

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	3. 資源・エネルギー
中項目	3-1. 電池
小項目	3-1-3. 酸素還元触媒の開発

概要（200字以内）	
<p>カソード触媒の主流はPt/C触媒である。それより2倍程度高活性なPtCo/C触媒が注目されている。金属酸化物の共存による高活性化も注目すべき。Pt系触媒のPtの溶解・凝集機構がほぼ解明され、溶解・凝集の抑制が課題。H₂O₂の生成が少ない触媒も出現。DMFC用にはメタノールに不活性な触媒が検討されている。これらの性能向上に加えて、価格・資源量を考えると、Ptを使用しない触媒の開発が必須である。最近、新規な合金や化合物触媒が提案されているが、活性と安定性の双方を満足するものは未開発である。</p>	<p>PEFCにおけるカソード反応 $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ (主反応) $O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$ (副反応)</p> <p>カソード触媒に求められる条件 触媒活性、寿命（非溶解・凝集）、4電子還元性、価格、資源量、安全性、耐久性担体</p> <p>白金系カソード触媒の例 Pt, PtCo, PtCoCr, Pt-W₂C, Pt-RuO_x</p> <p>金属酸化物の助触媒効果 金属酸化物の共存 (TiO_x, RuO₂, SnO₂)</p> <p>非白金カソード触媒の例 (開発初期段階) Pd系 (PdTi, PdCr, PdCo, PdCoAu) 酸化物系 (ZrO_{2-x}, TiO_x, TaN_xO_y, IrMO₂) 錯体系 (Co-ポルフィリン錯体) その他 (PtMoRuSeO_x, RuSe)</p>
現状と最前線	
<p>1. 白金系カソード触媒</p> <p>酸素還元反応の抵抗は大きく、カーボンブラック上に白金ナノ粒子を高分散担持した白金触媒 (Pt/C) ですら高い酸素過電圧を有する。最近PtCo/C触媒が注目されている。合金化による活性向上はリガンド効果で説明される。PtCo/C触媒では、合金粒子表面層のCoは溶解するが、ナノ粒子の内部にPtCoが残存し、表面のPt層の酸素還元能向上に寄与すると見られている。ほかに、PtCoCr/C触媒など合金化による活性と安定性の向上が検討されている。</p> <p>2. 白金カソードの溶解</p> <p>酸性雰囲気中ではPtでさえ溶解して電極特性が劣化する。ガス拡散電極では酸素還元過程で副生するヒドロキシラジカル種が長時間残存し、担体の炭素材料やガス拡散電極に加えられているNafion[®]アイオノマー等の分解を促進する。白金は、約0.8 V(vs. RHE)よりも貴な電位になると表面に酸化物層を形成し、電極を高い電位に保持したり電池の作動と停止の繰り返しに伴い電極電位が変化する過程で白金の表面酸化物層が溶解する。溶解した白金イオン種 (Pt²⁺) は、電解質膜中で、アノードからクロスリークして来る水素分子により還元され、膜中に白金粒子層が形成される。</p> <p>3. 金属触媒への金属酸化物添加効果</p> <p>白金系アノード触媒の高活性化のため、金属酸化物の添加効果が以前から検討されている。</p>	

効果の有無について疑問視する説もあるが、効果有りとする説が勝っている。Pt/C触媒への金属酸化物の添加や、担体に金属酸化物を使用することによる活性向上の要因として、金属酸化物のスピルオーバー効果（W系、Mo系）、プロトン導電性の付与（Ti系）、表面水酸基の利用（Ru系）などが考えられている。

4. 合金系非白金カソード触媒の開発

自動車や家庭用発電用の燃料電池の本格的普及のためには、白金を極めて少量しか使用しない触媒、あるいは、白金以外の安価な触媒の探索が不可欠である。白金を用いないカソード触媒については、今もって白金触媒に匹敵する性能を示す触媒は見出されていないが、PdCo、PdNi、PdCrなどの合金触媒は、酸素還元反応に対して活性を示し、しかもメタノール酸化活性がないので、PtMoRuSeO/C系触媒も含め、メタノールのクロスリークが不可避のDMFC用カソード触媒として興味深い。また、PdCoAuやPdTi触媒もかなりカソード触媒としての活性を示すことが報告されている。

5. 金属錯体カソード触媒

コバルトや鉄のポルフィリン錯体を高温加熱した触媒が酸素還元活性を示すことはよく知られている。金属と窒素原子の結合部（M-N）が活性サイトになるとの仮説が有力であり、金属種、配位子、加熱温度、加熱時間などを変えた研究が数多くなされている。しかし高い電位で酸素還元反応を行えないことや、耐久性、価格に問題がある。しかも「生焼き状態」の錯体がどのような構造をしているのかも明確ではない。最近リバイバルの研究が多い中で、高温加熱しないCo-polypyrroleコンポジットが優れた酸素還元活性を示すとの報告は興味深い。しかし、寿命についての追究が必要である。

6. 化合物系カソード触媒

酸に溶解せず酸素還元活性を示す触媒候補としては、酸窒化タンタル、ジルコニア、酸化チタン、酸化イリジウム系複合酸化物が興味深い。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

白金系触媒の溶解抑制法の確立。白金基合金触媒の表面層構造の解析。合金化による活性向上の原因解明。触媒層構造の最適化法の確立。粒子サイズ効果の解明。触媒に対する金属酸化物の助触媒効果の解明。安価で安定な触媒担体の開発。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

安価・安全性の非白金系触媒の開発（合金、酸化物、炭化物、窒化物、錯体）。触媒構造・形態と活性との関係の解明。触媒層構造の抜本的改良。

キーワード

燃料電池・酸素還元触媒・カソード触媒・白金触媒・非白金カソード触媒

（執筆者：高須 芳雄）