

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410007

研究課題名(和文) Pt合金単結晶電極を用いた燃料電池反応の解析

研究課題名(英文) Analyses of fuel cell reactions at Pt-based alloy single-crystal electrodes

研究代表者

脇坂 暢 (WAKISAKA, Mitsuru)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号：40377601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：合金化によるPt電極の燃料電池反応活性向上メカニズムを明らかにするため、任意組成のPt系合金単結晶を作製し、酸素還元反応活性を回転ディスク電極で評価するとともに、低速電子線回折(LEED)、低エネルギーイオン散乱(LEIS)、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて原子分子レベルで電極表面の構造解析を行った。表面構造解析から、水素雰囲気下で加熱処理したPt-Co合金単結晶表面にはPtスキン層が形成することが明らかとなった。Pt-Co(111)電極の酸素還元活性はCo組成に強く依存し、単味Pt(111)に比べ、25倍以上の活性向上を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The use of single-crystal electrodes is highly essential in order to understand high performance of Pt-based alloy electrocatalysts in polymer electrolyte fuel cells. We have established a facile, inexpensive technique to obtain Pt-based alloy single-crystals with desired alloy composition. The single-crystal surfaces were freshly prepared by heating in H₂. It was demonstrated by low energy electron diffraction and low energy ion scattering that the heat treatment resulted in the formation of a Pt skin layer with a (1 x 1) surface structure on Pt-Co (hkl) surfaces. We examined the oxygen reduction activities of Pt-Co alloy (hkl) single-crystals by the rotating disk electrode (RDE) method. The kinetically-controlled current density j_k at Pt-Co(111) electrodes was found to depend strongly on the Co content, and found to reach the maximum at $x = 25$ atom%, which is more than 25 times higher than that of Pt(111).

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 酸素還元活性 合金単結晶 回転ディスク電極 Ptスキン層

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、次世代自動車や家庭用電源として注目を集めている。PEFCの本格普及に向けた課題の一つに電極触媒の性能向上が挙げられる。Pt-Co、Pt-Ni、Pt-RuなどのPt系合金触媒は、高い耐CO被毒性や高い酸素還元反応(ORR)活性を有するため、近年、単味Ptに代わるPEFC電極触媒として注目を浴びている。より高性能な電極触媒の開発のためには、これらPt合金触媒における活性向上メカニズムの解明が必須である。

反応機構解析には単結晶電極を用いた研究が非常に有効である。しかし、単味Ptと異なり、Pt合金単結晶の作製は極めて困難であったため、これまでPt系合金単結晶を用いた燃料電池反応機構の研究は進展していなかった。

2. 研究の目的

本研究では、火炎溶融法によるPt系合金単結晶の簡便かつ安価な作製法の確立を目指すと共に、作製した合金単結晶表面を低速電子線回折(LEED)、低エネルギーイオン散乱(LEIS)、走査型トンネル顕微鏡(STM)などの表面分析法を用いて行い、合金化による触媒性能向上メカニズムの解明を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合金単結晶作製法の確立

従来、Pt合金単結晶作製は、温度勾配をつばを用いたBridgman-Stockbarger法により特定組成のみが行われてきた。本研究では、Clavilier法(単味貴金属単結晶の簡易作製法)を改良し、酸水素炎トーチだけで任意組成のPt-M合金単結晶(M = Co, Ni, Pd, Ru)の作製を試みた。

(2) 作製した合金単結晶のキャラクタリゼーション

単味Pt単結晶電極は、電気化学測定直前に水素雰囲気下で加熱することでよく規定された表面を調製する。作製した合金単結晶も同様の加熱処理を施して電気化学測定を行う。表面構造と電気化学挙動の関連を明らかにするために、加熱処理後の合金単結晶の表面構造をLEED、LEIS、STM、X線光電子分光法(XPS)を用いて行った。

(3) 合金触媒の性能向上メカニズムの解明

作製した合金単結晶の耐CO被毒性並びにORR活性を回転ディスク電極等で精密に評価し、単味Pt単結晶電極と比較する。触媒活性向上メカニズムは、電極表面構造並びに電子状態変化の観点から検討を試みた。

4. 研究成果

(1) 合金単結晶作製

本研究期間においてPt-Co及びPt-Ru合金単結晶ビーズの作製に成功した。作製した単結晶ビーズは、目的の指数面に切り出し、鏡

面研磨することで試験電極とした。さらに旋盤加工により回転ディスク電極とし、ORR活性評価に用いた。一連の加工過程を図1に示す。なお、本研究成果の公開により、Pt-Ni及びPt-Pd合金単結晶の作製例が他研究グループによって報告されている。

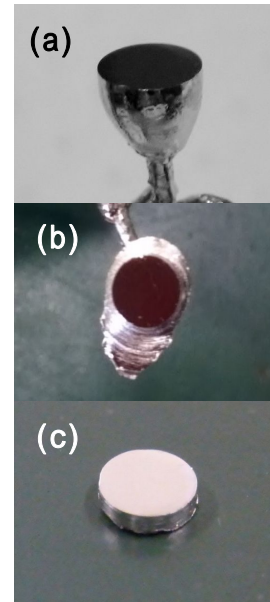


図1 合金単結晶の加工過程。
(a)指数面の研磨。(b)旋盤加工。
(c)ディスク化。

(2) 作製した合金単結晶表面のキャラクタリゼーション

作製した試験電極は、研磨層の再結晶化のため、水素雰囲気下にて1273 Kでアニール処理を施した。電気化学測定並びに各表面キャラクタリゼーションの直前には、1223 Kにて水素雰囲気下で加熱冷却させることで最終表面調製を行った。

図2に最終表面調製後のPt-Co(111)合金単結晶表面のLEISスペクトル(a)、LEEDパターン(b)、0.1 M HClO₄溶液中におけるその場STM像(c)を示す。表面調製前のLEIS測定ではPtとCoのシグナルが検出されたが、表面調製後ではPtのみシグナルが観察された。このLEIS測定結果から、水素雰囲気下での加熱処理によってPt-Co(111)合金単結晶表面がバルク合金組成よりPtリッチになることが明らかとなった(Ptスキン層の形成)。このPtスキン層の形成は、他の指数面でも同様に確認された。

Pt-Co(111)合金表面のLEED測定において、六回対称の回折パターンが明瞭に現れ、Ptスキン層が下地(111)と同じ原子配列であることが明らかとなった。他指数面においても、LEEDパターンは(1 x 1)を示し、下地基板原子配列を保持してPtスキン層が形成されることが明らかとなった。

STM観察からは、Pt-Co(111)面上に形成されたPtスキン層が、原子レベルで平滑なテラスと単原子ステップから構成されることが明らかとなった。

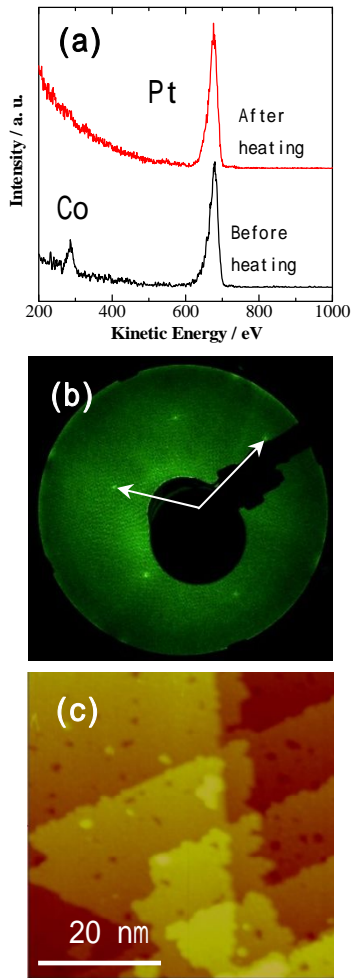


図2 Pt-Co(111)合金単結晶の表面
 キャラクターゼーション。(a)LEIS
 スペクトル。(b)LEEDパターン。
 (c)STM像。

(3)RDE 法による Pt-Co 合金単結晶の ORR 活性 評価

本研究ではディスク加工した Pt-Co 合金単結晶を用いて RDE 法により精密に ORR 活性の評価を行った。本研究では、任意 Co 組成の合金単結晶を作製することに成功した。そこで、これまで不明であった合金単結晶電極上における ORR 活性の Co 組成依存性について調査した。

図 3(a)に RDE 法にて取得した様々な Co 組成における Pt-Co(111)合金単結晶の空気飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中の対流ボルタモグラムを示す。図 3(b)は対流ボルタモグラムから計算された 0.9 V における ORR 活性支配電流 j_k の Co 組成依存性である。 j_k の値は Co 組成に強く依存し、約 Co25%で最大となり、単味 Pt(111)電極とくらべ 25 倍に達した。

従来、合金化による ORR 活性向上は、OH 被毒の減少と解釈されてきた。図 4(a)は窒素脱気 0.1 M HClO₄ 溶液中のサイクリックボルタモグラムであり、Co の添加により OH 生成開始電位が高くなる様子が見うけられる。しかし、ORR 活性を評価した 0.9 V の表面酸化電気量(図 4(b))は、Co<30%で殆ど変化が無

く、OH 吸着量は変化しないことが明らかとなった。このことから、従来の OH 被毒の減少では、Co=25%の著しい ORR 活性の向上を説明できない。引き続き活性向上因子の解明が必要と思われる。

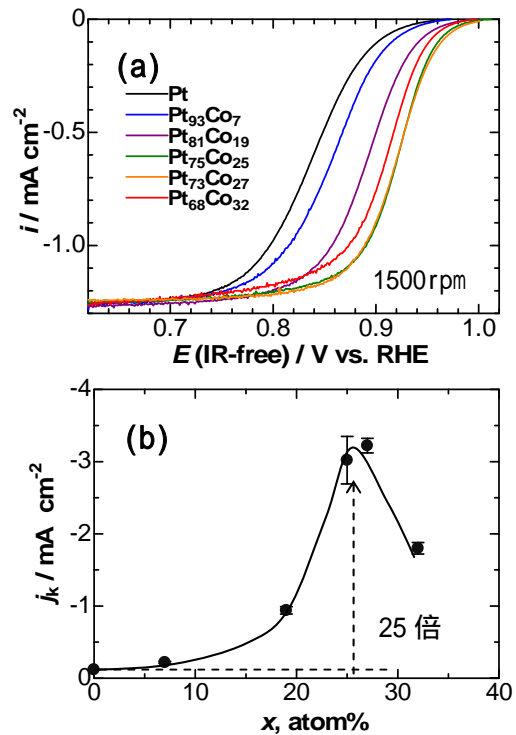


図3 空気飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中の Pt-Co(111)
 合金単結晶電極の対流ボルタモグラム (a)と 0.9 V
 における ORR 活性支配電流 j_k 。

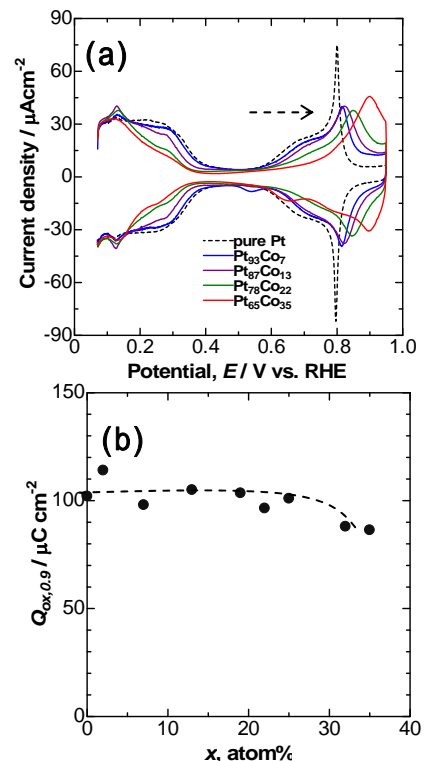


図4 窒素脱気 0.1 M HClO₄ 溶液中の Pt-Co(111)
 合金単結晶電極のサイクリックボルタモグラム
 (a)と 0.9 V における表面酸化電気量 Q_{ox} 。

他方、(100)面および(110)面において、ORR 活性向上は(111)面ほどではなく、Co 組成依存性も乏しいことがわかった。今後、(111)面の特異性についてさらなる研究が必要と思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, Unprecedented Dependence of the Oxygen Reduction Activity on Co Content at Pt Skin/Pt-Co(111) Single Crystal Electrodes, *Electrochemistry Communications*, 査読有, Vol. 67, 2016, pp. 47-50,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.015>

脇坂 暢、内田裕之、渡辺政廣、Pt系単結晶電極を用いた燃料電池反応解析、特集 構造規制機能界面のいま 単結晶電極と自己組織化膜の進展、査読無、*Electrochemistry*, Vol. 83, No. 2, 2015, pp. 96-100,

<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.83.96>

〔学会発表〕(計5件)

S. Kobayashi, S. Morishima, M. Wakisaka, D. A. Tryk, M. Watanabe, H. Uchida, Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt-Co (111), (100) and (110) Single-crystal Rotating Disk Electrodes, The 7th International Fuel Cell Workshop 2015, 2015年8月28日、富士屋ホテル(山梨県甲府市)

小林 駿、森嶋翔也、脇坂 暢、D. A. Tryk、渡辺政廣、内田裕之、Pt-Co(111), (110) 及び(100)単結晶ディスク電極における酸素還元活性の合金組成依存性、電気化学会第82回大会、2015年3月15日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

M. Wakisaka, S. Morishima, D. A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, Invited: Enhanced Activities for the Oxygen Reduction Reaction at Pt-Skin Layers on Pt-Co Alloy Single-Crystal Electrodes, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014年10月7日、Cancun (Mexico)

森嶋翔也、脇坂 暢、D. A. Tryk、内田裕之、渡辺政廣、Pt-Co合金(111), (110), (100)単結晶回転ディスク電極の酸素還元活性、電気化学会第81回大会、2014年3月29日、関西大学(大阪府吹田市)

M. Wakisaka, Analyses of Fuel Cell Reactions at Pt Single-Crystal Electrodes by Using EC-XPS and STM, *Multiscale Energy Global Frontier*

Workshop 2013, 2013年8月19日、Seoul (Korea)

〔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紹介

<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・総合研究部・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