

燃料電池電極触媒の開発状況

神谷信行

横浜国立大学工学部

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Development of Electro-Catalysts for Fuel Cells

Nobuyuki KAMIYA

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

Fuel cells have been studied for commercialization. Nevertheless there are still many problems left to solve. Among them more efficient electro-catalysts are desired in order to raise the cell voltage. If pure hydrogen is fed as fuel, there are no poisoning problems on the anode catalyst. However, when the alcoholic fuels such as methanol or ethanol are fed to the anode, the catalysts will be poisoned seriously by the intermediate products. Reduction of oxygen at the cathode is a little too slow even though on the best catalyst, i.e., Pt. New and more efficient catalysts to replace Pt should be developed to expand the fuel cell world. Recent development of catalysts for the fuel cells are cleared in this manuscript.

Key words: fuel cells, electro-catalysts, alcohols, Pt replacing catalysts

1. 緒 言

燃料電池の開発は NEDO の後押しもあって急ピッチで進んでいる。2008 年には北京でオリンピックが開催されるが、北京市内をたくさんの燃料電池車が走ると予想されている。日本でもすでに各地で燃料電池車の試乗が行われていて、技術的には商用化に近いところまで来ているので、デモ用として北京市内を燃料電池車が走るとはそれほど難しいことではないかも知れない。しかし、商用化を考えるとまだまだ解決しなくてはならないことが多い。

一言に燃料電池といっても固体酸化物を使った SOFC、熔融炭酸塩を用いた MCFC などいろいろな種類のものがあるが、ここでは固体高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒について述べてみたい。電極触媒の研究は活発に行われているが、電極触媒と反応についてはまだ分からない点が多くこれから基礎研究は続けなくてはならない。燃料電池は水素を燃料、酸素または空気を酸化剤としたものがよく知られているが、マイクロ燃料電池と呼ばれ

る小形の燃料電池では燃料も多岐にわたり、まだどの燃料がいいと決まったわけではないので、それを考えると電極触媒、反応機構には未知の部分が多い。

PEFC 用の電極触媒は白金系が最も多く使われており、水素の反応に対しては十分な反応速度が得られるが、カソードの反応、酸素還元に対しては最も良い触媒といわれる白金でも酸素還元の過電圧が高く、また白金の触媒能を越える触媒は得られていない。白金は資源量に限りがあり、使用量を減らさない限り燃料電池を広く普及させることはできない。電解質膜は Nafion® のような超強酸性電解質膜を使っているため、触媒金属が限られるが、アルカリ性電解質膜を使えば鉄、ニッケルなど卑金属でも使うことが可能になる。

2. 電極における過電圧とエネルギー変換効率

燃料の持つ化学エネルギー (ΔH° に相当) を電気 (ΔG° に相当) に変換する効率は次のように表すことができる。25°C、標準状態では

$$\begin{aligned} \eta_{\text{theor}} &= \Delta G^\circ / \Delta H^\circ & (1) \\ &= 0.83 \quad (\text{H}_2\text{-O}_2\text{系}) \\ &= 0.97 \quad (\text{メタノール-O}_2\text{系}) \end{aligned}$$

実際にはこれに電圧効率 η_V と電流効率 η_I を掛けて

$$\eta = \eta_{\text{theor}} \cdot \eta_V \cdot \eta_I \quad (2)$$

が電池によるエネルギー変換効率となる。ここで $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料電池では副生成物がほとんど生成されないので、電流効率は $\eta_I \doteq 1$ であり、 η_V が全体の効率を左右する重要なファクターになる。電圧効率は理論起電力 U^0 をもとに計算されるので、補機動力によるエネルギー損失などを考慮すると FC 車では電圧効率が 0.8V 以上でない、ジーゼルなどの内燃機関よりメリットが出ないともいわれている。家庭用では $(1 - \eta_V)$ は熱として放出されるのでこれを給湯に使うことで総合エネルギー効率を高めることはできるが、エネルギー変換デバイスとしての発電を命と考えるときにはやはり電圧を高くする必要がある。

電圧低下を引き起こす大きな要因として O_2 還元反応が遅いことが挙げられる。一方、純水素を使う限り、アノードの過電圧は小さいが、改質ガスを使うことになると 10ppm 程度の CO 混入は避けられないので、Pt 触媒の被毒が起り、Pt だけだと電圧低下は避けられず、それを回避するために Pt-Ru のような二元系触媒が使われている。水素以外の燃料、主にアルコール類燃料電池では被毒の影響や反応機構の違いからいろいろな触媒が必要になる。

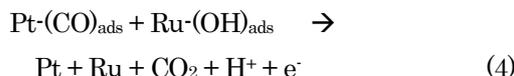
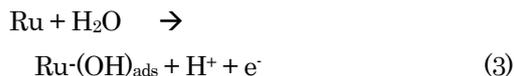
3. アノード触媒

3.1 Pt 触媒の被毒と触媒能の回復

純水素のアノード反応は非常に速く、Pt に限らず、卑金属といわれる Fe、Ni でも触媒能は十分であるが、酸性電解質を使う場合には溶解、腐食が起るため、やはり白金族の触媒に限られる。もちろんアルカリ性電解質を使う場合は Fe、Ni に限らずいろいろな触媒が可能となる。

純水素を使う場合には Pt は非常に優れた触媒能を発揮するが、改質ガスを使う場合は微量ではあるが CO が混入するので、CO によって Pt が被毒を受ける。このように被毒した Pt でも空気に触れさせると吸着 CO はすぐに酸化され Pt 表面の触媒能は回復する。また、吸着 CO のストリッピングとして電位を貴な方向に走査すると、0.9V 付近で吸着 CO を一瞬に酸化することができる。

空気に触れさせるエアブリードは実際の運転下でも行われる。このように被毒触媒はいろいろな方法で触媒能の回復が図られるが、多くの場合、助触媒として Ru が使われている。Ru は低電位でも水から OH を生成し Ru 表面に OH を吸着させることができる。その OH は Pt に吸着した CO を酸化することができ、被毒した Pt の触媒能の回復が図られる[1]。しかし、Pt-Ru の触媒能を大きく上回る触媒はまだ見つかっていない上、長期の運転では Ru の溶解により CO 耐性も低下する。



3.2 メタノール酸化触媒

直接形メタノール燃料電池(DMFC)のアノード触媒は反応の過程で生成する CO によって Pt が被毒を受けるのでその対策は重要である。図1に水素、メタノールの酸化に対する触媒の効果を示す[2]。純水素では Pt がすぐれた活性を示し、高電流密度下でもほとんど分極はおこらないが、メタノール酸化に対して Pt だけだと分極が大きくて高い電池電圧は得られない。これに対して Pt-Ru を使うと Ru の含量にも依存するが、過電圧を低減することができる。DMFC 用アノード触媒として Pt-Ru、Pt-Sn 触媒がよいと報告されているが、これでも高い電池特性は得られていないので、これらに代わる新しい触媒の出現が望まれる。

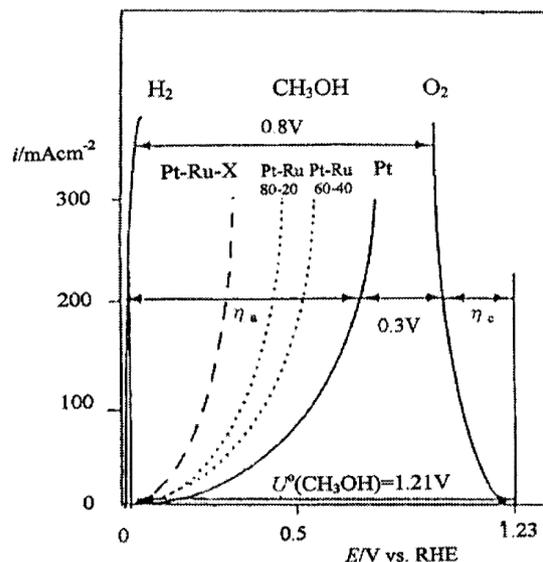
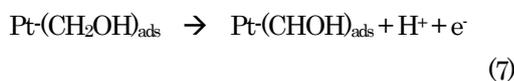
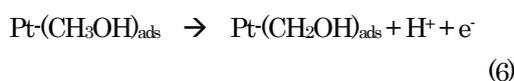


図1 H₂, CH₃OH, O₂ の酸化、還元に分極特性

CO 被毒を受けなければ良い触媒かというと必ずしもそうとはいえない。メタノールの酸化過程は(5)-(9)式で示すように C-H あるいは C-OH の反応が順次進行し最後に CO が生成する。従って C-H あるいは C-OH に対する触媒能がなければ反応は進まない[3]。Pd は CO の被毒をほとんど受けないので耐被毒性からいうと良い触媒だが、メタノール酸化に対してほとんど触媒能を発揮しない。後に示すように Pd はメタノールの酸化に対して活性を示さないが、カソード触媒として考えた場合このことが好都合になる[4]。



3.3 フォルムアルデヒド、ギ酸の酸化に対するアノード触媒

フォルムアルデヒド、ギ酸はメタノールの反応中間体であるがその酸化過程はメタノールと様子が異なる。図2に Pt 上でのギ酸のボルタモグラムを示す[5]。ギ酸はアノード走査時に約 0.6V で酸化電流が見られるが、被毒のため電流値は低下する。この溶液に少量の Pb^{2+} を加えると電流値は 90 倍以上にも大きくなる。これは Pb^{2+} が Pt 上にアンダーポテンシャル析出(upd)して Pt の活性点を部分的に覆い、ギ酸からの被毒物の吸着を阻止しているためだと考えられている。ギ酸からは $\equiv\text{COH}$ のような三座の物質が生成し、Pt 表面の連続した 3 つの活性点が空いていると強く吸着するが Pb がその活性点の中一つでも覆ってじゃまをすれば吸着が起こらず、反応がスムーズに進行すると考えられている。

この upd 効果はギ酸の酸化には効果的だが、メタノールやフォルムアルデヒドにはほとんど効果がなく強吸着の中間生成物がギ酸の場合と異なることが予想される[5]。IR 分析からメタノール、フォルムアルデヒド、ギ酸のどの場合にも Pt 上に CO の吸着が観察されており[6]、一座配位のリニア CO で吸着がおこれば Pb の upd 効果は期待できない。

一方、Pd をアノード触媒としたギ酸燃料電池は水素-

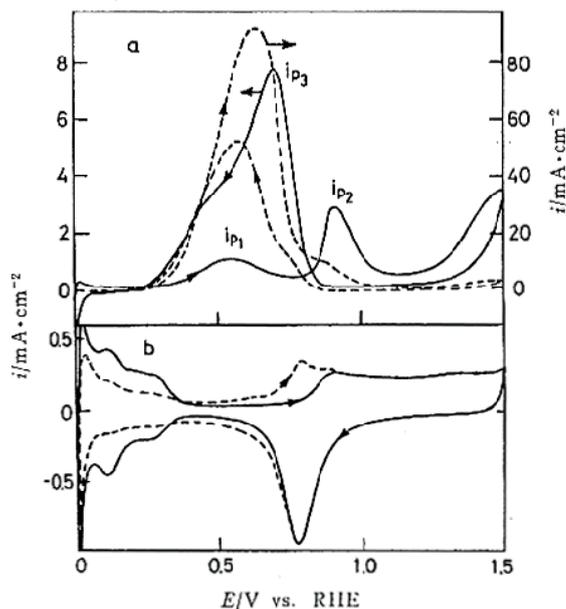


図2 ギ酸酸化に対する upd の効果[5]

a : 0.25M HCOOH-1M HClO₄, 実線:Pb²⁺=0、破線:Pb²⁺=1.2x10⁻⁴M

b: HCOOH なし、実線:Pb²⁺=0、波線:Pb²⁺=1.2x10⁻⁴M

酸素燃料電池に匹敵する電池特性を示す[7]。Pd はその格子内に水素を吸蔵させることができ、ギ酸から水素を取り込み水素のアノード酸化が起こるものと考えられる[8]。ギ酸溶液中に Pd を浸漬させた後、水で洗い流し硫酸中でボルタモグラムをとると水素気流中に Pd を置いたときと同様な結果が得られ、ギ酸から脱水素反応で水素が生成し、Pd 内に吸蔵されることがわかった。

3.4 2-プロパノール、エタノール燃料電池

図3に Pt/C、Pt-Ru/C、Pd/C を使った 2-プロパノールのボルタモグラムを示す[8]。2-プロパノールは脱水素反応を起こしやすいと考えられているが、ギ酸からの脱水素反応のギブズエネルギー変化が -33kJmol^{-1} であるのに対して 2-プロパノールでは 6.7kJmol^{-1} である。水素を吸蔵し易い Pd を使えば脱水素反応が起こりそうであるが、ボルタモグラムからそのような反応はほとんど起こらないことが明らかとなった。メタノールに比べて Pt-Ru 触媒を使うと 2-プロパノールの酸化開始電位は非常に低く、Ru が C-OH の反応に効果的に働いていることがわかる。Pd はこの結果からも C-OH 酸化に対してほとんど触媒能を示さず、メタノール酸化にもほとんど

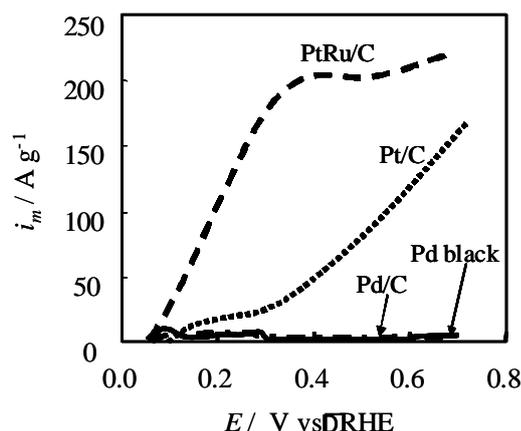


図3 0.1M H₂SO₄+1M 2-propanol のボルタモグラム、N₂下、走査速度: 5mVs⁻¹

関与しないことがこの結果からもうなずける。Pt-Ru 触媒が2-プロパノールに効果的だとはいえ、反応が最終的にCO₂まで反応しているかどうかは確認されていない。

エタノールの反応に対して面白い結果が得られている。Pt-Sn/C、Pt-Ru/C、Pt/Cによる0.4V vs. RHEにおけるエタノールの酸化電流値を比較したところ、Pt-Sn ではPtに比べて約10倍の電流値が得られたが、CO₂生成電流値はPtの方が大きな結果となった。C-OHの酸化にはPt-Sn、Pt-Ruが有効であるが、C-C結合を切るにはPtそのものの方が効果的に働いていることがわかった[9]。ボルタモグラムからメタノールよりもエタノールの酸化電流が大きく表れ、直接形エタノール燃料電池(DEFEC)が期待されているが、中間生成物の生成については検討が必要である。

3.5 ジメチルエーテル燃料電池

ジメチルエーテル(DME)はメタノール2分子から水が取れてできるエーテルであり、毒性がないことや室温では気体であるなどメタノールとは性状が異なる物質である。DMEを燃料にした直接形燃料電池(DDMEFC)の電極反応は少しずつ明らかになってきたが、DMEが直接反応するのか、一旦加水分解してメタノールになってから反応するかは明らかではない。電極触媒としてはメタノール酸化と同じようなPt、Pt-Ruが主に使われて研究されている。DME酸化に対するいろいろな触媒のボルタモグラムを図4に示す[10]。過電圧の低い領域ではPt-Ru触媒が、過電圧の高い領域ではPtそのものの方が反応しやすいことが明らかになっている。

DDMEFCの電池特性は室温ではDMFCに比べては

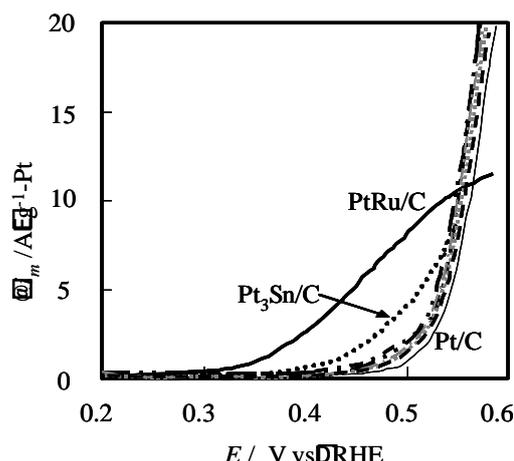


図4 1MH₂SO₄中のDME酸化のボルタモグラム、50°C、1mVs⁻¹

— PtRu/C, ... Pt₃Sn/C, - · Pt₃Mo/C, PtW/C,
- - PtCo/C, - - Pt₂Cr/C, - · PtNi/C, — Pt/C.

るかに劣るが、温度の上昇に伴い特性は向上し、130°CくらいになるとDMFCとほぼ同程度にまでなることが報告されており[11]、温度の上昇に伴い加水分解反応が進み、DMFCとして作動しているようにも考えられるが、CO₂生成効率はどうような反応条件でも90%以上で、DMFCよりも高く、副生成物がほとんどでないことが特徴である[12][13]。

このようにアルコール類の反応は複雑で反応機構に対応した触媒が必要である。また、ここに述べた以外のアルコール類、他の燃料についてもそれぞれ異なった反応があり、触媒の効果も異なる。

4. カソード触媒

カソードでは酸素還元が行われるが、最も優れているとされるPtでも大きな酸素還元過電圧のため電池電圧の低下が起こる。また、Ptの資源量を考えると燃料電池、その中でも期待されている燃料電池車を広く普及させるにはPtの使用量を現状よりもはるかに低減するか、Pt代替触媒を開発しなくてはならない。

酸素還元反応の機構については多くの報告がある。O=Oの結合をいかに切断するかが重要であり、Pt上での触媒能を向上させるために、Ptを含む二元系、三元系触媒としてPt-V/C、Pt-Cr/C、Pt-Cr-Co/C、Pt-Fe/C、Pt-Co-Ni/C、Pt-Fe-Co/C、Pt-Fe-Cu/C[14]、Pt-Cr、Pt-Co、Pt-Ni[15]等による酸素還元が報告されている。

この合金による触媒能の向上は d 軌道空孔に関する volcano プロットから、S-OH の吸着エンタルピーの大小によって説明されている。また酸素分子の化学吸着には最適な Pt-Pt 間距離が存在することが明らかになっている[16]。Pt-Fe の酸素還元について詳しく研究され、Fe の含量 50atm%付近に酸素還元活性が最も高くなることを報告している[17]。Pt-Fe や Pt-Ni 合金電極は高いカソード電位に置かれるため、添加金属の溶出がおこるが、表面の Fe 原子が溶出した後も表面 Pt 層がバルク合金から電子的な作用を受け、酸素還元能が向上すると考えている[18]。

H₂O₂ 燃料電池では水素のクロスオーバーは膜劣化につながり、また触媒の劣化にも関係する問題である。DMFC ではメタノールが水に無限に溶解するため、膜中を移動する水と共にアノードからカソードへ透過する問題が生じる。このことからカソード電位の低下、電池特性の低下が起こり深刻である。そのため耐メタノールカソード触媒の研究も重要である。

4.1 耐クロスオーバー用カソード触媒

メタノールのクロスオーバーでカソードへ移動したメタノールが未反応のままカソードガス中に移動するか、酸素と反応して CO₂になるか、電極反応で O₂との混成電位を生じるか、いずれも電池性能を低下させる。メタノールのクロスオーバーを防止する新しい電解質膜の開発が進められているが、カソードにおける電位の低下は触媒を選択することで一つの解決が図られている。

Pd 系の触媒はメタノールのアノード酸化にはあまり触媒能を示さない。Pt のようにメタノール酸化に触媒能を持つ触媒をカソードとして使うと、メタノールの酸化電流と酸素の還元電流が混成電位を作り酸素還元電位が低下する。これに対して Pd 系の触媒はどの組成でもメタノール酸化にはほとんど触媒能を示さず酸素還元だけの特性を示す。Pd と Co の合金 Pd₆₀Co₄₀はメタノールのアノード反応にはほとんど関与しないことがわかり、カソード触媒として注目されている (図 5) [4]。メタノール中では Pt は混成電位のため静止電位が 0.75V 程度まで低下するのに対して、Pd、Pd₆₀Co₄₀はメタノール酸化に関与しないため電位は高い。

ZrO₂ もメタノールの酸化にはほとんど活性が無くカソード触媒としての可能性が示された。遷移金属酸化物の多くはメタノール酸化に不活性であるが、酸素還元触

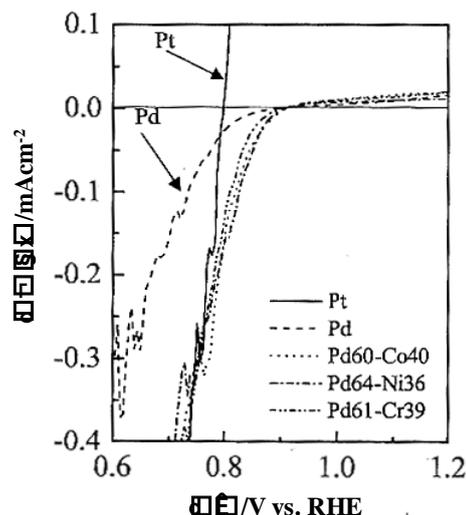


図 5 0.1M H₂SO₄ + 0.1M メタノール中のボルタモグラム

媒能は ZrO_{2-x}>Co₃O_{4-x}, TiO_{2-x} = SnO_{2-x}, Nb₂O_{5-x} の順に低下し、ZrO_{2-x} が最も良い結果を示した[19]。

4.2 白金代替カソード触媒

Pt 代替のカソード触媒の研究が進められており、面白い結果が出始めている。Ta、Zr、Ti、W 酸化物が特異的な挙動を示す例がいくつか見つかった。WC はメタノールの酸化に効果的であるが、WC だけだと 0.4V 以上になると溶解により触媒能の劣化が起こる。WC に Ta を加えることで安定化し酸素還元電位も 0.8V から起こることがわかった。

Ta の窒化物、Ta₃N₅ を酸化して TaON にすると特異的に酸素還元が起こることがわかった。TaO_xN_y は光触媒として注目されている触媒であるが、酸素還元触媒としても効果があることがわかり、その物性に及ぼす電極作成条件が検討された[20]。図 6 に触媒調製における熱処理によって酸素還元開始電位や電流値への影響を示している。結晶状態と酸素還元能の関係が明らかにされた。酸素還元電流値はまだ実用化の程度までには至っていないが Pt 代替触媒としての可能性が見つかったことで注目され、今後ラフネスを増大させるなど、特性の向上が期待されている。

ZrO_xN_y も酸素還元触媒能を示すことが示された。調製時の熱処理温度を上昇させると酸素還元特性が著しく向上することがわかった (図 7)。結晶状態を調べると、高温に置くことで結晶化が進んで酸素還元特性を向上させていることが示唆された[21]。

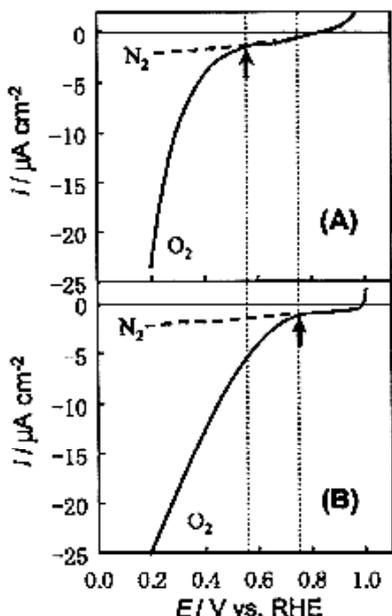


図6 TaO_xN_y/Tiの熱処理の影響
熱処理温度(A) : 800°C、(B) : 900°C
走査速度: 5mVs⁻¹.

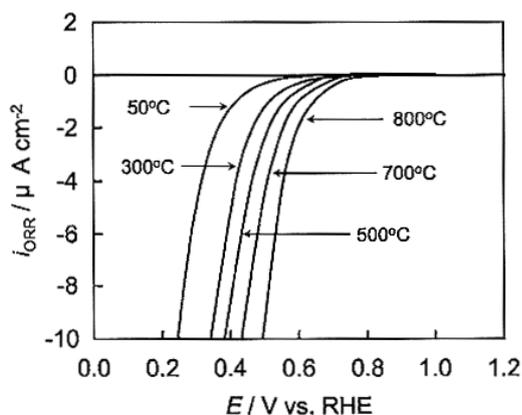


図7 ZrO_xN_yの調製における熱処理の影響

5. 触媒の溶解劣化

PEFCでは炭素担体に触媒を担持して使うことが多い。したがって触媒と炭素担体の消耗劣化は長時間の運転下では重要な問題となる。触媒として多く使われているPt、Pt-Ruの消耗はいろいろな触媒の劣化を調べる基礎となる。Ptは最も安定な金属の一つであるが使う条件によっては消耗が起こる。Ptをアノード触媒として低電位で使う場合はほとんど問題はないが、カソード触媒として使

う場合は高電位に置かれるため消耗劣化は起こりやすい。開回路条件下のPtの溶解挙動が調べられている。Ptそのものに溶解度は存在しないが、酸素下ではPtの酸化物が生じ、これが溶解平衡に従って溶解度が生じ、空気存在下、23°C、1M H₂SO₄中では3x10⁻⁶Mである[22]。白金の溶解種を調べてみると、Pt⁴⁺が検出されているので、PtO₂がH⁺の作用で溶解すると考えることができるが表面のPtOが溶解し、Pt²⁺が酸素によって酸化されることも考えられる。溶解度はpHに依存し、[溶解度の対数]/[pH]=-1の関係になっている。

6. まとめ

燃料電池は教材としても普及し始めており、実用化はそれほど遠くないと考えられているが、燃料としての水素をどのように製造するか、インフラはどうか、水素だけが燃料かなど燃料だけでもまだいろいろな可能性を秘めている。また、燃料に対応した電極触媒、電解質材料の研究もまだ完成の域には至っていない。

本稿ではアノード触媒、カソード触媒の一般的な見方から離れて記述したが、アノード触媒としては燃料の多様化、反応機構に対応した触媒の開発、カソード触媒としては、脱Ptの高活性な触媒の開発が燃料電池を広く普及させるためにはどうしても必要である。

参考文献

1. 神谷信行他、固体高分子形燃料電池の開発と応用、NTS (2000).
2. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J-M Leger, *J. Power Sources*, **105**, 283 (2002).
3. 神谷信行、梅田 実、超小形燃料電池の開発と今後の展望、シーエムシー出版(2003).
4. K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A20 (2006).
5. 神谷、寺崎、日化誌、1984, 1854 (1984).
6. K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, **213**, 155 (1986).
7. S. Ha, R. Larsen, and R.I. Masel, *J. Power Sources*, **144**, 28 (2005).
8. N. Kamiya, Y. Liu, S. Mitsushima, K. Ota, Y. Tsutsumi, N. Ogawa, N. Kon, M. Eguchi, submitted to *J. Power Sources*.

9. 築比地, 光島, 太田, 神谷, 電気化学会 72 回大会要旨集, 1G30 (2005).
10. Y. Liu, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *Electrochimica Acta*, **51**, 6503 (2006). J.T. Muller, P.M. Urban, W.F. Holderich, K.M. Colbow, J. Zhang, D.P. Wilkinson, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4058 (2000).
12. I. Mizutani, Y. Liu, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *J. Power Sources*, **156**, 183 (2006).
13. N. Kamiya, I. Mizutani, Y. Liu, S. Mitsushima, K. Ota, *ITE Letters*, **7**, 560 (2006).
14. A. Freund, T. Lehmann, K. Starz, G. Heinz, R. Schwarz, U. S. Patent No.5767036 (1998).
15. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577 (1995).
16. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995).
17. T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 258 (1999).
18. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
19. Yan Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (8) A400 (2005).
20. Y. Shibata, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2) B43 (2007).
21. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (3), B362 (2007).
22. S. Mitsushima, Y. Koizumi, K. Ota, N. Kamiya, *Electrochemistry*, **75**, 155 (2007).