

固体高分子形燃料電池用シリカ被覆 Pt カソード触媒の活性点の構造変化 Change of Structures of Pt species in Silica-Coated Pt Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

竹中 壮*, 岸田昌浩

九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Sakae Takenaka* and Masahiro Kishida

Graduate School of Engineering, Kyushu Univeristy, 744 Moto-oka, Fukuoka, 819-0395, Japan

1 はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格的普及が進められている。PEFC では、アノード、カソードともに炭素担持 Pt 触媒が用いられているが、アノードでの水素の酸化に比較して、カソードでの酸素の還元反応速度が遅いため、カソードで多量の Pt が利用されている。Pt は高価であるため、PEFC の本格的普及に向けて、Pt 使用量の大幅な低減また非 Pt 系カソード触媒の開発が求められる。しかし PEFC カソード触媒は、高い正電位、酸性、酸素および水蒸気雰囲気、高温などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子同士の凝集および Pt の溶解—再析出により Pt 粒子径が増大し、その結果、Pt カソード触媒の活性が低下する。そのため現行の PEFC ではカソードでの Pt 使用量を低減できない。また厳しいカソード条件では、熱力学的に金以外のすべての金属は溶解するため、カソード触媒の非 Pt 化も難しい。

我々は、Pt カソード触媒の耐久性向上を目的に、炭素担持 Pt 触媒を厚さ 2~3 nm のシリカ層で被覆している。このシリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒は、電極活性を示すと同時に、PEFC カソード条件でも高い耐久性を示すことを見出している。シリカでの被覆による Pt 触媒の耐久性向上は、Pt を被覆するシリカ層が Pt 粒子の担体上での移動を抑制することに加え、溶解したカチオン性 Pt 種がシリカ層外部に拡散しないことによると考えている。また Pt とシリカ層との化学的な相互作用により、金属 Pt の安定性、金属 Pt の溶出特性が変化したことも考えられる。そこで本研究では、炭素担持 Pt 触媒のシリカでの被覆による Pt の耐久性向上機構を明らかにすることを目的に、PEFC カソード条件におかれた Pt 触媒とシリカ被覆 Pt 触媒中の Pt の幾何学的構造および電子状態を評価した。

2 実験

炭素担持 Pt 触媒として、カーボンナノチューブ担持 Pt 触媒 (Pt/CNT) を用いた。Pt/CNT のシリカでの被覆は、3-アミノプロピルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの逐次的な加水分解により

行った。Pt/CNT およびシリカ被覆 Pt/CNT ($\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$) の Pt L_{III} 殻 XANES および EXAFS スペクトルは、in situ セルを利用して測定した。in situ セル内で Pt 触媒は窒素置換された 0.1 M HClO_4 電解質中に浸漬され、in situ セルに接続されたポテンショスタットにより Pt 触媒の電極電位を制御した。XANES/EXAFS スペクトルは BL-12C を利用し、19 素子検出器を用いた蛍光法により測定した。

3 結果および考察

Fig. 1 には、Pt/CNT および $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ の TEM 像を示した。Pt/CNT の TEM 像では、直径 2~3 nm の Pt 粒子が CNT 表面に密に担持されていることが分かる。 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ でも、Pt/CNT とほぼ同じサイズの Pt 粒子が CNT 表面に担持されており、それら Pt 粒子と CNT 表面が厚さ 2~3 nm のシリカ層で被覆されていることが分かる。

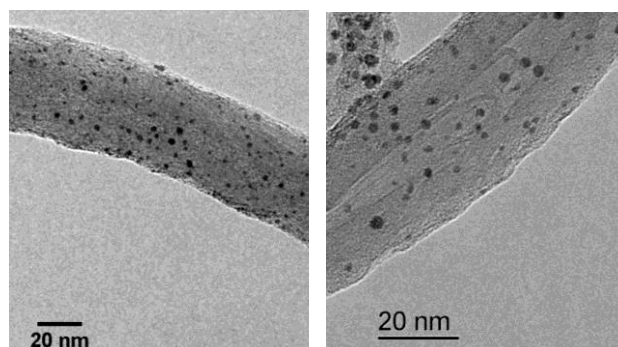


Fig. 1 Pt/CNT (左) と $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ (右) の TEM 像.

Pt/CNT と $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ 触媒の耐久性を明らかにするために、三電極式電気化学セルを用い、酸性水溶液電解質 (0.1 M HClO_4) 中で、電極電位を 0.6~1.0 V (対可逆水素電極) 間で繰り返し変動させ、その後各 Pt 触媒の CV を測定した。この電位変動は PEFC の負荷変動に対応し、これによりカソード触

媒の失活が促進されることが知られている。Fig. 2には電位変動による耐久性試験中の Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。耐久性試験初期に測定した Pt/CNT の CV では、0.05~0.4 V と 0.6~1.2 V あたりにピーク対が確認できる。前者は Pt 上での水素の吸着・脱離によるものであり、後者は Pt の酸化・還元に対応する。耐久性試験初期の Pt/CNT の CV では (図中 fresh)、これら Pt に由来するピーク電流が大きくみられるものの、電位を繰り返し変動させる耐久性試験を行うと、Pt に由来するピーク電流値は徐々に減少した。一方耐久性試験初期の SiO₂/Pt/CNT の CV でも、Pt に由来するピーク電流値が確認できた。先の TEM 像で示したように、SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子は絶縁体であるシリカ層で被覆されているにも拘わらず、Pt 粒子が電極活性を有している点は極めて興味深い。また SiO₂/Pt/CNT では、電位変動を繰り返し行っても、Pt に由来するピーク電流値はほとんど減少せず、ほぼ一定値に保持された。この結果は、Pt/CNT をシリカ層で被覆すると、Pt の電極活性を保持したまま、耐久性を改善できることを示唆している。

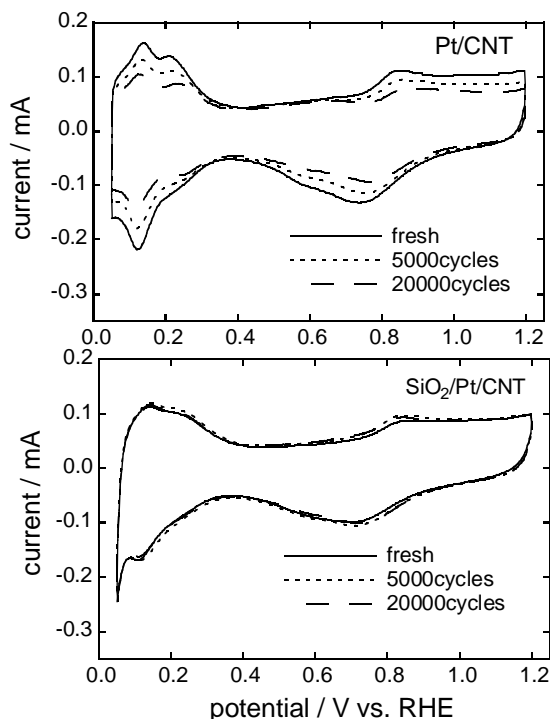


Fig. 2 耐久性試験中における Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の CV.

Fig. 3 には、耐久性試験後の Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の TEM 像を示した。耐久性試験前に Pt/CNT の Pt 粒子径は 2~3 nm 程度であり CNT 表面に密に Pt 粒子が担持されていたが、耐久性試験後では Pt 粒子の担持密度は極めて低く、また直径 5 nm 程度の Pt 粒子も多くみられた。耐久性試験中に Pt

粒子が CNT 表面を移動することで Pt 粒子同士が接触し、それらが凝集することに加え、小さな Pt 粒子からカチオン性 Pt 種が溶解し、それらがより大きな Pt 粒子上に再析出することで大きな Pt 粒子が生成したと考えられる。また溶解-溶出したカチオン性 Pt 種が、触媒以外のところに析出したために、Pt 粒子の担持密度が減少したことも考えられる。一方 SiO₂/Pt/CNT では、耐久性試験中に Pt 粒子の粒子径増大はほとんど見られず、また耐久性試験後も Pt 粒子は CNT 上に担持されており、それらはシリカ層で被覆されていた。Pt/CNT をシリカ層で被覆することで、Pt 粒子の CNT 表面での移動が抑制されたことにより、Pt 粒子径の成長が抑制されたことが考えられる。また SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子も電位変動によりカチオン性 Pt 種として溶解したと考えられるが、それらがシリカ層外部に拡散せず、再び同じ Pt 粒子上に再析出するため、Pt 粒子径が変化しなかったことも予想される。また SiO₂/Pt/CNT では、Pt 粒子とシリカ層との化学的な相互作用により Pt の酸化耐性が向上し、その結果、Pt 粒子からカチオン性 Pt 種が生成しなかったかもしれない。

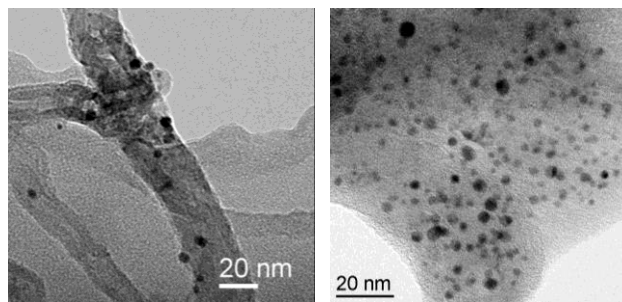


Fig. 3 耐久性試験後の Pt/CNT (左) と SiO₂/Pt/CNT (右) の TEM 像.

以上のように、Pt/CNT をシリカ層で被覆することで、PEFC カソード条件での Pt の耐久性が著しく改善されることが分かった。次にシリカ層での被覆効果を明らかにするために、PEFC カソードを模擬した条件で Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の Pt L_{III}-edge XANES および EXAFS スペクトルを測定した。Fig. 4 には、電極電位 0.7 V、0.9 V および 1.1 V での Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の XANES スペクトルを示した。いずれの Pt 触媒でも、0.7 V および 0.9 V で XANES スペクトルは、Pt foil のスペクトルと一致したが、1.1 V では 11560 eV あたりの吸収 (white line) が大きくなった。この結果は、酸性電解質中に両 Pt 触媒を浸漬し、0.7 V および 0.9 V の電位を印加しても、Pt は金属状態にあるが、1.1 V になると金属 Pt の一部が酸化されることを示している。またこの電位間隔 (0.2 V 間隔) で XANES スペクトルを測定した場合には、Pt の酸化の開始電位は、両触媒で違いは見られなかった。よって Pt/CNT をシリ

カで被覆しても、酸性水溶液電解質中、電位を印加した条件下で、Pt の電子状態は変化しないと考えられる。

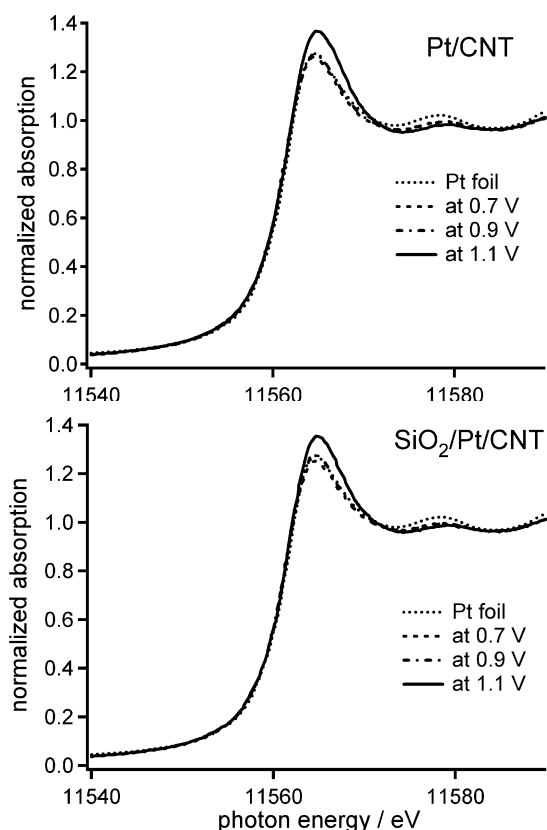


Fig. 4 Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の Pt L_{III}-edge XANES スペクトル。

Fig. 5 には、Fig. 4 に示した XANES スペクトルと同時に測定した各 Pt 触媒の EXAFS スペクトルを示した。いずれの Pt 触媒の EXAFS スペクトルでも、2.6 Å あたりに金属 Pt の Pt-Pt 結合に由来するピークがみられた。Pt/CNT および SiO₂/Pt/CNT の EXAFS スペクトルで、電極電位 0.7 V から 0.9 V に変化させても、Pt-Pt に由来するピークの強度は変化しなかったが、電極電位を 1.1 V にすると Pt-Pt 結合のピーク強度が減少した。先に示した XANES スペクトルの結果から明らかなように、両 Pt 触媒ともに電極電位を 0.7 V および 0.9 V では Pt 種は主に金属 Pt として存在するが、電位を 1.1 V にすると金属 Pt の一部が酸化される。電極電位を 1.1 V にしたときの EXAFS スペクトルにおける Pt-Pt 結合のピーク強度の減少は、金属 Pt の酸化によるものと理解できる。EXAFS スペクトルにおいても、電位変動時における Pt/CNT と SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 種の幾何学的構造変化には違いは見られなかった。よって Pt/CNT をシリカ層で被覆することによる耐久性向上は、Pt とシリカ間の化学的相互作用によるものというより、Pt

粒子の担体上での移動および Pt の溶解-溶出をシリカ層が物理的に抑制したものと考えられる。

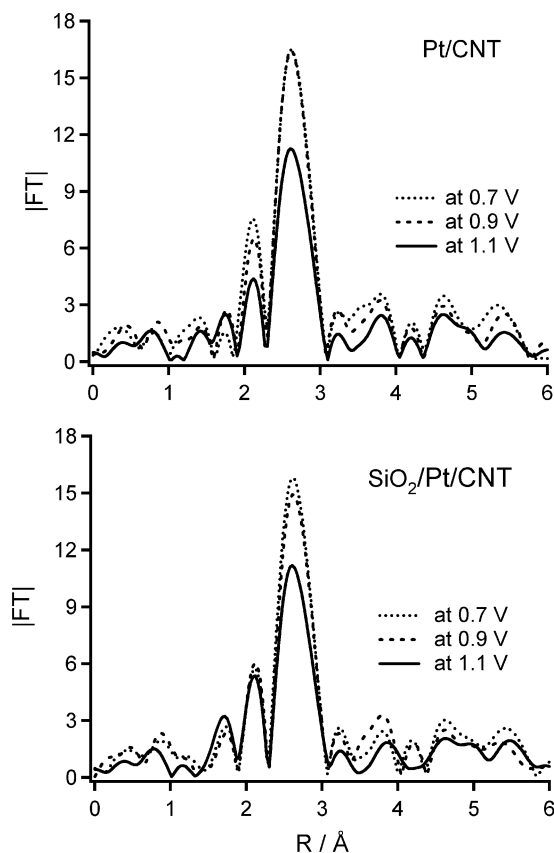


Fig. 5 Pt/CNT (上) および SiO₂/Pt/CNT (下) の Pt L_{III}-edge k³-weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換後。

* takenaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp