

# 燃料電池電極触媒の最近の開発動向

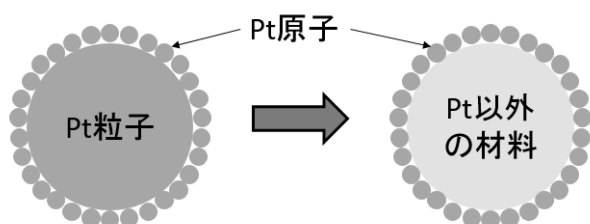
## 1 はじめに

前稿の「燃料電池電極触媒の基本特性と耐久性」では、燃料電池自動車（FCV）や家庭用燃料電池「エネファーム」に使われている固体高分子形燃料電池（PEFC）の心臓部である電極触媒の基本事項について解説した。現在市販されているFCVには約100kWの出力の燃料電池スタックが搭載されており、そこに使われているPtは20~30gと言われている。2000年代半ばころにはスタック1台あたり約200gのPtが使われていたことを考えると、Pt使用量を1桁低減することに成功したと言えるが、世界中にFCVを普及させていくためには、さらにもう一桁使用量を減らし、現行の内燃機関自動車用の排ガス浄化触媒と同等レベルの使用量にすることが必要である。

以上のことからPt使用量を減らしつつ電池出力を向上させるために、Pt触媒の更なる高性能化が求められている。本稿では、現行のPt系触媒よりも高い活性を持つPt触媒およびPtを使わない低コスト触媒などの開発動向について解説する。

## 2 コア-シェル型触媒

前稿で解説した通り、現状のPt触媒は数nmのPt微粒子がカーボン担体に担持されている。触媒反応はPt粒子表面で進行するため、Pt粒子内部の利用されていないPtは無駄になる。希少で高価なPtの使用量を減らすためには、粒子の内部をPt以外の安価な元素とし、その最表面をPt原子で被覆するというのが「コア-シェル型」触媒の基本的な考え方である（下図）。



金などの単結晶基板上に1原子層だけPtを形成した電極が、単味のPt電極よりも酸素還元活性が高いことが見いだされ、これを実用触媒系に応用する試みが進められてきた。その中で米国ブルックヘブンの研究グループが2000年代半ばに日本の学会で発表した頃から、コア-シェル型触媒が大きく注目されるようになってきた。

日本国内ではNEDOプロジェクトにおいて同志社大学が中心のグループで、AuやPdをコア材料としたコア-シェル型触媒の研究開発が進められている。例えばPtシェル-Pdコア触媒では、Pdのナノ粒子上にCuをUPD（Under Potential Deposition：アンダーポテンシャル析出）法により1原子層だけCu層を形成させ、その後Pt陽イオンを溶液に添加すると、イオン化傾向の違いによりCuとPtイオンの置換が起こり、Ptが1原子層形成されたPtシェル-Pdコア触媒が得られる。現状では電気化学的な活性化前処理が必要であるが、粒子サイズが同等のPt触媒と比較すると4倍の質量活性が得られている。コア材料を安価なものにする、量産化するための簡便な方法を開発する、などが今後の課題となっている。

その他、山梨大学を中心として進められているNEDOプロジェクトでは、PtCo/C触媒のPtCo粒子表面にPtスキン層を2原子層形成させたPtシェル-PtCo/C触媒を開発し、Pt/Cに比べて初期活性の向上と共に、電位サイクル下での耐久性が高いという結果が得られている。

## 3 金属酸化物系触媒

Pt/C触媒は、燃料電池の出力が上下動する際にPt表面が酸化還元を繰り返す。この過程で小さなPt粒子が電解質中に溶解し、より大きなPt粒子上に析出して、有効なPt表面積が減少することで活性が低下する。

触媒の安定性・耐久性の向上という視点および希少で高価なPtを代替する触媒材料を探索する

という視点から、遷移金属酸化物をカソード触媒（酸素極触媒）に適用する試みが続いている。NEDO プロジェクトでは、横浜国立大学が中心のグループで触媒開発が進められ、Ti 系、Zr 系の酸化物に酸素還元活性があることを見出し、その活性向上のための研究が進められてきた。Pt 触媒に比べてまだ活性は低いと見られ、金属酸化物の活性点発現機構の解明などを行いながら、さらなる高活性化を目指している。

#### 4 炭素系触媒

炭素材料には酸素還元能力があるが、Pt に比べて活性は低く、酸素分子 1 個に対して 2 個の電子が関与する 2 電子還元反応が進んで、最終的に過酸化水素が発生しやすい (Pt 上では 4 電子還元が進んで水が生成する)。この過酸化水素から発生するラジカル種が PEFC に使われている電解質膜を劣化させる。このような特性を持つ炭素材料を改良して、4 電子還元反応が効率よく進む触媒を開発し、Pt を使わない安価な電極触媒を開発するという試みが進んでいる。

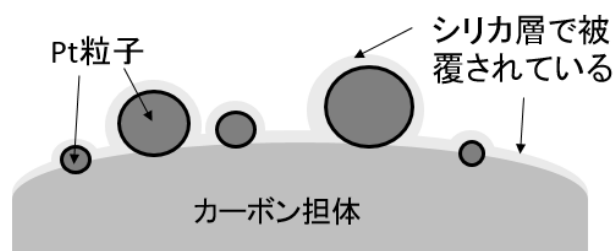
炭素材料の研究開発で長い歴史を持つ群馬大学では、日清紡との共同研究により、高分子金属錯体と樹脂の混合物を高温で炭化した「カーボンアロイ」触媒が高い酸素還元活性を示すことを見出した。日清紡はカナダの燃料電池開発メーカー・巴拉ードとの共同開発を進めており、このカーボンアロイ触媒を使った 30W 級の燃料電池スタックを開発したと 2017 年の 9 月に巴拉ードより発表された。

その他にも窒素やホウ素などをドーブした炭素系触媒の研究開発が進められているが、Pt 触媒に比べてまだ十分な活性は得られていない。また炭素材料であるがために、耐久性という面ではまだまだ改良の余地があると思われる。炭素系材料の酸素還元機構の解明を進めながら、高活性な触媒の開発が今後も進められていくであろう。

#### 5 既存 Pt 系触媒の改良

これまでに紹介した触媒はいずれも Pt 系触媒の性能にはまだ及ばず、当分の間は Pt 系触媒を

改良しながら PEFC 用電極触媒として使われていくと考えられる。現状の Pt 系触媒の耐久性を考える上で、Pt 粒子の粗大化とカーボン担体の酸化消失の抑制は重要な課題である。Pt/C 触媒の表面をシリカ層でごく薄く被覆すると (下図)、Pt 粒子の粗大化や担体の酸化消失が抑制されるという成果が得られている。



その他、担体に  $\text{SnO}_2$  や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  などの導電性金属酸化物を用いた Pt 触媒の開発も進められているが、比表面積の大きい担体を作ることが課題の一つである。

#### 6 終わりに

2017 年の年末に「水素基本戦略」が国から発表され、水素社会を構築していく中で水素を利用する燃料電池はますます重要な技術の一つとなっていく。燃料電池がさらに普及していくためには、電池の性能向上だけでなく、コストの低減も重要な課題である。中でも燃料電池の心臓部である電極触媒に課せられた課題は大変重要である。

今後の研究開発が発展していき、21 世紀の技術者が開発した水素エネルギー関連技術が、ずっと先の世代の人類に感謝されるような技術に進展することを期待したい。

なお、燃料電池全般についてもっと知りたい方は、拙著「トコトンやさしい燃料電池の本 第 2 版」(日刊工業新聞社、2018 年 3 月)を参照して頂けたら幸いである。

森田 敬愛 (もりた たかなり)  
技術士 (化学部門)

敬愛技術士事務所 所長  
湘南工科大学 非常勤講師  
日本技術士会 化学部会幹事

連絡先 (ki-peoffice@mbr.nifty.com)

