

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月24日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560693

研究課題名（和文） 金属酸化物の擬似容量を利用した固体高分子形燃料電池用高耐久性カソード触媒の創製

研究課題名（英文） Development of Cathode Catalysts with High Durability for Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Pseudocapacitance of Metal Oxides

研究代表者

野原 慎士 (NOHARA SHINJI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授

研究者番号：40326278

研究成果の概要（和文）：市販 Pt/GCB（黒鉛化カーボンブラック）触媒に、火炎法で合成した Nb-SnO₂ を添加することにより、電流ステップによる電極の電位上昇が大きく抑制された。また、膜電極接合体（MEA）の起動停止模擬試験においても、Nb-SnO₂ 添加により、試験サイクルによる電気化学活性表面積（ECA）の減少が抑制された。試験後の構造・組成解析からもその耐久性向上の原因がカーボン劣化の抑制であることが強く示唆された。

研究成果の概要（英文）：Addition of Nb-SnO₂ prepared by flame combustion method resulted in suppression of a rise in the potential of electrodes with commercial Pt/GCB (graphitized carbon black) catalysts. In the simulated startup/shutdown cycling of membrane electrode assembly (MEA), it was found that addition of the Nb-SnO₂ suppressed decay in the electrochemical active area (ECA) during the test. Structural and compositional analyses of MEAs after the test strongly suggested that it should be due to suppression of degradation of carbon in the catalyst layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：固体高分子形燃料電池、金属酸化物、擬似容量、カソード触媒、カーボン劣化、酸化スズ、起動停止

1. 研究開始当初の背景

近年、固体高分子形燃料電池（PEFC）は、電気自動車用駆動電源や定置用電源としての実用化、広い普及が大いに期待されているが、一方、起動停止時において、アノードに酸素が混入することにより、局所的にカソードが高電位状態となり、担体のカーボンが腐食（ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$ ）することが問題の一つとなっている。その解決策として、

カーボン粒子表面のグラファイト化や脱カーボン担体の研究開発などが行われている。しかしながら、PEFCの今後の実用化、普及のためには、さらなる高性能でかつ十分な耐久性を有する担体の開発が望まれている。

これまで、PEFCの負荷変動における大きな出力変化を緩和する一つの手段として、燃料電池と電気化学キャパシタの二つのデバイスを組み合わせることが行われてきた。ま

た、Nakano らは、省スペース化を図るために、これらの二つの機能を1つの電極内でまかなうことを提案し、従来のPEFC用白金担持カーボン触媒とレドックスキャパシタ用の擬似容量を有する導電性高分子とをハイブリッド化し、その可能性を示した[1]。

レドックスキャパシタ用金属酸化物電極は一般的に電池用の電極に比べてレート特性（急速充電、大電流放電）に著しく優れ、サイクル寿命も非常に長いという大きな特長を有する。このような材料をPEFCのカソードと複合化（ハイブリッド化）すると、起動停止時に、擬似容量を有する金属酸化物において一時的に蓄電が起こり、カーボン担体の局所的な電位上昇が抑えられ、その腐食が解消、あるいは大きく低減できるのではないかと期待できる。

上記のように Nakano らはすでに出力変化の緩和のためにこのようなハイブリッド化を提案しているが、起動停止時のカーボン腐食の低減を目的として、キャパシタ材料と白金担持カーボン触媒を複合化し、カーボン腐食やPEFCの耐久性について詳細に検討した研究例は国内外でも見当たらない。また、白金担持カーボン触媒と複合化させるキャパシタ材料として、大きな擬似容量を有する金属酸化物が用いられている研究例も皆無である。

このような背景から、擬似容量を有する金属酸化物をPEFCのカソード触媒とハイブリッド化することによって、カソードのカーボン腐食を抑制し、PEFCの耐久性を向上させるという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、固体高分子形燃料電池(PEFC)の起動停止時におけるカソード触媒のカーボン劣化を低減することを目的として、大きな擬似容量を示すレドックスキャパシタ用金属酸化物に着目し、その金属酸化物を白金担持カーボンと複合化することにより新規なカソード触媒を開発し、カーボン劣化に及ぼす効果について検討する。また、耐久性試験における個々の材料の構造変化や界面での相互作用、反応機構についても詳細に検討し、さらなるカーボン劣化の低減を図る。

3. 研究の方法

(1) 火炎法による Nb-SnO₂ の合成と評価

ここでは、金属酸化物として酸化スズとして、本研究グループですでにPt触媒の担体として優れた耐久性を実証している、火炎法で合成したNbドーパした酸化スズ(Nb-SnO₂) [2]を主として用いた。Nb-SnO₂はスプレーノズルで有機金属錯体溶液を火炎中に噴霧し、原料溶液から瞬時に目的酸化物を合成する火炎法を用いて合成した[2,3]。Nbドーパ量

は4 atom%である。合成した試料は熱処理を行った。比較のために化学合成(液相法)[4]によるSnO₂粉末の作製も行った。これらの粉末試料はX線回折、透過電子顕微鏡(TEM)観察により微細構造を調べるとともに、BET比表面積を測定した。

(2) サイクリックボルタンメトリー (CV)

市販Pt/GCB(黒鉛化カーボンブラック)触媒(TEC10EA50E、46.0 wt%、田中貴金属工業)と合成したNb-SnO₂粉末を体積比1:1で混合し、この混合物(Pt/GCB+Nb-SnO₂)をグラスカーボンディスク電極上に、担持し、Nafionで被覆した。電解液に0.1 M HClO₄、対極にPt線、参照極に可逆水素電極(RHE)を用い、室温でCV測定を行った。セル内でN₂脱気することで電解液中の溶存酸素を取り除き、ディスク電極を電気化学的にクリーニングした後、電位範囲0.05~1.0 V、掃引速度0.1 V s⁻¹の条件でCV曲線を取得した。

(3) 電流ステップ法

酸化電流に対する電位応答へのNb-SnO₂添加の影響を調べるために、作製したディスク電極の電位を0.9 Vで30秒保持した後、種々の酸化電流値までステップさせ、電位の経時変化を室温で測定した。

(4) MEAの作製および評価

市販のPt/GCB触媒、Nb-SnO₂粉末、純水、エタノール、5wt%ナフィオン溶液(デュポン株式会社)から遊星ボールミルにより触媒ペーストを作製した。比較のためNb-SnO₂粉末なしのものも作製した。電極はパルススワールスプレー法でガス拡散層上に直接ペーストを噴霧し、触媒層を形成させ、乾燥させてガス拡散電極とした。そして、電解質膜にNRE212を用いてその両端を2枚の電極で挟み込み、ホットプレスし、MEAを完成させた。

JARI標準セル中に作製したMEAを組み込み、CV測定(アノード:H₂、カソード:N₂)およびI-V測定(アノード:H₂、カソード:Air)を65°C、100%RHで行った。

(5) 起動停止模擬試験

水素と空気を自動で30秒毎に交互にアノードに導入するコンピュータ制御のシステムを構築し、起動停止模擬試験(65°C、100%RH)を行うことにより耐久性を評価した。この試験の規定回数ごとにCV測定とI-V測定を行い、カソード触媒へのNb-SnO₂添加効果を検討した。起動停止模擬試験前後のMEAについて、レーザーラマン分光法、SEM、EDXを用いて、劣化による微細構造および組成変化を評価した。

4. 研究成果

(1) 火炎法で合成した Nb-SnO₂ の構造および物性

火炎法で合成した Nb-SnO₂ は、X 線回折から、Nb の酸化物など SnO₂ 以外のピークはほとんど観測されず、ほぼ一つの SnO₂ 相から成ることがわかった。また、本条件で合成した Nb-SnO₂ の比表面積は 37m²g⁻¹ であった。

Fig. 1 に火炎法で作製した Nb-SnO₂ の TEM 像を示す。一次粒子の粒子径は 5~10 nm 程度で、格子縞より非常に結晶性が高いことが観測された。また、これらの一次粒子同士が部分的に融着し、連珠構造を形成していた。このような特徴的な連珠構造と Nb ドープにより、良好な導電性ネットワークが 3 次元的に形成され、Nb-SnO₂ 自身の充放電反応はスムーズに進行することが期待できる。

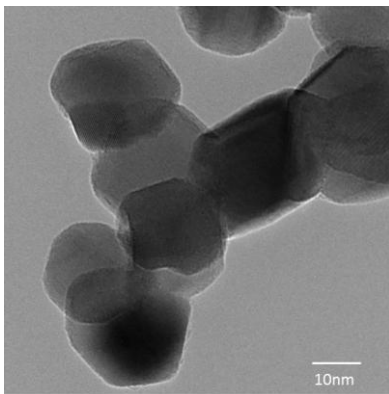


Fig. 1 TEM images of Nb-SnO₂ synthesized by the flame combustion

(2) 電極の電気化学特性

Fig. 2 に Pt/GCB のみと Pt/GC + Nb-SnO₂ の電極の CV 波形を示す。水素吸着波から算出した電気化学的活性表面積 (ECA) は、Pt/GCB 単味で 76 m²g⁻¹、火炎法による Nb-SnO₂ を添加したものが 73 m²g⁻¹ と近い値を示している。

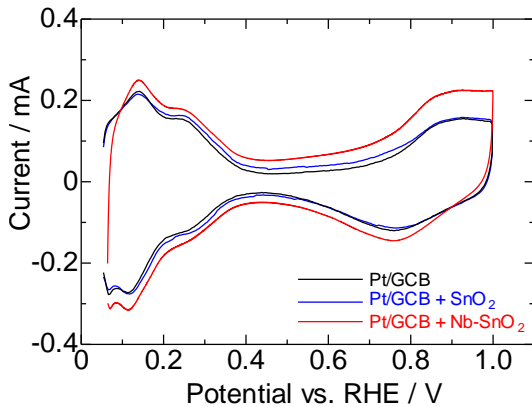
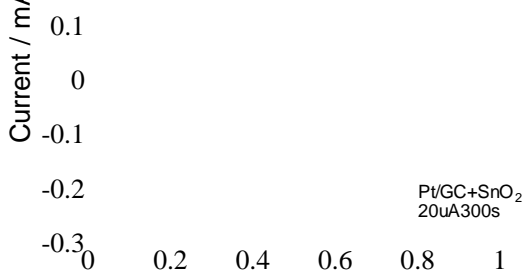


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt/GCB, Pt/GCB + SnO₂ (chemical synthesis) and Pt/GCB + Nb-SnO₂ (flame combustion method) electrodes.



一方で、二重層容量値 (0.45 V) が Nb-SnO₂ 添加により大きく増大し、その増加分は液相法で化学合成した SnO₂ 添加の電極よりも大きかった。これらの二重層容量値の増加は下記の提案されている反応[5]に基づく擬似容量を含むと考えられる。

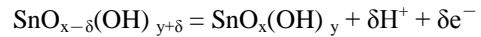


Fig. 3 に一定酸化電流を印可した際の 0.2 秒後までの電位応答を示す。すべての試料で電極の電位上昇が観察されたが、Pt/GCB 単味のものに比べ化学合成した SnO₂ を添加することで、電位上昇が抑制され、火炎法による Nb-SnO₂ の添加でさらに抑制された。擬似容量を有する酸化スズの酸化反応が起こることにより、電極全体の電位上昇が抑えられたと考えられる。また Nb-SnO₂ では印可する酸化電流値が大きいほど、電位上昇が大きく抑制され、0.2 秒後で 2 mA では約 0.1 V、5 mA では 0.3 V 近く抑制された。これは Pt/GCB 触媒のみが関与する酸化反応に比べて、Nb-SnO₂ の擬似容量に起因する酸化反応の速度がかなり速いためであると考えられる。この結果は、Nb-SnO₂ を MEA のカソード触媒層に添加することにより、燃料電池の起動停止時にカソードの電位上昇が抑えられ、カーボンの劣化が抑制される可能性を強く示唆している。

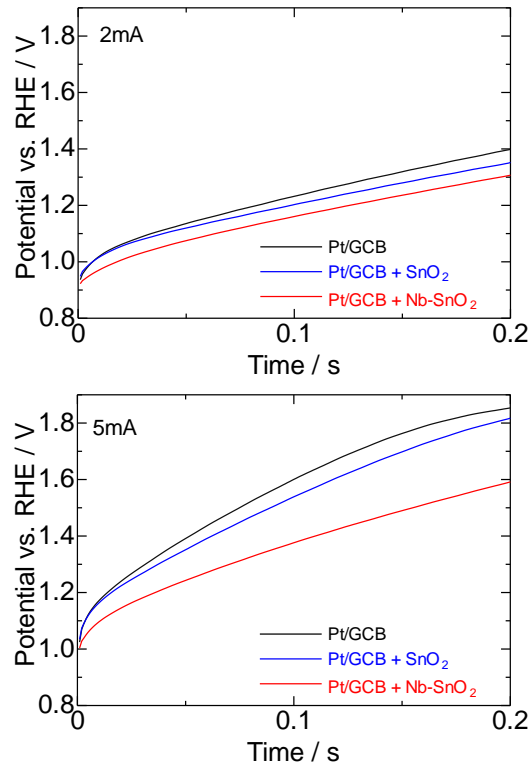


Fig. 3 Time courses of potential of Pt/GCB, Pt/GCB + SnO₂ and Pt/GCB + Nb-SnO₂ electrodes.

(3) MEA の耐久性に及ぼす Nb-SnO₂ の添加効果

起動停止模擬試験前の市販 Pt/GCB およびそれに Nb-SnO₂ を添加した際の CV 波形を Fig. 4 に示す。両者とも類似の波形を示し、水素吸着波から算出した ECA の値は Pt/GCB 単身で 42 m²g⁻¹、Nb-SnO₂ を添加したものが 41 m²g⁻¹ と近い値を示した。一方、二重層電流値は Nb-SnO₂ 添加により約 2 倍に増加した。

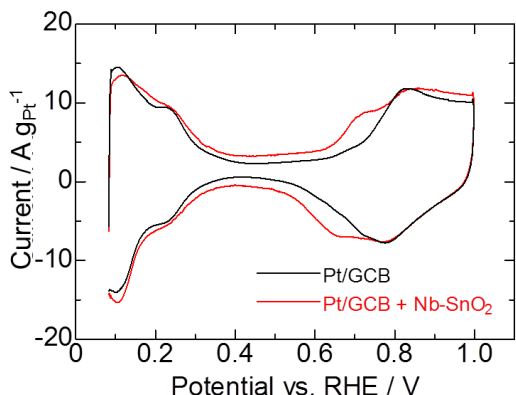


Fig. 4 Cyclic voltammograms of MEAs with Pt/GCB and Pt/GCB + Nb-SnO₂.

Fig. 5 に起動停止模擬試験による ECA 値の変化を示す。Nb-SnO₂ を添加した場合、200 サイクル以降で ECA の減少が抑制され、Pt/GCB の初期 ECA 値の半減期は、Nb-SnO₂ 添加により約 1.5 倍となった。これは、電極での結果からも起動停止模擬試験時に電位上昇が抑えられ、カーボンの脱落や Pt の凝集が抑制されたことを強く示唆している。Nb-SnO₂ 添加は起動停止時に触媒劣化を抑制するための有効な手段の 1 つであることが明らかになった。

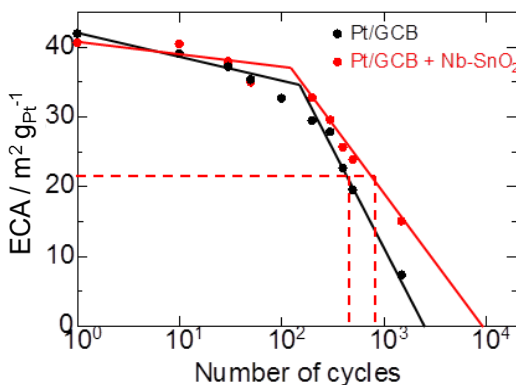


Fig. 5 ECA as a function of cycle numbers for MEAs with Pt/GCB and Pt/GCB + Nb-SnO₂.

一方、I-V 特性においては、本測定条件 (65°C、100%RH) では、Nb-SnO₂ を添加した場合は特に高電流密度領域での初期性能が低いことがわかり、フラッディングの影響が考えられるが、運転条件、触媒層のさらな

る検討により、特性改善が見込める可能性がある。

(4) 起動停止模擬試験による MEA の構造・組成変化

試験前後のラマンスペクトル測定により、Nb-SnO₂ の添加により、未添加のものに比べカーボン劣化が少し抑制される傾向を観測した。

また、試験後の MEA 断面の SEM 像から Nb-SnO₂ 未添加の場合、ガス流路入口、出口部分で特にカーボン劣化によると考えられる触媒層の薄化が顕著に観測されたが、Nb-SnO₂ 添加の場合はその薄化はほとんど見られなかった。さらに、EDX 分析から、Nb-SnO₂ 添加により電解質膜中に形成される Pt バンドの電解質内部への広がりが抑制されることも明らかとなった。

これらの結果は、Nb-SnO₂ 添加による耐久性向上が、電位上昇の抑制により、カーボン劣化、Pt の溶解や脱落が抑制されたことによるものであることを強く支持している。

参考文献

- [1] H. Nakano et al., *Electrochemistry*, **74**, 394 (2006).
- [2] 千野ら, 電気化学会第 79 回大会要旨集, 1P23, p.429 (2012).
- [3] K. Kakinuma et al., *Electrochim. Acta*, **56**, 2881 (2011).
- [4] Z.-A. Hu et al., *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 990 (2009).
- [5] S.-W. Hwang and S.-H. Hyun, *J. Power Sources*, **172**, 451 (2007).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

①山下裕己、野原慎士、内田誠、内田裕之、渡辺政廣、疑似容量を有する酸化スズの添加による固体高分子形燃料電池用カソード触媒の高耐久化、第22回電極材料研究会、甲府、2012.7.27

6. 研究組織

(1)研究代表者

野原 慎士 (NOHARA SHINJI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授

研究者番号：40326278

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし