2019年度NEDO次世代電池・水素部成果報告会

発表No.FC2-10

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発/カソード高機能化に資する相界面設計

発表者:竹中　壮

竹中　壮、杉本　渉、福長　博、井上　元
同志社大学、信州大学、九州大学

発表日　令和元年　7月19日

連絡先
同志社大学
E-mail:stakenak@mail.doshisha.ac.jp
TEL:0774-65-6563

事業概要

1. 期間

開始　　：平成２７年５月

終了（予定）：令和　２年年２月

2. 最終目標

先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、低貴金属かつ高耐久性を示す材料の設計コンセプトを確立する。

3.成果・進捗概要

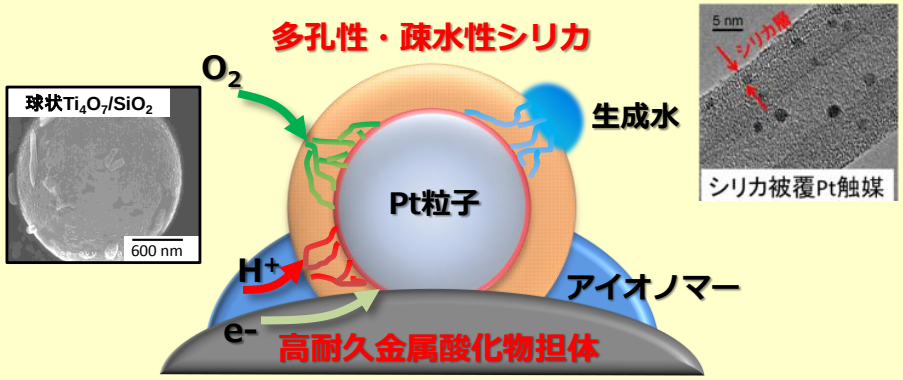
- 親・疎水性，細孔構造が制御されたシリカ層で被覆された標準Pt触媒の酸素還元活性・耐久性をMEAで評価し，いずれのシリカ被覆触媒も高活性・高耐久性であることを示した。
- 炭素に替わる高耐久性を有する担体として、直径30 nmのTi_4O_7に直径2~3 nmのPtを担持した Pt/nano-Ti_4O_7を調製し、高ECSAを有し、負荷変動耐久試験に対して市販Pt/C触媒よりも高耐久であることを示した。
- シリカ被覆・未被覆触媒のセル特性計測と数値解析により、親水性シリカ層の酸素拡散抵抗とプロトン伝導度を同定した。また昨年度の親水性シリカと同じく、疎水性シリカでも低アイオノマー化（ I/C比0.25）することで、セル特性が向上することを見出した。
- Pdナノシートを合成し、置換メッキ法により、Pd@Ptナノシート触媒を調製した。最大で5倍高いORR質量活性を得た。
- 酸化グラフェンを鋳型に用いて調製した単結晶Ptナノシートの活性・耐久性をハーフセルで評価し，活性は標準触媒の80%程度であるが，極めて高い起動停止耐久性を有することを示した。
- 触媒層に対してCu-UPDを行う新規製造法を開発し、Pd@Pt(NP)/C触媒層の高性能化、および、Ru@Pt(NS)/C触媒層の作製に成功した。

本事業の概要

本事業では新規三相界面を設計することにより、高効率化・高耐久化・低コスト化の両立が可能なMEA開発を目的とする。

アプローチ I：物質輸送現象に着眼した相界面設計

疎水性・多孔性シリカ－Pt－金属酸化物担体から構成される相界面の設計

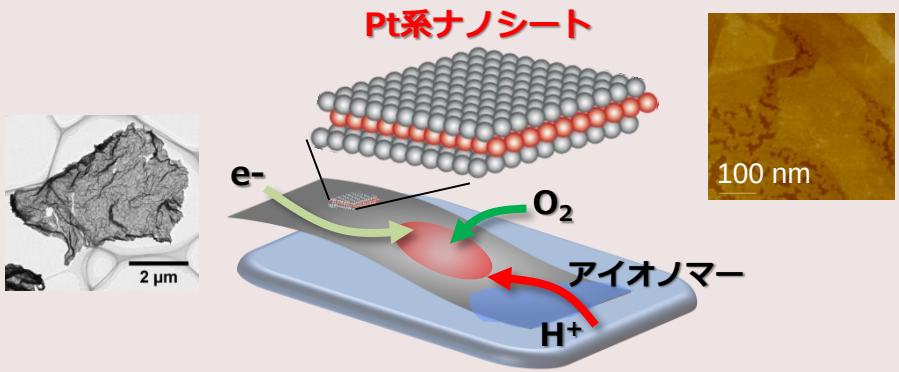


期待される成果
- シリカ層によりPt粒子径増大を抑制
- 金属酸化物担体により担体の劣化を抑制
- 多孔性シリカによりガス状酸素の拡散パスを形成
- 疎水性シリカにより生成水の排出を促進

Pt触媒の高活性・高耐久性が両立可能なシリカ被覆法、高耐久酸化物担体を開発

アプローチ II：ナノシート構造に着眼した相界面設計

Pt系ナノシート－アイオノマー相界面の設計



期待される成果
- ナノ粒子よりナノシートは熱力学的に安定（高耐久性）
- 劣化が懸念される担体が不必要
- 細孔構造をもたないため物質拡散が容易
- コアーシェル化することでPtナノシートの高活性化
- 表面での容易な物質拡散によりアイオノマー量の低減

高活性・高耐久性が両立可能なPt系ナノシートの調製法を開発

本事業の概要

本事業では新規三相界面を設計することにより、高効率化・高耐久化・低コスト化の両立が可能なMEA開発を目的とする。

材料開発系

- シリカでの被覆法の開発
- 新規金属酸化物担体の開発
- Pt系ナノシートの調製法開発

実験評価系

- MEA作製技術の開発
- MEAでの活性、耐久性評価
- 支配因子の抽出、指針提案

数値解析系

- MEA内の反応輸送特性解析
- モデル構造による検証
- 支配因子抽出、指針提案

相互連携により研究を推進

最終目標：先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、低貴金属かつ高耐久性を示す材料の設計コンセプトを確立する。

本チームの体制

材料開発系（同志社大学、信州大学、九州大学）（I-A、I-B、II-D、II-E）

- シリカでの被覆法の開発
- 新規金属酸化物担体の開発
- Pt系ナノシートの調製法開発

＊MEAを意識した触媒開発をシミュレーションの支援を受けて行う。

相互連携により研究を推進

実験評価系（同志社大学、信州大学、九州大学）（I-A、I-B、II-D、II-E）

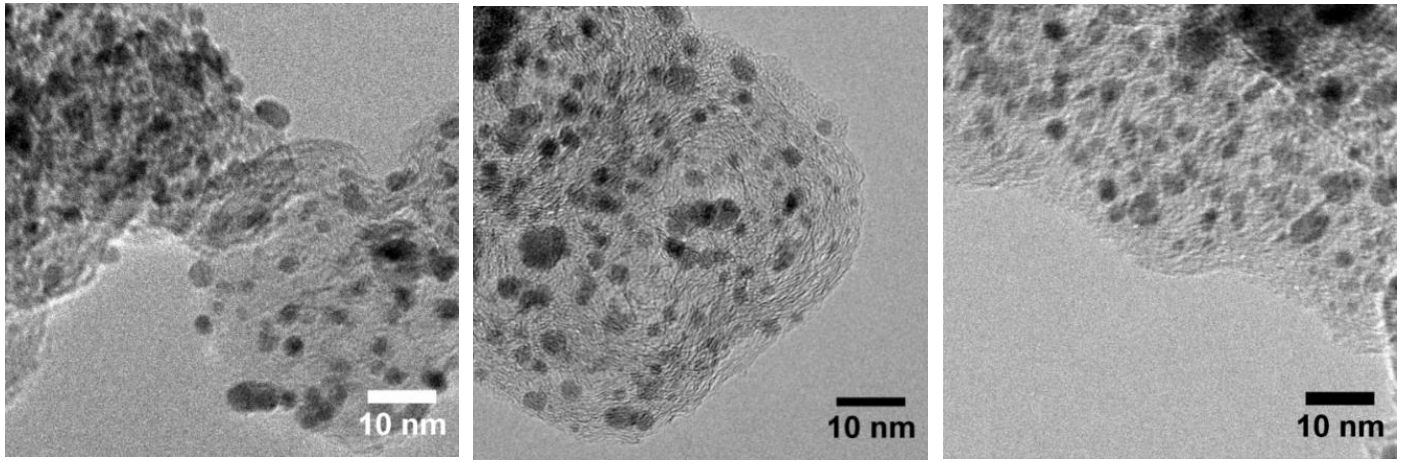
- ハーフセルでの触媒活性・耐久性支配因子の解明
- MEA作製技術の開発
- MEAの活性・耐久性支配因子の抽出

数値解析系（九州大学、信州大学）（I-C、II-F）

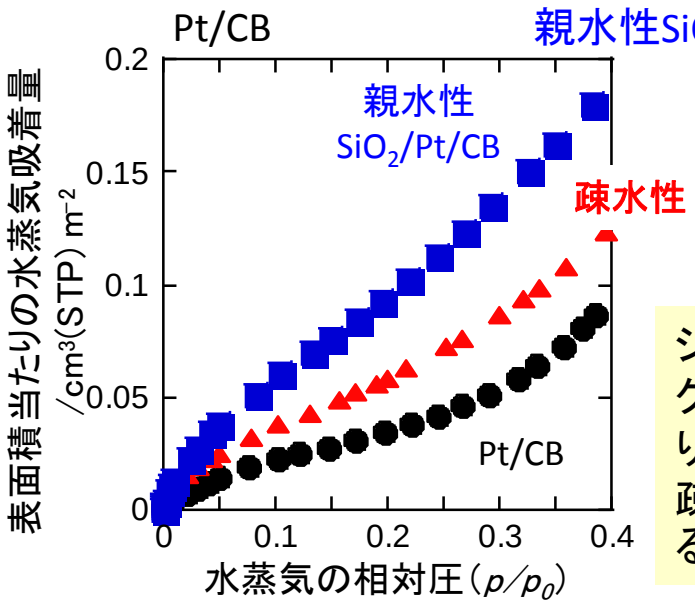
- MEAの発電特性解析
- MEAのモデル構造の作成
- MEA内の反応輸送特性因子抽出、指針提案

I-A：多孔性・疎水性シリカでの被覆を利用したPt触媒の高活性化・高耐久化（同志社大学）

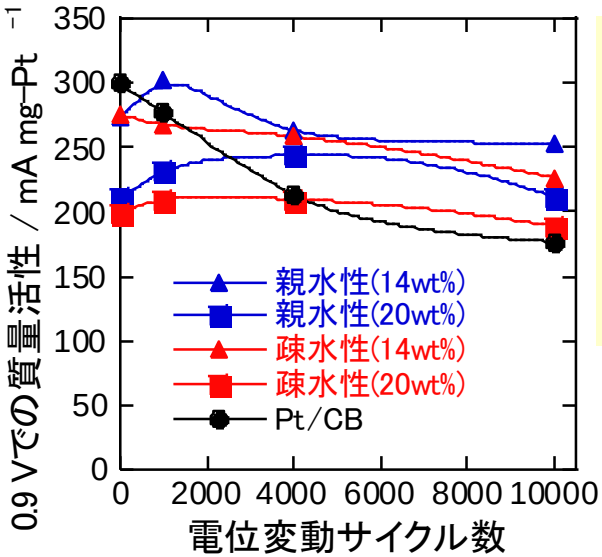
Pt/CB（田中貴金属工業（株）TEC10E50E）を親水性および疎水性シリカ層で被覆し、それらの活性・耐久性をハーフセルおよび単セルで評価した。



- 親水性シリカで被覆したPt/CB：テトラエトキシシランから調製
- 疎水性シリカで被覆したPt/CB：メチルトリエトキシシランから調製

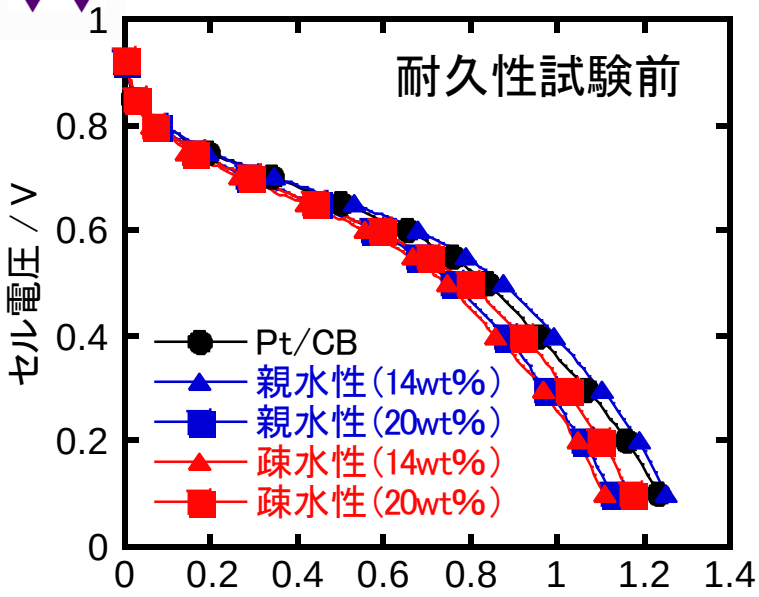


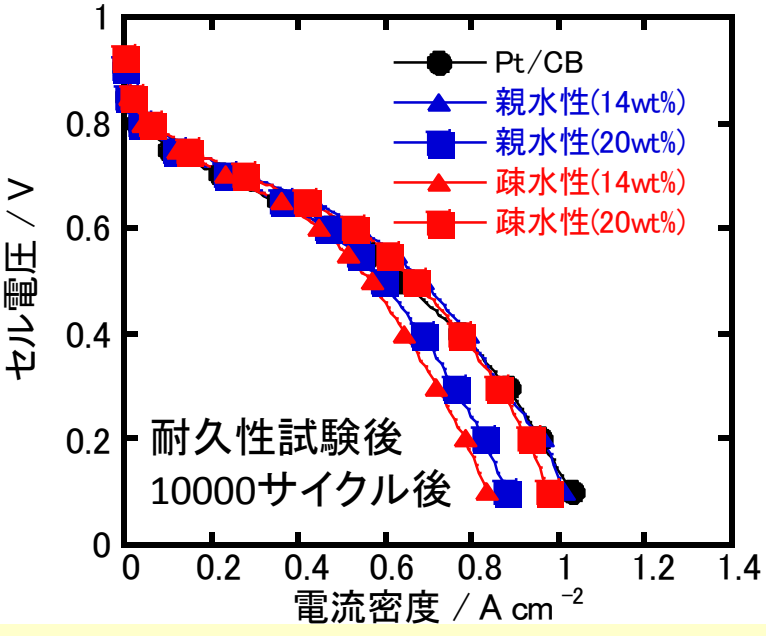
シランカップリング剤の種類により，シリカ層の親・疎水性を制御することができる．

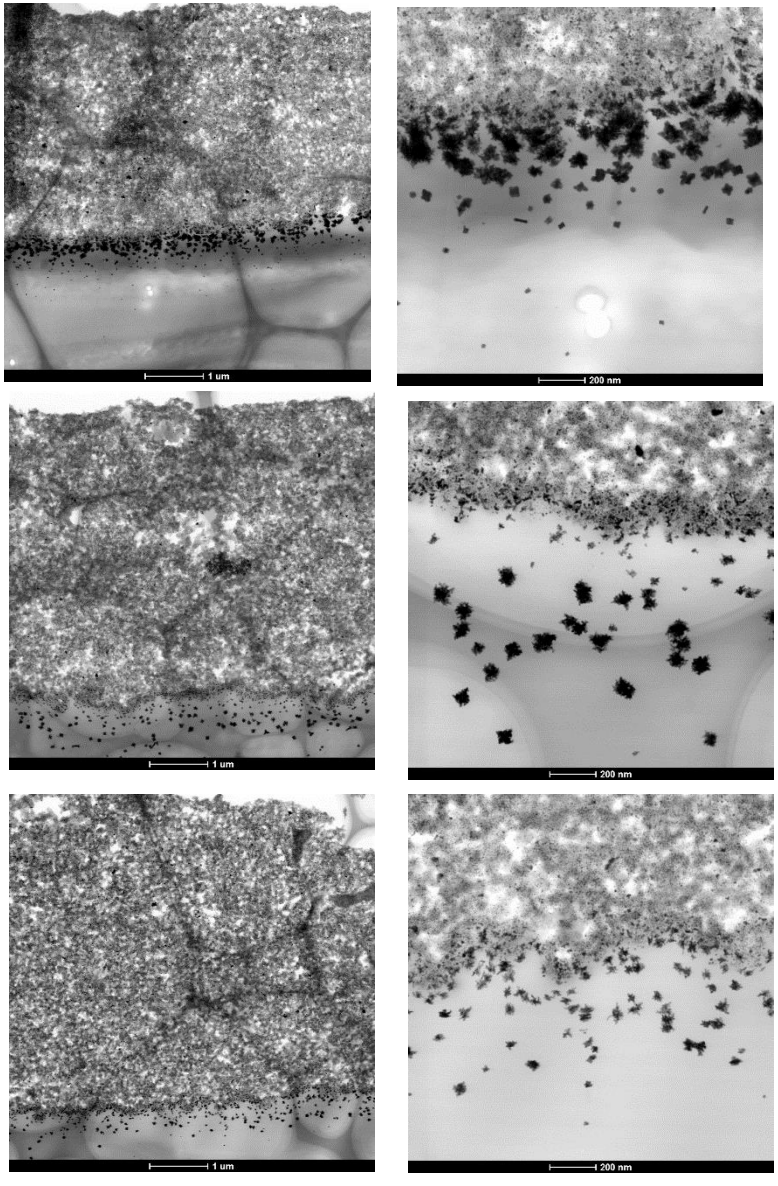


ハーフセルでは，両シリカ被覆Pt触媒ともに高い耐久性を示す．

I-A：多孔性・疎水性シリカでの被覆を利用したPt触媒の高活性化・高耐久化







Pt/CB：
電解質膜中に100 nm以上のPt粒子が析出した.

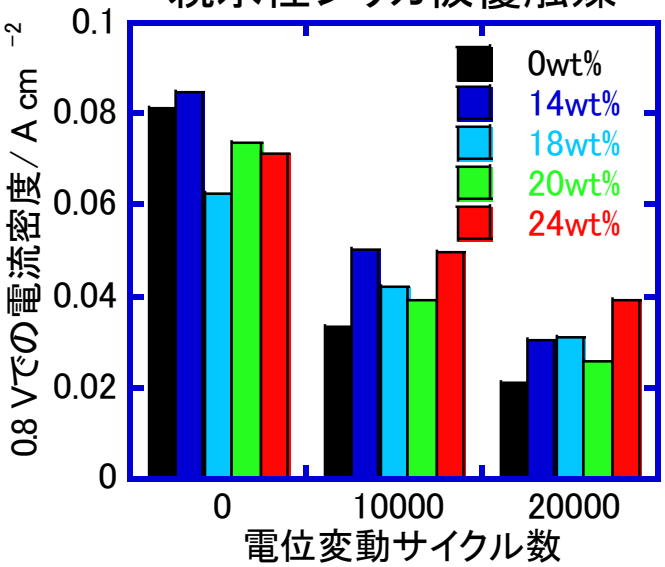
親水性シリカ被覆触媒：
電解質膜中にPt粒子が析出したが，Pt/CBに比べ粒子径は小さい.

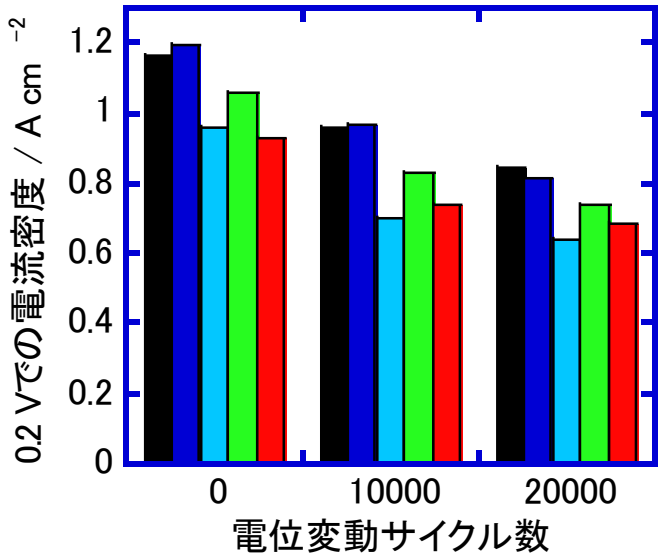
疎水性シリカ被覆触媒：
電解質膜中にPt粒子が析出したが，3つの触媒で最も粒子径が小さい.

MEAでの活性・耐久性試験；アノード＝加湿水素（80℃），カソード＝加湿空気（80℃），Pt量（両極）＝0.2 mg cm^{-2}，セル温度＝80℃．耐久性試験＝80℃，アノードに加湿水素，カソードに加湿窒素を流し0.6－1.0 V間で変動.

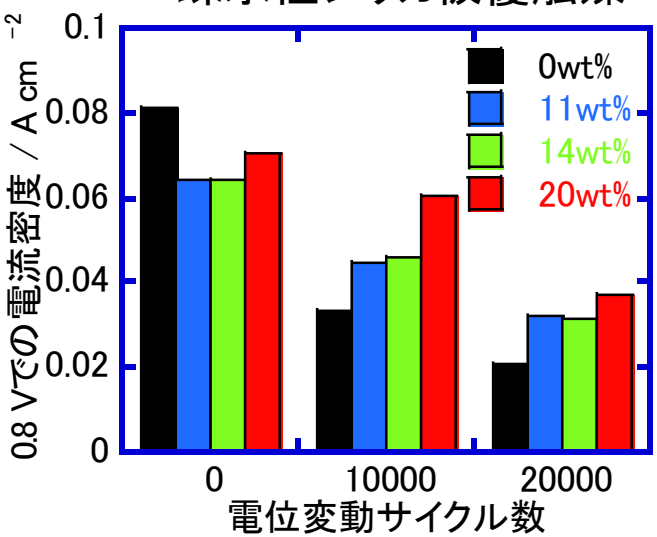
I-A：多孔性・疎水性シリカでの被覆を利用したPt触媒の高活性化・高耐久化

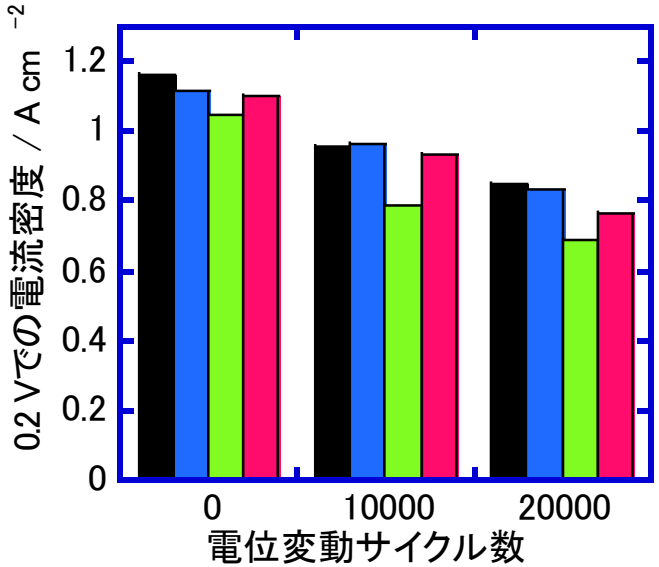
親水性シリカ被覆触媒





疎水性シリカ被覆触媒





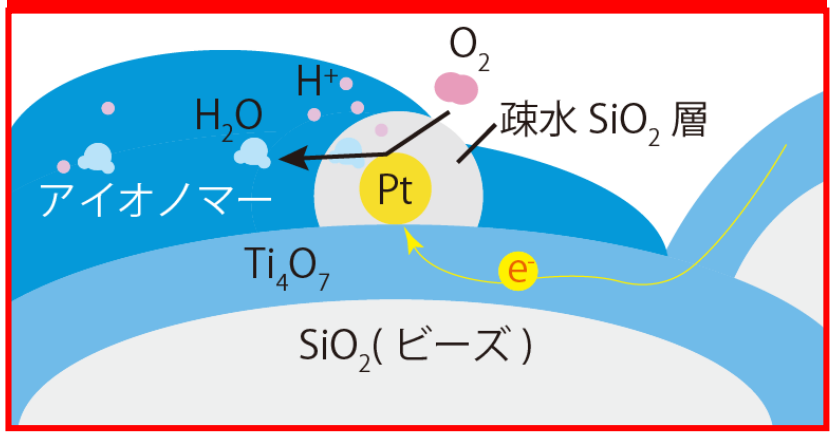
- シリカの親・疎水性に関係なくシリカ被覆Pt触媒は10000サイクル以降，Pt/CBより1.5～2倍程度高い酸素還元活性を示した．（0.8Vでの電流密度より）
- 0.2Vでの電流密度は，疎水性シリカ被覆触媒の方が高い傾向にあった（生成水の排出が促進されたため？）
- 耐久性試験中における0.2Vでの電流密度の低下は，シリカで被覆しても改善できなかった（耐久試験中に電極が薄く，緻密になるため？）

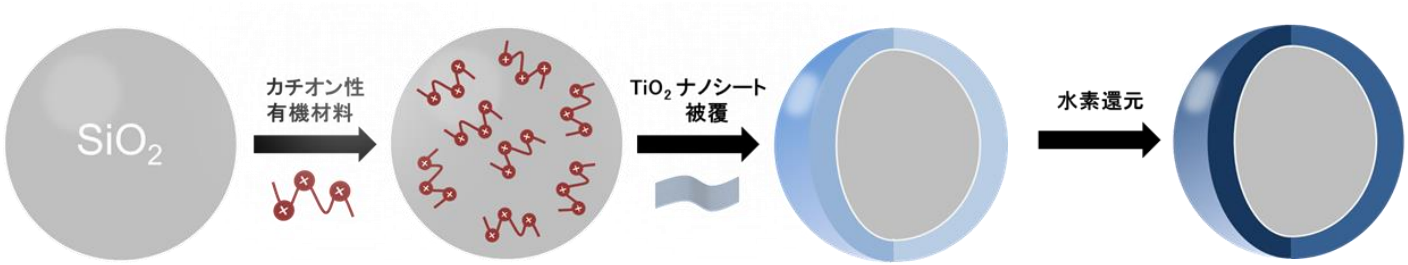
高比表面積マグネリ相を担体に用いたPt/Ti_nO_{2n-1}の開発コンセプト

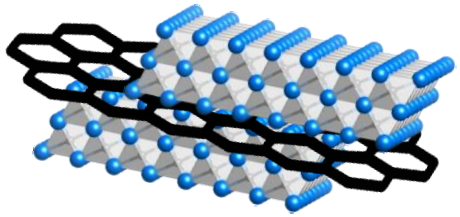
Ti_nO_{2n-1}

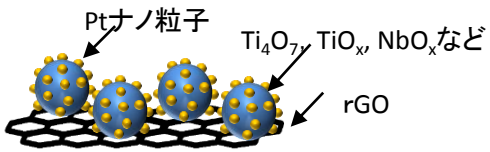
- ✓ 電子伝導性が高い
  →炭素と同程度
- ✓ 化学的安定性が高い
  →耐酸性が高い
- ✓ 高電位耐久性が高い
  →カソード耐久に優れる

開発コンセプト：三相界面設計



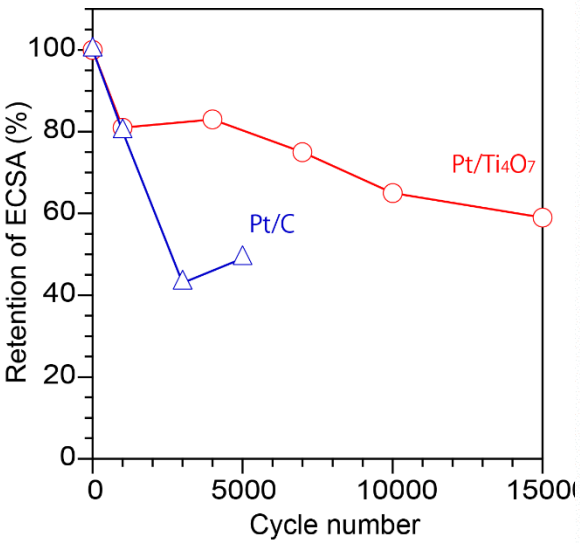




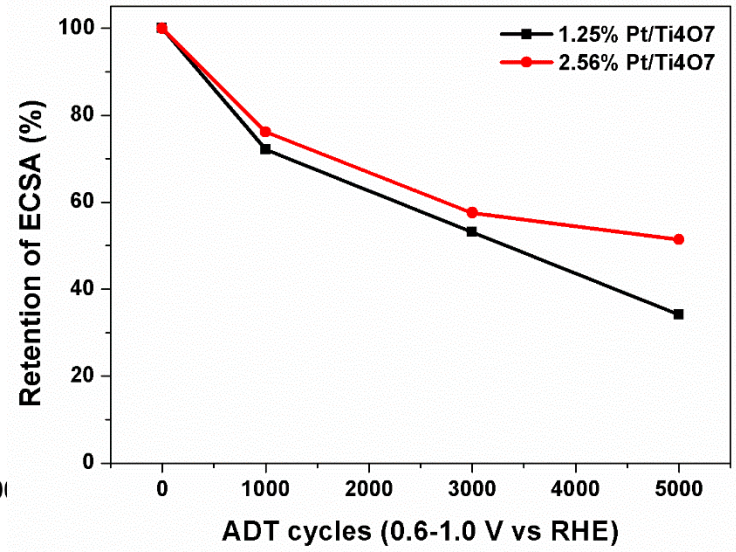


I－B：金属酸化物担体による触媒の高耐久化（信州大学）

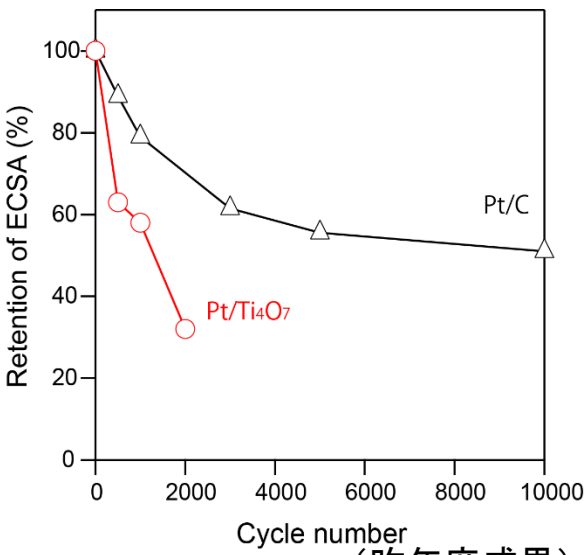
負荷変動耐久試験（昨年度）



負荷変動耐久試験（今年度）



起動停止耐久試験



（昨年度成果）

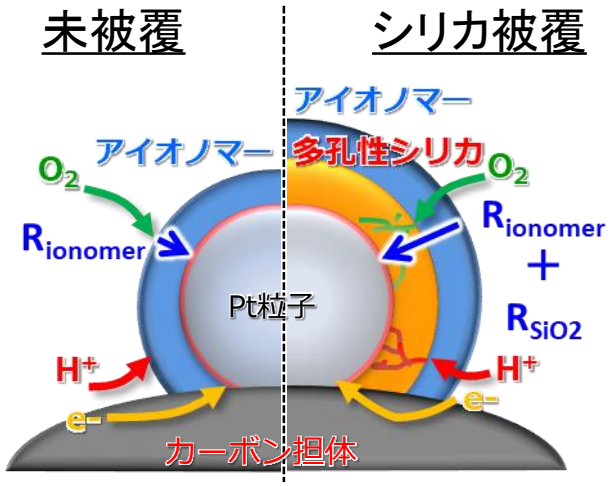
Pt/nano-Ti_4O_7のORR活性と耐久性

- 前年度成果として，急速カーボサーマル処理で平均粒子径が30 nmのTi_4O_7（SBET=32 m^2 g^{-1}）にPtナノ粒子を担持したPt/Ti_4O_7(30 nm)において負荷変動耐久試験で**15000サイクル後で60%のECSA維持率**（Pt/Cよりも2～3倍の高耐久）を得た。
- 今年度，同手法で平均粒子径が50 nmのTi_4O_7にPtナノ粒子を担持したPt/Ti_4O_7(50 nm)は負荷変動耐久試験で**3000サイクル後で50%の維持率**（Pt/Cと同程度）となった。起動停止耐久試験はPt/Ti_4O_7(50 nm)とPt/Ti_4O_7(30 nm)は同程度でPt/Cより劣る（nano-Ti_4O_7の本質的な表面性性質か残存炭素の可能性かの見極めが必要）。

✓ シリカ被覆疎水化でTi_4O_7の表面の安定化を図る。

I—C：新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力MEAの試作評価（九州大学）

シリカ被覆触媒モデル



(i) Pt近傍の酸素拡散抵抗の増大）

$$R_{O_2}^{micro} = R_{O_2}^{ionomer} + R_{O_2}^{SiO_2}$$

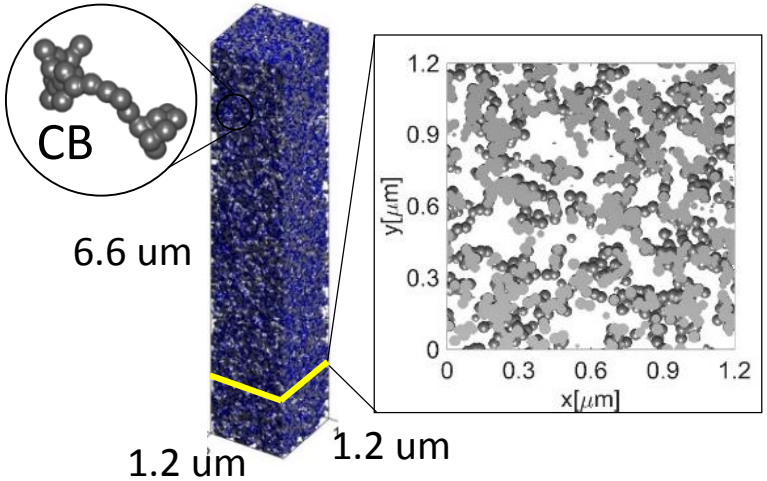
(ii) 触媒層全体のH+伝導度の向上

$$\sigma_p^{eff} = \sigma_{ion}^{eff} + \sigma_{SiO_2}^{eff}$$

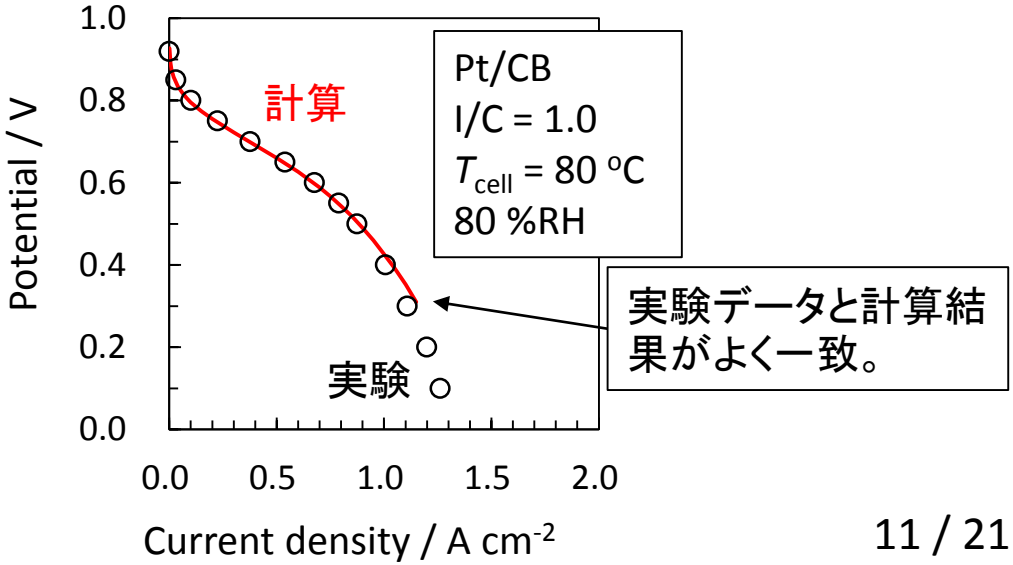
仮定

- 等温・定常状態
- 液水・CB腐食・Pt溶解の影響は無し
- シリカ層はPt/CB表面を均一に被覆
- アイオノマーはI/C比1.0相当量で、SiO_2/Pt/CB表面を均一に被覆

計算により実触媒を模した不均一な微細構造を作製



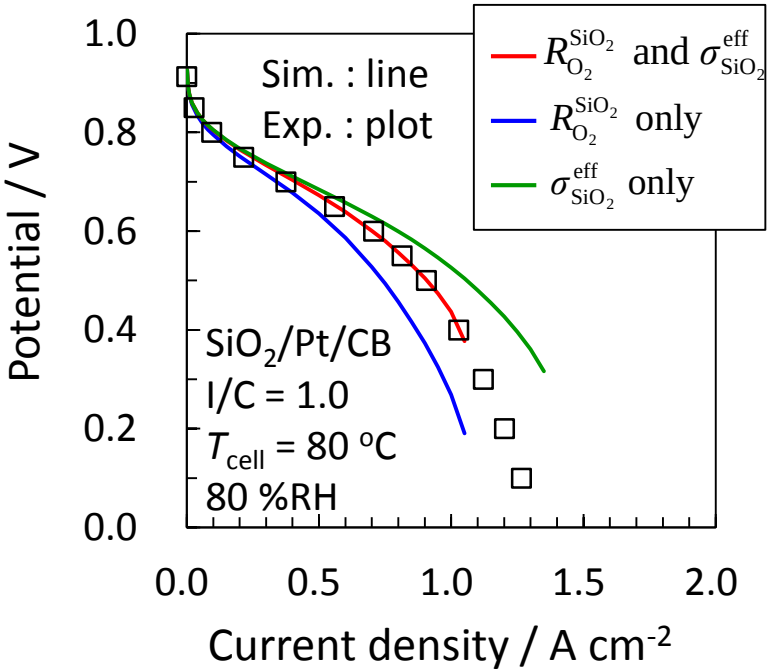
実験データを数値解析し、対照実験となる未被覆触媒のパラメーターを抽出



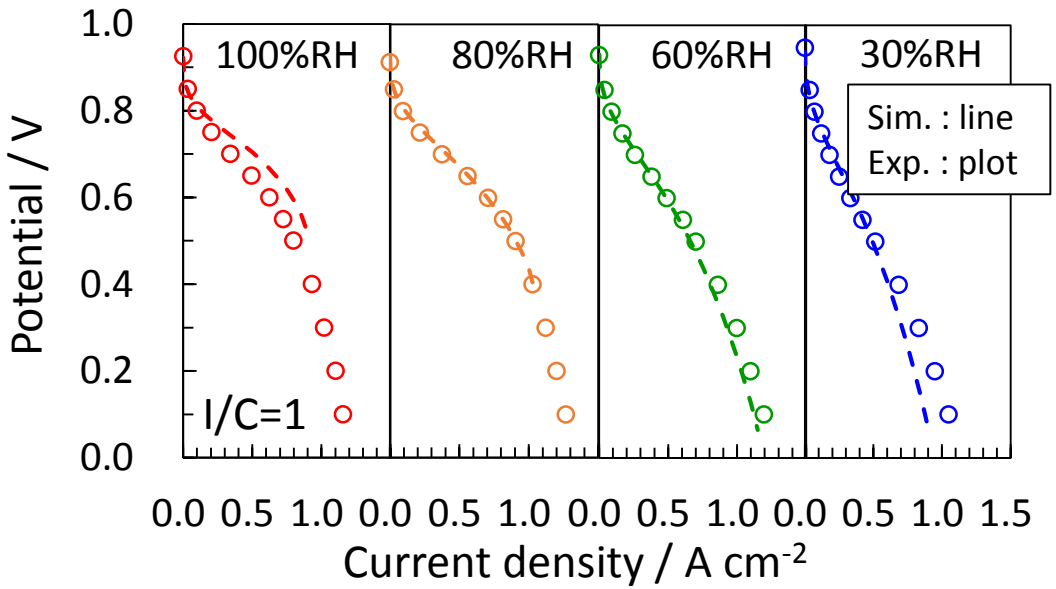
I—C：新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力MEAの試作評価（九州大学）

I-C1：シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案

①シリカ被覆触媒のパラメーターの同定



②シリカ被覆触媒のセル特性の相対湿度(RH)依存性



種々の条件の実測と計算により、SiO_2層の
①酸素拡散抵抗と**②プロトン伝導度**
を考慮する必要があることがわかった。

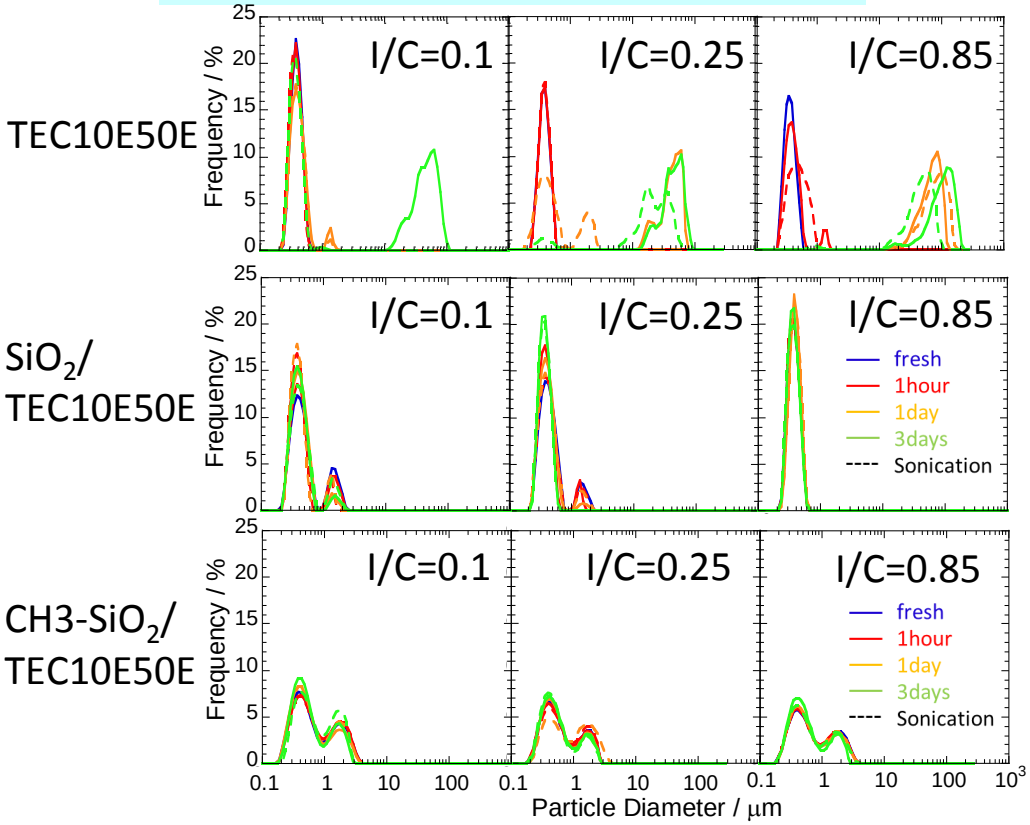
シリカ層の2つの特性を同定したパラメーターを用いて、他の相対湿度の結果を解析した結果、よく一致しており、実際に起きている現象を捉えることができた。

シリカ被覆・未被覆触媒のセル特性計測と数値解析の結果、
高加湿域(80-100%RH)にて、親水性シリカ層の物性を同定
酸素輸送抵抗：アイオノマー抵抗の0.5倍相当
プロトン伝導性：アイオノマー伝導度の0.6倍相当

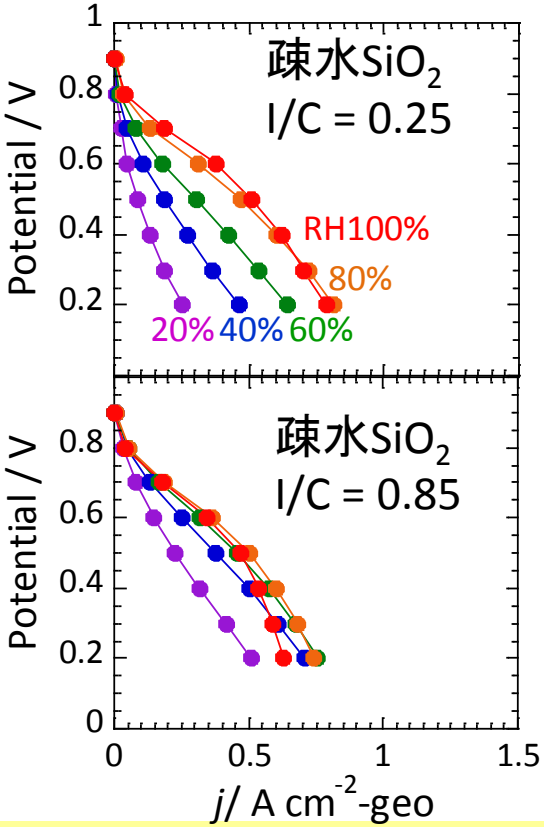
I—C：新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力MEAの試作評価（九州大学）

I-C2：新規材料MEAの最適構造化による高出力セルの設計

① 粒径分布のアイオノマー量依存性



② 疎水性シリカ被覆触媒のセル特性



● 親・疎水シリカ被覆により、I/C比0.1-0.85の範囲で高分散・高安定化することを明らかにした。

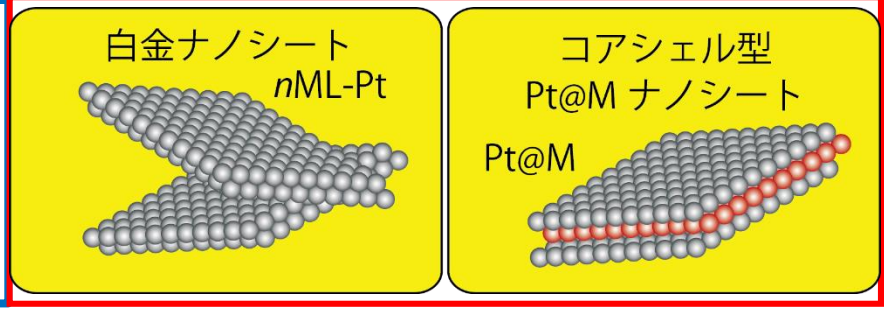
● 低アイオノマー量（I/C=0.25）とすることで、I/C比0.85に比べて、高加湿域（80−100%RH）でセル特性が改善することを見出した。これはアイオノマー中の酸素拡散抵抗低減や、触媒へのアイオノマーの被覆率が低減し、疎水シリカによるフラッディング抑制などの効果が顕著になったためと考えられる。

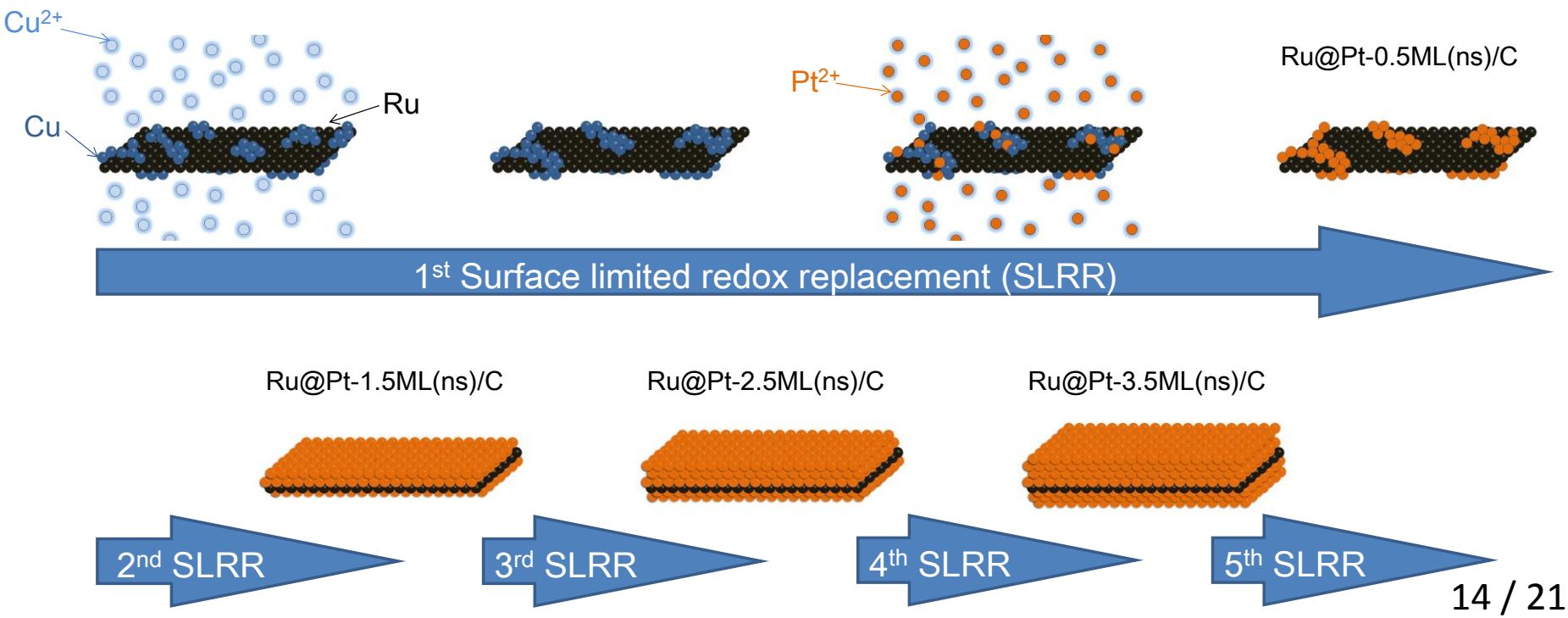
ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の開発コンセプト

ナノシート触媒

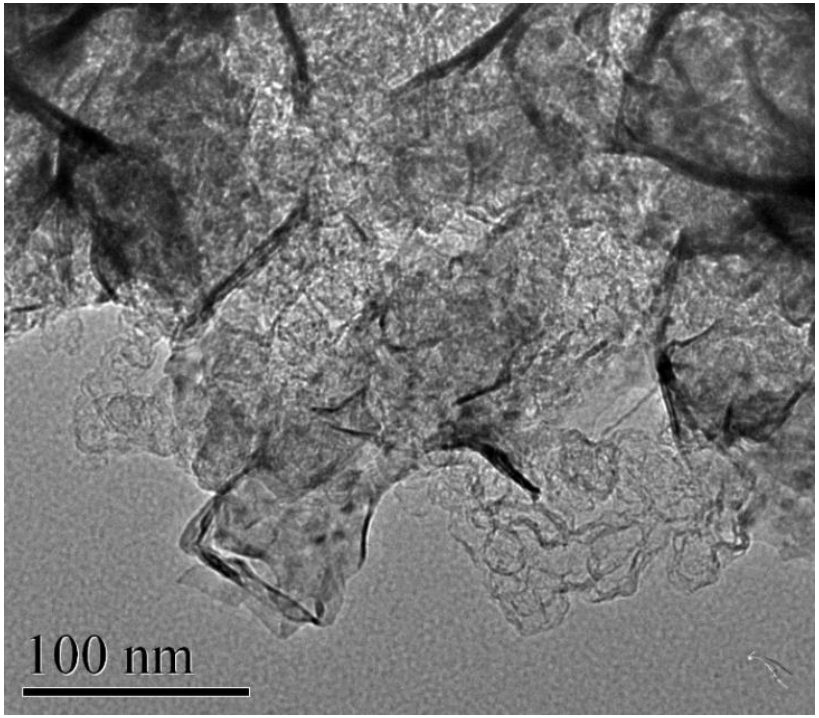
- ✓ 原子利用率が高い →1ML白金
- ✓ 化学的安定性が高い →耐溶解性が高い
- ✓ 平板形状 →物理的に移動しにくい

開発コンセプト：白金ナノシート

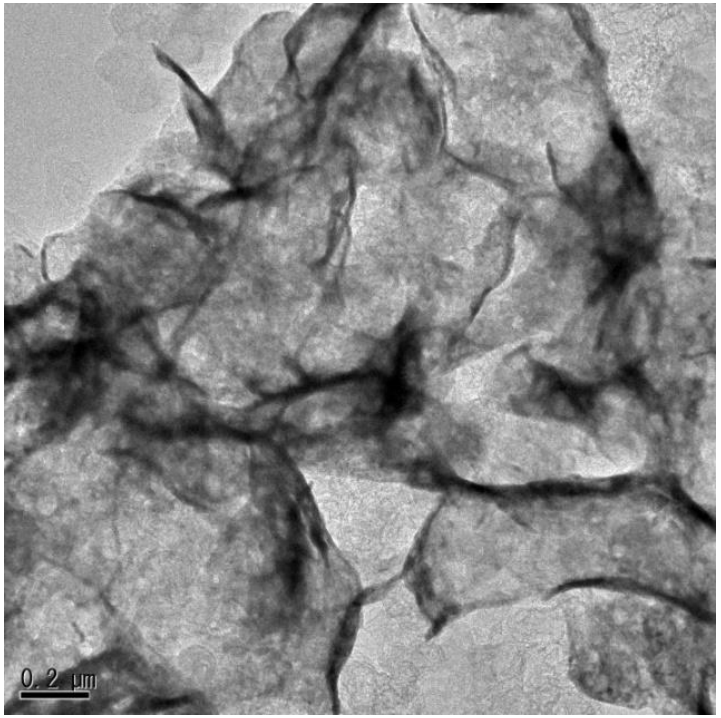




II—D：酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした Pt@Mコアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性（信州大学）



熱処理前のPdナノシート



熱処理後のPdナノシート

新規コア材料（Pdナノシート）の特徴

- $Pd(acac)_2$＋$C_nH_{2n+1}NH_2$（n=8）in NMP、COにより還元（30℃）で合成。
- 単結晶性の均質性の高い六角形**Pdナノシート**（直径100 nm、厚み1.5 nm）。
- **アミン除去**は酢酸洗浄よりも**熱分解**（空気中、190℃、5時間）が好ましい。
- PdのECSAは**79 m^2 $(g\text{–}Pd)^{-1}$**。

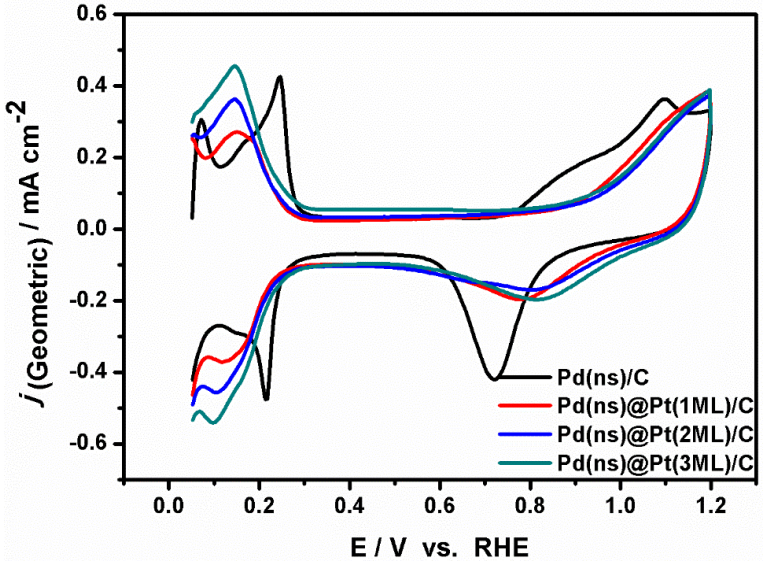
II—D：酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした Pt@Mコアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性（信州大学）

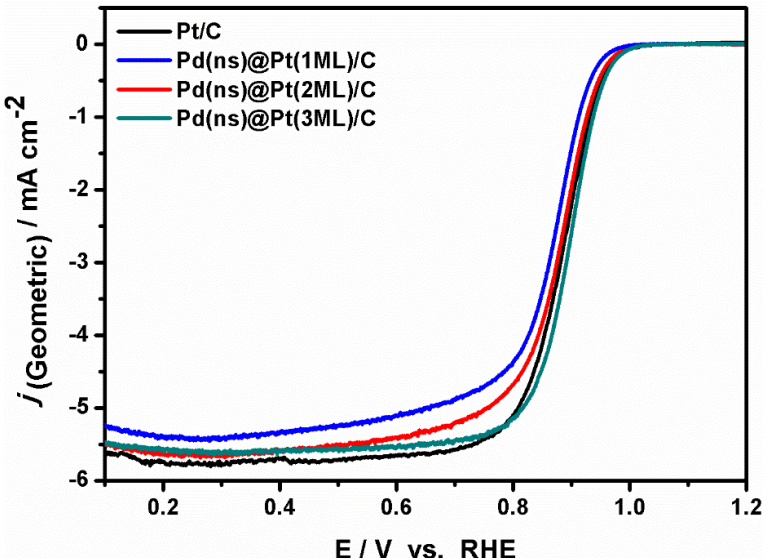
Pd@Pt-xML (ns) /Cコアシェルノシート触媒

- 1ML相当のPtシェルを形成させたPd@Pt-1ML(ns)/CはPt/Cの**5倍高い質量活性**（Ptあたり）。
- 比活性とPGM当たりのORR活性は3ML相当のPtシェルを形成させたPd@Pt-3ML(ns) /Cが一番高い。

Pd@Pt-xML(ns)/CのECSAおよびORR活性

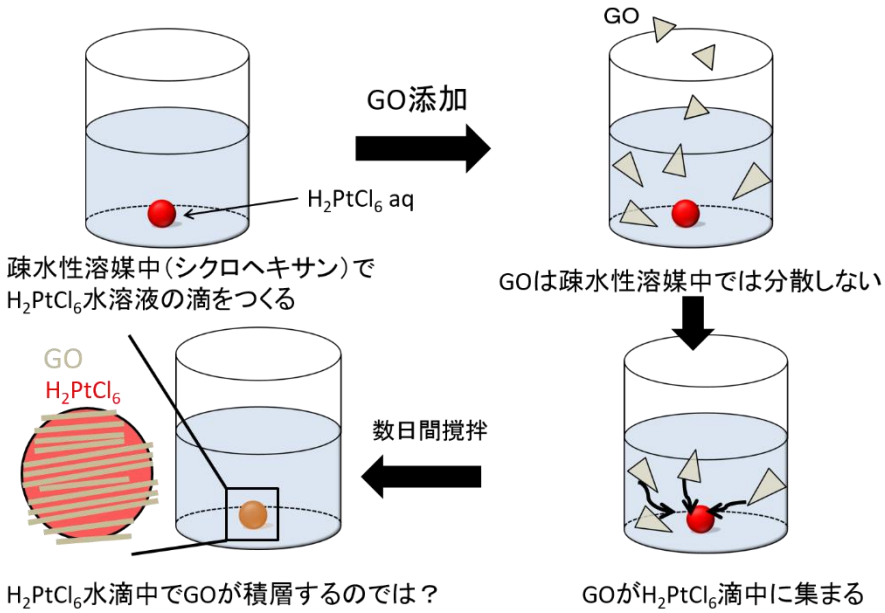
試料	ECSA / m^2 (g-Pt)$^{-1}$	質量活性 / A (g-Pt)$^{-1}$	質量活性 / A (g-PGM)$^{-1}$	比活性 / μA cm^{-2}
Pd@Pt-1ML(ns)/C	**182**	**1055（×5）**	210	581
Pd@Pt-2ML(ns)/C	136	1012	274	742
Pd@Pt-3ML(ns)/C	80	846	**358**	**1052**
Pt/C	80	215	215	269

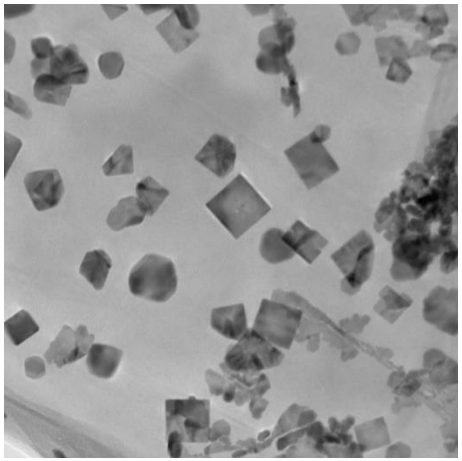


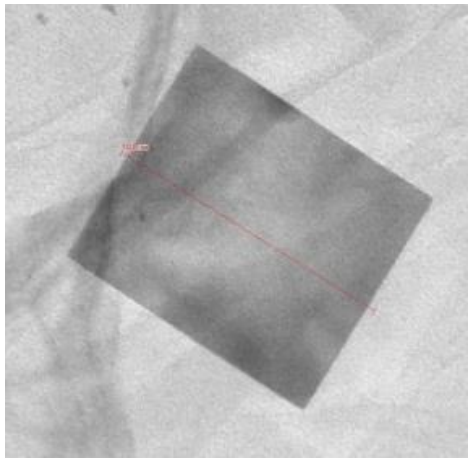


II－E：炭素のナノシートをテンプレートとしたPtナノシートの調製（同志社大学）

積層した酸化グラフェン層間にPt種を閉じ込め、その場で金属Ptに還元することで単結晶Ptナノシートを調製することに成功した.

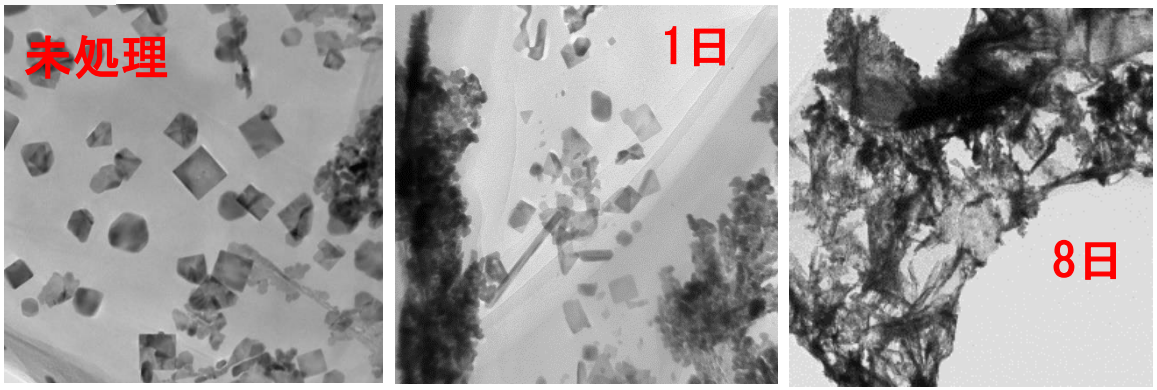




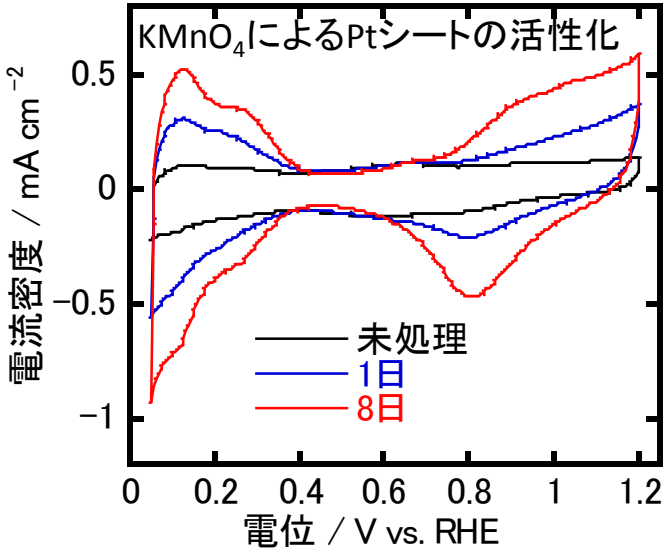


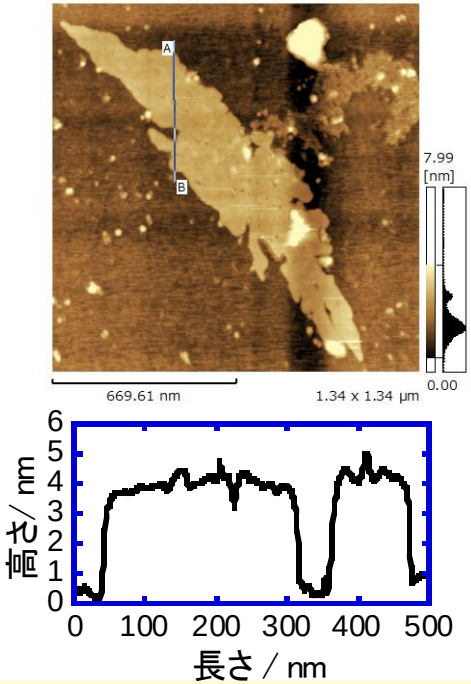
このPtナノシートは酸化グラフェン（GO）層間に存在するため，Pt表面に電解質，酸素が接触しない．そのため調製直後のPtナノシートは全く触媒活性を示さなかった.
そこでPtナノシートからのGO除去を試みた.
その結果，高温での水素あるいは酸素での処理によりGOは除去できたが，Ptナノシートの凝集が進行した．一方，過マンガン酸カリウムでの処理により，Ptのナノシート形状を保持しながら，GOテンプレートを除去できた.

II－E：炭素のナノシートをテンプレートとしたPtナノシートの調製（同志社大学）



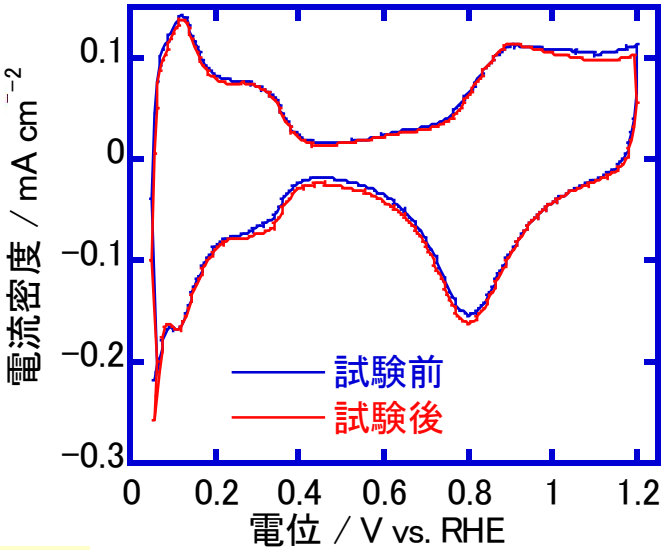
過マンガン酸カリウムで処理してもPtのシート構造は保持される．
これによりECSAは30 m^2 g-Pt^{-1}まで増加した．





KMnO$_4$処理により厚さ3～4 nm程度のPtナノシートを得ることができた．

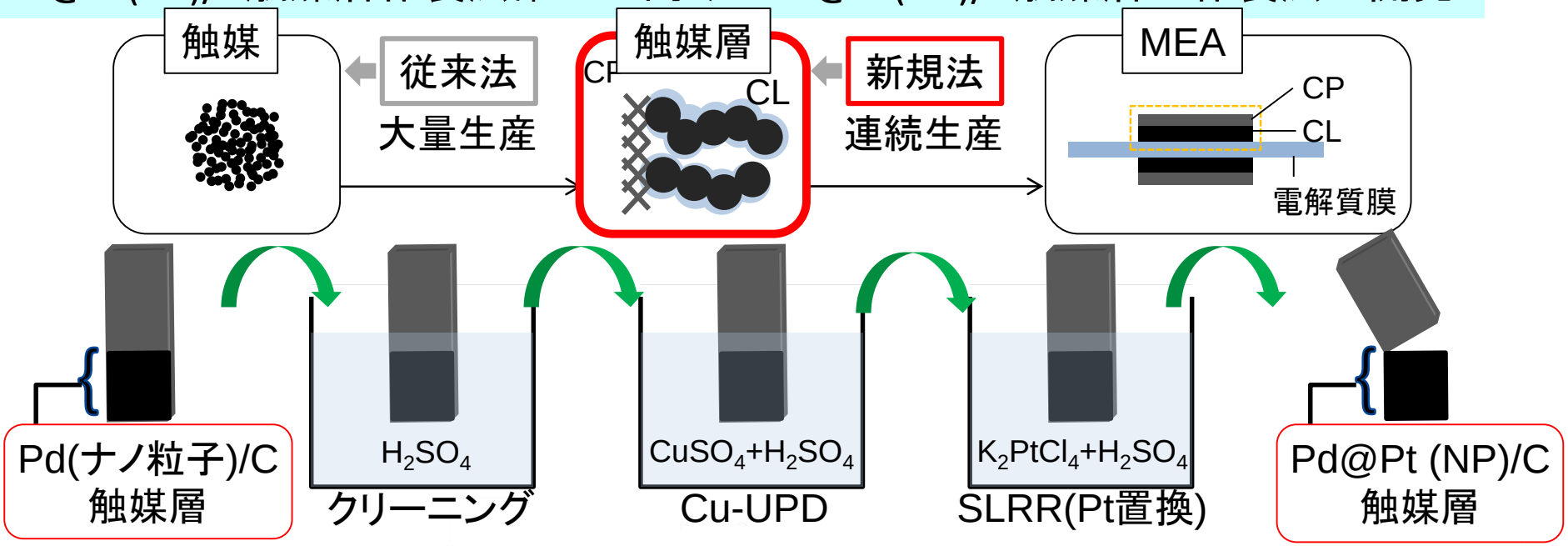
起動停止耐久試験前後のPtナノシートのCV

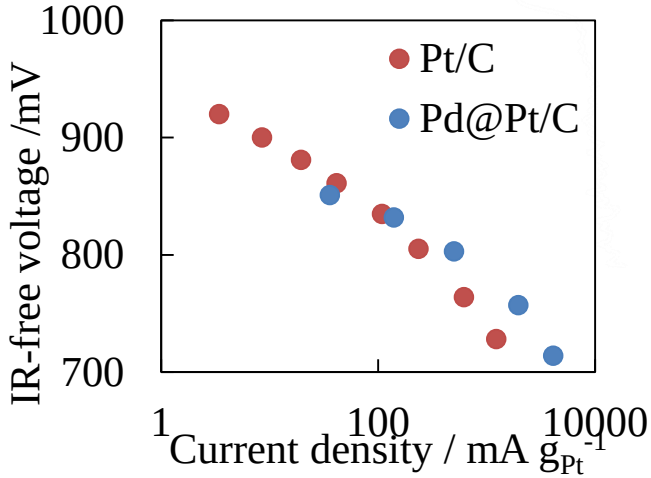


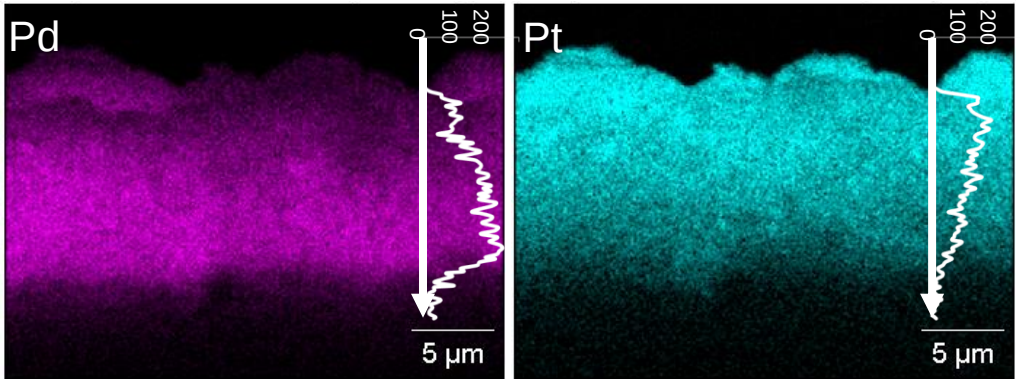
- 起動停止耐久試験を15000サイクル行ってもECSAは減少しない．(30 m^2 g-Pt^{-1})
- Ptナノシートの酸素還元に対する初期活性は標準触媒の80%程度であったが，起動停止耐久試験中にPtナノシートの活性は，標準触媒を凌駕した．

II－F：ナノシート触媒を用いたMEAの分極低減技術の検討（信州大学）

Ru@Pt(NS)/C触媒層作製法確立に向けたPd@Pt(NP)/C触媒層の作製法の開発







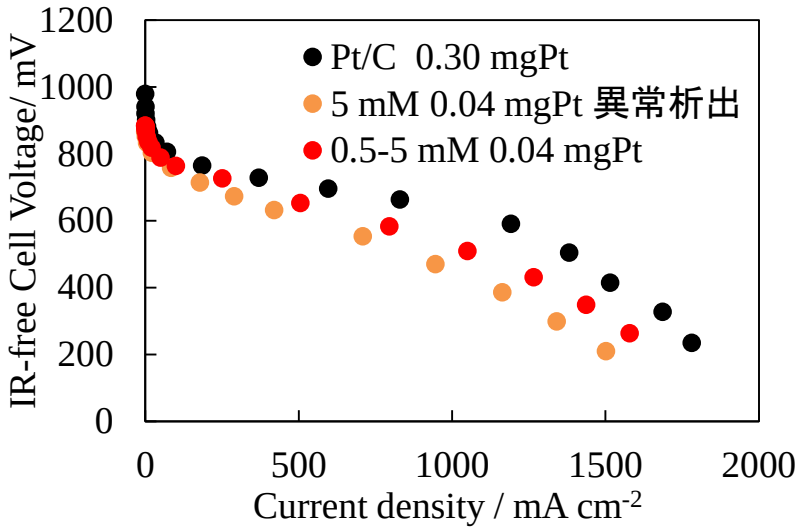
一般的なPd(ナノ粒子)/Cを用いて新規方法によるコアシェル触媒のMEA化を行い，新規方法の有用性を確認

・質量活性：2.3倍 ・ECSA（MEA）約90 m^2/g-Pt
・表面活性：1.8倍　（既報:70 m^2/g-Pt　Khateeb *et al.*）

⇨ ① Pd@Pt/C触媒層の異常析出の抑制
② Ru@Pt-xML(NS)/C触媒層の作製

II－F：ナノシート触媒を用いたMEAの分極低減技術の検討（信州大学）

① Pd@Pt/C 触媒層の異常析出の抑制



E = 800 mVにおける電流密度とPt質量活性

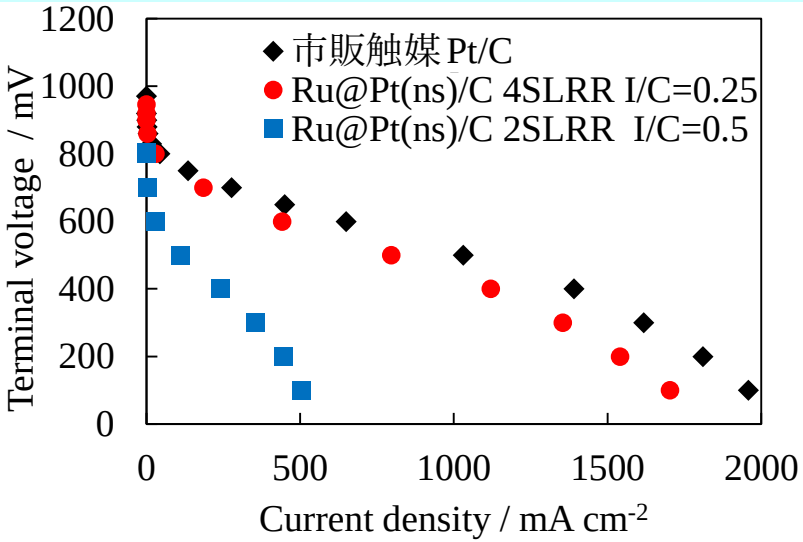
試料	Pt 量 / mg cm^{-2}	電流密度 / mA cm^{-2}	質量活性 / A (g-Pt)$^{-1}$
Pt/C	0.30	70	230
Pd@Pt/C1段階	0.04	18	450
Pd@Pt/C2段階	0.04	38	**1000**

×2

×5

SLRRを2段階で行うことで異常析出を抑制し高性能化に成功

② 新規法を用いたRu@Pt(ns)/C 触媒層の作製



E = 800 mVにおける電流密度とPt質量活性

試料	Pt 量 / mg cm^{-2}	電流密度 / mA cm^{-2}	質量活性 / A (g-Pt)$^{-1}$
Pt/C	0.30	60	200
Ru@Pt(ns)/C	0.093	41	**430**

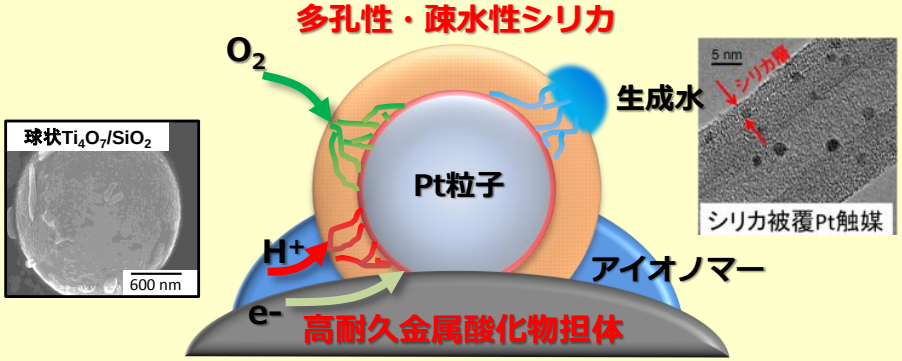
×2

Ru(ns)触媒層に対してコアシェル化することでRu@Pt(ns)/C 触媒層の作製に成功

まとめと今後の課題

アプローチ I：物質輸送現象に着眼した相界面設計

疎水性・多孔性シリカ－Pt－金属酸化物担体から構成される相界面の設計



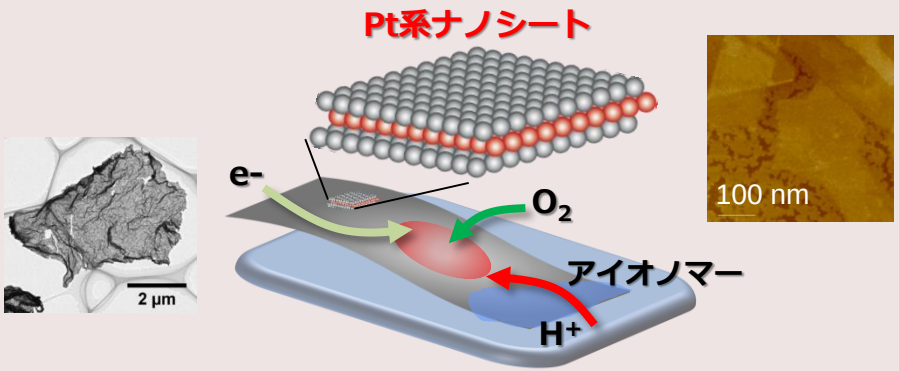
- シリカ－Pt界面およびチタン酸化物－Pt界面は高活性、高耐久性を有する（ハーフセル，MEA）.
- シリカ－Pt－酸化物新規相界面はMEAで高活性を示す（シミュレーション）.
- 新規相界面は低アイオノマー、低加湿でのMEAの作動が可能である（実験，シミュレーション）

今後の課題

- シリカ－Pt－酸化物相界面の活性・耐久性をハーフセル，MEAで評価する.

アプローチ II：ナノシート構造に着眼した相界面設計

Pt系ナノシート－アイオノマー相界面の設計



- 単結晶Ptナノシート、多結晶Ptナノシートに加え、コアシェル型のPt系ナノシートの調製法を開発した。
- Pt系ナノシートが、標準触媒より高い酸素還元活性（3～4倍）を示すとともに、優れた耐久性（2倍）を示すことを実証した。
- MEAカソード環境でのコアシェル触媒調製に成功し、それらは単セルで高活性を示す。

今後の課題

- Pt系コアシェルナノシート触媒の大量合成とMEAによる評価を実施する.