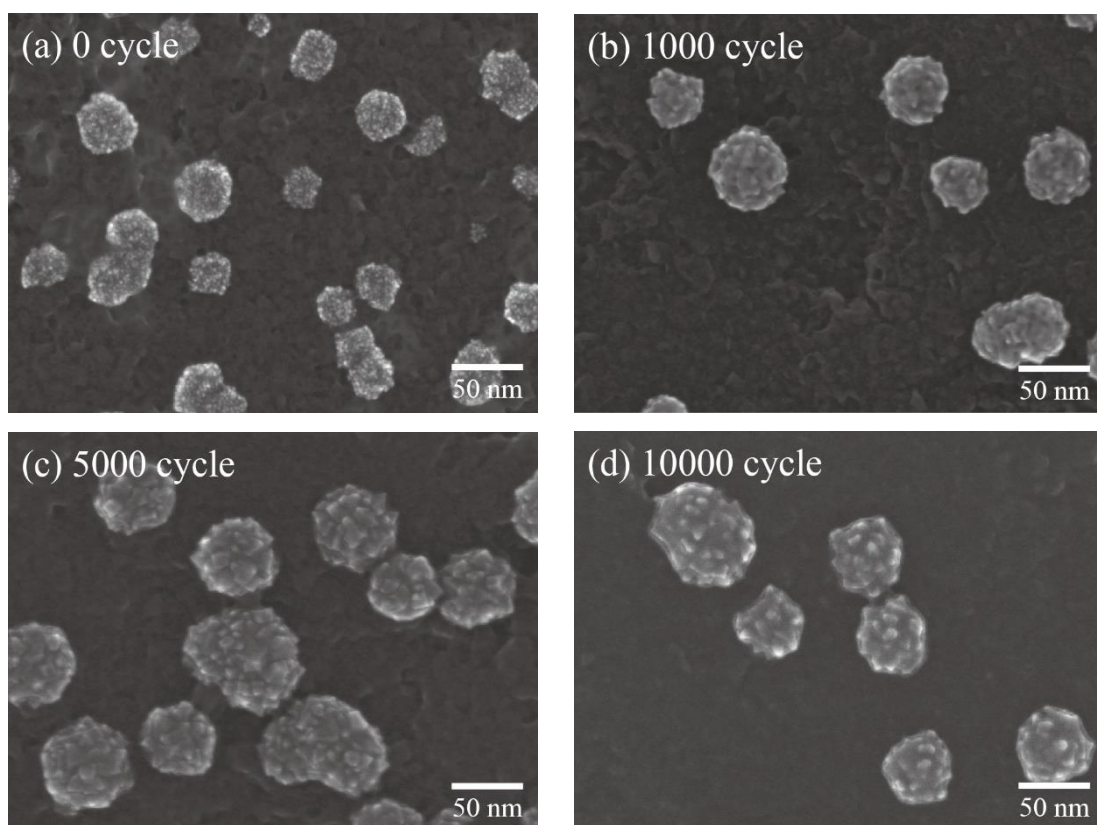


Figure A-19 FE-SEM images at 300 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, and (d) 10000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.0 V.

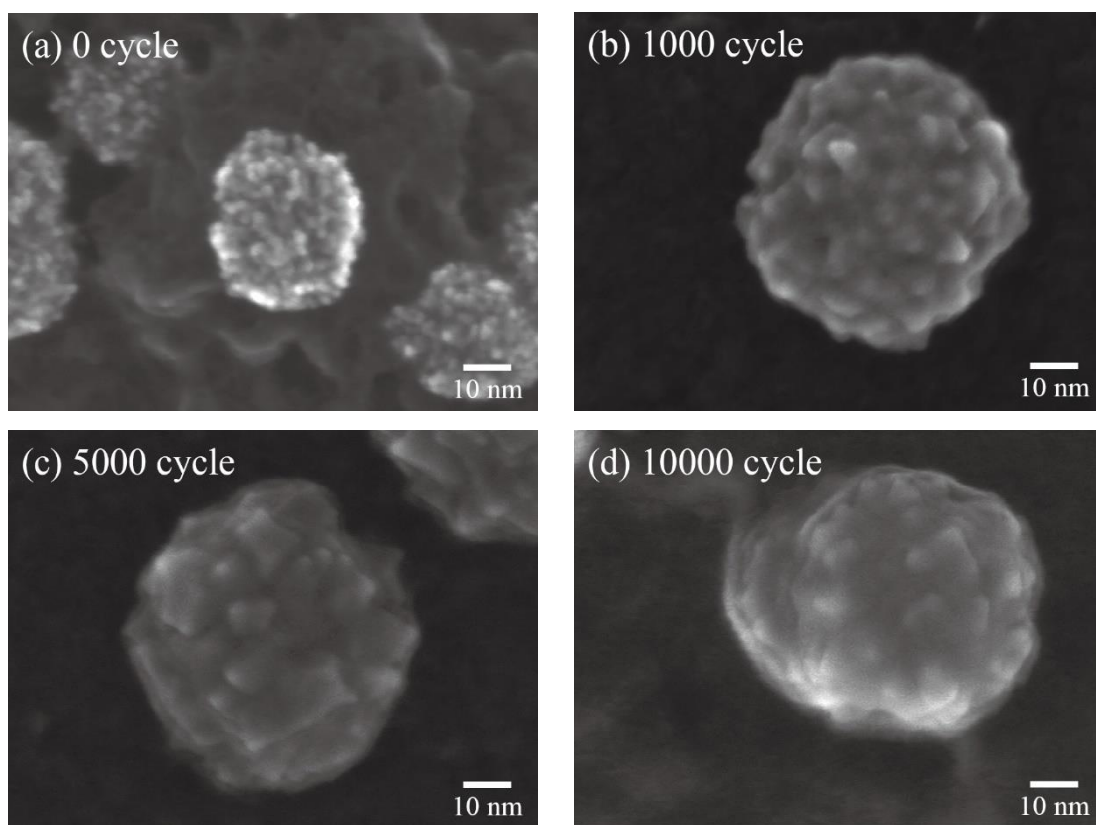
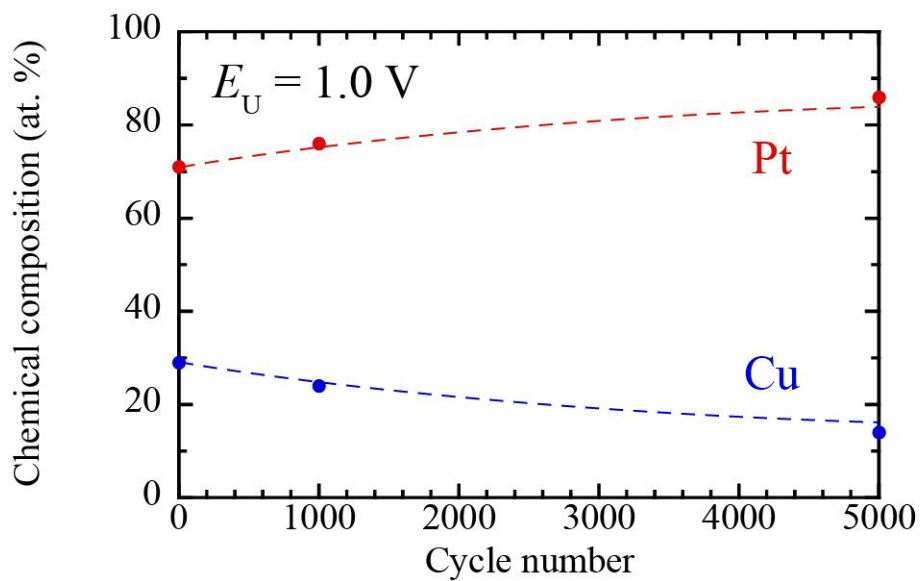


Figure A-20 FE-SEM images at 1000 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, and (d) 10000 cycle at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 1.0 V.



Cycle number	Pt (at. %)	Cu (at. %)
0	71	29
1000	76	24
5000	86	14

Figure A-21 Plots of chemical composition of Pt–29Cu nanoparticles with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 1.0 V at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

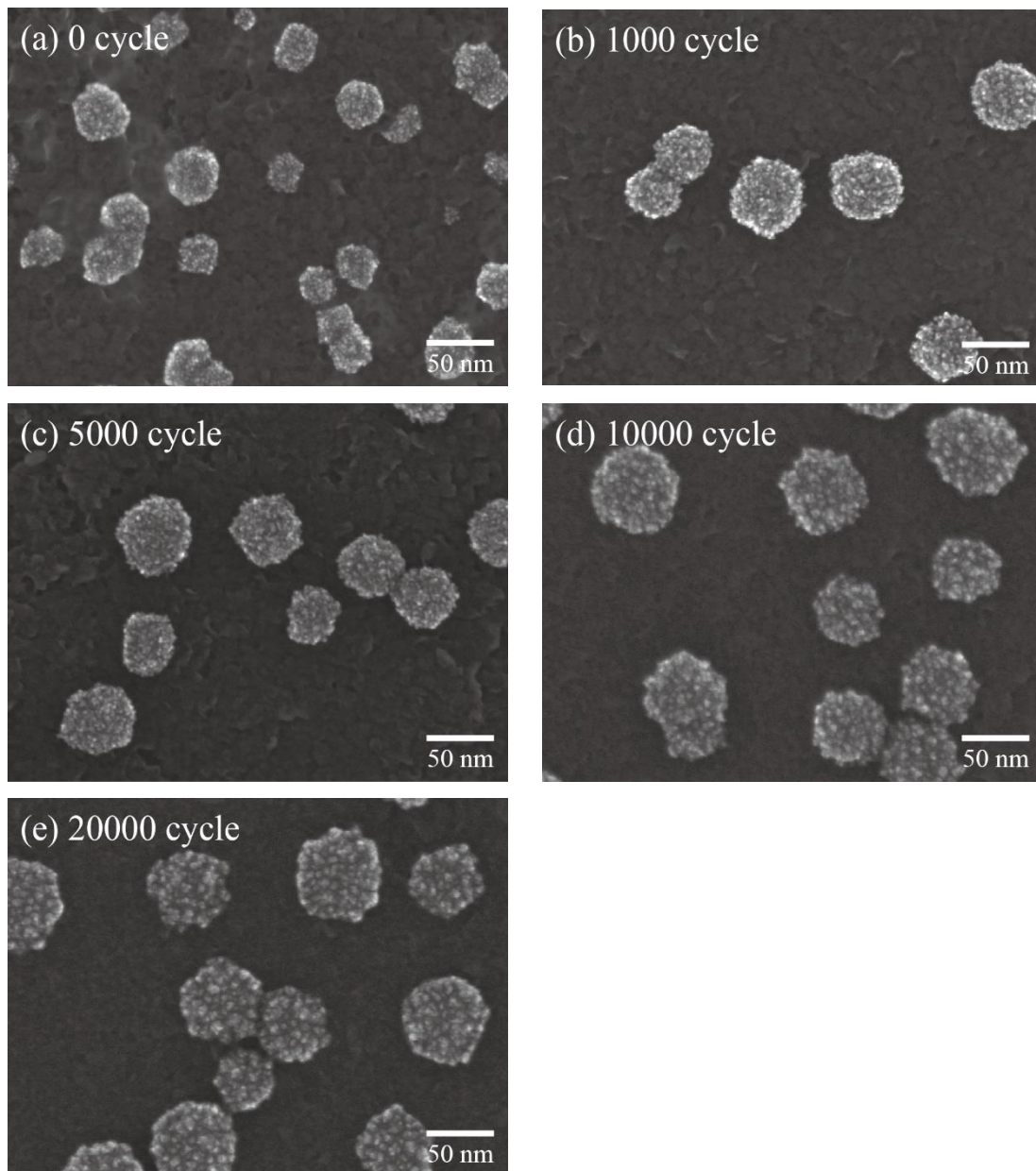


Figure A-22 FE-SEM images at 300 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, (d) 10000 cycle, and (e) 20000 cycle at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 0.6 V.

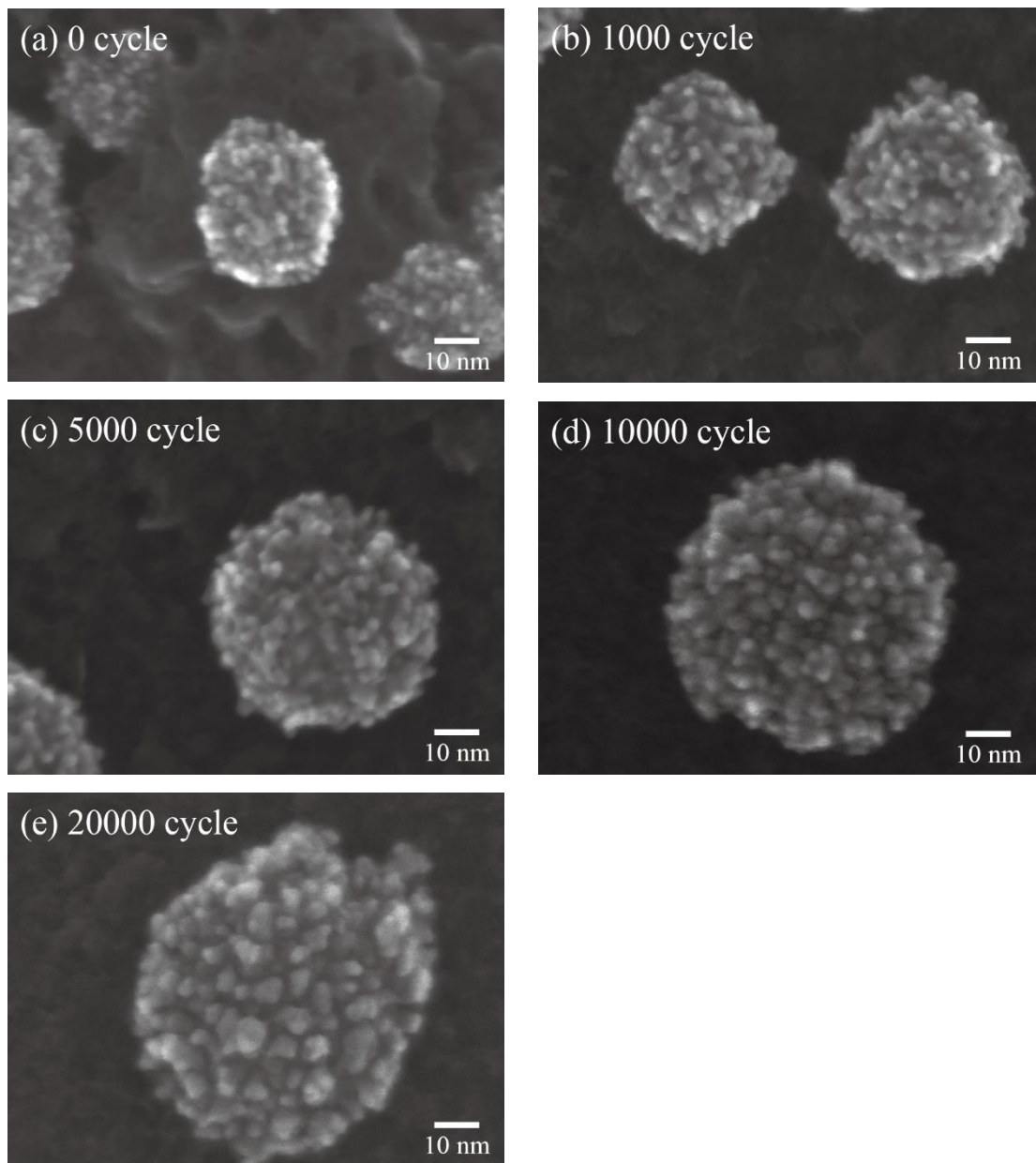
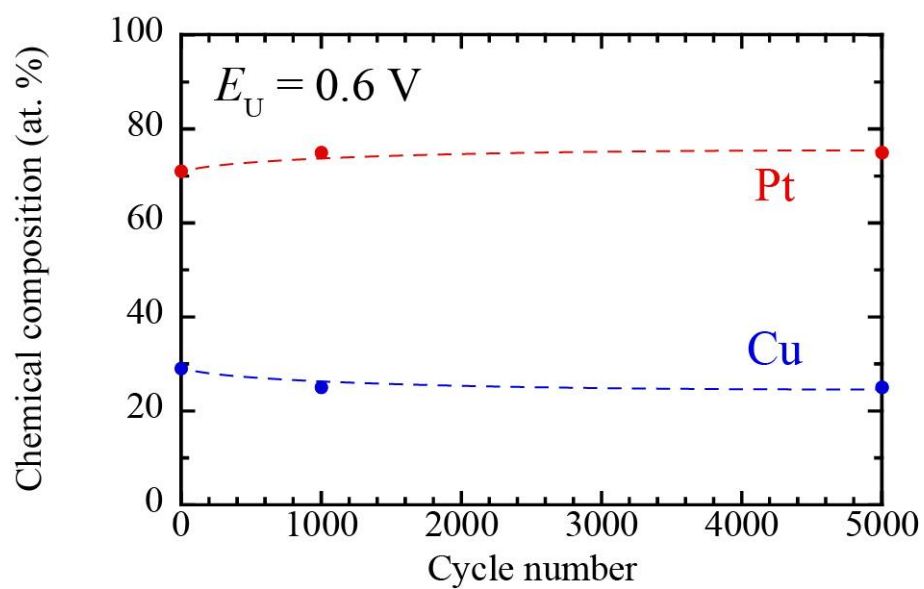


Figure A-23 FE-SEM images at 1000 k magnification of the Pt-29Cu nanoparticles after CV (a) 0 cycle, (b) 1000 cycle, (c) 5000 cycle, (d) 10000 cycle, and (e) 20000 cycle at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.05 V and 0.6 V.



Cycle number	Pt (at. %)	Cu (at. %)
0	71	29
1000	75	25
5000	75	25

Figure A-24 Plots of chemical composition of Pt-29Cu nanoparticles with cycle number of CV in potential range of 0.05 to 0.6 V at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A.5 参考文献

- 1) L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki and G. Ceder, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 596 (2010).
- 2) L. Tang, X. Li, R. C. Cammarata, C. Friesen and K. Sieradzki, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 11722 (2010).
- 3) W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 159 B96 (2012).
- 4) M. Oezaslan, M. Heggen and P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 514 (2012).
- 5) S. C. Zignani, E. Antolini and E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, 182, 83 (2008).
- 6) K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser, *J. Power Sources*, 186, 261 (2009).
- 7) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney and A. Nilsson, *Nat. Chem.*, 2, 454 (2010).
- 8) P. Mani, R. Srivastava and P. Strasser, *J. Power Sources*, 196, 666, (2011).
- 9) M. Oezaslan and P. Strasser, *J. Power Sources*, 196, 5240, (2011).
- 10) M. Oezaslan, F. Hasché and P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.*, 159, B394 (2012).
- 11) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science*, 287, 1989 (2000).
- 12) W. Li, W. Zhoua, H. Li, Z. Zhoua, B. Zhoub, G. Suna and Q. Xin, *Electrochim. Acta*, 49, 1045 (2004).
- 13) E. I. Santiago, L. C. Varanda and H. M. Villullas, *J. Phys. Chem. C*, 111, 3146 (2007).
- 14) L. Xiong and A. Manthiram, *Electrochim. Acta*, 50, 2323 (2005).
- 15) Q. He and S. Mukerjee, *Electrochim. Acta*, 55, 1709 (2010).
- 16) C. Alegre, M. E. Gálvez, R. Moliner, V. Baglio, A. S. Aricò and M. J. Lázaro, *Appl. Catal., B*, 147, 947 (2014).
- 17) H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang and D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, 155, 95, (2006).
- 18) F. Godínez-Salomón, M. Hallen-López and O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 14902 (2012).
- 19) Y. Ma, H. Zhang, H. Zhong, T. Xu, H. Jin and X. Geng, *Catal. Commun.*, 11, 434, (2010).
- 20) J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, and R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1166 (1998).

- 21) F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming and R. Vogel, *Electrochim. Acta*, 44, 1805 (1999).
- 22) Y. Guo and A. R. Guadalupe, *Langmuir*, 15, 759 (1999).
- 23) S. D. Thompson, L. R. Jordan and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 46, 1657 (2001).
- 24) G. Lu and G. Zangari, *J. Phys. Chem. B*, 109, 7998 (2005).
- 25) J. Chou, S. Jayaraman, A. D. Ranasinghe, E. W. McFarland, S. K. Buratto and H. Metiu, *J. Phys. Chem. B*, 110, 7119 (2006).
- 26) G. Lu and G. Zangari, *Electrochim. Acta*, 51, 2531 (2006).
- 27) N. Tian, Z. Zhou, S. Sun, Y. Ding and Z. L. Wang, *Science*, 316, 732 (2007).
- 28) B. Geboes, J. Ustarroz, K. Sentosun, H. Vanrompay, A. Hubin, S. Bals and T. Breugelmans, *ACS Catal.*, 6, 5856 (2016).
- 29) C. Kulp, X. Chen, A. Puschhof, S. Schwamborn, C. Somsen, W. Schuhmann and M. Bron, *ChemPhysChem*, 11, 2854 (2010).
- 30) A. J. Martín, A. M. Chaparro, L. Daza, *J. Power Sources*, 169, 65, (2007).
- 31) N. Chaisubanan and N. Tantavichet, *J. Alloys Compd.*, 559, 69 (2013).
- 32) M. Yaldagard, N. Seghatoleslami and M. Jahanshahi, *Appl. Surf. Sci.*, 315, 222 (2014).
- 33) K. Leistner, P. Schaaf, A. Voss, S. Fähler, L. Schultz, H. Schlörb, *Electrochim. Acta*, 53, 6973 (2008).
- 34) H. Huang, C. Su, C. Kao and P. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 650, 1 (2010).
- 35) T. Nishimura, T. Morikawa, M. Yokoi, C. Iwakura and H. Inoue, *Electrochim. Acta*, 54, 499 (2008).
- 36) T. Nishimura, <http://hdl.handle.net/10466/14165>, Doctoral Thesis at Osaka Prefecture University, July 2013.
- 37) Y. Misu, H. Nishizeko, T. Yokoshima, T. Momma and T. Osaka, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 62, 720 (2011).
- 38) 嶋原優一, 多田英司, 西方篤, 材料と環境講演集 2015, p.285, JSCE (2015).
- 39) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa and H. Inoue, *Electrochim. Acta*, 129, 152 (2014).

- 40) M. J. Watt-Smith, J. M. Friedrich, S. P. Rigby, T. R. Ralph and F. C. Walsh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 174004 (2008).
- 41) R. W. Lindström, K. Kortsdottir, M. Wesselmark, A. Oyarce, C. Lagergren and Göran Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, 157, B1795 (2010).
- 42) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F380 (2014).
- 43) Q. Xu, T. He and D. O. Wipf, *Langmuir*, 23, 9098 (2007).
- 44) Q. Xu, E. Kreidler, D. O. Wipf and T. He, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B228 (2008).
- 45) X. Li, Q. Chen, I. McCue, J. Synder, P. Crozier, J. Erlebacher and K. Sieradzki, *Nano Lett.*, 14, 2569 (2014).
- 46) S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota and N. Kamiya, *ECS Trans.*, 3, 635 (2006).
- 47) S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota and N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B153 (2007).
- 48) A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 156, C253 (2009).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、日頃から丁寧かつ熱心なご指導を賜りました東京工業大学教授 西方 篤 先生に心より感謝いたします。先生には、研究に対する姿勢や論文執筆方法など様々なことをご教示いただき、言葉で表すことができないほど、大変お世話になりました。先生にご指導いただいた6年間は、私にとってかけがえのない宝物だと思っております。先生の下で学んだことを糧として、今後の研究生生活においても成果を出せるように日々邁進していきます。

機会あるたびに実験に関して様々なご指導を賜りました、東京工業大学准教授 多田 英司 先生に心より感謝いたします。先生には、実験面に限らず生活面に関してもよく相談にのっていただき、大変お世話になりました。今後は、これまでにご教示頂きましたこと糧として、研究者としてのみならず人としても信頼されるように日々邁進していきます。

学部4年次の1年間及びその後も学会などで機会ある度に実験に関してご助言を賜りました、東京工業大学名誉教授 水流 徹 先生に心より感謝いたします。先生には、私の研究に対して関心を寄せていただき、特に本研究のチャンネルフローマルチ電極法に関して非常に有益なご教示をいただきました。

実験が円滑に進められるようにご配慮頂いた、東京工業大学元助教 沼田 博雄 先生に心より感謝いたします。先生には実験セルや試料作製において、多大なご尽力を賜り感謝申し上げます。

本論文の審査過程において様々な観点から有益な御教示を賜りました、東京工業大学教授 山中 一郎 先生、東京工業大学教授 須佐 匡裕 先生、東京工業大学准教授 河村 憲一 先生に心より感謝いたします。

試料作製及びその加工の際にご助言を賜りました，東京工業大学教授 竹山 雅夫 先生，東京工業大学助教 中島 広豊 先生，及び竹山研究室の学生の皆様に心より感謝いたします。

本研究を進める上で FE-SEM, FE-TEM 及び FE-AES の依頼測定及び解析に関してご助言を賜りました，東京工業大学技術部大岡山分析部門 幸喜 順 氏，源 関 聡 氏，及び多田 大 氏に心より感謝いたします。また，セルフ利用装置 (XRD 及び ICP-MS) の使用方法をご指導いただいた東京工業大学技術部大岡山分析部門 飯田 裕 氏，大塚 洋子 氏，及び鈴木 優一 氏に心より感謝いたします。

研究室での生活や実験が円滑に進むよう常にご配慮いただいた，梶谷 万輝 事務補佐員に心より感謝いたします。

研究室での実験や生活を日々支えてくださった，西方・多田研究室の卒業した先輩ならびに同期及び後輩の皆様に心より感謝いたします。特に，東北大学助教 菅原 優 先生，東京理科大学助教 星 芳直 先生には，学会で会うたびに活発に議論をしていただきました。また，論文をまとめるにあたってご尽力いただいた金子 沙耶 氏，Pt-Cu 合金ナノ粒子作製にあたってご尽力いただいた鳴原 優一 氏には本当に感謝いたします。

最後になりましたが，9年間の大学生活を温かく見守っていただいた両親に心より感謝いたします。

平成 29 年 2 月

東京工業大学 大学院理工学研究科

物質科学専攻 西方・多田研究室

大井 梓