

メタノール直接型燃料電池用触媒電極

Catalysts and Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells

梅 武 中野 義彦

■ MEI Wu ■ NAKANO Yoshihiko

近年、メタノール直接型燃料電池 (DMFC : Direct Methanol Fuel Cells) は、モバイル機器の長時間駆動を実現できる電源として注目されている。DMFC の本格的な普及のためには発電効率の向上が求められており、このニーズに応え、東芝は高活性白金-鉄-窒素 (Pt-Fe-N) カソード触媒と高性能カーボンナノファイバ電極を開発した。すなわち、Pt-Fe 合金ナノ粒子の窒化によって高活性が発現し、従来の Pt や Pt-Fe 触媒より高い単セル出力特性が得られた。また、触媒担持体にカーボンナノファイバを応用し、これに触媒を高密度で担持する技術を開発して、従来のカーボンブラックを担持体とする触媒より高い単セル特性を実現した。

Direct methanol fuel cells (DMFCs) have been attracting great attention in recent years for their potential as clean, portable power sources. High-performance electrodes are crucial for the commercialization of DMFCs.

Toshiba has developed Pt-Fe-N catalysts and carbon nanofiber (CNF) cathode electrodes to meet this requirement. Higher oxygen reduction activity was obtained with the Pt-Fe-N catalysts than with conventional Pt catalysts, with no obvious degradation. CNFs were explored to modify the electrode structure. Excellent DMFC performance at low air-feeding rates was realized by using highly dispersed Pt nanoparticles supported on the CNFs (Pt/CNFs) as cathode catalysts.

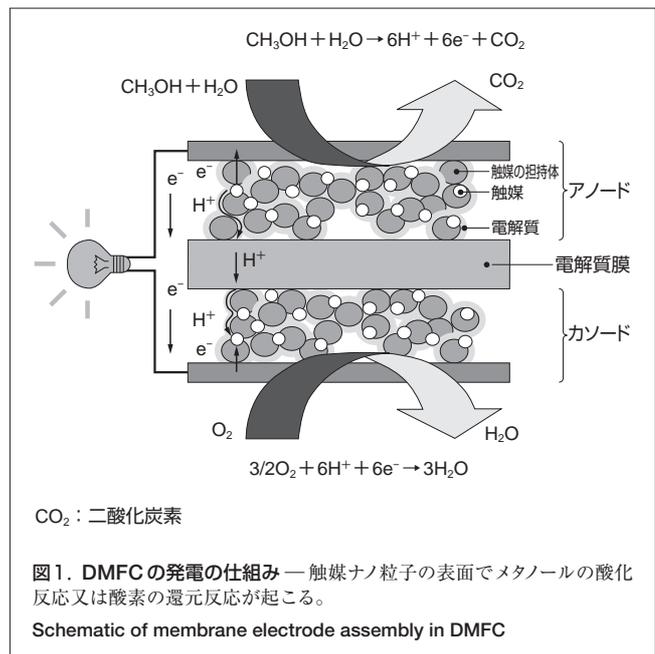
1 まえがき

燃料電池は、クリーンな電気エネルギー供給源として以前より注目されている。その中でも、メタノールを燃料とした固体高分子タイプの直接型燃料電池 (DMFC : Direct Methanol Fuel Cells) は、水素を燃料とした燃料電池 (PEMFC) や他の燃料電池などに比べてエネルギー密度が高く、液体で扱いやすいため、小型・軽量化が可能とされている。そのため、近年、ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器の長時間駆動を実現する次世代の電源として盛んに開発されている。

DMFC の起電部である膜電極複合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) の模式図を図 1 に示し、発電の仕組みを説明する。図は、担持体に保持された触媒 (担持触媒) を用いた DMFC の例である。

アノードにメタノール水溶液 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) が、また、カソードに酸素 (O_2) 源である空気が供給されると、それぞれの触媒層に電極反応が生じる。アノード触媒の表面でメタノールの脱水素 (H) 反応と水の酸化反応が起こり、生成されたプロトン (H^+) と電子 (e^-) はそれぞれ電解質及び電解質膜と外部回路を通してカソードへ移動し、更にカソード触媒の表面で酸素が還元され、水が生成される。

前述のように、メタノールと酸素の反応から熱力学的に 1.21 V の電圧が得られるが、実際の DMFC の単セルの出力は 0.3



～0.5 V 程度であり、燃料クロスオーバーによる燃料ロスを考慮したメタノール全体の発電効率 (電圧効率 × 燃料利用効率) は、現状では 30% 以下である。出力低下の主な原因は電極反応によって生じる反応抵抗 (電圧ロス) であり、このため、DMFC システムの究極の小型化には、高性能触媒と電極の開発が必要となる。

ここでは、東芝が開発したPt-Fe-Nカソード触媒とカーボンナノファイバ電極について述べる。

2 Pt-Fe-Nカソード触媒の開発

現状のDMFCの触媒(アノード触媒:白金・ルテニウム(Pt-Ru)合金,カソード触媒:Pt)は約0.5~0.7Vの電圧ロスを生じており,DMFCの実用化には高活性触媒の開発が特に重要である。

高密度な反応サイトを持たせるため,触媒はナノ粒子で,触媒反応には液体,電位,ナノ粒子の表面状態の経時変化といったことなどが絡んでおり,触媒反応機構及び触媒設計理論がまだ確立されていない。また,高活性触媒の開発も,試行錯誤的手法を中心として,合金系,セラミックス系(特に酸化物系),また最近では錯体系,金属クラスタなどが検討されているが,こちらも確立されているとは言い難い。

そこで当社は,窒化処理による触媒の改質に注目した⁽¹⁾。窒素添加による材料特性の改善は磁性材料などではよく観察されており,窒化処理によって新たな表面構造を持つナノ粒子を合成することで,高活性触媒を見出す可能性があると考えられる。Ptは窒素に対しては極めて安定であるため,Pt及び窒素と親和性の良い遷移金属との合金を作り,その合金ナノ粒子を窒化するものを検討した。

カーボンブラック(C)を担持体として用いたPt-Fe-N触媒(Pt-Fe-N/C触媒)の合成法を図2に示す。まず,沈殿・還元法によってPt-Fe合金触媒を作製した。X線回折分析(XRD)と透過型電子顕微鏡(TEM)によってPt-Fe触媒を評価した結果,平均直径が約5nmの合金ナノ粒子が得られたことが

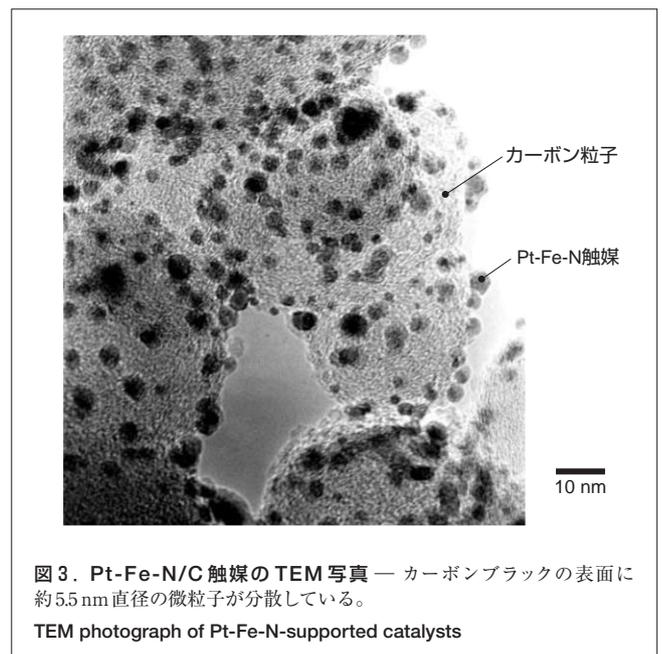
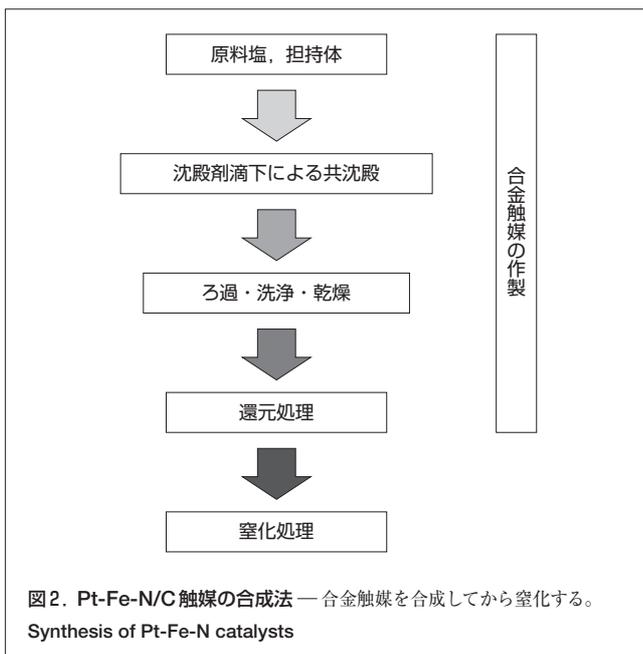
わかった。更に,Pt-Feナノ粒子の表面組成をX線光電子分光法(XPS)によって分析した結果,PtとFeの原子比(Pt/Fe)は約3で,粒子全体の平均1より高く,表面はPt量が多いPtリッチの状態であることが明らかになった。

また,前述のPt-Feナノ粒子を窒素雰囲気中とアンモニア(NH₃)雰囲気中で処理し,試料の窒素含有量を化学組成分析によってそれぞれ測定した。

窒素雰囲気中で処理したものには窒素がほとんど検出されなかったが,一方,アンモニア雰囲気中で処理したものには窒素の存在が確認され,合金への窒素導入にはアンモニア雰囲気が有効であることがわかった。これは,アンモニア中の窒素の反応活性が高いためと考えられる。

アンモニア雰囲気中で処理して得られたPt-Fe-N/C触媒のTEM写真を図3に示す。カーボンブラックの表面に直径約5.5nmの微粒子が均一に分散していることがわかる。なお,組成分析の結果から合金ナノ粒子に含有する窒素原子の数は,Pt-Feナノ粒子のPtリッチな表面にあるFe原子の数とほぼ一致しており,窒素原子がナノ粒子表面のFe原子と結合している可能性が大きいと思われる。なお,アンモニア雰囲気での処理中にPt-Fe/C触媒の重量減少が観測され,4NH₃+3C→3CH₄+2N₂(CH₄:メタン)という反応の存在が推測された。Feを含まないPtだけを担持した触媒では窒化処理による重量減少がなかったため,このような反応にはFeが触媒として働いていると推定できる。

前述のPt-Fe-N/C,Pt-Fe/C触媒をカソード触媒として電極を作製し,Pt-Ru触媒を用いたアノードと電解質膜とでMEAを作製した。このMEAと従来からのPt/C触媒(Pt粒子の平均直径が約3nm)を用いたMEAにつき,DMFCの



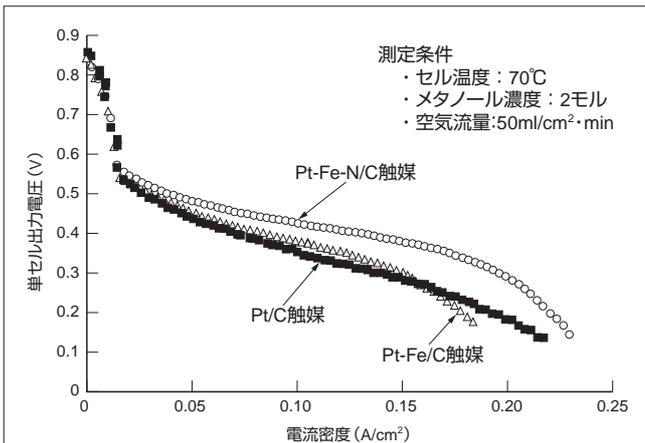


図4. 各種DMFCの単セル出力特性 — Pt-Fe-N/C触媒が、もっとも優れた特性を示した。

Cyclic voltammetry performances of different DMFCs

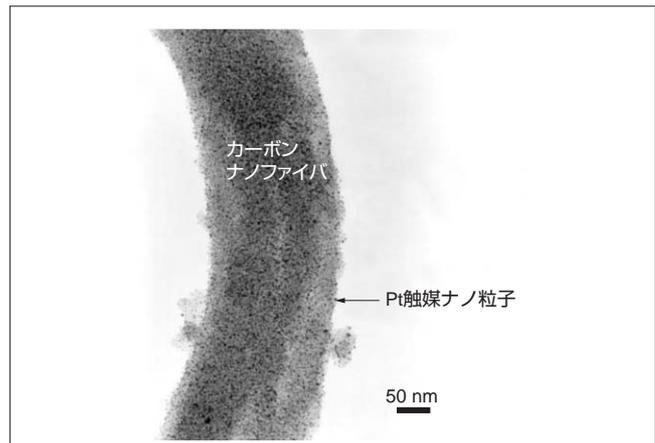


図5. Pt/CNF 担持触媒の高倍率電子顕微鏡写真 — カーボンナノファイバに直径2～3 nmのPt微粒子が、高密度で均一に担持されている。

Typical TEM photograph of CNF-supported Pt catalysts

単セル出力特性を図4に示す。各カソードのPtローディング量は等しく1 mg/cm²にした。Pt-Fe-N/C触媒は粒径がもっとも大きいにもかかわらず、図に示すように、いちばん高い特性を示した。0.4 Vにおける電流密度はPt-FeやPtの場合の約2倍である。また、Pt-FeはPtより粒子サイズが大きい、ほぼ同様な特性が得られた。

更に触媒活性を確認するため、サイクリックボルタンメトリー法によって酸素還元反応の開始電位とピークの活性電流密度を測定した。Pt-Feは開始電位は高いが、電流密度がPtより低い。Pt-Fe-Nは開始電位、電流密度ともっとも優れている。これは、Pt-Fe-Nの高い単セル出力特性が主因と思われる。

電極触媒には高活性のほか、化学的及び電気化学的安定性も要求されており、また、卑な金属を用いた合金触媒については、金属元素の溶出による特性の悪化が特に懸念されている。Pt-Fe薄膜の場合、1～3 nmのPtレイヤが生成するまでFeが溶出するという報告⁽²⁾もあるが、Pt-Fe-Nを用いた前述の単セルでは、200時間の運転後も明確な電圧降下は認められなかった。Pt-Fe-N/C触媒粒子中のPtリッチな表面層の存在や粒子サイズなどに起因していると思われる。

3 カーボンナノファイバ電極

近年、カーボンナノチューブを代表に、ナノカーボン材料に関する研究開発が活発である。燃料電池の触媒担持体への応用が注目されており、カーボンナノチューブへの担持による触媒活性の向上が報告されている⁽³⁾。当社は早くからナノカーボン材料に着目しており、カーボンナノファイバ(CNF)及びカーボンナノファイバ担持触媒の合成技術を検討した⁽⁴⁾。カーボンナノファイバに担持したPt触媒(Pt/CNF触媒)の

TEM写真を図5示す。直径が2～3 nmのPtナノ粒子が、高密度で均一に担持されていることがわかる。

更に、開発したPt/CNF触媒をカソード触媒としてカソード及びMEAを作製し、DMFCの単セル評価を行った。単セル出力特性のカソード空気送気速度への依存性につき、従来の粒子状カーボン担持触媒(Pt/C触媒)を用いたものと比較して図6に示す。送気速度が高い場合はほぼ同等な性能であるが、送気速度が低い場合は従来のPt/C触媒より高い特性が観測された。

Pt/CNF触媒とPt/C触媒の活性について、サイクリックボルタンメトリー法により測定を行った。酸素還元反応の開始電位及び活性電流密度には相違が認められなかった。触媒活性のほか、電極構造の改善による単セル出力特性の向上が考えられるため、水銀圧入法によってそれぞれの触媒層

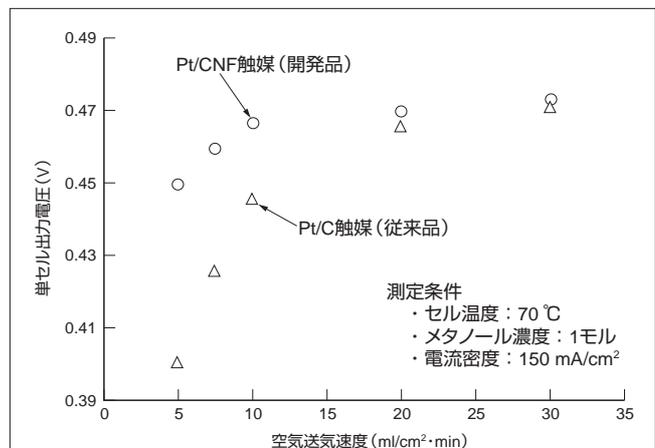
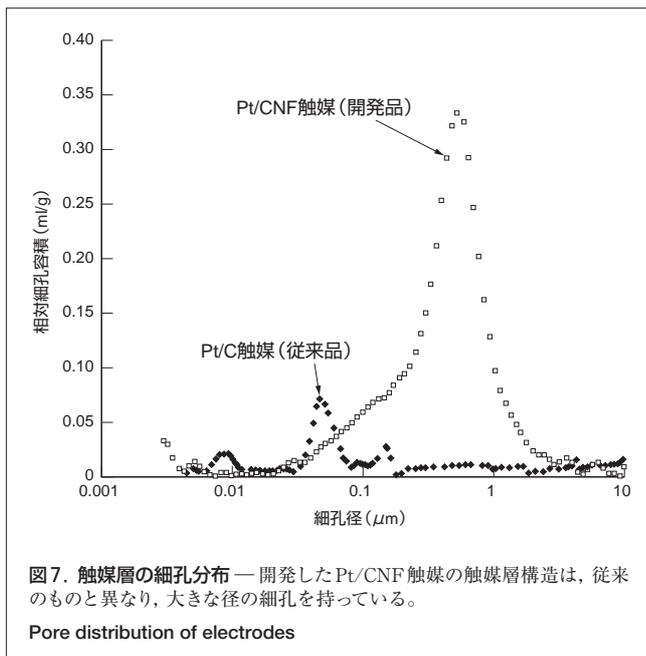


図6. 単セル出力特性の空気送気速度依存性 — 開発したPt/CNF触媒は、低空気送気速度における特性が従来触媒より優れる。

Air rate dependence of cell voltage at 150 mA/cm²



の細孔分布を測定した(図7)。

両者の細孔分布には顕著な差があることがわかる。従来のPt/C触媒では50 nm近辺に弱いピークしか見られなかったが、Pt/CNF触媒では600 nm近辺に強く広がりのある細孔分布が観測された。電極反応が燃料、触媒、電解質の3相の界面にしか起こらないため、Pt/CNF触媒が形成した触媒層構造では酸素供給と水排出が促進され、低空気送気速度でも高密度な3相の界面や高い特性が得られたと考えられる。これは、燃料電池の触媒利用率の向上及び省白金化にとって重要な知見である。カソード空気送気速度の低減は送気ポンプの小型化に有効であるため、ファイバ担持触媒の応用によりDMFCシステム全体の小型化が期待できる。

4 あとがき

2007年のメタノール規制緩和の動きに合わせて各社間の商品開発競争が激しくなっており、新規材料の開発による発電効率の向上、耐久性の改善及び低コスト化がいっそう要求されている。

当社は今回、活性の高いカソード触媒と、優れた触媒層構造を持つカソードを開発し、世界トップレベルの単セル出力特性を実現した。今後も電解質膜技術を加えた新規燃料電池材料の開発に取り組み、モバイル機器用燃料電池に強い“心臓”を提供する。

DMFCの早期実用化と普及、及び他社との差異化には、コア材料技術の開発が不可欠であり、今後も挑戦を続けていきたい。

文献

- (1) 特許第3651799号. 燃料電池用触媒材料, 燃料電池用触媒材料の製造方法及び燃料電池.
- (2) Toda, T., et al. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1999, p.3750 - 3756.
- (3) Che Guanli, et al. Carbon Nanotubule Membranes for Electrochemical Energy Storage and Production. *Nature*. **393**, 1998, p.346 - 349.
- (4) 特開2003-200052. 炭素繊維合成用触媒, 複合炭素材料, 炭素繊維の製造方法, 燃料電池用触媒及び燃料電池用触媒材料の製造方法.



梅 武 MEI Wu, D.Eng.

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主務, 工博。燃料電池の開発業務に従事。
Advanced Functional Materials Lab.



中野 義彦 NAKANO Yoshihiko, D.Eng.

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー主任研究員, 工博。燃料電池の開発業務に従事。日本化学会, 高分子学会会員。
Advanced Functional Materials Lab.