

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## カソード触媒開発が面白い

高須芳雄

燃料電池用カソード触媒について書くのは勇気がいる。私自身が新参者であるだけでなく、最先端の研究開発現場を見ていないからである。ここでは叱責いただくことを覚悟で、最近の触媒討論会や各種研究会等で興味を持った話題に限定して駄文を労することをご容赦いただきたい。

### 1. 燃料電池車に採用された合金触媒

トヨタ自動車が他社にさきがけて発売した民生用燃料電池自動車 Mirai には固体高分子形燃料電池 (PEFC) が搭載されている。カソード触媒 (酸素を還元する側の電極の触媒) にはカーボンブラックに分散担持された白金・コバルト合金触媒が使用されているらしい。実際の触媒の組成と構造の詳細はわからないが、技術的課題が多いカソード用触媒を市販の燃料電池自動車に使用する水準にまで高めたのは敬服するばかりである。しかし、①触媒活性の向上、②白金使用量の低減、③触媒及び担体の安定性・耐久性向上、④さらには安価な新規触媒の開発などを目指して、当該企業をはじめ多くの自動車会社が研究を継続しているのは間違いない。

PEFC のカソードでは酸素分子、水素イオンならびに電子の三者が反応種であり、理想的に反応すれば水だけが生成する。したがって、反応種がスムーズに触媒表面に到達すると共に生成水が速やかに排出されることが必要である。そこで、触媒電極を製作するプロセスにおいては、一般にプロトン導電性のアイオノマーおよび撥水性の PTFE (例えばテフロン®) の各分散液が加えられている。

### 2. 多孔質シリカ層による白金触媒表面の被覆

上記の触媒電極の技術的課題のひとつとして、白金ナノ粒子触媒 (Pt/C) の白金の溶解抑制・防止がある。そのため触媒層への数種の金属酸化物 (薄膜やナノシート) の添加が検討されていたが、竹中ら (九州大学) が最近報告している多孔質シリカの利用は興味深い。すなわち、竹中らは、Pt/C 触媒表面を MTEOS (methyltriethoxysilane) 等で処理すると、メチル基を有する多孔質シリカ層が Pt/C 触媒表面に形成され、カソードの白金粒子の凝集が大幅に抑制されるだけでなく、メチル基の撥水作用によって生成水の排出が容易になることを見出したのである。しかもシリカ中の酸素分子の拡散は、水やイオノマー中の酸素の拡散より桁違いに速いとのことであり、大電流を取り出すのに有利なはずである。新しい三相界面構造の明確化など、まだまだ解明すべき課題がありそうだが、注目すべき発見・発明である。

### 3. コア・シェル触媒の面白さ

Adzic らの研究に始まった「コア・シェル触媒」の研究も多い。例えば金やパラジウムのナノ粒子表面に白金層を形成させた触媒では白金あたりの酸素還元活性は Pt/C 触媒より大幅に高い。高活性化の原因として、下地金属 (コア) の原子間隔とそれを覆う白金 (シェル) の原子間隔の違いにより、白金原子間隔にひずみが生じるとの説が有力である。面白い。しかし問題点も少なくない。例えば、①白金あたりの活性で比較すると合金触媒のとの差はさほど大きくはない、②担持触媒の表面を均質で完璧に被覆する

のは至難の業である、③貴金属でないコアの場合にはコア金属が溶解し易い、④金やパラジウムは高価など、難題が多い(私の勉強不足や独断と偏見があるかも知れぬ)。

既に、コアにコバルトやニッケルを用いる触媒や、安価なコア金属と白金シェルとの間に金やパラジウム層を形成させた触媒など、種々の組成のコア・シェル触媒が報告されている。大門ら(同志社大)の発表によると、学会や論文等では一般的な常温付近での触媒特性評価ではなく、実用電池の上限温度に近い80°Cで触媒を評価すると、コア・シェル触媒の粒子サイズは幾分か大きくなって安定化し、酸素還元の比活性も高くなるとのことである。そもそも白金ナノ粒子はサイズが小さいほど溶解し易いので、実用的にはある程度粒子サイズを大きく設計する。また、粒子サイズが大きいほど酸素還元表面比活性は高いと確信する著者にとっては興味深い結果である。コア・シェル触媒は未だ研究途中にあると思われるが、危惧される問題を強調するよりも、このアイデアに拠る新しい触媒の開発に期待したい。

なお、Miraiに使用されている白金・コバルト合金触媒は、安定な金属間化合物を形成しているのか、規則構造よりも触媒活性が高いと予想される不規則構造をしているのか、それともコア・シェル触媒に近い構造を形成しているのか興味深い。

#### 4. カーボンアロイ触媒にはブレイクスルーが必要

50年以上も前にJasinskiらが、金属錯体を原料とする活性炭が酸素還元活性を有することを見出して以来、数多くの「カーボンアロイ触媒」が酸素還元用電極触媒の候補として検討されてきた。そもそも「カーボンアロイ」とは、炭素材料の研究者が「カーボン原子の集合体を主体とした多成分系からなり、それらの構成単位間に物理的・化学的な相互作用を有する材料」と定義していたものであり、最近になって電極触媒研究者が「カーボンアロイ触媒」との呼称を使うようになった。この触媒は原料次第では安価に製造でき、鉄を含有させると酸素還元活性が大幅に向上する点で興味深い。更に、アンモニア中での加熱により含有窒素

量を増加させて活性向上を図ることも可能である。活性サイトは鉄原子(鉄イオン)に窒素が配位した部分であるとの説が有力である。

しかしながらカーボンアロイ触媒は根本的弱点を有している。例えば、PEFC燃料電池のカソードに使用した場合に、①炭素自体が酸化消耗し、とりわけ起動・停止の際の電位変動時に消耗が激しい、②グラファイト化率を上げて触媒を安定化させるにしても、1,000°Cを超えると殆どの窒素が消失すると共に、比表面積も低下する。③有機高分子を還元雰囲気中で熱分解して作製する活性炭の構造は複雑であり、カーボンアロイの構造解明は容易ではない、④炭素系触媒の酸素還元反応は一般に二電子反応であり、水のほかに過酸化水素も生成する、⑤一般的に電極触媒は徐々に酸化消耗するものであり、鉄を含有する場合には鉄イオンの生成は不可避である。しかも、その鉄イオンは電極触媒層中で過酸化水素と反応してFenton試薬を形成し、アイオノマーや電解質膜を酸化分解する。

以上、カーボンアロイの問題点を指摘したが、研究にはブレイクスルーがある。燃料電池のカソードへのカーボンアロイ触媒の適用を目指す研究が発展することを期待したい。

#### 5. わが国発の金属酸化物触媒

酸化物カソードの研究は古くからあるが、活性と安定性の点で基礎研究に終わっていた。しかし最近、太田ら(横浜国立大学)は、部分酸化した窒化タンタルが高い酸素還元活性を示すことを見出し、その後、Ti, Nb, Zr, Taの酸化物や窒素含有酸化物の酸素還元触媒を次々と発表している。この触媒の調製法で特に興味深いものとして次の三点を挙げたい。

第一は、絶縁体に近いこの酸化物系触媒をナノ粒子状で炭素系担体(カーボンブラックやカーボンナノチューブ)に担持することに成功し、この電極触媒の電子導電性を確保したことである。例えばoxy-zirconium phthalocyanineを出発材料にしてこれを達成した。見事である。X線回折法による限り触媒としては金属酸化物の回折ピークのみが現れるものの、リガンドに含

まれていた窒素や炭素の一部が金属酸化物に含まれている。その組成・構造と反応への寄与の詳細は必ずしも明確ではないが、炭素の多くは担体と触媒との接合、即ち電子伝導パスの確保に寄与していると思われる。

第二は、太田らは水素を少量含む酸素雰囲気中で、1,000°C前後で触媒を調製していることである。この方法により、酸素還元反応に寄与すると見られる酸化物イオンの空孔子点(「酸素欠陥」)の量を制御している。また、この触媒をアンモニア雰囲気中で加熱すると窒素の導入量が増えて酸素還元活性も向上するとのことである。但し、この窒素が長期に安定であるか否かは不明であるだけでなく、酸化物中の窒素自体が酸素還元反応に直接的に寄与するののかも現時点では不明である。例えば窒素が抜けて生じる格子欠陥が活性に寄与している可能性も考えられる。

第三は、太田らが、酸化消耗し易い炭素系担体にかえて、チタンのマグネリ酸化物微粒子( $Ti_4O_7$ )を担体に用いる「全酸化物系カソード触媒」の開発に挑戦していることである。触媒と $Ti_4O_7$ 微粒子をボールミルで混合した担持触媒が、触媒電極として機能することを発表している。酸素還元反応の開始が確認される電位(酸素還元開始電位、酸素還元オンセット電位)が、1.1 V vs. RHE 程度にもなることが見出されていることは、この触媒が非常に高い酸素還元触媒能を内包していることを示している。残念ながら現時点では高電流密度が得られていない。その理由は、 $Ti_4O_7$ 微粒子が1,000°C以上で調製されるためナノ粒子を得にくいなど、現時点では触媒と十分に界面接合させるのが難しいためと考えられる。いずれにせよ、絶縁体に近いバルブメタルの酸化物触媒を開発した独創性は賞賛に値する。金属酸化物系の酸素還元活性を白金触媒の活性と競合する程度まで高めるためには、電子伝導パスを構築するための手法のブレイクスルーが必要であろう。

なお、著者は自らの成果に基づいて、目下手弁当で、数大学の中堅研究者と組んで、太田らとは異なったアイデアと方法による安価・高活性・安定・安全な金属酸化物カソード触媒電極の開発を目論んでいる。

## 6. 自動車用 PEFC のカソード触媒開発の波及効果

負荷変動の激しい自動車用 PEFC に要求される過酷な条件とは異なり、家庭電源用 PEFC は定常運転に近く、カソード触媒の劣化はさほど激しくはない。据置用 PEFC でも安価・高活性・安定・安全な触媒が求められるのは当然であるが、触媒材料選択の範囲が広がる。

また、アルカリ性電解液中で酸素還元活性を示す電極触媒を食塩電解のカソードに使用すれば、電気分解電圧の低減化により、大幅な省エネルギーに繋げられる。

さらに、もし酸素還元と酸素発生 of 電極触媒活性を示すなら、金属・空気二次電池の空気極に使用できる可能性がある。

(2015/11/4)