

固体高分子形燃料電池の触媒層のPt削減と耐久性向上のための 開発の歴史と将来設計

Development History and Future Design of Reduction of Pt in Catalyst Layer and Improvement of Reliability for Polymer Electrolyte Fuel Cells

内田 誠, 柿沼 克良, 渡辺 政廣

Makoto UCHIDA, Katuyoshi KAKINUMA, Masahiro WATANABE

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター

Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, Miyamae 6-43, Kofu 400-0021, Japan

Abstract

The key point of the MEA development is how to promote the reaction on the surface of the platinum catalyst in the catalyst layer. To increase the reaction area that can contribute to the catalyst reduction, the supply channels of oxygen and hydrogen to the reactive sites, the conductive channels of the proton and the exit paths for the generated water become important. The development history and the future design of both the reduction of Pt in the catalyst layer and the improvement of the reliability for PEFCs were described chiefly.

1. はじめに

2008年に経済産業省は「Cool earth- エネルギー革新技術計画」を策定した。その中で固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は重点的に取り組む技術の一つとして挙げられている。2008年には家庭用燃料電池エネファームの一般発売が開始され、2015年には燃料電池自動車 (FCV) の市場投入も計画されており、その実用化と普及に向けた勢力的な種々の活動が進められている。PEFC 実用化の最重要課題は、Pt 量の低減と耐久性の向上である。ここでは、PEFC の中核デバイスである膜 / 電極接合体 (MEA) の課題とその性能および耐久性向上の取組について概説する。

2. MEA構造と電極反応¹⁾

単電池および MEA の断面構造の概略図を図 1 に示した。水素極及び酸素極の電極構造は、いずれも触媒層とガス拡散層からなる二層構造をもつ。拡散層には、必要に応じて電極の水分量制御のためのマイクロポラス層を設ける場合もある。基本的には水素極と酸素極はほぼ同じ構造である。図 2 に典型的なカーボ

ン担持 Pt 触媒 (Pt/CB) の透過型電子顕微鏡像 (TEM) (a) とその概念図 (b) を示す。図 2 に示したように触媒層には、一般に10~50nm の一次粒子が連珠状に連なったストラクチャー (アグリゲート) を持つカーボンブラックと呼ばれる炭素微粉末が使用され、その表面に粒径 1~5 nm の Pt 微粒子を担持しカーボン担持触媒としている。この触媒の表面に高分子電解質膜と同様の材料を被覆して触媒層を形成する。触媒層において、水素極で生成した水素イオンが移動するプロトンチャンネルは高分子電解質によって、電子チャンネルは炭素微粉末によって、ガスチャンネルは炭素微粉末間の空隙によって形成されている。造孔材を用いて本来カーボン担体が形成する空隙をさらに拡大する工夫がなされる場合もある。反応ガス (水素または酸素) はこのガスチャンネルを通り、高分子電解質中を拡散して反応サイト (Pt 粒子表面) へ供給される。MEA 開発は、触媒層の Pt 触媒表面での反応をいかに促進させるかがポイントであり、触媒反応に寄与できる反応面積を増大させることと、その反応サイトへの酸素および水素の供給と水素イオン導通経路および生成水の排出経路を確保することが重要となる。

以下に主に触媒層での反応界面設計の開発経過と現状を述べる。

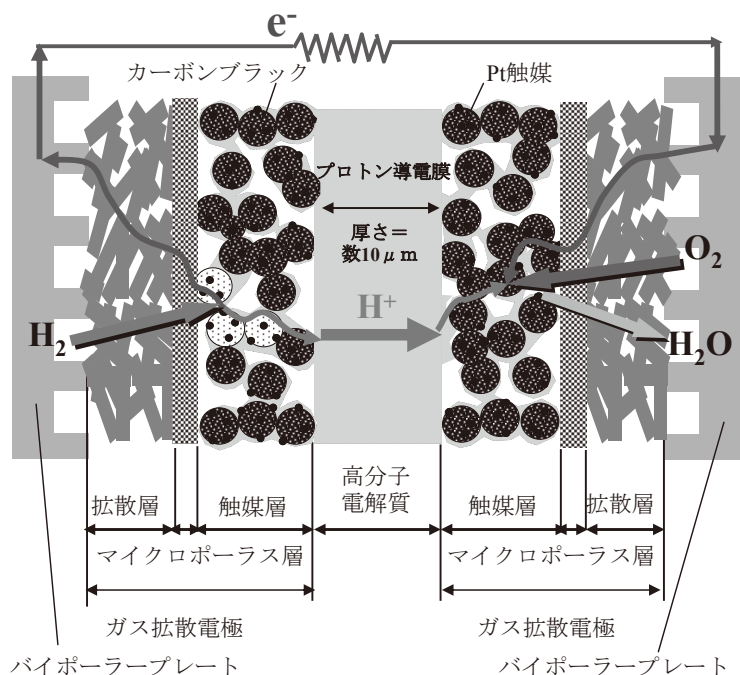
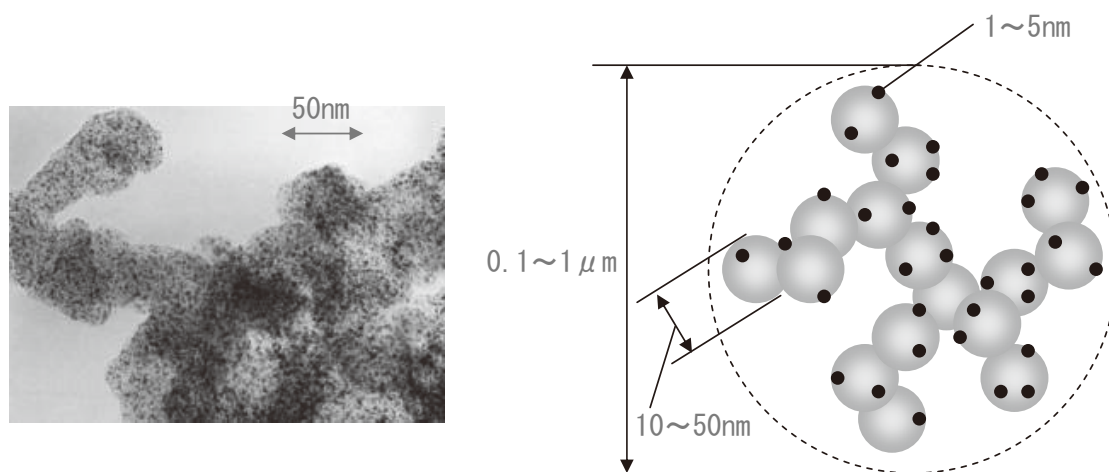


図1 単電池および膜電極接合体の断面構造の概略図



(a) 電極触媒 Pt/CB の透過型電子顕微鏡像

(b) カーボン担持 Pt 触媒 概念図

図2 典型的なカーボン担持 Pt 触媒

PEFC の開発が開始された1980年代中盤では、電極内部に高分子電解質を配置する発想はなく、反応場である気-液-固の三相界面が膜と電極触媒層との接合界面に限られていた。そのため Pt 触媒の利用率（電気化学的に反応に寄与している表面積率）が低く多くの Pt（数 mg/cm^2 ）を必要としていた。民生用電源、特に自動車用駆動電源としての実用化・普及にはコストが重要な要因となり、高価な Pt を多量に使用することは好ましくない。そこで触媒層中に高分子電解質

を導入して Pt-電解質界面を増大させる種々の試み^{2),3)}がなされて、Pt量は10分の1程度の $0.4\sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ に低減された。この場合でも Pt利用率は15~20%程度⁴⁾と低いため、Pt-電解質界面の最適化によりさらに10分の1の Pt量低減 $0.05\sim 0.12\text{mg}/\text{cm}^2$ が試みられた^{5,6)}。しかし、実用的な電極構成および作動条件では十分な特性が得られていない。本格的な普及拡大を実現するためには、実作動条件においてこのレベルの Pt量低減が必須とされ、リサイクルシステムの活用

も考慮し現行のディーゼル車と同等レベルの貴金属量 10g/台 (Pt:0.05~0.1mg/cm²) が目標とされている。

3. 触媒層設計指針とPtの有効性評価

電極における触媒の利用率やその有効性評価, 触媒層の設計指針について, 著者らおよび他の研究機関の開発経過と合わせて述べる。

触媒層は, 図3のように高分子電解質が触媒担体表面に反応ガスの供給に悪影響を与えない厚み且つ, プロトンネットワークを十分に連続させた状態で, 均一に被覆した構成を必要とする。しかし, 実際にはその実現は難しく図4のように高分子電解質が不均一に分布した状態となっている。高分子電解質に被覆されないPt触媒は, 三相界面を形成することができず反応に寄与することが難しい。従って, 電気化学的に反応に寄与している表面積率つまり触媒利用率を増大させることができない。そこで, 高分子電解質とPtの接触面積を増大させる目的で, たとえば, 高沸点有機溶媒を用いる方法⁶⁾や, 高分子電解質をコロイド化して吸着させる方法⁷⁾, などに取り組んだ。

現状の触媒層の構造から理想状態への実現に向けた設計概念を図5に示した。著者らは1990年代前半に実施した触媒層の細孔分布の詳細な解析により, 高分子電解質がガスチャネルとして機能する直径0.04~1.0μmほどの細孔(2次孔)はカーボン粒子の凝集体(アグロメレート)間の細孔に分布していることを解明し⁸⁾, 先行して開発がすすめられていたリン酸形燃料電池等の液体電解質系の電極モデルとは異なるPEFC独自の電極モデルと高性能化のための設計指針を提案し

た^{9,10)}。その後, 各研究機関において種々の溶媒混合による触媒層インクのレオロジー改良や, 溶媒制御による高分子電解質の凝集状態の最適化など^{11),12)}, 触媒の有効性向上のための種々の検討がなされ, カーボンの一次粒子の融着体(アグリゲート)間の細孔(1次孔)への高分子電解質の被覆が可能となり, 電気化学的活性表面積(ECA)より求めたPt利用率(U_{Pt})が70-97%に向上したことが報告された¹³⁾。ただし, その U_{Pt} の高い値は, 未使用のPtが30%以下であることを示しており, 今後の電極設計による改善余地が小さいことも示していた。

図5に示すように, 著者らはカーボンの1次粒子はその内部に多くのナノ細孔を持ち, そのナノ細孔に分布したPtは, 実反応に有効に活用できていないことも提起していた^{8,9)}。 U_{Pt} は電気化学的に活性な反応面積の指標であり反応に関与する物質の移動を考慮した評価値ではない。また, 実用システムにおいては, 反応界面での物質移動がより複雑な作動条件でのPt量低減が求められ, 性能限界を探るためには新たな評価手法が必要とされていた。そこで, Ptの理想状態での質量活性を限界値として, その最大質量活性に対する実条件での質量活性の比で示した新たな有効性評価手法を提案した¹⁴⁾。その概念図を図6に示した。 U_{Pt} は, Pt上での水素イオンの吸着面積ECAより求められるため, Ptの高分子電解質による被覆面積を示している。従って, 被覆厚みが薄いと水素イオン抵抗が高くなり, また逆に厚いと反応ガスの拡散抵抗が増大する。実条件における反応に伴う物質移動を考慮したPt有効性(E_{fPt})評価では, 有効に働いているPtは10%以下にとどまっていることが明らかとなった¹⁴⁾。

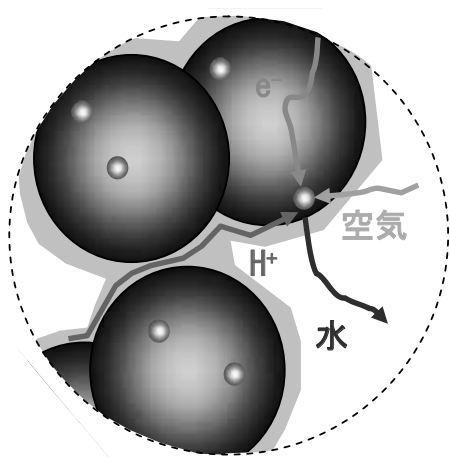


図3 理想的な被覆状態の電極触媒

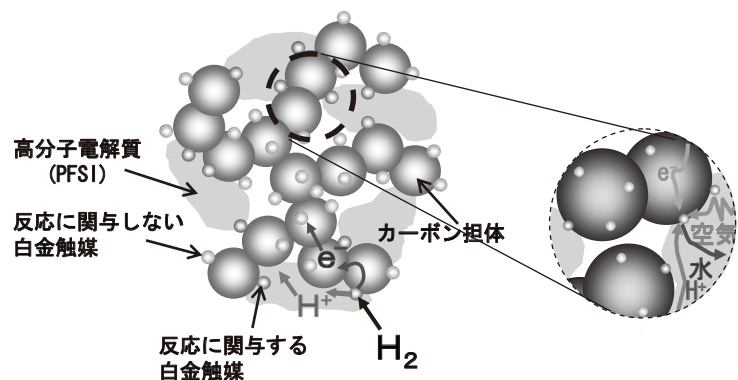


図4 実際の被覆状態の電極触媒

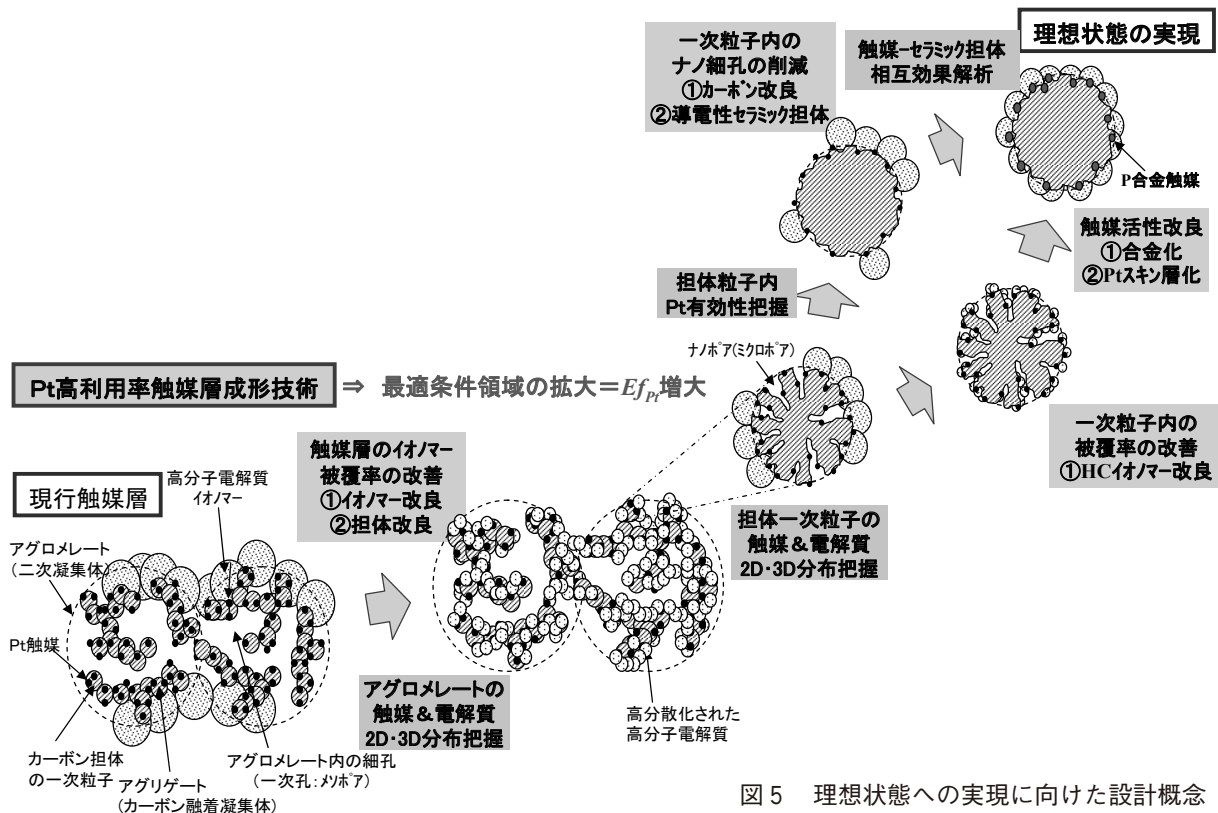


図5 理想状態への実現に向けた設計概念

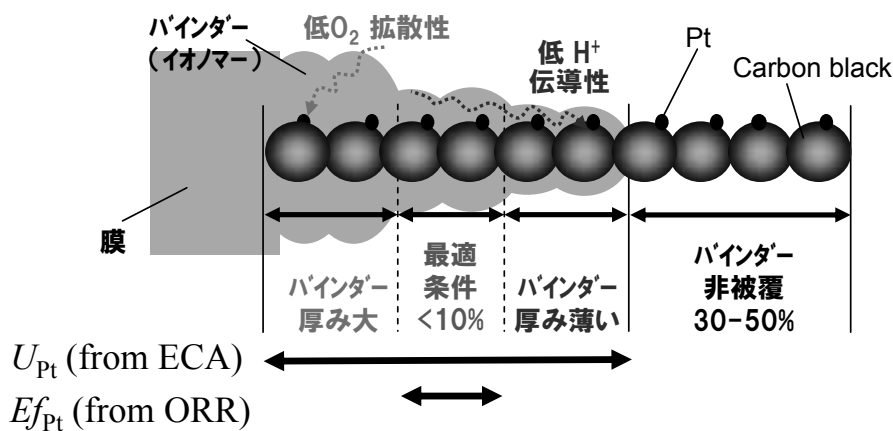


図6 Pt利用率 (U_{Pt}) と Pt有効性 (Ef_{Pt})

この結果は、他の開発現場の種々のデータ¹⁵⁾とも一致し、特に低湿度条件下では数%まで低下、すなわち導入されているPtの数%しか有効に機能していないことを示していた。したがって、Pt量低減のためのMEA設計には、上記 U_{Pt} からは改善の余地が小さく判断されていたが、実はまだ大きな改善の余地が残されていることを示している。

4. 今後の展開：最新の研究開発事例

実用化に向けては、さらなるPt有効性向上と高耐久化を同時に実現することが必須である。本研究センターにおける取組例を下記に紹介する。

前述のナノ細孔中のPtを有効活用するためには、図5に示したような2つの方向性がある。一つは担体の一次粒子細孔内にも分布できるように高分子電解質を設計することで、低分子鎖のフッ素系電解質イオノマーや炭化水素系イオノマーを検討している¹⁶⁾。

もう一つは、担体のナノ細孔を低減する方向で、カーボン粒子内部への無効 Pt の担持を抑制する方法やナノ細孔を持たない導電性セラミックス担体を用いる方法を試みている¹⁷⁻¹⁹⁾。さらに、反応サイトへの電流集中に伴う物質移動経路の改善^{20, 21)} や、触媒そのものの質量活性を向上する取組みも重要であり、独自のナノカプセル法 Pt 担持による粒子径制御・粒子間制御^{22, 23)}、均一組成・粒径の合金化^{20, 22, 23)}、安定化 Pt スキン層によるバルク Pt の低減などを精力的に進めている。上記の触媒の有効性向上の電極設計と触媒自身の活性向上とを組み合わせ、起動停止^{24, 25)} や負荷変動などの燃料電池システムの作動条件でのロバスト性と耐久性の向上も図りつつ、実用レベルの触媒量低減を実現する必要がある。

4.1 Ptと高分子電解質の分布解析

図7と図8はそれぞれ高解像度の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて高分子電解質を被覆させた Pt 担持カーボン触媒の透過像と表面像を3次元的に観察し、Pt と高分子電解質の分布を解析した一例である¹⁶⁾。これまで、水銀や窒素の吸着特性を用いた解析手法で予測されていた構造^{8, 9)} を最新の高解像度電子顕微鏡解析技術により、Pt がカーボン表面および内部に分布しており、また、高分子電解質が主に表面の Pt を被覆していることが直接観察することができるようになっている。今後、耐久試験前後のナノ細孔構造の詳細な解析を実施することにより飛躍的な改善が期待できる。

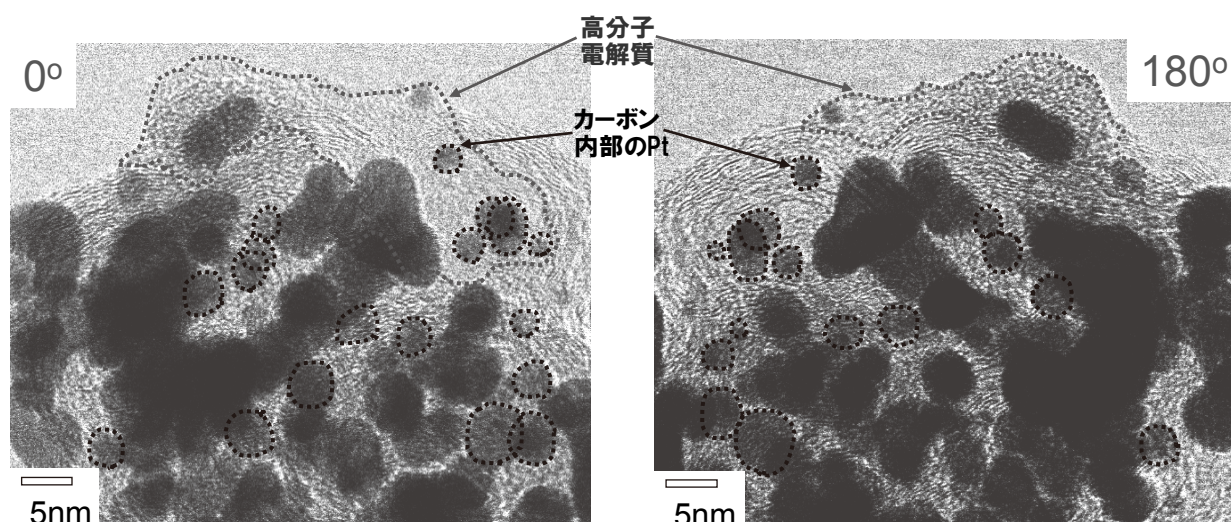


図7 高解像度 STEM 解析 (透過像)

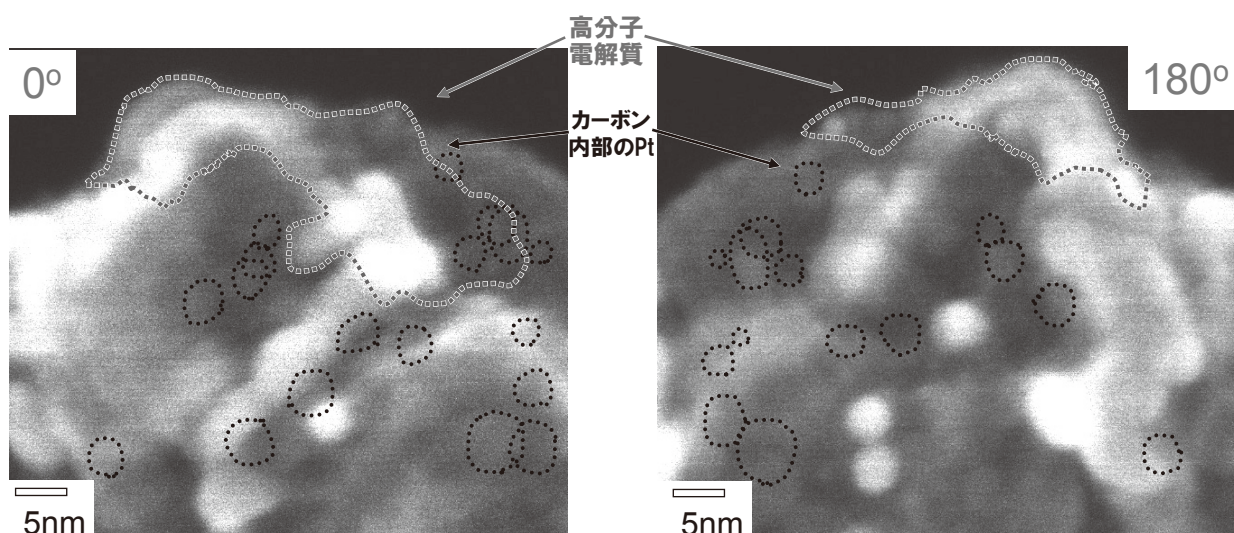


図8 高解像度 STEM 解析 (二次電子像)

4.2 カーボン担持触媒の劣化解析と高耐久化

図9および図10は燃料電池の起動停止を模擬した窒素中での0.9-1.3V 高電位サイクル試験前後のPt 担持カーボン触媒 (Pt/CB) のTEM 像とECA のサイクル変化, ならびに発電特性を示している。ラマン分光法によるグラファイト構造の解析により, 顕著なカーボン表面の腐食が進行していることが分かった^{24,25)}。性能劣化はカーボン腐食に伴いPt の凝集や脱落が生じたためと考えられる。また, 図10に示すように, その劣化度合いは熱処理によるグラファイト化処理 (Pt/GCB) やPt 粒子径の増大 (Pt/GCB-HT), ナノカプセル担持法によるPt 粒子径の均一化と粒子間距離の確保 (n-Pt/GCB) によって低減できることが明

らかとなった²⁵⁾。粒径の増大は, Pt 自体の溶出, 凝集の抑制に対して有効であり, 粒子径の均一化と粒子間距離の確保は, Pt 粒子の移動・衝突による凝集の低減と, カーボン腐食の起点となる電流集中の抑制に効果があると考えられる。ただし, Pt 粒子径の増大は質量活性を低下させるため低コスト化とのトレードオフとなる。これらの結果より, カーボン系担体を用いた触媒の設計指針としては, グラファイト化により担体自身の耐食性を向上させることと, Pt の粒子径と粒子間距離を適切に制御することが見いだされた。今後は, 担体の内部細孔のPt 有効性への寄与を考慮しつつ新たな設計指針の構築を目指す。

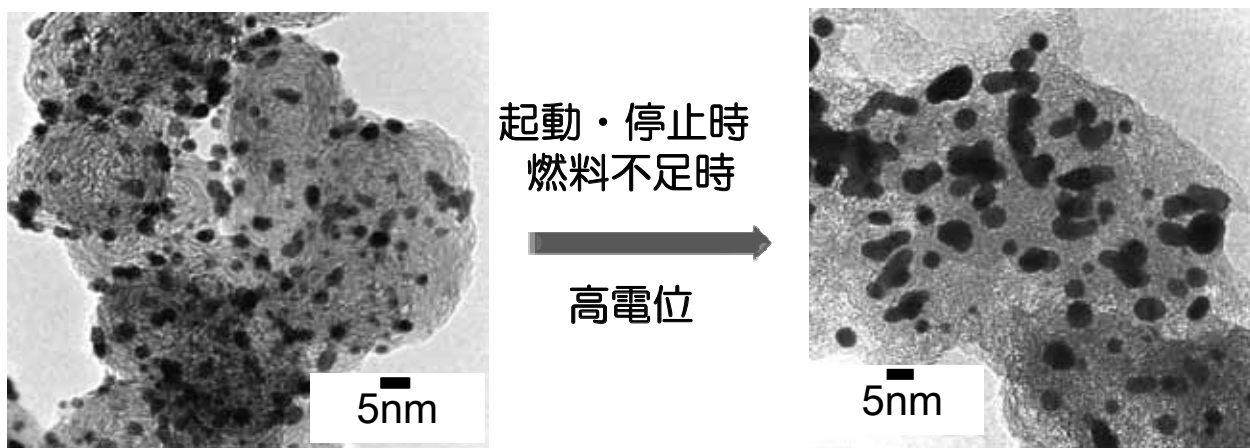


図9 起動停止サイクルに伴うPt 担持カーボンブラック触媒の劣化

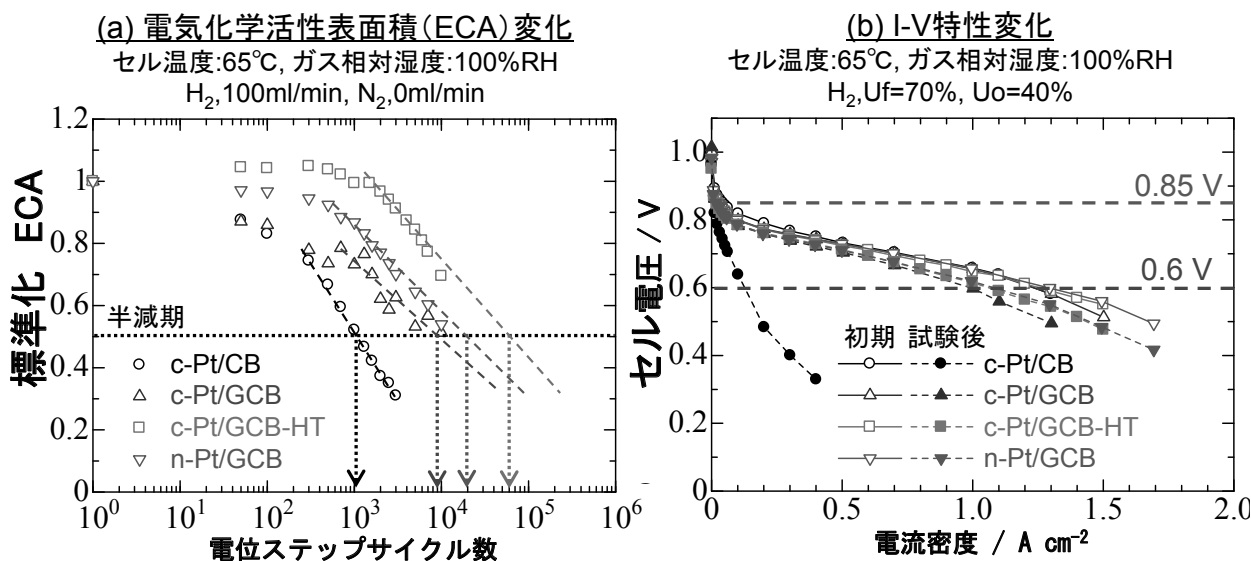


図10 各種Pt 担持カーボン触媒の起動停止模擬耐久特性

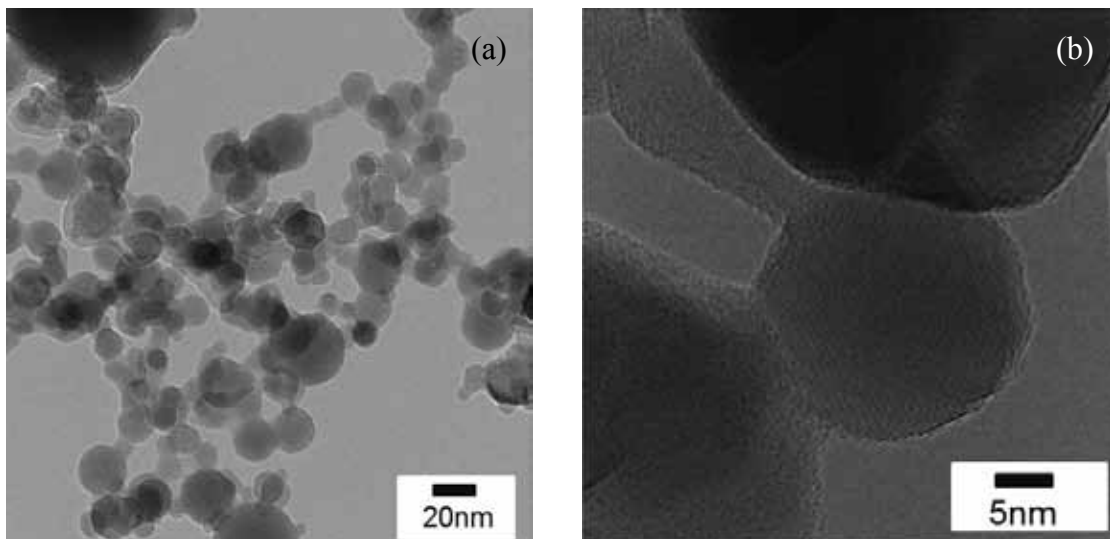


図11 Sb-SnO₂ナノ粒子のTEM像 (a: 粉体微構造、b: ナノ粒子の高倍率像)

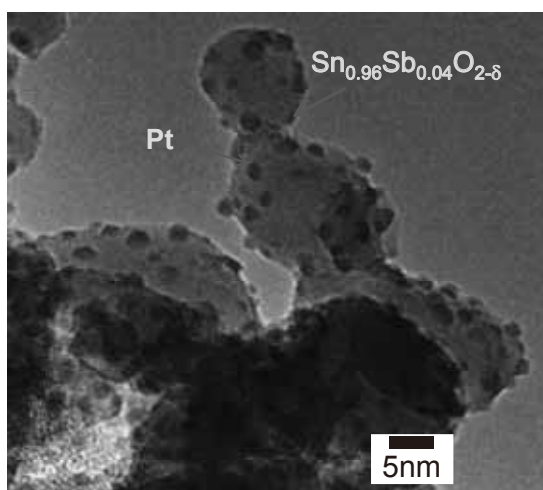


図12 Pt 担持 Sb-SnO₂触媒のTEM像

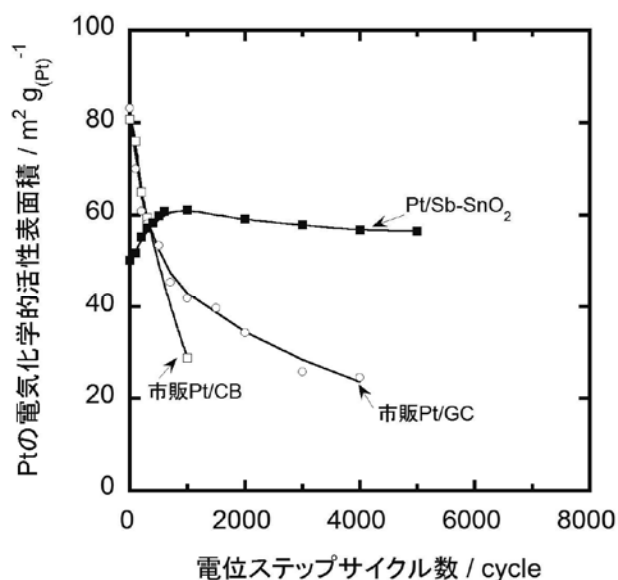


図13 Pt 担持 Sb-SnO₂触媒と市販 Pt 担持カーボン触媒の起動停止模擬耐久特性

4.3 導電性セラミック担体によるアプローチ

通常の電極触媒の担体として用いられるカーボンブラックには上述したように、燃料電池の起動停止時のガス置換や水素ガスの枯渇時にカソードが高電位にさらされる現象があり、カーボン腐食による劣化が大きな課題となっている。そこで、高電位耐食性の高い担体候補として各種の導電性セラミックスの適応が研究されている。その取り組みの一例として、図11にSbを置換固溶したSnO₂粒子(Sb-SnO₂)を示した¹⁷⁾。このセラミックス担体は金属有機錯体等の溶液を高温反

応場の火炎(1400℃程度)中に噴霧して作製することにより実現され、2つの大きな特徴を持つ。1つは非結晶相のない球状の結晶子(図11(b):平均粒径8.0±2.4nm,比表面積100m²/g)を形成することであり、もう1つは一次粒子が互いに融着したアグリゲート構造をもつことである。図12にはこのSb-SnO₂担体上にPtナノ粒子(平均粒子径1.7±0.3nm,担持量16.4wt%)を高分散担持した触媒を示した。この触媒は、比表面積800m²/gのカーボンブラックにPt担持率50wt%で実現したECA(約80m²/g-Pt)レベルを、比表面

積 $100\text{m}^2/\text{g}$ の SnO_2 にPt担持率16.4wt%の条件で実現することができている。また、一次粒子がナノ細孔を持たないために担体表面のみにPtが担持しており、上述したPt有効性の向上を実現できている。さらに、通常のセラミックナノ粒子の凝集体では粒子同士の接触点が増加するため接触抵抗が顕著に増大してしまうが、カーボンと同様のアグリゲート構造(図11(a))を持つことにより接触抵抗を大幅に低減し、カーボン同等の電極抵抗を実現している¹⁷⁾。

図12に、上記Pt担持Sb- SnO_2 触媒と市販Pt担持カーボン触媒を用いた電極に図10と同じ起動停止模擬耐久特性を実施した結果を示した。4.2章、図10に示したカーボン担体の腐食劣化の課題に対してこのPt担持Sb- SnO_2 触媒では、ECAが維持され高い耐久性を維持していることが確かめられた¹⁷⁾。

5. おわりに

PEFCの低コスト化、耐久性向上のためのMEAへの取り組みについて、電極触媒と電極構造を中心にその課題と性能および耐久性改善の方向性について概説した。燃料電池は、グリーンエネルギーの中核媒体としてますます重要性が増す水素エネルギーを、高効率に電気エネルギーに変換できる重要なシステムである。その性能と耐久性ならびにコストを大きく左右するMEAデバイスの改良には、その詳細についてまだまだ未解明なことも多く、解決すべき多くの課題をもつ。これらの課題を一つ一つ着実に解決していきたいと考えている。

6. 謝辞

本研究の一部は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとで行われている。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 田村秀雄監修, 内田裕之, 池田宏之助, 岩倉千秋, 高須芳雄編著, “電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて” エヌ・ティー・エス, p.115 (2003).
- 2) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2209 (1988).
- 3) 藤田雄耕, 谷川郁夫, *Denki Kagaku* (presently

- Electrochemistry*), 53, 812 (1985).
- 4) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, 251, 275 (1988).
- 5) E. J. Taylor, E. B. Anderson and N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.*, 139, L45 (1992).
- 6) M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, 40, 355 (1995).
- 7) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 463 (1995).
- 8) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4143 (1995).
- 9) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2245 (1996).
- 10) 内田 誠, *Electrochemistry*, 70, 639 (2002).
- 11) E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 46, 799 (2001).
- 12) S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun and I.-H. Oh, *J. Power Sources*, 106, 146 (2002).
- 13) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9 (2005).
- 14) M. Lee, M. Uchida, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 55, 8504 (2010).
- 15) Z. Xia, Q. Wang, M. Eikerling and Z. Liu, *Canadian J. Chemistry* 86, 657 (2008).
- 16) T. Omata, M. Tanaka, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, and M. Watanabe, *ACS Appl. Mater., Interfaces*, 4, 730 (2012).
- 17) K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 56, 2881 (2011).
- 18) K. Kakinuma, Y. Wakasugi, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochemistry*, 79, 399 (2011).
- 19) K. Kakinuma, Y. Wakasugi, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* 77, 279 (2012).
- 20) M. Lee, M. Uchida, D. A. Tryk, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 56, 4783 (2011).
- 21) N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158 B416 (2011).

- 22) H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, and M. Watanabe, *Langmuir*, 23, 6438 (2007).
- 23) H. Yano, J. M. Song, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C.*, 112, 8372 (2008).
- 24) M. Lee, M. Uchida, K. Okaya, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochemistry*, 79, 381 (2011).
- 25) M. Hara, M. Lee, C. H. Liu, B. H. Chen, Y. Yamashita, M. Uchida, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 70, 171 (2012).

Caption

- Fig.1 Schematic drawing of the single cell and membrane electrode assembly (MEA)
- Fig.2 The TEM image and schematic drawing of typical Pt catalyst supported on carbon
- Fig.3 The electrode catalyst covered ideally with binder
- Fig.4 The electrode catalyst covered practically with binder
- Fig.5 The design concept of ideal microstructure for electrode catalyst layer
- Fig.6 The concept of Pt utilization (U_{Pt}) and Pt effectiveness (Ef_{Pt})
- Fig.7 The high resolution STEM images of electrode catalyst layer (TEM)
- Fig.8 The high resolution STEM images of electrode catalyst layer (SEM mode)
- Fig.9 The microstructure for Pt catalyst supported on carbon black (Pt/CB) before and after the start/stop cycle test
- Fig.10 The ECA change (a) and I-V performance (b) of several Pt catalysts supported on carbon black (Pt/CB) graphitized carbon black (Pt/GCB), heat treated graphitized carbon black (Pt/GCB-HT), and Pt catalyst supported on graphitized carbon black synthesized by nanocapsule method (n-Pt/GCB), respectively, under the start/stop cycle test
- Fig.11 The TEM image of Sb doped SnO₂ nanoparticles (a: microstructure of the nanoparticles, b: high resolution TEM image of nanoparticles)
- Fig.12 The TEM image of Pt catalyst supported on Sb doped SnO₂ nanoparticles
- Fig.13 The ECA change of Pt catalysts supported on Sb doped SnO₂ nanoparticle, carbon black (CB) and graphitized carbon (GC), respectively, as a function of potential step cycle number under the start/stop cycle test