

白金代替燃料電池触媒の開発

稲本将史* 栗原英紀*

Development of Platinum Alternative Catalyst as Fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

燃料電池は水素を燃料とし、排出が水のみである非常にクリーンな電源装置として期待されるが、酸素還元触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。本研究では白金を用いない酸素還元触媒である酸素欠損型酸化ジルコニウムに着目した。センターの独自技術である「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CF-P)」により酸化ジルコニウムに酸素欠損を生じさせ、処理時に硫黄を添加して撥水性を付与させることで、酸素還元開始電位0.80V、電流密度0.12mA/mg@0.6Vを得た。XPS測定の結果は酸素が欠損していることを示唆した。

キーワード：酸素還元触媒，酸化ジルコニウム，プラズマ，硫黄

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換する非常にクリーンな電源装置である。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴を持つことから、家庭用発電、自動車用動力源、小型電源(携帯電話、パソコン用)として期待される¹⁾。

PEFCの課題の1つには触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金または白金/炭素混合材料が用いられている。白金はおおよそ5000円/gと非常に高価でありながら、燃料電池車には80g程度使用されると考えられる。また、前記した用途でPEFCが普及すると白金の資源量も問題である。地球が埋蔵している白金をすべて燃料電池車に使用するとおおよそ4億台弱製造できる¹⁾。

しかし、世界の自動車台数が10億台を超えた現在、既存の白金を用いた触媒だけでは燃料電池車への切り換えは困難である。

従来、酸化ジルコニウム、酸化タンタルなどの遷移金属酸化物の酸素欠損部分が触媒能を持つことが報告されており^{2,3)}、白金触媒の代替候補として有望である。本研究では、比較的安価である酸化ジルコニウムを原料に、酸素欠損には当センター独自の技術である「カーボンフェルト電極を用いたマイクロ波放電プラズマ(CF-P)^{4,6)}」を用いる。また、酸素欠損部には水が吸着しやすい⁷⁾。生成した水によって触媒能が失われると考えられ、撥水性の付与が必要とされる。そこで、CF-Pによって酸化ジルコニウムに酸素欠損を生じさせると同時に硫黄をドーピングして撥水性を付与することを試みる。

2 実験方法

2.1 触媒の合成

酸化ジルコニウム(ZrO_2)と硫黄(S)を遊星

* 戦略プロジェクト推進担当

ボールミル (500rpm, 1hr) によって粉碎混合し、その後、CF-P 合成を行った (図 1)。混合した原料をカーボンフェルトに挟み、ガラス容器に入れ、減圧しながら 2.45GHz のマイクロ波を照射して硫黄ドーブ酸素欠損型酸化ジルコニウム触媒 (S-ZrO_{2-x}) を得た。S-ZrO_{2-x} とケッチェンブラックを遊星ボールミルで混合した後、あらかじめポリフッ化ビニリデン (PVDF) と N-メチル-2-ピロリドン (NMP) からなる結着剤を加えて混合し、スラリーを作製した。それをカーボンペーパーに塗布し、110°C, 3h 乾燥したものを電極とした。(SZrO_{2-x}:ケッチェンブラック:PVDF = 10:1:3)

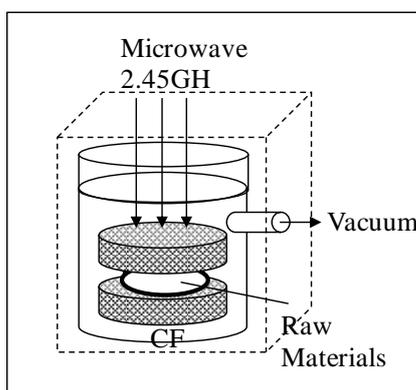


図 1 CF-P 概略図

2.2 評価

S-ZrO_{2-x} 触媒の電気化学評価は、0.5M H₂SO₄ 液中に窒素及び酸素をバブリングして、3 極セルを用いて行った。参照極には可逆水素電極 (RHE), 対極には白金板を用いた。触媒の電気化学安定性は、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて、窒素通気下、掃引速度 50 mV/s, 電位範囲 0.05–1.00V, 10 サイクルの条件で評価した。酸素還元能は、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を用いて、窒素及び酸素通気下、掃引速度 5.0 mV/s, 電位範囲 0.05–1.0V の条件で評価した。電流密度は 0.6V 時の値とした。

S-ZrO_{2-x} 触媒の酸素欠損は X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて評価した。

3 結果と考察

ZrO₂:S の混合比, CF-P 処理時間と LSV の結果を表 1 に示す。それぞれの混合比において 30sec の処理では酸素還元能が発現しなかった。混合比 1:1 の場合, 60sec 及び 120sec の処理で酸素還元開始電位 0.80V, 電流密度 0.12mA/mg が得られ, 180sec まで処理時間を延長すると酸素還元開始電位は低下し, 電流密度は向上した。また, 混合比 1:5 では 60sec では発現しなかった酸素還元能が, 120sec 処理すると発現した。硫黄無添加と比較すると, sample F と sample I では電流密度が同値で, 酸素還元開始電位がやや低下した。これは酸素欠損部が硫黄によって阻害された可能性が考えられる。一方で, sample D と sample E では酸素還元開始電位が向上した。硫黄に起因する撥水効果によって, 酸素欠損部が発電反応によって生成した水に阻害されなくなったと考えられる。しかしながら, 硫黄は電子伝導性が低いことから電流密度が低下したと考えられる。CF-P 処理開始後 30sec 程度から青いプラズマが見られ, 硫黄の混合比の増大に伴ってプラズマ発生時間も延長したことから硫黄プラズマと推察される。この硫黄プラズマによって触媒表面に変化があると考えられ, 電極の接触角を測定すると酸素還元能が得られた電極は接触角 >90°, 触媒能の無い電極は接触角 <90°であった。従って, 撥水性は重要と考えられる。今後, S-ZrO_{2-x} 触媒の表面や硫黄状態の分析などで原理を明確にしたい。

表 1 条件と LSV の結果

ZrO ₂ :S [mol比]	CF-P時間 [sec]	酸素還元開始電位 [V]	電流密度 [mA/mg]	sample
10:1	30	-	-	A
	60	-	-	B
1:1	30	-	-	C
	60	0.80	0.12	D
	120	0.80	0.12	E
	180	0.64	0.20	F
1:5	30	-	-	G
	60	-	-	H
	120	0.63	0.20	I
S無し	60	0.70	0.20	J

図2に CV の測定結果を示す。10 サイクル後も2サイクル目と同様の曲線を描き、硫黄の溶解ピークなどは見られなかった。CF-P 処理時に硫黄の揮発または酸化分解が懸念されたので、硫黄炭素同時分析装置で S-ZrO_{2-x} 触媒中の硫黄含有量を測定すると 10wt% 検出された。従って、SZrO₂ が合成され、その硫黄は溶解しにくいと考えられる。

図3に S-ZrO_{2-x} の Zr 3d XPS スペクトルを示す。破線は ZrO₂ のピーク位置 (ZrO₂ 3d5/2 : 182.7, ZrO₂ 3d3/2 : 184.7) を示している。それぞれのピークが低エネルギー側にシフトし、酸素欠損が生じていることが示唆された。

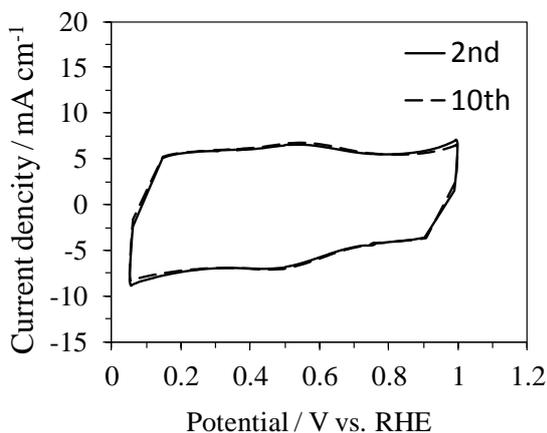


図2 CV 測定結果 (混合比 1:1, CF-P 60sec)

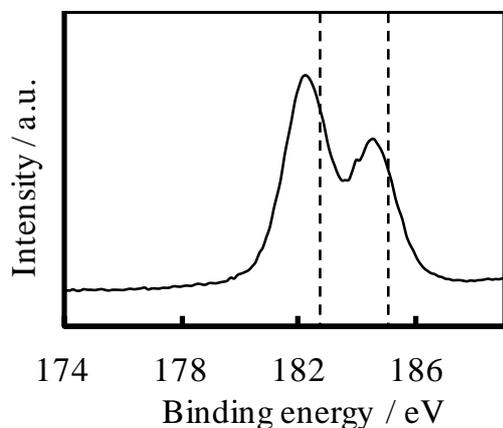


図3 Zr 3d の XPS スペクトル (混合比 1:1, CF-P 60sec)

4 結論

本研究では、カーボンフェルト電極を用いたマイクロ波放電プラズマ合成 (CF-P) を用いて「硫黄ドープ酸素欠損型酸化ジルコニウム (S-ZrO_{2-x})」の開発を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- ・ CF-P 処理によって ZrO₂ に酸素還元能を付与することができた。
- ・ 硫黄を添加して所定条件で CF-P 処理をすると、酸素還元開始電位が 0.80V, 電流密度 0.12mA/mg となった。
- ・ 硫黄ドープにより撥水性が付与された。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦 教授、神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 氏に感謝致します。

参考文献

- 1) K. Ota and A. Ishihara, 粉砕, **55**, 48 (2012)
- 2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **25**, 129-139 (2009)
- 3) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, B400-B406 (2008)
- 4) H. Kurihara and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 5) M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima, 表面技術, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) H. Fukui, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **72**, 633-639 (1999)