

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870062

研究課題名(和文) 高活性Pt酸化物触媒を用いた次世代直接エタノール型燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of Next-generation Direct Ethanol Fuel Cell using Highly Active Pt Oxide Catalyst

研究代表者

高橋 弘樹 (Takahashi, Hiroki)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60632809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：反応性スパッタリングによって作製したPt酸化物薄膜は、電気化学還元によって、Pt薄膜の約30倍のエタノール酸化活性を示し、DEFCアノードとして極めて有望であると判断された。Pt酸化物薄膜において、PtのCu置換量が10 wt.%程度であれば、高いエタノール酸化活性を維持できることがわかった。Pt酸化物のPtに比しての優位性は、DEFC放電試験においても確認された。

研究成果の概要(英文)：The Pt oxide thin film prepared by reactive sputtering showed 30 times larger ethanol oxidation activity than the Pt thin film. Thus, the Pt oxide is very promising material for the DEFC anode. The high ethanol oxidation activity could maintain until 10 wt.% of Cu substitution for Pt. The superiority of the Pt oxide against Pt was recognized in the DEFC discharge test.

研究分野：電気化学，触媒化学

キーワード：燃料電池 DEFC エタノール酸化 電極触媒 電気化学還元

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇や環境問題の深刻化により、代替エネルギーの研究の重要性が増し、燃料電池の実用化が急務となっている。中でも、水素の代わりに、バイオマス等からも製造できるエタノールを利用する直接エタノール型燃料電池 (Direct Ethanol Fuel Cell、以降 DEFC と称す) は、持続可能な社会の実現に向けてきわめて有効である。現行アノードとして Pt や PtRu 微粉末が使用されているが、高価である上にエタノール酸化特性も充分とは言い難い。そのため、Pt よりも優れたエタノール酸化活性を示すアノード触媒が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、Pt 酸化物薄膜をスパッタリングにより作製し、高活性なエタノール酸化特性の要因を調査した。また、Pt 酸化物薄膜に他種金属を合金化することで、高活性化および Pt 使用量低減を図った。また、高活性な微粉末 Pt 酸化物触媒を DEFC に適用し、実用を模擬した放電試験を行う。

3. 研究の方法

(1) スパッタリングによる Pt 酸化物薄膜の作製およびエタノール酸化特性の評価

高周波マグネトロンスパッタリング装置により、純 Pt 円板をターゲットとして基板上に薄膜を作製した。アルカリ形 DEFC アノードとしての特性を表す指標として、3 電極セルを用い、アルカリ溶液中でのエタノール酸化反応試験を行った。即ち、電解液に KOH とエタノールの混合溶液、対極に Pt スパイラル、作用極に作製した酸化物薄膜を用いて 3 電極セルを構成し、作用極を一定速度で回転させることで定常的にエタノールを反応場に供給した。対極と作用極間に電位を印可することで、エタノール酸化反応を起こし、その反応電流を観測した。

(2) Pt-Me (Me : Ni, Cu, Fe) 酸化物薄膜の作製およびエタノール酸化特性の評価

Pt 酸化物薄膜に、他の金属を合金化することで、エタノール酸化活性の向上または Pt 使用量の削減を試みた。即ち、Pt ターゲット上に合金化させる金属片を配置し、スパッタリングを行うことで Pt-Me (Me : Ni, Cu, Fe) 酸化物薄膜を作製した。エタノール酸化活性の評価は(1)と同様に行った。

(3) DEFC 放電試験

実際の燃料電池アノードを作製する場合、薄膜形状は比表面積が非常に小さいため適しておらず、微粉末触媒が必要となる。そのため、市販の Pt oxide black をアノード、アニオン交換膜を電解質、Pt Black をカソードとして膜電極接合体を作製し、DEFC 放電試験 (単セル試験) を行い、実際の燃料電池システムに適用可能かどうかを調査した。

4. 研究成果

(1) Pt 酸化物薄膜が優れたエタノール酸化活性を示した要因の解明

図 1 に、Pt 酸化物薄膜および Pt 薄膜のエタノール酸化活性ならびに活性表面積に及ぼす電気化学還元の影響を示す。Pt 薄膜のエタノール酸化活性は電気化学還元に影響を受けず、 15 mA cm^{-2} 程度であった。一方、Pt 酸化物薄膜は、未処理の状態では Pt 薄膜と同程度のエタノール酸化活性であったが、電気化学還元によって Pt 薄膜の約 30 倍のエタノール酸化活性を示した。ここで、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜が Pt 薄膜を大きく上回るエタノール酸化活性を示した要因を解明するために、活性表面積を測定した。活性表面積と還元電流量の関係は、エタノール酸化活性と還元電流量の関係と同様であり、Pt 酸化物薄膜のエタノール酸化活性の向上には活性表面積が関係していることが明らかになった。しかしながら、活性表面積あたりのエタノール酸化活性と比較すると、 -0.1 C において、Pt 薄膜では $0.95 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{ECA}}$ 、Pt 酸化物薄膜では $4.05 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{ECA}}$ であった。そのため、活性表面積以外にも Pt 酸化物薄膜が Pt 薄膜より高いエタノール酸化活性を示した要因が存在することがわかった。

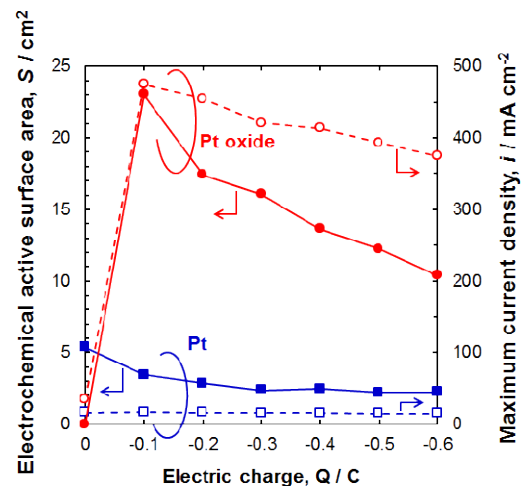


図 1 Pt 酸化物薄膜および Pt 薄膜のエタノール酸化活性ならびに活性表面積に及ぼす電気化学還元の影響

図 2 に、Pt 酸化物薄膜、 -0.1 C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜、Pt 薄膜における O1s 準位の X 線光電子スペクトルを示す。Pt 薄膜においては、吸着 OH が主な成分であり、Pt に結合した O (Pt-O) はあまり観測されなかった。電気化学還元前の Pt 酸化物においては、酸化物であるため Pt-O が主な成分であった。 -0.1 C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜は、XRD 測定および電気化学測定から金属 Pt に還元されたことが確認されているにも関わらず、X 線光電子スペクトルにおいては Pt-O が吸着 OH と同程度の大きさで観測された。つまり、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜表面

は、主に金属 Pt で構成されるものの、残存酸素が存在することが明らかになった。したがって、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜中の残存酸素が、エタノール酸化反応を促進したと考えられる。

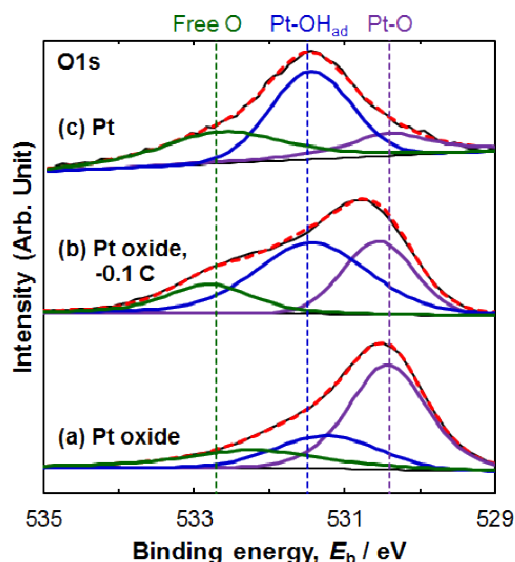


図 2 Pt 酸化物薄膜、 -0.1 C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜および Pt 薄膜の O1s 準位の X 線光電子スペクトル。

(2) Pt 酸化物への他の金属 Me (Me: Cu, Ni, Fe) の合金化効果

図 3 には、電気化学還元した各種 Pt-Me (Me: Cu, Ni, Fe) 酸化物薄膜の活性表面積ならびにエタノール酸化電流を示す。エタノール酸化電流は、Pt 酸化物薄膜が最も高く、Pt-Cu 酸化物薄膜がそれに近い値を示すことが分かった。しかしながら、Pt-Ni 酸化物薄膜はそれらよりもかなり低い値を示し、Pt-Fe 酸化物薄膜は殆ど活性がないことがわかった。また、Pt-Me 酸化物薄膜のエタノール酸化活性は、活性表面積が大きいほど高くなる傾向を示す。すなわち、 0.9 cm^2 の活性表面積しか持たない Pt-Fe 酸化物薄膜のエタノール酸化活性は、 25.1 mA cm^{-2} と低く、 13.0 cm^2 の活性表面積を持つ Pt-Ni 酸化物薄膜は 203.9 mA cm^{-2} 、 19.9 cm^2 の活性表面積を持つ Pt-Cu 酸化物薄膜は 443.4 mA cm^{-2} と、高いエタノール酸化活性を示した。したがって、Pt-Me 酸化物薄膜のエタノール酸化活性の上昇には活性表面積の増大が深く関与していると結論できる。このことは、合金元素の酸素親和性の違いによる Pt 酸化物の還元反応の進行度合いが影響していると判断された。すなわち、酸素親和性の高い Fe を合金化した Pt-Fe 酸化物においては、活性表面積が著しく小さく、酸素親和性が比較的低い Cu を合金化した Pt-Cu 酸化物の活性表面積は Pt-Fe 酸化物や Pt-Ni 酸化物よりも高い活性表面積を示すことが分かった。

なお、Pt-Cu 酸化物薄膜における Cu 含有量の影響を調べたところ、Cu 含有量が少ない領

域では、エタノール酸化活性の低下がわずかであった。しかしながら、Cu 濃度が高い試料は活性表面積が減少し、エタノール酸化活性が低下した。そのため、Pt の Cu 置換量が 10 wt.% 程度であれば、高いエタノール酸化活性を維持できると判断した。

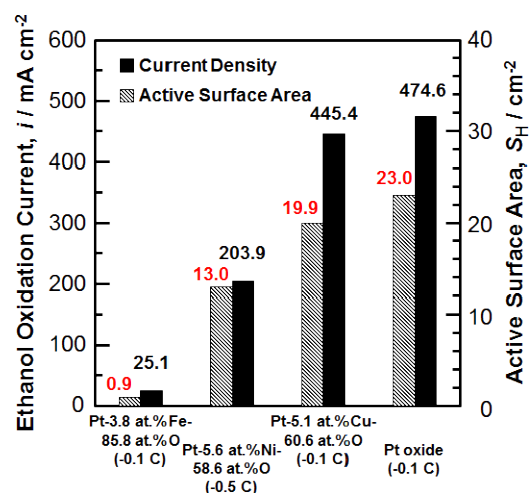


図 3 電気化学還元された Pt 酸化物薄膜および Pt-Me (Me: Cu, Ni, Fe) 酸化物薄膜の活性表面積とエタノール酸化電流

(3) Pt 酸化物アノードの DEFC 放電特性

図 4 に、Pt Black, Pt Oxide Black および電気化学還元した Pt Oxide Black の電流-電圧曲線を示す。Pt Black, 未還元の Pt Oxide Black の電流密度はいずれも、 0.2 V で約 $13\text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ であった。一方、 -10 C mg^{-1} で電気化学還元した Pt Oxide Black では 0.2 V で $20\text{ mA mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ の電流密度が得られた。したがって、Pt Oxide Black を $-10\text{ C mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ で電気化学還元することで、DEFC 性能が向上することがわかった。すなわち、電気化学還元した Pt Oxide Black が、DEFC アノード触媒として有望であることを確認した。

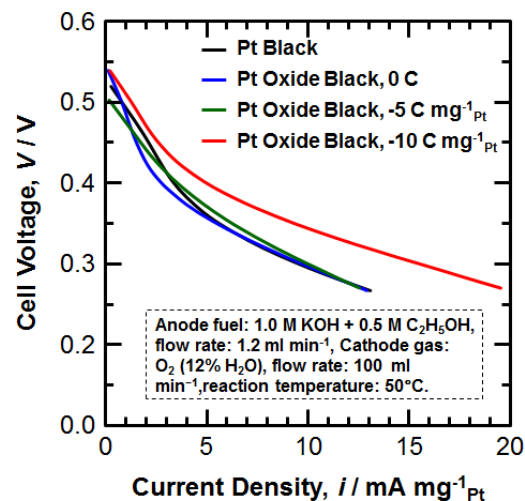


図 4 Pt Black, Pt Oxide Black および電気化学還元した Pt Oxide Black の電流-電圧曲線

(4) まとめ

電気化学還元した Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜の約 30 倍のエタノール酸化電流を示し、DEFC アノードとして極めて有望であると判断できる。しかしながら、微粉末である Pt Oxide Black を用いた際には、薄膜形状の試料ほどの優位性を確認することはできなかった。今後は、Pt 酸化物へのカーボン担体への担持方法や触媒層調製方法の最適化が望まれる。また、生成物分析が進展すれば、電気化学還元した Pt 酸化物触媒上でのエタノール酸化反応機構が推定でき、エタノール酸化の化学に関する新たな知見が得られると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. 田口正美, 高橋弘樹, 高橋知也: 反応性スパッタで作製した Pb 酸化物および Ru 酸化物の酸素過電圧, Journal of MMIJ, Vol.132, No.3, pp. 59-65(2016). 査読あり.
DOI: 10.2473/journalofmmij.132.59
2. Masami Taguchi, Yoshihide Kametani, Hiroki Takahashi: H₂ oxidation activity and tolerance to CO poisoning of the electrochemically reduced Pt oxide catalyst, Materials Transactions, Vol.56, pp. 353-360 (2015). 査読あり.
DOI: 10.2320/matertrans.MBW201405
3. Hiroki Takahashi, Masanao Sagihara, and Masami Taguchi: Electrochemically Reduced Pt Oxide Thin Film as a Highly Active Electrocatalyst for Direct Ethanol Alkaline Fuel Cell, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.39, pp. 18424-18432 (2014). 査読あり.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.038
4. 田口正美, 永井雅也, 沢尾翼, 高橋弘樹, 鈴木一成, 佐藤理恵: 低酸素過電圧の触媒粉末を分散させた Zn 電解採取用 Pb 基不溶性アノード, Journal of MMIJ, Vol.130, No.8,9, pp. 434-440 (2014). 査読あり.
DOI: 10.2473/journalofmmij.130.434

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 高橋弘樹: 電気化学還元された Pt 酸化物のエタノール酸化特性, 第 46 回セミコンファレンス, 第 28 回東北若手の会 (2015. 12. 4-5, 花巻). (依頼講演)
2. 名波和貴, 高橋弘樹, 田口正美: アルカリ溶液中における Pt-Me(Me: Ni, Cu, Fe)酸化物薄膜のエタノール酸化活性, 第 116 回触媒討論会 (2015. 9. 16-18, 津).
3. Keisuke Okubo, Hiroki Takahashi, Masami Taguchi, Ethanol oxidation activity of the electrochemically reduced PtO₂ and its application to fuel cell anode catalysts, 平成 27 年度化学系学協会東北大会 (2015.

9. 12-13, 弘前).

4. 名波和貴, 高橋弘樹, 田口正美: Pt-Me (Me: Ni, Cu, Fe) 酸化物薄膜のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性, 平成 27 年度日本素材物性学会年会 (2015. 6. 25, 秋田).
5. 高橋弘樹, 鷺原正直, 亀谷理秀, 田口正美: Pt 酸化物のアルカリ溶液中におけるエタノール酸化活性に及ぼす電気化学還元の影響, 第 114 回触媒討論会 (2014. 9. 25-27, 広島).
6. 鷺原正直, 高橋弘樹, 高橋知也, 田口正美: Pt 酸化物のアルカリ溶液中でのエタノール酸化特性と化学結合状態, 日本金属学会 2014 年 期講演大会 (2014. 9. 24-26, 名古屋).
7. 名波和貴, 高橋弘樹, 田口正美: 反応性スパッタで作製した各種組成 Pt-Ni 薄膜の酸素還元活性, 平成 26 年度化学系学協会東北大会 (2014. 9. 20-21, 米沢).
8. 鷺原正直, 高橋弘樹, 田口正美: 電気化学還元した Pt 酸化物のアルカリ溶液中でのエタノール酸化活性と化学結合状態, 平成 26 年度日本素材物性学会 (2014. 6. 26, 秋田).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: アンモニア燃料電池用電極触媒の製造方法、アンモニア燃料電池用電極触媒、およびアンモニア燃料電池
発明者: 田口正美, 高橋弘樹
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2015-125933
出願年月日: 平成 27 年 6 月 23 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
http://akitainfo.akita-u.ac.jp/html/100000181_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 弘樹 (TAKAHASHI, Hiroki)
秋田大学大学院工学資源学研究科・助教
研究者番号: 60632809