

燃料電池用省白金触媒電極 M-ACLS

Low-Platinum-Loaded Electrodes for Fuel Cells

梅 武 深沢 大志 吉永 典裕

■ MEI Wu ■ FUKAZAWA Taishi ■ YOSHINAGA Norihiro

固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、燃料電池自動車 (FCV) への搭載や家庭用燃料電池システムとして商品化されており、その本格的な普及のためには、高い発電効率と耐久性を確保しながら白金触媒を大幅に削減することが重要になる。

東芝は、これまでにPEFCの省白金化技術として、特異な積層構造を持ったACLS (Alternating Catalyst Layer Structure) 触媒電極を提案した。今回、ACLSの触媒組成とプロセスを見直すことで、酸素還元活性と負荷変動耐久性の大幅な改善に成功した。開発したModified-ACLS (以下、M-ACLSと略記) 触媒電極を用いたPEFC単セルで発電試験を行った結果、現行の高活性触媒の場合と比べて、カソードでは約1/3の0.15 mg/cm²まで、アノードでは0.025 mg/cm²までの大幅な省白金化が可能であることを実証した。

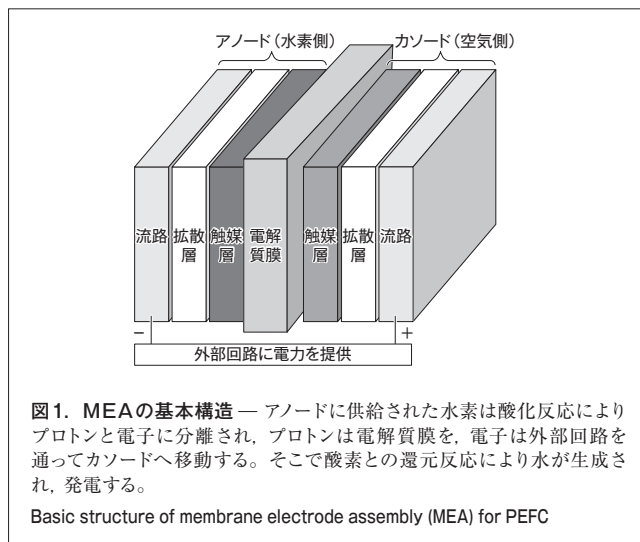
Although polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have already been commercialized for fuel-cell vehicles (FCVs) and residential fuel cell systems, a technology to reduce the amount of platinum (Pt) catalyst in PEFCs without compromising their power generation efficiency and durability holds the key to their full-fledged dissemination.

To realize this goal, Toshiba has already proposed a technology called the alternating catalyst layer structure (ACLS) that achieves a low-Pt-loaded catalyst layer for PEFCs by means of a unique stacking structure. As part of this research, we have now developed a variation of this technology called the modified ACLS (hereafter abbreviated as M-ACLS) by reconsidering the catalyst composition and fabrication processes of the ACLS electrode, resulting in substantial improvements in the oxygen reduction activity and durability against load fluctuations. Experiments on a PEFC unit cell using the M-ACLS electrode have confirmed that it reduces the amount of Pt to 0.15 mg/cm² in the cathode, about one-third of that using conventional platinum-cobalt (Pt₃Co) catalyst, and to 0.025 mg/cm² in the anode.

1 まえがき

PEFCは、水素の燃焼反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置である。コンパクトで高い発電効率が特長で、発電時の生成物が水だけで二酸化炭素 (CO₂) を排出しないため、FCVや家庭用燃料電池システムに採用されている。エネルギーの脱化石燃料化及び地球温暖化防止に向けた水素社会の実現を目指す取組みが推進されており、PEFCはそのコア技術の一つとして大きな潜在市場が期待される。

PEFCの起電部である膜電極接合体 (MEA : Membrane Electrode Assembly) の基本構造を図1に示す。水素がアノードに、酸素源である空気がカソードに供給されると、アノード触媒表面に吸着した水素は、水素酸化反応によりプロトンと電子に分離される。プロトンは伝導性がある電解質膜内を、電子は外部回路を通過してカソードへ移動する。そこで、カソード触媒表面に吸着した酸素との還元反応により水が生成される。白金は他の材料に比べて触媒活性と耐久性に優れることからPEFCの触媒に採用されている。白金は水素酸化反応活性が高く、アノード触媒とした場合は活性による電圧降下が



ほとんどないが、酸素還元活性が不十分であり、1.2 Vの理論電位に対してカソード触媒とした場合は活性による電圧降下が約0.3 Vに達するため、高活性カソードが求められる。更に、カソード側は電位が高く白金触媒が溶解する場合もある。一般に使用されているカーボン粒子上に白金又は白金合金の

ナノ粒子が分散担持された白金担持カーボン (Pt/C) 触媒などは、担体であるカーボンの腐食により白金触媒の劣化が促進されるという問題がある。そのため現行の触媒では、PEFCの発電効率と耐久性を確保するため多量の白金触媒が使用されている。PEFCの本格的な普及にはコスト低減と持続可能な安定供給が不可欠であり、白金触媒の使用量、特にカソードでの使用量の大幅な削減が重要である。

PEFCの低白金化、更に非白金化を目指した省白金化技術に関しては、これまで日米の国家プロジェクトを中心に、カソード触媒として白金連続膜触媒やコアシェル触媒（シェルである白金の内部コアに低コストの材料を使用するコンセプト）などを用いる数多くの検討がなされている⁽¹⁾。その中でもっとも注目されているのが、スパッタリングプロセスとウイスカ基板技術を用いたウイスカ担持のナノ構造薄膜 (NSTF: Nanostructured Thin Film) 状白金触媒で、基板コストが高いなどの問題があるが、高い発電特性と耐久性が報告されている⁽¹⁾。

2 ACLS触媒電極での省白金化の特長と課題

前述したように、PEFCの発電特性は触媒活性に強く依存する。触媒活性は、質量活性(単位質量当たりの活性)が重要であり、比表面積(単位質量当たりの表面積)と面活性(単位面積当たりの活性)との積で評価する。一方触媒活性のポテンシャルを引き出すには、触媒層構造や、膜電極複合体構成、流路、運転条件などの制御が重要である。触媒層構造を空孔率の高い多孔質構造にするなど、PEFCの発電に不可欠な燃料供給や生成物排出などの物質輸送をスムーズに行う必要があるためである。

東芝は、メタノール形燃料電池用高活性合金触媒の検討にあたって、造孔材料を活用した独自のスパッタリング積層プロセスを開発し、特異な空孔構造を持つACLS触媒電極の作製に成功した⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。これによって、触媒と高空孔率を持つ触媒層を同時に形成でき、触媒電極の製造工程を大幅に短縮化できる。

代表的なACLS触媒電極の断面電子顕微鏡写真を図2に示す。現行の触媒層は、カーボン担体、白金ナノ粒子、及びプロトン伝導材であるアイオノマー^(注1)の混合体であるが、ACLS触媒層は並列した複数の触媒ユニットから構成されている。触媒ユニット内部は、複数のナノシート状の白金と空隙層から成る積層構造で、高い空孔率を達成できる。

ACLSの触媒はナノシート状であるため、触媒比表面積がNSTFに比べて高いが、現行のPt/C触媒に比べて低い。Pt/C触媒では、触媒層のプロトン伝導材などの分布むらによって電極反応に利用できない白金粒子の存在でナノ粒子白金触媒の利用効率が50～75%と報告されている⁽⁶⁾。これに対し

(注1) 触媒層中に分散した高分子電解質。

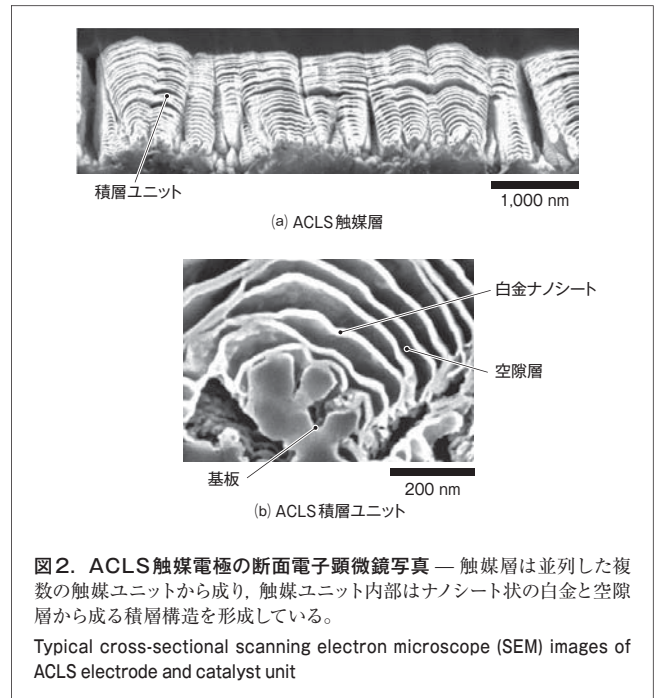


図2. ACLS触媒電極の断面電子顕微鏡写真 — 触媒層は並列した複数の触媒ユニットから成り、触媒ユニット内部はナノシート状の白金と空隙層から成る積層構造を形成している。

Typical cross-sectional scanning electron microscope (SEM) images of ACLS electrode and catalyst unit

ACLSでは、プロトン伝導体の添加が不要のため白金の利用効率が90%以上と高い。厚さが約5 nmの白金ナノシートを用いたACLSカソードの場合、耐久性仕様の現行カソードと比べ、触媒比表面積は約1/2と低いものに対して、酸素還元反応の面活性は約3.5倍と高い。これは、露出結晶面などが現行触媒とは異なる表面構造を持つためと考えられる。触媒比表面積と面活性から求めたACLSの質量活性は、現行カソードの約1.8倍になる。これまでのPEFC単セルでの発電試験によりACLSの省白金特性が実証され、PEFCのカソード省白金化技術として可能性が示された^{(2), (3)}。これに対して白金とニッケルや白金とコバルトを合金化した単結晶を用いた基礎検討では、合金触媒の(111)結晶面に現行触媒の10～70倍の酸素還元面活性があることが複数のグループから報告されており⁽⁷⁾、白金表面に(111)結晶面が数多く存在するACLSには酸素還元活性の更なる向上の可能性があると考えられる。

PEFC触媒の耐久性については、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)がFCVの劣化モードを想定した2種類の耐久性評価プロトコル(起動停止と負荷変動)を提案している⁽⁸⁾。これに従った触媒担体の腐食を模擬する起動停止耐久性試験では、ACLSが3万サイクルの試験後でも触媒の劣化がほとんど観測されず、高耐久性カーボン担体を用いたFCV用の現行触媒よりも優れている。しかし白金溶出を模擬した負荷変動試験では、耐久性が不十分であることが判明した⁽⁵⁾。ACLSの白金触媒は、ナノシート状になっており、微量な白金溶出があっても触媒比表面積が変化しない構造であることから、触媒又は触媒層の改良によって負荷変動耐久性の大幅な向上が可能であると期待される。

3 M-ACLSの開発

3.1 触媒及び触媒層の改良

当社が開発したスパッタリング積層プロセスは、触媒組成とプロセスの調整、及び後処理の導入により、触媒又は触媒層に様々な形態や構造を形成できることから、触媒又は触媒層構造の設計自由度が高い。負荷変動耐久性の改善と酸素還元活性の向上を目指し、これまでのACLSの触媒組成及びプロセスの見直しを行ってM-ACLSを開発した^{(9), (10)}。

典型的なM-ACLSの断面電子顕微鏡写真を図3に示す。従来のACLS(図2)とは異なり、触媒シートが多孔質になっていることがわかる。酸素還元反応での電流変化を測定するサイクリックボルタンメトリー法により、M-ACLSの触媒比表面積はACLSと比べ約10%向上することを確認した。触媒層の空孔率も向上し、現行よりも高い85体積%以上を達成した。

3.2 PEFCカソードへの適用

反応面積50 cm²のPEFC単セルにおいて、M-ACLSをカソードとした場合の酸素還元活性を評価した。試験は、セル電圧0.9 Vで、セル温度80℃、ガス湿度100%、1.5気圧の環境下で10分間維持して行った。得られた各種触媒電極の酸素還元活性を表1に示すが、M-ACLSはACLSに比べて酸素還元面活性が2倍以上改善できることを確認した。また表1から、M-ACLSは高活性な現行カソード(白金-コバルト合金担持カーボン(Pt₃Co/C)触媒)に比べて白金量を約2/3に削減できると予測される。

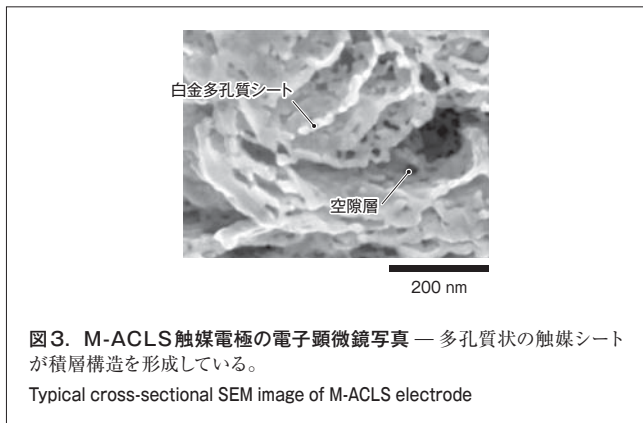


図3. M-ACLS触媒電極の電子顕微鏡写真 — 多孔質状の触媒シートが積層構造を形成している。

Typical cross-sectional SEM image of M-ACLS electrode

表1. 各種触媒電極の酸素還元活性

Comparison of oxygen reduction activity of various electrocatalysts

MEA	触媒比表面積	面活性(酸素還元)	質量活性(酸素還元)
Pt/C*	1	1	1
Pt ₃ Co/C	~0.9	~1.8	~1.6
ACLS	~0.5	~3.5	~1.8
M-ACLS	~0.55	~10	~5.5

*現行触媒(熱処理したPt/C触媒)の耐久仕様。カソードのデータにより正規化

次にM-ACLSカソードの負荷変動耐久性について、FCCJ提案のプロトコル(セル温度80℃、電位幅0.6 V⇔1.0 Vの矩形(くけい)波による電位サイクル)により評価した。M-ACLSとACLSの触媒比表面積の評価結果を図4に示す。触媒比表面積は、ACLSが25千サイクル弱で約30%低下したのに対し、M-ACLSでは3万サイクル後でも劣化がほとんど認められなかった。単セルでの評価では、3万サイクル後のM-ACLSカソードの電圧低下が0.03 V以内に抑制できており、高い負荷変動耐久性が確認できた。

また、負荷変動耐久性の試験前後でM-ACLSカソードのMEA断面観察を行った結果、空孔率など積層構造の変化はほとんど認められなかった。更に、現行カソードの場合には試験後の電解質膜中にバンド状に偏析している数十~数百nmの粗大白金凝集粒子が存在するが(図5)、M-ACLSカソードでは観測されなかった。このような白金バンドの生成メカニズムは、電位サイクル中に白金が溶解し、電解質膜で再析出するためと報告されている。M-ACLSでは、組成の改良又は後処理の導入で触媒が改質され、電気化学的な安定性が高くなったことで白金の溶解が抑制されたためと考えられる。

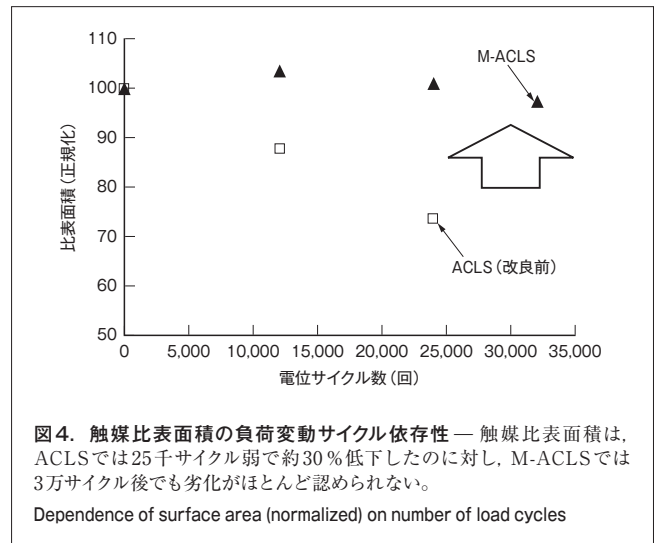


図4. 触媒比表面積の負荷変動サイクル依存性 — 触媒比表面積は、ACLSでは25千サイクル弱で約30%低下したのに対し、M-ACLSでは3万サイクル後でも劣化がほとんど認められない。

Dependence of surface area (normalized) on number of load cycles

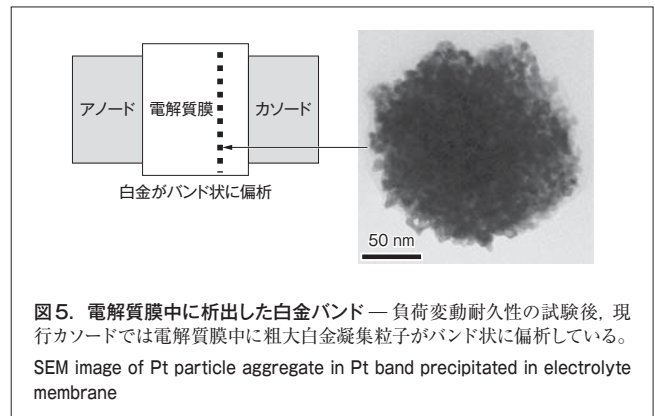


図5. 電解質膜中に析出した白金バンド — 負荷変動耐久性の試験後、現行カソードでは電解質膜中に粗大白金凝集粒子がバンド状に偏析している。

SEM image of Pt particle aggregate in Pt band precipitated in electrolyte membrane

3.3 PEFCアノードへの適用

白金の水素酸化活性が高いためPEFCアノードの白金量は極少量でも十分であるが、PEFCシステムの転極などによりアノード側にも白金溶解が発生する可能性がある。そのため現行触媒では、耐久性を確保するために白金が多量に使用される場合が多い。この問題を解決するために、M-ACLS電極をPEFCアノードとして適用できないか検討した。その結果、白金量が0.025 mg/cm²以上であればFCV应用到に要求される1 A/cm²の高電流密度でもアノード触媒活性による発電ロスがないことを確認できた。

PEFCシステムの転極現象を模擬するため、単セルにおいてM-ACLSアノードに対し1万電位サイクル（セル温度80℃、電位幅0.05 V⇔1.0 Vの矩形波による電位サイクル）の負荷変動耐久性試験を行い、試験前後の触媒比表面積及び特性に変化がないことを確認した。また電解質膜の中に白金バンドも観測されず、M-ACLSは超低白金量のアノードとして極めて有望なことを実証できた。

3.4 PEFC単セルでの発電特性ファイル

電極面積50 cm²のPEFC単セルにおいて、白金ローディング量0.15 mg/cm²のM-ACLSカソード及び白金ローディング量0.025 mg/cm²のM-ACLSアノードを用いたMEAを作製し、FCVの発電条件を模擬したプロトコル（セル温度80℃、1.5気圧、水素利用効率70%、空気利用効率40%）による発電試験を行った。触媒電極としての可能性を評価するため、純酸素をカソードに供給して発電試験を行った。

試験結果を図6に示す。比較のため、白金ローディング量が0.4 mg/cm²のPt₃Co/C触媒のデータも併記した。M-ACLSは、Pt₃Co/Cの白金量の約1/3でほぼ同等な発電特性が得られ、M-ACLSの酸素還元活性の評価結果ともほぼ一致し、高活性であることを実証できた。FCV应用到に要求される高電流密度特性についてもPt₃Co/Cと同レベルであり、M-ACLS触

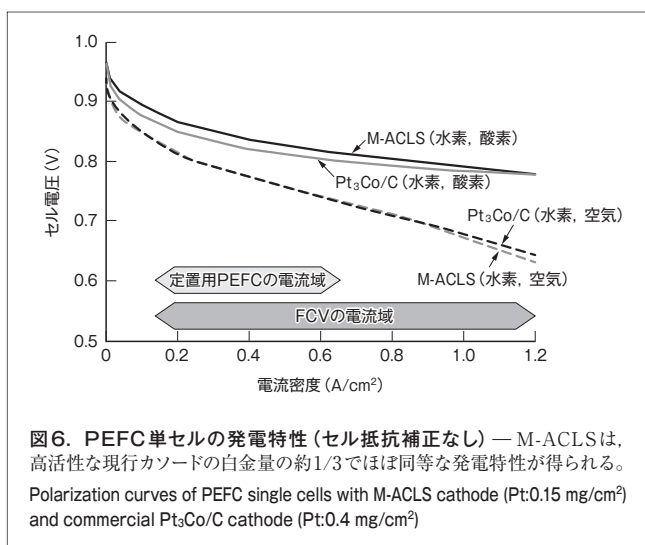


図6. PEFC単セルの発電特性（セル抵抗補正なし）— M-ACLSは、高活性な現行カソードの白金量の約1/3でほぼ同等な発電特性が得られる。
Polarization curves of PEFC single cells with M-ACLS cathode (Pt:0.15 mg/cm²) and commercial Pt₃Co/C cathode (Pt:0.4 mg/cm²)

媒層の高い空孔率と特異な空孔構造により、大幅な省白金化が可能なることも実証できた。

4 あとがき

今回、ACLS省白金触媒電極の触媒組成とプロセスを見直し、高い負荷変動耐久性と発電特性を持つM-ACLSカソード及びM-ACLSアノードを開発し、大幅な省白金化が可能であることを実証した。

近年、家庭用燃料電池システムやFCVの他、PEFCを搭載したフォークリフトや、バス、業務用ドローンなどの商用化も急速に進められている。M-ACLS触媒電極をこれらのPEFCへ搭載することを目指して、量産技術の確立と更なる省白金化を進めていく。また、CO₂フリー水素製造用水電解など、他のアプリケーションへの適用可能性も積極的に検証していく。

文献

- (1) Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, **486**, 2012, p.43 - 51.
- (2) 梅 武 他. 触媒層担持基板の製造方法、触媒層担持基板、膜電極複合体、および燃料電池. 特許第5342824号. 2013-11-13.
- (3) W. Mei et al. Method for producing catalyst-layer-supporting substrate, method for producing membrane-electrode assembly and method for producing fuel cell. U.S. Patent 8128986 B2. 2012-03-06.
- (4) W. Mei, et al. Development of Alternated Catalyst Layer Structure for PEM Fuel Cells. *ECS Trans.* **50**, 2, 2013, p.1377 - 1384.
- (5) 深沢大志 他. 燃料電池向け触媒層の省白金化技術. *東芝レビュー*, **68**, 4, 2013, p.54 - 57.
- (6) 内田 誠 他. 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. *粉碎*, **56**, 2013, p.3 - 11.
- (7) Stamenkovic, V. R. et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, **315**, 5811, 2007, p.493 - 497.
- (8) FCCJ. 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. 2011, 30p. <http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf>. (参照 2013-02-15).
- (9) 梅 武 他. “低白金 ACLS 電極の PEFC 適用検討”. 電気化学会第 82 回大会講演要旨集. 横浜, 2015-03, 電気化学会, 2015, 1B25.
- (10) W. Mei et al. Application of Modified-ACLS Electrodes on Low-platinum PEFCs. *ECS Trans.* **69**, 17, 2015, p.755 - 759.



梅 武 MEI Wu, Ph.D.

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー研究主幹、博士（工学）。触媒材料及び電気化学セルの研究・開発に従事。電気化学会会員。
Transducer Technology Lab.



深沢 大志 FUKAZAWA Taishi

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー研究主務。触媒材料及び電気化学セルの研究・開発に従事。電気化学会会員。
Transducer Technology Lab.



吉永 典裕 YOSHINAGA Norihiro

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー研究主務。触媒材料及び電気化学セルの研究・開発に従事。電気化学会、触媒学会会員。
Transducer Technology Lab.