

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04783

研究課題名（和文）コアシェル型ナノネットワークを基盤とした燃料電池用ギ酸塩酸化触媒の設計開発

研究課題名（英文）Design and Development of Formate Oxidation Catalysts Based on Core-Shell Type Nanonetwork for Fuel Cell Applications

研究代表者

黒木 秀記 (Kuroki, Hidenori)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

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、ギ酸塩水溶液を燃料に用いる固体アルカリ燃料電池(DF-SAFC)の高性能化に向けて、Pd系コアシェル型ナノネットワークを基盤としたギ酸塩酸化反応(FOR)触媒、及びアノード触媒層の設計・開発を目的とした。合成条件を調整し、ナノ粒子連結ネットワーク表面のPd構造を制御することで、触媒表面構造とFOR活性の関係性について有用な知見を獲得した。開発した触媒はDF-SAFCのアノード触媒層に初めて適用し、膜電極接合体での評価から担体フリー中空カプセル触媒層の有用性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、高性能DF-SAFCアノード触媒・触媒層を開発する上で有用な知見や設計指針を提供するものである。本研究のアプローチは、他の液体燃料酸化触媒・アノード触媒層の設計開発に対しても有効であり、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、持続可能なカーボンニュートラル社会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 design and develop Pd-based core-shell nanonetwork catalysts for formate oxidation reaction (FOR) and anode catalyst layers to enhance the performance of direct formate solid alkaline fuel cells (DF-SAFCs). By tuning the synthesis conditions and controlling the Pd structure on the surface of the nanoparticle-connected network, useful findings on the relationship between the catalyst surface structure and FOR activity were obtained. The developed catalyst was applied for the first time to the anode catalyst layer of DF-SAFCs, and the evaluation on the membrane-electrode assembly suggested the usefulness of the support-free hollow capsule catalyst layer.

研究分野：化学工学

キーワード：ギ酸塩酸化触媒 コアシェル ナノネットワーク 触媒層 アニオン交換膜形燃料電池 液体燃料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの排出量を大幅に削減するために、再生可能エネルギーを用いた水素社会へのシフトが推進されており、燃料電池・水電解技術に関する研究開発が精力的に為されている。一方で、水素は常温常圧で体積エネルギー密度が低いため、効率的に輸送・貯蔵するための水素キャリア技術の確立や、水素以外のエネルギーキャリアの探索も進められている。

上記の背景に対して、研究代表者が所属する研究室では、ギ酸塩を有望なエネルギーキャリアの候補として着目している^[1-3]。ギ酸塩水溶液を燃料に用いる燃料電池(カソードに O_2 を使用する場合)の理論起電力は約 1.4 V であり、水素燃料電池よりも 0.2 V 程度高い開回路電圧を得ることができる。さらに、アルカリ環境で動作させることでアノード(ギ酸塩酸化)反応で得られる生成物は固体の炭酸塩となるため、 CO_2 を大気中に放出することはなくクリーンなシステムである。生成物の炭酸塩は電気化学的にギ酸塩に再生可

可能であるため、ギ酸塩は再生可能なエネルギーキャリアである。このような利点を有するギ酸塩エネルギーキャリアシステム(図 1)を実現できれば、再生可能エネルギーの利用拡大につながる。

しかしながら、液体燃料を用いる燃料電池の共通課題として、アノード反応の過電圧が大きい点が挙げられる。様々な金属種の中で活性の高い Pd を用いても、ギ酸塩酸化反応(Formate oxidation reaction: FOR)は水素酸化反応に比べて遅く過電圧が大きい。加えて、Pd は自動車の排ガスクリーン触媒等に用いられており、その需要の高さから価格が高騰している。低 Pd 使用量で高い活性を示すギ酸塩酸化触媒の開発が必要不可欠である。さらに、燃料電池デバイス全体での性能を考えると、触媒活性が高いだけでは不十分である。触媒の高活性を最大限に引き出すための膜電極接合体(Membrane-electrode assembly: MEA)システムが必要である。

2. 研究の目的

上記の研究背景を鑑み、本研究は、ギ酸塩水溶液を燃料に用いる固体アルカリ燃料電池(Direct formate solid alkaline fuel cell: DF-SAFC)の高性能化に向けて、Pd 系コアシェル型ナノネットワークを基盤とした FOR 触媒および触媒層の設計・開発を目的とした。

従来の FOR 触媒は、Pd 系ナノ粒子がカーボンブラック上に担持された図 2a のような構造を有する。一方で、本研究で用いる触媒は、金属ナノ粒子が連結したナノネットワークで構成された中空カプセル構造である(図 2b)。金属ナノ粒子連結ネットワークは、高表面積で、且つ導電性を持つため、カーボン担体を必要としない。担体フリーのネットワーク構造は、担体腐食に伴うナノ粒子の凝集や担体からのナノ粒子の脱離は起こらず、高耐久性を実現できる。本研究は高価な Pd 使用量の削減に向けて、異なる金属をコアとし、その表面を微量の Pd で被覆した Pd 系コアシェル型ナノネットワーク(図 2b)を開発し

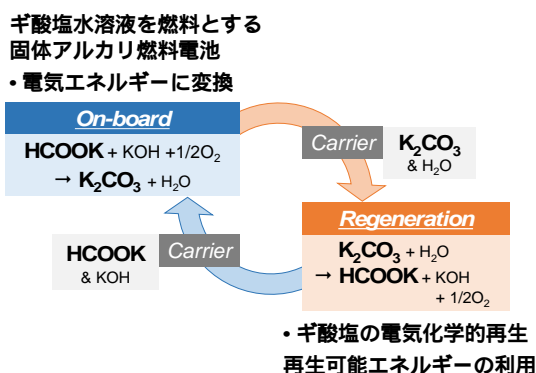


図 1 ギ酸塩エネルギーキャリアシステム

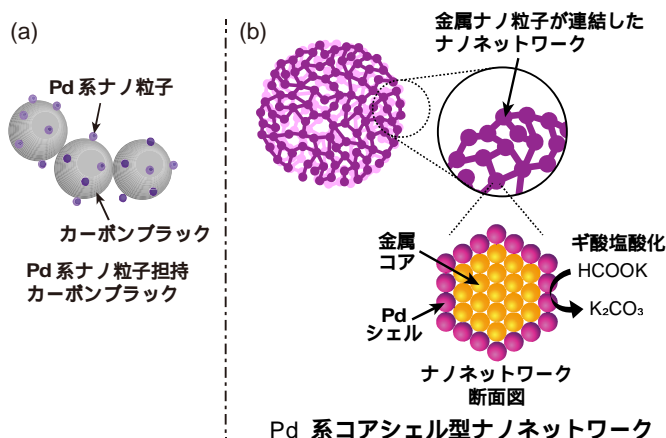


図 2 (a) 従来の触媒、及び (b) 担体フリーPd 系コアシェル型ナノネットワーク触媒の模式図

た。コア金属には、先行研究におけるカーボン担持 Pd 合金ナノ粒子触媒の知見を基に Ru を選定し、Ru ナノネットワーク表面上の Pd 構造を精密に制御する合成法を検討し、表面 Pd 構造が FOR 活性に与える影響を調査した。さらに、開発した触媒は DF-SAFC のアノード触媒層に展開した。本研究で開発する担体フリー触媒層は、従来のカーボン担体を用いた触媒層よりも薄く、高い空孔率を形成できるため、物質移動に有利な構造を構築することが可能である。

3. 研究の方法

本研究では、Ru ナノ粒子連結ネットワーク表面上の Pd 構造を制御するための合成条件を検討した。前駆体、還元剤、反応温度などを調整し Pd の核発生・成長速度を制御することで、Ru コア表面の Pd 構造を制御した。触媒構造は、XRD、ICP、TEM、TEM-EDX 測定等を用いて評価した。FOR 活性評価は、回転ディスク電極を用い、ギ酸カリウム(HCOOK)を含むアルカリ電解液中で評価した。

さらに、開発した中空カプセル状コアシェル型ナノネットワーク触媒をアノード触媒層に用い MEA を作製した。電解質膜およびカソード触媒には、研究代表者が所属する研究室で開発した高耐久アニオン交換膜および中空カプセル状 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒を用いた^[3,4]。作製した MEA は、アノードに HCOOK を含むアルカリ水溶液、カソードに加湿酸素を供給し、セル温度 80°C で DF-SAFC 発電試験および電気化学測定を実施した。

4. 研究成果

始めに、Cu アンダーポテンシャル析出法を用いて、Ru コアナノネットワーク表面に Pd シェル層を形成させる合成条件を検討した。Ru 上に Cu の単原子層を電気化学的に析出させ、その後、Pd 前駆体を添加し、イオン化傾向の違いで Cu と Pd をガルバニック置換させた。置換条件を検討したところ、サイクリックボルタンメトリーカーブにおいて Pd 由来のピークが観察され、Ru 表面への Pd 析出が確認された。

別の合成法として、Ru ナノネットワーク表面に Pd を直接析出させる方法の検討も行った。Ru ナノネットワーク、Pd 前駆体、還元剤を含む溶液で反応を行い、表面に Pd を析出させた。ここでは、異なる Pd 前駆体、還元剤、温度を用いて反応の制御を行った。その結果、反応性の高い Pd 前駆体を用いた場合、溶液中で均一核発生が起こり、Ru 表面には Pd ナノ粒子が形成されることが確認された。一方で、Pd 前駆体と還元剤を変更し Pd の核発生・成長速度をマイルドにした場合、Ru 表面に概ね均一な Pd シェル層が形成された。

続いて、Ru : Pd 元素比の異なる触媒を合成し、Pd 被覆量と FOR 活性の関係性を調査した。その結果、Pd 量(Pd/Ru 比)を増やすと、ある組成比までは FOR 表面比活性が増加するものの、Pd 量を増やし過ぎると逆に活性が低下することが分かった。図 3 に示すように、適した組成比を有するコアシェル型ナノネットワーク触媒は、従来の Pd ナノ粒子担持カーボンブラック(Pd/C)よりも 9 倍高い FOR 活性(FOR 電流密度)を示した。また、Ru ナノネットワーク上に Pd ナノ粒子を形成させたものに比べ、薄い Pd シェル層がより高い FOR 表面比活性と低いオンセット電位を示すことが分かった。このことから、Pd 表面への Ru からの効率的な OH 供給が FOR の高活性化に重要であることが示唆された。

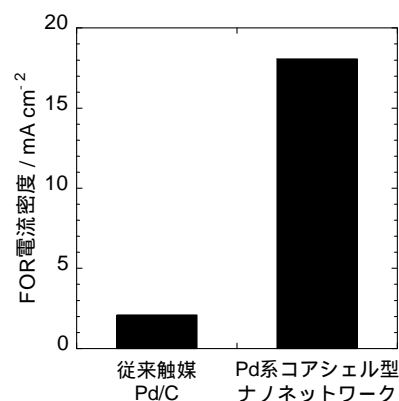


図 3 アルカリ電解液中におけるギ酸塩酸化(FOR)活性。(左) 従来の Pd/C 触媒、(右) 開発した Pd 系コアシェル型ナノネットワーク触媒

さらに、開発したコアシェル型ナノネットワーク触媒を用いてアノード触媒層を作製した。図 4 に示す構成の MEA を用いて DF-SAFC 発電試験を行ったところ、得られた出力は、既報の MEA と比べても遜色ない高い発電性能を示した。中空カプセル状ナノネットワーク触媒を用いた担

体フリー触媒層は、従来のカーボン担持 Pd 系ナノ粒子触媒よりも数倍厚さが薄く、高い空孔率を有する。この様に、本研究で開発した触媒は、物質移動に対し有利な高空孔率・薄層構造を持つアノード触媒層を形成でき、DF-SAFC の高性能化を実現しうる有望な MEA 材料であることが示唆された。

本研究は、独自の材料であるナノネットワークを基盤とし、ギ酸塩酸化触媒のための Pd 系コアシェル型ナノネットワークを開発した。さらに、Pd の核発生・成長速度を調整し、表面の Pd 構造を制御することで、触媒表面構造と FOR 活性の関係性について有用な知見を獲得した。開発した触媒は DF-

SAFC のアノード触媒層に初めて適用し、MEA での発電試験結果から担体フリー中空カプセル触媒層の有用性を示唆した。これらの成果は、DF-SAFC 用アノード触媒・触媒層の高性能化に向けた有用な知見や設計指針を提供するものである。今後、触媒および触媒層構造のさらなる最適化を進めることで低 Pd 使用量・高出力な DF-SAFC の実現に貢献できる。さらに、本研究のアプローチは、他の液体燃料酸化触媒・アノード触媒層の設計開発に対しても有効であり、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、持続可能なカーボンニュートラル社会実現の一助になると期待される。

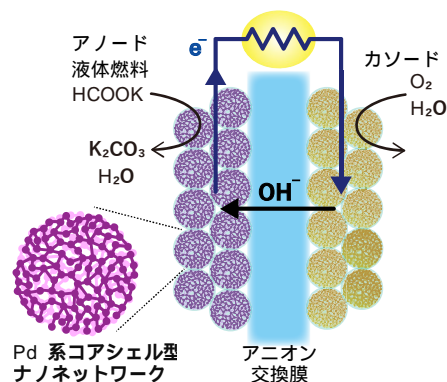


図4 開発した Pd 系コアシェル型ナノネットワーク触媒をアノードに用いた DF-SAFC 用 MEA の模式図

<引用文献>

- [1] H. Kuroki, S. Miyanishi, A. Sakakibara, Y. Oshiba, and T. Yamaguchi, Highly Stable Membrane–Electrode Assembly Using Ether-Linkage-Free Spirobifluorene-Based Aromatic Polyelectrolytes for Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells, *J. Power Sources*, 2019, 438, 226997.
- [2] H. Kuroki, S. Miyanishi, T. Tamaki, S. Sasidharan, G. M. Anilkumar, M. Arao, J. Shimanuki, M. Matsumoto, H. Imai, and T. Yamaguchi, Performance and Stability of Membrane–Electrode Assemblies Using a Carbon-Free Connected Pt–Fe Catalyst and Polyphenylene-Based Electrolytes for Direct Formate Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5, 13176–13188.
- [3] Y. Du, S. Miyanishi, H. Kuroki, G. M. Anilkumar, and T. Yamaguchi, Development of durable anion exchange membranes using polyfluorene-based electrolytes and pore-filling method for direct formate fuel cells, *J. Power Sources*, 2024, 594, 233962.
- [4] 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 3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 Du Yi, Miyanishi Shoji, Kuroki Hidenori, Anilkumar Gopinathan M., Yamaguchi Takeo	4. 巻 594
2. 論文標題 Development of durable anion-exchange membranes using polyfluorene-based electrolytes and pore-filling method for direct formate fuel cells	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 233962 ~ 233962
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2023.233962	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 Kuroki Hidenori, Miyanishi Shoji, Tamaki Takanori, Sankar Sasidharan, Anilkumar Gopinathan M., Arao Masazumi, Shimanuki Junichi, Matsumoto Masashi, Imai Hideto, Yamaguchi Takeo	4. 巻 5
2. 論文標題 Performance and Stability of Membrane-Electrode Assemblies Using a Carbon-free Connected Pt-Fe Catalyst and Polyphenylene-Based Electrolytes for Direct Formate Anion-Exchange Membrane Fuel Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 13176 ~ 13188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c01067	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 Kuroki Hidenori	4. 巻 60
2. 論文標題 Nanostructured Electrocatalysts for Fuel Cell and Water Electrolysis Applications to Realize Sustainable Hydrogen Society	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Powder Technology, Japan	6. 最初と最後の頁 16 ~ 24
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4164/sptj.60.16	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Ayaka Sakakibara, Takanori Tamaki, Sankar Sasidharan, Gopinathan M. Anilkumar, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Highly durable anion-exchange membranes and membrane-electrode assemblies using spirobifluorene-based aromatic polymers for direct formate fuel cells
3. 学会等名 13th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yi Du, Shoji Miyanishi, Hidenori Kuroki, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Effect of formate crossover on open circuit voltage in direct formate fuel cells by developing durable polyfluorene polyelectrolytes and pore-filing membrane methods
3. 学会等名 13th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yi Du, Shoji Miyanishi, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Low formate permeability for high OCV by developing durable polyfluorene polyelectrolytes and pore-filing membrane in direct formate fuel cells
3. 学会等名 The 14th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Du Yi、宮西将史、黒木秀記、山口猛央
2. 発表標題 Low formate permeability for high OCV by developing durable polyfluorene polyelectrolytes and pore-filing membrane in direct formate fuel cells
3. 学会等名 日本膜学会第44年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Du Yi、宮西将史、黒木秀記、山口猛央
2. 発表標題 Development of durable polyfluorene polyelectrolytes and pore-filing membrane and their MEA performance in direct formate fuel cells
3. 学会等名 FCDIC第29回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2022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
---------	---------