

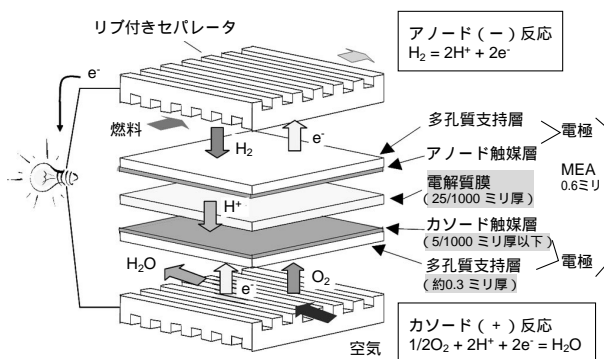
次世代燃料電池用の革新的材料の研究開発

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
センター長・教授 渡辺 政廣



1 はじめに

水素は、再生可能な太陽エネルギーや風力、原子力発電の夜間余剰電力、産業副生水素など多様な供給源から得られる。その水素をほかのどの発電法に比べても高効率で無公害（純水を排出）に電気エネルギーに変換するのが燃料電池（FC：Fuel Cell）である。わが国では天然ガスなどから水素を経て電気と熱を作り出すエネファーム（EF：ENE・FARM）が昨年より約半額の政府補助金のもとに商用化された。このEFでは、同等の電気、熱エネルギーを従来システムから得る場合に比べ、灯油缶にして年間18本分、温室効果ガス（CO₂）にして40%近くも低減できる。燃料電池自動車（FCV：Fuel Cell Vehicle）では、ガソリン車に比べて3倍も高い40数%のエネルギー利用効率のため、CO₂排出を50%、さらに再生可能エネルギーから造る水素を用いれば90%も低減できる。わが国は、これらの技術をEV（Electric Vehicle）車と並ぶ重点エネルギー革新技術と位置づけ推進し、現在、世界でトップランナーとなっている。第1図には、このEFやFCVに用いられる固体高分子形燃料電池（PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell）の基本構造と作動原理を示した。EFについては2012年以降、FCVについては2020年以降の本格普及を目指している。しかし、この次世代燃料電池では、コストの格段の低減を図りつつ性能・耐久性が確保できる“革新的構成材料”の開発が必須となっている。



第1図 燃料電池の構造と発電原理

この課題に取り組むため、NEDO（New Energy and Industrial Technology Development Organization，独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）、山梨県などの支援の下で、山梨大学を拠点として産学官連携の国家プロジェクト「HiPer-FC」が2008年度より7年計画で開始された（<http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/>）。その目的は、「反応・劣化メカニズムに係わる知見ならびにナノテクノロジーなどの最先端技術の融合により、触媒、電解質膜、膜・電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）などの材料研究を実施し、高性能・高信頼性・低コストを同時に実現可能な高性能セルのための基礎的技術を確認することで、PEFCの本格普及に資すること」であり、-30℃で起動し、最高100℃での作動が30%RH（相対湿度）で可能なMEAを開発することをその最終目標とする。なお、自動車を想定した燃料電池セルとして、性能を維持しつつ使用白金触媒量を現状の1/10以下の0.1 g/kWに低減し、5000時間作動耐久性を見通せるものとするにある。これらの目標を達成するため、以下の4項目の研究開発を行う。

(1) 劣化機構の解析

新開発の材料の劣化挙動を加速試験・解析し、また触媒反応機構を調べ、以下の新材料設計の指針取得と改善に生かす。

(2) 高活性・高耐久性の触媒の研究・開発

高活性・高耐久性のナノサイズ白金・合金触媒と、これを保持する安定で高い導電性を備えた高比表面積（微粒子）担体の開発と評価を行う。

(3) 広温度範囲・低加湿対応の電解質膜の研究・開発

安価・丈夫な炭化水素系材料で、自動車に使われる過酷な条件でも十分に導電性を示す電解質の分子構造を精密設計・合成し、その性能を評価する。

(4) 自動車用MEAの高性能・高信頼化の研究

新開発の触媒と電解質を使い、使用白金量を低減しても十分な耐久性と性能を発揮できるMEAを開発する。

この研究開発は、パナソニックなど燃料電池本体を開発するメーカーおよび触媒や電解質を開発する材料メーカー、計測および機器のメーカーの6社、および3大学が

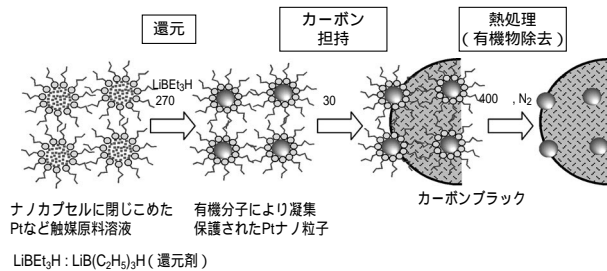
研究チームを組み、自動車メーカーとも緊密な連携を取りつつ推進している。以下に、プロジェクトの最新成果の一部を紹介する。

2 高耐久性カソード電極触媒の開発

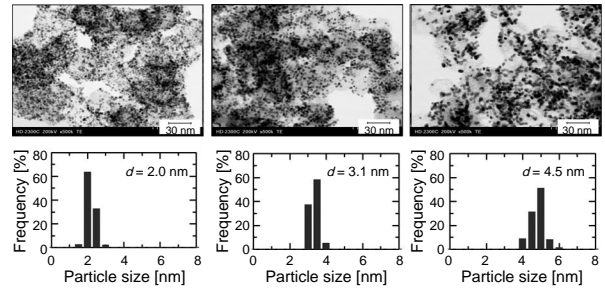
第1図に示すPEFCの電極には、主にPt触媒が使われている。アノードでのH₂酸化反応は十分早くPt量は極めて少なく済むが、カソードでのO₂還元反応（ORR：Oxygen Reduction Reaction）は数万分の一以下の速度であり、カソード触媒の高性能化によるPt量低減が必須である。触媒グラム当たりの電流（質量活性；MA）は、触媒表面積当たりの電流*J*と触媒グラム当たりの表面積*S*の積 [MA(A/g) = *S* (cm²/g) × *J* (A/cm²)] で表される。したがって、触媒の低減には、*S*（比表面積）および*J*（比活性）を大きくすることが重要である。*S*の増大は、触媒をナノサイズ化して、大比表面積の導電性カーボンブラック（CB）表面などに分散担持することで可能である。たとえば、直径1 mmのPtを3 nm（ナノメータ；百万分の1 mm）に微粒子化すると、その全表面積は100 m²にもなり、大きなORRの反応面積が確保できる。後で述べるように、*J*の増大はPtに鉄、コバルト、ニッケルのようなありふれた金属を混ぜることで実現できる。

2.1 ナノサイズ電極触媒の粒径・分散制御

さて、触媒の粒径を小さくするほど反応面積が増加し活性は増大する反面、容易に溶解・再析出が起こり活性低下が起こる傾向が増大する。したがって、最適な粒径制御が重要となる。筆者らは、第2図に示した触媒製法（ナノカプセル法）を開発した。触媒原料金属塩Mとカプセルを形成する界面活性剤Sの比を変えることで、第3図の写真と粒度分布に示すように任意サイズ（粒径2 nm～5 nm）の触媒の調整と担体CBへの高分散を可能とした。



第2図 新開発ナノカプセル法による任意サイズ（単分散）、任意組成の担持触媒の作製¹⁾

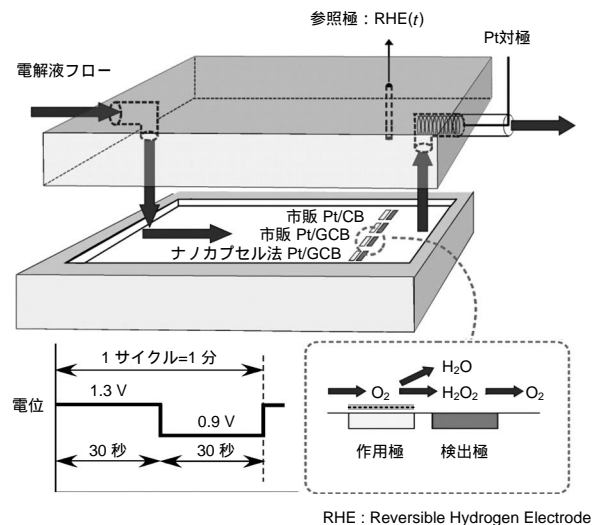


第3図 金属 / 界面活性剤モル比による触媒の粒径制御

2.2 粒径・分散制御電極触媒の活性・耐久性

電極触媒の活性は、従来は回転リング・ディスク電極（RRDE）法で室温付近でのみ評価されてきた。筆者らはPEFCが実際に作動する室温～100℃での活性、安定性の評価を可能とするため、新たに第4図に示すマルチチャンネルフロー二重電極セルM-CFDE（Multi Channel Flow Double Electrode）を作製して（4つの作用極と4つの検出極を用い、同一条件下で、同時に4サンプル評価可能）触媒性能評価を行った。

PEFCのカソード触媒では、起動停止時の急激な電位上昇によりカーボン担体の腐食やPtの活性表面積ECA（Electrochemical Area）の減少などの劣化が起こる。広汎な普及には、カソード触媒の耐久性向上が必須である。本研究では、通常の高表面積カーボンブラック（CB）よりも耐腐食性の高い黒鉛化カーボンブラック（GCB；150 m² g⁻¹）担体上にPtを高分散させた触媒（Pt/GCB）をナノカプセル法により合成し¹⁾、耐久性を評価した。既報と同様にして調製したPt/GCB触媒をM-CFDE（第4図²⁾）作用極基盤上に分散させ、Nafion[®]（注）（0.05 μm）を被覆した。



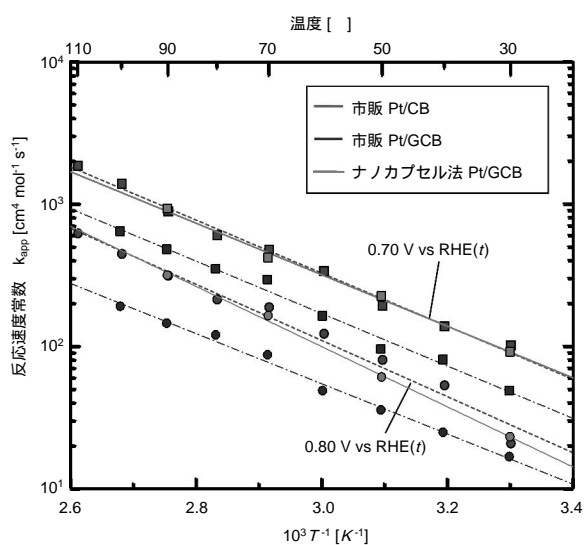
第4図 触媒性能評価用M-CFDEセルと加速劣化評価に用いる起動 / 停止模擬電位ステップ

（注）E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. の登録商標

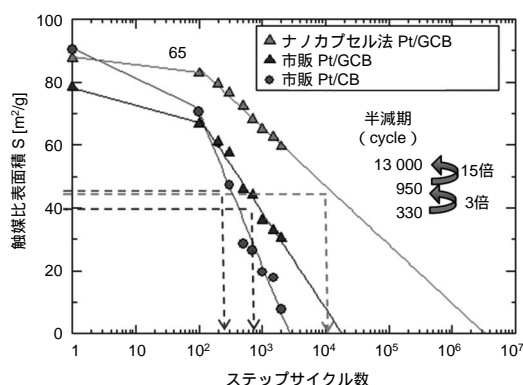
0.1 M HClO₄溶液中において、電位ステップ（FCCJ（Fuel Cell Commercialization Conference of Japan，燃料電池実用化推進協議会）提案の起動停止模擬試験法に準拠）を繰り返し、一定サイクルごとに触媒面積、酸素還元活性を測定した。比較に市販のPt/CBおよびPt/GCB触媒も同様に試験した³⁾。いずれの触媒の粒径、比表面積も2.5 nm，80 m²/g程度と初期には、ほぼ同等と見なされた。

第5図に示すように、初期活性は室温から110 °Cまで広い温度範囲にわたりPt/GCB（ナノカプセル）市販Pt/CBの活性を示した。しかし、市販Pt/GCBは前者の1/2程度の活性しか示さない。これは以前提案した触媒の縄張り説⁴⁾で以下のように説明できる。Pt/GCB（ナノカプセル）では、第7図（A）に示されるように、低比表面積かつ平坦なグラフェン構造の担体GCBであるにもかかわらずPt触媒粒子を均一単分散でき、どの粒子にも周りから均等に酸素分子が供給される。それに対し、（B）の市販Pt/GCBでは、触媒粒子が担体グラフェンの周縁部に凝集して酸素供給領域が重なり、この部分の触媒には十分O₂ガスが供給されず100 %性能を発揮できないため、前者より低い活性しか得られないと結論される。

第6図に、起動停止耐久性の評価のための模擬電位サイクルに伴う触媒表面積低下の結果を示す。広く用いられている市販Pt/CBの劣化が最も激しく、ナノカプセル法Pt/GCBで最も劣化が抑制された。100サイクル以降、比表面積、また質量活性（非表示）も、サイクル数の対数に比例して減少することを見いだした。この関係の外挿は、長期の起動停止に伴う劣化状況を短時間に予測することを可能とする有用な手段となる。初期表面積の半分となるサイクル数（半減期）を比較すると、市販Pt/CBに比べ



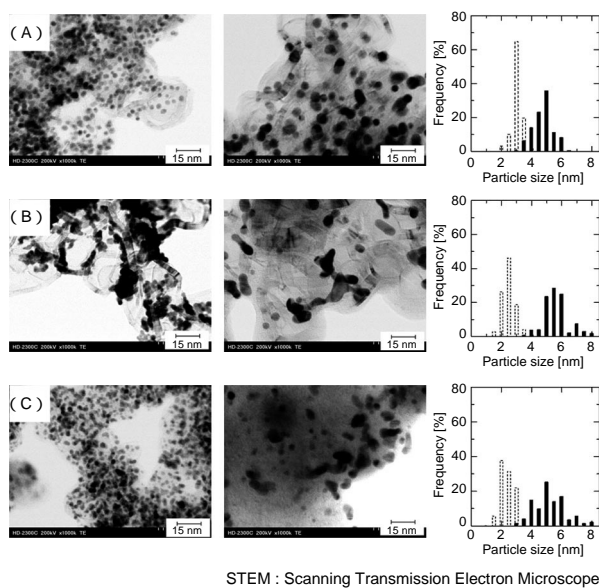
第5図 ナノカプセル触媒、市販触媒の初期活性比較
□ : 0.7 V vs RHE(t) , ○ : 0.8 V vs RHE(t)



第6図 起動/停止模擬サイクル(0.9 V/1.3 V)に伴う触媒比表面積変化

て市販Pt/GCBは約3倍に長くなるのに対し、ナノカプセル法Pt/GCBは45倍以上も長くなる。

初期と5000サイクル後の触媒のSTEM（Scanning Transmission Electron Microscope）観察結果を粒度分布と共に、第7図に示す。（C）の市販Pt/CBでは、5000サイクル後のPtの溶解・再析出による粒径増大に加え、担体の腐食で“足場を失った”Ptの脱落も多く確認された。また、市販Pt/GCBではGCB粒界部分に粗大化Pt粒子が著しく増加していることが観察される。GCB粒界部に初めからナノ粒子が凝集していたことが、このPt粒子の粗大化原因と考えられる。他方、（ナノカプセル）Pt/GCBのPtの分散は前者と異なり単分散状態にあり、凝集が押さえられるとともに、反応に必要な酸素供給も十分確保され、高い活性と長い面積半減期が得られたと判断される。このよ



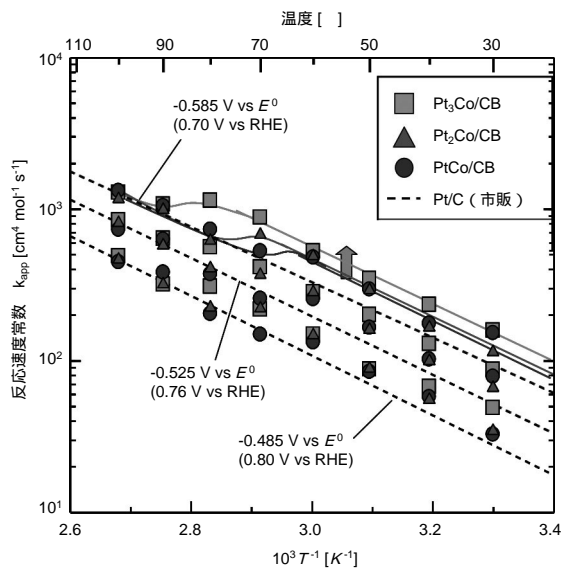
第7図 サイクル試験（N = 5000）前（左）後の（中央）のSTEM像とそれらの粒度分布の変化（前：波線，後：稜線）；（A）ナノカプセルPt/GCB，（B）市販Pt/GCB，and（C）市販Pt/CB

うに、新規の著しく長寿命の触媒開発の指針が得られた。

2.3 合金高分散電極触媒の活性・耐久性

触媒Pt使用量の低減のほかの重要なアプローチとして比活性 J の増大がある。筆者らは、PtをCoなどの遷移卑金属と合金化することで、組成に依存する顕著な活性増大（数倍～20倍）を初めて見いだした⁵⁾⁻⁷⁾。使用条件下で卑金属成分は、これらの触媒表面から溶出し、残ったPtが再配列して緻密な2～3原子層のPtスキンを形成し、卑金属成分の更なる溶出を抑制すること⁸⁾、このPtスキン自体は下にある合金の電子構造を踏襲してORR活性の増大効果を示すことを明らかにした⁹⁾⁻¹¹⁾。筆者らの“スキン触媒”の発見をベースに、昨今、“コアシェル触媒”の呼名の下で多くの研究が展開されている。

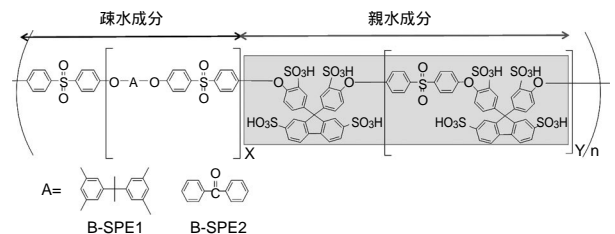
ナノカプセル法によると、市販触媒に比べ粒径および組成の分布幅が極めて狭い担持合金触媒も得られる¹²⁾。第8図には、3種類の組成比のPt_xCo/CB (X=1, 2, 3) 触媒において、種々の温度でORR活性を測定して求めた反応速度定数 k_{app} を示す。合金触媒は活性化エネルギー（プロットの傾き）が一定のまま、単味のPt/CBに比べ高活性を示した。調べたCo合金の中では、Pt₃Co/CBが一番活性および安定性が高く、Pt/CBの約3倍以上の高活性を示し、この活性増大を80 まで維持できた¹³⁾。さらに、安定化させる検討が必須である。この活性増大率は、スパッタ法で作製した合金触媒と同等の活性増大、活性化エネルギーを示し、活性増大機構としてPtスキン触媒上でO₂解離が加速されて高活性が得られたと結論される⁹⁾⁻¹¹⁾。実用的観点からは、なおいっそうの高温域での触媒安定性の確保が不可欠である。



第8図 Pt_xCo/CBのORRに対する温度，組成依存性

3 高導電性・高温・低加湿運転が可能な炭化水素系電解質の開発

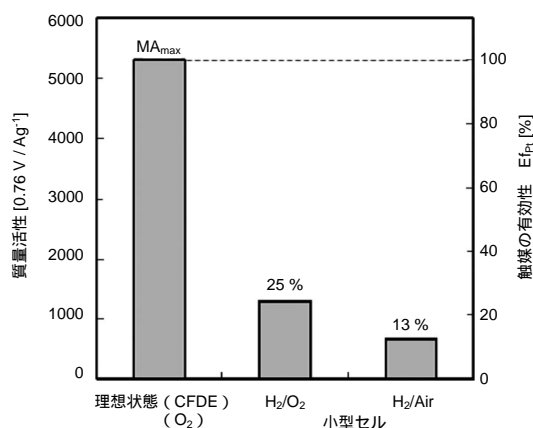
現在の固体高分子形燃料電池で用いられている電解質膜はフッ素系膜（PFSA：PerFluoroSulfonic Acid）が中心であるが、環境適合性・低コスト化の観点から、非フッ素系電解質材料の開発も進められている。本研究では、固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた炭化水素系電解質膜（HC-PEM：Hydrocarbon Polymer Electrolyte Membrane）の開発を目的とした。特に、自動車用燃料電池で想定される広温度範囲、低加湿条件に対応するため、高プロトン導電率・高形状安定性HC-PEMおよび高酸化・高加水分解耐性HC-PEMの開発と評価ならびに高温低加湿および低温での特性改善などを実施してきた。スルホン酸化したポリイミドおよびポリエーテル系電解質膜で、低加湿条件下で高いプロトン導電率を発現できる構造を提案し、顕著な性能向上効果を見出した。すなわち、電解質分子設計において、一例として第9図に示すような疎水部と親水部の分子鎖長、種類を精密制御し、また親水部にプロトン解離官能基を高密度分布させて20 % RH以上の湿度下で、高い熱・化学安定性とPFSA樹脂と同等の導電性を実現した¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。



第9図 低湿度下で高い導電性を得る電解質分子構造

4 自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

MEAに関する本課題では、自動車用燃料電池において想定される作動条件に対応した、高触媒利用率炭化水素系MEA、ならびに温度サイクル・負荷変動安定炭化水素系MEAなどの開発と評価を行うことを2008年度から2014年度までの全期間にわたる目的としている。MEAの開発において、電極触媒の“有効性”を評価する新しい手法を開発した¹⁷⁾。この新評価法により各種動的条件での特性差を指標化できることがわかり、今後の触媒低減の重要指針を与える手法となることを明らかにした。第10図に示すように、現状のMEAでは、実用条件での触媒の有効性が約10 %程度で、大きな改善余地が残されていることを示せた。今後、この評価基準を使い効率的にMEAの高性能化研究を進めることができる。



第10図 MEA中における触媒の有効性 (E_f) の評価

5 まとめ

初めにも述べたように、EF、FCVの広汎な普及は、直面するエネルギー問題、地球環境問題の解決に不可欠な新技術である。本稿では、紙面の関係から触媒に関する成果を中心に紹介したが、ほかの材料に関するも着実に種々の重要な成果が得られている。次世代FC実現には、これらの諸材料がバランスよく用意されることが求められる。現時点では、しかし、“無い物ねだりせず”，先ず可能な材料を使い、可能な市場に導入を図る。この間に高性能・高信頼・低コスト材料の“合わせ技”開発を着実に継続して積み上げて行く。このようなアプローチこそ、グローバルなエネルギー・環境課題の解決に、この新技術が大きく貢献する“最短の道”，と筆者は信じ、この研究開発に仲間と日々取り組んでいる。もちろん、このようなアプローチに対し、社会的な理解の形成と継続した支援が不可欠なことは論を待ちません。

6 謝辞

本稿の成果は、HiPer-FCを共同実施している企業および大学の関係者、ならびに研究に協力した山梨大学学生の皆さんの成果の一部です。また、本研究はNEDO委託HiPer-FCプロジェクト研究資金によって行われました。関係者各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) H. Yano, et al. : Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. *Langmuir* 23, No.11, pp.6438-6445 (2007).
- 2) N. Wakabayashi, et al. : Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni alloy electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 109, No.12, pp.5836-5841 (2005).
- 3) H. Yano, et al. : Durability of Pt/graphitized carbon catalysts for the oxygen reduction reaction prepared by the nanocapsule method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, pp.3806-3814 (2010).
- 4) M. Watanabe, et al. : The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *J. Electroanal. Chem.* 261, pp.375-387 (1989).
- 5) T. Toda, et al. : Role of electronic property of Pt and Pt-Alloy on electrocatalytic reduction of oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 145, No.12, pp.4185-4188 (1998).
- 6) T. Toda, et al. : Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. *J. Electroanal. Chem.* 460, No.1-2, pp.258-263 (1999).
- 7) T. Toda, et al. : Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni and Co. *J. Electrochem. Soc.* 146, No.10, pp.3750-3756 (1999).
- 8) L. Wan, et al. : In situ STM imaging of surface dissolution and rearrangement of a Pt-Fe alloy electrocatalyst in electrolyte solution. *Chem. Commun.* 2002, No.1, pp.58-59 (2002).
- 9) M. Wakisaka, et al. : Increased oxygen coverage at Pt-Fe alloy cathode for the enhanced oxygen reduction reaction studied by EC-XPS. *J. Phys. Chem. C* 112, No.7, pp.2750-2755 (2008).
- 10) M. Wakisaka, et al. : Identification and quantification of oxygen species adsorbed on Pt(111) single-crystal and polycrystalline Pt electrodes by photoelectron spectroscopy. *Langmuir*, 25, No.4, pp.1897-1900 (2009).
- 11) 宇田川悠 他 : 電気化学 - 光電子分光復号装置を用いた Pt(111) 及び (110) 単結晶電極上における吸着酸素種の解析 第50回電池討論会 要旨集 2E14, p.347 (2009).
- 12) K. Okaya, et al. : Control of particle size of Pt and Pt alloy electrocatalysts supported on carbon black by the nanocapsule method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, No.3, pp.888-895 (2010).
- 13) H. Yano, et al. : Temperature dependence of oxygen reduction activity at carbon-supported Pt_xCo (X=1, 2, and 3) alloy catalysts prepared by the nanocapsule method. *J. Phys. Chem. C* 112, pp.8372-8380 (2008).
- 14) B. Bae, et al. : Synthesis and properties of sulfonated block copolymers having fluorenyl groups for fuel-cell applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1, No.6, pp.1279-1286 (2009).
- 15) B. Bae, et al. : Proton-conductive aromatic ionomers having highly sulfonated blocks for high-temperature-operable fuel cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, No.2, pp.317-320 (2010).
- 16) B. Bae, et al. : Sulfonated poly(arylene ether sulfone ketone) multiblock copolymers with highly sulfonated block. synthesis and properties. *Macromolecules* 43, No.6, pp.2684-2691 (2010).
- 17) M. Lee, et al. : New evaluation method for the effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts under operating conditions. submitted for publication to *Electrochim. Acta*.

《プロフィール》

渡辺 政廣（わたなべ まさひろ）

1966 山梨大学 工学部卒業
1968 山梨大学大学院 修士課程修了
1976 工学博士（東京大学）
1979-1980 フロリダ大学 博士研究員（1年2ヶ月）
1868-1989 山梨大学 助手，講師，助教授（工学部）
1989 山梨大学 教授（工学部）
2001-2009 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
センター長
2005-2009 山梨大学 評議委員
2006-現在 日本学術会議 連繫会員
2008-現在 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
センター長

国際燃料電池ワークショップ：第1回～5回（1989～2009）山梨
大主催 実行委員長，国際電気化学会（ISE）：副会長（2006-
2008），雑誌「Fuel Cells」Wiley-VCH, エディター，国の各種
の燃料電池／水素エネルギー関係の委員会の委員／委員長

専門技術分野：

電気化学，工業物理化学，触媒科学，燃料電池，材料科学

主な著書：

The Handbook of Fuel Cell Technology Part 1（共著）
（John Wiley & Son Ltd., 2003）
Catalysis and Electrocatalysis of Nanoparticle Surfaces（共
著）（Marcel Dekker Ltd., 2003）
Modern aspects of electrochemistry（共著）
（SPRINGER, 2008）
The Handbook of Fuel Cell Technology Part 5（共著）
（John Wiley & Son Ltd., 2009）
Fuel Cell Catalysis: a Surface Science Approach, Chap. 10
（共著）（Marcel Dekker Ltd., 2009）

主な編書：

実力養成化学スクール4 燃料電池（丸善，2005）