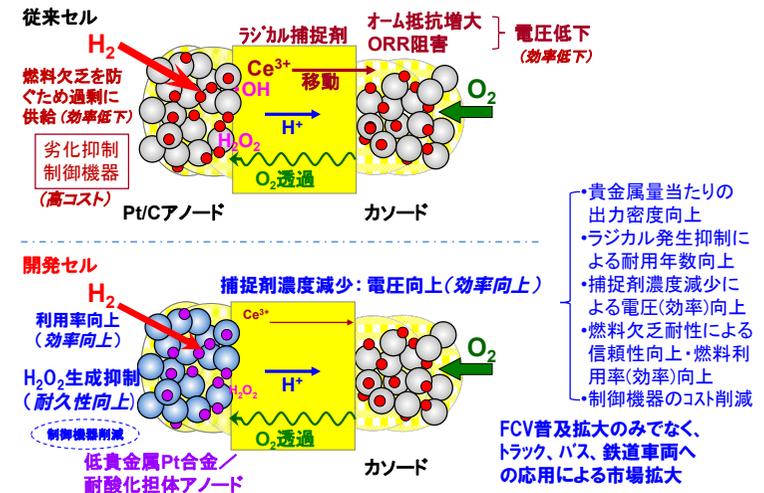


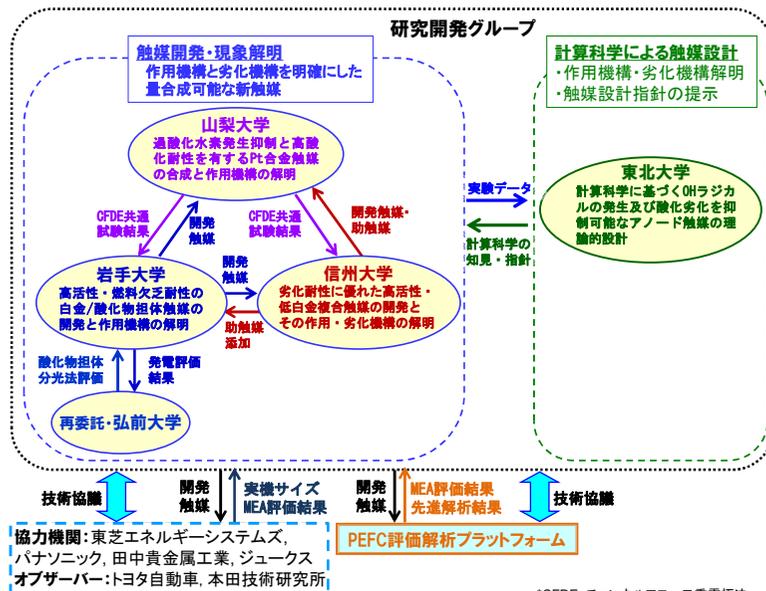
事業名: 燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/ 共通課題解決型基盤技術開発/ ラジカル低減機能と燃料欠乏耐性を有するアノード触媒の研究開発
発表者名: 国立大学法人山梨大学、国立大学法人岩手大学(再委託 国立大学法人弘前大学)、国立大学法人信州大学、国立大学法人東北大学

【研究開発の概要】

2030年以降の高性能・高耐久性の固体高分子形燃料電池に実装され得るアノード触媒を開発する。低貴金属量で高い水素酸化(HOR)活性を維持しつつ、1) ラジカル発生による電解質膜およびアイオノマーの化学分解を抑制して耐久性を向上させるH₂O₂発生抑制機能を有するアノード触媒と触媒層、2) 燃料欠乏時の高電位耐性を有するアノード触媒と触媒層を研究開発する。これら触媒の作用機構、劣化機構を解明するとともに、触媒の量合成法を確立する。本研究成果はFCV、バスやトラック等の商用車、鉄道車両や定置用燃料電池等の市場拡大に貢献する。



【実施体制】



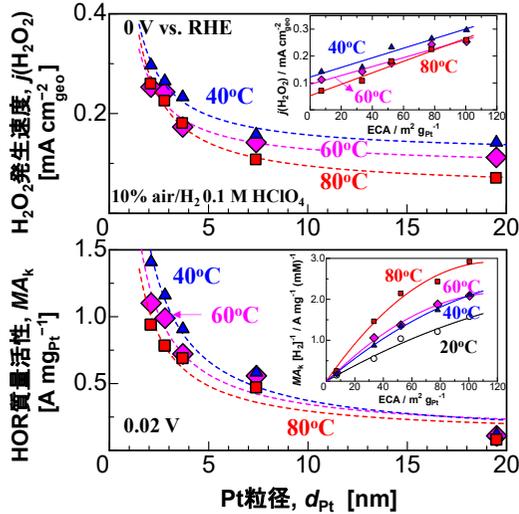
【2020年度の顕著な成果】

- ・H₂O₂生成速度とHOR質量活性に対するPt粒径の効果を調べ、2~20 nmの範囲でのTrade-off関係を打破する触媒開発の重要性を示した(山梨大学)。
- ・最も伝導率が高いTi₄O₇担体にPtを高分散して60 m²/g以上のECAを有する触媒を合成し、単セルで性能を確認できた(岩手大学)。
- ・IrO₂ナノシートをPt/Cに被覆した新触媒IrO₂(ns)-Pt/Cを合成し、従来のPt/Cと同等以上のHOR活性と高いOER活性による燃料欠乏耐性発現の可能性を示した(信州大学)。
- ・Ptナノ粒子をSnO₂に担持することによりH₂O₂生成抑制できること、Pt合金がPtよりも燃料欠乏時の高電位に対する耐性が高いことを計算科学的に示した(東北大学)。

連絡先
 山梨大学大学院理工学系研究センター
 E-mail: h-uchida@yamanashi.ac.jp
 TEL: 055-220-8619

過酸化水素発生抑制と高酸化耐性を有するPt合金触媒の合成と作用機構の解明 (山梨大学)

【Pt触媒のH₂O₂発生速度と水素酸化反応(HOR)質量活性に対する粒径効果の解明】 【単セル加圧OCV試験における炭素担体とPt担持率の効果の解明】



- $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ は d_{Pt} に反比例 [ECAに対して直線関係]: H_2O_2 生成は O_2 と H_{ad} との表面反応支配。
- $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ は温度上昇とともに減少: H_{ad} の吸着性の低下。ただし、PEMの分解速度自体は温度とともに顕著に増大。
- HOR質量活性は d_{Pt} の減少(ECAの増大)とともに増加。

試験条件: NRE211膜, 0.5 mg_{Pt}/cm²(両極), Pt/GCB_{HT}カソード, アノード触媒を変化, 90°C, H₂/air, 160kPa-G

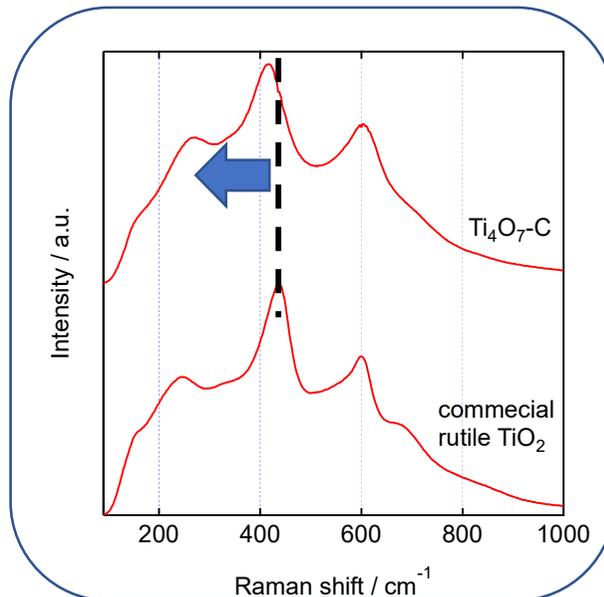
- アノード触媒担体が多孔質炭素よりも中実炭素の方がPEMの寿命が短い。また、担体へのPt担持率が高いとPEMの寿命が短い。PEM近傍のPt触媒が多いと、H₂O₂生成速度が増加してラジカル分解が加速されるためと考えられる。
- 30~40%RH付近の低加湿では、PEMの劣化が加速され、差異は小さくなった。



高活性・燃料欠乏耐性の白金/酸化物担体触媒の開発と作用機構の解明 (岩手大学)

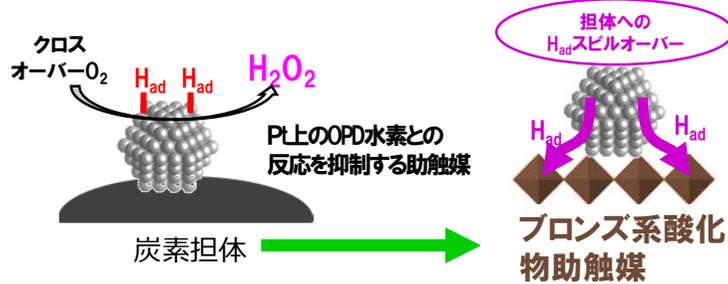
【Pt/Ti₄O₇アノード触媒の開発】

- Ti系導電性酸化物を複数種合成し、白金の担持法を検討した。
- 調製したPt/酸化物触媒のHOR活性をMEAを用いて評価し、担体のスクリーニングを行った。
- グラム単位でTi₄O₇-Cコンポジットを合成した。
- 最も伝導率が高いTi₄O₇担体にPtを高分散して60 m²/g以上のECAを有する触媒を合成し、単セルで性能を確認できた。



- Ti₄O₇-C表面の酸素欠陥が導入されたルチル型TiO₂相とPtの強い相互作用を複数の分光学的手法により確認した。
- HOR活性に対して白金担持率を最適化し、市販Pt/C触媒と同等以上の性能が得られた。

【電解質膜劣化抑制触媒】



Pt上で生成したOPD水素とO₂の反応を抑制するために水素スピルオーバー助触媒を用いる。

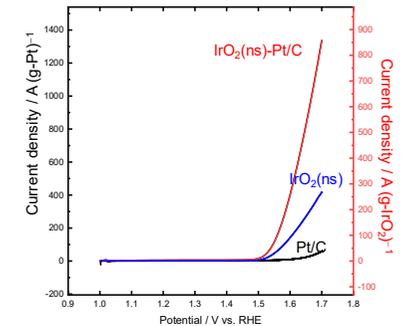
- WO₃/Pt_{poly}-RRDEモデル電極の作製を完了。
- HORとH₂中でのWO₃のスピルオーバー効果(CO酸化助触媒効果)を確認した。Air/H₂での実験を準備中。

【酸化耐性向上アノード(H₂欠乏(酸化耐性)対応触媒)】



OER過電圧が低いIrO₂ナノシートにPtを担持した触媒。IrO₂によりアノード触媒層の異常電位上昇を抑制する。

Pt/CにIrO₂ナノシートを被覆した複合触媒(IrO₂(ns)-Pt/C, 26 : 34: 40 (wt/wt))を合成した。IrO₂(ns)はECAとHOR活性を阻害しない。OER活性は向上した。RTAとして期待できる。



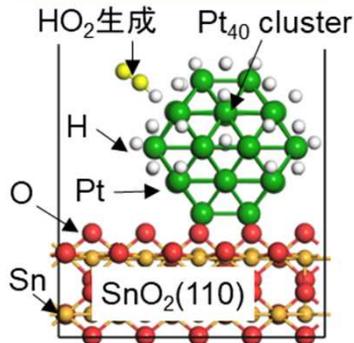
OER活性の序列

IrO₂(ns)-Pt/C > IrO₂(ns) > Pt/C

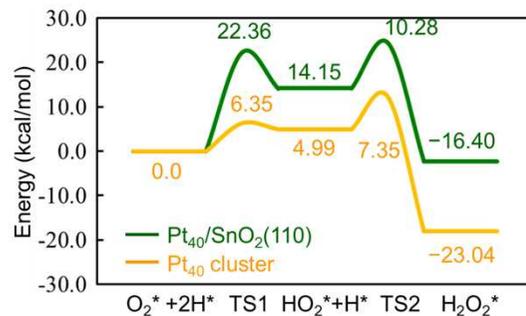
計算科学に基づくOHラジカルの発生及び酸化劣化を抑制可能なアノード触媒の理論的設計（東北大学）

【OHラジカル発生の原因となるH₂O₂生成反応の解析】

Pt₄₀/SnO₂(110)上のH₂O₂生成反応モデル



H₂O₂生成反応のエネルギープロファイル



*は触媒への吸着状態を示す

Pt/SnO₂とPtクラスター上におけるH₂O₂生成反応の活性を計算



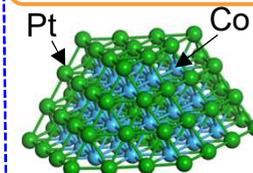
SnO₂がH₂O₂生成反応に与える影響を検討

SnO₂との複合化はH₂O₂生成抑制に有効であることを示唆

【高酸化耐性を有するアノード触媒の設計指針の導出】

Ptスキン/PtCo合金ナノ粒子と純Ptナノ粒子上におけるH₂Oの解離吸着エネルギーを計算

Ptスキン/PtCo合金ナノ粒子モデル



Ptスキン/PtCo合金ナノ粒子: 7.45 kcal/mol
純Ptナノ粒子: 2.28 kcal/mol

Co合金化によって、H₂Oによる酸化反応の抑制ができることを示唆

【事業化のイメージ】

本研究開発のアノード触媒が備える新機能(ラジカル低減機能と燃料欠乏耐性)は、産業界(自動車メーカーとシステムメーカー)との議論を経て提案したものであり、ニーズに合致している。目標を達成した開発触媒は触媒メーカーと協力して量合成法を確立し、協力機関の実サイズに近いMEA評価で有用性の実証を行うことが特徴である。

なお、本研究開発でのラジカル発生低減は、基本計画のPEFC耐用年数向上に直接貢献する。ラジカル捕捉剤の削減による電池電圧(カソード電位向上とオーム損低減)の向上と、燃料欠乏耐性による燃料利用率の向上は、変換効率の向上(航続距離延長)に貢献する。さらに制御補機の省略によるシステム全体コストの削減にも貢献できる。

【事業化想定時期と事業化想定機関】

2025～2029年頃に、世界最先端の生産技術を有する日本国内の触媒メーカーによる量産化と、国内自動車メーカーやシステムメーカー等の実用条件での検証を経て、2030年頃に高性能・高耐久性PEFCのアノードに実装されることを想定している。

これらのメーカーによるFCVや定置用燃料電池のみでなく、バス、トラック、フォークリフト、鉄道車両、船舶、航空機用などの幅広い用途に活用されると考えられる。

【研究開発の最終目標】

- ・水素酸化質量活性と H_2O_2 抑制率が市販触媒よりも高い触媒の量合成法を確立し、実機サイズセルで耐久性を実証する。
- ・燃料欠乏耐性が2倍以上で作用機構・劣化機構が明確な触媒を開発し、実機サイズセルで燃料欠乏耐性を実証する。
- ・これらアノード触媒を計算科学的に設計するためのシミュレーション技術を確立する。

これらの目標は、基本計画のPEFC耐用年数向上に直接貢献する。さらに、変換効率の向上(航続距離の延長)と、システム全体コストの削減に貢献する。

【事業化に向けた課題】

本研究では、触媒作用機構と劣化機構を明確にした、新規アノード触媒を開発し、触媒メーカーと連携して量合成法を確立することを目標としている。また、長年の協力機関である定置用燃料電池のシステムメーカー(パナソニック(株)、東芝エネルギーシステムズ(株))の実機サイズMEAでの評価を受け、効果を実証する計画である。

本研究では白金及び白金合金触媒を開発する。白金は高価であるが、本研究で使用量の削減を目指している。さらに、スムーズな実用化を目指して簡便な量合成法を開発するので、触媒メーカーでの製造時の大きな制約はほとんどないと考えられる。