

燃料電池触媒の劣化

資源生活技術部 電気化学チーム

国松 昌幸
祖父江 和治
伊藤 健
川口 明廣

燃料電池の開発が活発に進められている中、実用化のためには耐久性の向上が大きな課題となっている。本研究では電極触媒の劣化に着目して、電解質溶液中への白金およびルテニウムの溶解性を調べた。その結果、極微量ではあるものの電解質および水に白金およびルテニウムが溶解することが分かった。

キーワード：燃料電池、電極触媒、耐久性、劣化

1 はじめに

燃料電池は高い発電効率が得られ、環境汚染も低減できることから、次世代の電源として期待され、実用化に向けた開発が進められている。しかし、実用化までにはコストの低減、耐久性の向上が必要である。特に長期運転を行うと電解質膜や電極が劣化することが指摘されており^{1), 2)}、種々の劣化要因の解明が急務となっている。しかし、燃料電池の内部では、電解質膜・電極などの材料、温度・供給ガスなどの運転条件などの様々な要因が複合して劣化が進行しているため、各々の劣化原因を調査することは困難である。

燃料電池の触媒には主に白金が用いられている。燃料電池の電極反応は、白金の触媒作用による燃料の酸化および酸素の還元である。そして、このときの電子の授受を電流として外部に取り出すことで電源として利用されている。電極反応は、触媒の表面で進行するため、白金を粒子にして表面積を増加させたものが使用される。これは20～30 nmのカーボン粒子に2～3 nmの白金粒子が担持（分散）された電極触媒である。これによって、電極反応を活性化して電池性能を向上することに加えて、高価な貴金属である白金の使用量を減らすことができ、材料コストの低減にもつながっている。

燃料電池触媒の劣化は、燃料に含まれる不純物による披毒や白金粒子の溶解・再析出などによる粒子径の増大（白金表面積の低下）が挙げられる。粒子径の増大は、電極反応の表面積を低下させるため、電池性能の低下につながる。しかし、どのような条件で粒子成長が起こるのか、詳細は分かっていない。そこで本研究では、電極触媒の劣化に着目して、主に溶液中で白金ルテニウム触媒および白金触媒の溶解量を調べた。

2 実験

燃料電池触媒の溶解性を評価するために、電解質膜の片側に触媒を塗布した電極を接合した半電池を作製して、図1に示すように電解質膜を電解質溶液に接触させた。これによって、電極触媒は電解質溶液と直接的に接触せず、電解質膜中に溶解した触媒貴金属だけが電解質溶液中に拡散するので、溶出貴金属を確実に捕そくできる。また、半電池であることから実際の燃料電池の内部に近い状態を模擬することができる。そして、表1に示す条件において白金およびルテニウムの電解質液への溶出濃度をICP発光分析（誘導結合プラズマ発光分析）により分析した。

表1 実験条件

時間	24, 72, 168, 360, 720 hour
電解質膜	Nafion 112 (125μm)
電解質液	5M (H ₂ SO ₄), 0.005M, 0.00005M, H ₂ O 5 wt% MeOH
温度	室温, 80℃

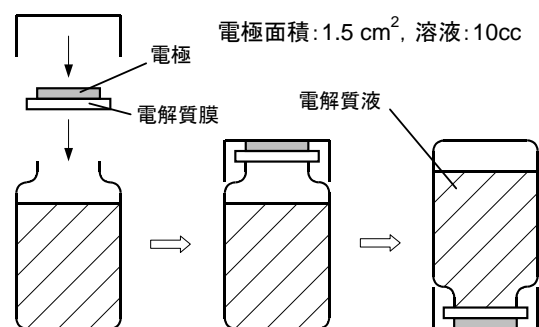


図1 半電池における電極触媒の溶解性評価

3 結果および考察

図2に360時間後の各種電解質溶液中に溶出した白金およびルテニウムの濃度を測定した結果を示す。0.5M硫酸中で貴金属溶出が顕著に表れた。その他の0.005M硫酸、0.00005M硫酸、水、5 wt%メタノール水溶液中では0.1 PPM以下でありそれらの溶出濃度の差はないことが分かる。どの電解質溶液中でも白金ルテニウム合金触媒中の白金よりも白金触媒中の白金のほうが溶出濃度が高い結果が得られているが、これは電極に塗布されていた白金の正味量が多いことによるものと考えられる。

図3に0.5M H₂SO₄中に溶出した触媒貴金属の濃度変化を示す。いずれの貴金属についても72時間までの初期に溶出量が増加して溶出が一時的に収まり、360時間後に再び増加する傾向が表れた。これは初めに粒径の小さい貴金属が溶出して、その後徐々に粒径の大きな貴金属が溶出し始めるためと考えられる。そして、720時間後には1～3 ppmの濃度に達した。以上の結果から、燃料電池の電解質膜中にも同程度の濃度で貴金属触媒が溶出する可能性が高いと考えられる。

図4に水中に溶出した触媒貴金属の濃度変化を示す。0.5M H₂SO₄中と比較すると貴金属溶出量は1/10以下程度であるが測定期間内で溶出し続けていることが分かる。そして、720時間後には0.02～0.1 ppmの濃度に達した。この結果から、水中では溶出ししないと考えられている白金などの貴金属でも、電解質膜中に溶解した触媒貴金属は水中に溶出することが分かった。したがって、実際の燃料電池の発電中においても、電池の排出水中に極微量であるが触媒貴金属が溶出していると考えられる。

表2に測定濃度から触媒貴金属の溶出量および溶出割合を計算した結果を示す。表から0.5M H₂SO₄中には720時間で担持触媒の数%が溶出し、水中にはその1/10程度溶出することが分かる。また0.5M H₂SO₄中には、ルテニウムが最も溶出しやすく、次に白金ルテニウム触媒中の白金、そして白金触媒中の白金の順となっている。水中の溶出量については、溶出濃度が極めて微量であり、ICP発光分光分析装置の検出限界付近であるため、定量的な判断はできない。しかし、貴金属触媒が水中にも微量ながらも溶出することが確認できたので、今後さらに長時間の触媒貴金属の安定性を測定して、実際の燃料電池の耐久性との相関を調べる。

文献

- 1) 谷口 晃, 秋田知樹, 城間 純, 安田和明; “第45回燃料電池討論会講演予稿集”, pp.26-27 (2004).
- 2) 稲葉 稔, 山田裕久, 徳永純子, 梅林良太, 田坂明政; “第12

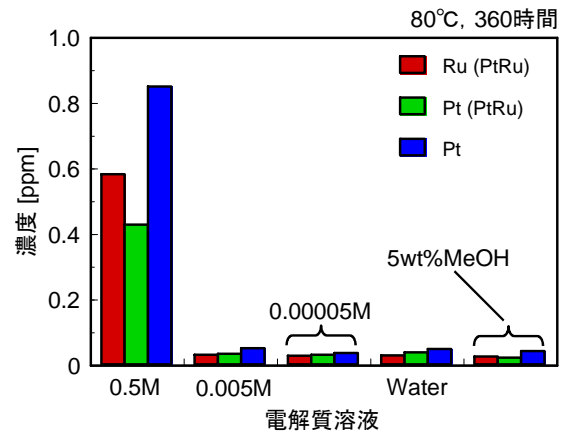


図2 各種電解質溶液に溶出した触媒貴金属濃度

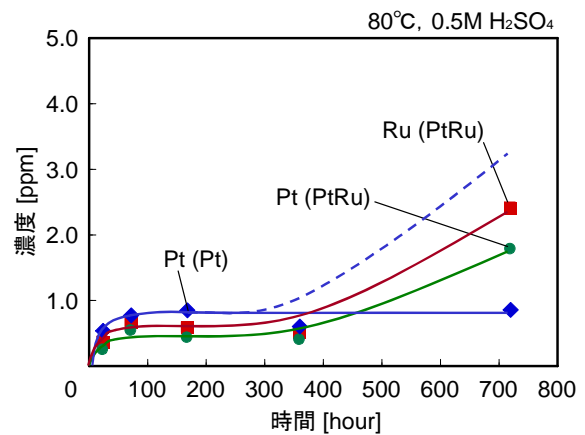


図3 電解質溶液中の触媒貴金属の濃度変化

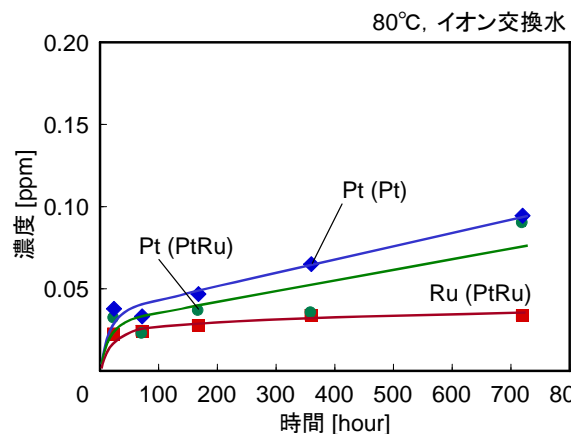


図4 水中の触媒貴金属の濃度変化

表2 貴金属の溶出量 (80°C, 720時間)

溶出金属 (触媒担持量)	溶出量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	
	0.5 M H ₂ SO ₄	H ₂ O
Pt (0.4 mg/cm ² Pt)	5.7 (1.4%)	0.31 (0.08%)
Pt (0.54 mg/cm ² PtRu)	11.9 (3.7%)	0.60 (0.19%)
Ru (0.54 mg/cm ² PtRu)	16.1 (7.4%)	0.23 (0.10%)