

## 燃料電池用電極触媒の現状と課題

(山梨大・クリーンエネルギー研究セ) ○内田裕之

Current Status and Issues of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (*Clean Energy Research Center, University of Yamanashi*) ○Hiroyuki Uchida

For widespread commercialization of fuel cell vehicles, it is essential to enhance the performance and durability of the electrocatalysts. As the cathode catalysts, Pt-alloy nanoparticles (including core-shell type, shape-controlled type) or nanoframes have been developed. To mitigate the degradation of polymer electrolyte membranes by  $\cdot\text{OH}$  radical attack, the anode catalysts with suppressed production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  attract attention. In this invited talk, the current status and issues of R & D of electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells will be presented.

**Keywords :** Fuel Cell; Electrocatalyst; Pt-Alloy; Oxygen Reduction Reaction; Hydrogen Oxidation Reaction

燃料電池自動車 (FCV) や家庭コージェネレーション用の固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒には、強酸性の電解質膜に対する耐食性とカソード酸素還元反応 (ORR) に対して比較的高い活性を有する Pt や Pt-M 合金ナノ粒子を高表面積カーボン担体に高分散した Pt/C や Pt-M/C が用いられてきた。FCV 等のさらに広範な普及には、高性能で高耐久な電極触媒開発が必須である。Pt 質量当たりの活性  $MA$  は面積比活性  $j_s$  と電気化学的比表面積  $ECA$  の積で表される： $MA (\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}) = j_s (\text{A m}^{-2}) \times ECA (\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1})$ 。Pt-Co 等の合金化により  $j_s$  が、ナノ粒子化により  $ECA$  が増大する。本講演では、我々のこれまでの研究成果と最近の研究動向をまとめて発表する。

### 1. Pt 合金における ORR 活性向上因子の解明と Pt-M/C 触媒の高活性・高耐久化

Pt 系ナノ粒子表面は、(111), (100), (110)等の基本低指数面から構成されている。そこで任意組成の Pt-Co 合金単結晶電極を作製し、0.1 M  $\text{HClO}_4$  電解液中で ORR 比活性  $j_s$  と表面構造を解析した。Pt-Co 単結晶電極の  $j_s$  が(100) < (110) << (111)の序列であり  $\text{Pt}_{73}\text{Co}_{27}$ (111)で Pt(111)のそのの 27 倍の最大活性に達すること、電極最表面は原子的に平坦な Pt スキン層であり、その直下の第二層には Co が 98 atom%まで濃縮されて電子的修飾効果をもたらしていることを見出した (図 1)<sup>2)</sup>。これにより、合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

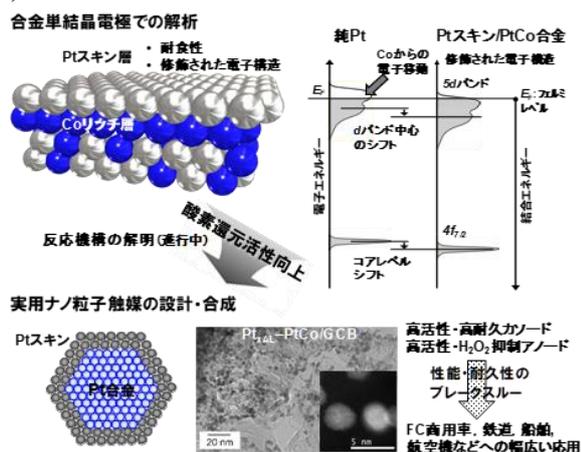


図 1. 高活性・高耐久カソード触媒の開発。CSJ カレントレビュー第 44 号「モビリティ用電池の化学」(2022 年発行)より許可を得て複製。  
©The Chemical Society of Japan 2022

ナノカプセル法で組成と粒径を均一に制御した  $Pt_xCo/C$  ( $x=1\sim3$ ) 触媒は高い初期  $MA$  を示したが、高温域で脱合金した<sup>3)</sup>。この原因が合金表面に自然に生成する Pt スキン層の不均一性にあると考え、数原子層厚さの Pt スキンを制御析出した  $Pt_{xAL}-PtCo/C$  を合成し、高い質量活性と耐久性の両立に成功した (図 1)<sup>4)</sup>。最近の解析により、電気化学的に安定化した  $Pt_{xAL}-PtCo$  は不規則構造であった<sup>5)</sup>。また、 $Pt_3Co/C$  の熱処理条件はほぼ同じにして組成と粒径分布は同じで構造のみ変えると、規則構造よりも不規則構造合金の耐久性が高いこともわかった<sup>6)</sup>。

近年、ORR 高活性触媒としてコア-シェル型、形態制御型やナノフレーム触媒などが研究開発されている<sup>7)</sup>。これらは酸性電解液中で極めて高い  $MA$  を示すことが確認されたが、実際の単セルの触媒層では期待したような性能が発揮できないというギャップが問題視されている<sup>8)</sup>。その原因として、電池作動条件での耐久性が不十分か、あるいは触媒層の作製法が最適化されていない可能性が考えられる。前者に関しては、触媒開発者が高温電解液中での溶解試験等を行って明確にしておく必要がある。FC 商用車、鉄道、船舶等の重負荷用途への拡大に向けて、後者の課題解決を含めたコンソーシアム型プロジェクトが益々重要になっている。

## 2. 新規アノード触媒の開発

上記の  $Pt_{xAL}-PtM/C$  ( $M = Fe, Co$ ) 触媒は都市ガス改質燃料に含まれる  $CO$  に対する高い耐性と市販  $Pt/C$  の約 2 倍の水素酸化反応 (HOR) 質量活性を有し、耐酸化性も併せ持つことを初めて見出した<sup>9)</sup>。また、電解質膜を分解する  $\cdot OH$  ラジカルの発生源となる  $H_2O_2$  の発生速度を抑制することにより、電解質膜の耐久性を著しく向上させる新しいアノード触媒としても期待できる<sup>10)</sup>。

## 謝辞

本研究は NEDO 研究プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

## 参考文献

- 1) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 11234.
- 2) S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, and H. Uchida, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 154: Open Access.
- 3) H. Uchida, *Electrochemistry*, **2017**, *85*, 526: Open Access.
- 4) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, F455: Open Access.
- 5) H. Yano, N. Takao, M. Arao, M. Matsumoto, T. Itoh, H. Imai, A. Iiyama, J. Inukai, and H. Uchida, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*, 7473: Open Access.
- 6) H. Yano, I. Arima, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, F966.
- 7) D. Banham and S. Ye, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 629.
- 8) A. Ly, T. Asset, and P. Atanassov, *J. Power Sources*, **2020**, *478*, 228516.
- 9) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 267.
- 10) G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 1091: Open Access.