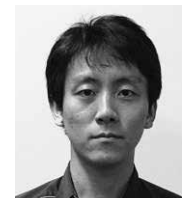


固体高分子形燃料電池用シリカ被覆電極触媒の開発

中央技術研究所 水素基盤研究所 水素基盤研究グループ 藤井 啓太郎



1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、来るべき水素社会における有力な水素利用デバイスとして注目されている。2009 年より販売が開始された家庭用コジェネレーションシステム「エネファーム」に用いられている他、2014 年よりトヨタ自動車から販売された燃料電池自動車「MIRAI」に搭載されているのも PEFC である。

PEFC の心臓部は膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) と呼ばれるもので、電解質膜を挟んでアノード触媒層及びカソード触媒層が配された構造になっている。図 1 に MEA 断面のイメージ図と発電の仕組みを示す。アノード触媒層では水素酸化反応が起こり、プロトン (H⁺) と電子 (e⁻) が生成される。プロトンは電解質膜を通過して、電子は外部回路を通過してカソード触媒層へ供給され、酸素還元反応が起こる。両触媒層は、電極触媒とアイオノマーと呼ばれるプロトン伝導性ポリマー (通常、電解質膜と同一または類似の材料) が混合された構造になっている。電極触媒上で各電極反応が起こり、アイオノマーは触媒層内のプロトン伝導を担う。電極触媒としては、アノード、カソードともに、2~3nm 程度の白金または白金合金粒子をカーボン担体に担持したものが用いられる。

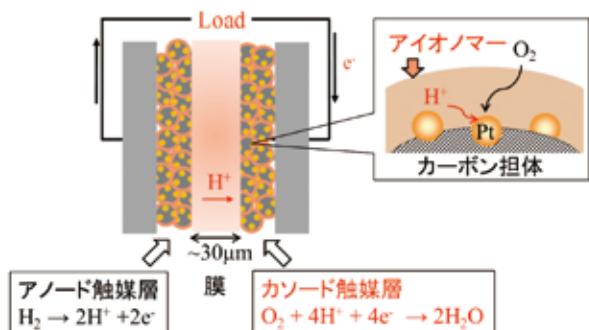


図 1 膜電極接合体の断面イメージと発電の仕組み

PEFC の普及拡大へ向けては多くの課題が残されているが、コスト低減は特に重要である。前述の通り PEFC には電極触媒として高価な白金が用いられている。特にカソードにおいては酸素還元反応の反応速度が低いため多量の

白金が用いられており、これが高コスト要因となっている。さらに、白金には埋蔵量の制約もあることから、PEFC カソードの非白金化が望まれる。

これまでに数多くの PEFC 用非白金カソード触媒の開発がなされてきたが、活性、耐久性両面で実用に堪えるものは未だ存在しない。PEFC 用非白金カソード触媒の開発を困難にしている最も大きな問題は、過酷な PEFC カソード環境である。まず、触媒層に用いられるアイオノマーはスルホン酸基を有するため、カソード触媒は強酸性雰囲気中に晒される。さらに、PEFC カソードは、可逆水素電極に対して最大 1.2V 程度と高い電位になる。このような環境下では、ほとんどの金属種は熱力学的に安定に存在することができず溶出する。すなわち、耐久性の観点から、PEFC 用カソード触媒として使用できる材料系の選択肢はごく限られており、これが非白金カソード触媒開発の足かせとなっている。

そこで筆者らは、PEFC カソード環境下において本来不安定な金属種を安定化させるための技術として、担体上の触媒金属粒子を数ナノメートル程度の多孔性シリカ層で被覆したシリカ被覆電極触媒を開発した^{1~3)}。白金代替の触媒金属種としては、白金より安価で、かつ比較的高い酸素還元活性を示すパラジウムを当面の検討候補とした。本稿では、シリカ被覆電極触媒に関し、そのコンセプトと研究成果について紹介する。

2. シリカ被覆電極触媒のコンセプト

図 2 に、シリカ被覆電極触媒のコンセプトイメージを示す。通常の電極触媒では触媒金属粒子が強酸性 (pH=0~1) のアイオノマーと接しているのに対し、シリカ被覆電極触媒では、触媒金属粒子がアイオノマーから隔離されることで触媒金属粒子近傍が比較的高 pH な雰囲気となり、金属種の溶出を抑制できると考えられる。このことで、白金よりも溶出しやすいパラジウムなどの金属が適用できる可能性が出てくる。また、一般にアイオノマーに含まれるスルホン酸アニオンは触媒金属へ特異吸着し、それによって触媒活性が低下することが知られているが⁴⁾、シリカ被覆電極触媒ではアニオン特異吸着が抑制され、触媒活性についても有利になる可能性がある。

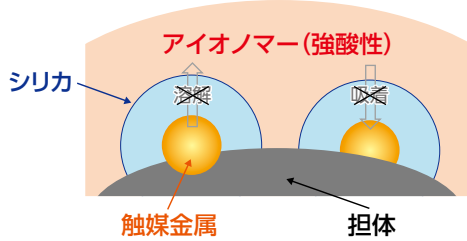


図2 シリカ被覆電極触媒コンセプトイメージ

一方で、酸素還元反応のためには、シリカ層が存在しても反応物質であるプロトン、酸素、電子が滞りなく触媒金属粒子表面へ供給されなければならない(図3)。プロトンと酸素についてはシリカ層内を拡散していく必要があるが、多孔性シリカは一定のプロトン伝導度⁵⁾と酸素拡散性⁶⁾を示すことが知られており、シリカ層の厚さが数ナノメートル程度であれば、十分な速度で触媒金属粒子表面に供給されると考えられる。電子については担体を介して供給される。ここで、担体表面が絶縁体のシリカ層で完全に被覆されると担体粒子間の電子伝導パスが失われてしまうが、触媒金属粒子を十分にシリカ層で被覆しつつ、担体表面は極力未被覆のまま残すことで、電極反応に必要な電子伝導パスが確保できる。つまり、触媒金属粒子上へ選択的にシリカ層を形成することが、シリカ被覆電極触媒の構造上の要諦となる。

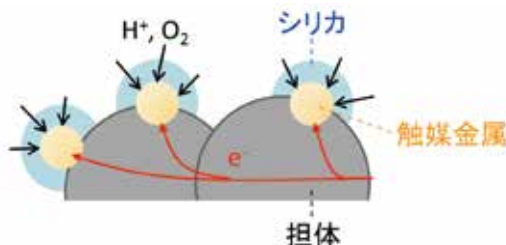


図3 シリカ被覆電極触媒における物質移動

実際に筆者らが開発した、シリカ被覆パラジウム担持カーボンの透過電子顕微鏡像と、C, Si, Pdの元素マッピングを図4に示す。図4(b)で下段中央Si, Pdおよび下段左側C, Siの分布より、コンセプト通り、Pd粒子が存在する部分はほぼ完全に約5nmのシリカ層によって被覆されている一方で、Pdが存在しないカーボン担体表面は多くが未被覆のままとなっており、触媒金属粒子上へ選択的にシリカ層が形成されていることが確認できる。

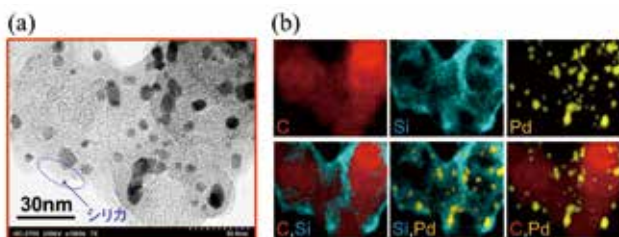


図4 シリカ被覆パラジウム担持カーボンの
(a) 透過電子顕微鏡像と (b) C, Si, Pdの元素マッピング

3. シリカ被覆電極触媒の作製方法

前項のシリカ被覆パラジウム担持カーボン ($\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{C}$) は、市販のパラジウム担持カーボン (Pd/C) 上で、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 及びテトラエトキシシラン (TEOS) をシリカ源として、逐次的に加水分解させるゾルゲル法により作製した(図5)³⁾。具体的な作製方法は以下の通りである。トリエチルアミンにより pH を 10.5 に調整した水溶液中へ Pd/C を分散し、APTES を添加した。次に、30 分ほど攪拌した後、TEOS を添加し、攪拌しながら 2 時間ほど反応させて $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{C}$ を得た。APTES のアミノ基は Pd と親和性が高いため、最初に添加する APTES は Pd 粒子表面へ吸着した上で加水分解し、シリカの第 1 層が形成される。次に添加する TEOS によって、先に Pd 粒子上へ形成された第 1 層を核として加水分解 - 縮重合反応が起こり、シリカ層が形成される。つまり、触媒金属粒子と親和性の高いシリカ源と、メインのシリカ骨格を形成するためのシリカ源を逐次的に加えることで、担体表面を未被覆のまま残しつつ、触媒金属粒子上へ選択的にシリカ層を形成することができる。

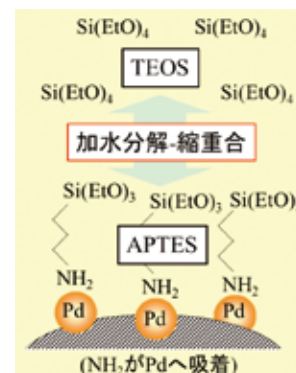


図5 シリカ被覆パラジウム担持カーボンの作製方法イメージ

4. シリカ被覆電極触媒の発電性能及び耐久性評価

Pd/C または $\text{SiO}_2/\text{Pd}/\text{C}$ をカソード触媒として用いた PEFC の単セルを作製し、発電性能及び耐久性評価を行った。単セルに用いた MEA の作製条件は表 1 にまとめた通りである。発電試験は、アノードに水素、カソードに酸素を供給し、セル温度 70°C 、常圧、相対湿度 100% 条件下で実施した。加速劣化試験として、アノードに水素、カソードに窒素を供給し、カソードに電位サイクル ($50 \sim 1200 \text{ mV vs. アノード}$, 500 mV/s) を最大 10000 回与えることで、耐久性を評価した。耐久性評価においては、発電性能に加え、Pd の電気化学的表面积 (ECSA: Electrochemical Surface Area) に着目した。ECSA は、セルにおいて実際に電極反応に使われる触媒表面積を表わし、電位サイクルによって触媒金属が溶出すればこの値は減少する。アノードに水素、カソードに窒素を供給し、カソードに電位サイクルを与えると、サイクリックボルタモグラムと呼ばれる図 6

のような波形が得られるが、図中に点線で示した領域の面積 (水素吸着量を表わす) が ECSA の指標となる⁷⁾。

表 1 MEA 作製条件

カソード	Pd/C または SiO ₂ /Pd/C, 0.35 mg-Pd/cm ²
アノード	市販 Pt/C, 0.5 mg-Pt/cm ²
電解質膜	NR212 (DuPont)
アイオノマー	Nafion [®] solution

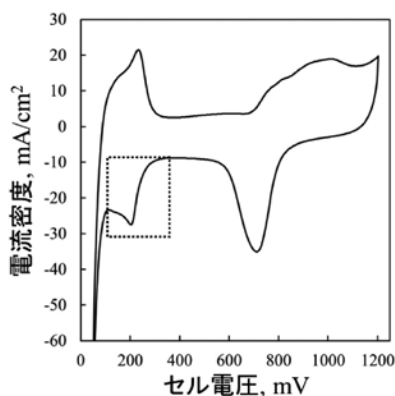


図 6 サイクリックボルタモグラム

図 7 に、各々の MEA につき、電位サイクル試験における ECSA の変化を示す (初期値で規格化)。なお、比較のために市販の白金触媒 (Pt/C) で同様の試験を行った結果も併記した。Pt/C と Pd/C を比較すると、Pd/C の ECSA 低下速度は著しく速かった。これは、白金と比較して本来パラジウムが極めて溶出しやすいためである。一方、SiO₂/Pd/C は Pt/C をも上回る高い耐久性を示した。すなわち、シリカ層によって、パラジウムの溶出が劇的に抑制されることが示された。その要因は、コンセプトで示した通り、強酸性のアイオノマーに対し、シリカ層によってパラジウム粒子近傍が比較的高 pH な雰囲気保持できたためと推測される。

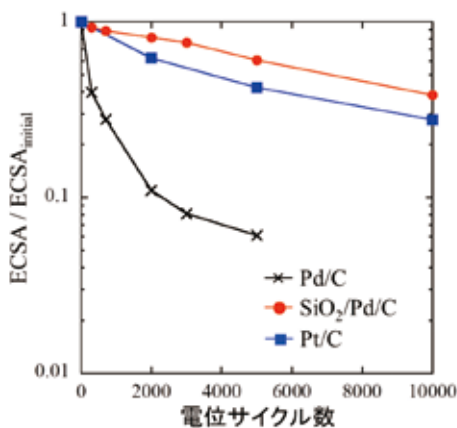


図 7 電位サイクル試験における ECSA (電気化学的表面积) の変化

図 8 に、各々の MEA の、初期、電位サイクル 2000 回後及び 5000 回後の発電性能 (I-V カーブ) を示す。

Pd/C を用いた単セルの発電性能 (セル電圧) は電位サイクルによって大幅に低下したのに対し、SiO₂/Pd/C の単セルについては、電位サイクル 2000 回後にはむしろ発電性能が上昇し、同 5000 回後においても初期より高い発電性能を維持した。これは、ECSA の結果と整合する。さらに特筆すべきこととして、初期においても SiO₂/Pd/C は Pd/C を上回る発電性能を示した。一般に PEFC 単セルの発電性能は、低電流密度ではカソード触媒の酸素還元活性律速、高電流密度ではカソード触媒層の物質 (プロトン、酸素、電子) 移動律速となるが、SiO₂/Pd/C を用いた単セルは全電流密度で Pd/C より高性能だった。つまりこれは、パラジウムの酸素還元活性がシリカ被覆によって向上し、かつ、シリカ層による物質移動障害は無視できるほど小さかったことを意味する。コンセプトで示した通り、前者は、パラジウムへのアイオノマーのアニオン特異吸着がシリカ層によって抑制されたため、後者は、パラジウム粒子上へ選択的にシリカ層が形成されたためと推測される。

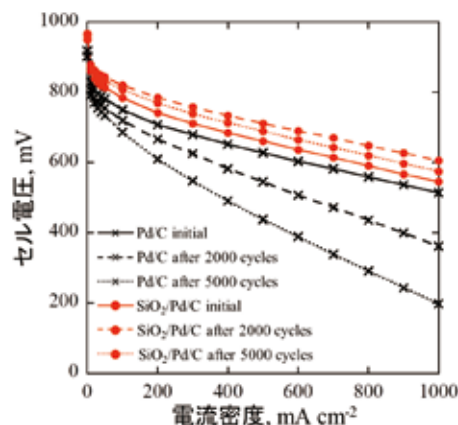


図 8 初期、電位サイクル 2000 回後及び 5000 回後の発電性能

5. シリカ被覆による pH 保持効果及びアニオン特異吸着抑制効果の原理検証

シリカ被覆による pH 保持効果及びアニオン特異吸着抑制効果の原理検証のため、図 9 に示すハーフセルと呼ばれる手法を用いて、酸素を飽和させた種々の電解液中で Pd/C 及び SiO₂/Pd/C の酸素還元活性を測定した。具体的には、pH の異なる電解液中で酸素還元活性を測定し、酸素還元活性の pH 依存性を調べることで、シリカ被覆による pH 保持効果を検証した。また、触媒へのアイオノマー混合の有無による酸素還元活性の違いを調べることで、シリカ被覆によるアイオノマーのアニオン特異吸着抑制効果を検証した。酸素還元活性の指標としては、可逆水素電極に対する電位 (単セルではセル電圧に相当) が 850 mV のときの電流値を用いた。各条件の詳細は表 2 にまとめた通りである。

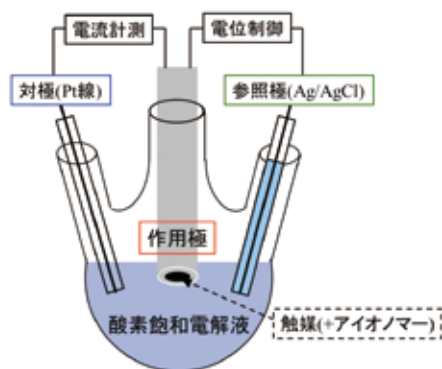


図9 ハーフセルの構成

表2 ハーフセル実験条件

条件	電解液	pH	アイオノマー
1	0.1 M HClO ₄	1.0	無
2	0.01 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	2.0	無
3	0.001 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	3.0	無
4	0.0001 M HClO ₄ + 0.09 M NaClO ₄	4.0	無
5	0.1 M HClO ₄	1.0	有

図10に、Pd/C及びSiO₂/Pd/Cの酸素還元活性のpH依存性を示す。Pd/Cについては、酸素還元活性がpHに強く依存し、pHが高くなるほど酸素還元活性がほぼ単調に低下した。一方、SiO₂/Pd/Cについては、酸素還元活性がpHに依らずほぼ一定となり、シリカ被覆によって触媒金属粒子表面のpHが保持されるとの推測を支持する結果が得られた。

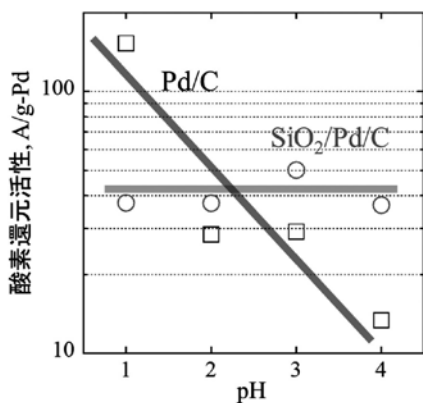


図10 酸素還元活性のpH依存性

図11に、Pd/C及びSiO₂/Pd/Cの、アイオノマー混合の有無による酸素還元活性の違いを示す(pH=1.0)。Pd/Cの酸素還元活性はアイオノマー混合によって大幅に低下したのに対し、SiO₂/Pd/Cの酸素還元活性はアイオノマーを混合しても低下が見られなかった。その結果、アイオノマー無しの条件ではPd/Cの方がSiO₂/Pd/Cより高活性だったが、アイオノマー有りの条件では逆にSiO₂/Pd/Cの方が高活性となった。つまり、シリカ被覆によってアイオ

ノマーのアニオン特異吸着が大幅に抑制され、それが単セルでの高性能化に繋がったことが示された。なお、アイオノマーではなく、電解液に水溶性のアニオン種(ClO₄⁻, HSO₄⁻, H₂PO₃⁻)を加えた場合でも、同様に特異吸着による活性低下を抑制できることを確認している⁸⁾。

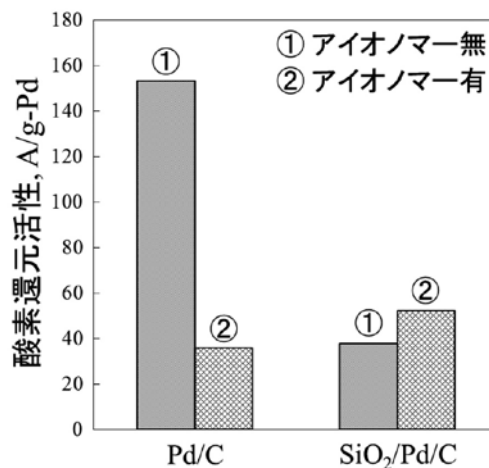


図11 アイオノマー混合の有無による酸素還元活性の違い

6. まとめと今後の展望

本研究により、シリカ被覆技術は、セルの発電性能を犠牲にすることなく、PEFCカソード環境下において本来不安定な金属種を安定化させる、極めて実用的な技術であることが示され、PEFC用非白金カソード触媒開発の可能性を広げる新たなコンセプトが確立された。また、原理検証の結果、シリカ被覆には、外部環境に依らず触媒金属近傍のpHを保持するとともに、電解質(アイオノマー)に含まれるアニオンの特異吸着を抑制する効果があることがわかった。本研究では触媒金属としてパラジウムを用いたが、シリカ層内を塩基性の官能基で修飾するなどの手法でシリカ層内のpHをさらに高くすれば、銀や銅などのより単なる金属でもPEFCカソード環境下で安定化できると期待される。

さらに広い視点から捉えれば、シリカ被覆電極触媒の本質は電極反応場の雰囲気制御であると言える。従来は電解質がすなわち電極反応場であったのが、シリカ被覆によって、電極反応場の雰囲気を電極の性能や耐久性にとって有利になるよう独立に制御することができる。シリカ被覆技術は、PEFCのみならず、あらゆる電気化学デバイスにとって課題解決のための有効な手段になる可能性を秘めた技術である。

謝辞

本研究は、九州大学工学研究院化学工学部門 岸田教授、竹中准教授との共同研究により行われた。ここに謝意を表す。

— 参考文献 —

- 1) S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida; Chem Commun.Camb., 46, 8950 (2010)
- 2) S. Takenaka, N. Susuki, H. Miyamoto, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida; J. Catal., 279, 381 (2011)
- 3) K. Fujii, M. Ito, Y. Sato, S. Takenaka, M. Kishida; J. Power Sources, 279, 100 (2015)
- 4) M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński; Electrochim. Acta, 53, 7583 (2008)
- 5) M. Nogami, R. Nagao, C. Wong; The Journal of Physical Chemistry B, 102, 5772 (1998)
- 6) F. J. García-Rodríguez, F. Pérez-Robles, A. Manzano-Ramirez, Y. V. Vorobiev, J. González-Hernández; Solid State Commun., 111, 717 (1999)
- 7) N. Cheng, H. Lv, W. Wang, S. Mu, M. Pan, and F. Marken; J. Power Sources, 195, 7246 (2010)
- 8) 藤井啓太郎, 佐藤康司, 竹中壮; 第55回電池討論会要旨集, 598 (2014)