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／
セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）

発表者：飯山　明裕
実施機関：
山梨大学、岩手大学、信州大学、東北大学金属材料研究所
田中貴金属工業（株）、（株）カネカ、パナソニック（株）
（株）日産アーク
共同研究先：
（株）東レリサーチセンター

発表日：令和元年7月19日

連絡先
山梨大学
E-mail:aiiyama@yamanashi.ac.jp
TEL: 055-254-7142

1. 期間

開始:　　平成27年5月
終了(予定):令和2年2月

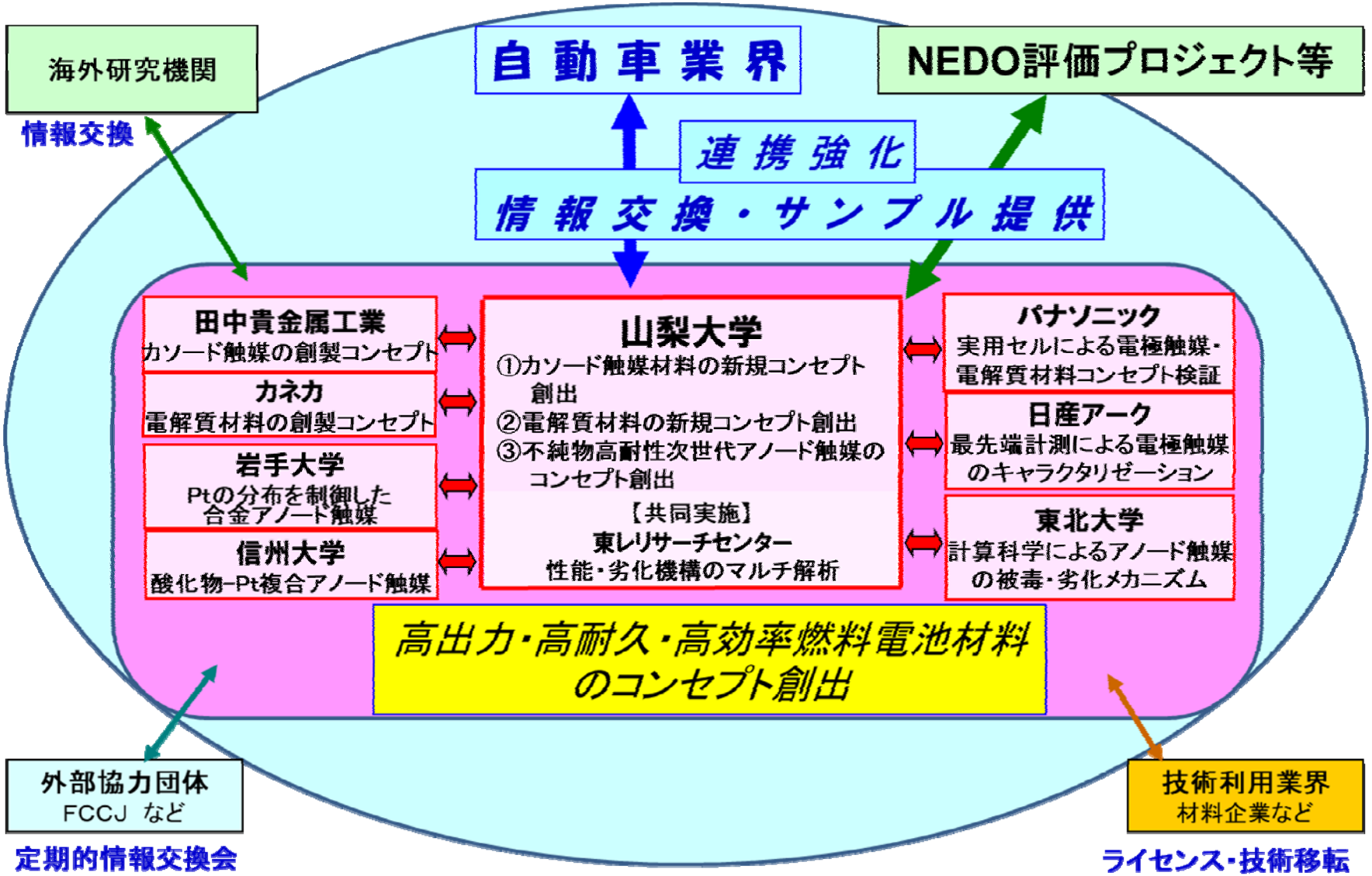
2. 最終目標

「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」では、自動車用燃料電池として2025年度(令和7年度)以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度(令和元年度)末において、出力密度×耐久時間×1／(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立することを目的とする。
このうち、本プロジェクトにおいては、関連学理、先端機器を駆使して、電極触媒、電解質(膜／バインダー用)、及びそれらの機能を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証し、高性能・高耐久材料としての新しいコンセプトを提案して、産業界による実用化につなげることを目標としている。

3. 成果・進捗概要

① カソード触媒材料の新規コンセプト創出、②電解質材料の新規コンセプト創出、③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出 の各研究の最終目標に向けて計画通り実施している。

SPer-FCプロジェクト研究体制



高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト創出

① カソード触媒材料の新規コンセプト創出

1-1. カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

1-2. セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

1-3. 機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証

1-4. 触媒調製プロセスの単位操作コンセプト

研究開発の目標（カソード触媒材料の新規コンセプト創出）

広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高い質量活性と耐久性を両立させる新型カソード触媒のコンセプトを提案する。触媒の組成、粒径、長・短周期構造等の触媒自体の諸因子に加えて、担体や電解質バインダーとの相互作用等の因子が活性と耐久性に及ぼす効果とそれらのメカニズムを明確にする。さらに、カソード触媒の活性と耐久性を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証する。

[最終目標]（令和元年度末）
（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。

[中間目標]（平成29年度末）
（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状触媒層の10倍以上を実現するための方向性を明らかにする。

1-1. カーボン担体系触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

[最終目標]（令和元年度末）

・カーボン担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。
・カーボン担体を用いたカソード触媒のFCVの負荷変動に対する耐久性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。
・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の3倍以上となるカーボン担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。
・カーボン担体を用いた触媒層のFCV負荷変動に対する耐久性が現状触媒層の5倍以上となる設計指針を確立する。
・想定されうる電解質分解生成物等の不純物に対する耐性向上のための指針を確立する。

[中間目標]（平成29年度末）

・カーボン担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。
・FCVでの負荷変動に対するカーボン担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのカーボン担体の構造的な方向性を示す。
・電解質バインダー／触媒／カーボン担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。
・電解質バインダー／触媒／カーボン担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。
・想定されうる電解質分解生成物等の不純物などの各因子が上記開発触媒の酸素還元活性と耐久性に及ぼす効果を広作動レンジで明確にし、不純物耐性向上のための方向性を示す。

2018年度の主な成果

1) 活性向上因子の明確化： PtCo合金単結晶を用いたORR反応機構解析

2) 安定化Ptスキン–PtCo触媒の活性及び耐久性支配因子の解析

3) PtCo合金触媒の活性及び耐久性支配因子の解析

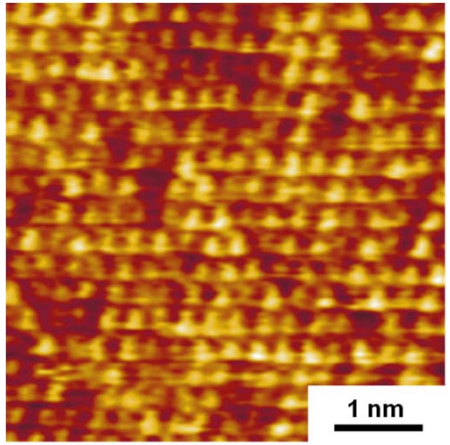
4) カーボン担体の規則的凸凹構造によるPtナノ粒子の凝集抑制

5) PtCo/C触媒調製プロセスの検討

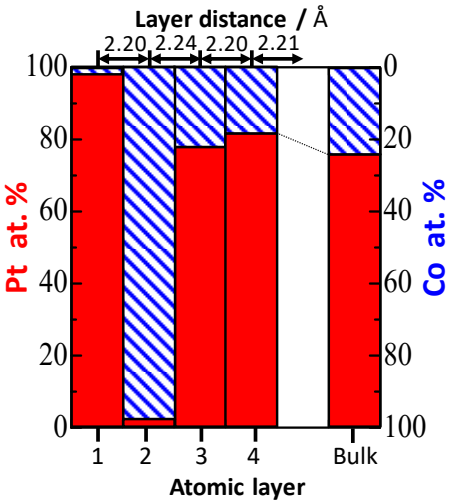
6) Pt/GCBを用いた触媒層の実負荷変動に対する高耐久化

7) 触媒層形成プロセスおよびカーボン担体種によるMEA性能向上

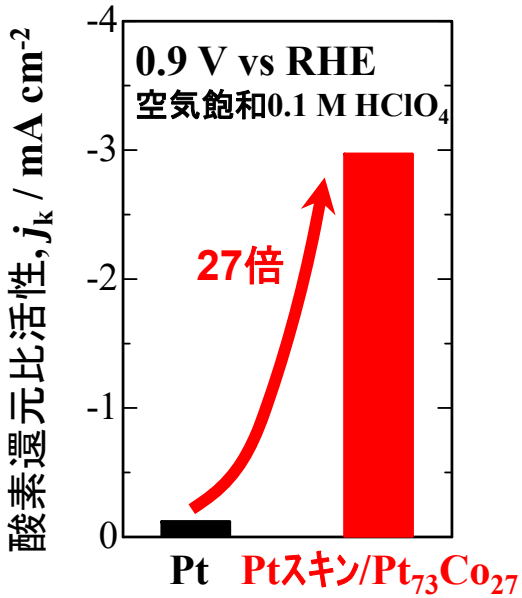
$Pt_3Co(111)$合金単結晶の酸素還元活性増大機構の解析

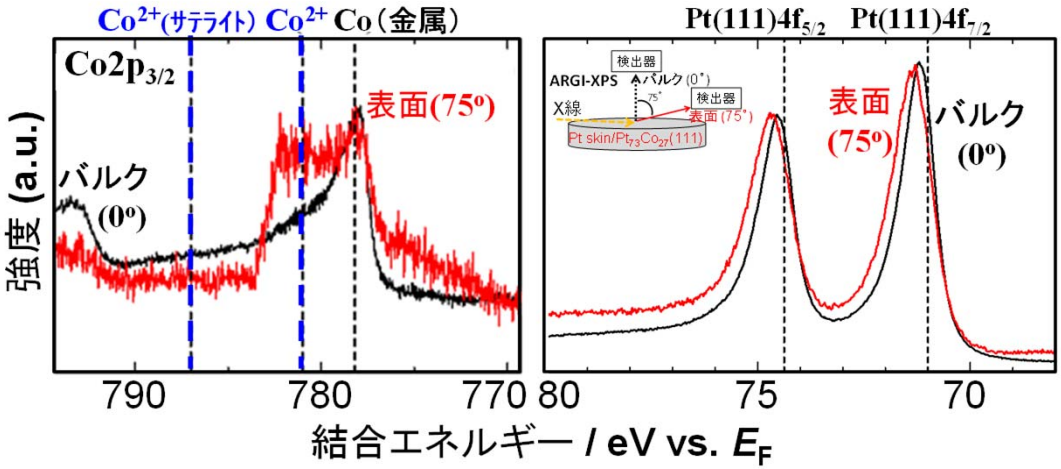


原子的に平坦なPtスキン層（in situ STM)



最表面のPtスキン層直下にCo 98%濃縮(in situ SXS)





Co層からPスキン層に電子移動：Coは正に帯電, Ptのコアレベルは正にシフト（角度分解斜入射XPS）

酸素還元活性支配因子

・原子的に平坦なPtスキン層で保護された直下の層にCoを濃縮。

・Co層からPtスキン層に電子移動して、Coは正に帯電。表面近傍のPtのコアレベルが正方向にシフト（dバンド中心が下がる）。

合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

Pt_{xAL}-PtCo/C触媒の電位掃引による構造変化

調製直後 → 電位掃引（電気化学的安定化）後

N_2パージ 0.1 M $HClO_4$, 0.05 ↔1.0 V, 0.1 V s^{-1}, 50回

$PtCo_{N2\text{-}HT}$/GCB
400 °C, N_2

↓

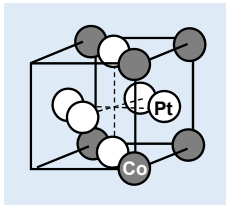
400 °C, H_2

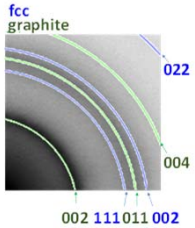
$PtCo_{H2\text{-}HT}$/GCB

↓ 1原子層厚さのPtスキン層析出

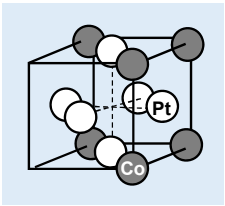
Pt_{xAL}–PtCo/GCB
高活性・高耐久性

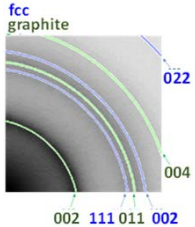
fcc
2.5 nm
50%-Co



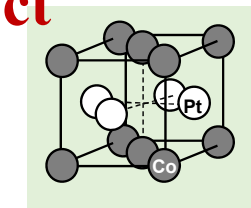


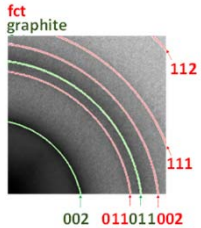
fcc
2.4 nm
10.2%-Co



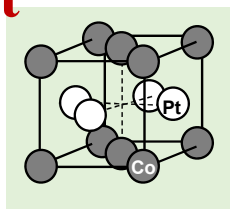


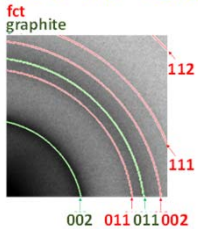
fct
2.5 nm
50%-Co



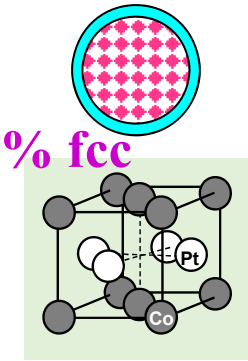


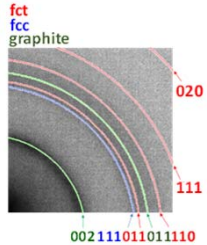
fct
2.4 nm
11.6%-Co



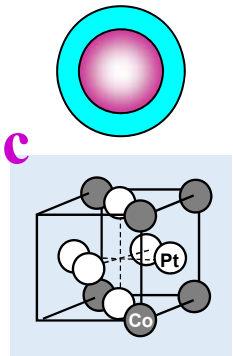


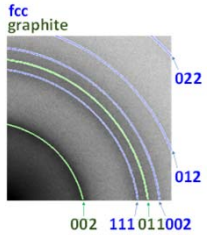
fct + 3% fcc
3.0 nm
31%-Co





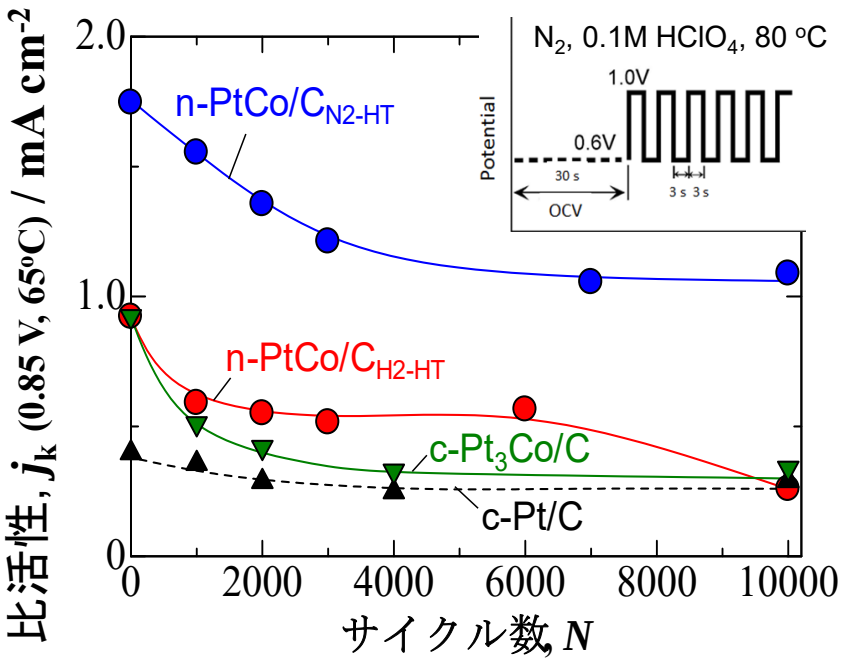
fcc
2.9 nm
12.6%-Co

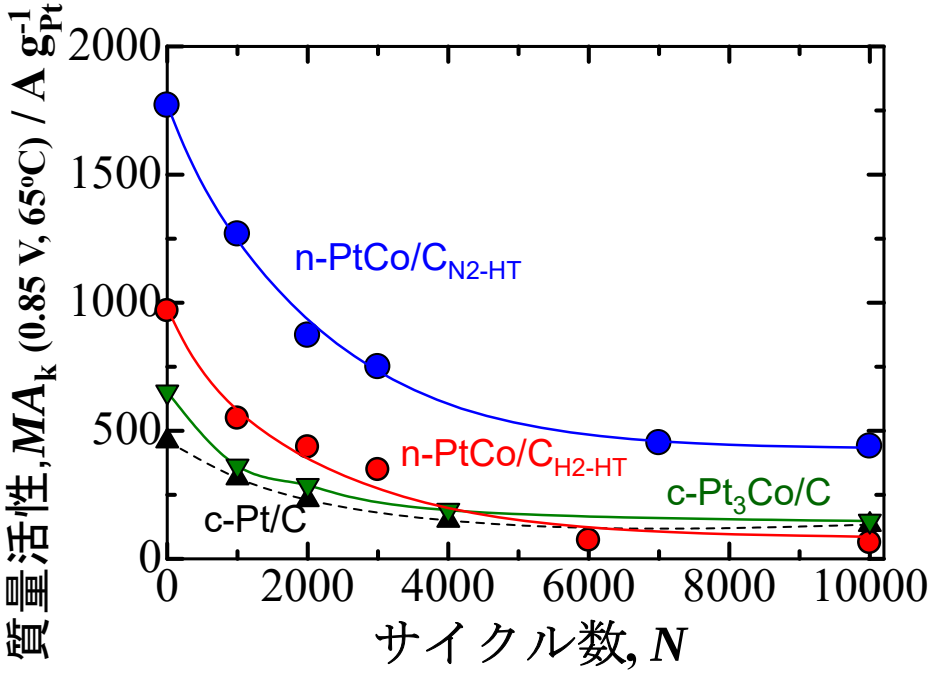




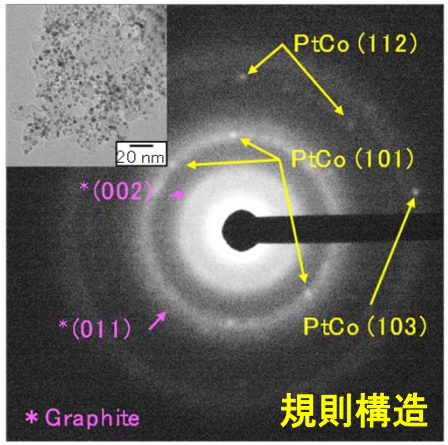
山梨大学

PtCo/C触媒の高活性化・高耐久化

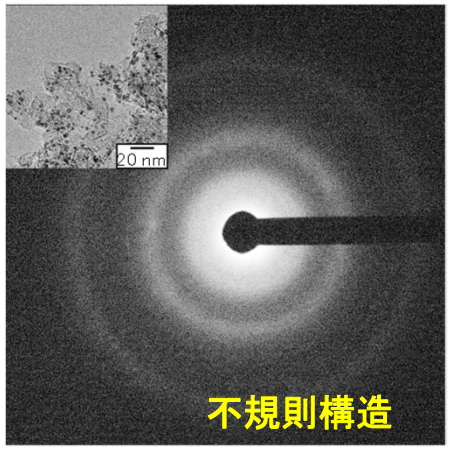




CV安定化後のTEM像と電子線回折



n-PtCo/C$_{H2-HT}$



n-PtCo/C$_{N2-HT}$

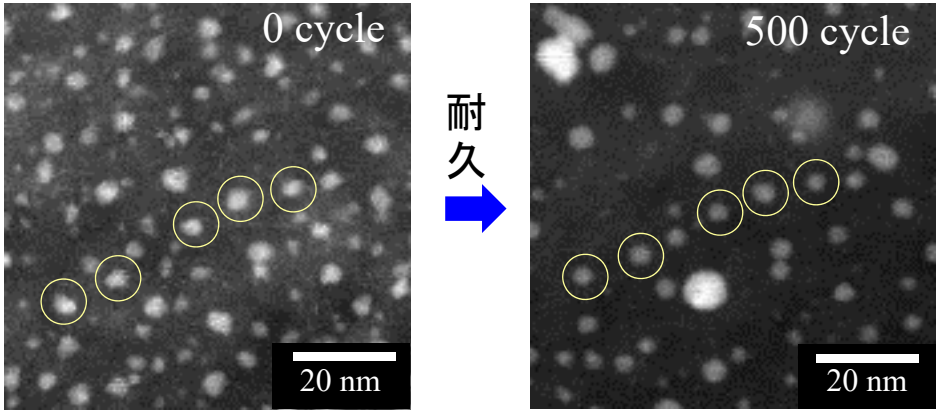
・n-PtCo/C$_{N2-HT}$の初期j_kはc-Pt/Cの2.7倍、1万サイクル後も3.6倍を維持(脱合金化を抑制)。

・c-Pt$_3$Co/Cは4000、n-PtCo/C$_{H2-HT}$は1万サイクル後にc-Pt/Cと同等の値まで低下（規則構造で脱合金しやすい)。

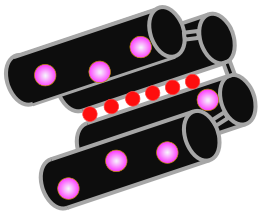
・n-PtCo/C$_{N2-HT}$：調製直後からCV安定化後、電位変動試験後まで不規則構造を維持＝高い耐久性。

カーボン担体表面溝構造によるPt微粒子移動凝集抑制効果

耐久試験中のPt微粒子の移動凝集挙動同一視野観察



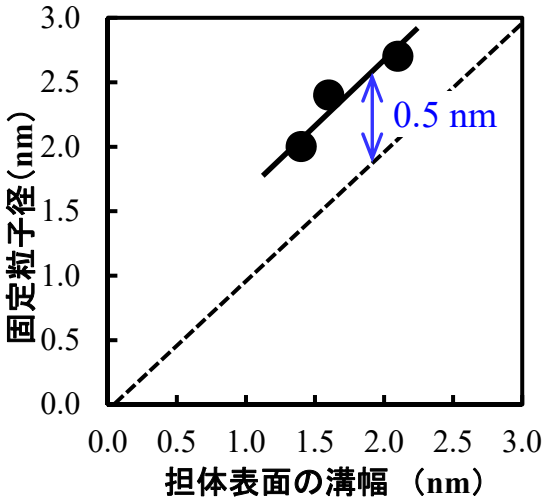
Pt／メソポーラスカーボン（CMK-3）
（Pt担持：アークプラズマ蒸着法）

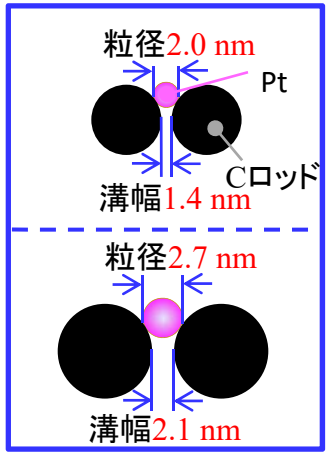


耐久試験後、担体の溝に沿ってPt微粒子が残存し、担体表面溝構造とPt微粒子間の複数接点が移動凝集を抑制していると考察

耐久試験：0.1M過塩素酸中、65℃、FCCJ負荷変動模擬電位変動プロトコルに準拠

担体溝幅と固定Pt粒子サイズの相関

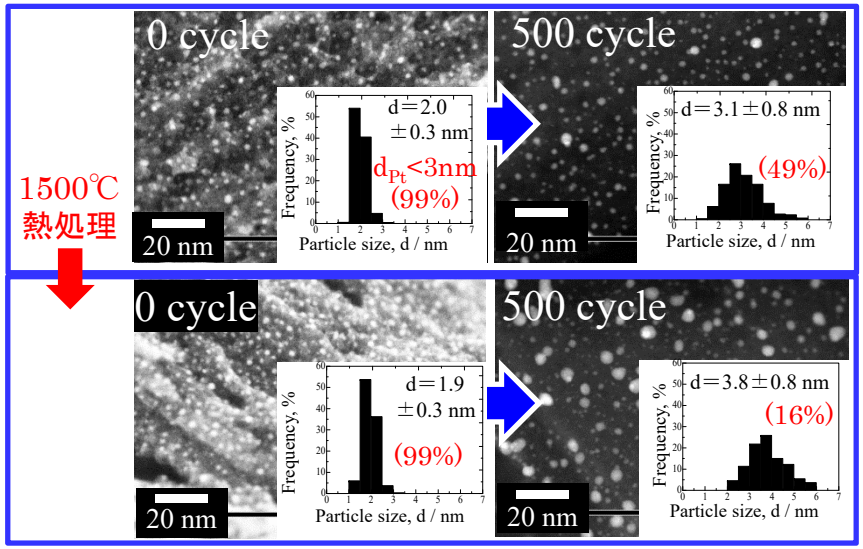




Pt固定の断面モデル図

担体溝上で固定されたPtナノ粒子のサイズは溝幅に強く依存し、溝幅の1.3~1.4倍のPt粒子が固定される傾向を見出した。

担体表面官能基のPt粒子固定効果

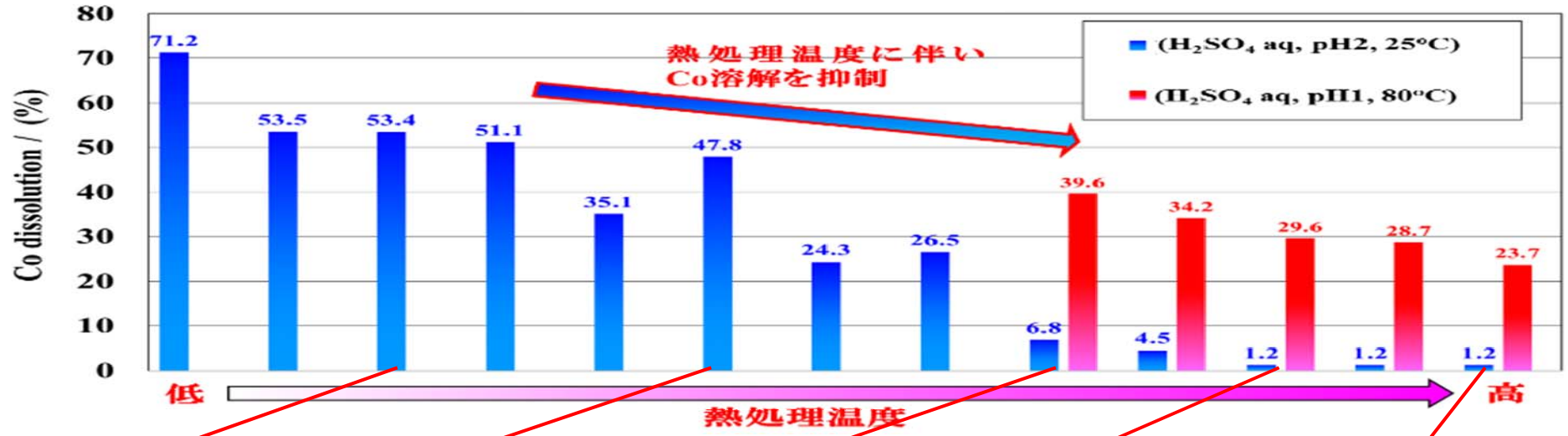


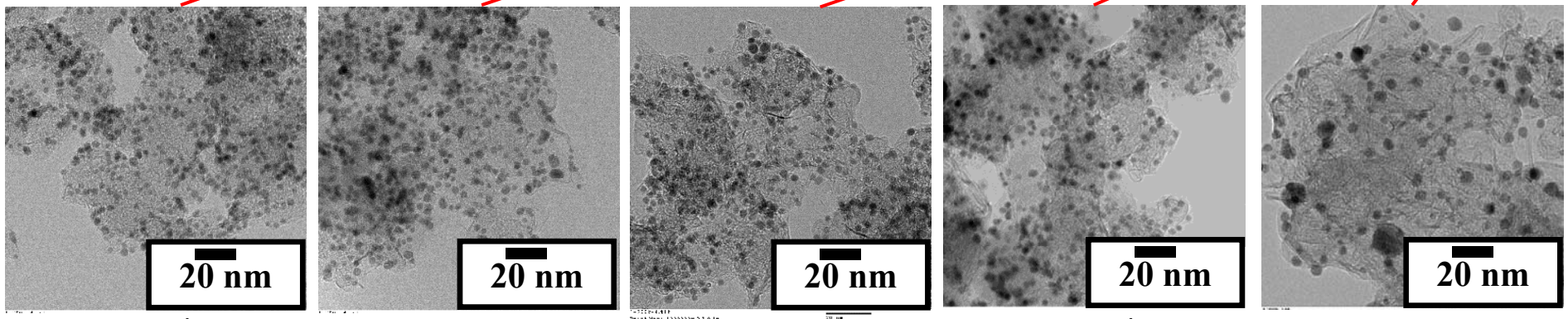
表面官能基除去で一部のPt粒子凝集が進行することから、表面官能基もPt粒子固定に効果的である。

田中貴金属工業(株)・山梨大学

n-PtCo/C触媒調製プロセスの検討

耐酸性試験における溶解率





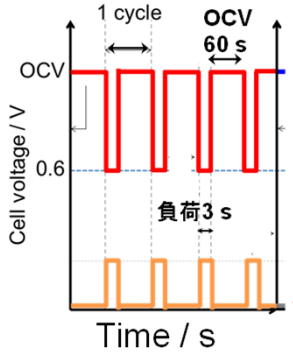
d_{TEM}=2.8±0.5　d_{TEM}=3.1±0.6　d_{TEM}=3.2±0.6　d_{TEM}=3.4±0.8　d_{TEM}=3.6±1.0

熱処理温度低い⇒Co溶解×　粒径・分散性○
熱処理温度高い⇒Co溶解○　粒径・分散性×

→ 熱処理温度の最適化によりCo溶解抑制と粒径・分散性を両立できた

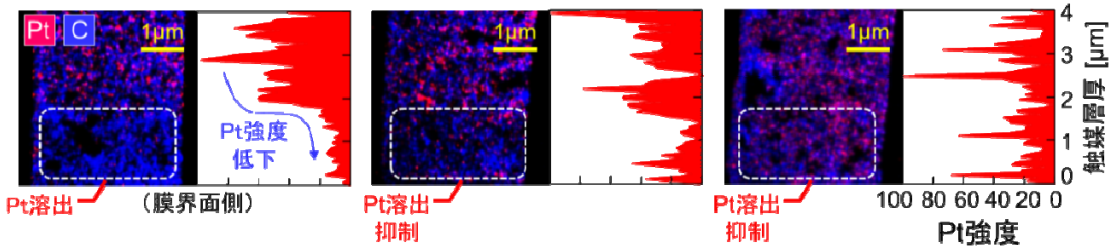
山梨大学

Pt/GCBを用いた触媒層の実負荷変動に対する高耐久化



j=0.1, 0.2, 0.5 A cm^{-2}

Pt担持グラファイト化カーボンブラック(Pt/GCB) を用いたカソード触媒層の実負荷変動耐久試験後の断面観察



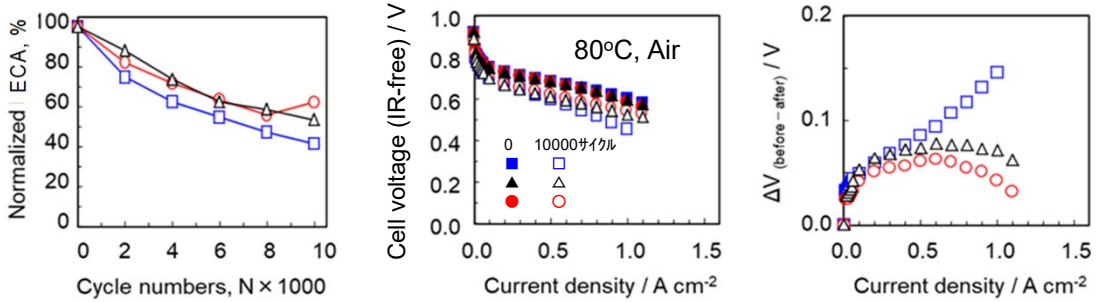
a) 高加湿、高電流密度負荷 100% RH , 0.5 A cm^{-2}

b)高加湿, 低電流密度負荷 100%RH, 0.1 A cm^{-2}

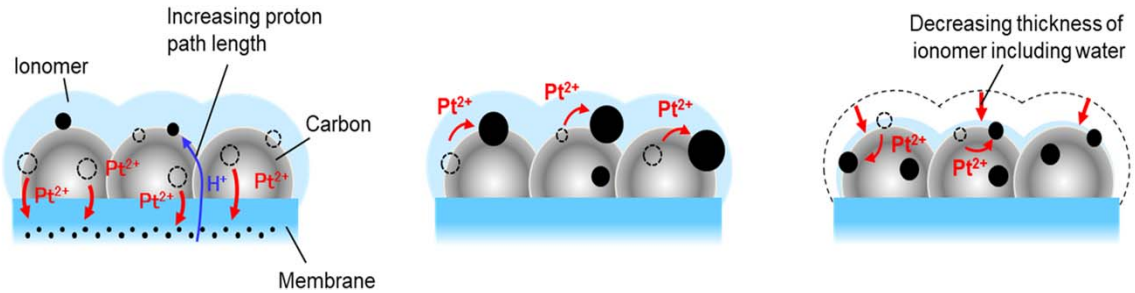
c)低加湿, 中電流密度負荷 50%RH, 0.2 A cm^{-2}

- 高加湿・高電流負荷条件：
  PtO_x還元時にPt溶出が激しい
- 高加湿・低電流負荷条件：
  生成水が少なくPt溶出が抑制され、再析出により粒径増大
- 低加湿・中負荷条件：
  含水率低下し、Pt溶出と再析出がともに抑制される

→OCVの長時間保持を回避し、低加湿制御を取り入れることで、大幅に耐久性を向上できると期待される。発電を伴う実負荷変動において高性能かつ高耐久を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを明らかにした。



□ 高加湿、高電流密度負荷：100% RH , 0.5 A cm^{-2}
△ 高加湿, 低電流密度負荷：100%RH, 0.1 A cm^{-2}
○ 低加湿, 中電流密度負荷： 50%RH, 0.2 A cm^{-2}

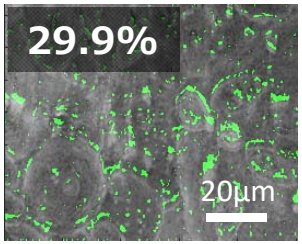
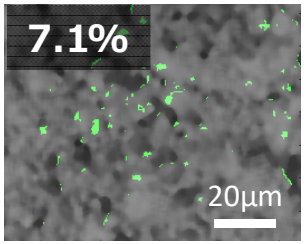
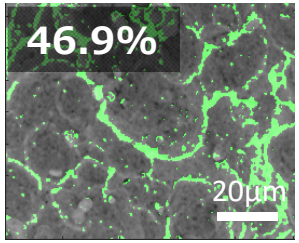
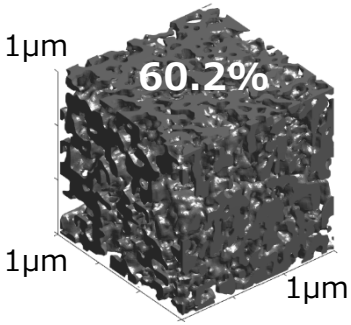
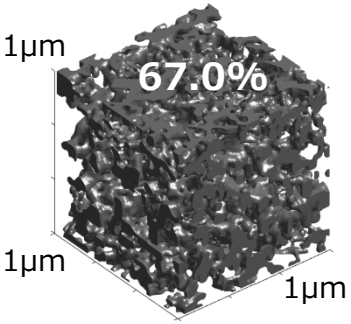
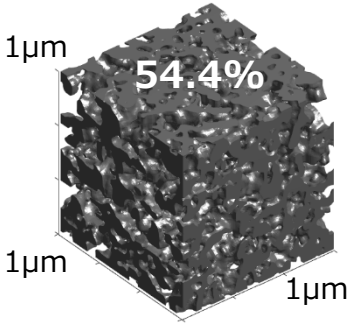


a) 高加湿、高電流負荷
Pt溶出加速

b)高加湿、低電流負荷
Pt再析出・粒径増大

c)低加湿、中電流負荷
Pt溶出・再析出の抑制

触媒層形成プロセスおよびカーボン担体種によるMEA性能向上

評価手法	評価項目	Pt/CB800_スプレー	Pt/CB800_**ES**	Pt/**AB800**_スプレー
超低加速SEM	アイオノマー凝集割合 ※1μm²以上のアイオノマー（緑色部分）を凝集体と定義し、凝集アイオノマー量÷投入アイオノマー量で算出			
FIB-SEM	三次元多孔質構造 ※表中の数値は空隙率を示す			
シミュレーションによる触媒層物性抽出※1	ガス拡散係数	7.1×10^{-7} m² s⁻¹	11.5×10^{-7} m² s⁻¹	5.3×10^{-7} m² s⁻¹
	プロトン伝導度	0.34 S m⁻¹	0.46 S m⁻¹	0.34 S m⁻¹
実用セル※2評価 80℃ 100%RH	H_2/O_2質量活性@0.9V	91.8 A g_{Pt}^{-1}	**220.7 A g_{Pt}^{-1}**	52.9 A g_{Pt}^{-1}
	H_2/air最大出力	7.44 kW g_{Pt}^{-1}	6.81 kW g_{Pt}^{-1}	**9.03 kW g_{Pt}^{-1}**

×2.4

×1.2

※1 FIB-SEMの三次元構造に非凝集アイオノマーを均一被覆した構造中で計算。
※2 電極面積36cm2、流路圧力損失5kPa以下。

- ➢エレクトロスプレー（ES）プロセスを用いることでアイオノマー凝集割合が1/4に低減し、質量活性2.4倍
- ➢賦活アセチレンブラック担体（AB800）を用いることで出力1.2倍
  ⇒多孔質構造のガス拡散性では説明不可。1次粒子構造（CB800:中空、AB800:中実）に起因と推定

→ 実用セルを用いて、触媒層形成プロセスおよびカーボン担体種による性能向上コンセプトを実証

1-2. セラミック担体系触媒の高性能・高耐久化

[最終目標]（令和元年度末）

・セラミック担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。

・セラミックス担体を用いたカソード触媒のFCV負荷変動・起動停止に対する耐久性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。

・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の2倍以上となるセラミック担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。

[中間目標]（平成29年度末）

・セラミック担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。

・FCVでの負荷変動および起動停止に対するセラミック担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのセラミック担体の構造的な方向性を示す。

・電解質バインダー／触媒／セラミック担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。

・電解質バインダー／触媒／セラミック担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。

2018年度の主な成果

1) セラミック担体系カソード触媒層の設計と発電特性の向上

2) セラミック担体系触媒 Pt/Nb-SnO_2の量合成

3) セラミック担体を用いたカソード触媒層の実負荷変動に対する高耐久化

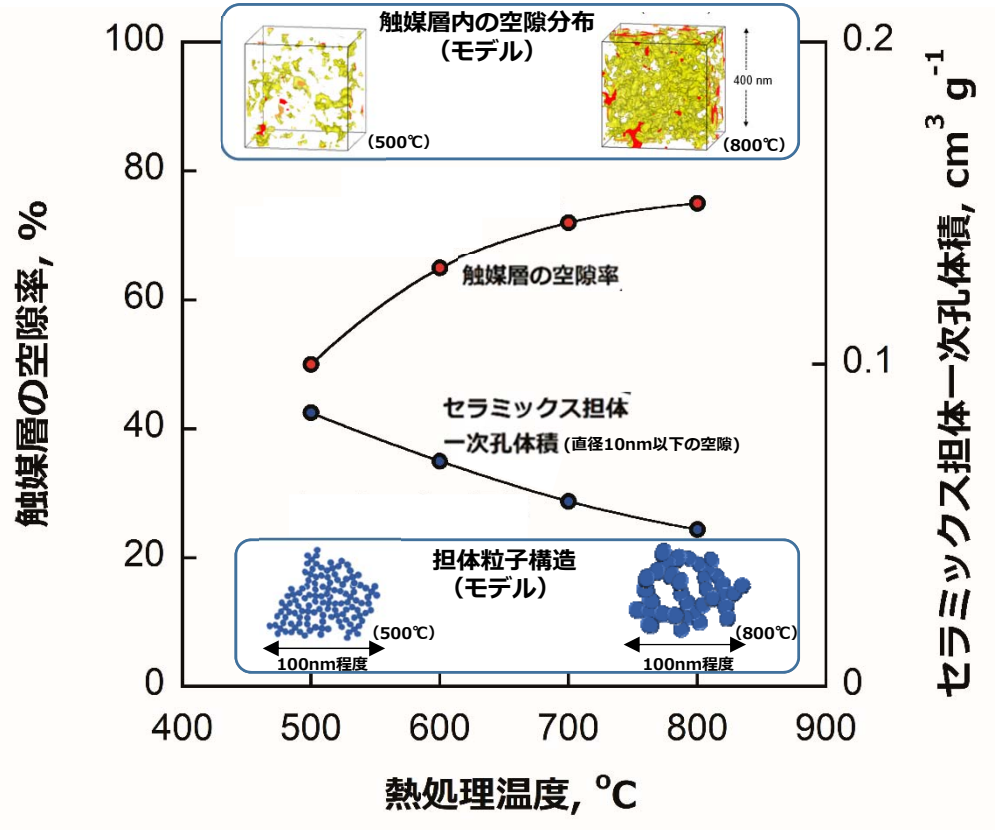
4) セラミック担体系カソード触媒層形成プロセスによるMEA性能向上

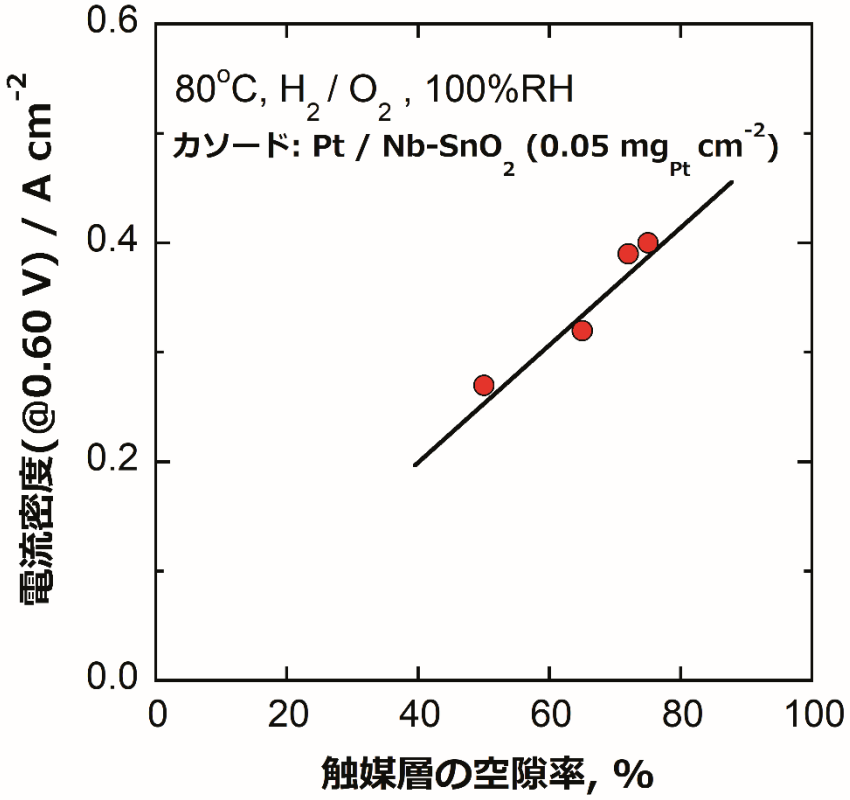
5) セラミック担体系アノード触媒による起動停止時の
カーボン担体カソードの劣化抑制

6) 触媒層形成プロセスおよびカーボン担体種によるMEA性能向上

山梨大学

セラミックス担体系カソード触媒層の設計と発電性能の向上　1





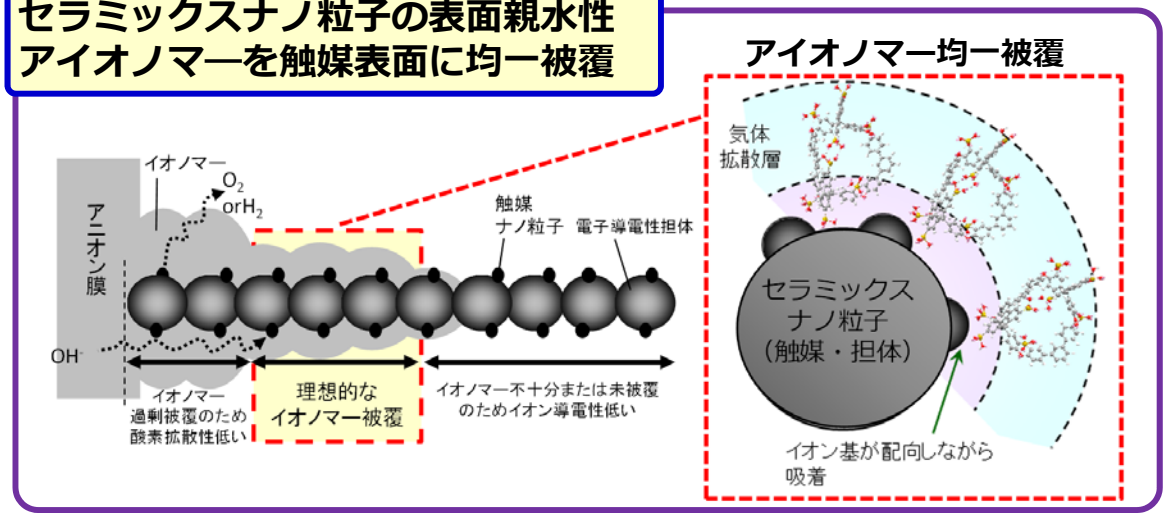
セラミックス担体の微細構造（一次孔体積）を熱処理で制御することに成功した。

セラミックス担体系触媒層の空隙率・細孔構造を任意に制御して、0.60 V付近での電流密度を向上させることに成功した。

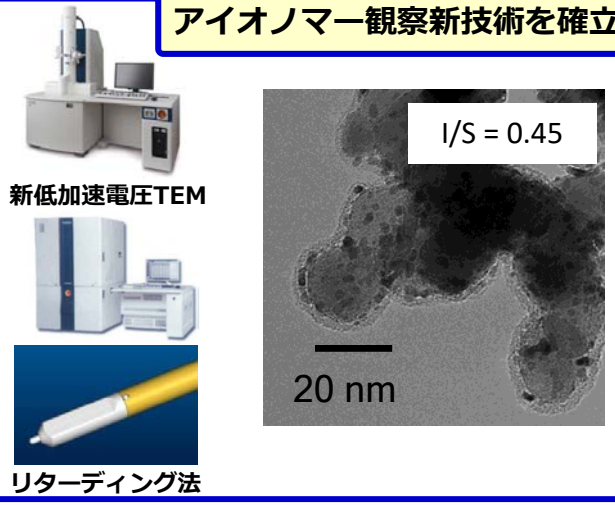
山梨大学

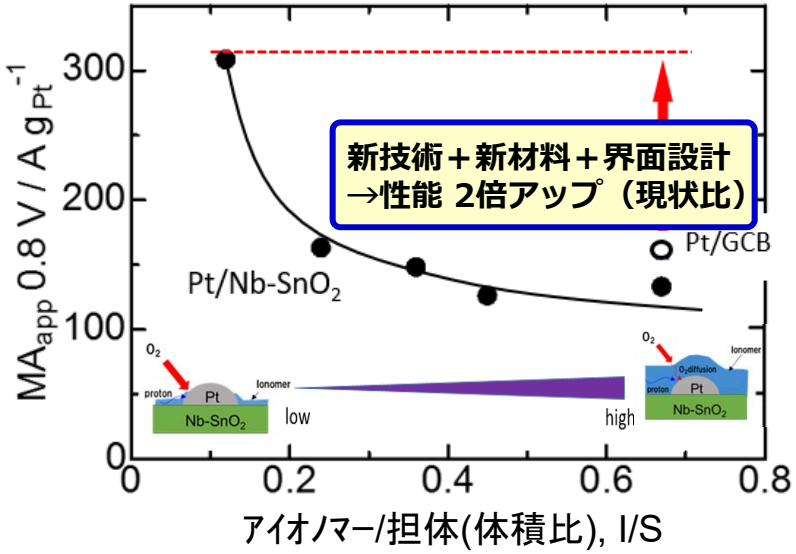
セラミック担体系カソード触媒層の設計と発電性能の向上　2

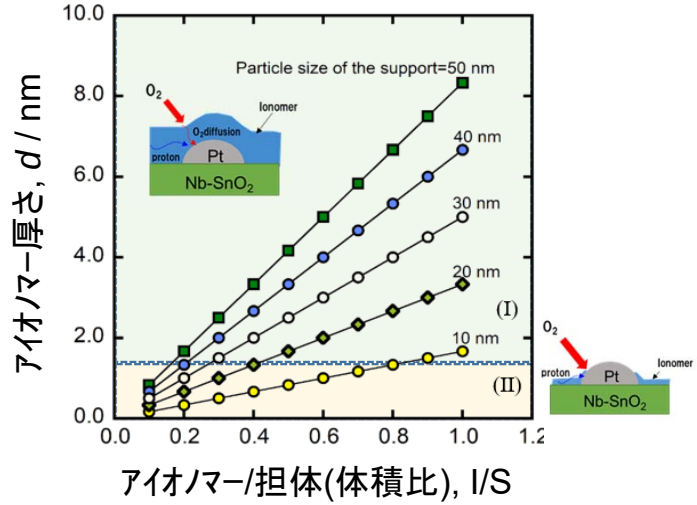
セラミックスナノ粒子の表面親水性
アイオノマーを触媒表面に均一被覆



アイオノマー観察新技術を確立





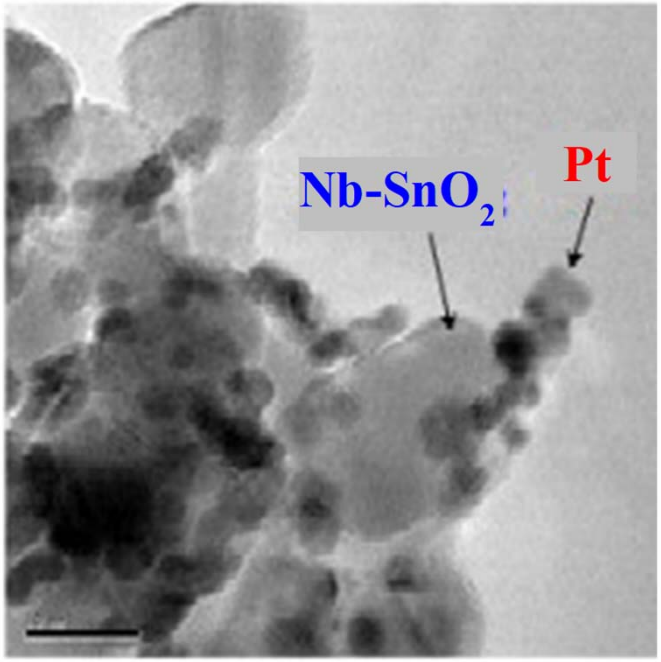


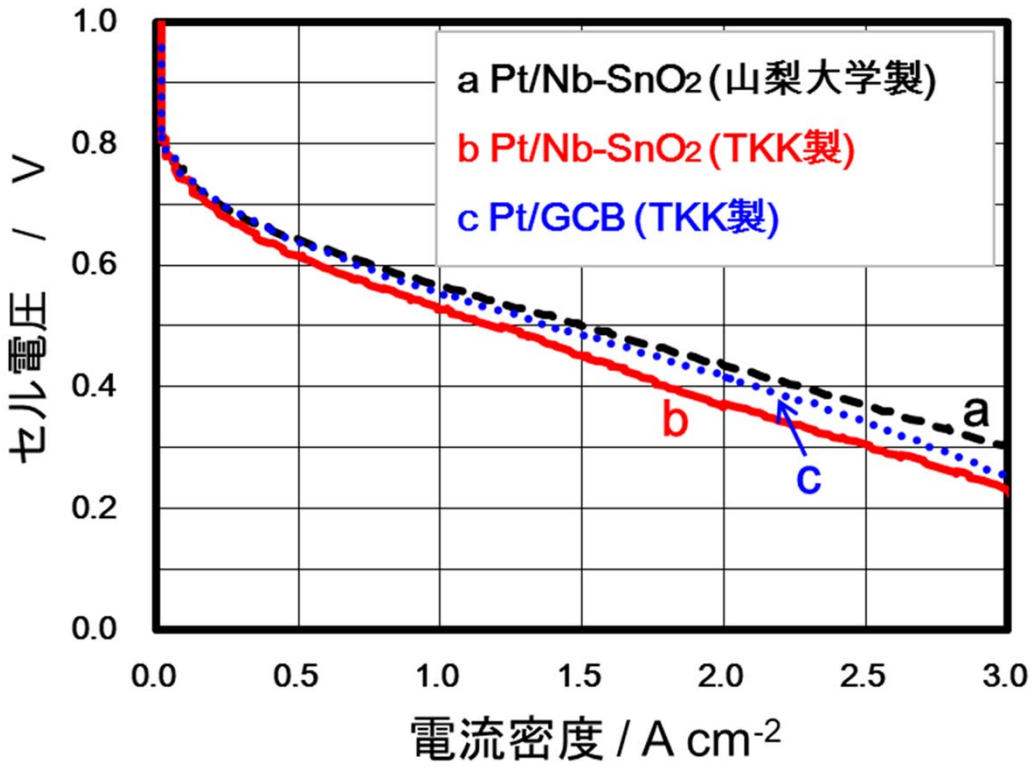
K. Kakinuma, et al. *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) J3083.

セラミックス担体系触媒の表面親水性を利用してアイオノマーの均一被覆・厚さの制御に成功。
アイオノマーの添加量を極限まで減らし、セル性能を向上させることに成功。

田中貴金属工業(株)・山梨大学

Pt/Nb-SnO_2触媒の量合成



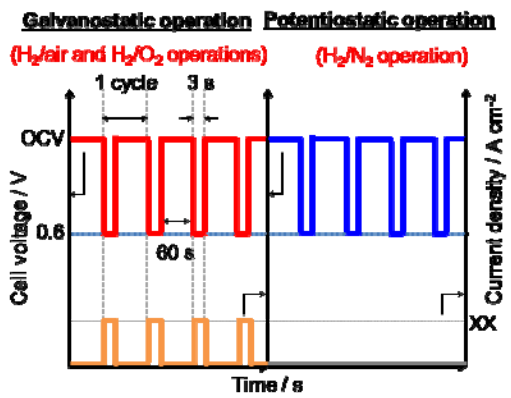


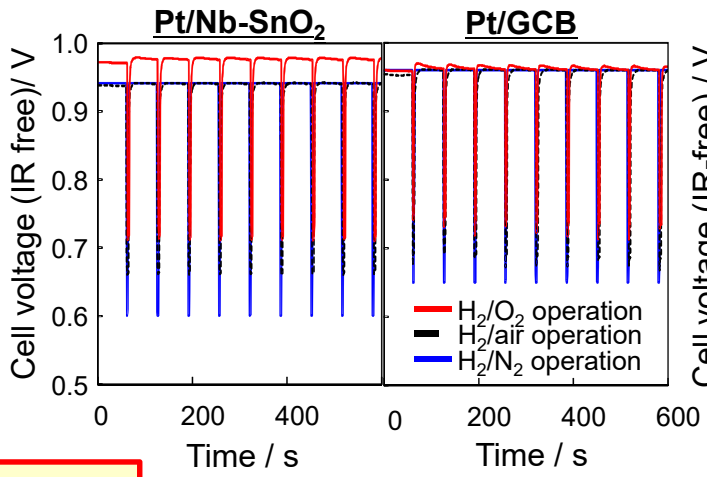
TKKにて、試作スケール（50g/batch）での触媒合成が可能。

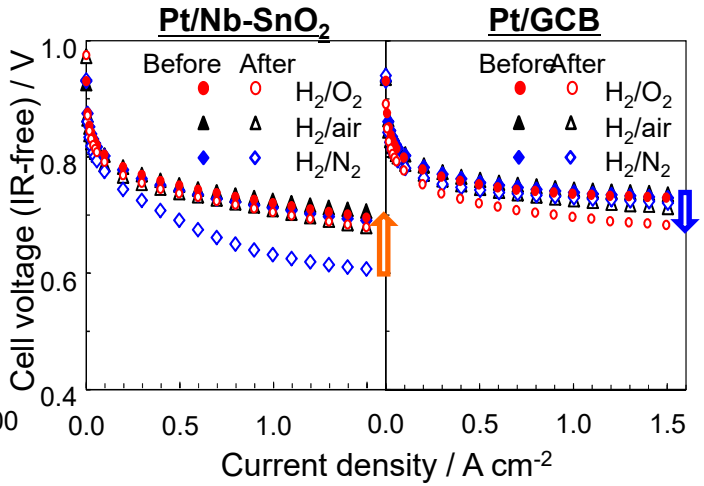
Pt/GCB、山梨大製Pt/Nb-SnO_2の性能に匹敵。

⇒　各メーカーへのサンプル供給開始。

セラミック担体を用いたカソード触媒層の実負荷変動に対する高耐久化　山梨大学

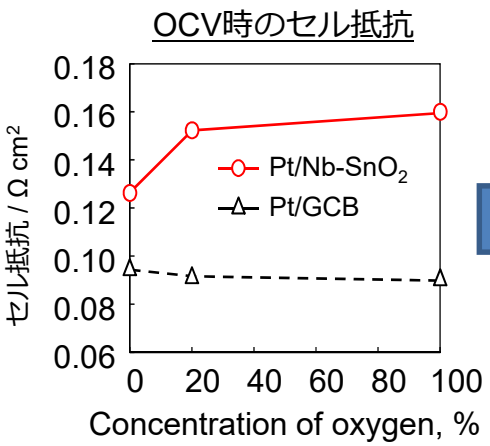


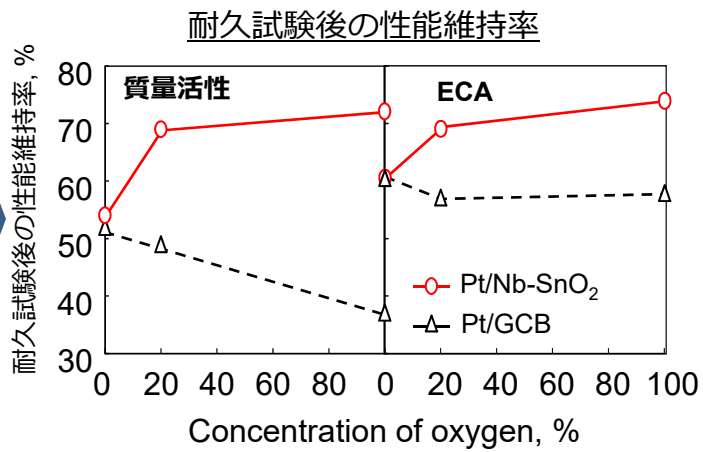


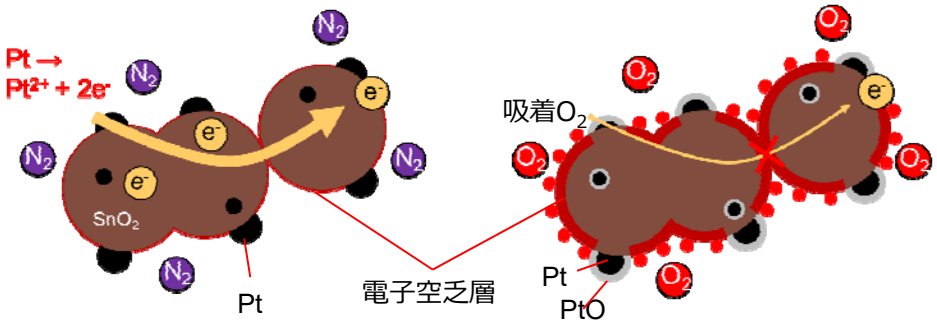


- OCVや高電位状態ではSnO_2担体の電子キャリア濃度の低下により、PtO_xの還元に不可欠な電子伝導性が低下し、Ptの溶解が抑制されると考えられる。これはこれまでのカーボン系担体にはない固有の劣化抑制機構である。

→Pt/M-SnO_2特有の劣化抑制機構を解明し、それを有効活用した高性能と高耐久性を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを明らかにできた。

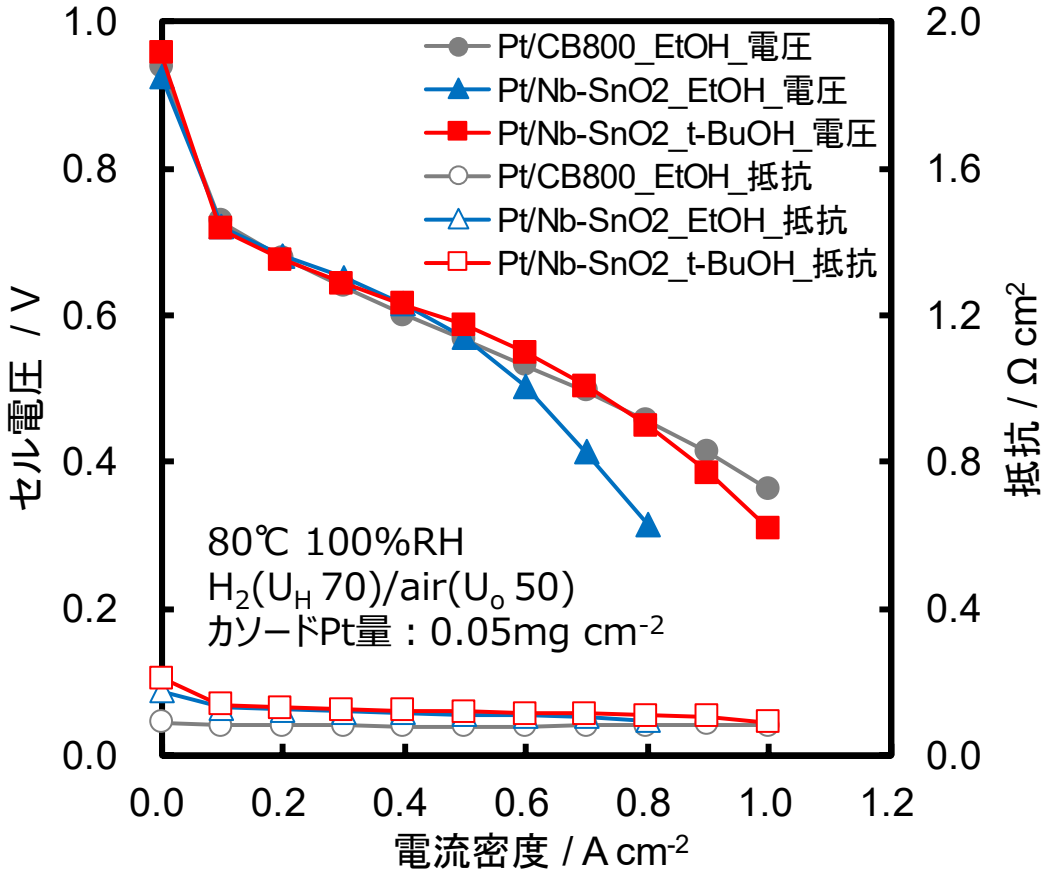






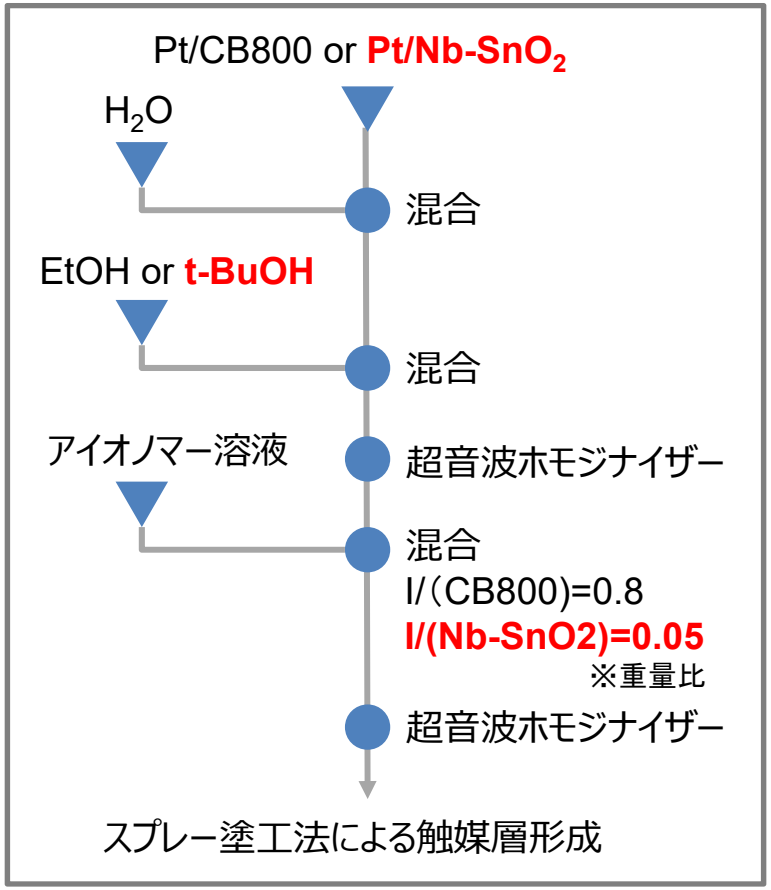
セラミック担体系カソード触媒層形成プロセスによるMEA性能向上

実用セル※性能



※ 電極面積36 cm²、流路圧力損失5 kPa以下.

触媒層形成プロセス



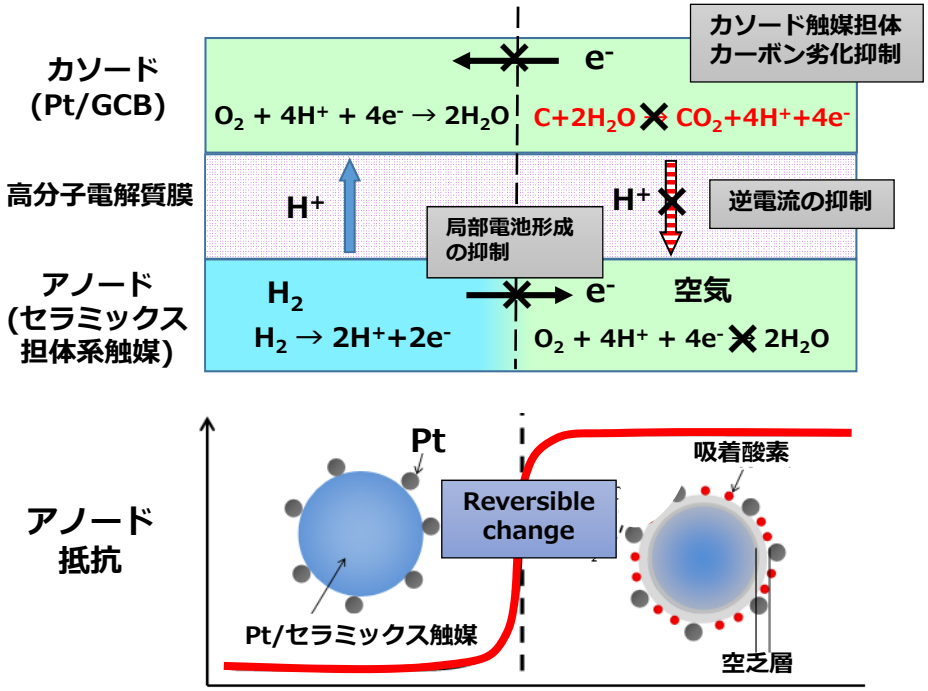
- Pt/Nb-SnO_2をカソード触媒に用いて中電流密度領域までPt/CB800を上回る性能を確認。
- Pt/Nb-SnO_2のインク溶媒としてt-BuOHを用いることで高電流密度領域の性能を向上させることに成功。

→ セラミック担体カソード触媒に対応した触媒層形成プロセスを開発し、実用セルで標準触媒以上の性能実証。

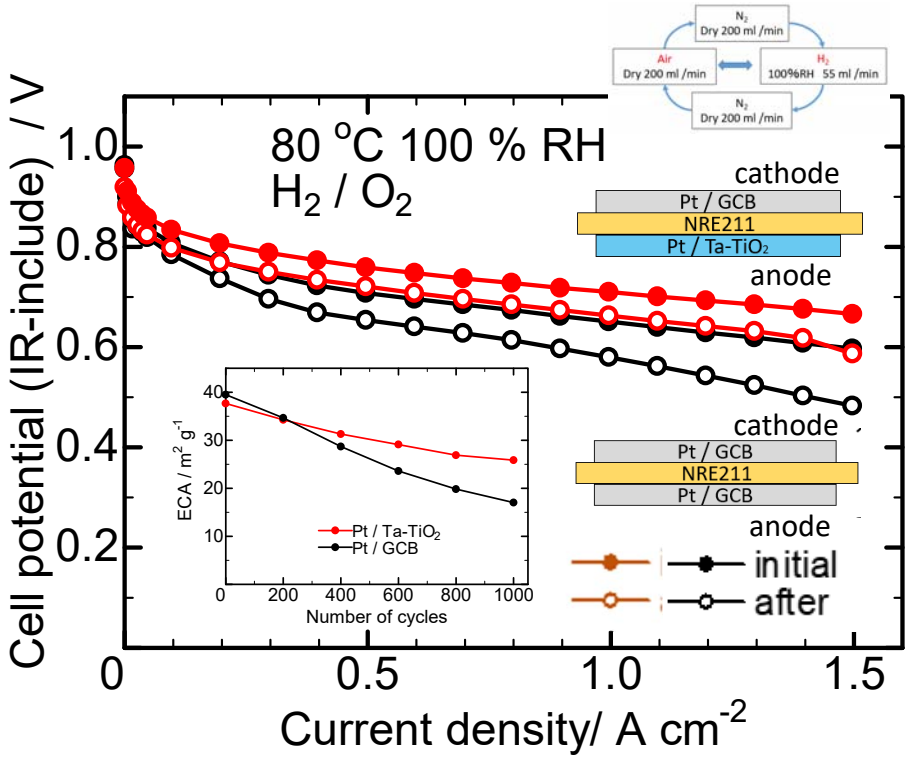
山梨大学

セラミック担体系アノード触媒による起動停止時のカーボン担体カソードの劣化抑制

雰囲気抵抗スイッチング機構 (ARSM)のメカニズム



. H. Shintani et al. J. Power Sources 294 (2015) 292.



アノード用セラミックス担体系触媒(Pt/TiO_2)の電気伝導度及びセル性能の向上に成功した。

雰囲気抵抗スイッチング機構によりカーボン担体(カソード)の劣化を抑制できた。

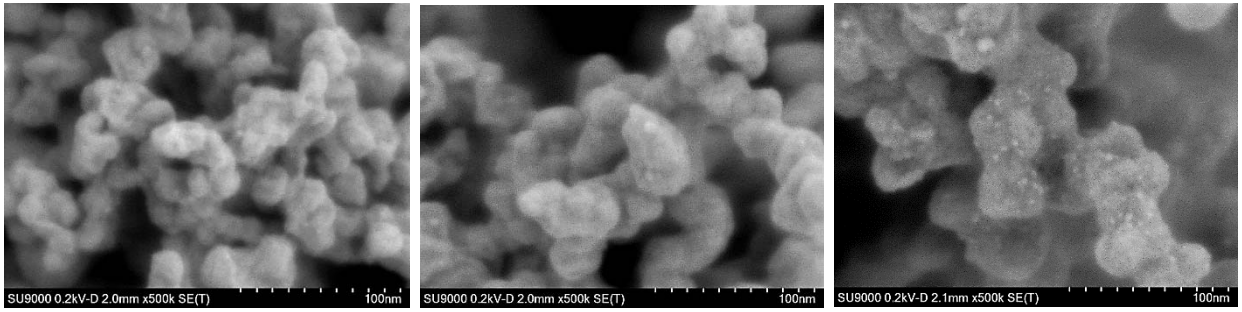
2018年度の主な成果

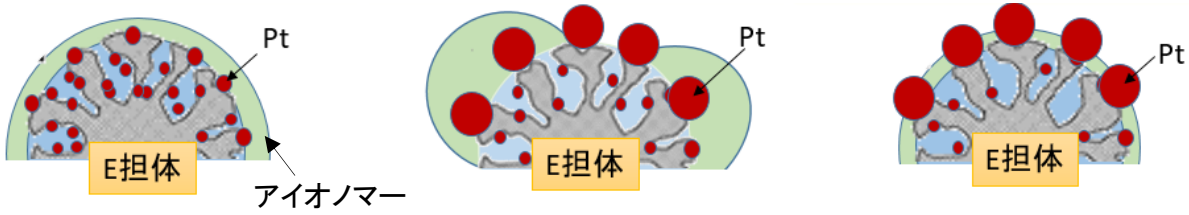
1）カーボン担体系触媒へのアイオノマー被覆状態のナノスケール観察

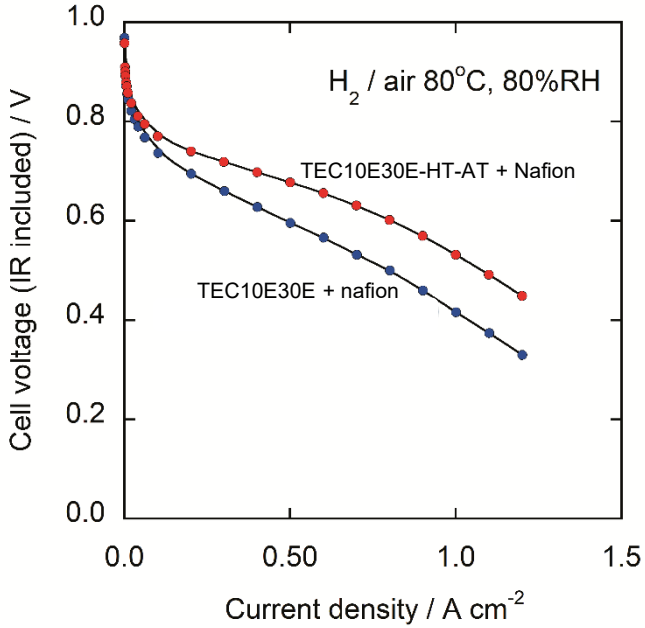
2）Ptを被覆するアイオノマーの微細構造解析

課題共有追加テーマ： カーボンおよび被覆アイオノマーの微細構造解析

TEC10E30E+Nafion　TEC10E30E-HT+Nafion　TEC10E30E-HT-AT+Nafion



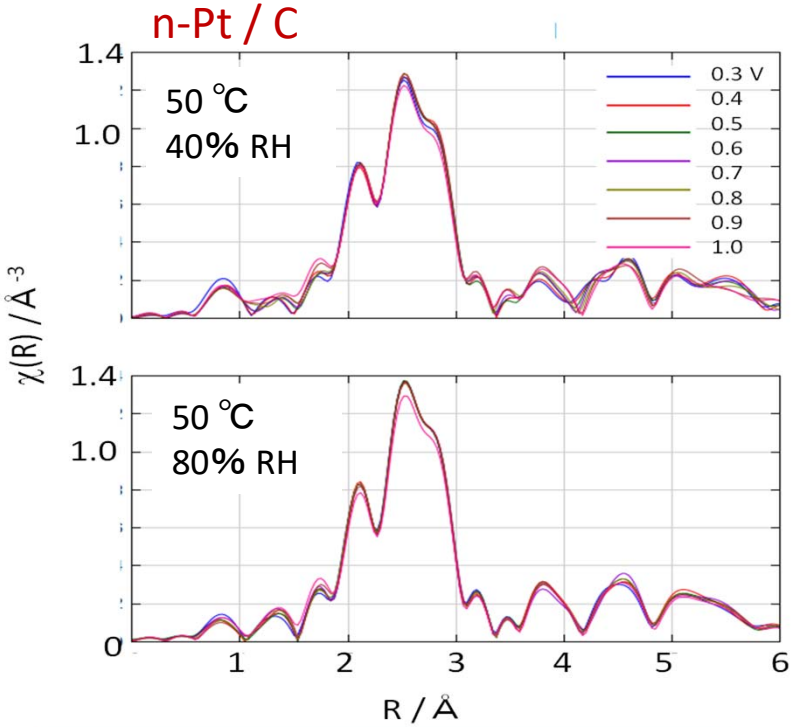


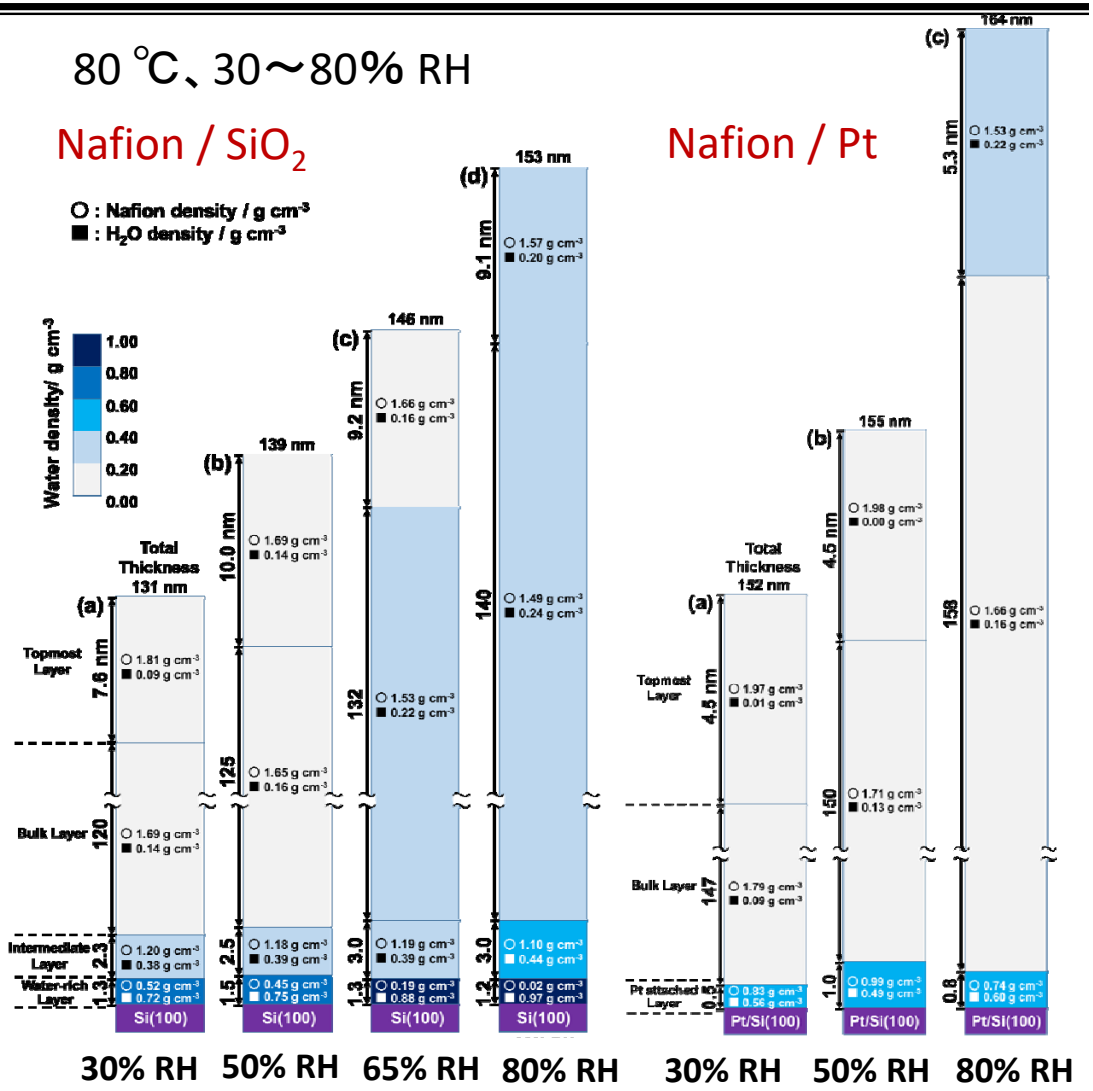


自動車会社からの課題共有追加テーマにおいて

- in-lens SEMにretarding法を適用し、触媒へのアイオノマーの被覆状態をダメージレス＋染色無で、初めてナノスケール観察できた。
- 熱処理(HT)と酸処理(AT)でPtをカーボン最表面およびその近傍の細孔内に分布させ、アイオノマーを触媒表面に薄く均一に被覆すればPtの有効性が増大。セル性能と耐久性を向上させる触媒層の重要な設計コンセプトを実証できた。

課題共有追加テーマ： Ptを被覆するアイオノマーの微細構造解析





単セル中でのn-Pt/C触媒のPt L3吸収端透過XAFS測定

- 40%RH: 電位上昇につれて、Pt近傍のピーク強度が徐々に減少。
- 80%RH: 表面PtO_xの形成が顕著となる1.0 Vで大幅に変化。
- Pt触媒表面に吸着したNafionの影響は、低湿度で大。

Nafion/SiO_2およびNafion/Ptの中性子反射率測定
Pt上のNafionは疎水的。室温とは異なり、高温加湿条件においてPt/Nafion界面にも水を含んだ層が存在。

高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト創出

② 電解質材料の新規コンセプト創出

2-1. 高耐久性新型HC系電解質膜の分子構造設計
2-2. SPP-QP膜の物性
2-3. 多孔性基材との複合膜の作製
2-4. SPP-QP-PE補強膜の物性
2-5. HC系電解質の量合成、低コスト化、製膜
2-6. HC系電解質膜の乾湿サイクル試験
2-7. 乾湿サイクル試験後のHC系膜の物性
2-8. SPP-QP膜の加速OCV耐久試験
2-9. HC系電解質膜の耐久試験中におけるCV変化
2-10. 加速OCV耐久試験後のSPP-QP膜
2-11. 加速OCV耐久試験後のSPP-QP膜の構造解析
2-12. 2-12. アノードHC系バインダーによる起動時耐久性向上
2-13. 中性子準弾性散乱法によるプロトンダイナミクス解析

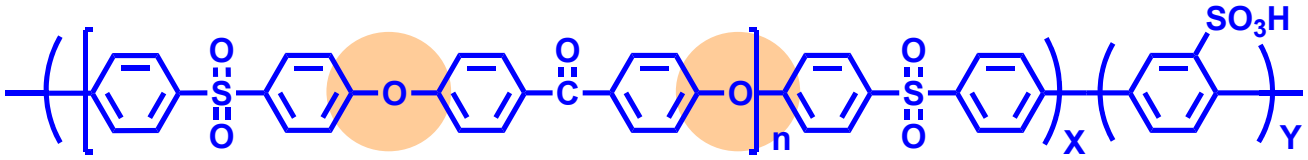
研究開発の目標（電解質材料の新規コンセプト創出）

ⅰ）最終目標（令和元年度末）
広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。

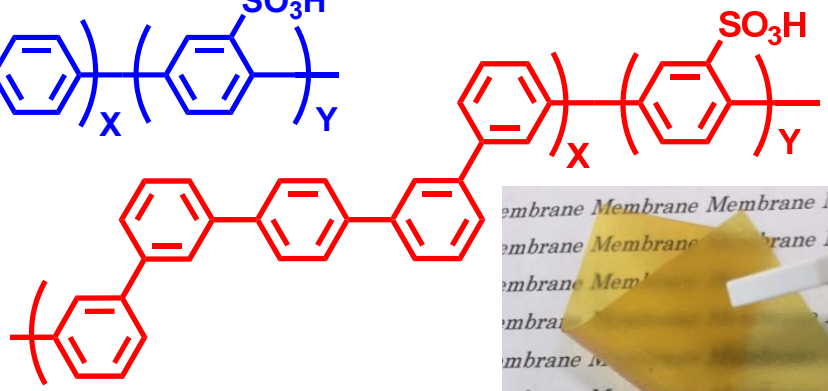
ⅱ）中間目標（平成29年度末）
広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。

2-1. 高耐久性新型HC系電解質膜の分子構造設計

山梨大学

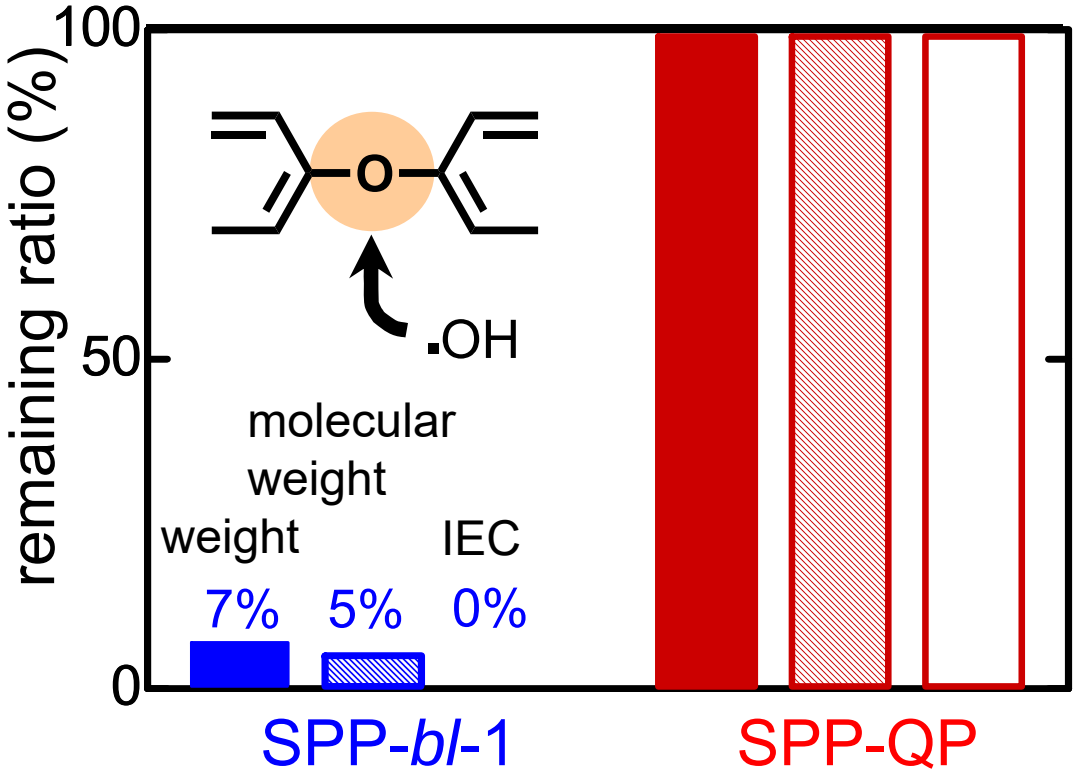


結合の弱い部分が主鎖切断

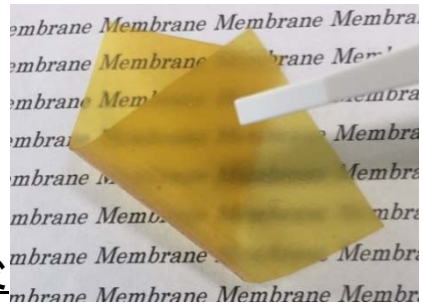


Fenton試験（加速劣化試験）

Fenton溶液(2ppm Fe^{2+}, 3% H_2O_2)
に膜を80℃、1時間浸漬



Fenton試験後



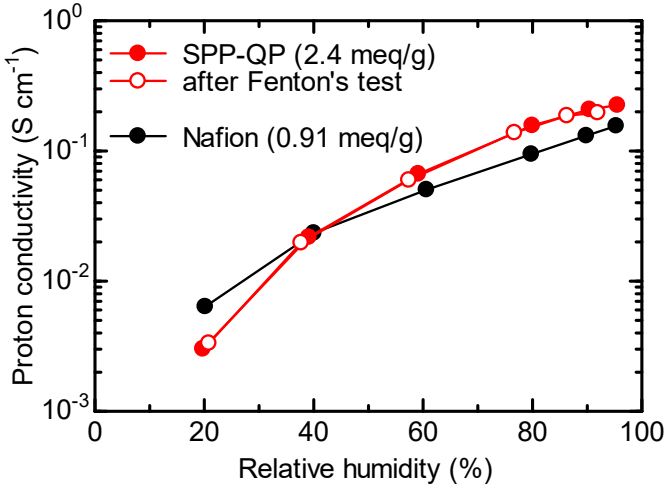
SPP-bl-1膜は粉々に破断し、
重量・分子量・IECが著しく減少

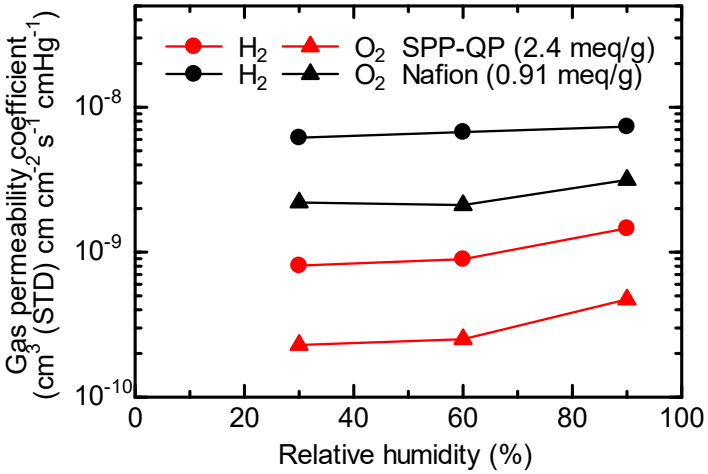
SPP-QP膜は形状・柔軟性を維持し、
重量・分子量・IECは、ほぼ変化せず

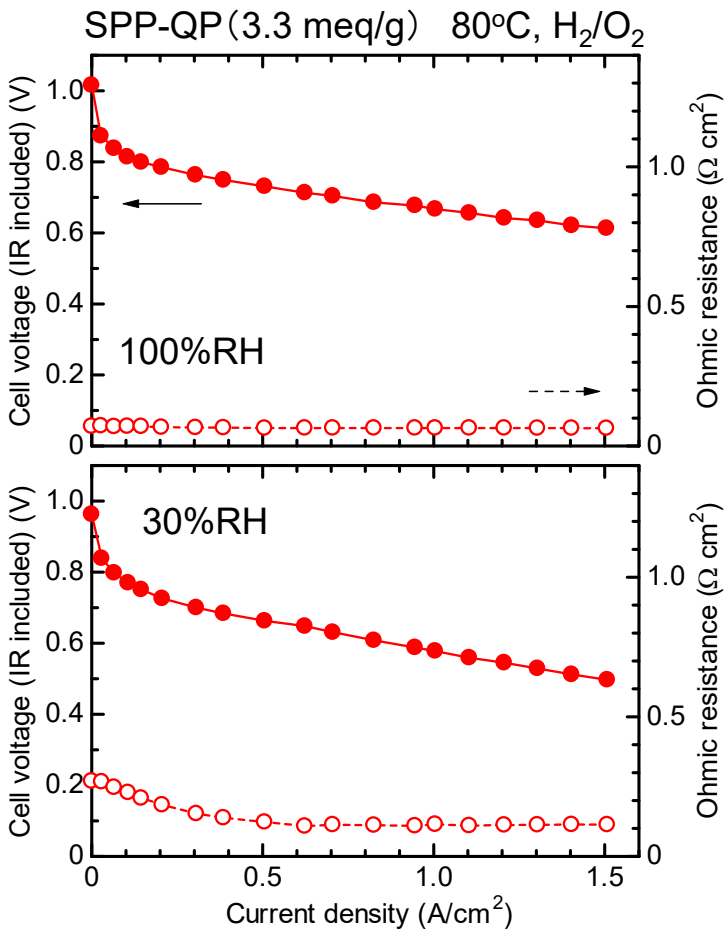
芳香族系膜の酸化分解耐性を向上
→疎水部も含めた全構成要素が重要

2-2. SPP-QP膜の物性

山梨大学







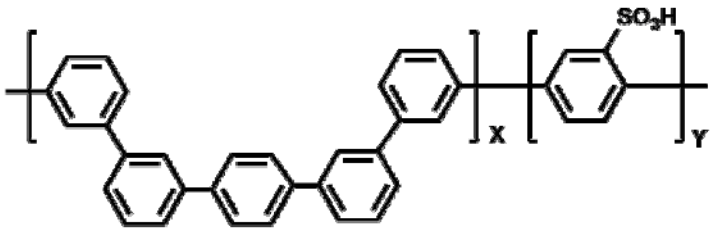
SPP-QP膜はフッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電率と一桁程度低い気体透過率を示した。

SPP-QP膜は高湿度、低湿度いずれの条件でも優れた発電性能を示した。

2-3. 多孔性基材との複合膜の作製

山梨大学

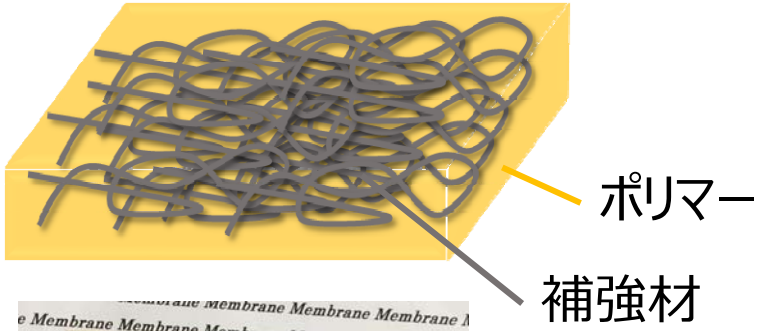
SPP-QP



PE系多孔性基材

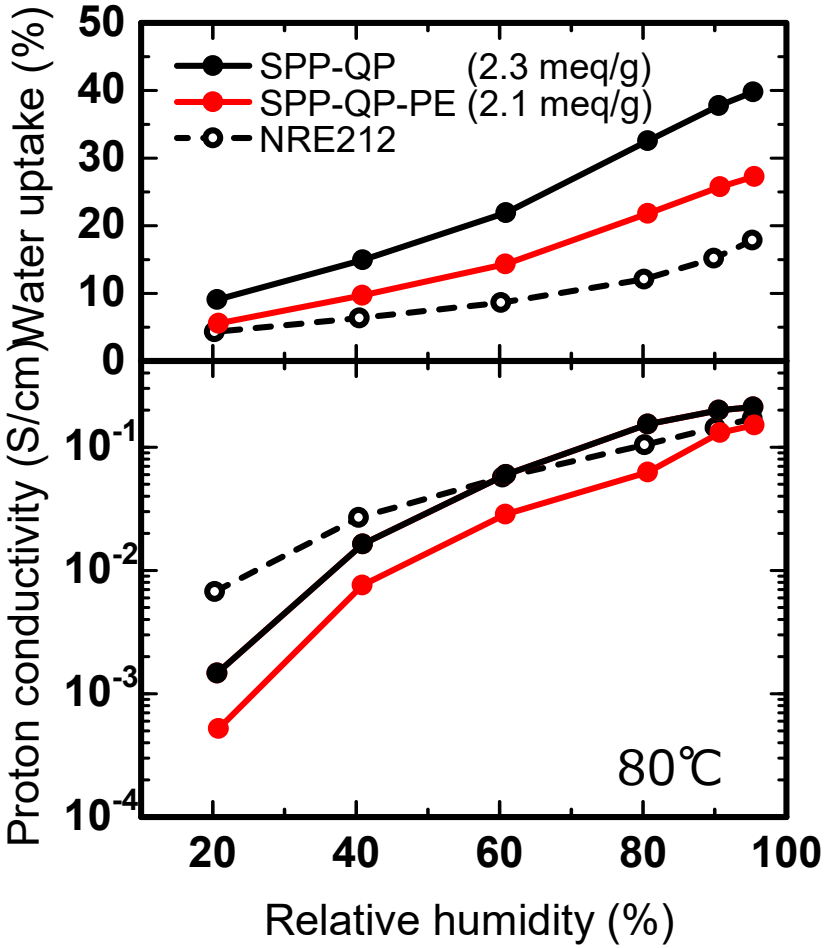
スペック
膜厚： 9 μm
空隙率： 32%
細孔径： 23 nm

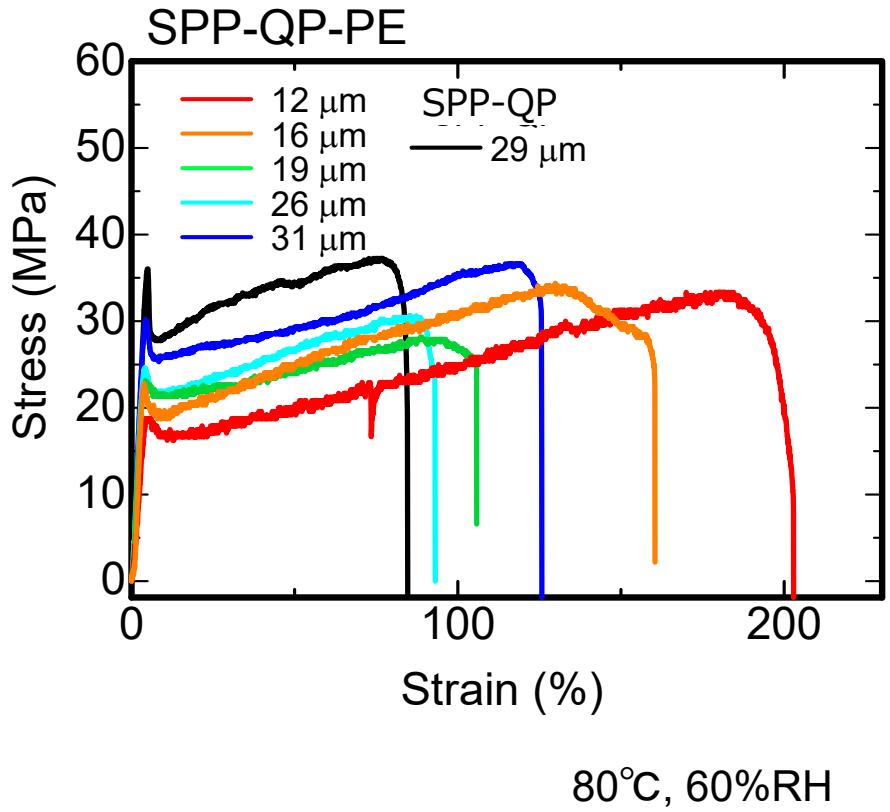
SPP-QP-PE複合膜



炭化水素系膜と延伸性に優れる多孔質補強材を組み合わせることにより、
透明で均一な複合膜の作製に成功

2-4. SPP-QP-PE補強膜の物性





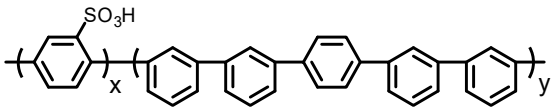
- 補強膜のプロトン導電率と含水率は、複合化によるIEC低下を考慮すると妥当な値であった。
- 複合膜は単独膜に比べて伸びが著しく改善した。
- 膜厚が薄いほうが単膜層部分の割合が減るため、大きな機械強度向上効果が得られた。

2-5. HC系電解質の量合成、低コスト化、製膜

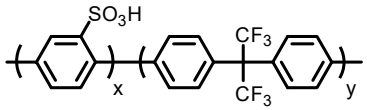
カネカ

新規高分子電解質の合成

- 高分子量の新規電解質SPP-QP、SPP-BAFを高収率で得ることができた（$Ni(cod)_2$）。
- SPP-QPは1バッチ約50gで合成でき、100gスケールの目処を得た。
- コストダウン処方（$NiBr_2$/Zn使用）では分子量が低く、継続した検討が必要。



SPP-QP



SPP-BAF

電解質種	触媒系	収率(%)	分子量		IEC（meq./g）	
			Mn	Mw	設定値	滴定値
SPP-QP	$Ni(cod)_2$	98	72,300	142,000	3.09	2.62
	$NiBr_2$/Zn	94	23,900	55,000	3.09	2.63
SPP-BAF	$Ni(cod)_2$	87	143,000	311,000	3.04	2.72
	$NiBr_2$/Zn	86	76,600	140,000	3.04	—

SPP-QPのロールtoロール製膜

- 線速は遅い（0.2m/min）ものの、キャスト～乾燥が可能であることを確認した。
- 表面欠陥（発泡）等の課題を抽出した。

2-6. HC系電解質膜の乾湿サイクル試験

パナソニック

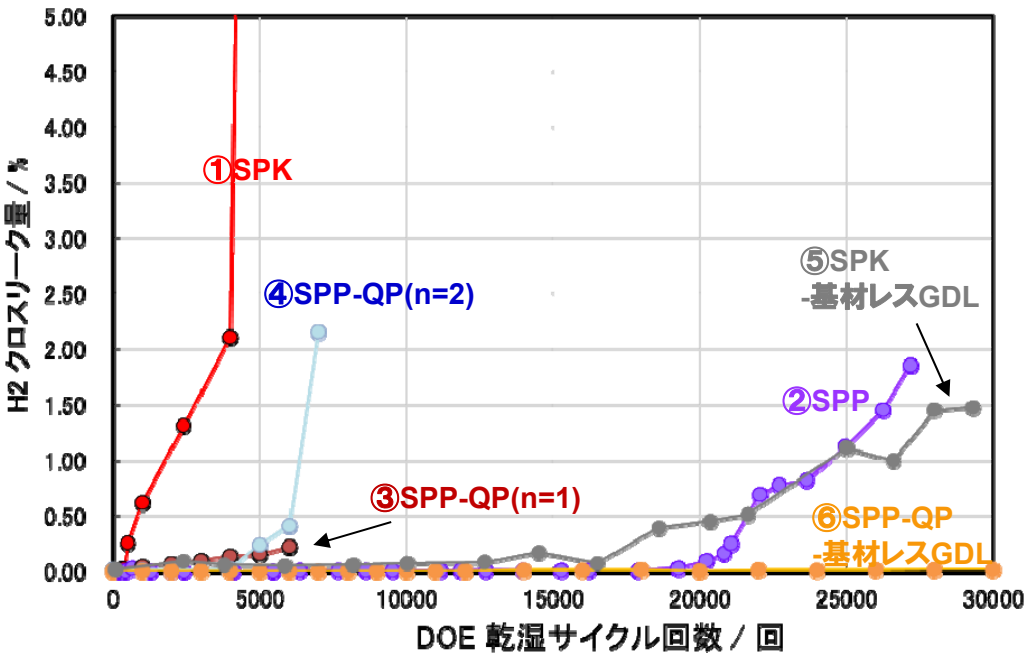
■MEA仕様

電解質膜		SPP-QP
触媒層	An	TEC61E54-0.3mg/cm^2
	Ca	TEC36E52-0.6mg/cm^2
ガス拡散層		基材レスGDL
MEA周辺端部		補強材有/GDL補強

■機械劣化対策

策仕様	電解質膜		補強構造	耐久回数
	構造	寸法変化		
① SPK+補強1	SPK	中	SG補強	4000回
② SPP+補強1	SPP	小		27000回
③ SPP-QP+補強1(n=1)	SPP-QP	小		6000回
④ SPP-QP+補強1(n=2)	SPP-QP	小		7000回
⑤ SPK+補強2	SPK	中	SG補強＋基材レスGDL	30000回
⑥SPP-QP+補強2	SPP-QP	小		30000回

■DOEサイクル試験結果：H_2リーク



SPP-QP膜において基材レスGDLを適用することで、

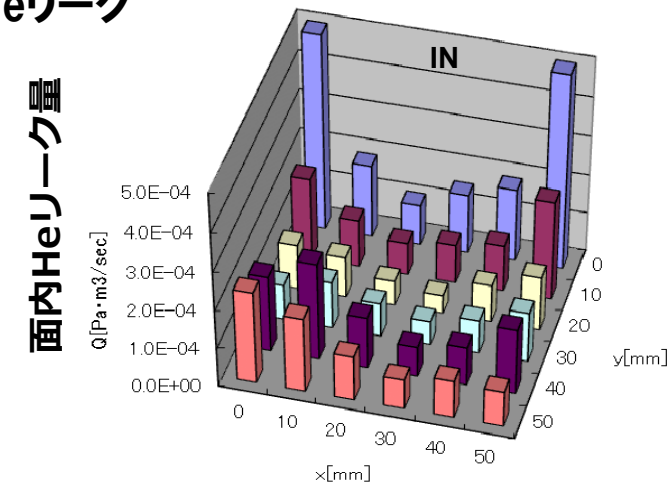
- サイクル数が増加し30000回に到達した。
- H_2リーク量は試験終了までほぼ変化しなかった。

2-7. 乾湿サイクル試験後のHC系膜の物性

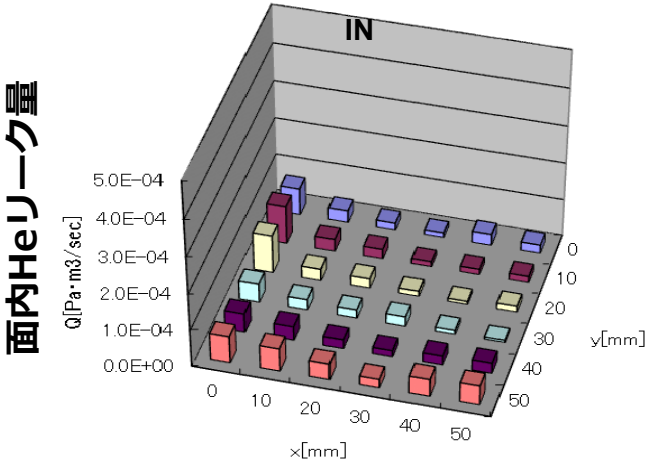
パナソニック

■耐久後SPP-QP膜　Heリーク

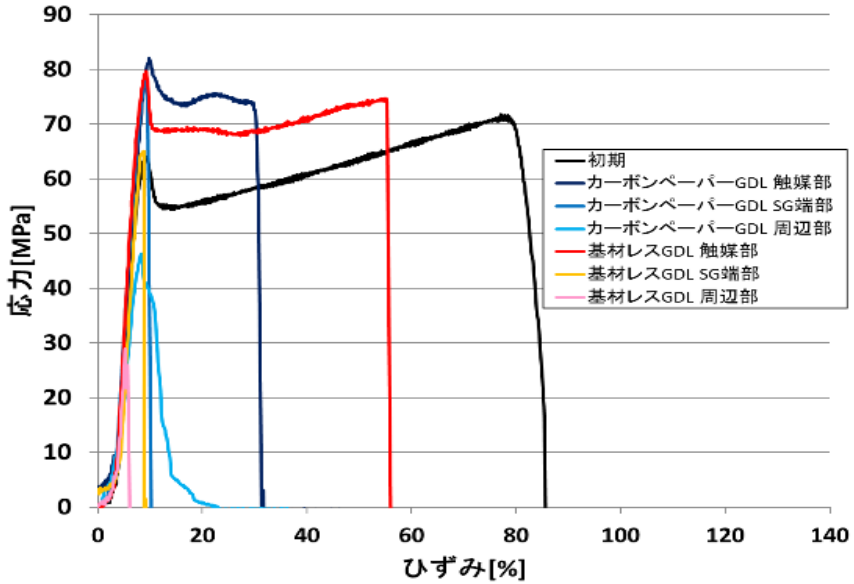
④SPP-QP(n=2)



⑥SPP-QP-基材レスGDL



■耐久後SPP-QP膜　ひずみと応力



- 基材レスGDLを使用することで面圧が分散され、サブガスケット端部の機械劣化を抑制できた。
- 耐久後膜は伸びが低下しており、特にサブガスケット補強(SG)の端部・周辺部における機械劣化が見られた。

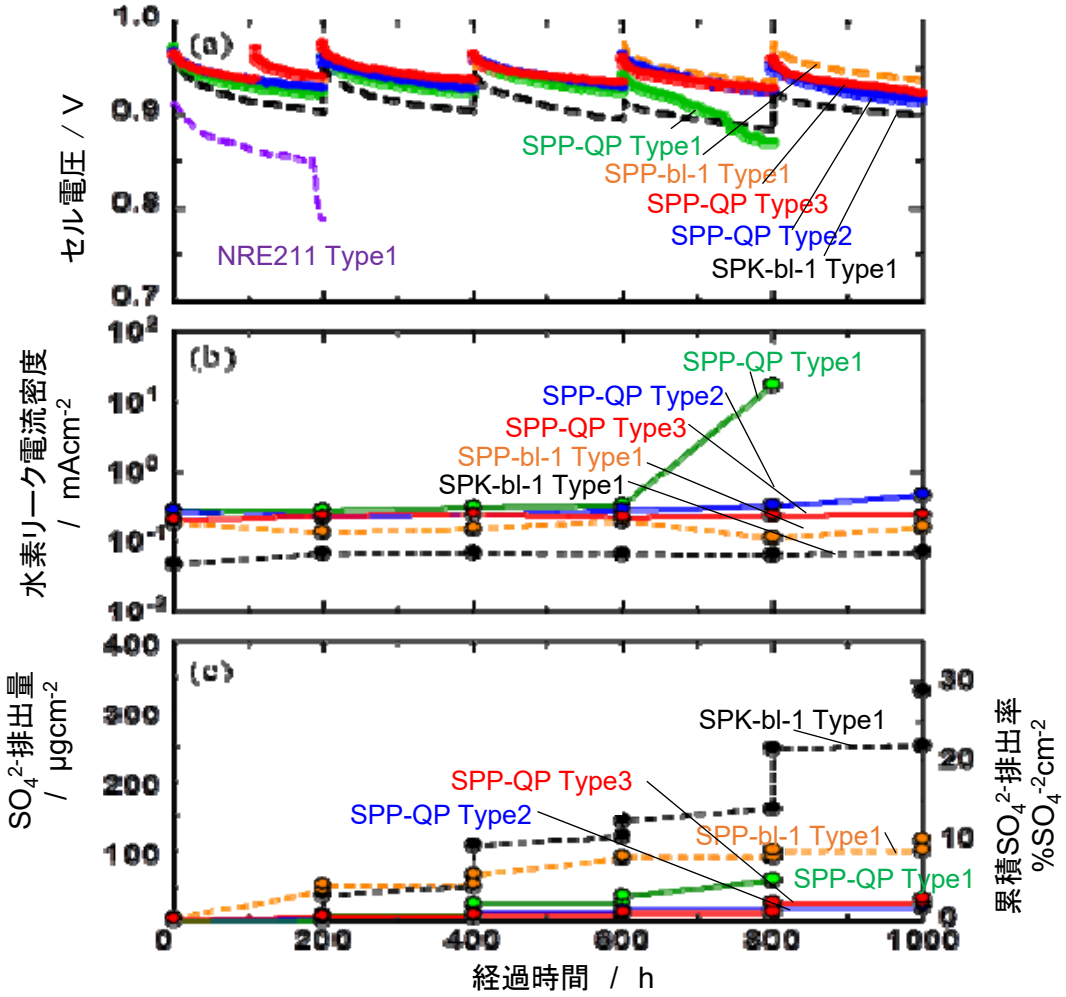
2-8. SPP-QP膜の加速OCV耐久試験

山梨大学・カネカ
東レリサーチセンター

評価法：本田技研@成果活用共同研究

試験条件: 90 °C, アノード H_2 76% RH, カソード Air 86% RH, 200 mL/min, ***260 kPa***, JARI-Cell

Type		1	2	3
電解質膜		SPP-QP SPK-*bl*-1 SPP-*bl*-1	SPP-QP	SPP-QP
ガス拡散層		SGL25BCH	基材レス GDL	SGL25BCH
ガスケット		Siゴム/PEN/Siゴム		PTFE
触媒層	An	Pt/CB -0.5 mg/cm²		
	Ca	Pt/GCB-HT -0.5 mg/cm²		



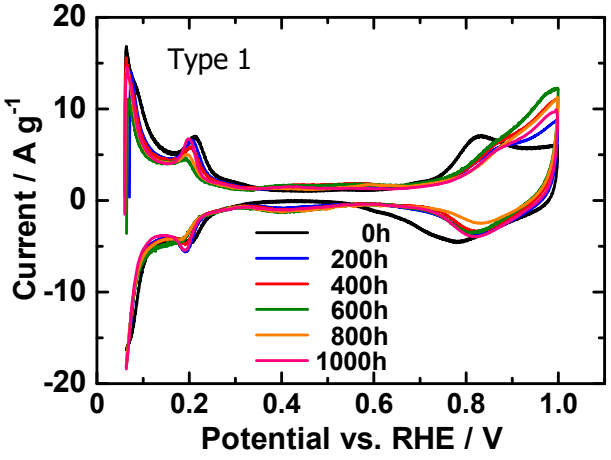
SPP-QP type2, type3＞
SPP-bl-1 » SPK-bl-1»
Nafion(200 hで破膜)

- 全てのSPP-QPセルにおいて排出水中のSO_4^{2-}量は最も低く、高い化学安定性を示した。
- SPP-QP type2（基材レスGDL), type3（PTFEガスケット）セルにおいて1000 時間後でもセル抵抗は変化せず、 H_2クロスリーク量は低レベル、高セル電圧を維持した。

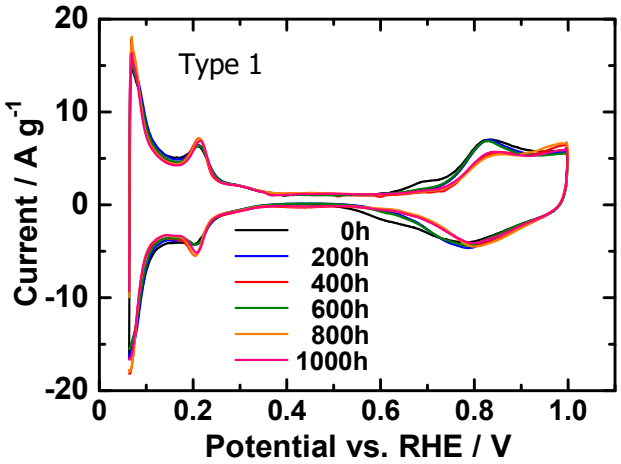
2-9. HC系電解質膜の耐久試験中におけるCV変化

山梨大学・カネカ
東レリサーチセンター

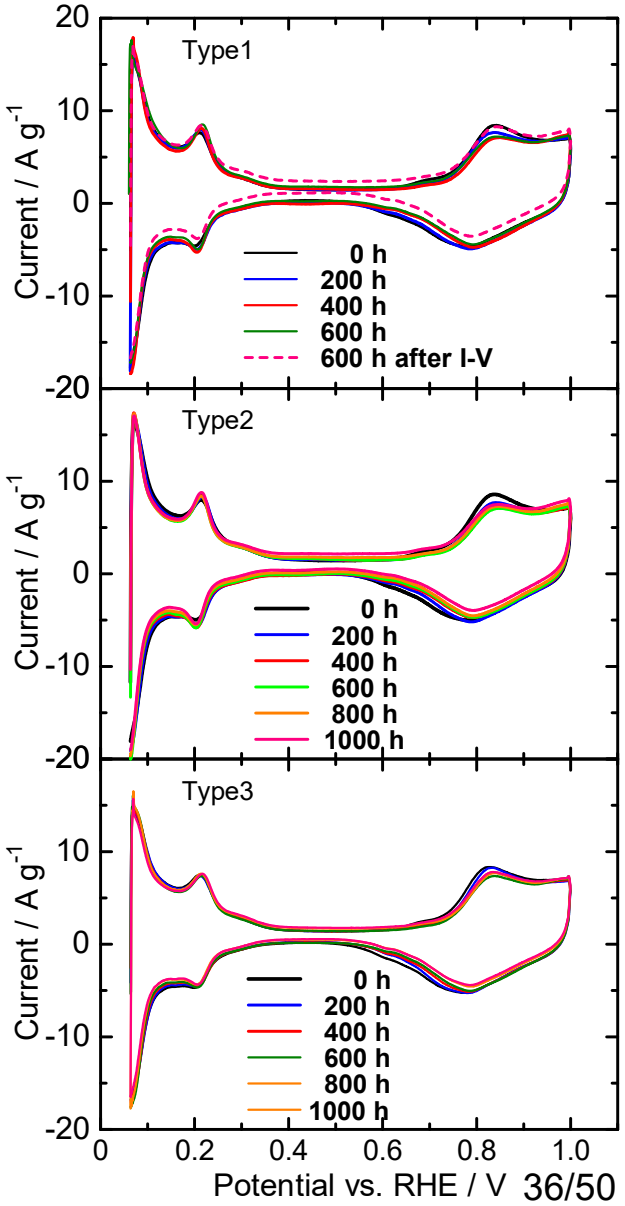
SPK-*bl*-1



SPP-*bl*-1



SPP-QP



測定条件 90 °C : H_2 76% RH 20 mV / s 0.06 V – 1.0 V

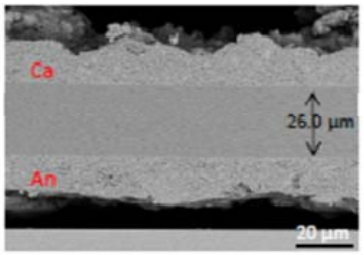
- SPK-bl-1, SPP-bl-1セルにおいて高電位領域に電解質膜の分解生成物由来のピークシフトを確認した。
- SPP-QPセルにおいては1000 時間後においても初期波形からの変化は小さい。Type 1, 2, 3いずれも同様の挙動を示した。
- SPP-QPセルにおいて膜の分解劣化が抑制されていることをCVからも確認した。

2-10. 加速OCV耐久試験後のSPP-QP膜

山梨大学・カネカ
東レリサーチセンター

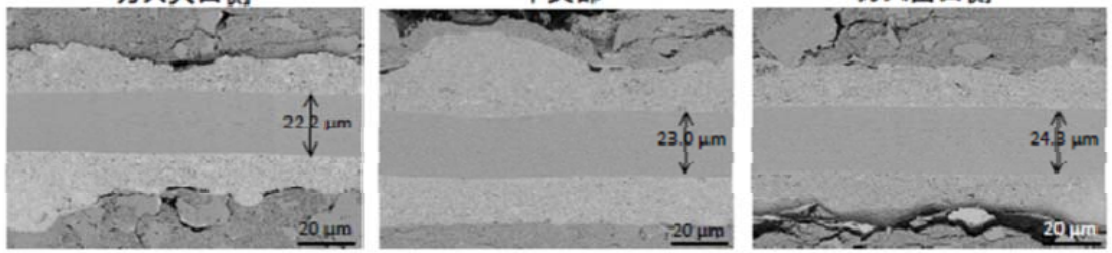
断面観察、加圧OCV耐久試験前後の電解質膜厚

Initial SPP-QP

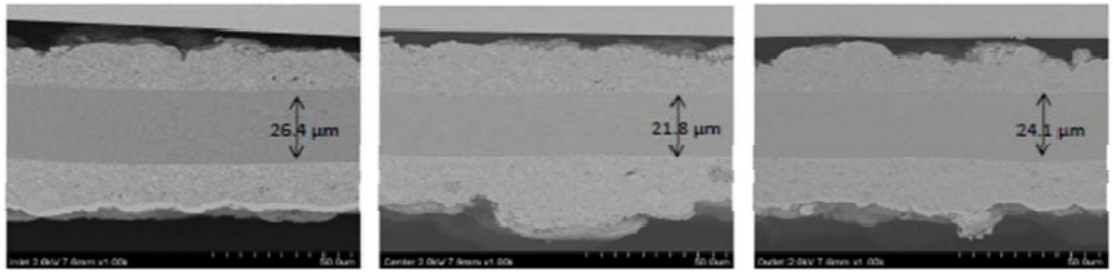


ガス入口側　中央部　ガス出口側

SPP-QP Type2
（基材レスGDL）
1000時間後



SPP-QP Type3
（PTFEガスケット）
1000時間後

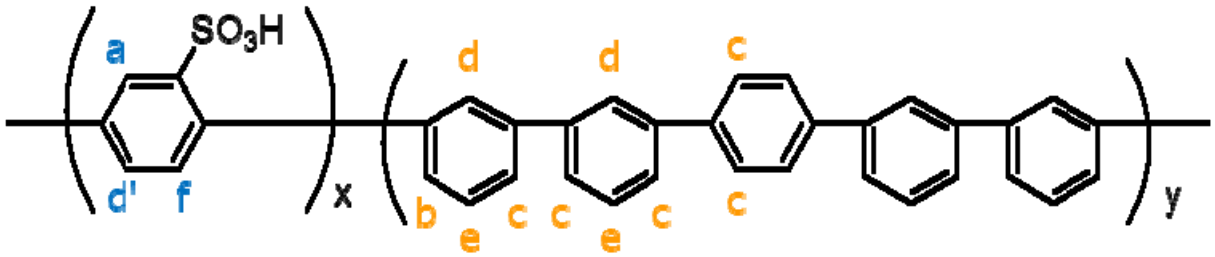


加圧OCV耐久試験前後におけるSPP-QP膜のType2（基材レスGDL）およびType3（PTFEガスケット）MEAの膜厚は、±4 µm程度で微小であった。

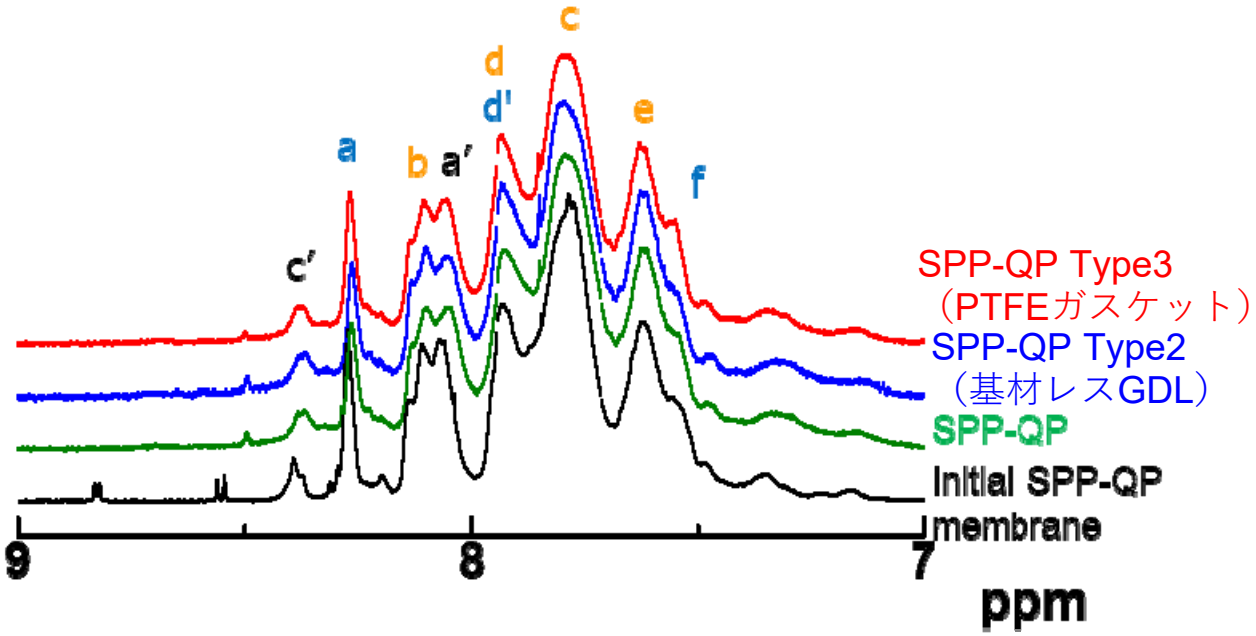
2-11. 加速OCV耐久試験後のSPP-QP膜の構造解析

山梨大学・カネカ
東レリサーチセンター

加速OCV耐久試験（1000時間後）の^{1}H NMRによる劣化解析



SP（親水部）　　QP（疎水部）

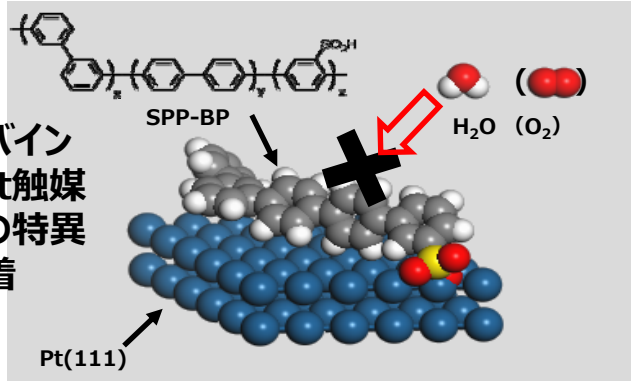


初期膜と比較して、

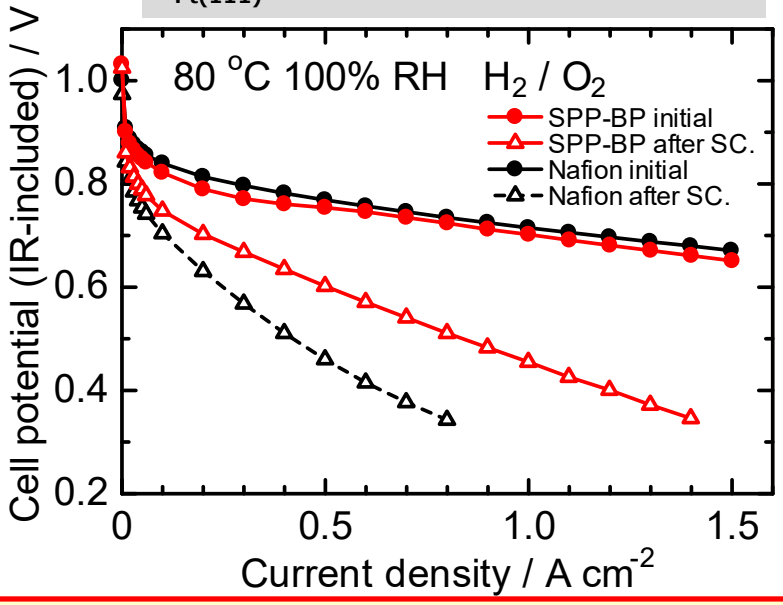
- 耐久試験後はどのセルのSPP-QP膜においてもピーク変化は確認されなかった。
- SPP-QPの分子構造の安定性の向上がセル評価においても実証できた。

2-12. アノードHC系バインダーによる起動時耐久性向上

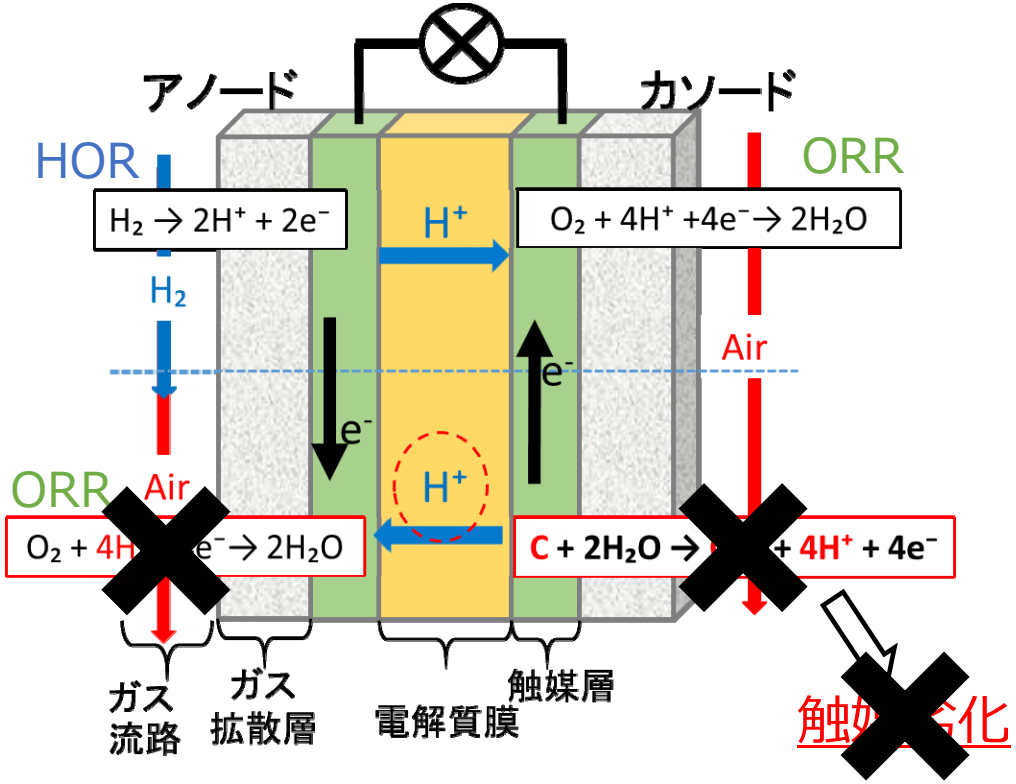
山梨大学



HC系バインダーのPt触媒表面への特異吸着



起動時の劣化メカニズム

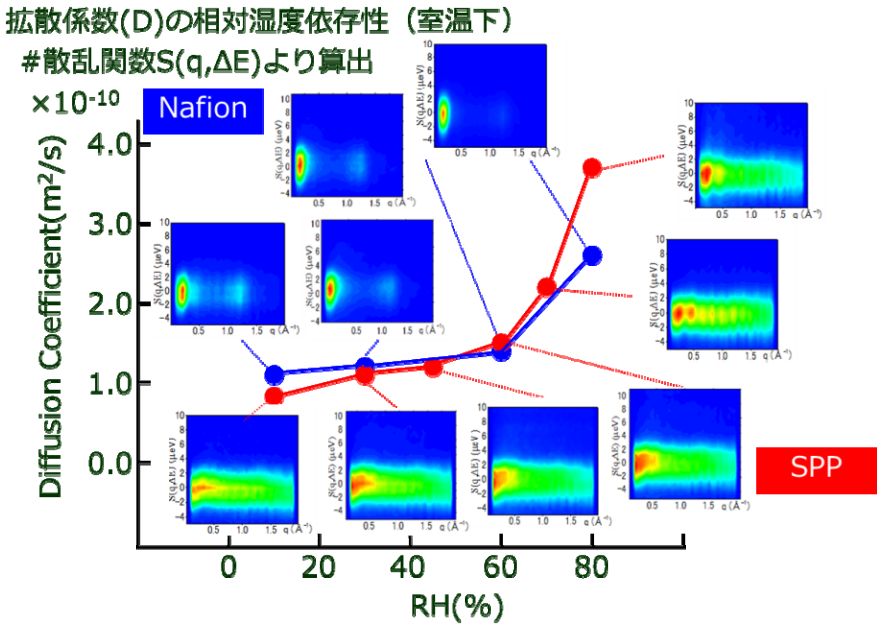


- ガス置換耐久性試験後のIV性能の劣化が、Nafionと比較してSPP-BPでは顕著に抑制された。（1000サイクル後、0.5Vにおける電流密度は約2倍）
- ガス置換耐久性試験後、SPP-BPを用いたセルのオーム抵抗はNafionを用いた従来セルの1/2。⇒カーボン担体の劣化を抑制できた。

→ アノードバインダーに特異吸着を起こすHC系電解質を用いて起動時の耐久性を向上できた。

2-13. 中性子準弾性散乱法によるプロトンダイナミクス解析

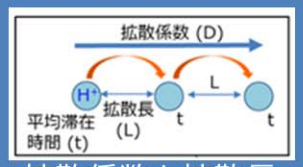
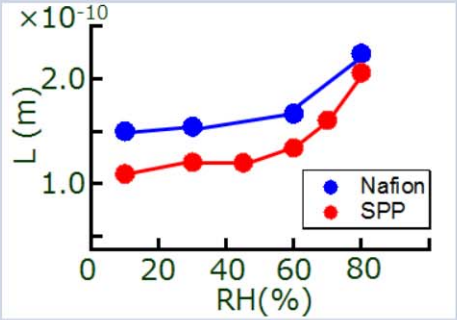
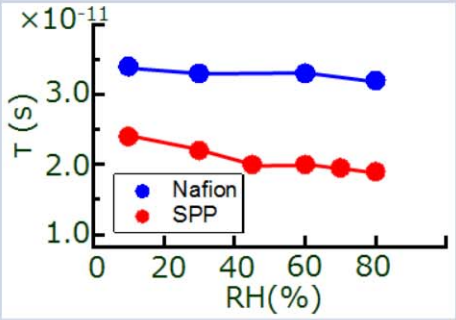
日産アーク



中性子非弾性散乱法により高分子電解質膜の拡散素過程をナノスケールで観測する手法を開発し、NafionとSPP膜の測定を実施した。

特に、高温低湿下で良好なイオン伝導性を示すSPP膜のナノレベル領域のプロトンダイナミクスの特徴を明らかにすることができた。

- 拡散長(L)および滞在時間(t)は、低湿度・高湿度ともにSPP膜が低い値。
- 滞在時間(t) が短いことは、SPP膜中ではNafion膜よりも高速にプロトンホッピングが行われていることを示している。

輸送特性	拡散長(L)	平均滞在時間(τ)
各特性の湿度依存性  拡散係数と拡散長、平均滞在時間の関係	 	
SPP特徴	湿度依存性大、高湿でNafion並	広湿度領域で短い
輸送特性向上と高分子構造の関係	H^+ホッピング長拡大 →Ex. 最適なプロトンチャネル(SO_3^-基、水クラスタ)の形成	H^+移動障壁低減 →Ex. H^+解離しやすいSO_3^-側鎖の化学組成

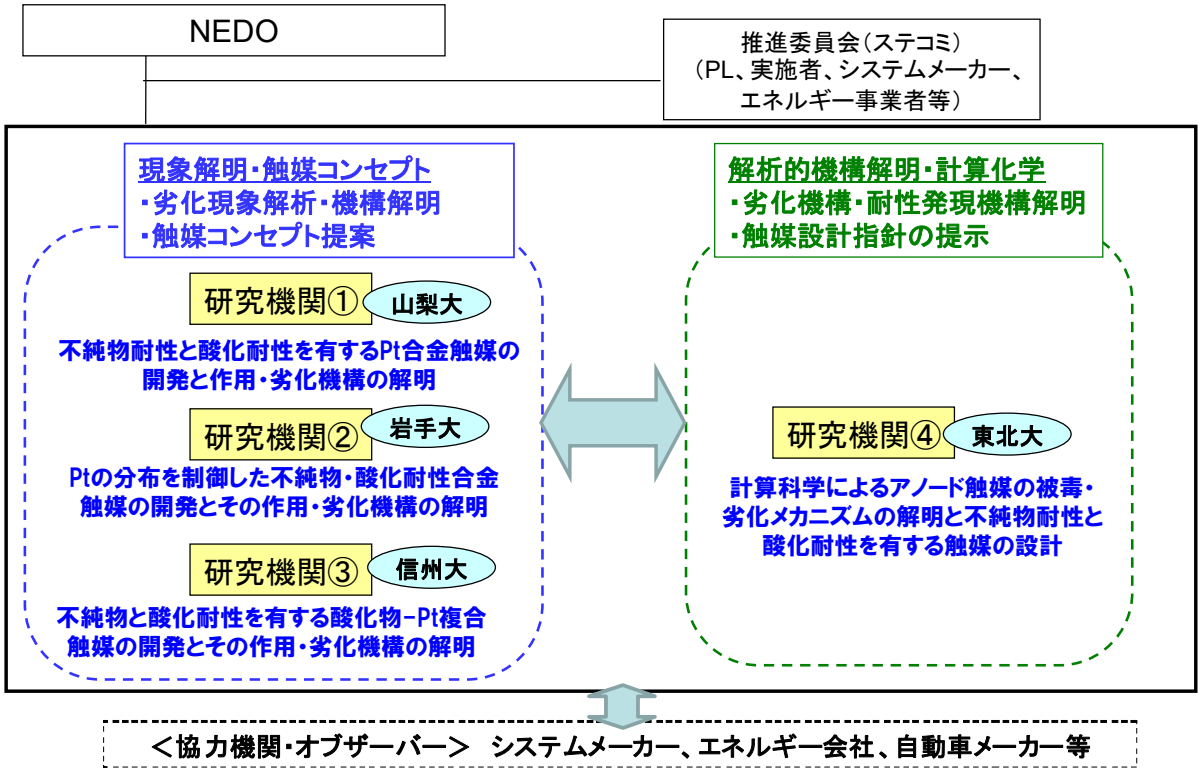
研究開発の目標(不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出)

最終目標（令和元年度末）

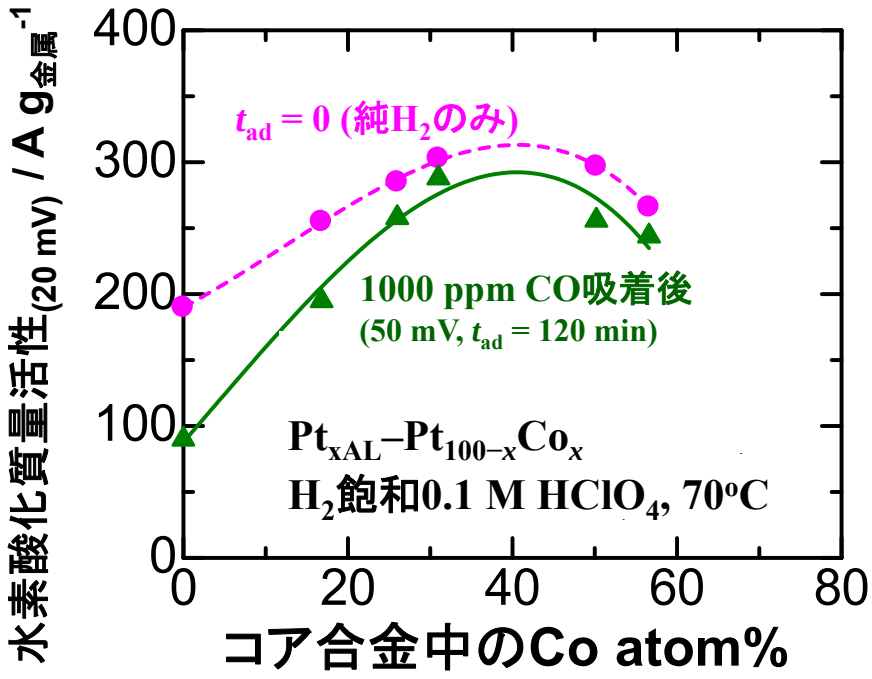
MEAでの検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。

中間目標（平成29年度末）

アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒／劣化現象解明を行い、低白金で高ロバスト化・高耐久化の指針を得る。



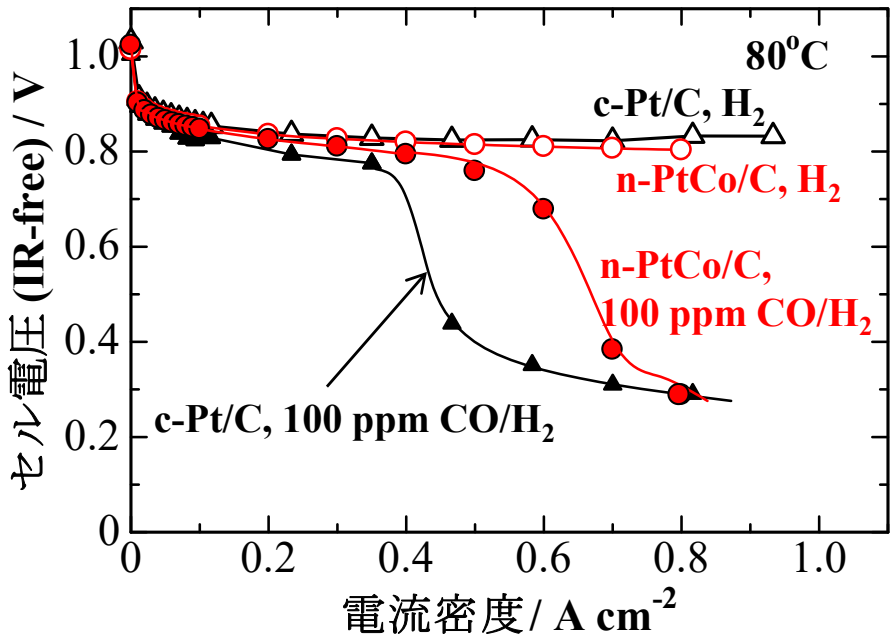
Pt_{xAL}–PtCo/Cの組成と粒径の最適化



CO耐性のコア合金組成と粒径依存性:

- コア合金30～50 atom% CoでHOR活性、CO耐性ともに極大値に達する。
- Co 50 atom%での粒径の効果を調べたところ、2.2～3.3 nmでは、面積比活性はほぼ一定:小粒径ほど耐CO被毒HOR質量活性が高い。
- 2.2 nm触媒は空気曝露模擬電位サイクルにも十分な耐性を持つ。

JARIセルでのCO耐性の実証



共通仕様JARIセル, 電解質膜:NRE212 (50 μm), 100%RH, $U(H_2)$=70%, $U(O_2)$=40%, 電極面積 29.2 cm^2.

Ptセル; ｱﾉｰﾄﾞ:c-Pt/C 0.28 mg_{Pt} cm^{-2}, ｶｿｰﾄﾞ:c-Pt/C 0.31 mg_{Pt} cm^{-2}

n-PtCo/Cセル; ｱﾉｰﾄﾞ:n-PtCo/C (触媒ﾒｰｶｰで量合成, 0.49 mg_{Pt} cm^{-2}), ｶｿｰﾄﾞ:c-Pt/C 0.52 mg_{Pt} cm^{-2}

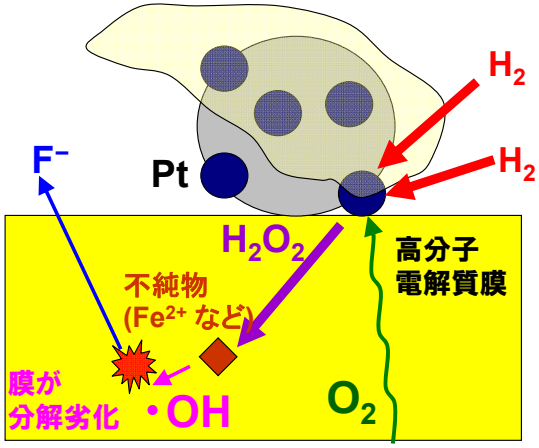
- 純H_2燃料のセル電圧は同等。
- 100 ppm CO存在下でn-PtCo/C(量産触媒)の方がより高電流密度まで電圧低下が小さい。
- I-Vの急な折れ曲りは出口CO濃度上昇によるもの。流速を上げると高電流密度にシフト。

山梨大学

過酸化水素の出にくいアノード触媒の研究開発

従来の水素極触媒に必要な特性

- HOR質量活性が高い： 低貴金属
- 空気曝露に対する酸化耐性が高い
- 不純物耐性が高い：CO, H_2S, NH_3



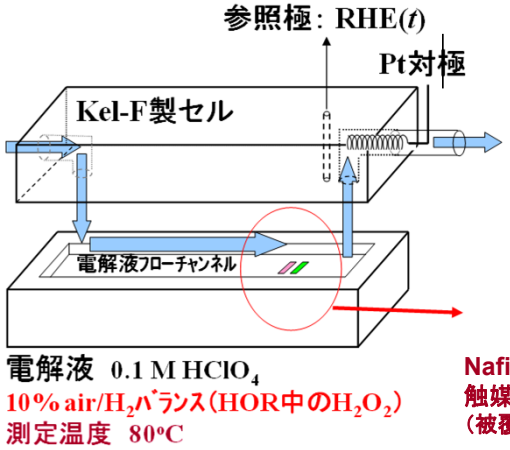
高分子電解質（PEM）の劣化

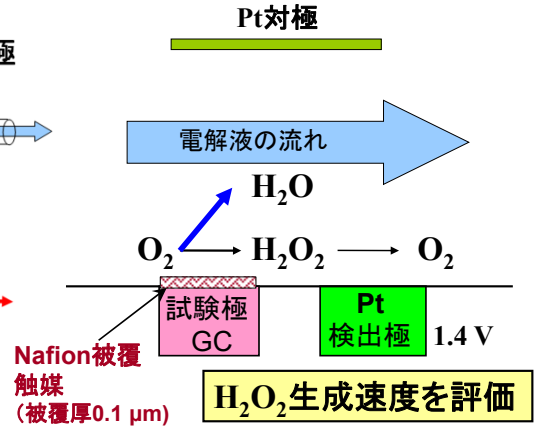
•ラジカル捕捉剤が膜中を移動して効果が弱くなる.

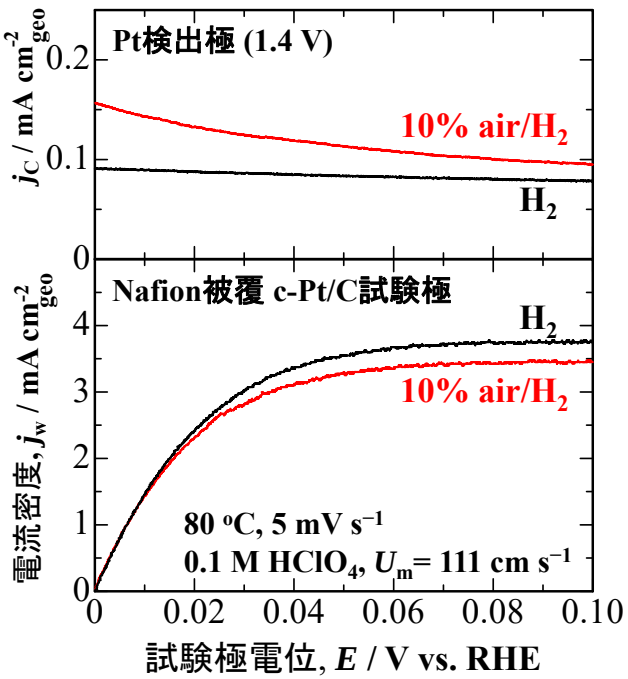
•ラジカル捕捉剤を入れすぎると性能低下.

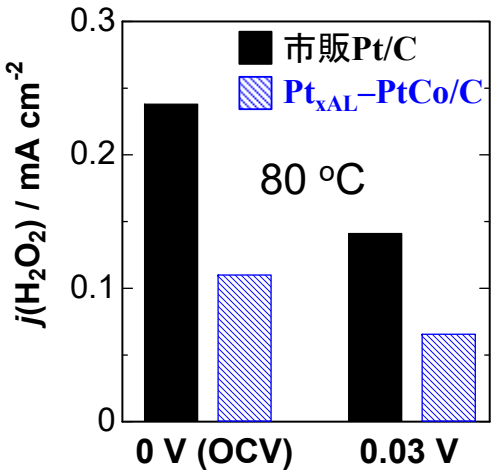
過酸化水素発生が低いアノードを開発：
PEMの劣化を抑制

HOR中のH_2O_2発生量の測定





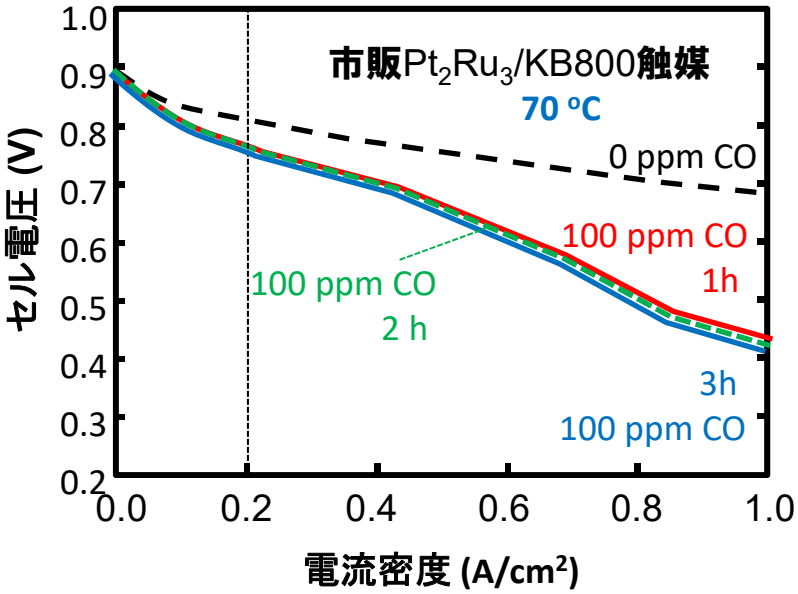


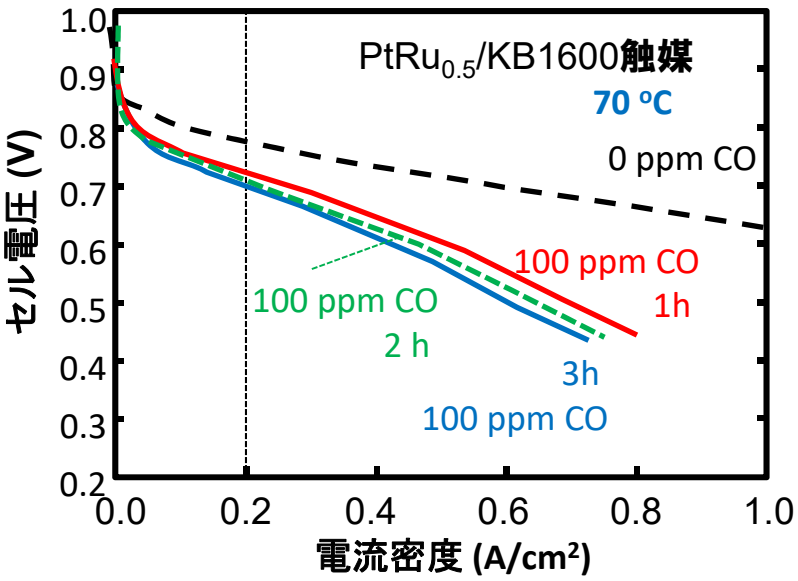


Pt_{xAL}–PtCo/CによりH_2O_2発生速度を1/2以下に抑制できた。

岩手大学

アノード触媒組成がCO耐性に与える影響





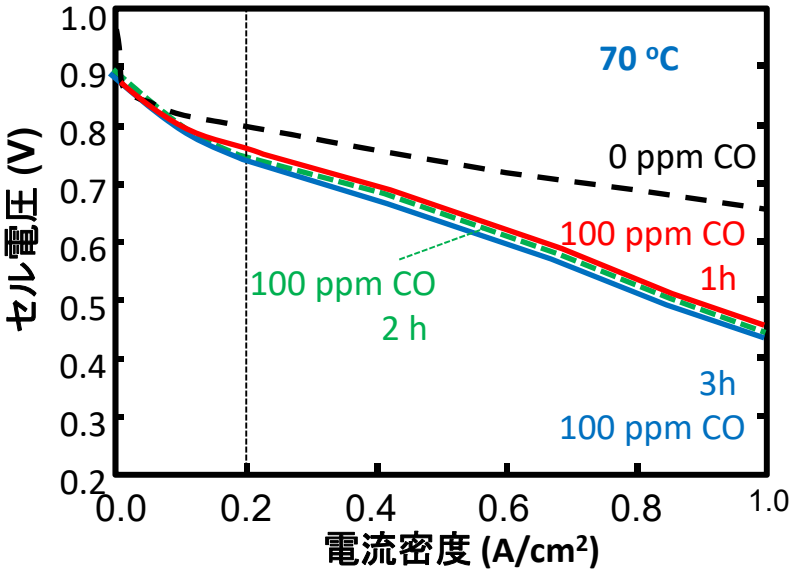
アノードに100 ppm CO/H_2を供給し70°Cで発電したときの、発電性能にあたえるアノード触媒組成の影響

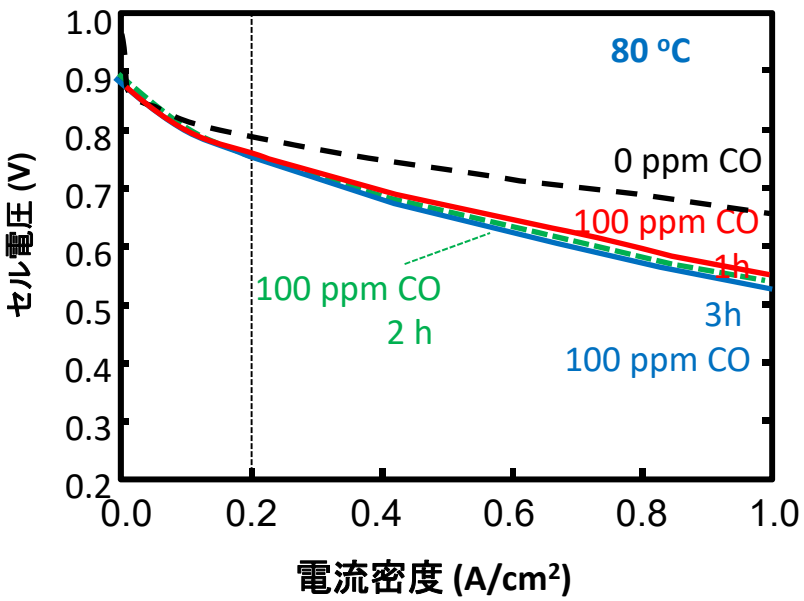
- $PtRu_{0.5}$/KB1600は、Pt成分を増やし、水素酸化反応の活性点を増加させることを意図して調製したが、電流密度0.2 A cm^{-2}でのセル電圧は、市販触媒に比較してむしろ低下した.

セル温度: 70 °C; 電解質膜: Nafion NRE 212; カソード: Pt/C (0.5 mg_{Pt} cm^{-2}), O_2 流速 80 mL min^{-1} (加湿温度 68 °C), アノード : PtRu触媒(0.5 $mg_{Pt\text{-}Ru}$ cm^{-2}), 100 ppm CO/H_2 流速 80 mL min^{-1}(加湿温度 70 °C, 利用率42%@1 A cm^{-2}), 電極面積4.8 cm^2.

関係開発量産触媒のCO耐性評価

岩手大学



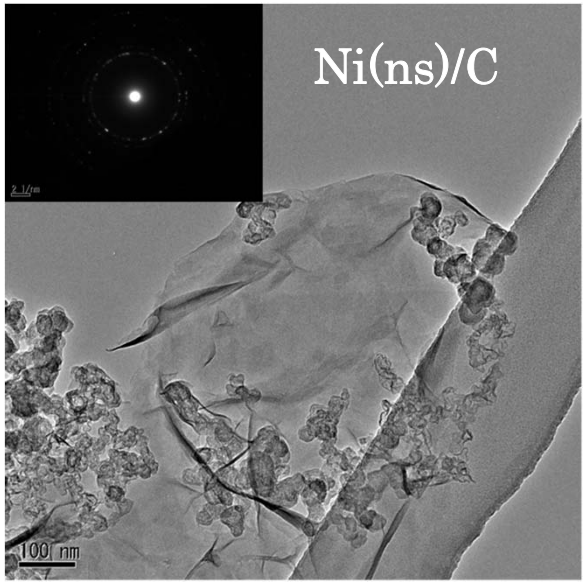


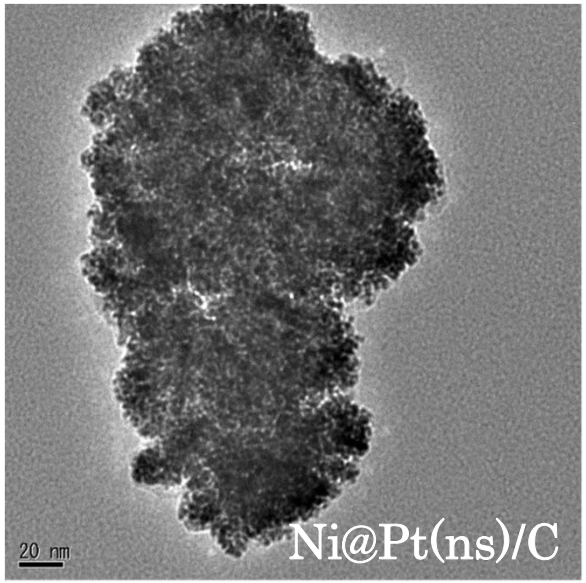
$PtRu_{1.3}$/KB1600量産触媒をアノードに用いたセルに100 ppm CO/H_2を供給したときの発電性能にあたえるセル温度の影響

- セル温度を80℃に上げると. CO被毒耐性は向上し、電流密度0.2 A cm^{-2}での電圧低下は僅かであった.
- 電流密度1.0 A cm^{-2}でのセル電圧の低下も抑制され、セル電圧0.54 Vを維持した.（さらに、最適化を続ける）

セル温度: 70/80 °C; 電解質膜: Nafion NRE 212; カソード: Pt/C (0.5 mg_{Pt} cm^{-2}), O_2 流速 80 mL min^{-1} (加湿温度 68/78 °C), アノード：PtRu触媒(0.5 $mg_{Pt\text{-}Ru}$ cm^{-2}), 100 ppm CO/H_2 流速 80 mL min^{-1}(加湿温度 70/80 °C, 利用率42%@1 A cm^{-2}), 電極面積 4.8 cm^2.

Ruコア代替となるNi@Pt-xML(ns)/Cの調製





Ruコアに代わるNiナノシートの合成とPtシェル形成を実施した。

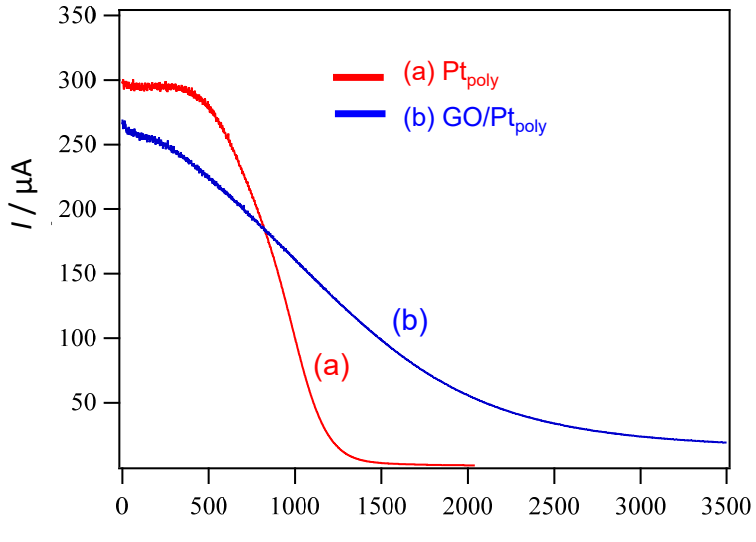
- 層状$Ni(OH)_2$を剥離して$Ni(OH)_2$多層ナノシートコロイドを合成し、炭素に担持した$Ni(OH)_2$/Cをソルボサーマル還元法にてNiナノシート/Cへの還元を試みた。5ML程度の多層Niナノシート／カーボンブラック(Ni(ns)/C)を合成できた。

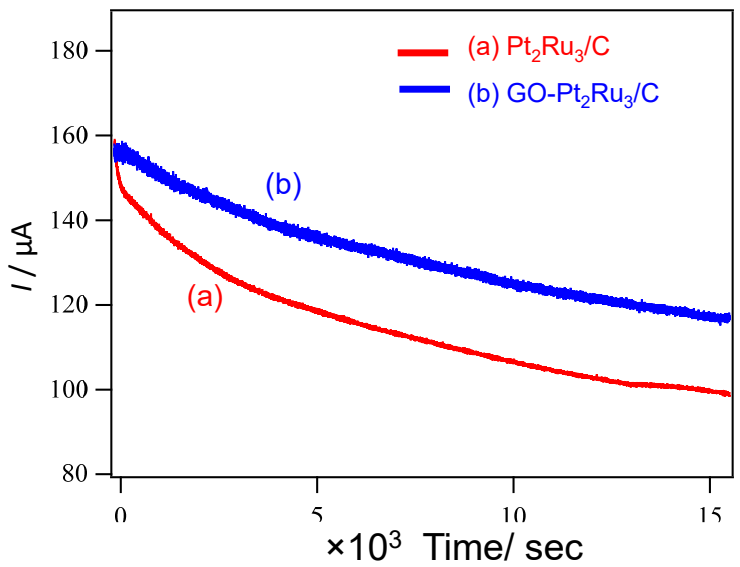
- Cu-updとPt置換を繰り返し、Ptシェルを形成した。全体としては元のNi(ns)のシート形状を保持しているものの、ナノ粒子が2次元に凝集した。金属比はNi:Pt=3:2であり、想定以上のPtが以上析出した可能性が高い。

信州大学

酸化グラフェン(GO)助触媒のCO被毒抑制効果

250 ppm CO/H_2中でのHOR





0.1 M $HClO_4$ (25℃), 20 mV vs RHE, 400 rpm

WO$_3$やRuO$_2$の助触媒効果の機構を解明してきた。金属酸化物に代わる炭素系助触媒として**酸化グラフェン(GO)の助触媒効果**を検討した。

モデル化実験:GO被覆多結晶Pt(Pt_{poly})

- Pt_{poly}にGOを被覆するだけで、COが存在する環境でもHOR活性の低下が遅く、CO被毒が抑制されていると考えられる。
- *E*=20 mV vs RHEでも長期間に渡って電流は流れ続ける。

実用触媒への展開:GO被覆Pt/C, Pt_2Ru_3/C

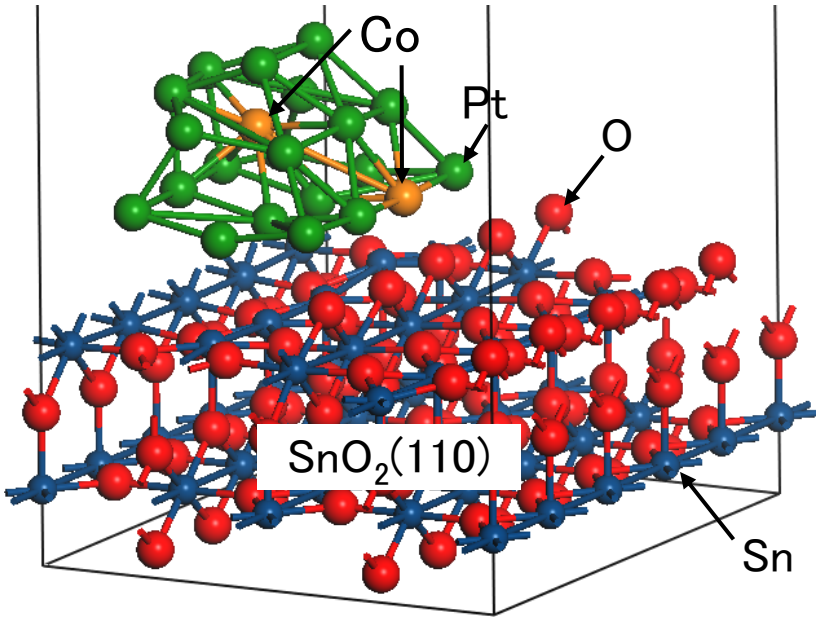
- 純H_2中でのHOR活性はGO被覆により減少しない。
- GO-Pt_2Ru_3/CのHOR活性はPt_2Ru_3/Cよりも1.3倍高い。電位掃引を繰り返してもこの効果は失われない。
- GO-Pt/CのCO_{ad}酸化挙動を調べたところ、未修飾Pt/Cと比較して0.4-0.7 V vs RHEのプレピークがより明確に表れる。→弱く吸着したCO_{weak}の量が増加したと考えられる。

東北大学

Pt合金ナノ粒子/SnO_2(110)の不純物被毒耐性の検討

Pt/SnO_2(110)のPtをCoに置換し、CO、NH_3、H_2Sの吸着状態を計算

$Pt_{20}Co_2/SnO_2$(110) モデル



CO、NH_3、H_2Sの吸着エネルギー (kcal/mol)

	CO	NH_3	H_2S
Pt_{22}/SnO_2(110)	46.98	27.47	24.01
$Pt_{20}Co_2/SnO_2$(110)	35.04	13.78	14.41
Pt_{22}クラスター	50.07	23.22	23.30

＊原点は表面と分子が離れた状態

$Pt_{20}Co_2/SnO_2$(110)上で吸着エネルギーが最も低い

SnO_2担体に対してPtCo合金ナノ粒子を用いることで、

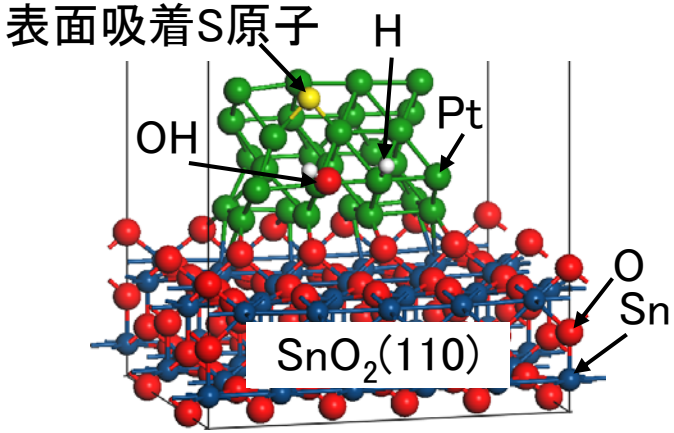
高いCO、NH_3、H_2S被毒耐性が得られると考えられる

東北大学

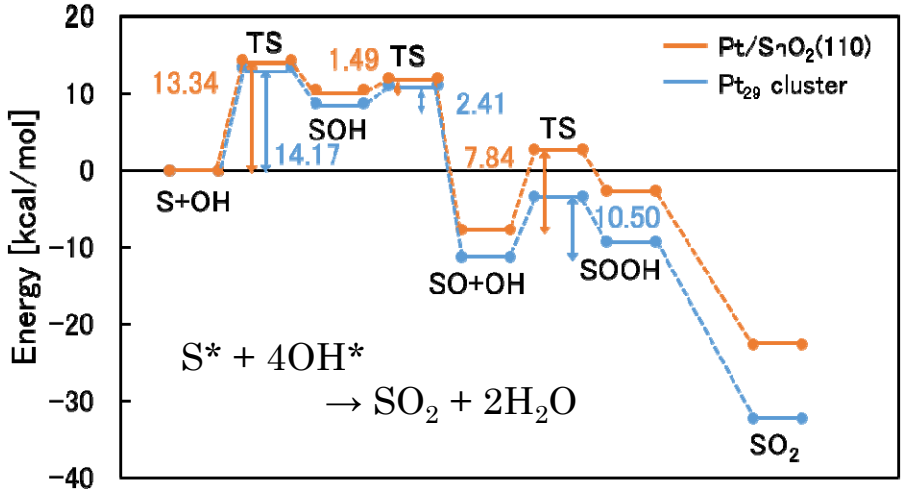
酸化物担体がH_2S被毒からの回復に与える影響の検討

$Pt/SnO_2(110)$に吸着したS原子のH_2Oによる酸化プロセスを計算

$Pt/SnO_2(110)$上におけるS原子の酸化反応モデル

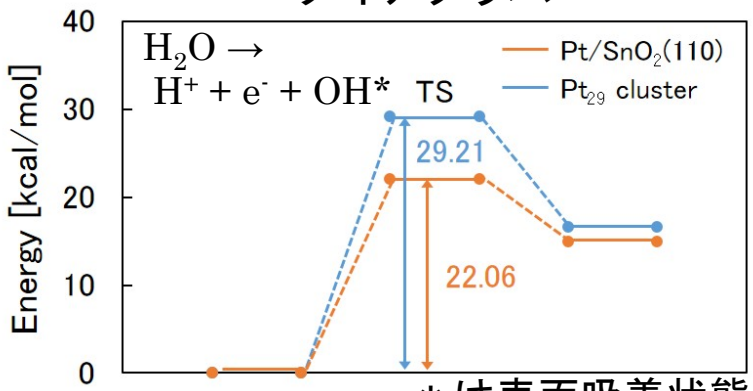


表面吸着S原子の酸化反応に対するエネルギーダイアグラム



＊は表面吸着状態

H_2Oの解離反応のエネルギーダイアグラム



＊は表面吸着状態

H_2Oの解離反応が律速であり、SnO_2との複合化により促進

⇩

しかし、H_2S被毒からの回復にはH_2Oを解離するほどの高電位が必要

４．成果の実用化に向けた取り組み

■ 本プロジェクトで構築した材料コンセプトを、参画材料メーカにおいて量合成プロセスを構築するとともに、自動車会社などにサンプル供試し、効果を確認・課題の抽出を行い、参画材料メーカプロジェクトにおける、当該材料の市販化を支援する。

- カーボン担体系およびセラミックス担体系触媒（カソード、アノード）は田中貴金属工業株式会社、新規構造の炭化水素系電解質膜については株式会社カネカにて、それぞれ量合成プロセスを構築する。
- 量合成プロセスによる触媒および電解質材料の有用性をMEAを用いて確認後、自動車会社などに必要量のサンプル供試を、両社から行い、効果の確認・採用のための課題の抽出を行う。
- 2025年頃に発売の燃料電池自動車への採用を目指して、必要な技術的な改良および支援を行う。