

News Release

2020.1.14

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

国立大学法人山梨大学

田中貴金属工業株式会社

世界初、燃料電池の劣化を大幅に抑制する白金-コバルト合金水素極触媒を開発 —電解質膜の耐久性が4倍以上、FCVなどの耐久性向上に期待—

NEDOは燃料電池自動車(FCV)用燃料電池の革新的な電極触媒や電解質膜の開発事業を行っています。今般、NEDOと山梨大学、田中貴金属工業(株)は、固体高分子形燃料電池の水素極における電解質膜劣化の原因となる過酸化水素(H_2O_2)の発生を半分以下に抑制可能な白金-コバルト合金水素極触媒の開発に世界で初めて成功しました。

この触媒を燃料電池に組み込むことで、従来の燃料電池向け市販白金水素極触媒を用いた場合に比べて、電解質膜の耐久性を4倍以上に高められます。これにより、FCVや定置用燃料電池の耐久性の飛躍的な向上が期待できます。

1. 概要

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)は、「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業」^{*1}において、燃料電池自動車(FCV)^{*2}用燃料電池の性能と耐久性をさらに向上させると同時にコストの大幅な低減を実現する革新的な電極触媒や電解質膜の開発に取り組んでいます。

その一環として2019年1月22日には「FCV課題共有フォーラム」を、FCVを開発・販売しているトヨタ自動車株式会社、株式会社本田技術研究所と共に開催しました。本フォーラムにおいて大学や研究機関などの研究者・技術者に取り組むべきFCV用燃料電池に関する重要課題の一つとして、固体高分子形燃料電池の水素極側での高分子電解質膜^{*3}(以下、電解質膜)の化学的な分解劣化の抑制を挙げました。

このような背景のもと、今般、NEDOと国立大学法人山梨大学、田中貴金属工業株式会社は、電解質膜を分解劣化するラジカル発生源となる過酸化水素(H_2O_2)の発生速度を大幅に抑制する白金-コバルト合金水素極触媒の開発に世界で初めて成功しました。また、試作触媒での H_2O_2 発生速度抑制効果をもとに、白金-コバルト合金ナノ粒子/炭素触媒(以下、PtCo/C_{HT}触媒)の量合成^{*4}を可能としました。そして、このPtCo/C_{HT}触媒の H_2O_2 発生速度が、従来使用されてきた市販の白金/高表面積カーボンブラック担体触媒(以下、市販Pt/CB触媒)に比べて半分以下に抑えられることを確認しました(図1(A))。

このPtCo/C_{HT}触媒を水素極として塗布した電解質膜を用いた燃料電池単セル^{*5}の加速劣化試験を行ったところ、従来の燃料電池向け市販Pt/CB触媒を水素極に用いた場合に比べて、耐久性が4倍以上向上することがわかりました(図1(B))。これにより、FCVや定置用燃料電池の耐久性の飛躍的な向上が期待できます。

今後、山梨大学と田中貴金属工業(株)は、自動車会社などと連携してPtCo/C_{HT}触媒を用いた燃料電池を試験し、高性能・高耐久化に向けた研究開発を進めます。また、種々の先端的解析法と計算科学により作用機構を多角的に解明して、さらに高性能な触媒設計指針の確立を目指します。

なお、今回の研究成果は、2020年1月9日に英国王立化学会(RSC)発行の科学誌「Journal of Materials Chemistry A」のオンライン速報版でオープンアクセス公開されました(DOI: [10.1039/c9ta12023h](https://doi.org/10.1039/c9ta12023h), 無料で閲覧可能です)。

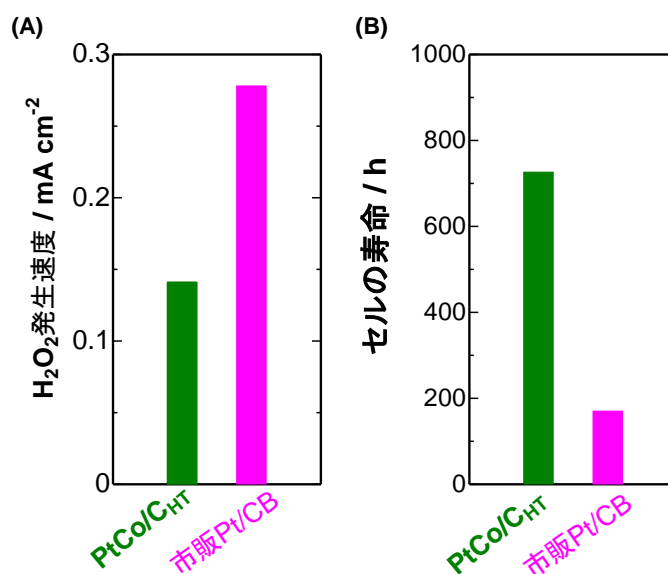
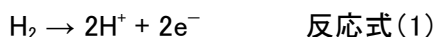


図1 (A)開発したPtCo/C_{HT}触媒と市販Pt/CB触媒での過酸化水素(H₂O₂)発生速度の比較
(B)燃料電池単セル加速劣化試験でのセルの寿命比較

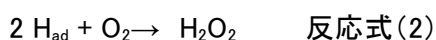
2. 今回の成果

(1)耐酸性を高めた白金スキン/白金-コバルト合金触媒

燃料電池は、電解質膜の両側の電極に水素と空気を供給して発電します(図2(A))。水素極では、水素が酸化されて水素イオン(H⁺)と電子(e⁻)が生成します。



もう一方の電極には空気を供給しますが、酸素の一部が電解質膜を透過して水素極の触媒に吸着した水素原子(H_{ad})と反応して過酸化水素が副成します。



H₂O₂が鉄イオン(Fe²⁺)などの不純物と接触すると、発生したOHラジカル(・OH)が電解質膜を攻撃して分解します。現在、電解質膜として主に用いられているパーフルオロスルホン酸膜は、フッ化物イオン(F⁻)を放出しながら分解し(図2(B))、最悪の場合、水素と空気を分離する機能が失われます。このような分解を抑制する手段の一つとして、電解質膜にラジカル捕捉剤を加える方法があります。しかし、この方法には、燃料電池の使用中に捕捉剤が膜内を移動して効果が低下する、捕捉剤の加えすぎにより燃料電池の出力性能が低下する、といった問題がありました。そこで、山梨大学は、ラジカル発生源である過酸化水素の発生速度自体を抑制することが最も有効な電解質膜の劣化抑制対策であると考え、今回の研究を実施しました。

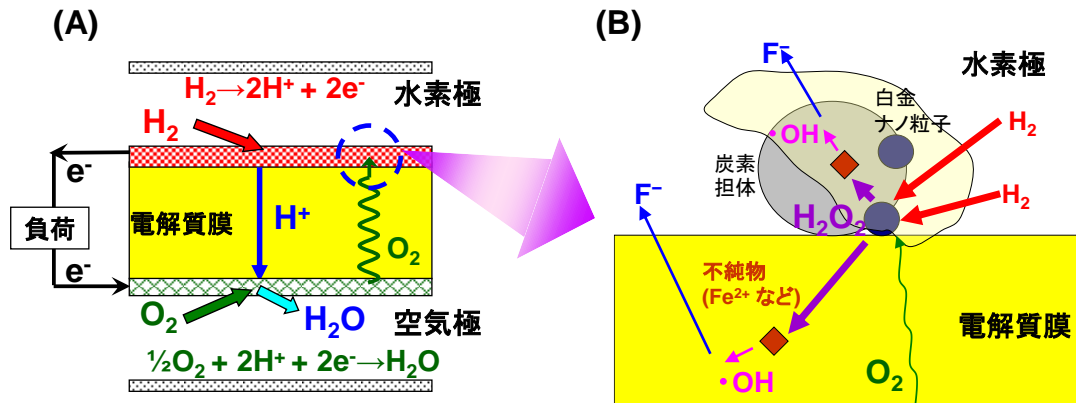


図 2 (A) 燃料電池作動時の各電極での反応
 (B) 水素極部分の拡大図: 過酸化水素発生と OH ラジカルによる電解質膜の分解劣化

固体高分子形燃料電池の電解質膜は強酸性です。この環境で反応式(1)の水素酸化反応活性が高いのは白金であり、これまでは市販Pt/CB触媒が使用されていました。

今般、山梨大学は白金-コバルト合金ナノ粒子の表面構造を制御して耐酸性を高めた白金スキン/白金-コバルト合金触媒を試作し、市販のPt/CB触媒に比べH₂O₂発生速度抑制効果が非常に大きいことを発見しました。なお、この試作触媒の白金使用量当たりの水素酸化活性が市販Pt/CBより高いことも確認しています。白金スキンは、合金表面の数原子層が白金で覆われている構造のために耐酸性が高く、その電子状態が純粋な白金とは異なっている特徴があります(図3)。田中貴金属工業(株)で量合成されたPtCo/C_{HT}触媒にもそのような白金スキン層が生成されているため、試作触媒と同様の特性を示します。

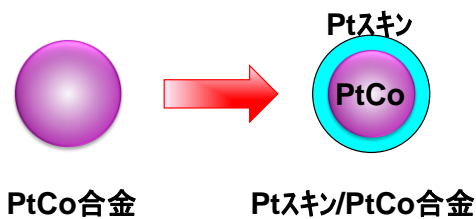


図 3 PtCo 合金と Pt スキン/PtCo 合金

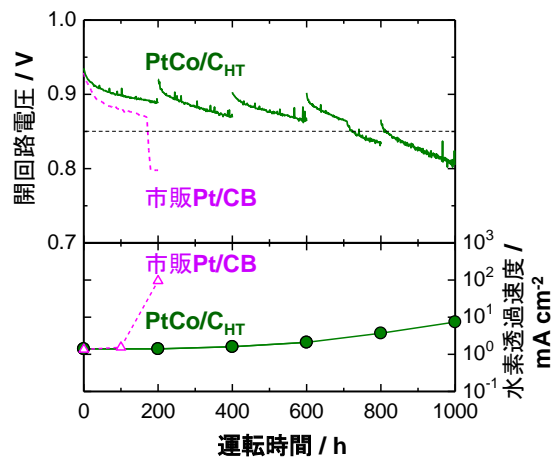


図4 PtCo/C_{HT}と市販Pt/CB触媒を水素極に用いた燃料電池の加速劣化試験(90℃)での開回路電圧と水素透過速度の変化

(2)加速劣化試験による性能比較

量合成したPtCo/C_{HT}触媒を厚さ25 μmの電解質膜に水素極として塗布し、空気極側には市販Pt/GCB_{HT}(白金ナノ粒子を黒鉛化カーボンブラックに担持し、熱処理)触媒を塗布して、標準サイズの燃料電池単セル(電極面積29.2 cm²)に組み込んで、加速劣化試験を行いました。この試験法は、反応ガスを加圧して90 °C、開回路状態(電流を流さない状態)でOHラジカルによる分解を加速するものです。200時間ごとに水素透過速度を測定して電解質膜の劣化度合いを調べた結果を示します(図4)。

まず、比較対象として市販Pt/CB触媒を水素極に用いた場合は、過酸化水素の発生などに起因する電解質膜の劣化により160時間で燃料電池の電圧が0.8 V程度に急激に低下すると共に電解質膜の水素透過速度が使用開始時の100倍以上に増加しました。また、解体後の検査では電解質膜が薄くなり小さな穴あきの発生を確認しました。

他方、今回開発したPtCo/C_{HT}触媒を水素極に用いた場合は、過酸化水素の発生などに起因する電解質膜の劣化などが抑制され、600時間後でも0.9 V程度と高い電圧を長時間維持すると共に水素透過速度は初期の1.5倍の増加に抑えられました。約720時間後には電圧が0.85 V以下へ低下しましたが、その電圧に達するまでの運転時間が市販Pt/CB触媒を用いた場合の4倍以上に延びました。また、1000時間後に水素透過速度が初期の約10倍まで増加しましたが、市販Pt/CB触媒を用いた場合に比べて劣化が極めて緩やかでした。

また計算科学により、表面に白金スキン層が存在するPtCo合金では水素原子の吸着が弱められて、H₂O₂を生成しにくくなる作用機構も解明できました。

【注釈】

※1 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

事業期間:2015年度~2019年度

研究開発項目「普及拡大化基盤技術開発」

※2 燃料電池自動車(FCV)

FCVは、Fuel Cell Vehicleの略です。水素を燃料とした燃料電池を電源としてモーターで走行する自動車のことです。トヨタ自動車(株)が世界最初のFCV量産車「ミライ」を2014年に発売開始しました。

※3 高分子電解質膜

燃料電池に供給される水素ガスと空気が混合しないように分離する機能と、水素極で生じる水素イオン(H⁺)を空気極まで伝導する役割を持ちます。主に用いられている材料は、テフロンのような疎水性ポリマー骨格にエーテル基を介して親水性スルホン酸基側鎖がつながり、水和したH⁺イオンを伝導する機能を持ちます。

※4 量合成

実験室で試作された触媒などの材料を工業的に製造する一歩手前の段階での合成法です。一般に、一度に数グラム以上合成されます。

※5 単セル

電解質膜の片面に水素極を、もう一方に空気極を塗布・接合した膜-電極接合体を、ガス流路を備えた集電板で挟み付けた電池ユニットです。実際の燃料電池では、単セルを多数積層して必要な出力を得ますが、電極や電解質膜の性能は単セルで試験されます。

3. 問い合わせ先

(本ニュースリリースの内容についての問い合わせ先)

NEDO 次世代電池・水素部 担当: 貝瀬、戸塚、湯山 TEL: 044-520-5261

山梨大学 総務部総務課広報企画室 担当: 望月

TEL: 055-220-8005 E-mail: izumim@yamanashi.ac.jp

田中貴金属工業(株) FC 触媒開発センター 担当: 松谷

TEL: 0463-22-4324 E-mail: k-matsutani@ml.tanaka.co.jp

(その他NEDO事業についての一般的な問い合わせ先)

NEDO 広報部 担当: 中里、坂本、佐藤 TEL: 044-520-5151 E-mail: nedo_press@ml.nedo.go.jp