燃料電池用電極触媒の設計とその触媒作用

渡 辺 政 廣

山梨大学クリーンエネルギー研究センター ☎ 400-8510 山梨県甲府市武田 4 丁目

(2006 年 6 月 28 日受理)

Design of Electrocatalysts for Fuel Cells and the Catalyses

Masahiro WATANABE

Clean Energy Research Center, University of Yamanashi
4 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510

(Received June 28, 2006)

It is essential to develop high performance Pt electrocatalysts and to reduce the amounts used in polymer electrolyte fuel cells. Design of high performance cathode alloy catalysts for O₂ reduction and anode alloy catalysts for highly CO-tolerant H₂ oxidation as well as direct CH₃OH oxidation will be introduced, based on the results investigated by our group. Problems accompanied with practical catalysts highly dispersed on carbon black supports and some solutions to the problems will also be discussed.

1. は じ め に

燃料電池 (FC) は、高効率無公害な発電装置である。固体高分子電解質形燃料電池 (PEFC) は近年、自動車用、コジェネレーション用、携帯用の電源として注目され、活発な研究開発競争が展開されている。実用化に向けての重大な技術課題としては、大幅なコストダウン、性能・耐久性の向上があげられる。PEFC (メタノール直接形 DMFC を含む) は、約 100℃ 以下で運転されることから、少なくとも現段階では Pt 等の貴金属触媒を必須とする。したがって、性能・耐久性を確保しつつコストダウン (Pt 使用の低減 < 1/10) が図れるより高活性な新触媒の開発が、Pt 資源の確保と併せ、極めて重要である。PEFC の燃料水素はメタンなどの炭化水素系ガスの改質反応で作るのが、少なくとも当面は最も現実的である。ここでも、Pt 等の貴金属系触媒が性能、耐久性などの観点から用いられ、その使用量低減が求められる。しかし、永年これに携わってきて、言うは易く大変困難な課題というのが筆者の偽らざる実感である。したがって、触媒のナノサイズ化による比表面積増大、電極中での触媒利用率の向上、合金化による高活性化、高温運転での高性能化など、柔道競技に例えると、個々で

は不十分でも「併せて一本」を狙うアプローチが、触媒に関する課題解決に最も重要、且つ現実的であると筆者は考えている。

2. 電極触媒の探索とその触媒機構

我々は、これまでに、任意組成の新触媒を簡便に作成・探索する手段として、(ア) Ti 中に数%の所定比貴金属成分を固溶し、フッ酸でエッチングして簡便に貴金属合金黒を得る Ti ラネー法¹⁾、(イ) 任意貴金属表面に第二成分元素を高純度電解液中から析出させ単原子合金層を得るアドアトム法²⁾、(ウ) 任意の固溶合金を得るための二成分元素の同時スパッタ法^{3, 4)}、を提案し、数十種類に及ぶ燃料電池用新触媒を開発し、その触媒作用についても提案してきた⁵⁾。

2.1 O₂ 還元カソード合金触媒の設計と反応機構、耐久性

PEFC や DMFC に用いられているナフィオンなどの高分子膜は酸性電解質であり、カソード (酸素還元) 反応 (ORR) は次のように表される。

単味 Pt 触媒を用いた場合、出力中の電池本体の発電効率は約 50% (高位発熱量 HHV 基準) まで低下する。変換されない残りの 50% は、電気に比べると付加価値

E-mail: m-watanabe@yamanashi.ac.jp

Fig. 1. O₂ reduction (A) and H₂O₂ oxidation (B) currents on Pt & Pt skin-layers in O₂ saturated 0.1 M HClO₄ solution under the flow rate = 50 m/s at 20 °C.

の低い熱として排出される。そのうちの約 80 % は、(1) 式に示される Pt 上の ORR の過電圧（反応抵抗による電圧損失）に起因する。したがって、高活性カソード触媒の開発は、電池発電効率の向上、高価な白金触媒の低減の両面からみて極めて重要である。

そこで筆者等は、前述のスパッタ法を適用して、組成と結晶構造ならびに作用面積が良く規定された種々の白金-遷移非金属材料を作成し、回転電極法により特性を評価した。Pt-Ni, Pt-Co, および Pt-Fe 合金の活性は組成に依存し、30~50 % 組成で単体 Pt の 10~20 倍の極大（活性化支配）電流 i_k （物質移動速度を無限大に外挿したとき得られる電流密度）を示すことを見出した³⁾。その温度依存性を含め、詳細な反応機構等の検討のため、反応ガス、メタノール等を溶解させた電解液を種々の流速下で供給し、その反応速度を測定できる、新しいチャンネルフロー二重電極法を開発した⁶⁾。電位走引処理をして安定化させた後の Pt および Pt 合金の ORR の分極特性を Fig. 1 A に、Fig. 1 B に副生 H₂O₂ 生成挙動を示した⁷⁾。単体 Pt に比べ、ここに示す Pt-遷移非金属材料は 0.1~0.15 V も高電位から反応が開始し、高活性を示すことがわかった。また、H₂O₂ 生成増加が認められるものの、その ORR に対する割合は 0.5 % 程度、又はそれ以下であり、単体 Pt を含め、何れの触媒上でも 4 電子反応で H₂O まで、完全還元されることがわかった。種々の温度で同様の特性評価をし、各電位での電流を流速無限大に外挿することにより、活性化（過程）支配の電流 i_k を求め、 $|i_k| = 4FA \cdot k_{\text{APP}} [\text{H}^+] [\text{O}_2]$ の関係から見かけの反応速度定数 k_{ARR} を得た。これらの値の Arrhenius プロット結果（電位 0.76 V vs. RHE）を Fig. 2 に示す。単体 Pt においては、室温~約 100 °C まで、一定の活性化エネルギー $E_a = 38 \text{ kJ mol}^{-1}$ を示し、現状の 80 °C

Fig. 2. Arrhenius plots of the rate constants for oxygen electroreduction at pure Pt and the alloys.

から 20 °C 運転温度を上げることで、約 2 倍の活性増大が得られることがわかった。他方、合金電極もほぼ同等の $E_a = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ にもかかわらず、その活性値 (k_{APP}) は、単体 Pt の更に 2~4 倍も高い値を、少なくとも 70 °C までの温度範囲で示すことがわかった。Fig. 1 A の結果を所謂 Tafel プロットすると、これらの合金電極上では、単体 Pt と全く同様の $-120 \text{ mV decade}^{-1}$ (ORR の素過程の中で 1 電子移動過程が律速の機構に対応) の Tafel 勾配を示し、上に見た活性増大がその律速段階を変えることなく得られたことが示唆された。単体 Pt とこれらの合金上で E_a に違いがなかったことから、 k_{APP} の違いは $k_{\text{APP}} = Z e^{-E_a/RT}$ 式中の頻度因子 Z の差に帰着される。X 線光電子分光 (XPS) 装置内で、これら合金に O₂ をパルススプレーすると、明らかに単体 Pt に比べ高い O₂ 吸着量を示すことにより、活性増大に繋がる頻度因子の増加はこの O₂ 吸着量増大によるものと判断された。

他方、これらの合金の表面電子状態を、電気化学-水晶振動子ナノバランス (EQCN)⁸⁾、電気化学 STM⁹⁾、X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。その結果、合金電極表面から Fe などの第二成分が溶解して数原子層 (1~2 nm) の Pt 皮膜が生成していること^{8, 9)}がわかった。Fig. 3 は酸により Fe が腐食溶出するものの、あたかも生体で疵が治癒するが如く、表面再構築が時間と共に起こり、最終的に緻密な Pt(111)-(1×1) 構造が観察された。この Pt 皮膜が下地合金の溶解を抑制していることを明らかにできた⁹⁾。Pt 皮膜の電子状態がその下地の合金の電子状態の影響を受けて Pt 単体よりも高い原子価 (5 d 電子欠損) 状態にあることが XPS, UPS 分析によりわかった^{3~5, 10)}。上述の Pt 合金組成に依存する顕著な ORR 活性極大³⁾を、Fig. 4 に示す機構で説明した。即ち、遷移非金属材料添加による Pt の d 電子欠損により、O₂ から 2π 電子のドナー・アクセプター相互作用が増大して O₂ 吸着の

Fig. 3. In-situ electrochemical STM observation of the corrosion and restructuring of the surface at an alloy of Pt and non-precious metal.

Fig. 4. Enhancement mechanism of the ORR by alloying Pt with tangent non-precious metals.

増大と O-O 結合力の低下をもたらされる。一旦、Pt の d 電子バックドネーションが起こると、最初の律速電子移動、 H^+ 付加と O-O 結合切断が促進され、その結果、ORR の加速がもたらされる。

ところで、ここに示した平滑スパッタ合金では、60℃ を越えると急激に活性低下が起こり、単体 Pt 活性に一致する。これは、表面層付近の卑金属の溶出により、厚い Pt 被膜 (約 4 nm) が形成されたためである。より緻密でこの皮膜破壊の起こりにくい表面処理法、更に高温まで腐食溶出の起こらない合金の探索が必須である。

このような合金の性質にもかかわらず、これらはカーボンブラック担持ナノサイズ合金、例えば Pt-Co/CB としても、上に見たと同様な高活性を示す。さらに、自動車用、家庭用 PEFC の運転条件を模擬した運転/停止 (低電位/高電位) の厳しいサイクル試験でも、単体 Pt に比べ、高分散度、高活性を維持することが示されている^{11, 12)}。

2.2 耐 CO 被毒アノード合金触媒の設計と反応機構

メタノール酸化 (MOX) などに対して、単体 Pt 族金属の中では Pt が最も高活性を示す。筆者等は、30 年以上前に、より高活性な触媒の設計を目指して、貴金属同士の合金の組成-活性関係を詳細に調べ、MOX や CO 酸

Fig. 5. Potential dependence of IR intensity and current for CO_L and H_2O_{ad} during the oxidation of pre-adsorbed CO and 1 M methanol in 0.1 M $HClO_4$ soln. on Pt (left) and Pt-Ru (right) catalysts.

化 (COX) 用に広く現在使われている PtRu (1 : 1) 合金¹⁾、その他を数多く見出した。又、その触媒機構として二元機能触媒説を提案した²⁾。同時に、今日、改質ガス使用の PEFC で求められる耐 CO 被毒性についても、PtRu, PtAs, PtSn 合金などで実証した。これらの触媒機構に関する議論は、新たな低コスト触媒の設計において重要であり、現在活発な研究が行われている。筆者等も、その場合赤外分光法 (in situ FTIR)、電気化学水晶振動子ナノバランス (EQCN)、XPS、UPS など最新の研究手段で新たにその触媒作用研究に取り組んでいる。例えば、in situ FTIR により、Pt-Ru 合金に対し、以前提案した二元機能触媒説の立証ができた。すなわち、Fig. 5 に示すように、MOX 過程で解離吸着する CO が Pt サイトに、又これの酸化に必要な酸素種として H_2O が Ru サイト上に、それぞれ選択吸着し、約 0.3~0.4 V 付近で後者が酸化すると同時に、以下の機構で MOX が開始することを立証した¹³⁾。

また、高温薄層セルを用いて、PtRu 触媒機構は変わらないまま、120℃ への高温化により 60℃ の 4 倍の性能向上が得られることを明らかにした¹⁴⁾。

他方、触媒のコストダウンなどを考えると、貴金属同士の合金に替わる Pt と他の卑金属との合金の触媒探索が重要である。これまでスパッタ法を用いて周期律表上で作成可能な殆どの二元合金触媒についてスクリーニングを目的に、100 ppm CO 存在下での水素酸化活性 ($CO-HOX$) を検討した。その結果、Fig. 6 に示すような数種類の合金が、Pt-Ru と同程度の著しく高い耐 CO 被毒性を持つことを新たに見出した⁴⁾。これらの表面は、前述

Fig. 6. Time course of HOX current (a) and the CO coverage dependence (b) at 20 mV on new type CO tolerant Pt alloys in 100 ppm CO/H₂ saturated electrolyte at ambient temperature.

Fig. 7. Chemical shifts of Pt skin on CO-tolerant and no CO-tolerant alloys.

の如く Pt スキン層で保護されているが、Fig. 7に見られる如く、耐 CO 被毒性を示す触媒上では Pt コアレベル電子に正の結合エネルギーシフトが、非耐 CO 被毒触媒では負のシフトが見られた。また、さらに興味深いことに単体 Pt では、ほぼ CO 被覆率増大に比例して CO-HOR 活性が低下するのに、耐 CO 被毒触媒ではその依存性が見出されなかった⁽¹⁰⁾。単体 Pt では、CO 吸着に関わる 5d 電子フェルミレベルが高く CO が強く、又フルに吸着し H₂ 解離反応できないことにより活性低下が起こると考えた。他方、耐 CO 被毒合金の Pt 皮膜上では下地金属の電子引き抜き効果で、そのフェルミレベルが低下し、CO 吸着力、吸着量が低下し、その上この CO も Pt サイト移動可能なために、Fig. 6 に示す挙動を示したとして説明された (Fig. 8 参照)。我々は、これらの合金の電子状態と界面反応を XPS, in situ FTIR, EQCN, 電気化学走査トンネル顕微鏡 (EC-STM) などを用いて多角的

Fig. 8. Assumed CO tolerant HOR mechanism at Pt skin layer underlying Pt alloy.

に解析し、新触媒の設計に直結する新しい作用機構を明らかにしつつある。

3. ORR に対し粒子サイズ効果は本当にあるか？

Pt 電極触媒の質量活性 J (A/g) は次式で示される。したがって、前述の合金化による比活性 I (A/cm²) の増大に加えて、その比表面積 S (cm²/g) の増大が重要となる。

$$J(\text{A/g}) = S(\text{cm}^2/\text{g}) \times I(\text{A/cm}^2)$$

この S 値は粒径に反比例するため、現状(粒径約 4 nm)から更に 2 nm に微細化すれば 2 倍の活性増大が図れるはずである。しかし、これまで、触媒粒径が 4 nm 以下になると、 J はむしろ低下すると多くの文献は報告している。筆者は、既にリン酸型ガス拡散電極において、従来の所謂“粒子サイズ効果”と考えられてきた現象は、実は担持触媒の“粒子間距離効果”，であることを示してきた。即ち、比表面積の大きな CB を単体に用いるか、Pt 担持率を下げれば、担持触媒粒子間の距離を十分大きく (>ca.20 nm) 保つことで、表面 Pt サイトが拡散してくる反応物 O₂ を十分確保でき、粒径 1.4 nm の Pt 粒子であっても、その重量活性 J の低下が起こらないことを実証した。この説を“縄張り説”と呼んだ⁽¹⁵⁾。しかし、ガス拡散電極の作成技術、100% リン酸、200℃での実験の困難さからか、この説を支持する報告は僅か 1, 2 件しか見られなかった。そこで、改めて誰もが任意形状(平滑～ナノサイズ)の電極触媒活性を簡便・正確に評価できる方法を確立した。その 1 つは、(イ)回転電極法、もう 1 つは前述の (ロ)チャンネルフロー二重電極法である。従来から広く用いられてきた (イ)法で殆ど配慮されなかった Pt 担体 CB の支持基盤電極上への単分散化が、(ロ)法でも、評価法のキーポイントである。その方法の詳細に関しては、関係論文を参考にしていた

Fig. 9. Specific activity of Pt/CB with different Pt loading for the ORR, Pt particle sizes at Pt/CB were all nearly equal, i.e., 2.2 ~ 2.7 nm. Activity of spattered bulky film Pt (star marks) is shown as the reference.

だきたい¹⁵⁾。Fig. 9 はこのような配慮を払った上で得た、約 2.5 nm 粒径 Pt 触媒を種々の担持率で十分な比表面積の CB (約 1000 m²/gCB) に担持した触媒の比活性 I (A/cm²Pt) をシート状平滑 Pt のそれと比較して示した。バルキーな平滑 Pt と 2.5 nm の担持触媒の Pt 真面積あたりの活性とが、ガラス状炭素回転ディスクへの担持率量 9.3 μg の場合を除き、殆ど誤差範囲で一致していることがわかる。9.3 μg サンプルの場合、Pt/CB 粒子同士が重なりあい、O₂ が十分アクセスできなかったことによる低い活性評価値と判断される。所謂“粒子サイズ効果”は粒子サイズそのものに起因するのではなく、“縄張りの重なり”という粒子間距離効果に因るもので、担体 CB 表面積を十分大きくすればそれが避けられることを改めて実証できた。1.4~5 nm の良く規制された粒子サイズを有する Pt/CB 触媒で、この点の更に決定的な実証も行っている。

4. ま と め

以上、Pt 触媒の比活性の増大、耐被毒性の増大、高温化、高分散化による活性の増大などにより幾らその使用量の低減が図れるかを定量的に評価し、“合わせ技”による使用量の 1/10 化の可能性を示した。また、その

触媒設計、触媒機構に関して紹介した。実用的観点からは、更にこれらの耐久性等を検証したり、より耐食性の高い新触媒設計へのチャレンジなど、今後の研究、開発の余地はなお大きい。

文 献

- 1) M. Watanabe, T. Suzuki and S. Motoo: *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*) **38**, 927 (1970).
- 2) M. Watanabe and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.* **60**, 267 (1975); *ibid.* **60**, 275 (1975).
- 3) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3750 (1999).
- 4) M. Watanabe, H. Igarashi and T. Fujino: *Electrochemistry* **67**, 1194 (1999).
- 5) 渡辺政廣: *触媒* **44**, 182 (2002).
- 6) N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Electroanal. Chem.* **574**, 339 (2005).
- 7) N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **109**, 5836 (2005).
- 8) H. Uchida, H. Ozuka and M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **47**, 3629 (2002).
- 9) L.J. Wan, T. Moriyama, M. Ito, H. Uchida and M. Watanabe: *Chem. Comm.* **2002**, 58 (2002).
- 10) H. Igarashi, T. Fujino, Y. Zhu, H. Uchida and M. Watanabe: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 306 (2001).
- 11) H.A. Gasteiger, et al.: “Automotive Cost & Durability Requirements for PEMFC Materials”, *Proceedings International Fuel Cell Workshop 2005*, pp.108–122, Kofu (Japan), Sept. 23–24, (2005).
- 12) F. Preli: “Progress in Improving Durability of PEM Fuel Cells for Stationary and Transportation Applications”, *ibid.* pp.107 & the distributed power point copies (2005).
- 13) T. Yajima, N. Wakabayashi, H. Uchida and M. Watanabe: *Chem. Commun.* **2003**, 828 (2003); T. Yajima, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **108**, 2654 (2004).
- 14) N. Wakabayashi, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, E 62 (2002).
- 15) E. Higuchi, H. Uchida and M. Watanabe: *J. Electroanal. Chem.* **583**, 69 (2005).