

燃料電池電極触媒の基本特性と耐久性

1 はじめに

燃料電池は、使われている電解質の種類により主に4種類に分類される(表1)。この中で比較的運転温度が低いりん酸形(PAFC)と固体高分子形(PEFC)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。

本稿では、燃料電池自動車や家庭用燃料電池「エネファーム」に使われているPEFCの心臓部で働く電極触媒の基本特性と耐久性についての基本事項を解説したい。

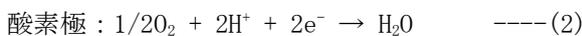
表1 燃料電池の種類

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

2 燃料電池の基本

PEFCでは電解質として厚さ数十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は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、水素がアノードに、酸素(通常は大気中の酸素)がカソードに供給され、次の電気化学反応が触媒の存在下で進行する。



式(1)の水素酸化反応で生成した電子が外部回路を通り、電気エネルギーとして利用される。

1組のアノード/電解質膜/カソードの両側をガス供給のためのセパレーターで挟んで構成された単電池(単セル)の理論起電力は1.23V(@25°C)であるが、ガスの膜透過(クロスリーク)や酸素還元反応の多段平衡反応などの影響により、実際の開回路電圧は1V程度である。また発電時には次の3つの因子による電圧降下が現れ、損失分は排熱となって放出される。

- ・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)
- 「エネファーム」ではこの排熱をお湯として回収し、コジェネレーションシステムとして90%以上(LHV基準)のエネルギー効率で運転されている。実用上、必要な高電圧を得るためには、単セルを多数積層した「スタック」の形で発電する。

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触媒層に挟まれており、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1の模式図に示す(カソード側のみ)。

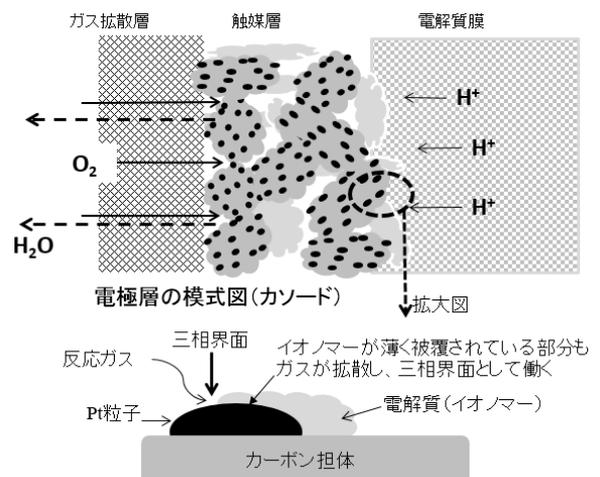


図1 電極層の模式図

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（イオノマー）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)の反応が各極で進行する。厳密な三相界面は線状になるが、Pt触媒上をイオノマーが薄く被覆した部分も、溶解したガスがPt表面上へ速く拡散していき三相界面として働く。三相界面を多く形成させることでセル出力が向上する。

4 電極触媒の活性

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($A_{cm^{-2}}$ -電極)で表す場合、次の様に表現できる。

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

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。

Pt比表面積を大きくするためには、ナノスケールのPt粒子を担体上に高分散担持する手法が一般的である。Pt粒子が球形の場合、直径2nmで理論上約 $140m^2g^{-1}$ の比表面積となる。基本的には担体の比表面積の増大とともに担持Pt粒子の粒径は小さくなるが、担体の表面性状や細孔構造、触媒調製法によってPt比表面積は大きく変わる。

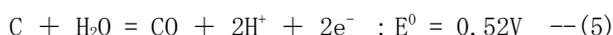
比活性の向上のために、これまでに多く試みられてきた方法はカソード触媒の合金化である。第一世代型といわれ、いち早く実用化へ向かって開発が進められたPAFCでは、様々なカソード合金触媒が検討されてきて、実際に2元系、3元系の合金触媒が使われている。PEFCにおいても、同様な合金触媒が適用されてきており、今も更なる高性能化を目指して様々な合金触媒が検討されている。

5 電極触媒の耐久性

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。これは触媒の活性低下につながる。

Pt粒子径の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。

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(0.5~0.6V程度)の間に曝されるため、次の電気化学反応が進行しうる。



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1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が変わる(濡れ性が増加)ことで、反応ガス中の膜加湿用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「フラディング」現象が起き、ガス拡散性が低下(濃度過電圧の増加)することで出力が低下する。

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。

6 終わりに

電極触媒に使われているPtは、希少な元素で(世界の年間供給量が約200~250トン)価格も高く(2018年5月末で約¥3,500/g)、性能を向上させつつ使用量を低減することが必要である。Pt触媒の性能向上のための最近の研究開発動向については、この後の記事で解説したい。

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

連絡先 (ki-peoffice@mbr.nifty.com)

