

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：2075007
 研究課題名（和文） 電気化学－光電子分光複合装置を用いた構造規制電極上の燃料電池反応の解析
 研究課題名（英文） Analysis of fuel-cell reactions at well-structured electrodes by using photoelectron spectroscopy combined with an electrochemical cell
 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・特任講師
 研究者番号：40377601

研究成果の概要（和文）：高性能な燃料電池用カソード触媒の設計指針を得るために、電気化学-光電子分光複合装置を用いて Pt 単結晶電極上の吸着酸素種の解析を行った。本研究により Pt 低指数面の表面酸化過程を初めて明らかにした。また、酸素還元反応中において、活性の低い (111)面では分子状酸素が観察された一方、活性の高い (110)面では原子状酸素が多く存在することが初めて明らかとなった。さらに走査型トンネル顕微鏡を用いて (111)面の酸化還元過程のその場観察に初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：Identification and quantification of oxygen species adsorbed on Pt(111), Pt(110) and Pt(100) single-crystal electrodes have been carried out to design highly active cathode for fuel cells. The surface oxidation processes at the three electrodes was explored by using X-ray photoelectron spectroscopy combined with an electrochemical cell. It was demonstrated that dissociated atomic oxygen increased at the active Pt(110) electrode during ORR whereas oxygen molecules were found on the less active Pt(111) electrode. In addition, morphological changes of Pt(111) electrode was clarified during surface oxidation/reduction cycles using in situ scanning tunneling microscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：表面電気化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学、光電子分光

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)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。その普及に向けた課題の一つにカソードに用いられる電極触媒の性能向上が挙げられる。PEFC内のエネルギーロスの80%はカソード触媒の低活性に起因するため、燃

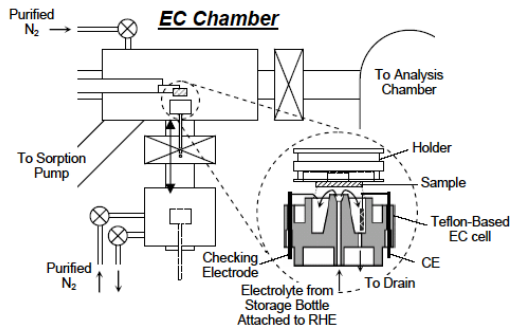


図1. EC-XPS複合装置の概略。

料電池の発電効率を高める大きな余地がこのカソード触媒開発に残されている。

高活性なカソード触媒の設計指針を得るためには、高活性を示した触媒の活性向上因子の解明並びに ORR 機構の本質的な理解が必要不可欠である。ORR 機構の理解のためには、反応中間体である吸着酸素種の同定・定量が必須である。他方、実用ナノ粒子カソード触媒の設計指針を得るためには、Pt 単結晶モデル電極を用いた研究が重要である。しかし基本低指数面である Pt(111)や Pt(110)の表面酸化過程ですら未だ不明であった。これは従来の方法では吸着酸素種の直接的な解析を行うことができなかつたためである。

2. 研究の目的

電気化学—光電子分光複合装置(EC-XPS)を用いて、Pt 並びに Pt 合金単結晶電極上の吸着酸素種の同定・定量を行い、これら構造規制電極上の ORR 機構を解明することで高性能な燃料電池用カソード触媒の設計指針を得ることを目的とした。

また、電気化学—走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)を用いて Pt 単結晶上の吸着酸素種の観察を行い、多角的に表面酸化過程並びに ORR 中間体の解析を試みた。

3. 研究の方法

図1に用いる EC-XPS 複合装置の概略を示す。本装置において、試料電極を外気からの汚染なしに溶液から超高真空に持ち込み、XPS 測定を行う。液体窒素駆動のソーptionポンプとクライオポンプを用いて速やかに超高真空に持ち込むため(所要時間5分)、排気時に装置内壁からの汚染を極限まで抑えることが可能である。

電解質には XPS 測定を阻害しないよう、特異吸着せず、酸素原子を含まない HF 溶液を用いた。また、真空排気時に HF 溶液の気化潜熱を利用し、試料電極を 220K 以下まで冷却させ、部分的に吸着水を残して XPS 測定を行った。スペクトル解析では、O1s と Pt4f に着目し、内殻準位変化からそれぞれ、酸素種の同定・定量と電極表面の電子状態変化を検

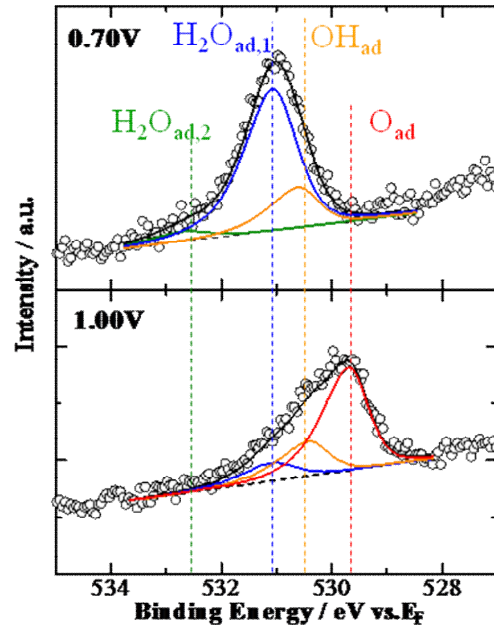


図2. Pt(111)電極のO1sスペクトル。

討した。

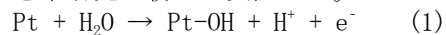
EC-STMは雰囲気制御チャンバー内にて行い、電解質には10mM HF、探針にはポリエチレンコートしたPt-Irチップを用いた。

4. 研究成果

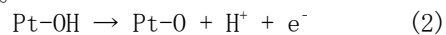
(1) Pt 単結晶電極の表面酸化過程解析

Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)といった基本指数面ですら、その表面酸化過程はこれまで不明であった。本研究では、ORR 機構の解明に先立ち、EC-XPS 並びに EC-STM を用いてこれら基本指数面の表面酸化過程の解析を行った。

図2は代表的なPt(111)電極のO1sスペクトルであり、取り出し電極電位によって束縛エネルギー値(BE)と形状が変化した。そこでO1sスペクトルのピーク分離を試みたところ、四つの酸素種(2種類の吸着水分子 H_2O_{ad} 、水酸化物 OH_{ad} 、原子状酸素 O_{ad})の存在が明らかとなった。図3は光電子強度から計算した各酸素種の被覆率を電位に対してプロットしたものである。Pt(111)電極では、いわゆるバタフライ電位領域(0.5~0.8V)にかけて OH_{ad} が生成し、次に示す式で表面酸化が開始することを本研究で初めて実証した。



バタフライ領域より高電位では、 O_{ad} の生成が始まるとともに、 OH_{ad} の被覆率は減少した。このことから、Pt(111)電極の表面酸化は次式により進行することが本研究で初めて明らかとなった[雑誌論文③、学会発表③、図書]。



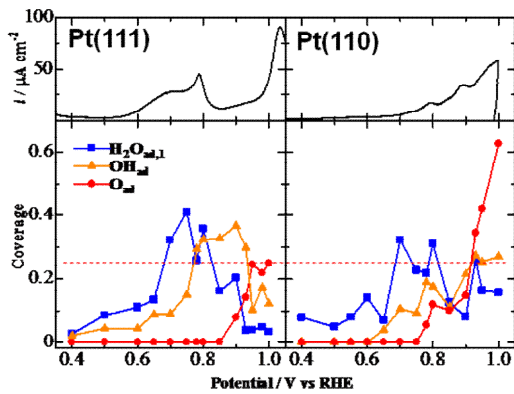


図 3. O1s 光電子強度から計算した各酸素種の被覆率変化。

Pt(110) 電極においても OH_{ad} が低電位から生成し始め、次いで O_{ad} が生成することがわかった。しかし、Pt(110) 電極では 0.9V から急激に O_{ad} の被覆率が上昇することが明らかとなった。このように指数面によってその表面酸化過程に違いがあることが本研究により初めて実証された[学会発表①]。

Pt(111) 電極は 1.3V 以上の高電位まで掃引を繰り返すと、不可逆的に表面構造が変化することが報告されている。そこで本研究では EC-STM を用いて、表面酸化過程における構造変化を原子レベルで観察を行った。図 4 は電位サイクル中の各電位において得られた STM 像である。電位サイクル前の 0.1 V では、Pt(111) 表面は単原子高さのステップと原子レベルで平滑なテラスで構成されていた。1.3 V の高電位ではテラスが単原子未満の凹凸で覆われる様子が観察された。これは酸素種が表面第一層の下に潜り込むためと考えられる。しかし、テラス上の凹凸以外、ステ

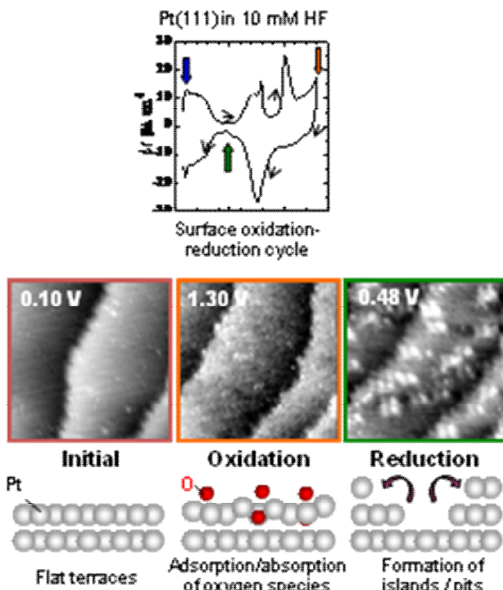


図 4. EC-STM を用いた Pt(111) 電極表面の酸化還元過程の観察。

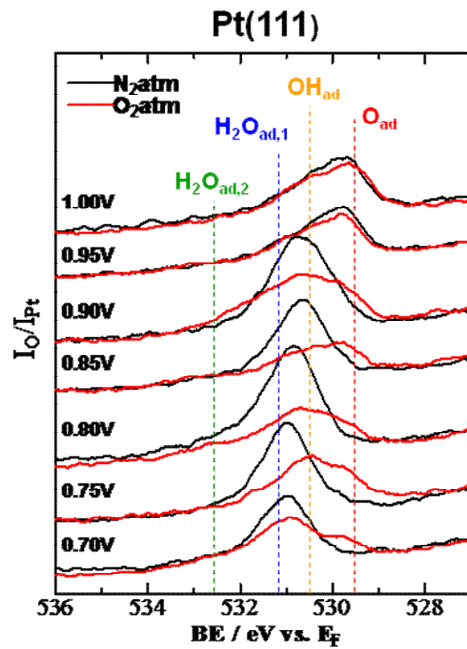


図 5. 酸素飽和溶液から取り出した時の Pt(111) 電極の O1s スペクトル。

ップ形状などには変化が見られなかった。電位を 1.3 V で折り返し、再び低電位に戻した際、0.5 V 以下で突然、単原子高さのアイランドとピットが形成する様子が観察された。このことから、不可逆的な構造変化は、表面酸化過程ではなく、酸素種の潜り込みの後の還元過程で起こることが本研究により初めて示された[雑誌論文①、学会発表②]。

(2) Pt 単結晶電極上の ORR 中間体の解析

EC-XPS 複合装置を用いて、ORR 反応中の Pt 単結晶電極上の吸着酸素種の解析を行った。図 5 は酸素飽和溶液から取り出した時の Pt(111) 電極の O1s スペクトルである(赤線)。窒素雰囲気下と比べ(黒線)、酸素還元反応が起こる 0.9 V 以下でスペクトルの形状が大きく異なった。全体的にスペクトルは低束縛エネルギー側にシフトしていた。この傾向は Pt(110) 電極でも見受けられた。

図 6 は酸素飽和溶液中から 0.8V で取り出した時の Pt(111) 並びに Pt(110) 電極の O1s スペクトルである。Pt(110) 電極の O1s スペクトルは窒素雰囲気下で観察された酸素種 (O_{ad} , OH_{ad} , $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$) でピーク分離することができた。しかし、Pt(111) 電極では、530eV に新たな酸素種の存在が明らかとなった。この新たな酸素種はその束縛エネルギー値から分子状酸素 ($\text{O}_{2\text{ad}}$) と帰属できた。

図 7 は酸素飽和溶液(赤線)並びに窒素脱気溶液(黒線)から取り出した時の Pt 単結晶電極上の各酸素種の被覆率を電位に対してプロットしたものである。Pt(111) 電極では分子状酸素が観測されたが、Pt(110) 電極では見受けられなかった。また、両電極ともに ORR 中 O_{ad} の被覆率が増加することがわかった。

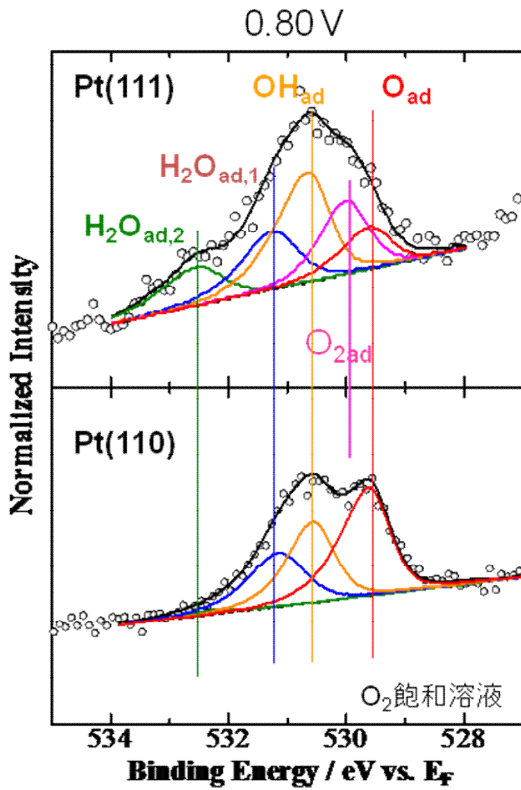


図6. 酸素飽和溶液から取り出した時のO1sスペクトルのピーク分離結果。

特に Pt(110) 電極ではその増加が顕著であった。この O_{ad} の被覆率増加分は、 O_2 の解離吸着によってもたらされたと看做することができる(すなわち ORR の中間体)。Pt(111)では未解離の O_{2ad} が確認される一方で O_{ad} 被覆率増加が小さいこと、Pt(110)では O_{ad} の増加が顕著であることから、次式で示す酸素解離平衡における解離定数は Pt(111)より Pt(110)が大きいことが示唆される。



ORR の律速段階は次式であらわされる電子

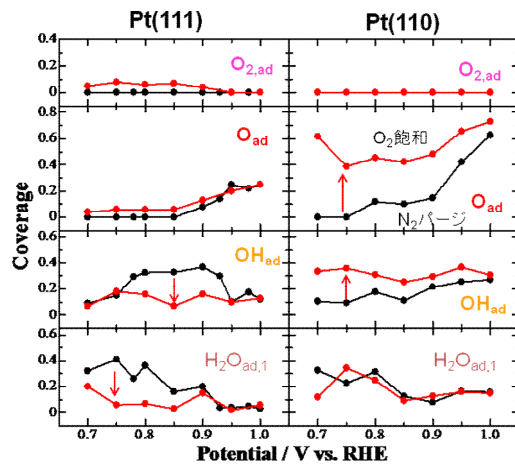
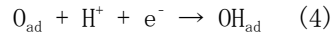


図7. 酸素飽和溶液(赤)と窒素脱気溶液(黒)から取り出した時の各酸素種の被覆率変化。

移動過程である。



ORR 活性序列は、HF 溶液中において Pt(110) > Pt(111) である。上述のように EC-XPS 測定から、反応中間体である O_{ad} の電極表面上の吸着量は、Pt(110) > Pt(111) であることが示されている。 O_{ad} は ORR 律速段階の限定反応種であるため、吸着量の多い Pt(110) が高い ORR 活性を発現したと考えられる[学会発表②、③]。 O_{ad} の高い被覆率が ORR 活性の要因であることは Pt 合金多結晶電極を用いた研究においても示された[雑誌論文②]。

以上、本研究により、構造規制された Pt 単結晶上における表面酸化過程並びに酸素還元反応の活性要因を明らかにすることができた。これらの新しい知見により、より高い耐久性並びに活性を有する燃料電池用電極触媒の開発の促進が期待される。

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3件)

- ① M. Wakisaka, S. Asizawa, H. Uchida, M. Watanabe, In situ STM observation of morphological changes of the Pt(111) electrode surface during potential cycling in 10 mM HF solution, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有り, Vol. 12(16), 2010, pp. 4184-4190.
- ② M. Watanabe, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, Analyses of Oxygen Reduction at Pt-based Electrodes, ECS Transactions, 査読なし, Vol. 16(2), 2009, pp. 199-206.
- ③ M. Wakisaka, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, Identification and Quantification of Oxygen Species Adsorbed on Pt(111) Single Crystal and Polycrystalline Pt Electrodes by Photoelectron Spectroscopy, Langmuir, 査読有り, Vol. 25(4), 2009, pp. 1897-1900.

[学会発表] (計13件)

- ① 脇坂 暢, 内田裕之, 渡辺政廣, 電気化学-光電子分光法を用いた Pt 系電極における酸素還元反応の解析(依頼講演), 触媒討論会, 宮崎(2009年9月30日).
- ② M. Wakisaka, H. Uchida, M. Watanabe, Analyses of oxygen species adsorbed on Pt(111) single crystal electrode by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy (poster presentation), Workshop on Modeling of Fuel Cell Electrocatalysts, Santa Barbara, USA (2009年7月13日).

- ③ M. Wakisaka, H. Suzuki, Y. Udagawa, H. Uchida, M. Watanabe, Analyses of Oxygen Species Relating to Oxygen Reduction Reaction at Pt(111) and Polycrystalline Pt Electrodes by EC-XPS (oral presentation), 214th ECS meeting, Hawaii, USA (2008年10月15日).

〔図書〕(計1件)

M. Wakisaka, H. Uchida, M. Watanabe, Mechanism of the Enhanced Oxygen Reduction Reaction at Pt-based Electrocatalysts: Identification and Quantification of Oxygen Species Adsorbed on Electrodes by X-Ray Photoelectron Spectroscopy in “Fuel Cell Catalysis and Biocatalysis: Theory and Fundamentals”, Eds J. Norskov, A. Wieckowski, ISBN: 978-0470-41029-5, Wiley (2010).

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・特任講師
研究者番号：40377601

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし