

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246104

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池ナノネットワーク構造電極触媒の材料設計指針の
確立研究課題名（英文） Materials Design of Polymer Electrolyte Fuel Cell Nano-network
Electrocatalysts

研究代表者

佐々木 一成 (SASAKI KAZUNARI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80322296

研究成果の概要（和文）：

本研究では、本質的な耐久性を有する電極触媒の設計指針の構築を目指して、 SnO_2 をモデル材料として、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のナノ構造制御電極触媒の開発に取り組んだ。PEFC 電極触媒 Pt/C のカーボン腐食の問題に対し、 SnO_2 および Nb や Sb、Al をドーピングした SnO_2 の酸化担体を用い、高電位サイクルに対する耐久性を向上させることに成功した。Nb、Sb を SnO_2 にドーピングすることで、 SnO_2 担持 Pt 電極触媒の白金有効比表面積 (ECSA) や酸素還元活性 (ORR 活性)、電極触媒層導電率の向上が見られた。また、高電位までの電位変動耐久試験 (0.9~1.3V) を行い、Pt/ SnO_2 電極触媒は、燃料電池自動車用電極触媒に求められる 20 年相当の 6 万サイクルまで ECSA を保持することが確認できた。このことから、これら SnO_2 をベースとする酸化担体を用いた電極触媒は、Pt/C に対する代替電極触媒となる可能性があることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In order to establish materials design principles for highly-durable electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells (PEFC), we focus on SnO_2 as a model material. The use of SnO_2 as an alternative electrocatalyst support improves durability against voltage cycling up to a high potential, corresponding to the start-up and shut-down situation of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) systems. Electrochemical surface area (ECSA) and oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pt electrocatalysts as well as electrical conductivity of the electrocatalyst layers increase by doping of SnO_2 with Nb or Sb. The durability tests with voltage cycles between 0.9 and 1.3 V versus reversible hydrogen electrode (RHE) have revealed that the Pt electrocatalyst supported on SnO_2 (Pt/ SnO_2) withstands 60,000 voltage cycles while maintaining its ECSA, which corresponds to the life time of more than 20 years with respect to the durability against voltage cycling. These results indicate that SnO_2 -supported carbon-free electrocatalysts can be alternatives to the conventional Pt/C electrocatalyst, as a fundamental solution against carbon support corrosion to improve PEFC durability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2009年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
総計	29,200,000	8,760,000	37,960,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：燃料電池、水素、触媒・化学プロセス、セラミックス、無機工業化学、酸化スズ、電極触媒。

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の性能を大きく左右する電極触媒の開発と実用化のためには、高性能化と耐久性向上の両方が欠かせない。本研究代表者は、海外での10年間を含む燃料電池材料に関する約20年間の研究実績を基盤として、固体高分子形燃料電池(PEFC)電極触媒の高性能化を目指した骨組みとなる担体からの材料設計をはじめ、燃料電池材料の研究開発に一貫して取り組んできた。(佐々木、「化学と工業」50、1330-33(1997)；佐々木「セラミックス」、37、368-71(2002)、佐々木「電気化学および工業物化学」75、280-283(2007)参照)。

当研究グループにおいては、炭素ナノ繊維を電極触媒担体に用いる理想的な電子・イオン・ガスの輸送パスを有するネットワーク構造の電極触媒の開発に成功し、白金有効利用率を5割以上向上でき、カソード側の白金担持量を $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ まで低減することに成功した。さらに表面賦活処理によって白金触媒微粒子を炭素ナノ繊維担体上に埋め込んだ触媒の調製にも成功し、耐久性向上も可能であることを示すことができた。炭素ナノ繊維担持電極触媒の研究は、国内外で高く評価されており、Materials Research Societyの2004年秋季大会(Boston)においても上位5%以内のみに送られる優秀論文賞(Ribbon Award)を受賞している。さらに近年、カソード電極側においては、カーボンブラック担体の酸化による腐食の克服が、耐久性実現のために重要になってきている。その中で、耐酸化性を有する酸化物そのものを担体として用いる研究を行い、酸化スズなどの導電性酸化物を用いた「カーボンフリー電極触媒」の開発に成功している。このように、炭素ナノ繊維や導電性酸化物などの無機系高導電体を電極触媒担体とすることによって、電極触媒の貴金属有効利用率の大幅向上や電極過電圧低減、耐久性向上が可能であることを実証することができたが、将来の実用化に向けては、耐久性も考慮した材料設計指針(材料工学的な“サイエンス”)の確立が不可欠である。

2. 研究の目的

本基盤A研究は、革新的な高性能高耐久性燃料電池開発を目指して、電気化学的安定性および形状安定性を付与した理想的なナノネットワーク構造を有する電極触媒材料を開発するとともに、その電子・イオン・ガス輸送パス設計と高耐久化に向けた材料設計指針を確立することを目的とした。固体高分子形燃料電池(PEFC)は、水素を用いたクリ

ーなエネルギー技術として期待されているが、電極触媒耐久性の更なる向上などが重要である。そこで本研究では、耐久性に課題を有するカーボンブラックの代わりに、比較的高い導電性を有し超強酸性下で高電位サイクルが予想されるカソード条件下においても安定である SnO_2 を担体として用いたカソード電極触媒の調製と触媒活性や耐久性の評価を行い、具体的には、「カーボンフリー電極触媒」を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いたアンモニア共沈法で担体の SnO_2 を作製した。Ptの担持には、コロイド法を用いた。調製した触媒を走査電子顕微鏡(FESEM)によって観察し、X線回折法(XRD)などの評価をおこなった。サイクリックボルタンメトリーにより、電気化学表面積(ECSA)とその高電位までの電位サイクル耐久試験を6万サイクルまで実施した。

4. 研究成果

Fig. 1にNbをドープした SnO_2 を担体としたPt電極触媒のFESEM像を示す。約3nmの非常に微細なPtが高分散担持されていることが分かる。

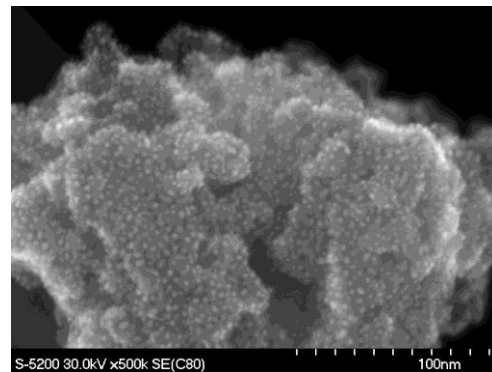


Fig. 1: $\text{Sn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 担体上の担持された白金電極触媒の走査電子顕微鏡写真

SnO_2 担持電極触媒について、酸性溶液中における電位サイクル試験を行った。0.9~1.3VRHEの矩形波の電圧変動を10,000サイクル印加させ、ECSAの変化を調べた。その結果をFig. 2に示す。

SnO_2 やドープした SnO_2 を担体に用いた電極触媒でも緩やかな劣化が始まったが、10,000サイクル後でも十分なECSAを保っていることが確認された。Pt/ SnO_2 触媒については同様

の電位変動を 60,000 サイクルまで実施し、ECSA の変化を調べた。Fig. 3 に結果を示すが、20~25 m^2/g で ECSA が安定しており、ほとんど劣化が見られないことが明らかになった。60,000 サイクルは、燃料電池自動車の起動停止を一日 8 回行って、20 年以上の寿命を保証できる回数であり、少なくともその間、電極触媒の担体の酸化腐食に伴う劣化はほとんど起こらないと予想される。以上の結果より、Pt/SnO₂ のような酸化物担体を用いた電極触媒は、現在広く用いられている Pt/C 電極触媒に代わる高耐久性電極触媒として期待できる。

その他、関連する研究成果は、学術論文や学会発表等で報告されている。なお、本研究成果は高く評価され、終了前年度申請で、基盤研究 S (平成 23~27 年度) に移行している。

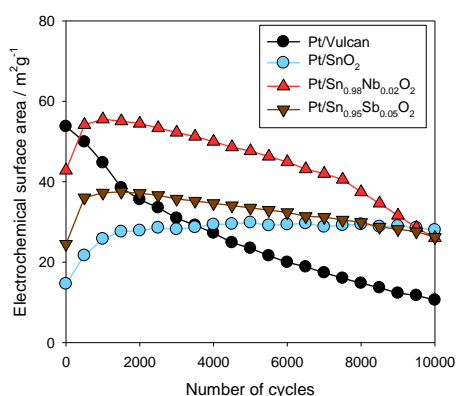


Fig. 2: 0.9 から 1.3 V_{RHE} の電位域での 10,000 サイクルに伴う Pt/SnO₂ 電極触媒の電気化学表面積の変化

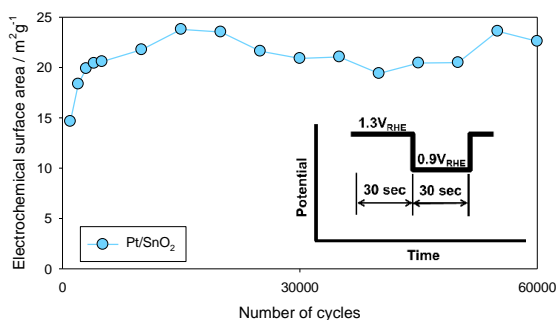


Fig. 3: 0.9 から 1.3 V_{RHE} の電位域での 60,000 サイクルに伴う Pt/SnO₂ 電極触媒の電気化学表面積の変化

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 3 件)

① Kazunari SASAKI, Fumiaki TAKASAKI, Zhiyun NODA, Shingo HAYASHI, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO, “Alternative Electrocatalyst Support Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, ECS Transactions, 査読有, 33 (1), 2010, 473-482.

② Fumiaki TAKASAKI, Zhiyun NODA, Akihiro MASAO, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO and Kazunari SASAKI, “Carbon-free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, ECS Transactions, 査読有, 25(1), 2009, 831-837.

③ Akihiro MASAO, Zhiyun NODA, Fumiaki TAKASAKI, Kohei ITO and Kazunari SASAKI, “Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, Electrochemical and Solid-State Letters, 査読有, 12(9), 2009, B119-B122

[学会発表] (計 17 件)

① 高崎文彰、高島悠真、野田志雲、谷口俊輔、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂ 担体カーボンフリーPEFC 電極触媒の開発: 1. 触媒活性とサイクル耐久性』、電気化学会第 78 回大会、平成 23 年 3 月 29 日、横浜国立大学 (横浜市)

② Fumiaki TAKASAKI, Satoshi MATSUIE, Akihiro MASAO, Zhiyun NODA, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO, Kazunari SASAKI, “Durability and Electrochemical Properties of Carbon-free Pt Electrocatalysts Supported on Doped SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, International Hydrogen Energy Development Forum, 平成 23 年 2 月 3 日、稲盛財団記念館 (福岡県福岡市)

③ Fumiaki TAKASAKI, Zhiyun NODA, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO, Kazunari SASAKI, “Electrochemical and Electrical Properties of Carbon-free Pt Electrocatalysts Supported on Doped SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, MRS 2010 Fall Meeting, 平成 22 年 11 月 30 日、Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel (Boston, Massachusetts, USA)

④ 高崎文彰、松家聡史、野田志雲、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『ドーパ SnO₂ を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の耐久性』、第 51 回電池討論会、平成 22 年 11 月 10

日、愛知県産業労働センター（愛知県名古屋市）

⑤ Kazunari SASAKI, Fumiaki TAKASAKI, Zhiyun NODA, Shingo HAYASHI, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO, “Alternative Electrocatalyst Support Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, 218th ECS Meeting, 平成 22 年 10 月 15 日, Riviera Hotel (Las Vegas, Nevada, USA)

⑥ 高崎文彰、松家聡史、正生明宏、野田志雲、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『ドープ SnO₂を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の耐久性と導電性』、第 47 回化学関連支部合同九州大会、平成 22 年 7 月 10 日、北九州国際会議場（北九州市小倉北区）

⑦ 高崎文彰、松家聡史、野田志雲、正生明宏、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『ドープ SnO₂担体を用いた PEFC 電極触媒の耐久性と導電性』、電気化学会第 77 回大会、平成 22 年 3 月 29 日、富山大学（富山県富山市）

⑧ 林信吾、高崎文彰、野田志雲、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『固体高分子形燃料電池の酸化スズ担持電極触媒の多孔構造制御』、電気化学会第 77 回大会、平成 22 年 3 月 29 日、富山大学（富山県富山市）

⑨ Fumiaki TAKASAKI, Zhiyun NODA, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO, Kazunari SASAKI, “Carbon-free Pt Electrocatalysts Supported on Doped SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, International Hydrogen Energy Development Forum, 平成 22 年 2 月 4 日、稲盛財団記念館（福岡県福岡市）

⑩ 高崎文彰、松家聡史、野田志雲、正生明宏、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂担体を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の電気化学特性と導電性』、第 50 回電池討論会、平成 21 年 12 月 2 日、国立京都国際会館（京都府京都市）

⑪ Fumiaki TAKASAKI, Akihiro MASAO, Zhiyun NODA, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO and Kazunari SASAKI, “Carbon-free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells.”, 216th ECS Meeting, 平成 21 年 10 月 6 日, Austria Center Vienna(Vienna, Austria)

⑫ 高崎文彰、野田志雲、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂を担体を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の開発』、第 46 回化

学関連支部合同九州大会、平成 21 年 7 月 11 日、北九州国際会議場（北九州市小倉北区）

⑬ 高崎文彰、野田志雲、正生明宏、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂を担体を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の開発』、第 16 回燃料電池シンポジウム、平成 21 年 5 月 13 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

⑭ 高崎文彰、野田志雲、正生明宏、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂を担体を用いた PEFC カーボンフリー電極触媒の電気化学特性と耐電圧サイクル性』、電気化学会第 76 回大会、平成 21 年 3 月 29 日、京都大学吉田キャンパス（京都市左京区）

⑮ 竹内翔、野田志雲、大嶋敏宏、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『新規担体材料を用いた PEFC アノード電極触媒に関する研究』、第 28 回水素エネルギー協会大会、平成 20 年 12 月 11 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

⑯ 竹内翔、佐々木一成、伊藤衡平、野田志雲、白鳥祐介、大嶋敏宏、正生明宏、『新規担体材料を用いた PEFC 電極触媒の電気化学特性』、第 45 回化学関連支部合同九州大会、平成 20 年 7 月 5 日、北九州国際会議場（北九州市小倉北区）

⑰ 正生明宏、野田志雲、白鳥祐介、伊藤衡平、佐々木一成、『SnO₂担体を用いた PEFC 電極触媒の研究』、第 45 回化学関連支部合同九州大会、平成 20 年 7 月 5 日、北九州国際会議場（北九州市小倉北区）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：燃料電池用電極材料及び該燃料電池電極材料を含む燃料電池用電極並びに燃料電池

発明者：正生明宏、野田志雲、高崎文彰、伊藤衡平、佐々木一成

権利者：九州大学

種類：PCT

番号：PCT/JP2008/003155

出願年月日：平成 20 年 10 月 31 日

国内外の別：国内（PCT 出願）

○取得状況（計 0 件）

上記の特許は、PCT 出願後、現在約 8 カ国にも国際出願しており、今後、取得に向けた準備を行う予定である。

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~hup/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 一成 (SASAKI KAZUNARI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80322296

(2) 研究分担者

伊藤 衡平 (ITO KOHEI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10283491

白鳥 祐介 (SHIRATORI YUSUKE)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00420597