

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82718

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04841

研究課題名（和文）高電流密度運転を指向した燃料電池用カーボンフリー触媒層の構造設計・開発

研究課題名（英文）Structural Design and Development of Carbon-Free Catalyst Layers for High Current Density Operations of Polymer Electrolyte 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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高活性・高耐久なカーボンフリーナノ粒子連結触媒を用いて、固体高分子形燃料電池（PEFC）の高出力化に必要な電極構造の設計指針獲得を目的とした。本研究では、カーボンフリー触媒層から水を効率よく移動させるために、マイクロポラス層の構造制御を行い、高電流密度領域での発電性能に与える影響を明らかにした。さらに、ラテックス粒子をテンプレートに用いる新たな手法によるカーボンフリー触媒層の構造制御を実証した。この様に、本研究は、系統的な電極構造の制御に成功し、PEFCの高出力化のための有用な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、カーボンフリー触媒層を用いた電極の系統的な構造制御に取り組み、固体高分子形燃料電池の高出力化のための有用な知見を獲得した。本研究のアプローチは、固体アルカリ燃料電池、水電解などの他のエネルギーデバイスの電極構造の設計・開発に対しても有効であると考えられ、研究の更なる展開が見込める。この様に、本研究で得られた成果は、昨今のエネルギー問題に貢献でき、カーボンニュートラル社会の実現の一助になると期待される。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to obtain design guidelines for the structures of the electrodes using a carbon-free connected nanoparticle catalyst, which is necessary to achieve high-power polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In this study, the structural control of the microporous layer (MPL) was conducted for efficient water transport from the carbon-free catalyst layer to a gas diffusion layer. In addition, the effects of the MPL structures on the fuel cell performances in the high current density region were clarified. Furthermore, this study demonstrated the structural control of the carbon-free catalyst layer by a new method using latex particles as templates. Thus, this study has succeeded in systematically controlling the electrode structures and provided useful knowledge for realizing high-power PEFCs.

研究分野：化学工学

キーワード：燃料電池 カーボンフリー 触媒層 カソード マイクロポラス層 水移動 物質移動抵抗 高電流密度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

固体分子形燃料電池(PEFC)は、クリーンな排ガス、低温で高効率な発電が可能であるため、燃料電池自動車、定置型電源への普及が開始している。しかしながら、PEFCを広範な普及技術として確立するためには、低コスト、高耐久かつ高出力なPEFCを実現する必要がある。現在のPEFC触媒はカーボン担体上に担持させた白金ナノ粒子触媒(Pt/C, 図1a)が広く用いられている。このPt/C触媒は、酸素還元(カソード)反応が遅いため、多くの白金を要し高コストである。一方で、導電性を担うカーボン担体は、起動停止運転時に腐食が生じ劇的な性能低下を引き起こすことが知られている。

上記の背景に対して、研究代表者が所属する東工大山口・田巻研では、白金鉄(Pt-Fe)合金ナノ粒子が連結したネットワーク構造で形成される中空カプセル状ナノ粒子連結触媒(図1b)を開発した^[1]。金属ネットワークは導電性を有するため、カーボン担体を必要とせず、カーボン腐食の影響を回避でき、高耐久である。さらに、本触媒は、Pt/C触媒よりも約9倍高い、優れた酸素還元反応活性を示すことを見出し、低コストを実現できる材料である。

しかしながら、燃料電池内部現象は複雑であり、触媒単体の高い反応性を活かすためには、他の律速過程を解消しなければならない。特に、高出力運転を達成するには、物質移動抵抗の低減が必要不可欠であり、電極(触媒層・拡散層)の構造設計・最適化がキーとなる。PEFC触媒層は、触媒とアイオノマーで形成される。つまり、触媒層の構造は、触媒単体のナノ・マクロ構造に大きく依存する。図1aに示すように、既存のPt/C触媒層は、カーボン担体の凝集構造により、その細孔構造が決定される。カーボンフリーカプセル触媒層は、図1bのようにカプセルが密に堆積した構造をとる。この構造の多様性が、触媒層構造の設計・最適化を複雑にする一因であり、高出力PEFCのために必要な触媒層構造の明確な設計指針が求められている。

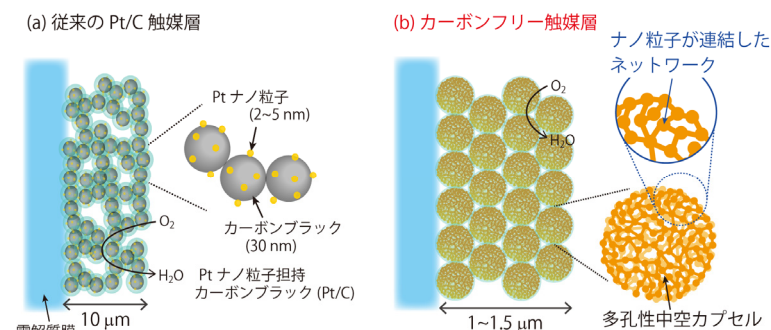


図1. (a) Pt/C触媒層, (b) カーボンフリーカプセル触媒層の模式図。

構造設計・最適化がキーとなる。PEFC触媒層は、触媒とアイオノマーで形成される。つまり、触媒層の構造は、触媒単体のナノ・マクロ構造に大きく依存する。図1aに示すように、既存のPt/C触媒層は、カーボン担体の凝集構造により、その細孔構造が決定される。カーボンフリーカプセル触媒層は、図1bのようにカプセルが密に堆積した構造をとる。この構造の多様性が、触媒層構造の設計・最適化を複雑にする一因であり、高出力PEFCのために必要な触媒層構造の明確な設計指針が求められている。

2. 研究の目的

上記の研究背景を鑑み、本課題では、系統的に電極(触媒層・拡散層)構造を調整し、燃料電池性能との関係性を調査することで、高出力PEFCに必要な電極構造の設計指針獲得を目的とした。ここでは、触媒層の厚みが薄く、物質移動過程に有利な構造を持つカーボンフリーカプセル触媒層を用いた。カプセル触媒層は、担体を持たず、均一に配列した密充填な構造を形成するため(図1b)、構造設計の自由度が高い。本研究は、カーボンフリーカプセル触媒層の構造制御として、図2に示す新規手法の提案・実証を行った。本手法は、触媒インクにテンプレート粒子を添加し、触媒層形成後にテンプレート粒子のみを除去すること

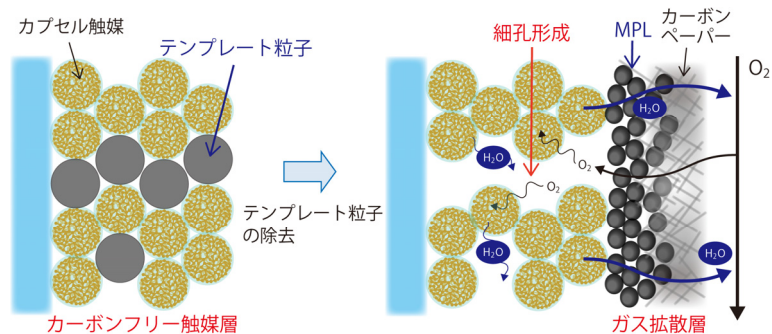


図2. 新規手法によるカーボンフリーカプセル触媒層の構造制御。

で、触媒層内部に新たな空隙(細孔)を形成する。テンプレート粒子のサイズや添加量を調製することで、容易に触媒層構造を制御することが可能であると考えられる。

さらに、カプセル触媒層と組み合わせる拡散層の構造も発電性能に影響を及ぼす重要な因子である。特に、触媒層で生成した水が電極内部に溜まり液水を形成すると(フラディングが起こると)酸素の拡散を阻害し、物質移動抵抗が増加する。カーボンフリーの触媒材料は疎水性カーボンを含まないため、触媒層は比較的親水的であると考えられ、従来の Pt/C とは異なる電極内部の水管理となる。触媒層で形成した水を効果的にガス拡散層へ排出するために、カーボンフリー触媒層に適した拡散層構造の設計指針が必要である。

この様に、本研究はカーボンフリー触媒層・拡散層の電極全体での構造制御を通じて、高出力 PEFC の実現に向けた電極構造の設計指針獲得を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、カーボンフリー触媒層から水を効率よく移動させるために、触媒層とガス拡散層の間に設置するマイクロポーラス層(MPL)の構造に着目した。MPL は触媒層と直に接するため、水移動を制御する上で重要な構成要素である。MPL はカーボン粒子とバインダーポリマーで構成される。そこで、MPL に用いるカーボン粒子の粒径(平均粒径 30 nm, 280 nm)とバインダーポリマーの新疎水性(Nafion, PTFE)を変えた厚みの異なる MPL を作製し、発電性能に及ぼす影響を調査した。カーボン粒子とバインダーポリマーをホモジナイザーで分散させた後、カーボンペーパー上にアプリケーションで塗布することで拡散層(MPL 付きカーボンペーパー)とした。作製した拡散層は、Pt-Fe カプセル(カプセルサイズ = 約 300 nm)によるカーボンフリー触媒層と組み合わせ、カソード電極とした。アノードに Pt/C 触媒層、電解質膜にナフィオン膜(NR211)を用いて膜電極接合体(MEA)とした。

さらに、触媒層構造制御として、図 2 に示す新たな手法の実証を行った。Nafion アイオノマーを被覆させたカプセル触媒と、細孔空間のテンプレートとなるポリスチレン(PS)ラテックス粒子(粒径 0.1 μm , 0.3 μm , 1 μm の 3 種類)を混合した触媒インクを調整した。ここでは、PS ラテックス粒子の粒径に加えて、異なるラテックス粒子の導入量(Pt-Fe/PS ラテックス粒子 = 10/1, 4/1 重量比)を用いて触媒層の構造制御を行った。触媒インクをスプレー塗布でカソード触媒層を形成した後、クロロホルムに含浸し、ラテックス粒子を溶解させることで触媒層に新たな細孔空間を形成させた。構造を制御したカーボンフリーカプセル触媒層は、市販の MPL 付き拡散層と組み合わせ、カソード電極とした。アノードに Pt/C 触媒層、電解質膜に NR211 を用いて MEA とした。

上記の実験で作製した MEA は、セル温度 80°C、アノードに水素(相対湿度 90%RH)、カソードに酸素(相対湿度 70%RH または 90%RH)を供給し、発電試験および電気化学測定を実施した。

4. 研究成果

図 3 に粒径の異なるカーボン粒子を用いた MPL の表面と断面 SEM 像を示す(バインダーには Nafion を使用)。図 3 から小さいカーボン粒子(平均粒径 30 nm)の場合は緻密な細孔構造を有するのに対して、大きなカーボン粒子(平均粒径 280 nm)の場合では隙間の大きい構造であることが観察された。また、断面 SEM 像から、カーボンペーパー上に、ある程度均一な MPL の形成が確認された。厚みに関しては、カーボン粒子とバインダーポリマーの濃度を調製することで、10~45 μm の異なる厚みの MPL を作製できた。

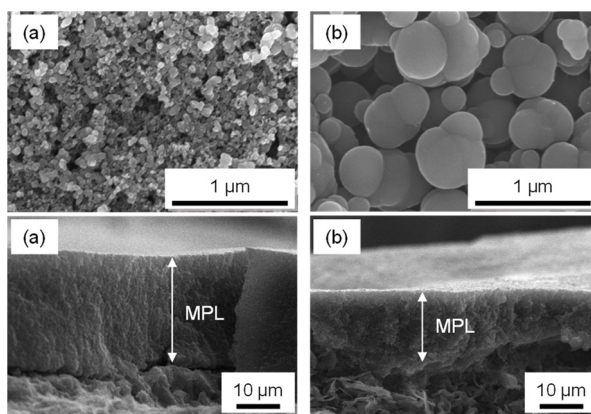


図 3. MPL 表面・断面の SEM 像. (a) 平均粒径 30 nm, (b) 280 nm のカーボン粒子を用いて作製した MPL(バインダーには Nafion を使用).

さらに、バインダーの新疎水性(Nafion または PTFE)を変えることで、MPL 表面の水接触角が異なることを確認した。

続いて、異なる MPL 構造を持つ MEA の燃料電池特性を評価した。粒径の異なるカーボン粒子を用いた MPL(Nafion バインダーを使用、MPL 厚み 約 15 μm)における発電性能の比較から、カーボン粒径の大きい MPL が高い発電性能を示すことを確認した。また、カソードの相対湿度は 90% RH に比べて、70% RH の方が高電流密度領域での性能が高いことから、カソード電極中での水が発電性能に影響していることが示唆された。このことから、大きいカーボン粒子は、より大きな細孔径を形成しており、カーボンフリー触媒層から MPL に移動した水が凝縮しにくく、フラッドイングが起こりにくいと示唆された。

さらに、親疎水性の異なる MPL(粒径 280 nm のカーボン粒子を使用、MPL 厚み 約 15 μm)を用いた発電試験から、より親水的な MPL において、高電流密度領域での性能向上が確認された。疎水性の高い MPL の場合、触媒層/MPL 界面に水が溜まり、液水によるフラッドイングが生じ、一方で、より親水的な MPL は、カーボンフリー触媒層から効果的に水を移動させ、性能向上につながったと示唆された。

また、厚みの異なる MPL(粒径 280 nm のカーボン粒子、Nafion バインダーを使用)における電池性能の比較から、厚み 45 μm の MPL に比べて、厚み 15 μm の MPL が高電流密度領域で高い発電性能を示し、薄い MPL の方が物質移動に有利であることが示唆された。

続いて、ラテックス粒子を用いたカプセル触媒層の構造制御について報告する。図 4 に粒径の異なる PS ラテックス粒子(粒径 0.1 μm , 0.3 μm , 1 μm , 導入量 Pt-Fe/PS ラテックス粒子 = 10/1 重量比)を用いて作製したカーボンフリーカプセル触媒層表面の SEM 像を示す。通常のカプセル触媒層(ラテックス粒子無し)に比べ、ラテックス粒子を用いて作製した触媒層は、カプセル間に空隙が多く観察された。その空隙の大きさは、導入するラテックス粒子のサイズによって制御されることを確認した。さらに、図 5e に示すように、PS ラテックス粒子(粒径 0.3 μm , 導入量 Pt-Fe/PS ラテックス粒子 = 4/1 重量比)の導入量を増やすことで、より大きな細孔径を持つ隙間を導入できることが分かった。この様に、図 2 で提案したコンセプト通り、PS ラテックス粒子の粒径・導入量を調製することで、カーボンフリーカプセル触媒層の構造制御が可能であることを実証した。

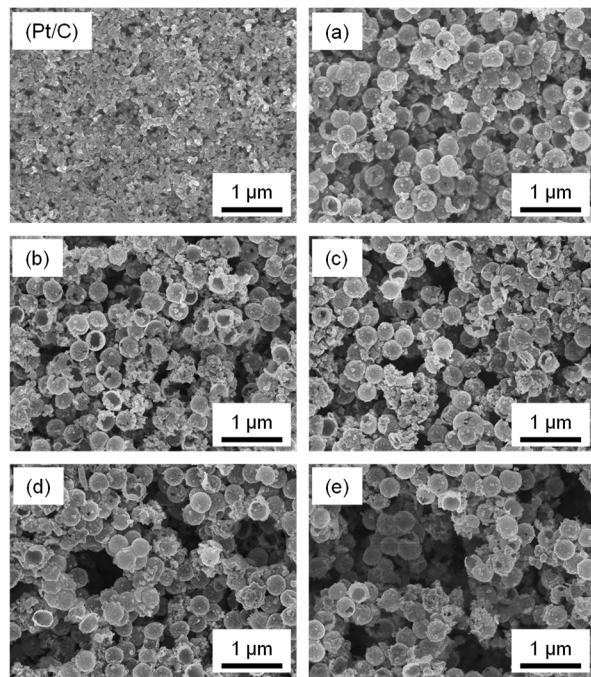


図 4. Pt/C 触媒層および(a-e)カーボンフリーカプセル触媒層表面の SEM 像.(a) ラテックス粒子無し,(b) 0.1 μm , (c) 0.3 μm , (d) 1.0 μm の粒径を持つラテックス粒子を Pt-Fe/ラテックス粒子 = 10/1 重量比で添加,(e) 粒径 0.3 μm のラテックス粒子を Pt-Fe/ラテックス粒子 = 4/1 重量比で添加し作製したカプセル触媒層。

続いて、上記の方法で構造制御を行ったカーボンフリー触媒層について発電試験を実施した。ラテックス粒子により空隙を導入した触媒層は、従来の触媒層(ラテックス粒子無し)と異なる性能を示したものの、発電性能の向上は確認されなかった。図 4 で示したように、カプセル間に空隙を形成することで、触媒層から水を効果的に排出でき、液水の凝縮(フラッドイング)は抑制されると期待される。その効果が確認できない理由として、溶出したポリスチレンの触媒層への吸着など様々な要因が考えられ、ラテックス粒子を用いた触媒層の作製条件も含め、さらなる最適化が必要であることが示唆された。

以上の結果から、本研究はカーボンフリー触媒層と組み合わせる MPL は、疎水的である場合、

触媒層/MPL 界面に水が溜まり液水によるフラッディングが生じやすい、一方、より親水的な MPL では触媒層からの水移動が促進され、加えて、MPL の細孔径が大きい方が移動した水が凝縮しにくくフラッディングが抑制されることを明らかにした。さらに、ラテックス粒子をテンプレートに用いる新たな手法によるカーボンフリーカプセル触媒層の構造制御を実証した。この様に、本研究は、MPL とカーボンフリー触媒層の系統的な構造制御に成功し、電極構造が発電性能に与える影響の理解を深め、PEFC の高出力化のための有用な知見を獲得した。今後、カーボンフリー触媒層を含めた電極全体でのさらなる最適化を進めることで高出力 PEFC の実現に貢献できると考えられる。さらに、本研究のアプローチは、PEFC に限らず、固体アルカリ燃料電池、水電解などの電極構造設計に対しても有効であると考えられ、研究の更なる展開が見込める。この様に、本研究で得られた成果は、昨今のエネルギー問題に貢献でき、カーボンニュートラル社会の実現の一助になると期待される。

<引用文献>

[1] T. Tamaki, H. Kuroki, S. Ogura, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, and T. Yamaguchi, Connected nanoparticle catalysts possessing a porous, hollow capsule structure as carbon-free electrolytes for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 3545–3549.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kuroki Hidenori, Yamaguchi Takeo	4. 巻 56
2. 論文標題 Necessity of Hydrogen Society Using Renewable Energies and Electrocatalyst Technologies for Fuel Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Powder Technology, Japan	6. 最初と最後の頁 100 ~ 108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4164/sptj.56.100	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuroki Hidenori, Imura Yu, Fujita Ryosuke, Tamaki Takanori, Yamaguchi Takeo	4. 巻 3
2. 論文標題 Carbon-Free Platinum-Iron Nanonetworks with Chemically Ordered Structures as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9912 ~ 9923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01962	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央	4. 巻 73
2. 論文標題 水素・燃料電池・水電解技術の未来とナノ粒子を連結した担体フリー電気化学触媒	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 鉱山	6. 最初と最後の頁 20 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 黒木秀記、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 固体高分子形燃料電池における高活性・高耐久カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発
3. 学会等名 第8回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu Imura, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Highly Active and Durable Carbon-Free Connected Platinum-Iron Catalyst with an Enhanced Chemical Ordering Structure for Oxygen Reduction Reaction in PEFCs
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒木秀記
2. 発表標題 材料機能システム設計による次世代燃料電池触媒の開発
3. 学会等名 KISTEC Innovation Hub 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井村悠、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 シリカコート法によるPEFC用Pt-Feナノ粒子連結触媒の構造制御と酸素還元特性の向上
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Yohei Takahashi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Carbon-Free Connected Nanoparticle Catalyst for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 Grand Renewable Energy 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒木秀記、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 高い原子配列規則度を有するPEFC用Pt-Feナノ粒子連結触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川脩介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 水移動に着目したPt-Feナノ粒子連結触媒のPEFCカソード電極における構造制御
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒木秀記、山口猛央
2. 発表標題 高効率燃料電池に向けたカーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発
3. 学会等名 KISTEC Innovation Hub 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川脩介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 Pt-Feナノ粒子連結触媒を用いたPEFCカソード内の水移動特性向上へ向けた電極構造制御
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒木秀記、井村悠、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 PEFC用高耐久酸素還元触媒のための超格子Pt-Feナノ粒子連結触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidenori Kuroki, Yu Imura, Ryosuke Fujita, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Carbon-Free Connected Platinum-Iron Catalysts with Enhanced Chemically Ordered Structures as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts for PEFCs
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
2. 発表標題 PEFC酸素還元反応用カーボンフリーナノ粒子連結触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------