

燃料電池用白金代替触媒の電気化学的評価 (第2報)

庄山昌志^{*}, 水谷誠司^{*}, 富村哲也^{*}, 丸林良嗣^{*}

Electrochemical evaluations of non-precious metal catalyst for polymer electrolyte fuel cell (2nd report)

Masashi SHOYAMA, Seiji MIZUTANI, Tetsuya TOMIMURA
and Ryoji MARUBAYASHI

1. はじめに

燃料電池用触媒には、主として白金が用いられている。しかしながら、希少金属である白金を用いることは、燃料電池のコスト削減への課題および埋蔵量の問題への解決を困難にしている。そのため、多くの研究者が、白金使用量の削減や白金代替触媒の開発を行っている。例えば、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が行っているプロジェクトにおいても、以下のような触媒に関する技術開発が進められている。

- ・ 低白金化技術開発
- ・ 酸化物系非貴金属触媒
- ・ カーボンアロイ触媒

低白金化技術開発プロジェクトは、白金触媒使用量を現状の 1/10 レベルに低減する革新的な要素技術の開発を目的としている。一方、酸化物系非貴金属触媒およびカーボンアロイ触媒プロジェクトは、希少金属を用いない白金代替触媒として提案され、それぞれ研究開発が行われている。

我々は、上述の酸化物系非貴金属触媒プロジェクトに県内企業である太陽化学株式会社 (以下、太陽化学) と共に参画している。その中で、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒として、横浜国立大学太田研究室で開発された非白金系酸化物触媒材料¹⁻⁴⁾を、メソポーラスシリカ及びメソポーラスカーボン等の規則性ナノ空孔内でビルドアッププロセスにより合成する手法を確立し、非白金系酸化物

^{*} 電子・機械研究課

触媒材料のナノレベルでの固定化について検討を行った。また、メソポーラス担体中での非白金系酸化物触媒の高次構造制御技術についても検討を進め、その触媒能の高機能化・高活性化を達成することを目的としている。

前報⁵⁾では、基礎的な触媒評価方法について報告した。本報告は、太陽化学で作製された非白金系酸化物をナノ空孔制御した非白金系酸化物ナノハイブリッド触媒の電気化学的評価を行った結果、担持量による酸素還元開始電位の変化などが明らかになったので報告する。

2. 実験方法

太陽化学が作製したタンタル酸窒化物 (TaON) を担持したメソポーラスカーボン (MPC) をナノハイブリッド触媒として、三電極式電気化学セル法と回転ディスク電極法 (RDE 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、触媒粉末、カーボンブラック、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 (5.2mm または 6mm) 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用触媒電極とした。

2.2 測定系

三電極式電気化学セル法^{5,6)}は、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評価し

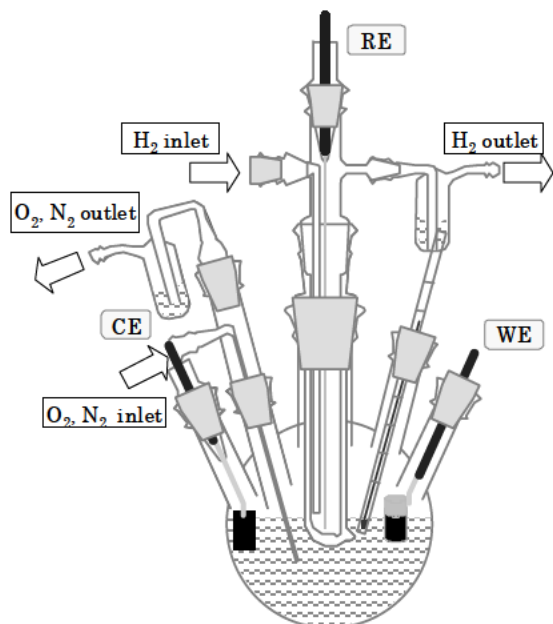


図1 三電極式電気化学セル

表1 測定条件 (三電極式電気化学セル法)

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

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.

RDE法^{6,7)}のセル構成および測定条件については, 図2および表2に示すとおりである.

2. 3 酸素還元開始電位の測定

電気化学的評価は, 三電極式電気化学セルをポテンシオスタットに接続してサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い, 酸素還元開始電位 (E_{ORR}) を測定した. 測定の際には, まず電気化学的に系を安定させるために, 走査電位範囲 0.05V~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) を走査電位範囲 0.05V~1.05V (vs. RHE), 走査速度 5mV/sec で, N₂ および O₂ 飽和状態でそれぞれ電流を測定した. N₂ 飽和状態と O₂ 飽和状態におけるそれぞれの CV 波形より, 酸素還元電流 (I_{ORR}) を求めた. 酸素還元開始電位 (E_{ORR}) は, 0.2 μA/cm² (幾何面積あた

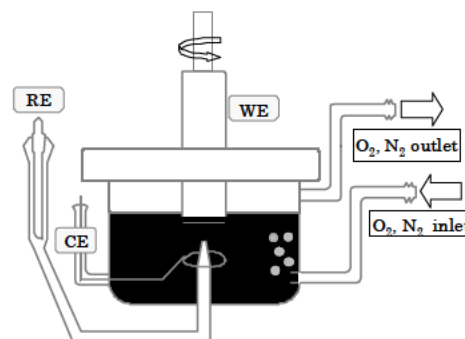


図2 回転ディスク電極 (RDE 法)

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	400-1200rpm

り) の電流が流れる電位とした.

2. 4 Koutecky-Levich Plot

RDE 法では, 作用電極 (WE) を種々の速度で回転させることにより, 反応物と生成物の移動速度を制御することができる. RDE 法により得られた電流値から次式を用いて活性化支配電流 (i_k) および限界拡散電流 (i_L), 反応電子数 (n) を求めることが可能である.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 \times n \times F \times A \times C_0 \times D^{2/3} \times \nu^{1/6} \times \omega^{1/2}}$$

但し, n は反応電子数, F はファラデー定数, A は電極面積, C_0 は溶存酸素濃度, D は溶液中の酸素拡散係数, ν は溶液の動粘度, ω は回転角速度である. 計算に用いた値は, 表3に示すとおりであり, 本実験においては, 活性化支配電流数を求めた.

表3 各パラメータ値

index	value	unit
F	96485	C/mol
A	0.2826	cm ²
C_0	1.27 × 10 ⁻⁶	mol/cm ³
D	2.00 × 10 ⁻⁵	cm ² /s
ν	0.01	cm ² /s

3. 結果と考察

3. 1 Ta 担持量変化に伴う触媒能評価

Ta 担持量が触媒能に及ぼす影響について、三電極式電気化学セルを用いて評価した。供試試料は、担体となる MPC のみ、Ta 担持量 6.6, 10, 20, 40wt% とした。但し、担持量は試料作製時の仕込み量としている。図 3 は、Ta 担持量の異なる触媒の I_{ORR} を示す。図 4 は、図 3 より求めた E_{ORR} を示す。これらの結果から、Ta 担持量は最適値が存在することが示唆される。Ta を 10wt% 担持した試料の E_{ORR} は、0.875V (平均値) , 0.882V(最高値)であった。

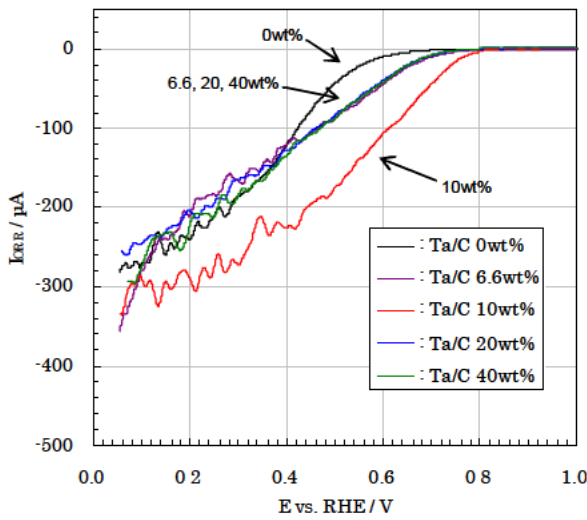


図 3 Ta 担持量による酸素還元電流の変化

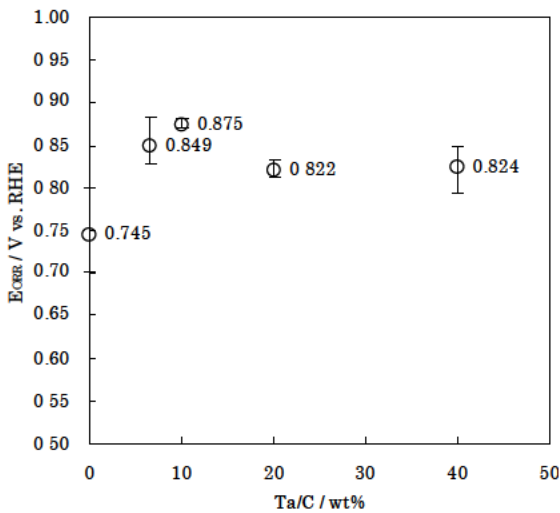


図 4 Ta 担持量による酸素還元電位の変化

3. 2 RDE 法による評価

図 5 に RDE 法により Ta 担持した試料の測定例を示す。その結果、低電位領域において、電流の変化が緩やかになり電流値が飽和する傾向を示す。これは、電極が回転することによる溶液の対流により酸素拡散が一定であるためである。この拡散限界電流は、回転数の上昇に伴い絶対値は大きくなっている。図 5 に示した結果から得た Koutecky - Levich Plot を図 6 示す。各電位において、 $\omega^{-1/2}$ に対して電流は直線的に変化している。この直線の切片から、 i_K を求めることが可能である。RDE 法は、ハイブリッド触媒においても活性化支配電流の評価が可能であることを確認した。

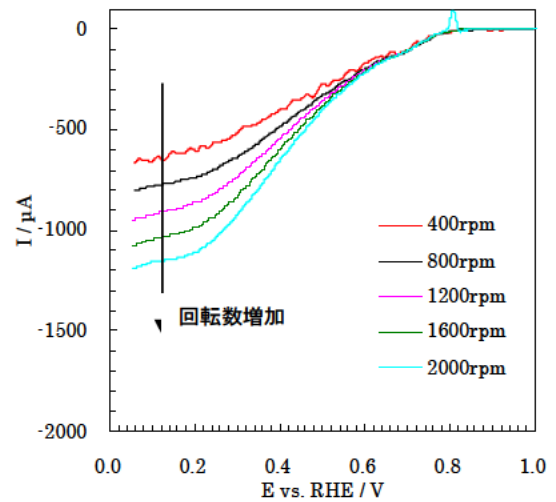


図 5 各回転数における酸素還元電流

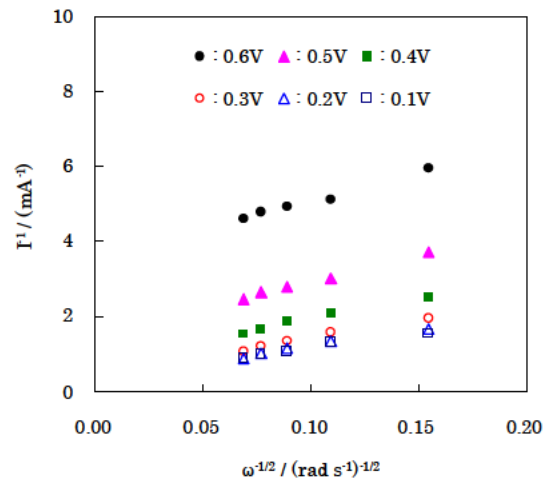


図 6 Koutecky - Levich Plot

4. まとめ

ナノ空孔制御されたナノハイブリッド触媒の電気化学的評価を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

E_{ORR} の最高値は、Taを10wt%担持した試料であり、0.875V(平均値)、0.882V(最高値)であった。

RDE法により活性化支配電流および拡散限界電流の評価が可能であることを確認した。

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/酸化物系非貴金属触媒」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)

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) 庄山昌志ほか：“燃料電池用白金代替触媒の電気化学的評価(第1報)”。三重県工研報, 33, p37-40 (2009)
- 6) 高須芳雄ほか：“燃料電池の解析手法”。化学同人。p63-101 (2005)
- 7) 渡辺政廣ほか：“回転電極法”。
Electrochemistry, 68, p816-820 (2000)

2) A. Ishihara et al. : “Tantalum (oxy)nitrides