

科学研究費助成事業(基盤研究(S))公表用資料 [研究進捗評価用]

平成23年度採択分
平成26年3月20日現在

燃料電池高耐久性電極触媒設計工学の構築

Fuel Cell Electrocatalysts with Extended Durability

佐々木 一成 (SASAKI KAZUNARI)

九州大学・大学院工学研究院・主幹教授



研究の概要

当研究室オリジナルの導電性酸化物担体 (SnO_2 等)を用いた固体高分子形燃料電池電極触媒を開発し、実作動条件下で実セルで性能と耐久性を実証して、燃料電池自動車用の次世代電極触媒を創製するとともに、関連する電極触媒設計工学を構築し、燃料電池や関連する電気化学デバイスの設計論への展開を図る。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：燃料電池材料

1. 研究開始当初の背景

2015年の燃料電池自動車市販開始など、燃料電池・水素エネルギー技術への期待が高まっている。自動車用などの燃料電池の本格普及のための大きな課題が、電極触媒担体として広く用いられているカーボン担体の酸化腐食である。当研究代表者らは、導電性酸化物を電極触媒担体として用いることで、触媒レベルで、車の寿命に相当する6万回の高電位サイクルへの耐久性を、世界に先駆けて達成することに成功している。

2. 研究の目的

本基盤(S)プロジェクトでは、この当研究室オリジナルの高耐久性「カーボンフリー電極触媒」を基盤技術として、電池セルを開発して実作動条件下で性能と耐久性を検証・実証するとともに、関連する固体電気化学、化学熱力学、触媒化学、材料プロセス工学、機械工学を融合した電極触媒設計工学を構築し、燃料電池や関連する電気化学デバイスの設計論への展開を図ることを目的としている。

3. 研究の方法

化学熱力学と溶出速度論、電極触媒設計と材料プロセッシング工学、電極触媒の固体電気化学、燃料電池設計工学、電気化学デバイス工学の5項目について研究を行っている。

4. これまでの成果

(1) 熱力学的安定性と溶出の速度論：超強酸環境下の安定性同定とデータベース化、溶出速度定量化

熱力学平衡計算によって、高温Pourbaix図データベースとしてまとめた。またICP分析で、高電位サイクル後のPtおよび MoO_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 からの溶出量を定量的に明らかにした。

(2) 電極触媒設計と材料プロセッシング工学：新規担体材料を用いた電極触媒材料創製とナノ構造制御

Nbドープ SnO_2 に着目し、白金触媒の電気化学表面積と酸素還元活性を詳細に評価し、担体酸化物の表面積、塩素や硫黄系不純物を含まない白金原料の使用、担体導電率の重要性が明らかになった。

(4) 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実証

電池セル (Membrane-Electrode-Assembly) を作製し、燃料電池自動車の寿命に相当する6万サイクル (1.0~1.5V) の耐久試験を行った結果、初期のセル電圧の9割以上が保持され、無視できるほど低い劣化率を示すことが明らかになった。また、導電補助材を用いて大幅な性能向上を実現した。並行して、ガス拡散層 (GDL) とマイクロポーラス層 (MPL)、親水・撥水複合MPL付き拡散層、燃料電池

内 3 次元温度分布計測手法を開発できた。

(5) 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

水素センサーについては試作機を、水電解についてはセパレータの一部にガラス窓を組み込んだ可視化用水電解セルを開発した。

このように計画どおり、中核となる、耐久性と触媒活性を両立した革新的な電極触媒材料の創製に成功し、燃料電池自動車の寿命に相当する 6 万回の高電位サイクル耐久性を電池セルで実証することにも成功した。並行して進めている、周辺部材開発（ガス拡散層、マイクロポーラス層など）とシステム設計（流路設計、可視化）も着実に進んでいる。

5. 今後の計画

(1) 熱力学的安定性と溶出の速度論

複数の熱力学データベースを活用して、さらに厳しい作動条件下での燃料電池電極触媒用酸化物の安定性もデータベース化する。最安定相のみならず、マイナーな溶出相の存在にも留意してまとめる。

(2) 電極触媒設計と材料プロセッシング工学

高活性化の限界にチャレンジして、世界最高レベルの電極触媒活性が出せるように最大限努力する。その際、研究グループで新規に導入できた原子分解能電子顕微鏡もフルに活用して、これまでは不可能であった原子レベルの触媒観察評価によって、原子レベルを含む材料・デバイス設計指針を確立する。

(3) 電極触媒の電子・イオン伝導性と界面特性

表面積が 170m²/g を超える驚異的な高表面積酸化物担体の調製が可能になり、数ナノレベルで担体と触媒微粒子のナノ複合体が作れるようになったので、この“界面が支配的な金属/酸化物複合体”の微細構造や触媒活性を評価しながら、界面特性を明らかにしていく。

(4) 燃料電池設計工学

実際の電池セルでの耐久性を示すことができたが、高い触媒活性を触媒のみならず電池セルで示すことが実用化に向けた大きなマイルストーンとなる。システム内の挙動を含めた電池の最適化を進めて、高い触媒活性と車の寿命に相当する耐久性のみならず、燃料電池自動車搭載に向けた基盤的なデータを含めた知見の体系化を行う。

(5) 電気化学デバイス工学

各種電気化学デバイスへの応用に向けて取り組むが、特に、本材料が他に類を見ない優位性を有する水電解と水素センサーへの応用に重点化して取り組み、実機での実証や

実用化を視野に入れた性能評価等を行う。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

・ Kohei KANDA, Zhiyun NODA, Yohei NAGAMATSU, Takahiro HIGASHI, Shunsuke TANIGUCHI, Stephen M. LYTH, Akari HAYASHI, Kazunari SASAKI, “Negligible Start-Stop-Cycle Degradation in a PEFC Utilizing Platinum-Decorated Tin Oxide Electrocatalyst Layers with Carbon Fiber Filler”, *ECS Electrochemistry Letters*, **3** (4), F15-F18 (2014).

・ Yuma TAKABATAKE, Zhiyun NODA, Stephen M. LYTH, Akari HAYASHI, Kazunari SASAKI, “Cycle Durability of Metal Oxide Supports for PEFC Electrocatalysts”, *Intl. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5074-5082 (2014).

・ Takuya TSUKATSUNE, Yuma TAKABATAKE, Zhiyun NODA, Akari HAYASHI and Kazunari SASAKI, “Electrochemical Properties and Durability of Electrocatalysts Supported on SnO₂”, *ECS Transactions*, **58** (1), 1251-1257 (2013).

・ 高園康隼、清水慧、中島 裕典、北原 辰巳、『サーペンタインハイブリッド形流路を有するPEFCに関する研究（第5報 電気化学インピーダンス分光法による内部抵抗解析）』、*日本機械学会論文集（B編）*、**79**(808)、2774-2785 (2013).

・ Fumiaki TAKASAKI, Satoshi MATSUIE, Yuma TAKABATAKE, Zhiyun NODA, Akari HAYASHI, Yusuke SHIRATORI, Kohei ITO and Kazunari SASAKI, “Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Electrocatalytic Activity and Durability”, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (10), B1270-B1275 (2011).

ホームページ等

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~hup/sasaki@mech.kyushu-u.ac.jp>