

アナリティカルレポート

多孔質マイクロ電極を用いる燃料電池アノード触媒の評価

山田 昭博¹, 山田 明文², 梅田 実^{®2}

1 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は発電効率の高さ, 地球温暖化ガスの発生削減などの有効性から実用化に向けて多くの研究開発が進められている^{1)~4)}. 発電の燃料としては水素, 天然ガス, メタノールをはじめ, 様々な燃料が検討されている. その中で, 天然ガスなどの化石燃料を用いて PEFC を運転する際に, 燃料を改質することにより得られる改質水素ガスを使用するが, 改質ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO) により白金を主とする電極触媒が被毒を受け, 性能が低下してしまう. そのため, 現在の PEFC の寿命を伸ばすために, CO 被毒に強い触媒の開発が期待されている. 触媒開発を行うためには, その影響を正しく評価することが必要となる. これまでの電極触媒の性能評価としては, 膜電極接合体を用いる方法⁵⁾や回転ディスク電極法などが用いられている⁶⁾. しかしながら, これらの測定法ではバインダーとしてナフィオンなどを添加しなければならず, これらの影響が大きく出ることとなる.

マイクロ電極⁷⁾は, PEFC などの電極反応を調べるためには非常に効果的な測定技術である^{8)~10)}. 特に多孔質マイクロ電極を用いる手法は, カーボンブラックや白金担持カーボン (Pt/C)/Nafion 界面などの還元反応を調べるために用いられている^{11)~14)}. 著者らのグループでは, 多孔質マイクロ電極を用いた電気化学的評価¹⁵⁾¹⁶⁾を行っており, 粉体である電極触媒を非常に小さい穴に充填することにより触媒の評価を行うため, バインダーなどの添加を必要とせず, 純粋に触媒そのものの評価を行うことが可能となる.

そこで本研究では, 粉末触媒の電気化学特性を簡便に評価できる多孔質マイクロ電極技術を用いて, CO を含む水素ガスによるアノード触媒の水素酸化特性を評価する系の確立を行うとともに, アノード触媒の違いによる CO 酸化の比較を目的とした. 更に, この評価系により得られた CO 酸化と思われるピークを確認するために, 純 CO を吸

着させたアノード触媒に対する CO 酸化の測定である CO ストリッピングボルタモグラムの測定を行ったので, 併せて報告する.

2 実験方法

文献¹⁵⁾に準じてマイクロ電極の製作を行った. マイクロ電極のイメージを Fig. 1 に, 作製の概略を以下に示す. 直径 50 μm の金線をガラスキャピラリー中に減圧封入し, 先端を研磨した. その後, 1 mol dm⁻³ 塩酸水溶液中で定電流エッチングを行い, 深さ 10~20 μm の空隙を持つマイクロ電極を作製した. 作製したマイクロ電極の空隙に電極触媒を充填してボルタモグラムの測定を行った. 触媒としては田中貴金属工業製 46.8 wt% 白金担持カーボン (50% PtC), 及び 49.4 wt% 白金-ルテニウム担持カーボン (原子比 1:1, 同 50% Pt-Ru/C) を用いた.

電気化学測定はガラス三電極式セルを用いて行い, 測定溶液には 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ を用いた. 水素の逸散を防ぐために水封を設置した. 作用極には触媒を充填したマイクロ電極を, 参照電極には Ag/Ag₂SO₄ を, 対照電極としては白金^{はく}を用いた. なお, 本報告では電位を標準水素電極 (NHE) 基準として示した. NHE 基準への変換は, 実験に用いた Ag/Ag₂SO₄ 電極と NHE 標準電極の電位差により補正することで行った.

測定対象ガスとしては, 純水素, 1000 ppm の CO を加

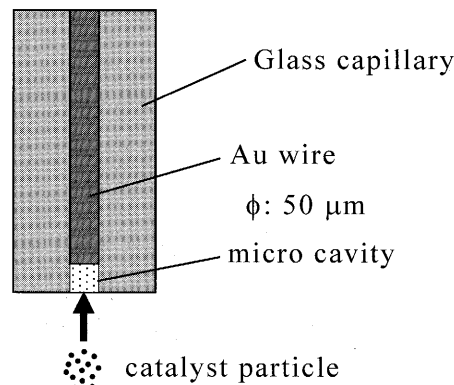


Fig. 1 Schematic illustration of porous microelectrode

¹ 新潟県工業技術総合研究所: 950-0915 新潟県新潟市鏡西 1-11-1

² 長岡技術科学大学物質・材料系: 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

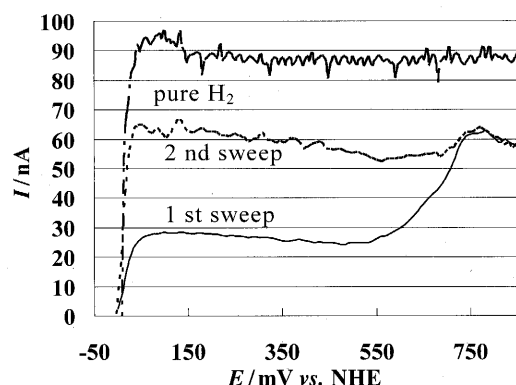


Fig. 2 Results of voltammogram using 50% Pt/C as a catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ under pure hydrogen and CO-containing hydrogen atmosphere

えた水素ガス及び純 CO ガスを用いた。水素及び 1000 ppm の CO 入り水素ガスによるアノード触媒の測定では、水素ガスでは 30 分、CO 入り水素ガスでは 1 時間レストポテンシャルにてバブリングを行い、レストポテンシャルより貴側へ 1 mV/s の掃引速度にて目的とする電圧まで掃引を行った。その後直ちに 2 回目の掃引を同条件で行った。CO ストリッピングボルタモグラムの測定では、純 CO ガスを 30 分レストポテンシャルにてバブリングを行い、CO を触媒へと吸着させ、その後 20 分の窒素バブリングにより残存している CO を除去してから、1, 10, 50 mV/s の掃引速度にてサイクリックボルタモグラムの測定を行った。温度を変化させたボルタモグラムの測定では、目的温度にて 30 分レストポテンシャルにて CO を吸着させ、その後の操作は同様に行った。水素の存在下での CO 酸化の測定では、室温でレストポテンシャルにて純 CO ガスを 30 分バブリングし、その後水素ガスを 30 分バブリングした後に水素雰囲気下の条件にて測定を行った。

3 結果と考察

3.1 CO 入り水素ガスによるアノード触媒の評価

多孔質マイクロ電極を用いた 50% Pt/C 触媒での水素酸化のボルタモグラムの Fig. 2 に示す。水素を 30 分バブリングした後測定を行ったところ、水素酸化に伴う電流値の上昇が認められ、その後特に目立ったピークは認められなかった (Fig. 2 中 pure H_2)。同様に、多孔質マイクロ電極を用いて、1000 ppm CO 入り水素雰囲気下の 50% Pt/C 触媒における水素酸化ボルタモグラムの Fig. 2 に示す。1 回目の掃引 (Fig. 2 中 1 st sweep) において、0 mV vs. NHE 付近から水素酸化に伴うと思われる 1 段目の酸化電流の立ち上がり、その後約 550 mV vs. NHE より立ち上がる 2 段目の酸化電流が認められた。1 回目の掃引直後に行った 2 回目の掃引においては、ほぼ 1 段目の酸化電

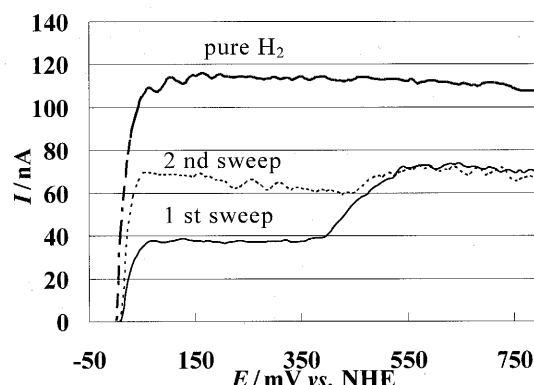


Fig. 3 Results of voltammogram using 50% Pt-Ru/C as a catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

流のみが認められ、しかもその電流値は第 1 回掃引の最大電流値とほぼ一致していた。以上の結果より、1 段目の酸化電流は水素酸化による電流、そして CO 入り水素ガスを用いた際に認められる 2 段目の酸化電流は CO の酸化電流と考えられる。加えて 1 回目の掃引で現れた約 750 mV のピークが 2 回目では小さくなっており、かつ 2 回目の掃引では 0 mV 付近の電流値が大きくなっていること、また、このボルタモグラムが純水素において測定されたものとよく似ていることから、1 回目の掃引により触媒の CO 吸着、すなわち CO による触媒被毒がほぼ解消されたものと考えられた。

以上のように、これまでバインダーなどがなければ測定できなかった粉末触媒に与える CO 被毒の影響を、多孔質マイクロ電極を用いて直接測定することができた。

次に触媒を 50% Pt-Ru/C として実験を行った結果を Fig. 3 に示す。Pt/C 同様に、水素ガスを用いた際には水素の酸化に伴う酸化電流の立ち上がりのみが認められ、CO 入り水素を用いた際には 1 回目の掃引では約 0 mV vs. NHE からの水素酸化に伴う電流の立ち上がり、約 400 mV vs. NHE から CO 酸化に由来すると思われる酸化電流の立ち上がりが認められた。直後の 2 回目の掃引では Pt/C 同様に CO 被毒がほぼ解消されたことが分かる。

50% Pt/C と 50% Pt-Ru/C における CO 入り水素ガスを用いた酸化電流測定のそれぞれ 1 回目の掃引について比較したグラフを Fig. 4 に示す。1 段目の水素酸化に伴う立ち上がり電位は両者ともほぼ同じであったが、2 段目の立ち上がり電位は、Ru を含むものでは Pt/C に比べて約 150 mV 卑の方向へシフトしていた。この電位差が Ru の添加効果による CO 被毒の低減作用によるものであると考えられる。

上記のように、マイクロ電極を用いて電極触媒の CO 被毒に対する触媒への影響を直接評価できる系を確立することができた。併せて吸着 CO の酸化に由来する 2 段目の

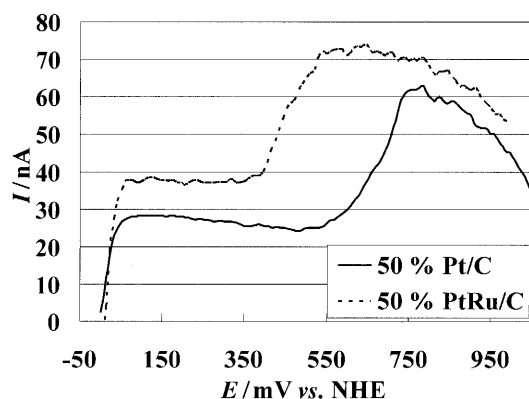


Fig. 4 Comparison of the results in Pt/C and Pt-Ru/C

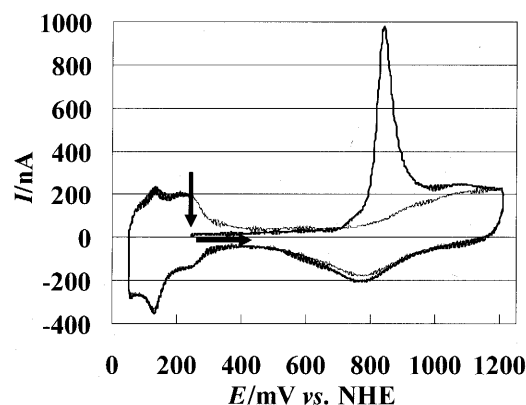


Fig. 5 CO stripping voltammogram of 50% Pt/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Arrows shows the start point and the direction of scan.

立ち上がり電位を比較することにより, CO 被毒に強い触媒の評価にもこの系が利用できることを示唆している。

3.2 CO ストリッピングボルタモグラムの測定

CO 入り水素の条件にて得られた第 2 段目の酸化電流が表面に吸着した CO の酸化によるものであることを確認するために, 触媒表面に CO を吸着させた後にサイクリックボルタモグラムの測定する, CO ストリッピングボルタモグラムの測定を行った。また, CO の酸化電流に与える掃引速度及び温度依存性についても併せて検討を行った。

まず, 50% Pt/C を用いて CO ストリッピングボルタモグラムの測定した。測定方法としては, レストポテンシャルにて CO を 30 分吸着させ, その後 20 分の窒素バブリングを行い, 残存している CO を除去してから, 10 mV/s の掃引速度にてサイクリックボルタモグラムの測定を行った。結果を Fig. 5 に示す。CO 入り水素における CO 酸化の測定結果 (Fig. 2) と比較すると, CO 入り水素条件下

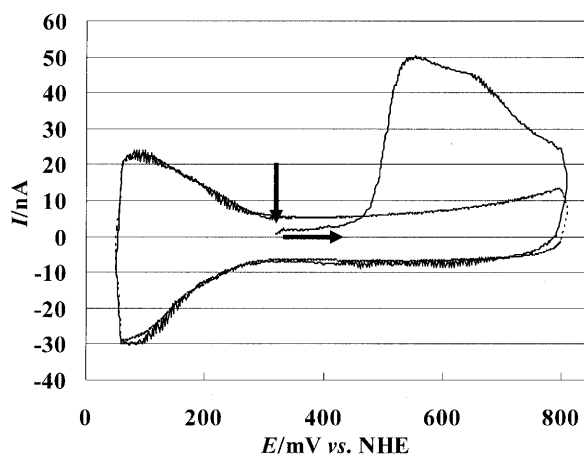


Fig. 6 CO stripping voltammogram of 50% Pt-Ru/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Arrows shows the start point and the direction of scan.

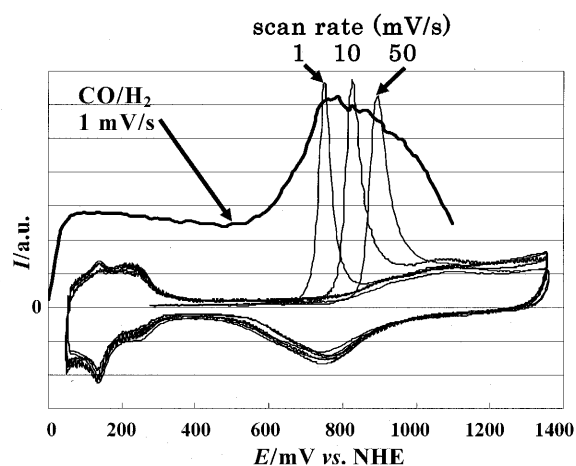


Fig. 7 CO stripping voltammogram of 50% Pt/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at various scan rate

における CO 酸化に伴う立ち上がり電位は純 CO の酸化に伴う電位に比べて約 150 mV 貴側へとシフトしていた。

同様に, 50% Pt-Ru/C について測定したところ, CO 酸化に由来するピークが得られた (Fig. 6)。CO 入り水素における CO 酸化の測定結果 (Fig. 3) と比較すると, CO 入り水素では純 CO の酸化に伴う電位に比べて立ち上がり電位が約 70 mV 貴側へとシフトしていた。

CO 酸化電流の測定において, 立ち上がり電位が異なる理由として掃引速度の影響が考えられた。そこで, 50% Pt/C を用いて掃引速度を 1, 10 及び 50 mV/s と変化させてボルタモグラムの測定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。掃引速度の変化により, CO ストリッピングに伴う立ち上がり電位はシフトした。CO 入り水素の条件と同じ 1 mV/s にて掃引した場合には, CO 入り水素のボルタモ

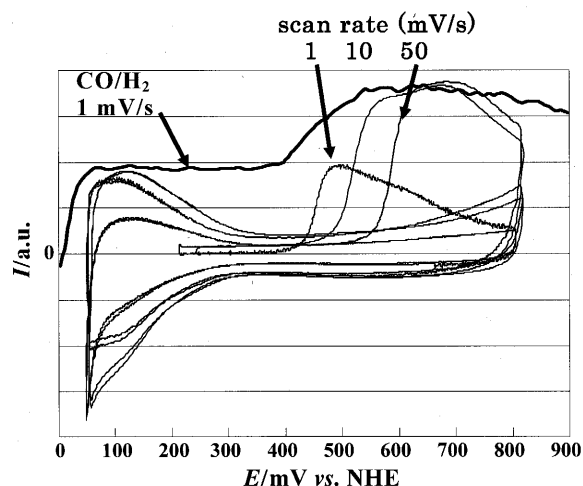


Fig. 8 CO stripping voltammogram of 50% Pt-Ru/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at various scan rate

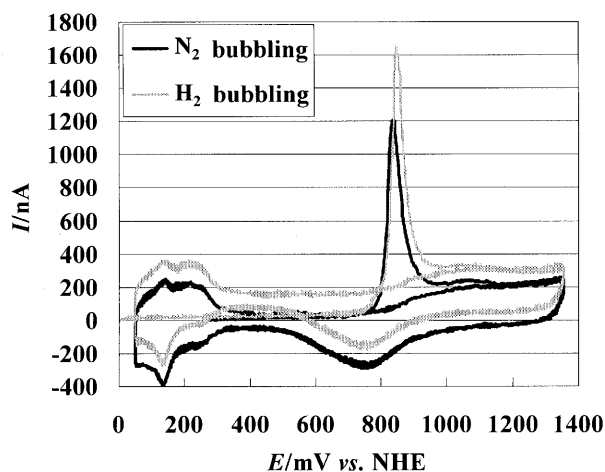


Fig. 9 CO stripping voltammogram of 50% Pt/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ under hydrogen atmosphere after CO adsorption

グラムで得られたピーク位置とは一致したものの、立ち上がり電位は異なっていた。触媒表面への CO 吸着状態が同じであれば、50% Pt/C における CO 酸化に伴う立ち上がり電位は同じにならなければならないが、水素の存在により、白金上の CO 吸着サイトに変化が生じている可能性が考えられる。

同様に、50% Pt-Ru/C についても掃引速度を変えたボルタモグラムの測定を行った。その結果を Fig. 8 に示す。掃引速度を変化することにより立ち上がり電位は Pt/C 同様にシフトした。1 mV/s の掃引において、CO 入り水素の結果と立ち上がり電位の一致が見られた。Pt-Ru/C においては、触媒表面への CO 吸着状態が同じであると考えられる。

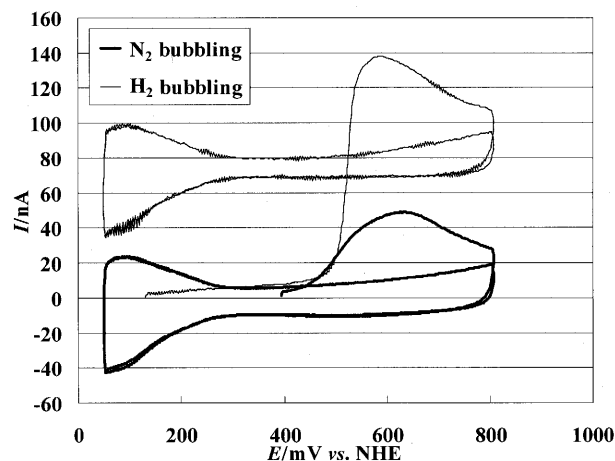


Fig. 10 CO stripping voltammogram of 50% Pt-Ru/C catalyst in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ under hydrogen atmosphere after CO adsorption

次に、CO の吸着サイトに対する水素の影響を調べるために、CO 吸着後の触媒に水素ガスを導入し、水素雰囲気下での CO ストリッピングボルタモグラム測定を行った。測定手順としては、レストポテンシャルにて CO 吸着を 30 分、そして窒素ガスの代わりに水素ガスを 30 分バブリングした条件で測定を行った。

50% Pt/C における測定結果を Fig. 9 に示す。水素を供給しているにもかかわらず、最初の掃引では水素酸化に伴う電流は認められず、CO 酸化に由来するピーク以降のボルタモグラムが全体的に高くなっていた。CO 入り水素の条件では水素と CO が競合的に白金上に吸着し、CO の酸化に伴う電位をシフトさせる CO 吸着サイトの変化を生じているが、純 CO を吸着させると水素の酸化触媒部位を完全に覆ってしまっているため、その後に水素が存在しても水素酸化ができないものと推察された。

50% Pt-Ru/C においても Pt/C 同様に、水素酸化の電流はほとんど認められず (Fig. 10)、CO 酸化に由来するピーク以降において全体的に高い電位を示すことが分かった。

続いて CO ストリッピングボルタモグラムに与える温度の影響を調べた。測定は室温 (約 20°C)、 40°C 及び 60°C にて、先ほど同様レストポテンシャルにて CO を吸着させ、窒素ガスで残存 CO の除去を行った後に測定を行った。結果を Fig. 11 に示す。温度を 20°C 上昇させるにつれて CO 酸化に伴うピーク位置が卑の方向に約 80 mV ずつシフトしていた。また、そのときの CO 酸化に伴う電荷量は温度上昇につれて低下が認められた。

同様に Pt-Ru/C を用いて温度依存性を測定した結果を Fig. 12 に示す。Pt/C 同様、温度上昇に伴い CO 酸化に伴うピーク位置のシフトが見られ、室温と 40°C では約 30

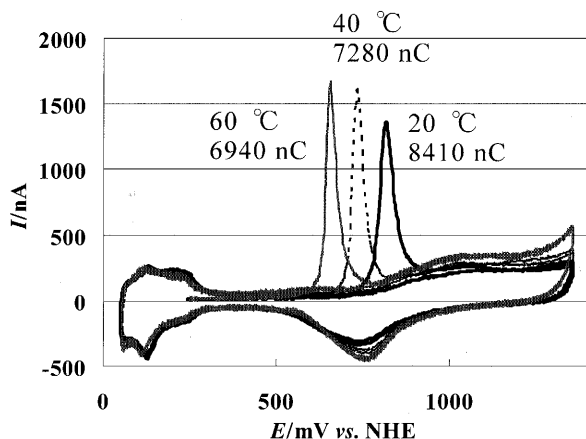


Fig. 11 Temperature dependence in CO stripping voltammogram of 50% Pt/C catalyst in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄

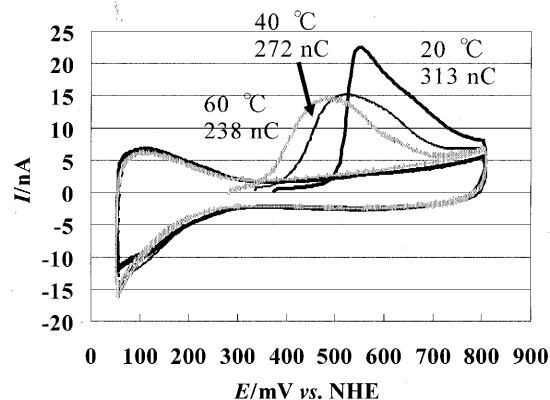


Fig. 12 Temperature dependence in CO stripping voltammogram of 50% Pt-Ru/C catalyst in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄

mV, 40℃ と 60℃ では約 50 mV の卑側へのシフトが見られた。また、ピーク電荷量としてはやはり温度上昇とともに低下が認められた。温度上昇に伴い、吸着する CO の量が低下したこと、CO の吸着状態が変化したことが影響したものと考えられる。このように、多孔質マイクロ電極を用いてこれまで報告されている CO ストリッピングボルタモグラムの測定¹⁷⁾¹⁸⁾を、粉末触媒そのものを用いて測定することが可能である。

4 結 言

電極触媒を直接評価できる系として、多孔質マイクロ電極技術を用いた触媒の評価について報告した。その結果を要約すると以下ようになる。

(1) バインダーなどを用いずに、粉末触媒そのものに対する水素の酸化電流、CO 入り水素における酸化電流及び CO ストリッピングボルタモグラムの測定を行った。

(2) CO 入り水素を用いた実験により、CO 被毒に伴う酸化電流を確認し、その酸化電位は Ru の添加により Pt/C 単独に比べ卑側へとシフトしていた。このシフト量を基に、CO 被毒に強い触媒の評価が可能になると示唆された。

(3) Pt/C において、CO ストリッピングに由来する立ち上がり電位は掃引速度が同一にもかかわらず、CO 入り水素の時とは異なる位置となり、水素の存在により CO の吸着状態が異なることが示唆された。

(4) Pt-Ru/C において、CO 入り水素を用いた場合と CO ストリッピングに由来する立ち上がり電位は同一の掃引条件ではほぼ一致していた。

本研究の一部は NEDO「セル劣化要因の基礎研究と MEA 耐久性の解析」により実施した。

文 献

- 1) R. P. O'hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz: "Fuel Cell Fundamentals", (2006), (John Wiley and Sons, New York).
- 2) N. P. Brandon, D. Thompsett: "Fuel Cells Compendium", (2005), (Elsevier).
- 3) F. Barbir: "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", (2005), (Elsevier).
- 4) G. Hoogers: "Fuel Cell Technology Handbook", (2003), (CRC Press).
- 5) D. J. L. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, A. R. Kucernak: *J. Power Sources*, **133**, 205 (2004).
- 6) T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm: *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2354 (1998).
- 7) M. Fleischmann, S. Pons, D. Robinson, P. P. Schmidt: "Ultra microelectrodes", (1987), (Datetech Systems, Inc., Morganton).
- 8) K. Ota, Y. Inoue, N. Motohira, N. Kamiya: *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 193 (2000).
- 9) M. Umeda, K. Dokko, M. Mohamedi, T. Itoh, I. Uchida: *Chem. Lett.*, **2001**, 508.
- 10) M. Umeda, M. Mohamedi, I. Uchida: *Langmuir*, **17**, 7970 (2001).
- 11) J. Chen, C. S. Cha: *J. Electroanal. Chem.*, **463**, 93 (1993).
- 12) L. Xiao, J. Chen, C. S. Cha: *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 27 (2000).
- 13) C. S. Cha, C. M. Li, H. X. Yang, P. F. Liu: *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 47 (1994).
- 14) W. J. Liu, B. L. Wu, C. S. Cha: *J. Electroanal. Chem.*, **476**, 101 (1999).
- 15) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida: *Electrochim. Acta*, **48**, 1367 (2003).
- 16) K. Kashima, M. Umeda, A. Yamada, I. Uchida: *Chem. Lett.*, **33**, 1622 (2004).
- 17) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu: *Electrochem. Commun.*, **8**, 480 (2004).
- 18) 高須芳雄, 吉武 優, 石原達己: "燃料電池の解析手法", p. 119 (2006), (化学同人).

Evaluation of Anode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Porous Micro-Electrode

Akihiro YAMADA¹, Akifumi YAMADA² and Minoru UMEDA²

¹ Industrial Research Institute of Niigata prefecture, 1-11-1, Abuminishi, Niigata-shi, Niigata 950-0915

² Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 11 July 2006, Accepted 30 October 2006)

Anode catalysts for a fuel-cell system were evaluated by employing a porous microelectrode technique in a $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution. An anodic current for carbon monoxide (CO) oxidation was observed under a 1000 ppm-CO-containing hydrogen atmosphere, in which the onset potential based on CO oxidation at Pt-Ru/C shifted toward cathodic direction from that at Pt/C. In a measurement of CO-stripping voltammetry, the onset potential of CO oxidation well agreed with that of CO-containing hydrogen at Pt-Ru/C. However, in the case of Pt/C, the onset potentials were not the same. This suggests that the CO adsorptions at Pt/C and Pt-Ru/C were different in terms of energetics.

Keywords : porous microelectrode; CO stripping voltammogram; anode catalyst; catalyst poisoning; fuel cell.