

燃料電池電極触媒の基本特性と耐久性

Fundamental Properties and Durability of Fuel Cell Electrocatalysts

森田 敬愛

Morita Takanari

りん酸形燃料電池ならびに固体高分子形燃料電池には、水素酸化反応と酸素還元反応を効率よく進めるためにPt(白金)をベースとした電極触媒が使われている。触媒活性向上にはPt比表面積の増大と比活性の増大が非常に重要である。また、燃料電池の耐久性を向上させるためには、電極触媒の担体として用いられているカーボン材料の耐久性を向上させることが重要である。

Pt-based electrocatalysts are used for phosphoric acid fuel cells and polymer electrolyte fuel cells in order to accelerate the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. It is quite important to increase the specific surface area of platinum and the specific activity for the improvement of the catalytic activity. It is also important to improve the durability of the carbon materials used as catalyst support.

キーワード：燃料電池、電極触媒、Pt、カーボン、腐食

1 はじめに

燃料電池は、「電池」と名前がついてはいるが、一次・二次電池のように電池内部にエネルギーを蓄えているわけではない。外部から燃料の水素と最終的に水を生成するために必要な酸素を供給している間は発電が可能な「発電装置」と捉えるべきである。

燃料電池と一口にいても実は様々な種類が開発されてきており、使用されている電解質材料の種類により、表1に示したように主に4種類に分類される。この中で比較的運転温度が低いりん酸形と固体高分子形については、水素極(アノード)と酸素極(カソード)での電気化学反応を効率よく進めるために、一般的にPt系の触媒が使われている。この触媒の性能により燃料電池の発電性能が大きく左右される。

表1 燃料電池の種類

燃料電池 (Fuel Cell) の種類	りん酸形 Phosphoric Acid (PAFC)	熔融炭酸塩形 Molten Carbonate (MCFC)	固体電解質形 Solid Oxide (SOFC)	固体高分子形 Polymer Electrolyte (PEFC)
電解質	りん酸 (SiCなどのマトリックスに含浸) H ⁺	熔融炭酸塩 (Li-Na/K系) CO ₃ ²⁻	固体酸化物 (シリコニア系) O ²⁻	固体高分子膜
作動温度	150~200℃	600~700℃	700~1000℃	常温~100℃程度
触媒 (アノード /カソード)	Pt /Pt, Pt合金	Ni系 /Ni酸化物	Ni系 /La系	Pt, PtRu /Pt, Pt合金

本稿では、燃料電池の内部では何が起きているのか、発電性能はどのような因子に依存しているのかなどについて、燃料電池用電極触媒の開発に関わってきた筆者の視点から、主に電極触媒に

焦点を当てて解説する。

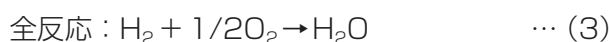
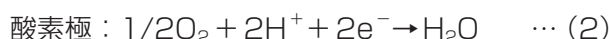
2 燃料電池の基本

2.1 燃料電池の反応

図1は、家庭用燃料電池「エネファーム」や燃料電池自動車に使われている固体高分子形燃料電池の発電原理の模式図である。この図では「単セル」と呼ばれる電池の最小構成単位を示している。実際の電池は、この単セルを直列に多数積み重ねた「スタック」にして高電圧出力を得る。

単セルの中央には電解質が配置されており、この電解質の種類によって冒頭に挙げた4つのタイプに分類される。固体高分子形では厚さ数十μm程度の水素イオン交換膜が用いられており、水素イオン伝導性を保持するために適度な加湿が必要である。

膜の両側に負極(水素極, アノード)と正極(酸素極, カソード)が配置し、水素と酸素がそれぞれの極に供給され、次の電気化学反応が触媒の存在下で進行する。



式(1)の水素酸化反応(酸化:電子の引き抜き)で生成した電子が外部回路を通り電力として利用される。この電子は、酸素極に供給される酸素およびアノードから電解質膜中を移動してきた水素

イオンと最終的に反応し、式(2)の酸素還元反応(還元:電子の受け取り)が進んで水が生成する。

式(1)と式(2)の反応を効率よく進めるためには触媒が必要で、運転温度が比較的低いりん酸形と固体高分子形では、低温でも活性の高いPt系触媒が使われている。

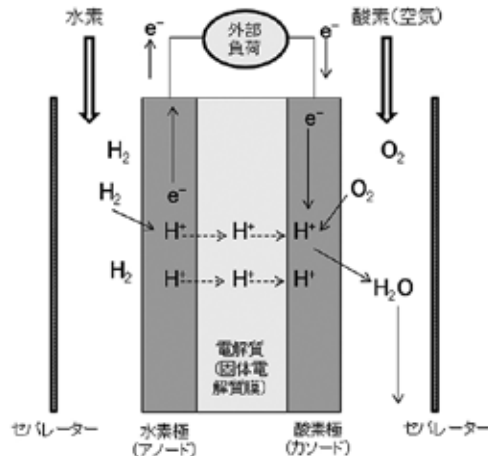


図1 燃料電池の発電原理

2.2 燃料電池の電圧低下

図2に示したように、電池の実際の発電時には次の4つの因子により電圧降下が起こる。

- 内部電流抵抗過電圧 (水素の電解質膜通り抜け)
- 抵抗過電圧 (オームの法則に従う損失)
- 活性化過電圧 (触媒活性化による損失)
- 濃度過電圧 (ガス拡散性不足による損失)

「過電圧」は、反応を継続して進めるために「平衡状態から過剰に印加される電圧」で、図2では「電圧降下」として現れる。活性化過電圧において、式(1)よりも式(2)の過電圧が大部分を占め、カソード触媒の活性向上が電池性能向上に大きく寄与する。

水素-酸素型の燃料電池の理論起電力は1.23 V (@25 °C) であるが、発電時には上に挙げた4つの因子による電圧降下が現れ、高電流運転ほど電圧降下が大きくなり、損失分は排熱となって放出される。「エネファーム」ではこの排熱をお湯として回収し、いわゆるコジェネレーションシステムとして80%以上のエネルギー効率で運転されている。

2.3 Pt触媒

電解質膜は両側からアノード触媒層とカソード

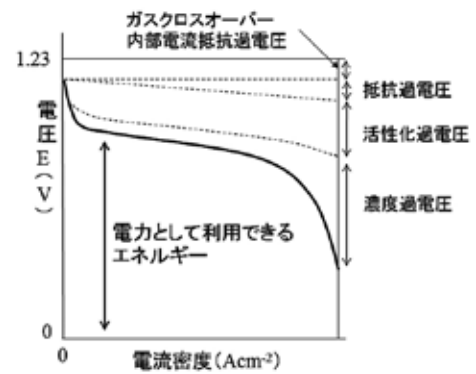


図2 燃料電池の電圧降下

触媒層に挟まれおり、その外側にはガスを拡散させるための多孔質ガス拡散層が配置している。この様子を図3の模式図に示す。触媒層は、導電性カーボン系粉末材料表面にナノスケールのPt粒子が担持された触媒と水素イオン導電性電解質とが3次元ネットワークを形成し、ここに反応ガスが拡散して、Pt粒子と電解質と反応ガスの「三相界面」で式(1)と(2)の反応が両極でそれぞれ進行する。

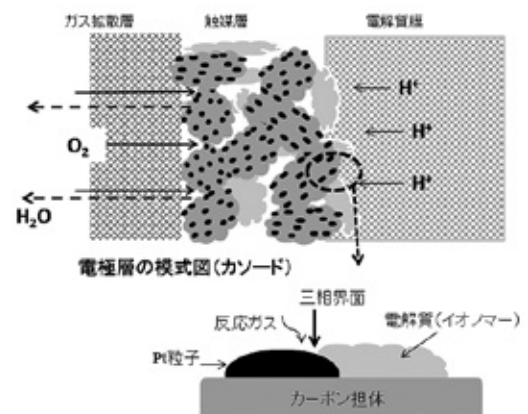


図3 電極層の模式図

3 電極触媒の活性と耐久性

3.1 電極触媒の活性支配因子

触媒活性は反応速度すなわち電流値の大小であり、電流はPt粒子表面を介して流れるため、電池の出力を電極幾何面積当たりの電流密度 (Acm^{-2} - 電極) で表す場合、次のように表現できる。

$$\begin{aligned} & \text{電流密度 (Acm}^{-2} \text{ - 電極)} \\ & = \text{比活性 (Acm}^{-2} \text{ - Pt)} \times \text{Pt比表面積 (cm}^2\text{g}^{-1} \text{ - Pt)} \\ & \quad \times \text{Pt触媒量 (gcm}^{-2} \text{ - 電極)} \quad \dots (4) \end{aligned}$$

Ptは非常に希少で高価な元素のため、使用量を減らしつつ比活性と比表面積を増大させることが電池出力向上に重要である。

3.2 Pt比表面積

Pt比表面積の増大には粒子径をより小さくすることが必要である。Pt粒子が球形の場合、直径2 nmで理論上約 $140\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の比表面積となる。小さな粒子は凝集しやすいため、導電性カーボン粉末を担体（下地材）に用い、その表面上にPt粒子を分散・固定化して小さな粒子径を保持している。しかし担体とPt粒子の界面は反応に寄与せず、実効的なPt表面積はその分減少する。また、図3に示した通り、露出しているPt粒子表面がすべて反応に寄与するわけではなく、反応場である三相界面を多く発現させるように電極を作製する必要がある。

燃料電池の出力変動により酸素極の電位が上下動を繰り返し、カソードのPt粒子が粗大化することが知られている。初期のPt比表面積はPtの担持量が少ないほど大きく、一般的には担体の比表面積が大きいほどPt粒径が小さな触媒を作製できる。しかし電位変動を繰り返すと、小さなPt粒子ほど速く粗大化していく。これは触媒の活性低下につながる。粒子径増大を抑制することは、カソード触媒の活性と耐久性を考える上で重要である。

3.3 比活性

式(4)の比活性の向上のために、これまでに多く試みられてきた方法はカソード触媒の合金化である。図4にはPt触媒とPt合金触媒の比活性(Specific Activity)を示した¹⁾。合金化により比活性が増大する。しかし、長期運転中に脱合金化が進んで比活性の減少が起こり得るため、安定な合金触媒の開発が必要である。

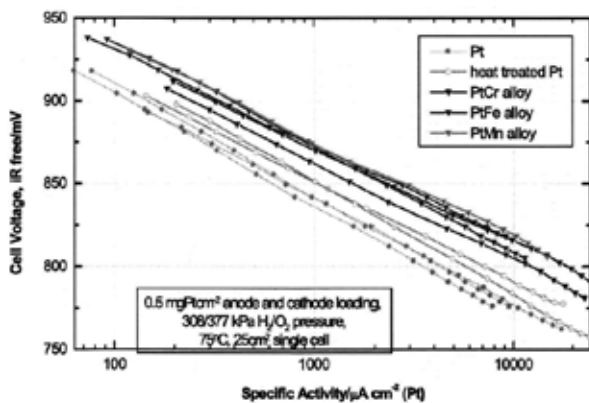
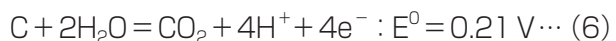


図4 Pt触媒とPt合金触媒の比活性¹⁾

3.4 カーボン担体の耐久性

図2では電池の出力を「電圧」で表しているが、これはアノードの「電位」とカソードの「電位」の「電位差」である。アノードの水素酸化反応の標準電極電位は0 V、カソードの酸素還元反応では1.23 V (@25 °C) であるから、理論起電力は $1.23 - 0 = 1.23$ (V) となる。実際の運転時にカソードは、開回路時の高電位と高負荷運転時の低電位の間を変動するが、触媒担体にカーボン材料を使用しているため、運転時には次の電気化学反応が進行し得る。



カソード電位が式(5)と(6)の平衡電位 E^0 よりも高い時には酸化方向つまり電子を放出する方向へ反応が進み、カーボンが酸化消失する。触媒担体のカーボンが腐食すると、図3に示したPt粒子が触媒層中の3次元ネットワークから分離・孤立してしまい、反応に寄与しなくなる。また、触媒層の構造や担体表面の状態（濡れ性など）が変わることで、反応ガスに含まれている膜加湿水やカソード生成水などが触媒層中に滞留しやすくなる「フラッディング」現象が起き、ガス拡散性が低下することで図2に示した濃度過電圧の増加により出力が低下する。

このカーボン担体の電気化学的腐食は、固体高分子形よりも先に開発が始まったりん酸形では非常に重要視されてきた。基本的には黒鉛化度の高い（黒鉛の(002)結晶面の間隔がより小さい）材料が使われている。式(5)(6)が平衡論上進む電位であっても、速度論的にどの程度進むかは担体の黒鉛化度やその他の性質に依存する。また、セパレーターに導電性カーボン材料を使用している場合には、触媒担体だけでなくセパレーターの腐食も起こり得るため、ここにも黒鉛系材料を使用する必要がある。

4 その他の材料腐食問題

4.1 電池起動時のカソード腐食

燃料電池の起動時にカーボン部材が腐食する現

象が知られている²⁾。図5は、両極に空気が充満している状態からアノードに水素を導入し始めた時の模式図である。アノードには導入した水素と充満していた空気との界面（水素フロント）が形成される。この時、水素と接している触媒上では水素酸化反応により水素イオンと電子が生成し、水素イオンは膜中をカソード側へ移動して酸素還元反応で消費される。水素極内には水素フロントを境に電位差が生じ、電子は水素フロントの先の酸素が存在する領域へ移動して酸素還元反応が進行する。この酸素還元反応を進めようとして、カソード側で水素イオンが生成する反応を起こすことになる。起き得る反応は式(5)、(6)または式(2)の逆反応($E^0 = 1.23\text{ V}$)が考えられ、水素イオンを速く供給しようとして、カソードの一部が局所的に異常な高電位(1.5 V程度)になる現象が起きる。電位的に式(6)が一番進みやすいと考えられ、実際にカーボン腐食が進行する³⁾。このような高電位下ではPtの溶出($\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$, $E^0 = 1.19\text{ V}$)も起こり得る。図5のような状況にならない運転方法を工夫する必要がある。

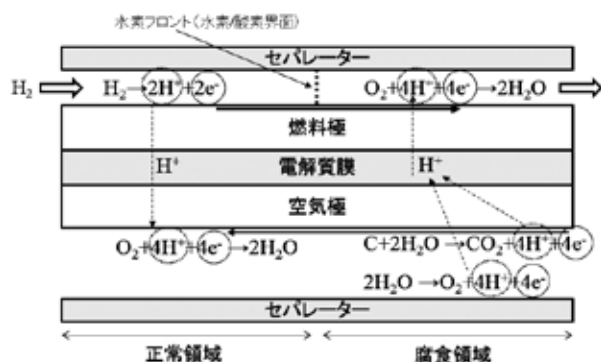


図5 燃料電池起動時のカーボン腐食

4.2 燃料欠乏時のアノード腐食

スタック内の各単セルに水素燃料が均等に供給されない場合、水素欠乏を起こした単セルのアノードでは、水素酸化に代わって水素イオンを生成する反応を起こす必要がある。そこで式(5)(6)の反応や式(2)の逆反応により水素イオンの供給を十分な速度で賄おうとしてアノード電位が異常に高くなり、カソードとアノードの電位が逆転する「セル転極（セルリバーサル）」現象

が起こって、アノード側のカーボン材料が腐食する。また、異常な高電位によりアノードのPt触媒の溶出も起こり得る。運転中に水素欠乏が起きないようにセル構造や運転方法が求められる。

5 おわりに

電極触媒に使われているPtは希少（年間供給量が約200トン）で高価なため、使用量の低減や更なる性能向上のための研究開発が世界中で行われている。日本でもコアシェル型Pt触媒、非Pt系触媒、非カーボン系担体など、様々な開発が進められているが⁴⁾、ここでは紙幅の都合で割愛した。

水素は二次エネルギーであるが、再生可能エネルギーに基づいた社会を構築していく中で、水素エネルギーの位置付けはますます重要となる。21世紀の技術者が開発した水素エネルギー技術が、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。そこに技術士が貢献することが、技術士法の「公益確保の責務」、技術士倫理綱領の「持続可能性の確保」に適うものと信じている。

<引用文献>

- 1) 森田敬愛：固体高分子形燃料電池電極触媒開発の現状と課題，自動車技術会春季大会燃料電池フォーラム予稿集，pp.13-16，2005年5月
- 2) Carl A. Reiser, et al.: A reverse-current decay mechanism for fuel cells, *Electrochem. Solid-Sate Lett.*, 8, A273-A276, 2005
- 3) 伊藤仁ほか：固体高分子形燃料電池における触媒層劣化現象とその電気化学的評価法，炭素，No. 266, pp. 21-30, 2015

<参考文献>

- 4) 平成27年度NEDO新エネルギー成果報告会 燃料電池・水素分野予稿集

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

