



< 第 7 回 >

固体高分子形燃料電池用アノード触媒の開発

秋田大学大学院工学資源学研究科 田口 正美

東北大学微細構造解析 PF 早坂 浩二

ナノテクノロジープラットフォームセンター産学官連携推進マネージャー 東北・関東甲信越担当 科学技術振興機構 (JST) 戸田 秀夫



(左から) 秋田大学 田口 正美, 東北大学 早坂 浩二, JST 戸田 秀夫



1. はじめに

国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) は、大学等の公的研究機関から創出された研究成果に基づく特許技術による新技術説明会を開催している。この説明会は新技術に関心のある企業関係者に向けて研究者自らが直接プレゼンするもので、発表する研究者は産学連携に熱心な方々が多い。新規燃料電池および省エネルギー電極材料の研究開発を行っている秋田大学大学院工学資源学研究科の田口 正美教授もそういった方の 1 人で、秋田大学、秋田産学官共同研究センター及び JST (A-STEP 採択課題) からの推薦によって数多くの発表を行っており、企業との共同研究に結びつけている。その田口教授は、JST がナノテクノロジープラットフォーム (NPJ) の広報手段として重要視している公募説明会 (平成 25 年度仙台開催) で NPJ の存在を知り、「電気化学還元した Pt 酸化物薄膜の TEM 観察」という課題で、平成 26 年度の試行的利用を応募し採択された。TEM は秋田大学にあるものの、研究室での観察用の試料作製が困難なため、NPJ の実施機関による支援を求めたもので、地域の課題は地域で解決するとの観点も踏まえ東北大微細構造解析プラットフォームを推奨し実施に至った。技術代行によって得られた結果は田口教授の新規燃料電池開発における一つの要素技術の課題を解決し、更なる高性能化へ向けた道筋をつけた

だけでなく、実施機関としても試料作製技術の向上をもたらした支援領域の拡大に繋がった例として大変有意義なものであったので、ここに紹介する。



2. 研究の背景・目的と NPJ

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、他の燃料電池と比較して低温で素早く起動し、高効率、高出力密度が得られる燃料電池であり、自動車や家庭用電源、携帯機器用電源として、その普及が期待されている。しかし、燃料の H_2 中に CO が残存する場合には、 CO が触媒表面を覆い、後続の H_2 酸化反応を阻害する「 CO 被毒」が問題となる。特に、液化天然ガス等を出発材料として製造した H_2 においては、 H_2 中に微量の CO が残存することから、これを燃料とする PEFC では放電特性が大幅に劣化することが知られている。そのため、耐 CO 被毒性を有する PEFC 用アノード触媒の開発が強く望まれている。

一方、田口教授の研究グループのこれまでの研究から、電気化学還元された Pt 酸化物触媒が、直接メタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) のアノード触媒としてきわめて有望であることが明らかになった。すなわち、Pt 酸化物触媒のメタノール酸化活性は、電気化学還元前では Pt 触媒と大差はないが、電気化学還元処理

を施すことで急激に増大することが判明した。さらに、この現象をFT-IR等で解析した結果、メタノール酸化の中間生成物であるCOによる被毒が緩和された可能性が示唆された。そこで、本研究では、電気化学還元されたPt酸化物触媒をPEFCに適用し、耐CO被毒性を有する高性能アノード触媒になり得るかどうかを検討することにした[1]。

研究では、初めに、高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用してPt薄膜とPt酸化物薄膜を作製した。すなわち、ターゲットにPtを使用し、導入ガスを100%ArとすることでPt薄膜を、100%O₂とすることでPt酸化物薄膜を、Ti棒上に析出させた。X線光電子分光による分析の結果、前者の化学結合状態は金属Ptに近く、後者はPtOとPtO₂の混合相であることが判明した。その後、これらの試料薄膜のH₂酸化特性を、回転ディスク電極を用いたアノード分極測定で評価した。ここで、Arで脱気したH₂SO₄水溶液中ではH₂酸化反応に起因するアノード電流は計測されないが、H₂飽和水溶液中では電極回転数に応じた拡散限界電流が観測された。さらに、電極回転数とH₂飽和水溶液中での拡散限界電流の間にはLevich式

が成立することも確認できた。したがって、これらの試料薄膜上では、H₂酸化反応が拡散律速で進行すると判断された。

図1には、(a) Pt薄膜ならびに(b) -0.3Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜のH₂酸化活性に及ぼすCO被毒の影響を示す。(a) Pt薄膜において、COを含まないH₂飽和水溶液中では3mAcm⁻²程度の拡散限界電流が観測できるが、COを含有する(H₂+100ppmCO)飽和水溶液中ではその電流値が1mAcm⁻²程度まで低下する。したがって、Pt薄膜ではH₂酸化反応がCO被毒によって著しく阻害されることが明らかになった。これに対し、(b) -0.3Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜では、CO被毒が緩和されていることが確認できる。すなわち、H₂飽和水溶液中で2.5mAcm⁻²程度であったアノード電流が、(H₂+100ppmCO)飽和水溶液中においてもほとんど低下することなく維持されている。そのため、電気化学還元されたPt酸化物は、COを含有するH₂を燃料としたPEFCにおけるアノード触媒として有望と判断された。

図2には、COストリッピングボルタンメトリーを用い

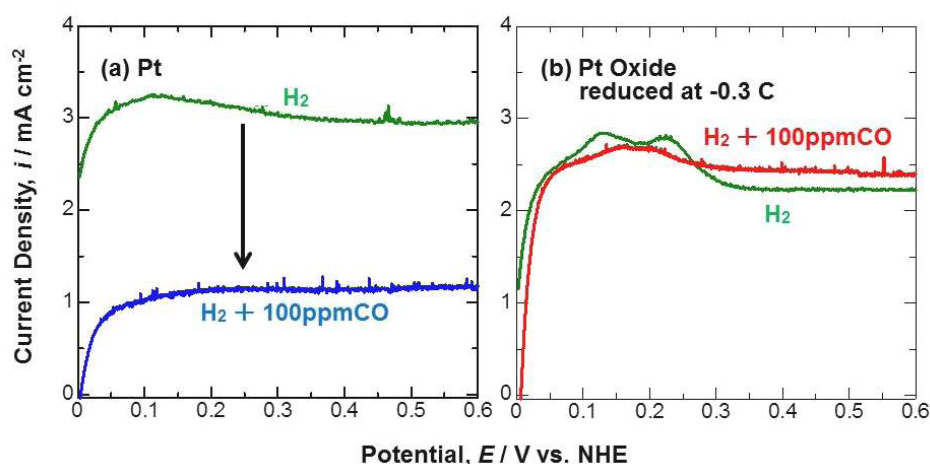


図1 (a) Pt薄膜ならびに(b) -0.3Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜のH₂酸化活性に及ぼすCO被毒の影響

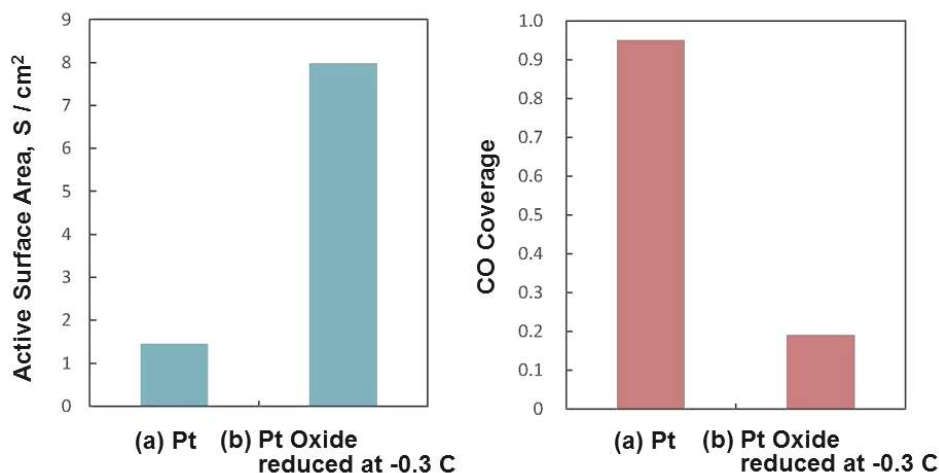


図2 (a) Pt薄膜ならびに(b) -0.3Cで電気化学還元したPt酸化物薄膜の活性表面積およびCO被覆率

て計測した (a) Pt 薄膜ならびに (b) -0.3C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜の活性表面積および CO 被覆率を示す。CO ストリッピングボルタメトリーとは、電極表面に予め吸着させた CO を電解酸化によって除去し、前後のアノード電流の変化量から Pt 系触媒の活性表面積を算出する手法である。ここで、(a) Pt 薄膜の活性表面積と CO 被覆率はそれぞれ $S_{\text{co}}=1.45\text{cm}^2$, $\theta=0.95$ となった。これらの値は、Pt 薄膜の活性表面積は小さく、その大部分が CO によって被毒されることを意味する。これに対し、(b) -0.3C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜の活性表面積および CO 被覆率は、 $S_{\text{co}}=7.98\text{cm}^2$, $\theta=0.19$ と算出された。つまり、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜の活性表面は Pt 薄膜に比して 5.5 倍大きく、CO 被毒も 19% へと大幅に抑制されていることが判明した。

図 3 には、(a) Pt 薄膜、(b) -0.3C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜および (c) 電気化学還元前の Pt 酸化物薄膜の X 線光電子スペクトルを示す。Pt 4f 準位のスペクトルから、Pt 酸化物薄膜は電気化学還元を施すことで、Pt 薄膜に近い化学結合状態に変化することが分かった。しかしながら、O 1s 準位のスペクトルでは、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜とは異なり、Pt-O に関係するスペクトルの強度が強いことも示された。この事実、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜の Pt 原子の近傍に O 原子が存在することを意味する。さらに、図 1 および図 2 に示された Pt 薄膜との特性の相違から、Pt 近傍に存在する O 原子が Pt の電子状態に影響を与え、還元した Pt 酸化物薄膜に耐 CO 被毒性を付与した可能性が示唆された。すなわち、Pt 薄膜の化学結合状態は金属 Pt のそれに

近く、CO が触媒表面に強く吸着し、後続の H_2 酸化反応を阻害すると解釈される。これに対し、-0.3C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜では、残存する O 原子が Pt 上の CO の吸着力を弱める役割を担い、CO 吸着が生起していない活性表面が広く維持されると考えられる。その結果、電気化学還元した Pt 酸化物薄膜は優れた耐 CO 被毒性を発現したと考察できる。



3. NPJ による研究成果

前述のように、電気化学還元された Pt 酸化物は、CO 含有 H_2 を燃料とした PEFC 用アノードとして適用できる可能性が示された。しかしながら、Pt 酸化物の組成や表面組織が電気化学還元処理によってどのように変化し、 H_2 酸化過程における耐 CO 被毒性に関してどのように影響するかは不明であった。また、これらの点を明らかにすることは、耐 CO 被毒性を有する PEFC 用アノードとして Pt 酸化物を実用化する場合に不可欠と判断された。そこで、NPJ を活用し、東北大学ナノテク融合技術支援センターの協力を得て、Pt 薄膜、Pt 酸化物薄膜および電気化学還元した Pt 薄膜の TEM 観察を実施した。その際、Ti 薄膜表面に反応性スパッタリングで析出させた試料薄膜を、集束イオンビーム装置によって切り出した。その後、追加工によって TEM 観察に適する厚さまで薄片化した。

図 4 には、Pt 酸化物薄膜の電気化学還元前後での TEM 観察像を示す。(a) 還元前の Pt 酸化物薄膜の TEM 観察像では、表面近傍の結晶組織は全体として維持されている

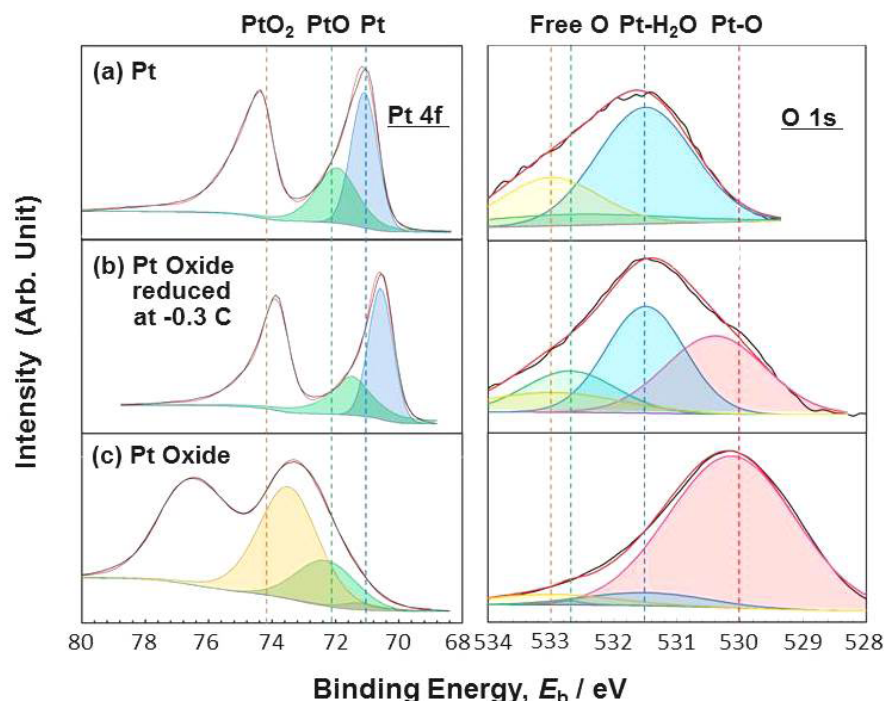


図 3 (a) Pt 薄膜、(b) -0.3C で電気化学還元した Pt 酸化物薄膜および (c) 電気化学還元前の Pt 酸化物薄膜の X 線光電子スペクトル

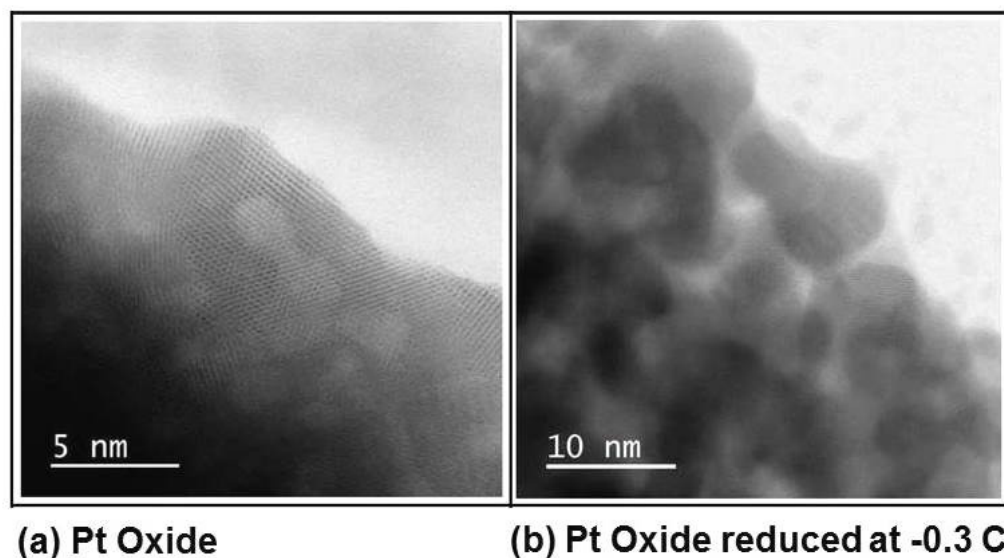


図4 電気化学還元前後でのPt酸化物薄膜のTEM観察像

と判断された。また、電子線回折パターン等の解析結果から、Pt酸化物薄膜の表層の一部では hexagonal-PtO₂ の存在が確認できた。つまり、還元前のPt酸化物薄膜には単一の表面が存在するため、活性表面は比較的小さいままであったと解釈できる。一方、(b)電気化学還元されたPt酸化物薄膜では、組織が直径5～10nm程度の結晶子に分割されていることが分かった。結晶子ごとの表面積を積算すると、活性表面積はかなり増大すると判断された。さらに、電気化学還元されたPt酸化物薄膜の化学組成をEDSで分析すると、O/Pt原子比は平均で0.13まで低下していることが分かった。この値はEPMAによって薄膜全体を分析した際の値とほぼ同様であった。

以上を総括すると、電気化学還元されたPt酸化物薄膜では、CO含有H₂飽和溶液中においてもCO被毒の影響を受け難く、H₂飽和溶液中と同程度のH₂酸化電流を観測することができた。この薄膜では、組織が直径5～10nm程度の結晶子に分割されことによる活性表面積の増大とともに、Pt近傍に存在するO原子がPtの電子状態に影響を与え、CO耐性を向上させた可能性があることがTEM観察によって解明できた。そのため、CO含有H₂を燃料とするPEFC用アノード触媒としてきわめて有望と考えられる。今後は、粉末であるPt Oxide Blackを出発材料とした電極触媒の調製を行い、PEFC用アノード触媒としての実用化を目指す予定である。



4. おわりに

実施機関の早坂 浩二産学連携研究員は、「Ti基盤とPt酸化物薄膜は固着しておらず、きわめて脆い形状を保護および保持した状態で最表面を高倍率可能なTEM試料を

作成することがハードルとなった。過去の支援課題から得たノウハウを応用して試料片をエポキシ樹脂に包埋し、ロースビードカッターを用いて断面を出し、この断面から鉛直方向にFIB装置で加工・採取してTEM試料を作成することで解決した」と言う。また今回の支援により「樹脂包埋した試料をFIB加工することにより最表面を保持した状態で高倍率TEM/STEM観察にも対応できることが示され、この手法を活用することで従来からの主な支援分野であった金属・セラミックスの材料および半導体にとどまらず、機能性材料等の幅広い分野において最表面の微細構造解析に成果が期待できる」と今後の展開を力強く語った。

NPJの設備を試行的利用だけでなく本格利用に繋ぎ、研究開発に役立たせている田口教授は、平成27年10月27日開催された秋田産学官共同研究拠点センター主催の新技术説明会で、本支援の結果を含む「アルカリ形アンモニア燃料電池における高性能アノード触媒の開発」の演題でプレゼンされた。終了後の企業の方々との名刺交換・個別相談件数も多く研究開発成果に対する関心の深さがうかがわれた。JSTの産学連携推進マネージャーとしては、単なるNPJ設備の利用に向けたシーズ・ニーズマッチングだけでなく、NPJ利用研究者がJSTの様々なリソースとの合わせ技で「研究成果創出」→「新技术説明会での発表、企業との共同研究へステージアップ」→「新たな競争的資金獲得、NPJ設備を積極的利用して更なる成果創出」→「新技术説明会での発表、新たな企業との共同研究へステージアップ」とスパイラルアップして『研究成果の実用化』のお手伝いができればと考えている。今回はその可能性を秘めた典型例であり、田口教授の研究開発の進展を願うと共に、このような案件を各地域で次から次へと発掘できるよう微力を尽くしたい。



5. 謝辞

TEM 試料の薄片化と観察は、ナノテクノロジープラットフォーム平成 26 年度研究設備の試行的利用事業の補助を受けたものであり、東北大学ナノテク融合技術支援センター 今野 豊彦教授，兒玉 裕美子産学官連携研究員，鈴木 久美子産学官連携研究員の技術支援を得て実施できた。記して謝意を表する。



参考文献

- [1] Masami Taguchi, Yoshihide Kametani and Hiroki Takahashi : H₂ Oxidation Activity and Tolerance to CO Poisoning of the Electrochemically Reduced Pt Oxide Catalyst, Materials Transactions, Vol. 56, No. 3, (2015), p. 353-360.

(戸田 秀夫)

お問い合わせ

ナノテクノロジープラットフォーム事業では、産学官による先端共用設備の利用促進を図るため、全国の5地域（北海道、東北・関東甲信越、東海・北陸、関西・四国、中国・九州）に産学官連携推進マネージャーを配置しています。設備利用や技術相談など、お近くの産学官連携推進マネージャーにお気軽にご相談ください。



お電話での問合せはこちら

➡ 03-5214-8475 (共通)

産学官連携推進マネージャー

北海道



東 陽介
yousuke.higashi
@jst.go.jp

東北・関東甲信越



戸田 秀夫
hideo.toda
@jst.go.jp

東海・北陸



松山 豊
yutaka.matsuyama
@pb.jst.jp

関西・四国



吉川 昭男
akio.yoshikawa
@jst.go.jp

中国・九州



坂本 哲雄
tetsuo.sakamoto
@pb.jst.jp

分野融合連携推進
マネージャー



吉原 邦夫
NPJ_koubo
@nanonet.go.jp