

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

H29 年度
実績報告書

平成 27 年度採択研究代表者

山口 猛央

東京工業大学 科学技術創成研究院化学生命科学研究所
教授

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

§ 1. 研究実施体制

(1)「山口」グループ

- ① 研究代表者:山口 猛央 (東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所、教授)
- ② 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

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・ヘテロ元素高密度コードープグラフェン触媒の開発と評価

(3)「今井」グループ

- ① 主たる共同研究者:今井 英人 (株)日産アークデバイス機能解析部、部長)
- ② 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

- ① 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山口「高効率燃料電池開発」グループ、常勤研究員)
- ② 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. 研究実施の概要

本研究では、性能が高く、耐久性の高い固体アルカリ燃料電池を開発するための基盤を構築することを目標に、**1)** アノードで用いる液体燃料酸化触媒、カソードで用いる酸素還元触媒の開発、および **2)** 電解質膜を組み合わせた膜電極接合体(MEA)の設計開発を行い、液体燃料直接型アルカリ燃料電池の触媒・触媒層および MEA の開発基盤を構築する。

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)の開発を行っている。平成 29 年度は耐久性向上へ向けた検討を行い、本触媒の特徴である連結構造を保持したまま原子レベルの規則度を向上させることで、金属ナノ粒子の肥大化が加速される負荷応答試験に対して活性な表面積の保持率が増加することを示した。**1-2)** 将来的な脱 Pt 化へ向けたヘテロ元素高密度コードープグラフェン触媒^[1,2]では、Metal Organic Framework の一種を焼成することにより得られ、市販 Pt/C 触媒を僅かに上回る高活性を示すヘテロ元素コードープカーボン触媒^[3]について耐久性の評価を行い、電位サイクルの上限電位が活性保持率へ与える影響を評価するとともに、得られた触媒を用いた膜電極接合体(MEA)の開発に着手した。また、再生反応も考慮した検討をもとに、ギ酸塩溶液を用いたエネルギーキャリアシステムを提案し、平成 29 年度から新たに **1-3)** アルカリ環境下でのギ酸酸化用 Pd 触媒の開発に着手し、Pd と Ru や Co との合金化や、Pd と CeO₂ との複合化により、Pd 単体と比較して高いギ酸酸化活性が得られた。さらに、**1-4)** 触媒開発基盤の構築へ向けて、ギ酸酸化用 Pd 触媒について電気化学-X 線光電子分光法(EC-XPS)、オペランド X 線吸収分光法(XAFS)を用いた解析を行った結果、アルカリ溶液中での Pd 上のギ酸酸化反応について従来とは異なるメカニズムを示唆する結果が得られ、高活性なギ酸酸化活性を示す触媒の設計指針が得られた。

2) の液体燃料直接型固体アルカリ燃料電池の MEA 開発基盤構築では、**2-1)** 本研究で明らかにしたアニオン伝導性ポリマーの分解機構^[4]をもとに、高性能・高耐久かつ製膜性に優れた材料として提案している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について、イオン官能基容量の制御により高いイオン伝導性を有する材料を開発した。**2-2)** 開発したナノ粒子連結触媒をカソード、Pd 触媒をアノード、高耐久アニオン伝導性ポリマーを電解質材料として用いた MEA を作製し、ギ酸塩溶液を燃料に用いて 200 mW/cm² の出力密度を得た。さらに、安定な発電が困難とされてきた 80℃において一週間にわたり安定した発電性能を得ることに成功した。

今後は、これまでに開発した触媒の高性能・高耐久化を図るとともに、アルカリ溶液中での反応解析手法等についての検討を進めて、触媒・触媒層開発基盤を構築する。また、固体アルカリ燃料電池用 MEA については、アイオノマー・電解質膜の高性能・高耐久化に関する研究を引き続き行うとともに、開発した触媒・電解質膜を用いた液体供給型 MEA の開発および評価を進める。

[1] Sreekuttan M. Unni, Gopinathan M. Anilkumar, Masashi Matsumoto, Takanori Tamaki, Hideto Imai, Takeo Yamaguchi, Sustainable Energy & Fuels, 1(7), 1524 (2017)

[2] K. Shijina, R. Illathvalappil, S. Kurungot, B. N. Nair, A. P. Mohamed, T. Yamaguchi, G. M. Anilkumar, U. S. Hareesh, G. S. Sailaja, ChemistrySelect, 2(28), 8762 (2017)

[3] Shoji Miyaniishi, Takeo Yamaguchi, New Journal of Chemistry, 41 (16), 8036 (2017)