NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.P2-21

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／水素利用等高度化先端技術開発／

高分子形と酸化物形の技術融合による電極一体型次世代PEFCの創製

団体名：国立大学法人九州大学

発表日：2024年7月19日

背景・コンセプト

研究開発のポイント、アウトプットイメージ

1. 期間

開始： 2020年9月

終了： 2025年3月

2. 最終目標

高耐久性・高ロバスト性（6万回の起動停止サイクル耐久性など）を示せる**電極一体型PEFCのプロトタイプセルを試作・開発**し、2030年ごろの産業界FCCJ目標である**電流密度0.2A/cm²の定常走行でセル電圧0.84V**と、**電流密度3A/cm²での加速走行でセル電圧0.7V**の出力の実現に資する革新技術コンセプトを構築するとともに、非カーボン系とカーボン系の材料・セルについて最終目標達成に向けて残された**本質的な技術課題をメカニズムの理解を含めたサイエンスとして体系化**して、更なる技術開発への指針を示す。

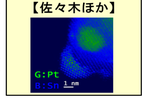
【最終達成目標】電極触媒層、マイクロポーラス層、ガス拡散層に分かれているPEFC電極開発を一体で進め、非カーボン系やカーボン系の革新材料を駆使して
- ●電流密度0.2A/cm2の定常走行でセル電圧0.84V達成
- ●電流密度3A/cm2での加速走行でセル電圧0.7V達成
- ●起動停止サイクル6万回耐久性達成
- ●負荷変動サイクル40万回耐久性達成

新規・代替材料を用いた電極一体型セル（例）
- ●Pt系触媒/Nb-SnO2担体/メソポーラスカーボンファイバー/最適MPL・GDL
- ●Pt系触媒/メソポーラスカーボンファイバー（担体兼GDL）
- ●Pt系触媒/Nb-SnO2担体/撥水MPL・GDL
- ●Pt系触媒/金属GDL（MPL）

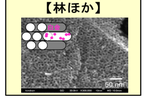
革新要素技術

技術統合

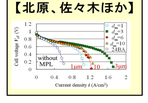
非カーボン材料（Nb-SnO2担体、Sn金属担体など）【佐々木ほか】



カーボン材料（メソポーラスカーボンファイバーなど）【林ほか】



GDL/MPL材料（撥水親水MPL/GDL、金属GDLなど）【北原、佐々木ほか】



産業界（FCCJ）の2030年目標を2024年度に前倒し達成する野心的な研究開発目標設定

開発コンセプト

PtTaCo触媒など（800 or 900℃処理など）
- ●PtCo合金で活性向上
- ●Ta添加（高温熱処理で相分離）で触媒凝集抑制

TaOx担体表面層など（Ar・1300℃処理など）
- ●TaOxなどによるPtとカーボンの直接接触回避で、カーボン腐食抑制

MC担体など（メソ孔径：4～10nm径など）
- ●メソ孔内部への触媒・担体の担持で、Pt溶解・再析出抑制
- ●Nafion被毒回避

（TaリッチPtTaCoで自己組織的に同時実現？）

2024年度末目標

定常走行	加速走行	起動停止	負荷変動	MPL/GDL薄層化
(0.2A/cm²)	(3A/cm²)	(1.0⇔1.5V)	(0.6⇔0.95V)	(50μm厚)
0.84V	0.7V	6万回	40万回	
(活性化過電圧低減)	(濃度過電圧低減)	(カーボン腐食抑制)	(Pt溶解析出抑制)	(MPLの薄層化・自立化)

出口案：PtTaCo触媒/TaOx担体表面層/MC担体/親水撥水MPL+CメッシュGDL支持

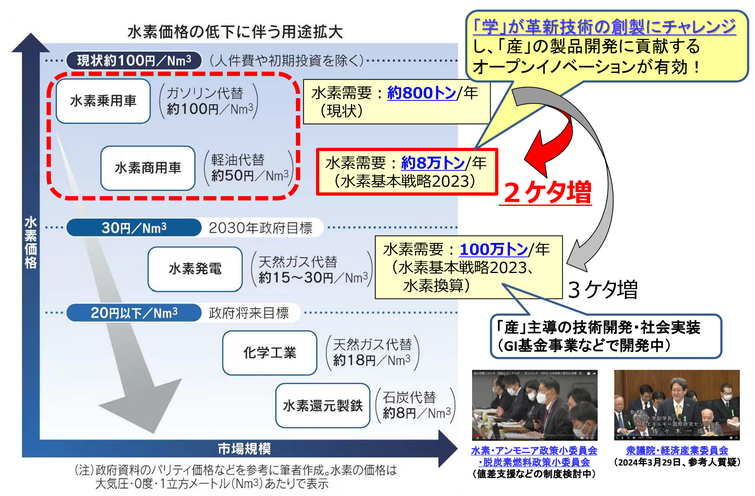
（Cメッシュを補強材として薄層化！）

親水撥水MPLなど（並行層 or 複合層）
- ●撥水性と親水性の最適制御で、フラッディング防止とガス拡散性確保

カーボンメッシュGDLなど（MPLの自立補強材）
- ●MPLの補強材（約40μm厚）として、MPLの薄層化・自立化を実現
- ●繊維系材料使用でガス拡散性向上

高活性＋高出力＋起動停止耐久＋負荷変動耐久＋薄層化の同時実現！

研究開発の研究目的と実施する意義

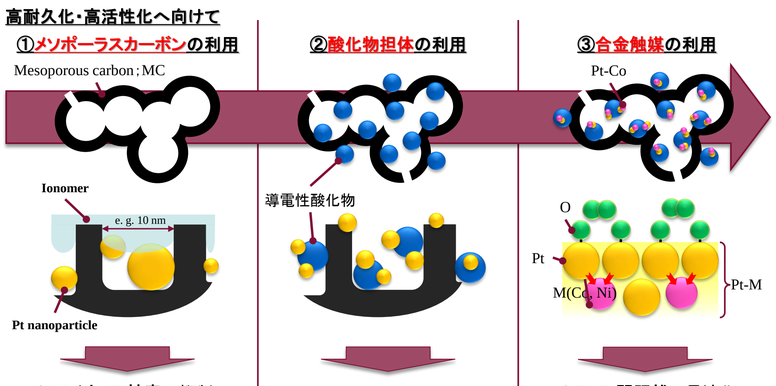


（注）政府資料のバリティ価格などを参考に筆者作成。水素の価格は大気圧・0度・1立方メートル（Nm³）あたりで表示

佐々木一成、日本経済新聞「経済教室」2023年5月30日、https://www.nikkei.com/article/DGXZQOCD186U00Y3A510C2000000/

目的・目標

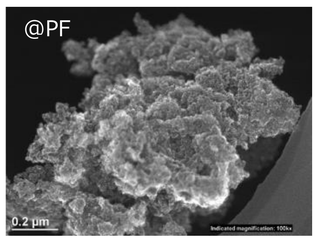
触媒設計コンセプト：MC＋酸化物＋合金触媒（佐々木ほか）

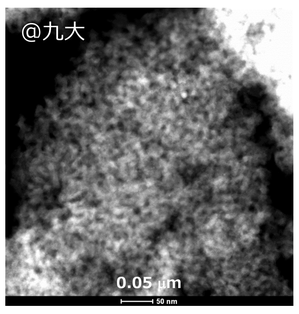


A. Hayashi et al., *Electrochem. Actu.*, **53**, 6117 (2008).
S. Matsumoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), F1164 (2018).
R. Nishizumi et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, (2024), in press.
M. Oezaslan et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, B394 (2012).
M. Asano et al., *ECS Trans.*, **75**, 809 (2016).

0.84V@0.2A/cm², 0.7V@3A/cm²達成に向けて（林ほか）

新規に開発したMC_2023を適応



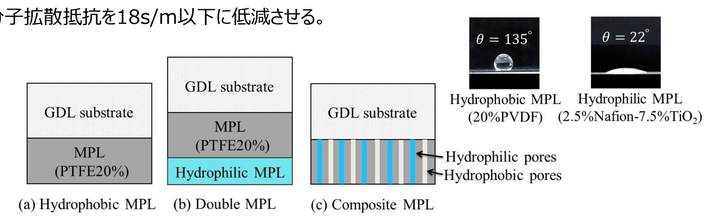


- 細孔が比較的大きい、直径10 nmにピークを持つ
- 多孔性が高く、メソ細孔径分布がブロードでスムーズにマクロ細孔に繋がっている特徴ある構造を有する
- 高電流密度領域の性能が高い（低拡散抵抗）

親水・撥水複合MPL付きGDLの開発（北原ほか）

【背景】ガス拡散層の表面には一般に撥水性のMPL(図a)が塗布されており、MEAとの接触状態を改善すると同時に、ドライアップやフラッディングの発生を防止している。従来の撥水MPLの場合、耐ドライアップ性と耐フラッディング性を向上させるための設計指針が異なっており、耐ドライアップ性を高めたMPLは、耐フラッディング性が低下する。耐フラッディング性の向上策として、撥水MPLに親水性を付与して排水性を高めることが重要であると考えられる。

【本研究の目標】
- ●撥水MPLの表面に親水MPL(ナフィオン+TiO_2)を塗布したDouble MPL付きGDL(図b)、並びに親水細孔と撥水細孔を分散させた複合MPL付きGDL(図c)を開発する。
- ●高電流密度域でのセル電圧向上(0.7V@3A/cm²)の目標達成に向けて、MPL/GDLにおける分子拡散抵抗を18s/m以下に低減させる。

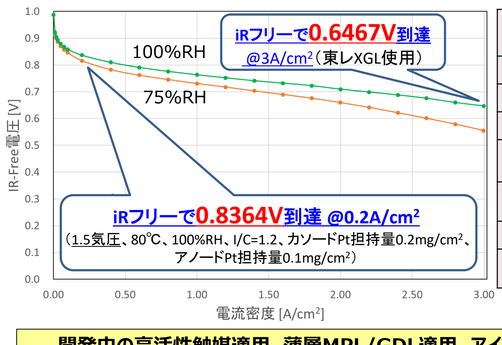


(a) Hydrophobic MPL (b) Double MPL (c) Composite MPL

顕著な成果

セル性能：0.8364V@0.2A/cm²に到達（佐々木ほか）

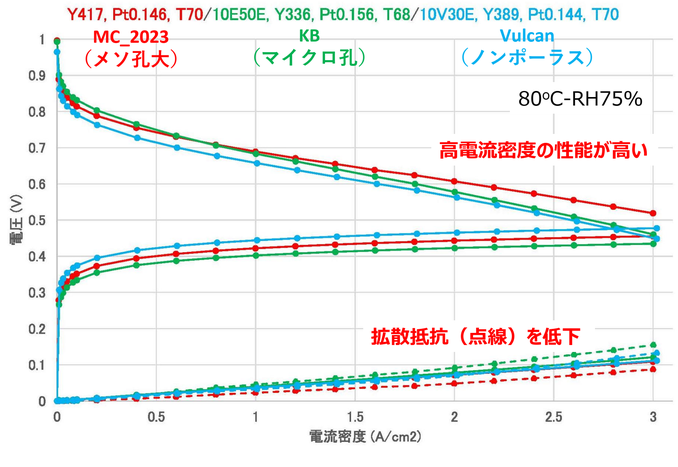
0.8364V=中間目標**0.84V** at 0.2A/cm²**ほぼ達成**！
0.6467V=最終目標**0.70V** at 3A/cm²**達成目前**！



アノード側 電極触媒	Pt/C (TEC10E50E)
カソード側 電極触媒	$Pt_7Ta_2Co_1$/KB
電解質膜	Nafion212
電極面積	1 cm²
アノード 白金担持量	0.1±0.01 mg/cm2
カソード 白金担持量	0.2±0.01 mg/cm²
カソード I/C	1.2
圧力	50kPaG (1.5気圧)

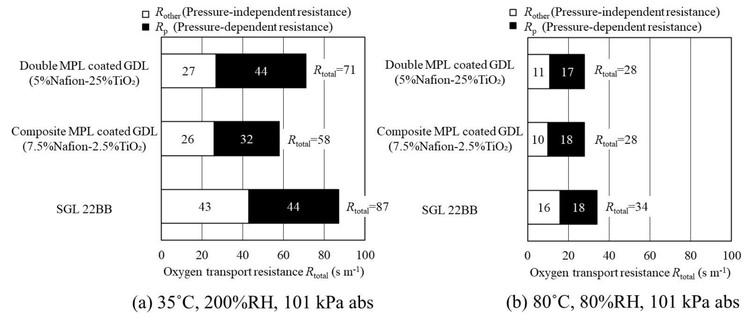
開発中の高活性触媒適用、薄層MPL/GDL適用、アイオノマー分散性向上などで、セル電圧の更なる向上に期待！
（0.84V@0.2A/cm²と0.70V@3A/cm²の目標達成へ）
⇒NEDOシミュレーション研究（井上教授ほか）と連携して、実験と計算の両輪で比較

PF機関によるIV評価: MC_2023（林ほか）@50kPa-G



メソ細孔は、低電流では小さく、高電流では大きい方が良い可能性を示唆

親水・撥水複合MPLの酸素拡散抵抗（北原ほか）



(a) 35°C, 200%RH, 101 kPa abs (b) 80°C, 80%RH, 101 kPa abs

・35℃・200%RH および 80℃・80%RH の各条件で、酸素拡散抵抗(R_{total})を非圧力依存成分(R_{other})と圧力依存成分(R_p)に分離した結果、Double MPLおよび複合MPLを用いるとR_{other}の減少が顕著になる。
・35℃・200%RH で得られた酸素拡散抵抗R_{total}は、撥水MPL(SGL22BB)と比較してDouble MPLの場合18%低減、複合MPLの場合33%低減した。

実用化・事業化の見通し、課題等

開発目標達成コンセプト（佐々木ほか）

(1)PtTaCo三元触媒の開発
⇒Pt合金触媒適用で触媒活性向上(0.84V@0.2A/cm²)
【課題】Ta系材料とセットでのPt合金触媒設計
【対策】触媒調製法最適化、シミュレーションでの性能予測

(2)メソポーラスカーボン(MC)担体骨格制御
⇒Pt溶解析出抑制で、負荷変動耐久(0.6⇔0.95V, 40万回)
【課題】MCの粉砕プロセスとメソ孔径の制御
【対策】MC粒径最適化、セル性能向上

(3)酸化物担体表面層(Ta2O5)
⇒PtとMCが直接触れず、起動停止耐久(1.0⇔1.5V, 6万回)
【課題】Ta2O5などを用いた最適触媒調製プロセス
【対策】三元触媒の化学組成・熱処理条件などの最適化

(4)メッシュを補強材に用いた自立型薄層GDL/MPL
⇒GDL/MPL薄層化で高出力化(0.7V@3A/cm²)
【課題】構成材料やあるべき多孔構造の明確化
【対策】作製プロセスの最適化、シミュレーション研究との連携

開発目標達成コンセプト（林ほか）

(1)低電流密度域 0.84V@0.2A/cm²および高電流密度 0.7V@3A/cm²同時達成に向けて
⇒メソポーラスカーボン(MC)の細孔構造制御
【課題】低電流と高電流密度領域では最適細孔構造が異なる可能性
【対策】低電流と高電流密度領域で起こる反応メカニズムを細孔構造解析等から明確化、2種の細孔径を持つような担体構造の設計

(2)負荷変動耐久, 3万回 達成に向けて
⇒MC系担体の利用
【課題】目標をほぼ達成しているものの、耐久性評価実績が少ない
【対策】新規MCにも耐久性評価を実施

(3)起動停止耐久、6万回達成に向けて
⇒MC系担体のみでは困難であるため、複合化
【課題】高耐久化に向けてはカーボン単独では困難
【対策】酸化物との複合化

開発目標達成コンセプト（北原ほか）

(1)従来の撥水MPL
【課題】耐ドライアップ性と耐フラッディング性を向上させるための設計指針が異なっており、耐ドライアップ性を高めたMPLは、耐フラッディング性が低下するため，耐フラッディング性の大幅な向上は困難である.

(2)親水・撥水複合MPL：撥水MPLに親水性を付与することにより排水性が向上し，耐フラッディング性の向上が期待できる.
・Double MPL（撥水MPLの表面に薄い親水層を塗布）
親水層により撥水MPL細孔内への液水導入が促進されて排水性が高まり、耐フラッデッング性が向上する。
・親水撥水複合MPL（撥水細孔と親水細孔を分散させたMPL）
撥水性の細孔で酸素供給パスを確保したうえで、親水性の細孔で排水性が高まるために耐フラッディング性が大幅に向上する.
【課題】HDV(商用車)用PEFCロードマップで示された高電流密度3A/cm²でセル電圧0.7Vの出力性能の目標達成に向けて、MPL/GDLの酸素拡散抵抗を18s/m程度まで低減させるためのMPL/GDLの薄層化、細孔構造と親水・撥水性に関する最適設計指針を明らかにする。

連絡先：佐々木一成（sasaki@mech.Kyushu-u.ac.jp）、
林灯（hayashi.akari.500@m.kyushu-u.ac.jp）、北原辰巳（kitahara@mech.Kyushu-u.ac.jp）