

NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-2

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／
共通課題解決型基盤技術開発／

高温低加湿作動を目指した革新的低白金化技術開発

発表者名 同志社大学 稲葉 稔

団体名 学校法人 同志社

石福金属興業株式会社

国立大学法人 東北大学

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 千葉大学

発表日 2023年7月13日

連絡先：稲葉 稔
学校法人同志社 同志社大学
(e-mail: minaba@mail.doshisha.ac.jp)

事業概要

1. 期間

開始: 2021年7月 終了(予定): 2025年3月

2. 最終目標

コアシェル触媒技術をベースとして、2030年以降に求められるFCV用スタック性能を実現可能な革新的高活性触媒を開発する。

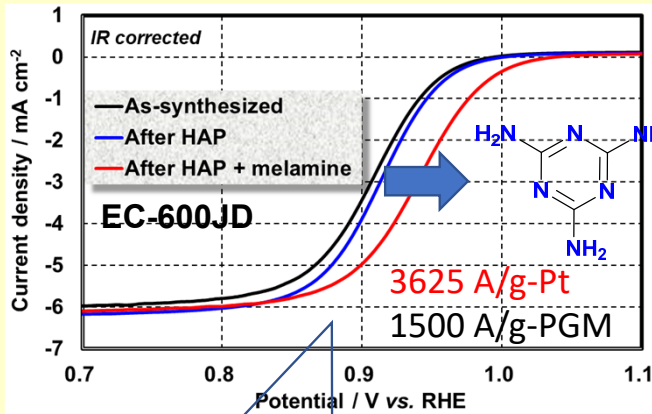
- 回転ディスク電極: 質量活性1500 A/g-PGM(@0.9 V)以上
- MEA評価: 0.84 V以上(@ 0.2 A/cm²)、0.6 V以上(@3.0 A/cm²) (作動温度100℃以上、RH 30-60%、加圧条件1.5気圧以下)、**耐久性3倍以上**

3. 成果・進捗概要

委託先	成果進捗概要
① 学校法人同志社	・メソポーラスカーボン(MPC)担体の比表面積は従来のKB-300Jより大きく一次粒子径が約2 μmと大きいため、電池特性を高めるにはI/C比を増加させ、一次粒子径を800 nm以下に粉砕する必要があることがわかった。800 nmに粉砕したMPC担体を用い、ECSA 55 m ² /g, MA 1900 A/g@0.9 VのPtCo合金触媒が合成できており、I/C比を1.0以上でMEAを作製して低電流密度領域の電池電圧を高めていく。メラミン誘導体塩の修飾により、Pt/MPC触媒の電池特性が向上することがわかった。しかし、IFKとPF@山梨では結果に相違があり、修飾量、修飾法とMEA化技術の開発が急務となった。
② 石福金属興業	・物性の異なるMPCに対してPt/MPCを5-20 g/バッチで作製し、ほぼ同様のPt粒子径で高分散担持できていることを確認した。 ・MEAにて80℃、35~95%RHで測定できることを確認した。また206枚のMEAを評価し、Pt/MPC、有機物修飾等の評価を実施した。 ・MPCを高温熱処理することによってMEAでの起動停止耐久試験後の触媒層の潰れを抑制できることを見出した。
③ 東北大学	・Pt-高エントロピー合金(hkl)モデル単結晶触媒について、合金化元素種とその数を検討し、Co,Niに対してCr,Mnを共添加した場合に2022年度中間目標値を達成すること、さらにその高耐久化要因としてサイクル負荷時に擬似的コアシェル化しやすいことを示した。
④ 産業技術総合研究所	・メラミンのPt(111)面への吸着様式をDFT計算によって検討したところ、窒素2原子が白金に電子供与して吸着する様式が安定であることがわかった。また、MEAにおけるメラミンの過剰吸着による阻害効果を低減するために、①過剰吸着しても阻害が少ない化合物を見出し、②少ない量で安定的に吸着するメラミン系ポリマーを開発した。
⑤ 千葉大学	・カフェインはPt(111)上に垂直に吸着してPtOHを減少させ、ORR活性を11倍活性化した。メラミンはPt ₃ Co(553)電極を4.5倍活性化し、Pt(553)の21倍の活性を示した。メラミン修飾Pt ₃ Co(331)のORR活性は加速劣化試験で低下しないことを示した。Pt表面上のメラミンと水の共吸着構造を明らかにし、ORR活性が向上する表面では水分子の吸着が阻害されることがわかった。

1. 事業の位置付け・必要性

前プロジェクト成果(2019)
Pt/Pd/Cコアシェル触媒+メラミン修飾

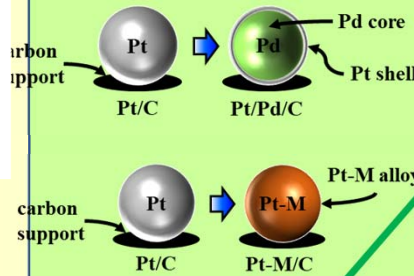
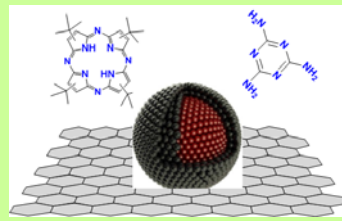


標準Pt/Cの11倍(Ptベース)

S. Yamazaki et al., *ACS Catal.*, **10**, 14567-14580 (2020). DOI: 10.1021/acscatal.0c03124

触媒金属内部構造および表面修飾

含窒素有機物修飾による高活性化(産総研、千葉大学)

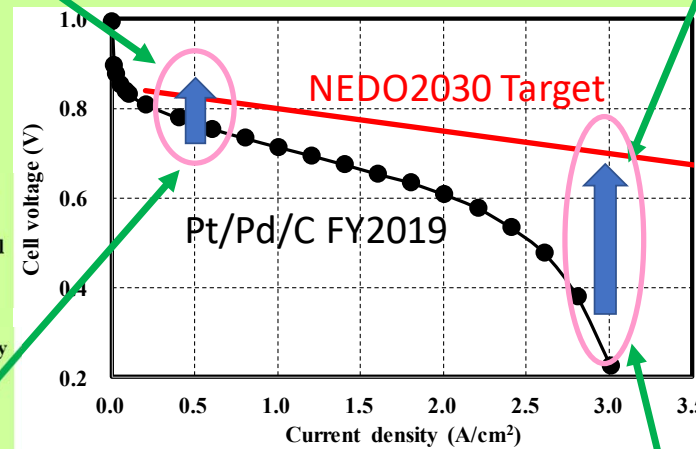


合金系触媒、コアシェル触媒による高活性化(東北大学、同志社大学、石福金属)

カーボン担体中の物質移動促進

連通孔を有するカーボン担体による高速酸素輸送(同志社大学、石福金属)

Meso-porous carbon



細孔内へのプロトン伝導性イオン液体含浸→高温(100°C)低加湿対応(同志社大学、千葉大学)

- MPCのメソ孔内に担持した触媒
- プロトン伝導性イオン液体含浸
- 有機物表面修飾

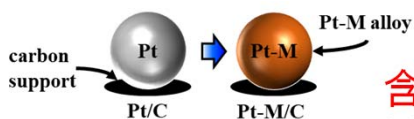


触媒の置かれる反応場を疎水化し、高活性化、高耐久化を狙う

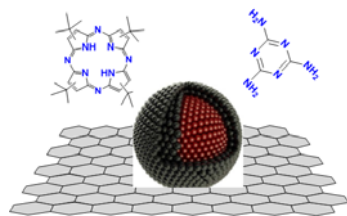
2. 研究開発マネジメントについて

年度	RDE質量活性 (A/g-PGM@0.9V)	MEA評価条件	MEA触媒活性 @0.2 A/cm ²	MEA出力特性 @0.6 V	耐久性 0.6-0.95 V
2020年7月	750	80°C, RH100%	0.80 V	2.4 A/cm ²	-
2022年6月	1000	80°C, RH100%	0.84 V	3 A/cm ²	-
2023年度末	1200	80°C, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm ²	Pt/Cの2倍
2024年度末	1500	100°C, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm ²	Pt/Cの3倍

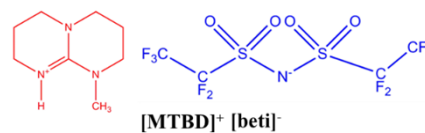
合金系触媒、コアシェル触媒による高活性化（東北大学、同志社大学、石福金属）



含窒素有機物修飾による高活性化、高耐久化（産総研、千葉大学）

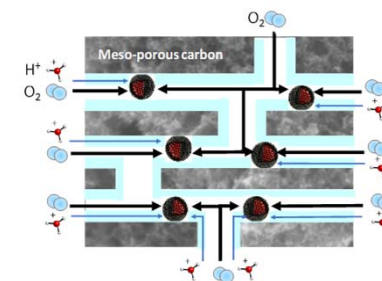


細孔内へのプロトン伝導性イオン液体含浸→高温低加湿対応（同志社大学、千葉大学）



低配位サイトのブロッキング

運通孔を有するカーボン担体による高速酸素輸送（同志社大学、石福金属）



3. 研究開発成果について(2022年度目標の達成状況)

研究開発テーマ	2022年度中間目標	達成度	成果・状況
① 高温低加湿に対応可能な高酸素拡散性を有する高活性触媒の開発（学校法人同志社）	高活性触媒、MPC、プロトン伝導性ILを組み合わせ ・RDE：1000 A/g-PGM) ・MEA：0.84V@0.2A/cm ² , 3.0A/cm ² @0.6V（80℃フル加湿） ・低加湿運転の課題明確化	○	・RDE (0.9 V vs. RHE@25℃) PtCo/MPC 1800 A/g-Pt, Pt/Pd/MPC 650 A/g-PGM (1530 A/g-Pt), PtCo/KB600JD + メラミン 4120 A/g-Pt. ・MEA (0.1 mg-PGM/cm ² , 80℃, 75% RH, 50 kPa-G) PtCo/MPC: 0.81 V@0.2 A/cm² , 0.64 V@3.0 A/cm ² . 低加湿条件(30~60% RH)での評価要. ・5種のメラミン誘導体塩を合成し, RDEとMEAで活性向上効果を確認. 全固体ハーフセルを用いた評価から, メラミン誘導体塩修飾により低湿度環境でPt触媒の利用率向上を確認. ・RDEでメラミン修飾がPt/CとPtCo/C触媒の耐久性を大幅に高めることを確認. 一方, MEAでは耐久性向上効果は得られていない.
②新規触媒の少量生産技術およびMEA評価技術の開発（石福金属興業）	新規触媒の3 g/バッチレベルの少量生産技術を開発する。MEA(1cm ²), 作動温度80℃, 低加湿条件(30~60 %RH)でのMEA評価技術を開発する。	○	物性の異なるMPCに対してPt/MPCを5-20 g/バッチで作製し、ほぼ同様のPt粒子径で高分散担持できていることを確認した。 MEAにて80℃、35~95%RHで測定できることを確認した。また206枚のMEAを評価し、Pt/MPC、有機物修飾等の評価を実施した。MPCを高温熱処理することによってMEAでの起動停止耐久試験後の触媒層の潰れを抑制できることを見出した。
③酸化物ミクロ構造制御による高温対応モデル触媒開発（東北大学）	カソード：1000 A/g-PGM アノード（6月まで）：H ₂ O ₂ 生成対Pt比で1/10以下となる触媒表面の原子構造の明確化	○	・Pt-HEA(hkl)のORR特性は合金化元素種とその数に依存し、Fe,Co,Niに対してCr,Mnを共添加した場合に中間目標値をクリアするとともに、サイクル負荷時の擬似的コアシェル化が耐久性向上の要因であることを示した。 ・Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni (hkl) のORR活性は、(111) (3932A/g-PGM)、(110)(同3971)がとくに高い。 ・H ₂ O ₂ 生成は、2021年度のIr-Pt合金に加え、WO _x 表面修飾Pt(111)も対Pt比1/10以下となることを示した。
④高温低加湿に対応可能な有機物修飾による触媒高活性化技術の開発（産業技術総合研究所）	有機物修飾により ・RDE：1000 A/g-PGM) ・MEA：0.84V@0.2 A/cm ² ・耐久性向上のための分子設計方針を策定	○	・RDE：1077 A/g-Pt メラミン吸着Pt/C ・RDE：2059 A/g-Pt tBuTAP修飾PtCo/MPC ・MEA (0.21 mg-PGM/cm ² , 80℃, 75% RH, 50 kPa-G) : オクチルメラミン修飾PtCo/F : 0.822 V@0.2 A/cm² , 0.64 V@3.0 A/cm ² ・耐久性向上のために酸性に弱い結合を持たないメラミンポリマーを二種類合成し、その有効性を確認した。
⑤高温で高ORR活性を発現する活性化因子の解析（千葉大学）	・80℃で1000 A/g-PGM以上を到達し得るイオン液体と金属単結晶面の組み合わせの決定 ・80℃でのイオン液体・有機物修飾金属単結晶電極の振動分光測定による活性化因子候補絞り込み	○	・メラミン修飾Pt ₃ Co(553)の面積比活性(48 mA cm ⁻² at 0.90 V)が最大で、未修飾Pt(553)の21倍。 ・メラミン修飾Pt ₃ Co(111)の耐久性は未修飾の12倍。 ・120℃[dema][TfO]中の活性はPt(111)が最大。 ・2023年度中に高温での振動スペクトル測定予定 ・真空中においてメラミン吸着配向および吸着水の構造を明らかにし、ORR活性化との関係を明らかにした。

*赤字の部分（MEA低電流密度活性）は未達であるが、他の項目は大幅達成のため総合的に○とした。

3-1-1 メソポーラス担体を用いる高活性高耐久性Pt系触媒開発(同志社大学, PF)

> メソ孔の高い連通性

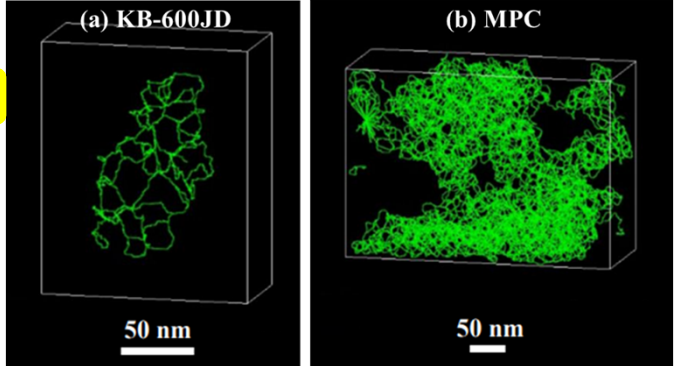
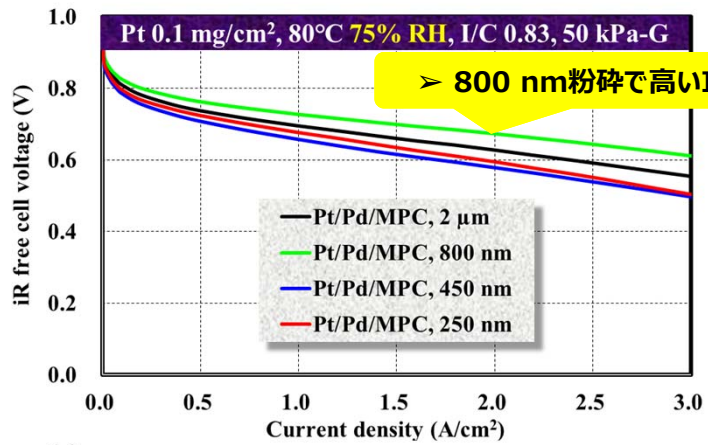


図 KB-600JDとCNovel MH-18のメソ孔(~ 6 nm)の連通性* *PF@日産アーク

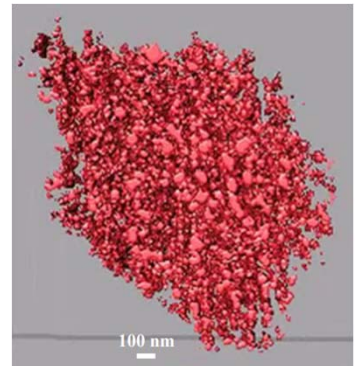


図 CNovel MH-18に存在するメソ孔~マクロ孔3D像** **日立ハイテク

> マクロ孔へのイオンマー侵入⇒ 高プロトン伝導性

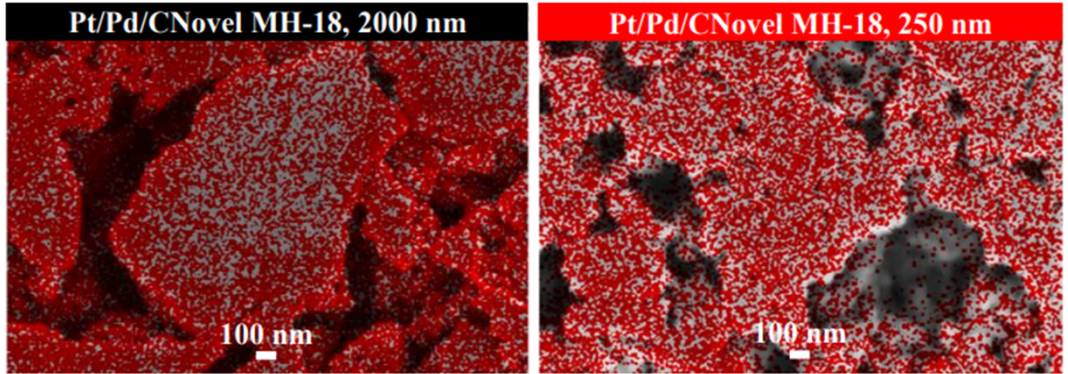
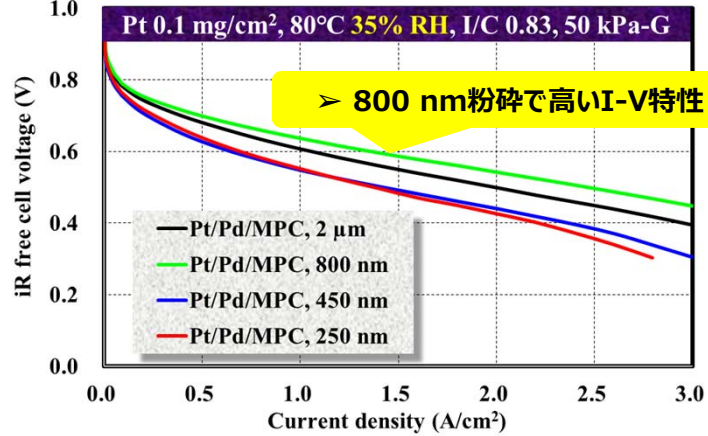
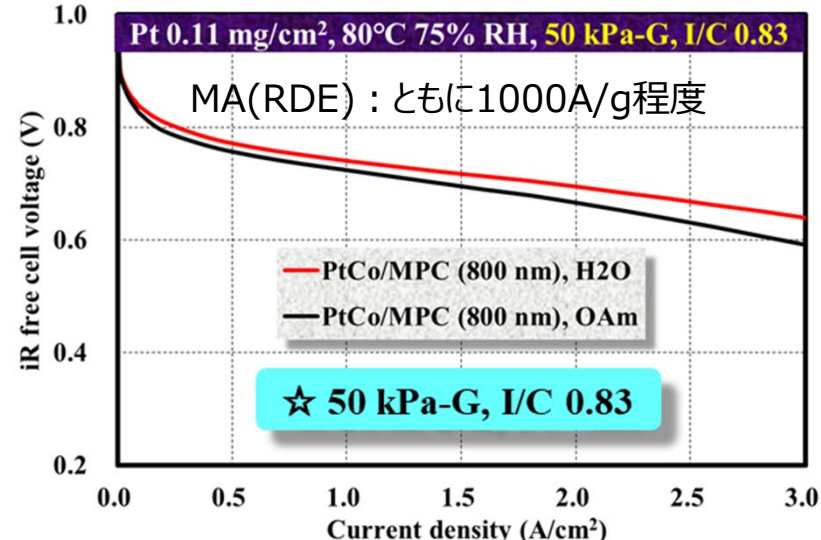


図 Pt/Pd/MPCカソード触媒層の断面SEM-EDX分析(フッ素)* *PF@日産アーク

図 Pt/Pd/CNovel MH-18触媒を用いた面積1 cm² セルのI-V特性 (PF@山梨県産業技術センター)

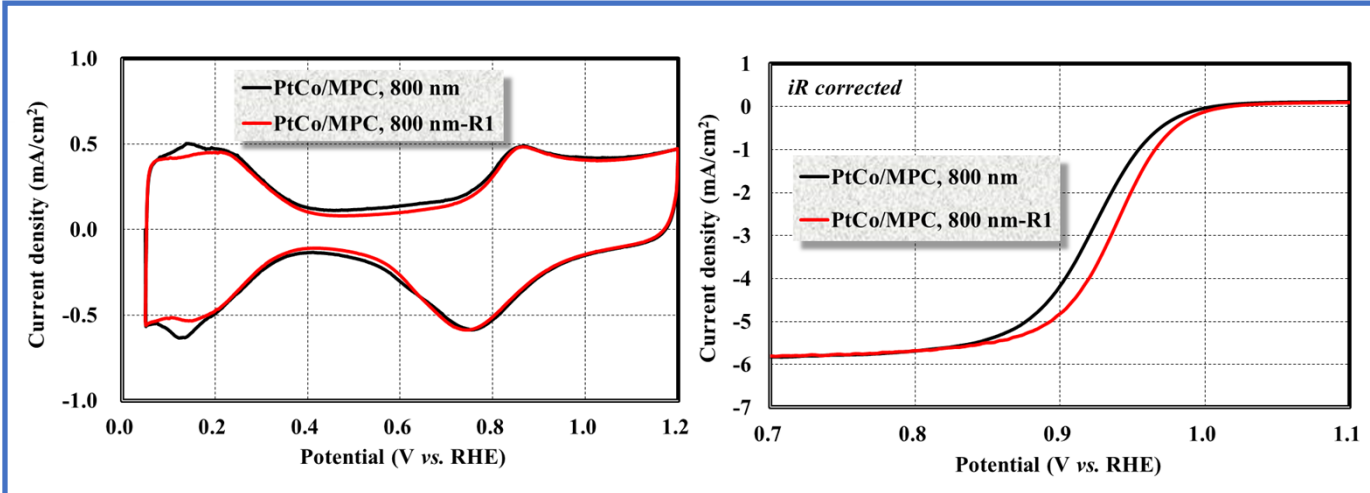
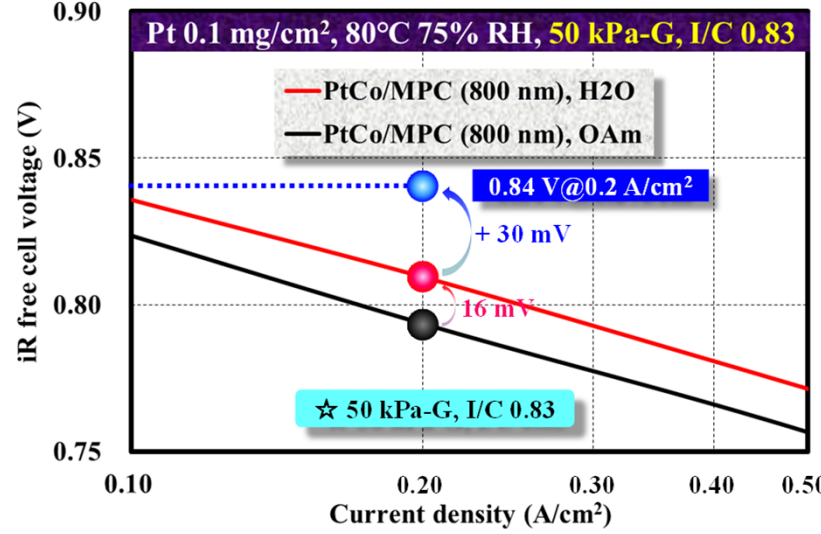
☆ 一次粒径2 μmのMPC担体でも高いI-V特性
 ☆ イオンマーの担持状態の重要性

3-1-2 高活性PtCo/MPCの開発 油相合成 vs. 水系合成(同志社大学, IFK)



❖ 非水溶媒(OAm)を用いて作製したPtCo/MPC触媒の性能が低く、水系溶媒を用いる合成法を用いたところ性能向上が見られた。→OAm由来炭素がMPC中に残存する可能性

低電流密度活性目標の達成には、 $ECSA \geq 60 \text{ m}^2/\text{g}$, $MA \geq 1,500 \text{ A/g}$ の高活性PtCo/MPC触媒が必要



- ❖ **ECSA**
 - PtCo/MPC: 53 m²/g
 - PtCo/MPC-R-1: 55 m²/g
- ❖ **MA@0.9 V vs. RHE**
 - PtCo/MPC: 1,026 A/g
 - PtCo/MPC-R1: 1,900 A/g

❖ MEA評価を近日中に実施予定

図 PtCo/MPC合金触媒のI-V特性
PF山梨県にて測定

3-1-3 メラミン誘導体塩で修飾したPt/MPC触媒の電池特性(同志社大学, IFK)

全固体ハーフセルによる プロトン伝導性の影響の評価

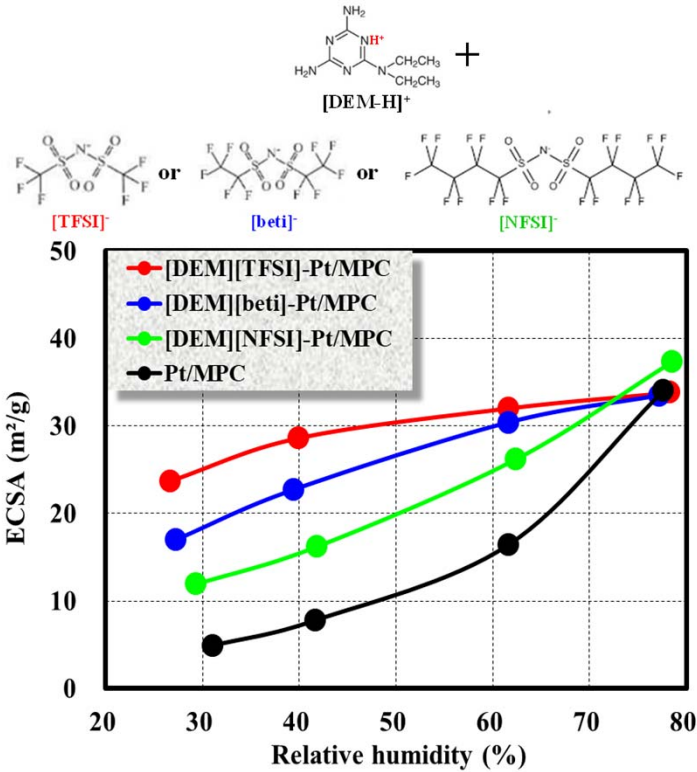
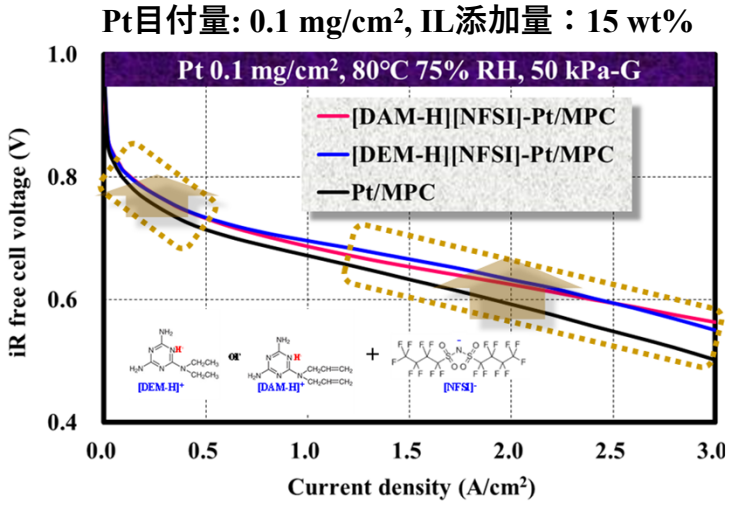


Fig. ECSA of Pt/MPC catalyst vs. relative humidity.

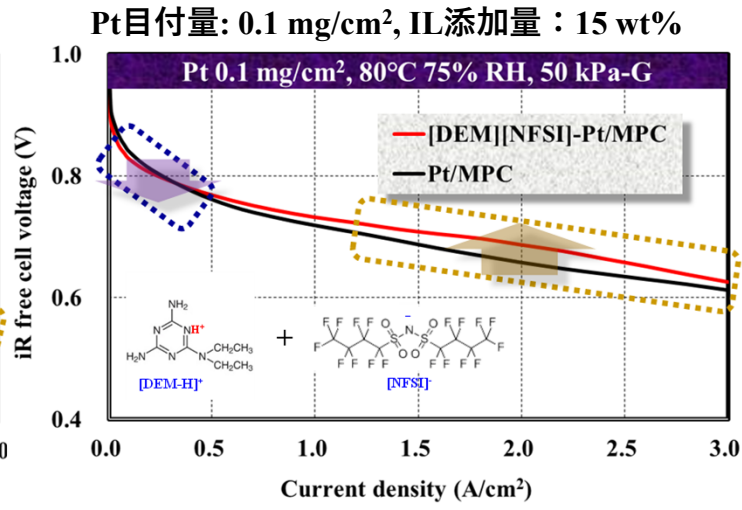
石福金属興業評価結果



全体的にPFより性能が低いが、低電流密度、高電流密度ともにイオン液体添加により性能向上

現状、この違いが何によるものかは不明→PF/IFK/同志社大で原因を解明中

PF山梨県評価結果



高電流密度では性能向上が見られるが、低電流密度域の活性向上効果が見られない。

有機物修飾、イオン液体修飾触媒のMEA特性向上（特に活性向上）のためには、修飾剤添加量、添加法、MEA化技術の開発が急務となっている。→2023年度よりSCREENを共同実施先として追加。

3-2-1 新規触媒の少量生産技術開発(石福金属興業)

表 作製したPt/MPC(一部)

触媒	Pt担持率 (wt.%)	粒子径 (nm)	処理量※ (g/バッチ)
Pt/MPC(800 nm)	52.0	2.4	20
Pt/MPC(800 nm, 1800°C)	50.8	2.5	5
Pt/MPC(800 nm, 2000°C)	50.7	2.6	5
Pt/MPC(800 nm, 2200°C)	50.9	3.6	5
Pt/MPC(800 nm, 2400°C)	30.2	3.4	5
Pt/MPC(2000 nm)	49.9	2.4	20
Pt/MPC(2000°C)	49.5	2.9	5
Pt/MPC(540 nm, NH ₃)	50.8	2.4	2
Pt/MPC(540 nm, HNO ₃ +NH ₃)	49.3	2.2	5
Pt/MPC(300 nm)	51.1	2.3	1
Pt/MPC(540 nm)	52.1	2.3	1
Pt/MPC(730 nm)	52.3	2.3	1
Pt/MPC(800 nm, HNO ₃ @40°C)	52.1	2.4	1
Pt/MPC(800 nm, HNO ₃ @60°C)	52.9	2.3	1
Pt/MPC(800 nm, HNO ₃ @80°C)	52.8	2.4	1

※ 特殊処理をしたMPCは小スケールで試作を実施

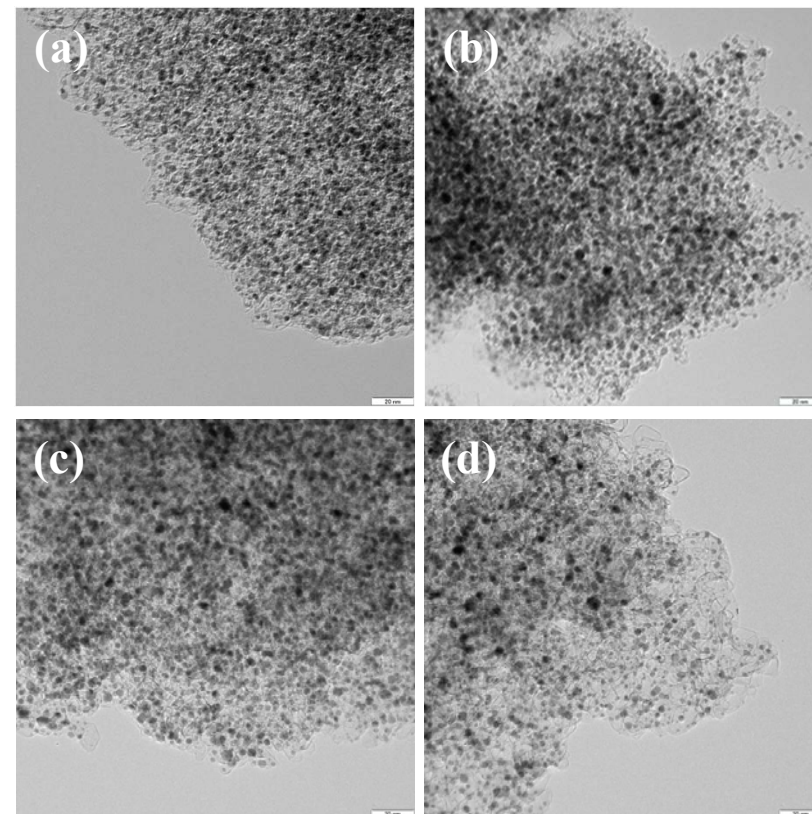


図 Pt/MPCのTEM観察結果

(a)Pt/MPC(2000 nm), (b)Pt/MPC(200 nm),
(c)Pt/MPC(800 nm, 2000°C), (d)Pt/MPC(800 nm, 2400°C)

様々な処理をしたMPC担体に1~20 g/バッチでPtを担持し、MEAにて効果の検証を実施した。
2023年度はPt/MPCは100 g/バッチ、Pt合金の技術移転を予定している。

3-2-2 MEA 評価技術の開発 MPCの高電位(1.0-1.5 V)耐久性の向上 (石福金属興業)

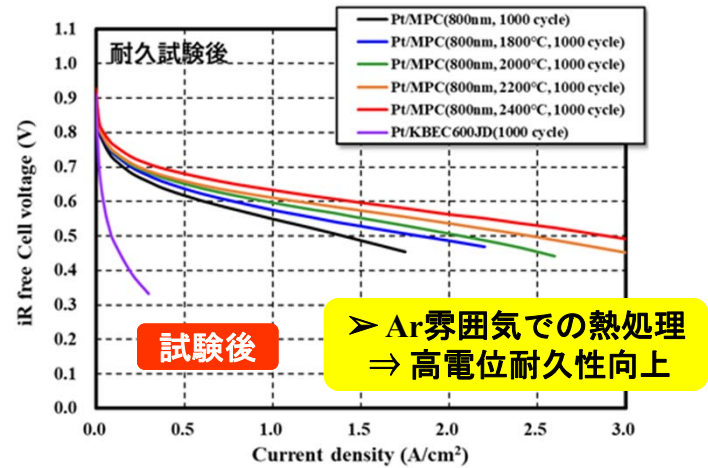
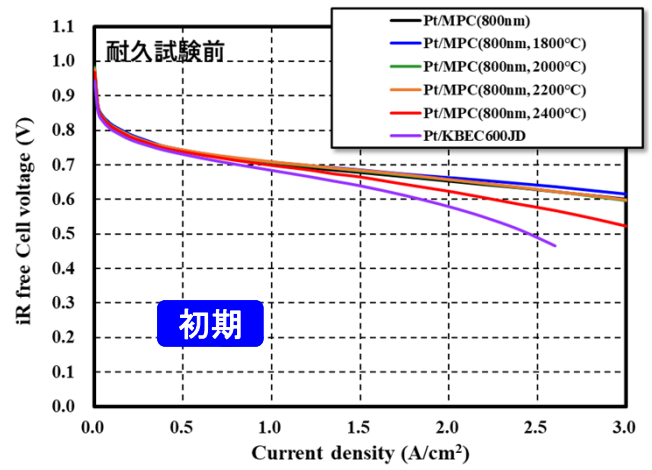
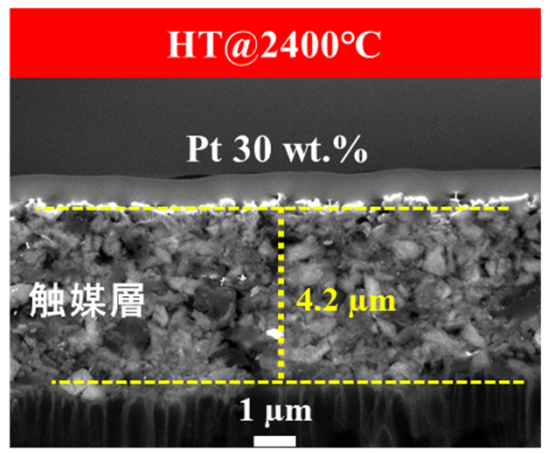
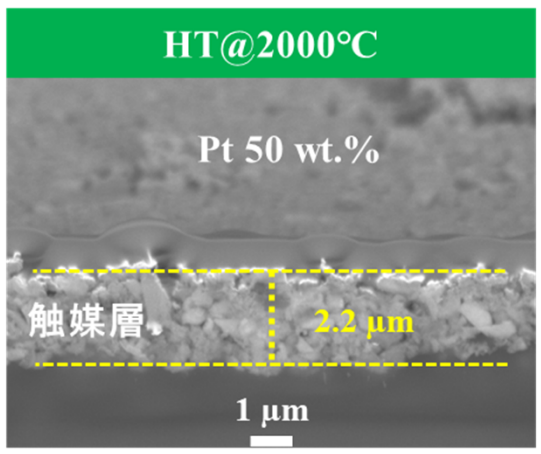
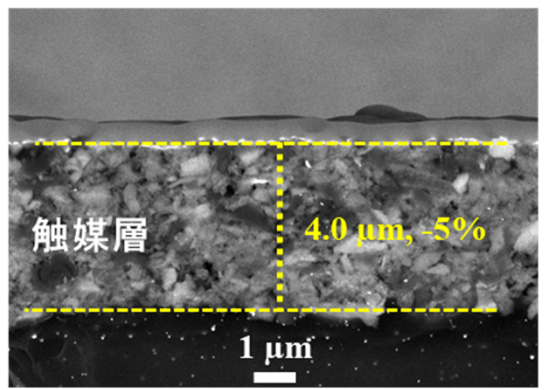
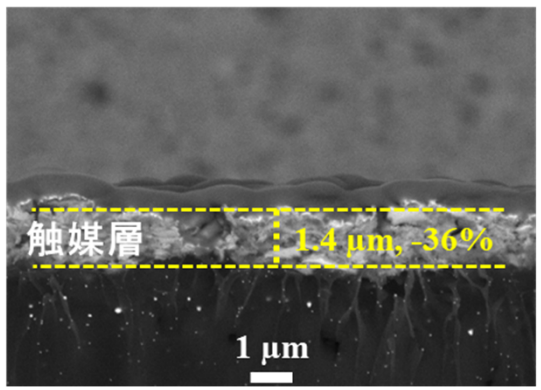


図 耐久試験前後のPt/MPCのI-V特性



(a) 耐久試験前



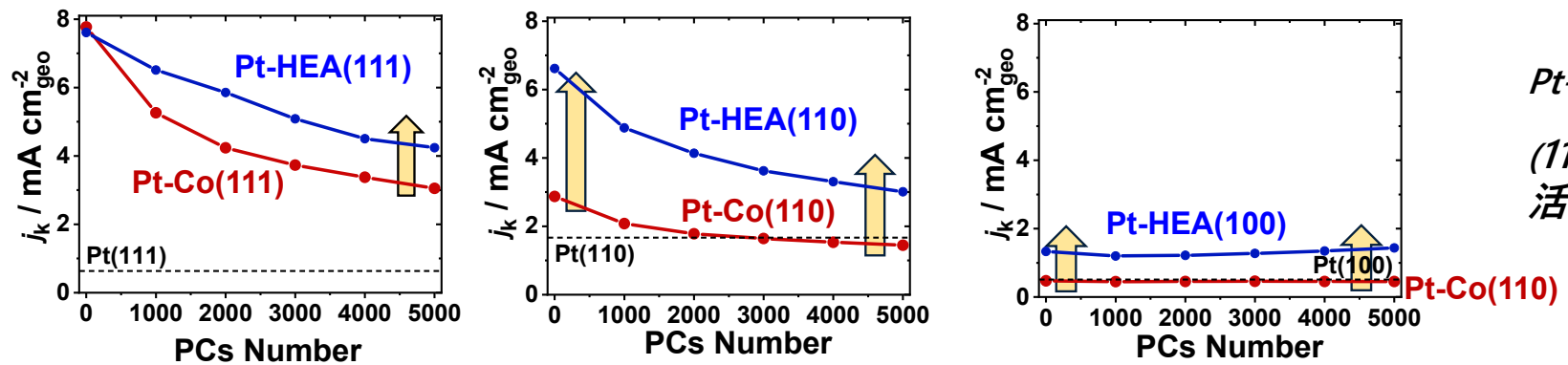
(b) 耐久試験後

図 耐久試験前後のMEAの断面SEM観察結果

起動停止を模擬した耐久試験を実施し、MPCの高温熱処理によって耐久性を向上できることを確認した。

3-3-1 Pt-HEA(hkl)単結晶モデル触媒のORR (東北大学)

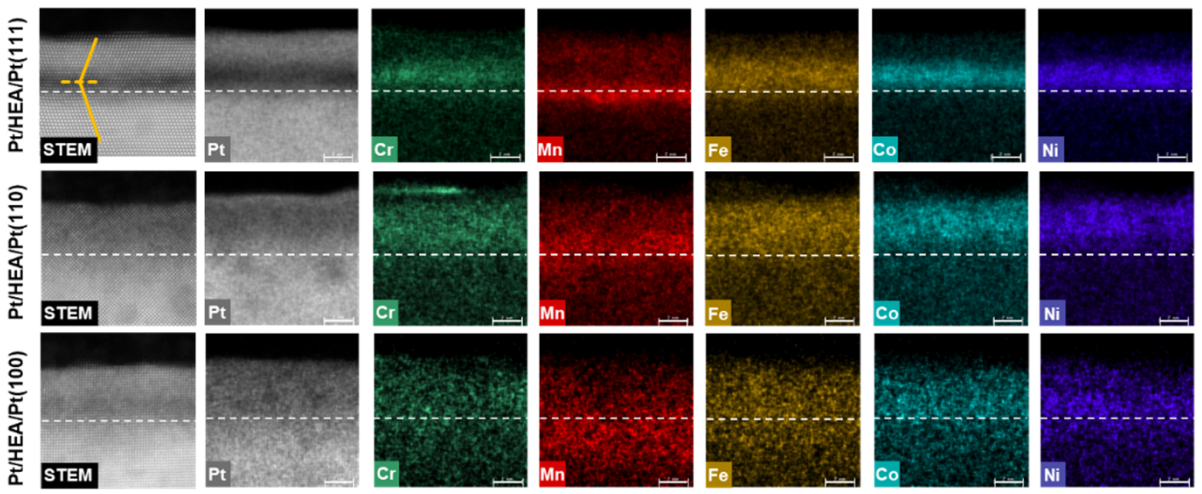
Pt-HEA(Cr,Mn,Fe,Co,Ni)(hkl)単結晶：ベンチマークとしたPt-Co(hkl)単結晶よりも優れたORR特性を示す



Pt-Co(hkl)との違いが顕著
(111)に加え、(110)表面の
活性・耐久性が高い

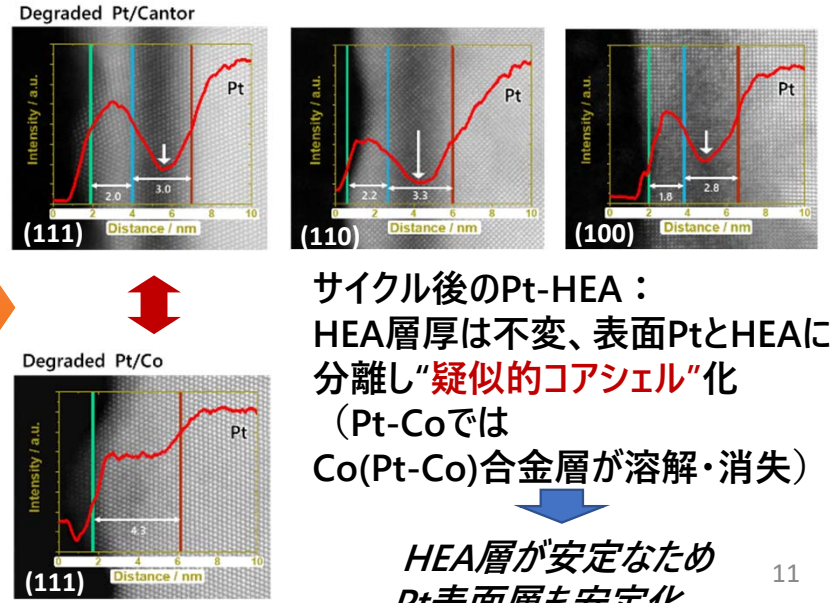
モデル触媒合成時の熱処理条件により構成元素種の表面分散状態が変化

表面近傍断面 EDSマッピング (as-prepared)



Cr, MnはCo, Ni, Feに比較し表面に偏析しやすい

PCs

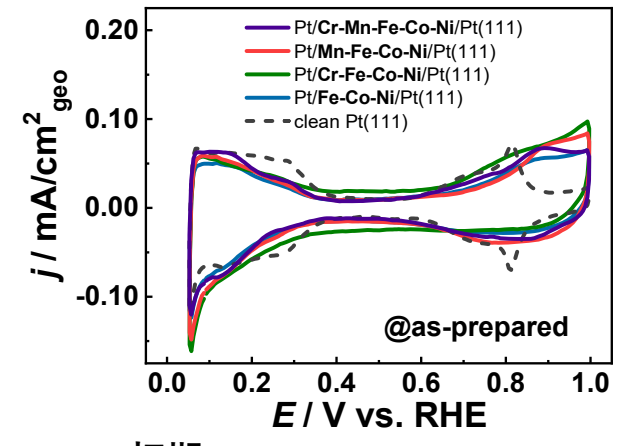
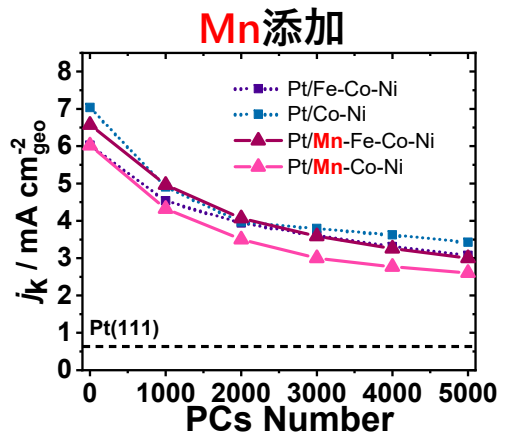
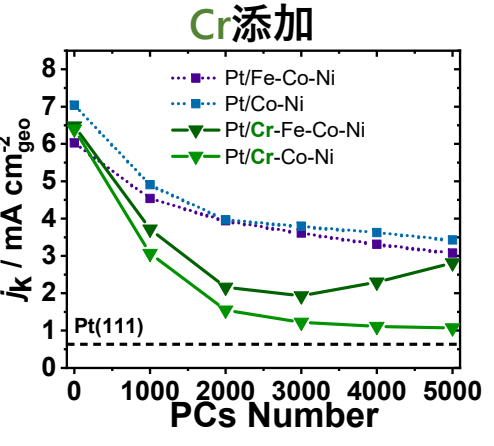
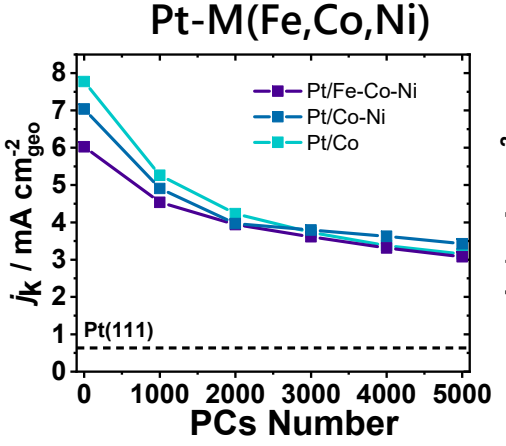


サイクル後のPt-HEA：
HEA層厚は不変、表面PtとHEAに
分離し“疑似的コアシェル”化
(Pt-Coでは
Co(Pt-Co)合金層が溶解・消失)

HEA層が安定なため
Pt表面層も安定化

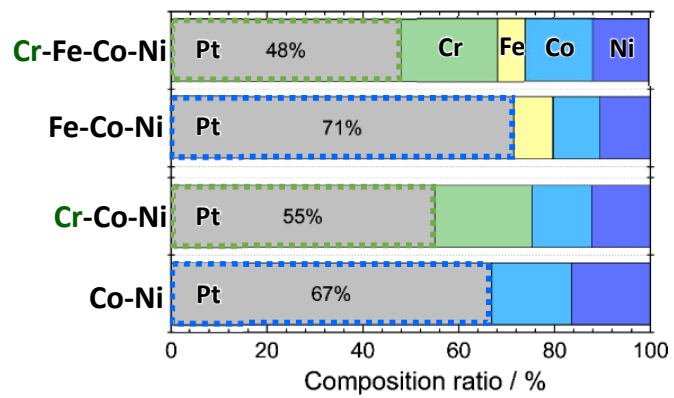
3-3-2 Pt-HEA(hkl)単結晶モデル触媒・・・ (東北大学)

Pt-HEA(Cr,Mn,Fe,Co,Ni)(hkl)単結晶：構成元素種・数によりCV,サイクル特性が敏感に変化

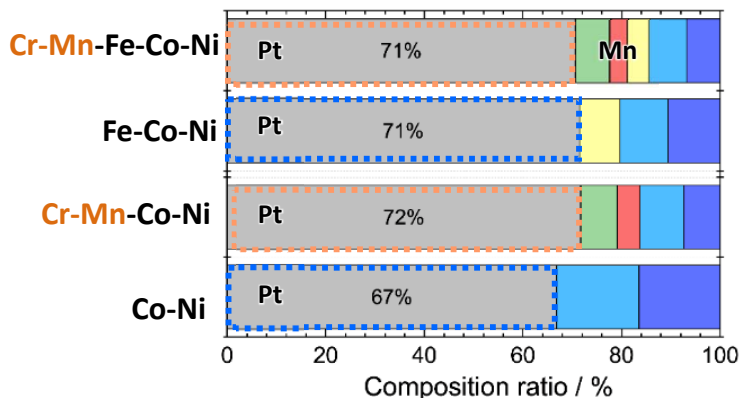


角度分解XPS: Pt-HEA(111) (表面組成 [at.%])

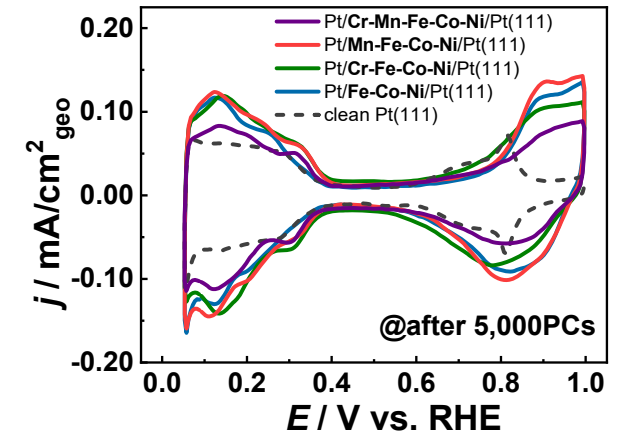
Crのみの添加では特にCrが表面に濃縮



Cr,Mn共添加は合金化元素が等組成(仕込み)比に近づく



初期CV：
Crのみ添加は電気二重層が拡大



5元素中、高活性化元素のPt-M(Fe,Co,Ni)合金に対して、
Crのみの添加は耐久性を大幅に低下させる、Mnのみの添加に対しては鈍感
→ Cr,Mnの共添加が特性向上に重要

サイクル負荷後：
構成元素数の増加に伴いCVが安定

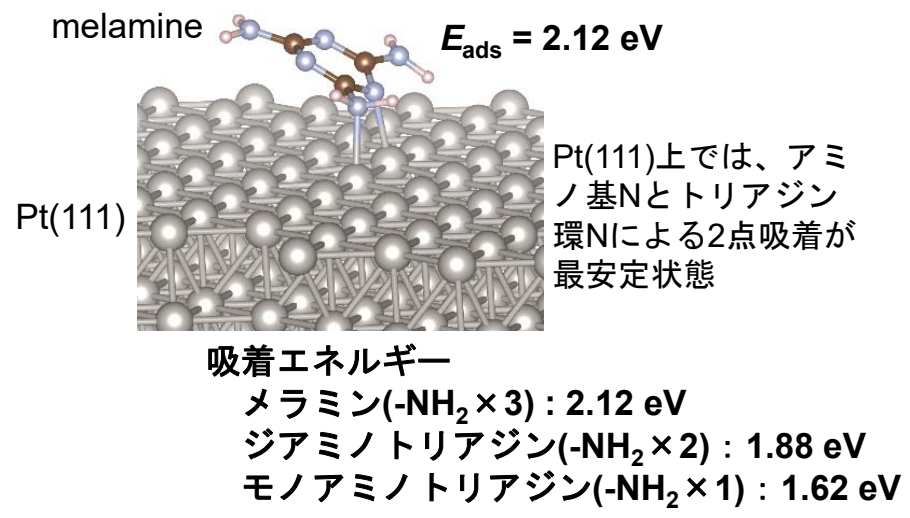
3-4-1高濃度に加えても阻害しにくい修飾剤の開発(産総研)

MEAにおいてはメラミン系修飾剤を過剰に投与すると効果とともに阻害が生じる。

➡ 過剰障害を抑制しつつ活性を引き出す方策として、①高濃度に加えても阻害しにくい修飾剤の検討と②ポリマー化して少ない量を安定的に吸着させることの検討を行った。

①. 高濃度に加えても阻害しにくい修飾剤の開発

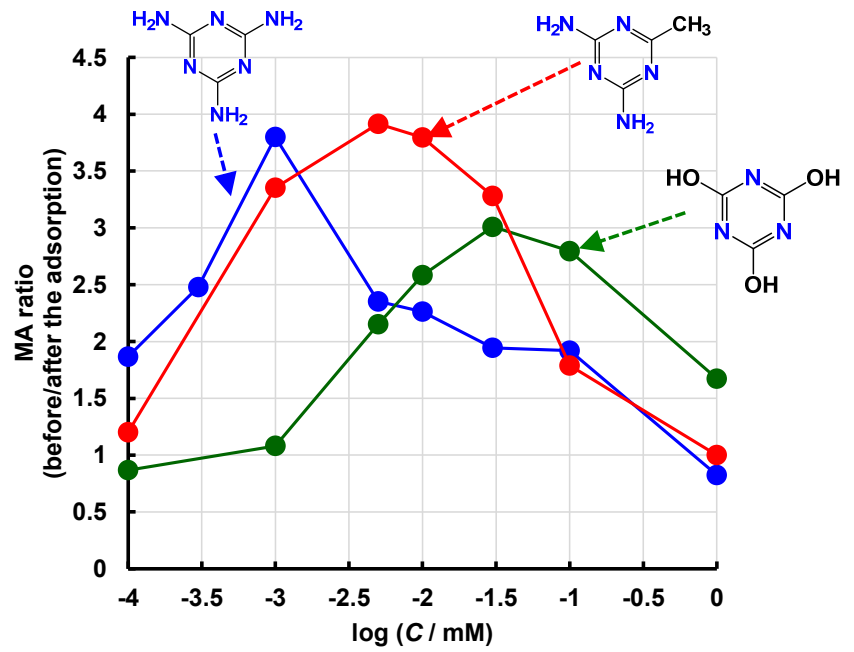
■ メラミン-Pt界面のDFT計算



DFT計算において、アミノ基の数を減らせば吸着エネルギーが減少し、弱い吸着になることがわかった。

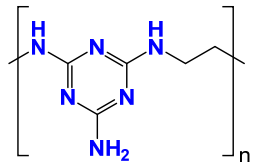
➡ 過剰障害が出にくい可能性。

■ トリアジンによる活性上昇比の濃度依存性



アミノ基の数が少ないトリアジンは、高濃度でも阻害されにくく、かつ、効果の現れる濃度範囲が広い。

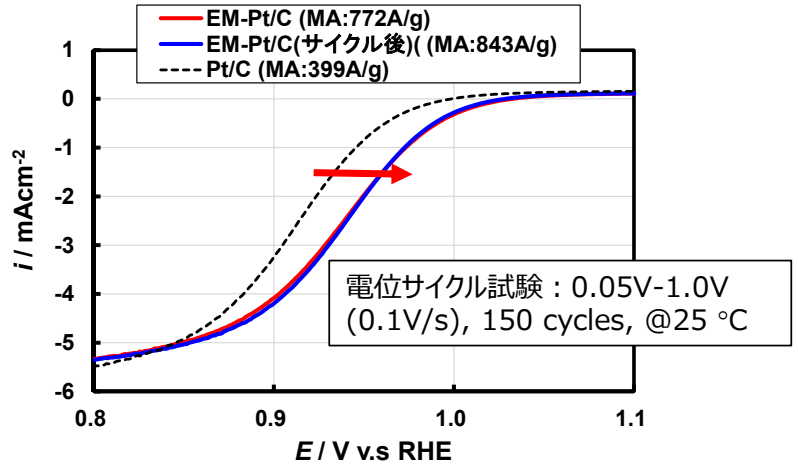
3-4-2 高安定メラミンポリマーの開発(産総研)



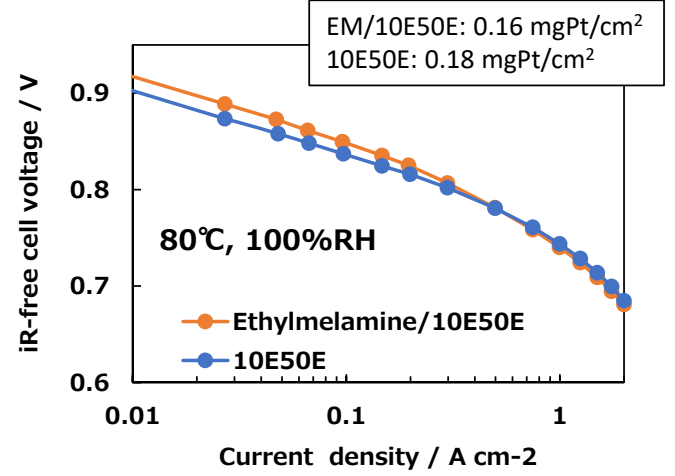
ポリエチルメラミン (EM)

酸性で分解する結合をもたないメラミンポリマー

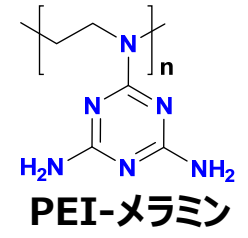
RDE評価



MEA評価

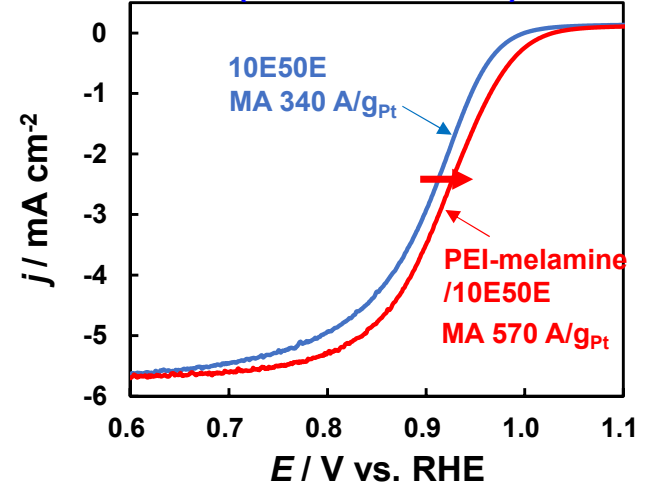


- EMの修飾によりPt/Cの酸素還元活性が上昇。常温での電位サイクルによる活性低下が見られない
- 低電流領域でEM修飾Pt/C触媒のMEA性能が未修飾Pt/Cに比べて上昇
- EM合成法の制約により重合度を大きくできない、という問題点がある
 - ➡ 重合度が大きいポリマーにメラミンを結合させる



PEI-メラミン

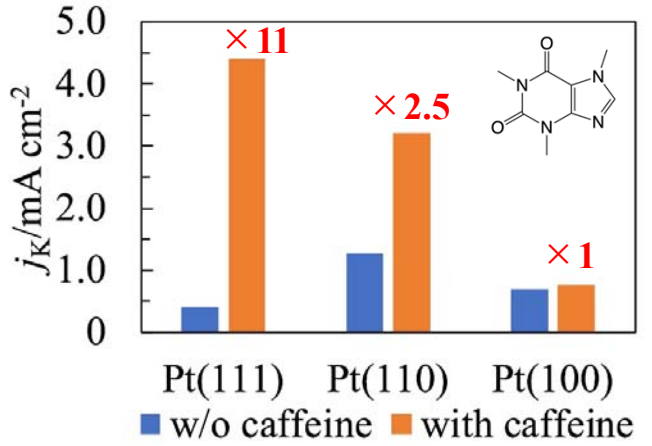
RDE評価 (PEI-melamine)



3-5-1 カフェインとメラミンによるORR高活性化 (千葉大学)

カフェイン修飾Pt単結晶電極

Pt(111)の面積比活性が**11倍**に増大

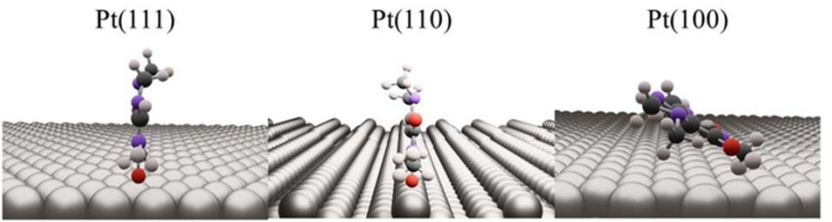


活性化機構 (IRスペクトル)

PtOH...カフェイン修飾でどの面でも減少

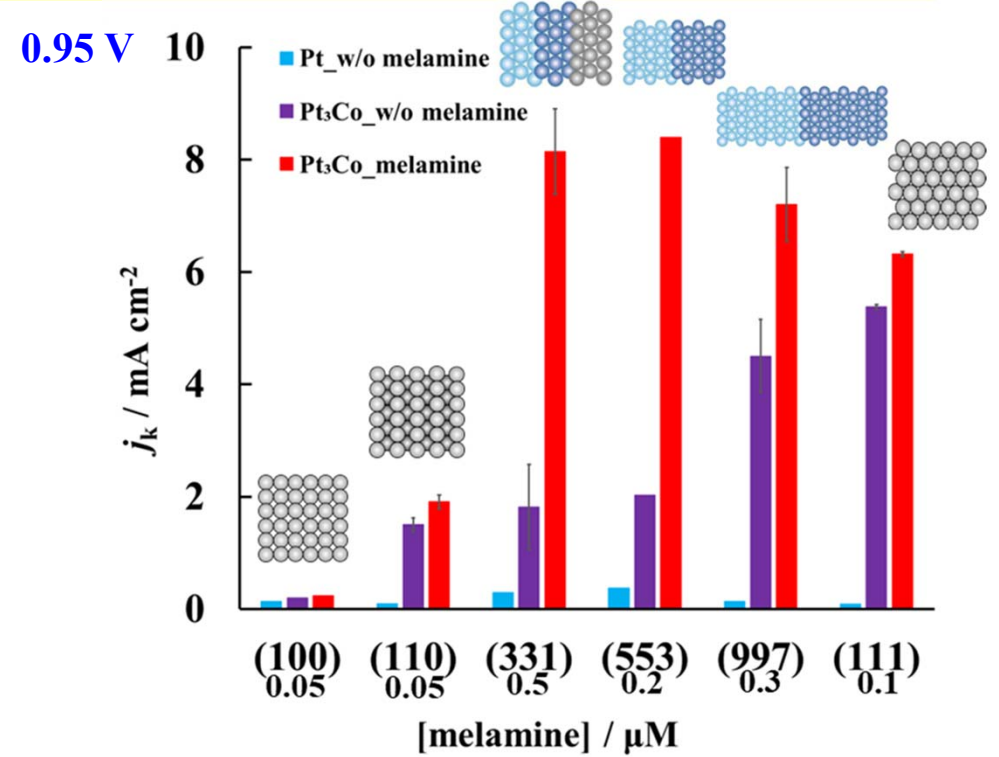
カフェインの吸着配向

Pt(111), Pt(110)...**垂直** → 立体障害小 → 活性化
 Pt(100)...**斜め** → 立体障害大 → PtOH減少を相殺



メラミン修飾Pt₃Co単結晶電極

Pt₃Co(553)の0.95 Vの面積比活性が**4.3倍**に増大



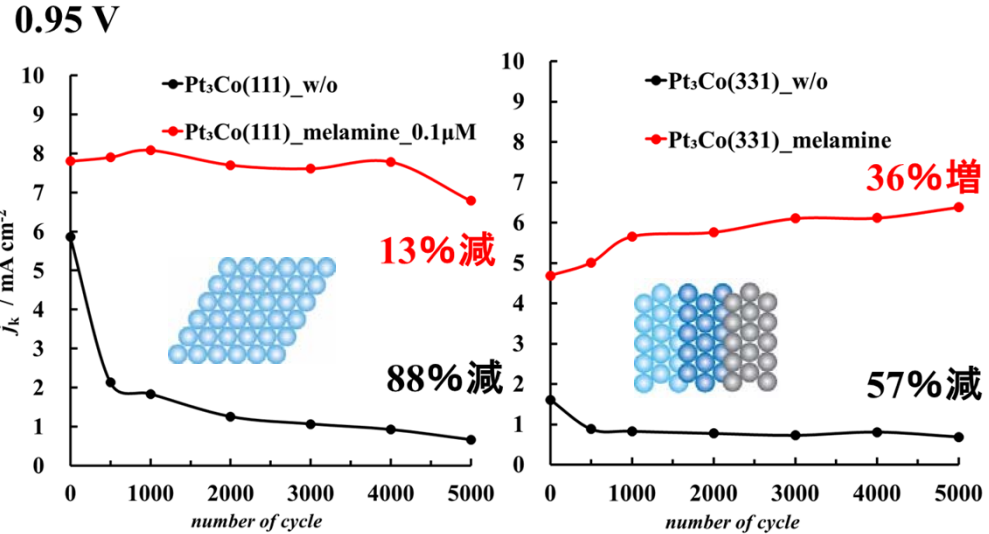
メラミン修飾前後のPt₃Co単結晶電極の面積比活性 at 0.95 V

(553)構造...高電位でのメラミンによるORR活性向上に有効
 メラミン/Pt₃Co(553)の活性...Pt(553)の**21倍**
 メラミン/Pt₃Co(111)の活性...Pt(111)の**190倍**

3-5-2 メラミンによるPt₃Co耐久性向上とPt電極上でのメラミンの吸着配向 (千葉大学)

メラミン修飾Pt₃Coの耐久性評価

メラミン修飾Pt₃Co(331)構造は劣化しない

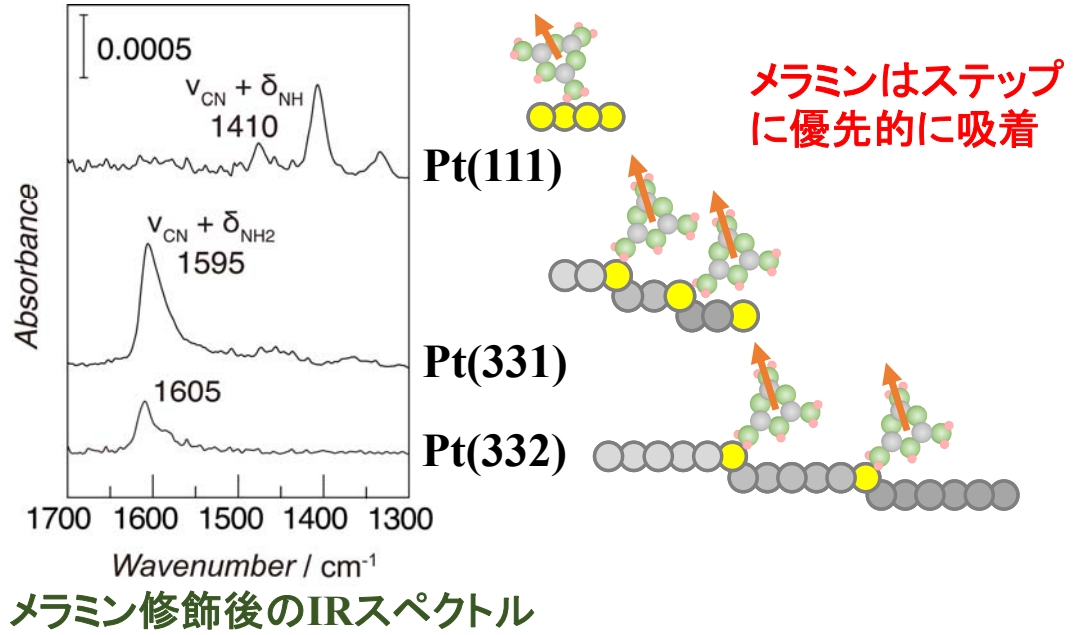


Pt₃Co(111)とPt₃Co(331)の加速劣化試験中の面積比活性変化

ORR活性減少率を指標とした耐久性評価

- Pt₃Co(111)...6.8倍向上
- Pt₃Co(331)...劣化せず活性増加
- 耐久性試験中にメラミンの吸着配向が変わる?
- 今後IR測定

Pt表面のメラミン吸着配向と水和構造



メラミンと水の共吸着による水和構造観測

- Pt(111)およびPt(331) ...水の吸着を阻害
- ORR活性化
- Pt(332) ...共吸着水によりメラミンの一部はテラスへ
- Pt(331)と比べORR低活性

4. 今後の見通しについて（今後の計画）

1. MPC担体

- ・触媒粒子の担体内部への均一担持法と粒径制御（合金触媒）
- ・メソ孔構造、粒子サイズ、形状の最適化
- ・MPC担体内部のガス拡散、プロトン伝導性の数値化（シミュレーション）⇒ PF

高出力化にきわめて効果有

2. 高活性触媒

- ・合金触媒の高活性化、高耐久化、基礎研究からの知見活用
（有機物修飾、三元系、四元系高活性合金開発）

有機物修飾による高活性化、ハイエントロピー合金

3. 有機物，イオン液体修飾

高活性化＋プロトン伝導性付与＋イオノマー酸素拡散性向上＋触媒高耐久化

- ・イオン液体、有機物修飾触媒を用いるMEA作製法の最適化（添加方法，添加量等）
- ・有機物，イオン液体による上記4つの効果のメカニズム解明 ⇒ PFと協力
- ・イオン液体，修飾有機物の構造最適化（高活性化）
- ・イオン液体，修飾有機物の耐久性向上（長期効果発現）

➤ Heavy duty FCVへの応用も視野に入れた触媒開発

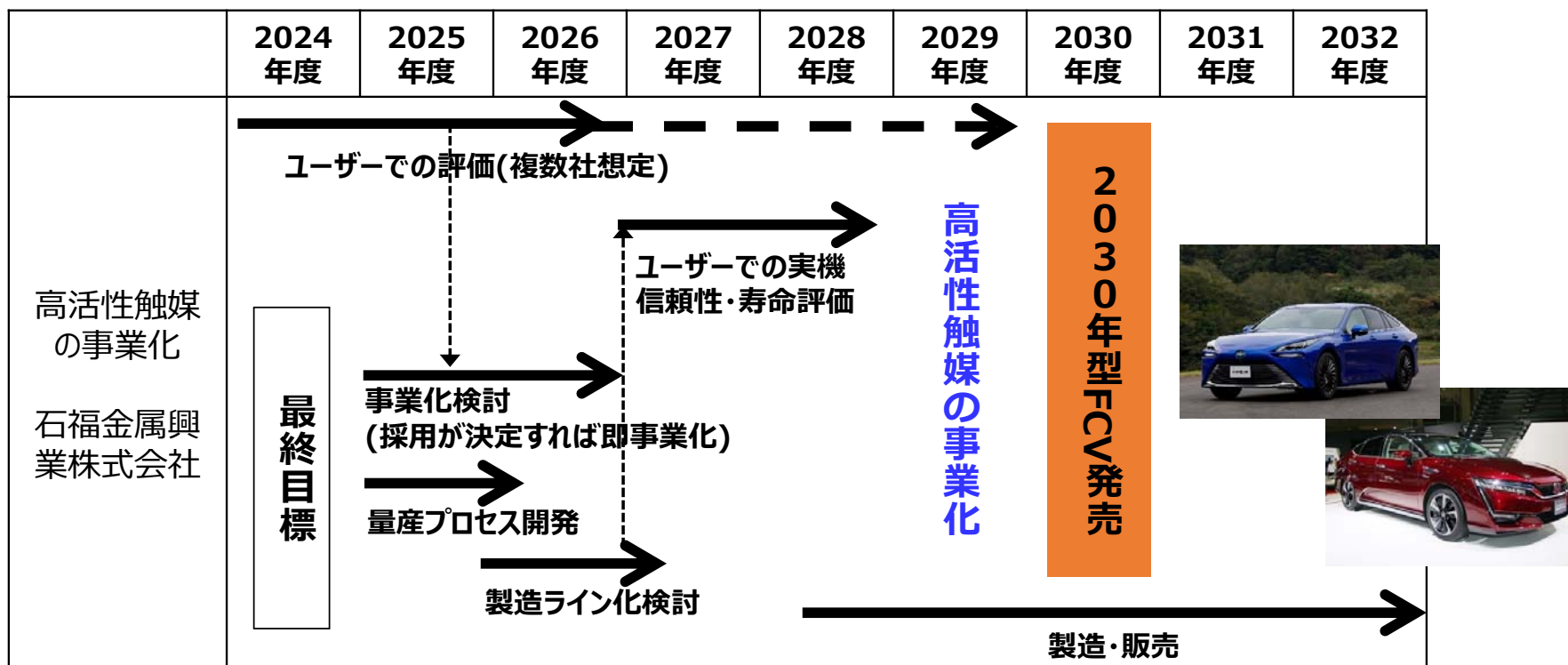
4. 今後の見通しについて（外部発表および事業化計画）

・ 外部発表

学会講演	論文文献	特許	プレス発表	受賞
52	6	5	1	3

・ 実用化イメージ

2024年度最終目標を達成した後、2030年型FCVへの搭載に向けて事業化を進める。



2020-2023年度

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／

共通課題解決型基盤技術開発／

高温低加湿作動を目指した革新的低白金化技術開発



Doshisha U.



TOHOKU
UNIVERSITY



CHIBA
UNIVERSITY



AIST



Ishifuku Metal

ご静聴どうもありがとうございました。