

固体高分子形燃料電池模擬環境における 白金の溶解機構

菅原 優*

1. はじめに

2015年に予定されている燃料電池自動車(FCV)の市場化や今後の家庭用燃料電池の普及に向け、それらの電源として使用される固体高分子形燃料電池(PEFC)の耐久性の向上が重要な研究課題となっている。特にPEFCの長時間運転時において、カソード(空気極)側の触媒として使用されているPtが劣化し電池性能を低下させることが知られており⁽¹⁾、PEFCの耐久性向上のためにはPt触媒の劣化機構を把握することが不可欠である。

PEFCに使用されているカソード側の触媒は、カーボン担体上に2-3 nmのPt微粒子が担持した構造となっており、高い比表面積を有している。しかしPEFCを長期間運転すると、Pt微粒子が粗大化し電気化学活性面積(ECSA)が減少するため、次第に大きな電流を取り出せなくなる⁽²⁾。この粗大化機構の一つに、やや小さなPt粒子が優先的に電解質中に溶解し比較的大きな粒子に析出する、電気化学的オストワルド成長が提唱されている⁽³⁾。この機構に従えば、PEFC稼働中におけるPt触媒の劣化はPt微粒子の溶解を起点としており、PEFCカソード環境でのPtの溶解特性の理解が非常に重要となる。

ところで、Ptは電気化学的に安定な金属であることが知られている。Ptの電位-pH図⁽⁴⁾にも見られるように、Ptは貴な電位域において保護性の高い酸化物を形成するため、PEFC環境でPtは酸化(腐食)するがその溶解速度は極めて低いと考えられてきた。しかし、触媒として使用されるPt粒子は2-3 nmであるため、単原子層(ML)レベルの溶解でも電池性能に大きな影響を与える。その一方で、これまで

Ptの溶解に関する基礎的な知見は少ない上に、Pt触媒の耐久性は電池を組み発電して評価されることが多く、その溶解機構の詳細を議論することができなかった。そこで筆者らは、未解明となっているPEFCのカソード模擬環境におけるPtの溶解機構を理解するため、ngオーダーのPtの溶解特性を電気化学的に評価してきた。本稿では、これまで行ってきたPt溶解に関する基礎研究の中から、FCVの起動停止及び負荷変動を模擬した電位サイクル下におけるPtの溶解特性を評価した取り組みを中心に紹介する。

2. PEFCカソード模擬環境におけるPtの電気化学特性

市販のFCVでは、約30,000回の起動停止と約300,000回の負荷変動に対する耐久性が要求される⁽⁵⁾。PEFCのI-V特性から、FCVの運転時には0.6-0.95 V(vs. SHE)の負荷サイクルが想定される。またFCV起動時にアノード(水素極)側に空気が存在すると、カソード側の電位が約1.5 V程度まで上昇することが指摘されている⁽⁶⁾。そのため、この2つのFCV運転モードを考慮し電位範囲を0.05-1.5 Vとしたときの、多結晶Ptの典型的なサイクリックボルタモグラム(CV)を図1に示し、PEFCカソード模擬環境下のPtの電気化学特性を説明する。なお、Pt触媒を被覆しているNafionにはスルホン酸基が含まれているため、電解質には298 Kの0.5 M H₂SO₄を用いた。

0.8 Vより正方向走査時に見られる酸化ピークは、主にPtの酸化物形成反応、もしくはPt表面への酸素原子の吸着(Pt-O_{ad})反応に起因し、逆方向掃引時0.75 V付近に見られる還元ピークは酸化物の還元、及び酸素原子の脱着反応に対

* 東北大学助教；大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)
Dissolution Mechanism of Platinum under Simulated Polymer Electrolyte Fuel Cell Condition; Yu Sugawara (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: platinum dissolution, polymer electrolyte fuel cell (PEFC), platinum catalyst, potential cycling, channel flow double electrode (CFDE)
2014年1月17日受理[doi:10.2320/materia.53.165]

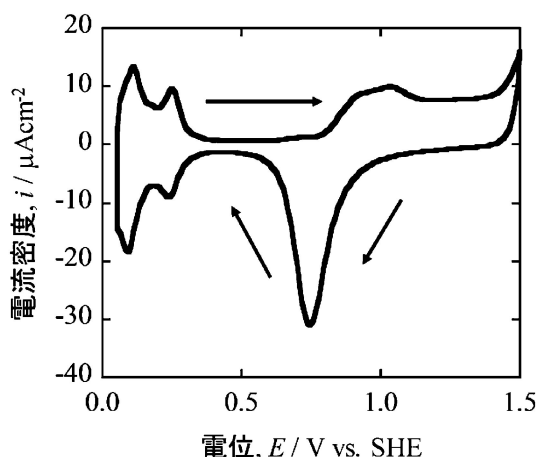


図1 0.5 M H₂SO₄ 中における多結晶 Pt のサイクリックボルタモグラム.

応している. Pt 表面への酸化物形成機構としては Place Exchange モデルが知られており⁽⁷⁾, 電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)や XPS の結果から PtO, PtO₂ が形成すると報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾. また近年の放射光を用いた Pt 酸化過程の *in-situ* リアルタイム測定や DFT 計算から, 酸化過程において Pt 表面へ O や OH の吸着が起こり, その後一部の酸素原子が内部に潜り込むといった新しい Place Exchange モデルも提案されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. 酸化過程の主反応が PtO 形成なのか, もしくは Pt-O_{ad} であるのか議論は尽きないが, 後述するように Pt は 0.8 V 以上で電気化学的に溶解することから, 筆者らは少なくとも一部の Pt 表面において酸化物 PtO を形成していると考えている. このように, PEFC カソード環境 0.6–1.5 V における Pt 触媒表面では, 酸化物の形成もしくは酸素原子の吸着反応(本稿では両者をまとめて Pt-O と記述する)が起きている. そのため Pt の溶解特性を把握するには, Pt-O の形成・還元挙動を考慮する必要がある.

PEFC カソード環境ではないが, 0.05–0.4 V で見られる酸化・還元ピークは, Pt 表面へ水素原子の吸着脱着反応に起因する. この単原子吸着反応を利用し Pt 電極の ECSA を求めることが知られており, 本稿で紹介する結果はすべて CV 測定より算出した ECSA で規格化している.

3. 電位サイクル下での Pt の溶解に及ぼす電位範囲の影響

筆者らが行ってきた, 0.5 M H₂SO₄ 中における電位サイクル下での Pt の溶解挙動に関する結果を紹介する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. 試料電極として, 水晶基板上に Au 薄膜を作製し, その上に Pt めっきをしたものを用いた. この Pt 電極の SEM 画像を図 2(a)に示す⁽¹¹⁾. めっき直後の Pt 電極は, 20 nm 以下の非常に小さな粒子で全体が覆われていることが確認できる. 電極表面の均一化とクリーニングを目的に, 0.5 M H₂SO₄ 中において電位範囲 0.05–1.4 V, 電位走査速度 100 mVs⁻¹ で

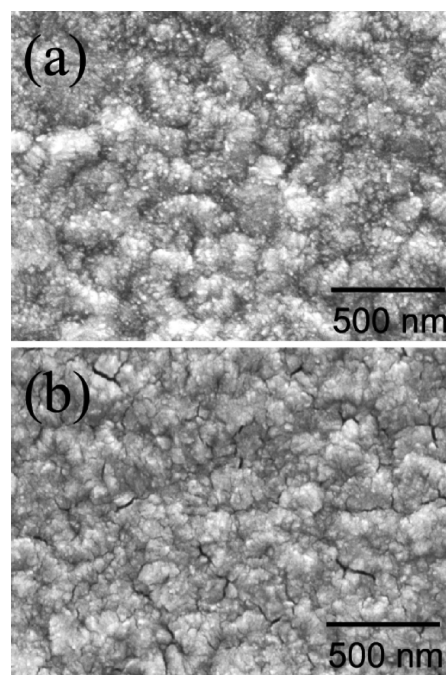


図2 (a)めっき後, (b)前処理後の Pt 電極の SEM 画像⁽¹¹⁾.

CV を 300 サイクル行った後の, Pt 電極の SEM 像を図 2(b)に示す⁽¹¹⁾. 電極表面から Pt 微粒子が消失し, 表面が均一になっていることが分かる. 特にこの処理は電極の ECSA に大きな影響を与え, 開始 50 サイクルにおいて急激な表面積の減少を引き起こす. その後, 100 サイクル以降 ECSA の減少は緩やかになる⁽¹¹⁾. そこで溶解試験の際には, 前処理として作製した Pt 電極に上述した条件で CV を 100 サイクル行い, 電極表面の均一化を図った. なお, めっき時に導入された残留応力が開放されたため, 数箇所クラックが形成されるが, 溶解試験に大きな影響を及ぼすものではないと考えている.

電位サイクル下での Pt の溶解に与える電位範囲の影響を解析するため, 繰り返し CV を行い CV の折り返し上限電位 (E_{upper}) と下限電位 (E_{lower}) の影響を調査した. 100 サイクルの CV を行った時の Pt 溶解量に及ぼす E_{upper} の影響を図 3 に示す⁽¹²⁾. CV は E_{lower} を 0.0 V に固定し, 0.5 M H₂SO₄ 中において走査速度 10 mVs⁻¹ で行った. Pt 溶解量は, 繰り返し CV 測定後直ちに溶液を取り出し, ICP 質量分析にて定量した. 図 3 より, Pt 溶解量は E_{upper} が上昇するにつれ増加し, 特に 1.0 V を超えると急激に溶解量が増大することが分かる. 図 3 に挿入されているグラフは, $E_{upper} = 0.4–1.0$ V の部分を拡大したものである. $\Delta W = 0.4$ ngcm⁻² 付近に引かれている横線は, CV を行う前の準備段階で溶解した Pt 量を示しており, この試験における定量限界と考えている. この結果より, 少なくとも 0.8 V よりも貴な電位範囲において Pt の溶解が進行することが分かった. なお, PEFC に搭載される Pt 触媒は 5 nm 以下のナノ微粒子で構成されており, 本研究の Pt 電極と比較し表面エネルギー的に不安定で

ある。そのため、0.8 V より卑な電位で Pt の腐食反応が起こる可能性がある⁽¹³⁾。

1000 サイクルの CV を行った時の Pt 溶解量に及ぼす E_{lower} の影響を図 4 に示す⁽¹²⁾。CV は E_{upper} を 1.4 V に固定し、0.5 M H_2SO_4 中において走査速度 100 mVs^{-1} で行った。図 4 より、電位範囲 0.9–1.4 V ではほとんど Pt は溶解しなかったが、 E_{lower} の低下に伴い Pt の溶解量が増大することが分かった。特に 0.6–0.9 V 付近の還元ピークを通る場合には、Pt 溶解量が急増した。

以上の結果から、Pt-O の形成と還元が繰り返される電位サイクルを行うことで、ナノレベルの Pt の溶解が起きることが明らかとなった。PEFC カソード環境 (0.6–1.5 V) では、Pt-O の形成・還元反応が避けられないため、この環境において Pt 溶解反応が Pt 触媒の劣化の起点となり得ることが示された。

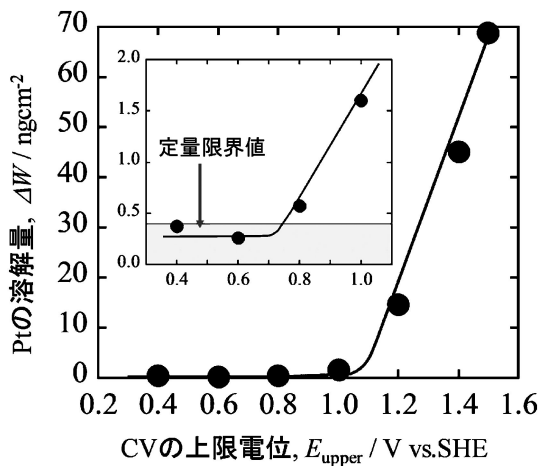


図 3 電位サイクル下での Pt の溶解量に与える CV の上限電位の影響⁽¹²⁾。CV は下限電位を 0.0 V に固定し、電位走査速度 10 mVs^{-1} で 100 サイクル行った。

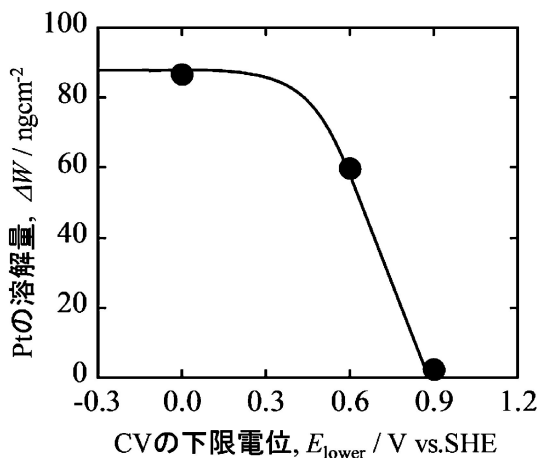


図 4 電位サイクル下での Pt の溶解量に与える CV の下限電位の影響⁽¹²⁾。CV は上限電位を 1.4 V に固定し、電位走査速度 100 mVs^{-1} で 1000 サイクル行った。

4. CFDE による電位サイクル下における Pt 溶解電位の解析

従来、Pt の酸化領域で形成される Pt-O は Pt の腐食を抑制すると考えられてきた。実際に定電位環境下においては、Pt-O の被覆率が上昇するにつれて Pt の溶解量が減少することが報告されている⁽¹²⁾。しかし上述の電位サイクル下での Pt 溶解試験結果では、Pt-O による Pt 表面の不動態化現象が不明確である。そこで、チャンネルフロー二重電極法 (CFDE) を用いて電位サイクル下における Pt の溶解電位を解析し、Pt の溶解に及ぼす Pt-O の役割に関して検討した。

CFDE は、物質移動を制御することにより、拡散の影響を排除した電荷移動反応を定量的に解析する対流ボルタンメトリー法の一つである⁽¹⁴⁾。筆者らが作製した CFDE セルを図 5 に示す⁽¹²⁾。セルは 2 枚の亚克力板を組み合わせた構造をしており、中のチャンネル内を溶液が流れる仕組みとなっている。このチャンネル内に溶液と接するように、Pt 作用極、対極、参照電極が設置されており、強制対流下において Pt の溶解試験を行った。加えて CFDE の最大の特長は、Pt 電極の下流側に 0.2 mm のギャップを挟んで Au 検出極が設置されている点である。この検出極を用いて上流の Pt 電極の反応生成物を捕捉し、その電流値から定量的に解析ができる。本研究では、図 6⁽¹²⁾のように上流の Pt 電極から溶解した Pt イオンを下流側の Au 検出極上で還元析出させることにより、Pt の溶解反応を解析した。上述したように、PEFC カソード模擬環境において Pt の主反応は Pt-O の形成と還元であり、Pt の溶解反応を CV の電流値から読み取る事はできないが、この CFDE を用いることで、電位サイクル下における Pt 溶解量を Au 検出極上での還元電流値から *in-situ* 定量分析することが可能となる。しかしながら、溶解する Pt 量が極めて微量 (1 サイクルあたり 1.0 ngcm^{-2} 以下) であり、検出極での電流応答からその析出電流を見出すことが困難であったため、CFDE と EPMA を併用し、以下に示す *ex-situ* 測定により電位サイクル下での Pt の溶解電位を解析した。

Pt 作用極において、電位範囲 0.05–1.5 V、電位走査速度 20 mVs^{-1} の条件で、CV を 1,000 あるいは 500 サイクル行い、Pt を溶解させた。一方で、電位サイクル中の Au 検出極の電位を、Pt イオンが還元析出する 0.3 V と析出しない 0.8 V

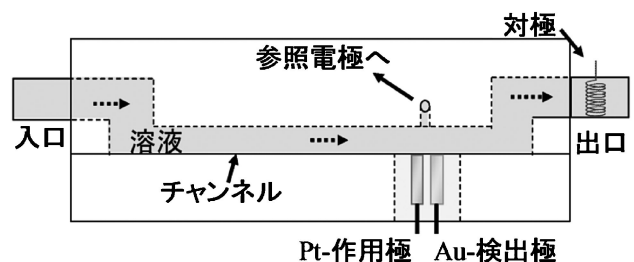
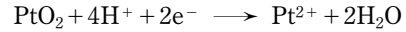


図 5 本研究で用いた CFDE セルの模式図⁽¹²⁾。

の間で切り替えた。すなわち、溶解挙動を調べたい電位域に Pt 作用極が分極されているときだけ Au 検出極の電位を 0.3 V に設定し、Pt 作用極がその他の電位域に分極されている時は 0.8 V に切り替わるようプログラムした。電位サイクル終了後に、図 6 に示す Au 検出極の上流側約 20 μm の範囲を EPMA で分析し、Pt の電析の有無を検証した。

電位サイクル後の Au 検出極の EPMA 定性分析結果を図 7 示す⁽¹²⁾。Pt 作用極の電位が図中に示す電位範囲にあるときのみ、検出極の電位を 0.3 V に保持した。0.605 nm 付近に見られるピークは Pt に起因し、このピークが出ている電位範囲において Pt の溶解反応が起こったと考えることができる。つまり、CV の正方向走査時(図 7(a))には電位範囲 0.6→1.2, 1.2→1.4 V で Pt の溶解が起きており、ピークの大きさから溶解量は電位の上昇とともに増大していると考えられる。このことから、動電位環境下において今まで予測されてきた Pt-O による不動態化は起きず、Pt はアノード溶

解し続けることが明らかとなった。また逆方向走査時(図 7 (b))には、1.2→1.0, 1.0→0.6 V で Pt の溶解が起きていた。この電位範囲では還元電流が流れているため、正方向走査時に形成した PtO₂ が Pt へ還元する際に、一部の PtO₂ が以下のような還元溶解反応⁽¹⁵⁾を引き起こすと考えられる。



最近では、CFDE の進化とともに溶解した Pt イオンの価数が明らかにされるなど、Pt の溶解機構の全容解明に向け着实に進んでいる⁽¹⁶⁾。

5. 電位サイクル下における Pt の溶解機構と今後の展望

以上の結果より想定される、0.5 M H₂SO₄ 溶液中 0.05–1.5 V での Pt の溶解機構を簡単に紹介する⁽¹²⁾。0.6→1.2 V では、Pt-O の形成反応と同時にキンク・ステップ等の不安定な表面サイトからごく一部の Pt が 2 価でアノード溶解する。Pt-O の厚さが 1ML 以上となる 1.2 V 以上では、酸素原子が Pt 内部に侵入する Place Exchange が始まり⁽⁹⁾、Pt-Pt 結合が切れ配位不飽和となった Pt がアノード溶解すると考えられる。また逆方向走査時には 1.2→0.6 V において、Pt-O の還元反応と同時に正方向走査時に形成した PtO₂ の還元溶解反応が起こる。電位サイクル下では、Pt-O が還元され裸の Pt 表面が繰り返し出現するため、上記の溶解反応が繰り返されサイクル数の増加に伴い Pt の溶解量は蓄積される。

電位サイクル下では Place Exchange が発生する 1.2 V 以上の電位において、Pt の溶解反応が加速する。そのため、Pt 触媒の電位が 1.2 V 以下となるように PEFC カソード環境を制御することが、触媒劣化を抑制するために重要である。しかし、PEFC の低コスト化と耐久性の向上のためには、1.4 V 程度まで電位が上昇しても溶解しない高耐食性の Pt 系触媒を見出す必要がある。

Pt 触媒研究の中心は言うまでもなく触媒活性の向上に関する研究であり、これまでにたくさんの知見が得られ、酸素還元活性の発現機構の解明に近づくとともに、その機構に基づく材料因子の制御による触媒の高活性化が進んでいる。しかし触媒の劣化機構に関しては、その本質が理解されているは言い難く、明確な目的意識のもとに材料を制御し触媒の高耐久化に取り組んでいる研究は少ない。そのため、今後さらに Pt 表面の耐久性に関する基礎研究の重要性が増してくると思われる。高耐食性 Pt 表面の構築を目指し、現在筆者らは原子レベルで表面を制御した Pt 単結晶や、Pt 合金の脱合金化により表面に形成した 3 原子層程度の Pt 濃縮層の溶解機構に関する研究を進めている。表面構造の違いで電気化学特性が容易に変化する Pt の表面を制御しながら、ナノレベルの溶解挙動を評価することは非常に困難であるが、表面構造と耐食性との関係を解明することが Pt 触媒の耐久性の向上と Pt 使用量の低下への指針となり、PEFC の普及につながるかと信じている。

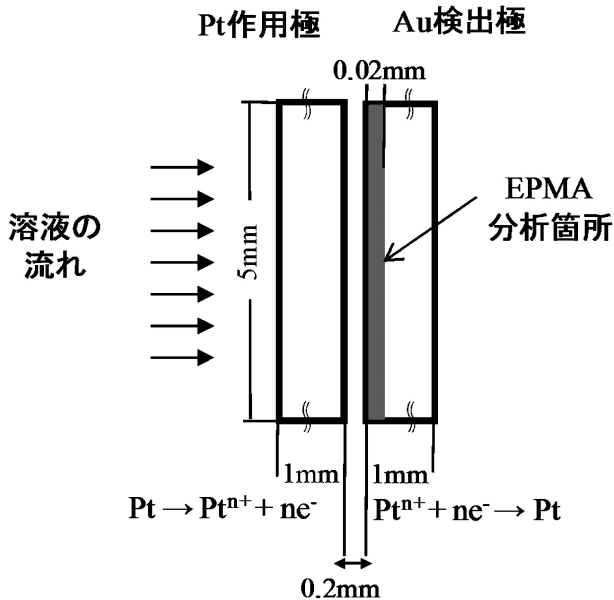


図 6 Au 検出極による溶解 Pt イオンの検出と EPMA 分析エリア⁽¹²⁾。

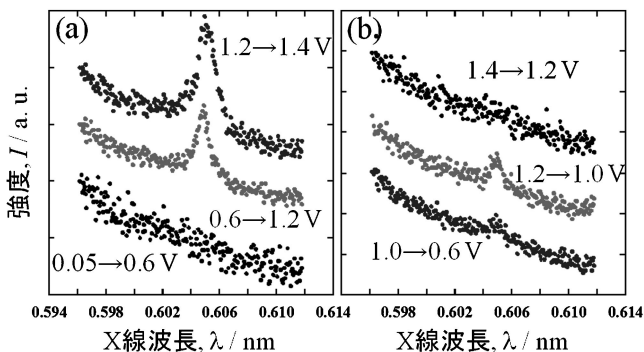


図 7 電位サイクル Pt 溶解試験後の Au 検出極表面の EPMA 分析結果⁽¹²⁾。Pt 作用極が図中の電位範囲ある時のみ、Au 検出極を 0.3 V に保持した。

6. おわりに

本稿では、筆者らが行ってきた Pt 溶解に関する基礎研究の中から、FCV の運転環境を模擬した電位サイクル下における Pt の溶解特性解析について概説した。本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、東京工業大学大学院理工学研究科・西方篤教授、水流徹名誉教授、Amar Prasad Yadav 博士には、終始懇切なる御指導、御鞭撻を頂いた。また、東北大学大学院工学研究科・原信義教授、武藤泉教授には、幾度となく貴重な御指導、御助言を頂いた。本研究の ICP 分析、EPMA 測定の際には、東京工業大学大岡山分析支援センター・大塚洋子氏、飯山孝志氏に格別の御支援を頂いた。関係各位に感謝の意を表する。

文 献

- (1) Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby and D. Morgan: *Top. Catal.*, **46**(2007), 285-305.
- (2) P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha and H. A. Gasteiger: *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2005), A2256-A2271.
- (3) A. C. C. Tseung and S. C. Dhara: *Electrochim. Acta*, **20**(1975), 681-683.
- (4) M. Pourbaix: *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, (1974), 378-383.
- (5) M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T.

- J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan and P. T. Yu: *J. Electrochem. Soc. Interface*, **14**(3) (2005), 24-35.
- (6) A. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry and T. D. Jarvi: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**(2005), A273-A276.
- (7) G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga and Y. S. Park: *Electrochim. Acta*, **49**(2004), 1451-1459.
- (8) A. Sun, J. Franc and D. D. Macdald: *J. Electrochem. Soc.*, **153**(2006), B260-B277.
- (9) H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato and Y. Imai: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009), 6293-6300.
- (10) E. F. Holby, J. Greeley and D. Morgan: *J. Phys. Chem. C*, **116**(2012), 9942-9946.
- (11) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru: *J. Electroanal. Chem.*, **662**(2011), 379-383.
- (12) Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru: *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2012), F779-F786.
- (13) L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki and G. Ceder: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010), 596-600.
- (14) 青木幸一, 徳田耕一: *Electrochemistry*, **53**(1985), 567-570.
- (15) D. C. Johnson, D. C. Napp and S. Bruckenstein: *Electrochim. Acta*, **15**(1970), 1493-1509.
- (16) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata: *ECS Trans.*, **58**(2013), 1309-1320.



菅原 優

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2008年4月 日本学術振興会特別研究員(DC1)
 2010年9月 東京工業大学 大学院理工学研究科 博士課程修了
 2010年10月 現職
 専門分野: 腐食防食学, 金属電気化学
 ©PEFC に使用される金属材料の腐食劣化, 鉄鋼材料の大气腐食, 局部腐食及び水素脆化に関する電気化学的研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★