

燃料電池用結晶面制御 PtNi ナノ粒子触媒の合成とセル発電性能の評価

Synthesis of Facet-controlled PtNi Nanoparticles and Evaluation of Performance in PEM Fuel Cell

坂 本 良 悟*

Ryogo SAKAMOTO

要 旨

車載用固体高分子形燃料電池の Pt 搭載量の削減を目的として、高い酸素還元反応活性を示す八面体 PtNi ナノ粒子担持カーボン触媒 (八面体 PtNi/C) を合成し、実際の燃料電池発電セルにおける Pt 量削減効果を評価した。八面体 PtNi/C をカソードに適用した燃料電池発電試験では、0.9 V において市販 Pt 触媒の 3.4 倍の Pt 質量活性を示した。この結果から、八面体 PtNi/C は実際の燃料電池発電においても高い酸素還元反応活性を発揮することができ、カソード Pt 量を約 70% 削減することが可能な、優れた触媒材料であることが示された。八面体 PtNi/C の耐久性能については、0.6 - 0.9 V 電位サイクルを 10,000 サイクル実施した後の質量活性低下率は 19% であり、低下率が 29% であった市販 Pt 触媒よりも優れた耐久性能を示した。

ABSTRACT

The research discussed in this paper set out to reduce the amount of Pt used in automotive polymer electrolyte fuel cells. Octahedral PtNi nanoparticles supported by carbon black (octahedral PtNi/C), which displays a high level of oxygen reduction reaction activity, was synthesized, and its effect in reducing the amount of Pt employed in an actual fuel cell was evaluated.

Performance tests of a fuel cell using the octahedral PtNi/C as a cathode material showed that Pt mass activity at 0.9 V was 3.4 times that of a market Pt catalyst. These results demonstrate that the octahedral PtNi/C is well suited as a catalyst material, displaying a high level of oxygen reduction reaction activity even in an actual fuel cell, and reducing the amount of Pt used in the cathodes by approximately 70%. The octahedral PtNi/C also displays good durability performance, with a rate of decline in mass activity of 19% after 10,000 0.6-0.9 V potential cycles, against 29% for the market Pt catalyst.

1. まえがき

燃料電池は水素を燃料とし、酸素と反応させることで発電する電気化学デバイスであり、二酸化炭素を排出しないため環境負荷の小さい動力源として期待されている。固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel cells: PEFC) は、高エネルギー変換効率、高出力密度、小型軽量、約 80 °C の低作動温度、設計自由度が高いなど、自動車用電源として適した特徴を多く持つため、その実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。

PEFC を搭載した燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicles: FCV) が世の中に普及するための大きな課題のひとつに、低コスト化が挙げられる。現在の PEFC の電極触媒には、高い水素酸化活性を持ち、化学的、電気化学的に比較的安定で

あるという理由で、高価な白金 (Pt) が使用されている。しかし、Pt 触媒は酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction : ORR) に対する活性が充分でなく、それを補うために多量の Pt が FCV には使用されており、高コスト化の原因となっている。この課題に対して、より少ない Pt 量で高い ORR 活性を示すカソード触媒材料の開発が世界中で行われている。Pt と遷移金属の合金化はその代表的なアプローチであるが⁽¹⁾⁻⁽³⁾、純 Pt に対する ORR 活性の向上は 2 倍程度であり、Pt 量削減の効果は小さい。他のアプローチとして、Pt シェル-遷移金属コアナノ粒子が検討されており、Pt 合金ナノ粒子よりも高い ORR 活性を示すものが報告されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、この Pt シェル-遷移金属コアナノ粒子は、高酸化環境であるカソードではコアである遷移金属の溶出が起るため、耐久性に課題があると考えられている。

* 基礎技術研究センター

一般的に触媒の活性は、結晶面方位によって変化することが知られており、PEFC 用の Pt 触媒も同様な効果が期待できる。Markovic らは、単結晶 Pt の ORR 活性は、 $\{100\} < \{111\} < \{110\}$ の順に向上することを報告した⁽⁸⁾。また、Stamenkovic らは、Pt₃Ni 合金単結晶の ORR 活性は、 $\{100\} < \{110\} < \{111\}$ の順に向上することを報告し、Pt とは異なる傾向を示すことを明らかにした⁽⁹⁾。また、Pt₃Ni $\{111\}$ の単位面積当たりの ORR 活性は、Pt $\{111\}$ の約 10 倍と最も高く、Pt 触媒の ORR 活性は合金化と結晶面方位の効果を合わせることで向上することが示された。

一般的に触媒の単位重量当たりの活性は、触媒の比表面積と単位面積当たりの活性の積で表される⁽¹⁰⁾。つまり、触媒活性を実用的に向上させるためには、比表面積を増大させるか、本質的に活性の高い材料を選択することが重要となる。触媒の比表面積はナノ粒子化することで高めることができるため、Pt₃Ni $\{111\}$ のような本質的に優れた ORR 活性を示す材料をナノ粒子化できれば、Pt 質量当たりの活性は向上し、FCV の Pt 搭載量の削減が期待できる。

我々は、液相化学還元法によるナノ粒子合成において、poly(diallyldimethylammoniumchloride) (PDDA) を添加剤、ポリオールを還元剤として選択し、粒子成長を緩慢にすることで $\{111\}$ が表面に露出した八面体 PtNi ナノ粒子担持カーボン触媒 (八面体 PtNi/C) を得た。これまでの他の研究グループからの報告で、八面体 PtNi/C の ORR 活性を回転ディスク電極法 (Rotating Disk Electrode: RDE) で評価したところ、従来の Pt 触媒の 4 倍から 10 倍の高い質量活性を示すことが報告されているが⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾、実際の PEFC セルによる八面体 PtNi/C の発電性能や耐久性能についての報告は未だにない。

本稿では、八面体 PtNi/C を PEFC セルに適用した場合の Pt 量削減効果および耐久性能を評価することを目的とし、合成した八面体 PtNi/C を用いた PEFC セルの発電試験および電位サイクルによる耐久試験を行った。その結果、八面体 PtNi/C を適用することで、市販 Pt 触媒に比べ約 70% のカソード Pt 量の削減が可能となることが示された。また、電位サイクルによる耐久試験においても、市販 Pt 触媒よりも優れた耐久性能を示したので、その詳細を報告する。

2. 実験

2.1. 八面体 PtNi ナノ粒子担持カーボン触媒の合成

本稿では、既報とは異なる簡便な方法で八面体 PtNi/C を合成した⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。初めに、エチレングリコール (関東化学株式会社製) 50 mL に、カーボンブラック (Ketjen black ECP-600JD: ライオン株式会社製) 513 mg, 白金アセチルアセトネート (Aldrich 製) 588 mg, 酢酸ニッケル四水和物

(Aldrich 製) 372 mg, 35 wt.%PDDA 水溶液 (Aldrich 製) 760 μ L を加えた。その混合溶液を、190 $^{\circ}$ C, アルゴンガスフロー中で 2 時間還流した。次に、ろ過により混合溶液から生成物を分離し、熱エタノール、アセトン、および熱水で数回洗浄した。生成物を 50 $^{\circ}$ C で十分に乾燥し、八面体 PtNi/C とした。

2.2. 材料特性

合成した八面体 PtNi/C の粒子形状とサイズを把握するために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 観察および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) 観察を行った。SEM 観察は株式会社日立ハイテクノロジーズ製 HD-2000 を、TEM 観察は株式会社日立ハイテクノロジーズ製 H-9000UHR を使用した。八面体 PtNi/C の原子組成比と触媒担持率を把握するために、誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) を行った。また、八面体 PtNi ナノ粒子の局所的な原子組成比を把握するために、粒子を分析対象としたエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersion X-ray Spectroscopy: EDX) を、SEM 観察と同時に行った。

2.3. RDE 法による ORR 活性の評価

RDE 用触媒フィルムは以下の手順で作成した。35wt.% エタノール水溶液と 5 wt.%Nafion[®]溶液 (Aldrich 製) の混合液に、八面体 PtNi/C を加え、超音波分散させた。その分散液 10 μ L を、面積が 0.196 cm² の RDE 用グラッシーカーボン (GC) 電極上に滴下し、室温でゆっくりと乾燥させ、RDE 用触媒フィルムとした。電極上の Pt 量は 1.4 μ g であった。電気化学測定には三電極式セル、PINE 社製 RDE 装置、Solartron 社製ポテンシオスタット SI1287 を使用した。参照極には飽和カロメル電極を、対極には白金黒付き白金電極を用いた。ただし、本稿で記載した電位は、全て可逆水素電極基準とした。RDE 測定の前に、八面体 PtNi/C の電気化学表面積 (Electrochemistry Surface Area: ECSA) をサイクリックボルタンメトリ (Cyclic Voltammetry: CV) により求めた。電解液は、溶存酸素を十分に除去した 0.1 M 過塩素酸水溶液を用いた。電位範囲は 0.05 - 1.05 V とした。電極を電気化学的にクリーニングする目的で、電位掃引速度 400 mV/s で 100 サイクルした後に、電位掃引速度 100 mV/s で CV 曲線を得た。得られた CV 曲線において、水素脱離が起こる電位範囲 (0.05 - 0.4 V) を積分して電気量 Q_H [C] を求め、式 (1) を用いて ECSA [m²/g-Pt] を求めた⁽¹⁴⁾。

$$ECSA = \frac{Q_H}{2.1 M_{Pt}} \quad (1)$$

ここで、 M_{Pt} [g] は GC 電極上の Pt 重量である。

RDE 法により得られる酸素還元電流は、活性化支配電流と拡散限界電流の影響を受けている。より正確に触媒活性を評価するためには、酸素還元電流から拡散限界電流の影響を除き、活性化支配電流のみを取り出す必要がある。本測定では、Koutecky-Levich plot を得ることで、活性化支配電流のみを抽出した。RDE 測定の電解液は、酸素飽和した 0.1M 過塩素酸水溶液を用いた。電極回転数は、400, 800, 1200, 1600, 2000 rpm とした。電位は 1.05 V から 0.05 V へ掃引し、掃引速度は 10 mV/s とした。市販の Pt ナノ粒子担持カーボン触媒 (Pt/C) と ORR 活性を比較するために、田中貴金属工業株式会社製 TEC10E50E を同様の条件で評価した。市販 Pt/C 評価時の電極上の Pt 量は $3.9 \mu\text{g}$ であった。

2.4. セル発電性能評価

セル発電試験に用いた膜 - 電極接合体 (Membrane-Electrode-Assembly: MEA) は転写法で作成した。イオン交換水と 5 wt.% Nafion[®] 溶液 (Aldrich 製) の混合液に、八面体 PtNi/C を加え、超音波分散させた。その分散液を、大きさ 30 mm 角、厚み 100 μm の PTFE シートにスプレーで均一に吹き付け、80 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、カソード用転写シートとした。同様の方法で市販 Pt/C を用いてアノード用転写シートを作成した。作成したカソードおよびアノード用転写シートでプロトン交換膜 (Dupont 製 NR-212) を挟み、ホットプレスを用いて転写した。各電極の Pt 搭載量は、転写前後の PTFE シートの重量差から求めた。アノードとカソードの Pt 搭載量は、それぞれ $0.50 \text{ mg}/\text{cm}^2$, $0.14 \text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。比較用として、カソードに市販 Pt/C を用いた MEA も同様の方法で作成した。Pt 搭載量はアノード、カソード共に $0.50 \text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。

作成した MEA をガス拡散層 (SGL Carbon 製 GDL25BCH) と共に発電セル (一般財団法人日本自動車研究所標準セル) に組み込み、発電試験装置 (NF 回路製燃料電池評価システム) に接続した。試験条件を Table 1 に示す。セル抵抗は電流遮断法により測定し、電流-電圧 (I-V) 曲線の電圧はセル抵抗を除いた値を採用した。

2.5. 電位サイクルによる耐久性の評価

電位サイクルによる耐久性評価試験の条件を Table 2 に示す。セル電位はポテンシオスタット (北斗電工株式会社製 HD-3000) により変化させた。電位サイクル前後のカソードの ECSA および I-V 曲線を比較し、電位サイクルによる触媒表面積と発電性能の変化を調べた。ECSA のための CV 測定はアノードに水素、カソードに窒素を流し、アノードを疑似的な参照電極として実施した。ECSA の算出には式 (1) を用いた。発電試験は Table 1 に示した条件で行った。

Table 1 Conditions for fuel cell test with octahedral PtNi/C as cathode material.

	Anode	Cathode
Cell temperature [$^{\circ}\text{C}$]	70	
Gas	H_2	Air
Gas stoichiometric ratio	1.4	1.8
Relative humidity [%]	50	73
Back pressure [kPa]	130	100

Table 2 Conditions for durability test of octahedral PtNi/C by potential cycling.

	Anode	Cathode
Cell temperature [$^{\circ}\text{C}$]	70	
Gas	H_2	Air
Gas stoichiometric ratio	1.4	1.8
Relative humidity [%]	100	100
Back pressure [kPa]	130	100
Potential [V]	0.6 - 0.9	
Shape of potential wave	Square	
Potential retention time [sec.]	20	
Cycle number [times]	10,000	

3. 結果と考察

3.1. 材料特性

合成した八面体 PtNi/C の電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) の低倍 SEM 像では、形状が八面体、サイズが 10 - 15 nm であるナノ粒子がカーボンブラック上によく分散している様子が確認できる。Fig. 1(b) の高倍 SEM 像では、ナノ粒子の形状は完全な八面体ではなく、頂点がカットされた切頭八面体であることがわかる。八面体 PtNi ナノ粒子の高分解能 TEM 像を Fig. 1(c) に示す。露出面の方位を調べるため、露出面が紙面に対して垂直となる様に撮影した。Fig. 1(c) の四角で囲われたエリアを高速フーリエ変換して得た擬似電子回折像を Fig. 1(d) に示す。A から F の回折スポットは、Fig. 1(c) 中の A から F の露出面に対応したものであり、各回折スポットを指数付けした結果、B, E の頂点がカットされた面は $\{100\}$ 、A, C, D, F のその他の面は $\{111\}$ と同定された。以上のことから、合成した八面体 PtNi ナノ粒子の露出面は、ほぼ $\{111\}$ であることが確認できた。

我々は、本合成条件において八面体 PtNi/C を得るため

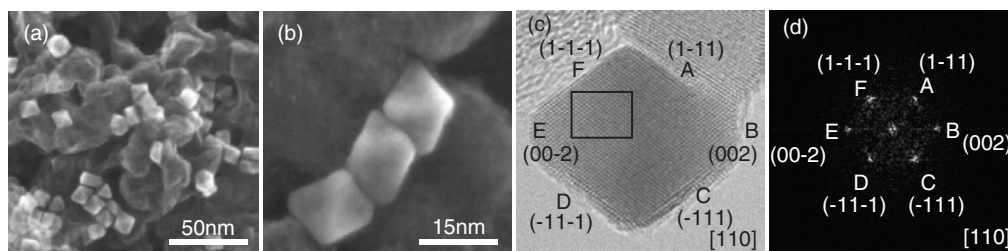


Fig. 1 SEM (a) and (b) and high-resolution TEM (c) images of octahedral PtNi/C. Square shows area image-processed by inverse Fourier transformation to obtain pseudo-electron diffraction pattern. Pseudo-electron diffraction pattern (d) of octahedral PtNi nanoparticles.

に二つの必須条件があると考えている。一つは PDDA の添加である。PDDA はポリマーであり、吸着点と考えられる四級アンモニウムカチオンを高密度に有するため、金属イオンまたは金属粒子表面に対して強い吸着力を示す⁽¹⁵⁾、⁽¹⁶⁾。この性質が粒子に与える効果は以下の2点である。

- (1) 粒子サイズの大型化による、 $\{111\}$ 露出割合の増加
- (2) 粒子成長速度の抑制による、露出結晶面の平坦化

(1) について、反応初期の粒子核生成において、PDDA が Pt^{2+} や Ni^{2+} に配位することで、Pt や Ni への還元が阻害され、生成する核の数は少なくなる。その結果、前駆体は粒子の成長に多く消費され、10 - 15 nm と比較的尺寸が大きい粒子へと成長したと推測する。Fig. 2 は、八面体粒子表面の各部位の割合 (表面露出総原子数に対する、ある部位を構成する原子数の割合) と粒子サイズの関係計算により求めたものである。粒子サイズが大きくなるに従い、 $\{111\}$ の割合はコーナやエッジよりも高くなり、11 nm で約 90% となる。つまり、八面体粒子の表面を $\{111\}$ で占めるためには、粒子の大型化が必要であり、それに PDDA が寄与したと考える。

(2) について、核が粒子へと成長する際、PDDA は粒子表面にも強く吸着し、表面での連続的な金属析出反応がゆっくりと均一に進行すると推測する。その結果、ステップやキンクの少ない、原子レベルで平坦な $\{111\}$ が露出し、

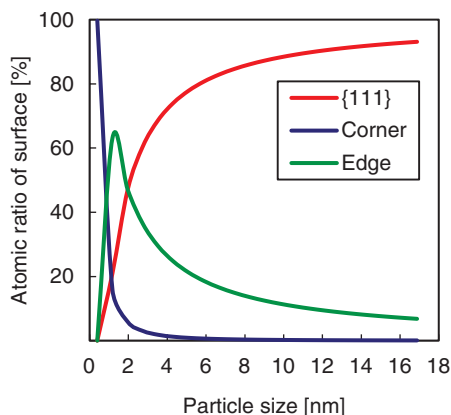


Fig. 2 Calculated relationship of particle size and atomic ratio of $\{111\}$, corner, and edge on octahedral nanoparticle surface.

Table 3 Atomic ratio and weight concentration of octahedral PtNi/C as determined by ICP-AES.

	Pt	Ni	C
Atomic ratio [at.%]	62.2	37.8	
Weight concentration [wt.%]	27.5	5.0	67.5

Fig. 1 で見られたような整った形状の八面体粒子が生成したと考える。

二つめの必須条件は、 $\{111\}$ PtNi の表面エネルギーが他の面に比べ小さいことである。各結晶面の露出割合は結晶面の成長速度によって決まり、それは表面エネルギーの大きさに依存する。つまり、表面エネルギーが高い結晶面ほど成長は速く、粒子が成長するに従ってその面の露出面積は小さくなり、やがて消失する。結晶構造が面心立方格子である PtNi 合金において、 $\{111\}$ PtNi は他の面に比べ表面エネルギーが低く、成長速度が遅いことが報告されている⁽¹¹⁾、⁽¹⁷⁾、⁽¹⁸⁾。また、PDDA が選択的に $\{111\}$ PtNi に吸着し、 $\{111\}$ PtNi の表面エネルギーをさらに低下させたとも考えられる。以上の複合的な効果により、平坦な $\{111\}$ が表面に多く露出した八面体 PtNi ナノ粒子を得ることができたと考える。

ICP-AES で測定した八面体 PtNi/C の組成比を Table 3 に示す。八面体 PtNi/C の Pt と Ni の原子組成比は Pt : Ni = 62.2 : 37.8 であった。合成時の仕込み原子組成比は Pt : Ni = 50 : 50 であったから、得られた八面体 PtNi/C は仕込み組成よりも Pt の割合が高かった。八面体 PtNi/C 中の金属の重量濃度は、Pt が 27.5 wt.%, Ni が 5.0 wt.% であり、計 32.5 wt.% であった。

八面体 PtNi ナノ粒子の局所的な原子組成比を把握するために、粒子を対象とした SEM-EDX 分析を実施した。結果を Fig. 3 に示す。粒子 A において、測定エリア 1 の粒子全体の組成比は Pt : Ni = 63.8 : 36.2 であり、ICP-AES の結果とよく一致した。粒子 A 中央の測定エリア 2 の組成比は Pt : Ni = 57.3 : 42.7 であったのに対し、コーナである測定エリア 3 は Pt : Ni = 80.7 : 19.3、エッジである測定エリア 4 は Pt : Ni = 72.3 : 27.7 と、部位により組成比に差

が見られた。他の粒子Bの組成分布も粒子Aと同様の傾向であった。これらの結果から、八面体 PtNi ナノ粒子の原子組成比は均一ではなく、粒子内部は Ni の割合が多く、コー

ナやエッジは Pt の割合が多い、特異的な組成分布を持つことがわかった。

3.2. RDE 法による ORR 活性評価

八面体 PtNi/C と市販 Pt/C の CV 曲線を Fig. 4(a) に示す。一般に Pt ナノ粒子の CV 曲線は、0.05 - 0.4 V で水素の吸着・脱離、0.7 V 以降で表面酸化物形成・還元に伴う電流が観測される。市販 Pt/C の CV では、0.13 V と 0.20 V に明確なピークが見られたが、八面体 PtNi/C では見られなかった。このような水素の吸着脱離電位域においてピークを示さない CV 形状は、報告されている 0.1 M 過塩素酸中での Pt{111} 単結晶の CV 形状とよく一致しており⁽¹⁹⁾、八面体 PtNi ナノ粒子表面に Pt{111} が多く露出していることを示唆している。また、市販 Pt/C では約 0.69 V から表面酸化物形成の電流が流れるのに対し、八面体 PtNi/C ではそれが約 0.75 V と、高電位側にシフトしている。これは、八面体 PtNi/C は表面酸化物形成に対する過電圧が大きく、ナノ粒子表面に酸化物が形成しづらいことを意味しており、従来の Pt 触媒とは異なる表面特性を有すると考えられる。水素脱離ピークから求めた八面体 PtNi/C の ECSA は 32 m²/g-Pt であり、68 m²/g-Pt であった市販 Pt/C の 1/2 以下であった。市販 Pt/C の平均粒径は 2.3 nm と、八面体 PtNi ナノ粒子に比べ小さく、その差が ECSA に反映された。

Fig. 4(b) に RDE による ORR 分極曲線を、Fig. 4(c) に 0.90 V における Koutecky-Levich plot を示す。Koutecky-

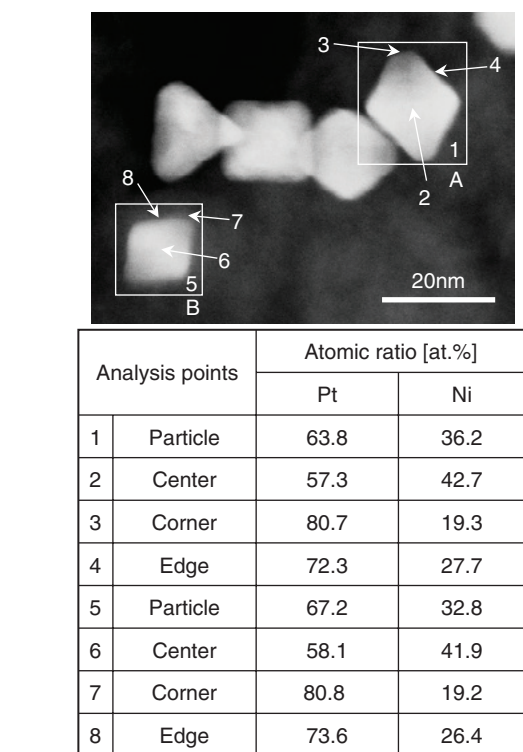


Fig. 3 Dark-field SEM image of octahedral PtNi/C including EDX analysis areas (squares) and points (arrows). Table shows atomic ratio at each analysis point.

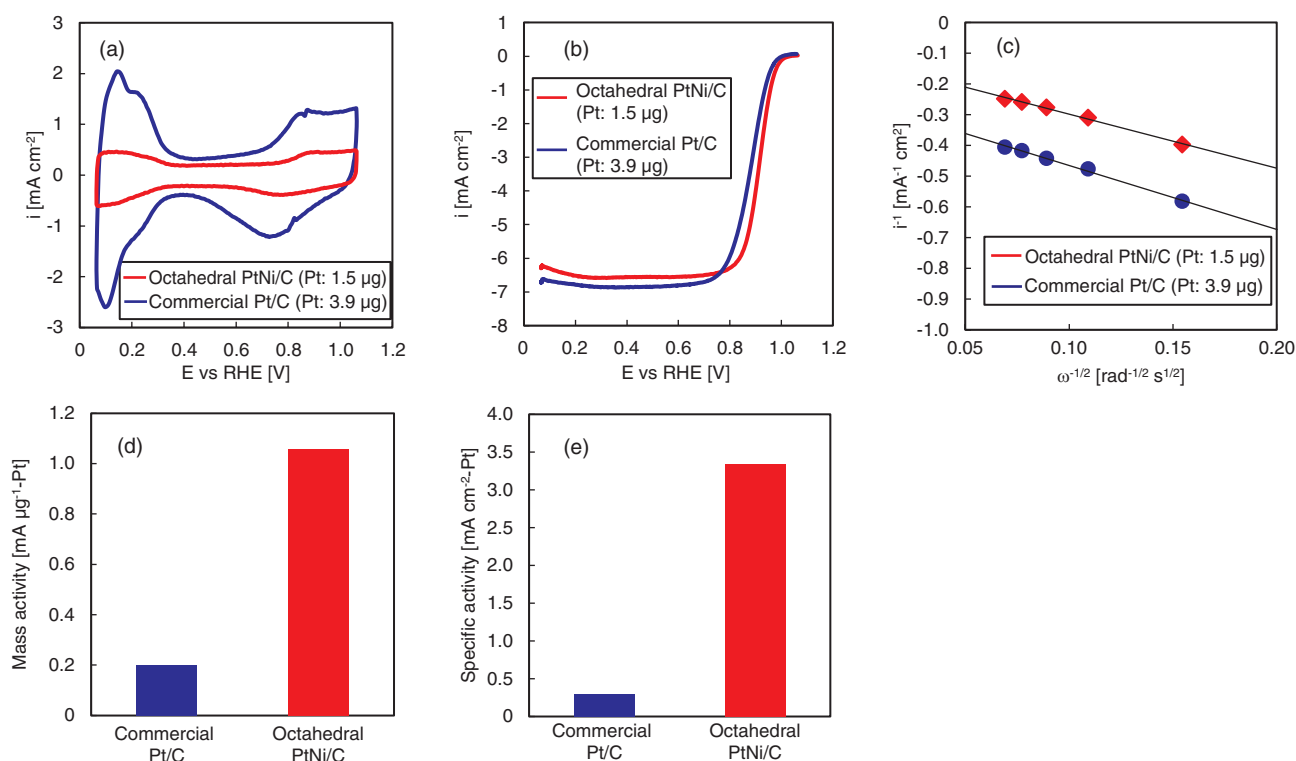


Fig. 4 (a) CV curves, (b) polarization curves and (c) Koutecky-Levich plot for octahedral PtNi/C (Pt: 1.5 µg) and commercial Pt/C (Pt: 3.9 µg) as determined by RDE measurements. Comparison of (d) mass activity and (e) specific activity at 0.90 V between octahedral PtNi/C and commercial Pt/C.

Levich plot の切片の電流値は、拡散限界電流の影響を除いた酸素還元電流値であり、それを電極上の Pt 量で規定した値を質量活性として Fig. 4(d) に示す。八面体 PtNi/C の質量活性は市販 Pt/C の 5.3 倍であった。この結果は、八面体 PtNi/C を用いて一定の電流量を得る場合、従来 Pt 触媒に比べ約 81% 少ない Pt 量で可能であることを意味している。ECSA で規定した酸素還元電流値を面積活性として Fig. 4(e) に示す。八面体 PtNi/C の面積活性は市販 Pt/C の 11.5 倍であり、八面体 PtNi ナノ粒子が ORR に対して本質的に優れた触媒材料であることが示された。

3.3. セル発電性能評価

Pt 量 0.14 mg/cm^2 の八面体 PtNi/C をカソードに適用した MEA の I-V 曲線を、Pt 量 0.50 mg/cm^2 の市販 Pt/C の I-V 曲線と共に Fig. 5(a) に示す。八面体 PtNi/C の Pt 量は市販 Pt/C の $1/3$ 以下であるにも関わらず、両者の I-V 曲線はほぼ同等であった。質量活性を横軸としたときの Tafel-plot を Fig. 5(b) に、また 0.9 V での質量活性の比較を Fig. 5(c) に示す。八面体 PtNi/C をカソードに用いた MEA の質量活性は、市販 Pt/C の 3.4 倍であった。この結果は、PEFC のカソードを市販 Pt 触媒から八面体 PtNi/C に代替した場合、71% のカソード Pt 量が削減可能であることを意味しており、八面体 PtNi/C はカソード Pt 量の

大幅な削減に寄与できることが、実際の燃料電池セルにおいても示された。

RDE による八面体 PtNi/C の質量比活性は 5.3 倍であったのに対し、発電セルでは 3.4 倍と、質量活性向上の効果が小さかった。この原因のひとつに、MEA 中の八面体 PtNi ナノ粒子表面に PDDA が残存しており、それが ORR を阻害したためと考えられる。RDE では、電極を水溶液中に浸漬して電気化学クリーニングを実施することで、水溶性の PDDA は電解液中に溶出または分解し、八面体 PtNi ナノ粒子表面に PDDA が存在しない状態で評価していると推測する。発電試験では MEA の最高性能を引き出すために、測定前に分極サイクルを充分に行っているが、電極層の周辺はほぼ気体であるため、PDDA の除去効果は小さいと考えられ、RDE よりも八面体 PtNi ナノ粒子表面に PDDA が多く吸着した状態で評価していると推測する。

3.4. 電位サイクルによる耐久性の評価

カソードに八面体 PtNi/C を適用した発電セルにおいて、 $0.6 - 0.9 \text{ V}$ 電位サイクルを 10,000 サイクル実施した前後の I-V 曲線の比較を Fig. 6(a) に示す。全ての電流域で、電位サイクルによる I-V 曲線の大きな変化は見られなかった。電位サイクルによる質量活性の変化を Fig. 6(b) に

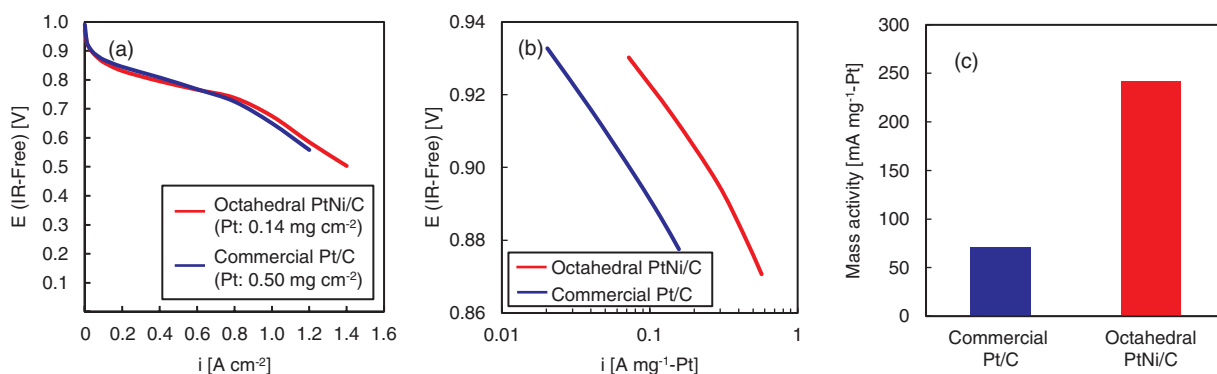


Fig. 5 (a) Polarization curves of PEFC using octahedral PtNi/C and commercial Pt/C for cathodes. (b) Tafel plots for octahedral PtNi/C and commercial Pt/C in fuel cell tests. (c) Comparison of mass activity at 0.9 V for the octahedral PtNi/C and commercial Pt/C.

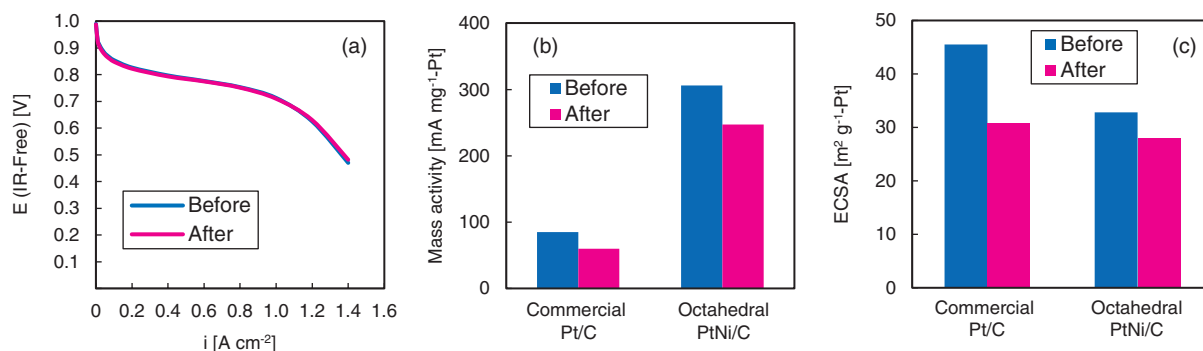


Fig. 6 (a) Polarization curves of PEFC using octahedral PtNi/C before and after 10,000 $0.6 - 0.9 \text{ V}$ potential cycles. (b) Change in mass activity and (c) ECSA for octahedral PtNi/C and commercial Pt/C as a result of $0.6 - 0.9 \text{ V}$ potential cycling.

示す。八面体 PtNi/C の質量活性の低下率は 19% と、市販 Pt/C の 29% よりも小さかった。0.6 - 0.9 V 電位サイクルを 10,000 サイクル実施した後においても、八面体 PtNi/C の質量比活性は市販 Pt/C の 4.1 倍を示し、依然高い優位性を保持していた。以上の結果より、0.6 - 0.9 V 電位サイクルに対して、八面体 PtNi/C は市販 Pt 触媒よりも高い耐久性を有することを確認した。

0.6 - 0.9 V 電位サイクルによる ECSA の変化を Fig. 6(c) に示す。ECSA 減少率は市販 Pt/C で 28% であったのに対し、八面体 PtNi/C では 4% と小さかった。その理由として、以下の二つを考察した。一つは、八面体 PtNi ナノ粒子のサイズが大きいこと、粒子がカーボンブラック上を移動して起こる粒子同士の凝集が少なかったことである。もう一つは、表面に露出した {111} が比較的高い耐溶出性を持ち、粒子のオストワルド成長が起こりにくかったことである。{111} は他の結晶面に比べ原子密度が高く、また配位数も高いことが、高い耐溶出性を示す要因と考える。

市販 Pt/C の質量活性の低下率は ECSA 減少率とほぼ一致したことから、市販 Pt/C の活性低下の主な原因は触媒表面積の低下と考えられる。八面体 PtNi/C の場合、質量活性の低下率と ECSA 減少率に相関がないことから、活性低下の主な原因は表面積の低下ではない。八面体 PtNi/C が高い ORR 活性を示すのは、粒子表面に {111}PtNi が多く露出しているためであるから、19% の質量活性低下の要因は電位サイクルによって表面に露出している {111}PtNi の構造が失われたことによるものと推測する。

4. まとめ

車載用固体高分子形燃料電池の Pt 搭載量の削減を目的として、高い酸素還元反応活性を示す八面体 PtNi/C を合成し、実際の燃料電池発電セルにおける Pt 量削減効果を評価した。

得られた粒子はサイズが 10 - 15 nm の切頭八面体であり、TEM 解析により粒子表面はほぼ {111} であることが同定された。また、八面体 PtNi ナノ粒子はコーナとエッジに Pt が多く偏析しており、特異的な組成分布を示した。

RDE 法による八面体 PtNi/C の触媒活性は、Pt 質量活性が市販 Pt 触媒の 5.3 倍、触媒面積活性が 11.5 倍を示した。八面体 PtNi/C をカソードに適用した MEA による発電試験では、0.9 V における Pt 質量活性は市販 Pt 触媒の 3.4 倍を示した。この結果から、八面体 PtNi/C は実際の燃料電池発電においても高い酸素還元反応活性を発揮することができ、カソード Pt 量を約 70% 削減可能である優れた触媒材料であることが示された。また耐久性については、0.6 - 0.9 V 電位サイクルを 10,000 サイクル実施した後の、八面体 PtNi/C の質量活性低下率は 19% であり、低

下率が 29% であった市販 Pt 触媒よりも優れた耐久性を示した。

参考文献

- (1) Stamenkovic, V.R., Mun, B.S., Arenz, M., Mayrhofer, K.J.J., Lucas, C.A., Wang, G., Ross, P.N., Markovic, N.M.: Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nature Materials*, Vol.6, No.3, p.241-247(2007)
- (2) Anderson, A.B., Roques, J., Mukerjee, S., Murthi, V.S., Markovic, N.M., Stamenkovic, V.: Activation Energies for Oxygen Reduction on Platinum Alloys: Theory and Experiment, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.109, No.3, p.1198-1203(2005)
- (3) Paulus, U.A., Wokaun, A., Scherer, G.G., Schmidt, T.J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., Markovic, N. M., Ross, P.N.: Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt - Ni and Pt - Co Alloy Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.106, No.16, p.4181-4191(2002)
- (4) Zhang, J., Lima, F.H.B., Shao, M.H., Sasaki, K., Wang, J.X., Hanson, J., Adzic, R.R.: Platinum Monolayer on Nonnoble Metal - Noble Metal Core - Shell Nanoparticle Electrocatalysts for O₂ Reduction, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.109, No. 48, p.22701-22704(2005)
- (5) Tao, F., Grass, M.E., Zhang, Y., Butcher, D.R., Renzas, J.R., Liu, Z., Chung, J.Y., Mun, B.S., Salmeron, M., Somorjai, G.A.: Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles, *Science*, Vol.322, No.5903, p.932-934(2008)
- (6) Sasaki, K., Naohara, H., Cai, Y., Choi, Y.M., Liu, P., Vukmirovic, M.B., Wang, J.X., Adzic, R.R.: Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.49, No.46, p.8602-8607(2010)
- (7) Sasaki, K., Wang, J.X., Naohara, H., Marinkovic, N., More, K., Inada, H., Adzic, R.R.: Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores, *Electrochimica Acta*, Vol.55, p.2645-2652(2010)
- (8) Marković, N.M., Adžić, R.R., Cahan, B.D., Yeager, E.B.: Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal

- surfaces in perchloric acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.377, No.1-2, p.249-259(1994)
- (9) Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A., Markovic, N.M.: Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability, *Science*, Vol.315, p.493-497(2007)
- (10) Gasteiger, H.A., Marković, N.M.: Just a Dream-or Future Reality?, *Science*, Vol.324, No.5923, p.48-49(2009)
- (11) Zhang, J., Yang, H., Fang, J., Zou, S.: Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt₃Ni Nanopolyhedra, *Nano Letters*, Vol.10, No.2, p.638-644(2010)
- (12) Carpenter, M.K., Moylan, T.E., Kukreja, R.S., Atwan, M.H., Tessema, M.M.: Solvothermal Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.134, No.20, p.8535-8542(2012)
- (13) Cui, C., Gan, L., Heggen, M., Rudi, S., Strasser, P.: Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis, *Nat. Mater.*, Vol.12, No.8, p.765-771(2013)
- (14) Clavilier, J., Albalat, R., Gomez, R., Orts, J.M., Feliu, J.M., Aldaz, A.: Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.330, No.1-2, p.489-497(1992)
- (15) Tian, Z.Q., Jiang, S.P., Liu, Z., Li, L.: Polyelectrolyte-stabilized Pt nanoparticles as new electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Electrochemistry Communications*, Vol.9, No.7, p.1613-1618(2007)
- (16) Liu, Z., Koh, S., Yu, C., Strasser, P.: Synthesis, Dealloying, and ORR Electrocatalysis of PDDA-Stabilized Cu-Rich Pt Alloy Nanoparticles, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.154, No.11(2007)
- (17) Kitchin, J.R., Nørskov, J.K., Barteau, M.A., Chen, J.G.: Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.120, No.21(2004)
- (18) Tian, N., Zhou, Z.Y., Sun, S.G., Ding, Y., Wang, Z.L.: Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity, *Science*, Vol.316, No.5825, p.732-735(2007)
- (19) 荒又明子:単結晶電極, 燃料電池の電極触媒, 北海道大学図書刊行会, p.56(2005)

■ 著 者 ■



坂本良悟