

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア  
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」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月

研究代表者：山口 猛央  
(東京工業大学科学技術創成研究院  
教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1)実施概要

本研究では、エネルギーキャリアを高効率に電気へ変換する液体燃料直接型燃料電池の開発へ向けて、1) 高性能かつ高耐久な固体アルカリ燃料電池の触媒・触媒層、および 2) 膜電極接合体(MEA)の開発基盤を構築することを目的としている。

1) 触媒・触媒層の開発基盤の構築では、1-1) アルカリ環境での従来触媒の重要な課題であるカーボン担体表面の腐食による触媒粒子の脱離を解決するカーボンフリー中空ナノカプセル触媒(以下、金属ナノ粒子連結触媒)、1-2) 脱Pt化へ向けたヘテロ元素高密度コードープカーボン触媒の開発、1-3) 再生反応も考慮して選定したギ酸塩溶液を用いるエネルギーキャリアシステムにおけるギ酸アニオン酸化用 Pd 系触媒の開発、1-4) 触媒の構造・電子状態および反応解析による触媒開発基盤の構築を行った。

1-1) 金属ナノ粒子連結触媒の開発では、アルカリ環境における従来型触媒の課題であるカーボン表面の腐食による触媒粒子の脱離を解決するため、東京工業大学の山口グループおよび神奈川県立産業技術総合研究所の黒木グループが共同で、カーボン担体を用いず、アルカリ中で安定な金属のみで触媒層を構成できるカーボンフリー・金属ナノ粒子連結触媒の開発を行った。得られた触媒はアルカリ環境下のカーボン腐食を加速する耐久性試験に対して安定であり、かつ市販 Pt/C 触媒より約 5 倍高い酸素還元活性を示した。また、さらなる高耐久化へ向けて規則構造を向上させる合成法や、プロセス簡略化のための合成法も開発した。1-2) ヘテロ元素コードープカーボン触媒の開発では、ノリタケの Anilkumar グループで Co, Zn, Fe を含む 3 元系 Zeolitic imidazolate framework を熱処理することにより得られる Pt フリー・ヘテロ元素コードープカーボン触媒を開発し、市販 Pt/C 触媒をわずかに上回る活性・耐久性を得た。同触媒を用いた酸アルカリ・ハイブリッド燃料電池では、使用する貴金属量を大幅に低減し、従来の 1/20 の貴金属使用量で一定の発電性能を得た。1-3) ギ酸アニオン酸化用 Pd 系触媒の開発はノリタケの Anilkumar グループにより実施し、1-4) で示す触媒の反応解析により明らかとなった新たなギ酸アニオン酸化反応機構に基づいて触媒設計を行い、CeO<sub>2</sub> との複合化や Ru、Ni との合金化により、高活性を示すギ酸塩酸化活性を示す触媒の開発に成功した。1-4) の触媒開発基盤の構築は日産アークの今井グループにより実施し、1-1) から 1-3) で開発した触媒の構造・反応解析を行った。特に 1-3) のギ酸塩酸化触媒の開発では、従来主流とされてきた CO 被毒が起こらないとする反応機構とは異なり、アルカリ溶液中での Pd 上のギ酸塩酸化反応において CO 被毒が起こる新たな反応機構を提案した。解析結果を 1-3) のギ酸塩触媒開発へフィードバックし得られた高活性化触媒についても検証を行い、吸着 OH の供給による Pd 上の被毒種 CO の酸化促進が高活性化要因であることを明らかにした。

2) 膜電極接合体(MEA)の開発基盤構築では、固体アルカリ燃料電池における重要課題であるアニオン伝導性ポリマーの耐久性向上へ向けて、東京工業大学の山口グループで新たに提案したアニオン伝導性ポリマーの分解挙動に基づき、分解の起点となるエーテル結合を含まず、かつ主鎖構造へ折り曲がり構造を導入して溶媒への溶解性を付与した高耐久かつ製膜性に優れたアニオン伝導性ポリマーを開発した。また、高性能・高耐久な触媒と電解質を組み合わせた MEA を開発して直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池の発電試験を行い、200 mW/cm<sup>2</sup> を超える高い出力密度とともに、従来困難であった 80 °C において 150 時間にわたる安定な発電性能が得られ、高出力密度と高耐久性の両立に成功した。また、MEA のさらなる高性能・高耐久化へ向けて、クライオ電顕による加湿触媒層の観察を行い、開発したアニオン伝導性ポリマーが発電試験条件で高耐久であることを示した。また、電極触媒層および液体燃料を供給するチャンネル・拡散層での物質移動を考慮した直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池モデリングを行い、液体燃料を直接供給する燃料電池において高出力密度を達成するために触媒層外側の物質移動が重要であることを示した。計算結果を基に拡散層を改善し、330 mW/cm<sup>2</sup> のさらなる高い出力密度を実現した。さらに、ギ酸塩の再生反応について検証し、バイポーラ膜を用いた電解システムで炭酸アニオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)から直接ギ酸アニオンを生成できることを明らかにした。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1.

概要: エネルギーキャリアとなる液体燃料の直接利用や Pt 使用量の低減が期待される固体アルカリ燃料電池の重要課題であるアニオン伝導性ポリマーの耐久性向上に向けて、本研究グループが明らかにした新たな分解機構にもとづき、分解の起点となるエーテル結合を含まず、かつ主鎖構造へ折り曲がり構造を導入して溶媒への溶解性を付与した高耐久かつ製膜性に優れたアニオン伝導性ポリマーを開発した。得られたポリマーはアルカリ・ラジカルに対して高耐久性を示した。

2.

概要: 常温から 100°C 程度の低温で作動する燃料電池では Pt 使用量の低減が強く求められている。本研究では、酸素還元反応を行うカソード触媒として、Pt フリー・ヘテロ元素ドーパカーボンの開発を行った。本触媒は Co, Zn, Fe を含む 3 元系 Zeolitic imidazolate framework (ZIF) を熱処理することにより得られ、アルカリ溶液中で市販の Pt/C 触媒をわずかに上回る高活性・高耐久性を示した。また、得られた活性・耐久性は類似研究の最高性能に匹敵するものであった。

3.

概要: アルカリ溶液中での Pd 上のギ酸塩酸化反応において、従来は CO 被毒が起こらない反応機構に基づく研究開発が主流であったが、オペランド XAFS 測定により、CO 被毒が起こることが示された。本研究で明らかにした新たな反応機構に基づき、CO 被毒を抑制する触媒設計を行い高活性化に成功した。さらに、開発した触媒についてもオペランド XAFS 測定を行い、吸着 OH の供給による被毒種 CO の酸化促進が高活性化要因であることを明らかにした。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要: 本研究で開発した金属ナノ粒子連結触媒をカソード、高耐久性アニオン伝導性ポリマーをアイオノマーおよび電極と電解質膜の接合部に用いた MEA を作製し、再生可能エネルギーのエネルギーキャリアとして選定したギ酸塩溶液を燃料に用いて、300 mW/cm<sup>2</sup> 以上の出力密度が得られた。また、従来研究では安定な発電が困難とされてきた 80°C における発電試験において一週間にわたり性能低下がみられず、高出力密度と高耐久性の両立に成功した。

2.

概要: 高耐久アニオン伝導性ポリマーの実用化・量産化に向けて、簡易な合成法の開発が望まれる。本研究では合成ステップ数が少なく簡易に合成できるアニオン伝導性ポリマーを開発した。得られたポリマーは高分子量であり、機械強度に優れた電解質膜の作製が可能となった。一方で、高耐久アニオン伝導性ポリマーの分子量が比較的低い場合でも、電解質膜表面に薄膜被覆することで、化学耐久性や燃料透過阻止性に優れた電解質膜を作製できることを明らかにした。

3.

概要: 液体燃料を供給する直接ギ酸塩溶液型アルカリ燃料電池のモデルとして、電極触媒層の反応・拡散過程、および液体燃料を供給するチャンネル・拡散層での物質移動を考慮したモデリングを行い、触媒層外側の物質移動が重要であることを示した。従来のガス供給型の水素・空気燃料電池とは異なる、液体燃料供給用の流路と拡散層を用いれば、大きく性能が向

上することを明らかにした。触媒層外側の物質移動の重要性は従来提案されておらず、他の液体燃料を直接供給する燃料電池等の電気化学デバイスにも展開できる。

<代表的な論文>

1. Shoji Miyanishi, Takeo Yamaguchi, “Highly durable spirobifluorene-based aromatic anion conducting polymer for a solid ionomer of alkaline fuel cells and water electrolysis cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, No.5, pp. 2219-2224, 2019

概要：本研究グループが新たに解明したアニオン伝導性ポリマーの分解機構に基づき、分解の起点となるエーテル結合を含まず、かつ主鎖構造へ折り曲がり構造を導入してポリマーの剛直化を回避して溶解性を付与したスピロビフルオレン構造を主鎖に持つ高分子電解質を開発した。得られたポリマーはアルカリ・ラジカルに対して高い耐久性を示した。

2. Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Yuhei Oshiba, Takeo Yamaguchi et al., “Highly stable membrane-electrode assembly using ether-linkage-free spirobifluorene-based aromatic polyelectrolytes for direct formate solid alkaline fuel cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 438, Article No. 226997, 2019

概要：本研究で開発した高耐久かつ製膜性に優れたスピロビフルオレン構造を主鎖に持つアニオン伝導性ポリマーをアイオノマーおよび電極と電解質膜の接合部に用いたMEAを作製し、再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアとして期待されるギ酸塩溶液を燃料に用いて、約 200 mW/cm<sup>2</sup> の出力密度が得られた。また、従来研究では安定な発電が困難とされてきた 80°C における発電試験において一週間にわたり性能低下がみられず、高出力密度と高耐久性の両立に成功した。

3. Sreekuttan M. Unni, Gopinathan M. Anilkumar, Hideto Imai, Takeo Yamaguchi et al., “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”, *Sustainable Energy & Fuels*, 1(7), pp1524-1532, 2017

概要：酸素還元反応を行うカソード触媒として、Pt フリー・ヘテロ元素ドーパカーボンの開発を行った。本触媒は Co, Zn, Fe を含む 3 元系 Zeolitic imidazolate framework (ZIF) を熱処理することにより得られ、アルカリ溶液中で市販の Pt/C 触媒をわずかに上回る高活性・高耐久性を示した。また、得られた活性・耐久性は類似研究の最高性能に匹敵するものであった。本論文はカバーページに採用されるとともに、HOT Articles にも選定されており、高く評価されている。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「山口」グループ

研究代表者:山口 猛央 (東京工業大学科学技術創成研究院 教授)

研究項目

・カーボンフリー中空ナノカプセル触媒および MEA の開発と評価

#### ② 「Anilkumar」グループ

主たる共同研究者:G.M. Anilkumar ((株)ノリタケカンパニーリミテド開発・技術本部研究開発センター 研究員)

研究項目

・ヘテロ元素高密度コドープグラフェン触媒の開発と評価

#### ③ 「今井」グループ

研究代表者:今井 英人 ((株)日産アークデバイス機能解析部 部長)

研究項目

・触媒の構造・電子状態および反応解析

#### ④ 「黒木」グループ

主たる共同研究者:黒木 秀記 (神奈川県立産業技術総合研究所研究開発部 常勤研究員)

研究項目

・カーボンフリー中空ナノカプセル触媒の開発

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

インド CSIR と国際的なネットワークを形成し、CSIR に所属し無機材料研究をリードする Hareesh 博士や、燃料電池などの電気化学デバイスの研究をリードする Sreekumar 博士らと触媒研究の一部を共同で推進している。また、CREST 国際強化支援により、Hareesh 博士の研究グループより Sankar 博士、Shijina 氏を招聘し、触媒研究の活性化を図った。2020 年度には、同支援により Sreekumar 博士の研究グループより Nadeema 氏を招聘し、MEA 開発を推進した(新型コロナの影響で遅れて来日)。同支援では、電気化学触媒・解析で著名なインド Tata Institute of Fundamental Research(TIFR)の Narayanan 助教の研究グループからも Sreekanth 博士を招聘し、ギ酸塩再生反応に関する検討を行った。CSIR とのネットワークを中心に、TIFR とのネットワークも加わるなど国際ネットワークが強化されている。