

4. 研 究 論 文

Development of High Performance Gas-diffusion Electrodes for Fuel Cells

Masahiro Watanabe and Satoshi Motoo

Laboratory of Electrocatalysts for Fuel Cells, Faculty of
Engineering, Yamanashi University, Takeda 4-3, Kofu, Japan

Abstract

High performance gas-diffusion electrodes are essential for practical fuel cells. Our efforts approaching to high performance have been devoted to the improvement of micro-structure in the porous reaction layer, based on the fundamental requirements to the electrode processes, i.e., high utilization of catalyst clusters and enough gas-supply to the clusters so that an electrochemical reaction on catalyst sites becomes the rate-controlling process. It was found that a hot-pressing is very important to achieve these requirements resulting from the formation of fine and continuous electrolyte, gas and carbon black networks, respectively. Two preparation methods of high performance electrode were explained in the text, in which one uses a single powder of semi-hydrophobic catalysed carbon black and another one uses a mixed powder of a hydrophilic, catalysed carbon black and a wet-proofed carbon black. Resulting electrodes exhibited larger values both in the utilization and the performance than that prepared by the conventional method by a factor more than 3.

燃料電池電極の高性能化

山梨大学工学部 渡辺 政広, 本尾 哲

1. 緒 論

燃料電池の実用化にとって、電極特性の向上と長寿命化（以後、高性能化と呼ぶ）は、必須条件と考えられる。この高性能化にとって、高活性触媒とりわけ酸素極触媒の開発と、電極構造の改善が重要である。「電極触媒と電極構造」の関係は「競技者と競技場」の関係に喩えることができる。いくら良い触媒であっても、その活躍する場所が悪くては、特性も低く、寿命も短い。本報告は、電極構造の改善による電極の高性能化を図ろうとするものである。

近年、200°C以下で運転する燃料電池用として開発されつつある電極は、触媒を担持したカーボンブラックをポリテトラフルオロエチレン（PTFE）で結着したガス拡散電極である。実際の電極作製方法は、その設計概念に於て、所謂“固定ゾーン”構造〔1〕と“アグロメレート”構造〔2〕とに分類される。前者は撥水性のPTFEの含有量を順次変え、撥水性の異なる多層構造を形成させることを意図している。また後者は、親水性の触媒凝集体と撥水性のPTFE凝集体の均一混合物の単一層構造を形成させることを意図している。即ち、前者は“平面的”に反応層が形成されるのに対して、後者は“三次元的”に形成される。我々は、基本的には後者の構造を有する電極において、以下に述べる電極構造の設計概念で、著しい電極特性の向上を達成した〔3-6〕。以下に著者等が提案して来た触媒層の設計思想を詳述し、実験結果を述べる。

2. 高性能電極の設計思想

カソード極を例に、電極構造とその機能を図1に模式的に示した。供給された空気中の酸素は、カーボンペーパー等からなる多孔質層中及び触媒層のガスネットワーク中を拡散しながら、ガスネットワークと三次元的に絡み合った電解液ネットワーク中に溶解してゆく。溶解酸素は更に電解液中を拡散して触媒点に至る。気相中の拡散に比べ、液相中のガス拡散は著しく遅い。他方、アノードで生成したプロトンは、マトリックス中および触媒層の電解液ネットワーク中を拡散してこれも触媒点に到達する。同じくアノードで生成した電子も外部回路を経てカーボンペーパー及びカーボンブラックネットワーク中を伝わり触媒点に至る。そしてカーボンブラック表面に担持された触媒クラスターの表面サイト上で酸素の還元反応が起こる。反応により生成した水は、電解液ネットワーク中に蒸発し、酸素ガスと逆の径路を経て電極外に除去される。したがって、理想的な電極構造とは、

- 1) 触媒層中の総ての触媒点上で、
- 2) 活性化支配の下で、換言すると濃度分極や抵抗分極なしに、

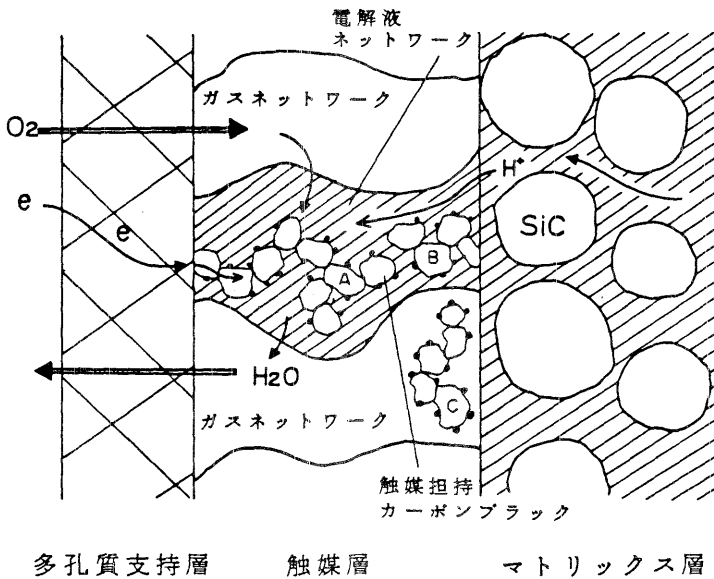


図1 電極構造および機能(カソード)の概念図

上述の過程が進行することが可能な電極構造である。

まず、1) の条件を満たすためには、触媒は総て電解液ネットワーク中に存在し、かつ電気的接触を保つことが必要である。例えば、図1中のB、Cで示される触媒集団は無効な触媒となる。我々は、全触媒クラスターのうち、電解液ネットワーク中に存在するクラスターの割合を触媒利用率 U_{pt} ($= S_{pt} / S_{pt}^0$) として定義した。但し、 S_{pt} は分極特性測定後 0.5 M H_2SO_4 水溶液中の水素吸脱着に関するボルタングラムから求めたクラスターの比表面積である。また S_{pt}^0 は予め全クラスターが電解液に浸った電極で、同様にして求めた全クラスター比表面積である。理想的な電解液ネットワークが形成されていれば、 $U_{pt} = 1.0$ が得られる。

他方、2) の条件を満たすためには、ガスネットワークは、電解液ネットワーク中のすべてのクラスターに、最短距離で酸素ガスが供給出来るよう、換言すると触媒上の電解液の厚さが通常の拡散層の厚さより十分薄くなるよう、十分細かい三次元ネットワークを形成することが必要である。また、触媒担持カーボンブラック粒子は、接触抵抗が十分に小さくなるよう、互いにしっかり結着されることが必要である。ところで、白金電極上での酸素還元に関しては、平滑金属電極を用いて良く研究されている〔7-10〕。それによると、活性化支配下では、そのターフェル勾配 b は、約 120 mV を示す。クラスター触媒上では、粒径の減少に対応して、 b は約 90 mV まで減少することが見出されている〔11〕。従って、理想的なガス及び

カーボンブラックネットワークが形成されていれば、 $b = 90 \sim 120 \text{ mV}$ を示すはずである。

$U_{pt} = 1.0$ 及び $b = 90 \sim 120 \text{ mV}$ が同時に満足されると、用いた触媒により到達する極限の特性が得られる。しかしながら、前者は電解液ネットワークの親水性に、また後者はガスネットワークの撥水性に依存する。この相反する条件を同時に、厚さ僅か 0.1 mm の触媒層中で満足させることが、電極の高性能化を達成する道である。そこでまず、電極構造についての議論に立ち入る前に、カーボンブラックとテフロンで形成される細孔の、電解液に対する親水性、撥水性について考えてみる。今、多孔質体の細孔が直管の集合体で形成されているとする。 190°C 、 100% リン酸の物性定数があきらかでないので、その代わりに純水を考える。PTFE (Teflon) と水との接触角 θ は 111° 、カーボンと水との接触角は 57° であるので PTFE からなる孔は水を押し出す力 (以後、排水圧と呼ぶ)、カーボンブラックからなる孔は水を吸い込む力 (以後、吸水圧と呼ぶ) が働く。これらの圧力 P と細孔径 D との関係は次式で表される。

$$D = -4\gamma \cos \theta / P \quad (1)$$

但し、 γ は水の界面張力であり、これを 72.7 dyne とすると、排水圧、吸水圧に関して図 2 に示す $D-P$ (m 水柱) の関係が得られる。撥水性細孔においては、孔径が小さくなる程排

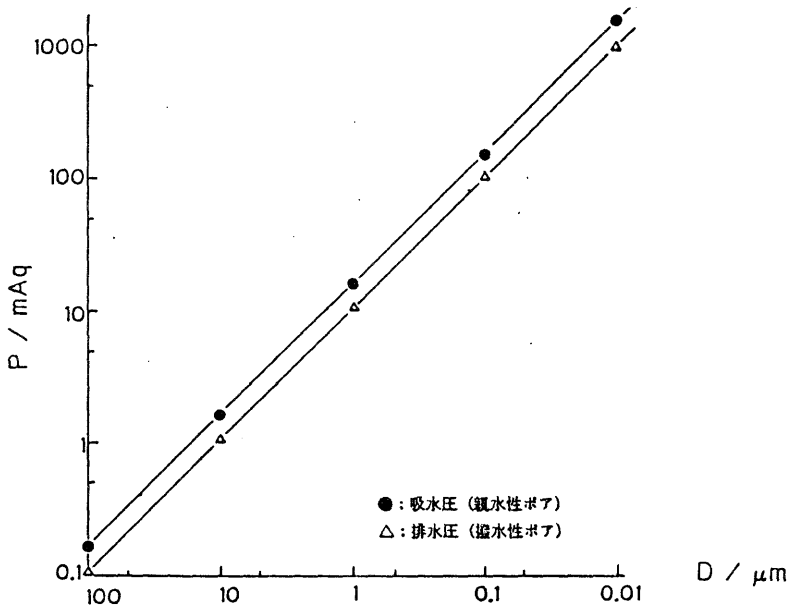


図 2 多孔質体の細孔々径と吸水圧 (カーボンでできた親水性孔) または排水圧 (テフロンでできた撥水性孔) の関係

水圧は大きくなり、他方、親水性細孔においては、孔径が小さくなる程大きな吸水圧を示す。ここで述べる電極は、撥水性および親水性の細孔の平均孔径がそれぞれ数 μm および $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり〔5〕、前者は数 m 水柱以上の排水圧を、また後者は数百 m 水柱にも及ぶ吸水圧

を示す。すなわち、リン酸に濡れていないカーボンブラックの孔が初めあっても、それはいずれ濡れることを意味する。触媒層の濡れの進行による特性低下の原因がここにあり、高性能触媒層の設計と関連して重要である。

後述する如く、我々は触媒担持カーボンブラックと P T F E ディスパージョンとを十分な分散混合状態にした粉体をホットプレスして電極とする方法（一種粉末プレス法と呼ぶ）を開発し、従来の方法による電極の特性を著しく上回る電極の作製に成功した。

ところで、通常のカソード電極の製法では、P T F E 添加量 4 0 ~ 6 0 w % が一般的と言われる。P T F E % がこのように高く、かつホットプレスを用いないで作製する電極の触媒利用率は著しく低い〔 1 2 〕。このような電極の作製に於ては、作動中にリン酸による触媒層の濡れが進行することを前提として、絶えず三相帯近傍にながしかの触媒が存在すれば良しとする、所謂 “ reserved Pt ” の考え方が根底にある。

カソード反応は極めて遅く、全てのクラスターが有効に利用されても十分な特性とは言えない。電極の濡れの進行を阻止し、尚且つクラスター利用率を向上させるという問題を解決するため筆者等は、第二の触媒層設計概念を提案した〔 6 〕。それは次の如く要約される。「触媒層中のガス及び電解液ネットワークの機能を完全に独立させる。すなわち、全ての触媒を電解液ネットワーク中に存在させ 1 0 0 % 利用する。他方、ガスネットワークは完全な撥水性を持たせ濡れが進行しないようにする」。或いは、「濡れべき所ははじめから濡らし、濡れべきでないところは完全に濡れなくする」。この考えを実現する具体的方法として、触媒担持親水性カーボンブラック（C B P_t）と撥水化処理カーボンブラック（G S P）の二種類の粉体の混合物をホットプレスする方法（二種粉末プレス法と呼ぶ）を開発した。従来構想と本構想の触媒層の構造を対比させ図 3（ a ）,（ b ）に模式的に示した。前述の一種粉末プレス法においても、

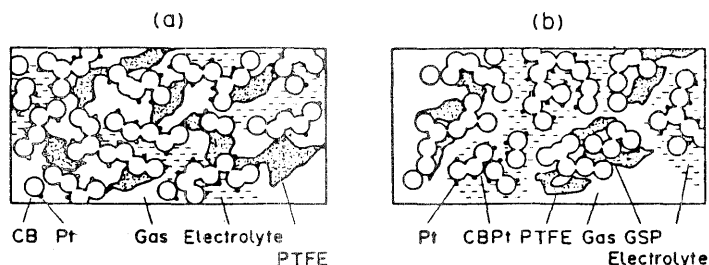


図 3 従来構想 (a) および新構想 (b) の触媒層微細構造の概念

なお (a) に示される如く電解液中に存在しない触媒の存在が不可避である。しかし二種粉末法においては、 (b) に示す如く、総ての触媒が電解液中に存在し、かつガスネットワークも完全な撥

水性を保つ構造が存在するものと考えられる。

3. 電極作製法

触媒担持カーボンブラック粉末、および触媒担持カーボンブラックまたは触媒無担持カーボンブラックの P T F E 撥水化処理粉末を、電極作製原料として予め用意した。図 4 に、コロイ

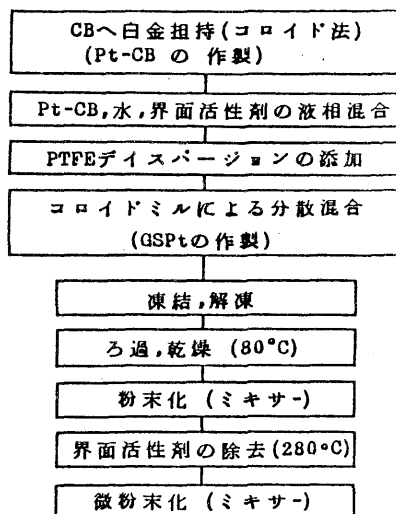


図 4 反応層原料粉末の調整工程

ド法〔13〕で白金担持したアセチレンブラック（デンカブラック）の P T F E ディスパージョン（D1）による撥水化処理工程を示した。種々の比率のディスパージョンを添加してコロイドミルを用い十分混合する。これを凍結、ろ過、乾燥、粉碎し、その後あらかじめ加えられていた界面活性剤を 280°C、N₂ 中で完全に除去し、一種粉末プレス法の触媒層粉末とした。触媒無担持カーボンブラックの撥水化処理もほぼ同様である。コロイドミルによる分散混合は、十分細かいガスネットワークの形成を意図している。

図 5 に電極の作製工程を示した。電極はガス供給層と触媒層からなる二層構造をもつ。ガス供給層は 60 w% の P T F E で撥水化処理したアセチレンブラックからなる。上述の触媒層原料粉末をガス供給層上にホットプレス（360°C、5 Kg/cm²）して触媒層とする。二種粉末プレス法の電極作製法も一種粉末法のそれに準ずる。P T F E のシンターを加圧下で行うところが、従来の電極製法と根本的に異なるところである。これにより、電解液、ガス及びカーボンブラックの各ネットワークを完全に連続体とすることを意図している。

ここでは単味白金触媒を用い、触媒の担持量を 0.56 mg/cm² とした。190°C、100% のリン酸中で、1 気圧下での酸素の還元および水素の酸化の分極特性を、半電池試験法

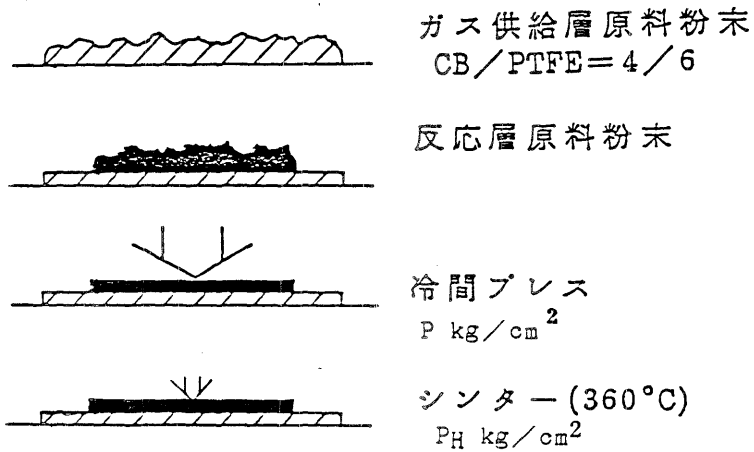


図5 電極作製工程(粉末プレス法)

により測定した。電極電位は、同一電解液中の水素電極を基準にして測定した。

4.1 冷間プレス圧の電極特性への影響

図6に一種粉末法による電極の特性と冷間プレス圧の関係を示した。但しホットプレス圧は

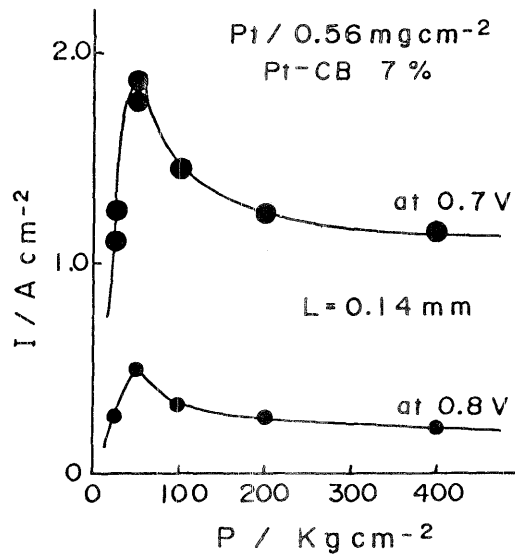


図6 冷間プレス圧の一種粉末プレス法電極の特性への影響

5 kg/cm² を用いた。プレス圧の増加と共に、特性は急激に向上し、約50 kg/cm² で極大を示す最適圧力が見いだされた。プレス圧の増大により触媒層中の各ネットワークの改善が

第2節で期待したとおりなされたと考えられる。50 kg/cm²以上の加圧により、カーボンブラックのストラクチャーが壊れ、主に電解液ネットワークの抵抗が増大し特性が低下する。

4.2 ホットプレス圧の電極特性への影響

図7に酸素還元における限界電流密度および0.7 Vにおける電流密度へのホットプレス圧の

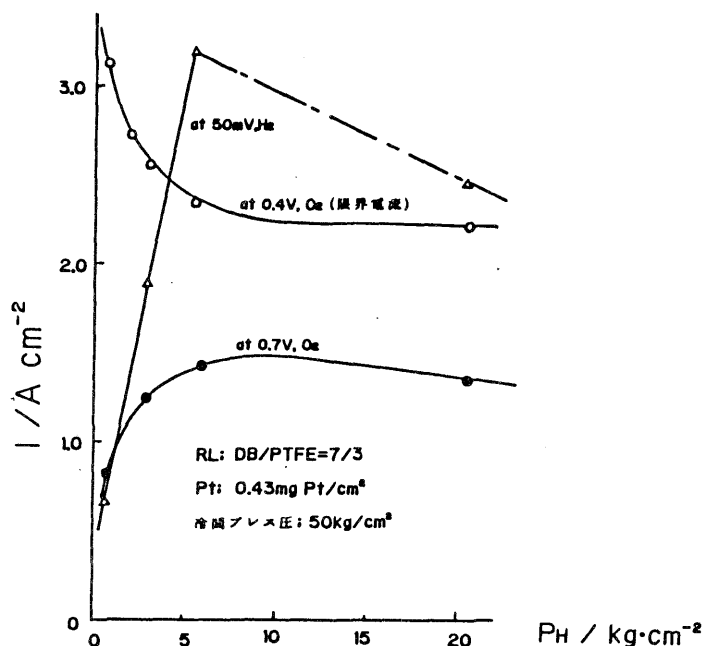


図7 ホットプレス圧の一種粉末プレス法電極の特性への影響

影響を示した。プレス圧の増大により限界電流密度は減少する。これは主にガス供給層のガス供給能が低下することによる。PTFE含有量が大きいため、プレス圧の増大により空孔率が減少して、この低下が起こる。しかし、このようなガス供給能の低下にもかかわらず、分極の小さい電位領域(0.7 V vs. RHE)の特性は、プレス圧の増大により顕著に向上し、5～15 kg/cm²において極大値を示すことが明らかである。後述するごとく、ほぼこの電流密度まで活性支配の特性を示し、ホットプレスにより第2節で述べた触媒層中のガスネットワークの著しい改善が期待どおりなされたことが分る。

他方、同図に水素酸化特性とホットプレス圧の関係も示した。プレス圧の増大により、やはり顕著な特性向上が起こり、約5 kg/cm²で極大値を示すことが分る。ところで、水素酸化反応は極めて速いため、本電極の如く適当な構造を持つ電極の電流密度は分極値に比例し、抵抗支配となる。それ故、図に示された結果は、ホットプレスにより触媒層中のカーボンブラックネットワークの抵抗が減少したことによると考えられる。このカーボンブラックネットワーク

クの改善は同時に、後述するように触媒利用率の改善をももたらす。

4.3 一種粉末プレス法電極の特性への P T F E 含有量の影響

図 8 に酸素還元特性と触媒層中の P T F E 含有量の関係を示した。P T F E 含有量の少ない

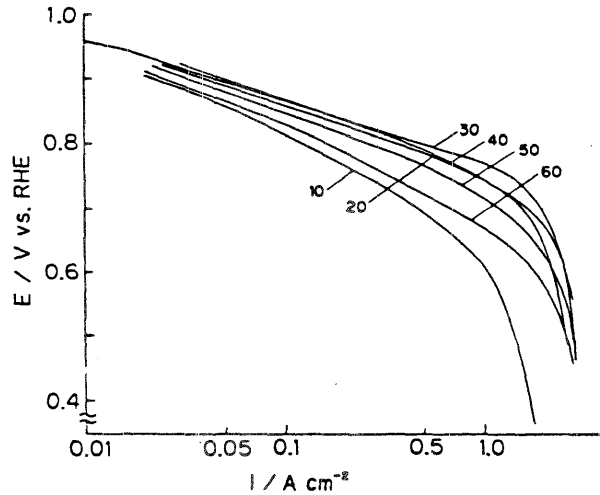


図 8 一種粉末プレス電極の分極特性と触媒層中の P T F E 含有量との関係

電極では、ターフェル勾配 b が 120 mV 以上となり、分極も大きい。しかし、P T F E 30% の電極では、 1 A/cm^2 程度まで $b = 120\text{ mV}$ を示し、この領域で電極特性は活性化支配であることが分る。30% 以上の P T F E の添加により、活性化支配 ($b = 120\text{ mV}$) 領域の分極が増大すると同時に、活性化支配の電流密度領域も狭まる。これは後述する如く電解液ネットワークの減少による触媒利用率の低下と電解液抵抗の増大によるものである。

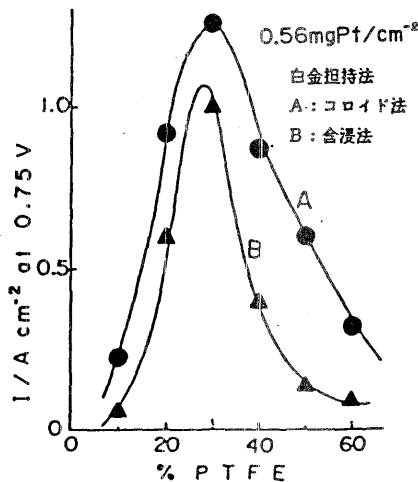


図 9
酸素還元特性と触媒層中の P T F E 含有量との関係

図9に0.75Vにおける電流密度と触媒層中のPTFE含有量の関係を示した(プロットA)。また同じ図に触媒担持を含浸法で行った場合についても示した(プロットB)。いずれも、約30%の組成で特性が極大を示すことが分る。この値は、Kunz等のそれ〔14〕と比較して約3倍程度優る。

ところで、この触媒層に含まれる電解液量は図10曲線Aに示される如く、PTFE量に比

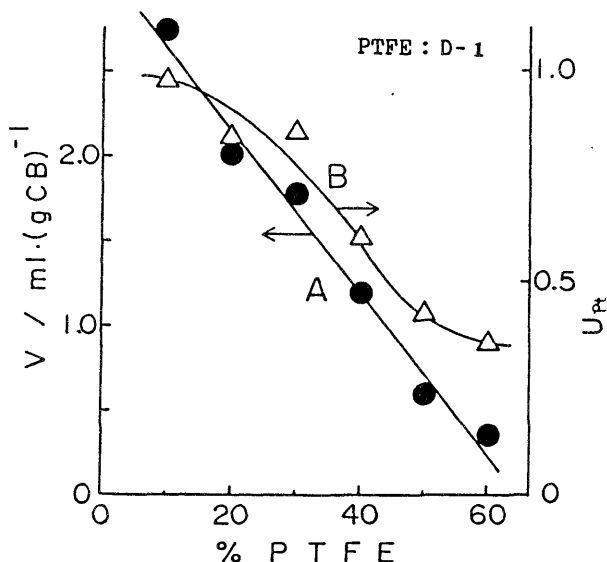


図10 触媒層の電解液保有量(A)および触媒利用率(B)とPTFE含有量との関係

例して減少する。極大活性組成で全細孔の約65%が電解に占められていることがわかる。このときの触媒利用率の変化は、曲線Bの如くなる。極大活性組成において約75%のクラスターが反応に与り得ることがわかった。これは通常の電極において推定されているU_ptに比べ約3倍大きい〔12〕。ホットプレスによってガス及び電解液それぞれのネットワークの連続性が達成され、この著しい改善をもたらされたと考えている。

4.4 二種粉末プレス法電極の特性への粉末混合比の影響

電極触媒層のCBPt/GSP比のO₂還元特性への影響を図11にしめした。約二桁の領域にわたって一定のターフェル勾配が現れる。GSPの増大と共に分極は減少し、同時にターフェル勾配も減少する。約CBPt/GSP=4/6で最小の分極値を示し、また最小のターフェル勾配を示した。更にGSP量が増大すると、分極は再び増大するがターフェル勾配は変わらない。これらの関係を図12, 13に整理した。約4/6組成で0.7Vにおける極大特性値1.7A/cm²が得られた。他方、ターフェル勾配は、組成8/2では約180mVであるがGSPの増大と共に減少し、約4/6で90mVとなり、それ以後変わらないことが明らかである。ところで、電極特性が電荷移動などの活性化過程で支配されている場合には、そのター

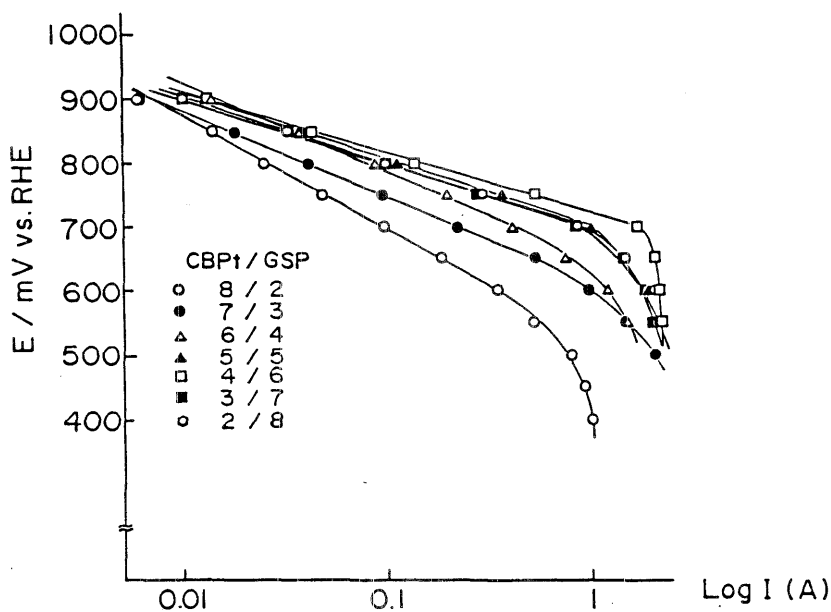


図 1 1 二種粉末プレス法電極の分極特性と触媒層組成の関係

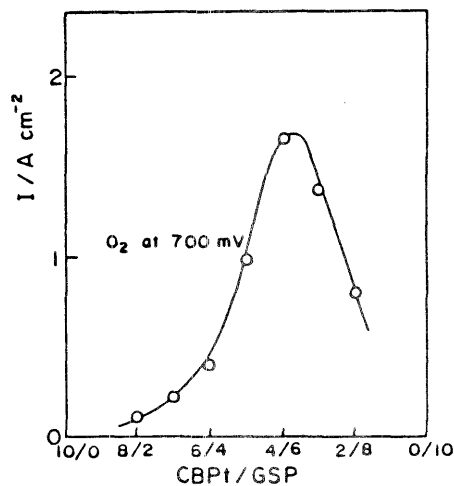


図 1 2 二種粉末プレス電極の酸素還元特性と触媒層組成の関係

フェル勾配が $120 \text{ mV} \sim 90 \text{ mV}$ となる〔11〕。他方、このガス電極が完全に濡れている場合には、その特性は（活性化過程+物質輸送過程）によって支配され、理論的および実験的に、通常のターフェル勾配の正確に2倍となることが示されている〔15, 16〕。従って、ここに得られたターフェム勾配に関する結果は、GSPの割合の増加に伴い、物質輸送過程即ちガス供給過程が改善され、 $\text{CBPt} / \text{GSP} \leq 4 / 6$ では完全に活性化支配となることを示している。言い換えると、この領域では、十分なガスネットワークが形成されている。図14に CBPt / GSP と触媒利用率 U_{Pt} の関係を示した。図から明らかな如く、 $\text{CBPt} / \text{GSP} \geq 4 / 6$ の領域では、全てのクラスターが電解液ネットワーク中に存在し、反応に参与し得る

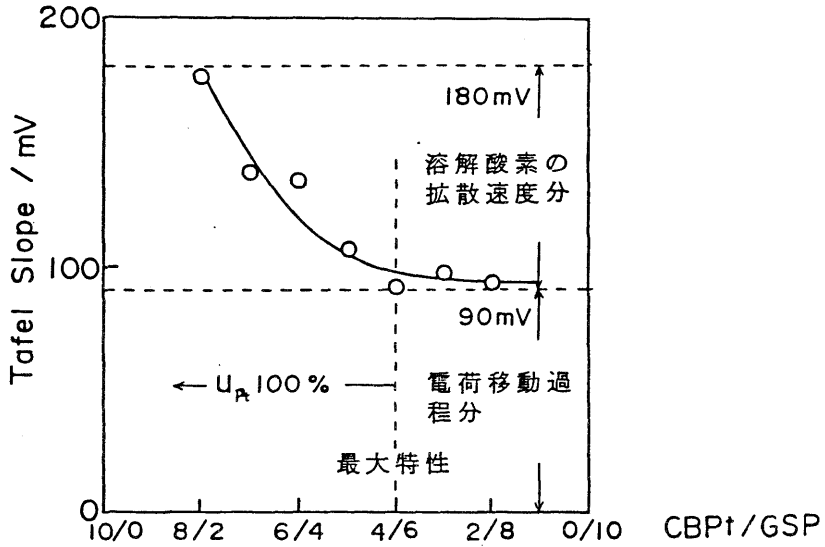


図13 二種粉末プレス電極のターフェル勾配と触媒層組成の関係

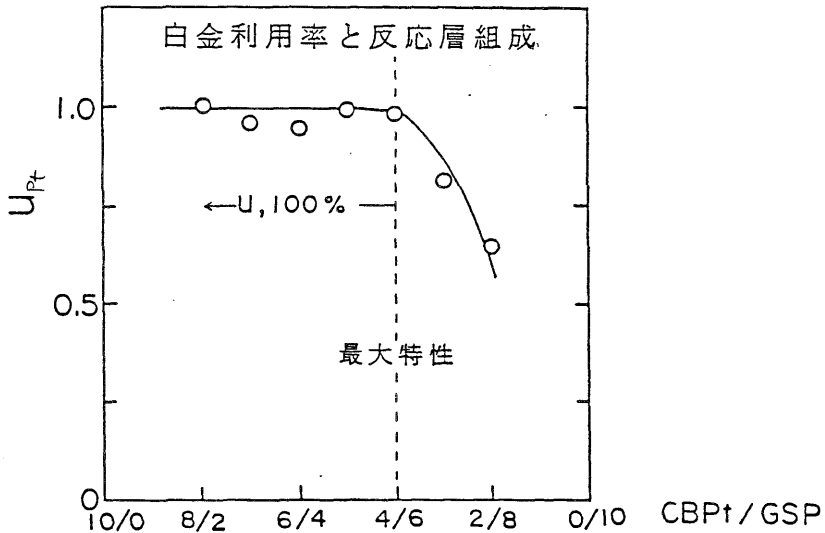


図14 二種粉末プレス電極の触媒利用率と触媒組成の関係

ことが分かる。かくして、ガス電極の電解液及びガスネットワーク機能を完全に分離するという設計意図は、 $CBPt/GSP \approx 4/6$ において達成されることが分かった。 $U_{Pt} = 1.0$ 、ターフェル勾配 90 mV を有する電極の特性は、同一触媒、同一作動条件下で我々が達成し得る極限特性である。

既にリン酸型燃料電池の実用化は近いと言われてはいるが、それにはなお一層の電極特性の向上と長寿命化が求められる。ここに述べた触媒層設計概念がその実現に貢献することを期待している。

文献

1. K. Korsesch, J. Gsellman and M. Schautz, ECS Proceedings, Vol. 82-2, Ext. Abstract, No 265 (1982).
2. J. Giner and C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1124.
3. S. Motoo, M. Watanabe and N. Furuya, J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 189.
4. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *ibid.* 182 (1985) 193.
5. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *ibid.* 195 (1985) 81.
6. M. Watanabe, K. Makita, H. Usami and S. Motoo, *ibid.* 197 (1986) 195; M. Watanabe, M. Tozawa and S. Motoo, *ibid.* 183 (1986) 391.
7. D. B. Sepa, M. V. Vojnovic and A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 343.
8. J. C. Huang, R. K. Sen and E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 120 (1979) 786.
9. W. E. O'Grady, E. J. Taylor and S. Srinivasan, *ibid.* 132 (1982) 137.
10. A. J. Appleby, *ibid.* 24 (1970) 328.
11. L. J. Bregoli, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 489.
12. P. Stonehart, J. Baris, J. Hochmuth and P. Pogliaro, Final Report, No DOE/NASA-10176-10CR 168223.
13. V. M. Jalan and C. L. Bushnell, U. S. Patent, 4,136,059 (1979).
14. H. R. Kunz and G. R. Gruver, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 219.
15. J. Gilman and C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1124.
16. P. Stonehart and P. N. Ross, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 441.