

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01229

研究課題名(和文) 低貴金属電極触媒を用いた高効率な高分子形水電解セルの基盤研究

研究課題名(英文) Research on Polymer Electrolyte Water Electrolysis Cells with High Efficiency by the Use of Low Loading Amount of Noble Metal Electroatalysts

研究代表者

内田 裕之 (UCHIDA, Hiroyuki)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：20127434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：高効率水素製造用の固体高分子形水電解の低貴金属電極触媒と触媒層を研究した。融着連珠構造のSnO₂担体にIrO_xを高分散した酸素発生触媒は活性面積増大と担体との相互作用により、従来触媒の約30倍高い質量活性を示した。IrO_x/Sb-SnO₂酸素極とPt/GCB水素極を用いた貴金属量1/10の単セルで電圧効率92%を達成した。

Pt₃Co/C水素発生触媒が市販Pt/Cの約4倍の質量活性を示し、Pt₃Co単結晶電極を用いて活性増大機構を明らかにした。また、Ptスキン-PtFe/C触媒が電解質膜に有害なH₂O₂発生を抑制できること、低Pt単セルで千時間安定に作動することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属量を従来の1/10に低減可能な酸素発生触媒と水素発生触媒の合成法を確立し、活性増大機構と設計指針を明らかにしたことは、材料科学、触媒化学、電気化学の今後の発展に大きく貢献する。貴金属量を1/10に低減した固体高分子形水電解で90%以上の高効率で水素製造が可能なることを実験により示したことは、学術的にも社会的にも意義は大きい。また、高分子電解質膜の化学劣化源となるH₂O₂生成を抑制する水素発生触媒の開発により、電解質膜を薄膜化しても耐久性が保てるため、性能と耐久性の両立が可能になる。この成果は、学術面と実用面で大きな進歩である。

研究成果の概要(英文)：We investigated low noble-metal electrocatalysts and catalyst layers for polymer electrolyte water electrolyzers to produce H₂ efficiently. IrO_x nanoparticles (ca. 2 nm) dispersed on M-SnO₂ (M=Nb, Ta, Sb) support with a fused-aggregate structure exhibited higher mass activity (MA, by 27 to 36 times) for the O₂ evolution than that of conventional (IrO₂+Pt) black, due to a large active area and the interaction with the support. A single cell with IrO_x/Sb-SnO₂ anode and Pt/GCB cathode showed 92% voltage efficiency even with 1/10 noble-metal loading. A heat-treated Pt₃Co/C cathode catalyst exhibited 4 timer higher MA for the H₂ evolution than that of commercial Pt/C. We clarified the mechanism for the enhanced activity by using Pt₃Co single crystal electrodes. It was found that Pt skin - PtFe/C catalyst suppressed a formation rate of H₂O₂, which induces a decomposition of polymer electrolytes. A single cell with Pt skin - PtFe/C cathode (1/10 Pt loading) operated stably for 1000 h.

研究分野：電気化学

キーワード：固体高分子形水電解 水素製造 電極触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2014年4月に閣議決定されたエネルギー基本計画を踏まえ、経済産業省資源エネルギー庁は2014年6月に「水素・燃料電池ロードマップ」を公表した。純水素を燃料とするクリーン・高効率な固体高分子形燃料電池(PEFC)を駆動源とする燃料電池自動車FCVは、世界に先駆けて我が国で市場投入された。2020年頃に国内で10万台の普及が予想されているが、その重要な鍵は水素ステーション等の供給システムの整備である。前述のロードマップでは、再生可能電力による水素供給の確立は2040年頃が想定されていた。しかし、変動の大きな再生可能電力の系統接続には既に限界が見え始めており、平準化技術の開発が喫緊の課題である。大規模・長期間の電力貯蔵媒体として、純水素を一段階で高効率製造する水電解が有望である。

高効率な水素製造には、必要電力量の大幅な切り下げが不可欠である。従来アルカリ水電解は安価であるが、電解液中にガス発生するので、高電流密度運転や電力変動に対応できず、約70%の低いシステム効率が欠点である。Nafion等の高分子電解質膜を用いる固体高分子形水電解(Polymer Electrolyte Water Electrolysis, PEWE)は90%以上の効率で水素製造が可能である。電極間で気泡発生しないため、 1 A/cm^2 以上の高電流密度運転が可能になり小型化が容易である。起動停止と保守管理が容易であるため、太陽光や風力発電等の変動の大きな再生可能電力を用いた水素製造に適している。しかし、コストが高いため、半導体工場での高純度水素ガス製造等の用途に限定されている。その最大の理由は、同様な固体高分子電解質膜を用いるPEFCと比べて、PEWEの電極触媒材料と触媒層構造が全く異なっていることにある。

世界的に活発な研究開発により、PEFCの白金触媒使用量は 0.05 mg/cm^2 (0.1 g/kW)レベルまで低減できる見通しが立ちつつある。他方、PEWEの酸素発生極は 1.5 V 以上の高電位になるため、PEFCで常用されているカーボン担体は使用できず、 IrO_x やIr合金等の貴金属黒(微粒子)が多量に(2 mg/cm^2 以上)使用されてきた。また、水素極では電解質膜をクロスリークしてくる酸素分子により H_2O_2 が副成し、不純物が存在すればOHラジカルが発生して高分子電解質膜が劣化する。これを防ぐために不純物の少ないPt黒が多量に(2 mg/cm^2 以上)使われてきた。これらの貴金属使用量は、PEFCの40倍以上にも達している(研究開始時)。

2. 研究の目的

本研究では、我々がこれまで開発してきたPEFCでの触媒有効利用技術を発展させて、高効率・低貴金属の革新的水素製造セルの基盤となる電極触媒と触媒層を研究する。従来セルの1/10に貴金属量を削減しつつ、90%以上の高効率で水電解を可能にするため、ナノ粒子高分散触媒を研究開発し、高い利用率で機能させる触媒と触媒層の設計指針を確立する。

1) 新規電極触媒の合成および物性評価

酸化担体をナノ粒子化すると比表面積が大きくなり触媒を高分散しやすくなるが、粒子同士の接触抵抗が大きくなる欠点があり、両者はトレードオフの関係にあると考えられていた。

最近、我々は高温火災中への原料溶液の噴霧熱分解によりnmサイズの一次粒子が互いに融着した連珠状構造を有する酸化スズ系担体の合成に成功し、これにPt触媒を高分散すると従来のPt/C触媒と同等以上のPEFC酸素還元初期活性と桁違いに高い高電位耐久性を示すことを見出した。このナノ構造は、従来のカーボンブラック担体と同様に高いガス拡散性も有する。本研究では、この合成技術を応用して、PEWE用の電子伝導性酸化担体を設計、合成し、酸素発生、水素発生に対して高活性な貴金属触媒ナノ粒子を高分散する。

2) 触媒の電気化学活性評価と作用機構解析

触媒が全て電解質と接触できる酸性水溶液中で電気化学特性を評価する。実セル環境を模擬可能なフローセルを用いて電流-電位特性等を調べ、電極触媒の微細構造や組成との相関関係を明らかにし、DFT計算も併用して作用機構を解析する。得られた結果をフィードバックして、電極触媒層のさらなる高活性化を図る。

3) 高い触媒有効性を有する触媒層の設計

これまでにPEFC用膜電極接合体(MEA)開発で蓄積された触媒有効利用技術を用いて、開発触媒の能力を極限まで発揮させる触媒層を設計し、小型のMEAでその有効性を実証する。

3. 研究の方法

1) 電極触媒の合成および物性評価

高い電子伝導率および大きな比表面積を有し、かつ耐久性に優れたPEWE用金属氧化物担体を合成した。その担体上に酸素発生に対して高活性な貴金属触媒微粒子(IrO_x)、従来のカーボンブラック担体に水素発生触媒微粒子(Pt合金等)を高分散して、諸物性を評価した。

2) 電極触媒の電気化学活性評価と作用機構の解析

実際のPEWEに使用されているNafion電解質膜等の強酸性環境での電極触媒の固有活性を評価するため、触媒が全て電解質と接触できる酸性電解質 0.1 M HClO_4 水溶液中で電気化学特性を測定した。実セル環境と同様に気泡発生の影響を避けるため、チャンネルフローセルを用いた。活性と触媒のナノ構造や組成との相関関係を明らかにし、作用機構を解析した。

3) 小型MEAの作製と電解特性評価

開発触媒を高分子電解質膜(PEM)に接合した小型MEA(電極面積 25 cm^2)を作製し、水電解の電圧効率、電流効率などの基本特性を評価した。これらの特性に及ぼす作製条件の影響を検討し、高性能かつ高耐久性のMEA作製法の確立を目指した。

4. 研究成果

1) IrO_x/M-SnO₂ 触媒の合成と酸素発生反応活性

1-1. IrO_x/M-SnO₂ 触媒の合成と物性評価 電子伝導性の M-SnO₂ (M=Nb, Ta, Sb) 担体を噴霧熱分解法で合成し、コロイド法により Ir (または IrO_x) 粒子を高分散した。透過電子顕微鏡 (TEM) 低倍率像では一次粒径 20 ~ 30 nm の M-SnO₂ 担体が樹枝状に繋がった融着連珠構造をとっており、その表面に図 1 のように平均粒径が約 2 nm の粒子が均一に分散されていた。その粒径分布は非常に狭く、標準偏差は平均粒径の 15 ~ 20% であった。表面の粒子は X 線回折では同定できなかった。これは、結晶子が小さすぎるためと考えられた。X 線光電子分光法 (XPS) により、Ir⁰ (金属 Ir) と Ir⁴⁺ (IrO₂) の混合原子価と同定されたので、以後 IrO_x と表すことにする。

M-SnO₂ 担体及び IrO_x/M-SnO₂ 触媒の物性値を表 1 にまとめて示す。ICP より求めた金属 Ir 担持率は 10 ~ 11 wt% であった。M-SnO₂ 担体圧粉体の見かけの伝導率 σ_{app} はドーパントの種類により $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ で Sb ドープが伝導率向上に有効であった。IrO_x の高分散担持により σ_{app} が著しく向上し、IrO_x/Sb-SnO₂ は $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ に達した。これは、PEFC の Pt/M-SnO₂ の場合と同様に、SnO₂ 表面の電子空乏層厚さが減少したためと考えられた。

以上のように、目的とする触媒の合成を確認し、物性を明らかにできた。

表 1. M-SnO₂ 担体と IrO_x/M-SnO₂ 触媒の物性値。

Catalyst	S _{SnO₂} (m ² g ⁻¹)	Ir (Ir ⁰ + Ir ⁴⁺) loading (wt%)	$\sigma_{app, support}$ (S cm ⁻¹)	$\sigma_{app, catalyst}$ (S cm ⁻¹)
IrO _x /Nb-SnO ₂	30	11.3	2.5×10^{-5}	1.5×10^{-3}
IrO _x /Ta-SnO ₂	25	10.4	1.3×10^{-4}	2.9×10^{-2}
IrO _x /Sb-SnO ₂	40	11.0	1.8×10^{-2}	8.1×10^{-1}

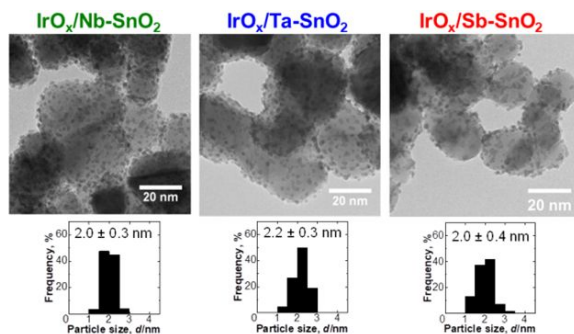


図 1. IrO_x/M-SnO₂ 触媒の TEM 像と粒径分布。

1-2. IrO_x/M-SnO₂ 触媒の酸素発生反応 (OER) 活性

IrO_x/M-SnO₂ 触媒をチャンネルフローセル (CFE) の金基板上に均一に塗布し、Nafion 溶液を塗布・乾燥 (厚さ 0.1 μm) して試験極とした。触媒量は $5 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ で、SnO₂ 担体 2 層分の厚さに相当する。比較対象として、市販 IrO₂ 黒と Pt 黒の混合物 (1:1 質量比) を $100 \mu\text{g}_{\text{Ir+Pt}} \text{ cm}^{-2}$ 塗布・固定化した。参照極には可逆水素電極 (RHE) を用いた。セルには空気飽和した 0.1 M HClO₄ 電解液を層流で流し、線流速 160 cm s^{-1} 以上で O₂ 気泡発生の影響がほぼ無視できることを確認した。

80°Cでの OER 活性の電位依存性を図 2 に示す。IrO_x/Ta-SnO₂ 触媒は 1.5 V vs. RHE の電位で 16 A mg^{-1} の極めて高い質量活性 MA を示した。この活性は、従来の (IrO₂+Pt) 黒触媒の 36 倍高い値であり、貴金属量 0.1 mg cm^{-2} で 1.5 V, 1 A cm^{-2} の性能が達成可能なことを示すことができた。反応機構の解析から、IrO_x/M-SnO₂ の活性増大は、M-SnO₂ 担体への高分散化による活性表面積の増大と IrO_x と M-SnO₂ 間の相互作用によることを明らかにした。

1-3. 小型セルの作製と電解特性評価

PEWE 単セルを作製して電解特性を調べた。新型セルの総貴金属量は、▲印で示した従来型セル (総貴金属量 4.67 mg cm^{-2}) の 1/10 である。80°Cでの電流-セル電圧 (E_{cell}) 特性を図 3 に示す。IrO_x/M-SnO₂ 触媒を用いたセルの 1 A cm^{-2} での E_{cell} は M= Nb での 1.91 V から、M= Sb で 1.61 V であった。後者の値は、従来型セルの 1.55 V よりもやや大きかったが、電圧効率 92% に相当する。貴金属使用量 1/10 で電圧効率 90% 以上の目標を達成し、既報値と比べて最も高い初期性能であった。

IrO_x/M-SnO₂ 触媒を用いたセルの性能は、M = Nb < Ta << Sb の順に向上した。この序列は、表 1 の触媒の伝導率 $\sigma_{app, catalyst}$ と一致した。ただし、 E_{cell} の向上はオーム損分の低減のみでは説明できなかった。例えば、M=Ta から M=Sb に変更した場合の 1 A cm^{-2} でのオーム損低減分は 78 mV であるが、 E_{cell} は 230 mV も減少している。触媒層は約 10 μm の厚さであり、OER ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) で生じたプロトンの電解質膜までの輸送速度と、電子を触媒から Pt/Ti 集電体まで輸送の輸送速度を高くする必要がある。すなわち、 $\sigma_{app, catalyst}$ が高ければ高いほど触媒層の電子伝導性が高くなって、表面の IrO_x 触媒が有効に機能し、性能が向上したと考えられる。

2) Pt 合金触媒の合成と水素発生反応活性

2-1. HER 触媒への Pt スキン-Pt 合金の適用 従来、PEFC の HOR、PEWE の HER には何の疑いもなく Pt が使われてきた。最近、我々は PtM 合金 (M= Fe, Co, Ni) の耐食性を高める 1 ~ 2

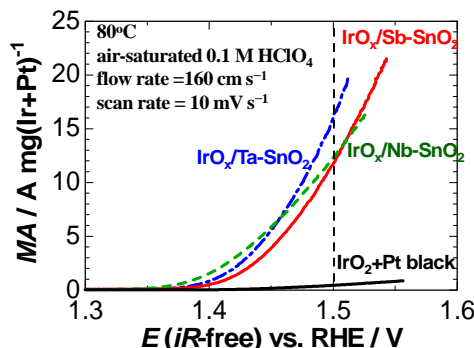


図 2. OER 触媒活性の電位依存性。

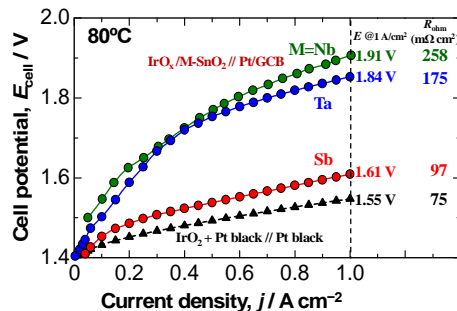


図 3. PEWE の電流-セル電圧特性。

原子層 (x_{AL} , $x=1 \sim 2$) の安定化 Pt スキン層を制御析出した Pt_{xAL} -PtM/C 触媒が $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 、 0.1 M HClO_4 水溶液中で市販 Pt/C 触媒よりも高い HOR 活性を示すことを初めて見出した。そこで本研究ではまず HOR 活性が最も高い Pt_{xAL} -PtFe/C 触媒の HER 活性を検討した。

2-2. Pt スキン-Pt 合金触媒の合成と物性評価 Pt_{xAL} -PtFe/C 触媒は、既報と同様にして合成した。比較対象として、市販 Pt/C (c-Pt/C, 46.1 wt%-Pt) と Pt 黒 (Pt black) を用いた。 Pt_{xAL} -PtFe/C の平均粒径とその標準偏差は $2.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ であり、炭素担体上に均一に高分散されていた。

2-3. Pt_{xAL} -PtFe/C の HER 活性と電位変動耐久性 試験極下流に Pt 検出極 (H_2O_2 検出) を有するチャンネルフロー二重電極 (CFDE) セルを用いた。 H_2O_2 生成速度が低いグラッシーカーボン (GC) 基板に、 Pt_{xAL} -PtFe/C と c-Pt/C 触媒を均一に塗布して Nafion 薄膜で固定化した。触媒量はカーボン担体が 2 層相当量となる $11 \mu\text{g}_{\text{carbon}} \text{ cm}^{-2}$ に制御した。 H_2 飽和した 0.1 M HClO_4 電解液を層流で流し、 111 cm s^{-1} 以上で H_2 気泡発生の影響がほぼ無視できることを確認した。 80°C での HER 活性の電位依存性を図 4(a) に示す。全ての触媒で 0 V vs. RHE から HER 電流が立ち上がり、MA の序列は Pt 黒 < c-Pt/C < Pt_{xAL} -PtFe/C であった。 -20 mV vs. RHE での各触媒の電気化学活性表面積 (ECA) あたりの比活性 j_s を図 4(b) に示す。Pt 黒と c-Pt/C の j_s は同等であったが、 Pt_{xAL} -PtFe/C の j_s は c-Pt/C の 2 倍高かった。 Pt_{xAL} -PtFe/C の MA は $-1.62 \text{ A mgPt}^{-1}$ に達しており、Pt 黒の約 20 倍、c-Pt/C の 1.6 倍高くなった。DFT 計算により、 Pt_{xAL} -PtFe の HER 活性増大は水素原子の吸着エネルギー減少に起因することが示唆された。

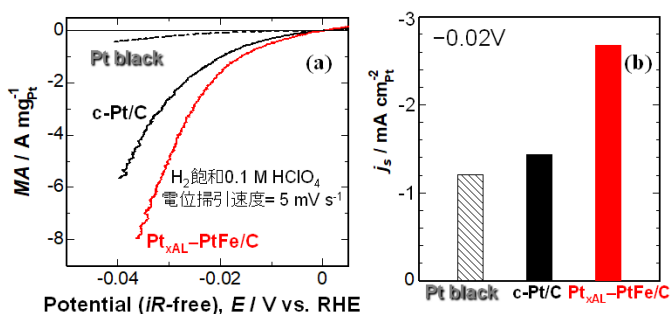


図 4. 80°C での各触媒の HER 活性.

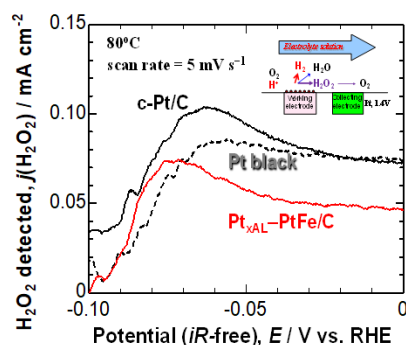


図 5. 各種触媒の H_2O_2 生成速度 $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ の電位依存性.

2-4. Pt_{xAL} -PtFe/C の H_2O_2 生成抑制 Pt 系触媒表面の吸着水素 H_{ad} と O_2 が反応すると、過酸化水素 H_2O_2 が生成する。運転中の PEWE では酸素極で発生した O_2 が高分子電解質 (PEM) を透過して Pt 系水素極で H_2O_2 が生成する。 H_2O_2 が Fe^{2+} 等の不純物と反応すると $\cdot\text{OH}$ ラジカルが生成して、PEM を分解する。この劣化抑制のため、約 $180 \mu\text{m}$ もの厚い PEM を用いて O_2 透過速度を低減し、“経験上” H_2O_2 発生しにくい Pt 黒を多量に水素発生極触媒に用いている。しかし、厚い PEM の使用によりオーム損が大きくなって効率が低下し、多量の Pt 黒の使用はコスト高に繋がる。本質的な解決法は、 H_2O_2 生成速度が低い HER 触媒の開発である。

本研究では、まず O_2 が混入した HER 中の H_2O_2 生成速度の測定法を検討した。HER で多量に発生する H_2 を酸化する HOR 電流を最小化するため、Pt 検出極を 1.4 V に保持して HOR 活性の低い PtO で覆った。 N_2 脱気した 0.1 M HClO_4 中、 80°C で試験極で HER のみを進行させた際の検出極電流値がバックグラウンドレベル (BG) であり、試験極の H_2 発生はほとんど検出しないことを確認した。 O_2 飽和 0.1 M HClO_4 を流すと検出極の酸化電流が増加した。先の BG を差し引き捕捉率を用いて $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ を求めた。図 5 に示すように、全ての触媒の $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ は $0 \sim -0.06 \text{ V}$ の領域で僅かに増加した後、急激に減少する傾向を示した。c-Pt/C と Pt 黒の $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ は $0 \sim -0.03 \text{ V}$ でほぼ同じであったが、より負電位では Pt 黒の方が低くなった。これが、経験上、水素発生極に Pt 黒が使用されている理由だと考えられる。 $0 \sim -0.06 \text{ V}$ では、 Pt_{xAL} -PtFe/C は c-Pt/C や Pt 黒よりも明らかに $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ が低く抑えられており、PEM の化学劣化抑制が期待できる。

DFT 計算により、純 Pt に比べて Pt_{xAL} -PtFe では下地 PtFe 合金により Pt スキン層への H_{ad} の吸着エネルギーが低くなるため H_2O_2 生成が抑制されることがわかった。

2-5. PEWE 単セルでの電解特性 PEM (NRE212, 厚さ $50 \mu\text{m}$) にスプレー法で触媒インク (触媒、Nafion 電解質バインダーと溶媒の混合物) を塗布した (幾何面積 25 cm^2)。本研究で開発した Pt_{xAL} -PtFe/C 水素発生触媒を $0.20 \text{ mgPt cm}^{-2}$ 、酸素発生触媒には市販 ($\text{IrO}_2 + \text{Pt 黒}$) を $0.92 \text{ mgIr+Pt cm}^{-2}$ 用いた。

80°C 、 1 A cm^{-2} の定電流密度で 1000 時間連続運転時のセル電圧 (E_{cell})、酸素極と水素極の電位およびオーム抵抗 R_{ohm} の変化を図 6 に示す。初期 E_{cell} は 1.54 V であり、

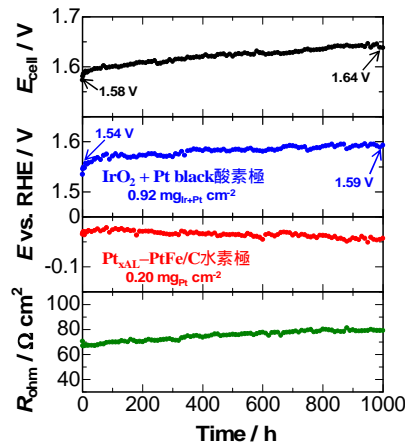


図 6. 80°C 、 1 A cm^{-2} で運転中の電位とオーム抵抗の変化.

電圧効率 96%に相当する。Pt_{xAL}-PtFe/C 水素極の電位は極めて安定で-30 mV から-45 mV に変化したのみであった。R_{ohm} は運転初期にやや増加したが、500 時間後はほぼ一定になった。他方、市販(IrO₂+Pt 黒)酸素極の電位は徐々に正にシフトし、酸素極の分極増大が E_{cell} の増加(1.58 → 1.64 V) に支配的であった。電解後の解体調査では PEM の膜厚はほとんど変化がなく、少なくとも 1000 時間の運転中は Pt_{xAL}-PtFe/C 水素極での H₂O₂ 生成抑制が有効に機能したと考えられた。

2-6. Pt₃Co_{HT}/C 触媒の水素発生反応活性 ナノカプセル法で合成後に熱処理して耐食性を高めた Pt₃Co_{HT}/C 触媒が Pt_{xAL}-PtFe/C よりも高い HER 活性を示すことを新たに見出した。なお、酸性水溶液中で Pt₃Co_{HT}/C 表面には Pt スキン層が生成している。表 2 に示すように、0.1 M HClO₄ 中、80°C で Pt₃Co_{HT}/C 触媒の比活性 *j_s* は c-Pt/C の約 3 倍、市販 c-Pt₃Co/C の約 1.5 倍高かった。MA は c-Pt₃Co/C の 2.6 倍高かった。今後、単セルで耐久性が検証されれば、非常に有望な HER 触媒である。

表 2. 各種 HER 触媒の比活性 *j_s* と MA. 80°C, H₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 中, -0.02 V vs. RHE.

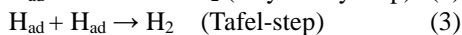
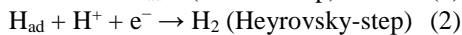
Catalyst	d/nm	<i>j_s</i> / mA cm ⁻² _{Pt}	MA / A mg ⁻¹ _{Pt}
c-Pt/C	2.2 ± 0.5	-1.55	-1.03
c-Pt ₃ Co/C	5.1 ± 1.8	-3.12	-1.54
Pt ₃ Co _{HT} /C	2.9 ± 0.5	-4.75	-4.02
Pt _{xAL} -PtFe/C	2.9 ± 0.4	-2.68	-1.62

2-7. Pt スキン/Pt₃Co(111), (100), (110)単結晶回転電極による HER 活性に対する原子配列効果

これまでに検討してきた Pt 系触媒ナノ粒子表面は、図 7 の挿入図に示すように(111)、(100)面と(110)ステップのような基本低指数面から構成されている。そこで、Pt₃Co_{HT}/C や Pt_{xAL}-PtFe/C のような表面に Pt スキン層を有する Pt 合金触媒の HER 活性増大機構を調べるために、表面構造が良く規定された Pt スキン/Pt₃Co 単結晶および Pt 単結晶回転電極(RDE)を既報と同じ方法で調製した。

0.1 M HClO₄ 中、27°C で、RDE を 2000 rpm で回転させることにより、H₂ 気泡発生の影響を最小化できた。-0.02 V vs. RHE での単結晶幾何面積当たりの HER 電流密度 *i*_{@-0.02 V} を図 7 に示す。0.1 M HClO₄ 中、Pt 単結晶面の HER 活性序列は(100) < (111) < (110)と報告されており、本実験結果もその序列に一致した。Pt₃Co 単結晶においても HER 活性序列は同じで有り、Pt₃Co(110)が最も高い HER 活性を示し、Pt(110)の 1.8 倍高くなった。表面が良く規定された Pt 合金単結晶での HER 活性増大は本研究により初めて見出された。

次に HER 活性増大機構について考察した。Pt 及び Pt スキン/Pt₃Co(100), (111), (110)単結晶 RDE における HER の Tafel プロットを図 8 に示す。Pt(111), (100), (110)面の Tafel 勾配はそれぞれ-40 mV, -50 mV, -30 mV であり、文献値と良く一致していた。HER 素過程は以下のように考えられている。



Pt(111)では、Volmer-step が速く、Heyrovsky または Tafel-step が律速段階と考えられている。また、Pt(100)面では Volmer-Heyrovsky 機構が、Pt(110)面では Volmer-Tafel 機構が提案されている。Pt スキン/Pt₃Co(111)と(100)での Tafel 勾配は対応する Pt 単結晶とほとんど同じであり、反応機構自体は変化していないと考えられる。他方、Pt スキン/Pt₃Co(110)の Tafel 勾配は-17 mV であり、Pt(110)のほぼ半分減少していた。このような Tafel 勾配の大きな変化と Pt(110)の 1.8 倍もの HER 活性増大は反応機構が変化したと考えられる。

Pt スキン/Pt₃Co(111)の表面構造は、in situ 走査トンネル顕微鏡 (STM) により原子的に平坦な Pt スキン層の生成が、in situ 表面 X 線散乱 (SXS) による原子層毎の組成分析により表面第一層の Pt スキンの直下には 98 atom% の Co 層が存在することを明らかにしている。この解析結果に従って、θ_{HUPD}=1 (H_{UPD}: アンダーポテンシャル析出水素) での Pt/Co/Pt₃Co(111)への水素原子の吸着エネルギーを DFT 計算すると、Pt(111)での値の約 1/5 まで小さくなることがわかった。水素発生時には H_{UPD}に加えて H_{OPD} (オーバーポテンシャル析出水素) が共存する。H_{OPD}の共存により吸着エネルギーがさらに減少して 1/10 まで低下することがわかった。これにより、式(2)および式(3)が促進されると考えられる。

Pt スキン/Pt₃Co(110)の表面構造と原子層毎の組成はまだ解析されていないものの、H_{ad}の吸着エネルギーの減少により Tafel-step のような素過程が促進される可能性が考えられる。

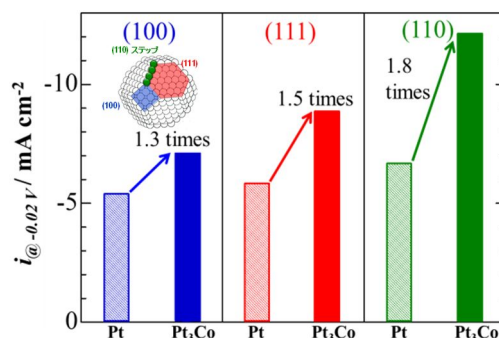


図 7. Pt 及び Pt スキン/Pt₃Co 単結晶電極の HER 活性(-0.02 V vs. RHE)の比較. H₂ 飽和 0.1 M HClO₄, 27°C, 2000 rpm.

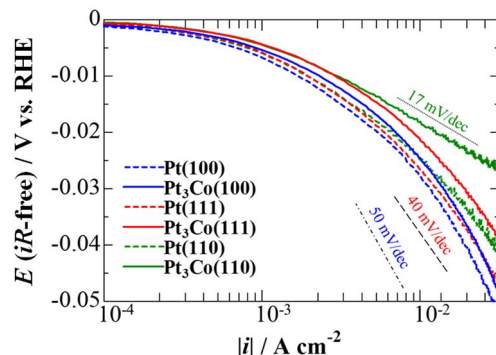


図 8. Pt 及び Pt スキン/Pt₃Co 単結晶電極の HER-Tafel プロット. H₂ 飽和 0.1 M HClO₄, 27°C, 2000 rpm, 10 mV s⁻¹.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kobayashi Shun, Tryk Donald A., Uchida Hiroyuki	4. 巻 110
2. 論文標題 Enhancement of Hydrogen Evolution Activity on Pt-Skin/Pt3Co [(111), (100), and (110)] Single Crystal Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2019.106615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ohno Hideaki, Nohara Shinji, Kakinuma Katsuyoshi, Uchida Makoto, Uchida Hiroyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Effect of Electronic Conductivities of Iridium Oxide/Doped SnO ₂ Oxygen-Evolving Catalysts on the Polarization Properties in Proton Exchange Membrane Water Electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 74 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9010074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shi Guoyu, Yano Hiroshi, Tryk Donald A., Nohara Shinji, Uchida Hiroyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 High hydrogen evolution activity and suppressed H ₂ O ₂ production on Pt-skin/PtFe alloy nanocatalysts for proton exchange membrane water electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2861 ~ 2865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp06825a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ohno Hideaki, Nohara Shinji, Kakinuma Katsuyoshi, Uchida Makoto, Miyake Akiko, Deki Shigehito, Uchida Hiroyuki	4. 巻 164
2. 論文標題 Remarkable Mass Activities for the Oxygen Evolution Reaction at Iridium Oxide Nanocatalysts Dispersed on Tin Oxides for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 F944 ~ F947
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.1101709jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 宮本佑樹, 野原慎士, 矢野 啓, 内田裕之
2. 発表標題 Pt _x Co合金高分散触媒の水素発生・水素酸化活性
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮本佑樹, 矢野 啓, 野原慎士, 内田裕之
2. 発表標題 固体高分子形水電解用Pt _x Co合金高分散触媒の水素発生活性の組成依存性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shi Guoyu, Yano Hiroshi, Tryk Donald A., Nohara Shinji, Uchida Hiroyuki
2. 発表標題 High Hydrogen Evolution Activity on Pt-Skin/PtFe Alloy Nanoparticles with Suppressed H ₂ O ₂ Production
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shi Guoyu, Miyamoto Yuki, TrykDonald A., Yano Hiroshi, Uchida Hiroyuk
2. 発表標題 Highly Active PtCo/C Catalysts for Hydrogen Evolution in Polymer Electrolyte Water Electrolysis
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Ohno, S. Nohara, K. Kakinuma, M. Uchida, and H. Uchida
2 . 発表標題 Effects of Solid State Reaction between IrO _x and Sb-SnO ₂ Support on Performances of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis
3 . 学会等名 The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Uchida, H. Ohno, Y. Miyamoto, G. Shi, S. Nohara, K. Kakinuma, and H. Yano
2 . 発表標題 Highly Active Anode and Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Water Electrolysis with Reduced Amounts of Noble Metals
3 . 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Uchida, Y. Miyamoto, G. Shi, S. Nohara, and H. Yano
2 . 発表標題 Highly Active Pt-M (M=Co, Fe) Alloy Catalysts for the Hydrogen Evolution
3 . 学会等名 2018 ECS and SMEQ Joint Meeting (AIMES2018) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Uchida, H. Ohno, Y. Miyamoto, G. Shi, D. A. Tryk, S. Nohara, K. Kakinuma, and H. Yano
2 . 発表標題 New Catalysts for Anodes and Cathodes of Polymer Electrolyte Water Electrolyzers with Reduced Amounts of Noble Metals
3 . 学会等名 2018 International Conference on Green Energy Technology (ICGET) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 駿, 飯山 明裕, 内田 裕之
2. 発表標題 Pt-Co合金単結晶電極における水素発生反応の解析
3. 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Ohno, S. Nohara, K. Kakinuma, M. Uchida, and H. Uchida
2. 発表標題 Effect of Heat Treatment of IrOx/Sb-SnO2 Catalysts on Oxygen Evolution Activity in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis
3. 学会等名 The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 水素発生触媒、水素発生装置、水素発生方法	発明者 内田裕之、野原慎士、矢野 啓	権利者 山梨大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-28618	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 水素発生触媒、水素発生装置、水素発生方法	発明者 内田裕之、野原慎士、矢野 啓	権利者 山梨大学
産業財産権の種類、番号 特許、US16/270,502	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

受賞3件 1. Fellow of the Electrochemical Society 2018 (米国電気化学会特別功績会員表彰) 内田 裕之 (2018年10月1日). 2. 令和元年度電気化学会功績賞 内田裕之 (2020年3月18日). 3. 2020年度電気化学会フェロー 内田裕之 (2020年3月18日).

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	柿沼 克良 (Kakinuma Katsuyoshi) (60312089)	山梨大学・大学院総合研究部・特任教授 (13501)	
研究分担者	A . T R Y K D o n a l d (Tryk Donald A.) (30530092)	山梨大学・大学院総合研究部・特任教授 (13501)	
研究分担者	野原 慎士 (Shinji Nohara) (40326278)	山梨大学・大学院総合研究部・准教授 (13501)	