

燃料電池用白金代替触媒の開発

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。当センターで開発した「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、硫黄をコーティングした触媒を開発した(S-ZrO_{2-x})。この触媒の電気化学特性評価を行った結果、酸素還元開始電位0.73 V、電流密度0.0476mA cm⁻² (0.6V時) を得た。

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。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車には一台当たり80g程度使用される。地球が埋蔵している白金をすべてPEFC燃料電池車に使用してもおよそ4億台分である¹⁾。世界の自動車台数が10億台を超えた

現在、既存の白金触媒だけでは燃料電池車への切換えは困難である。

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。以前、我々は「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(CF-P)^{4,6)}」を用いて、酸化ジルコニウム(ZrO₂)に酸素欠損を生じさせ、硫黄の添加による撥水性を付与した硫黄ドーブ酸素欠損型酸化ジルコニウム触媒(S-ZrO_{2-x}触媒)について報告した⁷⁾。この触媒は、粒子が大きいために電極から触媒が脱落するなど、触媒性能に限界があった。そこで、塗工電極の耐久性および比表面積の増大による触媒性能向上のために、微粒子化したZrO₂を用いて合成したS-ZrO_{2-x}触媒について電気化学的評価を行った。

* 戦略プロジェクト推進担当

2 実験方法

2.1 触媒の合成

塩化酸化ジルコニウムの加水分解を利用した水和ジルコニア微粒子合成法により微粒子の ZrO_2 を得た。⁸⁾ すなわち、塩化酸化ジルコニウム（和光純薬工業株式会社製）1.62 g を水 200 ml に溶解させ、85°C に保持してスターラーで攪拌し、33%アンモニア水 350 μ l を 10 分おきに 3 回添加し、 ZrO_2 を析出させた。この ZrO_2 を回収して乾燥した。

上記で得た ZrO_2 と硫黄（和光純薬工業社製）を遊星ボールミル（500rpm, 1 時間）によって粉碎混合した。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 S- ZrO_{2-x} を得た。S- ZrO_{2-x} とケッチェンブラック（ライオン社製）を 1 : 1（質量比）で遊星ボールミルを用いて混合した粉末 20 mg と、Nafion 溶液（シグマアルドリッチ社製）をエタノールで 1/10 希釈した分散液 2.0 ml を結着剤として加え、20 分超音波分散し、スラリーを作製した。それをグラッシーカーボン電極に塗布し、常温、窒素雰囲気中で 30 分乾燥したものを電極とした。

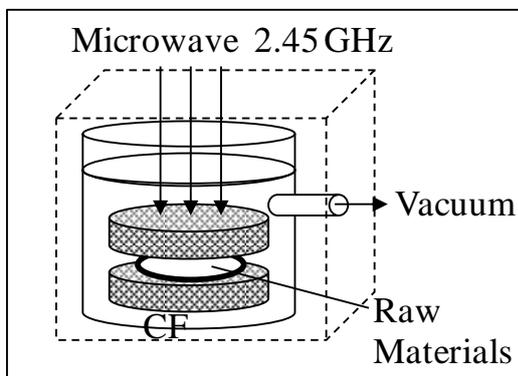


図 1 CF-P 概略図

2.2 触媒の電気化学特性評価

S- ZrO_{2-x} 触媒の電気化学特性は、0.5M 硫酸中に窒素及び酸素通気下で、サイクリックボルタメトリー（CV）を行い、評価した。参照極には可逆水素電極（RHE），対極には白金ワイヤーを

用いた。触媒の電気化学安定性は、走引速度 50 $mV s^{-1}$ ，電位範囲 0.05–1.2V，10 サイクルの条件で評価した。酸素還元能は、窒素及び酸素通気下，走引速度 10 $mV s^{-1}$ ，電位範囲 0.05–1.2V の条件で評価した。

ZrO_2 の粒子径は粒度分布測定，走査型電子顕微鏡（SEM），結晶構造は X 線回折装置（XRD），X 線光電子分光分析（XPS）を用いて測定した。

3 結果と考察

合成した酸化ジルコニウムの粒度分布の測定結果を図 2 に示した。150nm ~ 350nm に 1 つ目の分布がみられ、10 μ m 付近に 2 つ目の分布がみられた。1 次粒子は 200nm 程度であった。また、10 μ m 程度の粒子は凝集した 2 次粒子であると推察できる。SEM 観察（15.0 kV, $\times 2$ 万倍）でも同様の結果と推察された（図 3）。Fryer らは塩化酸化ジルコニウムの加水分解を用いて、50nm 程度の ZrO_2 粒子の生成を報告⁹⁾していることから、塩化酸化ジルコニウム濃度，攪拌速度，時間，温度などを最適化する必要がある。

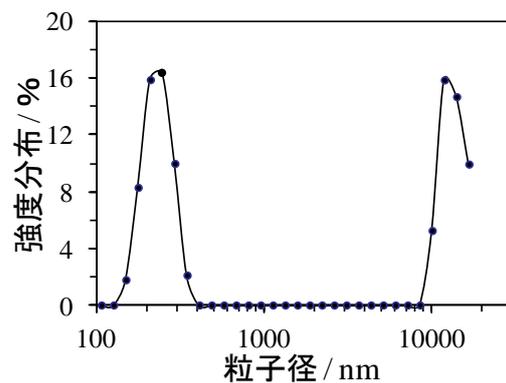


図 2 粒度分布

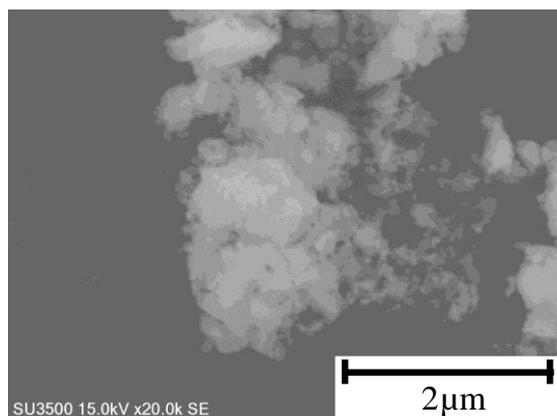
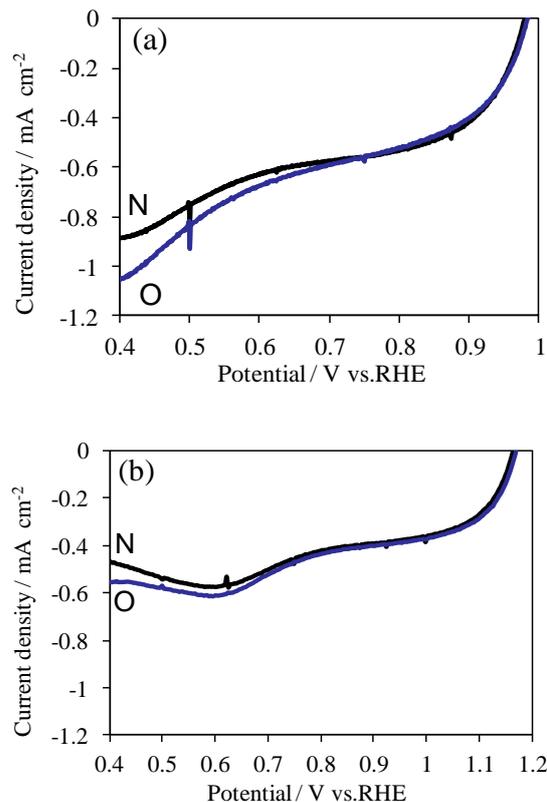


図3 SEM像

S-ZrO_{2-x} 触媒および ZrO_{2-x} 触媒（硫黄を無添加）の CV を図4に示した。ZrO_{2-x} 触媒は還元開始電位が 0.68 V，電流密度 0.0051 mA cm⁻²（0.6 V 時；電流密度 = （酸素ガス通気下の電流密度） - （窒素ガス通気下の電流密度））であり，S-ZrO_{2-x} 触媒の還元開始電位は 0.73 V，電流密度 0.0476 mA cm⁻²（0.6 V 時）であった。これらの結果から，硫黄コーティングによる表面の撥水性によって酸素欠損部分へ生成した H₂O が吸着せず，触媒性能が向上したと推察できた。また，面積当たりの塗布量を変化させても酸素還元開始電位および電流密度はほとんど変化しないことから，導電性が不十分であることが考えられた。Reeve らは導電材として混合している炭素材料（XC-72）を還元雰囲気で焼成する等の処理によって酸素還元開始電位が変化したと報告していた¹⁰⁾。ZrO₂ と硫黄は導電性の低い材料であることから，導電パスを確保することによって電流密度の向上が見込めた。現状では電圧，電流密度とも実用化するほどの性能は得られていないが，活性点があることを確認できた。


 図4 CV結果：(a) S-ZrO_{2-x} 触媒，(b) ZrO_{2-x} 触媒

微粒子化した ZrO₂ と，それを 250°C 焼成したものを，CF-P 処理したものの XRD 測定の結果を図5に示した。微粒子化した ZrO₂ は塩化アンモニウムに類似する XRD パターンと 30° 付近に幅広のピークがみられた。塩化アンモニウムは原料の塩化酸化ジルコニウムの塩素と，析出のために添加したアンモニア水が反応して生成したと考えられた。この結果から析出させて回収したばかりの ZrO₂ は非晶質であることが推測できた。また，250°C で焼成したものは単斜晶の ZrO₂ の XRD パターンに一致した。CF-P 処理したものは ZrO₂ とほとんど同様の XRD パターンであるが，全体的にやや低角度側にシフトしており，ZrO_{1.95} の XRD パターンに一致した。従って，微粒子化した ZrO₂ に CF-P 処理した材料は酸素欠損が生成したと推察された。また，S-ZrO_{2-x} 触媒の Zr 3d の XPS スペクトルでも同様の結果が得られた（図6）。すなわち，CF-P 処理後は処理前よりも高エネルギー側にピークがシフトしていることから，酸素欠損が生成したと推察された。

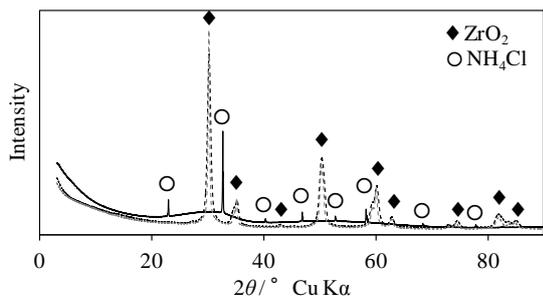


図5 XRD 結果 (— 微粒子酸化ジルコニウム, ---250°C焼成, — CF-P 処理)

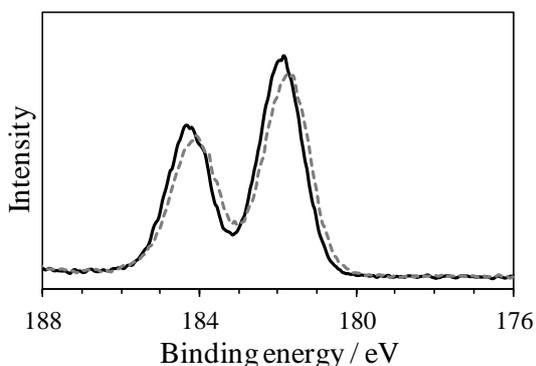


図6 S-ZrO_{2-x} 触媒の Zr 3d XPS スペクトル (---CF-P 処理前, —CF-P 処理後)

4 まとめ

ZrO₂ を微粒子にしたことで触媒性能が向上した。しかしながら実用化に至る性能は得られなかった。ZrO₂ と硫黄は導電性が非常に低いので、導電パスの確保にひと工夫することで電流密度が向上できると推察した。

本研究では、CF-P 処理を用いて S-ZrO_{2-x} の開発を検討し、以下の結論を得た。

- ・塩化酸化ジルコニウムの加水分解による水和ジルコニア微粒子合成法を用いることで、1 次粒子が 150nm ~ 350nm の ZrO₂ を得た。
- ・S-ZrO_{2-x} 触媒は酸素還元開始電位が 0.73V、電流密度 0.0476 mA cm⁻² (0.6 V 時) となった。
- ・S-ZrO_{2-x} 触媒の構造分析の結果、ZrO_{1.95} に一致する XRD パターンとなり、XPS では CF-P 処理前後で Zr 3d スペクトルが高エネルギー側にシフトした。

謝辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員としてご

指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

また、TKF ミニインターンシップ制度の指導官としてご指導、ご協力いただいた神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 博士に感謝致します。

参考文献

- 1) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **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, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第12巻 (2014)
- 8) A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **3**, 146(1964)
- 9) J. R. Fryer, J. L. Hutchison, and R. Paterson, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 238(1970)
- 10) R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S.A. Haydock, and S. C. roy, *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 3463(1998)