2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.FC2-16

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／革新的非白金触媒のビルドアップ的作製方法の研究開発

国立大学法人　東京工業大学
国立大学法人　静岡大学
国立大学法人　熊本大学
旭化成株式会社

2019年7月19日

事業概要

1. 期間　　開始：平成30年5月　　終了（予定）：令和2年5月

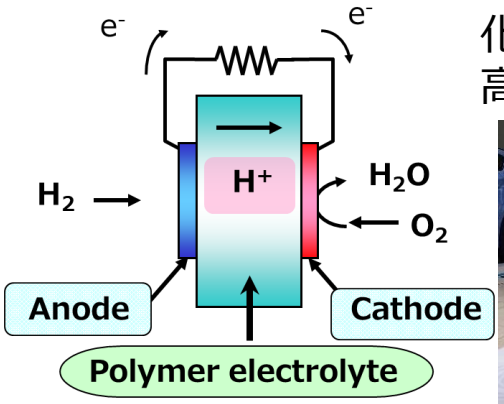
2. 最終目標

実施項目　（赤字は２年目からの実施項目）	終了時(2020年5月）の目標
A.　新規触媒物質の合成と電気化学評価（東京工業大学）	
A-1. 新規触媒物質の合成	新規触媒物質について、単セル試験が実施可能な量の合成を少なくとも1種類完了していること。
A-2. ハーフセルによる新規触媒物質の評価	静岡大学や旭化成株式会社から提供されるものも含め、複数の試料に関するハーフセル試験を実施し、触媒活性や耐久性を向上させるために有効な触媒設計指針や、触媒作用発現における課題を明確にすること。
B．新規触媒物質の合成と構造解析（静岡大学）	
B-1. 新規触媒物質前駆体の合成法の確立	複数種の新規触媒ないしは触媒前駆体を合成すること。
B-2. 新規触媒物質の構造解析	新規化合物として特許出願や論文発表が可能なレベルで、構造解析が完了していること。
C.　新規触媒物質の構造解析とアニオン交換膜形燃料電池試験（熊本大学）	
C-1. アニオン交換膜形燃料電池試験	一年目で終了
C-2. 新規触媒物質の構造解析	X線吸収分光法と電子顕微鏡観察によって、新規触媒物質のFe原子近傍の局所構造を明らかにしていること。
C-3. 新規触媒物質の劣化機構解析	*in-situ* X線吸収分光法によって、ハーフセル試験下での新規触媒物質の劣化挙動を明らかにしていること。
D.　新規触媒物質の試作とプロトン交換膜形燃料電池試験（旭化成株式会社）	
D-1. 新規触媒物質の試作	PEMFCの単セル試験の実施と初期性能の取得を受けて、新たに抽出した課題から、少なくとも１種類の新規触媒物質ないしはその前駆体を中量合成し、東京工業大学および熊本大学に提供を完了していること。提供する量は、合計5 g以上を目安とする。
D-2. 新規触媒物質のPEMFC単セル評価	東京工業大学ないしは静岡大学で作製されたものも含めて、新規触媒物質をカソード触媒に用いたPEMFCの単セル試験を実施し、初期性能の取得と100 h程度の耐久性評価とMEA化における課題の抽出が完了していること。
D-3. 電気化学的に活性なFeサイト数の評価	新規触媒物質について、電気化学的に活性なFeサイト数を被毒法を用いて解析し、Fe系サイトの利用率の見積もりが完了していること。
E.　非白金触媒先導研究アドバイザリー会議の開催（東京工業大学）	
将来的な非白金触媒の実用化を見通すことができ、本先導研究終了後に国家プロジェクトにて集中的な研究開発を実施すべきアプリケーション分野を明確にする。	

3.成果・進捗概要

実施項目　（赤字は２年目からの実施項目）	終了時(2020年5月）の目標
A.　新規触媒物質の合成と電気化学評価（東京工業大学）	
A-1. 新規触媒物質の合成	酸素の4電子還元に適している思われる新規触媒物質を設計し、合成ルートの検討を行った結果、数mgの粗生成物を得るに至った。生成物の効率的な合成法、精製方法、および構造同定が今後の課題である。
A-2. ハーフセルによる新規触媒物質の評価	他機関から提供されたものも含めて、10種類以上の新規触媒物質のハーフセル試験を完了し、材料設計にフィードバックした。
B．新規触媒物質の合成と構造解析（静岡大学）	
B-1. 新規触媒物質前駆体の合成法の確立	触媒活性点周りの微細構造制御を念頭におきながら、ビルドアップ的手法により、複数種の前駆体と新規触媒物質を合成した。
B-2. 新規触媒物質の構造解析	B-2で開発した新規触媒物質やその前駆体の結晶構造解析を検討している。現在は、良好な測定結果を得るための試料作製を試みている。
C.　新規触媒物質の構造解析とアニオン交換膜形燃料電池試験（熊本大学）	
C-1. アニオン交換膜形燃料電池試験	熱処理型Fe/N/Cをカソードに、Ru-Ir/Cをアノードに用いて非白金触媒からなるAEMFC単セルを作成し発電試験を行った結果、両極Pt/Cから成る単セルよりも高い出力を示した。
C-2. 新規触媒物質の構造解析	２年目に実施
C-3. 新規触媒物質の劣化機構解析	２年目に実施
D.　新規触媒物質の試作とプロトン交換膜形燃料電池試験（旭化成株式会社）	
D-1. 新規触媒物質の試作	10種類以上の新規触媒物質を合成し、他機関への提供を完了した。
D-2. 新規触媒物質のPEMFC単セル評価	２年目に実施
D-3. 電気化学的に活性なFeサイト数の評価	２年目に実施
E.　非白金触媒先導研究アドバイザリー会議の開催（東京工業大学）	
非白金触媒先導研究アドバイザリー会議を開催し、有益な助言を得た。	

背景



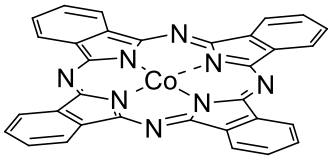
化学エネルギーを直接電力に変換
高いエネルギー変換効率を望める

TOYOTA MIRAI
US$57,400

カソードの酸素還元反応のための白金触媒の低減が困難
非白金触媒が切望されている

非熱処理タイプ

- JasinskiがCoPcの酸素還元活性を報告



Coフタロシアニン

Jasinski, *Nature* 201 (1964) 1212.

酸性下では不安定
（中心金属の溶出）

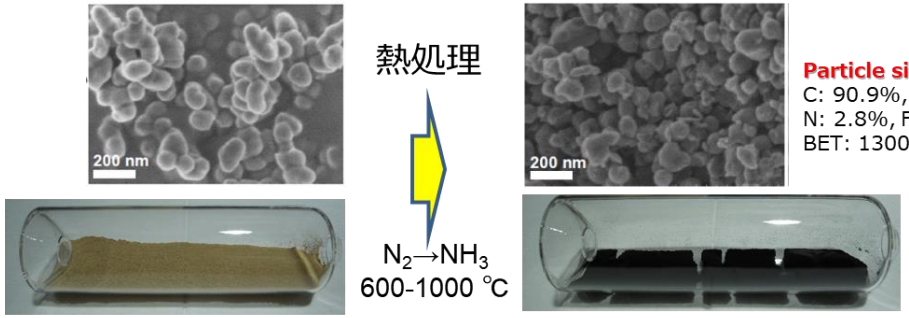
熱処理タイプ

- JahnkeがCoTAAを**熱処理**によって触媒活性、安定性が向上すると報告

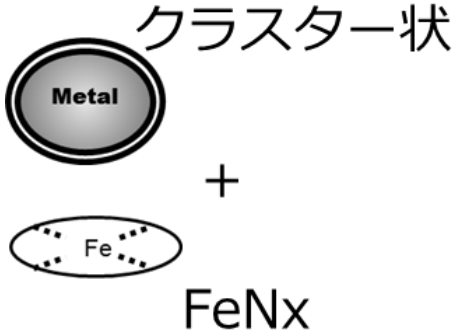
Janke et al., *Top Curr. Chem.* 61 (1976) 133.

酸性条件下で働く触媒としては、これまで熱処理タイプの開発競争が盛んである
（北米、日本、EUに加え最近は中国でも）

これまでのカーボン系非白金触媒



Polyimide + $Fe(acac)_3$



活性点はFe, N, Cを含む前駆体の熱処理中に、ブレークダウン的に偶然生成する
→　活性点の高密度化が困難

本先導研究

ビルドアップ的触媒作製
- 触媒合成（東工大、静大、旭化成）
- 中量合成（旭化成）

→

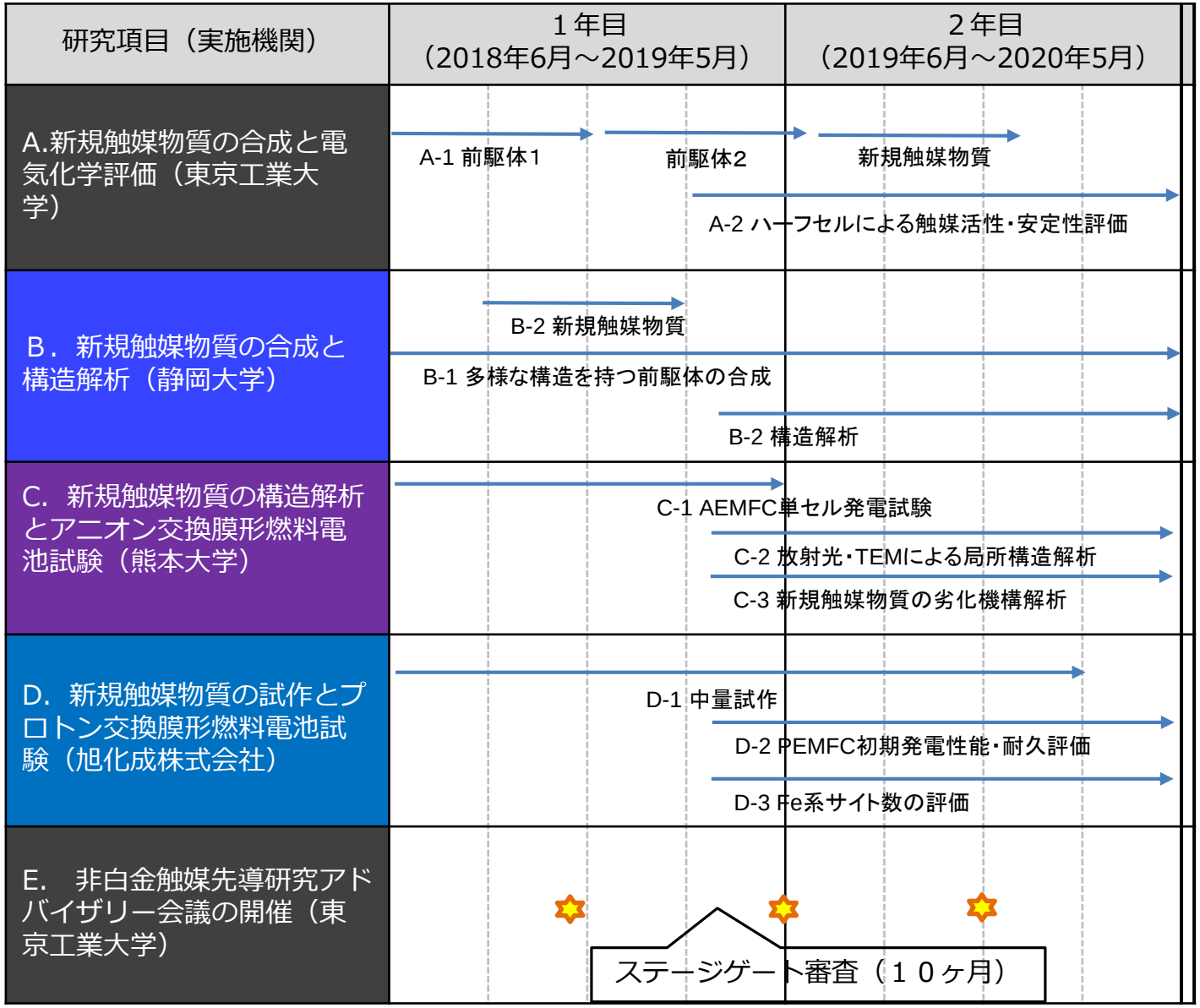
構造解析
- 細孔径分布、SAXS、WAXD（東工大）
- 単結晶X線（静大）
- 放射光分光、電子顕微鏡（熊大）

→

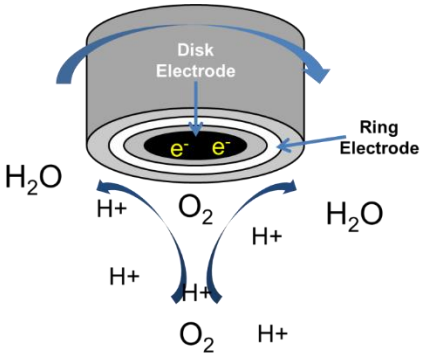
触媒活性評価
- ハーフセル（東工大）
- PEMFC単セル（旭化成）
- AEMFC単セル（熊大）

活性点をビルドアップ的に作製する手法を集中的に開発し、高性能化の指針を得る
→　アプリケーション分野を明確化する

実施計画


研究項目（実施機関）
１年目
（2018年6月～2019年5月）
２年目
（2019年6月～2020年5月）
A.新規触媒物質の合成と電気化学評価（東京工業大学）
A-1 前駆体1
前駆体2
新規触媒物質
A-2 ハーフセルによる触媒活性・安定性評価
B．新規触媒物質の合成と構造解析（静岡大学）
B-2 新規触媒物質
B-1 多様な構造を持つ前駆体の合成
B-2 構造解析
C．新規触媒物質の構造解析とアニオン交換膜形燃料電池試験（熊本大学）
C-1 AEMFC単セル発電試験
C-2 放射光・TEMによる局所構造解析
C-3 新規触媒物質の劣化機構解析
D．新規触媒物質の試作とプロトン交換膜形燃料電池試験（旭化成株式会社）
D-1 中量試作
D-2 PEMFC初期発電性能・耐久評価
D-3 Fe系サイト数の評価
E．　非白金触媒先導研究アドバイザリー会議の開催（東京工業大学）
ステージゲート審査（１０ヶ月）

実施項目	1年目の目標(2019年5月)	成果概要
新規触媒物質の合成と電気化学評価（東京工業大学）		
A-1. 新規触媒物質の合成	新規触媒物質について、ハーフセル試験が実施可能な量の合成を、少なくとも１種類完了していること。	酸素の4電子還元に適している思われる新規触媒物質を設計し、合成ルートの検討を行った結果、数mgの粗生成物を得るに至った。生成物の効率的な合成法、精製方法、および構造同定が今後の課題である。
A-2. ハーフセルによる新規触媒物質の評価	ハーフセル試験により、触媒活性や耐久性を向上させるために有効な触媒設計指針や、触媒作用発現における課題を明確にすること。	他機関から提供されたものも含めて、10種類以上の新規触媒物質のハーフセル試験を完了し、材料設計にフィードバックした。



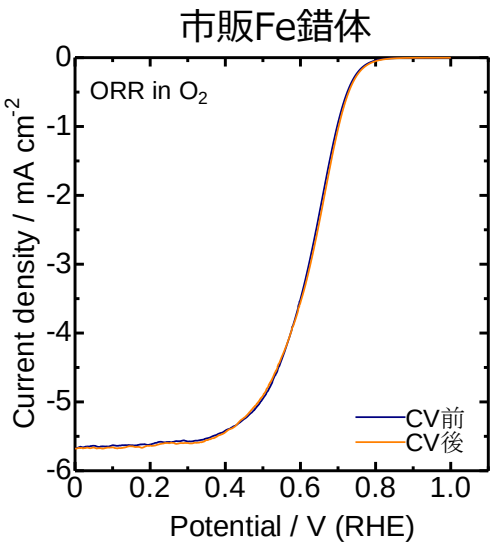
測定プロトコル

1. ORRボルタンメトリー
2. CV 0-1.0 V 50 cycles (under O_2)
3. ORRボルタンメトリー

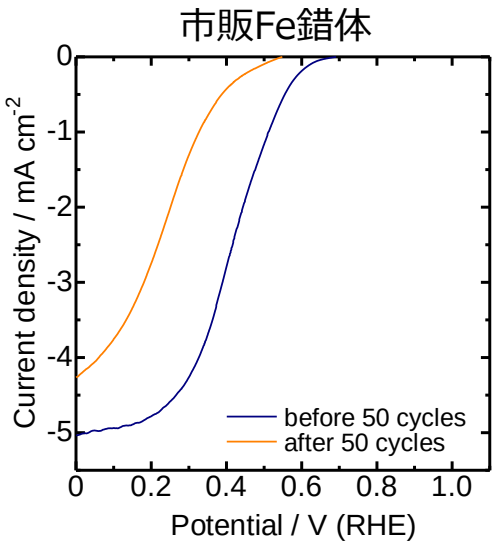
触媒活性と安定性の評価

- Working Electrode (RRDE): Fe complex + Ketjen black (0.04 + 0.04 mg/cm^2)
- Reference Electrode: RHE
- Counter Electrode: Carbon
- Electrolyte: O_2 saturated KOH (0.1 M) or H_2SO_4 (0.5 M)
- Rotation: 1600 rpm

KOH (0.1 M)



H_2SO_4 (0.5 M)

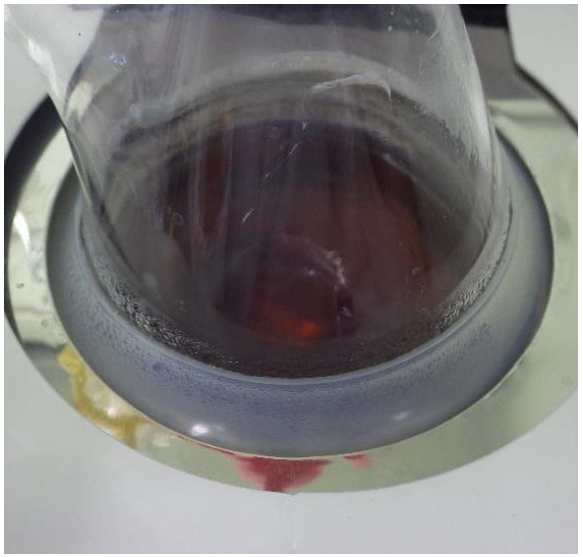


・塩基性条件では新規物質A, B双方とも市販錯体を上回る触媒活性を発現

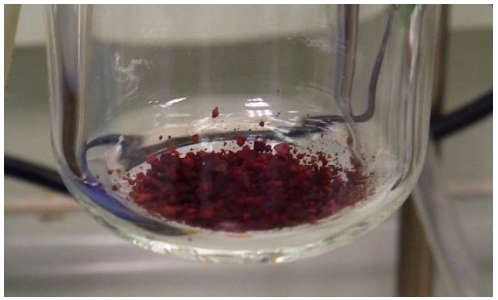
・酸性条件では新規物質Aは市販錯体より高活性、新規物質Bは市販錯体より安定性に優れる活性を発現

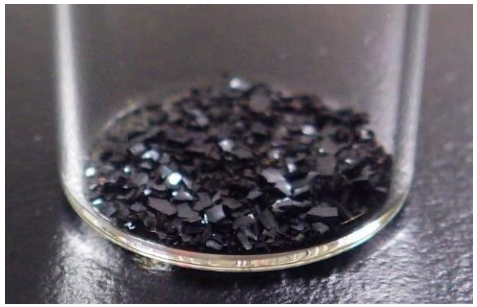
実施項目	1年目の目標(2019年5月)	成果概要
B．新規触媒物質の合成と構造解析（静岡大学）		
B-1. 新規触媒物質前駆体の合成法の確立	少なくとも１種類の新規触媒物質の合成に成功していること。	触媒活性点周りの微細構造制御を念頭におきながら、ビルドアップ的手法により、複数種の前駆体と新規触媒物質を合成した。
B-2. 新規触媒物質の構造解析	新規触媒物質の結晶構造解析に成功していること。	B-2で開発した新規触媒物質やその前駆体の結晶構造解析を検討している。現在は、良好な測定結果を得るための試料作製を試みている。

ビルドアップ的手法による新規触媒物質の合成過程

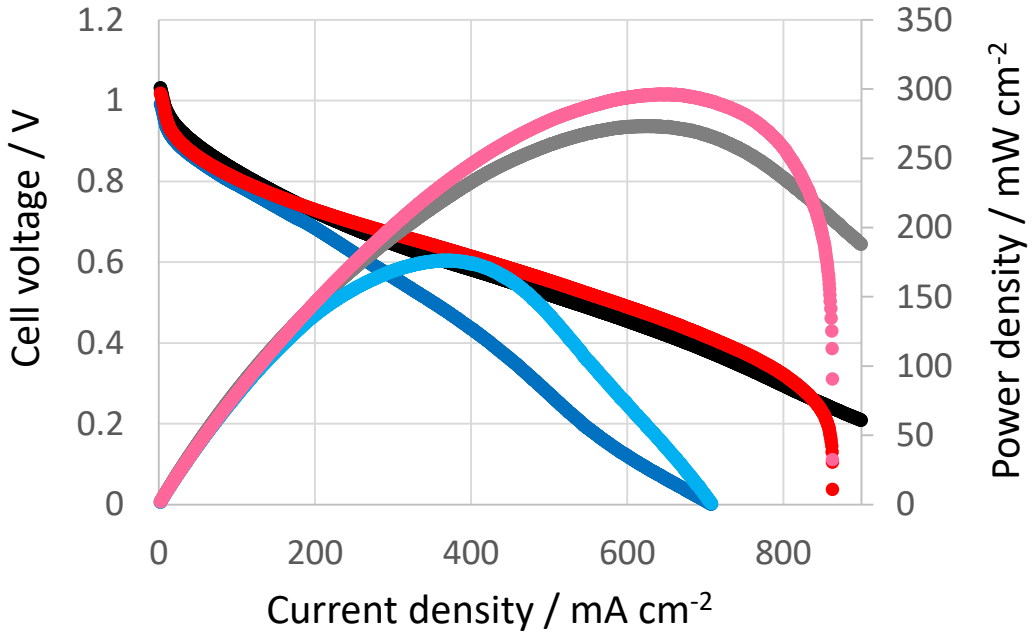


複数種の前駆体（左）と新規触媒物質（右）を作製





実施項目	1年目の目標(2019年5月)	成果概要
C. 新規触媒物質の構造解析とアニオン交換膜形燃料電池試験（熊本大学）		
C-1. アニオン交換膜形燃料電池試験	アノードおよびカソードに既存の非白金触媒を用いたAEMFCの単セル試験を行い、AEMFCの単セル試験を行える体制を整え、非白金カソード触媒を用いたAEMFC単セル試験を完了していること。	熱処理型Fe/N/Cをカソードに、Ru-Ir/Cをアノードに用いて非白金触媒からなるAEMFC単セルを作成し発電試験を行った結果、両極Pt/Cから成る単セルよりも高い出力を示した。



Fuel Cell Operating Conditions:

- Membrane: Tokuyama A201
- Ionomer: Tokuyama AS4 (30wt% of Cat.)
- Cell temperature: 60 °C
- GDL: TGP H060
- Back pressure: 0.1 MPa
- O_2 and H_2 flow rates: 0.5 L min^{-1}
- Humidity: 100%

Cathode: Pt/C 0.4 mg_{Pt} cm^{-2}, **Anode: Pt/C** 0.4 mg_{Pt} cm^{-2}
(Pt 50wt% TEC10E50E)

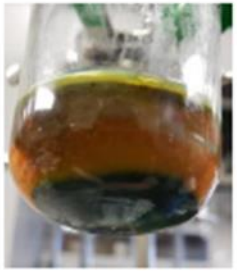
両極非Ptで両極Ptの出力を上回る

Cathode: Fe/N/C 2 mg_{cat} cm^{-2}, **Anode: Pt/C** 0.4 mg_{Pt} cm^{-2}
(Fe 5wt%, 東工大作成 熱処理型触媒)

Cathode: Fe/N/C 2 mg_{cat} cm^{-2}, **Anode: Ru-Ir/C** 0.3 mg_{Ru-Ir} cm^{-2}
(Fe 5wt% 東工大作成 熱処理型触媒, Ru-Ir 28wt% 熊大作成触媒)

実施項目	1年目(2019年5月)	成果概要
D．新規触媒物質の試作とプロトン交換膜形燃料電池試験（旭化成株式会社）		
D-1. 新規触媒物質の試作	少なくとも3種類の新規触媒物質を試作し、試料を必要とする他機関に提供を完了していること。	10種類以上の新規触媒物質を合成し、他機関への提供を完了した。

新規触媒物質の外観



実施項目	1年目(2019年5月)	成果概要
E.　非白金触媒先導研究アドバイザリー会議の開催（東京工業大学）		
サブ項目なし	非白金触媒を実用化するための課題や将来的なアプリケーション分野について見通しを得る。	非白金触媒先導研究アドバイザリー会議を開催し、有益な助言を得た。

アドバイザリー　外部有識者３名
NEDO出席者　３名
実施者　難波江裕太（東工大）、守谷誠（静岡大）、大山順也（熊本大）、小島綾一、河島晋（旭化成）

第一回：２０１８年１１月９日
第二回：２０１９年5月１４日
第三回：２０１９年１２月頃を予定

■政策・長期ビジョンへの有効性

NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ（移動体向け）（抜粋）

部材	【2025年頃の実用化に向けた課題】（2020年頃までに達成すべき課題）	【2030年頃の実用化に向けた課題】（2025年頃までに達成すべき課題）	【2040年頃の実用化に向けた課題】（2030～2035年頃までに達成すべき課題）	大量普及に向けた更なる課題
MEA	・大型車両用高耐久MEAの開発（50万km見通し） ・CCMのRoll to Roll量産技術の開発	・大型車両用超高耐久MEAの開発（100万km見通し） ・CCM大量生産技術の確立 ・低温（-40℃）起動技術開発		・高温・高電位作動、極低貴金属化、高プロトン伝導化セルの実用化、高速・高品質製造技術、システムの大幅簡素化が進展 **・革新的燃料電池システム（貴金属レス、無加湿電解質材料、MEA）の実現**
	・高温（～100℃（<30%RH））作動MEA開発 ・物質移動（ガス・水分・プロトン等）高度化技術開発 ・触媒利用率高度化技術開発	**・貴金属使用量大幅低減（0.05～0.1 g/kW）** ・不純物高ロバスト性MEA技術開発	・極低貴金属化MEA技術開発（0.03 g/kW） ・高温（120℃）作動MEA技術開発 ・高電位作動（0.85 V@最大負荷点を可能にする）MEA技術開発	
	・高出力高耐久MEA設計コンセプト創出（出力密度×耐久時間／単位出力あたりの貴金属使用量＝10倍以上）	・高電位耐久MEA技術開発 ・高電位作動MEA技術開発		
	・触媒、電解質、MEA内部現象の高度に連成した性能、耐久性解析 ・MEA中の水分・ガス・プロトン輸送現象の解明 ・電極形成プロセスの解明、相界面設計			
電極触媒	・電極触媒量産技術開発	・電極触媒大量生産技術の確立 ・廃棄製品からの貴金属リサイクル技術確立 ・大型車両用高耐久化技術開発	・更なる高性能・高耐久化、低コスト化 ・車両別スタックシステム仕様の確立による電極触媒材料、製造技術の共通化	・低コスト化燃料電池スタック技術を汎用化、その他移動体への動力源としての適用範囲の拡大 **・新興国への普及を加速する超低価格な燃料電池システムの開発**
	・貴金属使用量低減技術開発 ・耐久性向上技術開発（出力密度×耐久時間／単位出力あたりの貴金属使用量＝10倍以上） ・低拡散性、非金属コア材料の開発 ・不純物耐性触媒技術開発	**・貴金属使用量大幅低減（0.05～0.1 g/kW）**　（低拡散性、非貴金属コア材料の適用、等）		
		・高電位耐久性向上技術開発（高耐食性カーボン系・非カーボン系担体、貴金属溶解大幅抑制技術等） ・高電位活性向上技術開発	・プロトン伝導性向上（>現行の4～5倍） ・120℃無加湿作動膜の開発	
	・革新的高電位高活性カソード触媒の探索 **・非貴金属触媒（酸化物系、カーボンアロイ系）の探索** ・電極表面反応機構の解明　・電極触媒劣化機構の解明			

※青字：現PEFC事業の検討課題
※赤字：本提案が解決を先導する課題