

論 文

多角バレルスパッタリング法を用いて調製した固体高分子形燃料電池用 Pt/TiN/C カソード触媒の電気化学的劣化耐性

奥島 康正、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

Electrochemical Degradation Resistance of Pt/TiN/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells prepared using the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Yasumasa Okushima, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 13, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

Electrochemical degradation resistance of carbon-supported Pt and TiN (Pt/TiN/C) cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells prepared using the polygonal barrel-sputtering method was investigated. The characterization of the prepared carbon-supported TiN (TiN/C) samples showed that TiN nanoparticles were uniformly deposited on the surfaces of the carbon particles. Subsequently, Pt/TiN/C catalysts were prepared by sputtering Pt on the TiN/C samples. The change in electrochemical surface areas (ESAs) of the obtained samples was evaluated by successive potential cycling. As compared with the carbon-supported Pt catalyst, the Pt/TiN/C catalyst with the amount of TiN deposited of 10 wt.% showed smaller ESA reduction after 100th potential cycling. The effects of TiN on the ESA reduction became greater by increasing the amount of deposited TiN from 10 to 24 wt.%, although the ESA absolute values decreased. These results demonstrate that TiN deposition is useful to prevent ESAs from reduction and improve the durability of PEFCs.

1. 緒言

水素酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) と酸素還元反応 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) から直接電気エネ

ルギーを生み出す固体高分子形燃料電池 (PEFC) は原理的に水しか生成しない高効率でクリーンな発電システムである。そのため、本システムは「地球温暖化現象」の主因とされている二酸化炭素 (CO₂) の排出量削減に有効であり、近年、このシステムを採用した家庭用発電機が市販されている。また、PEFC を搭載した燃料電池自動車も市場投入が目前に迫っており (2015 年予定)、第 43 回東京モーターショー2013 ではコンセプトカーが公開されている。しかし、PEFC の普及には未だいくつか課題を抱えており、その一つとしてカソード触媒の劣化が挙げられる[1]。

PEFC カソードでは、現状、酸素還元を高活性な Pt が電極触媒として使用されている。しかし、Pt は高価であることから大量使用は PEFC のコスト増に繋がる。そのため、ナノ化した Pt 粒子を導電性カーボン微粒子に担持させた Pt 担持カーボン触媒 (Pt/C) が実用触媒として広く使用されているが[2,3]、この触媒は長期運転により劣化し、電気化学表面積 (ESA) が減少することが知られている[1]。

ESA の減少については、多くの研究者の努力により要因が明らかにされており[4-12]、導電性カーボンの腐食も ESA を減少させる要因の一つであると報告されている[9-12]。このことを考慮すると、導電性カーボンの耐腐食性を向上させれば、ESA の減少も抑制されると予想される。そこで本研究では、導電性カーボンの耐腐食性を向上させるために化学的安定性が高い TiN に注目し、多角バレルスパッタリング法[8,13-21]を用いた TiN 担持による ESA 減少の抑制効果を検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製[8,13-21]

試料は、導電性カーボン粉末 (Vulcan XC72R、Cabot、平均一次粒子径 30 nm) を担体に用いて調製した。カーボン粉末は、水分による粒子の凝集を防ぐために使用前に 180°C で乾燥した [14,16,18,19]。多角バレルスパッタリング法による TiN の担持は Ti 板 (50 × 100 mm) をターゲットに用いて以下のように行った[15]。乾燥した Vulcan XC72R を導入した 6 角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いて真空排気した。残留ガスの圧力が 9.9×10^{-4} 以下に達した後、Ar + N₂ 混合ガス (N₂ 分圧: 35%) をチャンバー内に導入し、RF 出力: 495 W、ガス圧: 1.1 Pa の条件で加熱しないでスパッタリングを行った。この時 6 角バレルは、カーボン粉末の凝集体を一次粒子へ粉砕するとともに、それらを攪拌するために振幅: 75°、周期: 14.7 秒/回で振り子動作させた。スパッタリング時間、および Vulcan XC72R の投入量は、TiN 担持量を変えるために 2 時間 (投入量: 2 g) と 5 時間 (1 g) に設定した。スパッタリング後、N₂ ガス (純度: 99.99%) を徐々に真空チャンバー内に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。なお、TiN 形成を評価するための試料はガラス板を基板に用いて上記と同様の条件で調製した。この調製ではスパッタリング中にバレルを固定した。

続いて、上記した手順に従って、調製した TiN 担持カーボン (TiN/C) 上に Pt を担持した。ターゲットには Pt 板 (50 × 100 mm) を用い、スパッタリングは、RF 出力: 25 W、Ar ガス圧 (純度: 99.999%) : 1 Pa、加熱なしの条件で 3.5 時間行った。

2.2 調製試料の物性評価

TiN 形成は、X 線回折装置 (XRD: PW1825/00、Philips) で評価した。試料中の TiN、および Pt 担持量は蛍光 X 線分析装置 (XRF: PW2300/00、PHILIPS) により求めた。検量線は、TiN 担持量測定時はニラコから購入した Ti 粉末を Vulcan XC72R で希釈した試料、Pt 担持量測定時は Vulcan XC72R で希釈した市販の Pt/C 試料 (HiSPEC™ 4000、Johnson Matthey、Pt 40 wt.%) を標準試料に用いて作成した。TiN の担持状態は透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-2100、JEOL) を用いて観察した (高圧電源電圧: 200 kV)。

2.3 電気化学測定[8]

電気化学測定は、三極式セルを用いて $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で行った。測定には Pt ワイヤーを対極、飽和カロメロ電極を参照電極として使用した。本論文ではすべての電極電位を可逆水素電極電位 (RHE) で表記している。作用極は以下のように作製した[14,16,22]。10 mg の調製試料を純水 (7 ml) + 2-プロパノール (3 ml) の混合溶液中で 20 分間超音波処理することで均一な分散液を調製した。5 μl の分散溶液を鏡面状に研磨した $\phi 5 \text{ mm}$ のカーボンディスク電極 (HR2-D1-GC5、北斗電工) 上に塗布し、 N_2 通気下で乾燥後、エタノールで希釈した 0.25 wt.% ナフィオン溶液を 5 μl 塗布することで試料を固定した。この作用極を用いて、試料を劣化させるための連続電位掃引を N_2 飽和した H_2SO_4 中で行った[8,23]。電位掃引は室温、掃引速度: 50 mV s^{-1} の条件で PEFC 運転時のカソード電位に相当する 597~1093 mV vs. RHE で行い、触媒劣化は定期的に 41~1041 mV vs. RHE の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラム (掃引速度: 20 mV s^{-1}) の変化から評価した。なお、作用極の電極電位はポテンシオスタット (HR-101B、北斗電工) で調節した。

3. 結果

3.1 調製試料の物性評価

調製試料の物性を評価する前に、ガラス板に調製した試料の XRD 測定から TiN 形成を評価した。図 1 は $2\theta = 30 \sim 60^\circ$ の範囲で得られた XRD パターンを示す。このパターンには 1 本のピークが $2\theta = 42.4^\circ$ に認められた。このピークは面心立方構造の TiN(200)ピークに帰属でき[15,24]、本条件で TiN が形成することがわかった。

次に、TiN/C 試料中の TiN 担持量を XRF で求めた。その結果、TiN 担持量は、1 g のカーボン投入量で 5 時間スパッタリングした試料において 24 wt.% (以降、TiN/C-(24)と表記)、2 g の投入量で 2 時間スパッタ

リングした試料において 10 wt.% (TiN/C-(10)と表記) と求めた。図 2 は TiN/C-(24)と担体である Vulcan XC72R の典型的な TEM 像を示す。両者を比較すると、TiN/C-(24)にのみ約 10 nm の粒径を有する粒子が認められ、スパッタリングされた TiN がナノ粒子として担体上に均一に担持されていることがわかった。なお、上記した 2 つの TiN/C 試料に Pt をスパッタリングした結果、Pt 担持

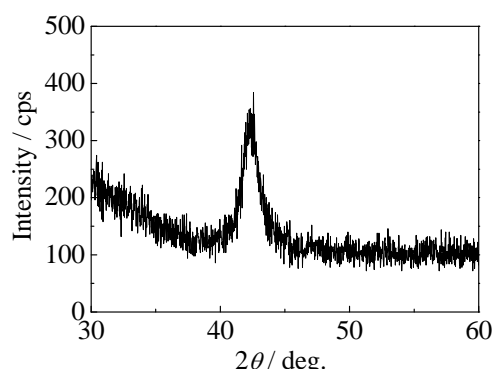


Figure 1 XRD pattern of a glass plate sputtered with Ti at Ar + N_2 gas pressure of 1.1 Pa.

量は同等であった (TiN/C-(10): 24 wt.%、TiN/C-(24): 20 wt.%)。以降は、TiN 担持量が異なる 2 種類の Pt スパッタリング試料を Pt/TiN/C-(10)、および Pt/TiN/C-(24) と表記する。

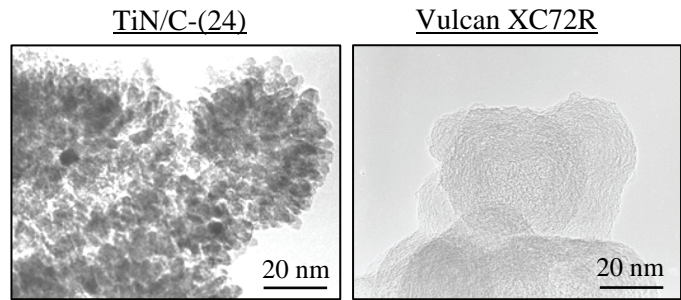


Figure 2 Typical TEM images of TiN/C-(24) and Vulcan XC72R.

3.2 ESA 減少に及ぼす TiN 担持の影響

Pt/TiN/C 試料を用いて、連続電位掃引を繰り返した際の ESA の変化を評価した。図 3 は、1、100、500 回の電位掃引時に測定した (A) Pt/TiN/C-(10) と (B) Pt/TiN/C-(24) のサイクリックボルタモグラムを示す。この図には、比較のため

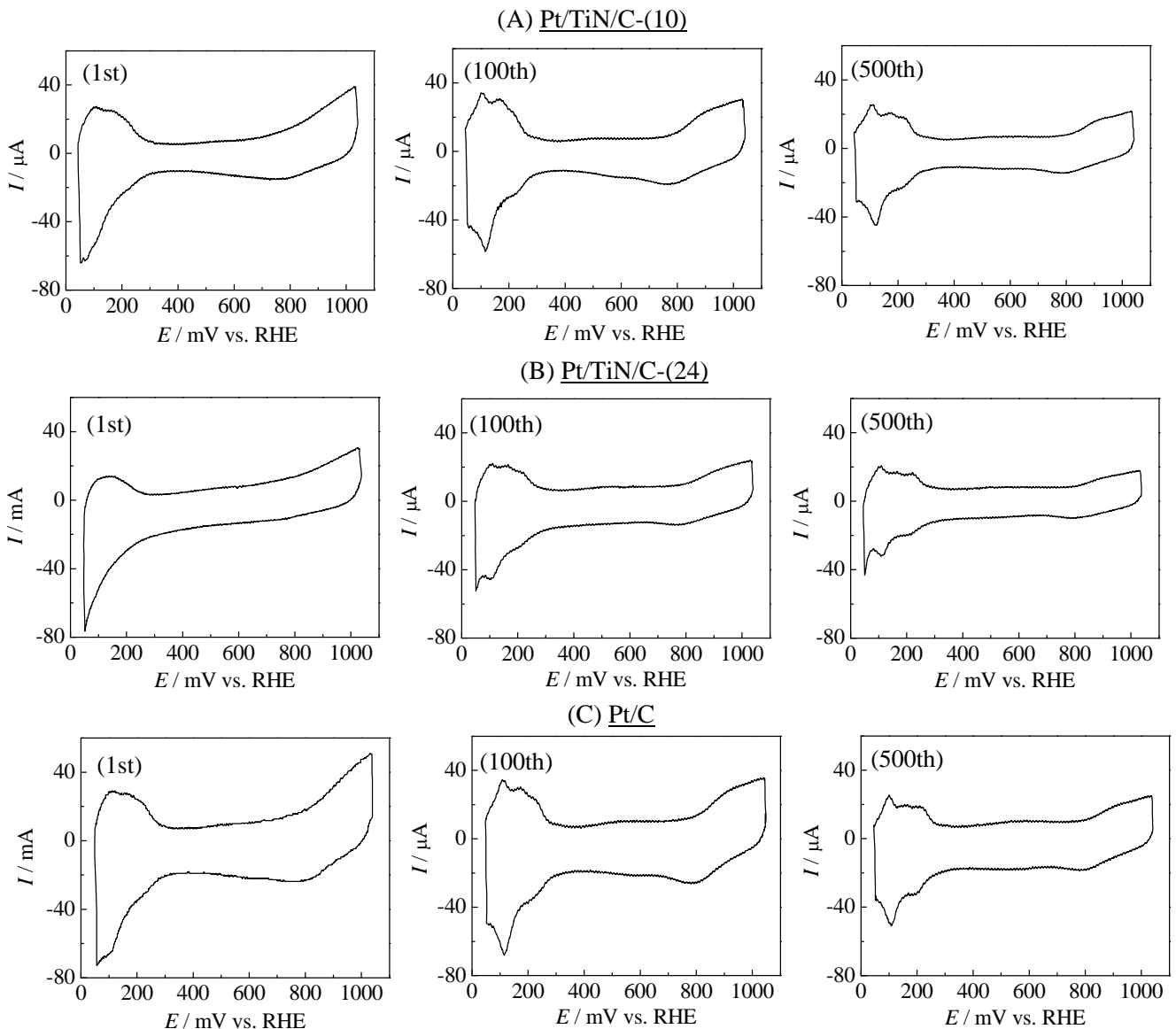


Figure 3 Cyclic voltammograms of (A) Pt/TiN/C-(10), (B) Pt/TiN/C-(24), and (C) Pt/C obtained at 1st, 100th and, 500th potential cycling (sweep rate 20 mV s^{-1}). The potential cycling was conducted at 50 mV s^{-1} between 597 and 1093 mV vs. RHE.

めに Pt のみをカーボン粉末にスパッタリングして調製した Pt/C 試料 (Pt 担持量: 24 wt.%) の結果も載せている (図 3(C))。いずれの試料においても、1 回目の電位掃引で得られたボルタモグラムには Pt 上の水素の吸脱着に起因する酸化・還元電流と Pt 酸化物の形成とその還元起因する電流が 41~300 mV vs. RHE と 650 mV vs. RHE より貴な電位範囲に認められた[25]。しかし、水素吸脱着ピークはブロードであり、これらのボルタモグラムは汚れた Pt 電極の結果に類似した[26]。一方、100 回の電位掃引時に測定したボルタモグラムは水素吸脱着ピークが明瞭になり、清浄化された Pt 電極のボルタモグラム[25]に類似した。同様のボルタモグラムは 500 回目の電位掃引時でも認められたが、電流値は 100 回目より低下していた。

ここでサイクリックボルタモグラムで観測された水素脱着アノード電流から以下の式を用いて ESA を見積もった[8,27]。

$$\text{ESA (cm}^2) = Q/210 \quad (1)$$

式中の Q は Pt 上の水素脱着反応に起因する電荷量 (μC)、210 は Pt 単位面積辺りの水素脱着反応から得られる電荷量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を表す。図 4 は、式(1)と測定に用いた試料量から求めた 100 回目以降の Pt 重量あたりの ESA と電位掃引回数との関係を示す。Pt/TiN/C-(10)と Pt/C を比べると、100 回目の ESA はいずれも約 $80 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ と同等であり、この値は電位掃引を繰り返すと徐々に低下した。しかし、200 回目以降の ESA の値は Pt/TiN/C-(10)の方がいずれも大きく、TiN の担持が ESA 減少の抑制に有効であることがわかった。一方、Pt/TiN/C-(24) に関しては、ESA が Pt/TiN/C-(10)より緩やかに減少しており、TiN 担持量の増加が ESA 減少の抑制効果を高めると言える。しかし、ESA の絶対値は TiN 担持量の増加により明らかに低下していた。これは、カーボンに比べ導電性の低い TiN が多く担持されることにより抵抗成分が増加したことに起因すると考えられる。従って、高い値を保ちつつ、ESA 減少の抑制効果を高めるには TiN 担持量の最適化が必要である。

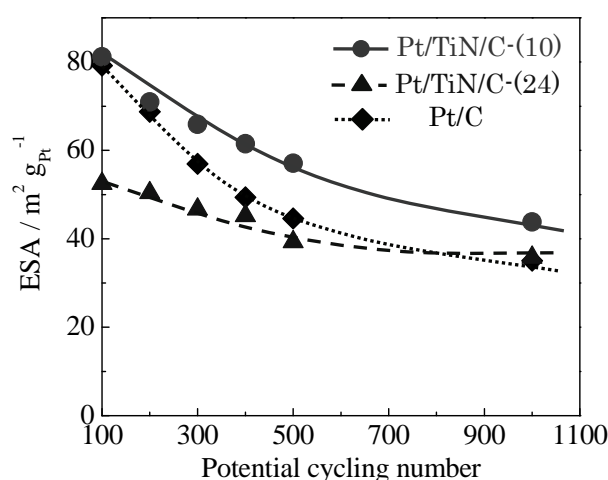


Figure 4 ESAs of Pt/TiN/C-(10), Pt/TiN/C-(24), and Pt/C versus potential cycling number.

4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した Pt/TiN/C 触媒を用いて PEFC カソード触媒の ESA 減少に対する TiN 担持効果を検討した。その結果、ESA 減少は TiN の担持により抑制されることが明らかとなった。

References

- [1] X. Yu and S. Ye, *J. Power Sources*, **172** (2007) 145.
- [2] B.N. Popov, X. Li, G. Liu and J.-W. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (2011) 1794.
- [3] A. Rabis, P. Rodriguez and T.J. Schmidt, *ACS Catal.*, **2** (2012) 864.
- [4] X. Wang, R. Kumar and D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A225.
- [5] Y. Shao, G. Yin and Y. Gao, *J. Power Sources* **171**(2007) 558.
- [6] Y. Sugawara, A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry* **75**(2007) 359.
- [7] M. Inoue, A. Nakazawa and M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**(2012) 1226.
- [8] 奥島康正, 井上光浩, 阿部孝之, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **32** (2012) 21.
- [9] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A58.
- [10] D. Sebastián, A.G. Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi and A.S. Aricò, *Appl. Catal. B: Environ.* **115–116** (2012) 269.
- [11] D. Spornjak, J. Fairweather, R. Mukundan, T. Rockward and R.L. Borup *J. Power Sources* **214** (2012) 386.
- [12] Y.-C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D.A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **91** (2013) 195.
- [13] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [14] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [15] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [16] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [17] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [18] K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5874.
- [19] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.
- [20] Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchi, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A: Gen.* **456** (2013).
- [21] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [22] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz and H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.* **925** (1998) 145.
- [23] S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki and C. Kaito, *J. Power Sources* **196** (2011) 3743.
- [24] N. Arshi, J. Lu, B.H. Koo, C.G. Lee and F. Ahmed, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 8498.
- [25] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001, p. 570.
- [26] H. Matsubara, *Electrochemistry* **70** (2002) 356.
- [27] M.C. Tavares, S.A.S. Machado and L.H. Mazo, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4359.