2019年度NEDO次世代電池・水素部成果報告会

発表No.FC2-13

# 固体高分子形燃料電池用高度利用技術開発 /プロセス実用化技術開発 /コアシェル触媒の検査技術開発


発表者名　井上秀男
団体名　石福金属興業株式会社

発表日　2019年7月19日


連絡先
石福金属興業株式会社
E-mail: h-inoue@ifk.co.jp
TEL: 048-931-4581

# 事業概要

1. 期間

開始　　:2018年10月
終了　　:2020年2月

2. 最終目標

①　ORR活性が異なるPt/Pd/CのPtシェルの構造や組成を明らかにする。
②-1 Pt シェル構造が異なる Pt/Pd/C を使って、簡便な電気化学測定で得られる測定結果とPtシェルの構造と最表面組成との相関を明らかにする。
②-2 簡便な電気化学測定で測定できる評価項目を設定し、評価項目と ORR活性との相関から合否判定基準を設定する。
②-3 現状の電気化学特性評価(ECSA測定およびORR活性測定)の工程時間(インク調製開始からORR活性測定完了までの時間)約24時間に対して、1/10を見通す。
③　電気化学測定によるPtシェル被覆過程を計測できる技術を開発する。

3.成果・進捗概要

- 簡便な電気化学測定であるCyclic Voltammetry測定からPtシェルの被覆性とORR活性を推定できる技術を開発した

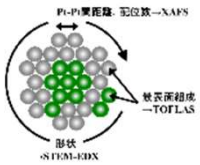
# 概要　コアシェル触媒の検査技術開発

ISHIFUKU
貴金属へのあくなき挑戦

**コアシェル触媒に適用できる検査技術を開発する。**

## 目的

PEFCの普及に向けては電極触媒コストの低減が必要であり、そのコストには触媒の検査コストも含まれる。当社はこれまでNEDOの委託及び助成を受けて酸素還元反応（ORR）用触媒としてコアシェル触媒（Pt/Pd/C）の開発を実施してきた。Pt/Pd/Cの電気化学測定によるORR活性測定には作業者の高い技術力と電気化学の知識が必要であるため検査には適していない。そこで簡便な電気化学測定方法による検査技術を開発する。



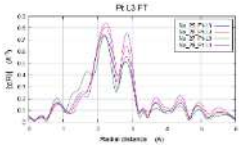

## 研究スケジュール

| 研究開発項目 | 2018年度 | 2019年度 |
|---|---|---|
| ①Ptシェル構造の明確化 | | |
| ②電気化学検査技術の開発 | | |
| ③Ptシェル形成工程のインライン計測技術 | | |

## 開発項目・実施内容

### ①Ptシェル構造の明確化

・Pt-Pt間距離，配位数→XAFS



| | 配位数 | |
|---|---|---|
| | 高活性化処理前 | 高活性化処理後 |
| Pt-Pt | 5.7 | 7.3 |

・最表面組成→LEIS (TOF-LAS)

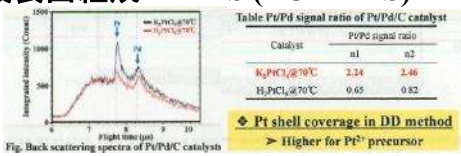
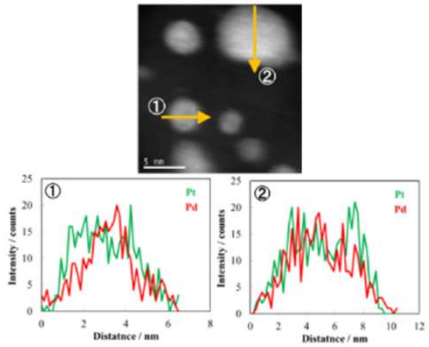
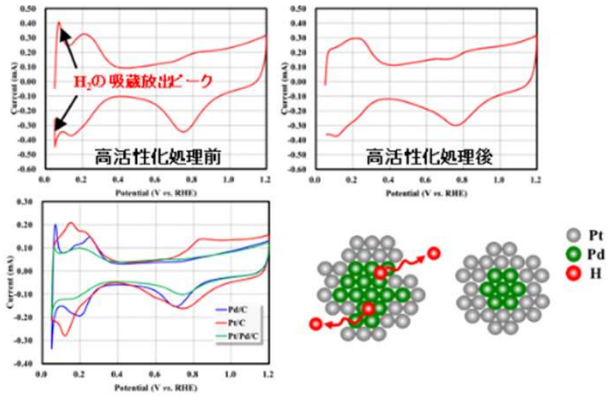


Fig. Back scattering spectra of Pt/Pd/C catalysts

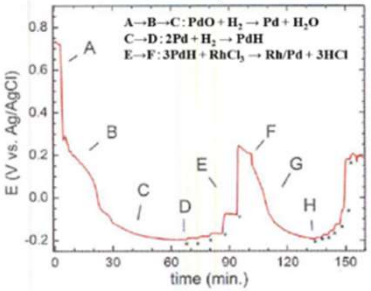
・Ptシェルの形状→STEM-EDX




### ②電気化学検査技術の開発




### ③Ptシェル形成工程のインライン計測技術



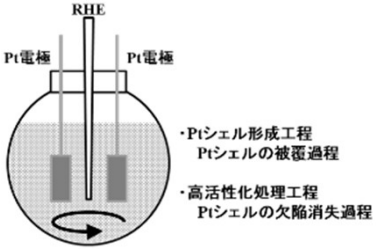




図 Pd粉末の表面電位測定方法と測定結果
P. J. Cappillno et al., Langmuir, 30, 2820-2829 (2014)

## 連携先

**研究開発項目①「普及拡大化基盤技術」**
**先進低白金化技術開発**
同志社大学，千葉大学，東北大学，
産業技術総合研究所，豊田中央研究所

**研究開発項目①「普及拡大化基盤技術」**
**MEA性能創出技術開発**
FC-Cubic，日産アーク，
京都大学

FC-Cubic

# 研究開発の成果

MEA性能創出技術開発 NISSAN ARC Nissan Analysis and Research Center ISHIFUKU 貴金属へのあくなき挑戦

## ① Ptシェル構造の明確化

・Ptシェルの形状

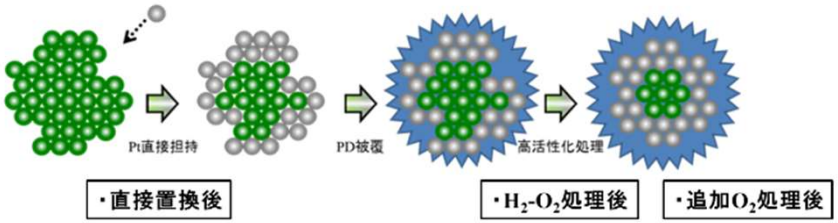
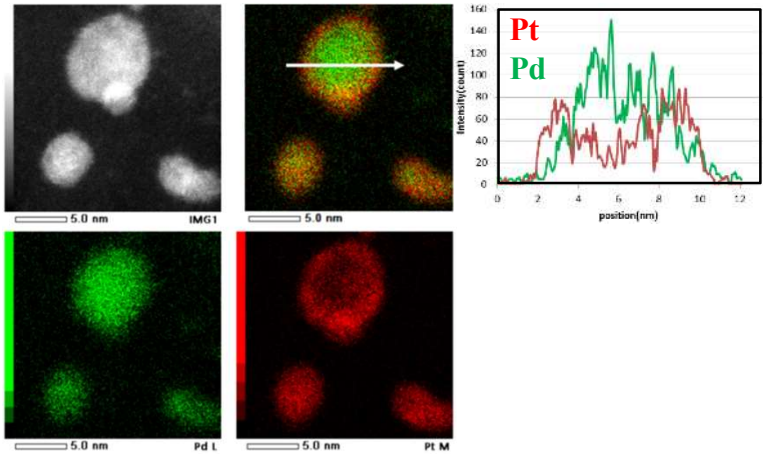
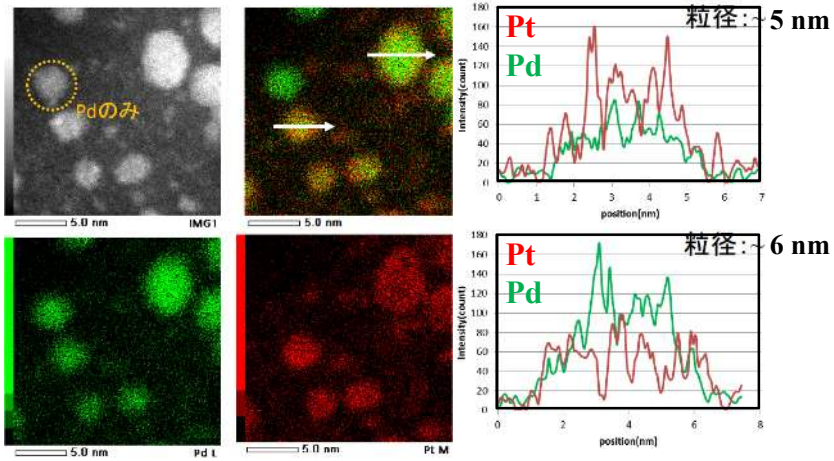



図 Pt/Pd/Cの作製方法概要

### $H_2$-$O_2$処理後




### 直接置換後




### 追加$O_2$処理後

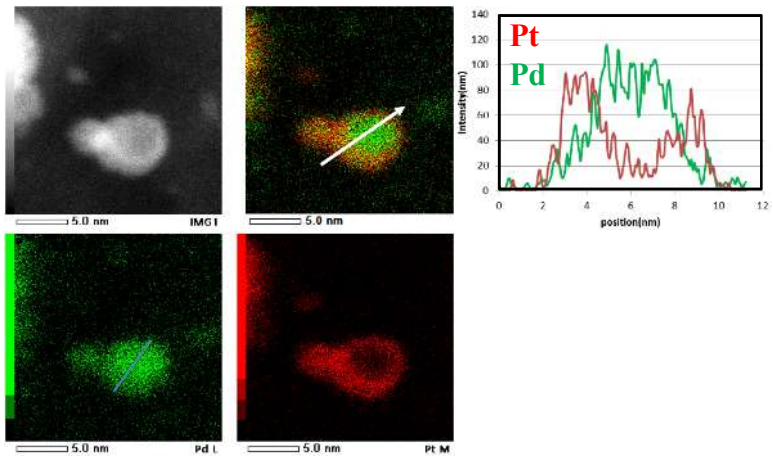



図 各工程毎のPt/Pd/CのSTEM-EDX観察結果

**$H_2$-$O_2$処理でコアシェル構造が明確化し、$O_2$処理では大きな変化は確認されなかった。**

# 研究開発の成果

MEA性能創出技術開発 NISSAN ARC Nissan Analysis and Research Center ISHIFUKU 貴金属へのあくなき挑戦

## ① Ptシェル構造の明確化

### ・配位数

表 作製過程の配位数変化

| 配位数 | 直接置換後 | $H_2$-$O_2$処理後 | 追加$O_2$処理後 |
|---|---|---|---|
| $N_{Pt-Pt}$ | 7.44 | 6.73 | 6.92 |
| $N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}$ | 2.21 | 1.00 | 0.93 |

高活性化のための作製工程が進むとPtとPdの配位数比（$N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}$）が減少

表 ORR SAの異なるPt/Pd/Cの配位数変化

| 配位数 | $H_2$-$O_2$処理後にORR活性が低いPt/Pd/C | 追加$O_2$処理でORR活性が高活性化したPt/Pd/C | $H_2$-$O_2$処理後にORR活性が高いPt/Pd/C |
|---|---|---|---|
| $N_{Pt-Pt}$ | 6.78 | 7.10 | 7.20 |
| $N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}$ | 1.07 | 0.84 | 0.69 |

ORR Specific Activity（ORR SA）が高いPt/Pd/Cは配位数比（$N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}$）が減少する傾向

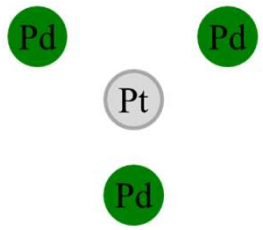



図 $N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}$=3の2Dイメージ

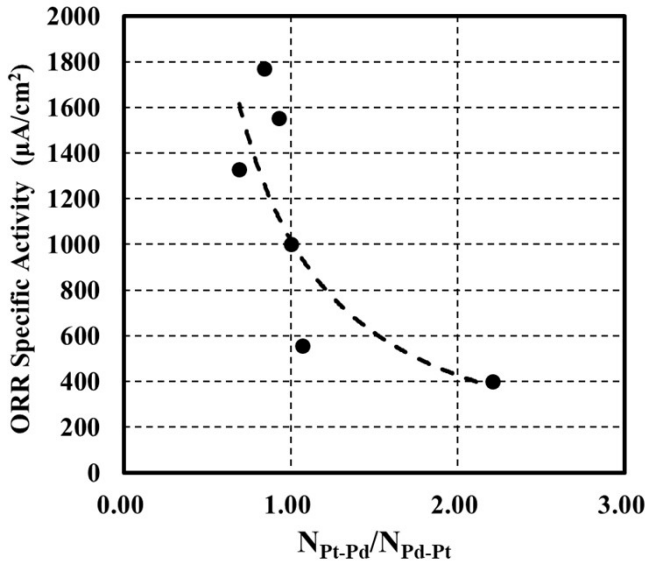



図 PtとPdの配位数比とORR SA

### ・Pt-Pt間距離

今回のサンプルではPt-Pt間距離については大きな変化を確認できなかった。

**PtとPdの配位数比が減少するとORR Specific Activityが増加する傾向が得られた。**

# 研究開発の成果

株式会社コベルコ科研　ISHIFUKU 貴金属へのあくなき挑戦

## ① Ptシェル構造の明確化

・最表面組成

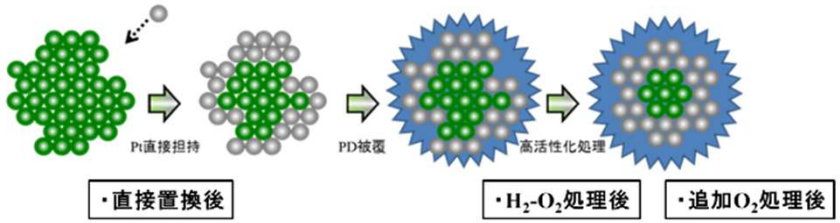
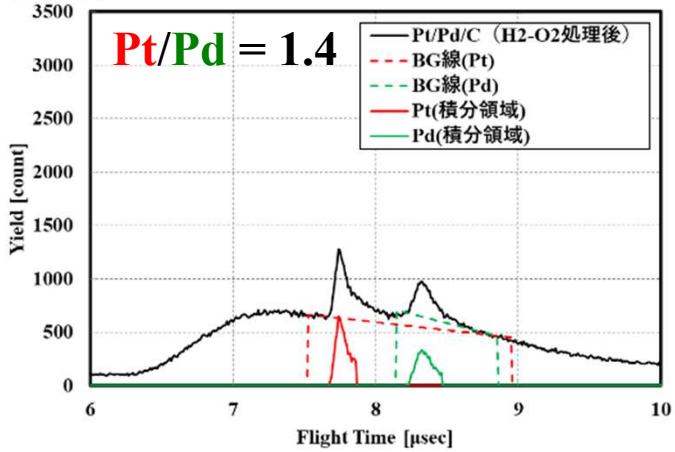
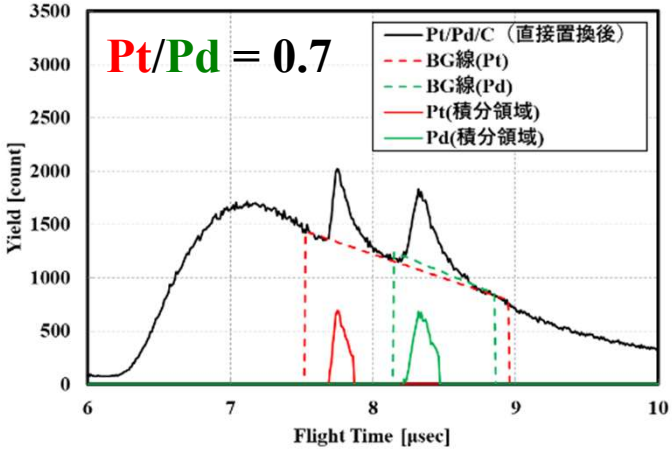



図 Pt/Pd/Cの作製方法概要

### $H_2$-$O_2$処理後




### 直接置換後




### 追加$O_2$処理後

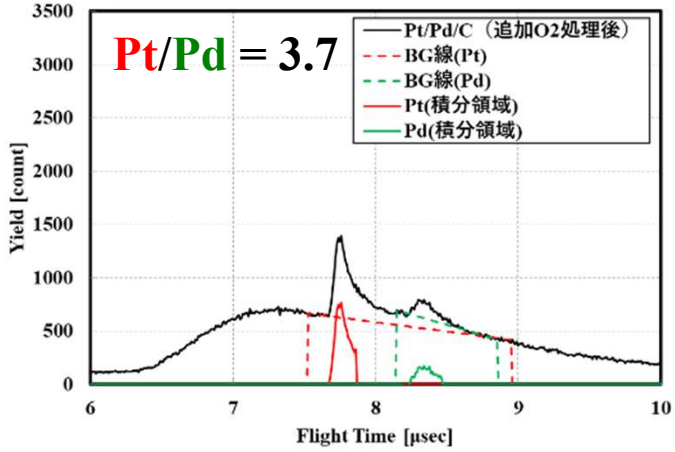



図 各工程毎のPt/Pd/CのLEISスペクトル

**$H_2$-$O_2$処理および追加$O_2$処理によって最表面のPdが減少していることを確認できた。**

# 研究開発の成果

先進低白金化技術開発携
同志社大学 Doshisha University

ISHIFUKU
貴金属へのあくなき挑戦

## ② 電気化学検査技術の開発

### ・Cyclic Voltammetry（CV）測定によるPtシェル被覆性評価

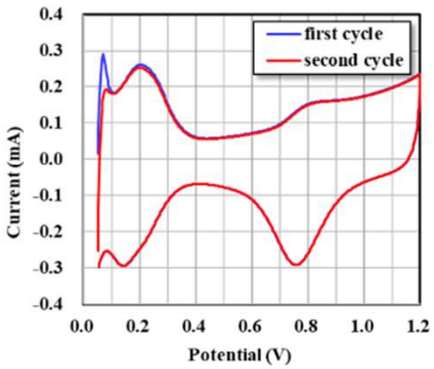



図　Pt/Pd/Cの1周目と2周目のCV

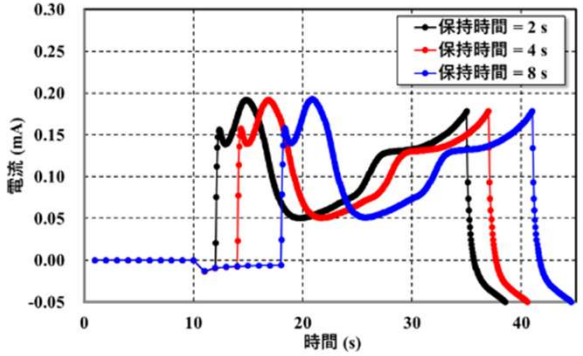



図　0.05 V保持時間とPt/Pd/CのCVの形状

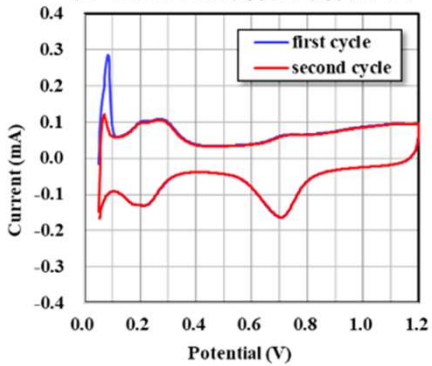



図　Pd/Cの1周目と2周目のCV

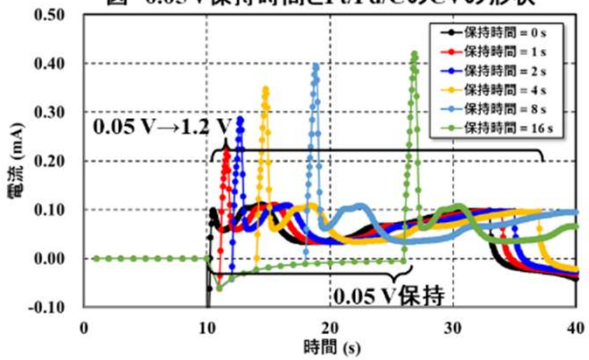



図　0.05 V保持時間とPd/CのCVの形状

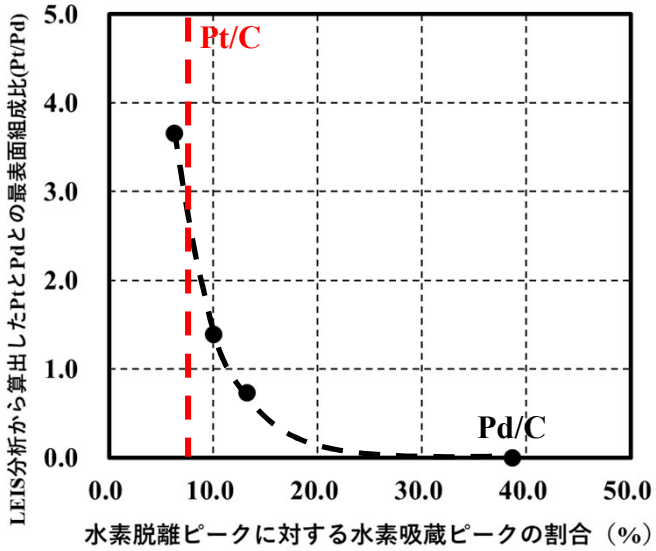



図 水素吸蔵ピークの割合とPtおよびPd最表面組成比

**CV測定条件**

| First cycle | Second cycle |
|---|---|
| 0.05 V (2～16sec 保持) | 0.05 V ⇔ 1.2 V |
| 0.05 V ⇔ 1.2 V | 50 mV/sec |
| 50 mV/sec | |

電解質溶液：0.1 M $HClO_4$，雰囲気：$N_2$飽和，温度：r. t.
触媒塗布量：3 μg-Pt/cm$^2$
ポテンショガルバノスタット：北斗電工社製 HZ-7000
回転電極装置：HR-500

**CVから得られる水素脱離波に対する水素吸蔵波の割合から表面組成比を推定できた。**

# 研究開発の成果

先進低白金化技術開発 同志社大学 Doshisha University TOHOKU CHIBA UNIVERSITY

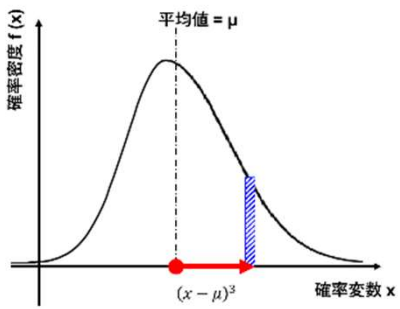
MEA性能創出技術開発 FC-Cubic

ISHIFUKU 貴金属へのあくなき挑戦

## ② 電気化学検査技術の開発

### ・水素脱離波の形状の定量化とORR SA

### 形状の定量化




| 項目 | 計算式 |
|---|---|
| 平均値（期待値） | $\mu = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx$ |
| 1次モーメント | $M_1 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu) f(x) dx = 0$ |
| 2次モーメント | $M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 f(x) dx = \sigma^2$ |
| 3次モーメント | $M_3 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^3 f(x) dx$ |
| 歪度 | $\beta_1 = \frac{M_3}{\left(M_2^{1/2}\right)^3} = \frac{M_3}{\sigma^3}$ |

正規分布からのズレを表す「歪度」を採用

### 歪度とORR SA

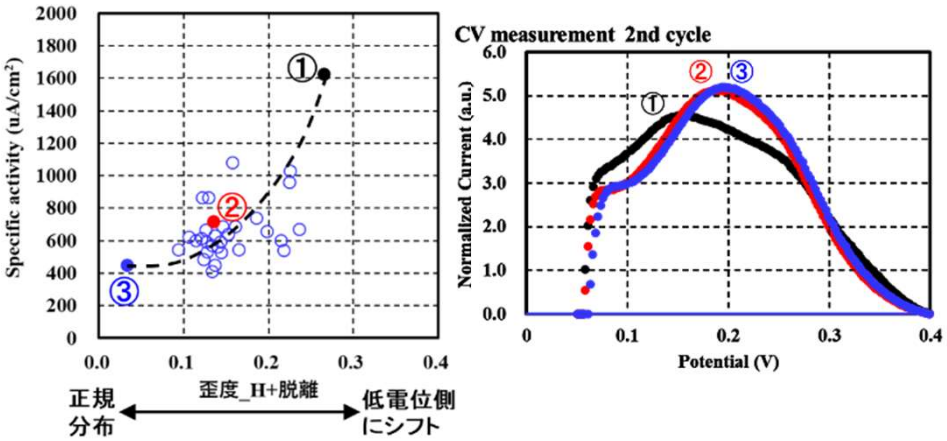
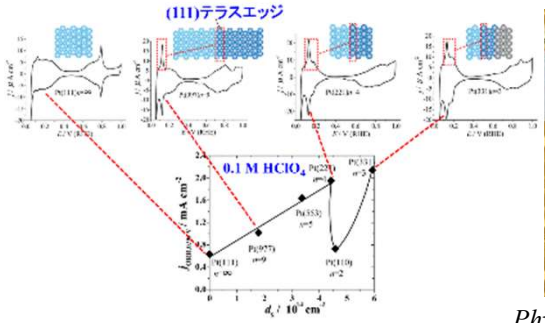


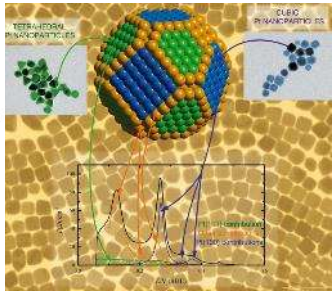

図 水素脱離波の歪度とORR SA

### 水素脱離波の形状が変化する要因

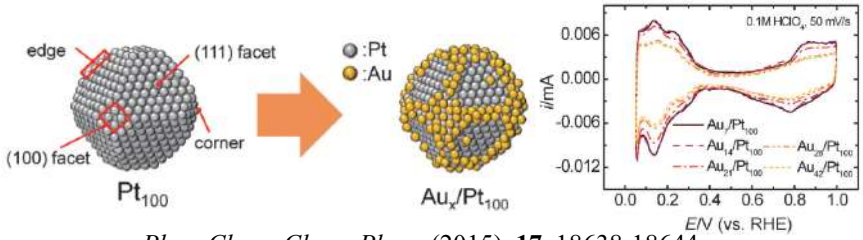
#### 結晶面




*Electrochimica Acta*, (2013), **112**, 899-904

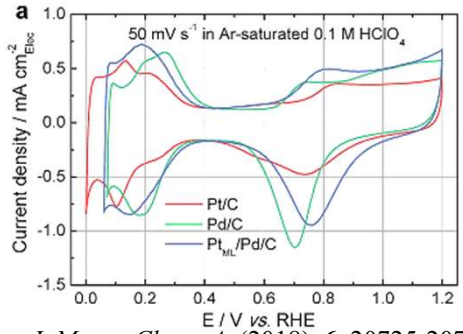


*Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), **10**, 1359-1373




*Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2015), **17**, 18638-18644

#### 組成



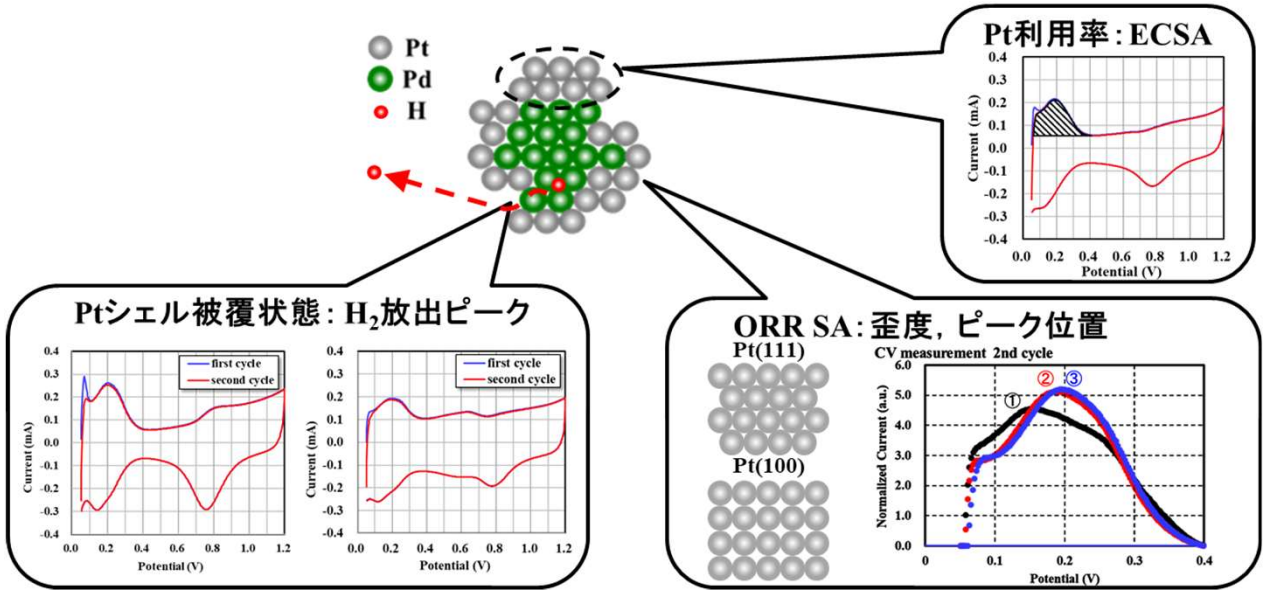

*J. Mater. Chem. A*, (2018), **6**, 20725-20736

**CVから水素脱離波の形状からORR Specific Activityを推定できることを明らかにした。**

# まとめ

ISHIFUKU
貴金属へのあくなき挑戦

簡便な電気化学測定（CV）を使ってPt/Pd/CのPt被覆状態とORR活性を推定できる技術を開発した。




# 今後の課題

- 電位サイクルによる高活性化処理，$H_2$-$O_2$処理をしたPt/Pd/Cの測定を実施し，精度を向上していく
- Ptシェル形成工程中で③Ptシェル形成工程のインライン計測技術の実施する