# 先導研究プログラム/
# エネルギー・環境新技術先導研究プログラム/
# 高温化対応PEFC用革新的「シナジー触媒」の開発

発表者　:柿沼　克良
実施機関:国立大学法人山梨大学
日本化学産業株式会社

発表日　:2019年7月19日

連絡先
山梨大学
E-mail:kkakinuma@yamanashi.ac.jp
TEL: 055-254-7143

## 1. 期間

開始:　　２０１８年５月
終了（予定）:２０２０年５月

## 2. 最終目標

NEDO先導研究プログラム/エネルギー・環境新技術先導研究プログラム/高温化対応PEFC用革新的「シナジー触媒」では、燃料電池・水素技術開発ロードマップ（NEDO、平成２９年１２月改定）に示す自動車用燃料電池の２０４０年以降の作動最高温度である１２０℃を達成するために解決すべき課題を明確化するとともに、それに資する高性能新規触媒担体を開発することを目的とする。

## 3. 成果・進捗概要

① 標準的な現行触媒・高分子膜等の高温下での性能評価と課題抽出
② セラミックス担体系電極触媒の高温作動下での高活性化
③ セラミックス担体系電極触媒における物質輸送特性の向上（高出力化）
④ セラミックス担体系電極触媒を用いた高温作動下での高耐久化
に関して、最終目標に向けて計画通り実施している。

# 「高温化対応PEFC用革新的「シナジー触媒」の開発」PG研究体制

NEDO

委託　　委託

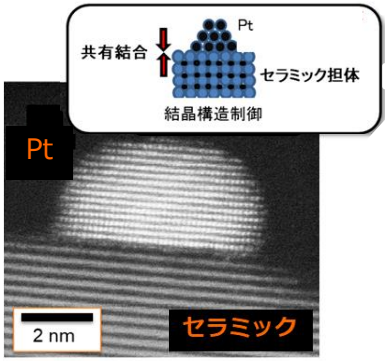
連名契約

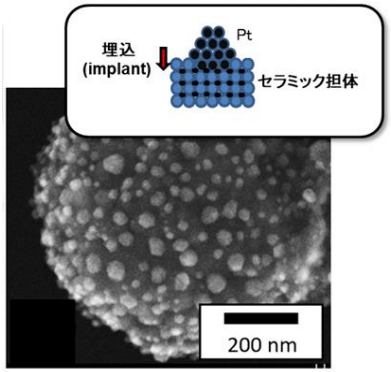
**日本化学産業株式会社**
・研究実施場所：総合研究所（埼玉県草加市）
・研究項目：
③ｾﾗﾐｯｸｽ担体系電極触媒における物質輸送特性の向上

**国立大学法人山梨大学**
・研究実施場所：燃料電池ﾅﾉ材料研究ｾﾝﾀｰ(山梨県甲府市)
・研究項目：
①標準的な現行触媒・高分子膜等の高温下での性能評価と課題抽出
②ｾﾗﾐｯｸｽ担体系電極触媒の高温作動下での高活性化
③ｾﾗﾐｯｸｽ担体系電極触媒における物質輸送特性の向上
④ｾﾗﾐｯｸｽ担体系電極触媒を用いた高温作動下での高耐久化

# 当プログラムの研究開発内容と目標

## 高耐久　課題4

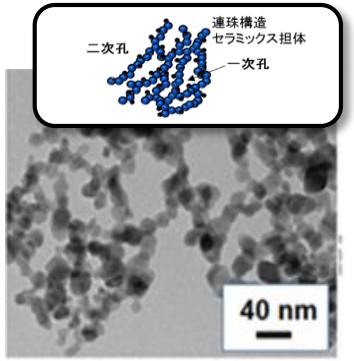



**Ptの移動・担体劣化の抑制**

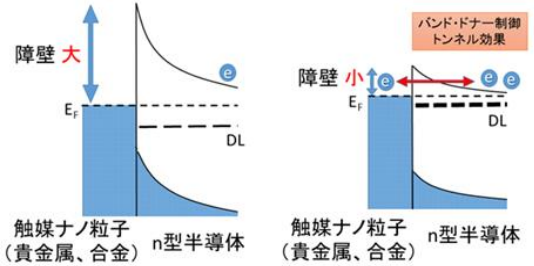
量産性のある
合成方法・原料選択

## 高出力　課題3




**電子・ガス輸送特性の向上**

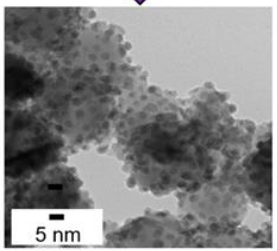
## 高活性　課題2




**界面電荷移動の促進**

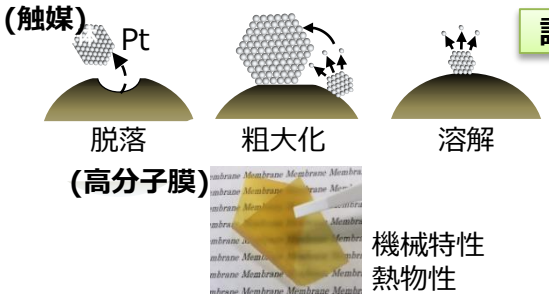
産業界からの要望 → 高温時課題抽出 → 産業界・外部有識者等と議論

融合（シナジー）




**「シナジー触媒」開発**

## 課題1



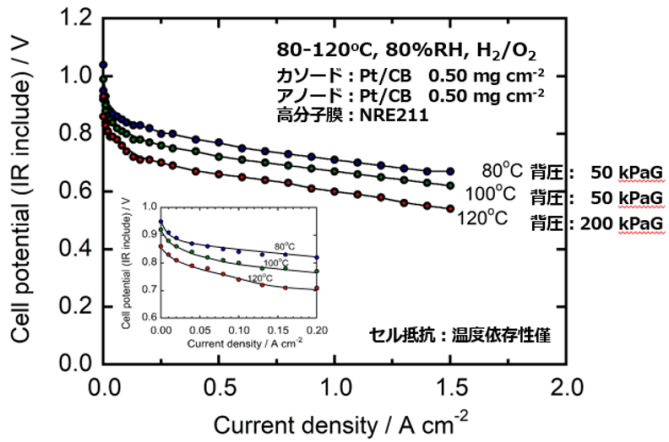

**現行の標準的な触媒・高分子電解質膜等の高温作動に伴う課題抽出**

**産業界・外部有識者から情報収集すると共に、現行の標準的な触媒・高分子膜等の高温作動に伴う課題抽出・ベンチマークデータを取得して、2040年に向けた自動車用燃料電池の①高出力 ②高耐久 ③高温作動(max120℃) を両立する新規「シナジー触媒」を開発する。**

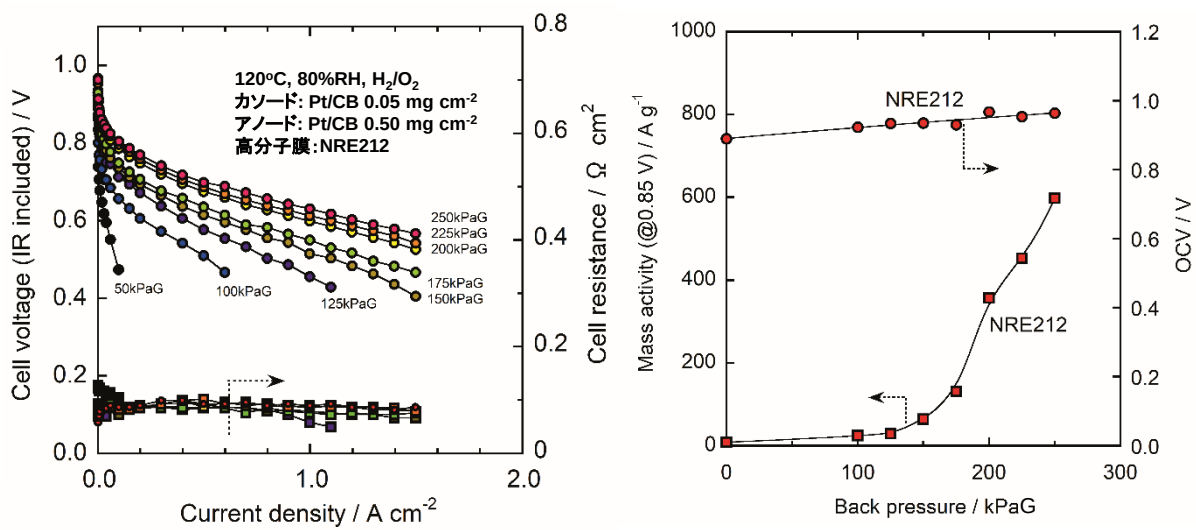
# ①標準的な現行触媒・高分子膜等の高温下での性能評価と課題抽出

# 高分子電解質膜の高温下での性能評価と課題抽出 1

**性能評価:NRE211(膜厚25μm)利用**




**性能評価:NRE212(膜厚50μm)利用**

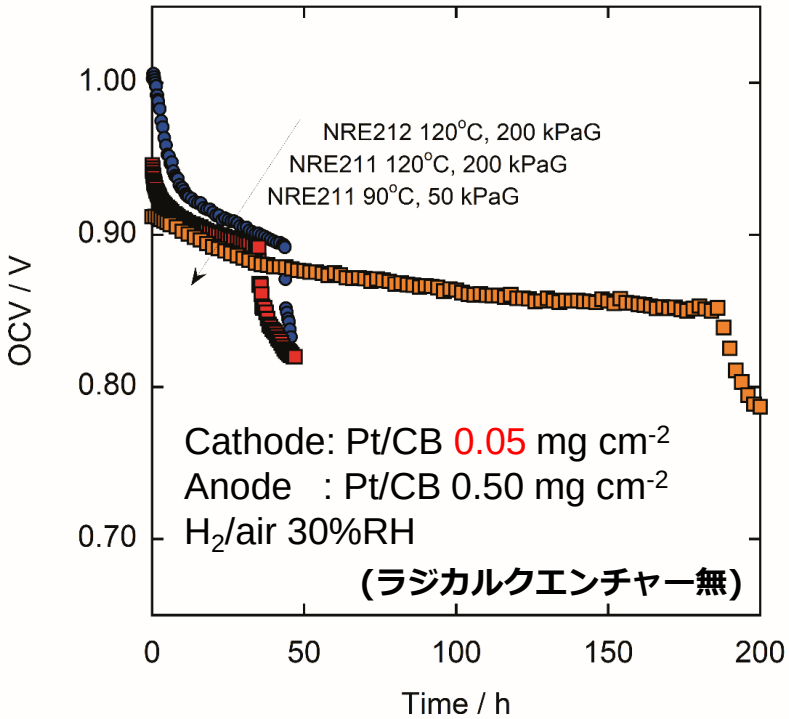



- **現行の標準的な触媒・高分子電解質膜にて高温での発電性能評価**
  **→ OCV, 出力密度 : NRE211(膜厚25μm) ＜ NRE212（膜厚50μm)**
  **高温作動・高分子電解質膜の薄膜化に伴いガスクロスリークの課題有**
  **＊炭化水素系高分子電解質膜(ガスクロスリーク小)にてセル性能(@120°C)評価中**

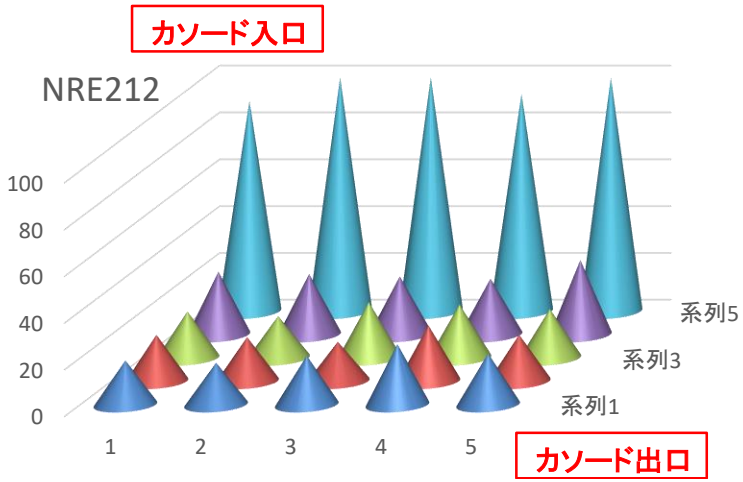
- **作動最高温度(120℃)にて単セルの初期性能(@80%RH)を評価**
  **→ 120 kPaG(220 kPa(絶対値))以上にて質量活性増加・背圧制御が重要**
  **＊作動最高温度における出力密度の湿度依存性も評価中**

# 高分子電解質膜の高温下での性能評価と課題抽出 2

## 高分子電解質膜耐久性：OCV耐久試験




## 耐久試験後のガスリーク試験

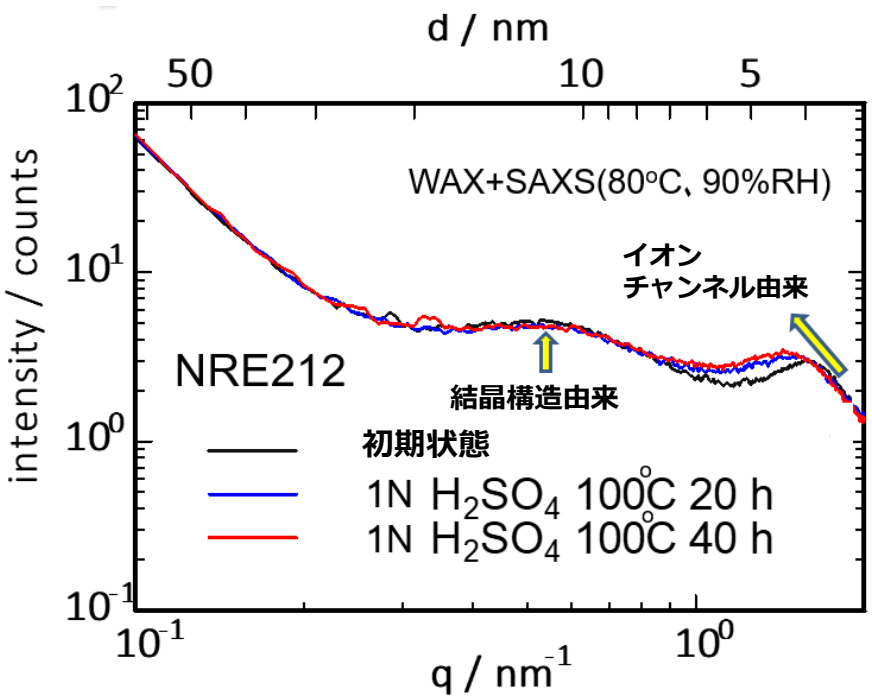


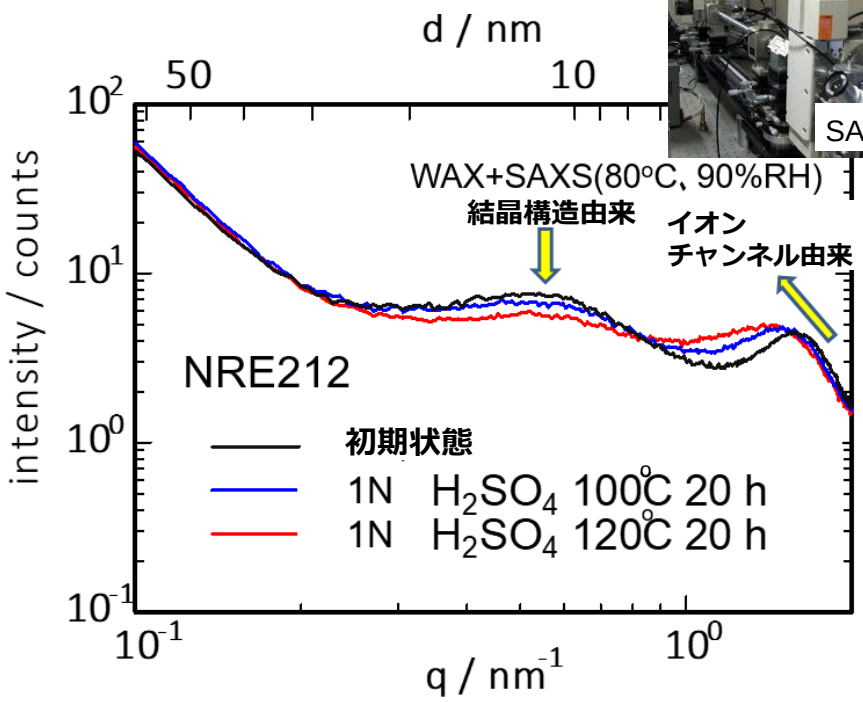

- 現行の標準的な高分子電解質膜にてOCV耐久試験を実施(現状把握)

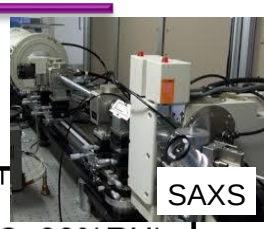
→ 作動最高温度(120℃)にて過酸化水素耐性の低下を確認
ラジカルクエンチャーの効率的な利用・高分子電解質膜の化学的安定性に課題有
過酸化水素の生成を抑える触媒層設計も必要

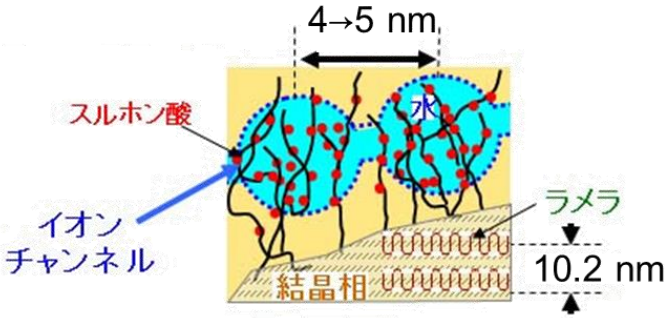
→ OCV耐久試験後、市販高分子電解質膜(エッジ近傍)にてピンホールが生成
補強層を含め高分子電解質膜の機械的強度の向上が必要

# 高分子電解質膜の高温下での性能評価と課題抽出 3



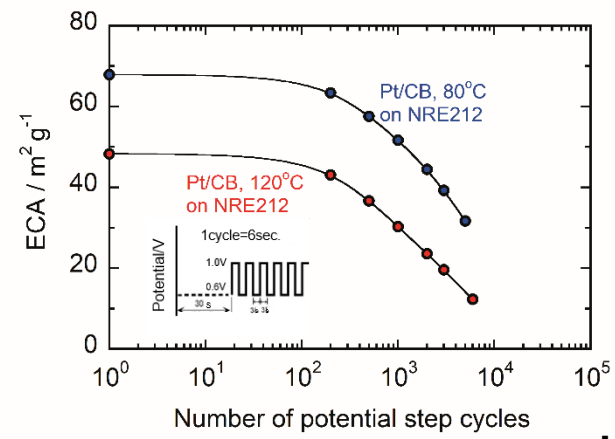



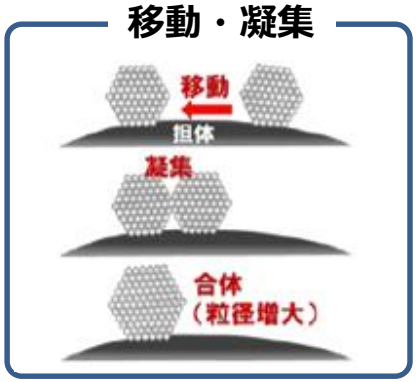



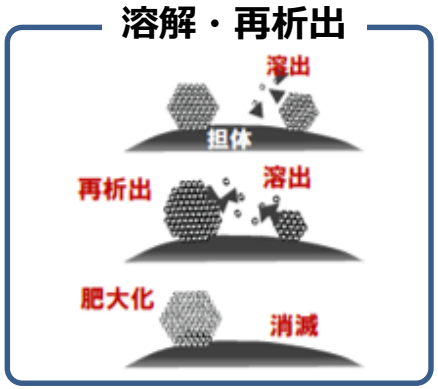

- NRE212を1N $H_2SO_4$に浸漬後、SAXS測定
  100℃までは結晶状態・イオンチャンネルは可逆的に変化
  120℃では結晶状態が不可逆的に変化
  *高分子電解質膜の高温での機械的特性を評価中

# 市販Pt/CB及びPtCo/CB触媒の高温下での耐久性評価

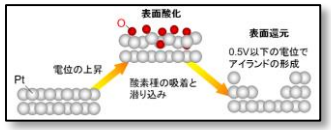
## 市販Pt/CB触媒の負荷変動耐久性（高温）

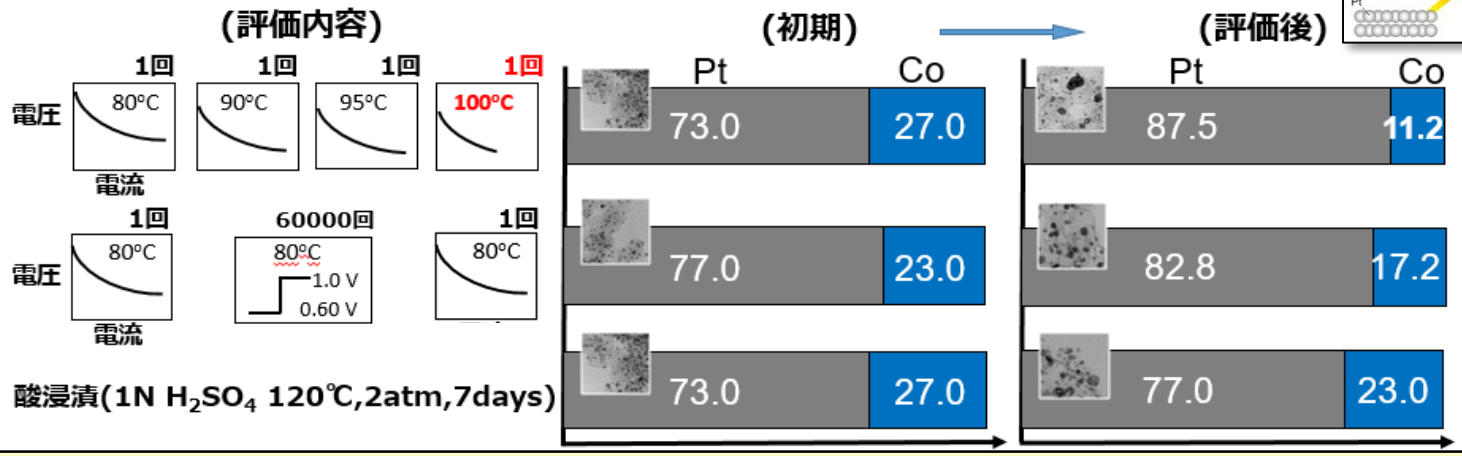



## 市販PtCo/CB触媒の溶解性（高温）



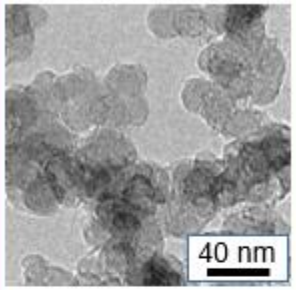




- 高温(120℃)での負荷変動耐久性をPt/CBにて実施
  高温作動により溶解・再析出等が加速・ECA(初期値)の低下
- 高温作動時にPtCo合金担持カーボン触媒からのCo溶出が顕著
  高温作動に伴いPtの酸化電気量が増加、表面から数原子層までPtが酸化すると予想
  ＊Ptの溶解を抑制する新たな機構等を検討中

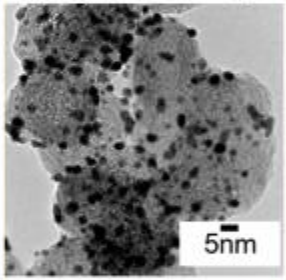
# ②-④セラミックス担体系電極触媒の高温作動下での高活性化・物質輸送特性向上・耐久化

# Pt担持セラミックス担体系電極触媒

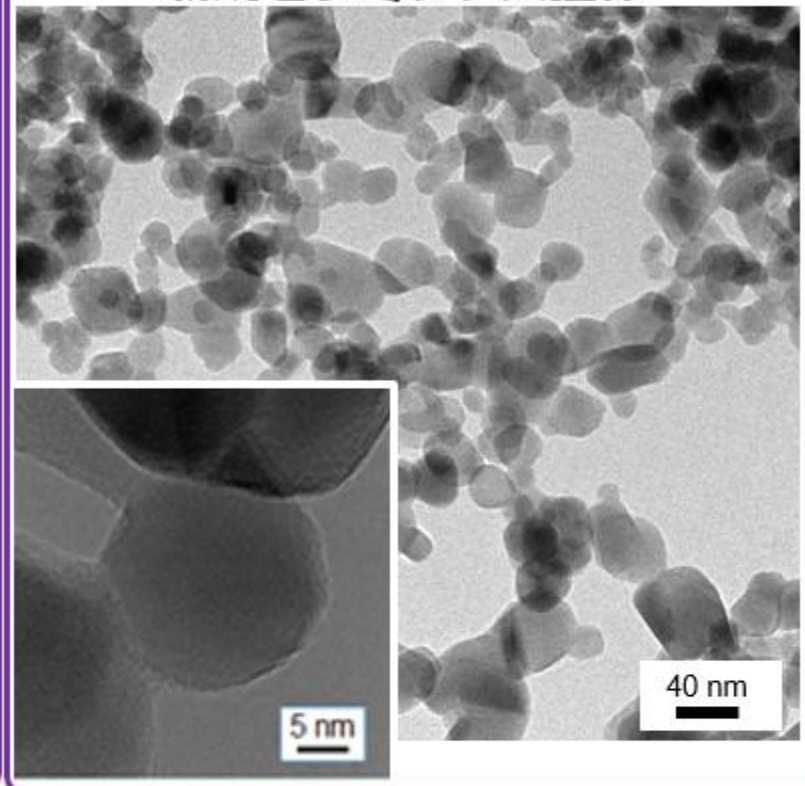
## 既存担体
（カーボン）



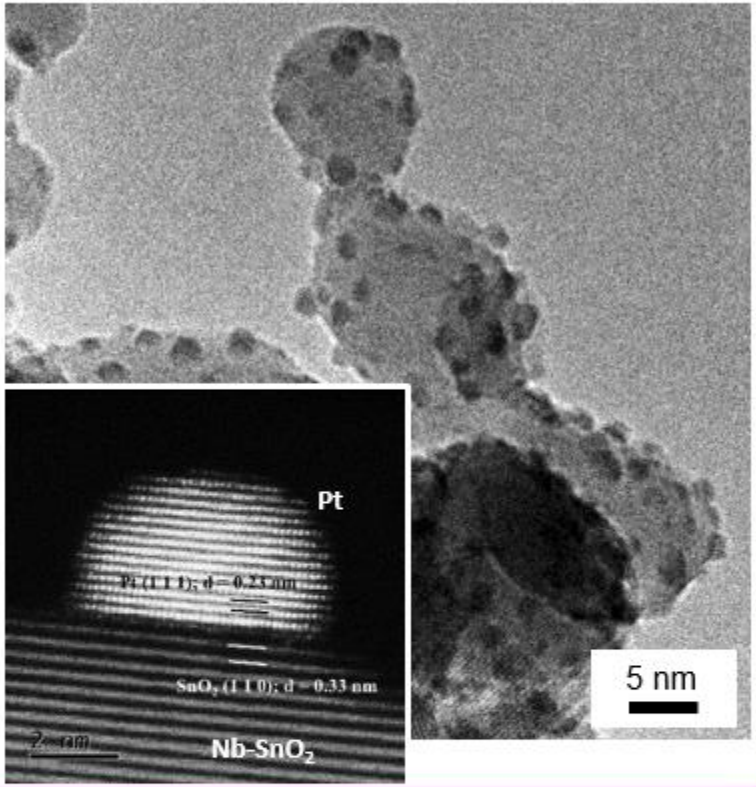

## 既存触媒
（Pt/カーボン）




## 新規セラミックス担体




## 新規Pt担持セラミックス触媒

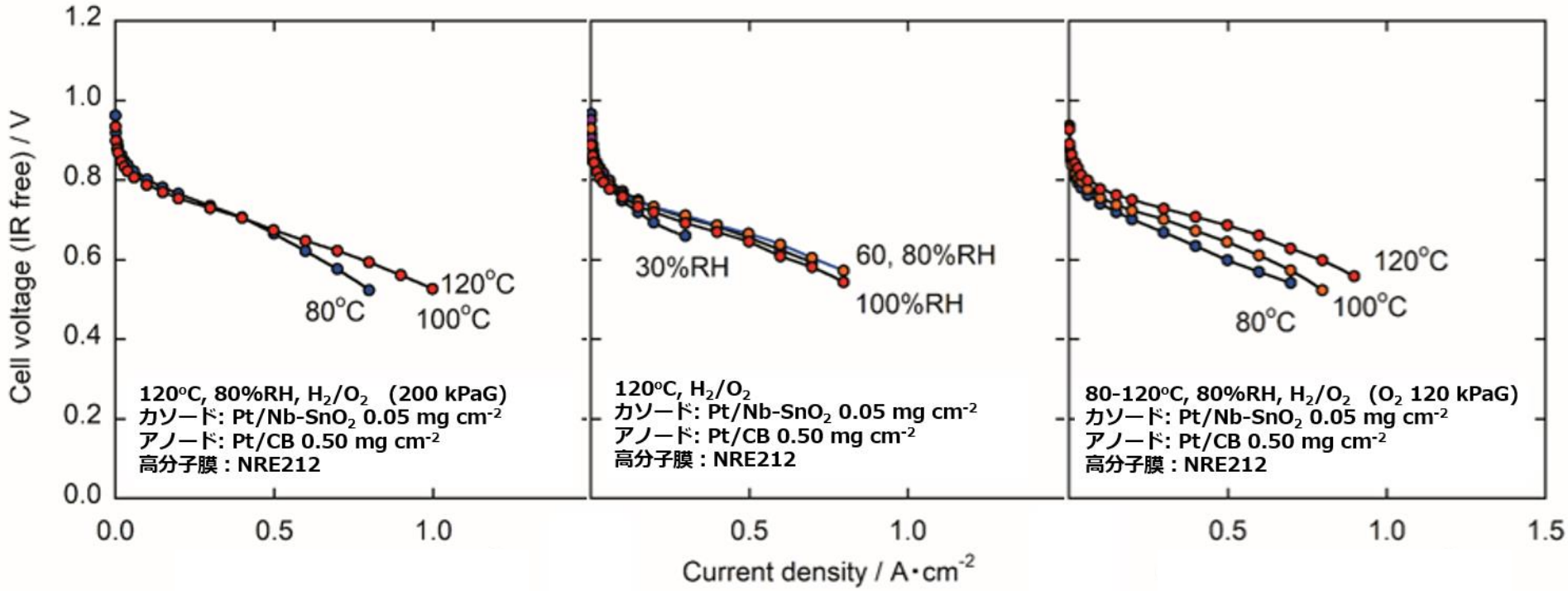



| (特徴) | (期待される機能) | (向上効果) |
|---|---|---|
| ✔ 連珠構造・ナノ粒子 | ガス拡散性＆電子伝導性＆高比表面積 | ・・・ 高活性 |
| ✔ セラミックス | 材料安定性 | ・・・ 高温作動 |
| ✔ 触媒との強固な結合 | 劣化抑制 | ・・・ 高耐久 |

K.Kakinuma, M.Uchida et al. *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2881.
K.Kakinuma, M.Uchida et al. *Electrochim. Acta*, 110 (2013) 316.

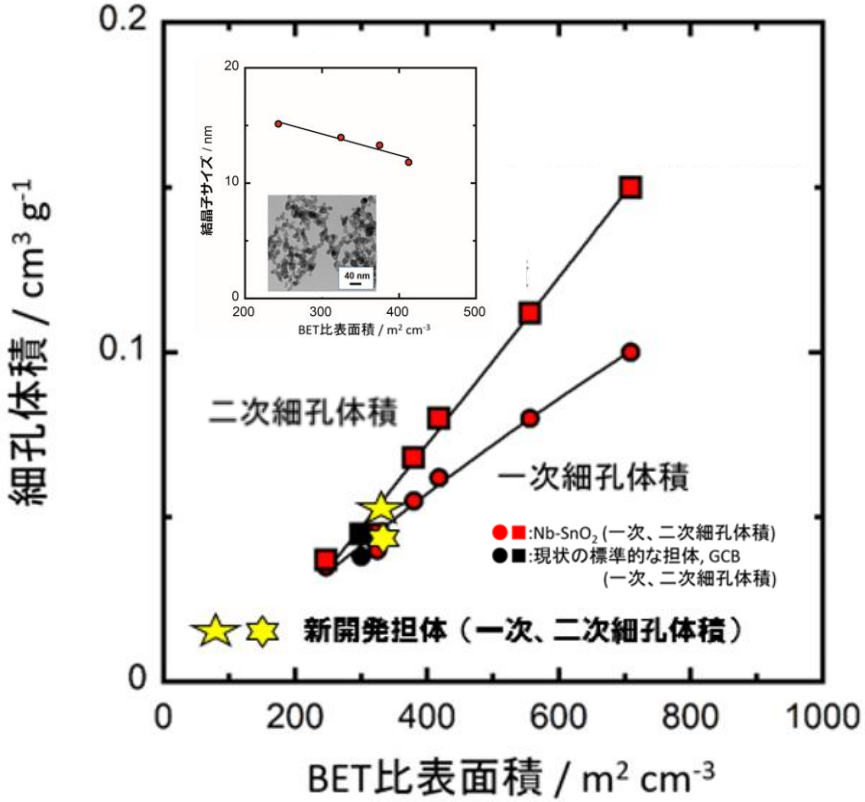
学術的知見に基づく効果

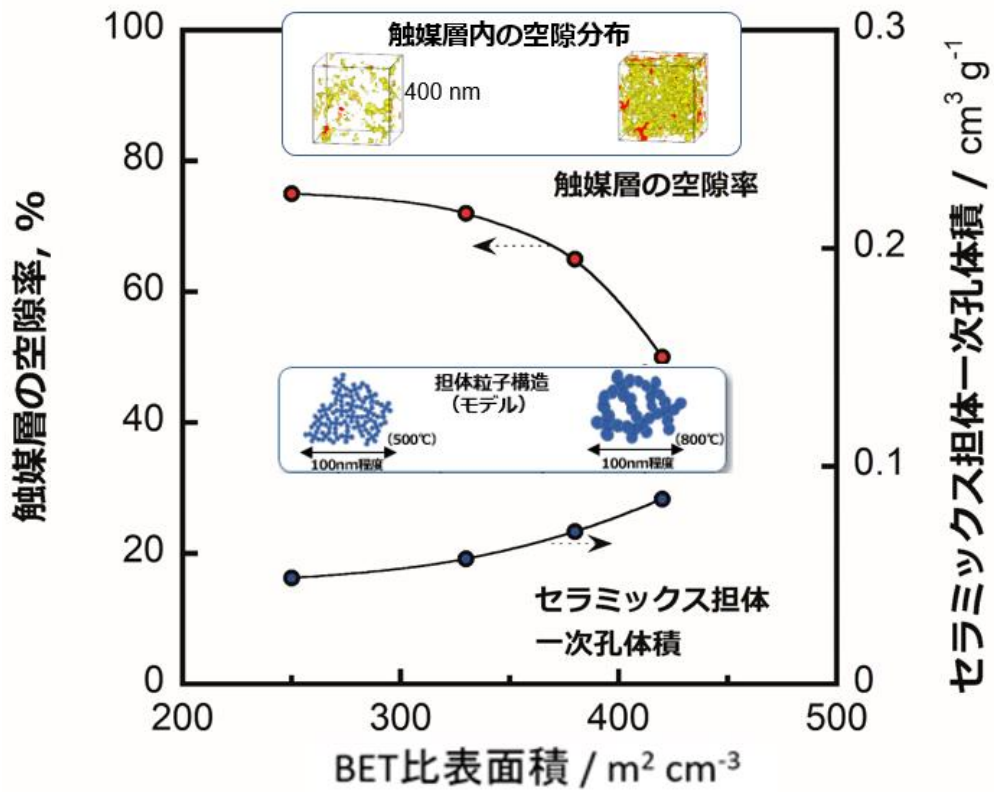
# Pt担持セラミックス担体系電極触媒を用いた高温でのMEA評価




➢作動温度の上昇に伴いPt担持セラミックス担体系電極触媒 ($Pt/Nb\text{-}SnO_2$・カソード) を用いた単セルにて**発電性能が向上**
→ **触媒活性の向上**及び**電気伝導度の向上**が寄与

# セラミックス担体の空隙体積の制御

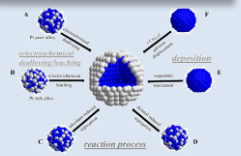
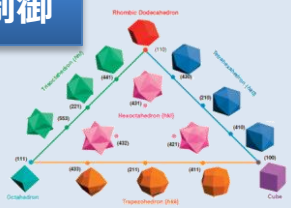
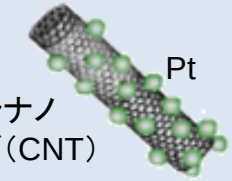
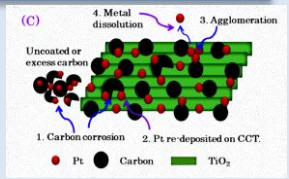
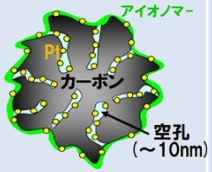
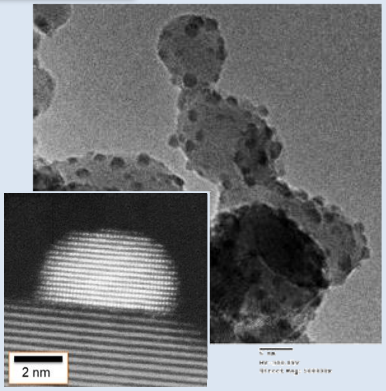



注）比重の異なる担体を比較するため、BETの単位を$m^2\ g^{-1} \rightarrow m^2\ cm^{-3}$に換算して表記

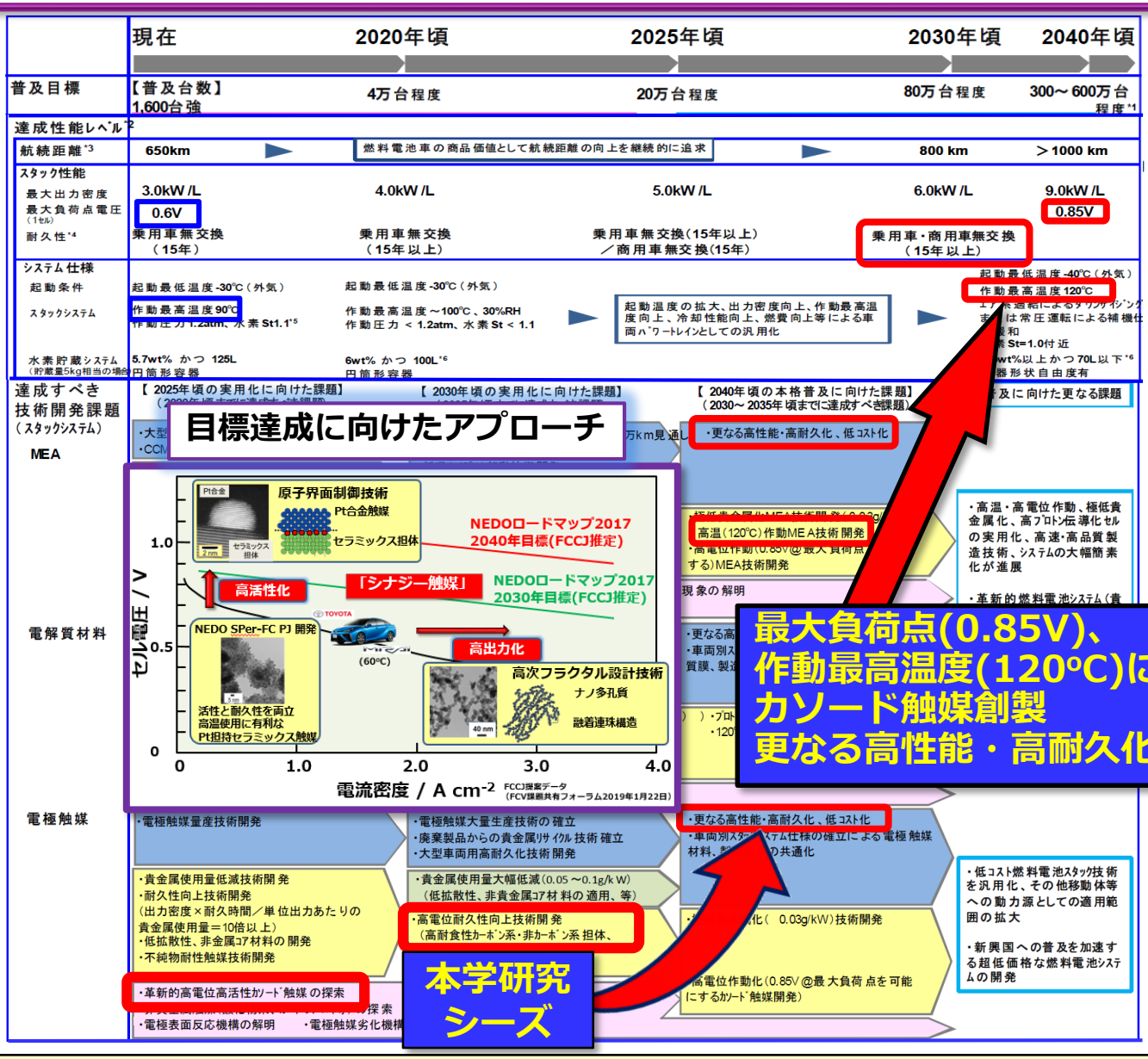
- GCBと同じ比表面積・空隙体積を有する**新規担体(XO)**の創製に成功
  $Nb\text{-}SnO_2$担体にて空隙体積を**3倍以上**(現状比)に増加させてガス拡散性を向上
  新規担体(XO)の空隙体積も制御して**高温・高圧下でのセル性能評価**へ

# 当該研究開発の優位性、革新性

| | | | |
|---|---|---|---|
| 技術要素 | 合金・スキン・コアシェル<br>  <br>J. Phys. Chem. Lett. 4, 3273 (2013).<br>結晶面制御<br>  <br>Science 343 21 1339 (2014).<br>ナノフレーム<br> <br>ACS Nano 12, 8697 (2018). | Pt/CNT<br>  <br><br>Appl. Catal A, 373、176 (2010).<br>Pt/カーボン被覆 $TiO_2$<br>  <br><br>Electrochim. Acta, 263, 596 (2018).<br>Pt/カーボン<br>  <br> | Pt/XO<br>  <br> |
| 初期活性 | ◎ | ○ | ○ |
| 起動停止耐久性　(80°C) | ×（カーボン担持） | × | ◎ |
| 負荷変動耐久性　(80°C) | ○（スキン相） | △　（構造依存） | ◎ |
| 負荷変動耐久性　(100°C) | （×） | （×） | ○ |
| 触媒の移動・凝集抑制 | × | × | ○ |

**Pt/セラミック触媒は、2030年目標(高温作動・120℃まで)に向けた高活性・耐久性を両立する新規な触媒候補である。**

# 政策・長期ビジョンへの有効性




「FCV・移動体」技術開発ロードマップ(平成29年12月)より抜粋

**当該研究は2040年に向け最大負荷点(0.85V)、作動最高温度(120℃)にて作動可能なカソード触媒を創製するためのシーズ研究であると共に、高温作動に向けたFCV・移動体向けPEFCの(次期国家プロジェクトにて取り組むべき)課題抽出を実施中である。**

# 2030年以降へ向けた新規材料設計指針と実用化に向けた取り組み

**現状**

運転温度
80℃

**将来**

運転温度
Max.120°C
実現

最大負荷点(0.85V)、
作動最高温度(120°C)にて
使用可能な材料・セル設計

**対応**

ナノレベルの
最新評価技術
導入

120℃までの
セル評価装置
設計・導入

触媒・膜メーカーと共同開発
触媒・膜を低コストで量産化

| | 既存成果技術 | | 新概念・新技術（弊学） |
|---|---|---|---|
| 触媒 | Pt二元合金 | ➡ | Pt三元合金等 |
| 担体 | カーボン | ➡ | セラミックスナノ粒子 |
| 膜 | フッ素系膜 | ➡ | 炭化水素系膜（補強層） |
| 触媒設計概念 | スキン<br>コアシェル<br>ナノ粒子設計<br>相互作用効果 | ➡ | 原子界面制御<br>高次フラクタル構造<br>高分子/セラミックス界面制御<br>Pt溶解抑制機構(PADM)<br>雰囲気抵抗スイッチング機構(ARSM) |

高温対応新触媒・膜
設計コンセプト

高温セル評価
の知見

シナジー作用
積極利用