

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月1日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760029

研究課題名（和文）固体高分子形燃料電池用電極触媒における高分子－金属間相互作用の解析

研究課題名（英文）Analysis of interactions between polymer and metal at electro-catalyst for polymer electrolyte fuel cells

研究代表者

脇坂 暢（WAKISAKA MITSURU）

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・准教授

研究者番号：40377601

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池触媒表面の利用率向上のためには高分子/金属界面への本質的な理解が必要である。本研究では、単結晶電極を用いて高分子/金属界面のモデル化を行った。火炎溶融法により Pt 合金単結晶を作製することに成功した。合金単結晶は、単味 Pt 単結晶と異なる電気化学特性を示すことが初めて明らかとなった。高分子吸着前後の電極表面の構造は表面分析法を用いて解析した。電極表面にモデル分子が吸着することにより電気学特性が変化した。

研究成果の概要（英文）： It is highly essential to understand the polymer/metal interface for achieving high utilization of electrocatalyst surface in polymer electrolyte fuel cells. In the present study, we prepared and studied model polymer/metal interfaces with single-crystal electrodes. Pt-Co and Pt-Ru alloy single-crystals were made by a novel method. Changes in cyclic voltammograms at the single-crystal electrodes revealed alloying effects on hydrogen adsorption and surface oxidation processes. Surface structures of the electrodes were characterized by scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy before and after adsorption of model polymers. It was found that the electrochemical behavior of the single-crystal electrodes was changed by the adsorption of model polymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：界面、燃料電池、単結晶、水素吸着、酸素還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、環境・エネルギー問題を解決する最も有力な発電方式である。中でも固体高分子形燃料電池は作動温度が低く、小型・高出力化が可能であり、次世代自動車並びに家庭用電源として注目を集めている。しかし電極触媒として白金が用いられており、低コスト化のためには白金使用量

の低減が必須課題となっている。白金使用量の低減のため、粒子径を小さく均一に分散する触媒の合成・担持方法の開発や、他元素の添加・合金化による触媒活性の向上が図られ、従来の触媒より高性能な白金系ナノ粒子電極触媒が開発されるに至っている。しかし、これら高活性ナノ粒子触媒をナフィオンなどの高分子電解質膜と組み合わせ、膜電極接合体として性能評価した際、水溶液系電解質

中で予想された性能が出ない場合が報告されている。これは、高分子電解質に接触している触媒表面が有効に使われていないためである。この問題に対してバインダー電解質の開発や幕電極接合体構造の最適化が試みられているが、これら開発指針を得るためには、三相界面、とりわけ高分子/金属界面への本質的な理解が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、プロトン伝導が確保され、触媒活性サイトがブロックされない、耐久性のある界面構造の開発指針を得るため、複雑な高分子/金属界面の構造を系統立てて解析を行う。具体的な研究目標を以下に示す。

- (1) よく規定された Pt 系単結晶上に、鎖長制御されたモデル高分子を単分子層吸着させたモデル界面を構築する。
- (2) 構築したモデル高分子/金属界面の構造を STM や XPS などの表面分析法を用いて原子・分子レベルで解析する。
- (3) モデル界面の水素酸化活性(アノード)並びに酸素還元活性(カソード)を測定し、触媒活性に与える高分子吸着の影響を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 単結晶電極の作製

高分子/金属モデル界面を構築するため、Pt 系単結晶電極の作製を行った。単味 Pt 単結晶電極は Clavilier 法を用いて作製した。酸素還元活性の高い Pt-Co 合金の単結晶は Clavilier 法を改良することで作製を試みた。Pt-Co 合金単結晶の作製手順は以下の通り。

- ① 従来の Clavilier 法(火炎溶融法)にて Pt 単味単結晶ビーズを作製する。
- ② 作製した Pt 単味単結晶の下部を酸水素炎で加熱し、Co 線を導入することで、Co を少量 Pt 単結晶に添加する。
- ③ 酸水素炎の出力を上げ Pt と Co を同時に溶融し、合金化させる。ただし Pt 種結晶部を残す。
- ④ ゆっくりと冷却し、再結晶化させる。
- ⑤ Co 濃度の高い単結晶を作製する場合、②から④を繰り返す。

図 1 に作製法の模式図と作製した Pt-Co 単結晶の写真を示す。

作製した単結晶の表面には fcc(111) フェセットが現れる。指数面の切り出しはこのフェセットの位置を元に行う(レーザー反射法)。目的の指数面で切り出した後、アルミナペーストにて鏡面研磨する。水素雰囲気下で 1200°C 加熱することで、研磨傷を取り除き、実験に使用する。

### (2) 表面構造解析

電極表面構造解析には低速電子線回折(LEED)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、X 線光

電子分光法を用いて行った。

### (3) 電気化学測定

電気化学測定は 0.1 M HClO<sub>4</sub> または 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液にて行った。酸素還元活性の測定には、回転ディスク電極法を用いた。対極には Pt 板、参照極には可逆水素電極を用いた。

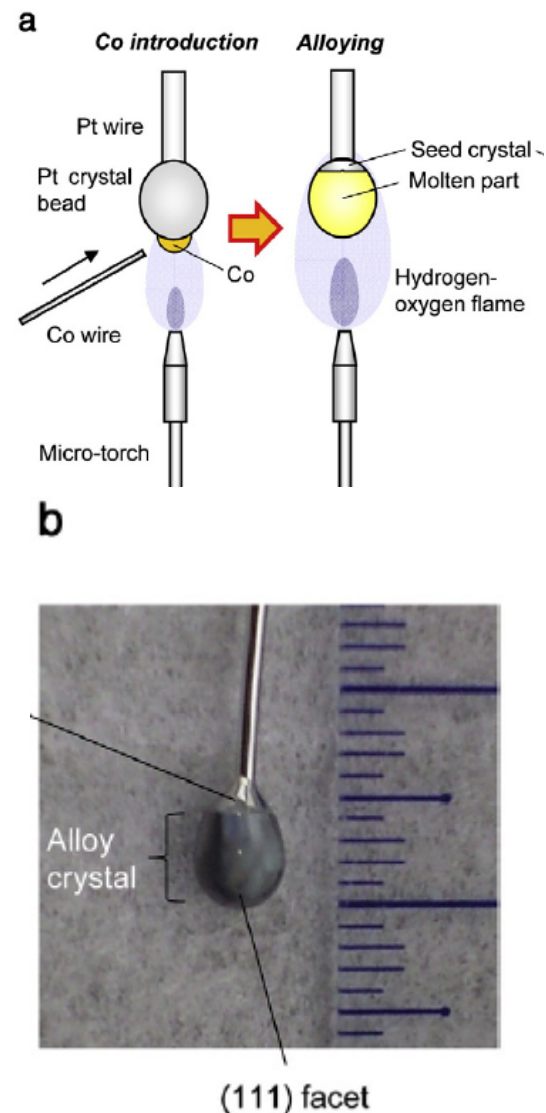


図 1. (a) 作製手順. (b) 作製した単結晶.

## 4. 研究成果

### (1) 合金単結晶の電気化学特性

本研究により初めて、火炎溶融法を用いた Pt-Co 合金単結晶の作製に成功した。切り出した指数面の LEED 測定から、目的の fcc 固溶不規則合金が形成されたことが確認された。図 2 に得られた Pt-Co 合金単結晶(111)面の 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液中における STM 像である。原子レベルで平滑なテラスと単原子ステップが観察され、よく規定された表面が調製されたことが明らかとなった。また、平滑なテラスの観察から、表面が Pt のみで覆わ

れていることが明らかとなった(Co が表面に存在する場合、仕事関数差から表面に単原子未満 0.1nm の凹凸が現れる)。

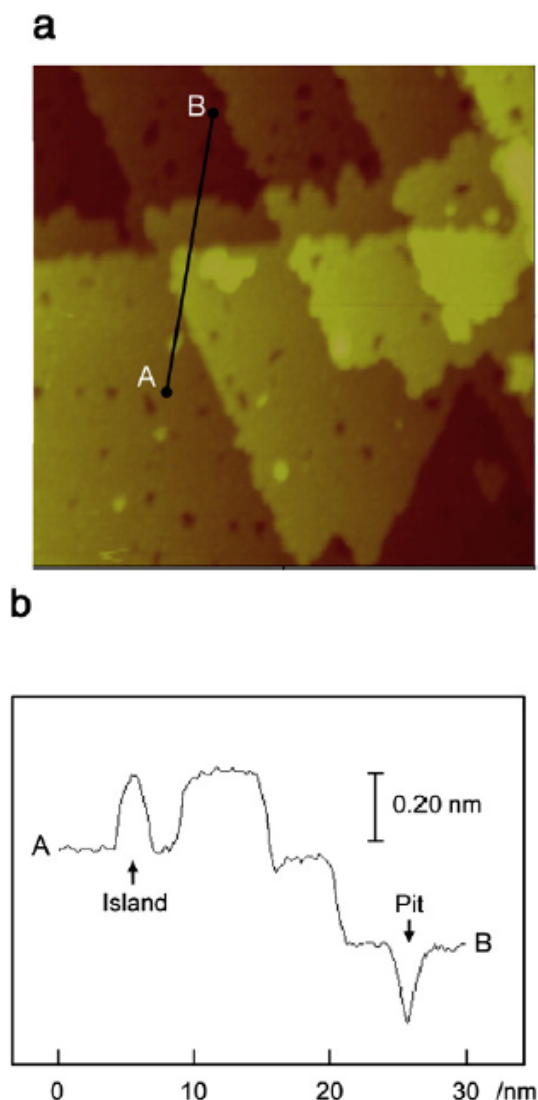


図 2. (a)Pt-Co(111)面の STM 像. (b)STM 像中の AB 間の断面. 溶液:0.1 M HClO<sub>4</sub>.

作製した Pt-Co(111)単結晶電極の電気化学的な挙動を調べた。図 3 は 0.1M HClO<sub>4</sub> 溶液中における様々な Co 組成のサイクリックボルタモグラムである。Co 組成が多くなるにつれ 0.4 V 以下の水素吸着に起因する電流が減少することが明らかとなった。また、0.6V 以上の電位領域において、表面酸化に起因する酸化波が、より高電位へとシフトすることが初めて明らかとなった。これらの電気化学挙動の変化は、合金化による表面 Pt 層の電子状態が変化したためと考えられる。この合金化による電子状態変化に起因した電気化学挙動の変化は他指数面でも観察された。

作製した Pt 系単結晶電極の酸素還元活性を回転ディスク電極で評価したところ、

Pt75Co25(111)が単体 Pt(111)電極に比べ、20 倍以上の活性を有することが明らかとなった。

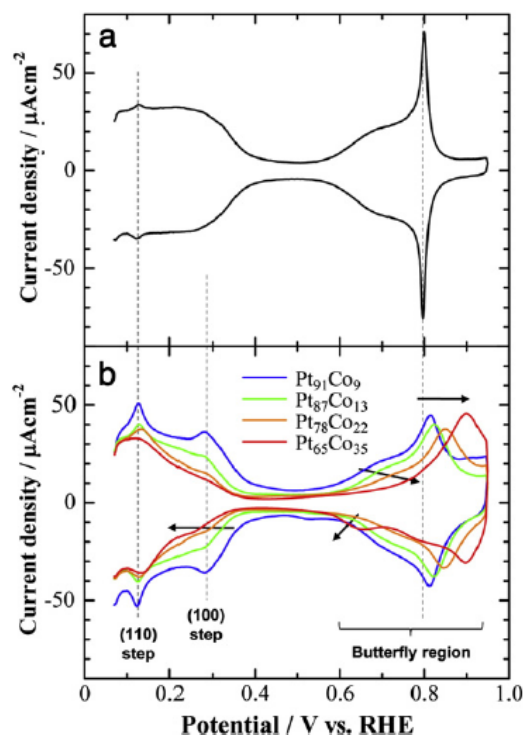


図 3. (a)単体 Pt(111)並びに(b)Pt-Co(111)電極の 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液のサイクリックボルタモグラム.

## (2) 高分子吸着による影響

作製した Pt 系単結晶電極にモデル高分子を吸着させ、電気化学挙動の変化並びに電極構造の変化があるか調べた。モデル高分子には様々な分子量ポリアクリル酸を用いた。モデル高分子の Pt 系単結晶電極への吸着は、所定のモデル高分子を溶かした電解質に電極を浸漬させることで行った。

高分子が吸着することにより、水素吸着波が減少し、(111)面特有の 0.8V 付近の鋭いスパイクピークが減少することが明らかとなった。これは吸着した高分子が、(111)テラス表面を覆い、電気化学的に活性なサイトをブロックしたためであると考えられる。STM による電極表面の観察を行ったところ、高分子が表面を覆っている様子が観察された。

今後、より詳細な構造解析を行うことで、高分子の吸着と活性変化との因果関係を明らかにする予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) Mitsuru Wakisaka, Shoya Morishima, Yohei Hyuga, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe, “Electrochemical behavior of Pt-Co(111), (100) and (110) alloy single-crystal electrodes in 0.1 M HClO<sub>4</sub> and 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as a function of Co content”, *Electrochemistry Communications*, 18, 55-57 (2012). 査読有り

DOI: 10.1016/j.elecom.2012.02.008

(2) Mitsuru Wakisaka, Yohei Hyuga, Kiyo-taka Abe, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe, “Facile preparation and electrochemical behavior of Pt<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub>(111) single-crystal electrodes in 0.1 M HClO<sub>4</sub>”, *Electrochemistry Communications*, 13, 317-320 (2011). 査読有り

DOI: 10.1016/j.elecom.2011.01.013

〔学会発表〕(計4件)

(1) 森嶋翔也, 脇坂暢, Donald A. Tryk, 渡辺政廣, 内田裕之, “Pt-Co(111)合金単結晶回転ディスク電極の酸素還元活性”, 電気化学会創立80周年記念大会, 平成25年3月29日, 東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市).

(2) Mitsuru Wakisaka, Shoya Morishima, Yohei Hyuga, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe, “Electrochemical Behavior of Pt-Skin layers on Pt-Co Alloy Single-Crystal Electrodes in Acid Media”, PRiME 2012 (Joint international meetings: 222<sup>nd</sup> Meeting of the Electrochemical Society and 2012 Fall Meeting of the Electrochemical Society of Japan), 平成24年10月9日, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village (Hawaii, USA).

(3) 森嶋翔也, 日向曜平, 脇坂暢, 内田裕之, 渡辺政廣, “Pt-Co(111), (100)および(110)単結晶電極の水素吸着・表面酸化過程の解析(1P29)”, 電気化学会第79回大会, 平成24年3月29-31日, アクトシティ浜松(静岡県浜松市).

(4) 日向曜平, 森嶋翔也, 脇坂暢, 内田裕之, 渡辺政廣, “Pt-Co合金単結晶電極の作製と酸性溶液中における水素吸着・表面酸化課程の解析”, 2011年電気化学会秋季大会(2B01) p.51, 平成23年9月9-11日, 朱鷺メッセ・新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市).

〔その他〕

ホームページ等

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター  
研究成果

<http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/kenkyu/seika/seika.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

脇坂 暢 (WAKISAKA MITSURU)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・准教授

研究者番号: 40377601

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし