

論 文

多角バレルスパッタリング法を用いた固体高分子形燃料電池用 カソード触媒の劣化現象評価

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

Degradation of Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied 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 February 22, 2013; accepted April 19, 2013)

Abstract

Degradation of a carbon-supported Pt (Pt/C) catalyst used at the cathode of polymer electrolyte fuel cells was investigated. The Pt/C sample was prepared by the polygonal barrel-sputtering method. The results showed that the Pt nanoparticles were highly dispersed on the powder carbon support. The cyclic voltammograms of the prepared Pt/C sample showed that the Pt particles were electrochemically cleaned by 100 repetitions of the potential cycling. Further continuation of potential cycling, however, resulted in the gradual decrease in H adsorption/desorption currents, indicating a loss of the electrochemical surface area (ESA) of the deposited Pt. Note that the ESA obtained after the 4000th potential cycling was ca. 20% of that at 1st potential cycling, and the decrease in the ESA is most likely attributed to the growth and aggregation of the deposited Pt particles.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高効率な発電システムである。このシステムでは、アノードで水素酸化 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)、カソードで酸素還元 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) が起こり、原理的に水のみを生成する。そのため、本システムは地球温暖化の主要因とされる二酸化炭素 (CO_2)

の排出量削減に有効な技術であり、近年、家庭用発電機として市販が開始されている。また、2015年にはPEFCを搭載した燃料電池自動車も市場投入される予定である。

PEFCにおける重要な構成要素の一つは電極触媒である。その代表格は水素酸化・酸素還元を高活性なPtであるが、Ptは高価であることから大量使用はPEFCの高コスト化に繋がる。このことを防ぐために、実用的なPEFCでは導電性カーボン粉末にナノ化したPt粒子を担持させたPt担持カーボン触媒(Pt/C)が一般的に使用されている[1-3]。

Ptは耐薬品性が高く、安定な金属として良く知られている[4]。しかしPEFCカソードでは、Ptの電気化学表面積(ESA)が長期運転により減少するという触媒劣化が報告されている[5-7]。そのため、PEFCの長寿命化にはカソード触媒の劣化要因を解明する必要がある。この検討に関して、劣化前後のPt粒子の変化を観察することが有効である。しかし、現在Pt/C触媒の調製法として用いられている含浸法のようなウェット法では、前駆体の加熱分解工程によりESA減少の要因と成り得る粒子成長や凝集体の形成が触媒調製時に起こり[8]、劣化要因の正確な評価が難しい。

そこで我々は、富山大学水素同位体科学研究センターで開発された「多角バレルスパッタリング法[9-14]」に注目した。この方法はスパッタリング手法を基にした乾式の微粒子表面修飾法であり、前駆体を使用せず、金属を微粒子表面に室温で担持できる。この特徴により、本法を用いることで微細で均一な粒径の金属ナノ粒子の高分散担持が可能となる[9-14]。本研究では多角バレルスパッタリング法でPt/C触媒を調製し、PEFCカソード触媒劣化要因の検討を行った。

2. 実験

2.1 試料の調製

Pt/C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[9,11,13,14]。多角バレルスパッタリング法による試料の調製は、Pt板(50×100 mm)をターゲットに用いて以下のように行った[9-14]。乾燥した1 gのVulcan XC72Rを導入した六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。圧力が 9.9×10^{-4} 以下に達した後、Arガス(純度: 99.999%)をチャンバー内に導入し、RF出力: 25 W、Arガス圧: 1 Pa、室温の条件で3.5時間スパッタリングを行った。この時六角バレルは、カーボン粉末の二次粒子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。

2.2 調製試料の物性評価

調製試料のPt担持量は蛍光X線分析(XRF: PW2300/00, PHILIPS)より求めた。検量線は、Vulcan XC72Rで2倍と4倍に薄めた市販のPt/C試料(HiSPECTM 4000, Johnson Matthey, Pt 40 wt.%)を標準試料に用いて作成した。劣化前後の試料中のPt粒子の変化は、透過電子顕微鏡(TEM: JEM-2100, JEOL)を用いて高圧電源電圧: 200 kVの条件で評価した。

2.3 電気化学測定

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が、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[9,11,15]。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 5 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、Pt/C 試料を劣化させるために連続電位掃引を N_2 飽和した H_2SO_4 中で行った[16,17]。電位掃引は温度: 40°C 、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 597~1097 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ムグラム (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

図 1(A)は調製試料 (Pt 担持量: 24 wt.%) の典型的な TEM 像を示す。この試料では、黒点で表される Pt ナノ粒子が灰色のカーボン担体上に高分散に担持されている。この写真を XRF の検量線作成用に用いた市販試料 (図 1(B)) と比べると、調製試料に担持された Pt 粒子は極めて均一で凝集体も存在しないことがわかる。なお、調製試料に担持された Pt の平均粒径は市販試料の 3.8 nm より小さい 2.1 nm であった。

図 2 は電位掃引毎に測定したサイクリックボルタムグラムを示す。1 回目に測定したボルタムグラムでは、水素の吸脱着、および Pt 酸化物の形成と還元起因する酸化・還元電流[18]が、それぞれ 41~300 mV vs. RHE と 650 mV vs. RHE より貴な電位範囲に認められた (図 2(A))。しかし、水素吸脱着ピークはブロードであり、図 2(A)のボルタムグラムは汚れた Pt 電極の結果に類似した[19]。一方、100 回の連続掃引後に測定したボルタム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 電極で得られる典型的なボルタムグラム[18]を示した (図 2(B))。しかし、電位掃引回数が 500 回になると水素吸脱着電流は減少し (図 2(C))、4000 回目では水素吸脱着電流の減少がさらに顕著になった (図 2(D))。このようなサイクリックボルタムグラムの変化は新たに作用電極を作製して連続電位掃引を行っても得られ、この測定の再現性が高いことが明らかとなった。

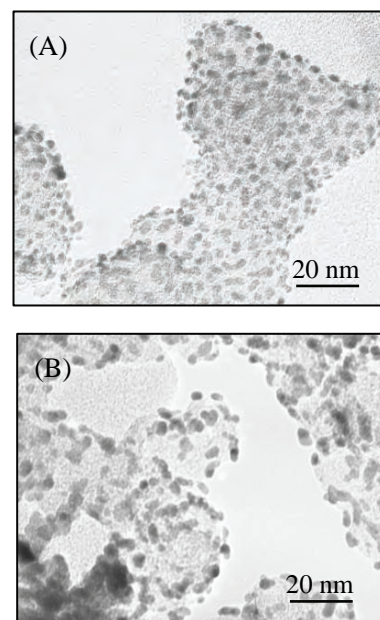


Figure 1 Typical TEM images of (A) prepared Pt/C sample (Pt: 24 wt.%) and (B) commercially available Pt/C sample (Pt: 40 wt.%).

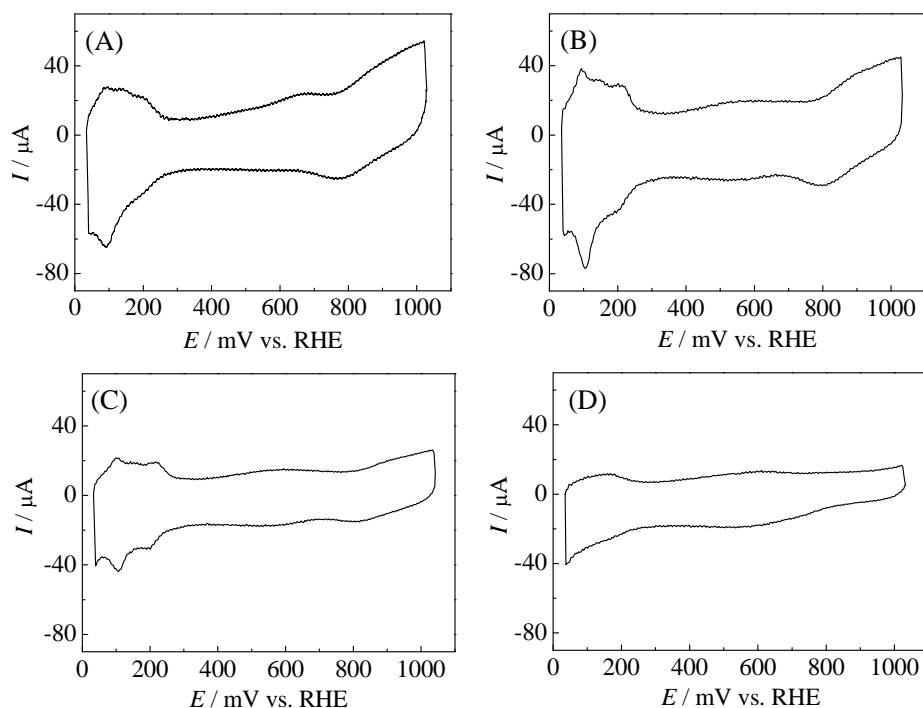


Figure 2 Cyclic voltammograms of prepared Pt/C sample obtained at (A) 1st potential cycle, and after (B) 100th, (C) 500th, and (D) 4000th potential cycling (temperature: 40 °C). The potential cycling was conducted at 50 mV s^{-1} between 597 and 1093 mV vs. RHE, and the cyclic voltammograms were measured at 20 mV s^{-1} .

Pt のボルタムグラムで観測される水素脱着アノード電流と ESA には以下の関係式が成り立つ [20]。

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

ここで、 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。この式を用いて調製試料のボルタムグラムから ESA を求め、電位掃引回数に対してプロットした ($n=2$)。その結果を図 3 に示す。電位掃引を 100 回繰り返すと ESA は一旦増加する。これは、上記した Pt の清浄化に起因すると考えられる。さらに電位掃引を繰り返すと ESA は徐々に減少し、4000 回目の ESA は 1 回目 (0.74 cm^2) の約 20% に相当する 0.14 cm^2 まで低下した。

さらに ESA 減少の要因を検討するために、4000

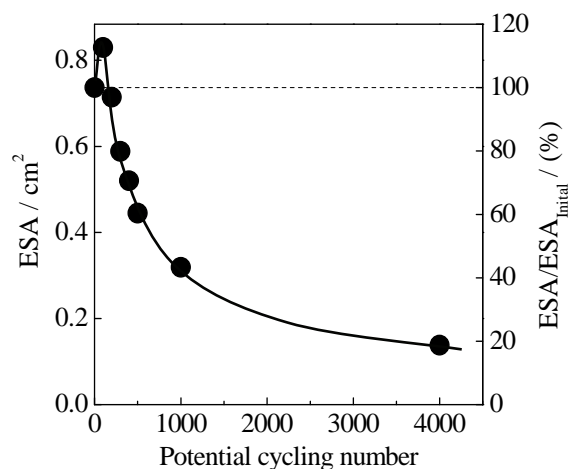


Figure 3 ESAs and ratios of $\text{ESA}/\text{ESA}_{\text{Initial}}$ versus potential cycling number.

回の電位掃引後の試料の TEM 測定を行った。得られた結果を図 4 に示す。この像を図 1(A)の電位掃引前の結果と比較すると、電位掃引により Pt 粒子が凝集したことがわかる。粒径は 4~5 nm と見積もられ、掃引前より明らかに増加していた。つまり、連続電位掃引による ESA の減少には Pt の粒子成長や凝集が関与すると考えられる。

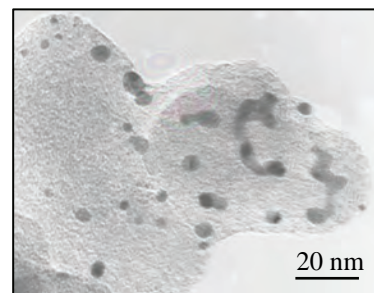


Figure 4 A typical TEM image of prepared Pt/C sample after 4000th potential cycling at 50 mV s⁻¹.

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/C 試料を用いて、PEFC カソード触媒の劣化を検討した。その結果、PEFC 運転時のカソード電位に相当する範囲で連続電位掃引を行うと、ESA は電位掃引回数の増加とともに減少した。また、TEM 測定から ESA の減少が担持された Pt 粒子の成長や凝集体の形成に起因することが明らかとなった。

References

- (1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) A474.
- (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) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974, p. 378.
- (5) X. Yu and S. Ye, *J. Power Sources*, **172** (2007) 145.
- (6) T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama and K. Yasuda, *J. Power Sources*, **159** (2006) 461.
- (7) Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, Y.-Y. Chu, Y.-Y. Shao and G.-P. Yin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 4387.
- (8) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Catal.*, **229** (2005) 176.
- (9) 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.
- (10) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (11) M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum*, **83** (2009) 658.
- (12) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (13) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (14) C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8438.
- (15) T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz and H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.*, **925** (1998) 145.
- (16) Y. Sugawara, A.P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochemistry*, **7** (2007) 359.
- (17) S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki and C. Kaito, *J. Power Sources*, **196** (2011) 3743.
- (18) A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley,

New York, 2001, p. 570.

(19) H. Matsubara, *Electrochemistry*, **70** (2002) 356.

(20) M.C. Tavares, S.A.S. Machado and L.H. Mazo, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4359.