

タングステン酸化物を電析させた 白金上での酸素還元反応

堀部哲史, 石原顕光*, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎
横浜国立大学大学院工学研究院, 科学技術振興事業団 CREST*

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Oxygen Reduction Reaction on Tungsten Oxide Electroplated Pt Electrode

Norifumi Horibe, Akimitsu Ishihara*, Shigenori Mitsushima,
Nobuyuki Kamiya and Ken-ichiro Ota

Department of Energy and Safety Engineering, Yokohama National University
CREST·JST*

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

Abstract

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) systems have been under developing for residential cogeneration systems and electric vehicles. Energy conversion efficiency should increase and the cost should be reduced for the practical application. Therefore, activity of electrocatalysts based on platinum must be improved for the oxygen reduction reaction, because the efficiency loss of the overpotential by the oxygen reduction reaction (ORR) is the biggest among the efficiency losses.

Pt/WO_x electrocatalyst was known as anti-CO poison electrocatalyst for the oxidation of CO contain H₂ fuel, but the activity for the ORR has not been investigated. In this study, the activities of the anodic and the cathodic WO_x electroplated electrodes on Pt have been studied for the ORR. The Pt surface area of the anodic electroplated electrode seemed to increase during the potential scanning, and the apparent current density of the ORR increased. For the cathodic electroplated electrode, the ORR was observed from higher potential than that for Pt electrode, but the activity of the cathodic electroplated electrode was less than Pt electrode in the region lower than 0.9 V. These behaviors might be caused by the interaction between Pt and the WO_x. The anodic electroplated electrode with large real surface area was stable after potential scanning, but WO_x made by the cathodic electroplated electrode dissolved slowly.

Keywords : Fuel Cell, Oxygen reduction, catalyst, metal oxide

1. 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は高出力密度や常温作動性などの特徴があり、家庭用コージェネレーション電源や電気自動車用電源として実用化に向けて開発が進められている。しかし、現在のPEFCシステムのエネルギー変換効率やコストは実用化できるレベルと

はいえない。高効率化のための課題として、アノード電極触媒のCO被毒、水素のクロスオーバー、固体高分子膜の水分管理、カソード過電圧などが挙げられる。これらの効率損失のうち、過電圧の占める割合は大きい[1-3]。

現在用いられている一般的なPEFCのカソードにはカーボンブラックに担持した白金系触媒が用いられて

いる。カソード反応である酸素の還元反応は、現在知られている触媒の中で活性の高い白金を用いても反応速度が遅いため、大きな過電圧が必要である。カソードの電極材料として Pt-Cr、Pt-Co、Pt-Ni、及び Pt-Fe といった合金触媒は Pt 単独より活性が高いと報告されている[4-7]。合金化により結晶子中の Pt-Pt の距離が酸素の解離吸着に適した距離になることや[4]、合金成分と Pt の電子的な相互作用あるいは添加した成分が溶出し白金表面のラフネスが増加すること[5-6]、電子的な作用以外にも、合金成分の存在によって白金表面の活性サイトが水酸化物種によって被覆されるのを防ぐために活性が保たれること[7]等が考えられている。しかし、合金触媒はいずれも長期安定性が十分とは言えない。

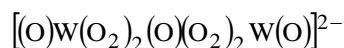
触媒活性を向上させる合金化以外の第二成分として、酸化物の添加が考えられる。遷移金属系の酸化物は非化学量論組成の酸化物を形成しやすく、スピルオーバー等によって触媒活性が向上する可能性が考えられる。Tseung らは白金と遷移金属系酸化物であるタングステン酸化物からなる Pt/WO₃ 触媒が、水素スピルオーバー能を持ち、バイファンクショナルメカニズムによって耐 CO 被毒の高い高活性なアノード触媒であると報告している[8]。

本研究では、新規酸素還元触媒の可能性について検討することを目的とし、白金電極上にタングステン酸化物を電気化学的に析出させた電極を作製し、酸素還元触媒能への効果について検討した。

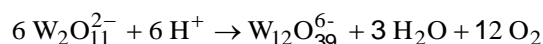
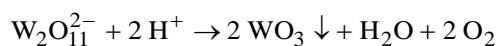
2. 実験方法

2.1 酸化物メッキ液の調製

金属タングステン(ニラコ製 99.99%) 0.01mol を 30wt%過酸化水素水中(純正化学 試薬特級)、攪拌しながら完全に溶解させた。その後液中に残っている過酸化水素を分解するために白金黒付白金線を溶液に浸し、過酸化水素の分解による気体の発生がなくなるまで放置した。その後、精製水を加えて 0.1 mol (W)·dm⁻³ とし、酸化物メッキ液とした[9]。この溶液中ではタングステンは錯イオンを形成しており、溶解反応およびイオンの形は次に示すようになる。



ここで(O₂)は過酸化物イオンを表しており、タングステンの価数は六価である。また、溶解反応によって多量のプロトンが生成するため、メッキ液は強い酸性を示す。しかし、このイオンは熱力学的に不安定であるため、次の反応により徐々に分解する[10]。



2.2 酸化物メッキの形成

直径 0.3mm の白金線を熱収縮チューブで表面積を 1cm²に規制した白金コイルを作用極とした。はじめに、熱水エッチング(100°C 5分)を行い、1M 硫酸中(純正化学 精密分析用)で 0.05~1.5V vs. RHE の電位範囲で 1V s⁻¹で高速走引を行って清浄な表面を得た。調製したメッキ液を用い、対極に白金線、参照極として飽和銀塩化銀電極(SSCE)を用いた三電極セルを用い、一定電位で 30 分間室温(25°C)、大気中で白金コイル上にタングステン酸化物を析出させた。アノードック析出電位は 1000mV vs. SHE、カソードック析出電位は 0 ~ -300mV vs. SHE とした。

2.3 電気化学測定

Pt-WO_x 電極および Pt 電極を作用極とし、参照極に RHE、対極に白金線を用い、1M H₂SO₄ 中で電極の電気化学的特性を調べた。

サイクリックボルタンメトリー(CV)は窒素雰囲気、走査速度 0.1 V s⁻¹、電位走査範囲 0.05~1.50V vs. RHE、温度 25°C とした。

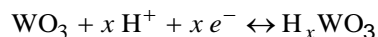
その後、セルを酸素雰囲気とし、走査速度を 10⁻³ V s⁻¹ のスロースキャンボルタンメトリー(SSV)を行い、擬似定常状態での酸素還元反応の電流-電位特性を測定した。電位走査範囲は 0.4~1.2V vs. RHE とし、5 周測定を行った。SSV 後、窒素雰囲気中で再び窒素雰囲気とし、CV 測定を行った。また、これらの測定の前後で CCD 光学顕微鏡を用いて表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 Pt-WO_xのサイクリックボルタモグラム

アノードに析出させた電極の 25°C、窒素雰囲気でのサイクリックボルタモグラムの経時変化を Fig. 1 に示す。初期は 0.4 V vs. RHE 以下で還元反応を示した。電位走査を繰り返すことにより、0.4V vs. RHE 以下の対象性が高くなり、水素吸脱着の挙動となった。また、Pt 表面の酸化・還元起因する 0.7V 以上の酸化ピーク、0.7V 付近の還元ピークも大きくなった。通常、H₂SO₄ 中において白金のみで電位走査を繰り返してもこのような現象は見られない。タングステン酸化物の存在下で電位走査を行うことで、WO_x との相互作用によって白金表面が微細化され、電極面積が増大したような挙動である。ボルタモグラムの水素吸脱着領域での電気量から R.F. を求めたところ、白金電極に比べ約 20 倍となった。

カソードにタングステン酸化物を析出させた電極を用いて、窒素雰囲気中で CV を行った結果を Fig. 2 に示す。図中の電位はカソードに析出させた電位である。このとき、水素吸脱着領域で可逆性のよい大きな電流が観測され、析出させた電位が卑なほど電気量は大きかった。一方、白金の酸化・還元が起こる電位領域でのボルタモグラムの形はほとんど変化していない。これは典型的な水素-タングステンブロンズのボルタモグラムであり [11]、次式に示すように、タングステン酸化物中にプロトンが侵入してタングステンブロンズを形成するためである。



カソードに析出させたタングステン酸化物の色はタングステンブロンズと同じ濃青色であり、このことからタングステンブロンズが形成したと考えられる。したがって、タングステン酸化物の析出量が多いほど 0.05~0.4V vs. RHE の電気量が大きくなると考えられる。定電位で一定時間タングステン酸化物を析出させた場合、より卑な電位、即ち大きな電流で析出させた方が、析出量が多いことを示すと考えられる。

3.2 Pt-WO_x 電極上での酸素還元反応

Pt-WO_x の酸素還元触媒濃度を酸素雰囲気中でのスロースキャンボルタモメトリーにより評価した。Fig. 3 に Pt および Pt-WO_x の電流-電位特性を示す。電流密度は幾何面積当りの値である。アノードに析出させた電極は、表面の微細化によって表面積が増大していると考えられるため、幾何面積当りに流れる電流値は大きくなった。また、Tafel 領域(0.95~0.85V)における直線領域での傾きは白金とほぼ等しく、酸素還元反応の機構は白金と同じであると考えられる。カソードに析出させた電極では、典型的な白金の電流-電位特性に比べ、タングステン酸化物を析出させた電極では高い電位から還元電流が観測されるものの、0.9V 以下では白金に比べて電流値が小さくなった。今回実験に用いている電極はバルクの白金上にタングス

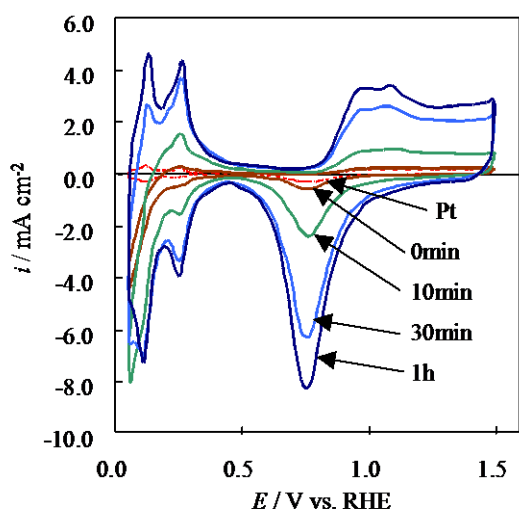


Fig.1 Cyclic voltammogram of Pt and anodic electroplated Pt-WO_x electrode in 1M H₂SO₄ at 25°C under N₂

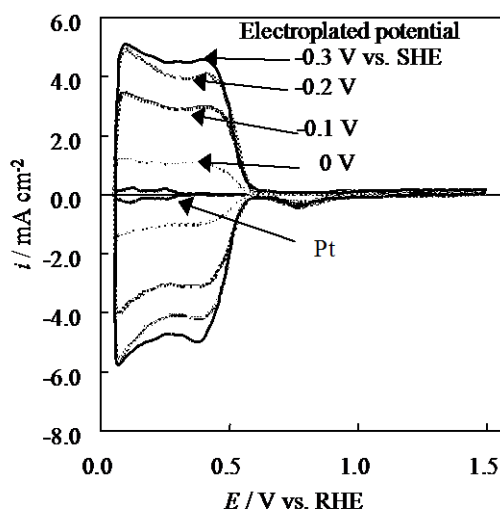


Fig.2 Cyclic voltammogram of Pt and cathodic electroplated Pt-WO_x electrode in 1M H₂SO₄ at 25°C under N₂

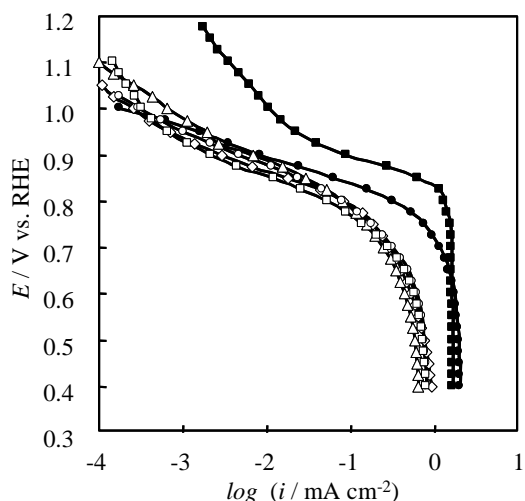


Fig. 3 Tafel plot of first anodic sweep with 10^{-3} V s^{-1} for oxygen reduction reaction on Pt and Pt- WO_x in 1M H_2SO_4 at 25°C under O_2 . ■: anodic electroplated Pt- WO_x ; ●: Pt; cathodic electroplated Pt- WO_x ◇: 0 V; △: -0.1 V; ○: -0.2 V; □: -0.3 V vs. SHE.

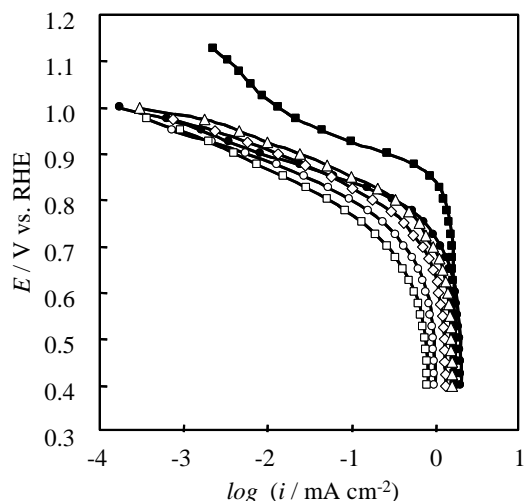


Fig. 4 Tafel plot of 5th anodic sweep with 10^{-3} V s^{-1} for oxygen reduction reaction on Pt and Pt- WO_x in 1M H_2SO_4 at 25°C under O_2 . ■: anodic electroplated Pt- WO_x ; ●: Pt; cathodic electroplated Pt- WO_x ◇: 0 V; △: -0.1 V; ○: -0.2 V; □: -0.3 V vs. SHE.

タンゲステン酸化物を析出させているため、タンゲステン酸化物層によって白金が覆われており、酸素還元に寄与できる白金の活性サイトが減少した、あるいは白金の活性サイトへの酸素の供給を阻害していると考えられる。

3.3 Pt- WO_x 電極の安定性

電極の安定性について調べるためスロースキャンボルタモメトリーで電位走査を 5 周繰り返した。5 周目の結果を Fig.4 に示す。Fig. 3 の 1 周目と比較して、アノード側に析出させた電極のサイクリックボルタモグラムはほとんど変化していないのに対し、カソード側に析出させた電極は高電位側での電流が減少し、低電位側の電流値が白金のものに近くなった。カソード側に析出させた電極はスロースキャンボルタモメトリーの間表面の酸化物が溶出し、白金に近い状態になったと考えられる。この電極を用いて、再び窒素中でサイクリックボルタモメトリーを行ったところ、Fig.5 に示すように電位走査前に比べて 0.05~0.4 V vs. RHE のタンゲステンブロンズに起因する可逆ピークの電流値が減少した。一方、下地の白金の酸化還元ピークは電位走査前と同様に典型的な白金のものと同じでほとんど変化していなかった。したがって、下地の白金自体は変化しておらず、電位走査によって

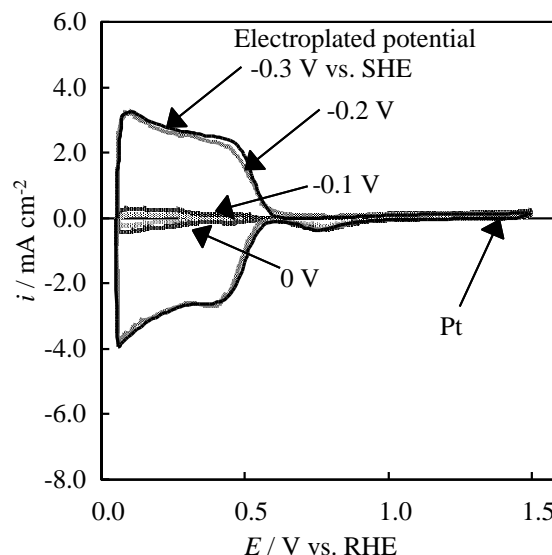


Fig. 5 Cyclic voltammogram of cathodic electroplated Pt- WO_x in 1M H_2SO_4 at 25°C under N_2 after 5th cycle sweep with 10^{-3} V s^{-1} .

表面のタンゲステン酸化物だけが溶出していると考えられる。

カソード側に析出させた電極のスロースキャンボルタモグラム前後の電極表面を観察した結果を Fig6 および Fig.7 に示す。スロースキャンボルタモグラム前(Fig. 6)と比較して、後(Fig. 7)の酸化物被膜のエッジが滑らかになった。このことからスロースキャンボルタモグラムの間に酸化物が徐々に溶出してことがわかる。

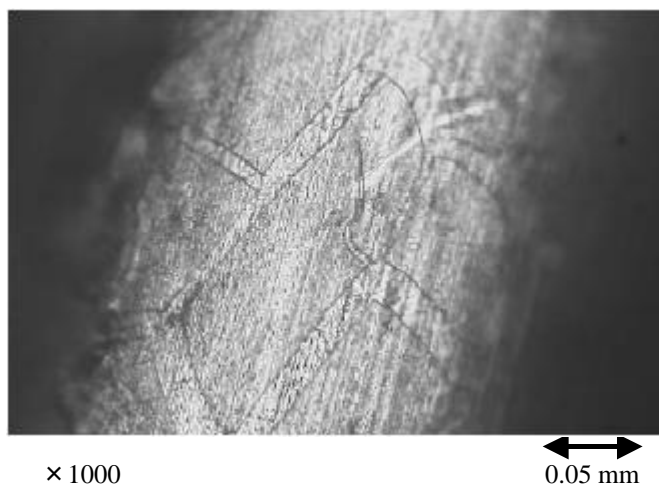


Fig. 6 CCD microscope image of cathodic electroplated Pt - WO_x at -0.3 V vs. SHE.

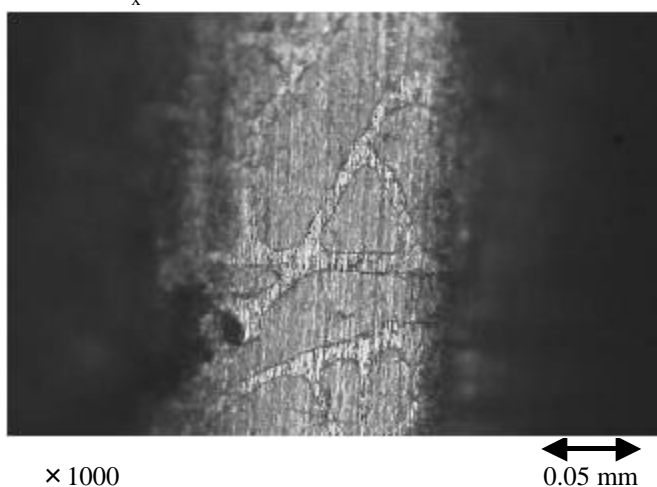


Fig. 7 CCD microscope image of cathodic electroplated Pt - WO_x at -0.3 V vs. SHE after 5 cycles of 10⁻³ V s⁻¹ sweep in 1M H₂SO₄ at 25°C under O₂.

酸化物の溶出に伴って、白金溶出等による表面変化の有無を調べるために、酸化物を 1M NaOH で除去し、窒素雰囲気中の 1M H₂SO₄ 中でのサイクリックボルタメトリーを行った。その結果、タングステンブロンズに起因するピークは観測されず、典型的な白金のボルタモグラムが得られた。サイクリックボルタモグラムの水素吸脱着電気量は酸化物を析出させる前とほぼ一致した。したがって、タングステン酸化物の析出および溶出時に、白金の表面積は変化していない。よって、カソードに析出させたタングステン酸化物は白金表面を微細化させるような効果はないと考えられる。

4. 結言

アノードに析出させた電極は電位走査により白金表面積が増大する挙動を示し、幾何表面積当りの電流値が増大した。カソードに析出させた電極では、タングステン酸化物との相互作用によってベアな白金よりも高い電位から酸素還元が開始するが、0.9V 以下で白金より触媒活性は低かった。また、タングステンブロンズは徐々に溶解し、酸性溶液中で不安定であることがわかった。

5. 参考文献

- 1) L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press 493 (1993).
- 2) Fuel Cell Hand Book (Fifth Edition), U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 79 (2000).
- 3) 高須芳雄, 触媒, **43**, 264 (2001).
- 4) S. Mukerjee, S. Srinivasan, and M. P. Soriaga, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577 (1995).
- 5) T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 258 (1999).
- 6) T. Toda, H. Igarashi H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- 7) F. A. Uribe, T. A. Zawodzinski, *Electrochimica Acta*, **47**, 3799 (2002).
- 8) K. Y. Chen, Z. Sun, and A. C. C. Tseung, *Electrochemical Solid-State Letters*, **3**, 10 (2000).
- 9) P. K. Shen, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3082 (1994).
- 10) E. A. Meulenkaamp, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1664 (1997).
- 11) P. J. Kulesza, B. Grzybowska, M. A. Malik, M. T. Galkowski, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1911 (1997).