

平成22年 5月21日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760529

研究課題名 (和文)

中温作動形燃料電池のための新規電極触媒の開発および電極/電解質界面の構築

研究課題名 (英文) Development of new electrocatalysts and electrode/electrolyte interface for intermediate-temperature fuel cells

研究代表者

松井 敏明 (MATSUI TOSHIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90378802

研究成果の概要 (和文) : 150-300°C で作動する固体電解質形燃料電池のための新規電極触媒 (アノード・カソード) の開発および設計指針の確立を目指し、運転環境下 (中温・強酸性) において安定である酸化物担持貴金属触媒やカーバイド系の電極触媒を検討した。酸化物担持貴金属触媒では、活性種が低担持量の場合に一般的な電極である Pt/C と同等の水素酸化能や酸素還元能を有することを明らかにし、新規触媒の可能性を示した。一方で、比較的表面积の小さな酸化物担体上に活性部位を高分散担持する手法の開発が今後の進展に不可欠な要素であることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文) : In this study, the oxide-supported precious metal electrocatalysts and the carbide-based electrocatalysts were fabricated for intermediate-temperature fuel cells operating in the temperature range of 150-300 °C. For the oxide-supported electrocatalysts with a small loading of precious metals, the electrochemical activity for the hydrogen oxidation or oxygen reduction was comparable to that of conventional platinum/carbon electrocatalysts. This result suggested the feasibility of new electrocatalyst with a small amount of precious metals. However, it was also clarified that it is essential to develop the fabrication procedure of electrocatalysts with high dispersion of active sites over oxide supports with a relatively low surface area.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，触媒・資源化学プロセス

キーワード：中温作動燃料電池，電極触媒，酸化物担持貴金属触媒，金属—担体間相互作用，電極電解質界面

1. 研究開始当初の背景

近年、環境問題への意識の高まりから、

様々なタイプの燃料電池が活発に研究開発されている。なかでも固体高分子形燃料電池

(PEFC)は自動車用・家庭用電源として開発の主流となっている。しかし、作動温度が100°C以下に制限されていることに起因する問題点が多く、150~300°Cの中温域で作動可能な固体電解質形燃料電池システムの構築が求められている。提案するシステムはPEFCと比較して、i)エネルギー変換効率の向上、ii)白金電極のCO被毒耐性の向上、使用量の低減、iii)水管理の簡素化が可能等の利点が得られる。また、高温作動形である固体酸化物形燃料電池(SOFC)と比較すると、金属・樹脂材料の使用による製造コストの削減が可能、急速起動停止に有利である等の利点を備えている。したがって、現在SOFCで検討されている車載用補助電源(APU)としても期待できる。さらに温度域で競合するりん酸形燃料電池との比較では、電解質の固体化による電解質飛散の阻止が可能となり、システムの簡素化が期待される。このように中温作動燃料電池は、高温・低温作動燃料電池にはない特性を備えており、定置・移動用電源の両方において魅力的である。しかし、この温度領域において優れたイオン伝導性を有する固体電解質材料が開発されていないことから、研究開発の進展は遅れている。

これに先駆け、研究代表者は200~300°Cの中温領域で作動する新規な固体電解質形燃料電池の開発を手がけており、200°C以上で約50 mS cm⁻¹程度の優れたプロトン伝導度を有するリン酸塩複合体固体電解質(CsH₂PO₄/pyrophosphate複合体)の開発に成功している。この電解質は測定環境下で、化学的、機械的にも安定であることを実験室レベルで確認している。また、単セルを試作し、高い性能・有効性を実証している(膜厚 約1.5 mmで、最大出力密度 55 mW cm⁻²)。そこで中温作動燃料電池の実現へ向け、次のステップとして白金の使用量低減・代替を目的とした新規電極触媒の開発、および良好な電極/電解質界面の構築が重要な課題となる。しかし研究開始当初、これらの課題に対する検討例はほとんど皆無であった。そこで本研究において基礎的な検討を実施することとした。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに200~250°Cの中温領域で優れたプロトン伝導性を有する無機酸素酸塩複合体固体電解質の開発に成功している。燃料電池の作動温度を200°C以上に設定することにより電極反応活性は劇的に向上するため、PEFCと比較して白金の使用量低減およびCO被毒耐性向上の効果は大きいことが予想される。そこで次のステップとして、中温領域における固体電極/固体電解質界面で起こる電気化学反応に着目し、燃料電池システム自体の簡素化を視野に入れた

新規電極触媒(アノードおよびカソード)の開発設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

アノードおよびカソード触媒の候補には、中温・強酸性下でも安定、かつ金属-担体間の強い相互作用(SMSI)が期待される酸化物担持貴金属触媒を検討した。また、アノード触媒ではカーバイド系の材料も検討した。

1) アノード触媒

現在、燃料である水素の有効な製造手段は炭化水素の改質処理であるため、燃料中のCO濃度をppmオーダーに低減させる必要がある。そこで高い水素酸化活性を有し、数%~10%程度までのCO濃度を許容可能な電極触媒を開発することを目標とした。これにより、シフト反応器やCO選択酸化器を簡略化、または必要としないシステムの実現が見込まれる。そこで、アノード触媒の酸化物担体には構造中に水素を取り込み、かつ電子伝導性を有する水素侵入型酸化物(酸化タングステン)を用いて、Ptの使用量低減と水素酸化活性・CO被毒耐性の向上の両立を試みた。また、Pt類似の触媒作用を示すことが知られているタングステンカーバイドに着目し、Ptを用いない電極触媒としての活性を評価した。

2) カソード触媒

酸素還元反応に関する電極過電圧の低減は、低温作動燃料電池(~200°C)に共通の開発課題として挙げられる。カソードとしてはPt/Cが広く使用されているが、長時間の運転ではPtが溶出することやカーボン担体が腐食することが知られている。したがって、本研究がターゲットとする中温領域においても同様の現象が起ると予想されるが、研究開発例は皆無である。そこで白金代替カソード材料の基礎的検討として、貴金属にはPtよりも貴な金属であるAuを用いた。一般にAu電極は酸素還元に対する活性が低いことが知られているが、作製方法を含めたナノサイズ効果を明確にし、可能性を検討した。

4. 研究成果

1) アノード触媒

酸化物担持貴金属触媒として、水素侵入型酸化物を担体に用いた酸化タングステン担持白金触媒(Pt/WO₃)を検討した。

本触媒はアノードとしての使用を想定しているため、200°Cで還元処理した触媒を固体電解質に塗布して電池を作製し、白金担持量の水素酸化活性への影響を200°Cにおいて評価した。アノード過電圧曲線を図1に、Ptの電気化学的表面积を表1にそれぞれ示す。30wt.% Pt/WO₃と40wt.% Pt/Cの活性を比較したところ、Pt重量当たりの活性はPt/Cの方が高かったが、Ptの電気化学的表面积当たりの活性は30wt.% Pt/WO₃の方が良好であった。

表 1 各触媒における電気化学的表面積

Sample	Pt electrochemical surface area (m ² /mg-Pt)
40wt.% Pt/C	58
5wt.% Pt/C	73
30 wt.% Pt/WO ₃	23
5wt.% Pt/WO ₃	65

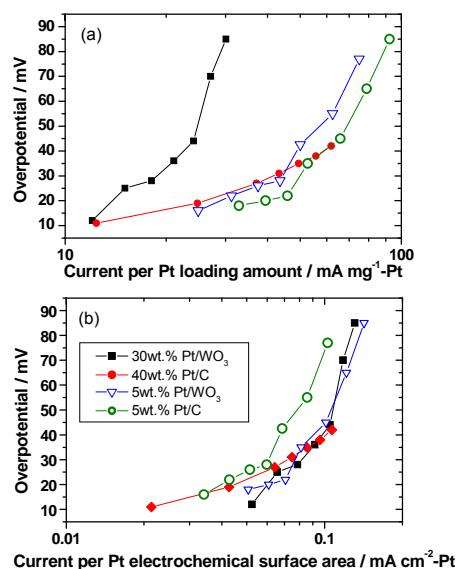
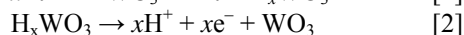
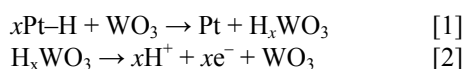


図 1 各アノード触媒の 200 °C における過電圧曲線。(a)Pt 重量当たりの電流値, (b)Pt の電気化学的表面積当たりの電流値 [30% H₂O/H₂, anode | CsH₂PO₄/SiP₂O₇ | Pt/C, 30% H₂O/O₂].

一方、5wt.% Pt/WO₃ と 5wt.% Pt/C の活性を比較すると、いずれの評価方法を用いても Pt/WO₃ の活性が高いことが明らかとなった。これは Pt の担持量が少ないことで WO₃ 担体上に Pt が高分散されていることに加え、WO₃ が解離吸着した水素のプロトン化の助触媒として機能し、下記の水素酸化反応が促進された結果と考えられる。



次に、Pt/WO₃ 触媒に 200°C または 400°C で還元処理を施し、触媒活性の改変を試みた。使用した触媒は 5wt.% Pt/WO₃ である。Pt の電子状態は還元処理温度による影響を受けなかったが、400°C の還元処理により WO₃ 担体中の W の一部が 5 価に還元されることが明らかとなった。これに対応して、X 線回折パターンにも変化が見られた。各温度で還元処理した電極の水素酸化活性を 200°C において比較したところ、Pt 重量当たりの活性は同程度であったが、Pt の電気化学的表面積当たりの

活性は 400°C で還元処理した試料の方が高かった (図 2)。これらの結果から、部分的に還元した酸化タングステン (5 価と 6 価のタングステンが共存) を担体に用いて、Pt を高分散状態にすることができれば、Pt 使用量を低減できる可能性があることが明らかとなった。

表 2 各触媒における電気化学的表面積

Sample	Reduction temp.	Pt electrochemical surface area (m ² /mg-Pt)
5wt.% Pt/WO ₃	200°C	65
	400°C	53

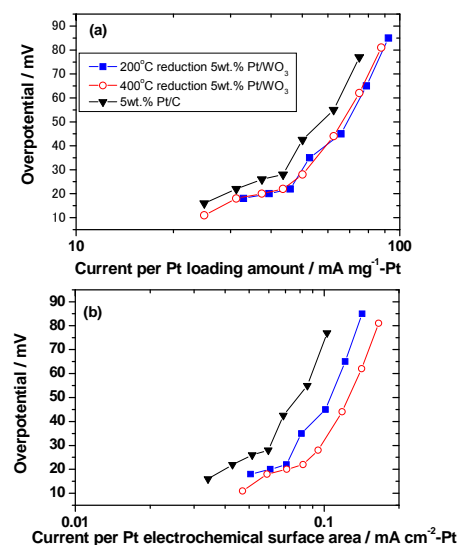


図 2 異なる温度で還元処理したアノード触媒の 200 °C における過電圧曲線。(a)Pt 重量当たりの電流値, (b)Pt の電気化学的表面積当たりの電流値 [30% H₂O/H₂, anode | CsH₂PO₄/SiP₂O₇ | Pt/C, 30% H₂O/O₂].

Pt を含まず、中温領域において高活性なアノード触媒を開発することを目的として、CH₄/H₂ 気流中、種々の温度で調製したタングステンカーバイドの電気化学的特性を評価した。650~900°C で調製した触媒の X 線回折測定を行ったところ、炭化温度が高くなるにつれて、タングステン化合物の結晶相は WO₂, W, W₂C, WC へと順に変化する傾向を示した。850°C 以上で炭化した場合、WC の単一相が得られた。続いて X 線光電子分光測定を行い、表面の W 原子の電子状態を評価した。650°C で作製した触媒では表面の W は 4 価、5 価、6 価の酸化物として、700°C 調製試料では金属 W として、750°C 以上では炭化タングステンとして存在していることが明らかとなった。次に、これらの触媒にカーボンを混合した粉末をアノードに使用し、200°C にお

いて電流 - 電圧曲線を評価した (図 3)。650°C、850°C、900°C で作製した触媒では測定中に劣化は観察されなかったが、700°C、750°C 作製触媒では急激に劣化した。700°C 調製では金属 W の単一相、750°C 調製では WC と金属 W の混合相であったことから、金属 W が含まれていると安定性に欠けることが示唆された。一方、WC の単一相から成る 850°C、900°C 調製触媒は、安定かつ比較的高い活性を示した。900°C 調製触媒と比較して 850°C 調製触媒が高い活性を示した理由は、高温で炭化処理を行うとグラファイトが析出することから、活性サイトの露出量の違いにあると考えられる。また、調製時に Ni や Co を添加することで、低温でタングステンカーバイドを作製することが可能であった。しかし、調製したタングステンカーバイドは WC 単一相ではなく、 W_2C や Co_3W_3C などの複数の化合物から成る混合相であったことから電気化学的な活性は低かった。これらの触媒は中温域においても依然として Pt/C に比べて低い活性を示し

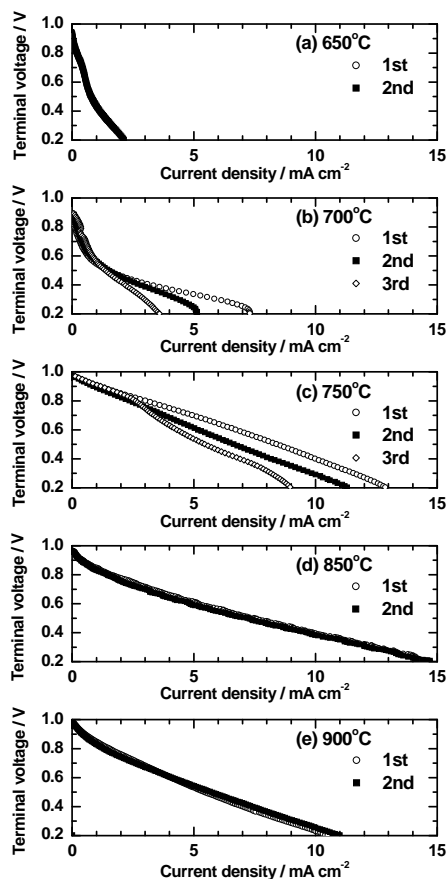


図 3 種々の温度で調製したタングステン化合物をアノードとする燃料電池の 200°C における電流 - 電圧曲線 [30% H_2O/H_2 , anode | CsH_2PO_4/SiP_2O_7 | Pt/C, 30% H_2O/O_2]. 図中の温度は調製時の温度を示す。

ており、活性の向上には、電池の作動温度の高温化や高表面積を有する WC 単一相の調製が必要であることが示唆された。

2) カソード触媒

担体に耐腐食性に優れた ZrO_2 を選択し、析出沈殿法を用いて Au/ ZrO_2 カソード触媒を作製した。透過電子顕微鏡観察により、粒子径が 2-3 nm の Au 微粒子が ZrO_2 上に担持されていることを確認した。また、Au の担持量が多くなるほど Au の粒子径が大きくなる傾向を示した。

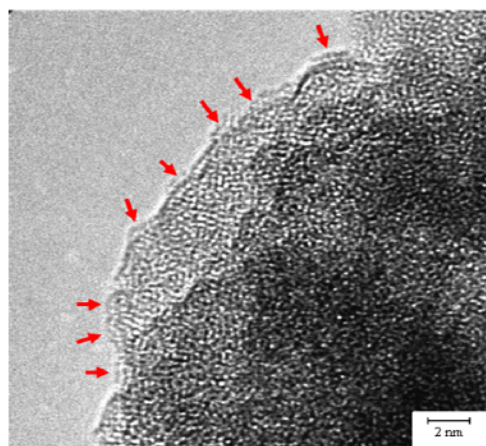


図 4 析出沈殿法により作製した Au/ ZrO_2 触媒の TEM 像。図中の矢印は金微粒子を示す。

ZrO_2 担体上の Au 担持量は ICP 発光分光分析により測定し、表 3 にまとめた。

表 3 ZrO_2 担体上の Au 担持量と仕込み量の関係

Sample	Au loading (wt.%)	
	Nominal	Observed
Sample A	1.00	0.92
Sample B	2.00	1.54
Sample C	3.00	2.03
Sample D	5.00	2.07

各触媒を比較すると、Au の仕込み比によって担持量が変わることがわかる。Sample A では仕込み比と実際の担持量がほとんど等しかった。しかし、Au の仕込み比が増えるに従い、仕込み比と実際の担持量の差が大きくなっていく傾向を示し、約 2 wt.% 程度が上限であると考えられる。析出沈殿法では溶液の pH を調整して担持量をコントロールしているため、これ以上の担持量の増加は見込めない。

また、調製した Au/ ZrO_2 の表面組成比を X 線光電子分光法 (XPS) により評価した。表 4 に Au 4f 軌道と Zr 3d 軌道のピーク面積か

ら求めた Au と Zr の表面組成比を示す。Au 担持量が増加するにつれて表面の Au の割合が大きくなる傾向を示したが、Sample B と D ではそれほど顕著な差は見られなかった。このことは、担持量の上限と相間があり、粒子径の増大を示唆している。したがって、上述のように本手法では、高分散担持が可能な Au 量に限界があると言える。

表4 Au/ZrO₂触媒上の各元素の表面組成比

Sample	Surface composition (%)	
	Au 4f	Zr 3d
sample A	1.02	98.98
sample B	1.94	98.06
sample D	2.13	97.87

次に作製した触媒を燃料電池のカソードに組み込み、200°C において酸素還元特性を評価した。なお比較の対象には、Pt を同程度担持した Pt/ZrO₂ を用いた。結果を図 5 に示す。Au 担持量の増加に伴い反応過電圧が大きくなる傾向を示した (Au 担持量: 0.92wt.% → 2.07wt.%)。XPS の結果から、担持量の増加が Au 粒子径の増大に繋がっていることが示されており、反応活性点の減少が原因と考えられる。また Au/ZrO₂(0.92wt.%) は、Pt/ZrO₂(1.33wt.%)と同程度の酸素還元能を有していることがわかる。ただし、現状では数 mA/cm² 程度の発電性能しか実現できておらず、改善が必要である。このように、Au/ZrO₂ の性能は Au の分散度と担持量で決まるため、担体の検討により分散度を維持したまま Au 担持量を増やすことが不可欠であることが明らかとなった。

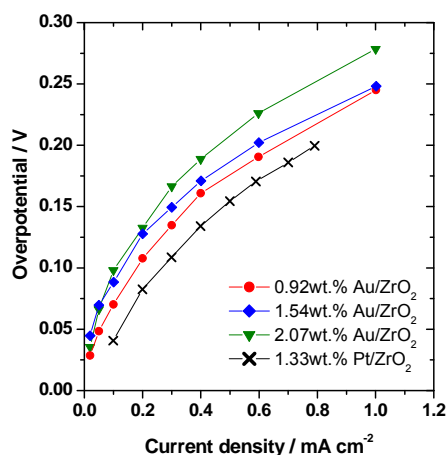


図5 Au/ZrO₂カソード触媒の200°Cにおける過電圧曲線 [30% H₂O/H₂, Pt/C|CsH₂PO₄/SiP₂O₇|Au/ZrO₂ or Pt/ZrO₂, 30% H₂O/O₂].

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- 1) 室山広樹・勝川浩至・松井敏明・江口浩一, タングステンカーバイド電極触媒の調整とその中温作動燃料電池への適用, 第 50 回 電池討論会, 2009 年 11 月 30 日, 国立京都国際会館 (京都)
- 2) S. Suzuki, T. Matsui, R. Kikuchi, and K. Eguchi, Characterization of Au/ZrO₂ oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalyst for intermediate-temperature fuel cells, PRiME 2008 Joint International Meeting, 2008.10.14, Hawaii, USA

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他] 該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 敏明 (MATSUI TOSHIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 90378802