

電気化学的・光学的手法を用いた白金酸化物の酸素還元に対する定量的検討

河野 和隆・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
240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5
*独立行政法人 科学技術振興機構

Quantitative analysis of Pt oxide on oxygen reduction by electrochemical and optical methods

Kazutaka Kouno, Akimitsu Ishihara*, Shigenori Mitsushima, Nobuyuki Kamiya
and Ken-ichiro Ota
Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501
*Japan Science and Technology Agency (JST)

The catalytic activity of Pt catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) is affected by the features of Pt oxide such as thickness and water content. In this study, the effect of Pt oxide on ORR was studied by the electrochemical experiments and surface-enhanced infrared adsorption spectroscopy combined with attenuated-total-reflection technique (ATR-SEIRAS). From electrochemical experiments, the oxide effect increased with increasing the concentration of sulfuric acid. The results of FTIR spectra measurement suggested that the amount of water in Pt oxide and the thickness of Pt oxide increased with increasing the concentration of sulfuric acid.

Key words: Pt oxide, oxygen reduction, ATR-SEIRAS

1. 緒言

水素を燃料に用いて発電を行う固体高分子形燃料電池(PEFC)は理論エネルギー変換効率が高いため、家庭用コージェネレーションシステムや自動車用電源として注目されている。PEFCの実用化に向けて多くの研究がなされているが、中でも酸素極の触媒活性の向上が重要な課題とされている。PEFCの酸素極触媒は白金が用いられており、白金の酸素還元触媒能は表面に形成する白金酸化物の影響を受けると考えられている[1]。しかしその影響に関しては電気化学的に測定した酸化物の表面被覆率として議論されているにとどまり、電極表面の水やアニオンの吸着との相関は明らかとされていない。また白金表面の酸化皮膜の状態に関しては古くから研究されているが[2]、酸素還元触媒能と関連付けた議論は少ない。白金の触媒能の向上や、他の触媒の探索のためにも白金酸化物と酸素還元活

性の関係についてより詳細な研究が必要である。本研究では、この白金表面の酸化物量と酸素還元触媒能の関係について定量的な評価を試みた。そのため、電気化学的に白金酸化物を生成させ、その酸化物量と酸素還元電流の関係について検討した。また、酸化物生成機構や酸化物の状態について調べるために、反射-表面増強赤外分光法[3](ATR-SEIRAS)を用いてIRスペクトルを測定した。

2. 実験方法

2.1 酸化物量と酸素還元電流の測定

三電極式セルで電気化学的評価を行った。電解質として硫酸水溶液(0.01~1 mol dm⁻³)を用いた。作用極は1mmφ、長さ6.0cmの白金線電極、対極は白金黒付き白金線、参照極は可逆水素電極(RHE)を用いた。以下電位はRHE基準とする。作用極の実面積を硫酸水溶液中における水素吸着量

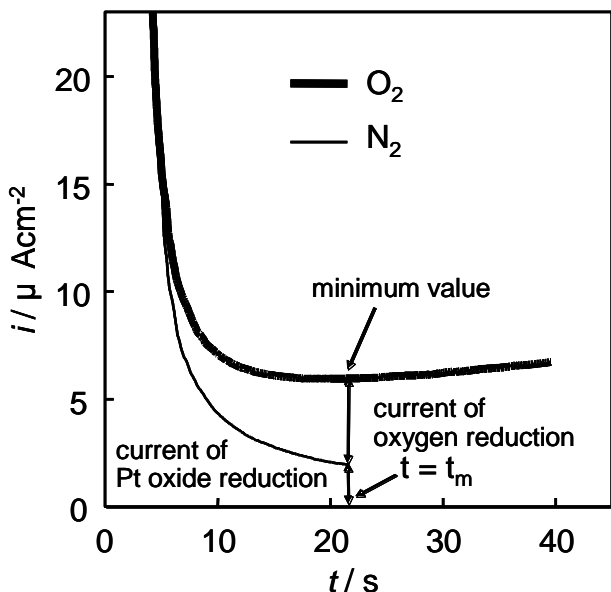


Fig.1 $i-t$ curve for Pt electrode at 0.85V after oxidation for 10min at 1.5V in $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

($210 \mu \text{ C cm}^{-2}$)から求め、電流値を電流密度に換算した。測定温度は 25°C とした。

始めに酸素雰囲気中で電極電位を1.1Vに10分間保持し酸化物を生成した後、0.85Vに電極電位をステップさせ、ステップ後の還元電流の経時変化を測定した。また、窒素雰囲気中で同様の測定を行った(Fig.1)。電位をステップさせた直後は酸化物還元電流が主に流れるため、酸素雰囲気と窒素雰囲気中で電流値は一致し、酸化物の減少につれて電流値

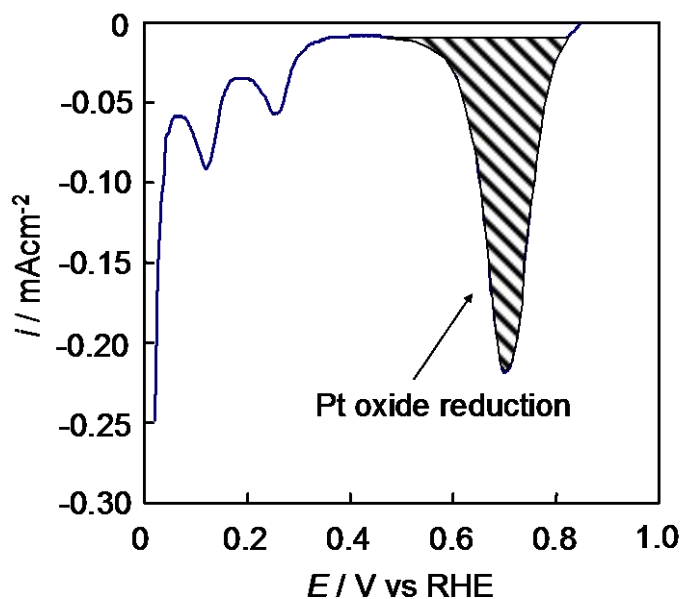


Fig.2 Linear sweep voltammogram for Pt electrode after oxidation for 10min at 1.5V in N_2 stirred $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (sweep rate = 50 mV s^{-1}).

は減少した。時間が経つと、窒素雰囲気では酸化物還元電流のみが流れるため電流値は減少し続ける一方、酸素雰囲気では酸化物がある程度還元されると、酸素還元電流が流れ始めるため電流値は極小値をとった後、増加した。酸素雰囲気と窒素雰囲気の電流値の差が酸素還元電流である。酸素雰囲気における酸素還元電流が、極小値となる時間を t_m とした。窒素雰囲気中で $t=t_m$ において、 50 mV s^{-1} で0Vまで電位走査を行い、酸化物還元のピーク面積から、白金表面に存在する酸化物量を電気量として求めた(Fig.2)。これらより $t=t_m$ のときの酸素還元電流と表面酸化物量の関係が求まる。始めに10分間保持する電位を、1.3, 1.5, 1.7, 1.9Vに変え酸化物量を変化させて、同様の測定を行い酸化物量と酸素還元電流の関係を求めた。

2.2 ATR-SEIRASを用いたIRスペクトルの測定

IRスペクトルは、 1.0 mol dm^{-3} 、及び 0.01 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中、窒素雰囲気中でATR-SEIRAS法³⁾を用いて測定を行った。測定温度は 25°C とした。セル図をFig.3に示す。厚さ20nmの白金電極(幾何面積 1.54 cm^2)をスパッタリングによりシリコンプリズム上に生成し、 300°C 、アルゴン雰囲気中で1時間熱処理した電極を作用極として用いた。作用極の実表面積を硫酸中の水素吸着量($210 \mu \text{ C cm}^{-2}$)から求め、電流値を電流密度に換算した。参照極には水素を吸蔵させたパラジウム電極を用いた。パラジウム電極の電位は72mV vs RHEであり、以下の電位はRHE基準に直した値を示す。対極は白金黒付き白金線を用いた。IRスペク

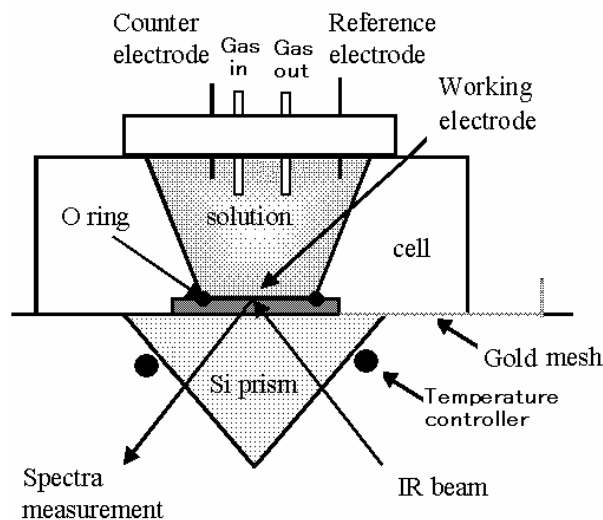


Fig.3 ATR cell .

トルの測定は、電極電位を0.47Vに5分保持し、バックグラウンドを測定した後、1.27Vまで電極電位を0.1Vずつ上げていき、各電位でスペクトルを測定した。また、窒素雰囲気下でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 酸化物量と酸素還元電流の関係

Fig.4に硫酸濃度を変えた各溶液中における、電極電位0.85Vでの酸素還元電流の対数と酸化物電気量の関係を示す。その関係はいずれの溶液においても線形であり、酸化物量が増えると酸素還元電流は指数関数的に減少することが分かった。この結果は次のように考えられる。

A. Damjanovicによると酸化物で被覆された状態の白金上の酸素還元電流は次式で与えられる[1]。

$$\log i = \log \left\{ k [H^+]^{1/2} \exp \left(\frac{-\beta FE}{RT} \right) \right\} - \frac{\delta d}{2.303} \quad (1)$$

ここでkは速度定数、 $[H^+]$ はプロトン濃度、 β は対称因子、 δ は実験によって決まる定数、dは酸化物層の厚さである。ここでdは酸化物量に比例するとすれば、

$$d = A Q \quad (A \text{は定数, } Q \text{は酸化物電気量}) \quad (2)$$

となり、(1)式に代入して整理すると、温度と電位を一定にして、同じ溶液中で酸化物量のみを変化させた場合、Q以外は定数となる。 $B = \log \{ k [H^+]^{1/2} \exp(-\beta FE/RT) \}$ 、

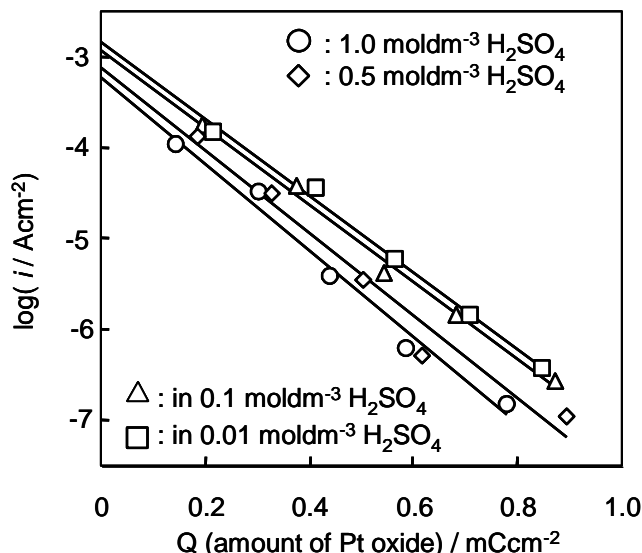


Fig.4 Relation between amount of Pt oxide and current density at 0.85V for oxygen reduction at 25°C .

$C = \delta A / 2.303$ とおくと、

$$\log i = B - C Q \quad (B, C \text{は定数}) \quad (3)$$

となり、Fig.4に示した実験結果を説明できる。したがって、酸化物層の厚さは酸化物電気量に比例すると考えられる。

(3)式の定数Bとなる(1)式の右辺第一項は速度定数kと電位E、プロトン濃度 $[H^+]$ を含み、酸素還元反応の電荷移動過程による寄与を示す。

一方、(3)式の定数CはFig.4の直線の傾きであり、単位酸化物量あたりの酸素還元電流の低下量を示す。つまり、Cが大きいほど酸化物による酸素還元活性の低下が大きいといえる。

ここでは、Cについて考察する。Fig.5に硫酸濃度に対して、Cをプロットした。硫酸濃度の増加に対し、Cは増加した。すなわち、硫酸濃度が増加すると酸化物による酸素還元活性の低下は大きくなると考えられる。ここで、 $C = \delta A / 2.303$ であるから、硫酸濃度の増加に対し δ またはAが増加すると考えられる。ここで、硫酸濃度の増加に対しAが増加するとすれば、(2)式から同一のQに対して、硫酸濃度が増加するとdは増加する、すなわち硫酸濃度が増加すると同一電気量で生成する酸化物の厚さが増すと考えられる。このことに関しては、後でさらに考察する。

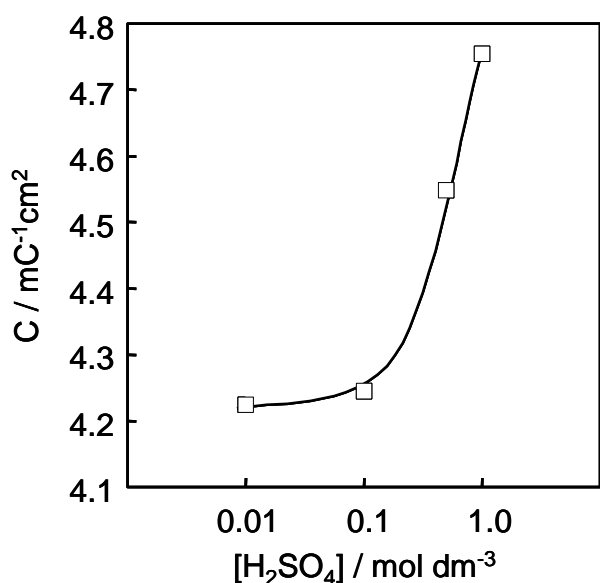


Fig.5 Dependence of constant C on concentration of sulfuric acid .

3.2 ATR-SEIRASIによる測定結果と酸化物の状態

Fig.6に1.0 mol dm⁻³、及び0.01 mol dm⁻³硫酸水溶液中、

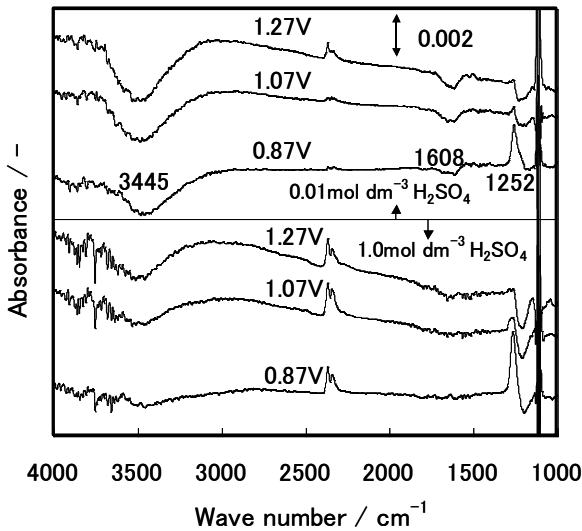


Fig.6 In - situ IR spectra of Pt film electrode in H_2SO_4 aq at 25°C.(Background = 0.47V) .

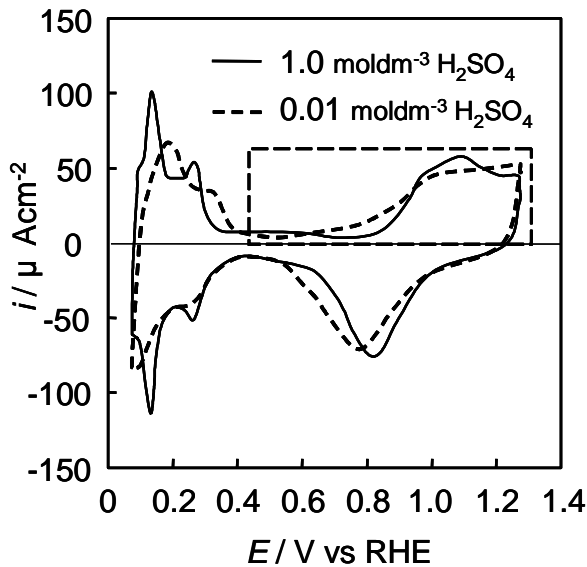


Fig.7 Cyclic voltammogram of Pt film electrode in H_2SO_4 aq at 25°C(scan rate = 50mV s⁻¹) .

窒素雰囲気中、電極表面にプロトンや白金酸化物が存在していない0.47VをバックグラウンドとしたときのIRスペクトルの測定結果を示す。Fig.6において、3500 cm⁻¹付近にOH伸縮振動によるピーク、1600 cm⁻¹付近にHOH変角振動によるピークが見られた。これら2つのピークは白金電極表面の水によるものと考えられる。また、いずれの溶液においても、電位の上昇とともにピークが負方向に増大した。これは、電位の上昇と共に白金電極表面の水が減少していくことを表している。また、1200 cm⁻¹付近にS-O伸縮振動によるピークが見られ、電極表面には硫酸イオンが吸着していると考えられる。そして、酸化物生成電位においても硫酸イオンの存在が確認された。1100 cm⁻¹付近、2300

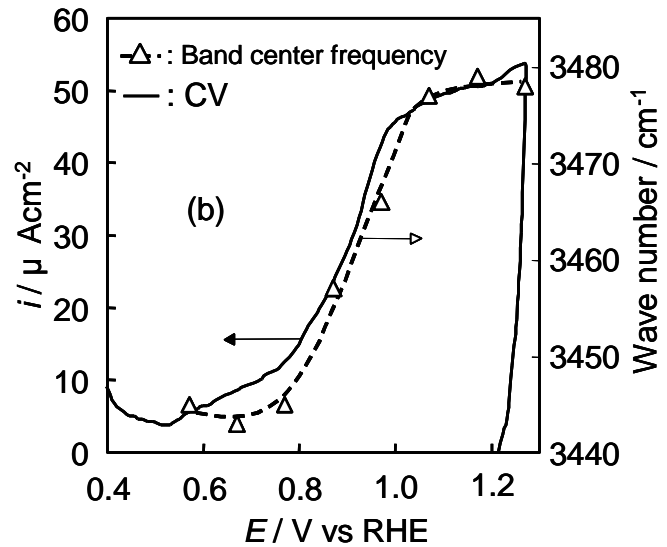
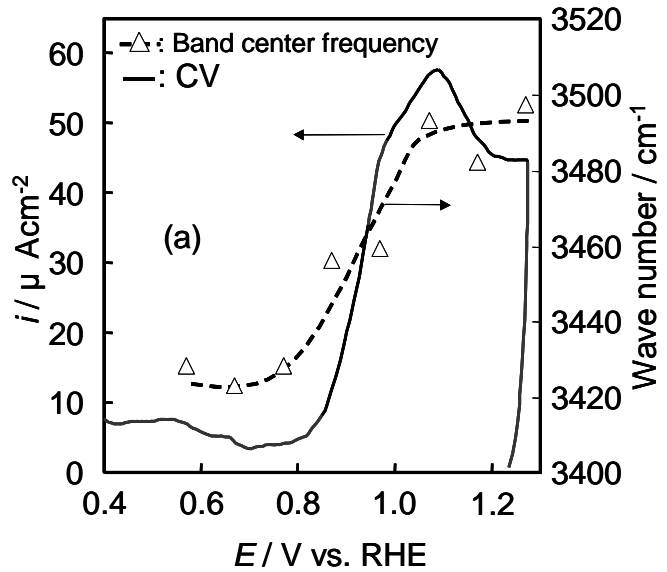


Fig.8 Cyclic voltammogram (CV) and band center frequency of OH stretching (a) 1.0 (b) 0.01 mol dm⁻³ H_2SO_4 aq .

cm⁻¹付近のピークはそれぞれシリコンプリズム自体の吸収、赤外光の光路に存在する空気中の二酸化炭素によるもので、電極表面の変化には関係しないと考えられる。

Fig.7にIRスペクトルを測定した白金薄膜電極のサイクリックボルタモグラムを示す。Fig.7において、点線で囲んだ部分で酸化物生成による酸化電流が見られる。酸化物の生成が見られる電位領域は、IRスペクトルにおいて電極表面の水の減少が見られる電位領域と一致しており、白金酸化物の生成と電極表面の水の減少は同時に起こる。

Fig.8に、3500 cm⁻¹付近のOH伸縮振動によるピークの各電位における波数と、サイクリックボルタモグラムの、酸化物が生成する領域を重ね合わせたグラフを示す。Fig.8

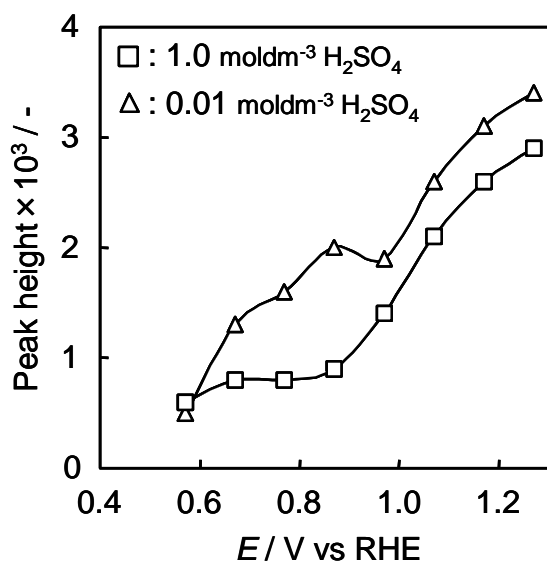


Fig.9 Peak height of OH Stretching for electrode potential in H₂SO₄ aq .

から、ピークの波数のプロットとサイクリックボルタモグラムの傾向はほぼ一致した。すなわち、サイクリックボルタモグラムにおける酸化物の生成と共に、ピーク波数は3440 cm⁻¹付近から3500 cm⁻¹付近に急激に増加した。文献によるとPt(111)表面に存在する水のOH対称伸縮振動によるピークの波数は3400 cm⁻¹、PtOHのピークの波数は3490 cm⁻¹である[4,5]。そして、電位の上昇と共に白金電極表面の水が減少することから、この波数の変化は次式(4)、(5)式の反応によって、白金電極表面の水の減少と共に酸化物が生成するためと考えられる。

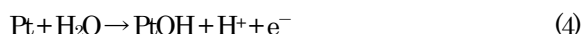


Fig.9に3500 cm⁻¹付近のOH伸縮振動によるピークの高さを電位に対してプロットした。このピーク高さは白金電極表面からの水の減少量に比例すると考えられる。Fig.9から、1.0 mol dm⁻³硫酸水溶液中では0.01 mol dm⁻³中にくらべ、ピーク高さがほぼ全電位領域で低いことから、硫酸濃度の増加により、0.47V以上で起こる電極表面からの水の減少量は低下し、生成する酸化物の状態に影響すると考えられる。

Chi-Chang Huらは、白金酸化物は内部に水を取り込んでおり、0.75V以上の高電位で電位走査を行うことで白金酸化物は脱水されること、そして白金酸化物の脱水が進むとボルタモグラムにおける酸化物還元ピークが低電位側にシフトすることを報告している[6]。Fig.7のサイクリックボルタモグラムの結果においては、1.0 mol dm⁻³硫酸水

溶液中のほうが0.01 mol dm⁻³中にくらべ、酸化物の還元ピークが高電位にあり、1.0 mol dm⁻³硫酸水溶液中では白金酸化物の脱水が進んでいない、つまり0.01 mol dm⁻³中にくらべ、酸化物が高含水状態にあると考えられる。Fig.9の結果とあわせて考えると、硫酸濃度の上昇によって電極表面からの水の減少量は低下し、酸化物に取り込まれる水の量が多くなることから、高含水の白金酸化物が生成すると考えられる。

硫酸濃度の増加とともに、白金酸化物中の含水量が多くなることに対しては、Th.Wandlowskiらのモデルでの説明が可能である[7]。まず、硫酸イオンは電極表面に特異吸着している。そして、電極表面の硫酸イオンとH₃O⁺は相互作用しており、H₃O⁺は電極表面から脱離しにくい状態になっている。硫酸濃度の増加によって、水はH₃O⁺となり、電極表面の硫酸イオンとの相互作用によって脱離しにくくなる。そして、酸化物生成の際に酸化物内に取り込まれると考えられる。

3.3 酸化物の状態が酸素還元反応に及ぼす影響

電気化学測定から、硫酸濃度が増加すると白金酸化物による酸素還元活性の低下は大きくなった。また、IRスペクトルの測定から、硫酸濃度が増加すると高含水の酸化物が生成すると考えられる。

(1)、(2)、(3)式を考慮して電気化学測定の結果を考察した結果、硫酸濃度の増加により、(2)式の定数Aが増大し、同じ電気量の酸化物が生成したとき、硫酸濃度が高いときのほうが厚い酸化物が生成すると考えられる。IRスペクトルの結果を考慮すると、硫酸濃度の増加によって、白金酸化物の含水量が増大した分、酸化物の電気量は変化せずに酸化物の厚さが増したと考えられる。そして、酸化物層内には電位勾配が生じており、酸化物が厚くなるとともに、酸素還元反応の駆動力となる電極・電解質界面の電位勾配が減少し、反応速度が低下すると考えられる。

4. 結言

白金酸化物と酸素還元電流の関係を定量的に評価した結果、酸化物量が増えると酸素還元電流は指数関数的に減少することが分かった。また、硫酸濃度の増加により酸化物による活性低下は大きくなることが分かった。これは硫酸濃度の増加により同一の電気量で生成する酸化物の厚さが増大することによると考えられる。

また、IRスペクトルの測定結果から硫酸濃度の増加により、電極表面からの水の減少量が低下することが分かった。このことから、硫酸濃度の増加によって酸化物の含水量が増大し、酸化物の厚さが増すので、酸化物による酸素還元活性の低下が大きくなると考えられる。

参考文献

1. A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2315-2320, (1991).
2. A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, and O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **48**, 671-675 (1968).
3. M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2861-2880, (1997).
4. H. Y. H. Chan, S. Zou, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11141-11151, (1999).
5. T. Iwashita, X. Xia, *J. Electroanal. Chem.*, **411**, 95-102 (1996).
6. C.C. Hu, K.Y. Liu, *Electrochim. Acta*, **45**, 3063-3068, (2000).
7. Th. Wandlowski, K. Ataka, S. Pronkin and D. Diesing, *Electrochim. Acta*, **49**, 1233-1247, (2004).