

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)
「自律分散型次世代スマートコミュニティ」
課題名「燃料電池カソード触媒機能を有するカー
ボンアロイの開発と評価」

終了報告書

研究開発期間 平成23年 3月～令和 2年 3月

研究開発代表者:尾崎 純一
(群馬大学大学院理工学府附属元素科学国際教育研究センター、教授)

○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者 : 群馬大学 教授 尾崎 純一

研究開発課題名 : カーボンアロイ触媒を利用した高出力密度定置用燃料電池の開発

1. 研究開発の目的

低炭素社会実現のためには、再生可能エネルギーによる自律分散型次世代コミュニティシステムの確立が必須であり、本システムを形成・普及させるためには、低コストな高出力密度定置用燃料電池が不可欠となる。上記燃料電池の要件を満たすためには、安価な構成部材を用いて、300-400 mW/cm²程度の出力と数万時間の耐久性が必要とされている。しかし、燃料電池の基幹部品であるスタックには高価な白金触媒が多量に使われており、これが低コスト化に向けた大きな障害となっている。当グループは、ALCA プロジェクト前分科会において、白金等の貴金属触媒を使用しないカーボンアロイカソード触媒の開発研究を行い、高出力密度定置用燃料電池に対応可能な初期特性を持つ材料を得るための基盤技術を確認した。本実用技術化プロジェクトでは、高出力密度定置用燃料電池に求められる数万時間の耐久性を可能にするカソード触媒設計を含む基盤技術の確立を目的とした。

2. 研究開発の概要

(1) 内容:

ALCA 前分科会で開発した高性能カーボンアロイ触媒の徹底キャラクタリゼーションと、その構造を模したモデルカーボンを用い、カーボンアロイ触媒の活性点の特定と酸素還元活性発現のメカニズム、および触媒の劣化メカニズムを明らかにした。また、これらの研究をもとに、高活性・高耐久性触媒の設計指針を提示した。

(2) 成果:

本研究は、基礎研究を群馬大グループが、応用研究を日清紡グループが担当し、両グループ間の情報と材料の共有を行うことで進められた。群馬大学グループは触媒材料のキャラクタリゼーションならびに活性・劣化メカニズムなどの基礎研究を分担した。一方、日清紡グループは材料合成ならびに MEA 作製技術および耐久性評価などの応用研究を分担した。群馬大学グループは、高活性触媒には湾曲した炭素網面が共通して存在することに注目し、独自の手法により湾曲構造を表すパラメーターを提案した。カーボンアロイ触媒ならびにモデル触媒のカソード触媒活性が、このパラメーターと良好な相関を示すことを明らかにした。さらに、このパラメーターが酸素吸着熱や仕事関数とも相関することから、湾曲網面が、酸素吸着と電子移動を容易にすることで、触媒活性が発現することを明らかにした。日清紡グループは、回転ディスク電極法と MEA 測定より、カーボンアロイ触媒の劣化が、過酸化水素による活性点崩壊が主因という、Pt/C 触媒とは異なるメカニズムに基づくことを明らかにした。ここで、過酸化水素は酸素還元反応時に副生成物として発生するものである。両グループは、これらの知見をもとに、高い活性と耐久性を有するカーボンアロイカソード触媒の設計指針を確認した。

(3) 今後の展開:

ALCA 事業において確認した、高活性・高耐久性カーボンアロイ触媒の設計指針をもとに触媒開発を進める。基礎的な観点からは、湾曲構造などの微細な炭素構造を精密に制御する方法、ならびに過酸化水素発生を抑制、または分解無害化するメカニズムの組み込み方法を開拓する。実用化の観点からは、日清紡が、上述の方法を実現するためのプロセスを開発する。試作サンプルをシステムメーカーに提供し、実用化における課題の抽出を行う。これらの研究開発を通して、2025 年には市場投入し、高出力密度定置用燃料電池、移動体用燃料電池への適用を展開する予定である。

○Report summary (English)

Principal investigator: Gunma University professor Jun-ichi Ozaki

R & D title: Development of high-power density stationary fuel cell using carbon alloy catalysts

1. Purpose of R & D

Establishment of a next-generation community system, i.e. a self-sustainable community that is supported by renewable energies is an option to realize a low-CO₂ emission society. A stationary fuel cell system is a central equipment in the system, which should have a high-power density of 300-400 mW/cm² and a long lifetime of several ten-thousands hours. Of course, the cost of the fuel cell should also be low; however, the requirement of a large amount of platinum catalyst prevents the cost-reduction. Our research group have conducted a study on the carbon alloy catalysts, a type of non-precious metal cathode catalysts based on carbon materials, for the fuel system, and presented their satisfactory initial performance for the stationary system in the previous subdivision of the ALCA project. In the Practical Technology project, the advanced stage of the ALCA project, we aimed at establishing design guidelines of the carbon alloy cathode catalysts with long lifetimes to satisfy the requirements in the targeted stationary fuel cell system and the developing the technologies to manufacture the carbon alloy catalysts to realize the proposed guidelines.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

We carried out thorough characterization of the high-performance carbon alloy catalysts developed in the previous sub division of the ALCA project and verification using model carbon materials that imitated the structure of the active sites. The study clarified the nature of the active sites, their roles in catalyzing the oxygen reduction reaction, and their deterioration mechanism during the fuel cell operation.

(2) Achievements:

This study has been conducted by sharing the data and the materials between the two groups, the Gunma university group and the Nisshinbo group. The Gunma university group covered the fundamental researches such as characterization of the high-performance catalysts by using various physical and/or chemical techniques, understandings of the mechanisms relating to the activation of oxygen molecules and the catalyst deterioration during operation. They proposed a new parameter that described the degree of the curvature of the graphitic layer, by paying attentions to the warped graphitic layers that was assumed to be responsible for the ORR activity, and revealed a good correlation between the ORR activity of the catalysts and the parameter. They also studied the influences of the curvatures on the heat-of-adsorption for oxygen molecules and the work function. From these results, the Gunma university group concluded that the active sites of the carbon alloy catalysts are the warped graphitic layers, and the roles of the sites were to increase both the oxygen adsorption abilities and the electron transfer feasibility. The Nisshinbo group studied the protocols to estimate the lifetime of the carbon alloy catalysts by studying the catalyst deterioration caused by several experimental conditions, and found the deterioration was caused by the hydrogen peroxide produced during the fuel cell operation. Combining both knowledge established the design guidelines to obtain the carbon alloy cathode catalysts with high performance and durability.

(3) Future developments:

The task for the future work is to develop the carbon alloy catalysts with higher activity and durability based on our design guidelines established through the ALCA project. The Gunma university group will conduct the following two research items: searching for the sophisticated fabrication ways for the continuous warped graphitic layers and the effective methods to introduce the functions to the carbon alloy catalysts to reduce the hydrogen peroxide formation and/ or to

convert the molecule to non-toxic substance such as water. The Nisshinbo group will develop a manufacturing process of the carbon alloy catalysts based on the results of the fundamental researches. They will introduce the catalysts to the market in 2025 and expand their market not only to the stationary application but also to the mobility applications.