

燃料電池の抜本的なコスト低減に貢献する酸化物系触媒の高活性化

所属：横浜国立大学 大学院 工学研究院 機能発現工学専攻

助成対象者：松澤 幸一

共同研究者：石原 顕光

概要

本研究では非白金系材料を用いた固体高分子形燃料電池の空気極触媒に資する研究を行った。具体的には酸化チタン系材料についてアークプラズマ蒸着法 (APD 法) を用いてナノレベルの大きさのモデル電極を作成して、空気極の反応である酸素還元反応について評価を行った。APD 法で作製した薄膜モデル触媒の酸素還元反応の分極曲線の平均膜厚依存性を評価したところ、酸素還元反応電流は触媒を担持していない状態から平均膜厚が 2 nm になるまでは増加し、それ以上では減少した。またその増加は平均膜厚に対してほぼ線形であった。この結果は、平均膜厚が 2 nm 程度になるまでは担持した触媒の表面がすべて活性点として機能し、それ以上では抵抗の増大により失活したと考えられる。

abstract

In this study, in order to enhance the activity for the oxygen reduction reaction (ORR) on the precious-metal- and carbon-free cathodes, we focused on titanium oxide and investigated the emergence of the ORR activity. We prepared model catalysts using an arc plasma deposition method. By changing the number of shots of arc plasma, we could control the average film thickness of titanium oxide on glassy carbon and investigate the effect on the

ORR activity. The oxygen reduction current density increased with increasing the average film thickness of 2 nm, and drastically decreased. When the average film thickness is over 2 nm, the electrochemical effective surface area decreases due to the increase in the resistance of the film. Therefore, we found that when the particle size or the thickness of the titanium oxide could be made to be 2 nm or less, all of its surface may act as the active surface even in the powder catalyst. This finding gives the important information in the catalyst design of oxide catalysts with poor conductivity.

研究内容

「背景・目的」

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、高い理論エネルギー変換効率を持ち、家庭用定置電源、さらに燃料電池自動車の動力源として本格普及が望まれている。しかし、PEFCの空気極での酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR)が遅いという欠点がある。そのため、電極触媒として白金を多く使用しなければならない。しかし、電位変動によって白金が溶解・劣化することが明らかとなっており、より広範囲なPEFCの本格普及のためには高耐久かつ高活性な非白金系酸素還元触媒の開発が急務である。

これまで、PEFCの空気極環境である酸性・酸化雰囲気において安定な4及び5族遷移金属酸化物をベースにした非貴金属酸素還元触媒の開発を行ってきた¹⁾。そして、4及び5族有機金属錯体を出発として、錯体由来の析出カーボンや多層カーボンナノチューブ (Multi-walled Carbon Nano Tube: MWCNT)を導電パスの形成酸化物の高分散に利用することにより、酸素還元活性の飛躍的向上に成功した²⁾。しかし、析出カーボンやMWCNTは高電位で酸化消失するため、実用上重要な高い耐久性が得られない。そこで本研究では、脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の高活性化を目的とし、グラッシーカーボン (GC)を基板として、アークプラズマ蒸着法 (Arc-Plasma Deposition: APD 法)を用いたモデル触媒の作製を試みた。そこで具体的には、アークプラズマのショット数を変化させることにより、担持する酸化チタンの平均膜厚を変化させ、ORR活性に与える影響を調べた。

「結果および考察」

図1にショット数毎の電流電位曲線の結果を示す。比較対象としてグラッシーカーボン(GC)の結果も併記した。ショット数が少ない段階ではGC表面を粒子が覆っておらず、かつ、粒径も非常に小さく、電子伝導への影響も小さいため、GCと同等な電流電位曲線の形状が得られている。しかしながら、100ショット以降になると、酸化物が表面を覆い、かつ積層も多くなるために、電気伝導への影響も大きくなり、電流電位曲線の形状が異なり、その電流の積算値(電気二重層容量)は小さくなる。特に200ショット、更に600ショットではこの傾向は顕著になる。これは、絶縁体である酸化チタン粒子が表面を多く覆って導電性が乏しくなるためであると考えられる。

図2に0.6V及び0.4VでのORR電流値のショット数依存性を評価した。また、ショット数から推定される膜厚値も第二軸に設定した。ORR電流値は、どちらの電位においても25から100ショットで急激に増加し、その後200ショットで急激に減少した。50ショットでは、GC上の酸化チタンが高分散した粒子状から島状に変化しつつあると考えられる。100ショット程度でちょうど2nm程度の薄膜が形成される。平均膜厚換算で、2nm程度までは、GCのような良導電体と接触することにより、酸化チタン表面の活性点が機能することが分かった。しかし、2nm以上では、導電性に乏しいために活性表面として機能できないことがわかった。

「結言と今後」

APD法によって薄膜モデル触媒を作製し、平均膜厚が2nm以下であれば、導電性に乏しい材料でもORR活性を示すことを明らかとした。これらのことから、粉末触媒においても、酸化チタンの粒子径や膜厚が数nm以下の状態にできれば、その表面すべてが活性表面として機能する可能性があることが分かった。これは、導電性に乏しい酸化物触媒の触媒設

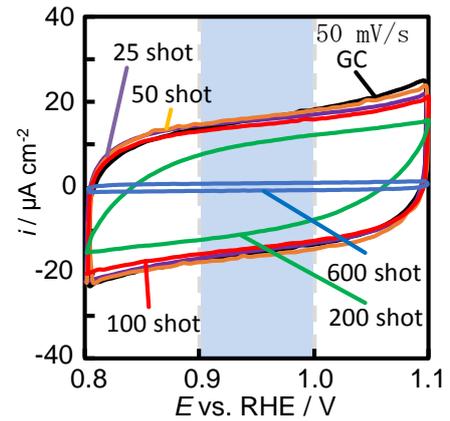


図1 APD法に作成した膜厚のショット数毎の電流電位曲線

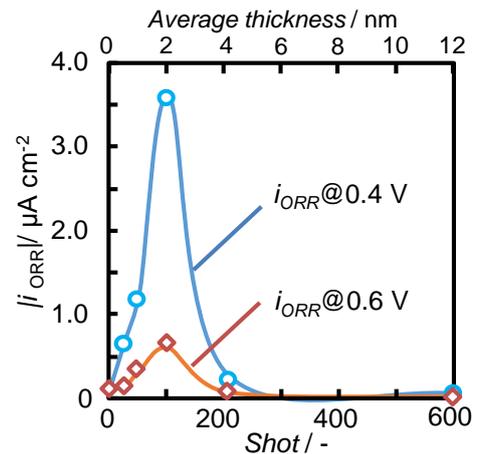


図2 APD法に作成した膜厚のショット数毎の0.4及び0.6Vの酸素還元電流密度

計において、重要な知見を与えていると考えている。

引用文献

- 1) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota, J. Phys. Chem. C, 117, 18837 (2013).
- 2) A. Ishihara, M. Chisaka, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 7643 (2015).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

—

[口頭発表]

- 1) 長野薫、石原顕光、武楚萌、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎：PEFC 用非白金カソードとしての酸化チタンへのニオブ添加効果の検討，電気化学会第 84 回大会（2017 年 3 月，東京）

[ポスター発表]

- 1) 長野薫、五十嵐光、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田健一郎：脱貴金属・脱炭素をめざした固体高分子形燃料電池用カソード触媒の作製，第 36 回水素エネルギー協会（2016 年 11 月，東京）
- 2) 長野薫、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎：アークプラズマ蒸着法による酸化チタンをベースとした PEFC 用酸素還元触媒の活性発現条件の追求，第 24 回燃料電池シンポジウム（2017 年 5 月，東京）
- 3) K. Nagano, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota; Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFC based on titanium oxide by Arc plasma deposition, IUMRS-ICAM 2017, Aug.27-Sep.1, Kyoto Univ., Kyoto, Japan.

[その他]