

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」  
平成12年度採択研究代表者

太田 健一郎

(横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

## 「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」

### 1. 研究実施の概要

高分子固体電解質形燃料電池(PEFC)は常温作動が可能で出力密度が高いことから小型コジェネレーションシステムあるいは電気自動車用の電源として開発が活発にすすめられている。しかしながら、PEFCの運転条件では酸素の還元反応が遅いため、酸素極の反応過電圧が効率損失の最大要因となっている。現在、酸素極の触媒には白金が使用されており、触媒量を減らすことがコストダウンのために不可欠である。

本研究では、電極反応場である三相帯の「擬似三次元化」により触媒の利用率を高める新規な触媒分散法の研究開発ならびに白金触媒より活性の高い合金系触媒、非白金系触媒の研究開発を目的とする。

本年度は、研究の初年度として研究開発の基礎となる、PEFCの酸素極を模擬し、触媒材料の活性評価法の確立及び触媒の分散技術として、緩和分散法及びアンダーポテンシャルデポジット法の有効性を確認した。

### 2. 研究実施内容

#### 2.1 触媒 - 電解質界面での触媒能の評価法

従来、バルク材料としての触媒活性の評価には水溶液中での電気化学測定を用い、実際の燃料電池では担体に触媒を分散させた多孔質電極を用いている。電極性能に関与する因子として、触媒 - 電解質界面での反応速度、触媒担体の触媒性能への影響、多孔質電極の構造に関与する因子がある。触媒材料の評価のためには構造因子を排除し、触媒 - 電解質界面での反応速度について、バルクの触媒材料と担体の影響の2種類について分離して評価を行う必要がある。本年度は、新規触媒材料の研究開発の基礎となる触媒評価法について、高分子固体電解質膜上で白金微小電極を用いた測定法についての検討を行った。

評価対象の電極は直径0.3mmの平滑白金円板電極、対極は白金黒付白金板であり、水蒸気飽和酸素雰囲気下でクロノアンペロメトリー及びスロースキャンボルタモメトリー等の電気化学測定を行った。測定結果の解析には円筒座標系の数値解析を用い、電解質膜内の溶存酸素濃度分布と電極上での反応速度の関係を検討し

た。クロノアンペロメトリー法により電流値の減衰を測定し数値解析結果と比較して電解質膜中での酸素の拡散係数及び溶解度を求めた。電解質膜上での電気化学評価では電解質膜の厚さの影響を受けるため、有限拡散を仮定した解析が必要であることがわかった。

スロースキャンボルタモメトリーの測定結果と、クロノアンペロメトリーにより求めた酸素の拡散係数及び溶解度を用いて電流密度と過電圧の関係について、律速段階の反応電子数： $n' = 4$ を仮定して数値解析により求めた結果を図1に示す。低過電圧側と高過電圧側では傾きが異なっており、低過電圧側と高過電圧側では反応機構が異なることを示す。低過電圧側では反応電子数が4であり、交換電流密度： $j_0$ は約 $1 \times 10^{-7} \text{mA cm}^{-2}$ と小さな値となった。

PEFCでは測定できる開路電圧は0.9 ~ 1 Vの範囲であり、理論起電力1.23 V (25 °C、標準状態)と比較して0.2 ~ 0.3 V低い値となる。交換電流密度が小さいということは反応速度が遅いことを意味し、実測の開路電圧と理論起電力の差のうち、0.1 ~ 0.15 Vは反応速度が遅いために生じる活性化分極で説明できる。

以上、微小電極を用いて電解質膜上での電極活性評価法を確立するとともに、PEFCの性能向上のためには、電極触媒の改良による活性化分極の低減が重要な課題であることを確認した。

## 2.2 熱緩和分散法による触媒の微細化及び担体表面への分散技術

電極用金属触媒の極限有効利用を考えた微粒子高分散化に向けて、微小触媒の新規調製法として、熱緩和分散法の導入を試みた。ナノ粒子化した微小触媒の分散及びネットワーク化のための条件についての検討を行うとともに、バルク金属では作製が困難な多元系触媒の安定化についても検討を行い、緩和分散法が有効な手段であることを見いだした。

同時蒸着法により粒径がナノオーダーのAu/Co合金粒子調製法の開発を試みた。相図よりAuとCoは通常安定な固溶体を形成せず、また金属間化合物を形成しない事が知られている。しかしながら、2成分系金属では、薄膜・微粒子化する事により、その相互溶解挙動が顕著に変化する現象が見られる。これは、微粒

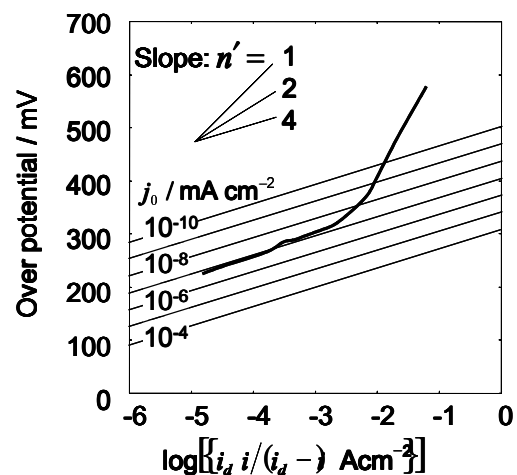


図1 50 °Cにおける白金電極 - ナフィオン 117での酸素還元反応の拡散補正ターフェルプロット

— : 実測値      - - - : 数値解析値

子化により固溶過程における自由エネルギーの表面の効果が無視できず、バルクの系とは異なる挙動を示すものと考えられる。本研究では種々の組成のAuとCoを同時蒸着し、得られたナノ粒子の合金化の挙動について調べた。

あらかじめマトリクスとなるポリアクリロニトリル(PAN)を基板上に50nm蒸着した後、AuとCoを独立した2つの蒸着源を用いて同時蒸着を行った。金属の蒸着量はいずれの試料においても平均膜厚換算で5nmである。再びPANを50nm蒸着し、サンドイッチ型の積層体を作製した。得られた薄膜の加熱処理は窒素雰囲気下において100℃刻みで100℃から600℃、各温度で1時間保持した。

図2にAu<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>となる組成の試料から得られる電子線回折の加熱処理に伴う変化を示した。蒸着直後ではAuの回折パターンとほぼ一致したが、加熱処理により徐々にVegardの法則から予想される固溶体の回折パターンに近づき、不規則型合金が形成していることが明らかとなった。また、600℃での加熱処理を施すと、黒丸で示した新たな回折線が観測され、これは規則型構造の形成を示唆する。以上のように、同時蒸着により安定なAu/Co系合金ナノ粒子の調製法を見出し、バルクでは作製が困難な合金組成についても、ナノ粒子レベルにおいては調製が可能であることが明らかとなった。

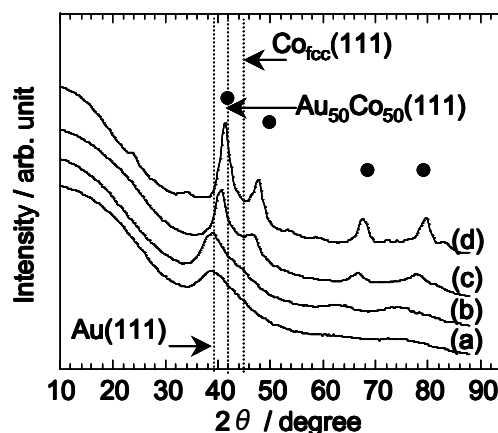


図2 (Au<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>)/PAN薄膜におけるSAEDパターン  
(a)蒸着直後, (b)200℃, (c)400℃, (d)600℃加熱処理後の試料

### 2.3 アンダーポテンシャル析出したAg単原子層アイランドによる酸素還元反応

ある金属に、異種の金属を電解還元によって析出させる反応において、第一層目の析出電位が本来の析出電位よりも正側に位置する場合がある。このような現象はアンダーポテンシャル析出(UPD)と呼ばれており、金属の単原子層を電気化学的に容易に作製する方法として注目されている。本グループは、これまでの研究により、アルカンチオールを吸着させることによって自己集合単分子膜(SAM)を表面に形成させた電極基体を用い、それへアンダーポテンシャル析出を行うと、金属の単原子層のアイランドを形成させ得ることを見出し、析出時間を調整することによってアイランドの大きさを自由に換えられることを明らかとしている(参照: *Langmuir*, 14, 3298(1998); *J. Electroanal. Chem.*, 473, 59 - 67(1999))。この方法を用いれば、最小の金属原子の集団をも容易に作る事が可能となる。そこで、本研究は、そのような微小金属アイランドを電極触媒として用いること

により、金属原子集合体の存在状態と酸素還元反応との関係を調べ、電極触媒の高性能化への指針を得ることを目的としている。本年度は、金を電極基体に用い、アルカリ水溶液中で4電子還元能を有する銀のUPDアイランドを析出したものを用い、Agの析出量と酸素還元能との相関性を調べた。

デカンチオールSAMで被覆した金電極を、 $1\text{mmol dm}^{-3}\text{Ag}_2\text{SO}_4$ を溶解した $0.1\text{mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に浸漬して、 $50\text{mV vs. Ag/Ag}^+$ の電位を印加することにより、Ag-UPDアイランドを電極表面に形成させた。その後、 $0.5\text{mol dm}^{-3}\text{KOH}$ 水溶液中で $-1.5\text{V vs. Ag/AgCl}$ の電位を印加することによって、全てのデカンチオールを還元脱離させた。種々の量のAgを析出させた電極を調製し、 $0.5\text{mol dm}^{-3}$ 水溶液中における酸素還元反応の電流値を比較したものを図3に示す。Agの被覆率が30%以上では、Agの析出量ともなって還元電流は増加しており、2電子反応から4電子反応へと移行する様子が観測されたが、被覆率が30%までは、還元電流の増加が全く見られなかった。走査型トンネル顕微鏡による観察によって、30%の被覆率ではAg-UPDアイランドの平均直径は $6.1\text{nm}$ となっており、Agが酸素を4電子還元するための触媒能を示すためには、Ag原子が集合してそのサイズ以上のクラスターを形成しなければならないことを示唆する結果が得られた。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表) なし

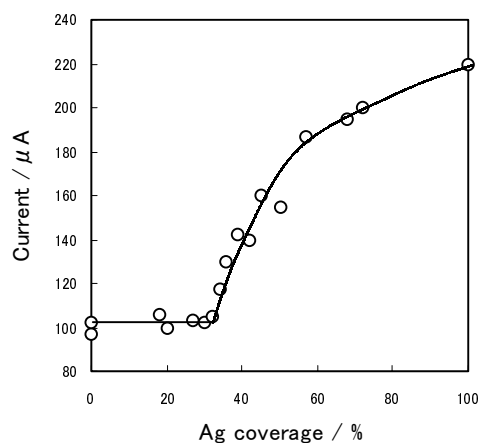


図3 AgUPDアイランドの被覆率と酸素還元電流値 ( $E = -0.4\text{V vs. Ag/AgCl}$ )との関係