

固体高分子形燃料電池における Pt-Co 合金触媒の劣化に伴う電子構造変化 Changes of Electronic Structure of Pt-Co Alloy Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cell

小林 正起^{a,b}, 干鯛 将一^{a,c}, 丹羽 秀治^a, 原田 慈久^{a,b}, 尾嶋 正治^{a,b},
大淵 博宣^d, 中森 洋二^b, 青木 努^b
Masaki Kobayashi^{a,b}, Shoichi Hidai^{a,c}, Hideharu Niwa^a, Yoshihisa Harada^{a,b}, Masaharu Oshima^{a,b},
Hironori Ofuchi^d, Yoji Nakamori^b, Tsutomu Aoki^b

^a東京大学 大学院工学系研究科, ^b東京大学放射光連携研究機構, ^c(株)東芝燃料電池システム,
^d(財)高輝度光科学研究センター

^aSchool of Engineering, University of Tokyo, ^bSRRO, University of Tokyo,
^cToshiba Fuel Cell Power Systems Corporation, ^dJASRI

正極に Pt-Co 合金触媒を、負極には Pt-Ru 合金触媒を用いた膜接合体(MEA)に対して劣化加速試験を行い、劣化に伴う電子構造変化を X 線吸収微細構造によって調べた。正極の Co は正極-電解質膜界面で酸化しており、酸化 Co は劣化試験により増大することがわかった。これは溶出した Co が酸化していることを示唆する。熱処理を施した試料では Co の酸化が抑えられており、最表面 Pt 層が酸化保護層として働いていると考えられる。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、正極触媒、白金合金触媒、劣化、電子構造

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(PEFC)は生成物が水だけであり、NO_x 等の有害物質を排出しないことから環境に優しく、新たなエネルギーシステムとして導入段階にある。PEFC は正極と負極とで電解質を挟んだセル構造(膜接合体：MEA)を持ち、正極触媒の材料や電解質によって燃料電池の効率を表す酸素還元反応活性が変化する。現在、PEFC の電極には活性の高い金属である白金(Pt)が触媒として利用されているが、Pt は高価であり、資源的にも限界があるといった問題がある。また、この問題を解決し安価な燃料電池を実現するためには、原料の値段を下げることに加えて、燃料電池が長時間使用可能である必要がある。よって、白金の使用量が少なく長時間稼働する燃料電池の開発が求められている。そこで Pt の使用量を抑え、かつ Pt よりも酸素還元反応活性の高い白金-金属(Pt-M)合金(ここで、M は 3d 遷移金属)触媒が注目を集め、盛んに研究されている[1,2]。合金化する金属は Co の時が最も活性が大きくなる[3]。

Pt-Co 触媒を用いた燃料電池の実用化に向けて、酸素還元活性および劣化の機構を解明し、電池としての性能を向上させることが切望されている。我々は、これまでに試料作製及び電気化学測定による評価、並びに放射光を用いた電子状態解析を行ってきた[4]。電池を劣化させる運転には、定常運転と電圧サイクル運転(電源の ON/OFF に対応)の二種類があり、これまでに定常運転の効果を調べてきた。Pt-Co 微粒子を用いた PEFC は 6,700 時間の定常運転により、約 3% の電圧降下が電気化学測定より観測された。X 線吸収分光を用いて運転条件が異なる 3 種類の試料(初期、初発電後、6,700 時間使用後)に対して、正極触媒の Co の電子構造の変化を調べると、長時間の運転により三価の酸化 Co だけが増加することが明らかとなった。更に包括的に劣化の原因を明らかにするためには、Co に加えて電気化学反応で溶出する Pt や電解質膜に溶出した Pt 及び Co の電子状態及び局所構造を調べる必要がある。今回の実験では、より現実的な電位サイクル試験を施した試料に対して、検出長の浅い(< 100 nm)転換電子収量法(CEY)と検出長の長い(~1 mm)蛍光法(FY)を用いて、正極及び負極の両方から光を入射することにより Co 及び Pt の吸収端で XAFS 測定を行い、劣化に伴う各電極層の電子状態(XANES)及び局所構造(EXAFS)変化を調べた。

実験：

実験に用いた試料は、正極触媒に炭素担持 Pt₃Co 微粒子(田中貴金属、Pt 47 wt.%)、負極触媒に炭素担持 PtRu 微粒子、電解質膜にフッ素化スルホン酸膜を用いた MEA である。また、活性を向上させる熱処理を施した Pt₃Co 触媒を用いた MEA との比較を行った。電位サイクル試験では 0.6 V - 1.0 V を 10000 回繰り返した。XAFS 測定は室温で行った。CEY においては、正極の Co の状態を調べるために正極側から光を入射し、FY においては、正極と電解質膜の界面や溶出した Co の状態を調べるために負極側から光を入射して測定した。FY では試料の入射角 θ (垂直入射の場合 $\theta=0$) を変えることで、検出長を変化させた。

結果および考察：

図 1 は Pt-Co 触媒を用いた MEA の Co K XANES スペクトルを示す。まず、電位サイクル試験前の MEA 試料に着目する。CEY で得られたスペクトルは Co 金属のものに近く、正極の Co は金属的であることが分かる。FY のスペクトルを見ると 7720 eV 付近のピークが CEY に比べて大きくなり、7750 eV の構造が弱くなっている。界面に敏感な斜入射での測定では、これらの変化はより顕著になっていることが分かる。この結果は、正極-電解質界面に酸化した Co が存在することを示唆する。次に電位サイクル試験を行った試料と比較する。CEY は大きな変化は見られず、電位サイクル試験後も正極では Pt-Co 合金が存在していることを示した。FY は 45 度配置よりも斜入射で測定したスペクトルにより多くの酸化成分が見られ、酸化成分の強度は試験前に比べて大きくなっていった。この結果は、負極側へ溶出した Co が酸化したことを示唆する。

次に熱処理をした試料と比較する。熱処理を施した電位サイクル前の試料のスペクトルは CEY, FY 共に Co 金属に近い構造をしており、界面で酸化した Co が見られなかった。電位サイクルを行うと FY で酸化物成分が増大するが、熱処理前の試料と比べると酸化 Co の量が少ないことが分かる。これらの結果は、熱処理により正極及び正極-電解質膜界面近傍の Co の酸化が抑制されたことを示唆している。この原因の一つとして、熱処理で生成される最表面 Pt スキン[3]が酸化保護層として働いたと考えられる。

図 2 は CEY で測定した Pt L₃ XANES スペクトルを示す。スペクトルの形状は熱処理や電位サイクル試験によらず、Pt 金属に似ていた。Pt 5d バンドの空孔数に比例する 11560 eV のピーク強度は、熱処理前の試料では電位サイクル試験によって~10%の減少が見られたが、熱処理後の試料ではほぼ変わらなかった。これらの結果は、正極の Pt は劣化試験後も合金の状態を保っており、熱処理を施すことでより安定化することを示している。

以上の結果から、Pt-Co 触媒において耐久性を向上させるには、Pt スキン層の形成が有効であると考えられる。

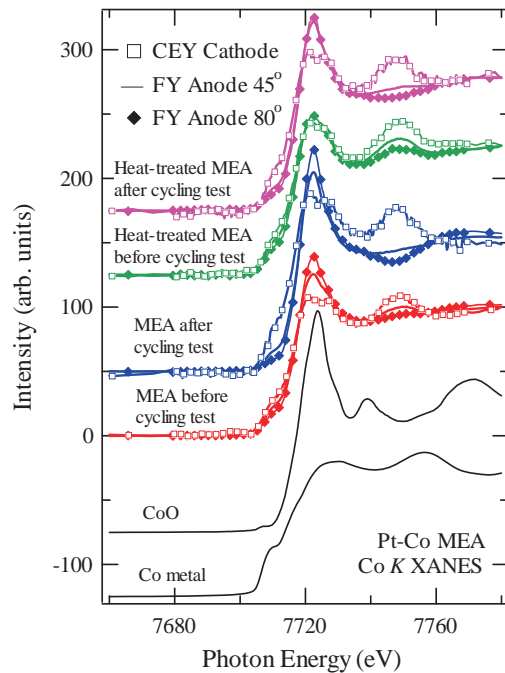


図 1. Pt-Co 正極触媒を用いた MEA の Co K XAFS.

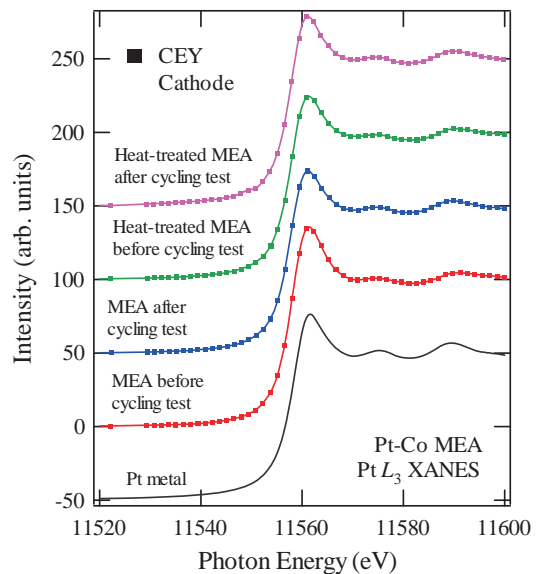


図 2. Pt-Co 正極触媒を用いた MEA の Pt L₃ XAFS.

今後の課題：

本測定から、Pt-Co 触媒における熱処理による耐久性向上の原因として Pt スキン層の形成が示唆された。しかしながら、Pt-Co 触媒の劣化機構についてはまだ十分な知見が得られていない。今後は正極-電解質膜界面の酸化 Co の存在と触媒の劣化の関連性や、触媒の粒径を変えて電気化学的表面积を変化させた時の電子状態の変化を調べることで、より高耐久な試料を作製するためにどのようなプロセスが重要かを明らかにしていく必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] S. Mukerjee and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **357**, 201 (1993).
- [2] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999).
- [3] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic, *Nature Mater.* **6**, 241 (2007).
- [4] M. Kobayashi, S. Hidai, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, Y. Horikawa, T. Tokushima, S. Shin, Y. Nakamori, T. Aoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8226 (2009).