

燃料電池用白金代替触媒の電気化学的評価 (第 1 報)

庄山昌志*, 富村哲也*, 水谷誠司*

Electrochemical evaluations of non-precious metal catalyst for polymer electrolyte fuel cell (1st report)

Masashi SHOYAMA, Tetsuya TOMIMURA and Seiji MIZUTANI

1. はじめに

現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)には電極触媒として白金(Pt)が用いられている。地球上での白金の推定資源埋蔵量は 39,000 トンにすぎず、現在の燃料電池自動車では一台 100 kW あたりおよそ 100 g の白金が必要とされていることから¹⁾、すべての白金を使用してもおよそ 4 億台しか製造できない。これは現在の世界の自動車車両保有数 9 億台の 2 分の 1 以下であり、このままでは燃料電池は自動車用電源として主流になりえない。そのため、白金の使用量を削減する試みも行われてきているが、特にカソード極側で白金の不安定性、溶解が新たな問題となっており、白金量の削減には限界がある状況となっている。そのため、燃料電池の本格普及のために、白金代替電極触媒の開発²⁻⁴⁾がこれまで以上に強く求められている。古くから白金を用いない非白金酸素還元触媒の研究は行われてきているが、コバルトポルフィリンなどの遷移金属錯体及びカルコゲン化合物が多く、酸性電解質中での十分な安定性と実用に耐える高い酸素還元触媒能を持っていないのが現状である。

電極触媒の評価は、大別すると構造評価と活性評価とがある⁵⁾。構造評価については、X 線光電子分光法 (XPS) ・ X 線吸収分光法 (XAS) ・ X 線回折法 (XRD) などによる触媒の構造や状態分析がある。一方、活性評価については、固定電極法・回転電極法・チャンネルフロー電極法などが適用される。それぞれの測定系でサイクリックボルタンメトリー (

* 電子・機械研究課

CV) 測定を行い、サイクリックボルタモグラムを得る。その波形から酸素還元開始電位などを評価する。固定電極を用いた CV 測定では、電位掃引速度を変えて、物質の拡散と電荷移動を解析する。一方、回転電極を用いた場合は、電極近傍における物質の濃度勾配の時間的变化が少ないため、数十 mV/sec 以下であれば電位掃引速度の影響を受けにくい⁶⁾。これは、電解液に浸した電極を回転させることにより、溶液内に生ずる対流により拡散層が薄くなり拡散速度が速まる特徴を有しているためである。このような回転電極を用いた CV 測定で得られるボルタモグラムは、対流ボルタモグラムと呼ばれる。また、回転電極法のひとつである回転リングディスク電極法 (RRDE 法) は、ディスク電極上で生成した反応中間体または生成物をリング電極で電気化学的に酸化または還元して検出することも可能である。

現在、県内企業と共同で非白金族系材料である 4, 5 族遷移金属酸化物と規則性ナノ空孔材料を組み合わせることにより、酸化物系非貴金属触媒をナノレベルで高次構造化し、酸化物触媒の活性を向上させることを目的とした事業を行っている。本年度は、ナノ空孔制御されたハイブリッド触媒の電気化学的評価を固定電極法と回転電極法を用いて行ったので報告する。

2. 実験方法

県内企業が作製した TaON を担持したメソポーラスカーボン(MPC)を用いたナノハイブリッド触媒については、三電極式電気化学セル法と回転ディスク

電極法の 2 種類の手法を用いて評価した。

2. 1 電極作製

触媒インクは、触媒, ketjen black, 1-プロパノール, 超純水および Nafion 溶液を混合し調製した。グラッシーカーボン (φ5.2mm または φ6mm) 上に調製した触媒インクを適量滴下し, その後乾燥させ測定触媒電極とした。

2. 2 測定系

三電極式電気化学セル法は, 触媒評価に用いられる一般的な手法である。0.1M 硫酸水溶液中に試験触媒電極を配置し, N₂ および O₂ 雰囲気において酸素還元電流を測定することにより触媒能を評価した。セル構成および測定条件については, 図 1 および表 1 に示すとおりである。

一方, 回転ディスク電極法 (RDE 法) は, 図 2 に示すセル構成であり, 表 2 に示す測定条件で三電極式電気化学セル法と同様に測定し評価した。回転ディスク電極の回転数は 1200rpm とし, 標準電極には, 銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl) を用いたため, 可逆水素電極 (RHE) に換算して測定した。

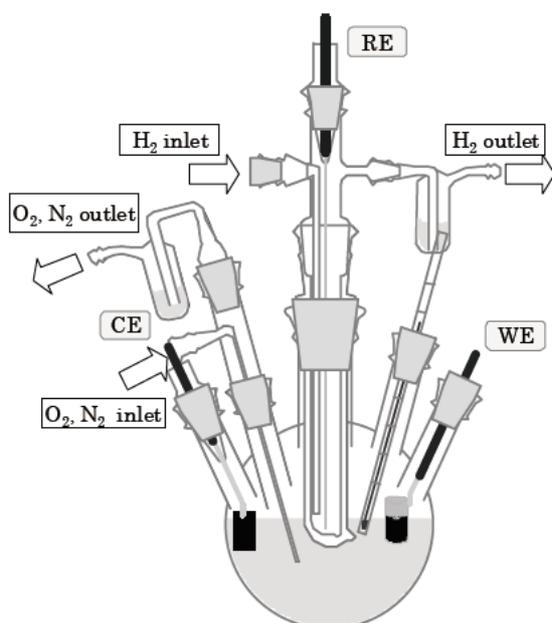


図 1 三電極式電気化学セル

表 1 測定条件

Working (WE)	Ta-C-N-O+MPC
Reference (RE)	RHE
Counter (CE)	Carbon plate
Electrolyte	0.1M H ₂ SO ₄
Temperature	30±0.5°C

2. 3 電気化学的評価

電気化学的評価は, ポテンショスタットを用いて CV 測定を行い, 酸素還元開始電位 (E_{ORR}) を評価した。電気化学的に系を安定させるために, 走査電位範囲 0.2V~1.0V (vs. RHE) を走査速度 50 mV/sec でサイクルすることにより, CV 波形が安定することを確認した。その後, Slow Scan Voltammetry (SSV) を電位範囲 0.2V~1.0V (vs. RHE), 走査速度 5mV/sec または 10mV/sec で, N₂ および O₂ 雰囲気それぞれ電流を測定した。 E_{ORR} は, O₂ 雰囲気得られた酸素還元電流が N₂ 雰囲気得られた電流値よりも大きくなり始める電位とした。

3. 結果と考察

図 3(a) に TaON を担持したメソポーラスカーボン (MPC) を用いたナノハイブリッド触媒の N₂ および O₂ 雰囲気における三電極式電気化学セルを用いた SSV 測定の結果を示す。図 3(b) は, N₂ および O₂ 雰囲気得られた電流値の差により求めた酸素還元電流-電位特性を示す。図 3(a) より, O₂ 雰囲気において N₂ 雰囲気よりも大きな還元電流が観測されていることがわかる。また, 低電位側になるに従いその波形が乱れている。これは, 電極が静止しているために, 酸素の拡散速度に律速されたためであると考えられる。図 3(b) より 0.85V よりも低電位側で I_{ORR} が観測されていることがわかる。これは, ナノ

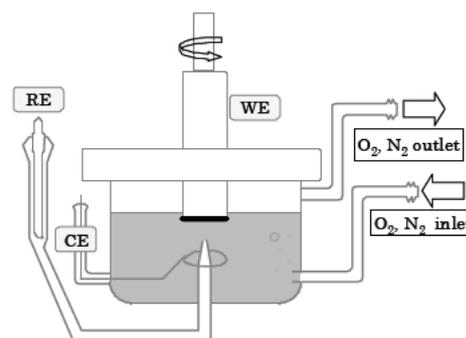
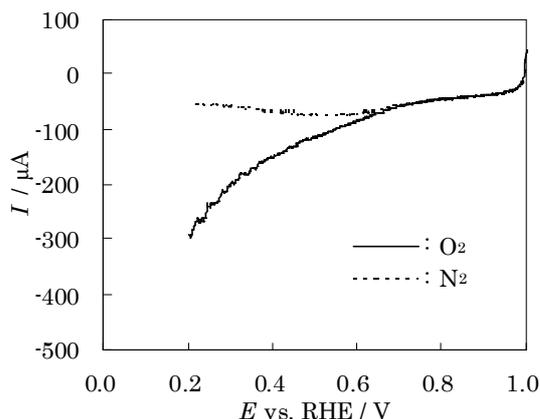


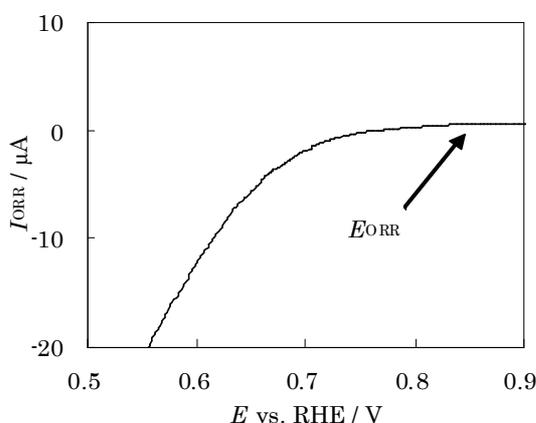
図 2 回転ディスク電極 (RDE 法)

表 2 測定条件 (RDE 法)

Working (WE)	Ta-C-N-O+MPC
Reference (RE)	Ag/AgCl
Counter (CE)	Pt
Electrolyte	0.1M H ₂ SO ₄
Rotating speed	1200rpm

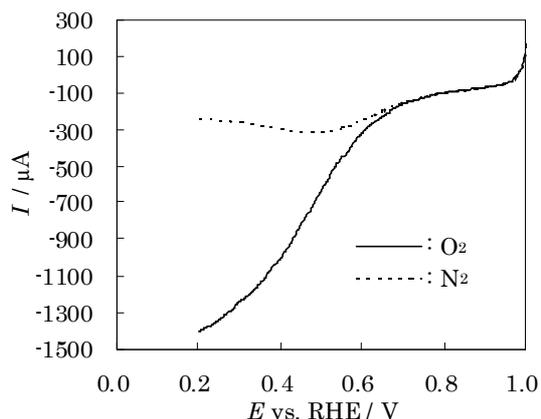


(a) SSV 測定結果(5mV/sec)

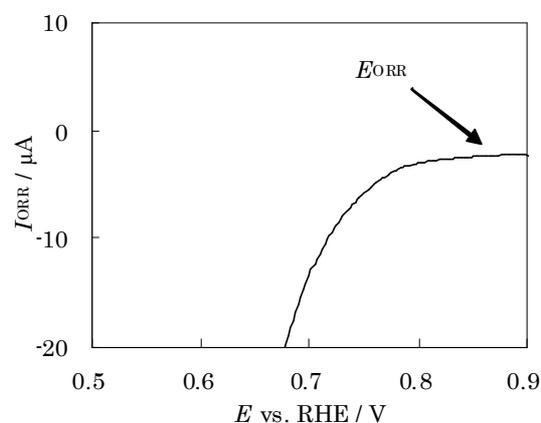


(b) 酸素還元触媒能

図 3 三電極式電気化学セルによる触媒評価



(a) SSV 測定結果(10mV/sec)



(b) 酸素還元触媒能

図 4 RDE 法による触媒評価

ハイブリッド触媒の E_{ORR} が 0.85V であることを示す。

次に、回転ディスク電極法による SSV の結果および $I_{ORR}-E$ 特性を図 4 に示す。図 3 と同様の傾向を示しているが、低電位側においても波形の乱れはないことがわかる。これは、静止系のセルと異なり、電極が回転していることにより、反応律速になり拡散限界電流が測定できているため、電位が変化しても一定の電流が観測されているためである。 E_{ORR} は三電極式電気化学セルを用いた場合に得られた値の 0.85V と一致している。

4. まとめ

ナノ空孔制御されたハイブリッド触媒の電気化学的評価を行った。その結果、三電極式電気化学セル法、回転ディスク電極法ともに酸素還元開始電位 (E_{ORR}) は 0.85V であり、酸化物系非貴金属触媒としての活性を確認した。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/要素技術開発/酸化物系貴金属触媒」の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) 太田健一郎ほか：“脱白金を目指した固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒”。
Electrochemistry, 76, p59-64 (2008)
- 2) A. Ishihara et al.：“Tantalum (oxy)nitrides prepared using reactive sputtering for new cathodes of polymer electrolyte fuel cell”,
Electrochim. Acta, 53, p5442-5450 (2008)
- 3) A. Ishihara et al.：“Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides as a New Nonplatinum Cathode for PEFC-1”,
J. Electrochem. Soc., 155, pB400-B406 (2008)

- 4) A.Ishihara et al. : "Tantalum Oxynitride for a Novel Cathode of PEFC", *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, pA201-A203 (2005)
- 5) 高須芳雄ほか : "燃料電池の解析手法" . 化学同人. p63-101 (2005)
- 6) 渡辺政廣ほか : "回転電極法" . *Electrochemistry*, 68, p816-820 (2000)