

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25701016

研究課題名(和文) 燃料電池の高耐久性化に向けた理想的ナノ反応場の確立

研究課題名(英文) Development of ideal reaction sites for durable polymer electrolyte fuel cells

研究代表者

林 灯 (HAYASHI, Akari)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・教授

研究者番号：60443214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池の高耐久性化に向けた理想的反応場の確立のために、カーボンのナノ構造制御と電極触媒の創成、Ptとナノカーボン接合界面の電子・イオン伝導性の特性評価、高耐久性燃料電池の試作・開発と実作動条件下での評価、関連する電気化学デバイスへの新規電極触媒の応用について検討した。その結果、10ナノメートル程度の細孔を持つカーボンを用い、Ptを細孔内にとどめることで、劣化を抑制できることが出来、燃料電池の耐久性向上に向けて、ナノ空間の効果を明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the ideal reaction environment (site) for increasing the durability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), synthesis of electrocatalysts based on nanostructurally controlled carbon, analysis of electronic and ionic conductivity of the electrocatalysts, development of fuel cell devices and evaluation of their performance, and application to other hydrogen related devices were considered. As a result, carbon with nanochannels of 10 nm diameter was successfully developed. With this carbon material, mobility of Pt nanoparticles introduced into the pores was suppressed, resulting in higher durability of PEFC. Effective pore structure was confirmed for increasing durability of PEFC.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノ材料 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

代表的な固体電気化学デバイス・システムの一つである燃料電池は、低炭素社会に向けて重要な環境調和型エネルギー技術として期待されている。家庭用及び燃料自動車には固体高分子形燃料電池 (PEFC) が用いられるが、その性能を左右し、決定づけるのが電極触媒である。特に、起動停止や待機運転、出力変動などに伴う電池セル電位の変動に対しても十分な耐久性を示す必要がある。

そして、この耐久性確保における最大の技術課題が、カソード (空気極) に用いられるカーボンブラック担体の高電位下での酸化腐食であり、またそれに伴う Pt の溶解・脱離である。10~20 年間の燃料電池自動車の寿命を保証するためには、カーボンの導電性を維持したまま高耐久性を実現できる電極触媒材料創製によるブレークスルーが必要不可欠である。

申請者は、2006 年よりカーボンのナノ空間を反応場とする触媒反応の検討に取り組み、10nm の空間内で Pt が安定に存在し、それが触媒活性及び耐久性の向上に繋がることを世界に先駆けて示すことに申請時にすでに成功していた。これは、ナノ空間内での Pt とカーボン担体の相互作用の向上によると考えている (Hayashi et al. Electrochim. Acta 2008, Chem. Lett. 2009, J. Phys. Chem. C 2009)。またこれまでに、このナノ空間効果を利用した触媒 (Pt/ナノカーボン) を用いて実際に燃料電池セル (MEA) を作製し、市販触媒をからなる MEA に匹敵する性能を示すことにも申請時点で成功していた。

しかしながら、どうしてナノ空間内で触媒が安定に存在できるのか? やどのような条件の時に燃料電池用の電極材料として最も効果的に働くかについては、明らかではなかった。

2. 研究の目的

上記に示した研究背景を受け、本研究では、カーボンのナノ構造を制御することから見直し、ナノ空間で起きる現象を根本的に調べ、燃料電池や関連する電気化学デバイスの設計への展開を図ることを目的とした。

本研究提案では、申請当時 5 年以上にわたる基礎基盤研究から生まれた「カーボンナノ空間を反応場とする電極触媒」をシーズに、関連する材料・デバイスを創製するとともに、この新しい材料群を基軸するための、基盤となるサイエンスの構築を目指した。

具体的には、研究期間内に次に示す研究課題に対して明確な答えを提示することを目的とした。

(1) 電極触媒設計と材料プロセッシング工学：カーボンのナノ構造制御と電極触媒の創製
カーボンナノ空間サイズ、親水/疎水性質など、ナノ構造を制御し、そのナノ空間を反応

場とする電極触媒を作製することで、電気化学活性を比較しながら、高耐久性材料の設計指針を明らかにする。

(2) 電極触媒の固体電気化学：Pt とナノカーボン接合界面の電子・イオン伝導性の特性評価

10nm のナノ空間に担持された数 nm の Pt 触媒から構成される Pt/ナノカーボンの電子伝導性とイオン伝導性や、界面物性について明らかにするために、これらの電子物性をバルク体、ナノ構造体、ナノ複合体について系統的に調べ、電池性能と材料物性との相関を明確化する。

(3) 燃料電池設計工学：高耐久性燃料電池の試作・開発と実作動条件下での評価
新規カーボン担体を用いた電池セルを開発し、電池性能と耐久性を評価することで、最適なガス拡散や水凝集を防ぐための構造、親水/疎水性の制御指針を明らかにする。

(4) 電気化学デバイス工学：関連する電気化学デバイスへの新規電極触媒の応用
本研究で開発する電極触媒について、水電解機能も有する可逆セルへの応用や、水素純度センサーへの応用も検討し、将来の展開の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

申請者オリジナルの制御可能なカーボンナノ空間を反応場とする電極触媒を出発材料とし、更に耐久性と電子物性、界面物性などを制御した実用レベルの電極触媒を開発・実証し、関連する学問体系を構築する。平成 25 年度は、ナノ空間制御技術の確立と、ナノ空間と電極反応との相関性を探求することに注力し、平成 26 年度以降は、電気化学セルの作製・評価など、各種目標達成に向けて研究を進める。具体的には、

(1) 電極触媒設計と材料プロセッシング工学：カーボンのナノ構造制御と電極触媒の創製

異なる界面活性剤の使用および反応条件をコントロールすることで、カーボンナノチャンネル直径サイズを制御する。

目標 ナノ空間サイズと活性及び耐久性の相関を明らかにする。

ビーズミル粉碎により、カーボン粒子径 (= ナノチャンネルの長さ) を制御する。

目標 ナノチャンネル長さとは活性及び耐久性の相関を明らかにする。

酸処理や高温処理により、カーボンナノ空間の疎水・親水性質を制御する。

目標 親水/疎水性質とは活性及び耐久性の相関を明らかにする。

窒素ドーピングしたカーボンナノ空間を作製する。

目標 窒素ドーピング (量) と活性及び耐久性の

相関を明らかにする。

(2) 電極触媒の固体電気化学: Pt とナノカーボン接合界面の電子・イオン伝導性の特性評価

粒界抵抗の影響を低減したバルク体での、担体材料の電子・イオン電導率測定を評価する。

目標 ナノ環境の異なるカーボンバルク材料の特性を把握する。

ナノ構造体(多孔電極触媒層)の伝導性・界面抵抗とナノサイズ効果を解明する。

目標 カーボンナノ多孔体の界面特性を解明する。

Pt/ナノカーボン接合体の電気化学特性や電子物性、結晶構造などの詳細に評価する。

目標 界面物性と電気化学活性の相関を解明する。

(3) 燃料電池設計工学: 高耐久性燃料電池の試作・開発と実作動条件下での評価

Pt/ナノカーボンからなる電極触媒層の作動条件 - 微細構造 - 性能の相関を解明する。

目標 電池性能最適化と実セルの開発・実証を行う。

Pt/ナノカーボンからなる電池セルでの性能・耐久性を評価する。

目標 実セルの実作動条件下での性能評価、ナノ空間効果との相関性を評価する。

材料(イオンマーも含む)・プロセス最適化に実用電池セル開発する。

目標 既存の触媒と同等以上の性能及び耐久性を目標とする。

(4) 電気化学デバイス工学: 関連する電気化学デバイスへの新規電極触媒の応用

水電解セルへ適用する。

目標 可逆セルとしての機能性、耐久性を評価する。

水素純度センサーへ適用する。

目標 水素純度センサーとしての機能性、耐久性を評価する。

4. 研究成果

燃料電池の高耐久性化に向けた理想的反応場の確立のために、3年間を通して 電極触媒設計と材料プロセッシング工学: カーボンのナノ構造制御と電極触媒の創成、電極触媒の固体電気化学: Pt とナノカーボン接合界面の電子・イオン伝導性の特性評価、燃料電池設計工学: 高耐久性燃料電池の試作・開発と実作動条件下での評価、電気化学デバイス工学: 関連する電気化学デバイスへの新規電極触媒の応用について検討した。

(1) 電極触媒設計と材料プロセッシング工学: カーボンのナノ構造制御と電極触媒の創成

異なる界面活性材の使用によりナノ空間サ

イズを 10nm と 20nm と制御したカーボン担体を作製した。(図1の窒素吸着測定結果参照) また、ボールミル粉碎により粒子径(ナノチャンネル長さ)の制御も行った結果、最小で 60nm 程度の粒子径まで粉碎できた。熱処理による表面性質の制御に関しては、窒素下 900 加熱で、疎水性表面を作製することができた。Pt を担持して電極触媒としたサンプルにおいて、溶液系電気化学測定による酸素還元活性評価した結果、これらのファクターの影響は小さかったが、燃料電池セルにした場合に性能に大きな差が出た。燃料電池セルの結果については、で詳しく説明する。その他、窒素ドープしたカーボンナノ空間については、窒素ドープ量が多いほど活性が向上する結果が得られたが、そもそもの性能がPt に比べて非常に低く、窒素ドープ量を向上することも難しい結果となった。

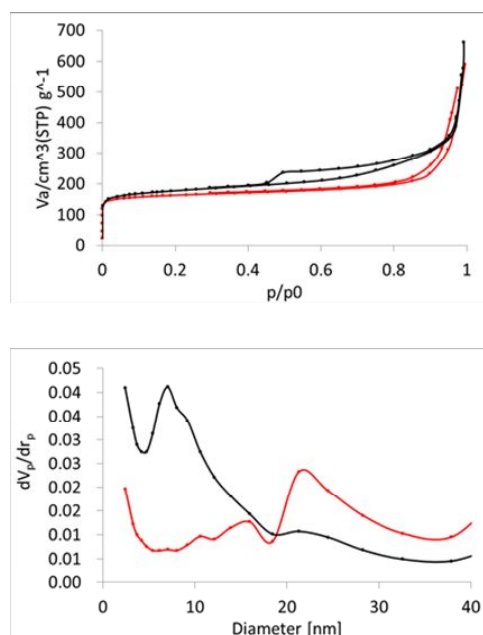


図1. 細孔径が異なる二つのメソポーラスカーボンの窒素吸着等温線(上)と細孔径分布(下). 黒: 細孔 10 nm 以下, 赤: 細孔 20nm 以上

(2) 電極触媒の固体電気化学: Pt とナノカーボン接合界面の電子・イオン伝導性の特性評価

燃料電池セルにした形で、電流電圧応答測定およびインピーダンス測定を行うことで、オーミック過電圧、活性化過電圧、濃度過電圧を分離することで、特性を評価した。オーミック過電圧の評価では、電解質膜由来の部分が極端に大きく、Pt とナノカーボン接合界面についての情報が得られないため、活性化過電圧に着目し評価した。カーボン表面の結晶化度を向上することで、活性化過電圧が低下した。また、カーボンナノファイバーを添加するという方法でも図2に示すようにわずかに活性化過電圧が低下した。つまり、電子

伝導性が向上したことを示すことができた。

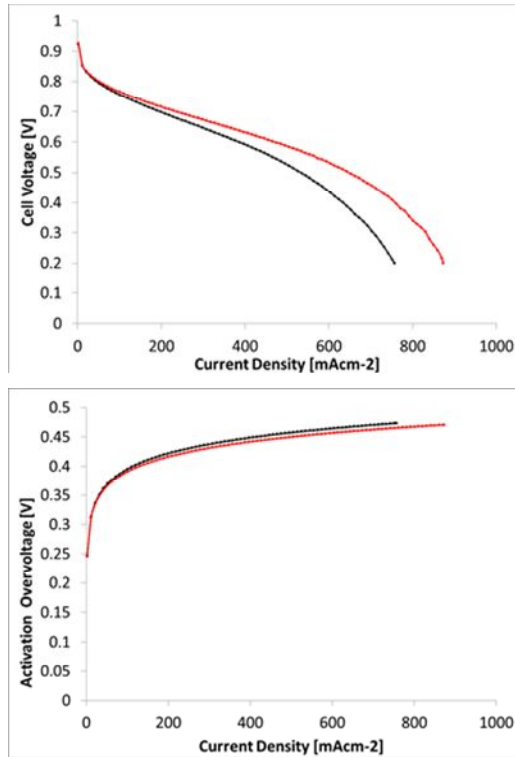


図2 . IV性能及び活性化過電圧におけるカーボンナノファイバーの添加効果．黒：添加無、赤：添加有

(3) 燃料電池設計工学:高耐久性燃料電池の試作・開発と実作動条件下での評価

ナノ構造を制御した電極触媒を用いて燃料電池セルを作製した。プロトン伝導体のナフィオンイオノマーをナノ空間内に導入する点が重要で、より疎水性であるヘキサフルオロプロパノールに分散し、更にドライアッププロセスでナノ空間に導入する(分散液を蒸発乾固させるプロセスを経てナフィオンを細孔内に導入させる)ことで、燃料電池セル作製の最適化に成功した。10nmと20nmのナノ空間の効果を比較すると、20nm空間のほうが、図3に示すように、特に高電流密度領域で高い発電性能を示した。一方で、Pt劣化における耐久性に関しては、燃料電池自動車の負荷変動を模擬した試験では、ナノ空間外のPtが先に劣化することが明らかとなり、この場合は10nmのナノ空間のほうがより効果が表れた。また、ナノチャンネル長さが短いほど、また疎水性度が高いほど、生成した水の排出が促進され、高電流密度領域での発電性能を向上することができた。

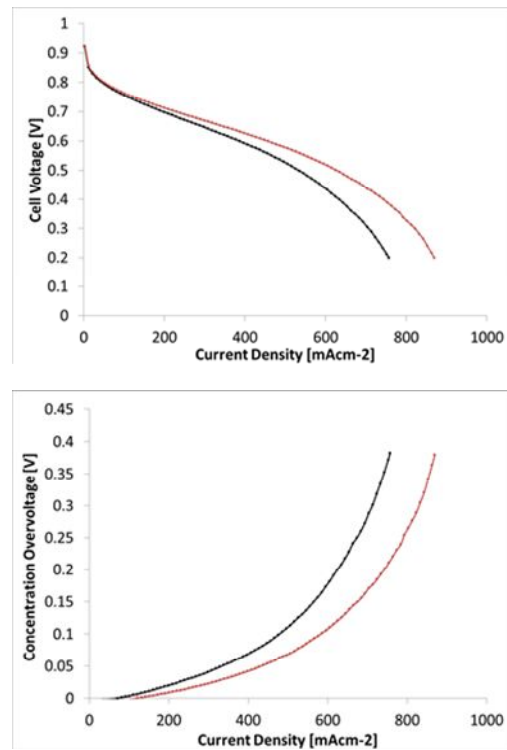


図3 . IV性能及び濃度過電圧におけるメソポーラスカーボン細孔径の影響．黒：10nm以下、赤：20nm以上

(4) 電気化学デバイス工学:関連する電気化学デバイスへの新規電極触媒の応用について検討

カーボンの2000までの高温焼成により、水電解セルへの適応を試みたが、カーボン酸化に対する効果はあるものの、水電解で用いられる2V程度の電圧には長時間は耐えられないことが分かった。水素純度センサー(特許出願済)への適用も試みたが、ナノ空間内で不純物が濃縮されることで、微量のCOを検出できる一方で、センサー機能として重要な反応応答性(時間)が低下することが分かった。

一方、当初の予定には含んでいなかったが、水素吸着(貯蔵)特性についても検討した。その結果、例えば2種類のメソポーラスカーボンMC#1とMC#2を比較しても、比表面積がMC#1<MC#2であったとしても、細孔径がMC#1<MC#2の場合には、図4に示すように、MC#1のほうが高い水素吸着量を示すことが分かった。細孔内への水素の吸着において、毛管凝縮が起こっている可能性が示唆された。水素吸着特性については、更に詳細に検討中である。

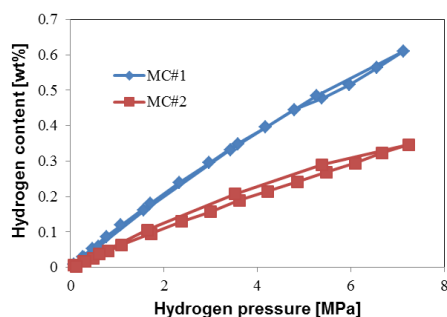


図4. 2種類のメソポーラスカーボンにおける水素吸着等温線. 比表面積:MC#1<MC#2, 細孔径:MC#1<MC#2

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

林 灯、燃料電池と炭素材料 - 水素エネルギー社会の実現に向けた炭素材料の役割 -、炭素、査読有、2015(207)、2015、257-263

DOI:10.7209/tanso.2015.257

林 灯、加藤 且也、佐々木 一成、Immobilization of an enzyme into nano-space of nanostructured carbon and evaluation as electrochemical sensors、Journal of Nanoscience and Nanotechnology、査読有、15(9)、2015、7395-7401

DOI:10.1166/jnn.2015.10618

園田 祐樹、林 灯、南田 靖人、松田 潤子、秋葉 悦男、Nanostructure control of porous carbon materials through changing acidity with a soft-template method、Chemistry Letters、査読有、44(4)、2015、502-505
DOI:10.1246/cl.141202

北村 晶彦、南田 靖人、超 暁静、野田 志云、林 灯、佐々木 一成、Investigation of performance and durability of MEAs at higher temperature、ECS Transactions、査読有、64(3)、2014、755-762

DOI:10.1149/06403.0755ecst

南田 靖人、野田 志云、林 灯、佐々木 一成、Development of MEAs with Pt/Mesoporous carbon as a catalyst、ECS Transactions、査読有、64(3)、2014、137-144

DOI:10.1149/06403.0137ecst

南田 靖人、超 暁静、野田 志云、林 灯、佐々木 一成、Characterization of MEAs fabricated by carbon support with nano-channel structure、ECS Transactions、査読有、58(1)、2013、1105-1111

DOI:10.1149/05801.1105ecst

超 暁静、林 灯、野田 志云、君島 堅一、八木 一三、佐々木 一成、Evaluation of change in nanostructure through the heat treatment of carbon materials and their durability for the start/stop operation of polymer electrolyte fuel cells、Electrochimica Acta、査読有、97、2013、33-41
DOI:10.1016/j.electacta.2013.02.062

〔学会発表〕(計6件)

林 灯、Studies of degradation mechanism of PEFC catalyst layers through an in-situ SEM/STEM technique、THERMEC2016(招待講演)、2016年5月30日、MESSE GRAZ Austria

林 灯、カーボンナノ構造の制御と水素エネルギー材料への応用研究、第41回炭素材料学会年会(招待講演)、2014年12月9日、大野城まどかぴあ 福岡

林 灯、燃料電池自動車の耐久性向上に向けた研究アプローチ、ISIT 第15回カーエレクトロニクス研究会(招待講演)、2014年7月14日、自動車会館 東京

林 灯、雰囲気制御したSEM/STEMその場観察-燃料電池への応用-、第29回材料テクノフォーラム(招待講演)、2014年7月4日、品川グランドセントラルタワー 東京

林 灯、PEFCの高耐久性化に向けたカーボンナノ構造制御、日本化学会第94回春季年会(招待講演)、2014年3月28日、名古屋大学東山キャンパス 愛知

林 灯、佐々木 一成、Polymer electrolyte fuel cells based on nanostructurally controlled carbon materials、THERMEC2013(招待講演)、2013年12月6日、Rio Hotel Las Vegas, USA

〔図書〕(計1件)

佐々木 一成、林 灯 他、丸善出版、化学便覧応用化学編 IV エネルギーシステム 24章エネルギーシステム変換技術 3節燃料電池、2014

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:耐熱性電極

発明者:松本広重、林 灯、北村晶彦

権利者:同上

種類:特許

番号:特願 2014-028961

出願年月日:2014年2月18日

国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

九州大学 工学府水素エネルギーシステム
専攻 先進水素システム研究室HP
http://h2.kyushu-u.ac.jp/hayashi_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 灯 (HAYASHI, Akari)
九州大学・水素エネルギー国際研究センター・教授
研究者番号：60443214

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

佐々木 一成 (SASAKI, Kazunari)
九州大学・工学研究院・主幹教授
研究者番号：80322296

ガウワース アンドリュウ
(GEWIRTH, Andrew)
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・主任研究者
研究者番号：40726220