

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：19K05148
研究課題名（和文）極低白金・自己加湿型酸 - アルカリハイブリッド燃料電池のシステム設計と水移動解析

研究課題名（英文）Systematic Design and Water Transport Analysis of Acid-Alkaline Hybrid Fuel Cells

研究代表者
大柴 雄平（Oshiba, Yuhei）
東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：10708530
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、燃料電池システムの極低白金化及び自己加湿を目指して、酸 - アルカリハイブリッド燃料電池のシステム設計を行った。本課題で開発したハイブリッド型燃料電池は、アノードに低白金量の白金担持カーボン触媒、およびカソードに非白金系のカーボンアロイ触媒を用いているにも関わらず、高い開放起電力と低いアノード過電圧を両立しており、ハイブリッド型燃料電池の有用性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題で開発した酸 - アルカリハイブリッド燃料電池により、従来の燃料電池と比較して白金量を20分の1に低減できる可能性を示した。これは、燃料電池の課題である、高い白金コストの大幅な低減に寄与する成果といえ、更なる酸 - アルカリハイブリッド燃料電池性能の向上により、燃料電池自動車の普及促進につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we designed acid-alkaline hybrid fuel cell system to achieve extremely low platinum content and self-humidification in a fuel cell system. The hybrid fuel cell developed in this research demonstrated both high open-circuit voltage and low anode overpotential despite the use of a low platinum loading carbon catalyst for the anode and a non-platinum carbon alloy catalyst for the cathode, demonstrating the usefulness of the hybrid fuel cell.

研究分野：化学工学

キーワード：酸 - アルカリハイブリッド燃料電池 低白金 カーボンアロイ触媒 水挙動

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2014年12月に燃料電池自動車(FCV)の発売が開始されたことにより、FCVの研究開発は普及初期のフェーズへと移行しつつある。現在、一般的なガソリン自動車には、排ガス触媒として白金や白金パラジウムといった貴金属が、車一台あたり2-5gほど使用されている。これに対して、現状のFCVの白金使用量は、この数十倍の約100gとなっている。FCVのコスト内訳では、白金触媒の占める割合が燃料電池スタック全体の50%を占めている。FCVの更なる普及のためには、FCVの白金使用量を排ガス触媒と同様の5g程度まで削減する必要がある。現在の燃料電池では、原料ガスを加湿するための加湿器が必要であるが、低湿度運転が実現できれば、外部加湿が不要となり、システムが簡便となる。しかし、電解質膜中のイオン伝導には水が必要であることから、低湿度環境下ではイオン伝導性の低下が課題となっている。FCVの更なる普及促進のためには、これらの課題を同時に解決する、新しい燃料電池システムの構築が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池システムの極低白金化及び自己加湿を目指して、酸-アルカリハイブリッド燃料電池のシステム設計を行う (Fig. 1)。酸環境のアノードで白金量を減らし、アルカリ環境のカソードでは金属を配位したヘテロ元素を炭素骨格中に含む、非白金系のカーボンアロイ触媒 (FeCo-NCZ) [1]の利用により、燃料電池システム全体の白金使用量の効果的な低減を目指す。アニオン伝導膜は、アニオン伝導性高分子 (SBFポリマー) [2]をプロトン伝導膜に薄く塗布することで作製する。酸型、アルカリ型、ハイブリッド型の異なる燃料電池システムで評価を行い、ハイブリッド型燃料電池の有用性を検証した。

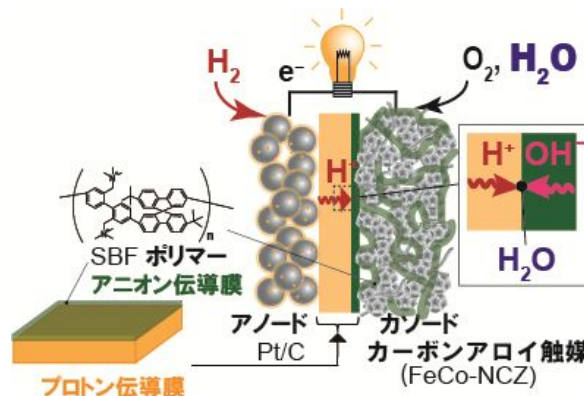


Fig. 1 酸 - アルカリハイブリッド燃料電池システム

3. 研究の方法

(1) FeCo-NCZの合成と触媒評価

燃料電池に利用するために、既報[1]の手順を参考に FeCo-NCZ の大量合成を行い、酸溶液 / アルカリ溶液中での酸素還元反応 (ORR) をリニアスイープボルタノメトリー (LSV) により評価した。合成した FeCo-NCZ 及びコントロールとなる白金担持カーボンをグラッシーカーボン回転ディスク電極に担持したものを作用極、対極に白金電極、参照極に可逆水素電極を用いて、酸環境 (0.1M 過塩素酸水溶液) およびアルカリ環境 (0.1M 水酸化カリウム水溶液) 下、室温にて測定を行った。

(2) FeCo-NCZ を用いた膜電極接合体の開発・評価

酸型高分子電解質膜 (NR211) に酸型アノード白金触媒層 ($\text{Pt} = 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$) を転写した。続いて、SBFポリマー溶液をスプレー塗布してアルカリ型電解質層を形成したのち、SBFポリマーと FeCo-NCZ を分散させた触媒インクをスプレー塗布し、アルカリ型カソード非白金触媒層 ($\text{FeCo-NCZ} = 1 \text{ mg cm}^{-2}$) を作製することで、ハイブリッド型膜電極接合体 (MEA) を得た。アノードに 90%RH 水素 0.1 L min^{-1} 、カソードに 100%RH 酸素 0.5 L min^{-1} を供給し、セル温度 80°C で発電試験を行った。

ハイブリッド型燃料電池の有用性を確めるため、白金触媒層 ($\text{Pt} = 0.03 \text{ mg cm}^{-2}$) と FeCo-NCZ 触媒層 ($\text{FeCo-NCZ} = 1 \text{ mg cm}^{-2}$) からなる酸型 MEA と、白金ルテニウム触媒層 ($\text{Metal} = 0.6 \text{ mg cm}^{-2}$) と FeCo-NCZ 触媒層 ($\text{FeCo-NCZ} = 1 \text{ mg cm}^{-2}$) からなるアルカリ型 MEA を作製し、同条件で測定を行った。

4. 研究成果

(1) カーボンアロイ触媒の合成と触媒評価

FeCo-NCZ は鉄・コバルト・亜鉛を含む三元系金属有機構造体を合成後、それを窒素雰囲気下で熱処理することによって得た。FeCo-NCZ の酸溶液中 (Fig. 2a) 及びアルカリ溶液中 (Fig. 2b) での LSV 結果を示す。この触媒は酸溶液中での ORR 活性として半波電位 ($E_{1/2}$) = 0.66 V を示し、耐久性試験後は 80 mV 電位が卑にシフトした。一方で、アルカリ溶液中では、 $E_{1/2} = 0.87 \text{ V}$ と白金触媒に匹敵する高い ORR 活性を示した。さらに耐久性試験後の電位シフトも小さく (卑に 30 mV シフト)、酸型に比べ高い耐久性が確認された。

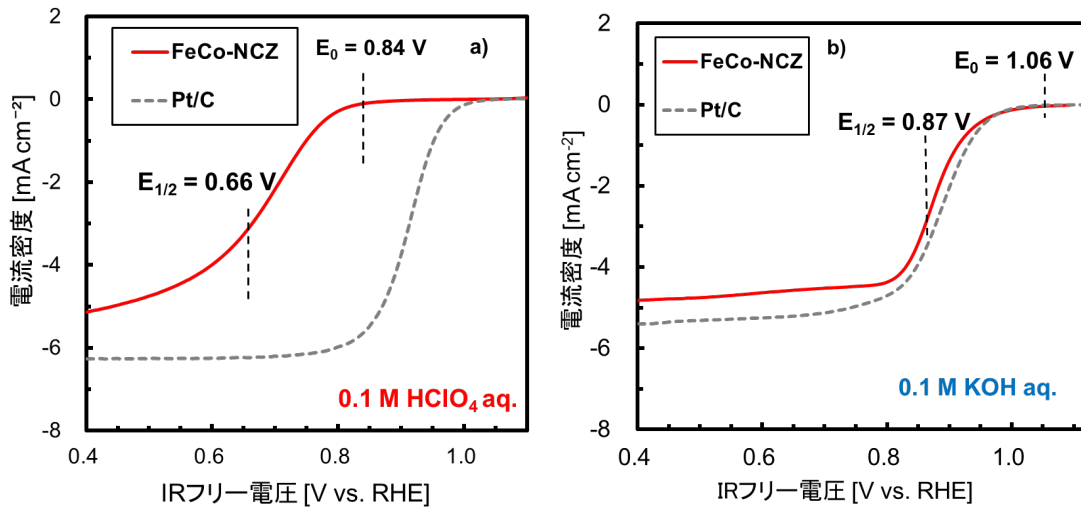


Fig. 2 (a) 0.1M 過塩素酸水溶液、(b) 0.1M 水酸化カリウム水溶液中におけるFeCo-NCZのリニアスイープボルタモグラム

(2) FeCo-NCZを用いた膜電極接合体の開発・評価

初めにアノード・カソードともに酸型のMEAを作製した。酸型MEAはアノードを低白金化できるものの、開放起電力(OCV)が低く(0.72 V)、カソードの過電圧も大きかった。これは、FeCo-NCZが酸環境でORR活性が低いことに起因する。

一方で、カソードにFeCo-NCZを用いたアルカリ型燃料電池では、酸型よりも高いOCV(0.96 V)が得られ、FeCo-NCZはアルカリ環境で高い性能を示した。しかし、標準量以上の白金を使用したアノードの過電圧は酸型と比べ大きく、アルカリ型のアノード反応は不利であることが示唆された。

次に、酸型アノード低白金触媒層とアルカリ型非白金FeCo-NCZ触媒層を組み合わせたハイブリッド型燃料電池で評価した。各種燃料電池の電流電圧特性(I-V特性)を比較した結果をFig. 3(a)に示す。ハイブリッド型燃料電池は、酸型燃料電池のOCV(0.72 V)よりも高い値(0.86 V)が示された。これは、カソード触媒であるFeCo-NCZが酸環境と比べアルカリ環境でORR活性が高いことに起因する。しかし、アルカリ型燃料電池のOCV(0.96 V)と比べるとハイブリッド型燃料電池のOCVは低く、I-V特性は酸型・アルカリ型燃料電池と比べ低かった。これらの原因として、高分子電解質界面の形成が不十分であったことが示唆された。

Fig. 3(b)に各種MEAについて過電圧分離解析を行った結果を示す。ハイブリッド型燃料電池において、電解質界面を含むカソード側由来の過電圧は電解質界面の不十分な形成に起因して高い値を示した。一方で、アノード由来の過電圧は、白金使用量の多いアルカリ型と比べ小さく、酸型と同程度であった。このことから、ハイブリッド型燃料電池では、酸環境によりアノード過電圧が抑制されていることが示唆され、ハイブリッド型システムの有用性が実証された。

以上より、本研究で開発したハイブリッド型燃料電池は、高いOCVと低いアノード過電圧を両立するとともに、従来の燃料電池に比べ白金量を20分の1に低減できる可能性を示しており、FCVの大規模普及の一助となると期待される。

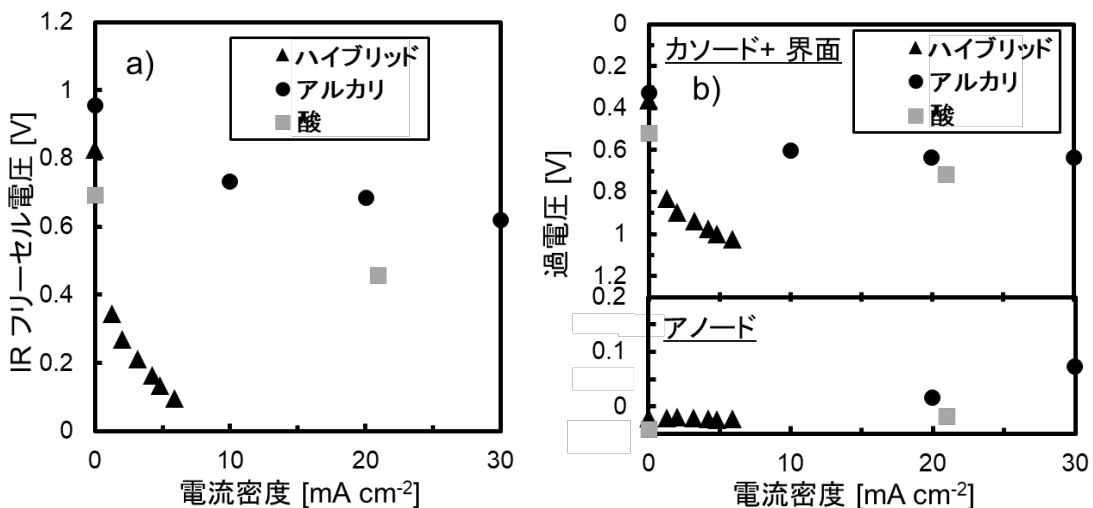


Fig. 3 酸型、アルカリ型、ハイブリッド型燃料電池の(a) 電流電圧特性および(b) 過電圧分離解析

引用文献

- 1) Sreekuttan M. Unni, Gopinathan M. Anilkumar, Masashi Matsumoto, Takanori Tamaki, Hideto Imai, and Takeo Yamaguchi, Direct synthesis of a carbon nanotube interpenetrated doped porous carbon alloy as a durable Pt-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium,

- Sustain. Energy Fuels*, **1**(7), 1524–1532 (2017).
- 2) Shoji Miyanishi, and Takeo Yamaguchi, Highly durable spirobifluorene-based aromatic anion conducting polymer for a solid ionomer of alkaline fuel cells and water electrolysis cells, *J. Mater. Chem. A*, **7**(5), 2219–2224 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Oshiba Yuhei, Kosaka Megumu, Yamaguchi Takeo	4. 巻 44
2. 論文標題 Chemical durability of thin pore-filling membrane in open-circuit voltage hold test	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 28996 ~ 29001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2019.09.143	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, Sakakibara Ayaka, Oshiba Yuhei, Yamaguchi Takeo	4. 巻 438
2. 論文標題 Highly stable membrane-electrode assembly using ether-linkage-free spirobifluorene-based aromatic polyelectrolytes for direct formate solid alkaline fuel cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 226997 ~ 226997
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2019.226997	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8件（うち招待講演 2件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Megumu Kosaka, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Thin pore-filling polymer electrolyte membranes and their chemical durability for polymer electrolyte fuel cells
3. 学会等名 International Congress on Membranes & Membrane Processes 2020 (ICOM2020)（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大柴 雄平、戸松仁、小坂恵夢、山口 猛央
2. 発表標題 高温低湿度作動に向けた固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質薄膜の開発と電池特性評価
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 Haruka Yamazaki, Yuhei Oshiba, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Mass balance model for Solid-state Alkaline Fuel Cells considering water transport in polymer electrolyte membrane
3. 学会等名 APChE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Matsuno, Yuhei Oshiba, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Pore-filling Membrane with Hydrocarbon Ionomer for Polymer Electrolyte Water Electrolysis
3. 学会等名 APChE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuhei Oshiba
2. 発表標題 Systematic design of thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes for Next-generation fuel cells
3. 学会等名 PSRT Lecture Series-2, Cochin University of Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuhei Oshiba
2. 発表標題 Design of thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes for Next-generation fuel cells
3. 学会等名 International conference on Separation Science and Technology (ICST 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山崎はるか、大柴雄平、松本秀行、山口 猛央
2. 発表標題 燃料拡散を考慮した直接ギ酸塩溶液型固体アルカリ燃料電池モデルの構築
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 大柴雄平、小坂恵夢、山口猛央
2. 発表標題 高スルホン酸基密度アイオノマー充填細孔フィリング電解質薄膜を用いた膜電極接合体の化学耐久性評価
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020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