

発表No. A-67

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

/水素利用等高度化先端技術開発

/金属酵素インスパイアド非白金電極触媒の研究開発

発表者名 保田 論

団体名 日本原子力研究開発機構・北海道大学

発表日 2022年7月29日

連絡先：加藤 優

北海道大学

E-mail:

masaru.kato@ees.hokudai.ac.jp

1. 期間

開始 : 2021年6月

終了（予定） : 2023年3月

2. 最終目標

- RDEを用いて 0.4 mA cm^{-2} @ 0.05 V vs. RHE のHOR活性を示す非白金アノード触媒の開発
- Nafion211もしくはNafion212電解質膜の酸素透過能を基準として二次元膜を用いることにより、その酸素透過能を1/7以下

3. 成果・進捗概要

- 白金含有多元合金触媒を用いたHOR測定条件の最適化
- 酸性水溶液中で非白金アノード触媒のHOR活性を確認
- 二次元薄膜であるグラフェン(Gr)とNafion膜からなる積層電解質膜の作製技術を確立。
- 発電性能は維持しつつ若干の酸素透過抑制効果を観察。

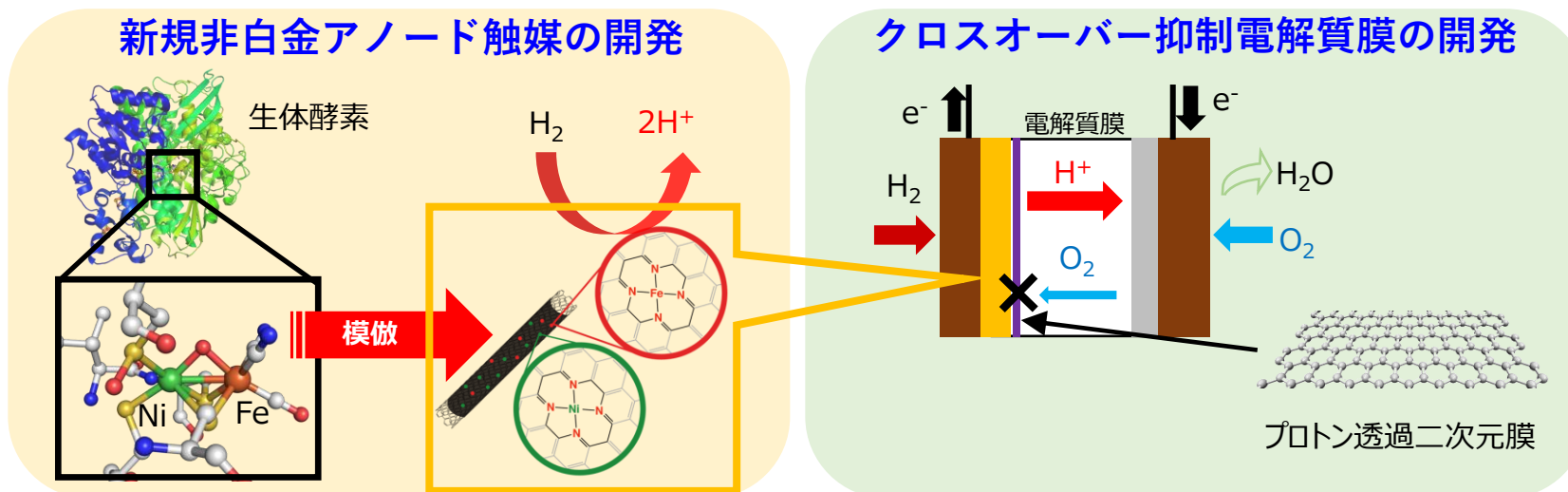
1. 事業の位置付け・必要性

【研究開発の目標】

固体高分子形燃料電池(PEFC)のコスト削減のためにもアノードおよびカソード触媒のPt使用量の低減化が求められている。カソード触媒の非白金化に関する研究は数多く行われているが、非白金アノード触媒の開発例は極めて少ない。本研究では、金属酵素インスパイアドアプローチによる新規非白金アノード触媒を開発する。

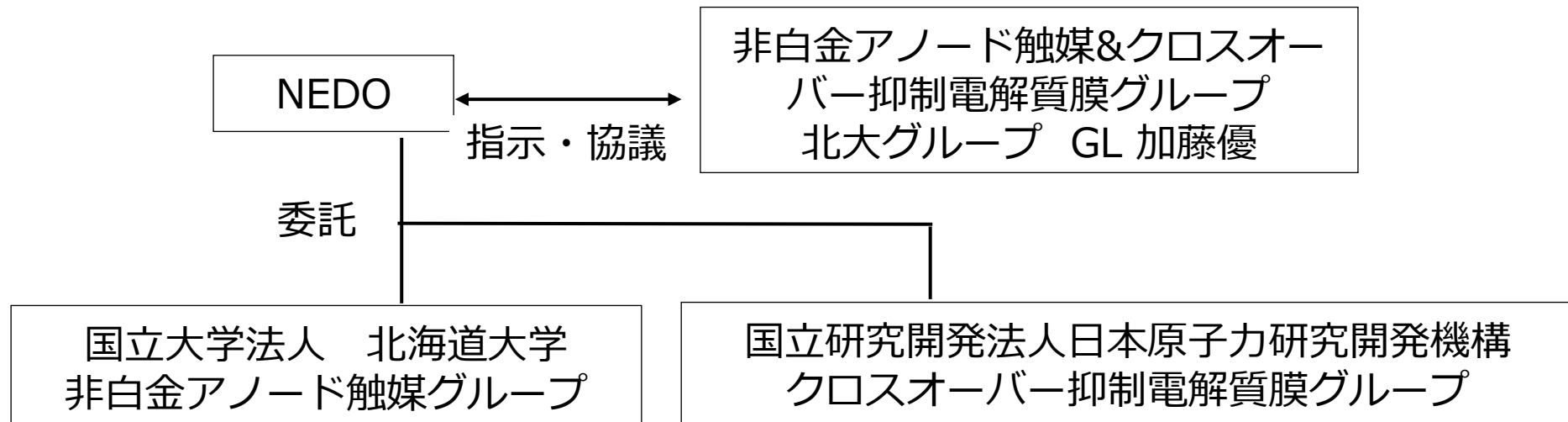
また、PEFCの電解質膜の寿命向上によるコスト削減が求められているが、電解質膜を分解する活性酸素の生成を抑制することが課題となっている。本研究では、プロトンのみを透過する二次元膜を電解質膜に付与することで、活性酸素の生成源となっているカソードからの酸素クロスオーバーを根本的に抑制する、クロスオーバー抑制電解質膜の開発を行う。

これにより白金を用いない高耐久電解質膜からなる低コスト燃料電池の開発に貢献する。



2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発の実施体制



2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

酸素透過能を1/4以下に抑制 (JAEA)

- 電流密度の低いアイドル状態において、従来のラジカル補足剤を用いた場合では、用いて無い場合と比べ膜劣化速度が1/7程度になることが報告
[参考資料：NEDO 水素・燃料電池プロジェクト評価・課題共有ウィーク、第1部PEFCメーカー等からの現在の課題の提示 スライド16ページ (2019.6.20)]。
- ラジカル生成、すなわち H_2O_2 生成の基となる酸素のクロスオーバー量と膜劣化速度が比例すると仮定のもと、最終目標値はNafion211もしくはNafion212電解質膜の酸素透過能を基準として二次元膜を用いることでその酸素透過能を1/7以下に抑制することに設定。

RDEで**0.4 mA cm⁻²@0.05 V vs. RHE**を示す非白金HOR触媒の開発 (北海道大)

- 最新のReviewの中でも酸性水溶液中で報告されている非貴金属HOR触媒は10例未満
[G. Zhao *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2010633 (2021)]
- 既報の非貴金属HOR触媒のうちの1つであるNi-MoO₂触媒 [H. Zeng *et al.*, *ACS Energy Lett.* **5**, 1908–1915 (2020)] が報告している0.4 mA cm⁻²@0.05 V vs. RHE以上のHOR活性で設定

2. 研究開発マネジメントについて

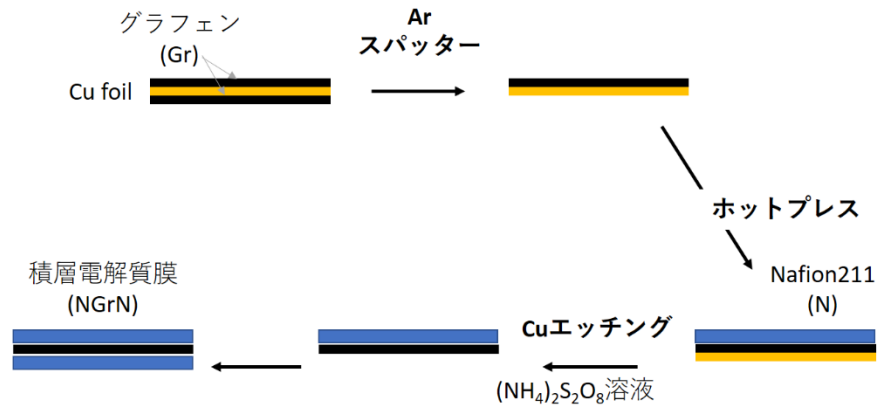
- 研究開発のスケジュール

		22年 4月	22年 8月	22年 12月	23年 4月	23年 8月	23年 12月	24年 4月	24年 8月	24年 12月
北海道大学 非白金アノード触媒 グループ	①測定環境整備	RDEを用いた測定環境整備								
	②触媒合成	非白金アノード触媒合成		白金含有多元合金触媒のMI最適化			非白金アノード触媒の高活性化 (出発原料の最適化)			
	③触媒同定	非白金アノード触媒の局所活性サイト構造解析および活性支配因子解明に適した <i>in situ</i> 分光計測法の確立 (<i>in situ</i> XAS, SEIRAS, HAXPES, メスバウアー分光法等)								

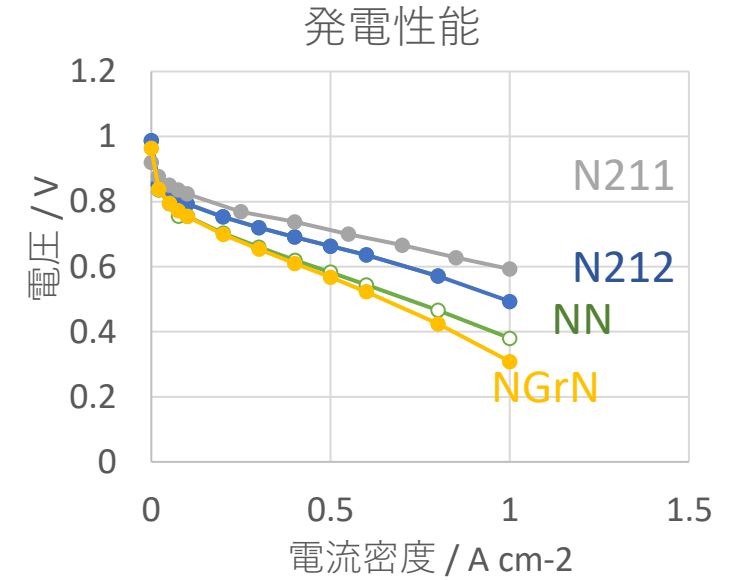
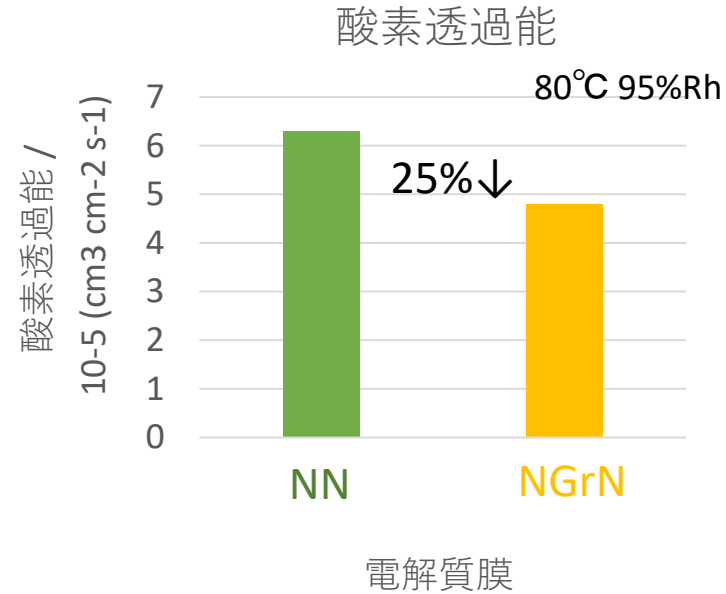
日本原子力研究開発 機構 クロスオーバー抑制 電解質膜グループ	①積層電解質膜の作製	作製プロセスの検証 (随時) 他の二次元薄膜の利用、機能化								
	②MEA化	フィードバック								
	③発電性能評価	評価法確立	酸素透過能と発電性能の検証							

3. 研究開発成果について (JAEA)

目標：Nafion電解質膜の酸素透過能を基準として酸素透過能を、中間目標は1/4以下、最終目標は1/7以下。



積層電解質膜の作製プロトコル

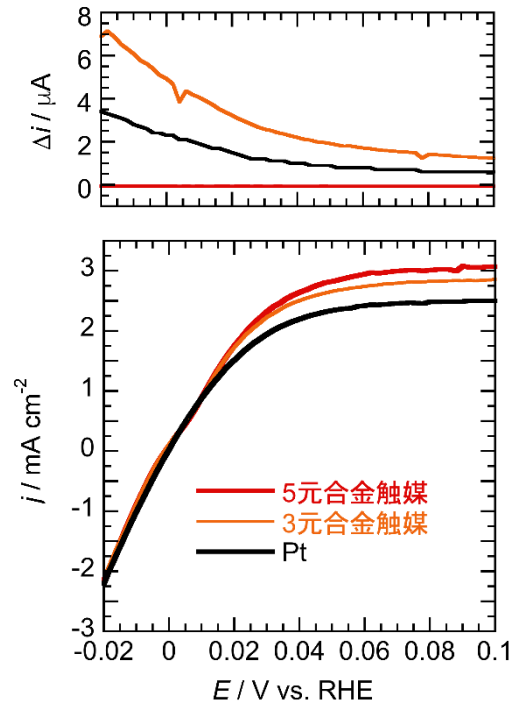


- 二次元薄膜であるグラフェン(Gr)とNafion膜からなる積層電解質膜の作製技術を確立。
- 発電性能は維持しつつ若干の酸素透過抑制効果を観察。
 - 破れを最小限に抑えた二次元薄膜を被覆する技術の開発
 - (作製プロトコルの改良、より強度を持つ多層化Grやその他の二次元薄膜材料の利用の検討)
 - さらなる高抑制能化による知財化と企業との取組み、プレスリリースによる国民への広報

3. 研究開発成果について (北海道大)

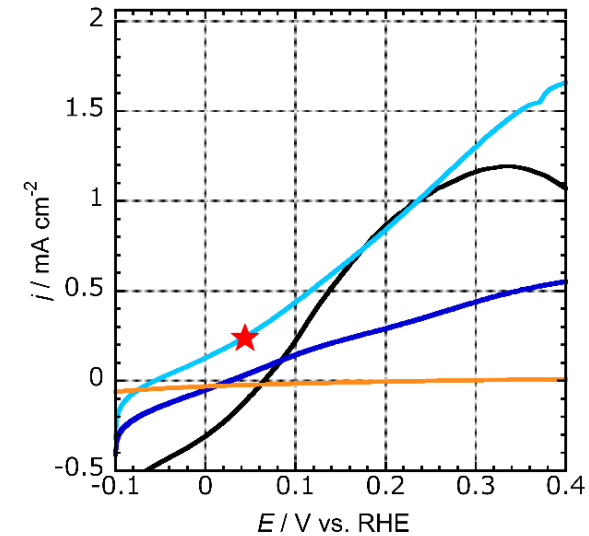
目標: RDE用いたHOR活性試験において, 0.4 mA cm^{-2} (中間目標は 0.2 mA cm^{-2})@ 0.05 V vs. RHE を示す**非白金HOR触媒の開発**.

白金合金触媒によるHOR選択性測定条件最適化



- MI解析に基づくHOR活性最適化によるPt含有多元合金触媒の合成条件最適化中 (NIMS袖山グループとの共同研究)
- Pt/Cと同等のHOR活性を保持しつつ, H_2O_2 発生量の低減に成功. 測定条件を最適化中.

非白金HOR触媒開発

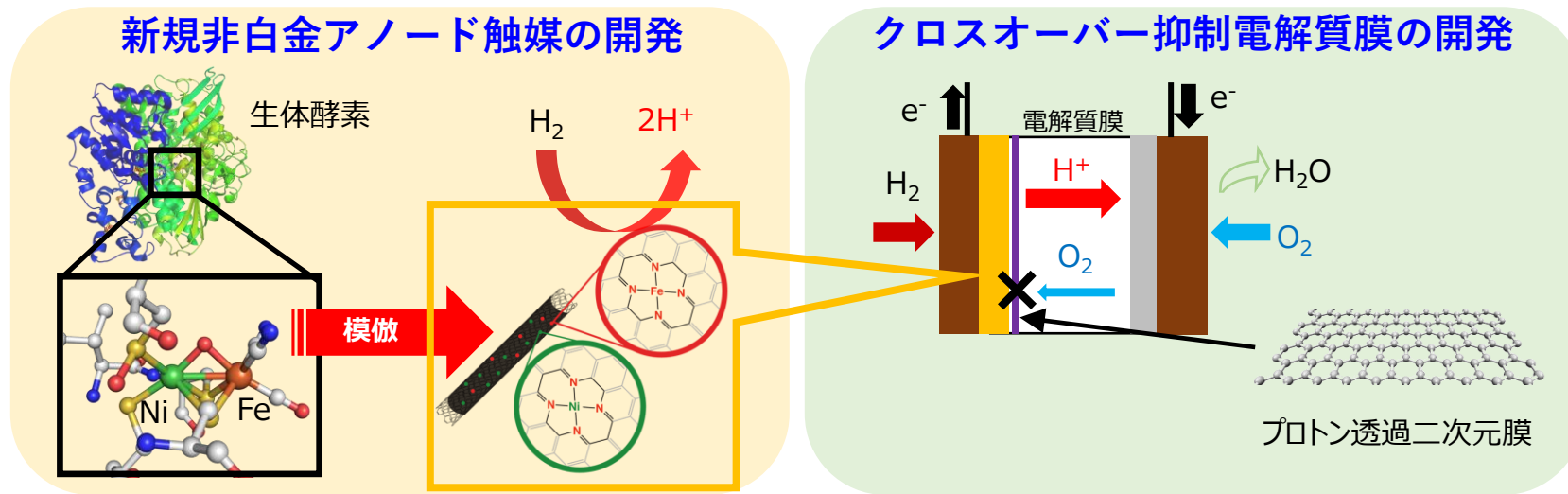


Fe&Ni含有カーボン非白金触媒(4種類)のHOR活性. ★が中間目標値.

- 金属錯体をベースとしたFeNi含有非白金アノード触媒を調製し, HOR活性を酸性水溶液中でHOR活性を示す触媒を見出した. 現在, 測定条件および合成条件を最適化中.

4. 今後の見通しについて

実用化・事業化のイメージ



- ・白金使用量低減
- ・HOR選択性向上(H₂O₂発生抑制)
- ・硫黄被毒耐性

- ・カソードからの酸素クロスオーバーを根本的に抑制

実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

北海道大

- ・白金含有多元合金触媒を用いた硫黄被毒耐性試験法の確立
- ・非白金アノード触媒の反応選択性および硫黄被毒耐性を検証

JAEA

- ・破れを最小限に抑えた二次元薄膜被覆技術の開発