

研究報告2021 目次

【研究開発部】

実用化実証事業

「高効率燃料電池開発」グループ

◆ 総括	163
◆ 酸素還元特性向上に向けたPt-Feナノ粒子連結触媒の原子配列規則性制御	171
◆ 簡易な合成法による高規則度Pt-Feナノ粒子連結触媒の開発	177
◆ 酸高密度型細孔フィリング薄膜の開発	183
◆ 酸高密度構造型細孔フィリング薄膜を用いた高温低湿度対応膜電極接合体の開発	187
◆ 業績	192

「高効率燃料電池開発」グループ

グループリーダー 山口 猛央

【基本構想】

2050年の世界では経済規模は現在の4倍、エネルギー消費は1.8倍、人口90億人以上であり、世界人口の70%が都市に居住していると予測されている。一方で、IPCC報告は2050年に世界全体でCO₂排出量を現状の半分以上に削減する必要性を示している。これらを踏まえて考えると、2050年のエネルギー消費(現状の)180%を50%以下にしなければならないことになる。根本的な削減には、再生可能エネルギーへの大規模なシフトが最も安全で現実的な解と考えられる。

現在、日本の電気代が25円/kWhの現状に対し、インドや中東などの風力発電は3円/kWh程度にであり、海外の再生可能エネルギーコストは大幅に下がっている。再生可能エネルギーで生産される電気エネルギーを一度化学物質に置き換えれば、大規模な貯蔵・輸送が可能となる。海外の安い風力や太陽光発電でできる電気を水素または水素キャリアで貯蔵・輸送し、必要な時間・場所で燃料電池または水素タービンなどで電気として利用することで、再生可能エネルギーを大規模に利用する世界を実現できる。ただし、2度の変換を経るために、水電解や燃料電池・水素タービンの効率が低ければ、折角の電気が無駄になる。総合的に半分以上の電気を利用すべきであり、どちらも変換効率70~80%を目指すべきである。固体高分子形燃料電池(PEFC)は低温、小型であり、必要な場所で、必要なときに、必要な量の発電が効率的に行えるデバイスである。日本では世界に先駆け、定置用のエネファームは既に35万台以上が設置され、燃料電池自動車の販売も開始された。しかしながら、普及技術とするためには、さらなる技術革新が必要となっている。

燃料電池自動車の白金使用量を10分の1程度にまで低減できれば、燃料電池に用いる白金量は、ガソリン自動車の排ガス触媒に使用する貴金属量と大差なくなる。水管理が重要と言われるPEFCにおいて、幅広い湿度および低温から100℃までの幅広い温度での効率的な運転が可能となれば、システムが簡便となり、信頼性向上、低コスト化だけでなく、総合効率も向上する。また、現状の耐久性を大幅に向上できれば、自家用車だけでなく、商用車にも展開できる。材料としては、白金担持カーボンの10倍の活性を有する触媒材料、広い湿度および温度範囲で高いプロトン伝導性を発現する電解質材料の開発が重要となる。さらに、新しい材料を開発しても、燃料電池としての性能および高い耐久性に結びつかなければ意味は無く、物質からデバイスまでを繋げた設計が重要となる。

これらを実現するためには、現状の燃料電池材料とは異なる発想が必要であり、低白金、高性能、高耐久を有する次世代型の燃料電池デバイスをイメージし、そこから発想した触媒材料および電解質膜の設計・開発が必要である。本グループでは、新しい触媒・触媒層と電解質膜の開発を行い、組み合わせることにより、高耐久で、広い湿度・温度領域で作動し、低白金量で高効率発電が可能な次世代型の固体高分子形燃料電池の設計・開発を行った。さらに、企業と連携し、これらの材料の実用化に向けた取り組みを積極的に推進した。

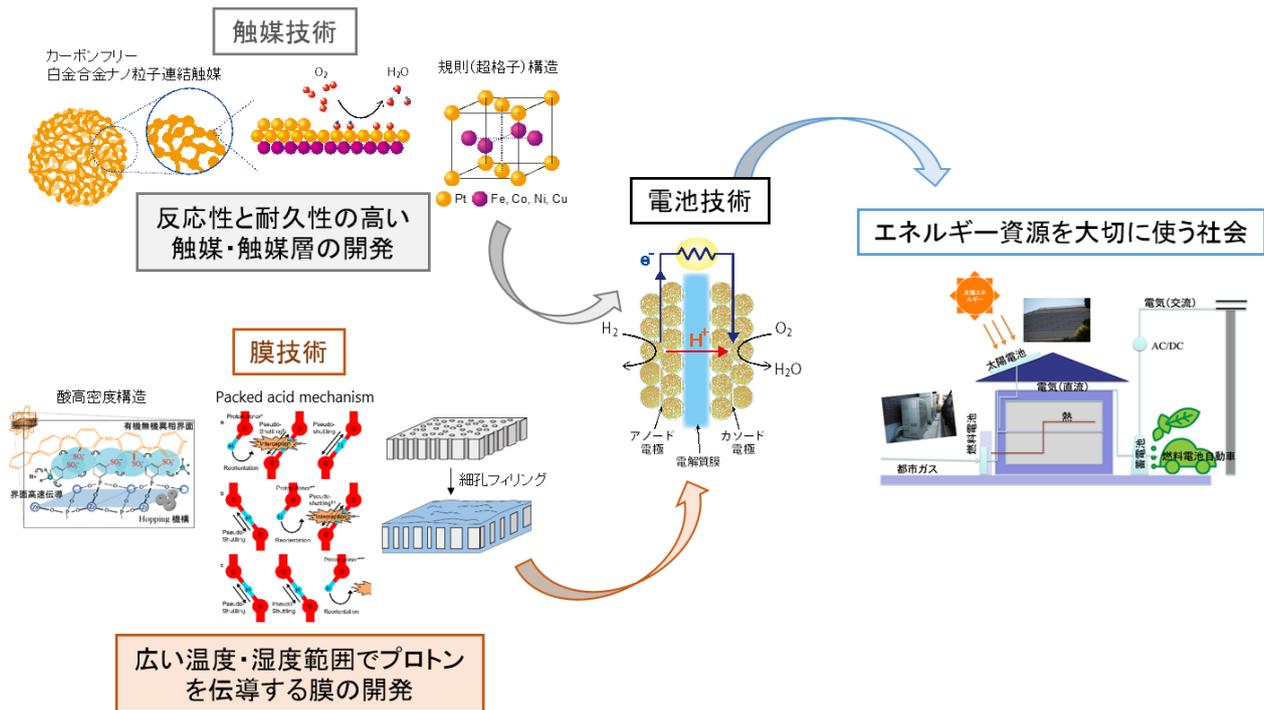


図 1. 触媒・電解質膜材料およびシステムの燃料電池設計・開発

1. 研究目的

本グループは、デバイスにとって真に必要な材料機能を分子・ナノ・メソ・マクロと系統的に設計し、固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell: PEFC)のための触媒・触媒層と電解質膜の協奏的開発(図1)を進めてきた。そして、開発した材料をコーディネートさせ新しい性能をデバイス全体として発現することで、広い温度・湿度・電流密度領域で高い性能を示す次世代の高効率燃料電池の実現を目指した。

2017年度から開始した本実用化実証事業では、戦略的研究シーズ育成事業(2011年10月~2013年3月)、有望シーズ展開事業(2013年4月~2017年3月)における成果から、特に有望な材料である(1)カーボンフリー白金(Pt)系ナノ粒子連結触媒、(2)酸高密度型高分子電解質に注力して、実用化に向けた取り組みを行った。また、次世代燃料電池としての有用性を示すために、(3)開発した材料を組み合わせ膜電極接合体(Membrane-electrode assembly: MEA)の設計・開発にも取り組んだ。本稿では、(1)~(3)の重点項目に関する主な研究成果を概説する。さらに、(4)ナノ粒子連結触媒の他のエネルギーデバイスへの展開として、固体高分子形水電解のためのイリジウム(Ir)ナノ粒子連結触媒の開発についても紹介する。最後に、これらの成果を踏まえた今後の展望について述べる。

(1) カーボンフリー白金系ナノ粒子連結触媒の開発

本グループは、カーボン担体上に白金ナノ粒子を担持させた従来のPEFC用触媒(Pt/C, 図2a)とは異なるカーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒の実用化に向けた取り組み

を進めている。図2に示すように、Pt系ナノ粒子連結触媒は、Pt系ナノ粒子が連結したナノサイズのネットワークで構成されるため、高い表面積を有し、且つ、金属ネットワークが導電性を持つため、カーボン担体を必要としない。従来のPt/Cと比べて、Pt-Fe系ナノ粒子連結触媒は、約9倍高い酸素還元反応(Oxygen reduction reaction: ORR)活性を示し、大幅な低白金化が可能である。さらに、カーボンフリー触媒は、燃料電池の起動停止運転の際に生じるカーボン腐食による劣化を回避できるため、高耐久性を実現する。カーボン担体の除去は、触媒層の薄層化にもつながるため、物質移動に有利な薄い触媒層も形成できる。

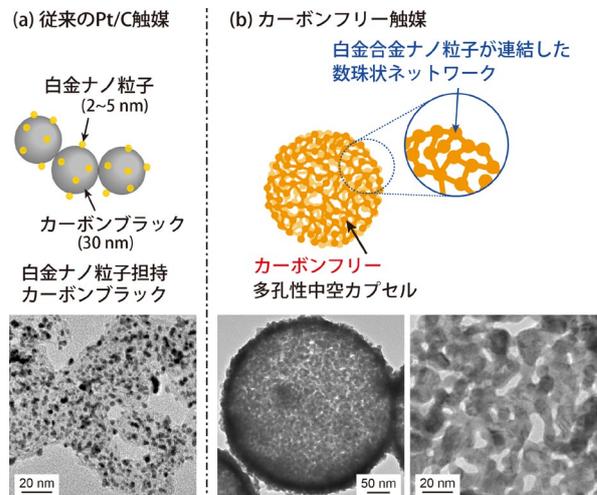


図2. (a) 従来のPt/C触媒、(b) Pt-Fe合金ナノ粒子が連結したナノネットワークで構成される中空カプセル状のカーボンフリー触媒の模式図とTEM像

一方で、燃料電池触媒は、起動停止耐久性に加えて、負荷応答耐久性も改善しなければならない。燃料電池発電時の負荷応答サイクルによって触媒金属の溶出が生じ、触媒活性の低下を引き起こすため、燃料電池の長期安定性には触媒金属の溶出を抑制することが必要不可欠である。本グループはこれまでに、カーボン担持白金合金ナノ粒子（連結無し）において、合金内の原子が規則的に配列した原子配列規則(face centered tetragonal: fct, 図3a)構造を有する触媒開発を行い、不規則配列(face centered cubic: fcc, 図3b)構造の触媒よりも、合金金属の溶出を抑制し、高い負荷応答耐久性を示すことを実証している。

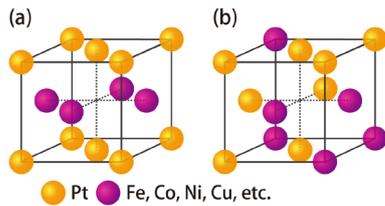


図3. (a) 規則配列 fct 構造、(b) 不規則配列 fcc 構造を持つ白金合金触媒の格子構造

そこで、本グループは、カーボンフリーPt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒の原子配列規則度(fct の割合)を向上させる触媒合成法(図4b)を新たに提案・実証した。さらに実用化を推進するために、企業と連携し、量産プロセスが可能な、より簡易な合成法(図4c)の検討も行った。そして、規則度が負荷応答耐久性に与える影響を調査し、起動停止および負荷応答の両方に対して高耐久な Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んだ。

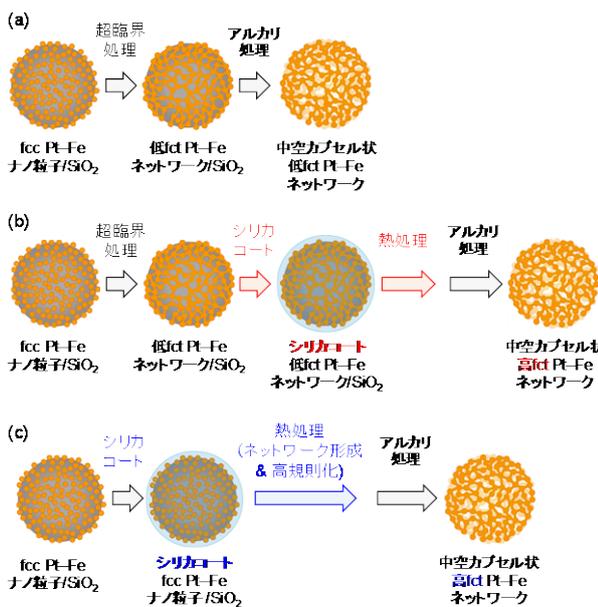


図4. Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の合成法 (a) 従来の合成法：超臨界処理を用いる低規則度触媒の合成法、(b) 新規合成法①：超臨界処理、およびシリカコートと熱処理を用いる高規則度触媒の合成法、(c) 新規合成法②：超臨界処理を必要としない、シリカコー

トと熱処理を用いる高規則度触媒の簡易合成法
(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜の開発

従来の電解質材料は、水を介したプロトン伝導が主であるため、水の少ない低湿度環境では著しくプロトン伝導性が低下する。この問題に対して、本グループは、有望シーズ展開事業において、スルホン酸基が高密度に密集した構造(酸高密度構造)を持つ電解質材料が低湿度環境でもプロトンを高速に伝導する現象(Packed acid mechanism, 図5)を実験と量子化学計算の双方から明らかにした。この現象は、酸高密度構造により、プロトン移動と再配向がそれぞれ起こりやすい距離が形成され、水が大きく運動しなくても、プロトンが連続的に移動し得る。

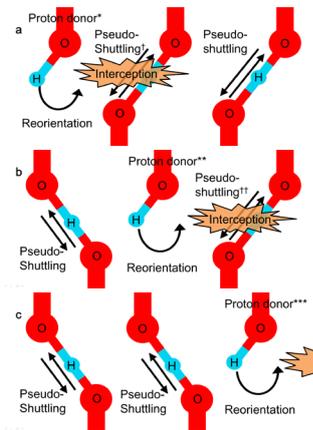


図5. ホッピングによるプロトン伝導機構 (Packed acid mechanism)

この研究成果を活かし、本グループは高いスルホン酸基容量(Ion exchange capacity: IEC)を持つパーフルオロスルホン酸(PFSA)ポリマーを超高分子量ポリエチレン多孔質基材に充填した酸高密度型細孔フィリング薄膜(図6)を開発した。従来の高 IEC のキャスト膜では、水に対して極度に膨潤するため、単独で燃料電池に使用することは困難である。一方、細孔フィリング膜は、機械的強度の高い基材によって充填ポリマーの膨潤を抑えるため、高い膨潤抑制能を有する。さらに、本研究では、従来の膜(膜厚 25 μm)よりも薄い約 7 μm の細孔フィリング薄膜を開発し、水の少ない高温低湿度環境においても優れたプロトン伝導性を示すことを実証した。

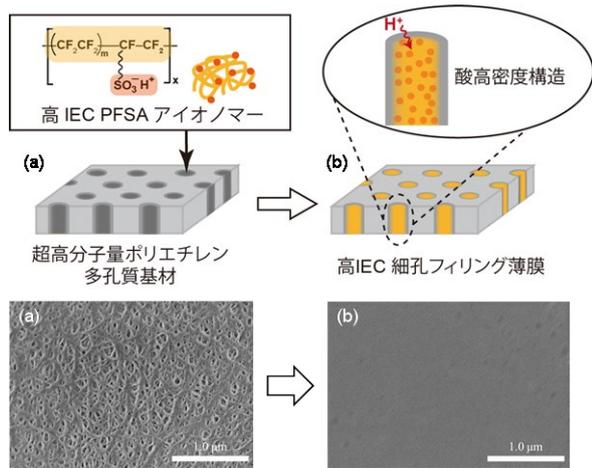


図 6. (a) 超高分子量ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA ポリマーを充填した (b) 細孔フィリング薄膜の模式図と膜表面の SEM 像

本事業では、高 IEC 細孔フィリング薄膜の作製条件の検討を行い、作製条件がプロトン伝導性に与える影響を調査した。さらに、開発した膜の高温低湿度環境下での高速プロトン伝導の要因を調査するために、日産アークと共同で、膜内部のマイクロ構造の観察を行った。

(3) 高温低湿度対応 MEA の開発

本グループは、開発した材料の PEFC デバイスとしての性能を評価するために、膜電極接合体(MEA)の開発にも取り組んできた。特に、有望シーズ展開事業において、高 IEC 細孔フィリング薄膜(膜厚 7 μm)を組み込んだ MEA(図 7)は、従来の低 IEC の市販膜(Nafion 211, 膜厚 25 μm)を用いた MEA では実現できなかった高温低湿運転(80°C, 20~60% RH, 80~100°C, 30% RH)での高い発電性能を発現することに成功した(図 8)。

そこで、本事業では、MEA 内部の水移動に着目して高温低湿度条件での高い発電性能の要因を調査した。さらに、高 IEC 細孔フィリング薄膜の実用化を推進するために、燃料電池運転環境下での MEA の耐久性評価および劣化メカニズムの解明に取り組んだ。

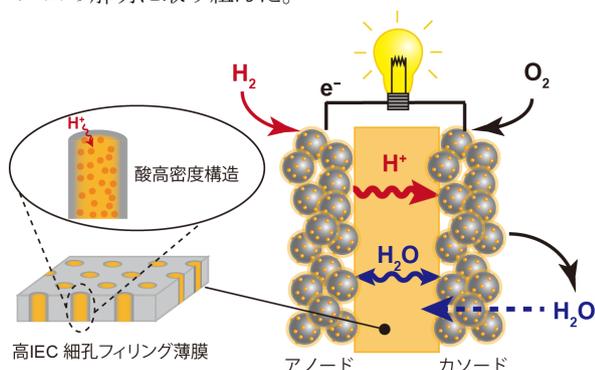


図 7. 酸高密度型細孔フィリング薄膜を用いた MEA の模式図

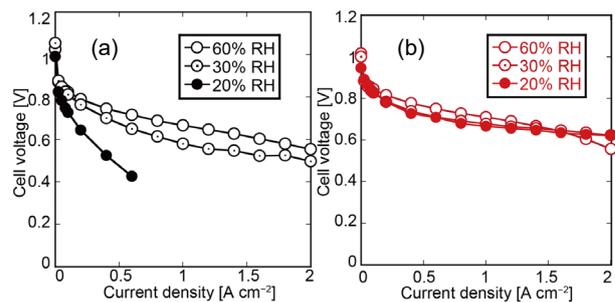


図 8. 高温低湿度運転での燃料電池発電性能 (80°C, 20~60% RH). (a) 低 IEC 市販膜、(b) 高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA

(4) 金属ナノ粒子連結触媒の他のエネルギーデバイスへの展開

本グループの独自技術である金属ナノ粒子連結触媒の実用化を推進するために、他のエネルギーデバイスへの応用にも取り組んできた。

応用の一つとして、固体アルカリ燃料電池(Solid alkaline fuel cell: SAFC)用カソード触媒が挙げられる。酸環境で動作する PEFC とは異なり、SAFC はアルカリ環境で動作する燃料電池である。SAFC は PEFC に比べ、性能・耐久性ともに低く、まだ研究開発段階である。特に、高温アルカリ環境での MEA の低耐久性は大きな課題であり、SAFC の研究開発を遅滞させる要因となっている。本事業は、CREST「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」、研究課題「液体燃料直接型固体アルカリ燃料電池用触媒層および MEA 基盤技術の構築」(代表：東京工業大学 山口猛矢 教授)において、SAFC カソード触媒用の白金合金ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んだ。開発した触媒のアルカリ環境での活性・耐久性評価、さらに MEA に組み込んだ硫酸塩水溶液直接型 SAFC(図 9)での長時間耐久性試験を実施し、ナノ粒子連結触媒の SAFC としての有用性を検証した。

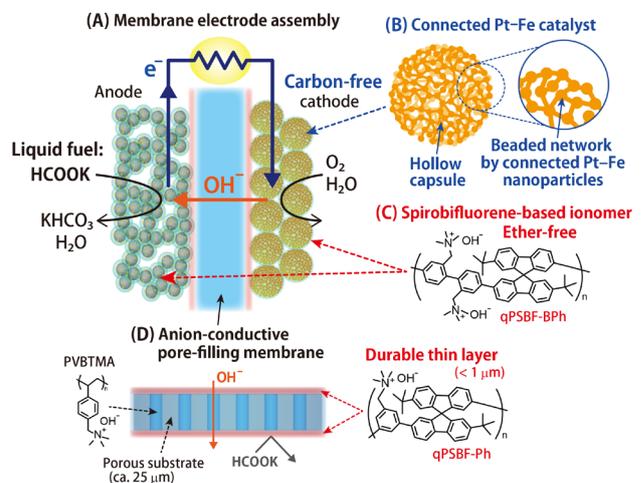


図 9. カーボンフリーPt-Fe ナノ粒子連結触媒を組み込んだ硫酸塩水溶液直接型 SAFC 用 MEA の模式図

さらに、ナノ粒子連結触媒の応用として、固体高分子形水電解の酸素発生反応用 Ir ナノ粒子連結触媒の研究開発にも取り組んだ。この研究開発は、NEDO「水素利用等先端研究開発事業/水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発/高性能・高耐久な固体高分子形および固体アルカリ水電解の材料・セルの設計開発」(代表：東京工業大学 山口猛 教授)において、東工大との共同研究で実施した。水電解は燃料電池とは異なり、1.2 V 以上の高電位で動作するため、深刻なカーボン腐食が起こり、カーボン担体を使用することはできない。導電性の金属酸化物担体の使用や担体フリーの Ir 触媒が開発されてきたが、低い反応表面積が課題の一つであった。そこで、本事業では、図 10 に示すように、約 1.8 nm の非常に小さい Ir ナノ粒子が連結した高表面積の Ir 系ナノ粒子連結触媒を開発した。そして、開発した触媒の酸素発生反応活性と MEA での水電解性能を評価することで、水電解触媒としての有用性を検証した。

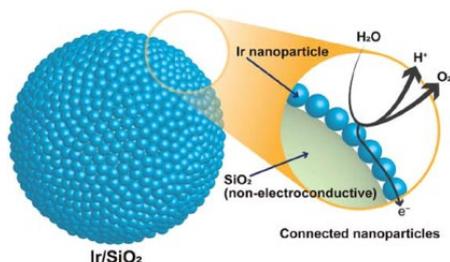


図 10. 酸素発生触媒用 Ir ナノ粒子連結触媒の模式図

この様に、本事業では、ナノ粒子連結触媒の実用化を推進するために、積極的に他のエネルギーデバイスへの応用にも取り組んだ。

2. 実用化実証事業(2017~2020 年度)の研究成果

以下に挙げるのは、本実用化実証事業における主な研究成果の概要であり、詳細は各研究員の報告書に記載する。以下に示す研究成果は、国内・国外での学会発表や学術論文により世の中へ広く発信した。(詳細は業績の項を参照。記載は、2020 年度分のみ)

(1) カーボンフリー白金系ナノ粒子連結触媒の開発

本研究は、図 4b に示す新しい触媒合成法(超臨界処理でナノネットワークを形成後、触媒表面をシリカで被覆し、高温処理を施す合成法)を用いて、原子配列規則度の向上に成功した。シリカ被覆により、Pt₁-Fe₁ ネットワークを固めた状態にすることで、高温処理による凝集を抑制し、高表面積のナノサイズネットワークを維持できる。本手法はコンセプト通り、700~900℃の高温処理でもナノサイズ

のネットワーク構造を維持することに成功した。さらに、高温処理によって、規則度増加が確認され、800℃以上の高温処理では、熱処理なしの通常の触媒よりも約 2 倍高い規則度 80%以上を達成した。

しかしながら、図 4b に示す合成法は、ステップ数が多く、またバッチ式の超臨界(高温・高圧)処理を用いる。そこで、本事業は企業と連携し、図 4c に示す超臨界処理を必要としない、より簡易な合成法の実証を行った。本合成法では、Pt-Fe ナノ粒子をシリカ粒子上に生成させた後、超臨界処理を行わず、表面をシリカで被覆する。そして、大気圧下で熱処理を行う。この熱処理は、規則度を向上させると同時に、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成させる。図 4c の合成法は、超臨界処理を用いず簡易であるため、量産化に適した合成プロセスを構築できる。

本研究は、図 4c に示す新規合成法の実証、および合成条件の検討を行った。その結果、熱処理温度 400℃ 以上で規則構造を形成し、温度を上げるに連れて規則化度は増加し、70~80%の高い規則度を達成した。また、高温処理後もナノサイズのネットワークを維持することも確認された。作製した高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、市販 Pt/C の 10 倍高い ORR 表面比活性を示すことが分かった(図 11a)。さらに、図 11b に示すように、高い規則度(約 70~80%)を持つ Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は金属の溶出を加速する負荷応答耐久性試験において、低規則度(40~50%)触媒よりも高い耐久性を示すことを確認した。この様に、高い原子配列規則度を有するカーボンフリーPt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、従来の触媒では困難であった高い触媒活性と高い起動停止・負荷応答耐久性の全てを実現することを実証した。

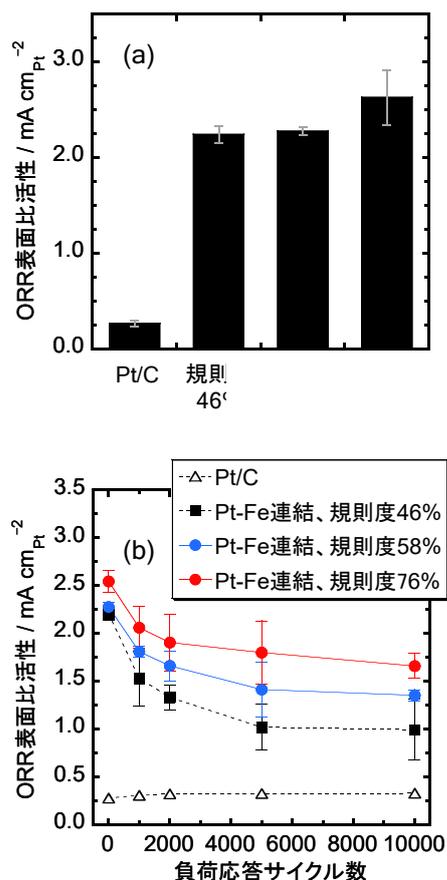


図 11. 規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の(a) ORR 表面比活性および(b) 60°C、酸電解液中での負荷応答サイクルに対する ORR 表面比活性の変化

さらに、本研究では図 4c に示す合成法を用いることで、これまでの超臨界法で合成が困難であった純 Pt ナノ粒子連結触媒や組成比の異なる Pt₃-Fe₁, Pt₁-Fe₃ ナノ粒子連結触媒の開発に成功している。特に、純 Pt ナノ粒子連結触媒の ORR 表面比活性は、Pt/C に比べ約 4 倍高いことが分かり、カーボンフリーのナノ粒子連結構造が ORR 活性向上に大きく寄与する明確な証拠が得られた。さらに金属組成比の異なる Pt-Fe ナノ粒子連結触媒において、触媒構造と ORR 表面比活性に相関が確認された。カーボンフリーナノ粒子連結構造による活性向上に加えて、適切な量の Fe と合金化することで、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の ORR 表面比活性は Pt/C よりも 10 倍高くなることが示された。

(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜の開発

本事業では、高 IEC 細孔フィリング薄膜の作製条件が高低温湿度でのプロトン伝導性に強く影響を及ぼすことを見出した。図 12 に示すように、多孔質基材の細孔内に高 IEC の PFSA アイオノマーを充填する際に用いる溶媒(水/エタノール混合溶媒、または N,N-ジメチルホルムアミド(DMF))によって、プロトン伝導性に顕著な違いが確認され

た。PFSA 系のアイオノマーは、溶媒によってモルフォロジーが異なることが知られている。そのため、異なる溶媒を用いることで、細孔内に充填された PFSA アイオノマーの構造も変化すると推測される。特に、プロトン伝導には、スルホン酸基が密集したナノサイズのチャンネル構造が重要である。

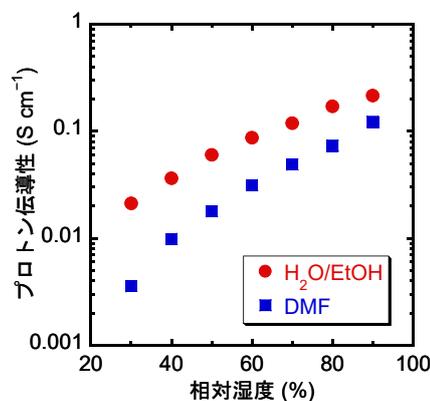


図 12. 異なる溶媒 (H₂O/EtOH または DMF) を用いて作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜のプロトン伝導性

そこで、日産アークとの共同研究において、クライオプラズマ集束イオンビーム(Cryo-PFIB)を用いて、冷却下で高 IEC 細孔フィリング薄膜の薄い切片を作製し、膜内部のミクロ構造を TEM-EDX 測定から観察した。EDX マッピングから、細孔内に充填された PFSA ポリマー由来の F, S 元素の分布が観察された。さらに、細孔内 PFSA ポリマー中にスルホン酸基が集合した構造が観察され、充填ポリマーはチャンネル構造を形成することが示唆された。細孔内のプロトン伝導チャンネル構造とプロトン伝導性の関係性は、さらなる高性能な膜を設計する上で必要不可欠である。そのため、本研究では引き続き、高 IEC 細孔フィリング薄膜の詳細な構造解析に取り組んでいる。

(3) 高温低湿度対応 MEA の開発

高温低湿度運転(80°C、20% RH)における MEA の電気化学測定から、高 IEC 細孔フィリング薄膜は市販のナフィオン膜(Nafion 211)に比べ、IR 損が顕著に小さいことが確認された(図 13)。高 IEC 細孔フィリング膜は酸高密度構造を持つため、高温低湿度でもプロトン伝導性が高い。さらに、膜厚 7 μm と非常に薄いため水透過度が高く、カソードでの生成水がアノードへより透過し、MEA 全体で適した湿度管理を可能とする。実際に、発電時における MEA 内部の水移動現象の評価・解析から、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA のアノード・カソードではバランスのとれた湿度になっていることが確認されている。これらの要因により、IR 損を大幅に低減し、高い電池性能を発現したと示唆された。

一方で、高 IEC 細孔フィリング薄膜は、市販膜よりも薄

いにも関わらず、水素クロスオーバー量が同程度であり、ガス透過阻止性に優れた膜であることが示された。

このことから、細孔フィリング薄膜はプロトンと水は効果的に通し、一方で、ガスの透過は阻止する、燃料電池電解質膜の必要性能を満たした非常に有望な膜であることが示された。

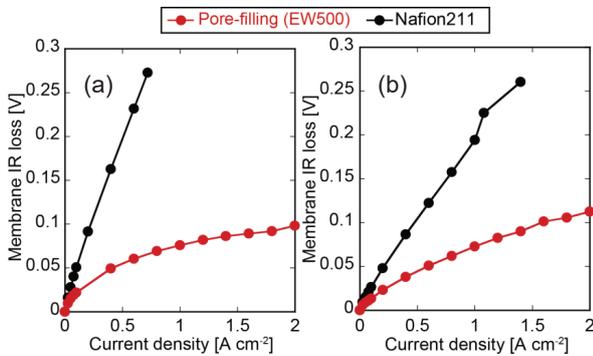


図 13. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜および(■) 低 IEC 市販膜 (Nafion 211) を用いた MEA の高温低湿度運転における MEA の IR 損. 運転条件: (a) 80°C, 20% RH, (b) 100°C, 30% RH

本事業では、高 IEC 細孔フィリング薄膜の実用化を推進するために、細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高耐久性も実証した。ここでは、膜の化学的耐久性を評価する開回路電圧(OCV)保持試験を行った。図 14 に示すように、110°C、30% RH の高温低湿度条件での OCV 保持試験において、細孔フィリング薄膜は薄膜化したにもかかわらず、市販ナフィオン膜と同程度の OCV 保持性能を示し、高い化学的耐久性を有することが確認された。

OCV 保持試験前後の膜構造の解析から、市販ナフィオン膜(初期の膜厚約 25 μm)は、OCV 保持試験後に膜厚が約 6 μm まで大きく減少したことが分かった。市販膜を用いた MEA では、OCV 保持試験中の膜の分解生成物に起因するフッ化物イオンの排出速度が大きく、膜自体が化学的に劣化し、膜厚が減少したと示唆された。一方で、細孔フィリング薄膜は、OCV 保持試験後も膜厚を保持していることが確認され、OCV 保持試験中のフッ素放出量も極めて少なかった。以上の結果から、高 IEC 細孔フィリング薄膜は従来のナフィオン膜とは異なるメカニズムで劣化することが示唆された。

この様に、細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、従来の膜では実現できなかった高温低湿度運転での高い発電性能と高い化学的耐久性を両立することが実証された。

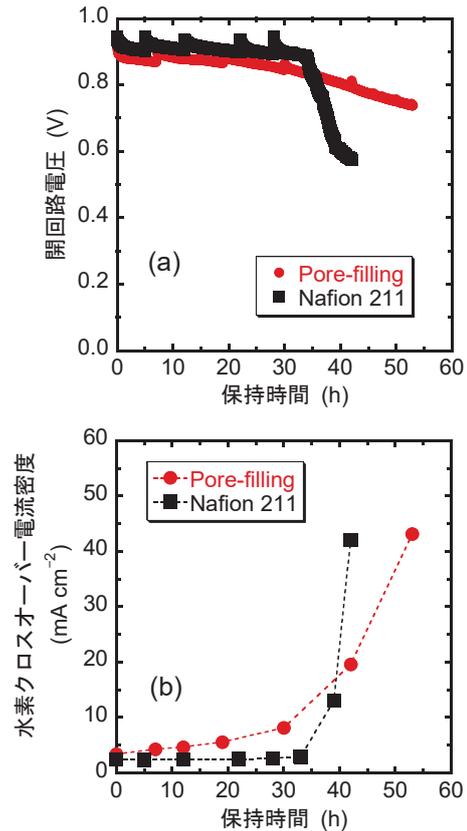


図 14. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜及び(■) 低 IEC 市販膜を用いた MEA の OCV 保持耐久性. (a, b) 110°C, 30% RH での OCV 保持試験における(a) OCV と(b) 水素クロスオーバー電流密度の時間変化

(4) 金属ナノ粒子連結触媒の他のエネルギーデバイスへの展開

CREST 事業において、ギ酸塩溶液型 SAFC のカソード触媒に、Pt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を応用した。高耐久全芳香族系電解質(東工大山口グループで開発)と Pt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を組み合わせた MEA は、ギ酸塩溶液型 SAFC において高い発電性能を示した。さらに、高温(80°C) アルカリ環境で 200 時間以上発電しても、Pt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒はネットワークやカプセル構造を維持し、規則度の低下はみられるものの規則構造も保持していることが確認された。このことから、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒は、高温アルカリ環境での発電に対して高耐久であり、SAFC においても有用な触媒であることが実証された。

NEDO 事業において、水電解アノード用酸素発生反応(OER)触媒として、Ir 系ナノ粒子連結触媒(SiO₂ テンプレート上)の開発を行った。本触媒はカーボンフリーであるため、高電位でのカーボン腐食による劣化がない。さらに、図 15 に示すように、1.8 nm の Ir ナノ粒子が連結した構造であるため、高表面積を有する。この高表面積によって、開発した Ir ナノ粒子連結触媒は、市販の Ir 触媒(Ir black (AA))よりも 5 倍程度高い OER 活性を示した。本グループでは Ir 合金のナノ粒子連結触媒の合成にも成功しており、

さらなる OER 活性向上も達成している。このことから、ナノ粒子連結触媒は、水電解システムに対しても有望な材料であることが示されている。

この様に、金属ナノ粒子連結触媒は、PEFC に留まらず、固体アルカリ燃料電池や固体高分子形水電解への展開に成功しており、他のエネルギーデバイスにおいても実用化が期待される材料である。

池が実現すれば、大型発電所を凌ぐ効率で低コストな家庭用発電・移動用発電を普及することが可能で、現在の変換効率の低いエネルギー技術に替わる革新的技術となり得る。高効率燃料電池を世界規模で展開・普及させることで、温暖化ガス排出量抑制、エネルギー資源の有効利用にも大きく貢献できる。大型発電所に頼らない、「エネルギー資源を大切に使う社会」を構築できると考えている。

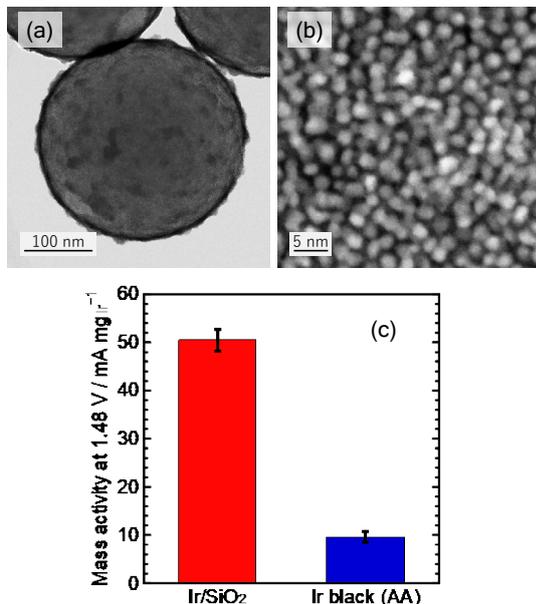


図 15. Ir ナノ粒子連結触媒(Ir/SiO₂)の(a) TEM 像および (b) 高解像 STEM 像. (c) 酸素発生反応(OER)に対する質量活性の比較

3. 今後の展望

本実用化実証事業を通して、カーボンフリーナノ粒子連結触媒と高 IEC 細孔フィリング薄膜の開発、これと同時に、開発した材料を組み込んだ高温低湿度対応 MEA の設計開発に取り組んだ。さらに、本事業で開発した触媒、電解質膜材料は、次世代 PEFC への導入に向けて、外部企業での評価を行い、実用化に向けた課題の抽出にも取り組んだ。ナノ粒子連結触媒は PEFC に限らず、固体アルカリ燃料電池や固体高分子形水電解にも有望な材料であることを実証した。

この様に、本事業で得られた成果をさらに発展させることで、高効率な燃料電池や水電解システムの実現に大きく貢献できると期待される。今後、KISTEC での事業で培った材料や知見を発展させ、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/II 水素利用等高度化先端技術開発/カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒とポリフェニレン系細孔フィリング電解質膜の開発および高電圧・高出力 MEA への展開」(代表：東京工業大学 山口猛央 教授)において、ナノ粒子連結触媒、細孔フィリング電解質膜の研究開発、実用化に向けた取り組みを進めていく。

本事業で開発した材料や技術を基盤とし、高効率燃料電

酸素還元特性向上に向けた

Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の原子配列規則性制御

黒木 秀記、藤田 遼介、田巻 孝敬、有田 正司、山口 猛央

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)の普及拡大には、カソード触媒における酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)活性と耐久性の向上が必要不可欠である。本グループは、これまでの触媒とは異なる発想で、白金鉄(Pt-Fe)ナノ粒子が連結したネットワークから成る、多孔性中空カプセル状 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒(図 1)の開発に取り組んできた¹⁻⁵。本触媒は、図 2 に示すように、従来の燃料電池触媒の白金ナノ粒子担持カーボンブラック(Pt/C)に比べて、ORR に対する表面比活性が約 9 倍高い値を示すため、燃料電池の低白金化が実現できる。Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、カーボンブラック担持 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子(Pt₁-Fe₁/C, ナノ粒子同士の連結なし)と比較して、ORR 表面比活性は 2~3 倍高い。このことから、ナノ粒子連結触媒の特異な構造が活性向上に寄与している可能性が示唆されている。

白金鉄合金ナノ粒子(Pt₁-Fe₁/C)触媒と、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の ORR 表面比活性の比較

加えて、金属ネットワークは導電性を有するため、導電性カーボン担体を必要とせず、カーボンフリーである。燃料電池の起動停止時にカーボン腐食が起り、発電性能を大幅に低下させる要因となる⁶。本グループは、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒をカソード触媒層に用いた MEA において、80°Cでの起動停止耐久性試験を実施し、起動停止 10000 サイクル後においても電気化学的活性表面積(Electrochemical surface area: ECSA)と電池性能は変化せず、初期性能を維持することが分かった。カーボン担体を含む Pt/C においては、カーボン腐食によって 4000 サイクル後には ECSA が 50%以下になり、大幅に電池性能が低下する。このことから、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を用いたカーボンフリー触媒層は、カーボン腐食の問題を回避できるため、高耐久性であることを実証した。

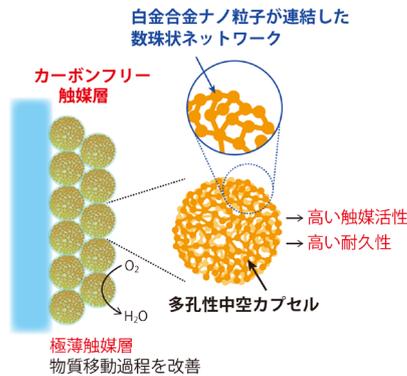


図 1. 中空カプセル状 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒とカーボンフリー触媒層の模式図

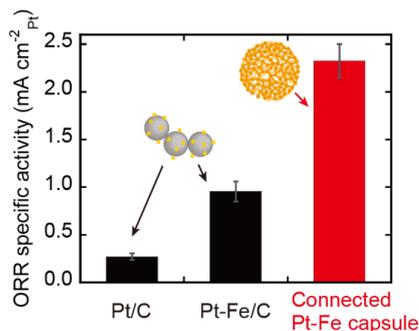


図 2. カーボンブラック上に担持させた白金ナノ粒子(Pt/C)または

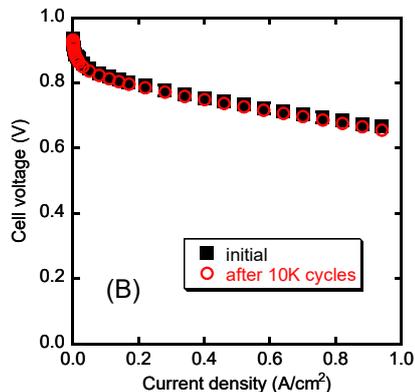
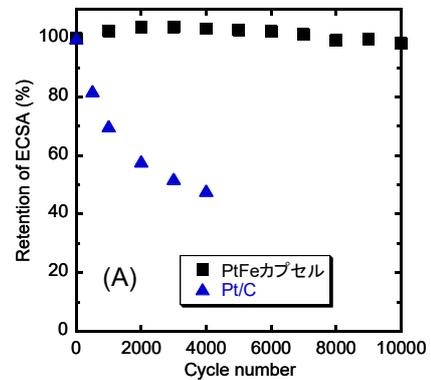


図 3. (A) 起動停止サイクルに対する ECSA の保持率 (■) カーボンフリーPt₁-Fe₁ カプセル触媒層、(▲) 市販の Pt/C 触媒層、(B) カーボンフリーPt₁-Fe₁ カプセル触媒層を用いた MEA の 80°C における電流電圧曲線。(■) 初期、起動停止試験前、(○) 起動停止試験 10000 サイクル後

また、中空カプセル状の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を用いたカーボンフリー触媒層の断面構造観察(図 4)から、触媒層厚みは 1~1.5 μm であることが分かり、従来のカーボン担体を含む触媒層の厚み約 10 μm と比べて、非常に薄いことが確認された。触媒層の薄層化は物質移動抵抗の低減が期待できる。

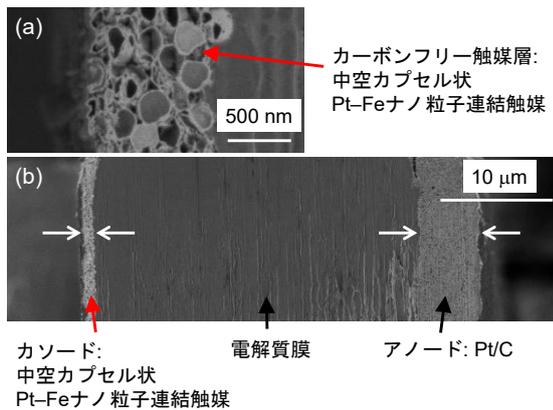


図 4. Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を用いたカーボンフリー触媒層の拡大図、(b) カーボンフリーカソード触媒層・電解質膜・Pt/C アノード触媒層で構成される MEA の断面図

以上のように、本グループは有望シーズ展開プロジェクトにおいて、カーボンフリーPt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、従来のカーボン担体を含む白金触媒層が抱える低い触媒活性、低い耐久性、高い物質移動抵抗による性能低下といった様々な問題を解決し得る有望な触媒層材料であることを実証した。

しかしながら、燃料電池触媒は、起動停止サイクルによるカーボン腐食の劣化に加えて、負荷応答サイクルにおける触媒金属の溶出も問題となる。触媒金属の溶出は表面構造の変化を引き起こし、活性低下につながる。つまり、高い活性を持つ触媒を長期的安定に使用するためには、触媒金属の溶出を抑えることが必要である。

本グループは有望シーズ展開プロジェクトにおいて、図 5a に示す原子配列規則(超格子)構造を持つ白金合金ナノ粒子触媒(カーボン担持)の開発を行い、不規則配列構造(図 5b) の触媒よりも高い ORR 活性と優れた負荷応答耐久性を示すことを見出した⁷⁻¹¹。そこで本研究は、規則配列構造に着目し、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における原子規則配列構造及び表面構造の制御を行い、これらの構造が耐久性及び ORR 活性に与える影響を議論した。

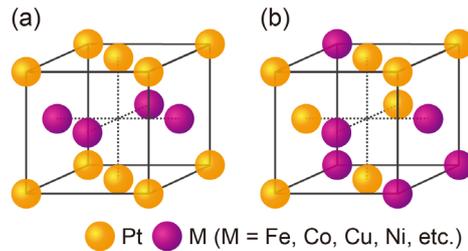


図 5. (a) Pt と合金(M)層が規則的に配列した規則配列構造、(b) Pt と合金(M)がランダムに配置している不規則配列構造

2. 実験、結果及び結果

2.1 原子配列規則性制御

本研究は、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の原子配列規則度向上を行った。規則配列構造である L1₀ 型 face centered tetragonal (fct)相は、不規則配列構造の face centered cubic (fcc)相よりも熱力学的に安定であり、高温処理により fct 相に変態する。しかしながら、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を 800°C で焼成すると、図 6b に示すようにネットワーク構造が凝集し、高表面積を維持できない。

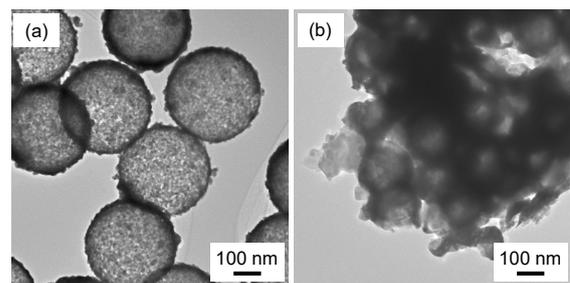


図 6. (a) 焼成前の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の TEM 像、(b) 800°C で焼成後の TEM 像

そこで、Pt₁-Fe₁ 連結ネットワークをシリカで被覆し、ネットワークを固めた状態で熱処理を施し、ネットワークの凝集を抑制する新規合成法①(図 7b)を提案した。

図 7b の合成法は、まず、ポリオール反応と超臨界処理を用いた従来の合成法(図 3a)でシリカ粒子担体上に Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結構造 (Pt₁-Fe₁ ネットワーク/SiO₂) を形成させる。その後、触媒表面をシリカで被覆し、高温処理を行い、熱力学的に安定な規則配列(L1₀型 fct)構造に変移させる。最後に、10 M NaOH 水溶液で処理し、触媒表面と担体のシリカを完全に除去することで、中空カプセル形状を得る。

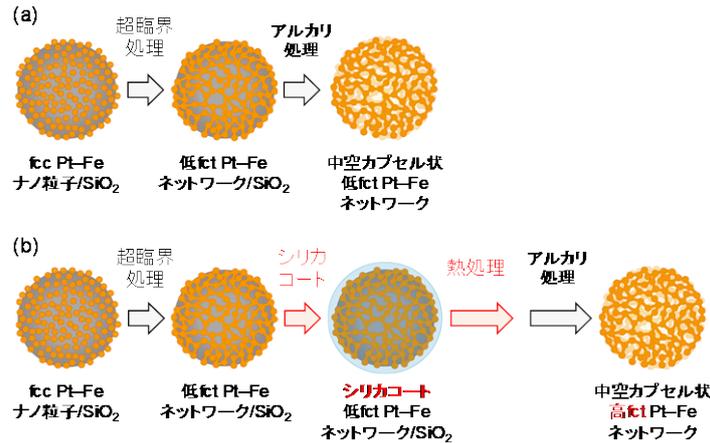


図 7. Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の合成法. (a) 従来の合成法：超臨界処理を用いる低規則度触媒の合成法、(b) 新規合成法①：超臨界処理、およびシリカコートと熱処理を用いる高規則度触媒の合成法

図 8 に Pt₁-Fe₁ ネットワーク/SiO₂ の表面にシリカ被覆を行ったサンプルの TEM 像を示す。TEM 像から、触媒表面をシリカで概ね均一に被覆されたことが確認され、シリカ層の厚みは約 50 nm であった。

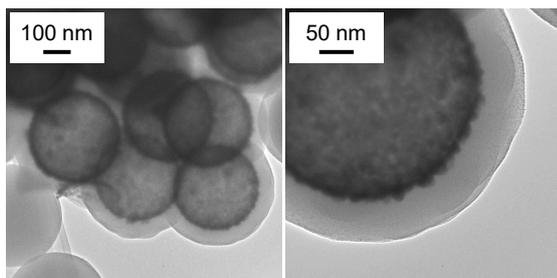


図 8. シリカ被覆 Pt₁-Fe₁ ネットワーク/SiO₂ の TEM 像

続いて、Pt₁-Fe₁ ネットワーク/SiO₂ を H₂/N₂ 雰囲気下、800°C で熱処理を行い、90°C、10 M NaOH 水溶液中で被覆層と担体のシリカを除去した。得られたサンプルの TEM 観察(図 9)から、中空カプセル構造とナノサイズのネットワーク構造が確認された。このことから、ネットワークをシリカで固めることにより、高温処理における触媒金属の融着を抑制し、ナノサイズのネットワーク構造を維持することが示唆された。

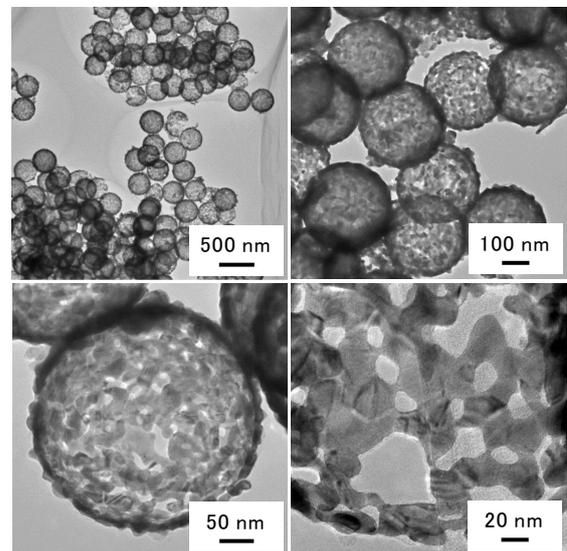


図 9. 図 3b の合成法で作製した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒(熱処理温度 = 800 °C)の TEM 像

熱処理が原子配列規則度に与える影響を調査するために、熱処理温度(700°C、800°C、900°C)の異なるサンプルを作製し、XRD 測定を行った。図 10 に示す XRD パターンから、熱処理による規則配列 fct 構造に由来するピーク(図 10 の*で示したピーク)の強度増加が確認された。fcc と fct を含む 40°付近の(111)面の基本ピークに対する 33°の fct 由来の(110)面のピークの比から規則度を算出したところ、熱処理なしの通常の合成法で作製した触媒における規則度は 44%であるのに対して、新規合成法を用いて 700°C、800°C、900°Cの熱処理を施した触媒の規則度は各々 64%、83%、80%であり、熱処理に伴う規則度の増加が確認された。特に、800°C、900°Cの熱処理においては、通常の 2 倍近い高い規則度が得られた。

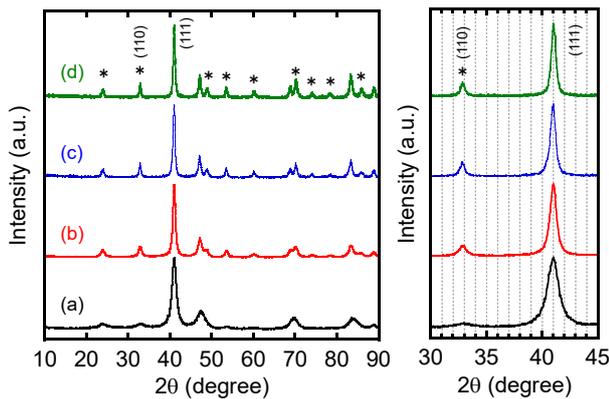


図 10. Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の XRD パターン：(a) 通常の合成法(図 3a, 熱処理なし)で作製した触媒. (b-d) 図 3b の合成法で作製した触媒. 熱処理温度：(b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C. *規則配列 fct 構造由来のピーク

以上の結果から、本研究が提案した合成法(図 3b)を用いることで、ナノサイズのネットワークで、且つ高い原子配列規則性を持つ Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を得ることに成功した。

2.2 負荷応答耐久性

上記で得られた規則度の高い触媒を用いて、規則構造が負荷応答耐久性に与える影響を評価した。金属の溶出を加速する負荷応答耐久性試験は、燃料電池触媒における標準プロトコル(0.6 V で 3 秒間、1.0 V で 3 秒間の保持を 1 サイクルとして、この電位サイクルを繰り返す試験)を用いた¹²。負荷応答電位サイクルは、60°C、N₂ 雰囲気下 0.1 M HClO₄ 電解液で行った。サンプルは、通常の合成法(熱処理なし、3 M NaOH によるシリカ除去)で作製した低規則度 (Low fct, 44%)の触媒と図 3b の合成法(800°C熱処理、10 M NaOH によるシリカ除去)により作製した高規則度の触媒 (High fct, 83%)を用い、負荷応答サイクル後の ORR 表面比活性から耐久性を議論した。

図 11 に負荷応答サイクルに対する ORR 表面比活性の変化を示す。比較として、市販 Pt/C の結果も示す。高い規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、低い規則度の触媒に比べて、初期の表面比活性が低いものの、Pt/C より高活性な触媒であることが確認された。一方で、高規則度の触媒は、非常に耐久性に優れ、一万サイクル後も初期と同程度の活性を維持した。一方で、低規則度の触媒は負荷応答サイクルに対する活性の減少が顕著であった。一万サイクル後の表面比活性で比較すると、高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒が最も高い活性を示した。

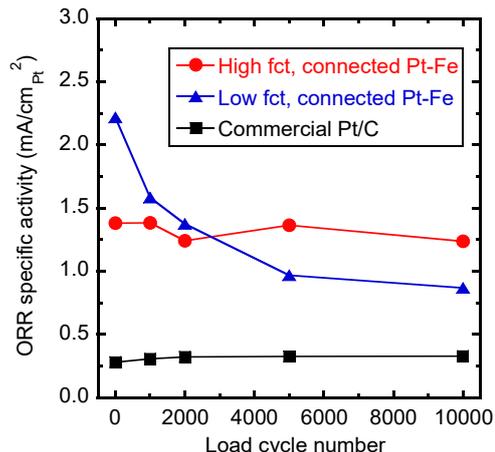


図 11. 負荷応答電位サイクル(60°C、0.1 M HClO₄ 電解液中)に対する ORR 表面比活性の変化：(●) 高規則度(High fct, 83%)、(▲) 低規則度(Low fct, 44%)の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒と (■) 市販 Pt/C の結果

高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における高耐久性の要因を調査するために、負荷応答試験後の触媒に関して構造解析を行った。TEM 観察から、低規則度、高規則度の双方において、負荷応答一万サイクル後もナノサイズのネットワークで形成された中空カプセル構造が観察された。一方で、ネットワーク内部の Fe の残存量と分布に関して、規則度に依る顕著な違いが確認された。図 12 に STEM-EDX 線分析による負荷応答一万サイクル後のネットワーク内部の元素分布を示す。規則度の低い触媒では Fe の残存量が少なく、表面に厚い白金リッチ層が確認され、負荷応答サイクルによる Fe の顕著な溶出が示唆された。一方で、高規則度の触媒に関しては、Fe がほぼ溶出しておらず、初期の触媒構造を維持していることが分かった。

以上の結果から、高い原子配列規則性は合金金属の溶出を抑え、負荷応答サイクルに対する耐久性向上に大きく寄与することが示された。

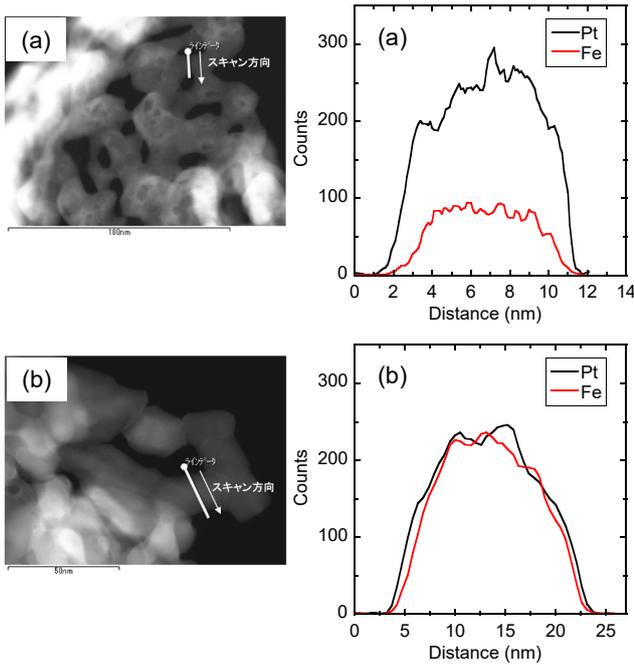


図 12. 負荷応答一万サイクル後 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の (左) HAADF-STEM 像と(右) EDX 線分析結果 : (a) 低規則度(Low fct, 44%), (b) 高規則度(High fct, 83%)

2.3 アルカリ処理条件の影響

図 11 で得られた結果から、800°C熱処理と 10 M NaOH 処理を経て作製した高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の初期 ORR 表面比活性は、従来の連結触媒(熱処理無し、3 M NaOH 処理)の 6 割程度であることが確認された。触媒活性は、反応が生じる触媒の表面構造が重要となるため、高濃度のアルカリ処理により表面構造が変化し、活性が低下したと推測された。そこで、熱処理後のシリカ除去で使用する NaOH 濃度を 10 M から 3 M に変更し、触媒活性を評価した。

図 13 に示すように、800°C熱処理後に 3M NaOH 水溶液でシリカ除去を行った触媒(High fct, 3 M NaOH, 89%)は、従来の連結触媒(Low fct, 3 M NaOH, 44%)と同程度の高い触媒活性を発現することが分かった。このことから、アルカリ処理条件は触媒の表面構造、延いては ORR 活性に強く影響することが示唆された。

続いて、得られた高規則度で且つ高い初期活性を持つ Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒について、上記と同様の手法で負荷応答耐久性試験を行った。規則度とアルカリ処理条件の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の初期と負荷応答一万サイクル後の ORR 表面比活性の比較を図 13 に示す。800°C熱処理+3M NaOH 処理で合成した高規則度(High fct)の触媒は、初期活性が高く、一万サイクル後もその高活性を約 8 割維持しており、市販 Pt/C、他の条件で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒と比べて、耐久性試験後に最も高い触媒活性を示した。図 14 に示す EDX 線分析結果から、本触媒は耐久性試験後もネットワーク内の Fe が 8 割程度保持されており、高規則度による Fe の溶出抑制が高活性の維持

につながったと示唆された。

以上の結果から、適切なアルカリ処理を施した高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は高い ORR 初期活性と優れた負荷応答耐久性を両立することが示された。

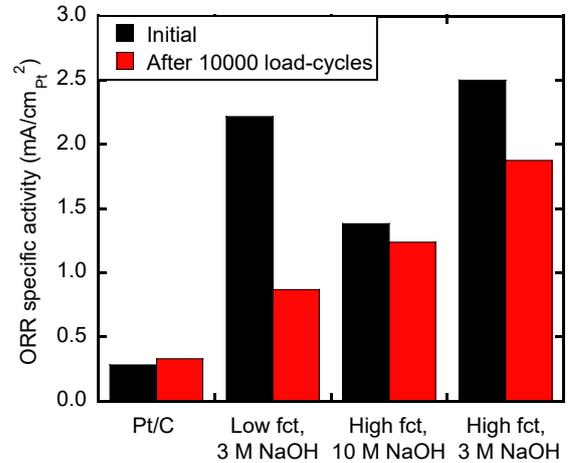


図 13. 規則度とアルカリ処理条件の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒と市販 Pt/C における初期と負荷応答一万サイクル後の ORR 表面比活性の比較

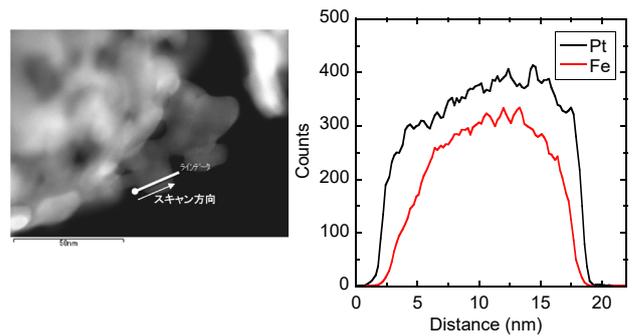


図 14. 800°C熱処理+3 M NaOH 処理で合成した高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒(High fct, 3M NaOH)における負荷応答一万サイクル後の(左) HAADF-STEM 像と(右) EDX 線分析結果

3. まとめ及び今後の展望

本研究では、シリカコートを用いた新規合成法①(図 3b)を用いて、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の原子配列規則度の向上に成功し、さらに、アルカリ処理による表面構造制御から、高い負荷応答耐久性と高い ORR 活性の両立を初めて実現した。Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒はカーボンフリーであり、起動停止耐久性にも優れている。本触媒は、燃料電池運転中における触媒劣化の問題を解決する材料であり、高い ORR 活性を有することから低白金化も可能である。

一方で、高規則度を実現する新規合成法①(図 3b)はステップ数が多く、またバッチ式の超臨界(高温・高圧)処理を用いるため、量産プロセスに適さないと考えられる。そこで、この有用な触媒の量産化に向けて、企業と連携して、高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒のより簡易な合成法

の確立に取り組んだ。この取り組みに関しては、次項の研究報告に示す。

【参考文献】

1. 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 electrocatalysts for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells”, *Energy & Environmental Science*, 2015, 8, 3545–3549.
2. H. Kuroki, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-free Catalyst Layers using Nanoparticle-connected Hollow Capsules for PEFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(8), F927–F932.
3. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, Y. Takahashi, H. Imai, Y. Yoshitaka, and T. Yamaguchi, “Refined Structural Analysis of Connected Platinum–Iron Nanoparticle Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Activity”, *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2), 324–330.
4. 山口 猛央, 小倉 俊, 田巻 孝敬, 淵上 輝顕, 北本 仁孝, 黒木 秀記, “ガス拡散電極用触媒層、その製造方法、膜電極接合体および燃料電池”, 特許第 6086497 号. 2017-2-10.
5. T. Yamaguchi, S. Ogura, T. Tamaki, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, H. Kuroki, “Catalyst Layer For Gas Diffusion Electrode, Method For Manufacturing The Same, Membrane Electrode Assembly, And Fuel Cell”, *U.S. Patent*, US9799894B2. 2017-10-24.
6. Y. Hashimasa, T. Shimizu, Y. Matsuda, D. Imamura, and M. Akai, “Verification of Durability Test Methods of an MEA for Automotive Application”, *ECS Transactions*, 2012, 50 (2), 723–732.
7. B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai, and T. Yamaguchi, “Enhanced activity and durability for the electroreduction of oxygen at a chemically ordered intermetallic PtFeCo catalyst”, *RSC Advances*, 2014, 4(52), 27510–27517.
8. T. Tamaki, A. Minagawa, B. Arumugam, B. Kakade and T. Yamaguchi, “Highly active and durable chemically ordered Pt-Fe-Co intermetallics as cathode catalysts of membrane-electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 2014, 271, 346–353.
9. B. Arumugam, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Beneficial Role of Copper in the Enhancement of Durability of Ordered Intermetallic PtFeCu Catalyst for Electrochemical Oxygen Reduction”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7, 16311–16321.
10. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, K. Kubobuchi, H. Imai, and T. Yamaguchi, “Platinum–Iron–Nickel Trimetallic Catalyst with Superlattice Structure for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(44), 11458–11466.
11. T. Tamaki, A. Koshiishi, Y. Sugawara, H. Kuroki, Y. Oshiba, and T. Yamaguchi, “Evaluation of Performance and Durability of Platinum–Iron–Copper with L1_0 Ordered Face-Centered Tetragonal Structure as Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(7), 773–782.
12. New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, 2012.

簡易な合成法による 高規則度 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発

黒木 秀記、井村 悠、田巻 孝敬、有田 正司、山口 猛央

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)は環境負荷が低く、高効率な発電システムであるため、定置用燃料電池や燃料電池自動車として普及が開始された。しかしながら、PEFCを普及技術として確立するためには、さらなる低コスト化、高耐久化、高出力化が必要不可欠である。

本グループは、前項で示したように、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子が連結したネットワークから成る、中空カプセル状カーボンフリーPt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んでいる¹⁻⁵。本触媒は、従来の燃料電池触媒である白金ナノ粒子担持カーボンブラック(Pt/C)に比べて、ORR 表面比活性が約 9 倍高く、カーボン腐食の問題が回避できるため、PEFC の起動停止サイクルに対して高耐久である。さらに、本事業では、より実用的な触媒を目指し、PEFC の負荷応答サイクルにおける触媒金属の溶出の問題も解決する高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を開発した。

前項で示した新規合成法①(図 1b、以下 SCT & SiO₂-AT

法と記載)は、シリカ層で触媒表面を覆うことで、熱処理時における触媒の凝集を抑制し、ナノサイズのネットワークと高規則度を両立した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を合成できる。しかしながら、図 1b に示す合成法は、ステップ数が多く、またバッチ式の超臨界(高温・高圧)処理を用いる。そこで、本事業では、企業と連携し、超臨界処理を必要としない、より簡易な合成法(図 1c、新規合成法②、以下 SiO₂-AT 法と記載)を提案した。

SiO₂-AT 法では、まず Pt₁-Fe₁ ナノ粒子をテンプレートシリカ粒子上に生成させる。その後、ナノ粒子の脱離・凝集を抑制するために、表面をシリカ層で被覆させる。そして、大気圧下で熱処理を行う。この熱処理は、規則度を向上させると同時に、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成する。最後に表面と内部のシリカをアルカリ処理で除去し中空カプセル構造を得る。この SiO₂-AT 法は、超臨界(高温・高圧)処理を用いず、熱処理のみを使用するため、より簡易であり、量産化に適した合成プロセスを構築できる。

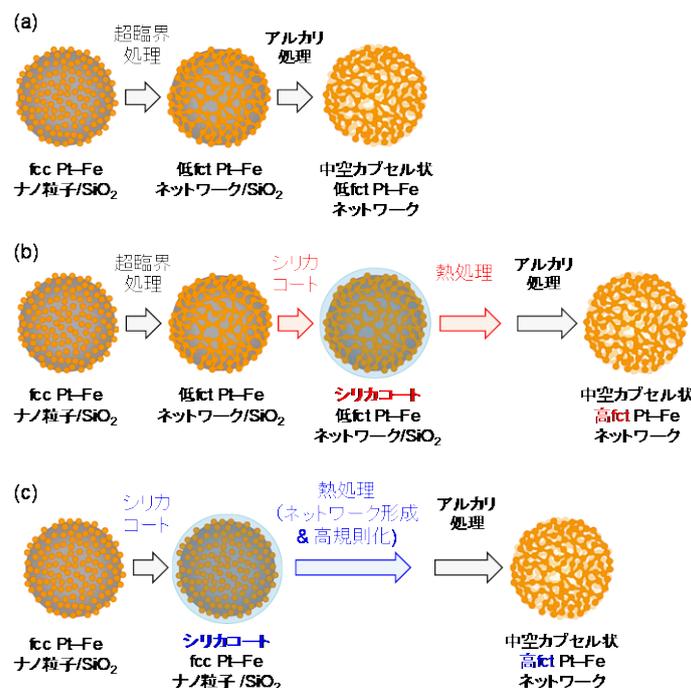


図 1. (a) 超臨界処理を用いる低規則度触媒の合成法 (SCT 法). (b, c) 高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の合成法 : (b) 超臨界処理を用いる合成法①(SCT & SiO₂-AT 法), (c) 熱処理のみで高規則度とネットワーク構造を形成する合成法②(SiO₂-AT 法)

本研究では、SiO₂-AT 法による高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の合成を実証し、さらに規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を合成し、規則度が ORR 活性および負荷応答耐久性に与える影響を詳細に調査した⁶。また、金属組成比の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒を新たに開発し、金属組成比が ORR 活性に与える影響を調査した。

2. 実験、結果及び考察

2.1 SiO₂-AT 法を用いた高規則度 Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の開発

図 1b に示す SiO₂-AT 法を用いて、規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を合成した。まず、ポリオール反応によって、シリカテンプレート粒子(直径 300 nm)上に高密度に Pt₁-Fe₁ ナノ粒子を形成させる。その後、オルトケイ酸テトラエチルをシリカ源に用いて、触媒表面をシリカ層でコートする。そして、異なる温度(500~700°C、H₂/N₂ 雰囲気下、処理時間は 1 h で固定)で処理することで、規則度の異なるナノサイズのネットワーク構造を形成させた。最後にアルカリ処理によって、表面と内部のシリカを除去して、中空カプセル状の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を得た。

表 1 に異なる熱処理温度で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の構造特性(XRD パターンから算出した結晶子径と規則度)を示す。比較として、図 1a で示した従来の超臨界処理(SCT)法(超臨界エタノール処理、330°C、約 20 MPa)で合成した結果も示す。表 1 から、500°C 以上の高温処理を施すことで、従来の超臨界処理法(規則度 = 46%)よりも高い規則度(58~76 %)を達成することが確認された。さらに、高温熱処理を用いてもナノサイズの結晶子径を有することも確認された。

表 1. 異なる条件で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の構造特性

合成法	処理条件	結晶子径 (nm)	規則度 (%)
SCT 法	330°C, ca. 20 MPa	8.5 ± 0.5	46 ± 3
	500°C	9.0 ± 0.8	58 ± 4
SiO ₂ -AT 法	600°C	12.2 ± 2.5	70 ± 3
	700°C	17.9 ± 2.8	76 ± 4

図 2 に超臨界処理法、または SiO₂-AT 法で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒 TEM 像を示す。いずれの処理温度においても、ナノサイズのネットワークで形成された均一なカプセル構造が観察された。このことから、SiO₂-AT 法を用いることで、高い規則度とナノサイズのネットワークを形成することが示され、さらに熱処理温度を調整する

ことで、異なる規則度の触媒合成にも成功した。

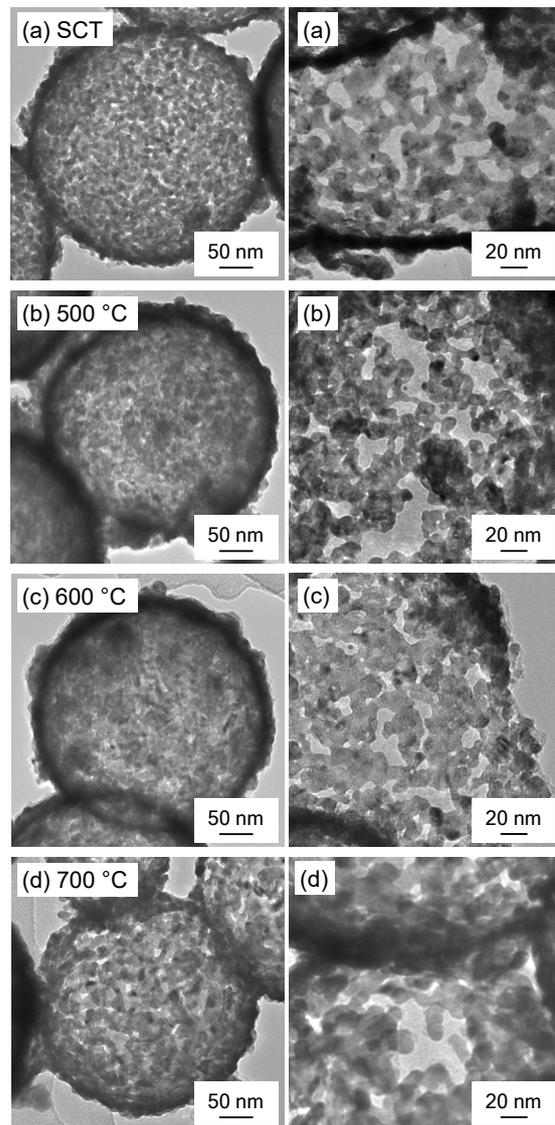


図 2. (a) SCT 法及び(b-d) SiO₂-AT 法で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の TEM 像. SiO₂-AT における熱処理温度: (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C

続いて、作製した触媒の酸電解液(0.1 M HClO₄ 水溶液)中での電気化学的活性表面積(Electrochemical surface area: ECSA)と ORR 活性の評価を行った。図 3 に市販の Pt/C と、SCT 法と SiO₂-AT 法で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の ECSA、ORR 質量活性(Pt 重量あたりの ORR 活性)および表面比活性(Pt 表面積あたりの ORR 活性)の比較を示す。約 2 nm の Pt ナノ粒子を有する Pt/C に比べ、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の ECSA は小さいものの、Pt/C よりも 2~3 倍高い ORR 質量活性を示した(図 3A)。これは、いずれの Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒において ORR 表面比活性が Pt/C よりも 8~10 倍高いことに起因する(図 3B)。本グループの先行研究において^{1,3}、本触媒の構造的特徴であるカーボン

性の向上に寄与することを見出している。

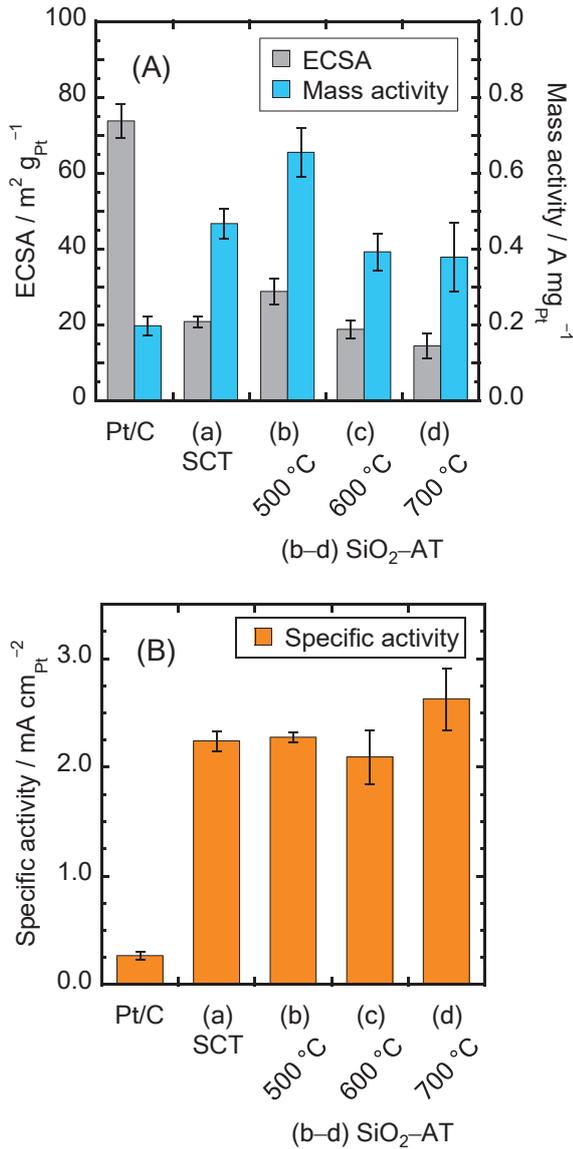


図3. (a) SCT法及び(b-d) SiO₂-AT法で合成したPt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒の(A) ECSA と ORR 質量活性、および(B) ORR 表面比活性

次に、PEFC の標準プロトコル⁷(60°C、0.1 M HClO₄ aq.、0.6 V ⇔ 1.0 V の電位サイクル)を用いた加速劣化試験によって、触媒の負荷応答耐久性を評価した。ここでは、SCT法で合成した規則度 46%、SiO₂-AT 法で合成した規則度 58%、76%の3種類のPt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒を用いた。図4に負荷応答サイクル数に対するECSA、ORR質量活性、ORR表面比活性の変化を示す。比較として、市販Pt/Cの結果も示す。

図4aに示すように、Pt/Cは初期のECSAが高いものの、負荷応答一万サイクル後は、初期の50%程度まで減少する。一方で、Pt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒の場合、ネットワーク構造で安定であるため、負荷応答一万サイクル後も70~90%の高いECSA保持率を示した。さらに、図4cに示すORR表面比活性の変化を見ると、Pt₁-Fe₁ナノ粒子連結

触媒は規則度が高いほど、高い活性保持率を示すことが確認された。即ち、高規則度のPt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒は、ECSAとORR表面比活性において高い保持率を示すため、ORR質量活性の保持率も高く、一万サイクル後においてもPt/Cよりも2~3倍高い質量活性を示した(図4b)。

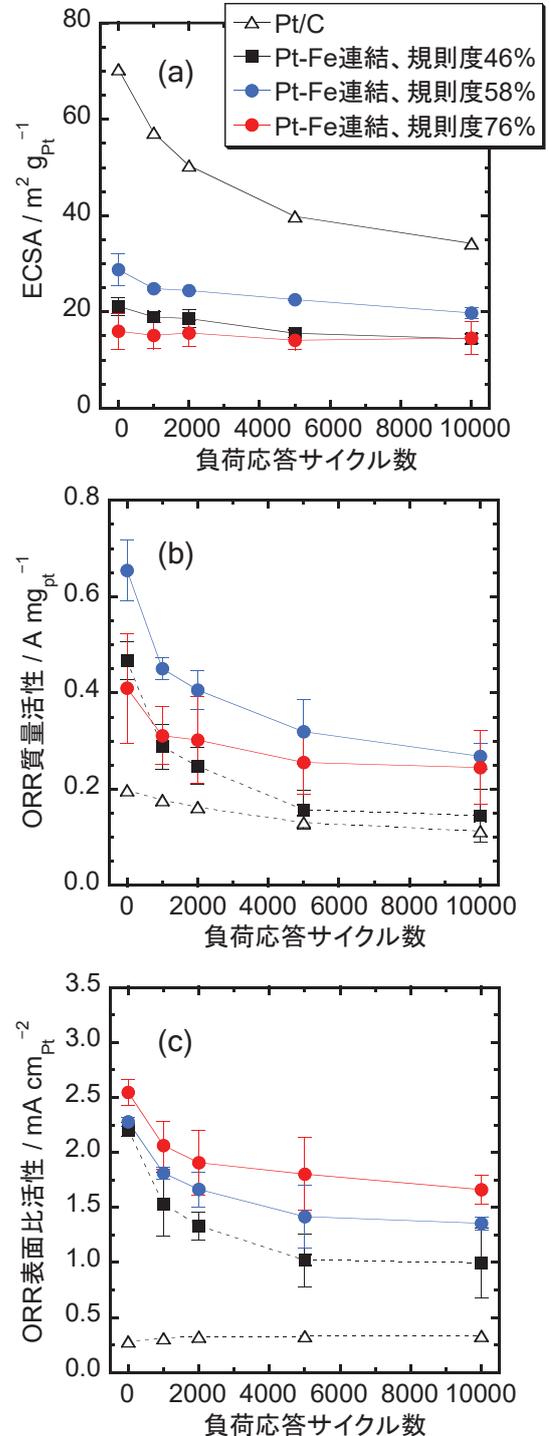


図4. 規則度の異なるPt₁-Fe₁ナノ粒子連結触媒の負荷応答耐久性. 60°C、酸電解液中での負荷応答サイクル数に対する(a) ECSA, (b) ORR質量活性, (c) ORR表面比活性の変化

図5には、負荷応答一万サイクル後のECSAとORR活

図5には、負荷応答一万サイクル後の ECSA と ORR 活性の保持率をまとめている。規則度の低い Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、負荷応答サイクルに対する活性の ECSA と ORR 保持率が低く、規則度が高くなるに伴い保持率が高い傾向を示した。

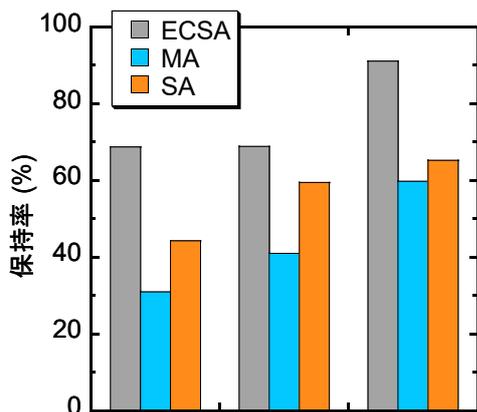


図5. 規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の負荷応答一万サイクル後における ECSA および ORR 活性の保持率。(灰色) ECSA、(水色) ORR 質量活性、(オレンジ) ORR 表面比活性の保持率

この活性保持率の違いを調査するために、規則度 46% と 76% の触媒に関して、詳細な構造解析を行った。図 6A, 5B に示す TEM および STEM 像から、規則度に関係なく、負荷応答一万サイクル後もナノサイズのネットワークと中空カプセル構造を維持することが分かった。一方で、図 6C に示す EDX ラインマッピング測定結果から、規則度の違いにより、触媒内部に保持される Fe の量が大きく異なることが確認された。図 6 に示す Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の初期は、Pt と同程度の Fe を有している。しかしながら、規則度の低い触媒では負荷応答一万サイクル後に Fe の量が 3 割程度まで減少していた。この Fe の顕著な溶出が触媒の表面構造を変化させ、ORR 表面比活性の大きな低下につながったと考えられる。一方で、規則度の高い触媒においては、負荷応答一万サイクル後でも 8 割近い Fe を保持しており、原子レベルでの触媒構造の安定性が示された。以上の結果から、規則度の高い触媒は Fe の溶出を抑えることが分かり、負荷応答運転に対して高い ORR 活性を維持するためには高規則化が有効であることが示された。

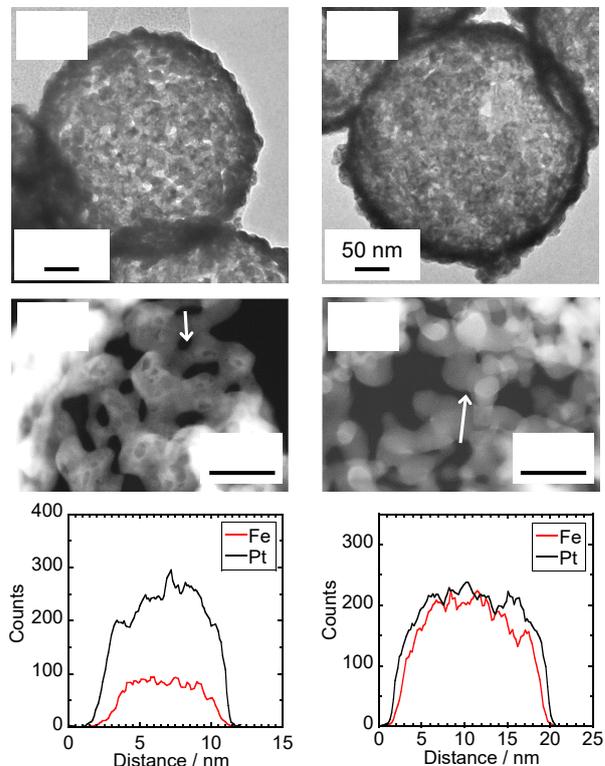


図6. (a) 規則度 46%、または(b) 規則度 76%の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における負荷応答一万サイクル後の触媒構造。(A) TEM 像、(B) STEM 像、(C) EDX ラインマッピング

2.2 金属組成の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒の開発

本グループでは、従来の超臨界処理法を用いた取り組みにおいて、ナノサイズのネットワーク形成は金属種に依存することを確認している。特に、Pt-Fe を含む限られた金属種以外において超臨界処理時にナノ粒子の脱離や凝集が容易に起こり、良好なネットワークを形成できなかった。この問題に対して、SiO₂-AT 法は、ネットワーク形成における熱処理の際、シリカコート層がナノ粒子の脱離や凝集を抑制できる。そこで、シリカコート法の汎用性を実証するために、これまで作製できなかった Pt のみを用いた純 Pt ナノ粒子連結触媒の合成を行った。図 7 に SiO₂-AT 法(熱処理温度 500°C)で作製した Pt ナノ粒子連結触媒の TEM 像を示す。TEM 像から分かるように、シリカコート法を用いることで、Pt ナノネットワークで構成される中空カプセル構造を形成することに初めて成功した。

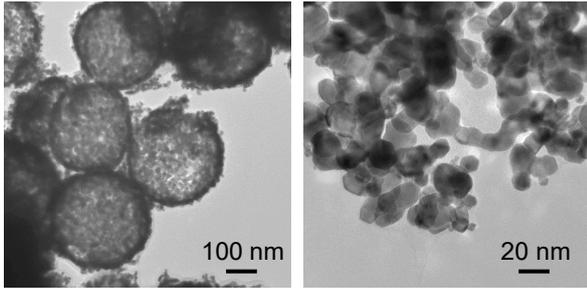


図7. SiO₂-AT 法により作製した純 Pt ナノ粒子連結触媒の TEM 像

さらに重要な点として Pt ナノ粒子連結触媒は、Pt/C に比べて約 4 倍高い ORR 表面比活性を示した(図 8)。このことから、Pt ナノ粒子連結触媒と Pt/C の構造的な違いが ORR 活性に強く影響することが示唆された。即ち、本グループの触媒の特徴であるカーボンフリーのネットワーク構造は ORR 活性を大きく向上させる重要な要因であることを示している。

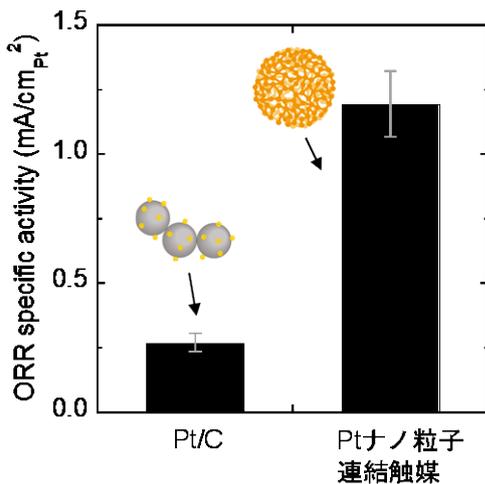


図 8. 純 Pt ナノ粒子連結触媒と市販 Pt/C の ORR 表面比活性の比較

続いて Fe との合金化の効果を議論するために、SiO₂-AT 法を用いて金属組成比(Pt₁-Fe_x, x = 3, 1, 1/3)の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒を作製した。図 9 に示すように、Pt₁-Fe_x の金属組成は ORR 表面比活性と強く相関があることが示された。このことから、Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒は、カーボンフリーのネットワーク構造による約 4 倍の活性向上に加えて、適切な量の Fe との合金化でさらに 2~3 倍活性が向上し、Pt/C よりも約 10 倍高い、優れた ORR 活性を発現することが示された。

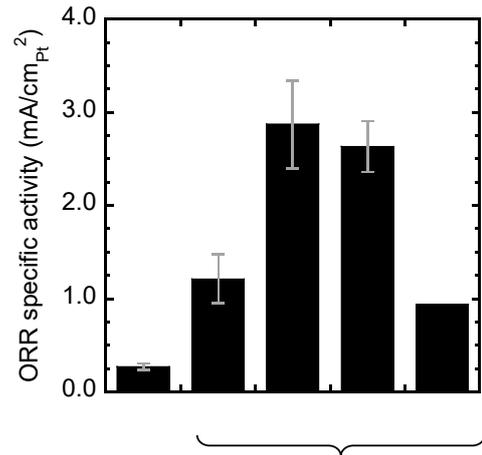


図 9. Pt₁-Fe_x (x = 3, 1, 1/3, 0) ナノ粒子連結触媒と市販 Pt/C の ORR 表面比活性の比較

3. まとめ及び今後の展望

本研究は、図 1c に示す超臨界処理を用いない、より簡便な合成法である SiO₂-AT 法で、高い原子配列規則度を有するカーボンフリーPt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を開発した。高い規則度により Fe の溶出は抑制され、高い負荷応答耐久性を有することを実証した。さらに、本触媒はカーボンフリーであるため、起動停止耐久性にも優れている。即ち、高い原子配列規則度とカーボンフリー構造を併せ持つ Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、高い ORR 活性を示すだけでなく、従来の触媒では実現できなかった起動停止と負荷応答の両方の運転モード対して高い耐久性を示す。

さらに、SiO₂-AT 法を用いることで、従来の超臨界法では困難であった純 Pt ナノ粒子連結触媒の開発に成功した。Pt ナノ粒子連結触媒は、従来の Pt/C よりも約 4 倍高い ORR 表面比活性を示し、カーボンフリーのネットワーク構造は ORR 活性の向上に大きく寄与することが示された。また、組成比の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒を開発し、適切な量の Fe と合金化することでさらに 2~3 倍 ORR 活性が向上することを示した。これらの結果は、ORR 触媒の構造を設計する上で非常に有用な知見である。

さらに、SiO₂-AT 法は、ネットワーク形成の際に、表面をシリカ層で覆うため、ナノ粒子の脱離・凝集が抑制され Pt-Fe 以外の金属種に対してもナノサイズのネットワーク構造を形成し得る汎用性の高い合成法である。そのため、Fe 以外の金属と合金化した Pt 合金ナノ粒子連結触媒の開発も可能となる。今後、KISTEC での事業で培った知見や技術を発展させることで、次世代 PEFC でのナノ粒子連結触媒の実用化が期待される。

【参考文献】

1. 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 electrocatalysts for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells”, *Energy & Environmental Science*, 2015, 8, 3545–3549.
2. H. Kuroki, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-free Catalyst Layers using Nanoparticle-connected Hollow Capsules for PEFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(8), F927–F932.
3. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, Y. Takahashi, H. Imai, Y. Yoshitaka, and T. Yamaguchi, “Refined Structural Analysis of Connected Platinum–Iron Nanoparticle Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Activity”, *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2), 324–330.
4. 山口 猛央, 小倉 俊, 田巻 孝敬, 淵上 輝顕, 北本 仁孝, 黒木 秀記, “ガス拡散電極用触媒層、その製造方法、膜電極接合体および燃料電池”, 特許第 6086497 号. 2017-2-10.
5. T. Yamaguchi, S. Ogura, T. Tamaki, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, H. Kuroki, “Catalyst Layer For Gas Diffusion Electrode, Method For Manufacturing The Same, Membrane Electrode Assembly, And Fuel Cell”, *U.S. Patent*, US9799894B2. 2017-10-24.
6. H. Kuroki, Y. Imura, R. Fujita, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Carbon-free Platinum–Iron Nanonetworks with Chemically Ordered Structures as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10), 9912–9923.
7. New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, 2012.

酸高密度型細孔フィリング薄膜の開発

大柴 雄平、戸松 仁、株式会社日産アーク、山口 猛央

1. はじめに

近年注目を集める燃料電池は、高効率・低環境負荷型の次世代発電システムとして非常に期待されている分野である。とりわけ、固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell: PEFC)は、他の燃料電池システムと比較しても、出力密度が高いことや室温付近での発電が可能であることから、定置用・移動用などの電源として、活発に研究開発が進められている。その中で PEFC 用の電解質材料（電解質膜、触媒層アイオノマー）は、発電性能や発電環境を左右する重要な中枢部材の一つである。広い湿度および温度範囲で高いプロトン伝導性を発現する電解質材料の開発が、この分野のブレイクスルーに必要不可欠である。

従来の電解質材料では、水を介したプロトン伝導が主であるため、水の少ない低湿度環境では著しくプロトン伝導性が低下する。この問題に対して、本グループは、スルホン酸基が高密度に密集した構造(酸高密度構造)を持つ電解質材料において、低湿度環境でもプロトンを高速に伝導する現象(Packed acid mechanism, 図1)を実験と量子化学計算の双方から明らかにしてきた¹⁻⁵。この現象は、酸高密度構造により、プロトン移動と再配向がそれぞれ起こりやすい距離が形成され、水が大きく運動しなくても、プロトンが連続的に移動し得る。

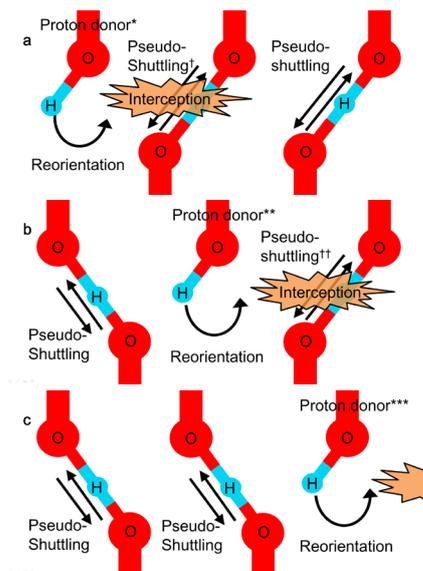


図 1. ホッピングによるプロトン伝導機構 (Packed acid mechanism)

この研究成果を活かし、本グループでは、図2に示す酸高密度構造を持つ高 IEC(Ion exchange capacity: IEC)細孔フィリング薄膜を開発し、高温低湿度環境で高いプロトン伝導性を示すことに成功した⁶。この膜は、高い機械強度を有する超高分子量ポリエチレン多孔質基材細孔内に、高いスルホン酸基密度(高 IEC)のパーフルオロスルホン酸(polyperfluorosulfonic acid: PFSA)ポリマーを充填した膜厚 7 μm の非常に薄い電解質膜である。

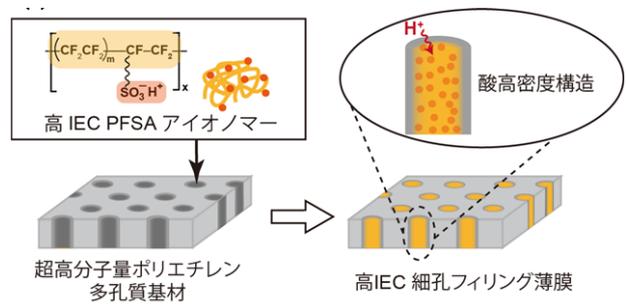


図 2. ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA ポリマーを充填した高 IEC 細孔フィリング薄膜の模式図。

図3に市販の低 IEC キャスト膜(Nafion 211)、高 IEC キャスト膜、高 IEC 細孔フィリング薄膜の湿潤時の面積変化率(図 3a)と 80℃でのプロトン伝導性の湿度依存性(図 3b)を示す。図3に結果から分かるように、市販の低 IEC キャスト膜(Nafion 211)では、低湿度下で低いプロトン伝導性を示す。一方で、高 IEC キャスト膜の場合、低湿度で高いプロトン伝導性を示すものの、水に対して極度に膨潤するため、燃料電池への応用が困難である。本グループの細孔フィリング薄膜は、機械強度の高い基材で電解質ポリマーの膨潤を抑えるため、湿潤時でもほぼ膨潤しない(面積変化率が小さい, 図 3a)。さらに、高いスルホン酸基密度を有するため、高温低湿度においても優れたプロトン伝導性(図 3b)を示す。このように、多孔質基材の微小な細孔空間内へ電解質ポリマーを充填する細孔フィリング法は、酸高密度構造の構築や膨潤抑制の観点から非常に有用なアプローチである⁷⁻¹⁰。

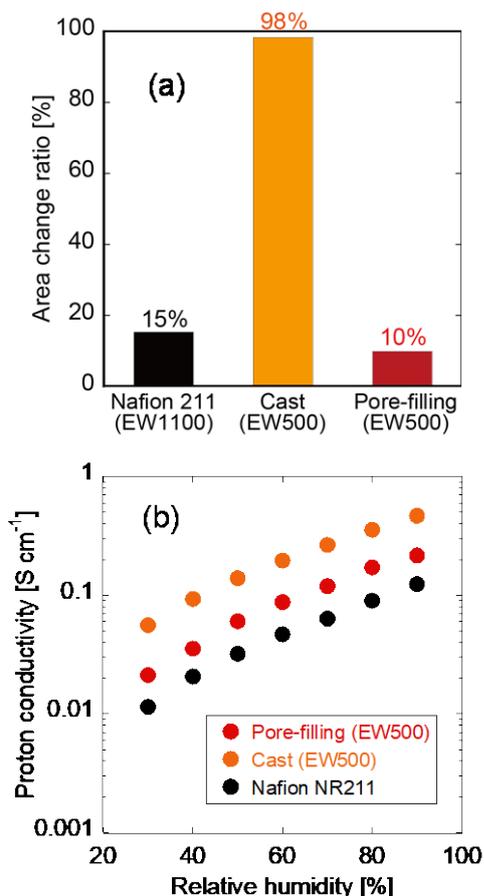


図3. 市販の低 IEC ナフィオン膜、高 IEC キャスト膜、高 IEC 細孔フィリング薄膜の(a) 湿潤時の面積変化率と(b) 80℃でのプロトン伝導性の湿度依存性

本実用化実証事業では、高 IEC 細孔フィリング薄膜の構造制御およびプロトン伝導チャンネル構造の解析を行った。高温低湿度環境下での高速プロトン伝導に必要な構造因子を明確にすることで、膜のさらなる高性能化へフィードバックできる。

2. 実験、結果及び考察

2.1. 高 IEC 細孔フィリング薄膜の作製条件の検討

高 IEC 細孔フィリング薄膜の作製は、高 IEC の PFSA ポリマーの溶液を膜厚 6 μm のポリエチレン多孔質基材上に滴下し、徐々に乾燥させることで、細孔内部までポリマーを充填させる。そこで、本研究は、PFSA ポリマーを多孔質基材に充填する条件を検討し、膜作製条件がプロトン伝導性に与える影響を調査した。

まず、異なる溶媒に溶解させた高 IEC の PFSA ポリマー溶液を用い、細孔フィリング薄膜の作製を行った。ここでは、溶媒として、水/エタノール混合溶媒(H₂O:EtOH = 2/1 重量比)と *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を用い、20℃で乾燥させ、PFSA ポリマーを多孔質基材細孔内に充填させた。図 4a に異なる溶媒で作製した高 IEC 細孔フィリン

グ薄膜の 80℃でのプロトン伝導性を示す。興味深いことに、同じ材料を用いたにも関わらず、充填溶媒の違いによって、異なるプロトン伝導性が示し、水/エタノール混合溶媒を用いた膜が高い伝導性を示した。特に、低湿度での伝導性の差が顕著である。図 4b に示すように、40% RH の低湿度において、DMF 溶媒よりも水/エタノール混合溶媒を用いた方がプロトン伝導における活性化エネルギーは低い値を示した。すなわち、水/エタノール混合溶媒を用いた細孔フィリング薄膜は低湿度で、よりプロトンを伝導しやすいことが示唆された。既往の文献において、PFSA ポリマーは溶媒中で異なるモルフォロジー(シリンダー型、凝集型など)を取るということが報告されている¹¹。このことから、充填する際の溶媒は、細孔内のポリマー構造(酸高密度構造)、延いてはプロトン伝導性に強く影響を及ぼすと推測された。

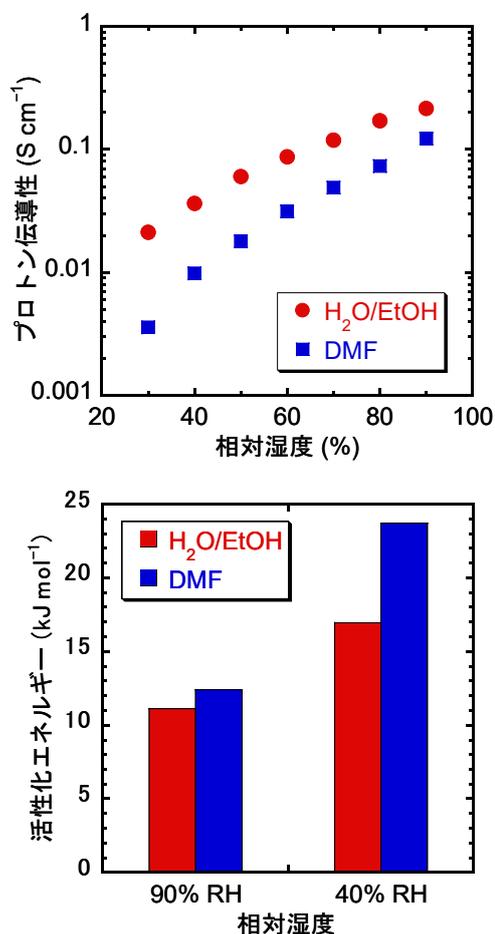


図4. 異なる溶媒(H₂O/EtOH または DMF)を用いて作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜の(a) 80℃でのプロトン伝導性と(b) 90% RH, 40% RH での活性化エネルギー

続いて、水/エタノール混合溶媒を用いて、PFSA ポリマーを充填する際の乾燥温度(20, 60, 100℃)を変化させて高 IEC 細孔フィリング薄膜を作製した。その結果、図 5 に示すように、より低温の乾燥温度でポリマーを充填させた細

孔フィリング薄膜が高いプロトン伝導性を示した。このことから、高温での急速な乾燥では細孔内でプロトン伝導パスが十分に形成されず、低温で緩やかに乾燥させると連続的なプロトン伝導パスが発達しやすい可能性が示唆された。

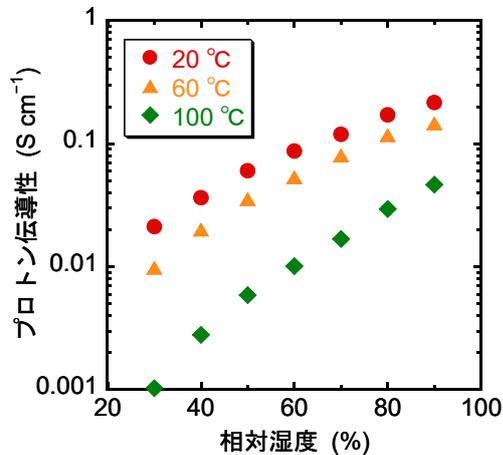


図5. 異なる乾燥温度(20, 60, 100 °C)で作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜の 80°Cでのプロトン伝導性

以上の結果から、高 IEC 細孔フィリング薄膜のプロトン伝導性は、同じ材料を用いたとしても、その作製条件に大きく影響されることを見出した。プロトン伝導性の違いは細孔内部のプロトン伝導チャンネル構造（酸高密度構造）が異なるためと考えられる。そこで、本研究では、日産アークと共同で、高 IEC 細孔フィリング薄膜の詳細な構造解析を行った。

2.2. 高 IEC 細孔フィリング薄膜の構造解析

市販ナフィオン膜に代表される PFSA キャスト膜はスルホン酸基が集合したチャンネル構造を有しており、そのチャンネル構造を介してプロトンを伝導することが知られている。しかしながら、高 IEC 細孔フィリング薄膜に関しては、ポリエチレン多孔質基材のミクロな細孔内部に充填されたポリマー構造はこれまで不明であった。

そこで本研究は、日産アークとの共同研究で、クライオプラズマ集束イオンビーム(Cryo-PFIB)を用いて、冷却下で高 IEC 細孔フィリング薄膜の薄い切片を作製し、膜内部のナノ構造を TEM-EDX 測定から観察した。高 IEC 細孔フィリング薄膜は、高 IEC の PFSA ポリマーの溶液(溶媒には、水/エタノール混合溶媒(H₂O:EtOH = 2/1 重量比)を使用)を膜厚 6 μm のポリエチレン多孔質基材上に滴下し、徐々に乾燥させることで、細孔内部までポリマーを充填させることで作製した。

EDX マッピングから内部に充填した高 IEC の PFSA ポリマー由来の F, S 元素の分布が観察された。F 元素は PFSA ポリマーの主鎖骨格に由来し、S 元素は PFSA ポリマーの

プロトン伝導を担うスルホン酸基に由来する。TEM-EDX の結果から、基材細孔内部にスルホン酸基が集合した構造(S 元素が濃い部分)が観察され、充填ポリマーはチャンネル構造を形成することが示唆された。この様に、高 IEC 細孔フィリング薄膜内部のミクロ構造を解析することに初めて成功した。

3. まとめ及び今後の展望

本研究は、高 IEC の PFSA ポリマーを膜厚 6 μm のポリエチレン多孔質基材に充填した高 IEC 細孔フィリング薄膜において、その作製条件(充填時の溶媒や乾燥温度)がプロトン伝導性に大きく影響することを見出した。さらに、日産アークとの共同研究において、高 IEC 細孔フィリング薄膜は、細孔内部にプロトン伝導チャンネル構造(酸高密度構造)を有することを明らかにした。

本研究は、高 IEC 細孔フィリング薄膜の詳細な構造解析を引き続き進めており、細孔内のプロトン伝導チャンネル構造とプロトン伝導性の関係性を明らかにすることで、細孔フィリング薄膜のさらなる高性能化にフィードバックさせる。

【参考文献】

1. G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, and T. Yamaguchi, "Proton conducting phosphated zirconia-sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide temperature PEMFC operation", *Electrochemical Communications*, 2006, 8, 133–136.
2. T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita, and T. Yamaguchi, "The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids", *Chemical Science*, 2014, 5, 4878–4887.
3. T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai and T. Yamaguchi, "Differentiating Grotthuss Proton Conduction Mechanisms by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Analysis of Frozen Samples", *Analytical Chemistry*, 2014, 86(19), 9362–9366.
4. T. Ogawa, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, "Proton Conductivity of Organic-Inorganic Electrolyte for Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Chemistry Letters*, 2017, 46, 204–206.
5. T. Ogawa, H. Ohashi, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, "Proton Diffusion Facilitated by Indirect Interactions Between Proton Donors Through Several Hydrogen Bonds", *Chemical Physics Letters*, 2019, 731, 136627.
6. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, "Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 2018, 394, 67–73.

7. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, "Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures", *Macromolecules*, 1991, 24, 5522–5527.
8. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, "Polymer electrolyte membranes with pore-filling structure for a direct methanol fuel cell", *Advanced Materials*, 2003, 15, 1198–1201.
9. T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, and N. Hara, "An Extremely Low Methanol Crossover and Highly Durable Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells", *Advanced Materials*, 2007, 19, 592–596.
10. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, and T. Yamaguchi, "Rapid proton conduction through unfreezable and bound water in a wholly aromatic pore-filling electrolyte membrane", *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 2009, 4656–4663.
11. C. Ma, T. Yu, H. Lin, Y. Huang, Y. Chen, U. Jeng, Y. Lai, and Y. Sun, "Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting", *Polymer*, 2009, 50, 1764–1777.

酸高密度構造型細孔フィリング薄膜を用いた 高温低湿度対応膜電極接合体の開発

大柴 雄平、戸松 仁、小坂 恵夢、山口 猛央

1. はじめに

本グループでは、前項で示したように、高温・低湿度環境下で優れたプロトン輸送特性を示す高 IEC 細孔フィリング薄膜の開発に成功している¹。PEFC においては水管管理が重要であり、幅広い湿度および低温から 100℃までの幅広い温度での効率的な運転が可能となれば、システムが簡便となり、信頼性向上、低コスト化だけでなく、総合効率も向上する。本グループで開発した高 IEC 細孔フィリング薄膜は、高い膨潤抑制能と高温低湿度での高いプロトン伝導性を両立する膜であり、さらに薄膜化も達成している。電解質膜の薄膜化は、膜電極接合体(Membrane-electrode assembly: MEA)での運転において非常に重要な要素である。PEFC の高温・低湿度運転を行う際、電解質膜の薄膜化は、拡散距離が短くなることからアノード・カソード間の水透過を促進し、MEA 全体での湿度管理を容易にする。さらに薄膜化はイオン伝導抵抗の低減にもつながる。

本グループは、有望シーズ展開事業において、高 IEC 細孔フィリング薄膜(膜厚 7 μm)を組み込んだ MEA(図 1)の開発にも取り組んできた¹。

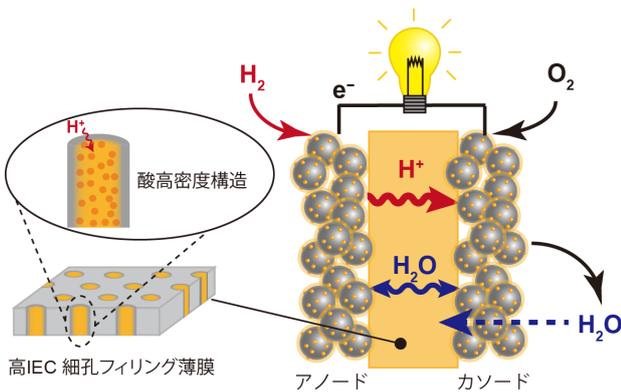


図 1. 酸高密度型高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた膜電極接合体(MEA)の模式図

図 2a, b にセル温度 80℃、アノード側に H₂、カソード側に O₂ を供給し、ガス入口湿度を変化させた発電試験結果 (IV カーブ) を示す。比較として、市販ナフィオン膜(Nafion 211、膜厚 25 μm)を用いた結果も示す。図 2b から、細孔フィリング薄膜を用いた場合、アノード、カソード共に相対湿度 20%、30%の低湿度環境においても、高い発電性能

を示しており、相対湿度の依存性が小さい。一方で、市販膜においては、湿度が下がるに従い、顕著な性能低下が確認された(図 2a)。

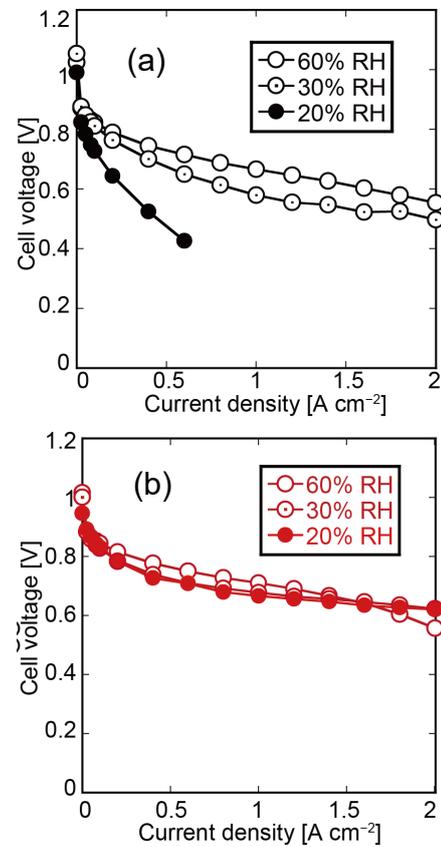


図 2. (a) 低 IEC 市販膜、(b) 高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転での燃料電池発電性能。運転条件：80℃、20~60% RH

更なる高温運転での発電試験結果を図 3a, b に示す。ここでは、ガス入口湿度を 30% RH で一定とし、セル温度を 80~100℃と変化させた。90℃、100℃の高温運転においても、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA(図 3a)は、市販膜(図 3b)よりも高い電池性能を示した。高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いることで、100℃、30% RH の高温低湿度運転において出力密度は 1 W cm⁻²に達した。この様に、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、従来の

膜では実現できなかった高温低湿運転での高い発電性能を発現することに成功した。

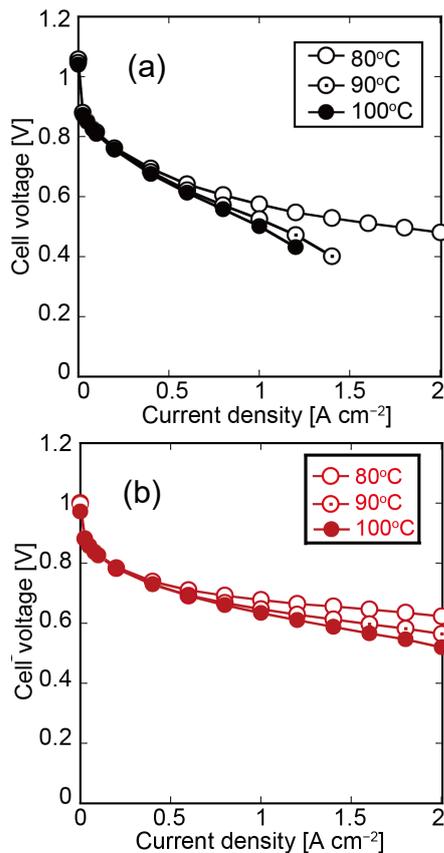


図 3. (a) 低 IEC 市販膜、(b) 高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転での燃料電池発電性能。運転条件：80~100°C, 30% RH.

そこで、本実用化実証事業では、高温低湿運転での高い発電性能の要因を詳細に探るために、MEA 内部の水移動に着目した評価・解析を行った。さらに、高 IEC 細孔フィリング薄膜の実用化に向けて、MEA 実作動環境下での高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性評価および劣化メカニズムの解明に取り組んだ²。

2. 実験、結果及び考察

2.1. 高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転

図 2, 3 で示した高温低湿度運転での高い発電性能の要因を調査するために、電流遮断法から求めた膜 IR 損を比較すると、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、市販ナフィオン膜の MEA よりも顕著に IR 損が小さいことが確認された(図 4)。この IR 損の低減が高温低湿度運転での電池性能の向上につながったと示唆された。また、ナフィオン膜の場合、電流密度に対して、線形に IR 損が増加するのに対して、細孔フィリング薄膜の場合は、電流密度が高くなると IR 損の増加が小さくなる傾向が観察され

た。そこで、本研究は、MEA 内部の水移動に着目して、IR 損低減の要因を調査した。高温低湿度で電流を印加し、アノードおよびカソード出口の湿度を精密露点計で評価したところ、細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、アノードとカソードの湿度は同程度であり、MEA 全体でバランスのとれた湿度であることが確認された。一方で、膜厚の厚いナフィオン膜においては、アノード側で低い湿度を示した。カソード側では反応により水が生成する。細孔フィリング薄膜の場合、ナフィオン膜よりも薄膜であるため、高い水透過度を示す。つまり、細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、カソードでの生成水によって、MEA 全体で高い湿度を維持し、膜 IR 損の低減につながったと示唆された。このことから、細孔フィリング薄膜を用いた MEA における高温低湿度運転での高い発電性能は、薄膜化による水透過の促進が要因の一つであることが明らかとなった。

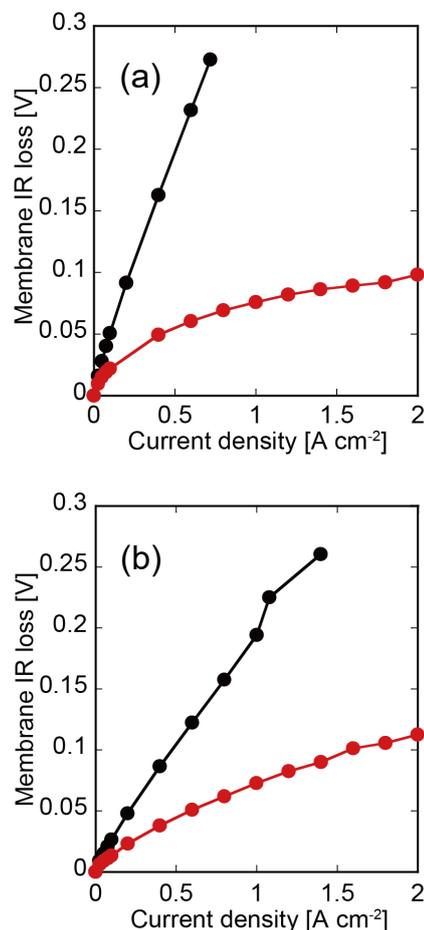


図 4. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜、(●) 市販ナフィオン膜を用いた MEA の高温低湿度運転における膜 IR 損。運転条件: (a) 80°C, 20% RH, (b) 100°C, 30% RH

さらに、膜を透過する水素クロスオーバー量(膜を通過してアノードからカソードに透過する水素の量)を MEA での電気化学測定から評価した。市販ナフィオン膜(膜厚 25

μm)または低 IEC 細孔フィリング薄膜(膜厚 7 μm)を用いた MEA の水素クロスオーバー電流値の相対湿度依存性を図 5 に示す。一般的に、膜が薄くなれば、水素クロスオーバー量は増加するが、細孔フィリング薄膜は、膜厚が市販膜の 1/4 ほどであるにもかかわらず、市販膜と同程度の水素クロスオーバー量を示した。これは、細孔フィリング薄膜では、超高分子量ポリエチレン基材が内部の電解質ポリマーの膨潤を効果的に抑制したことにより、水素クロスオーバー量を低減したと考えられる。

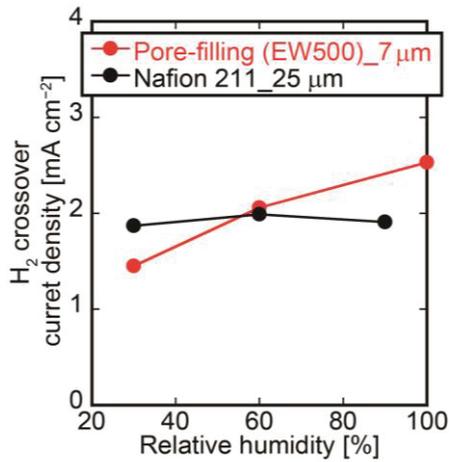


図 5. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜、(●) 市販ナフィオン膜 (Nafion 211)を用いた MEA における水素クロスオーバー電流密度。運転条件: 80°C, 30~100% RH

2. 2. 高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の耐久性評価

本研究では、実用化を見据えて、高温低湿度運転における高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性を評価した。ここでは、膜の化学的耐久性を評価する加速試験として、開回路電圧(Open circuit voltage: OCV)保持試験を行った。OCV 保持試験の標準プロトコル³は、90°C、30% RH であるが、本研究では 100°C 以上の高温運転を指向し、より過酷な 110°C、30% RH の条件で OCV 保持試験を行った。

図 6a に示すように、高 IEC 細孔フィリング薄膜(膜厚 9 μm)は、市販ナフィオン膜(膜厚 25 μm)よりも薄膜であるにもかかわらず、同程度の OCV 保持性能を示した。また、膜を介してアノードからカソードに透過する水素クロスオーバー量(水素クロスオーバー電流密度)においても、同程度の保持時間でクロスオーバー量の増加が確認された(図 6b)。

さらに、アノード、カソード出口側の排水に含まれるフッ化物イオンの量から膜劣化を評価した。図 7 に示すように、ナフィオン膜を用いた MEA では高いフッ化物イオン排出速度を示しており、膜の著しい化学的劣化が示唆された。一方で、細孔フィリング薄膜では、非常に低いフッ化物イオン排出速度を示した。

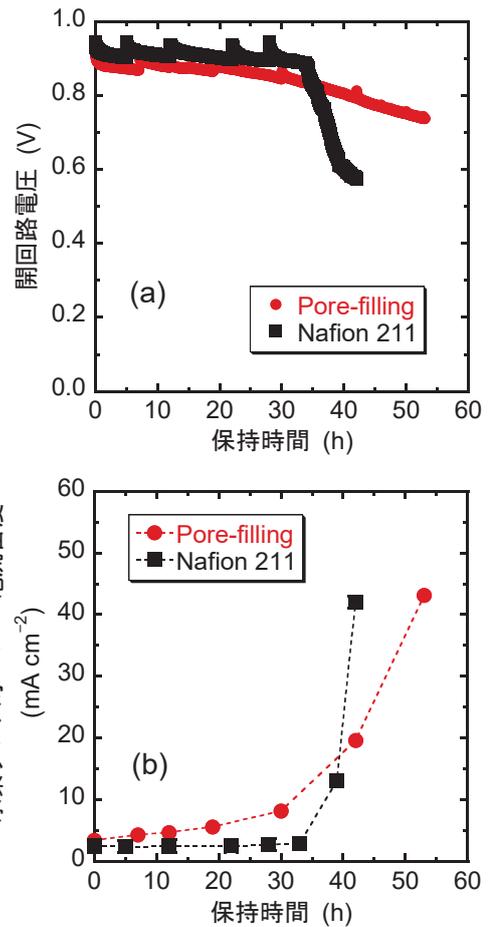


図 6. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜及び(■) 低 IEC 市販膜を用いた MEA の OCV 保持耐久性。(a, b) 110°C, 30% RH での OCV 保持試験における(a) OCV と(b) 水素クロスオーバー電流密度の時間変化

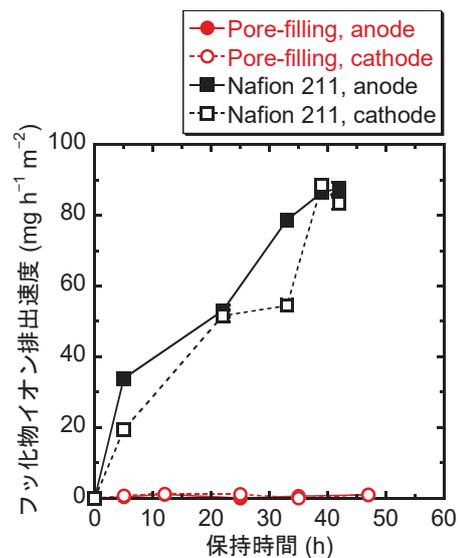


図 7. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜および(■) 市販ナフィオン膜を用いた MEA の OCV 保持試験におけるフッ化物イオン排出速度の時間変化

続いて、OCV 保持試験前後の膜構造の解析を行い、膜劣化機構を議論した。図 8a の膜断面 SEM 像で示すように、初期のナフィオン膜は 29 μm の膜厚を有する。一方で、OCV 保持試験後の MEA 断面 SEM 像(図 8b)から、膜厚は約 6 μm まで大きく減少することが分かった。市販ナフィオン膜を用いた MEA では、既往の文献⁴においても OCV 保持後に膜厚が減少することが報告されている。これは、OCV 保持試験中に生成するラジカル種により膜が化学的に劣化することに起因する。ナフィオン膜の化学的劣化は、膜の分解生成物に由来するフッ化物イオンの排出速度が大きいことから示唆されている。

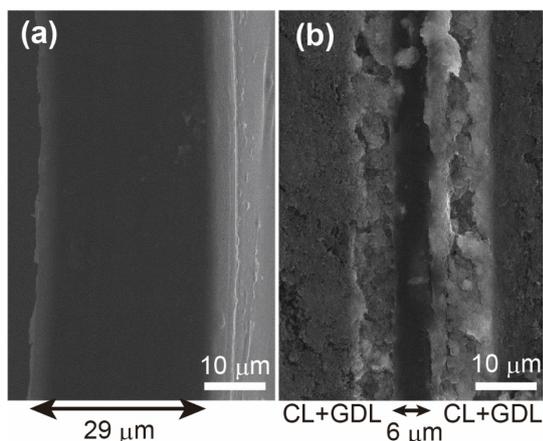


図 8. (a) 市販ナフィオン膜の断面 SEM 像、(b) 110°C、30% RH での OCV 保持試験後におけるナフィオン膜を用いた MEA の断面 SEM 像

一方で、細孔フィリング薄膜においては、図 9a, c に示すように、OCV 保持試験後も膜厚が保持されていることが確認された。さらに、OCV 保持試験中のフッ素放出量も極めて少なかった。これは、図 9b, d に示す膜の F 元素マッピングからもサポートされており、細孔フィリング薄膜においては OCV 試験後の PFSA ポリマーに起因する F の漏出は僅かであった。細孔フィリング膜は、基材による高い膨潤抑制能が燃料の透過を抑制する^{1,5,6}。このことから、劣化を引き起こすラジカル種も同様に、細孔フィリング膜の内部への拡散は抑制され、内部に充填された PFSA ポリマーの劣化が抑えられたと考えられる。この様に、従来のナフィオン膜と細孔フィリング薄膜は、MEA 運転(OCV 保持)時に異なるメカニズムで劣化することが示唆された。

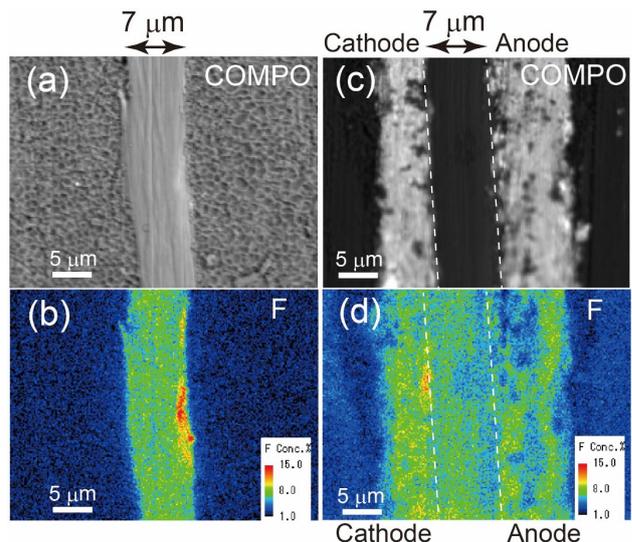


図 9. (a, b) 高 IEC 細孔フィリング薄膜の断面 SEM 像と F 元素マッピング、(c, d) 110°C、30% RH での OCV 保持試験後における高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の断面 SEM 像と F 元素マッピング

3. まとめ及び今後の展望

本研究は、高 IEC 細孔フィリング薄膜を組み込んだ MEA に関して、水移動に着目した調査を行い、薄膜化による高い水透過度が MEA 全体での適切な湿度管理を実現し、高温低湿度運転での高い発電性能につながったことを明らかにした。さらに、高 IEC 細孔フィリング薄膜は市販膜より薄いにも関わらず、同程度の水素クロスオーバー量であり、ガス透過阻止性に優れた膜であることも確認された。

加えて、細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、市販のナフィオン膜よりも薄いにも関わらず、同程度の OCV 保持性能を有する化学的耐久性に優れた膜であることを実証した。細孔フィリング薄膜において高い化学耐久性を示すのは、化学的に強い超高分子量ポリエチレン多孔基材を用いたためと考えられる。

高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、従来の膜では実現できなかった 100°C、低湿度での高い電池性能を実現している。100°C以上の高温運転は水の潜熱を回収できるため、発電効率の向上につながる重要な結果である。さらに、細孔フィリング薄膜は高い膨潤抑制能と高いプロトン伝導性に加え、薄膜であるにも関わらず、ガス透過阻止性も高いことが分かった。このことから、高 IEC 細孔フィリング薄膜は、燃料電池電解質膜の必要性能を満たしており、次世代 PEFC に対して非常に有望な膜であることが示された。

【参考文献】

1. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, “Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 2018, 394, 67–73.
2. Y. Oshiba, M. Kosaka, and T. Yamaguchi, “Chemical Durability of Thin Pore-filling Membrane in Open-circuit Voltage Hold Test”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(54), 28996–29001.
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, 2012.
4. W. Liu and M. Crum, “Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part I. Chemical Durability”, *ECS Transactions*, 2006, 3(1), 531–540.
5. T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, and N. Hara, “An Extremely Low Methanol Crossover and Highly Durable Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells”, *Advanced Materials*, 2007, 19, 592–596.
6. H. Jung, H. Ohashi, T. Tamaki, and, T. Yamaguchi, “Improvement in Thermal Stability of Anion-exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Controlling Water State”, *Chemistry Letters*, 2013, 42(1), 14–16.

業 績

【原著論文】

1. Hidenori Kuroki, Yu Imura, Ryosuke Fujita, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
“Carbon-free Platinum-Iron Nanonetworks with Chemically Ordered Structures as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells”
ACS Applied Nano Materials, 3(10), 9912–9923 (2020).
DOI: 10.1021/acsnm.0c01962
2. Roby Soni, Shoji Miyanishi, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
“Pure Water Solid Alkaline Water Electrolyzer Using Fully Aromatic and High-Molecular-Weight Poly-(fluorene-alt-tetrafluorophenylene)-Trimethyl Ammonium Anion Exchange Membranes and Ionomers”, ACS Applied Energy Materials, in press, (2021).
DOI: 10.1021/acsaem.0c01938

【総説】

1. 田巻孝敬、山口猛央
「高性能・高耐久な担体フリー・ナノ粒子連結触媒 - 燃料電池・水電解への展開 -」
クリーンエネルギー, 29(5), 6–9 (2020).
2. 黒木秀記
「固体高分子形燃料電池におけるナノ構造体触媒の研究動向」
化学工学会誌, 84(11), 598 (2020).
3. 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「水素・燃料電池・水電解技術の未来とナノ粒子を連結した担体フリー電気化学触媒」
鉱山, 73(9), 20–31 (2020).

【口頭発表】

(招待・依頼講演)

・国内学会

1. 山口猛央
「水素・燃料電池・水電解技術の未来と金属ナノ粒子を連結した担体を用いない電気化学触媒」
日本鉱業協会、新材料部会研究会 2020 年度第 1 回講演会、オンライン開催、2020 年 9 月 29 日
2. 山口猛央
「水素・燃料電池技術の必要性和高性能・高耐久燃

料電池のシステム的な設計および開発」

燃料電池開発情報センター(FCDIC)、研究会「燃料電池・水素技術の基礎と応用」、オンライン開催、2020 年 10 月 14 日

(一般講演)

・国際学会

1. Hidenori Kuroki, Yu Imura, Ryosuke Fujita, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
“Carbon-Free Connected Platinum-Iron Catalysts with Enhanced Chemically Ordered Structures as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts for PEFCs”
PRiME 2020, Digital meeting, October 4–9 (2020).
2. Yoshiyuki Sugita, Takanori Tamaki, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
“Carbon-free connected Ir-Ru nanoparticle catalysts for polymer-electrolyte water electrolysis”
PRiME 2020, Digital meeting, October 4–9 (2020).
3. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, Meguru Kosaka, and Takeo Yamaguchi
“Thin pore-filling polymer electrolyte membranes and their chemical durability for polymer electrolyte fuel cells”
ICOM 2020, Digital meeting, December 9 (2020).

・国内学会

1. Liao Qiancheng、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「Structural Control of Connected Pt-Co Catalysts for Enhanced Oxygen Reduction Performances」
化学工学会第 51 回秋季大会、オンライン開催、2020 年 9 月 24 日
2. 大平啓志郎、黒木秀記、大柴雄平、山口猛央
「固体高分子形燃料電池の高電圧運転に向けた水による白金酸化挙動の評価」
化学工学会第 51 回秋季大会、オンライン開催、2020 年 9 月 24 日
3. 黒木秀記、井村悠、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
「PEFC 用高耐久酸素還元触媒のための超格子 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第 51 回秋季大会、オンライン開催、2020 年 9 月 25 日
4. 杉田佳之、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央

「固体高分子形水電解用 Ir-Ru ナノ粒子連結触媒の構造制御」

化学工学会第 51 回秋季大会、オンライン開催、2020 年 9 月 25 日

5. 鈴木瑛斗、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「固体アルカリ燃料電池におけるギ酸塩酸化用 Pd 系コアシェル型ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第 51 回秋季大会、オンライン開催、2020 年 9 月 25 日
6. 田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央
「固体高分子形燃料電池カソード用ナノ粒子連結触媒の開発」
第 46 回固体イオニクス討論会、オンライン開催、2020 年 12 月 9 日
7. 杉田佳之、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央
「固体高分子形水電解用 IrRu ナノ粒子連結触媒の表面構造制御」
化学工学会第 86 年会、オンライン開催、2021 年 3 月 20 日
8. 黒木秀記、Roby Soni、宮西将史、山口猛央
「高分子量全芳香族高分子電解質を用いた固体アルカリ水電解用膜電極接合体の開発」
化学工学会第 86 年会、オンライン開催、2021 年 3 月 21 日
9. 鈴木瑛斗、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「固体アルカリ燃料電池におけるギ酸塩酸化用担体フリーPdRu ナノ粒子連結触媒の構造制御」
化学工学会第 86 年会、オンライン開催、2021 年 3 月 22 日
10. 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「PEFC 酸素還元反応用カーボンフリーナノ粒子連結触媒の開発」
日本化学会第 101 春季大会、オンライン開催、2021 年 3 月 22 日
11. 杉田佳之、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央
「固体高分子形水電解のための IrRu ナノ粒子連結触媒の表面構造制御」
電気化学会第 88 回大会、オンライン開催、2021 年 3 月 23 日

【特許】

- (1) 国内特許出願 1 件