

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 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23760685

研究課題名（和文） 燃料電池用白金系触媒の高耐食表面構造の創成

研究課題名（英文） Creation of Surface Structures with High Corrosion Resistance for Pt Catalyst of Fuel Cell.

研究代表者

菅原 優（YU SUGAWARA）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40599057

研究成果の概要（和文）：

固体高分子形燃料電池の空気極側で使用される Pt 触媒の高耐久化を目的として、Pt の電気化学特性に及ぼす結晶方位・粒界の影響を調査した。マイクロ電気化学セルを使用することで、多結晶 Pt における単一結晶面の電気化学測定を行うことに成功し、Pt(100)よりも Pt(110)表面において大きな Pt の酸化電流が計測された。また、粒界を含むことで Pt の酸化電流値が増加しており、結晶粒界が多結晶 Pt における優先酸化サイトであることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

The influence of crystal orientation and grain boundary on the electrochemical property of Pt was studied to improve the durability of Pt catalyst in polymer electrolyte fuel cell. A microelectrochemical cell system enabled the electrochemical measurements on single planes in a polycrystalline Pt, and it was found that higher current densities by Pt oxidation was detected on the Pt(110) surface than Pt(100). Grain boundaries caused the increase of the oxidation current. This result implies the grain boundary is a predominant site of oxidation in a polycrystalline Pt.

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	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食、電気化学、白金、マイクロ電気化学セル

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現には、固体高分子形燃料電池（PEFC）の普及が不可欠である。そのためには、高コストの原因である Pt 触媒の使用量の低減と高耐久化が必要となる。Pt の使用量削減の取り組みとして、表面形態を制御し、より酸素還元活性（ORR）の高い Pt ナノ粒子が開発されているが、その耐久性に関しては未解明な点が多い。

PEFC のカソード触媒における Pt の劣化は、自身の溶解反応を起点とする。電気化学

的に非常に安定な Pt だが、PEFC の模擬環境下においてはナノレベルの溶解反応が生じ、2~3nm のナノ粒子の電気化学的粗大化や電解質膜上の Pt バンド形成を引き起こす。そのため、高耐久性を有する Pt ナノ粒子の開発には、Pt の溶解に及ぼす材料因子（結晶方位、粒子サイズ、粒界など）の影響を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、マイクロ電気化学セルを用いて、多結晶 Pt における単一結晶面や粒界部分を狙い、電気化学測定を行った。本

研究で用いたマイクロ電気化学セルは、内径 $140\mu\text{m}$ のマイクロキャピラリーを使用しており、微小領域における Pt の電気化学特性を評価することができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロ電気化学セルを用いて、多結晶 Pt における単一結晶面や粒界を含む領域の電気化学測定を行い、Pt の酸化還元挙動に及ぼす表面材料因子の影響を解明するとともに、化学的に安定な Pt 表面構造を提案することである。

3. 研究の方法

(1) 試料

市販の多結晶 Pt ($10 \times 10 \times t 0.2\text{mm}$) を試料として用いた。単一結晶面の電気化学測定を行うため、 1823K において 8 時間の熱処理を行い、結晶粒を粗大化させた。それぞれの結晶粒における結晶方位は、電子線後方散乱回折法 (EBSD) にて同定した。電気化学測定前に、試料は $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨し、エタノール中で超音波洗浄を施した。また Pt(100)、Pt(110) の Pt 単結晶も参考試料として使用した。

(2) マイクロ電気化学セル

Suter¹⁾ や Muto²⁾ らの報告を参考に、図 1 に示すようなマイクロ電気化学セルを作製した。四方ジョイントの右側に参照電極の W/WO_x 電極を、上側に補助電極の Au 線を設置し、下側のガラス製マイクロキャピラリーが作用電極の多結晶 Pt と接することで、三電極式の電気化学システムを構築した。マイクロキャピラリーの内径は約 $140\mu\text{m}$ ($1.5 \times 10^{-4}\text{cm}^2$) であり、多結晶 Pt における単一結晶面のみを狙って、分極することができる。

マイクロ電気化学セルは、光学顕微鏡の対物レンズ用レボルバーに取り付けることによって、顕微鏡で決定した領域で電気化学計測ができるよう工夫した。また、電極面積が従来の電気化学システムと比べ極端に小さいため、計測される電流値はナノ・ピコアンペアオーダーとなる。そこで、入力インピーダンスの大きなオペアンプを用いた、電池駆動の微小電流検出用ポテンシostatを自作し、これを PC 制御することにより、電気化学測定を行った。

(3) 電気化学測定条件

電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。上記に示す通り、作用電極には多結晶 Pt、補助電極には Au 線、参照電極には W/WO_x 電極を用いた。なお、本文中の電位はすべて標準水素電極 (SHE) 基準に換算して表記している。

電解液は $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液を使用し、ジョイントの左側よりシリンジを用いて導入した。構造上、脱気を行うことができないため、

298K 、空気開放下で測定を行った。電位走査速度は 10mVs^{-1} とし、 $0.6 - 1.5\text{V}$ の電位範囲で測定を行った。

(参考文献)

1. T. Suter, H. Böhni, *Electrochim. Acta*, **47**, 191(2001).
2. I. Muto, Y. Izumiyama, and N. Hara, *J. Electrochem.Soc.*, **154(8)**, C439(2007).

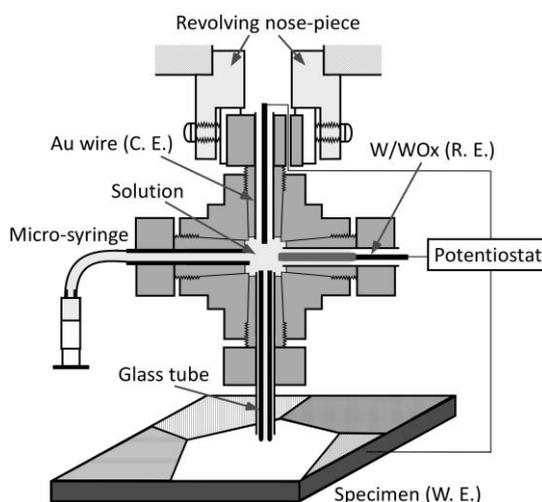


図 1 マイクロ電気化学セルの模式図

4. 研究成果

(1) マイクロ電気化学計測の測定条件の確立

EBSD 測定によって得られた、多結晶 Pt 電極の方位マップの一部を図 2 に示す。熱処理により数 $100\mu\text{m}$ に粗大化された結晶粒が多く見られた。結晶粒に着目すると、Pt(100)、Pt(110) に近い低指数面は見られたが、Pt(111) に近い表面は確認できなかった。なぜ Pt(111) が見られなかったかは不明であるが、本研究では図 1 の (A)Pt(3 2 30)、(B)Pt(405) 表面をそれぞれ Pt(001)、Pt(101) と仮定し、マイクロ電気化学セルで単一結晶面の CV 測定を行った。

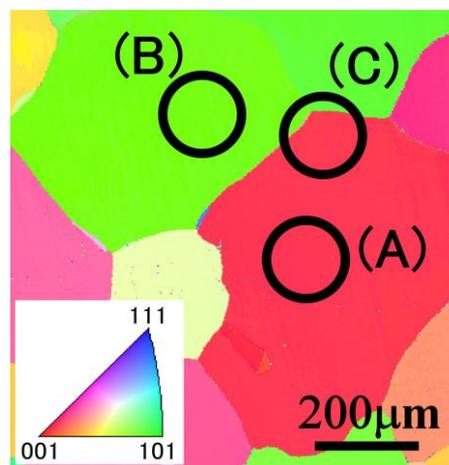


図 2 多結晶 Pt の EBSD 方位マップ

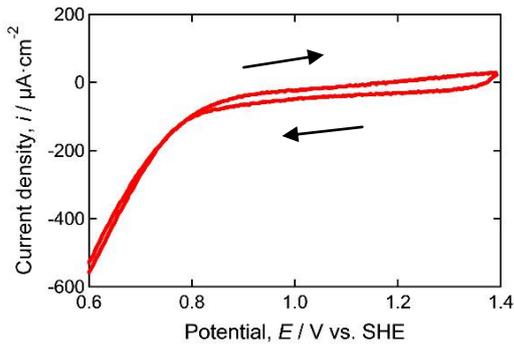


図3 マイクロ電気化学セルを用いた、0.5 M H₂SO₄ 中における Pt(100)表面の CV

図 2(A)領域においてマイクロ電気化学セルを用いて測定した、Pt(100)表面の CV を図 3 に示す。単結晶・多結晶によらず、この電位範囲では、Pt-OH、Pt-O の形成と還元を示すことが報告されており、酸化電流量と還元電流量に 1:1 の対応関係があるはずだが、この CV では 0.8V 付近より大きなカソード電流が計測された。これは、マイクロキャピラリーと作用電極の僅かなすき間から侵入した酸素の ORR が検出されていると思われる。Pt の酸化電流量と比べ ORR が非常に大きく Pt-O の還元を評価することができないため、本研究では 0.8–1.5V における Pt の酸化電流に着目し、Pt の酸化挙動における面方位 Pt(100)・Pt(110)や粒界の影響を検討した。

図 4 に、マイクロ電気化学セルを用いて測定した CV における、サイクル数の影響を示す。この図から 2 サイクル目よりも 1 サイクル目の方が、酸化電流値が大きくなっていることが分かる。これは、Pt 表面に付着している不純物の酸化電流量が重畳していると考えられる³⁾。2 サイクル目以降は、何サイクル行なっても同様の挙動が得られたため、2 サイクル目の CV をもって、各材料因子の影響を評価した。

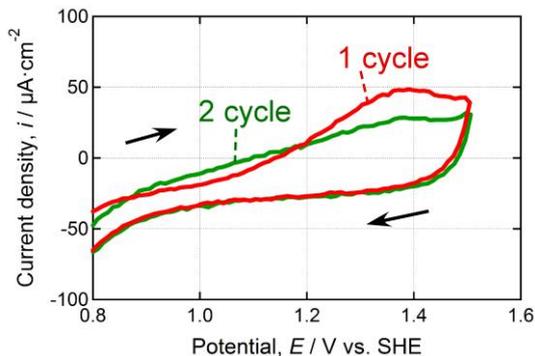


図4 マイクロ電気化学セルを用いた、0.5 M H₂SO₄ 中における Pt(100)表面の CV

(2)Pt の電気化学特性に及ぼす結晶方位と結晶粒界の影響

図 2 の領域(A)、(B)、(C)においてマイクロ電気化学セルを用いて測定した、0.5 M H₂SO₄ 溶液中での CV を図 5 に示す。すべての領域において 1.0V 付近より酸化電流が計測されており、Pt-OH、Pt-O の形成反応が検出されている。ここで領域 (A) と (B) に着目すると、わずかに領域 (B) における CV の方が大きな酸化電流値が検出されることが分かった。

図 6 に、単結晶 Pt(100)および Pt(110)の任意の点において、マイクロ電気化学セルを用いて測定した 0.5 M H₂SO₄ 溶液中での CV を示す。単結晶 Pt を使用した場合でも、図 5 の多結晶 Pt を使用した場合と同様に、Pt(100)表面上よりも Pt(110)表面上の方が大きな酸化電流値が検出された。この結果から、マイクロ電気化学セルを用いれば、多結晶 Pt 内の各単一結晶における電気化学挙動を計測できることが示された。また、今回の測定では鏡面研磨した多結晶 Pt を使用しているため、個々の単一結晶面が原子レベルで単結晶になっているとは言い難い表面となっている。しかしながら図 5、6 の結果は、表面方位が原子レベルで制御された単結晶を用い

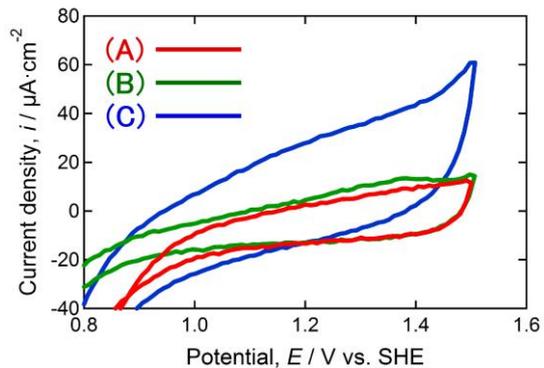


図5 図 2 の領域(A)、(B)、(C)における 0.5 M H₂SO₄ 溶液中での CV

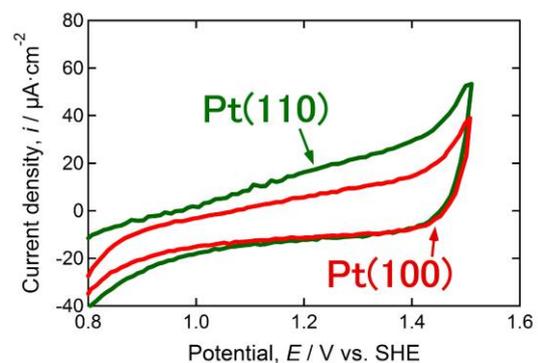


図6 マイクロ電気化学セルを用いた、0.5 M H₂SO₄ 中での単結晶 Pt(100)、Pt(110)表面の CV

て測定された過去の報告⁴⁾と同様に、Pt(100)表面よりも Pt(110)表面の方が酸化されやすくなっており、表面形態だけでなく結晶方位も Pt の酸化特性に大きな影響を与えることが示唆された。

また図 5 に示すように、(100)と(110)で形成される粒界を含む領域(図 2(C))における CV では、単一結晶面上の CV と比べ、非常に大きな酸化電流が計測された。このことから、多結晶 Pt においては結晶粒界が優先酸化サイトとなっている可能性が示唆された。Pt の溶解反応は Pt の酸化物形成により加速することが報告されており⁵⁾、多結晶 Pt では粒界が優先的に溶解していると推測される。

(3)まとめ

マイクロ電気化学セルを用いて、多結晶 Pt 内の各単一結晶における電気化学挙動を計測することに成功した。表面形態によらず、Pt(100)表面よりも Pt(110)表面の方が酸化されやすいことが分かった。単一結晶面と比べ、粒界を含む表面では非常に大きな Pt の酸化電流値が計測された。

(参考文献)

3. Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electroanal. Chem.*, **662**, 379(2011).
4. S. Motoo, and N. Furuya, *Ber. Bunsenges. Chem. Phys.*, **91**, 457(1987).
5. Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(11), F779(2012).

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)

[学会発表] (計 3 件)

①○佐々木麻由、菅原優、武藤泉、原信義、「マイクロ電気化学セルによる白金単一結晶面の電気化学特性の測定」、日本金属学会秋季大会 2012、2012 年 9 月 19 日、愛媛大学

②佐々木麻由、○菅原優、武藤泉、原信義、「白金の電気化学特性に及ぼす面方位と粒界の影響」、平成 24 年度腐食防食学会東北支部講演会、2013 年 3 月 25 日、東北大学

③○佐々木麻由、菅原優、武藤泉、原信義、「白金多結晶の電気化学特性に及ぼす面方位と粒界の影響」、電気化学会第 80 回大会、2013 年 3 月 29 日、東北大学

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

菅原 優 (SUGAWARA YU)

東北大学 大学院工学研究科・助教

研究者番号：40599057