

課題番号：2006A0218

課題名：XAFS による高分子固体電解質形燃料電池単セル電極触媒の研究

実験責任者所属機関及び氏名：株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション

村田 利雄

使用ビームライン：BL01B1

実験結果：

### 1. 研究背景

火力発電と燃料電池のエネルギー変換過程を示す。火力発電では化学エネルギーから熱エネルギー、そして力学的エネルギーを経て電気エネルギーを得ることが出来る。エネルギーの変換ごとに効率が減少し、最終的な発電効率は各過程の効率の積となる。この場合、熱エネルギーを力学的エネルギーに変換する熱機関の効率が最も低く、その最大熱効率  $\varepsilon_T$  はカルノー効率〔式（1）〕で表される。

$$\text{熱効率 } \varepsilon_T \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1)$$

ここで、 $T_L$ 、 $T_H$  はそれぞれ高熱源、低熱源の絶対温度であり、等号は可逆過程でのみ成り立つ。このようなカルノーサイクルの制約を受けるため、一般的な火力発電システムの発電効率は低い。

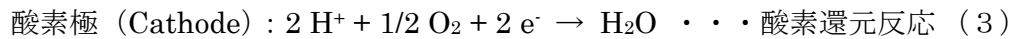
一方、燃料電池システムにおいて、化学エネルギーは直接電気エネルギーとして取り出すことが出来る。また火力発電所が電力消費地（オンサイト）から遠い場所に建設されているため送電ロスが発生し、廃熱利用が出来ないのに対し、燃料電池システムではビルや一般家庭などのオンサイト発電が可能であり、送電ロスはゼロでさらに廃熱を冷暖房や給湯などに利用できるという利点も持つ。その総合効率は約 80%にもなり、燃料電池はコジェネレーションシステムとしても大きな注目を集めている。また電池廃熱の有効利用は一般的になくても、水素を燃料とする電気自動車ではガソリン自動車の約 2.5 倍の 40%の変換効率を期待できる実際の電池で電気を取り出すと、電流密度の増大と共に電池電圧  $E$  は標準起電力  $E_0$  より低下する。この電圧損失は分極または過電圧と呼ばれ、その原因は

- 1) 活性化過電圧：電極触媒の表面積や活性が低いことによる反応抵抗
- 2) 濃度過電圧：反応場への反応物の供給と生成物の散逸が遅いことによる反応抵抗
- 3) 抵抗過電圧：電池内部のイオンや電子の導電抵抗

によるものである。原因（1）は主にカソード側で問題になり、カソード触媒の活性増加が求められている。（2）では主にガス拡散層の性能向上、（3）では高分子電解質膜の改良などが求められ、上に挙げた問題を解決すべく現在までに多くの研究が成されている。

## 2. 研究概要

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は図に示すように高分子膜電解質と二つの電極からなる膜電極接合体 (MEA) を発電部とし、燃料極・酸素極における水素と酸素の酸化還元反応から電気エネルギーを取り出す仕組みになっている。カソード、アノードでの反応式 (2)、(3) を以下に示す。



PEFC は燃料電池の中でも特に低温での作動性や小型軽量化・高出力密度の実現が可能であることから、電気自動車や家庭用オンサイトなどの電源として期待されている。しかし実用化においては問題点が多く残り、そのうちの 하나가先ほど述べた過電圧によるエネルギーロスである。従って活性の高い PEFCs 用カソード触媒の開発が求められている。

現在のところ、PEFCs カソード用触媒として最も一般的に用いられているのが白金担持カーボン触媒である。これは白金のナノ粒子をカーボンブラックなどの担体に高分散させた触媒であり、酸素還元反応は図1に示すような白金粒子の表面上で起こる。過去の報告において、この酸素還元反応に及ぼす白金粒子のサイズ効果について様々な説が述べられてきた。触媒活性の粒子サイズ依存性はないと主張する意見と、ある粒子サイズにおいて活性の極大値が見られるという意見も存在する。このように粒子サイズ効果の有無やその原因については諸説あり、未解明である。そこで本研究では粒子サイズの異なる触媒に対してX線吸収分光法、XAS を用いて電子構造と局所構造を解明し、電気化学特性、特に酸素還元 (ORR) 活性との相関を求めた。

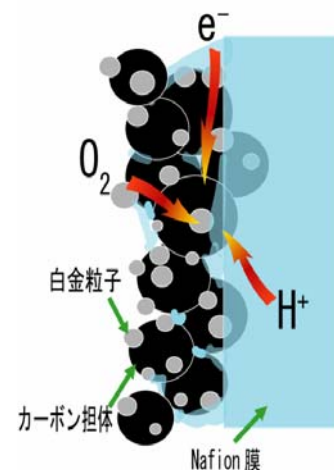


Figure1. Schematic diagram of cathodic reaction and structure of cathode MEA.

## 3. 実験と結果

### 3. 1 触媒調整

カソード用白金担持触媒を含浸 - 熱分解法を用いて調整した。1 時間の熱処理で 300℃、800℃と温度を変えることによって、異なる粒径の触媒を調整した。

### 3. 2 XRD によるキャラクタリゼーション

XRD 測定は Rigaku RINT 2500V1 を使用し、線源 CuKa・管電流 50V・管電圧 100mV・スキャンスピード 5° /min・ステップ数 0.02・走査軸 2θ/θ・走査範囲 10~100° の測定条件下で行った。担体であるカーボンのピークと担持された白金金属のみのピーク

クが見られることから、得られた触媒が白金担持カーボン触媒であることが確認される。

### 3. 3 TEMによるキャラクタリゼーション

観察により得られたTEM像を図2に示す。

300°Cで熱処理した触媒では、粒径が小さいことによる白金粒子の凝集がいくらか起きていることが観察される。

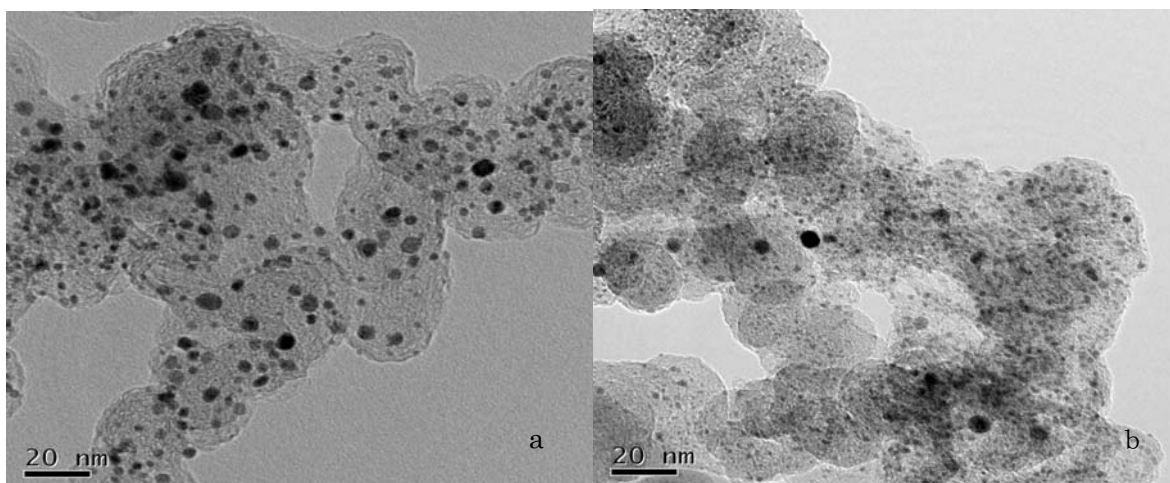


Figure 2. TEM Images of Pt/C catalyst  
(a) heated at 800°C, (b) heated at 300°C

### 3. 4 白金粒子のXANES

測定には触媒サンプルと窒化ホウ素を混合し、乳鉢でグラインド処理し、ペレット成型したものを用いた。各触媒中の白金粒子から測定した白金  $L_{III}$  吸収端スペクトルを図3に示す。

白金は5d金属であり、内殻の電子は5d軌道空孔へ遷移することが分かっている。図中に示す拡大図はホワイトラインと呼ばれ、内殻電子の5d軌道空孔への遷移スペクトルを反映しているため吸収の強度が高いほど白金原子中の5d軌道空孔数が多いことが示される。拡大図より、粒子サイズが小さくなるに従うホワイトラインの増加が観察され、これより5d軌道空孔数が増加していることが分かる。つまり、触媒中の白金粒子においてサイズが変わることで電子構造に変化が起きていることが分かる。

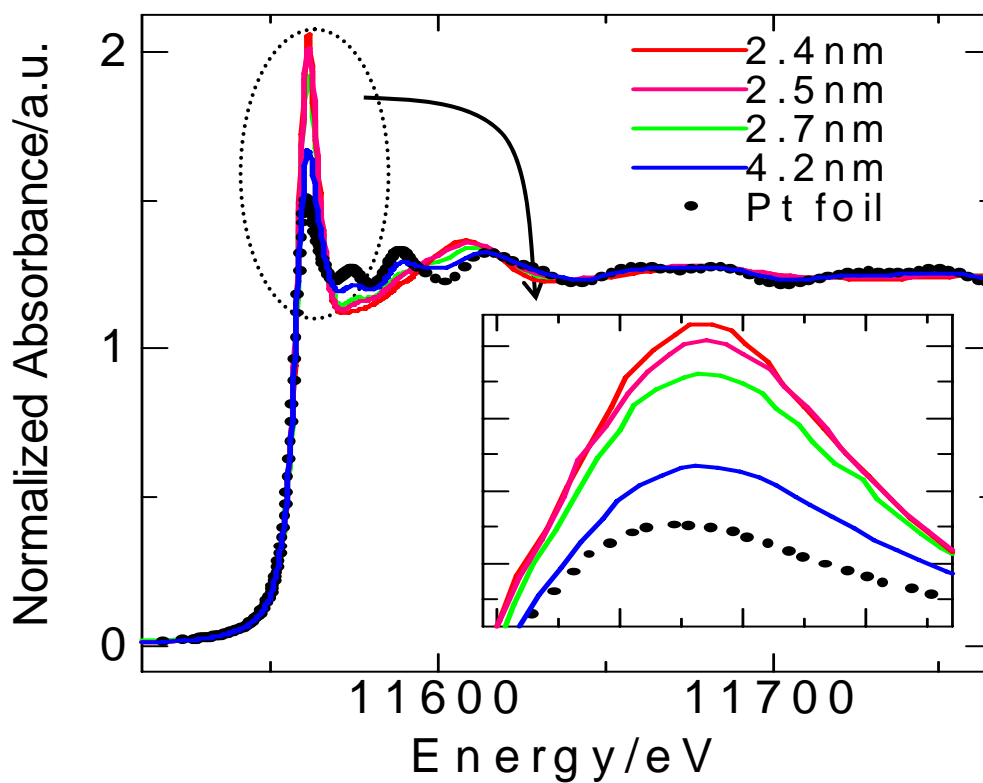


Figure 3. Pt L<sub>III</sub> edge spectra of Pt/C catalyst

### 3. 5 FEF8 による多重散乱計算

白金の電子構造変化が粒子のサイズに起因すると述べたが、これは酸化物吸着の存在や白金の結晶面変化の寄与が無視されている。従って、先ほど得られた 5d 軌道空孔数の増大が本当に白金粒子サイズの変化によるものかどうかを、FEFF8 による多重散乱計算により確かめた。

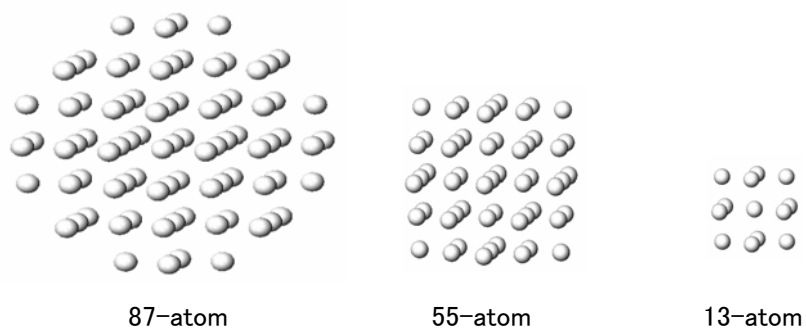


Figure 4. Pt cluster model for FEF8

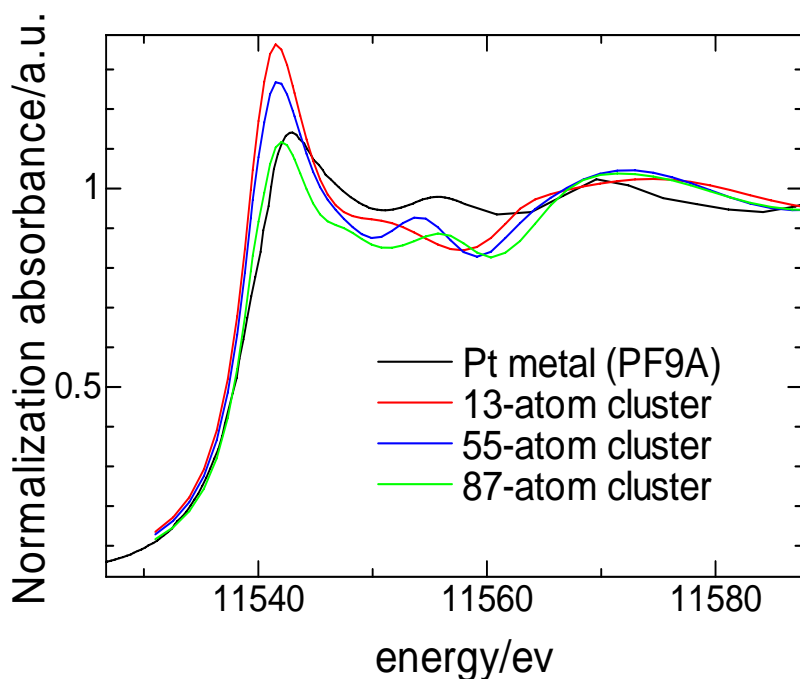


Figure 5. Pt  $L_{III}$  edge spectra of Pt cluster

多重散乱計算には Pt クラスタモデルを組み、図 4 に示す三つの異なるクラスターサイズの白金  $L_{III}$  吸収端スペクトルを多重散乱計算により求めた。得られた結果に比較のための白金バルクの実験値を加えたものを図 5 に示す。得られた図より、クラスターサイズが小さくなるにつれてホワイトラインが高くなっていることが観察される。クラスターのサイズを白金粒子のサイズとして考えると、これはつまり、粒子サイズが小さくなると 5d 軌道空孔数が増大することが理論的に正しいということを示している。以上より、酸化物吸着の存在や白金の結晶面変化の寄与を考えずに、電子構造の変化を粒子サイズに起因できることが確かめられた。

### 3. 6 白金粒子の EXAFS

表 1 に、カーブフィッティングにより求めた白金粒子の構造パラメーターを示す。カーブフィッティングは式 (4) を用いて行った。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2) \sin(-2k_i r_i + \phi_i(k_i)) \quad (4)$$

Table 1 Structural parameters for Pt/C catalyst

粒径	$R_{Pt-Pt}$ (Å)	N	$\sigma$ (Å)	residue(%)
2.4	2.731	12	0.133	2.154
2.5	2.738	12	0.123	5.232
2.7	2.739	12	0.116	1.937
4.2	2.744	12	0.095	0.783

$R_{Pt-Pt}$ : Pt-Pt結合距離の平均値 N:配位数  $\sigma$ :デバイワラー因子

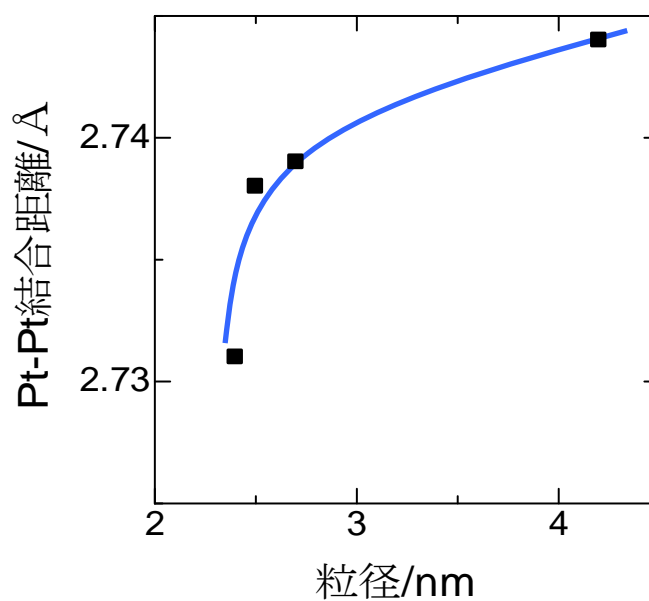


Figure 6. Pt-Pt distance vs Pt/C catalyst particle size

表 1 中の白金結合距離を粒径の関数として図 6 にプロットした。図 6 より、粒径が小さくなるに従い白金結合距離が短くなっていることが分かる。

以上の結果より、電子構造と結合距離の二つのパラメーターが活性に寄与することが予測される。

## ORR 活性に寄与するパラメーター

ORR 活性に寄与するパラメーターに関する報告は今までにもいくつか発表されており、S.Mukerjee らは活性が最大となるような 5d 軌道空孔数と白金結合距離の最大値が存在する火山型モデル説を主張し、V. Jalan らは結合距離と活性との間に直線関係が存在すると述べている。

しかしこれらの報告は主に白金と遷移金属との合金触媒に関するものが多く、白金のみを担持したカーボン触媒における触媒活性と白金粒子のサイズの関係を示した例は見当たらない。そこで本研究では触媒活性を求めるために電気化学測定を行った。

### 3. 8 触媒の電気化学活性評価

#### (1) サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

触媒の活性表面積を求めるために、CV 測定を行った。測定は図 7 に示す三極式セルを用いた。参照極には白金、対極には標準水素電極 (以下 RHE) を用いた。電解液には 0.5M 過塩素酸溶液を使用した。測定前に 30 分間アルゴンガスを吹き込み、不活性ガスで飽和させた。また電極表面を清浄にするため走査速度 100mV/s、電位幅 0V ~ 1.1V で 15 分間電位走査によるクリーニングを行い、その後 CV を走査速度 50mV/s、電位幅 0.05V ~ 1.02V、室温中で測定した。

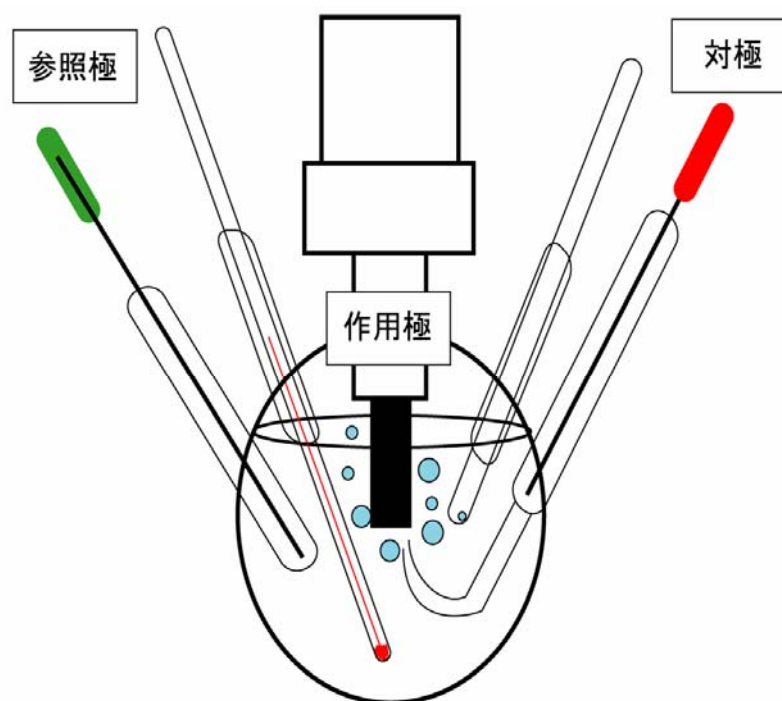


Figure 7. Three electrode cell

図8に得られた白金粒径2.4nmの触媒のCV波形を例として示す。他の粒径(i.e. 1.9nm, 2.7nm, 4.2nm)についても下図と似た波形が得られた。

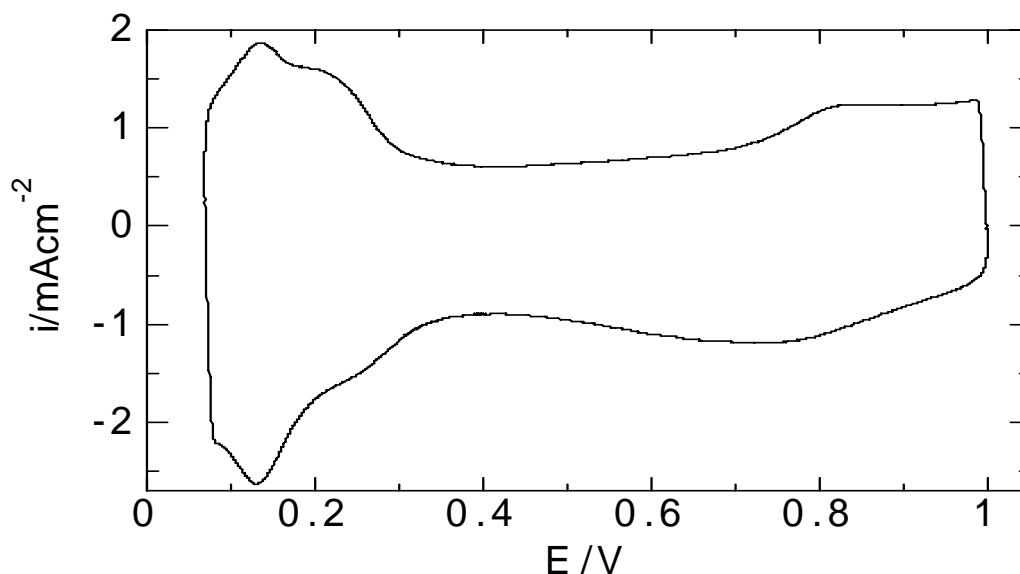


Figure 8. Voltammograms on Pt/C (particle size 2.4nm) in 0.5M HClO<sub>4</sub> saturated with pure Ar at room temperature at a sweep rate 50mV/s. Current densities are normalized to the geometric surface area.

図8において、0.05V~0.25V付近の領域に水素吸脱着波が、0.8V~1.02V付近の領域において酸素吸脱着波が観察される。これはそれぞれの領域において白金表面上に水素化物皮膜または酸化物皮膜が存在していることを示している。触媒の活性表面積 (r.s.a) は水素吸着波の面積から算出した水素吸着電荷量を用いて、式(5)から求めた。210 (μC/cm<sup>2</sup>) は白金の単位活性表面積当たりの吸着電荷量を示し、活性表面積は白金重量で規格化した。

$$\frac{\text{水素吸着電荷量}(\mu\text{C})}{210(\mu\text{C}/\text{cm}^2)} \times \frac{1}{\text{白金重量}(g)} = r.s.a(\text{cm}^2/g) \quad (5)$$

## (2) 対流ボルタンメトリー測定

CV測定と同じ三極式セルを使用し、電極及び電解質についても同じものを用いた。測定前にアルゴンガス飽和中で走査速度 100mV/s、電位幅 0V~1.1V で 15 分間電位走査によるクリーニングを行った。その後回転数を 400rpm、900rpm、1600rpm、2500rpm と変化させて、各回転数において電位を 0.05V で約 2 分間固定し走査速度 20mV/s で 0.05V~1.1V まで正方向に電位走査させた。白金粒径 2.4nm の触媒について得られた分極曲線と、その分極曲線における 0.4V での  $I^{-1}$  を  $\omega^{-1/2}$  に対してプロットした Koutecky-Levich プロットを図9に示す。他の粒径についても同様のプロットが得られた。



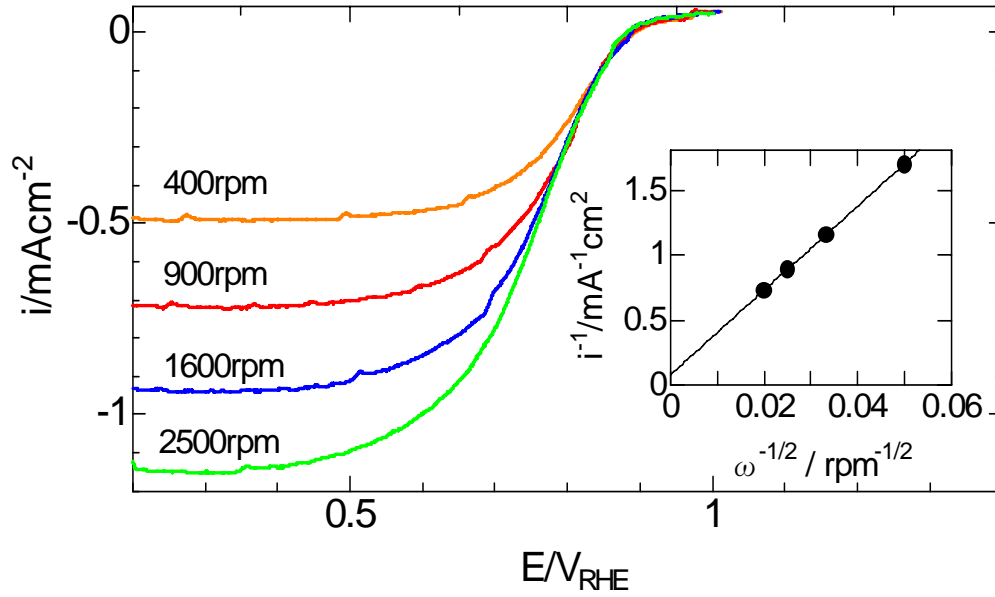


Figure 9. Polarization curves on rotating disk electrodes of Pt/C (particle size 2.4nm) in 0.5M HClO<sub>4</sub> saturated with pure O<sub>2</sub> at room temperature at a sweep rate 20mV/s and Koutecky-Levich plot. Current densities are normalized to the real surface area.

式 (6) より、 $I^{-1}$  を  $\omega^{-1/2}$  に対してプロットした Koutecky-Levich プロットの切片の逆数が活性化支配電流  $I_K$  であることが分かる。本研究では、この  $I_K$  を用いて活性評価を行った。

$$\begin{aligned}
 i^{-1} &= i_k^{-1} + i_{l,c}^{-1} \\
 &= i_k^{-1} + \left[ 0.620 n F A C_o^* D_o^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \right]^{-1} \\
 \text{ただし、} \\
 i_k &= n F A k_{f(E)} C_o^*
 \end{aligned} \tag{6}$$

サイクリックボルタモグラムから求めた Roughness Factor 及び活性表面積、また koutecky-Levich プロットから得られた 0.4V における活性化支配電流値を表 2 に示す。

Table 2 Roughness factor, real surface area and  $I_k$

粒径	roughness factor	r.s.a /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$I_k$ at 0.4V /mAcm <sup>2</sup>
1.9	6.34	6.11	7.485
2.4	5.28	5.08	11.614
4.2	4.31	4.14	5.663

また表 2 における活性表面積と活性化支配電流値を粒径に対してプロットしたところ、図のようなグラフが得られた。

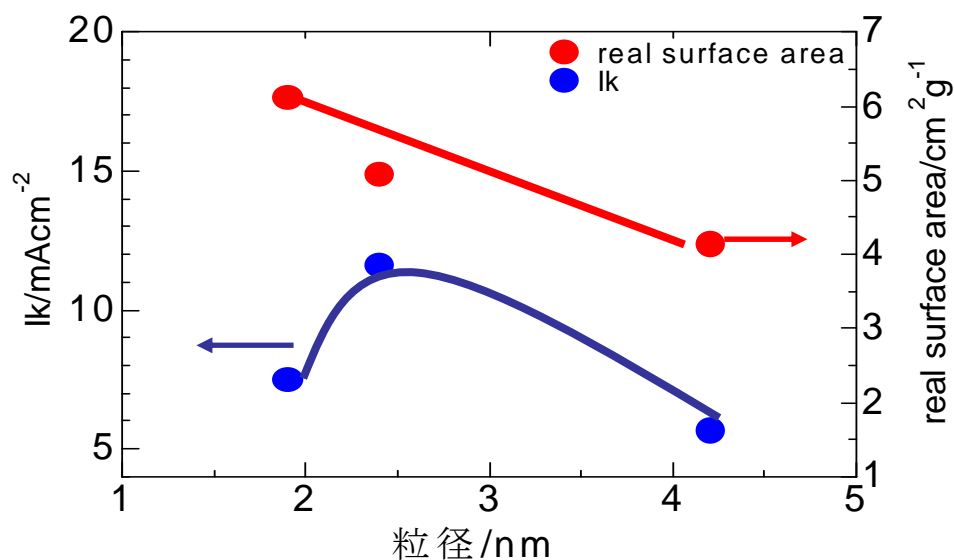


Figure 10. Real surface area and  $I_k$  vs Pt/C catalyst particle size

図 10 において、活性表面積は粒径が小さくなるに従い大きくなっているが、 $I_k$  は粒径に依存し、最適値を持っていることがわかる。この結果と、XAFS 測定の結果とを相関させると、5d 軌道空孔数と白金結合距離が  $I_k$  に対して最適値を持つと考えられ、S.Mukerjee らが報告している火山型モデルと一致した結果となった。

以上より、粒子のサイズが異なることによる電子構造と結合距離の二つの変化が ORR 活性に寄与することが分かった。