

自動車用燃料電池電極触媒における Pt 酸化物の役割

(株) 豊田中央研究所 畑中達也

1. はじめに

固体高分子型の燃料電池(Fuel Cell: FC)自動車の普及には、空気極の白金(Pt)使用量の低減が必須とされているが、実際の空気極での酸素還元反応(ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)中に、電極触媒としての Pt がどのような化学状態となっているかは不明の点が多く、開発の妨げになっている。特に最表面 Pt の酸化状態は、ORR 活性だけでなく、耐久性の面でも重要である。以下、この重要性について概説する。

ORR は触媒表面に O_2 が吸着することで反応が始まるので、Pt 酸化物が形成されていればその部位は O_2 が吸着することができない失活した状態と考えられる。したがって、Pt 酸化物によって Pt 表面が被覆された割合を θ で表すと、酸素還元電流 i は $(1-\theta)$ に比例する。すなわち、ある電位において外部で観測される酸素還元電流は、その電位における真の酸素還元活性 i_0 と $(1-\theta)$ との積となる。どちらがどの程度寄与しているのかはその触媒の活性を理解するうえで非常に重要である[1, 2]。他方、耐久性に関して、Pt 酸化物は Pt 溶解を抑制する不動態被膜として作用すると考えられている。どの電位でどれほどの Pt 酸化物が形成され、 θ がいくつを見積もることで、Pt 溶解や再析出を経て生じる Pt 表面積の低下を予測することが可能になってきている[3, 4]。したがって Pt 酸化物は、ORR 活性に対しては「悪役」、耐久性に対しては「正義の味方」ということになる。

上記の研究で用いられる θ の実測値は、一般に不活性雰囲気下のサイクリックボルタンメトリ(CV)で求められ、低い電位における Pt への水素吸着脱離電気量 Q_H (反応は $Pt + H^+ + e^- \rightleftharpoons Pt-H$) で、高い電位における Pt の酸化還元電気量 Q_{PtOH} (反応は $Pt + H_2O \rightleftharpoons PtOH + H^+ + e^-$) を除することで得られる ($\theta = Q_{PtOH}/Q_H$)。しかし、ORR 反応時には H_2O の他に O_2 が存在する。それによってさらに Pt 酸化物が形成されるのかが焦点となるが、非常に大きな酸素還元電流が流れるため、電気化学測定でこれを検出することは困難であった。 O_2 存在下の Pt の酸化状態を求めようとする試みがいくつかの手法でなされているが、結論は得られていない[5, 6]。

これを明らかにすることができれば、FC の電極触媒への真の理解が進むと期待される。それを可能とする技術の一つが XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)解析である。これまでいくつかの報告[7-9]があるが、実用的な電池構成である MEA(Membrane Electrode Assembly)を組み込んだ FC セルで実際に発電している状態で、XAFS 解析を行った例はほとんどない。例えて言うなら、「泳いでいる魚」を観察しようという試みであり、従来の、「干物」である大気中の XAFS 測定、「活け造り」である液相電位制御 XAFS 測定では得られない知見が期待される。

FC セルの実作動状態 XAFS 解析は、1) 反応に寄与する表面 Pt 原子の割合は全 Pt 原子の半分以下で、反応時の化学状態の変化も小さいため、高感度な測定が必要なこと、2) 発電中に生成する水で X 線の吸収が時間的に変化するため、短い時間での測定が必要なこと、の技術的に相反する課題に加え、3) 限られたマシンタイム中に複雑な FC 実験用装置の設置・撤去を行うため、十分な実験時間が確保できないなどの運用面の課題もあった。

我々はこれらの課題を解決するため、SPring-8 の BL33XU (通称、豊田ビームライン)を利用して実験を行うこととした。このビームラインは、XAFS 測定に必要な広いエネルギー帯で高い輝度の放射光が得られるテーパーアンジュレータと、短時間で放射光のエネルギーを掃引できるコンパクト分光器とを備えているため、1), 2)の両方の課題を解決できると考えられる。また、常設のガス供給装置が設置されているため、短期間で実験準備が可能となり 3)に対してもメリットがある。

2. 実験

実験装置の概略図を図1に示す。FCセルに加湿した H_2 と O_2 (あるいは N_2)とを供給し、ポテンシostatでセル電圧を制御して、発電(あるいは非発電)時のPtの状態を制御した。ポテンシostatに制御信号を送る任意関数発生器のトリガー信号を利用して、XAFS測定を同期させた。このようなセットアップにより、FCセルの状態を任意の環境下に制御した環境でのXAFS測定(Operando-XAFS測定)を可能とした。

XAFS測定は、 PtL_3 吸収端(X線エネルギー範囲: 11.4~11.7keV)について透過法で行った。1スペクトルを約1秒で測定し、約200秒間連続測定して、その間のセル電圧および酸化還元電流とともに記録した。Ptの化学状態の指標として、 PtL_3 吸収端の規格化ピーク高さ(Normalized Peak Height: NPH)を用いた。この値が大きいかほどPtは酸化した状態にあると解釈した。

FCセルに組み込んだMEAは、燃料極に30%Pd/C(0.3mg-Pd/cm²)、空気極に30%Pt/C(2mg-Pt/cm²)、電解質膜にデュポン製NRE212(膜厚50 μ m)を用いて作製した。燃料極にPdを用いたのは、空気極のPtのみの変化を検出するためである。電極面積は1cm²とし、反応電流に対して大過剰のガスを供給することで、電極面内の反応均一性を確保した。ビーム径を300 μ m角とし、測定部位を変えてもXAFSプロファイルがほとんど変化しないことから、電極面内で均一な環境が実現できていることを確認した。

3. 結果と考察

① 非発電時における電気化学的Pt酸化挙動

図2に、 H_2/N_2 ガス導入時の非発電状態で、空気極電位を0.05V~1.2Vまでを20mV/sで掃引するCV測定を行なったときのOperando-XAFS測定から得られた電位-電流特性(左)と電位-NPH変化(右)とを示す。左図の右軸には、電流値を時間積分して得た酸化および還元電気量も示している。一般に、この電位領域の酸化還元電流は、Pt表面の酸化還元($Pt+H_2O \rightleftharpoons PtOH+H^++e^- \rightleftharpoons PtO+2H^++2e^-$)に伴う電流と理解されているが、酸化電流の一部にはカーボン担体などの酸化電流が重畳しているために、酸化電気量は還元電気量より大きくなる場合が多く、本実験でもそうなっている。従って、電気化学測定だけでPtの酸化還元状態を正確に知ることは不可能である。他方、これと同時に測定したXAFSスペクトルから求めた、Ptの酸化指標であるNPHは、明確なヒステリシスを示し、低電位では初期の状態に戻ることが確認された。すなわち、電気化学測定だけでは電気量しか情報がなく、何が反応しているのかが不明確であるが、XAFS測定を同期させることで反応化学種に着目した解析が行えることがわかった。本実験によってOperando-XAFS測定の有用性が示されたと考える。

② 発電時のPt状態との比較

図3に、 H_2/O_2 ガス導入時の発電状態と H_2/N_2 ガス導入時の非発電状態とにおけるNPHのセル電圧依存性を重ねて示す。発電状態では、非発電状態よりもNPHの値が大きく、Ptがより酸化した状態になっていることがわかる。また、その差はセル電圧が低くなる、すなわち発電量が多くなるほど大きくなる。この発電状態におけるNPHの増加分は、不働態としての白金酸化物の可能性もあるが、Pt表面に吸着した酸素還元反応の反応中間体であるとも考えられる。さらに、触媒層厚み方向のプロトン抵抗に起因する発電(電位)分布の影響や、後述するようなPtの酸化状態の経時変化など他の要因も考えられるので、今後さらに詳細な測定によってこの差の起源を明らかにする必要がある。

③ 発電履歴による Pt 状態の変化

図4に、 H_2/O_2 ガス導入時の発電状態(0.8V)について、その履歴の影響を調べた結果を示す。低電位状態(0.4V)からステップした場合よりも、開回路状態(1.0V)からステップした場合の方が、NPH の値が大きく、Pt がより酸化した状態になっていることが分かる。同時に測定した発電電流密度は後者の方が小さく、性能が低いことが分かる。これは1. で述べたように、低電位からステップした Pt 表面は酸化物量が少なく、 $(1-\theta)$ が大きいために活性が高いと考えることができる。また、1.0V に保持中に、NPH が時間とともに増加していることにも注意する必要がある。これは、Pt の酸化は電位を変化させた瞬間に一瞬で終わる反応ではなく、その電位に置かれた時間に依存して徐々に進行する反応であることを示している。この観点から、②の結果を考えると、酸素雰囲気になされた時間を制御しないと、発電時の Pt の状態を議論することは難しいことが分かる。

他方、このような発電履歴による影響を理解することは、FC 車の運転制御において重要である。従来は、生成水の影響によるセル抵抗の変化、あるいはガス拡散の阻害など、実作動条件下で複数ある性能支配因子による影響を分離定量することは簡単ではなかったが、今回開発した Operando-XAFS 解析によって、触媒である Pt の実作動状態の姿が明らかになることで、その寄与分を整理して理解することが可能になると期待される。

まとめ

SPring-8 の豊田ビームラインを利用した Operando-XAFS 解析の技術確立を行い、その有用性を確認した。今後は、FC の様々な技術課題について、実作動状態で何が起きているのかを知るための有力なツールとして活用する予定である。本研究は、実験課題番号 2010A7005, 2010B7005 において BL33XU にて実施した。

参考文献

- [1] N. M. Markovic and P. N. Ross, Surf. Sci. Rep., 45(4-6), 121 (2002).
- [2] T. Nagai et.al. ; ECS Transactions, 33 (1) 125-130 (2010)
- [3] R. M. Darling and J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1523 (2003)
- [4] T. Takeshita et. al. ; ECS Transactions, 16 (2) 367-373 (2008)
- [5] M. Wakisaka et. al. ; J. Phys. Chem. C, 112, 2750-2755 (2008)
- [6] S. Sugawara et.al. ; *Electrocatal*, 2, 60-68 (2011)
- [7] A. Russell et. al. : *Chem. Rev.* 104, 4613-4635 (2006).
- [8] Imai et. al. : *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6293-6300 (2009).
- [9] M. Tada et. al. : *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4310-4315 (2007)

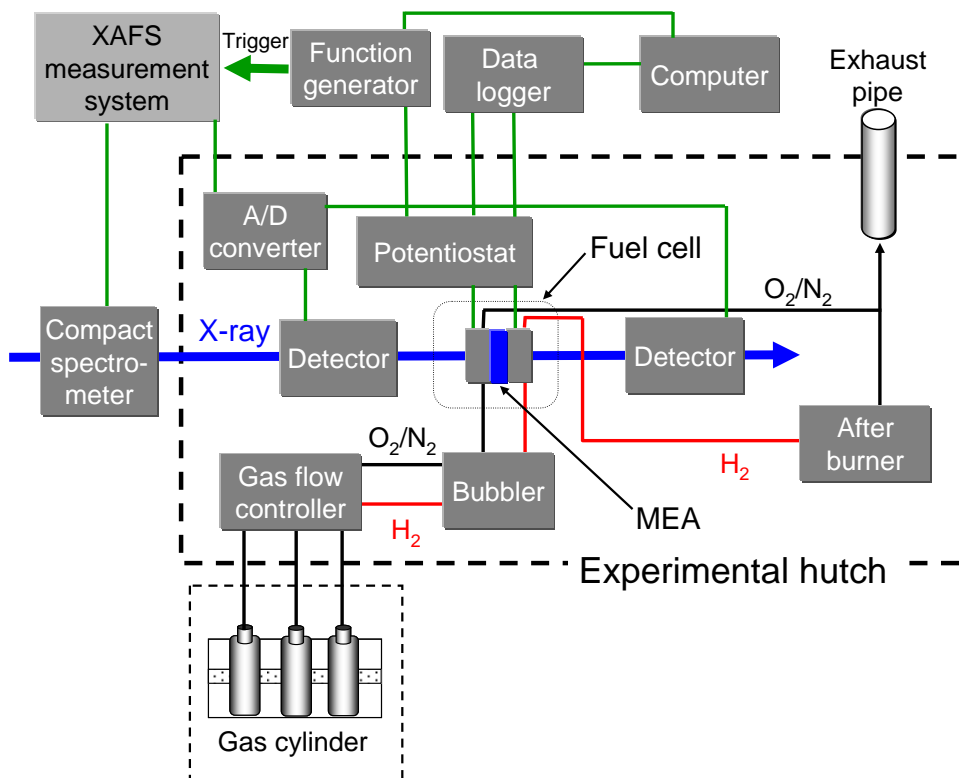


Fig.1. Experimental setup

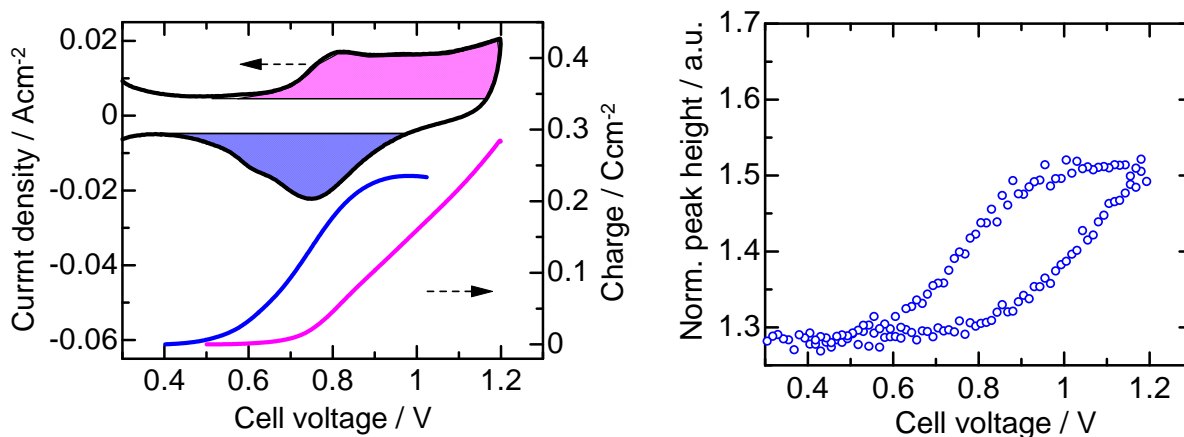


Fig. 2. Typical electrochemical (left) and XAFS (right) measurement results by operando-XAFS analysis.

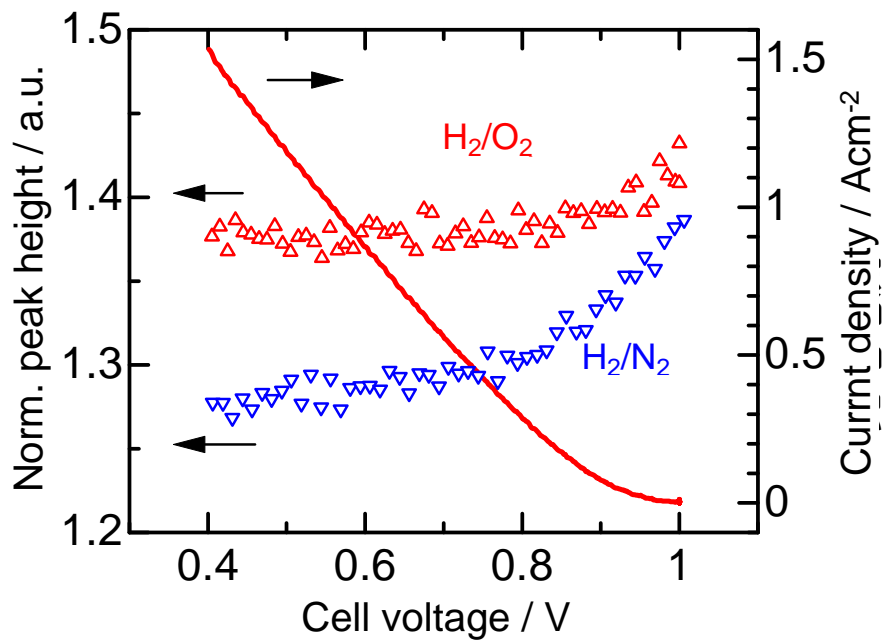


Fig. 3. Cell voltage dependence of PtL₃ NPH (triangle) and current density (line), 20mV/s sweep from 0.4V to 1.0V.

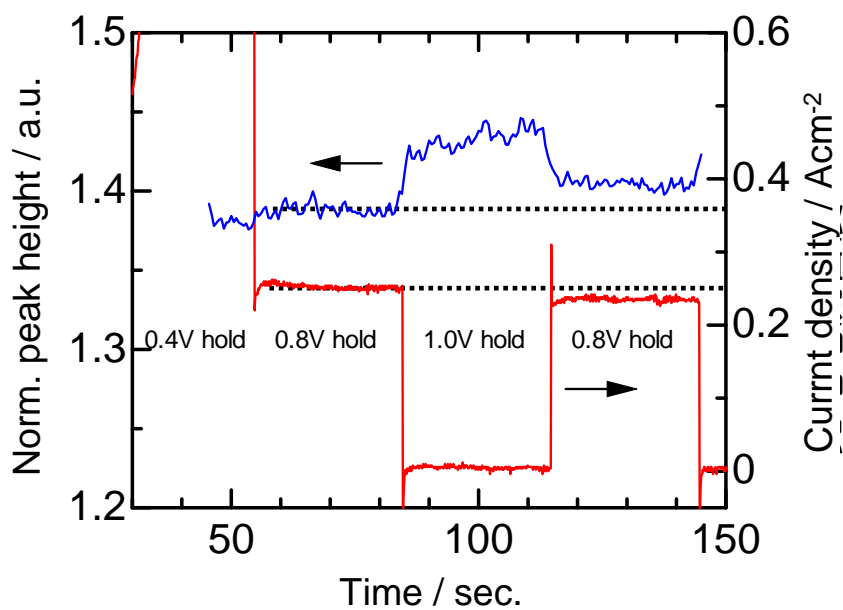


Fig.4. Voltage step response of current density and PtL₃ NPH