

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—

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と山梨大学、田中貴金属工業株式会社は、固体高分子形燃料電池の水素極における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 (H₂O₂) 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 H₂O₂ 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/CHT 触媒) の量合成を可能としました。そして、この PtCo/CHT 触媒の H₂O₂ 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/CHT 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。

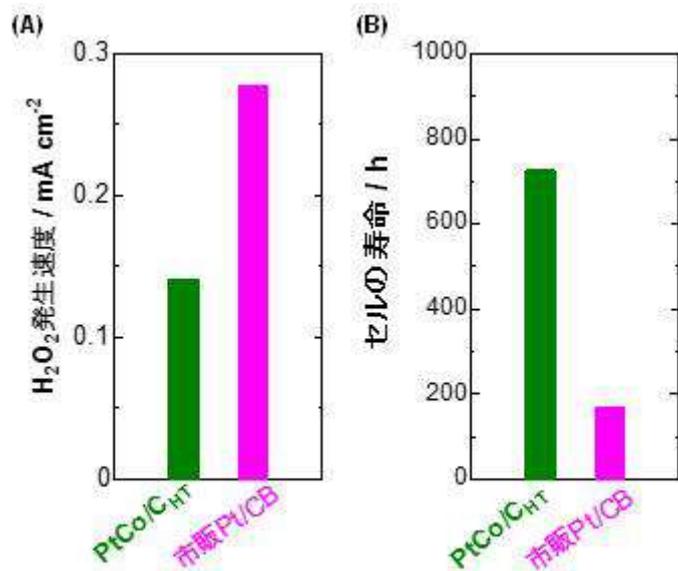


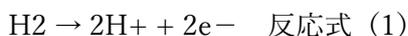
図 1 (A) 開発した PtCo/CHT 触媒と市販 Pt/CB 触媒での過酸化水素 (H₂O₂) 発生速度の比較

(B) 燃料電池単セル加速劣化試験でのセルの寿命比較

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 (Had) 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。

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/CHT 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。

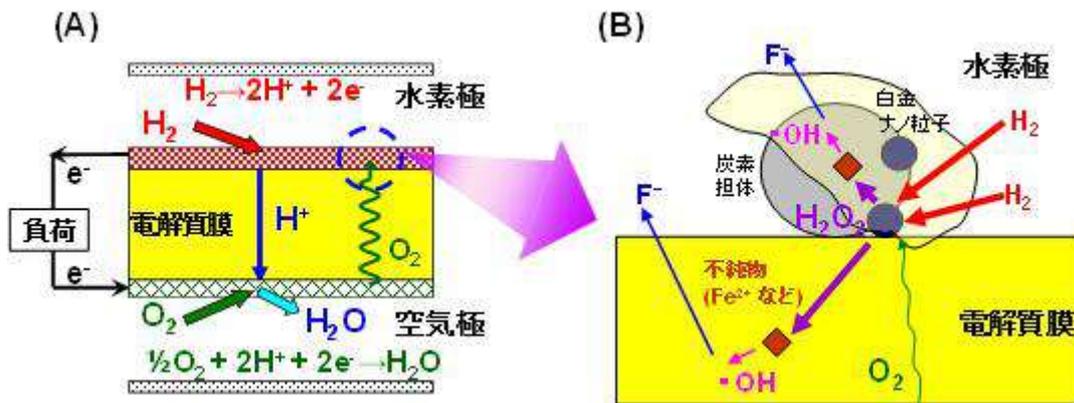


図2 (A) 燃料電池作動時の各電極での反応

(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/CHT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。

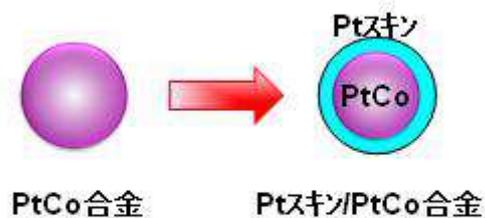


図3 PtCo合金とPtスキン/PtCo合金

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°C)での開回路電圧と水素透過速度の変化

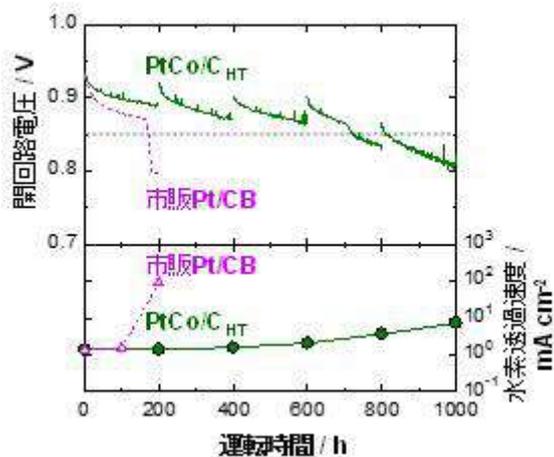


図4 PtCo/C_{HT} と市販 Pt/CB 触媒を水素極に用いた燃料電池の加速劣化試験 (90°C) での開回路電圧と水素透過速度の変化

(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/GCBHT (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 29.2cm²) 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 0.8V 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 0.9V 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 0.85V 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 倍以上に伸びました。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。

論文情報

タイトル Unparalleled mitigation of membrane degradation in fuel cells via a counter-intuitive approach: suppression of H₂O₂ production at the hydrogen anode using a Ptskin–PtCo catalyst

雑誌 Journal of Materials Chemistry A

DOI: 10.1039/c9a12023h

日文发布全文 https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101266.html

文: JST 客观日本编辑部翻译