

発表No.A-60

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**

発表者名 佐々木、林、北原ほか  
団体名 国立大学法人九州大学  
発表日 令和4年7月29日

連絡先：  
九州大学・佐々木一成  
E-mail: sasaki@mech.Kyushu-u.ac.jp

## 1. 期間

開始 : (西暦) 2020年9月  
 終了 (予定) : (西暦) 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/cm<sup>2</sup>の定常走行でセル電圧0.84V** と、**電流密度3A/cm<sup>2</sup>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术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**

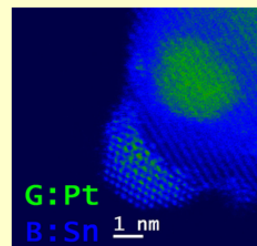
- 電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>の定常走行でセル電圧**0.84V**達成
- 電流密度3A/cm<sup>2</sup>での加速走行でセル電圧**0.7V**達成
- 起動停止サイクル**6万回**耐久性達成
- 負荷変動サイクル**40万回**耐久性達成

**新規・代替材料を用いた電極一体型セル(例)**

- Pt系触媒/Nb-SnO<sub>2</sub>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-SnO<sub>2</sub>担体/撥水MPL・GDL
- Pt系触媒/金属GDL(MPL)

技術統合

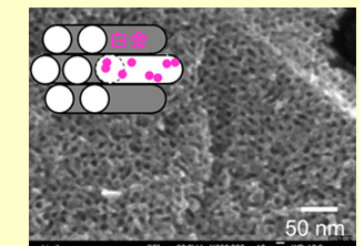
**非カーボン材料**  
 (Nb-SnO<sub>2</sub>担体、Sn金属担体など)  
 【佐々木ほか】



G: Pt  
B: Sn 1 nm

技術統合

**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】

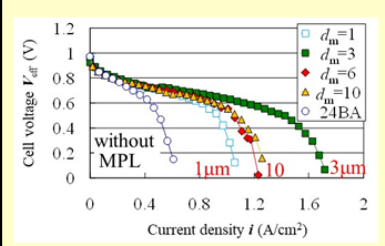


白金

50 nm

技術統合

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



Cell voltage  $V_{cell}$  (V)

Current density  $i$  (A/cm<sup>2</sup>)

without MPL, 1μm, 10, 3μm

$d_m=1$ ,  $d_m=3$ ,  $d_m=6$ ,  $d_m=10$ , 24BA

革  
新  
要  
素  
技  
術

## 【中間目標】（2022年6月）

● 2021年度末に耐久性が材料レベルで期待される電極一体型(チタン系、スズ系、カーボン系)の**プロトタイプセル作製とボタンセルレベルでの性能評価**で、**市販Pt/C標準触媒と市販MPL/GDLを用いたセルと同等以上の性能（電流電圧特性）を新規材料利用で具現化**する。

● **開発材料・セルをプラットフォーム機関に提供して、評価を依頼し、データの再現性や客観性を相互確認**する。

● **カーボン系、スズ系、チタン系で触媒からGDLまでを一体的に制御した電極をそれぞれ**作製済****

● **ラボレベルで、市販MPL/GDLを使って、市販Pt/C (TEC10E50E)と同程度の電流電圧(IV)特性を新規材料利用(Nb-SnO<sub>2</sub>など)で**達成****

● 自作GDL/MPLでは市販材料より**酸素拡散抵抗を数割**低減済****

● **Nb-SnO<sub>2</sub>を担体表面層に用いた触媒、メソポーラスカーボン(MC)を担体骨格に用いた触媒をPF機関に**提出済****。前者は起動停止耐久性、後者は負荷変動耐久性の目標達成にめど。

● **MC利用セルで市販材料と同等か一部超えるIV特性を得て、0.2A/cm<sup>2</sup>で0.80Vの2022年度末目標を**ほぼ達成**。SnO<sub>2</sub>系セルでも0.2A/cm<sup>2</sup>で0.77~0.78Vまで到達（50kPaG）し、2022年度末目標の**0.8V**を**ほぼ達成****

## 2. 研究開発マネジメントについて：実施体制



次世代燃料電池産学連携研究センター  
(次世代燃料電池の本格的な産学連携集中研)

**NEDO**

PL：木崎CPE（トヨタ自動車）

GL

所属：九州大学

氏名：佐々木一成主幹教授（センター長）

**九州大学**（次世代燃料電池産学連携研究センター）

◆研究開発テーマ

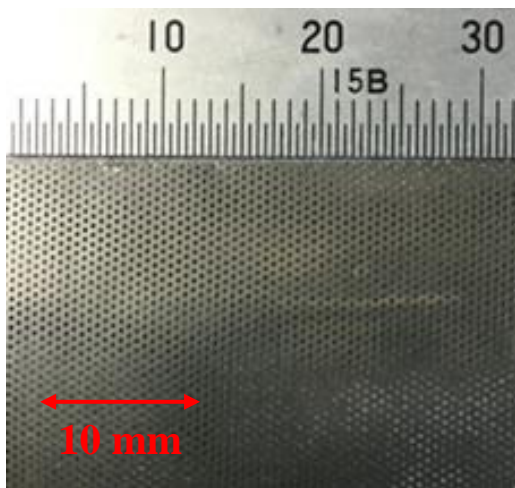
- ① **マイクロ支持構造体設計**（佐々木、林ほか）
- ② **GDL/MPL最適設計**（北原ほか）
- ③ **ナノ支持構造体設計**（佐々木、林ほか）
- ④ **原子レベル触媒設計**（佐々木、林ほか）
- ⑤ **セルの高温作動化の可能性検討と既存セルとの比較検討**  
（佐々木、林、北原ほか）

### 3. 研究開発成果について：①マイクロ支持構造体設計

(佐々木ほか)

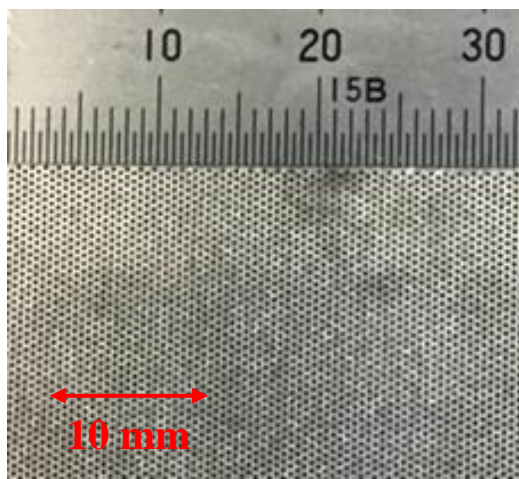
#### ○Pt/金属GDLセルの開発

Ti多孔シート  
(厚さ12  $\mu\text{m}$ , 孔径300  $\mu\text{m}$ )



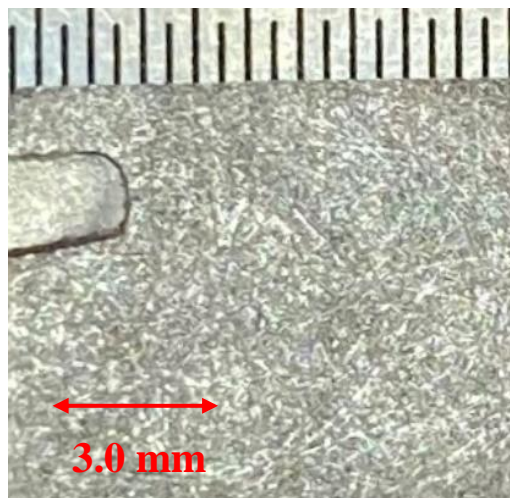
・厚さ12  $\mu\text{m}$ まで薄膜化

Sn多孔シート  
(厚さ100  $\mu\text{m}$ , 孔径300  $\mu\text{m}$ )

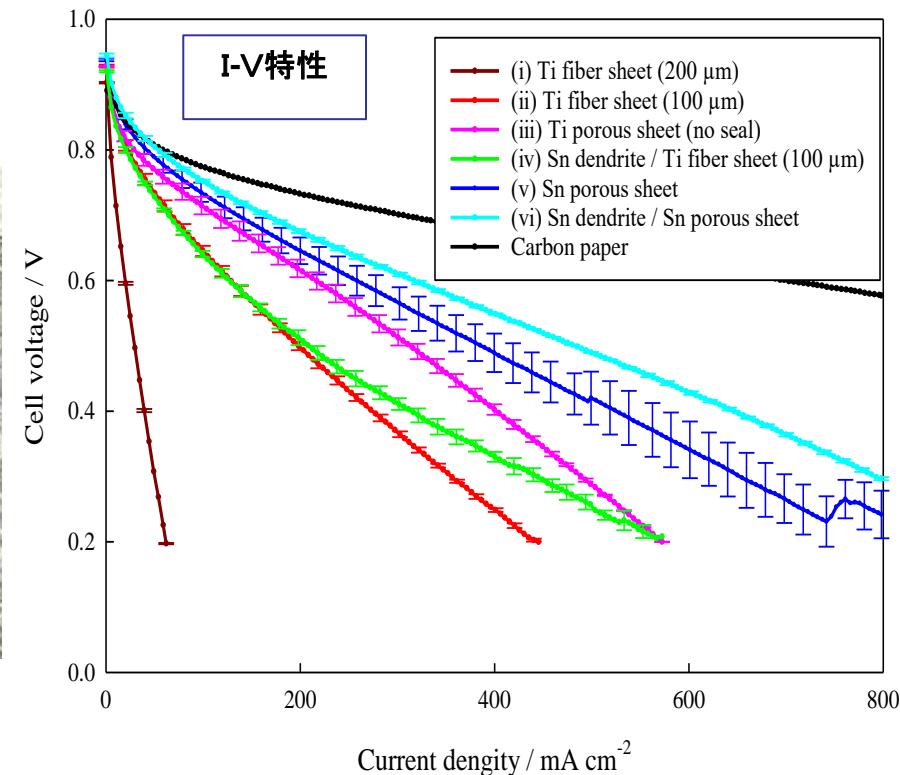


・Ti多孔シートと同孔径  
・厚さは100  $\mu\text{m}$

Ti繊維シート  
(厚さ100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ )



・シート厚さは2種類  
・繊維径は10  $\mu\text{m}$



● 金属GDLは数十 $\mu\text{m}$ 厚まで薄層化可能  $\Rightarrow$  濃度過電圧低減や体積出力密度向上が可能

● 特にチタンは硬く薄層化が容易であるが、最表面の $\text{TiO}_2$ 絶縁層の高接触抵抗が課題

● 「金属GDL」という、将来の大幅な薄層化が可能なGDL設計の可能性を開拓！

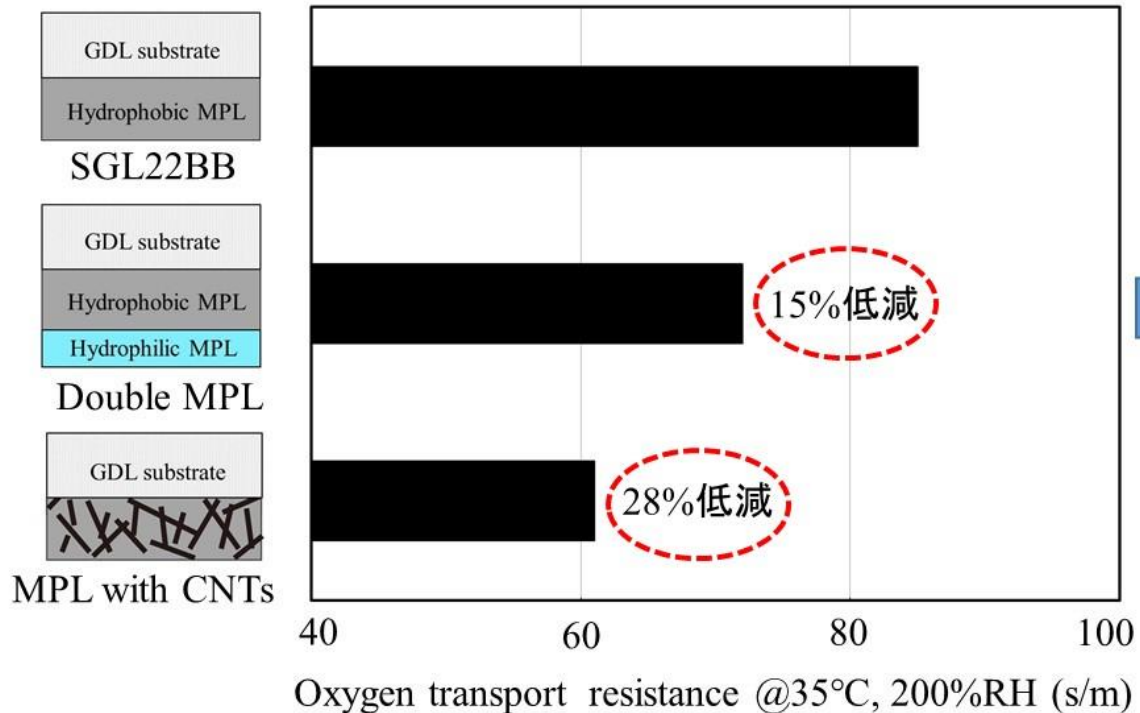
● パンチメタルでは水詰まり、Ti系シートでは抵抗過電圧低減の課題が明確化

### 3. 研究開発成果について：②GDL/MPL最適設計 (親水・撥水複合MPL付きGDLによる耐ドライアップ性と耐フラッディング性向上)

#### ○親水・撥水複合MPL付きGDLによる耐ドライアップ性と耐フラッディング性の向上 (北原ほか)

●親水MPLを撥水MPL表面に塗布したDouble MPLの場合、電極触媒層の保湿性が高まり耐ドライアップ性が向上する。また電極触媒層の過剰な生成水が撥水MPL内部へ導入されやすくなり耐フラッディング性が向上 (酸素拡散抵抗が低下)する。

●親水性CNTを撥水MPLに分散させた複合MPLの場合、MPL細孔径を減少させても透水圧が大幅に低下するため、電極触媒層の排水性が高まり耐フラッディング性の更なる向上が期待できる。



【今後の目標】

**基材の薄膜化(基材レス化)  
およびMPLの親水・撥水制御**

**GDL/MPL薄層化と親水性・撥水性制御により、  
ガス拡散抵抗を低減することで、濃度過電圧低減による高電流密度域での高出力化 (電位向上) 目標  
(2024年度末までに**3A/cm<sup>2</sup>で0.7V**) を達成へ**

### 3. 研究開発成果について：③ナノ支持構造体設計（非カーボン系の例）

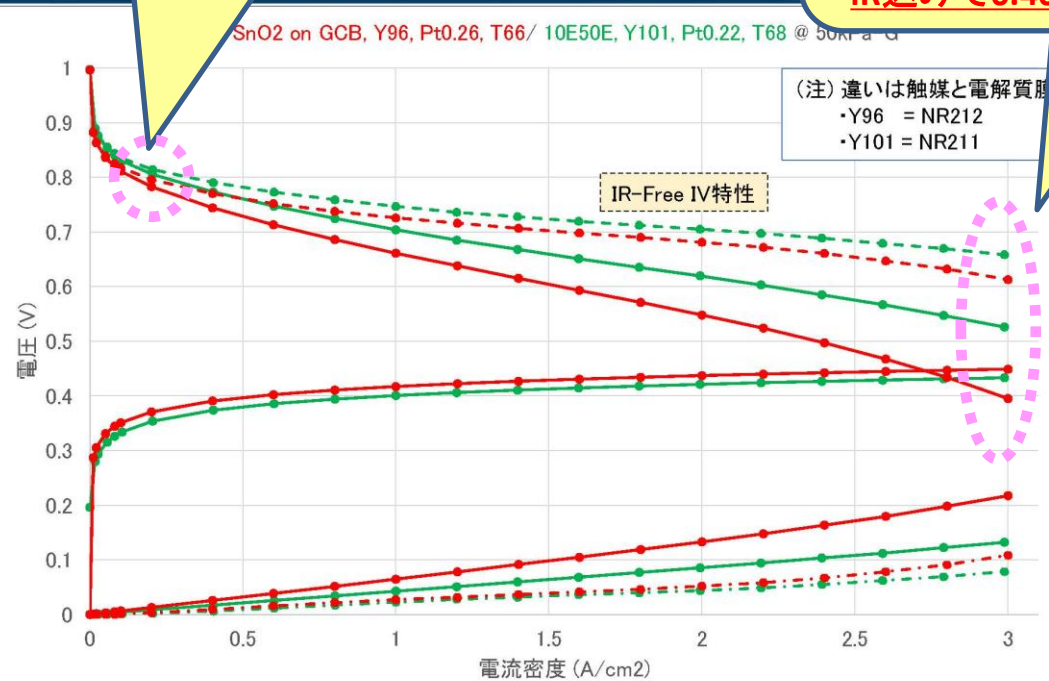
(佐々木ほか)

#### ○Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>担体セルの開発（IV特性、起動停止耐久性）

- 0.2A/cm<sup>2</sup>で、**iR-freeは0.80V、iR込みで0.78V**
- 標準Pt/C触媒と同等か若干低いセル電圧

- 九大触媒(Nb-SnO<sub>2</sub>担体表面層)は3A/cm<sup>2</sup>でも発電可
- **iR-freeで0.62V、iR込みで0.40V**

性能(Y96) 10E50E比較 @ 50kPa

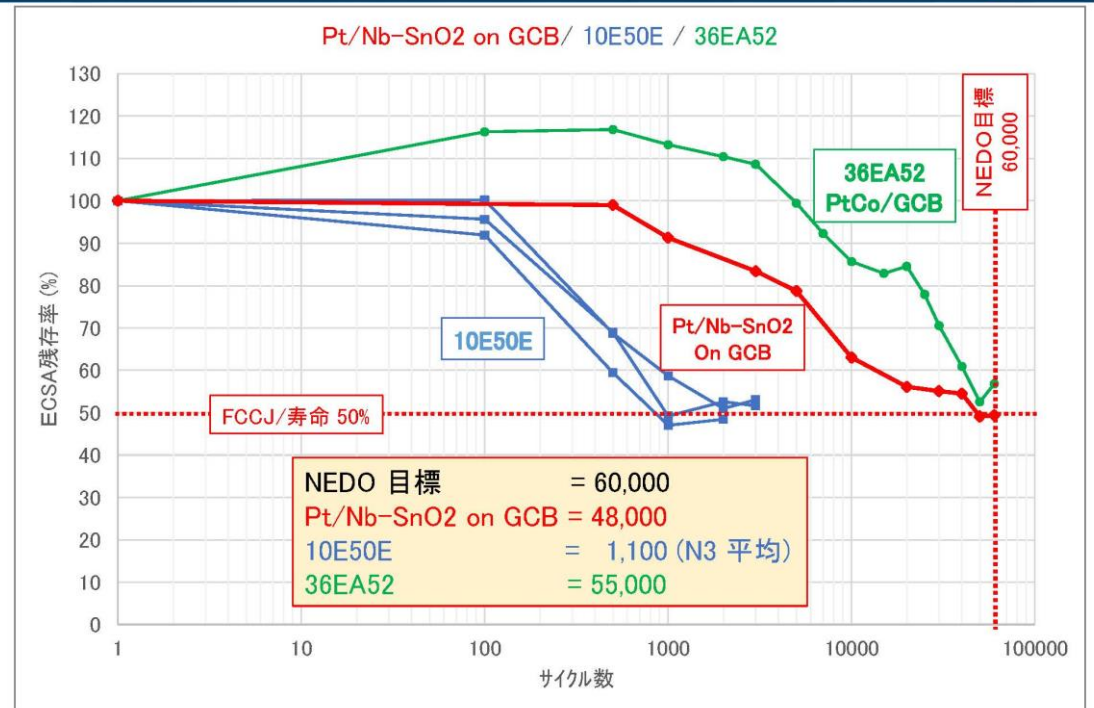


膜厚が違うため、IR-Free で比較すると、主に活性化過電圧によりIV性能は劣っている。  
 ⇒ 直線溝の結果(Y87)と一致

(グラフ内の赤線が九大触媒Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>/GCB)

起動停止耐久(Y87)/市販触媒比較

10/26



Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> on GCB の起動停止耐久性は、市販の36EA52(PtCo/GCB)と同等だが、NEDO目標(6万回)は未達成。

**触媒活性向上、高電流密度作動のための電極最適化(GDL含む)が必要！**

**● 起動停止サイクル耐久性はNEDO目標達成のめど**

### 3. 研究開発成果について：④原子レベル触媒設計（カーボン系の例）

**研究開発の目標（中間目標2022年6月）**：一体型電極確立に向けたナノ支持体への触媒粒子担持、評価。（林ほか）  
実際の燃料電池作動環境下での安定性や耐久性、触媒活性を電極触媒およびプロトタイプセルで実測評価。

#### 進捗状況：

メソポーラカーボンバルクにPt触媒担持した触媒サンプルをPF機関にも提出、評価結果を取得。0.2 A/cm<sup>2</sup>でのセル電圧が0.80 V（2022年末目標）にほぼ到達し、IV特性は標準触媒使用セルを超える性能も得られていることから、中間目標を達成できたと判断。特に、拡散過電圧に優れることが判明。

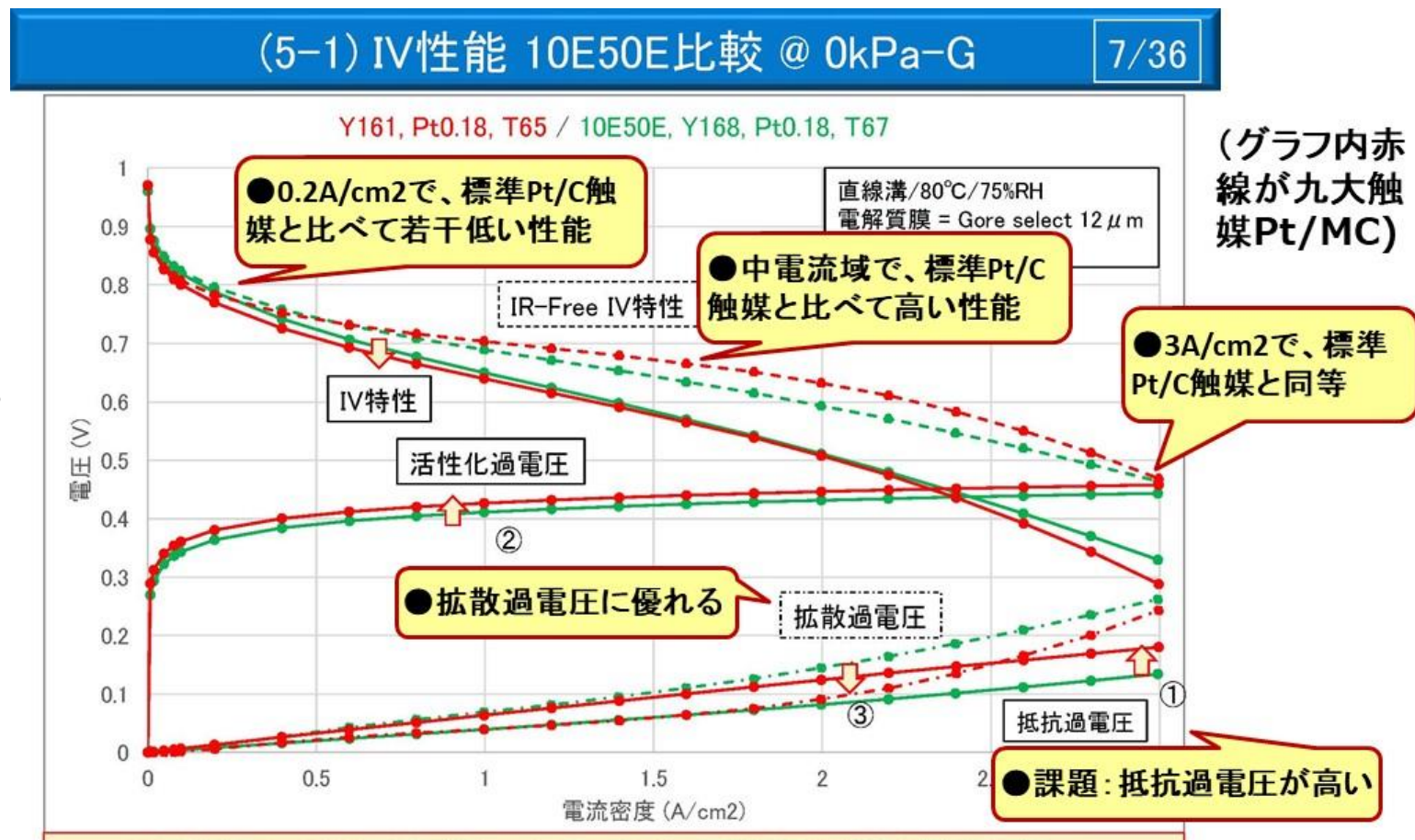
#### 目標達成に向けたアプローチ：

明らかになった高抵抗過電圧の課題について、メソポーラスカーボンをファイバー化すること対策し、最終目標である耐久性に優れ、かつ貴金属使用量の削減に資する一体型電極の確立へ。

#### 研究開発の成果と意義：

PF機関での評価を通じで、メソポーラスカーボン担体の利点や必要改善点が明らかになったことで、一体型電極開発に向けた方向性が明確化。

**論文、学会発表**：242<sup>nd</sup> ECS Meeting での学会発表、ECS Transactionへ論文投稿を予定



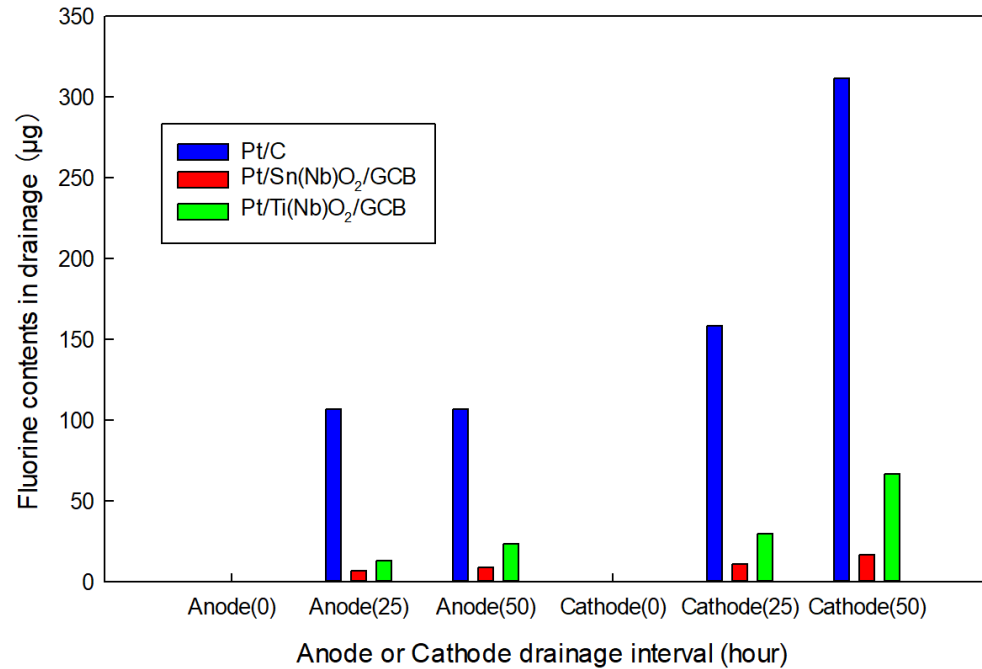


### 3. 研究開発成果について：⑤セルの高温作動化の可能性検討と既存セルとの比較検討

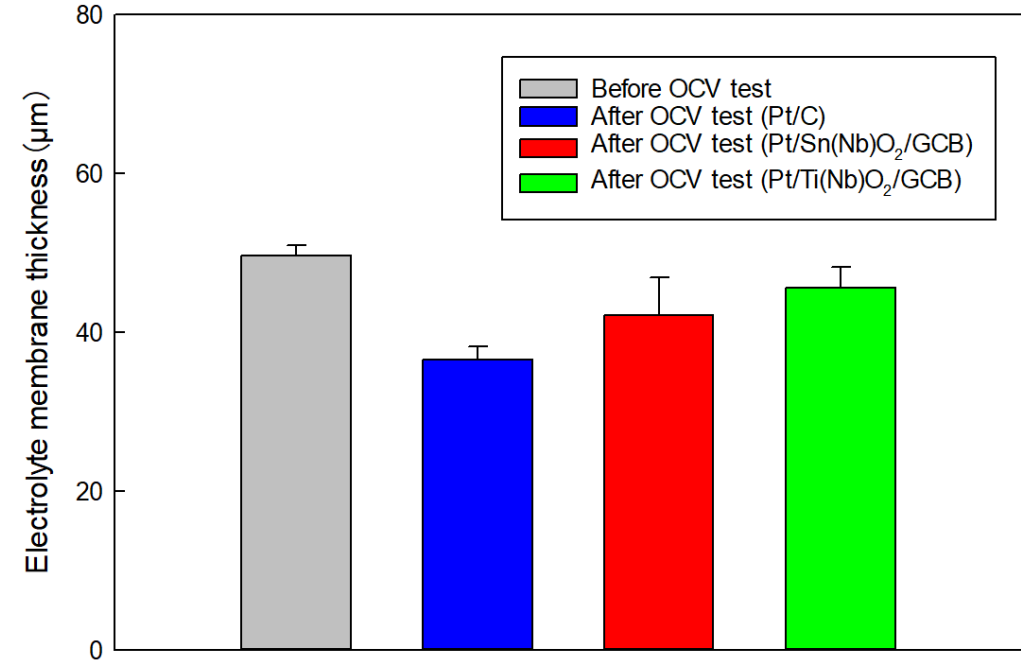
(佐々木ほか)

#### ○ 非カーボン系触媒の高温作動時の劣化解析（化学劣化の有無の確認）

排水中のフッ素イオン分析結果



高温OCV保持後の電解質膜厚変化



イオンクロマトグラフ法によるフッ素溶出量測定結果  
(酸化物はカソード側のみに使用。排水はカソード側とアノード側からそれぞれサンプリングして濃度分析)

断面SEM観察による電解質膜厚の観察結果

●SnO<sub>2</sub>をカソードに用いたセルが、排水中のフッ素イオン濃度が最も低く、電解質膜厚の減少も少なかったことから、Pt/C標準触媒と比べてSnO<sub>2</sub>のカソードでの使用による化学劣化の加速は現時点では確認されなかった。TiO<sub>2</sub>でもカソード使用では化学劣化は明確には現れなかった。  
⇒現時点での暫定結果であるので、再現性確認も含めて研究を継続

## 4. 今後の見通しについて：今後の研究開発の方向性と各目標

### 【GDL/MPL】（研究テーマ①、②）

GDL基材レス化も含めた極限までの薄層化と親水性・撥水性の最適制御。高電流密度域（3A/cm<sup>2</sup>）でのセル電圧向上を含む最終目標達成に資する多孔基材を選択・提案。

### 【担体骨格】（研究テーマ③、④）

メソポーラス系をメイン候補とし、メソ孔内のナノ構造制御によって、低電流密度域（0.2A/cm<sup>2</sup>）でのセル電圧向上・高活性化。メソ孔内のPt系触媒の凝集抑制で負荷変動サイクル耐久性を向上。

### 【担体表面層】（研究テーマ③）

Nb-SnO<sub>2</sub>（九大が物質特許を所有）などの導電性酸化物を限りなく薄くして電子伝導性を確保し、起動停止サイクル耐久性向上の強みを活かしながら、触媒活性向上で低電流密度域（0.2A/cm<sup>2</sup>）でのセル電圧向上。

### 【触媒】（研究テーマ③、④）

PtCo合金などをメイン候補として、低電流密度域（0.2A/cm<sup>2</sup>）でのセル電圧向上・高活性化と負荷変動サイクル耐久性向上を追究。

### 【高温作動】（研究テーマ⑤）

開発部材とセルの高温作動性を評価して、化学劣化も含めた高温作動に向けた材料設計指針をまとめる。

### 【一体設計】（研究テーマ①～⑤）

個別最適化したカーボン系（メソ孔活用での負荷変動耐久性が強み）と非カーボン系（酸化物活用での起動停止耐久性が強み）の材料を適材適所で用いて、触媒からGDLまでの電極を一体設計・全体最適化。セル性能と耐久性に関するすべての目標を達成。