

ナノ粒子複合化による固体高分子形燃料電池の低白金化技術開発 Development of Nano-Particle Composite Technique for Low Pt-Loading PEFCs

棟方 裕一

Hirokazu MUNAKATA

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科

Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

エネルギーの有効利用に向け、高効率なエネルギー変換デバイスの研究開発が活発に行われている。燃料電池はその代表的なデバイスの一つである。我が国では世界に先駆けて家庭用燃料電池が市販されている。この燃料電池は固体高分子形と呼ばれるタイプの燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) であり、電解質にプロトン伝導性の高分子膜を用いたものである (図 1)。現時点ではまだまだ高価であり、一般的な普及には大幅な低価格化が求められる。PEFC の電極触媒には白金を主とした高価な貴金属類が用いられる。したがって、白金の使用量を低減するための新規な高活性触媒の開発が課題となっている。白金使用量の低減は、単に価格の面だけでなく、貴重な元素を有

効に活用するという点においても非常に重要な課題である。このような背景もあり、少ない白金量で高い発電性能を得る、すなわち白金の質量活性を高めるための取り組みが活発に行われている¹⁾。白金に他の材料を複合化し、触媒活性の向上を図るといった従来の検討に加えて、白金を全く使用しない新規触媒の開発も始められている。いずれの場合においても、ナノレベルでの材料設計を行うことが重要となってきた。そのためには、これまでの湿式法を主体とした触媒調製に代わる新たな手法の開発が必要である。ナノ粒子の複合化や形状制御、あるいは表面改質といった粒子設計を容易に行うことができる手法の一つにメカノケミカルボンディング (mechano-chemical bonding, MCB) がある^{2,3)}。粒子にある種の力学的エネルギーを加えることにより、粒子同士を複合化する方法である。本技術の特徴は、粒子の複合構造と結合状態において、従来の複合法では見られない特徴的な結果が得られる点である。すなわち、新しい固体-固体界面 (触媒機能) を創製できる可能性がある。本稿では、筆者らが取り組んでいる MCB 技術を用いた低白金触媒の創製に関する最近の成果を紹介する。

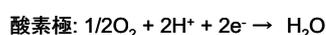
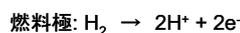
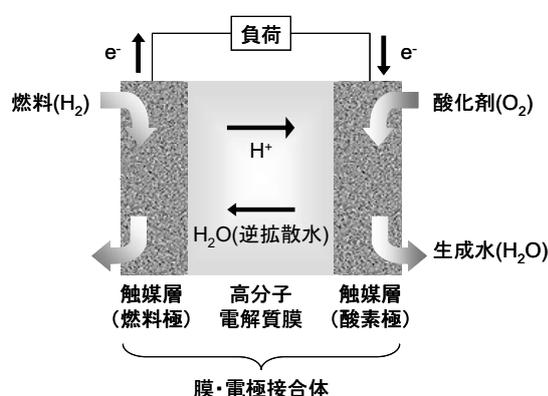


図 1 PEFC の構造

2. 低白金化への取り組み

白金の質量活性を高める方法として検討されている主な取り組みを図 2 に示す。最も一般的な方法は白金粒子を微細化し、単位質量当たりの白金表面積を増加させる方法である。例えば、白金粒子の直径が 1/4 になれば、単位重量当たりの表面積は 4 倍に増加する。その他の方法として、他の金属元素との合金化や白金

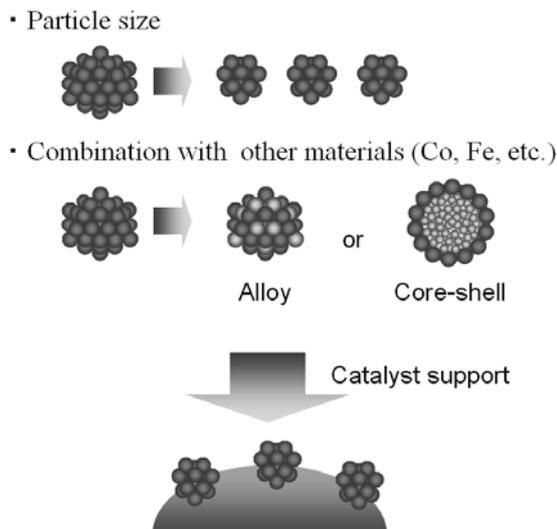


図2 触媒開発における低白金化の取り組み

が外部に露出したコアシェル構造の形成などが検討されている⁴⁾。これらの粒子はそのまま用いられる場合もあるが、粒子が凝集して白金の質量活性が低下するのを防ぐため、通常何かしら別の材料の上に担持されて用いられる。PEFCでは一般にカーボンブラックが触媒担体として用いられる。カーボンブラックの高い比表面積を生かし、白金微粒子が高担持された種々のPEFC用触媒が市販されている。この種の触媒粒子は白金錯体をカーボンブラック上に吸着させて還元することで調製される。あるいは白金コロイド粒子をカーボンブラック上に担持して調製される。いずれの手法によっても、白金の高い質量活性を実現するためには、白金微粒子が高分散に担持された構造を形成しなくてはならない。カーボンブラックは電子伝導性が高く、優れた触媒担体といえる。しかし、PEFCの運転過程で徐々に腐食されるという問題もある⁵⁾。カーボンブラックの耐食性を向上させる研究が行われる一方

で、シリカやチタニアといったより耐食性の高い材料を担体に応用した触媒開発も進められている^{6,7)}。このとき触媒層の特性は用いる担体によって大きく変化する。例えば、担体にシリカを用いれば触媒層は高い保水性を示すようになる。担体によっては、白金の触媒活性に影響を及ぼすものもある。そのような観点に基づく触媒粒子の設計は非常に興味深い。このように、低白金触媒の開発においては、構造と材料の両面から触媒粒子の設計を検討する必要がある。

3. MCB技術を用いた低白金触媒の創製

MCB技術は図3に示すように粒子の精密分散（ナノ化）と精密混合を得意とする技術である。粒子同士の衝突により異なる素材粒子同士を複合化することも可能であり、粒子のナノ化と複合化を同時に行うことができる。したがって、ナノレベルでの材料設計が求められる触媒粒子の調製に適した方法といえる。また、MCB技術は非加熱の機械的処理というシンプルなプロセスであり、従来の湿式法を主とする触媒調製に比べて環境負荷が小さく、スケールアップによる量産化も容易である。

筆者らは、タングステンカーバイド（WC）を白金触媒の担体を選択し、MCB技術を用いて燃料極用の低白金触媒の創製を試みた。WCは水素に対して高い親和性を有する材料であり、白金の水素酸化反応を促進する可能性がある。ここでは市販のWC粒子およびPt/C触媒（Pt：～46wt%）を用いてPt/C-WC複合触媒の調製を検討した。Pt粒子ではなくPt/C触媒を出発物質に用いた理由は、触媒担体に用いるWC粒子の電子伝導性が低く、最終的にカーボンブラックの添加が必要となると予想されるからである。WC粒

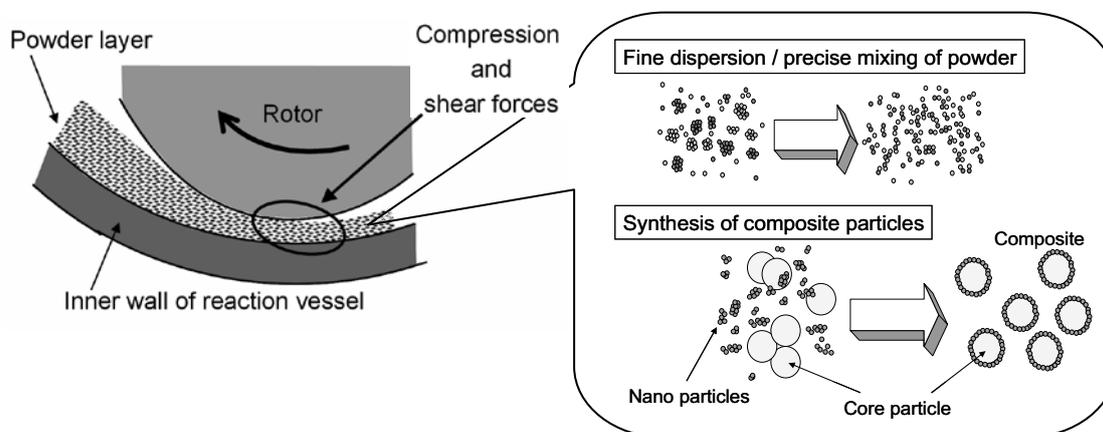


図3 MCB技術を用いた粒子設計

子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、数 μm 程度の粗大な粒子であることが分かった。このままでは白金の高分散担持には適さない。そこで MCB 装置（ホソカワミクロン製）により前もって解砕したものを複合化に用いた。WC は非常に硬い材料であり、ボールミルなどの汎用の粉碎機では微細化が困難であった。それに対して、MCB 処理（4000rpm, 10分間）を施した WC 粒子は約 200 nm の平均粒径を有する微細な粒子となり、MCB 技術が粒子のナノ化に対して非常に有効なことが分かった。次に、解砕した WC 粒子を Pt/C 触媒と混合し、MCB 処理による複合化を試みた。WC と Pt/C の総重量に対して Pt/C の含有量が 18wt% となるように各粒子を混合した。圧縮力及び剪断力などの機械的作用を付与しながら 3000rpm の条件下で 10分間複合化を行った。得られた Pt/C-WC 複合触媒の透過型電子顕微鏡像を図 4 に示す。大きな WC 粒子が Pt/C のネットワーク中に分散して存在している様子が確認された。WC 粒子を拡大すると、WC 粒子の表面上に Pt 粒子が堆積している様子が観察され、MCB 処理による両者の複合化が確認された。

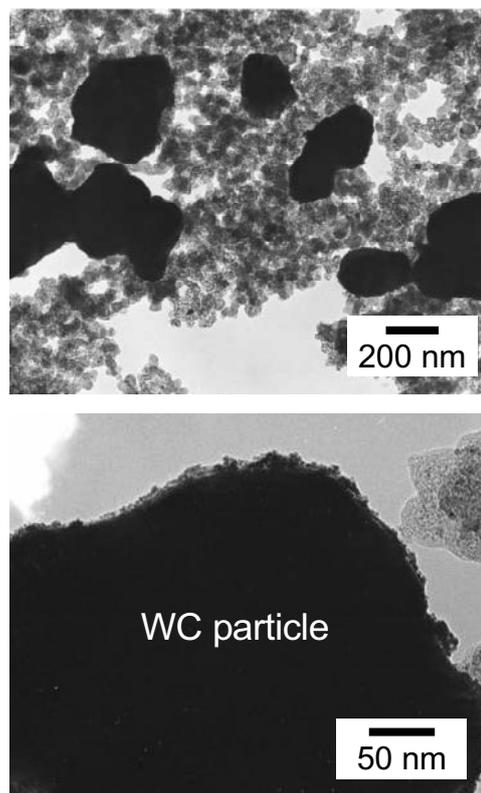


図 4 MCB 技術を用いて調製された Pt/C-WC 複合触媒の透過型電子顕微鏡観察像

4. Pt/C-WC複合触媒の特性評価

調製した Pt/C-WC 複合触媒の電極触媒活性を評価した。Pt/C-WC 複合触媒 100mg を 5 wt% Nafion 溶液 1 g, 2-プロパノール 3 g, 及び超純水 0.5g からなる溶液に超音波分散し、触媒インクを調製した。分散性と安定性に優れた良好な触媒インクが得られた。ホットプレス法により触媒インクを Nafion117膜へ転写し、膜・電極接合体（membrane electrode assembly, MEA）を作製した。比較のため、Pt/C 触媒についても同様に触媒インクを調製し、燃料電池としての特性を評価した。図 5 に Pt/C-WC 複合触媒あるいは Pt/C 触媒を燃料極に用いて作製した各 MEA の発電特性を示す。燃料極における白金担持量はそれぞれ、Pt/C-WC 複合触媒については $0.06\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ 、Pt/C 触媒については $0.22\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ である。どちらの MEA においても酸素極に関しては $0.5\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ となるように Pt/C 触媒を担持した。Pt/C-WC 複合触媒を用いた MEA は約 1/4 の Pt 量で従来の Pt/C 触媒と同等の出力特性を示した。この結果は Pt/C-WC 複合触媒における Pt の質量活性が非常に高いことを示唆している。Pt/C-WC 複合触媒の特性をより詳細に調べるた

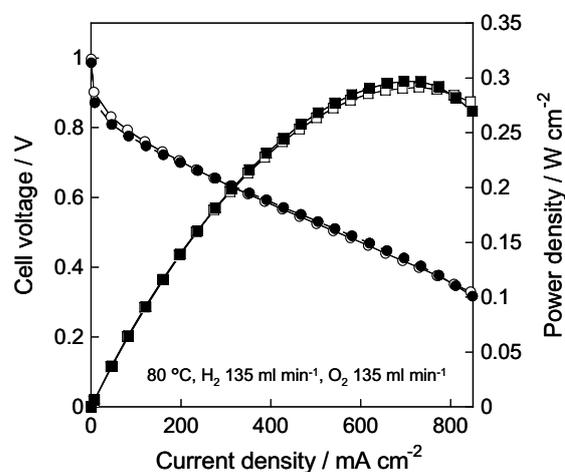


図 5 Pt/C-WC 複合触媒および Pt/C 触媒をアノードに用いた MEA の発電特性

め、Pt/C-WC 複合触媒をグラッシーカーボン電極上へ塗布し、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。図 6 に得られたボルタモグラムを示す。白金に特徴的な水素の吸脱着ピークが観察された。また、それらの電流ピークが Pt/C 触媒のボルタモグラムと比較して大きいことから、燃料電池試験で認められた優れた触媒活性は Pt/C-WC 複合触媒の

Pt の特性に起因するものであると考えられる。しかしながら、ボルタモグラムを詳細に見ると、水素の脱離ピークに比べて吸着ピークが大きいことが分かり、単純に白金の質量活性が高まっただけではないことが示唆される。WCやWO₃などのタングステン化合物が水素に対して親和性を有することが報告されている^{8,9)}。このようなことから、WC担体が白金の質量活性の向上に寄与していると推察されるが、現時点では詳細なメカニズムは不明である。現在、X線光電子分光法により、白金の電子状態の分析を進めている。そのような基礎的な知見を触媒粒子の設計にフィードバックすることで、より優れた低白金触媒を創製できると期待される。また、図4に示したようにWC担体と複合化されているPt粒子は一部である。したがって、MCB処理におけるWC担体の割合を高め、より多くの複合粒子を得るための複合化条件を見出すことも重要と考えられる。いずれにしろ、粒子のナノ化と複合化を短時間かつ容易に行えるMCB技術は、低白金触媒の創製における強力なツールといえる。

5. 酸素極用触媒の開発

Pt/C-WC複合触媒の開発で得られた知見を生かし、酸素極用の低白金触媒についても検討を行った。燃料極に用いられる触媒担体に比べ、酸素極の触媒担体は酸化に対する耐性が高くなければならない。この要求を満たす材料として金属酸化物があげられるが、PEFCの触媒層は強酸性の環境であるため、担体には酸に対する耐性も求められる。ここでは酸化スズ(SnO₂)を担体に用い、複合触媒の開発を試みた。Pt/C触媒の割合が20wt%となるようにPt/C触媒とSnO₂粉体と混合し、MCB処理を施した。MCB処理の条件をPt/C-WC複合触媒の調製条件と同じ3000rpm、10分間とした。SnO₂粉体については使用前に

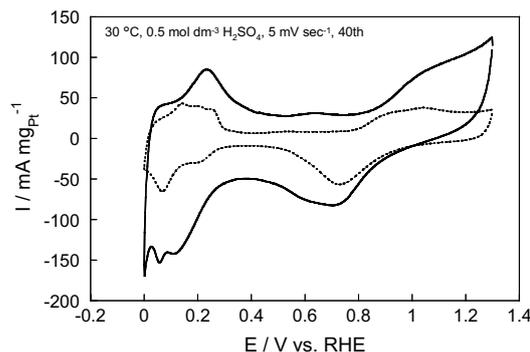


図6 0.5 mol dm⁻³硫酸水溶液中におけるPt/C-WC複合触媒のサイクリックボルタモグラム

解砕し、微粒子化(平均粒径70nm)されたものを用いた。調製したPt/C-SnO₂複合触媒は溶媒への分散性も良く、均一性の高い触媒インクを得ることができた。しかしながら、作製したMEAは良好な発電特性を示さず、白金の質量活性は従来のPt/C触媒よりも低くなった。この原因は、交流インピーダンス測定から、触媒層の抵抗に起因することが分かった。そこで図7に示すようにPt/C-SnO₂複合触媒をさらにカーボンブラックと複合化し、触媒粒子の電子伝導性の改善を試みた。

20wt%のカーボンブラックを添加・混合して調製したPt/C-SnO₂-KB20複合触媒を酸素極に用いたMEAの発電特性を図8に示す。カーボンブラックの添加により発電特性が大幅に改善され、Pt/C触媒を用いたMEAと同等の特性が得られた。Pt/C-SnO₂-KB20複合触媒を用いたMEAにおける白金担持量は0.056mg_{Pt}cm⁻²(酸素極)ある。それに対してPt/C触媒を用いたMEAにおける白金担持量は0.22mg_{Pt}cm⁻²であり、約1/4の白金使用量で同等の発電特性を達成することに成功した。すなわち、酸素極においても白金の質量活性が4倍となり、MCB技術の有効性を確認することができた。PtとSnO₂、あるいはそれら

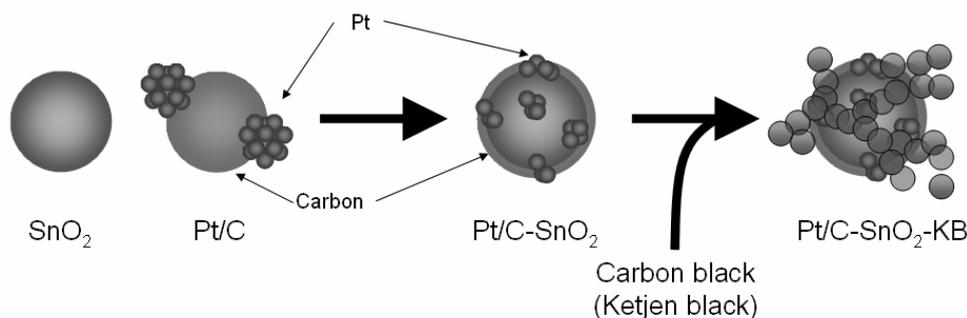


図7 Pt/C, SnO₂, ケッチェンブラックを用いたカソード触媒の設計

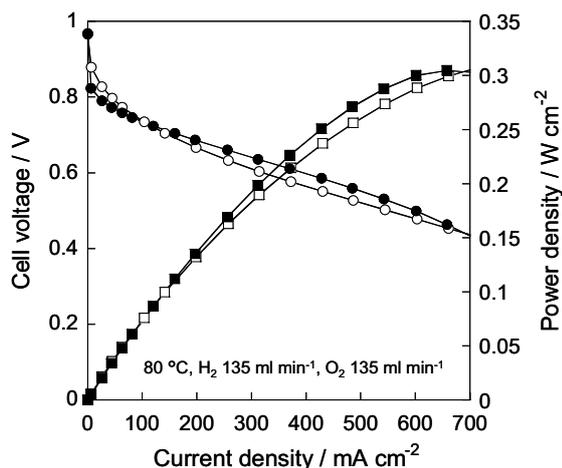


図8 Pt/C-SnO₂-KB20複合触媒およびPt/C触媒をカソードに用いたMEAの発電特性

とカーボンブラックの複合状態についてはまだ明らかではないが、触媒能の発現にカーボンブラックの添加が必要なことから、Pt/CとSnO₂の複合状態は、図4に示したPt/C-WC複合触媒のものとは大きく異なると予測される。SnO₂担体はWCに比べて比重が小さく、機械的な強度も低い。したがって、複合化の条件がPt/C-WC複合触媒の調製時とは根本的に異なる可能性がある。多段階の複合化処理を必要とするプロセスは、エネルギー面でもコスト面でも効率が悪い。担体の特性を考慮したMCB処理条件を選定し、複合化の効率を高める工夫が必要といえる。

6. まとめ

MCB技術を用いたPEFC用低白金触媒の創製について検討を行った。現時点ではまだ複合化の条件を最適化できていないが、それでも燃料極と酸素極の両方において従来のPt/C触媒に比べて高い白金の質量活性を達成することに成功した。今後、更なる検討を進めることで、より優れた特性を有する低白金触媒を実現できるものと期待される。特に担体とPt微粒子の複合構造と担体上のPt微粒子の電子状態の解明が急がれる。これらはPEFCの低白金化を進める上で重要な知見となることが予想される。最近注目されている白金を用いないタイプの触媒開発においてもそのような知見は重要である。燃料電池の触媒開発において、精密な粒子のナノ化と複合化を短時間でできるMCB技術への期待は大きい。

謝辞

本研究を実施するにあたり、共同研究者である首都大学東京の金村教授、大阪大学接合科学研究所の内藤教授、近藤様からはさまざまご教示とご支援を頂戴した。心からお礼を申し上げる次第である。

参考文献

- 1) S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources*, 130(2004)61.
- 2) S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M. Naito, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 2957.
- 3) K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 1119.
- 4) Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, 4 (2009) 143.
- 5) S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, *J. Power Sources*, 194 (2009) 588.
- 6) S. Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad, A.E.C. Palmqvist, *J. Power Sources*, 180 (2008) 185.
- 7) H. Su, L. Xu, H. Zhu, Y. Wu, L. Yang, S. Liao, H. Song, Z. Liang, V. Birss, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7874.
- 8) F. Harnisch, G. Sievers, U. Schröder, *Appl. Catal. B*, 89 (2009) 455.
- 9) Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, H. Itagaki, *Appl. Catal. A*, 332 (2007) 289.

Captions

- Fig. 1 Schematic illustration of PEFC
- Fig. 2 Approaches for fabrication of low Pt-loading catalysts
- Fig. 3 Particle design by MCB
- Fig. 4 TEM images of Pt/C-WC prepared by MCB
- Fig. 5 Polarization curves for MEAs using Pt/C-WC (solid symbols) and Pt/C (open symbols) as the anode catalyst
- Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt/C-WC (solid line) and Pt/C (dashed line) on GC electrode in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ aqueous solution
- Fig. 7 Cathode catalyst design using Pt/C, SnO₂, and ketjen black
- Fig. 8 Polarization curves for MEAs using Pt/C-SnO₂-KB20 (solid symbols) and Pt/C (open symbols) as the cathode catalyst