

NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-1

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

内田 裕之

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

発表日 7月13日

連絡先：
山梨大学 内田 裕之
h-Uchida@yamanashi.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月
終了（予定） : 2025年3月

2. 最終目標

- H_2O_2 発生抑制機構と劣化機構を明確にしたアノード触媒を開発し、単セルで評価可能な量の合成法を確立する。協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供し、単セルで電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。
- HOR質量活性が市販Pt/GCB以上で、燃料欠乏耐性2倍以上を見通すアノード触媒を開発し、作用機構・劣化機構を明確にする。
- 計算科学により解明した劣化機構に基づき、OHラジカルを発生させず、燃料欠乏状態でも高い酸化耐性を有する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。

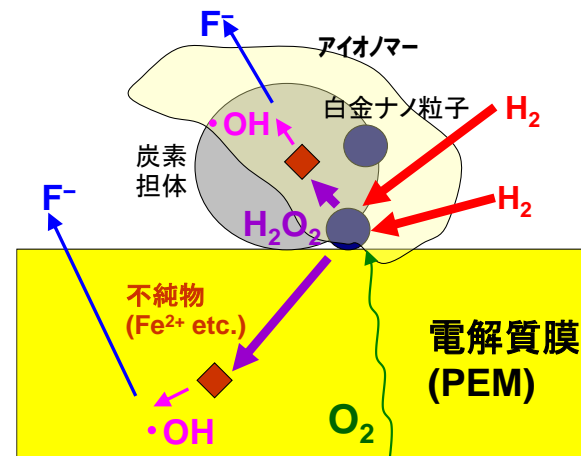
3. 成果・進捗概要

- H_2O_2 生成を抑制するアノード触媒、触媒層を開発し（特許出願4件）、共通試験で耐久性も併せ持つことを確認した。計算科学により触媒設計指針（合金化効果、担体との相互作用）を明確にできた。
- PtCo/C開発触媒を評価解析プラットフォームに提供し、FCV用電解質膜の寿命向上が確認され、先端解析により作用機構が解明できた。
- 燃料欠乏時のアノード触媒の深刻な劣化を少量のIr量で抑制可能な IrO_2 ナノシート(ns)助触媒を開発し、協力システム会社での単セル試験で確認できた。 IrO_2 (ns)は協力触媒会社への技術移転を進めている。

1. 事業の位置付け・必要性

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の開発

- 高分子電解質膜(PEMI)のOHラジカルによる化学劣化を抑制するためにCe³⁺等のラジカル捕捉剤がPEMIに添加されている。しかし、Ce³⁺イオン交換により、PEMのプロトン伝導率が低下してオーム損が増大する。さらに、運転中にCe³⁺/Ce⁴⁺イオンがカソード側へ移動してラジカル捕捉効果が低下するのみでなく、カソードでの酸素還元反応活性が低下する。
- 本研究では、低貴金属量で従来触媒と同等以上の水素酸化(HOR)活性を有し、ラジカル発生源となるH₂O₂発生速度を抑制可能なアノード触媒と触媒層を研究開発する。これにより、PEMの耐久性の向上とともに、ラジカル捕捉剤を必要最小限に削減してPEMのプロトン伝導率とカソード性能を向上できる。

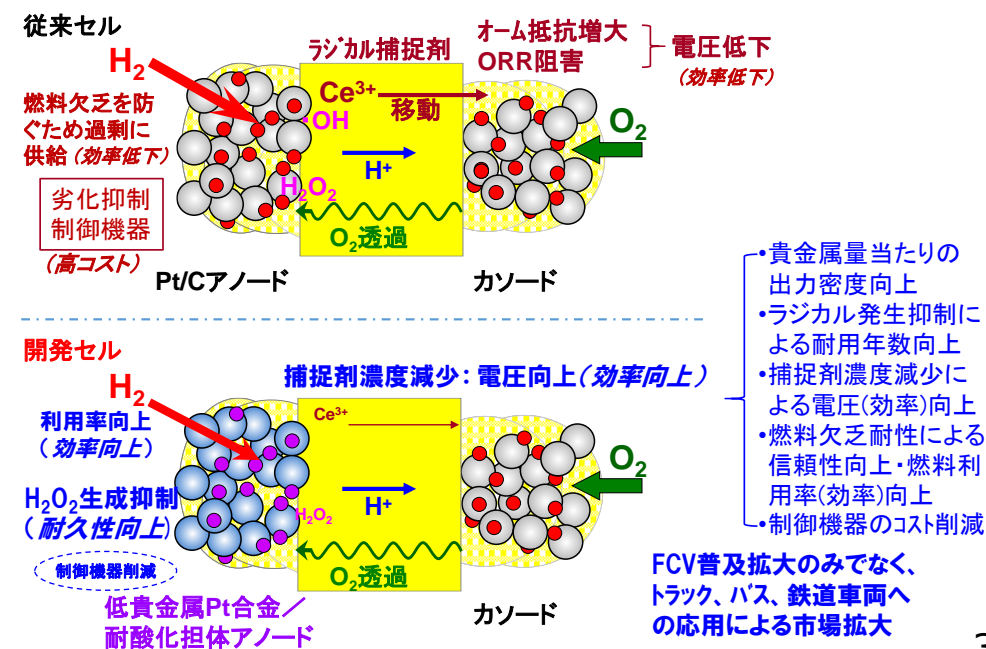


PEMの化学劣化機構

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の開発

- スタックの一部のセルで燃料欠乏が起こると、アノードでは本来のHORが進行できず、炭素担体の酸化反応が起こる。ごく短時間の燃料欠乏でも従来のPt/Cアノード触媒は致命的なダメージを受ける。そのため、過剰に燃料を供給して燃料欠乏を回避するほかに、個々のセルやブロック毎の電圧モニター等の劣化抑制機器を必要としている。高電位耐性アノード触媒により、効率の向上とシステムの簡略化による低コスト化が可能になる。
- 本研究では、燃料欠乏時の高電位耐性を有するアノード触媒ならびに触媒層を研究開発する。

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。



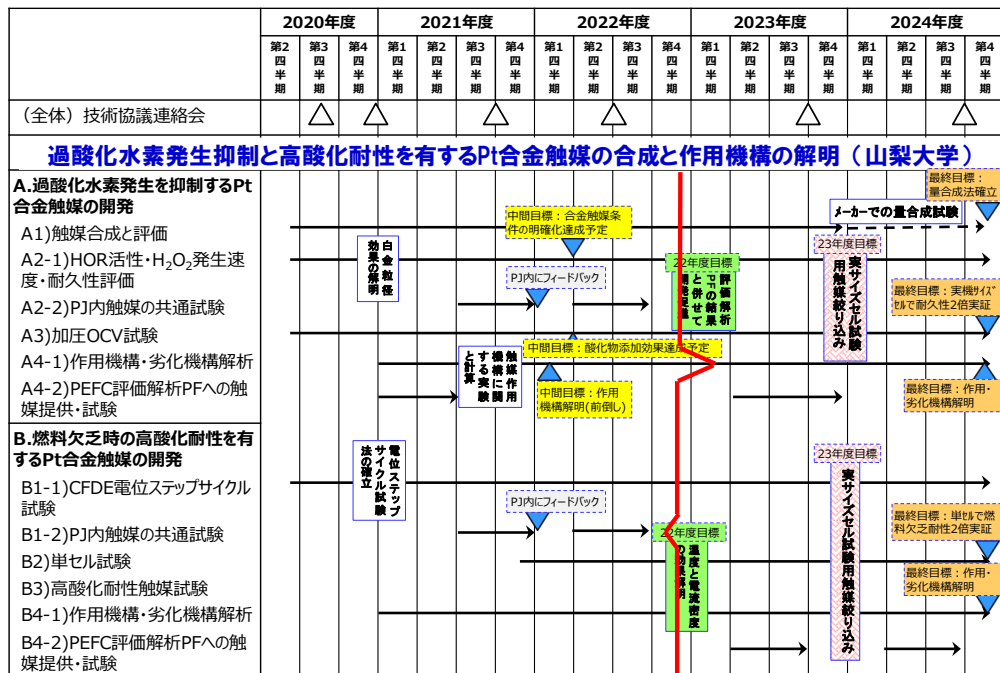
2. 研究開発マネジメント：研究開発の目標

研究開発項目	中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
<p>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】</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 単セル加圧OCV試験で、電解質膜の耐久性向上効果の最も大きいPtCo/C触媒の条件（合金組成、触媒担持率、担体）を明確にし、PEFC評価解析プラットフォームに触媒を提供する。 • 燃料欠乏耐性の標準スクリーニング法（電解液）と単セル標準試験法を確立する。 • CFDE法により、HOR質量活性が市販Pt/GCB以上で燃料欠乏耐性が4倍以上の触媒の条件（合金組成、触媒担持率、担体）を明確にし、作用機構を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> • 広作動域での水素酸化反応（HOR）質量活性、H_2O_2抑制率が市販Pt/C触媒よりも高く、触媒作用機構と劣化機構を明確にしたPt合金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。開発触媒は、協力機関の実機サイズ・単セルでの評価を受け、電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。 • 単セルの標準的作動条件（自動車会社等の協力機関と協議）でのHOR質量活性が市販Pt/GCB（黒鉛化カーボンブラック）以上で、燃料欠乏耐性2倍以上を見通すアノード触媒を開発し、作用機構を明確にする。
<p>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】 （再委託 弘前大学）</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 市販Pt/C触媒と同等の高いHOR活性を維持しつつ、H_2O_2発生を抑制して電解質膜の耐久性を向上させる白金合金／酸化物担体触媒を開発する。PEFC評価解析プラットフォームに触媒を提供する。 • 白金合金/酸化物触媒の劣化機構を検討し、高電位耐性が向上する支配因子を明確にする。 	<ul style="list-style-type: none"> • 市販Pt/C触媒と同程度のHOR活性を維持したうえでH_2O_2発生を抑制するPt合金／酸化物担体触媒を開発する。開発触媒は、協力機関の実機サイズに近い単セルでの評価を受け、電解質膜の耐久性が2倍以上となることを見通す。 • 市販Pt/GCB触媒に比べ2倍以上の燃料欠乏耐性を見通すため、Pt合金/酸化物触媒の高電位における劣化機構を解明する。

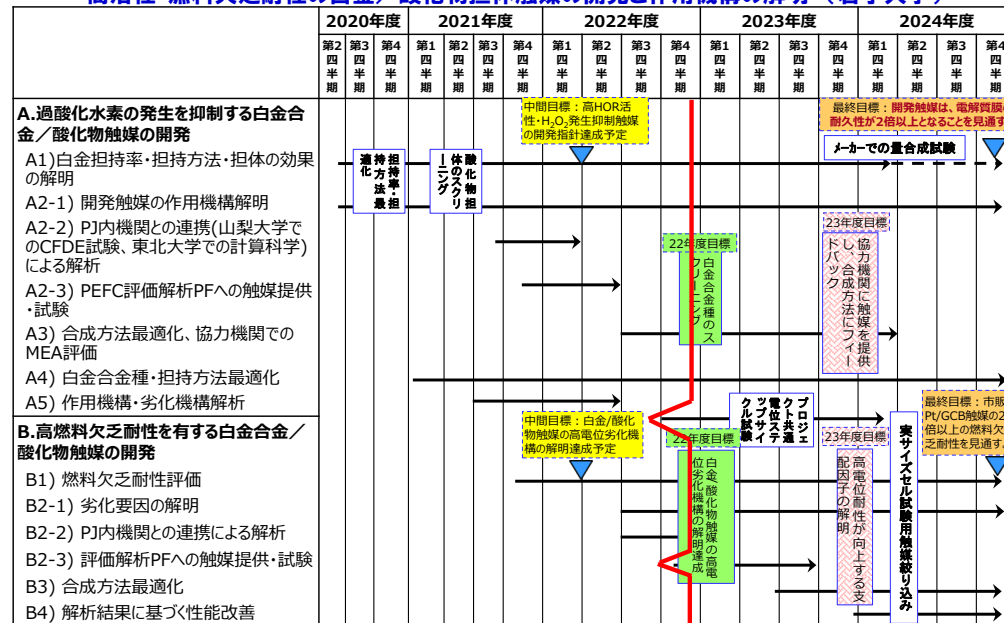
2. 研究開発マネジメント： 研究開発の目標

研究開発項目	中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
<p>劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 【信州大学】</p>	<ul style="list-style-type: none"> 水素スピルオーバー助触媒によるH_2O_2抑制因子（温度、組成、粒径、形態）を明確にし、最適な助触媒を明確にする。 RRDE法とCFDE法で有用性が示されたH_2O_2抑制触媒系を協力機関やPEFC評価解析プラットフォームに提供する。 HOR活性が市販Pt/GCB以上で、燃料欠乏耐性が4倍以上の触媒の条件（組成、粒径ならびに微細構造）を検討し、作用機構を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> H_2O_2発生抑制に対する作用機構と劣化機構を明確にした水素スピルオーバー助触媒を含むアノード触媒を開発し、MEAで評価可能な量の合成法を確立する。協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供し、単セルで電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。 HOR活性と酸化耐性が市販Pt/GCB触媒より高い触媒構造を検討し、酸化耐性が向上する支配因子を特定する。MEAで評価可能な量の開発触媒を提供できる合成法を開発し、協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供して、単セルで燃料欠乏耐久性2倍以上の向上を実証する。
<p>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】</p>	<ul style="list-style-type: none"> 2022年度までに計算したモデルを含み12種類以上のPt合金ナノ粒子触媒モデルにおいて解明されるH_2O_2生成反応の結果を基に、担体の種類、担体へのドーパント、Pt合金組成を最適化し、H_2O_2生成を抑制可能な触媒の設計指針を提案する。 IrO_x触媒の代替材料の設計指針を得るため、3種類以上の酸化物モデルの酸素発生反応を解明する。 	<ul style="list-style-type: none"> 計算科学により解明した劣化機構に基づき、OHラジカルを発生させず、燃料欠乏状態でも高い酸化耐性を有する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。

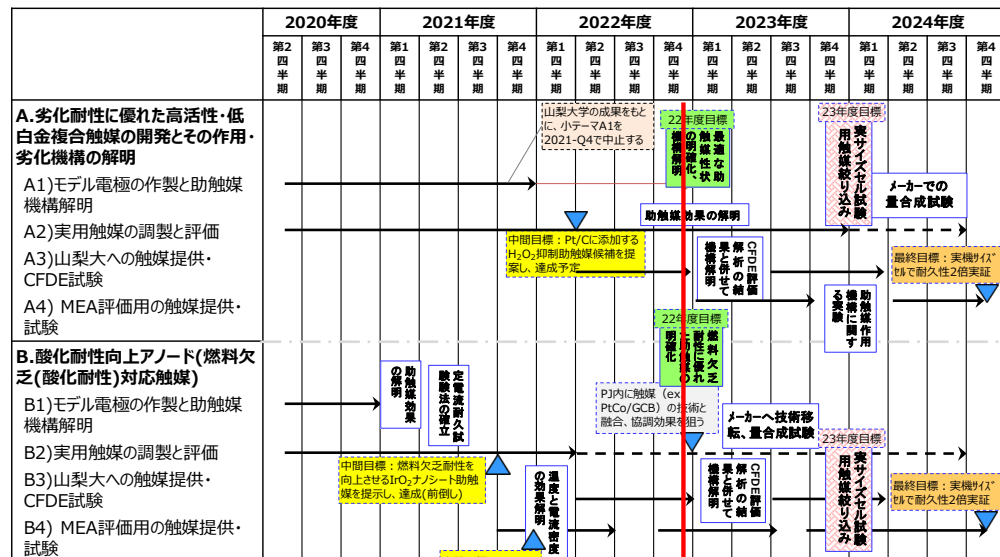
2. 研究開発マネジメント：研究開発のスケジュール



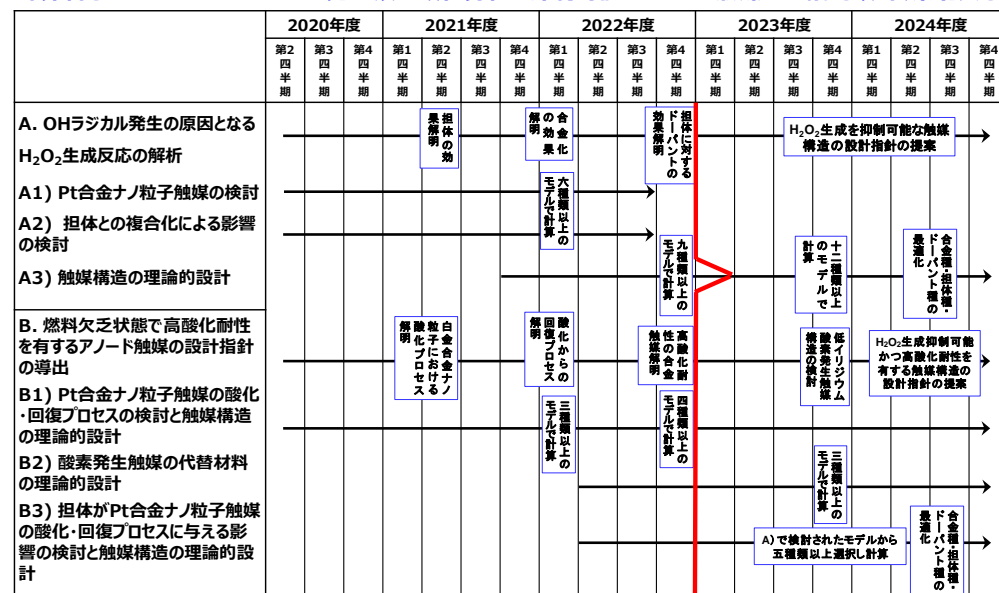
高活性・燃料欠乏耐性の白金/酸化物担体触媒の開発と作用機構の解明 (岩手大学)



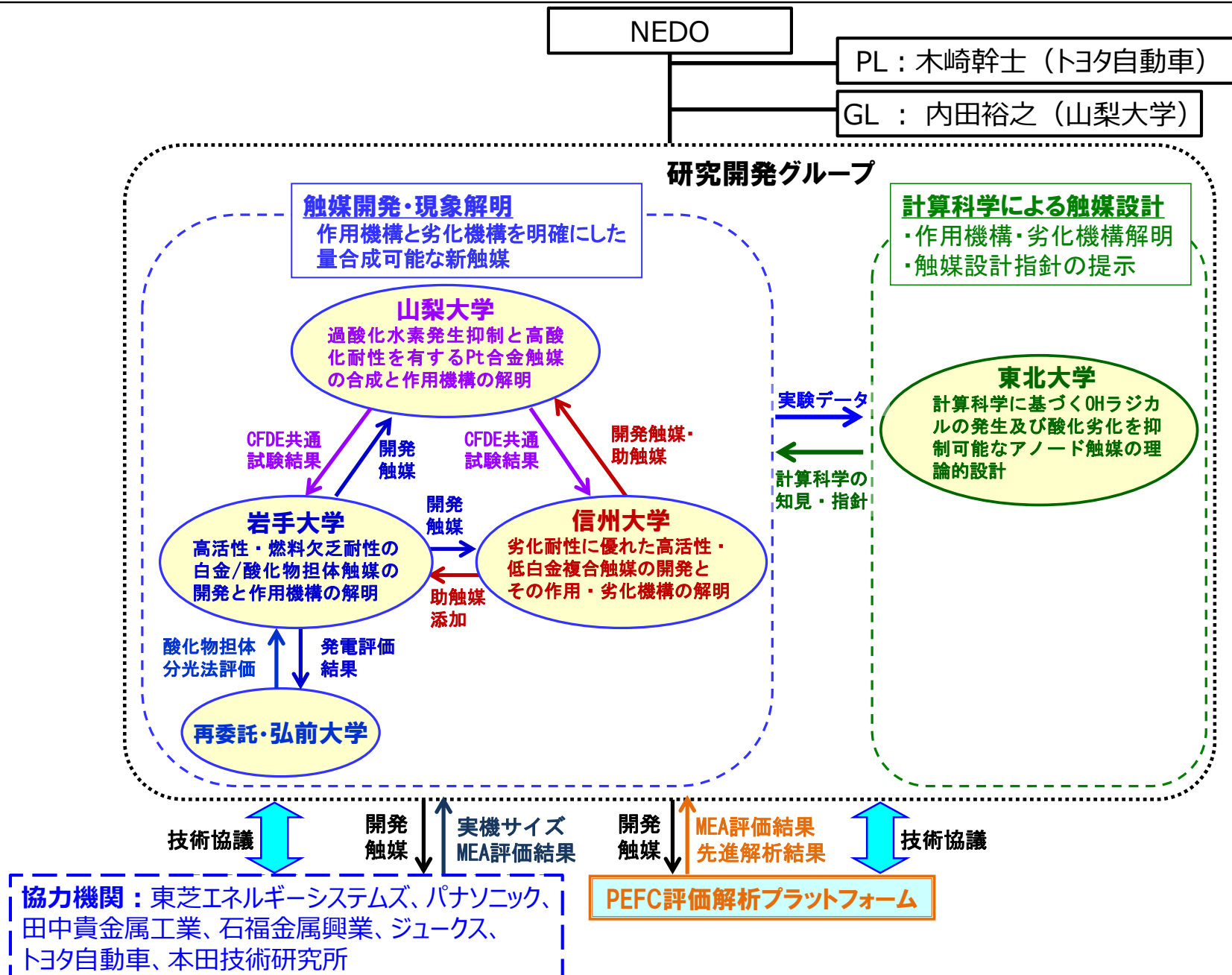
劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 (信州大学)



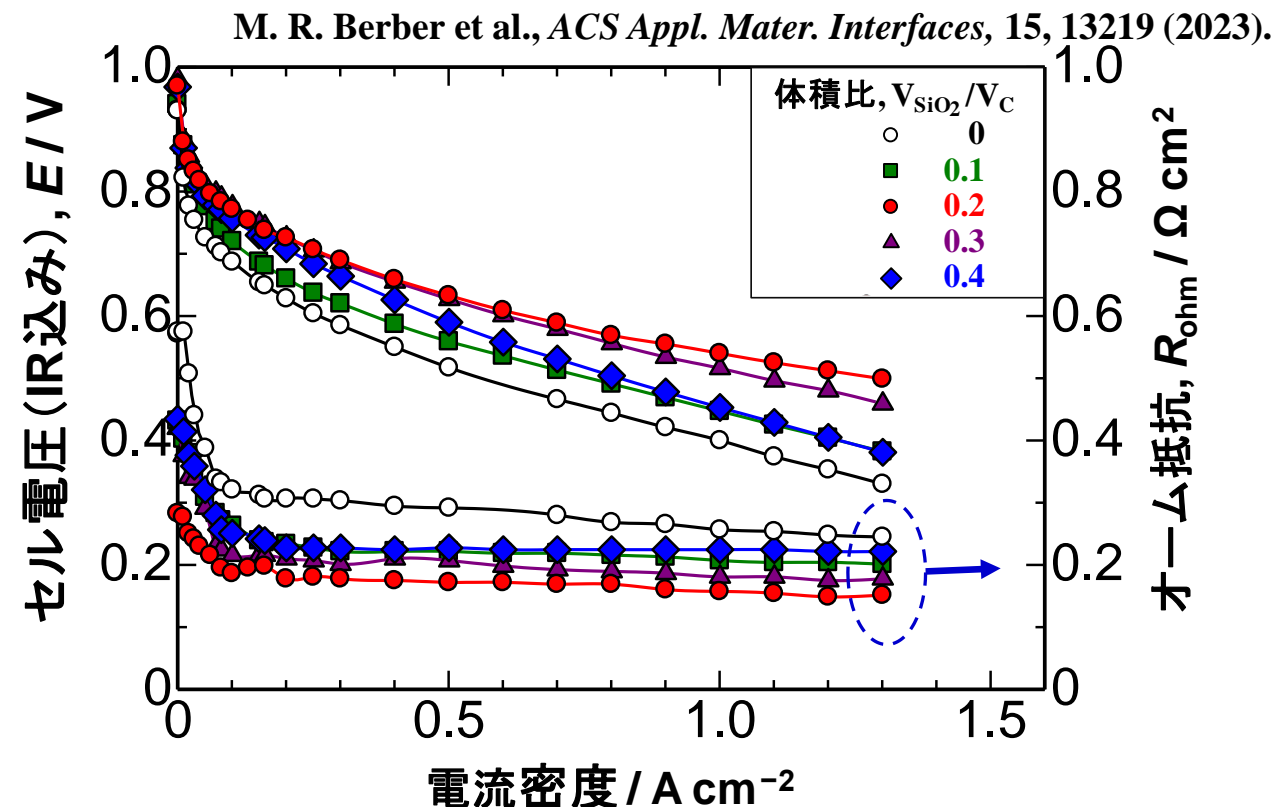
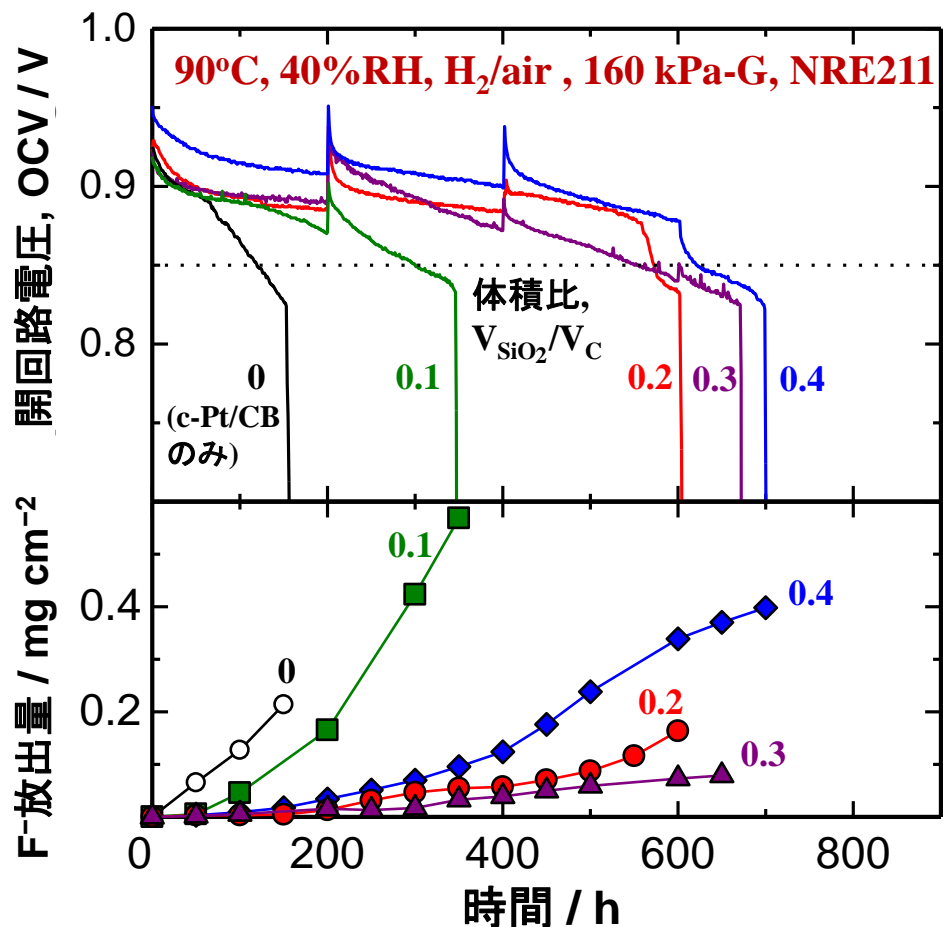
計算科学に基づくOHラジカルの発生及び酸化劣化を抑制可能なアノード触媒の理論的設計 (東北大学)



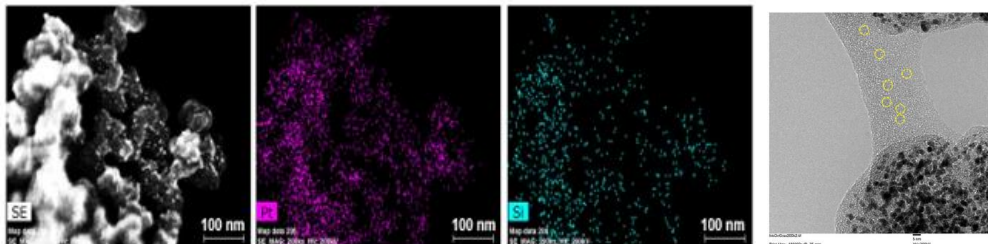
2. 研究開発マネジメント：実施体制



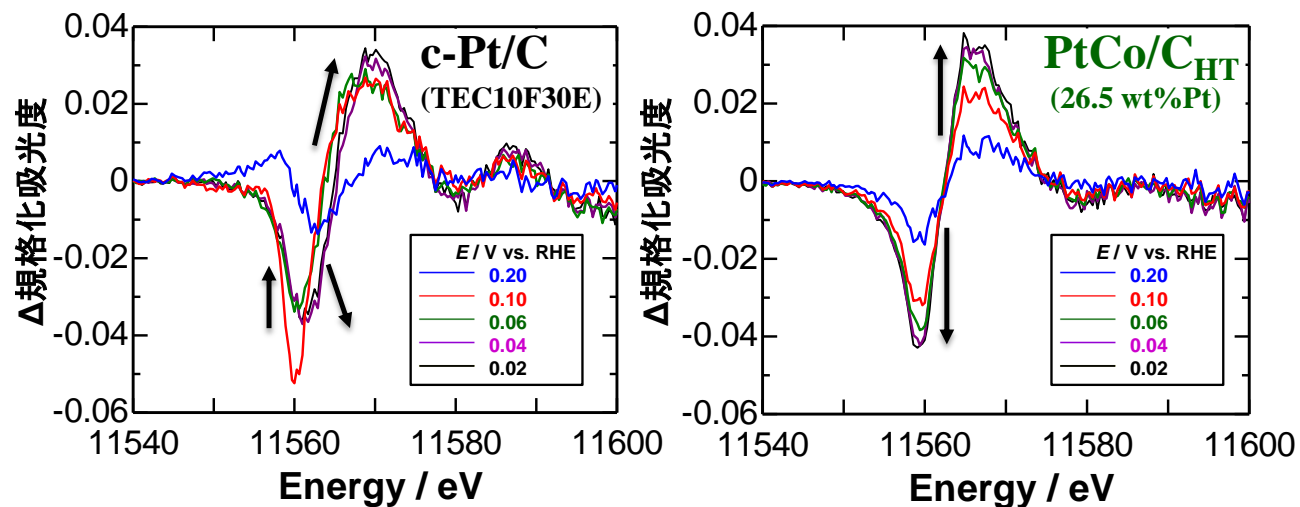
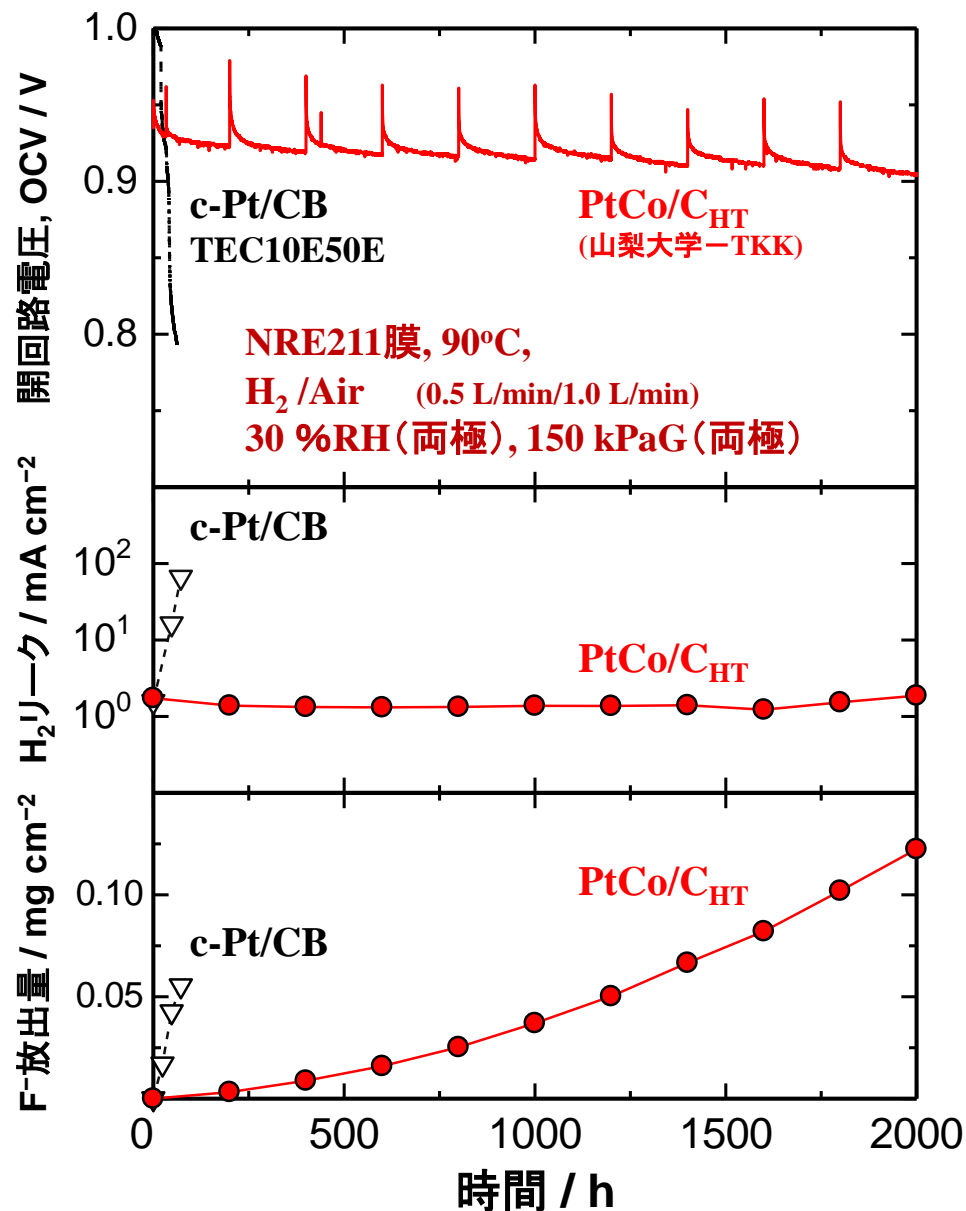
1) アノード触媒層へのシリカ添加による電解質膜の化学劣化抑制と電池性能向上の両立



- アノード触媒層へのSiO₂微粒子添加により、
- PEMの寿命が顕著に向上。V_{SiO₂}/V_C=0.2~0.4で、未添加に比べて約4倍になった。
 - 従来のラジカル捕捉剤とは異なり、SiO₂添加でオーム抵抗が減少し、出力特性向上。V_{SiO₂}/V_C=0.2~0.3でMax。
 - 試験後もSiO₂の移動なし。



2) PtCo/C_{HT}アノード触媒による電解質膜の劣化抑制とその機構解析 (評価解析プラットフォーム)



in situ XAFS差スペクトル (Δμ XAFS): PtCo/C_{HT}では、水素吸着サイトが異なる。

- 山梨大学が開発しTKKが量合成したPtCo/C_{HT}アノード触媒を用いた単セルの加圧OCV試験が評価解析プラットフォームで行われ、**2000時間経ってもPEMが劣化しない**ことが確認された。また、その作用機構をin situ XAFSで明らかにできた。
- 本プロジェクトで開発された4種類のアノード触媒 (PtCo/C_{HT}, Pt/Ti₄O₇-C, WO₃-Pt/CB, IrO₂(ns)-Pt/CB) をCFDE共通試験し、c-Pt/CBと同等の水素酸化質量活性と、**1/3以下の低いH₂O₂生成速度を併せ持つ**ことを明らかにできた。また、PEFC起動停止時のアノード電位変化を模擬した加速試験で**優れた耐久性**を確認できた。

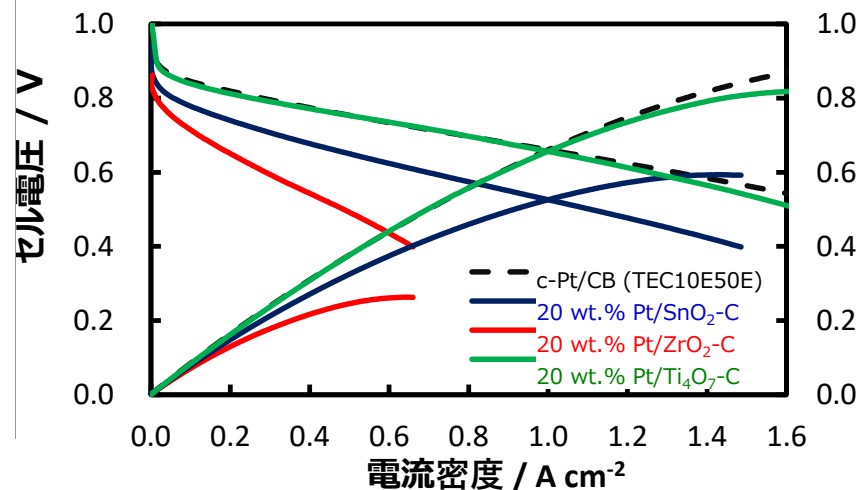
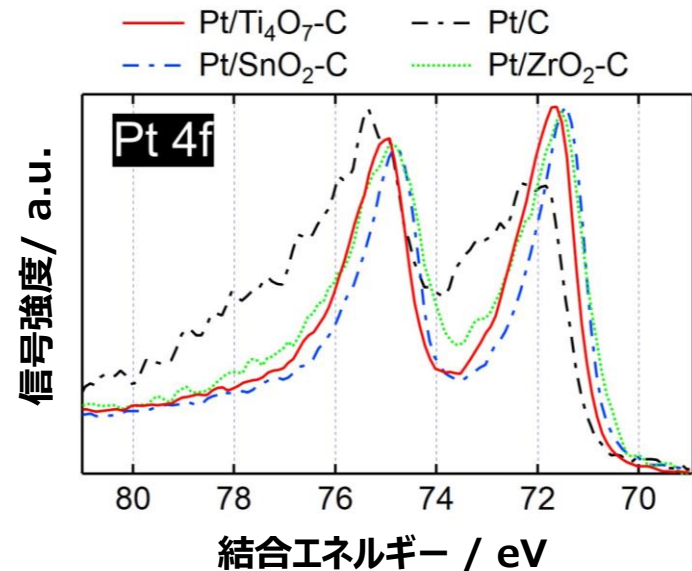
3. 研究開発成果

1) 過酸化水素の発生を抑制する白金合金／酸化物触媒の開発

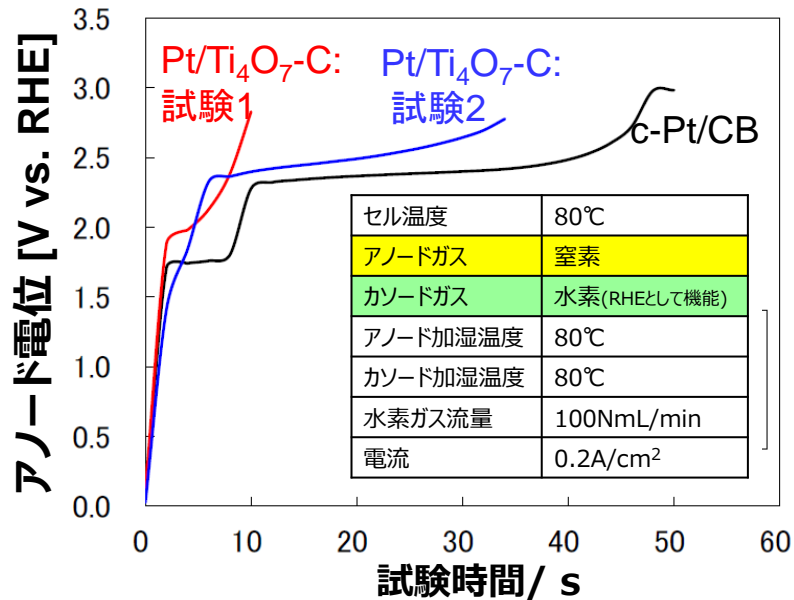
XPSにより、白金—酸化物間の強い相互作用を示唆するPt 4fコアレベルシフトを確認。

Catalysts	ECSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
20 wt.% Pt/Ti ₄ O ₇ -C	60
20 wt.% Pt/SnO ₂ -C	23
20 wt.% Pt/ZrO ₂ -C	45

Pt/Ti₄O₇-C, Pt/SnO₂-C or Pt/ZrO₂-C anode



2) 高燃料欠乏耐性を有する白金合金／酸化物触媒の開発



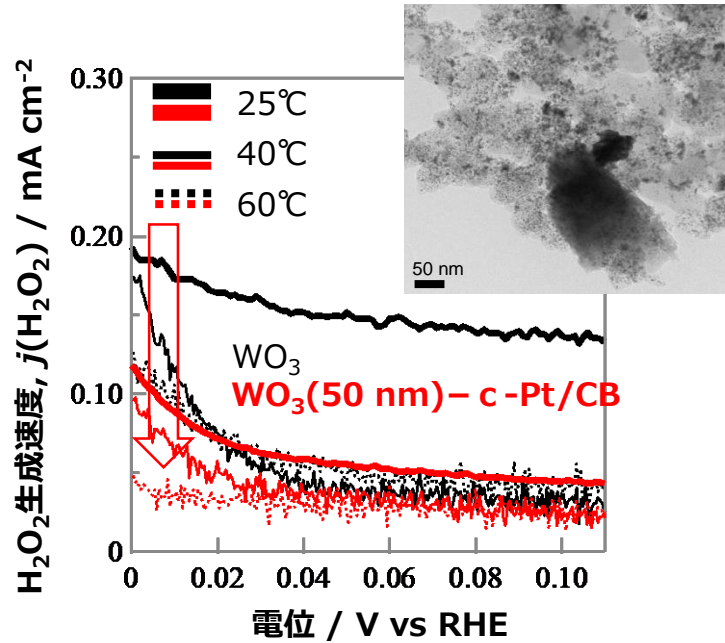
燃料欠乏時のアノード電位はc-Pt/CBより短時間で上昇した。

- Ti₄O₇-C, SnO₂-C, ZrO₂-Cをグラム単位で合成する手法と、これに白金を担持する手法を確立した。
- これらの開発触媒は市販c-Pt/CB触媒と比べてPt 4fレベルがシフトしており、Pt—酸化物担体間に強い相互作用があることがわかった。
- 山梨大学のCFDE試験でPt/Ti₄O₇-CのH₂O₂生成抑制が確認されており、Ti₄O₇担体によるPtの電子状態変化が有効に機能していると考えられる。
- アノード触媒のHOR活性を単セルで試験し、Pt/Ti₄O₇-Cがc-Pt/CBと同等以上のHOR活性を示すことを確認できた。

- 協力機関にPt/Ti₄O₇-C触媒を提供し、燃料欠乏耐性を単セルで評価した。開発アノード触媒の電位は急激に上昇し、c-Pt/CB触媒に対する優位性は見られなかった。課題解決に向け、信州大学開発のIrO₂ナノシートの添加を検討している。

3. 研究開発成果 劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 (信州大学)

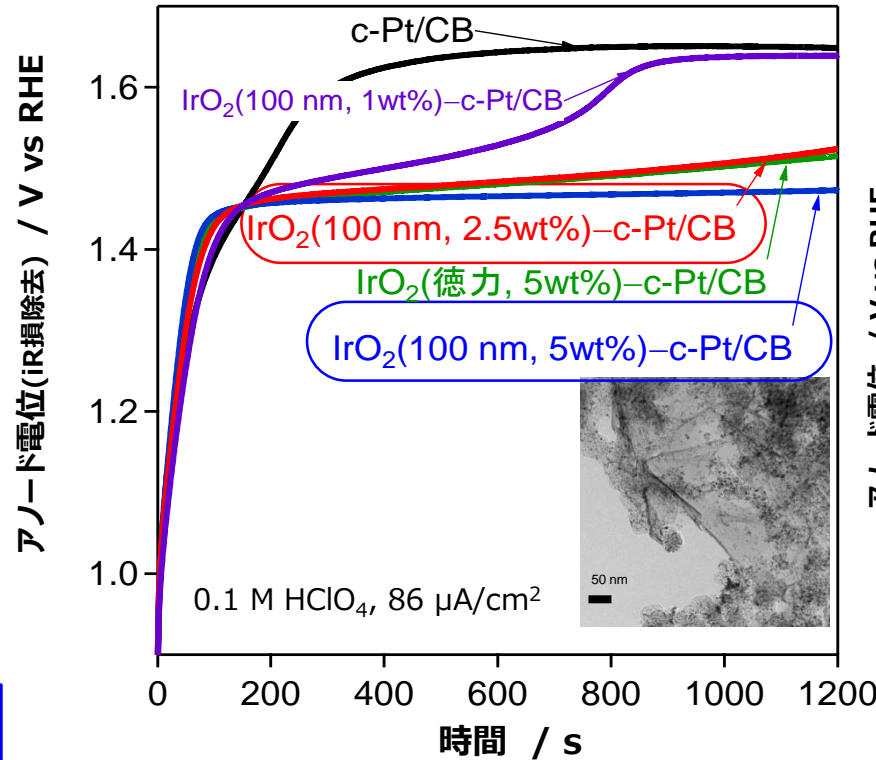
1) 電解質膜劣化抑制触媒 (膜劣化物質発生抑制触媒)



- 市販標準c-Pt/CBアノード触媒へのWO₃微粒子($d=50\text{ nm}$)の添加により、H₂O₂の生成速度を60%抑制できた。実用運転条件での膜劣化抑制が期待できる。
- 山梨大学でのCFDE試験(80°C)でも同様な結果が得られ、有効性を検証できた。

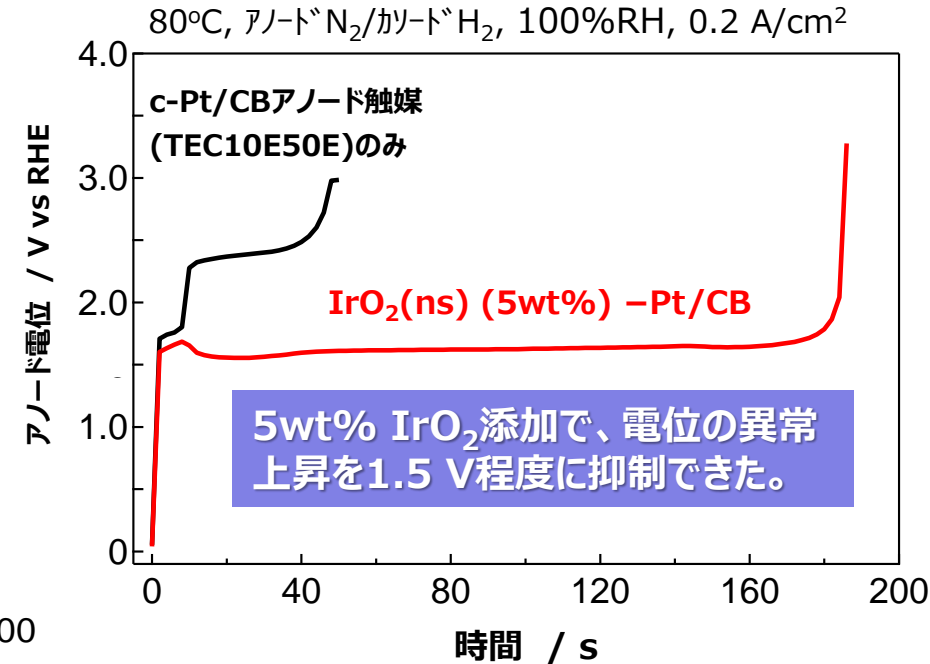
2) 酸化耐性向上アノード (H₂欠乏(酸化耐性)対応触媒)

転極耐性模擬試験



- c-Pt/CBアノード触媒へのIrO₂ナノシート(50, 100 nm)の添加により、電位の異常上昇を抑制できた。
- 助触媒効果は混合方法や助触媒の性状に依存：ナノ粒子よりもナノシートの方が優れ、シートサイズが小さい方が効果大。これは助触媒の酸素発生反応活性の序列と一致した。
- わずか2.5~5 wt%-IrO₂ナノシートで十分な効果が得られる。協力機関での単セル転極耐性試験において、IrO₂(ns)の有望性が確認できた。

協力機関での単セル転極耐性試験



3. 研究開発成果 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)

1) OHラジカル発生の原因となるH₂O₂生成反応の解析

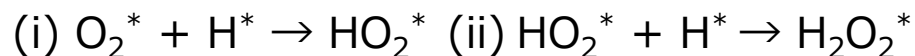
合金化、酸化物担体がPtナノ粒子上のH₂O₂生成反応過程に与える影響を第一原理計算によって検討

純Pt、Pt合金ナノ粒子、酸化物複合触媒上のH₂O₂生成に対する活性化エネルギー (kcal/mol)

	$O_2^* + H^* \rightarrow HO_2^*$	$HO_2^* + H^* \rightarrow H_2O_2^*$
1 純Ptナノ粒子	3.28	6.07
2 Pt/SnO ₂ (110)	7.49	24.02
3 Pt/Ta-SnO ₂ (110)	13.57	23.88
4 Pt/TiO ₂ (110)	11.45	27.22
5 Pt/Ti ₄ O ₇ (104)	15.20	18.25
6 Pt/RuO ₂ (110)	8.47	24.24
7 PtCoナノ粒子	12.98	10.86
8 PtCo/SnO ₂ (110)	32.01	32.12
9 PtCo/Ti ₄ O ₇ (104)	34.14	26.62
10 PtNiナノ粒子	17.40	10.12
11 PtRuナノ粒子	14.63	10.42

H₂O₂の生成プロセス

*は触媒への吸着状態を示す



H₂O₂生成の活性化エネルギー

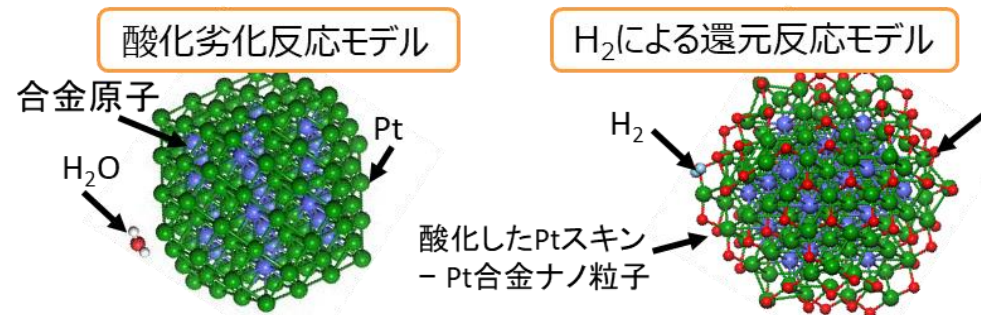
Pt/酸化物担体 > Pt, Pt合金 > Pt

検討した中では、

PtCo/酸化物複合触媒が特にH₂O₂生成抑制に有効

2) 燃料欠乏状態で高酸化耐性を有するアノード触媒の設計指針の導出

Ptナノ粒子, Ptスキン- PtM(M=Co, Ni)合金ナノ粒子のH₂Oによる酸化劣化反応と水素による還元反応を検討



酸化劣化と還元反応に対する活性化エネルギー (kcal/mol)

	H ₂ Oによる酸化劣化		水素による還元	
	$H_2O^* \rightarrow OH^* + H^*$	$OH^* \rightarrow O^* + H^*$	$2O^* + 2H^* \rightarrow 2OH^*$	$2OH^* \rightarrow H_2O^* + O^*$
純Pt	29.93	20.73	21.55	25.89
Ptスキン-Pt ₃ Co	34.95	31.14	20.70	18.63
Ptスキン-PtCo	34.48	38.23	21.98	16.42
Ptスキン-PtNi	33.35	32.51	1.19	20.12

*は触媒への吸着状態を示す

酸化劣化に対する活性: Ptナノ粒子 > Ptスキン-Pt合金ナノ粒子

H₂による還元に対する活性: Ptナノ粒子 > Ptスキン-Pt合金ナノ粒子

合金化は酸化耐性の向上に有効

3. 研究開発成果： 特許、論文、学会発表、広報等 (開始時～2023年3月まで)

特許：国内出願4件、PCT出願2件

出願日	出願番号	発明の名称	出願人
2021/9/8	特願2021-146229	導電性チタン酸化物、金属担持導電性チタン酸化物、膜電極接合体、固体高分子形燃料電池、導電性チタン酸化物の製造方法、及び金属担持導電性チタン酸化物の製造方法	岩手大学 弘前大学
2022/9/1	PCT/JP2022/032920		
2021/11/28	特願2021-192613	酸化イリジウムナノシートを助触媒として含む電極触媒	信州大学
2022/9/22	PCT/JP2022/035320		
2022/6/1	特願2022-089901	燃料電池用膜電極接合体、燃料電池セル、及び燃料電池用膜電極接合体の製造方法	山梨大学
2022/11/14	特願2022-180666	酸化タングステンナノ粒子を含む電極触媒	信州大学

論文等： 査読付き英語論文 3報、和文解説 1件

1. Inexpensive Gram Scale Synthesis of Porous Ti_4O_7 for High Performance Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes, M. Chisaka, W. Nagano, B. Delgertsetseg, T. Takeguchi, *Chem. Commun.*, **57**, 12772 (2021).
2. Particle Size Effect of Pt Anode Catalysts for Fuel Cells on H_2O_2 Production Rate and H_2 Oxidation Activity at 20 to 80°C, H. Uchida, G. Shi, M. Imran, D. A. Tryk, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 14516 (2022).
3. Suppression of Membrane Degradation Accompanied with Increased Output Performance in Fuel Cells by Use of Silica-Containing Anode Catalyst Layers, M. R. Berber, M. Imran, H. Nishino, H. Uchida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 13219 (2023).
4. 新規アノード触媒の研究開発：電解質膜の劣化抑制機能、高い水素酸化活性、耐CO被毒性と耐酸化性の発現, 内田裕之, *水素エネルギーシステム*, **46**, 63 (2021).

学会発表：国内学会16件（うち招待3件）、国際6件（うち招待3件）

新聞記事： 3件

展示会： 1件

4. 今後の見通し： 実用化に向けた取り組み

(1) 触媒、助触媒の量合成

- 燃料欠乏耐性向上助触媒として極めて有望な IrO_2 ナノシート助触媒を量合成する石福金属興業が協力機関に加わり、技術移転を促進している。評価解析PFおよび協力機関での実サイズセルへの触媒提供を加速できる。
- $\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-C}$ 等の酸化物担体合成技術をジュークスに移転し、量合成が開始された。これにより、岩手大学での単セル試験、弘前大学での機構解析が加速されるとともに、評価解析PFおよび協力機関での実サイズセルへの触媒提供が加速できる。
- 山梨大学とTKKが共同で開発・量合成した $\text{PtCo/C}_{\text{HT}}$ アノード触媒を用いた単セルの加圧OCV試験が評価解析PFで行われ、 c-Pt/CB アノードでの電解質寿命の400倍以上の従来にない優れた効果が確認できた。現在、さらに性能を向上する方策について協議中である。

(2) 開発触媒を用いた単セル試験・実用的データ取得

- 信州大学と岩手大学の開発触媒は協力機関の東芝エネルギーシステムズに提供され、単セル転極耐性試験において大きな成果を得ている。
- 自動車会社（トヨタ自動車、本田技術研究所）が2021年度より協力機関に加わった。より実用的なデータ取得の加速が期待できる。

(3) 技術協議連絡会での意見交換

- 連絡会を定期的を開催して最新の成果等について意見交換し、企業のニーズを汲み上げている。