

## 燃料電池電極触媒の開発状況と今後の展望

Current status and future perspective of the development of fuel cell electrocatalysts

森田 敬愛  
Morita Takanari

固体高分子形燃料電池にはカーボン担体に担持された白金 (Pt) ナノ粒子が電極触媒として使われており、酸素還元活性をさらに向上させるために白金合金触媒が開発されてきた。最近では、希少で高価な白金の使用量を削減するためにコア-シェル型触媒や、白金より安価な材料を使ったカーボン系触媒、遷移金属酸化物触媒などの非白金系触媒の開発が進んでいる。これらの触媒の開発がさらに進展することが期待されている。

Platinum (Pt) nano particles deposited on carbon supports are used as electrocatalyst in polymer electrolyte fuel cells. Pt alloy catalysts have been developed in order to further improve the activity of oxygen reduction. Recently core-shell type catalysts for reducing the amount of rare and costly Pt used, carbon-based catalysts and transition metal oxide ones as non-Pt catalysts using materials less expensive than Pt, have been developed. It is expected that the development of those catalysts will be further progressed.

キーワード：電極触媒、白金、コア-シェル、カーボン、金属酸化物

### 1 はじめに

水素をエネルギー源とする「燃料電池」は、一般的な一次・二次電池とは異なり、外部から水素を供給し続けることで発電する「装置」である。燃料電池は電解質の違いによっていくつかの種類に分類される<sup>1)</sup>。その中で、水素イオン伝導性を持つ固体高分子膜を用いる「固体高分子形燃料電池」(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) を搭載したバスが 1990 年代初めにバラード社 (カナダ) によって発表されたのをきっかけに、世界中で開発が本格化した。長年の研究開発の努力が実り、日本では家庭用燃料電池としては世界初の「エネファーム™」が 2009 年に販売開始となり、燃料電池自動車 (FCV) が 2014 年にトヨタから、2016 年にホンダから一般販売されるまでになった。

PEFC は、ガス流路が形成されたセパレータを介して、「単セル」と呼ばれる電池の最小単位を多数積層した「スタック」の形で運転される。単セルの中央に固体高分子膜 (10~20 μm 程度) が配置し、その両側に「電極触媒」層 (10 μm 程度) が形成され、さらにその外側には水素および酸素 (空気) が拡散する「ガス拡散層」(数十 μm 程度) がそれぞれ配置されている (図 1)。

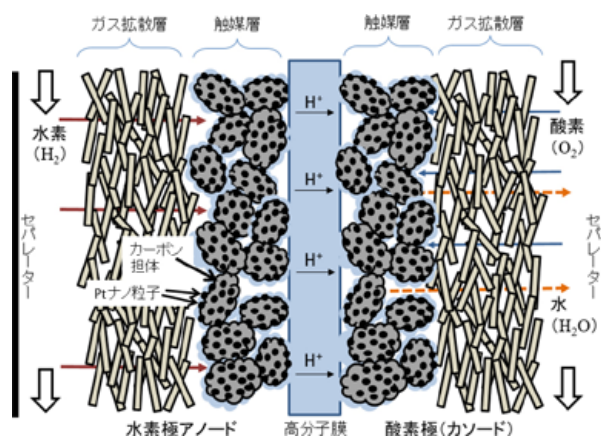
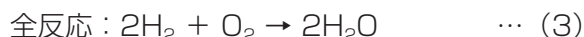
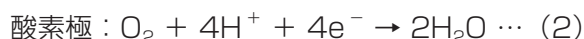
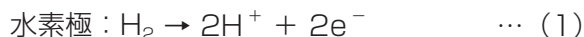


図 1 単セルの断面イメージ

水素極 (アノード: 物質から電子を奪う) で水素酸化が、酸素極 (カソード: 物質に電子を与える) で酸素還元が進行し、アノードで生成した電子が外部回路を通過してカソードへ移動する間に電気エネルギーとして利用される。



発電時に生成するのは無害な水のみであり、理論発電効率が 83% (高位発熱量基準: 生成する水が液体の場合) と高く、クリーンで高効率な発電システムとして将来の水素社会で重要な役割を担うことが期待されている。

PEFC が作動する 80 °C 程度の比較的低温で両極の反応を効率よく進めるために、電子伝導性

が高いカーボンブラックなどの担体に担持された白金（以降「Pt」と表記）ナノ粒子が活性の高い触媒として使われる。電池出力は、構成している様々な材料の特性に左右されるが、電極触媒なかでもアノードよりもカソードの酸素還元活性に大きく依存するため、高活性なカソード触媒の開発が重要である。

Pt 触媒に関する解説を中心に PEFC の基本事項について、筆者は先に本誌にて紹介した<sup>1)</sup>。本稿では、以前紹介できなかった、カソード触媒の最近の開発状況と今後の展望について紹介したい。

## 2 Pt 系触媒の開発状況

### 2.1 Pt 合金触媒

電極触媒の質量活性（Pt 単位質量当たりの電流値）は次のように表現できる。

$$\text{質量活性 (Ag}^{-1} - \text{Pt)} = \text{比活性 (Acm}^{-2} - \text{Pt)} \\ \times \text{比表面積 (cm}^2 \text{g}^{-1} - \text{Pt)} \dots (4)$$

Pt は希少で高価であるため、使用量を減らしつつ (4) 式の質量活性を上げる必要がある。そのためには触媒の比表面積を大きく、すなわち粒子径を小さくすることが重要となるが、同時に比活性も上げたい。比活性を上げる方法として、PEFC よりも早くに本格的な開発が始まった「りん酸型燃料電池」(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell) において、Pt と他元素を合金化した様々な Pt 合金触媒が検討され、これが PEFC にも適用されてきた。

合金化による比活性向上の効果を、合金中の最近接原子間距離の変化で整理した例がある (図 2)<sup>2)</sup>。合金化で触媒粒子中の原子間距離が短くなる。その結果、触媒表面への酸素の吸着が酸素還元最適状態に変化し、反応が進みやすくなったと考えられる。だが、活性向上の理由は未だ明確ではなく、2 元系に限らず 3 元系や 4 元系の合金など、合金種や組成比を変え試行錯誤的に開発が進み、白金ニッケル (PtNi) 系や白金コバルト (PtCo) 系が開発されてきた。その後計算科学により、合金表面への酸素の吸着状態や合金の電子状態 (Pt 原子の外側の電子殻 (O 殻)

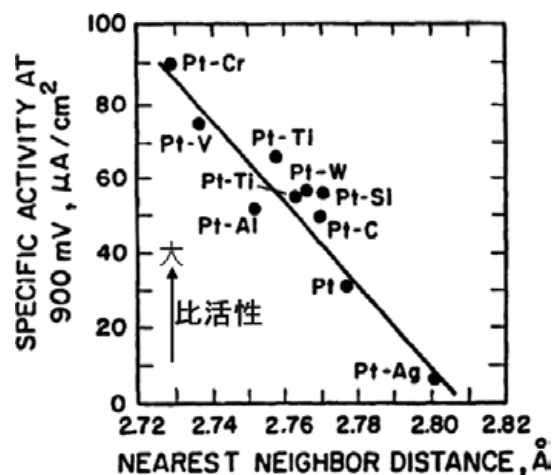


図 2 りん酸中における合金触媒の酸素還元活性<sup>2)</sup>

の 5d 軌道にある、酸素分子との反応に関わる電子のエネルギー状態)と活性に関する理論計算が、例えば PtCo 系で実際のデータと良く合致するようになり<sup>3)</sup>、様々な合金系で理論計算をしながらの触媒開発も進んでいる。

### 2.2 金属酸化物被覆触媒

実際の電池作動条件下 (特に FCV) で使用すると、出力電圧が頻繁に上下動し、触媒粒子の最表面が水による酸化および還元が繰り返される。その過程で触媒粒子の溶解や再析出、粗大化 (= 比表面積の低下) が進み活性が低下する。また、担体のカーボンが水との電気化学反応による酸化反応 ( $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   $E^0 = 0.21\text{V}$ ) が徐々に進んでカーボンが消失し、Pt 粒子の離脱、担体の濡れ性上昇 (水が滞留してガス拡散性が低下) などにより出力が低下する。

これらを抑制するために、触媒表面を疎水性シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) などの金属酸化物でごく薄く (nm オーダー) 被覆することで水との反応を抑制し、耐久性を向上させるという試みがある (図 3)。まだ実験室レベルだが、初期活性がやや低下しつつも耐久性は向上するという結果が得られている。現状ではどのように被覆されているのかは明確でない。あまり厚く被覆すると反応ガスが Pt 表面に拡散できず、電池の出力が低下する。どのような金属酸化物をどう触媒表面に構築するか等、検討すべきことが多いが、当面は使われ続ける Pt 系触媒の耐久性向上策の一つとして、このような検討が進んでいくと考えられる。

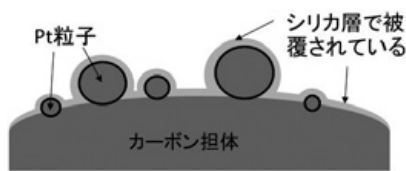


図3 シリカ層で被覆されたPt/C触媒のイメージ

### 2.3 金属酸化物担持触媒

前項で説明した通り、カーボン担体が電気化学的に徐々に酸化消失する。ただし、少しでも反応速度を低下させるために、高温で熱処理（黒鉛化）して安定化させた材料が使われることが多い。だが、基本構造は炭素であるため、電気化学的酸化は理論上避けられない。

そこで金属酸化物を担体に使うことで、電気化学的酸化が起らず耐久性の高い触媒になるという考えに基づき、様々な金属酸化物を担体に適用する試みが進んでいる。ただし、電子伝導性が必要となるため選択肢はそう多くはなく、これまでにチタン系、ニオブ系およびタンタル系の酸化物や、これらに他成分を添加するなどの検討が進められている。チタン系酸化物の中で検討されているTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>は、二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）の高温還元処理で作製することが多く、焼結により比表面積が小さくなる傾向にある。そのため最終的に担持されるPt触媒粒子の粒子径は、高比表面積カーボン担体と比べて大きくなる。電子伝導性が高くかつ高比表面積を持つ金属酸化物をいかに作るかが課題である。

## 3 コアシェル型触媒の開発

触媒反応はPt粒子表面で進行し、利用されない内部の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、粒子内部を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。

例えばパラジウム（以下Pd）ナノ粒子をコア材料としたPtシェルPdコア触媒の場合、まずPdナノ粒子をカーボン担体上に担持したPd/Cを作る。次に銅（以下Cu）イオン溶液中にPd/Cを分散させ、電気化学的な処理（電気めっ

きのイメージ）によりCuをPd粒子上に1原子層だけ形成させたCuシェル/Pdコア/Cを作製する。最後に、Ptイオン溶液を加えると、酸化還元電位の違い、すなわちイオン化傾向の違いにより、CuとPtイオンの置換反応が進み、Ptが1原子層形成されたPtシェルPdコア触媒粒子が得られる（図4）。

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、金（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きた。現状では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。コア材料をより安価なものにする（開発当初PdはPtより安価だったが、2017年後半頃から逆転）、量産化するための簡便な方法を開発する、などが今後の課題である。

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、コバルト（以下Co）と合金化したPtCo/C触媒のPtCo粒子表面にPt層を2原子層だけ形成させた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、電位上下動サイクル試験下での耐久性が高いという結果が得られている。

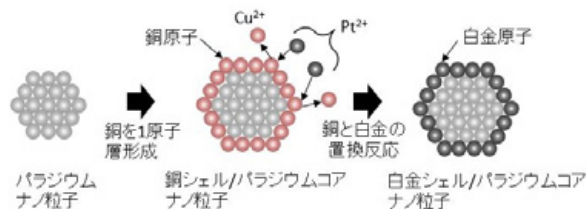


図4 コアシェル型触媒の作製イメージ

## 4 炭素系触媒の開発

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（ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ）が進んで、最終的に過酸化水素が発生しやすい（Pt上では主に（2）式の4電子還元で水が生成する）。この過酸化水素から発生するラジカル種（いわゆる活性酸素）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、4電子還元反応が効率よく進む非Pt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触媒が高い酸素還元活性を示すことを見出し、この触媒を「カーボンアロイ」触媒と名付けた。日清紡はカナダのバラード社と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30 W級の燃料電池スタックを開発したと2017年の9月に発表された。ただし、カーボンアロイ触媒には水素酸化活性がないため、アノードにはPt触媒が使われている。

その他にも炭素材料中の炭素原子の一部を窒素やホウ素などで置換すると酸素還元活性が向上するという結果が得られているが、Pt触媒に比べて活性はまだ不十分である。また炭素材料であるために、耐久性の面では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反応機構の解明を進めながら、安価で高活性な非Pt触媒の実用化を目指して今後も開発が進められていくであろう。

## 5 遷移金属酸化物系触媒の開発

2.2で解説した通り、Pt粒子表面の酸化・還元は避けられない。またPEFCに使われる高分子膜は酸性が強く、Pt酸化物は比較的溶出しやすい。そのような環境下でも安定に存在できる材料として遷移金属（周期表の4～5周期にある元素）の酸化物粒子に着目し、カソード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開発が進められ、チタン系、ジルコニウム系酸化物で電子伝導性がありかつ酸素還元活性がある材料を見出し、活性向上のための研究が進められてきた。酸素還元開始電位がPt触媒よりも高い（＝活性が高い）というデータも得られており、金属酸化物の活性点発現機構の解明などを進めながら、さらなる高活性化を目指している。

## 6 終わりに

現在市販されているFCVには約100 kWの出力の燃料電池スタックが搭載されており、そこに使われるPtの量は徐々に削減が進み、現状で

20～30 g程度といわれている。世界中にFCVを普及させていくためには、さらにもう1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貴金属使用量にすることが必要である。排ガス浄化触媒と同様に、Ptをリサイクルしながら当面はPt系触媒が使われ続けると考えられるが、より活性の高い触媒を開発することで、使用量の低減を図る努力が続くことになる。現状ではアノードに適用できそうな非Pt系触媒は見出されていないが、カソード用非Pt系触媒の開発が進むと、Pt使用量が大きく低減されることが期待される。

水素社会の実現に向けて、2017年12月には「水素基本戦略」が国から発表され、2019年3月には新たな「水素・燃料電池戦略ロードマップ」<sup>4)</sup>が策定された。燃料電池技術の進歩が、水素社会の構築に今後も大きく貢献していくであろう。

### <引用文献>

- 1) 森田敬愛：燃料電池電極触媒の基本特性と耐久性, 技術士, pp.16-19, 2016年1月
- 2) Jalan, V. et al., :Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid, J. Electrochem. Soc., 130, 2299, 1983
- 3) Vojislav Stamenkovic et.al., :Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2897-2901, 2006
- 4) <https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001.html> (経済産業省ウェブサイト)

### <参考文献>

- 5) 森田敬愛：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 (燃料電池全般の基本的な事項を知りたい方は参考にされたい)

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  
e-mail : ki-peoffice@mbr.nifty.com

