

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82718

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18286

研究課題名(和文) 燃料電池用次世代材料：触媒・電解質一体型ナノファイバーの開発

研究課題名(英文) Development of Catalyst-electrolyte Integrated Nanofibers for Next-generation Fuel Cells

研究代表者

黒木 秀記 (Kuroki, Hidenori)

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・高効率燃料電池開発グループ・サブリーダー

研究者番号：70716597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、固体高分子形燃料電池の触媒層に求められる全ての機能(プロトン伝導性、導電性、触媒活性)を単一の材料に集約化したカーボンフリー触媒・電解質一体型ナノファイバーを提案・実証した。本材料は、プロトン伝導性ナノファイバー表面を白金合金ナノ粒子が融着したナノネットワークで被覆した構造を有するため、効果的な三相界面形成が可能である。本研究では、耐熱性の高いZr系無機プロトン伝導性ナノファイバーを作製し、さらに、その表面を高い酸素還元活性を示すPt-Feナノネットワークで被覆した一体型材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study developed the new integrated material including all functions for a catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). This all-in-one material comprises a platinum-iron (Pt-Fe) nano-network by the connected Pt-Fe nanoparticles covered on a zirconium (Zr)-based nanofiber. A Pt-Fe network functions as catalytic reaction site and electro-conductor, while a Zr-based nanofiber functions as proton-conductor. The prepared Zr-based nanofiber exhibited high ion-exchange capacity and moderate proton conductivity. This nanofiber was thermally stable up to ca. 400 °C. Moreover, the Pt-Fe nano-network on the nanofiber improved the catalytic activity for oxygen reduction reaction, compared with the conventional Pt nanoparticle catalyst. The integrated material could improve platinum utilization in catalyst layers due to the effective formation of three-phase boundary. Therefore, the catalyst-electrolyte integrated nanofiber is a promising candidate for next-generation PEFCs.

研究分野：化学工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 プロトン伝導体 白金合金触媒 ナノネットワーク 酸素還元反応 カーボンフリー 触媒層 三相界面

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、低い環境負荷性から自動車や家庭用電源として利用が開始された。しかしながら、PEFC を普及技術として確立するためには、低コスト、高耐久、高出力な PEFC の実現が必要不可欠である。

PEFC のキーコンポーネントである膜電極接合体 (MEA) の中で、燃料電池反応が生じる触媒層には様々な解決すべき課題が存在する。既存の触媒層 (図 1A) は、白金ナノ粒子、カーボンブラック、アイオノマーで構成される。白金触媒は反応場、アイオノマーはプロトン伝導体、カーボンブラックは電子伝導体と白金ナノ粒子を分散させるための担体としての役割を担う。

白金ナノ粒子触媒は、カソードでの酸素還元反応活性が低く、高コストな白金を多く必要とする。また、プロトン、電子、燃料ガスが出会う白金表面 (三相界面) のみで燃料電池反応が起こるため、白金有効利用率はアイオノマーの被覆状態に依存する。導入するアイオノマーが少ない場合、白金有効利用率は低く、一方で、利用率を増加させるために多くのアイオノマーを導入すると、触媒層内部の細孔を閉塞してしまい燃料ガスの拡散が遅くなり、物質移動抵抗が増加する。このように、触媒材料とアイオノマーの混合、そして触媒層構造の最適化は、触媒層開発における課題であり、開発プロセスを複雑にする一因である。一方で、触媒層材料の低い耐久性も解決すべき問題である。特に、燃料電池の起動停止運転においてカソード側は高電位となり、カーボン担体の腐食が起こる。カーボン担体の腐食は発電性能を劇的に低下させることが知られている。

2. 研究の目的

本研究は、上記の背景を鑑み、触媒層に求められる全ての機能を単一の材料に集約化したカーボンフリー触媒・電解質一体型ナノファイバー (図 1B) を提案した。

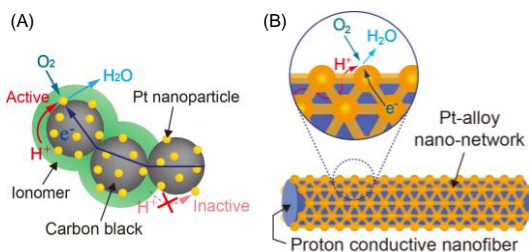


図 1. (A) 白金ナノ粒子担持カーボンブラックと (B) 触媒・電解質一体型ナノファイバーの模式図。

本材料は、ナノファイバー状プロトン伝導体 (コア部) と、触媒活性と導電性を有する白金合金ナノ粒子が融着したネットワーク

構造 (シェル部) で構成される。コア部とシェル部は互いにコンタクトしているため、燃料電池反応を起こすために必要なプロトン・電子・燃料ガスが互いに出会う三相界面を効果的に形成することが可能である。さらに、金属ネットワークが導電性を有するため、カーボン担体を除去でき、カーボン腐食による性能低下を解消し高耐久化が実現できる。一方で、従来の触媒層の体積を大きく占めるカーボン担体を除くことで触媒層の薄層化も可能とし、加えてナノファイバーが絡み合った空隙の多い構造は触媒層内の物質移動 (燃料供給) 過程の改善、延いては燃料電池の高出力化が期待できる。

このように、本研究では、現状の触媒層が抱える様々な問題、低い触媒活性や低い白金有効利用率に伴う高コスト化、低い耐久性、高い物質移動抵抗による低出力化といった問題を解決するための新規触媒・電解質一体型ナノファイバーの開発を目的とした。

3. 研究の方法

触媒・電解質一体型ナノファイバーは、図 2 に示すスキームで作製した。

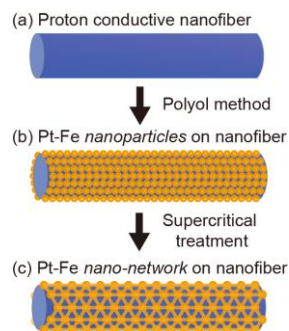


図 2. 触媒・電解質一体型材料の作製スキーム. (a) ナノファイバー状プロトン伝導体, (b) Pt-Fe ナノ粒子被覆ナノファイバー, (c) Pt-Fe ナノネットワーク触媒・プロトン伝導性ナノファイバー一体型材料。

まず、コア部となるプロトン伝導性ナノファイバーを作製した。ここでは、材料の耐熱性の観点から無機の Zr 系プロトン伝導材料を選択した。Zr 前駆体と結着剤ポリマー (PVP) の混合溶液をエレクトロスピニングし、ファイバー化させる。その後、熱処理による PVP の除去とプロトン伝導体への変換反応を経て、図 2a のナノファイバー状プロトン伝導体を得た。続いて、ポリオール反応により、白金鉄 (Pt-Fe) 合金ナノ粒子をナノファイバー表面に高密度に生成させた (図 2b)。最後に、超臨界エタノール処理を施すことで、Pt-Fe ナノ粒子を互いに連結したナノサイズのネットワーク構造を形成させた (図 2c)。上記の方法で作製したサンプルについて構造解析、電気化学評価を行い、本課題が提案する一体型材料の有用性を実証した。

4. 研究成果

本研究は、異なる Zr 系材料の Zirconium hydroxyl ethylidene diphosphonate (ZrHEDP)、Zirconium sulphophenyl phosphate (ZrSPP)、Sulfated zirconia (SZr) ナノファイバーの開発・評価を進め、触媒層に適した無機プロトン伝導体の探索を行った。

図 3 に示す SEM 像から、作製した 3 種類の Zr 系ナノファイバーは、数百 nm のファイバー形状を有することが確認された。また、FT-IR による評価から、スルホン酸基やリン酸基といったプロトン伝導可能な官能基の存在が示唆された。滴定およびインピーダンス測定から、3 種類のファイバーの中で、ZrHEDP ナノファイバーが最も高いイオン交換容量とプロトン伝導性を有することが分かった。加えて、TG-MS 測定から、ZrHEDP ナノファイバーは 400°C 付近まで安定であることが確認された。

以上の結果から、3 種類の Zr 系ナノファイバーの中で、ZrHEDP が触媒層に最も適した特性を有することが示され、本研究に必要な耐熱性のあるプロトン伝導性ナノファイバーが得られた。

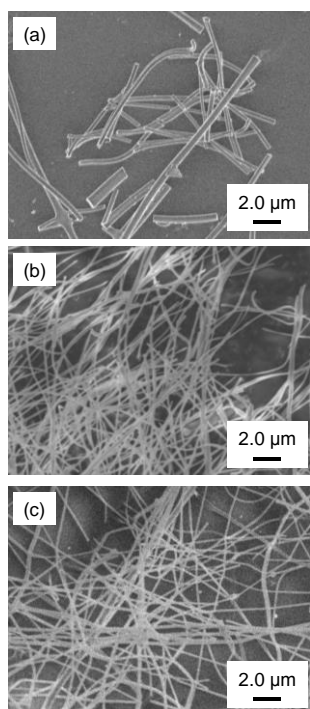
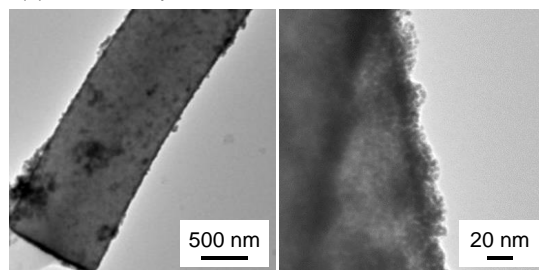


図 3. ナノファイバー状 Zr 系プロトン伝導体の SEM 像. (a) ZrHEDP, (b) ZrSPP, (c) SZr.

次に、ZrHEDP ナノファイバーをコア部とし、その表面（シェル部）に Pt-Fe ナノネットワークを形成させた。まず、ポリオール反応を用いて、ファイバー表面に Pt-Fe ナノ粒子を生成させた。得られたサンプルの TEM 観察から、ファイバー表面を高密度に被覆した 2-3 nm の Pt-Fe ナノ粒子が確認された（図 4a）。また、XRD パターンから、Pt-Fe の合金化が示唆された。続いて、超臨界エタノール

処理（380°C、3 時間）を用いて、Pt-Fe ナノ粒子が連結したネットワーク形成を行った。図 4b に示す TEM 像から、超臨界処理後のサンプルは、多孔性ネットワーク構造を表面に持つナノファイバーであることが確認された。また、耐熱性のある ZrHEDP ナノファイバーは、超臨界処理後もファイバー形状と導入されたリン酸基（イオン交換容量）を保持することを確認した。

(a) Pt-Fe nanoparticles on ZrHEDP nanofiber



(b) Pt-Fe network on ZrHEDP nanofiber

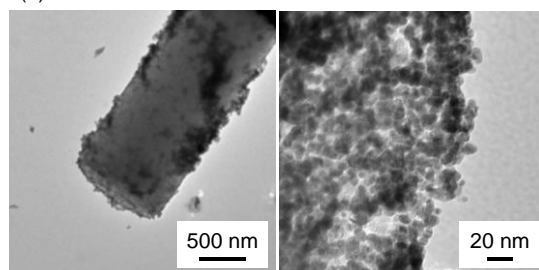


図 4. 触媒・電解質一体型材料の TEM 像. (a) Pt-Fe ナノ粒子、または (b) Pt-Fe ナノネットワークを被覆した ZrHEDP ナノファイバー。

上記で得られた Pt-Fe ナノネットワーク/ZrHEDP ナノファイバー一体型材料の触媒特性を評価した。その結果、一体型材料の Pt-Fe ネットワークは、従来のカーボン担持白金ナノ粒子触媒に比べて、酸環境での酸素還元反応活性が大幅に向上することが示された。この一体型材料は、コンセプトで述べたように、白金有効利用率の向上も期待できる。高い酸素還元反応活性と一体型による高い三相界面量（高い白金有効利用面積）は、白金導入量を下げることができ低コスト化を実現できる。さらに、Pt-Fe ネットワークは導電性を有するカーボンフリー構造であり、従来の触媒で問題となるカーボン腐食による劣化を回避できるため、高耐久な材料である。

以上の成果から、本研究が開発したカーボンフリー触媒・電解質一体型ナノファイバーは、PEFC の低白金化や耐久性向上を実現する上で非常に有望な材料であるといえる。今後、MEA による燃料電池運転下での性能・耐久性を示していくことで、次世代 PEFC 触媒層への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Yohei Takahashi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, Takeo Yamaguchi, Refined Structural Analysis of Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalyst for Enhanced Oxygen Reduction Activity, *ACS Applied Energy Materials*, 1(2), 324-330 (2018), 査読有 (DOI: 10.1021/acsaem.7b00295)
- (2) Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-free Catalyst Layers using Nanoparticle-connected Hollow Capsules for PEFCs, *Journal of the Electrochemical Society*, 163(8), F927-F932 (2016), 査読有 (DOI: 10.1149/2.0971608jes)

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 藤田遼介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、原子配列規則度制御による PtFe ナノ粒子連結触媒の酸素還元特性向上、化学工学会第 83 年会、2018 年 3 月 14 日、関西大学、大阪
- (2) Hidenori Kuroki, Vishal M. Dhavale, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, Structural Control of Carbon-free Catalyst Layer using Connected Platinum-Iron Catalyst for Improved Mass-transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells, 232nd Meeting of The Electrochemical Society, 2017 年 10 月 4 日, Washington, US.
- (3) 黒木秀記、超臨界流体処理による燃料電池用白金合金ナノ粒子連結触媒の開発、化学工学会第 49 回秋季大会超臨界流体部会シンポジウム、2017 年 9 月 22 日、名古屋大学、愛知 (招待講演)
- (4) 藤田遼介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、PEFC 用白金合金ナノ粒子連結触媒の酸素還元特性の向上へ向けた規則度の制御、化学工学会第 49 回秋季大会、2017 年 9 月 20 日、名古屋大学、愛知
- (5) 黒木秀記、山口猛央、白金合金ナノ粒子連結触媒を用いた次世代燃料電池カーボンフリー触媒層の開発、分離技術会年会 2017、2017 年 5 月 26 日、明治大学、神奈川 (依頼講演)
- (6) 黒木秀記、Vishal Dhavale、田巻孝敬、山口猛央、PEFC 高出力化へ向けたカーボンフリーナノ粒子連結カプセル触媒層の構造制御、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日、芝浦工業大学、東京

(7) 黒木秀記、田巻孝敬、中西志歩、松本匡史、荒尾正純、今井英人、北本仁孝、山口猛央、Pt-Fe ナノ粒子連結酸素還元触媒の構造制御および表面吸着酸素種の解析、第 57 回電池討論会、2016 年 11 月 29 日、幕張メッセ、千葉

(8) Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Shiho Nakanishi, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Kei Kubobuchi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, Takeo Yamaguchi, Structural Effects on Oxygen Reduction Activity of Carbon-Free Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalysts, PRiME2016, 2016 年 10 月 2 日, Hawaii, US.

(9) 黒木秀記、田巻孝敬、中西志歩、松本匡史、荒尾正純、久保渕啓、今井英人、北本仁孝、山口猛央、固体高分子形燃料電池用 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の酸素還元活性と精密構造解析、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日、徳島大学、徳島

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ナノ粒子連結触媒およびその製造方法、ガス拡散電極用触媒層、膜電極接合体並びに燃料電池

発明者：山口猛央、藤田遼介、黒木秀記、田巻孝敬

権利者：(地独) 神奈川県立産業技術総合研究所、東京工業大学

種類：特許

番号：特願 2018-038218

出願年月日：2018 年 3 月 5 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒木 秀記 (KUROKI HIDENORI)

神奈川県立産業技術総合研究所・高効率燃料電池開発グループ・サブリーダー

研究者番号：70716597