

燃料電池向け触媒層の省白金化技術

Development of Low-Pt-Loaded Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells

深沢 大志 梅 武 鈴木 直俊

■ FUKAZAWA Taishi ■ MEI Wu ■ SUZUKI Naotoshi

固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、高電流密度で運転ができ、また、小型化ができるなど、優れた特長がある。PEFCが搭載された家庭用燃料電池 エネファーム^(注1)は既に製品化されており、将来的には、燃料電池自動車への搭載など実用化と本格的な普及が期待されている。

PEFCのカソード触媒には、カーボン担体上に白金などの貴金属ナノ粒子を担持させたものが一般に使用されているが、耐久性を維持したまま省白金化するのは困難であるという課題がある。

東芝は、スパッタリング法を用いた独自のナノ構造制御により、薄膜状の白金触媒層をカーボン担体レスで作製することに成功した。この触媒層をPEFCのカソードとして用い、単セル発電試験を行った結果、従来の触媒と比べて耐久性が高く、かつ省白金化が可能であることを実証した。

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), which have notable features such as compactness and running at high current density, have already been applied to the ENE-FARM residential fuel cell system, and their full-fledged dissemination in PEFC-based fuel-cell vehicles is expected in the near future. However, a serious issue exists in terms of the tradeoff between the reduction of platinum (Pt) usage for the Pt nanoparticles supported by carbon particles (Pt/C), which are generally used for the conventional PEFC cathode electrocatalyst, and the performance of the fuel cell.

As a solution to this issue, Toshiba has developed a novel electrocatalyst synthesis process using a sputtering method that eliminates the need for supporting materials. We have conducted galvanodynamic polarization tests and confirmed that both the single-cell performance and durability of the novel electrocatalyst are superior to those of conventional Pt/C-based cathode electrocatalysts.

1 まえがき

燃料電池は、従来の内燃機関などに比べてエネルギー変換効率が高く、二酸化炭素の排出を大幅に削減することが可能なため、クリーンな電気エネルギー源として注目されている。燃料電池は水素 (H₂) 又は水素の原料となる物質を燃料として空気中の酸素 (O₂) と反応させ、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換させる発電装置である。したがって、熱機関のように運動エネルギーや熱エネルギーへの変換を経ないため、発電効率が高く、騒音や振動が少ないという利点がある。

燃料電池には電解質の種類などによっていくつかの方式があるが、中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、既に販売を開始した家庭用燃料電池のエネファームや、2015年に量産開始が予定されている燃料電池自動車への搭載が進められており、注目されている。

PEFCの起電部である膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) の基本構造と作動原理を図1に示し、発電の仕組みを以下に説明する。

アノードに水素が、カソードに酸素源である空気が供給され

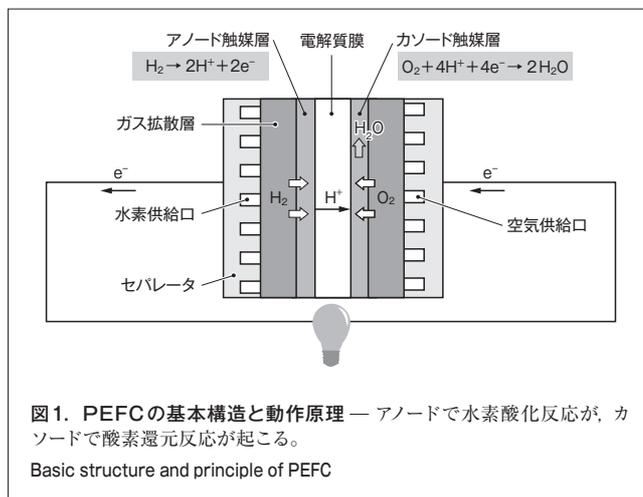


図1. PEFCの基本構造と動作原理 — アノードで水素酸化反応が、カソードで酸素還元反応が起こる。
Basic structure and principle of PEFC

ると、それぞれの触媒層で電極反応が起こる。アノードでは H₂ → 2H⁺ + 2e⁻ の水素酸化反応 (HOR: Hydrogen Oxidation Reaction) によって水素はプロトン (H⁺) と電子 (e⁻) に分離される。その後、プロトンは電解質膜内を、電子は外部回路を通過してカソードへと移動する。カソードでは、O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O の酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) によって水が生成される。したがって、PEFC全体では水素と

(注1) エネファームは、東京瓦斯(株)、大阪瓦斯(株)、及び新日本石油(株)の登録商標。

酸素から水だけが生成されるシンプルな反応系となっている。

HORは極めて速く、触媒として使用する白金 (Pt) 量は極少量で十分である。一方、ORRはHORの数万分の一以下の速度のため、カソードではアノードより多くの白金が必要になる。標準的なカソードには、カーボン (C) 粒子上に白金ナノ粒子が高分散で担持されたPt/C触媒が使われているが、運転サイクルなどで起こるカーボン腐食による白金触媒の脱離や、白金触媒自身の溶解再析出などにより反応表面積が減少してORR活性が低下するため、耐久性に乏しい。そのため、PEFCの本格的な商用化に向け、省白金化と高耐久性を両立するカソード触媒層の開発は必須となっている。耐久性の高いカーボン担体、又はカーボンに替わる担体の研究は広く行われているが、低白金量における発電特性や耐久性などいまだに不十分な点が多い。

東芝は、スパッタリング法による独自の触媒層ナノ構造制御技術を開発した^{(1)–(5)}。初めに触媒の材料となる白金と空孔を形成する造孔材料の構造をナノレベルで制御した触媒前駆体を作製し、次に造孔材料を選択的に溶解し除去することで、高耐久性と高発電特性を両立できる特異な構造を持った、PEFC用の新たな触媒層の作製に成功した。ここでは、スパッタリング法を用いて作製した触媒層の構造評価と、これをカソードに用いて単セル発電試験を行った結果について述べる。

2 スパッタリング法による触媒層の作製とその構造

マグネトロンスパッタリング装置を用い、市販のガス拡散層基板 (GDL: Gas Diffusion Layer) に触媒金属である白金と造孔材料のアルミニウムを交互にスパッタリングして、触媒前駆体を得た。次に、触媒前駆体を酸性溶液に浸漬 (しんせき) し造孔材料を溶解除去することで、GDL上に白金触媒層が形成された電極 (以下、スパッタ電極と呼ぶ) を作製した。白金量はICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析で求め、かつ造孔材料除去前後で、スパッタ電極上の白金量に変化がないことを確認した。カソード1枚当たりの白金量は、 0.2 mg/cm^2 に統一した。

SEM (走査型電子顕微鏡) によるスパッタ電極の断面像の一例を図2に示す⁽²⁾。シート状の白金層と造孔材料の除去により生じた空孔層が交互に形成された積層構造になっており、白金シート1層当たりの厚さは数nm程度で、空孔層の厚さは50nm程度である。また、低倍率で撮影したSEM像から、スパッタ電極の触媒層の厚さは $1 \mu\text{m}$ 以下と非常に薄く、GDL上に島状に分布していることが確認された。

触媒層の構造を比較するため、スパッタ電極と、市販のPt/C触媒を用いて作製したカソード (以下、従来電極と呼ぶ) の模式図を図3に示す。従来電極の触媒層の厚さは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であるのに対して、スパッタ電極の厚さは $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。

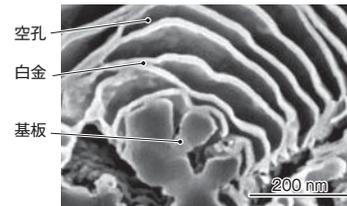


図2. スパッタ電極の断面SEM像⁽²⁾ — 白金層と空孔層が交互に形成された積層構造である。

Cross-sectional scanning electron microscope (SEM) image of sputtered electrocatalyst layer

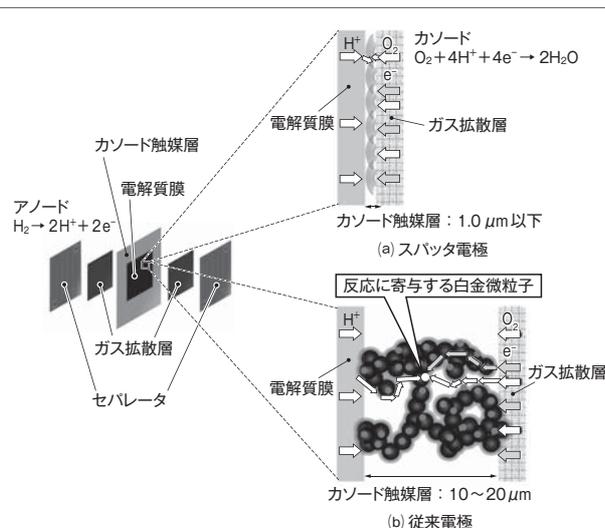


図3. スパッタ電極と従来電極の触媒層の模式図 — 従来電極の触媒層の厚さは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であるのに対し、スパッタ電極の厚さは $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。

Sputtered and conventional Pt/C electrocatalyst layers

スパッタ電極はカーボン担体がなく、バルクの白金に近い構造になっており、同一白金量で比べると触媒層の厚さが従来電極の $1/10 \sim 1/20$ である。したがって、触媒層内の物質移動 (酸素の拡散) に伴う濃度過電圧が低減され、高電流密度領域におけるセル電圧低下の抑制が期待できる。

また、一般的なPt/C触媒の場合、プロトンパス確保のため触媒層へのイオンマー付与が必須であるが、局所的に過剰に存在するイオンマーによる酸素ガスの拡散阻害や、反応に寄与できないカーボン粒子の細孔内部に担持された白金微粒子の存在により、白金触媒の利用率は50%程度である。一方、スパッタ電極の場合、イオンマー付与が必須ではないため、細孔構造の最適化により白金利用率の向上が見込める。

なお、従来のPt/C触媒では、触媒の合成、触媒インクの作製、基板への塗布、及び各種処理を経て電極を得るのに対し、スパッタ電極は、基板上への前駆体作製の後、造孔形成処理だけで作製が可能であり、プロセスを短縮できることも大きな特長である。

一方、触媒層単位体積当たりの生成水量の増大、疎水性であるカーボン担体がなく、親水性の白金金属で構成される触媒層構造のため、カソードでの水詰まりによる性能低下が起きやすく、従来電極より水管理が難しくなる懸念がある。特に、低温環境下での起動や高ロバスト性の確保は今後の研究課題である。

3 発電特性と耐久性評価

スパッタ電極をカソードにし、市販のPt/C触媒を用いたアノードと電解質膜とを熱圧着で一体化し、MEAを作製した。なお、スパッタ電極にはプロトンパスを担うイオノマーは付与していない。セル温度80℃で、常圧で行った市販の25 cm²の単セルによる発電試験の結果、従来電極と同等以上の発電特性が得られた^{(3),(4)}。次に、スパッタ電極と従来電極の活性表面積 (Electrochemically Active Surface Area) ECSAをサイクリックボルタンメトリー法により測定した。得られたボルタモグラムの水素吸脱着の電気量 Q_H (C)から、式(1)に従ってECSA (m²/Pt g)を算出した。

$$ECSA = Q_H / (C_{Had} \cdot L) \quad (1)$$

ここで、 C_{Had} (C/Pt m²)は白金単位表面積当たりの水素吸脱着の電気量であり、一般的に多結晶白金に対しては2.1 C/Pt m²の値が用いられる。また、 L (Pt g)は電極当たりの白金量である。

従来電極のECSAは約50 m²/Pt gであるが、白金シート1層の厚さが5 nm程度のスパッタ電極のECSAは約20 m²/Pt gであり、スパッタ電極は従来電極の40%程度の活性表面積であることがわかった。従来電極では比表面積の増大を狙い、2~4 nmの白金微粒子がカーボン上に高分散で担持されているが、スパッタ電極は2次元方向に連続性を持つ緻密に配列された触媒層構造のため、Pt/C触媒と比べてECSAは小さいと考えられる。

次に、スパッタ電極の耐久性評価を行った。FCCJ(燃料電池実用化推進協議会)提案の起動停止を模擬した最新プロトコル⁽⁶⁾(セル温度:80℃,電位サイクル:1.0 V⇔1.5 Vの三角波,走査速度:0.5 V/s)に従って、スパッタ電極と従来電極のそれぞれを用いて実施した。

電位サイクル数に対するECSAの変化を図4に示す。10,000サイクル試験の前後で比べたスパッタ電極のECSA減少率は約5%であったのに対し、従来電極では約40%となり、両者に顕著な違いが生じた。スパッタ電極はカーボン担体がないため、起動停止を模擬した高電位サイクル試験で引き起こされるカーボン腐食による白金触媒の脱離や、溶解再析出による白金粒子の粗大化が起こらない。

以上の結果から、スパッタ電極は従来電極に比べて、高い耐久性を維持したまま省白金化が可能であることが示された。

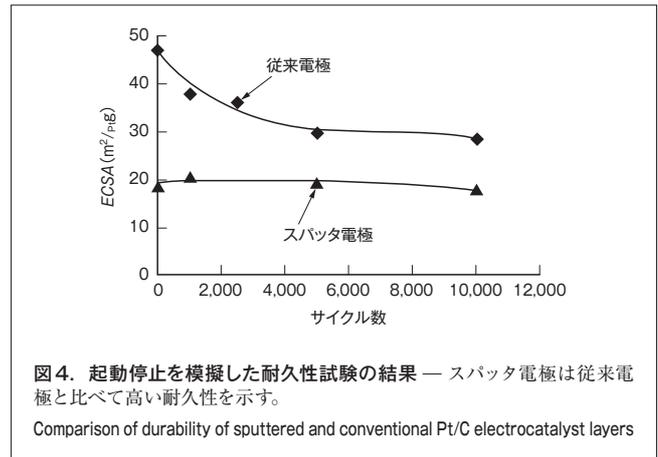


図4. 起動停止を模擬した耐久性試験の結果 — スパッタ電極は従来電極と比べて高い耐久性を示す。

Comparison of durability of sputtered and conventional Pt/C electrocatalyst layers

次に、スパッタ電極で高活性が発現するメカニズムについて考察する。

4 高活性発現のメカニズム

触媒性能を評価する指標である触媒の単位重量当たりの電流(質量活性: A/Pt g)は、触媒の単位表面積当たりの電流(比活性: A/Pt m²)と、触媒の単位重量当たりの活性表面積(比表面積: m²/Pt g)の積で示される。スパッタ電極は、従来電極比で約40%の比表面積であるにもかかわらず、従来電極と同等以上の発電特性を示すことから、従来電極と比べて2倍以上高い比活性を示すと考えられる。

比活性に影響を与える因子は、触媒の電子状態及び表面の原子構造(結晶面)の二つに大別される。多結晶や単結晶による詳細な解析により、バルクの白金のORR比活性は、カーボン担体上に分散担持された白金微粒子の比活性の約10倍であることが、両者の白金原子の電子状態の違いにより明らかとなっている⁽⁷⁾。電子状態が異なると、白金原子と解離酸素との結合性が変化するため、ORR活性に影響を受ける。スパッタ電極はカーボン担体がなく、ほぼ白金原子だけから構成されるため、バルクの白金に近いORR活性を持ち、高い比活性を示す。

更に、スパッタ電極はX線回折などの結果から、高いORR活性を示すPt(111)結晶面の存在比率が、従来のPt/C触媒に比べて多い可能性が示唆されている⁽²⁾。スパッタリングによりGDL上に形成された白金原子は、熱力学的にもっとも安定である細密なPt(111)方向に特異的に配向するためと考えられる。従来電極にはない、スパッタ電極が持つこれらの特長により、高い比活性を示すと理解できる。

5 熱処理による触媒層の構造制御

スパッタ電極の特長の一つに、触媒層構造の設計自由度の高さが挙げられる。スパッタリングの出力や時間の調整で、白

金シート1層の厚さや白金量を制御できる。また、作製プロセスの途中で熱処理を行うことにより、触媒層の構造を大きく変えることも可能である。ここでは、スパッタ電極の熱処理で得られたスポンジ状の触媒層をカソードに用いた、単セルの発電特性について述べる⁵⁾。

市販のGDLに触媒金属である白金と、造孔材料のアルミニウムを交互にスパッタリングして触媒前駆体を得た後、アルゴン雰囲気中で400℃の熱処理を行った。その後、酸性溶液に浸漬して造孔材料を溶解除去することで、GDL上に白金触媒層を形成させた。

触媒層断面のSEM像を図5に示す。内部は、無数の微細孔が発達したスポンジ状の構造である。熱処理により白金と造孔材料どうしが拡散した混合状態が形成され、その後、熱処理により造孔材料だけが選択的に溶出除去されたことで、スポンジ状の触媒層になったと考えられる。サイクリックボルタンメトリー法による評価によって、ECSAは白金シート1層の厚さが5nm程度のシート状の触媒層(熱処理なし)より大きくなっていることが確認された。この電極をカソードに用いてMEAを作製し、単セルによる発電試験を行った。

熱処理したスパッタ電極と従来電極の単セル特性比較を図6に示す。両者とも、カソードの白金量は0.2mg/cm²に統一

した。熱処理したスパッタ電極のほうが、従来電極より高い発電特性を示すことが確認された。4章で述べたように、スパッタ電極は従来電極より2倍以上高い比活性を持つこと、及び熱処理によりECSAが増大することがその理由と考えられる。

次にFCCJ提案の最新プロトコル⁶⁾(セル温度:80℃,電位サイクル:0.6V⇔1.0Vの矩形(くけい)波)に従って、スパッタ電極(熱処理あり、及び熱処理なし)と従来電極のそれぞれの負荷変動に対応する耐久性試験を行った。10,000サイクル試験前後のECSAの減少率を比べると、従来電極では約50%であったのに対し、スパッタ電極では約30%であった。スパッタ電極はバルクの白金に近い構造であり、更に、2次元方向に連続性のある形状であるため、電気化学的な安定性が高いためと考えられる。

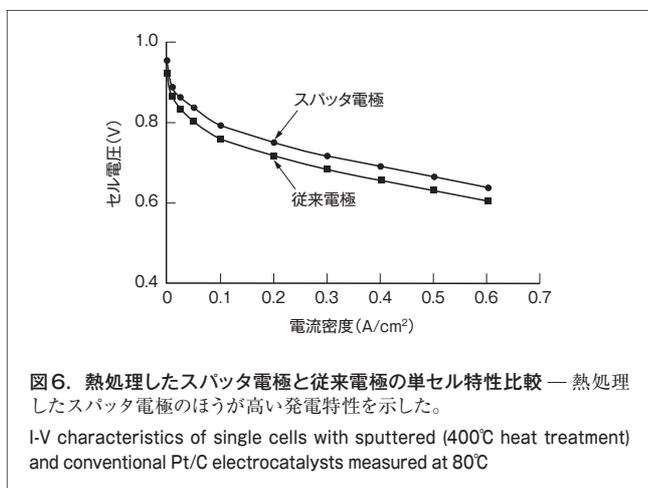
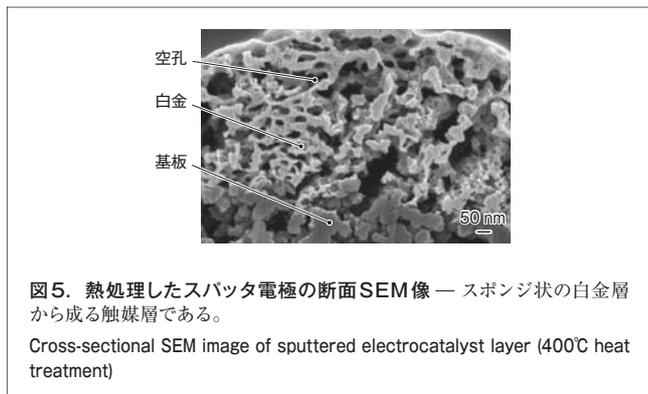
6 あとがき

当社は、スパッタリング法を用い、耐久性が高くかつ省白金化が可能な触媒層の開発に成功した。

今後は、PEFCの本格的な商用化を目指し、省白金化を更に進めるとともに、量産技術の確立も進めていく。

文献

- 1) “東芝 燃料電池の電極、白金半減”. 日本経済新聞. 2012-03-30, 朝刊, p.13.
- 2) Mei, W. et al. "Development of Alternated Catalyst Layer Structure for PEM Fuel Cells". ECS Transactions. **50**, 2, 2013, p.1377-1384.
- 3) 梅 武 他. “燃料電池用スパッタ触媒の開発(I)”. 電気化学会 第79回大会予稿集. 浜松, 2012-03, 電気化学会. P.435.
- 4) 深沢大志 他. “燃料電池用スパッタ触媒の開発(2)”. 電気化学会 第79回大会予稿集. 浜松, 2012-03, 電気化学会. p.435.
- 5) 深沢大志 他. “エネファーム向け省白金触媒の開発”. 第53回電池討論会予稿集. 福岡, 2012-11, 電気化学会. p.442.
- 6) 燃料電池実用化推進協議会. “固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案”. <http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf>, (参照 2013-2-15).
- 7) Mark, K. D. "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells". Nature. **486**, 2012, p.43-51.



深沢 大志 FUKAZAWA Taishi

研究開発センター 有機材料ラボラトリー研究主務。
触媒材料の研究・開発に従事。電気化学会会員。
Organic Materials Lab.



梅 武 MEI Wu

研究開発センター 有機材料ラボラトリー主任研究員, 博士(工学)。触媒材料の研究・開発に従事。電気化学会会員。
Organic Materials Lab.



鈴木 直俊 SUZUKI Naotoshi

東芝燃料電池システム(株)開発部 電池開発担当グループ長。
固体高分子形燃料電池の開発に従事。
Toshiba Fuel Cell Power Systems Corp.