

燃料電池用共通触媒を用いた評価法の検討－3（まとめ）

○高須芳雄、杉本 渉、吉武 優

触媒学会 燃料電池関連触媒研究会 参照触媒評価法検討部会

Examination of the Evaluation Method with the Common Catalysts for PEFC Cathode－3（Summary）

Yoshio Takasu*, Wataru Sugimoto, Masaru Yoshitake

Reference Catalysts-Evaluation Methodology Section, Fuel Cell Related Catalyst Division,
Catalysis Society of Japan

With a view to the establishment of a guideline to obtain the same results even who evaluated when and where, the electrochemically effective surface area and catalytic activity of five common Pt/C catalysts for the ORR in acidic solutions were evaluated by laboratories of 21 companies and universities. Based on the experimental results, the points to keep in mind in the experiment to evaluate the characteristics of the Pt/C catalyst for the ORR by the RDE method were summarized.

1. 諸言

家庭用や自動車用電源等として固体高分子形燃料電池の普及が期待されており、カソード触媒の高活性化・高耐久化・低コスト化がますます重要な課題となっている。PEFC用 Pt/C カソード触媒の電極活性をハーフセルにて評価する場合には、種々の実験条件が活性値に影響するだけに細心の注意が求められる。しかしながら Pt/C カソード触媒の電極活性評価法が統一されていないため、論文相互の触媒活性値の比較が容易ではないだけでなく、詳細な実験条件が明記されていないため活性値の信頼性に問題がある報告さえみられる。このような状況に鑑みて触媒学会燃料電池関連触媒研究会では、「いつ、どこで、だれが評価しても同じ結果が得られる測定法の確立と実験上の留意事項の策定ならびに参照触媒の提案」を行うことを目標にして 2010 年（平成 22 年）3 月に触媒評価法検討部会の発足を呼びかけたところ、11 企業 12 大学の研究室（現在は 12 企業 13 大学）から参加の意志が表明され、平成 22 年 10 月に第一回検討会が開催された。その後、各研究室の評価結果と評価の在り方とその根拠について数回の検討会が開催され、このたび報告書をまとめるに到った。本発表では当部会での検討の結果と Pt/C カソード触媒の特性をハーフセルにて評価する際に留意すべき点ならびにその根拠を報告する。

2. 評価項目・Pt/C 共通触媒・評価法・部会メンバー

当部会が評価対象にした触媒は、会の趣旨に賛同された 3 企業の計 5 種の Pt/C 触媒（**FC-I1**：石福金属興業(株)製 IFPC40, **FC-I2**：同 IFPC40-II, **FC-T1**：田中貴金属工業(株)製 TEC10E50E-HT, **FC-T2**：同 TEC10E50E, **FC-J1**：ジョンソン・マッセイ・フュエルセルズ・ジャパン(株)製 HiSPEC4000）である。着目した特性は Pt/C カソード触媒の電気化学的有効比表面積(ECSA)と酸素還元比活性(j_k)で、各研究室から各触媒の ECSA と j_k を報告する際には次の条件を明記することとした。すなわち、1. 酸の純度等（メーカー、酸の純度）、2. 水の純度等（メーカーまたは製造機等、純度）、3. 洗ビンの容器の材質、4. 電解槽および電気化学測定装置名等、5. 電解槽の容積、6. 電解槽の洗浄方法、7. 回転電極の電極部の大きさ、8. 試験電極作製法（a. GC 電極上にアイオノマーと触媒の混合物を載せる, b. GC 電極上に触媒を載せた上にアイオノマーを滴下, c. その他）、9. 回転電極の試験電極部（Pt/C 担持量, アイオノマー担持量）、10. GC 電極上への触媒担持方法（一回で担持、数度に分けて担持、その他の工夫な

どを簡潔に記述)、11. 試験電極作製時の加熱温度と時間、12. ORR 特性評価における電解液中での電極の前処理、13. ORR 評価測定前酸素吹き込み時間、14. ORR 評価中の酸素吹込状況 (a, 電解液中に吹き込み, b. 液上部流通, c. 停止, d. その他)、15. 特記事項、等々である。

下記に当部会の活動に参画したメンバーを示す。青木努・中森洋二 (東芝燃料電池システム)、在原一樹・菅原生豊 (日産自動車)、稲葉稔 (同志社大)、井上秀男 (石福金属興業)、井上博史・樋口栄次 (大阪府立大)、内田裕之・矢野啓 (山梨大)、梅田実・白仁田沙代子 (長岡技科大)、泉康雄・小倉優太 (千葉大)、小椋文昭・中島仁 (田中貴金属工業)、尾崎純一 (群馬大)、児玉直哉 (ジュンソン・マッセイ・フュエルセルズ・ジャパン)、杉本渉 (信州大)、大門英夫 (日立マクセル、同志社大)、多和田尚吾 (日本ベル)、堂免一成・久保田純 (東京大)、高須芳雄 (元信州大)、竹中壮 (九州大)、中村潤児 (筑波大)、難波江裕太 (東京工業大)、畑中達也 (豊田中研)、平山哲章・行天久朗 (パナソニック)、堀幹裕 (トヨタ自動車)、光島重徳・松澤幸一・石原顕光 (横浜国立大)、三宅幹夫・宮林恵子 (北陸先端科学技術大)、梅武・深沢大志 (東芝)、吉武優 (旭硝子、FCDIC) <五十音順、敬称略>

3. 各研究室独自のプロトコルに基づいて評価した Pt/C 触媒の ECSA および j_k

まず、各研究室が 4 種の共通触媒 FC-I1, FC-I2, FC-T1, FC-J1 について、各研究室独自の方法により電気化学活性比表面積(ECSA)および 0.85 V と 0.90 V (vs. RHE) における活性化支配電流密度(j_{km} および j_{ksp})を評価した。Fig. 1 に FC-I2 触媒の結果の一部を示す。図にみられるように ECSA の値は 53.5~92.5 $m^2/g-Pt$ 、 j_{km} の値は 2.3~380 $A/g-Pt$ まで幅広く分布している。他の触媒についても類似のバラツキが見られた。ここで、50 $A/g-Pt$ よりも低い値の j_{km} である 5 点のうち、研究室 H, R, T のデータのみ、RDE において電位をカソードティックに走査した時の電流値に基づいて j_{km} を求めている。RDE において酸素還元反応に影響する白金表面の酸化物種 (吸着酸素種) の量は、0.90 V ではカソードティック電位走査した場合の方がアノードティック走査した場合よりも多い。また、電位走査速度や走査開始電位も電流値に影響する。一方、研究室 R のデータと、研究室 S の 2 点の j_{km} のうち低い値のデータは 0.1 M $HClO_4$ ではなく 0.5 M H_2SO_4 の電解液を使用している。後述 (5.4) するように、0.1 M $HClO_4$ よりも 0.5 M H_2SO_4 の方がアニオンの特異吸着量が多いため、他のデータよりも低い j_{km} の値が得られたと考えられる。

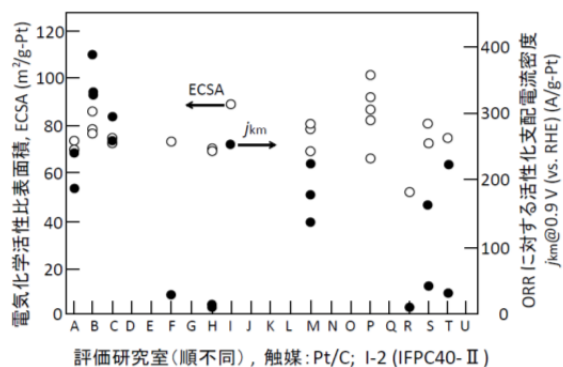


Fig.1 ECSA and j_{km} of a Pt/C catalyst evaluated in the standard of each laboratory.

4. ORR 活性に与える実験諸条件の影響に関する検討事項

当部会で検討した事項を列挙する：1. 電解槽 (電解槽の大きさ、回転電極の電極部の大きさ、電極の研磨・洗浄法、電解槽の洗浄法、対極の材料と洗浄法、RHE に使用する水素電極と水素、電極電位の正確さの確認と確認頻度)、2. 試験電極の作製法 (触媒とアイオノマーの混合物を GC 電極上にキャストする方法、GC 電極上にキャストした触媒層の上にアイオノマーをキャストする方法、自動電極作製装置とその特長、GC 電極上にキャストした触媒とアイオノマーの混合物の乾燥法・加熱温度・加熱時間)、3. 酸 (酸の種類と濃度、酸の純度、水の純度、洗瓶容器の材質、電解液の温度)、4. 電解液及び測定条件等 (電解液の温度、電解液中での電極の前処理、ECSA 評価法、ORR 電流評価法、電位走査方向の影響の違い、i R 補正の必要性と方法、 j_k の算出法) 本稿ではその一部について概要を述べる。

5. 実験上の留意点について

5-1. 電解槽の洗浄

RDE 電解槽の洗浄は非常に重要である。日常は超純水による煮沸洗浄を実施し、定期的（例えば2週間に一度）に電解槽を酸洗浄後に超純水による煮沸洗浄、電解質による共洗いを実施している研究室が多い。酸の種類は、濃硫酸、濃硝酸、混酸（硫酸+硝酸）、クロム酸混液で6時間から一晩、洗浄温度は室温～80℃が挙げられる。酸洗浄後に超純水による煮沸洗浄を実施しているが、この煮沸洗浄で用いる超純水の純度は比抵抗や TOC（Total Organic Carbon）で管理され、基準として比抵抗 = 18.2 MΩ以上、TOC = 4 ppb 以下としている例もある。特に超純水中での煮沸洗浄および超音波洗浄が効果的であることが確認されている。電解槽の洗浄時に対極をつけたまま洗浄することで対極の洗浄を兼ねることもあるが、洗浄で使う酸を超純水で十分に除去することで問題無く使用できる。

5-2. 測定装置の電極電位のチェック

測定器はズレることを前提に管理する。電気化学測定装置メーカーに依頼すると、国家基準にトレーサされた標準器によって校正が実施され校正成績書が発行される。一般的には定期的に校正された定電圧発生装置や抵抗体を用意し、これらを用いて実際の測定を行い、確認することで自主点検としている。目安として年に一度は実施することが望ましい。

5-3. 試験電極作製法

ORR 特性はアイオノマー中の物質移動、活性点密度、活性点近傍にある反応種のフラックスの量によって影響を受ける。Pt/C 触媒を GC 電極に載せてからアイオノマーを載せる方法と Pt/C 触媒とアイオノマーを混ぜて載せる方法とでは、触媒堆積層（電子の移動、O₂の拡散速度）に違いがあり、電気化学測定データにそのことが反映するので比較する際には注意が必要である。電極上の Pt/C 触媒の拡散層の厚さが薄くなると影響は大きく、Koutecky-Levich プロットの傾きが変化する。測定条件ではアイオノマーの O₂ 透過能力は大きいので物性的には 10～100 nm の厚さでも問題は無いと推定されるが、Pt/C 触媒の被毒の点からは影響は無視できない。Pt/C を載せた GC 電極にアイオノマーを載せると、CV での H₂ 吸脱着の波形の形が変化する。これは被毒によるものと考えられる。Pt/C 触媒の場合、アイオノマー無しでも RDE での測定は可能であるが、RDE で回転させると触媒が GC 電極上から脱落する場合がある。基礎研究においてはアイオノマー無しで実験することもあるが、MEA ではアイオノマーを用いるため、ハーフセルでの評価でもアイオノマー存在下での評価は重要である。

一方、自動電極作製装置を製作し、再現性を担保した上で系統的に行った RDE 評価の結果、再現性のあるデータの取得に成功した例もある。

5-4. 酸の種類

使用した電解質（HClO₄, H₂SO₄）はアニオンの特異吸着特性が異なり測定値にそれが反映される。H₂SO₄ 中では、酸素還元活性に及ぼす影響が大きい。多結晶の場合、面の配向にもよるが、0.1 M HClO₄ に対して 0.1 M H₂SO₄ 中での ORR 活性（0.90 V vs. RHE）は約 1/10 となる。濃度に対するアニオン特異吸着による質量増加は EQCM 法で確認される。また、0.1 M HClO₄ に対し、0.5 M HClO₄ 中での ORR 活性は約 15% 減少する。このことから、0.5 M H₂SO₄ 中ではさらに ORR 活性が低下することが予測される。したがって、H₂SO₄ より HClO₄、その濃度は 0.1 M 以下であることが望ましい。

5-5. 水の純度

超純水（18.2 MΩ, 26℃）および純水（5.1 MΩ, 26℃）で 0.1 M HClO₄ 溶液（電解質：HClO₄, Suprapur[®]）により検討した。超純水を用いた場合、吸着水素の酸化電気量の変化は 3% 未満であったが、純水を用いた場合には 30% もの変化があった。すなわち 18 MΩ 程度以上の超純水を用いることが望ましい。

5-6. 洗瓶

セルなどのガラス器具と同様に洗浄したものを使用する。有機溶剤、アルコール類、強酸、弱アルカリ、純水等ハンドリングの良い材料として PFA が挙げられる。不純物の混入を気にするのであれば、洗瓶を使用しないのが望ましい。

6. 実験諸条件に留意したプロトコルに基づいて評価した Pt/C 触媒の ECSA および j_k

本来なら当部会で既に測定した4試料を対象に、新たなプロトコルに準拠して再評価すべきであろうが、取り敢えず FCCJ が提案した評価法プロトコル[1]と当部会での議論を参考にした方法によって Pt/C 触媒 (FC-T2) の ECSA および 0.85 V と 0.90 V (vs. RHE) における j_{km} および j_{ksp} を評価した。Fig. 2 にその結果の一部を示す。電解液は全て 0.1 M HClO₄ であり、ORR 電流値の評価は全ての研究室でアノード電位走査時の値を用いているが、電解液の温度は統一されておらず 20°C(I), 25°C(B, C, F, G, M, O, T, U), 30°C(A), 60°C(S) であり、

B, M, T の研究室のみ ECSA を評価する際に水素脱離波から求めた値である。ECSA の値は 57.2~89 m²/g-Pt、 j_{km} の値は 113~335 A/g-Pt まで分布しているが、Fig.1 に掲げたデータよりもバラツキが少ない。研究室 I の j_{km} の値のうち上部の値 (468 A/g-Pt) は iR 補正を行った後の値で、補正前の値 (256 A/g-Pt) より 84%ほど高い値を示している。このことは、0.1 M HClO₄ のように電気伝導度が低い電解液を用いる際には、セルの構造にも依るが、iR 補正が必要であることを示している。

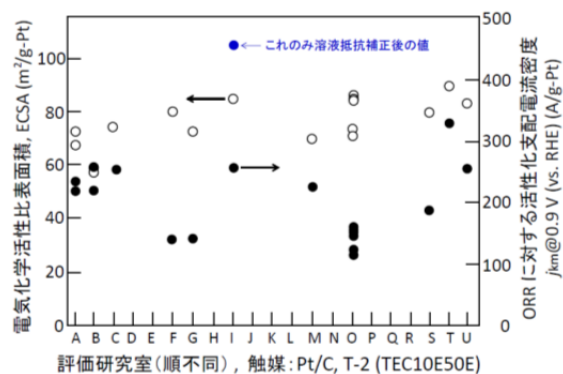


Fig. 2 ECSA and j_{km} of a Pt/C catalyst evaluated after the discussion on the FCCJ protocol.

7. まとめ

先に当燃料電池関連触媒研究会は「燃料電池の解析手法」[2]の出版に寄与した。この度は研究会のもとに設置した部会として、企業の研究者と大学の研究者が共通の Pt/C 触媒を対象に触媒特性を評価すると共に、実験上のノウハウなど講演会では踏み込まない領域まで議論した[3-7]。なお、FCCJ が Pt/C カソード触媒の評価法プロトコルを既に提案していることを考慮し、当部会としては評価法プロトコルを提案せず、各企業から提供された Pt/C 共通触媒はそれぞれに個性を有しているため、当部会として現時点では「参照触媒」を絞り込まないこととした。当部会にて実施された評価結果の詳細および議論された実験上の留意点等の詳細については、触媒学会のウェブサイトに掲載する予定である。

参考文献

1. “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”, FCCJ, (2011).
2. 高須芳雄, 吉武 優, 石原達己 “燃料電池の解析手法”, 化学同人, (2005).
3. A. J. Bard, L. Faulkner, “Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications”, Wiley, New York, p.331 (2001).
4. T. J. Schmidt, et al., *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2354 (1998).
5. N. M. Markovic, et al., *J. Electroanal. Chem.* **467**, 157 (1999).
6. H. A. Gasteiger, et al., *Appl. Catal. B*, **56**, 935 (2005).
7. Y. Garsany, et al., *Anal. Chem.* **82**, 6321 (2010).