Pt 1/10 ADVANCED

2019年度NEDO次世代電池・水素部成果報告会

発表No. FC2-07

「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／先進低白金化技術開発」

学校法人　同志社　同志社大学（再委託先：石福金属興業）

国立大学法人　東北大学　大学院環境科学研究科

国立大学法人　千葉大学　大学院工学研究院

株式会社　豊田中央研究所

国立研究開発法人　産業技術総合研究所

2019年7月19日

連絡先
同志社大学理工学部
E-mail:
minaba@mail.doshisha.ac.jp
TEL: 0774-65-6591

事　業　概　要

Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

1. 事業期間　　開始　　:2015年5月　～　終了（予定）:2020年2月

2. 最終目標

白金コアシェル触媒をベースに、化合物コア、中間バリア層を用いるコアの耐久化、および有機物表面修飾による水の表面吸着抑制による高活性化により、自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×１／（単位出力あたりの貴金属使用量）が１０倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。

3.成果・進捗概要

①Pt/Pd/Cコアシェル触媒

・量産に適する製造法として「直接置換法⇒ポリドーパミン被覆⇒H_2-O_2高活性化処理」を開発、活性×耐久性指標10倍以上の見通し、単セルでもPt/Cの2.4倍の高活性を実証

- 開発した合成法、高活性化法、高耐久化法に関しては石福金属興業に技術移転、2025年型FCV触媒への採用をめざして、サンプルワークを進行中

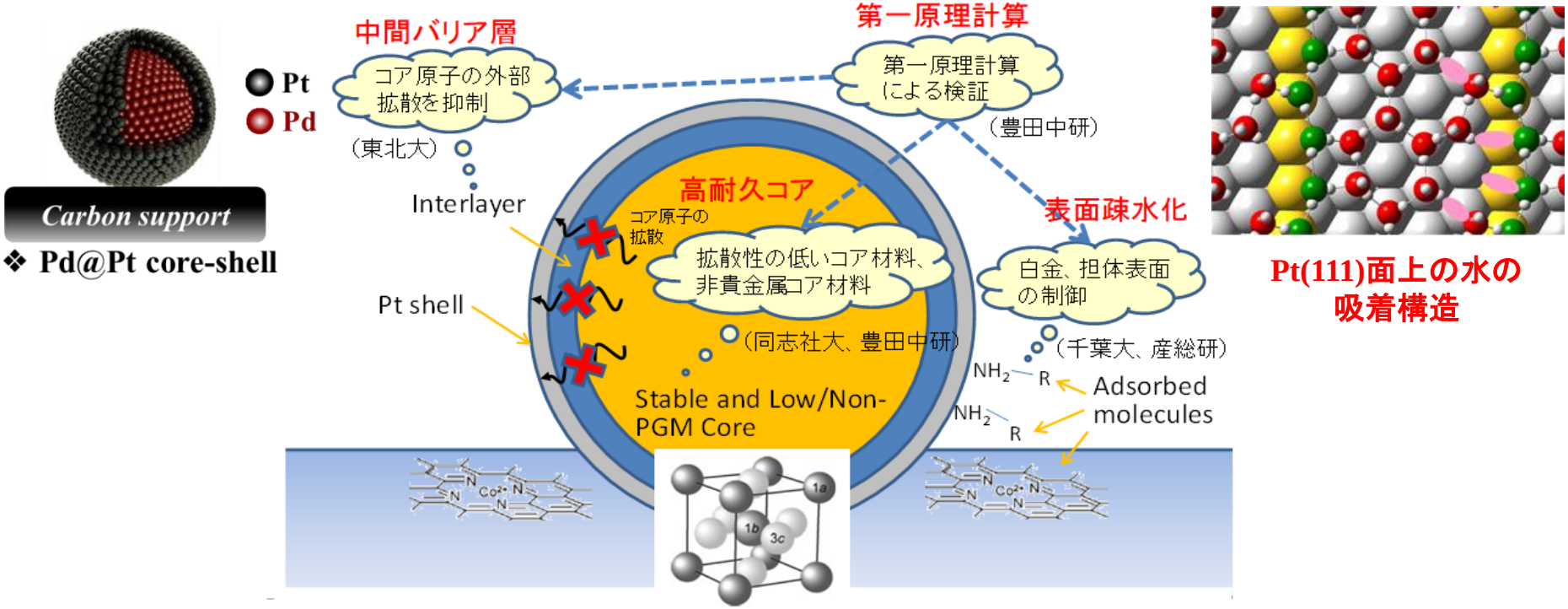
②新規コンセプト触媒開発

・高耐久性コアとして種々の金属化合物コアを検討し、新規Ta-C, Zr-N, Rh-S, Rh-P, 白金ブロンズコア等を開発し、金属化合物コアコンセプトを確立

・表面修飾剤として、アルキルアンモニウムカチオン、テトラ t-ブチルテトラアザポルフィリン（tBuTAP）、メラミン（ポリマー）などを開発、窒素含有有機物修飾による高活性化コンセプトを確立。Pt/Pd/Cコアシェルとメラミンの組み合わせでPt/Cの10倍の活性を達成。

1．事業の位置付け・必要性について　（研究開発内容）

最終目標：白金コアシェル触媒をベースに、化合物コア、中間バリア層を用いるコアの耐久化、および有機物表面修飾による水の表面吸着抑制による高活性化により、自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×１／（単位出力あたりの貴金属使用量）が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。



- Pt/Pd/Cコアシェル触媒の高活性化法、高耐久化法の開発と低コスト化
- 窒化物等の金属化合物コア、中間バリア層による高耐久化
- 有機物表面修飾（表面疎水化）による水の表面吸着抑制による高活性化

2．研究開発マネジメントについて　（実施体制）

NEDO

委託

先進低白金化技術開発

低白金化連絡会（年5-6回）
・委託先＋NEDO担当主査

進捗状況、共同研究の管理，情報の共有

知財委員会
・委託先代表者

知的財産等に関する戦略・管理

高耐久コア、中間バリア層による高耐久化

学校法人　同志社　同志社大学　稲葉　稔　　Pd系触媒、実触媒
相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発

（再委託）石福金属興業株式会社　井上秀男　　コア材料
コアおよびコアシェル触媒の少量生産技術の開発

国立大学法人東北大学　和田山智正　　モデル電極
相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発

株式会社豊田中央研究所　森本　友　　実触媒
共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析

連携

技術移転
課題解決

石福金属興業株式会社

「プロセス実用化技術開発」

有機物修飾による水吸着抑制による高活性化

国立大学法人千葉大学　星　永広　　モデル電極
酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードとH_2O_2を生成しない構造規整修飾アノードの開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所　五百蔵勉　　実触媒
酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発

MEA評価
XAFS解析

FCCC
JARI
山梨県
電通大

赤字はFCVメーカとの課題共有による追加テーマ

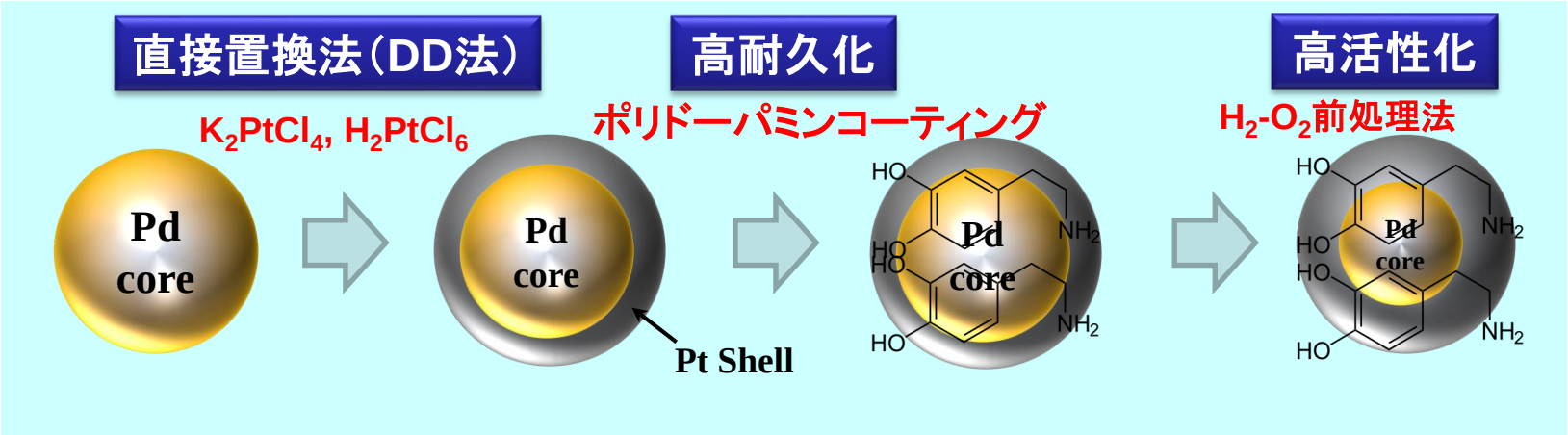
①Pt/Pd/Cコアシェル触媒

- Pt/Pd/Cコアシェル触媒の実用化に向けた高活性化法、高耐久化法の開発と低コスト製造法の開発
- 実用化プロジェクト（石福金属興業）への技術移転

Pt/Pd/Cコアシェル触媒の新規製造法（同志社大学）

Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

新規製造法(2017-2018)



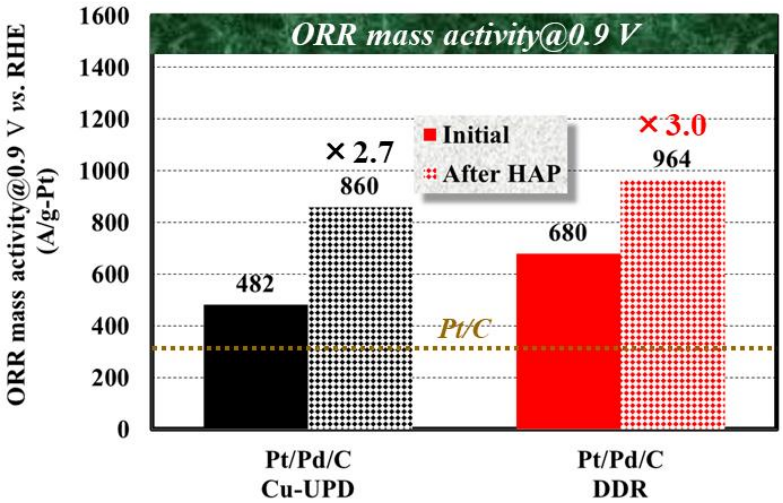
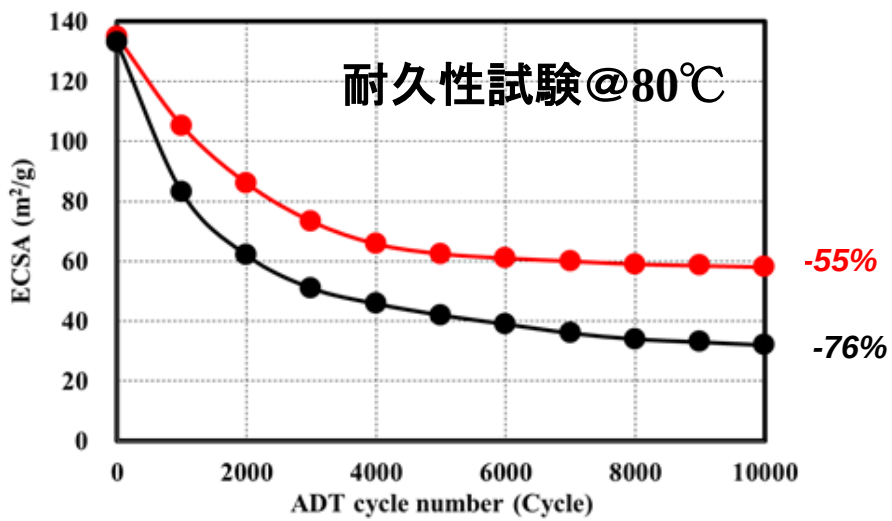


Fig. ORR mass activity of Pt/Pd/C catalysts.



- 作製直後の初期活性が1.5倍に向上
- 高活性化処理後にPt/Cの3倍の活性
- 耐久性試験中のECSAの減少が抑制

直接置換法で作製したPt/Pd/C触媒の課題

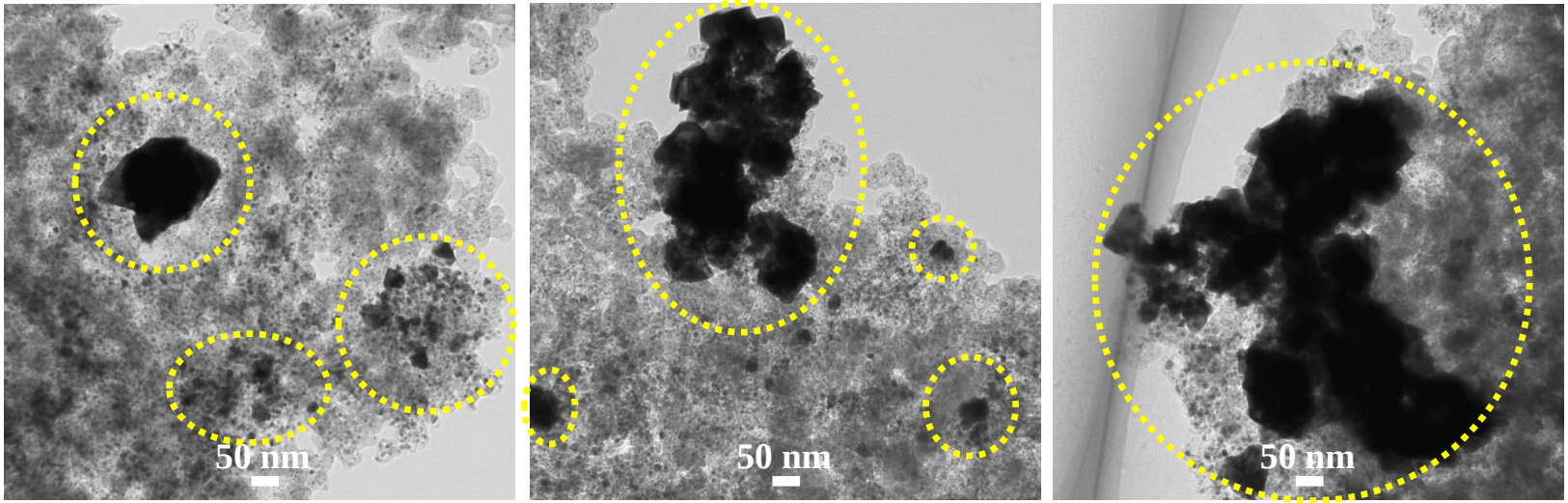


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst synthesized by DDR.

➢ 巨大なPd凝集体が生成→活性を引き下げている

❖ 巨大Pd凝集体の生成⇒ Pd^{2+}の不均化反応？

$$2Pd^{2+} = Pd + Pd^{4+}$$

(1) $Pd/C + [PtCl_4]^{2-} = Pt/Pd/C + Pd^{2+} + 4Cl^-$ (pH 1 at 70℃ for 3 h)

⬇

微小なPd粒子を溶解、再析出

(2) $Pd = Pd^{2+} + 2e^-$

再析出の抑制が重要

錯化剤によるPd^{2+} イオンの安定化

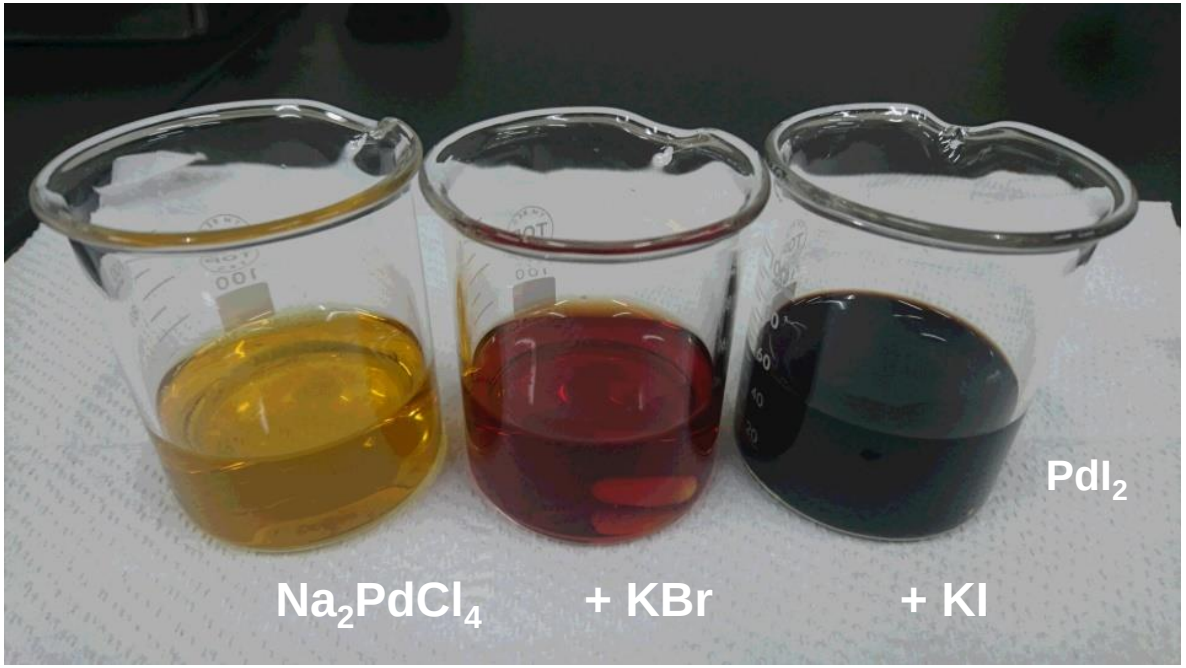


Fig. Color change of Na_2PdCl_4 aq. with addition of KBr and KI at pH 1 at 25℃

[Na_2PdCl_4]: 2.871×10^{-4} mol, [KBr] and [KI]: 4× [Na_2PdCl_4]

溶液の色が、KBr溶液を加えた瞬間に変化

Br^- イオンがPd^{2+} イオンを安定化→再析出を抑制

臭化物アニオンによるPd^{2+}イオンの安定化

・DDR by K_2PtCl_4

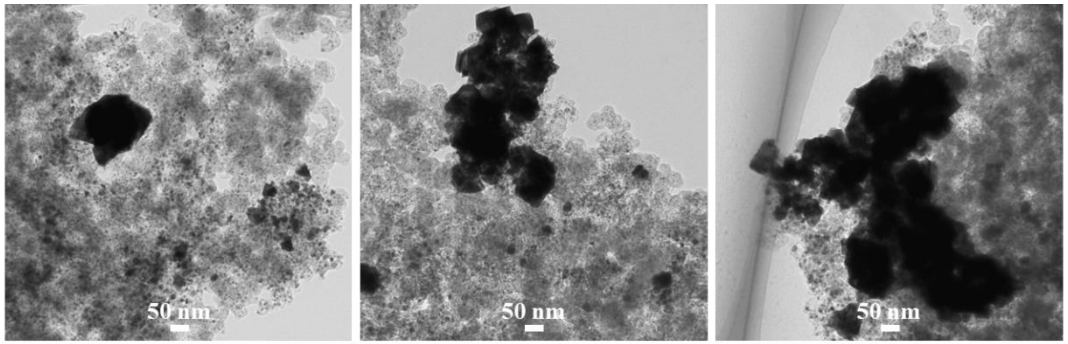


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst synthesized by DDR.

・DDR by K_2PtCl_4 with KBr addition

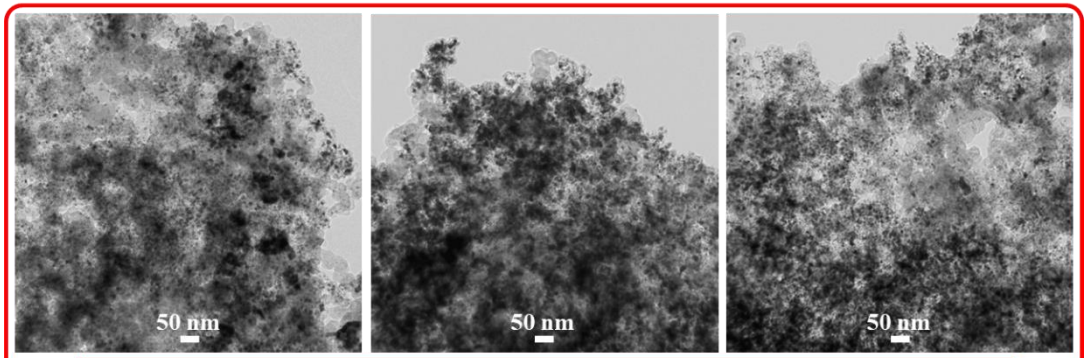


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst synthesized by DDR with KBr addition.

・DDR by K_2PtBr_4

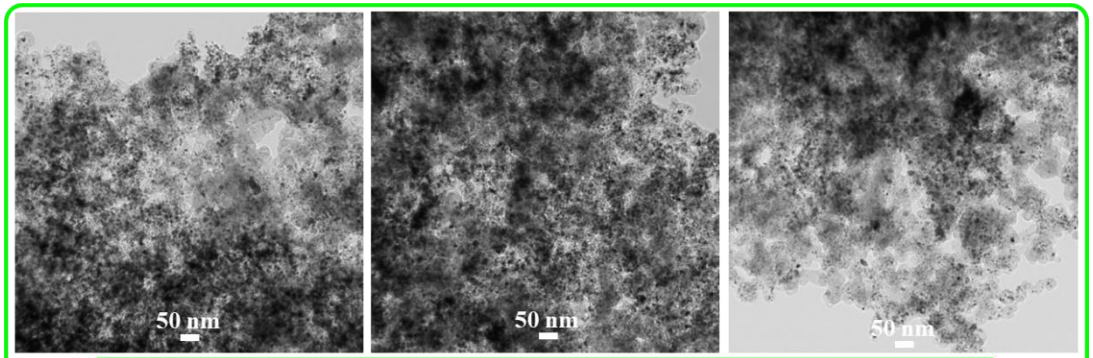


Fig. TEM images of Pt/Pd/C catalyst synthesized by DDR using K_2PtBr_4.

臭化物イオンがPd^{2+} イオンを安定化→Pdの再析出を抑制

MEA試験結果：Pt/Pd/C (DD + KBr)

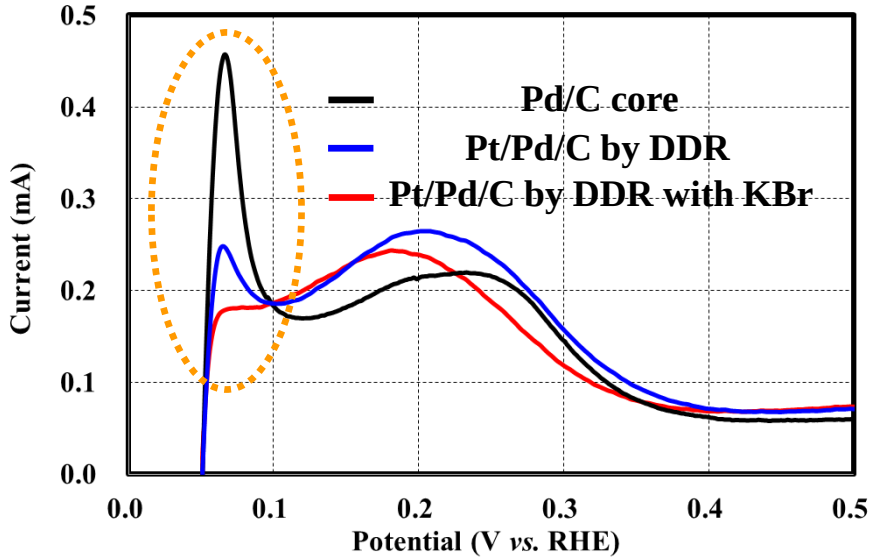
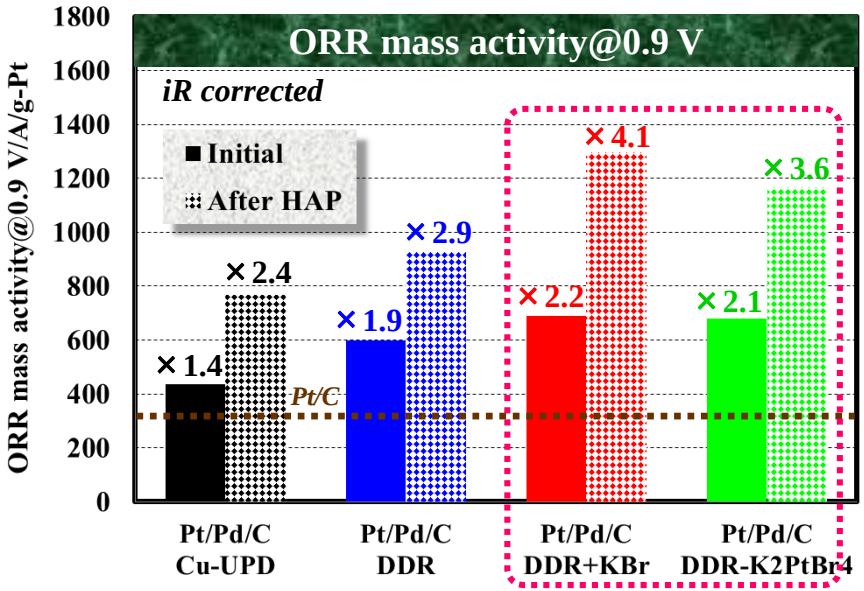
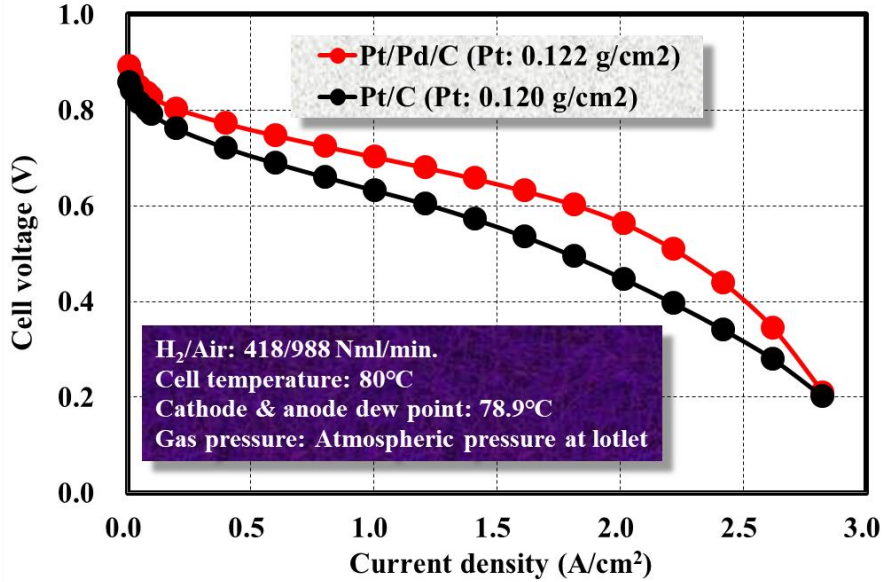


Fig. CVs of Pd/C core and Pt/Pd/C catalysts.

Ptシェルの被覆性の向上



巨大Pd凝集体の抑制による高活性化



➢1A/cm²での活性はPt/C触媒の2.4倍*
(@山梨県産業技術センター)

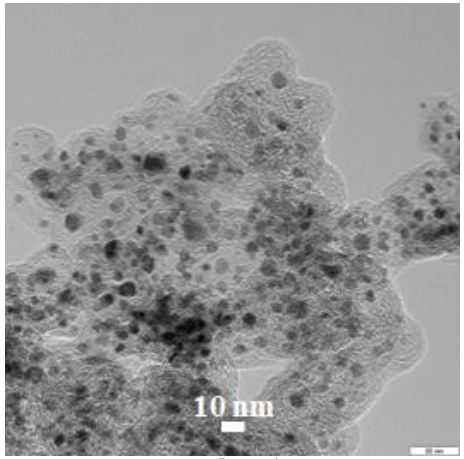
*1.6倍（総PGMあたり）
Pt:Pd:C = 21:14:65 (wt%)

改良Pd/Cコア（石福金属興業）

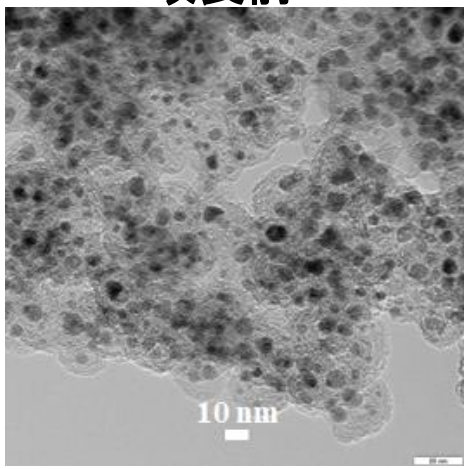
ISHIFUKU 貴金属へのあくなき挑戦

ADVANCED Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

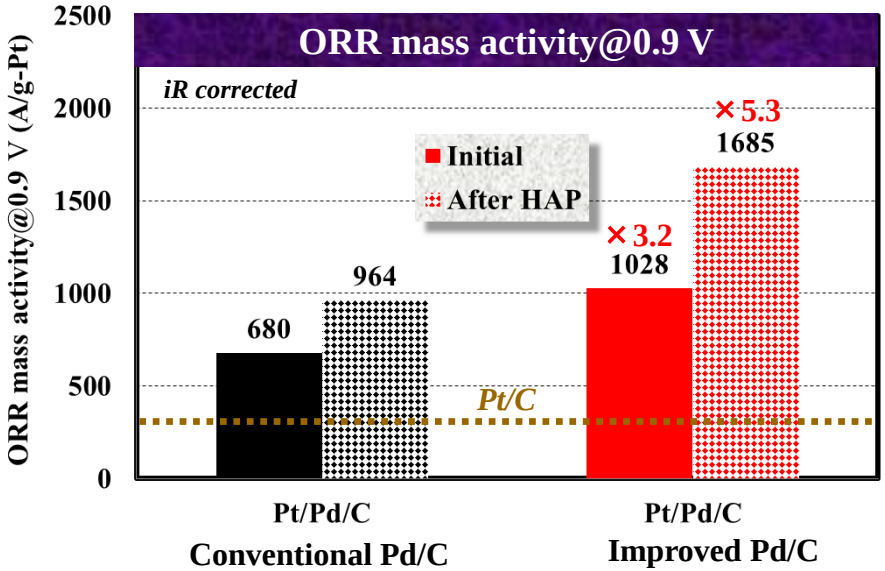
Pdコア粒子製法見直しによる微小Pd粒子の除去(IFK)



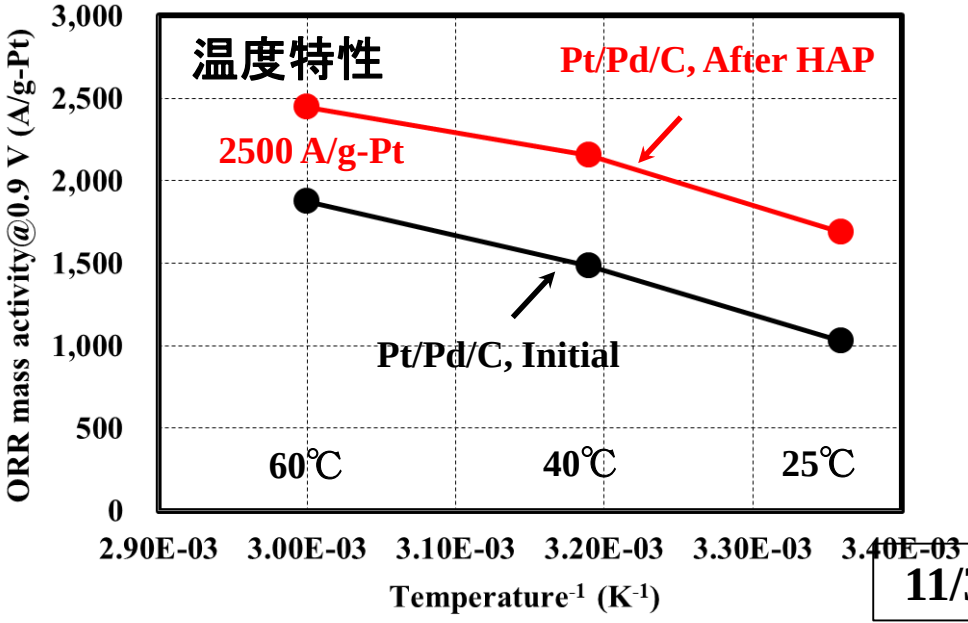
改良前



改良後



775 A/g-PGM (x 2.4 vs. Pt/C) Pt:Pd:C = 18:21:61 (wt%)



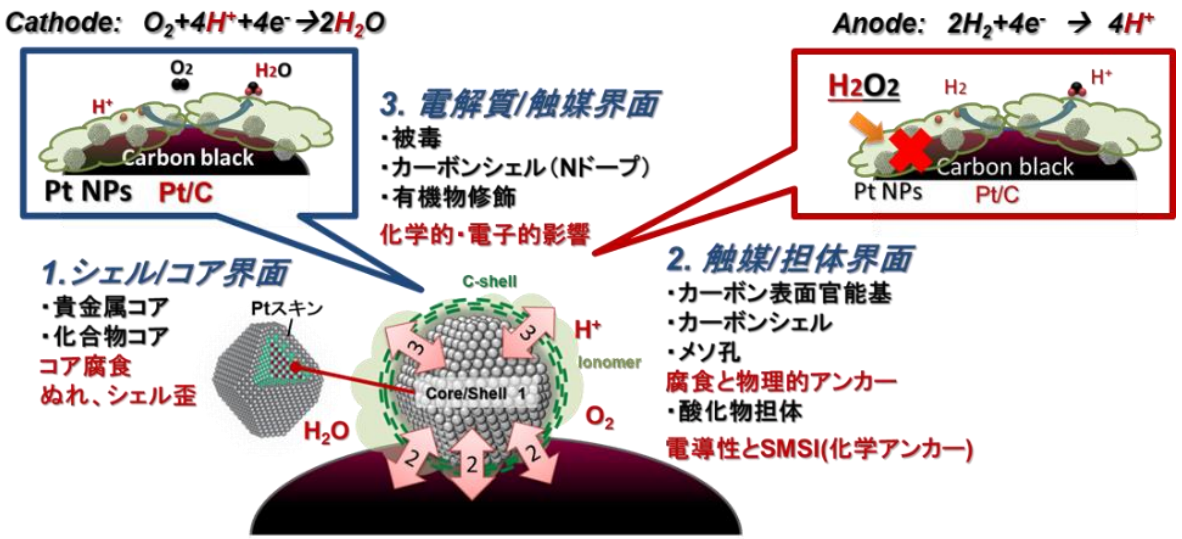
山梨県産業技術センターでMEA試験中

②新規コンセプト触媒開発

- 窒化物等の化合物コア、中間バリア層による高耐久化（と高活性化）

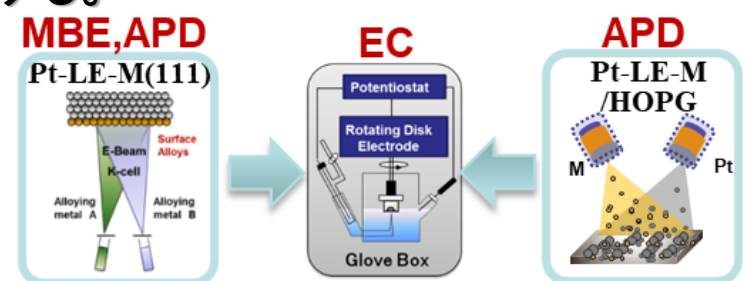
B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）

開発のねらいと目標

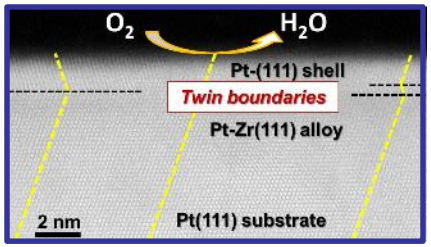


東北大：

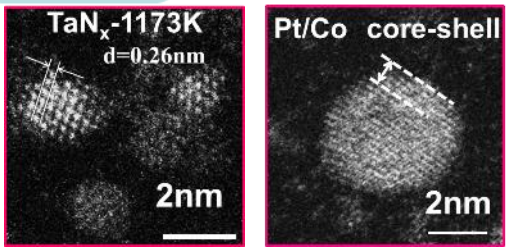
合金触媒の特性向上を目標に、いかなる触媒構造が活性と耐久性を両立させるか、カソードおよびアノード（追加テーマ）モデル触媒の構築と特性評価を行い、実触媒材料設計指針を提示する。



単結晶モデル

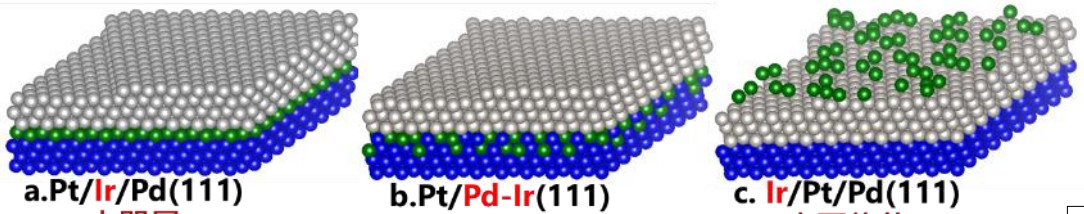


ナノ粒子モデル

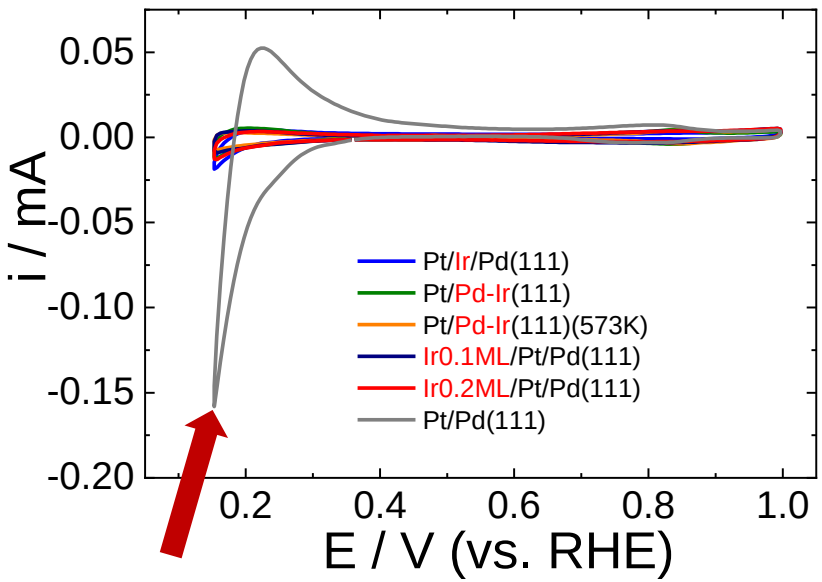


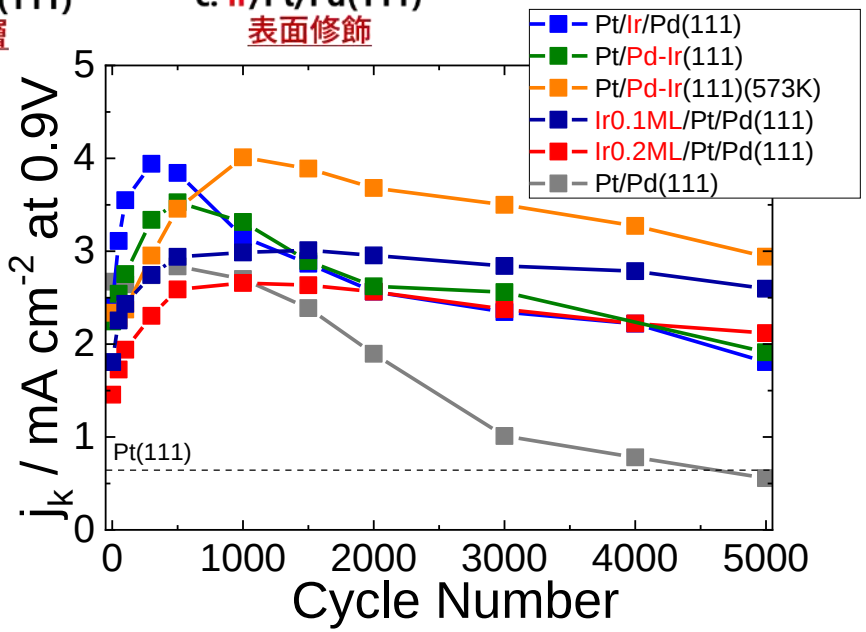
B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）

高ORR活性・耐久性カソード：Pt/Pd(111)に対するIr添加効果



a.Pt/Ir/Pd(111) 中間層　b.Pt/Pd-Ir(111) 合金層　c. Ir/Pt/Pd(111) 表面修飾





いずれのIr配置でもPd基板への水素吸蔵を大幅に抑制

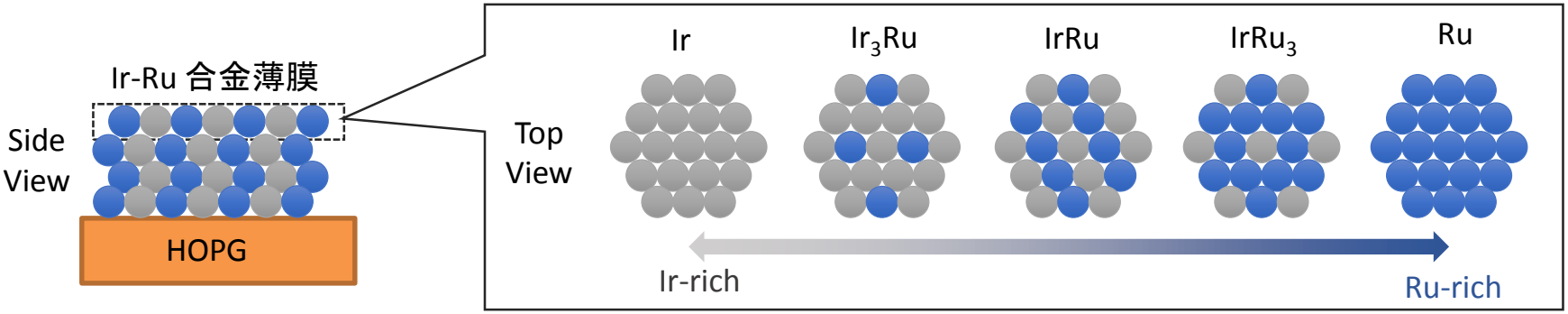
a. IrをPt/Pdコアシェル界面に配置した中間層
b. Pd(111)基板表面をIrと合金化した合金層
c. IrをPtシェル表面に配置した表面修飾
3つのIr配置を気相合成し、電位サイクル負荷

→ Ir添加はいずれの配置でも有効
とくにPd-Irコアは高活性化・高耐久化に最も効果的
（活性×6倍、耐久性×4倍　計×24倍）

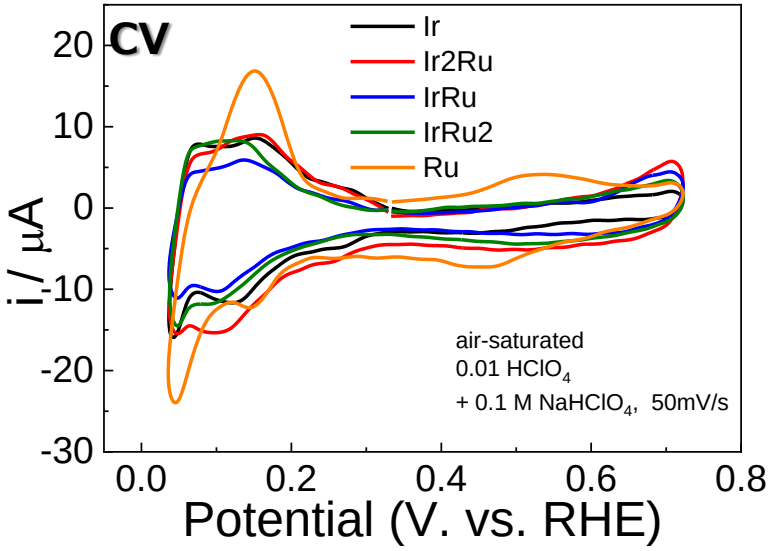
B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）

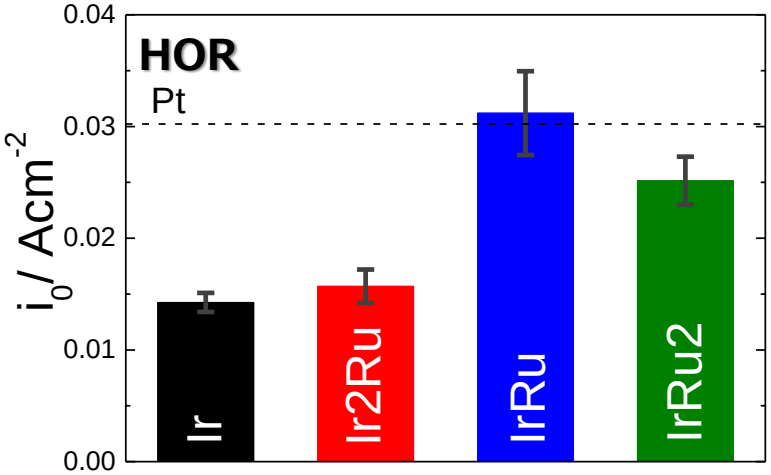
高HOR活性アノード

Ir-Ru合金および酸化物修飾を検討中



APD法でIr, Ru同時堆積し表面組成を制御して合金薄膜を形成





（RuはHOR不活性）

仕込組成比で**Ir：Ru=1:1**が高活性（Ptと同等以上のHOR活性）

Ru/Ir(111)単結晶モデルでさらに検討する

まとめと展望

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

これまでに検討した合金化元素Mと軽元素LE

M（青）:4～6 族 Ta,Zr,Hf,W,Mo
（橙）8～11族 Co,Ni,Ru,
Rh,Pd,Ir,Au
14族 Si
LE（灰）:N,C,O

・2元系Pt基合金化元素

4,5族金属（窒化物、炭化物） Ta-C （活性×4、耐久性>> × 10 vs.Pt/C)
Zr-N （活性× 3~5、耐久性× 3~4 vs.Pt(111))

14族 Si （活性× 3、耐久性× 3 vs.Pt/C)（特願済）

・コアシェル構造安定化元素

9族、11族 Ir-Pt/Pd(111) (活性× 4~6、耐久性× 2.5~4 vs.Pt(111))
Au-Pt/Co （活性× 6、耐久性× 3 vs.Pt/C)

・アノード（追加テーマ） Ir(1)Ru(1)合金 Ptと同等以上のHOR活性、H_2O_2抑制
XOx表面修飾 ×1.5倍にHOR活性が向上

今後の予定： ORR特性を検討し構造因子を提示し、気相合成モデル触媒のカソード（ORR）,アノード（HOR,H_2O_2）特性を評価し、材料学的設計指針を明確化

→ **最終目標の達成を目指す**

A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発 (同志社大)
実触媒におけるコアの高耐久化

ADVANCED
Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

22 Ti チタン 47.867	23 V バナジウム 50.9415	24 Cr クロム 51.9961	25 Mn マンガン 54.938044	26 Fe 鉄 55.845	27 Co コバルト 58.933194	28 Ni ニッケル 58.6934	29 Cu 銅 63.546
40 Zr ジルコニウム 91.224	41 Nb ニオブ 92.90637	42 Mo モリブデン 95.95	43 Tc* テクネチウム (99)	44 Ru ルテニウム 101.07	45 Rh ロジウム 102.90550	46 Pd パラジウム 106.42	47 Ag 銀 107.8682
72 Hf ハフニウム 178.49	73 Ta タンタル 180.94788	74 W タングステン 183.84	75 Re レニウム 186.207	76 Os オスミウム 190.23	77 Ir イリジウム 192.217	78 Pt 白金 195.084	79 Au 金 196.966569

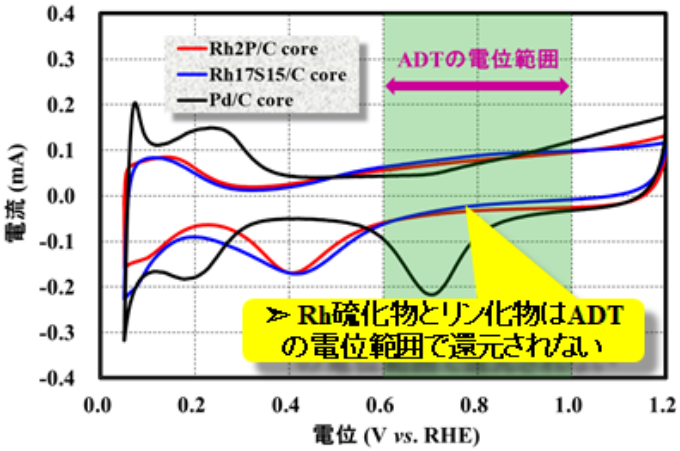


図 Pd/C, $Rh_{17}S_{15}$/CおよびRh$_2$P/Cコアの CV

窒化物

Fe, Co, Ni: 酸×、Nb, Ta:酸○、Ptシェル×

硫化物

Co, Ni, Pd:酸◎:電位サイクル×

Rh:酸◎、電位サイクル◎、Ptシェル×

リン化物

Ph:酸◎、電位サイクル◎、Ptシェル×

高融点金属添加

Mo, W, Rh, Ir:

現在検討中

耐久性

⇕

金属性

(Ptシェル形成しやすさ)

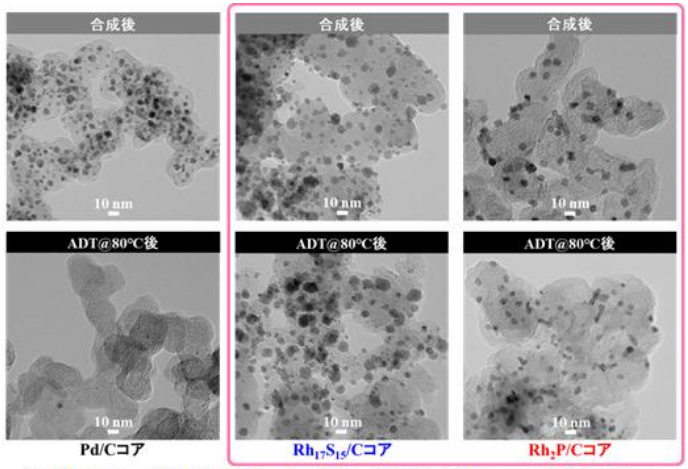


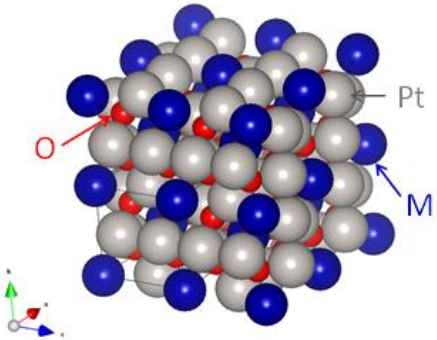
図 ADTによるPd/C, $Rh_{17}S_{15}$/CおよびRh$_2$P/Cコアの形態変化

Rh-S, Rh-Pコア:
ADTでも著しく安定

昨年までの結果

Co-Pt bronzeを検討

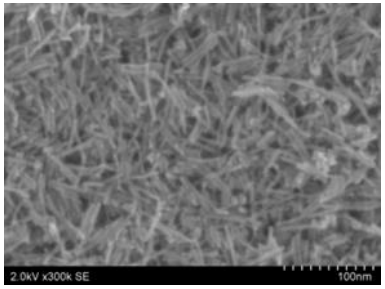
白金ブロンズ：MPt_3O_4（複合酸化物）



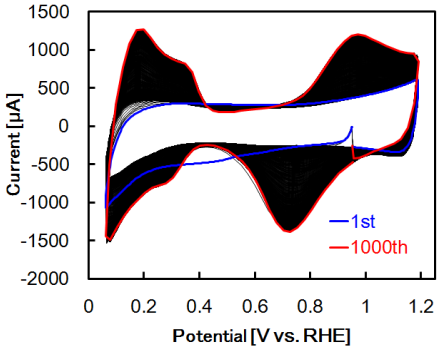
$Pm\bar{3}n$
a = 5.675 Å (M=Co)
($d_{Pt\text{-}Pt}$ = 2.834 Å)

Metal ions ：Li、Na、Mg、Ca、Zn、Cd、Co、Ni、etc...

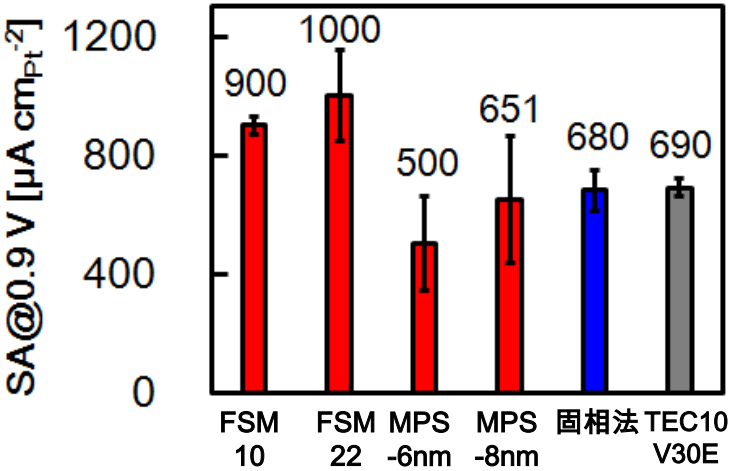
Siテンプレートで小粒径品合成



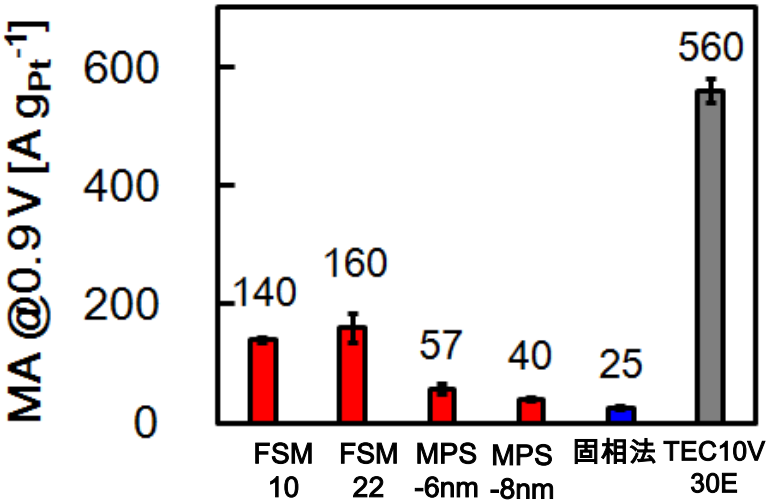
電位サイクルで活性化



小粒径品の比活性



小粒径品の重量活性



小粒径化で重量活性向上も、標準Pt/Cに届かず

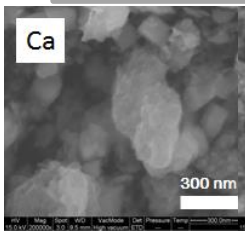
Co以外のブロンズの合成・評価

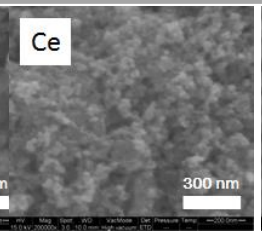
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lanthanoide	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Actinoid															

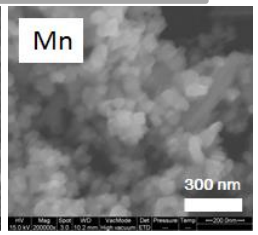
Lanthanoide	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinoid	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

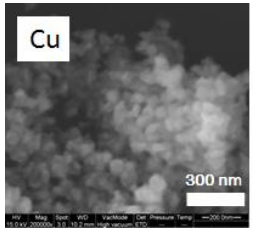
試作したがブロンズ相得られず

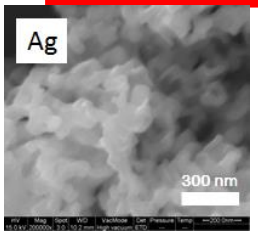
ブロンズ相作製成功

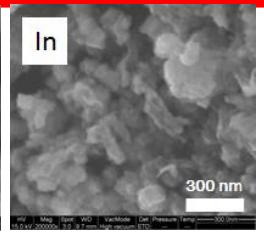




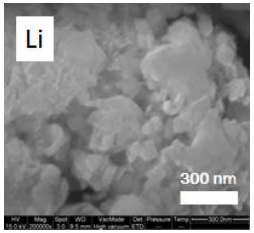


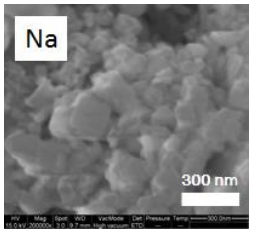






$$M(NO_3)_x \cdot yH_2O + PtO_2 \xrightarrow[\text{air : 1 L/min}]{\text{500 - 800 ºC, 5 h}} \text{M-Pt bronze+ Pt}_{metal}$$



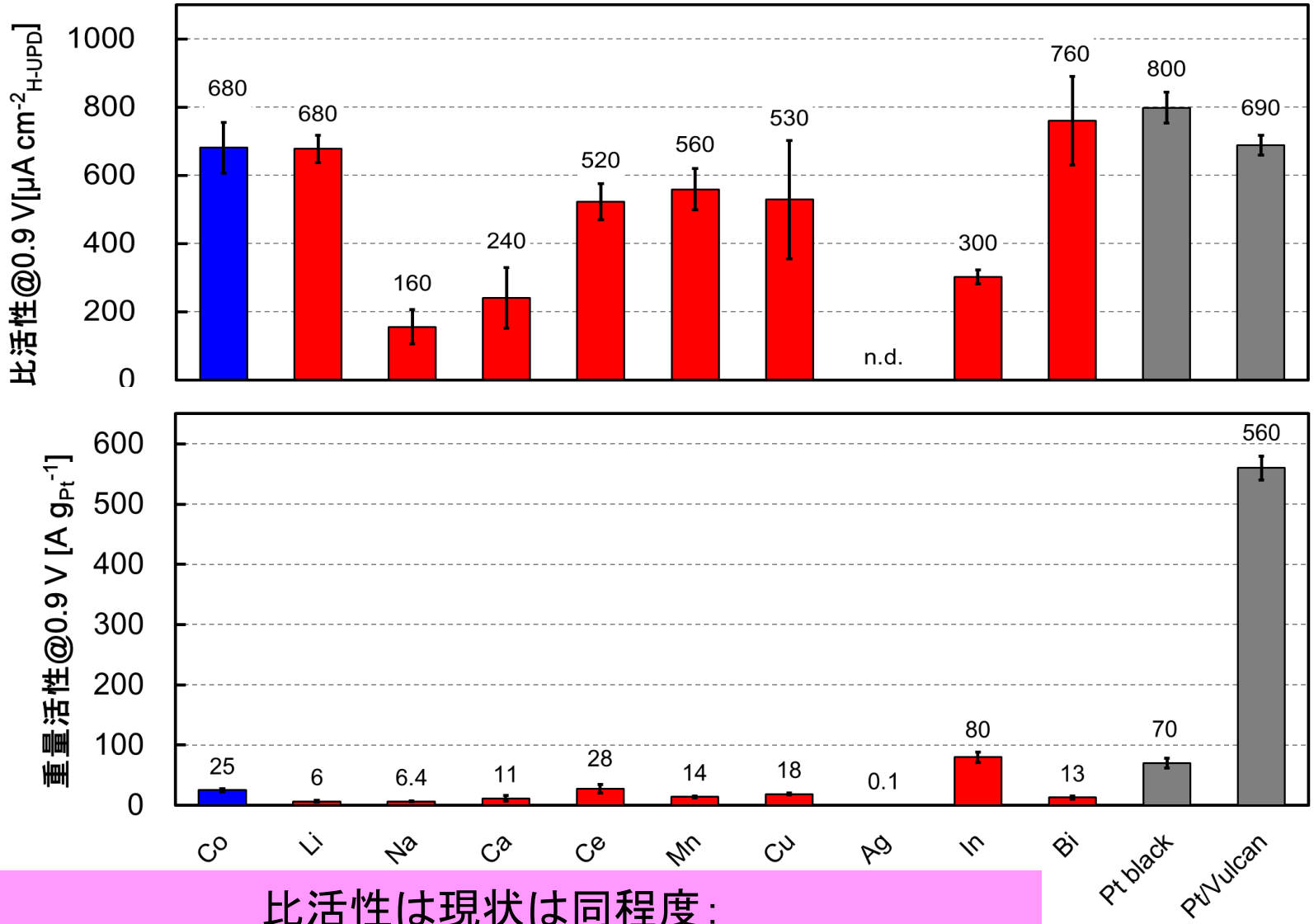


計10種でブロンズ相合成

C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中研）

Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

Co以外のブロンズのORR活性



比活性は現状は同程度：
添加元素の検討、Pt被覆率向上により高活性化を目指す

②新規コンセプト触媒開発

- 有機物表面修飾（表面疎水化）による水の表面吸着抑制による高活性化（と高耐久化）

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）

CHIBA UNIVERSITY

ADVANCED Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

開発の狙い

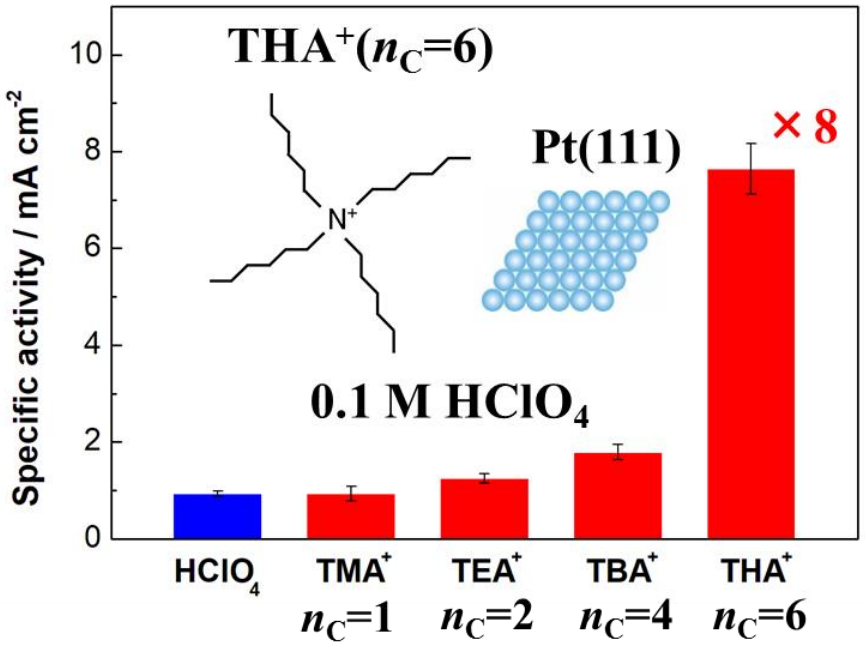
単結晶モデル電極を疎水性物質で修飾して水の構造を変化

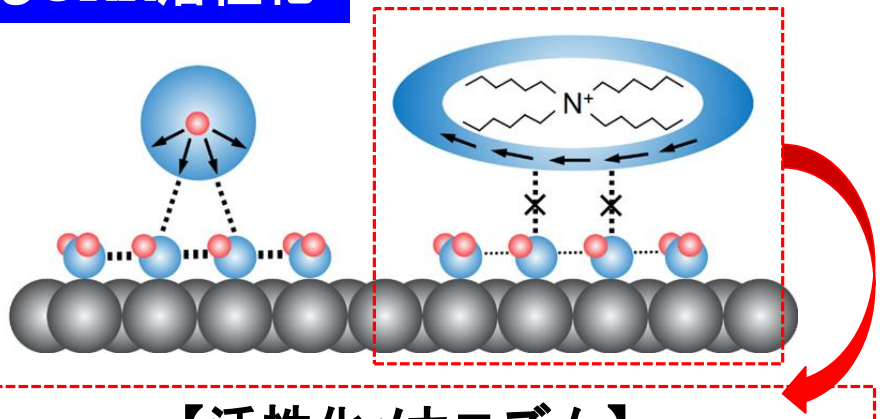
↓

(カソード) ORR活性化、(アノード) H_2O_2抑制

D1 四級アルキルアンモニウムカチオンによるORR活性化

昨年度の成果





【活性化メカニズム】

疎水性カチオンは周りの水(←)を排除

→ 水素結合が無くなりORR阻害種のPt酸化物が不安定化

→ ORR活性増大

アルキル鎖長n_Cが長いほどORR活性大

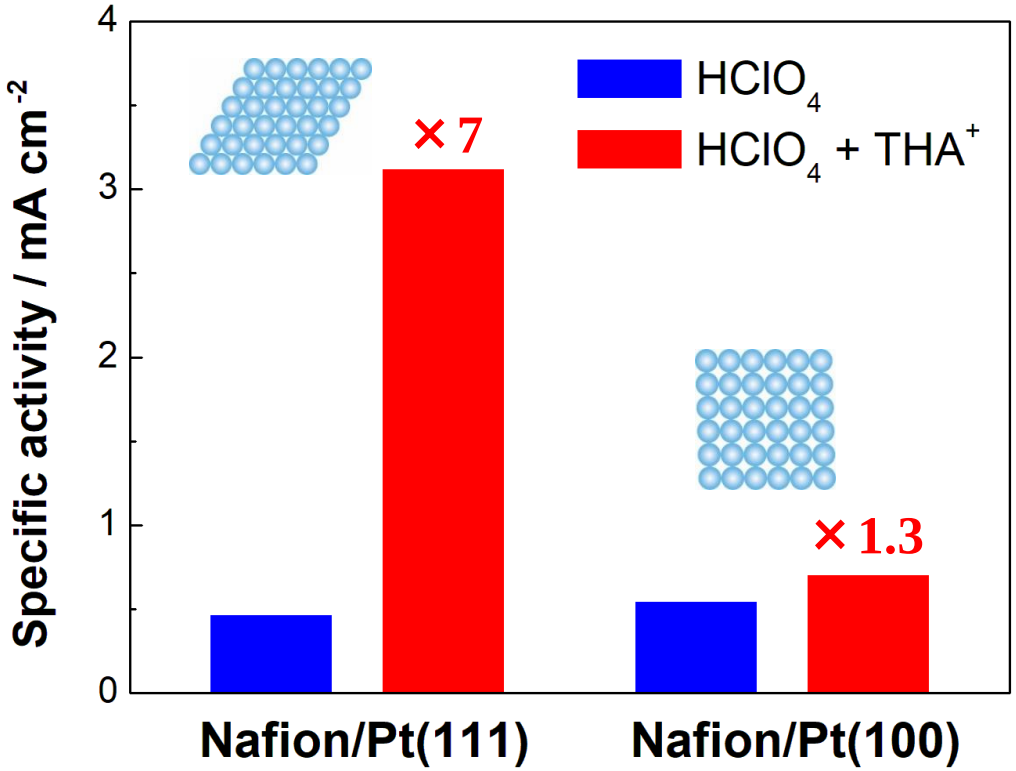
D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）

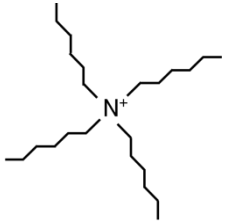
今年度

ナフィオン修飾した単結晶モデル電極をTHA^+で修飾

成果

THA^+修飾 → ナフィオン/Pt(111)のORR活性が7倍増大
ナフィオン/Pt(100)の活性は僅かに増加





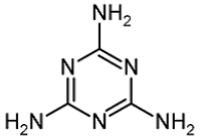
THA^+

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）

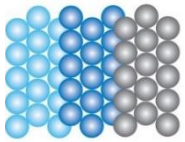
CHIBA UNIVERSITY

ADVANCED
Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

D2 芳香族骨格有機物によるORR高活性化



メラミン
産総研がORR高活性化作用を発見



Pt(331)面

裸で最大の
ORR活性

成果

- Pt(111)面：活性3倍増大
- Pt(331)面：活性2倍増大 → Pt(331)では最大の増大率

cf. THA^+/Pt(331)面：活性1.3倍増大

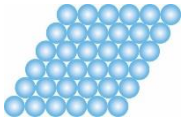
D3 H_2O_2を生成しない構造規整修飾アノードの開発 (2018年12月追加課題)

自動車メーカーの共通課題

アノード側に透過したO_2から生成するH_2O_2による膜の腐食
→ H_2O_2を生成しないアノード触媒の開発が必要

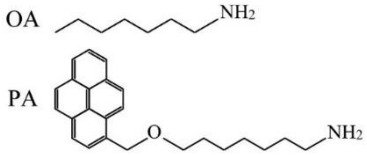
成果

H_2O_2生成を抑制し，HORを失活させない単結晶面と有機物の組み合わせ：



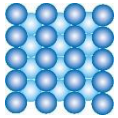
Pt(111)

＋



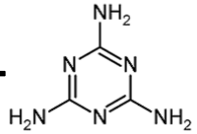
アルキルアミン

H_2O_2選択率
0.73 → 0.08



Pt(110)

＋

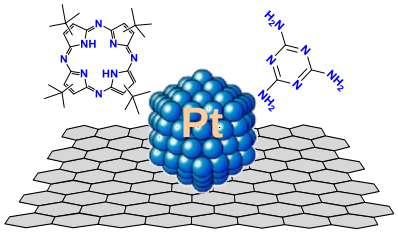


メラミン

H_2O_2選択率
0.10 → 0.05

酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発
有機物修飾によるPt/C触媒の高活性化

（産業技術総合研究所）

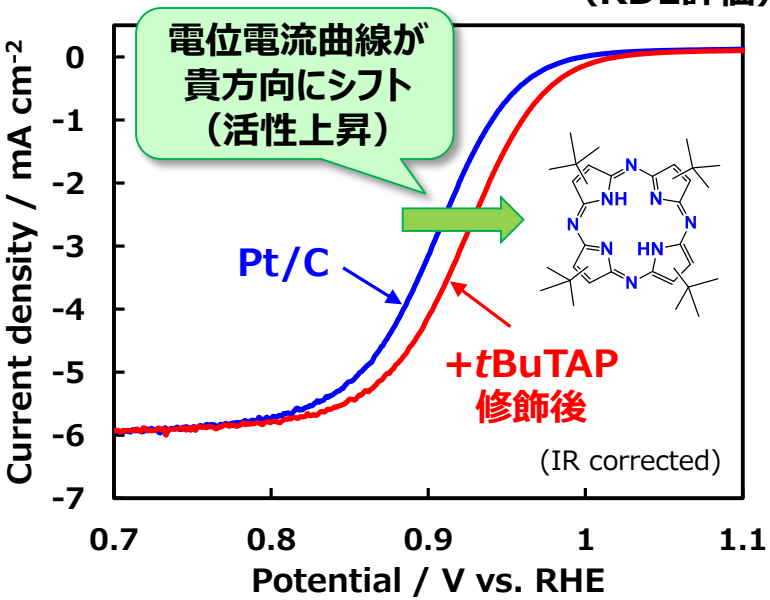


実触媒（白金ナノ粒子担持カーボン）の活性を上昇させる有機物を探索

「テトラアザポルフィリン(*t*BuTAP)類」及び「メラミン類」等、一部のN含有芳香族化合物が白金触媒のORR活性を特異的に上昇させることを発見

*t*BuTAPによるPt/Cの活性向上効果

（RDE評価）

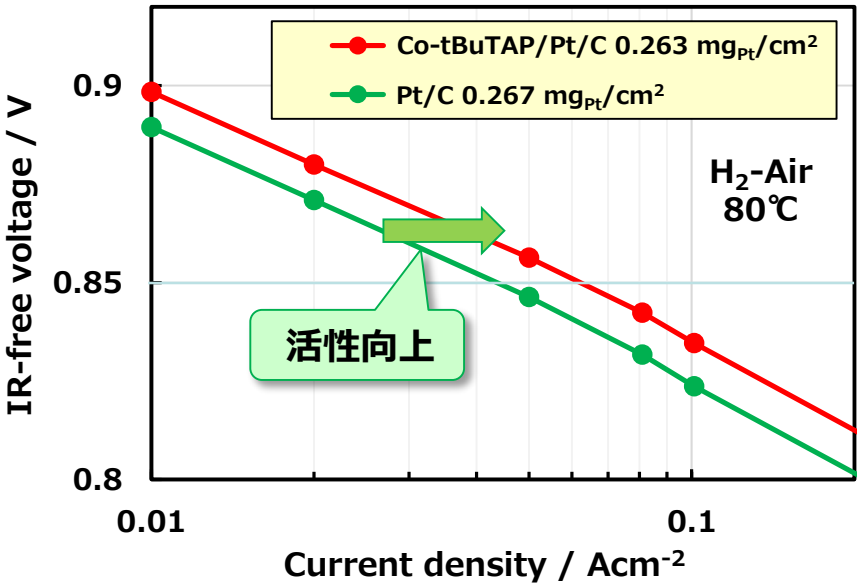


質量活性@0.9V	
Pt/C	380 A/g_{Pt}
Pt/C + *t*BuTAP	764 A/g_{Pt}

（×2.0 活性向上）

Co-*t*BuTAPによるPt/Cの活性向上効果

（MEA評価）



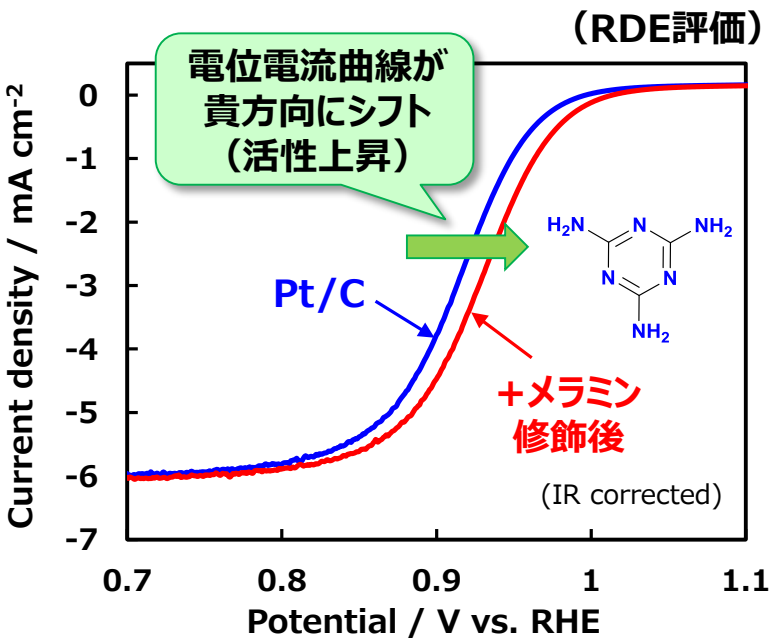
0.85Vでの活性はPt/C触媒の1.4倍（@山梨県産業技術センター）

有機物修飾によるPt/C触媒の高活性化

（産業技術総合研究所）

メラミン／メラミンポリマーによるPt/Cの活性向上効果

メラミン修飾

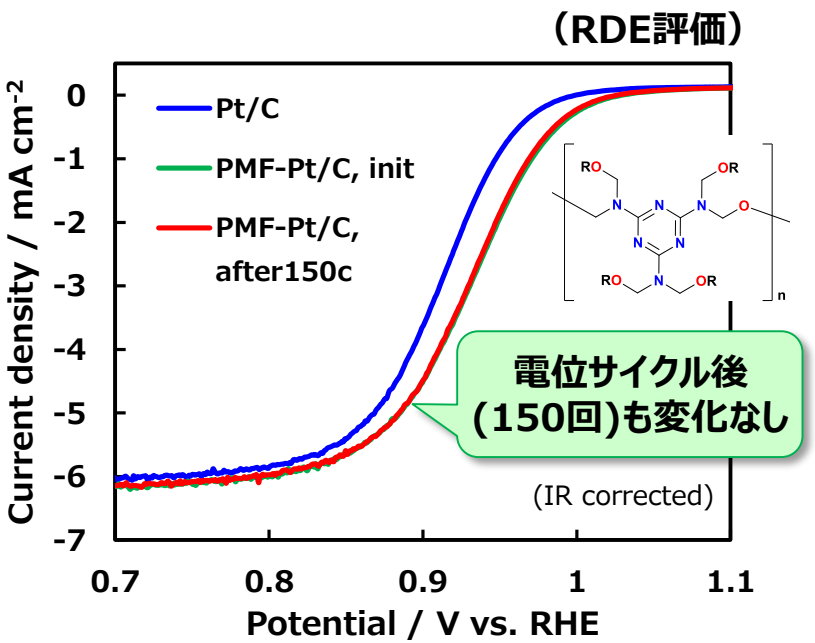


質量活性@0.9V

Pt/C	577 A/g_{Pt}
Pt/C + メラミン	957 A/g_{Pt}

（×1.7 活性向上）

メラミンポリマー（PMF）修飾

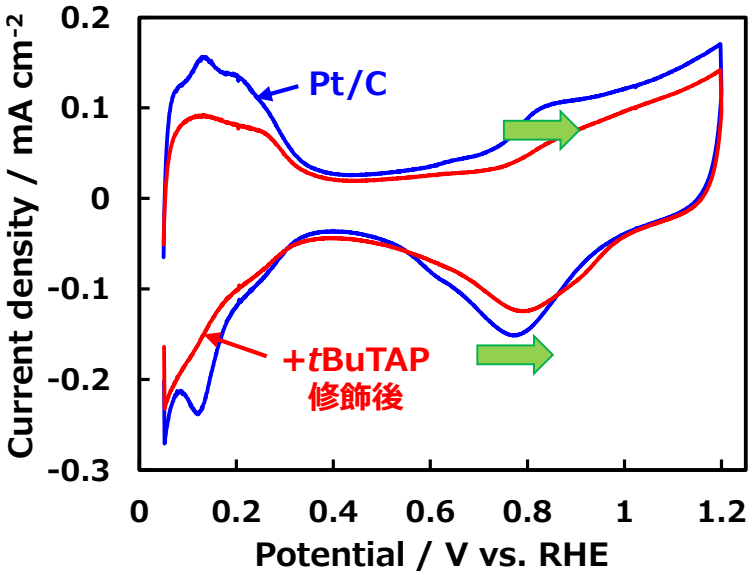


メラミンをポリマー化することにより、
安定性が向上

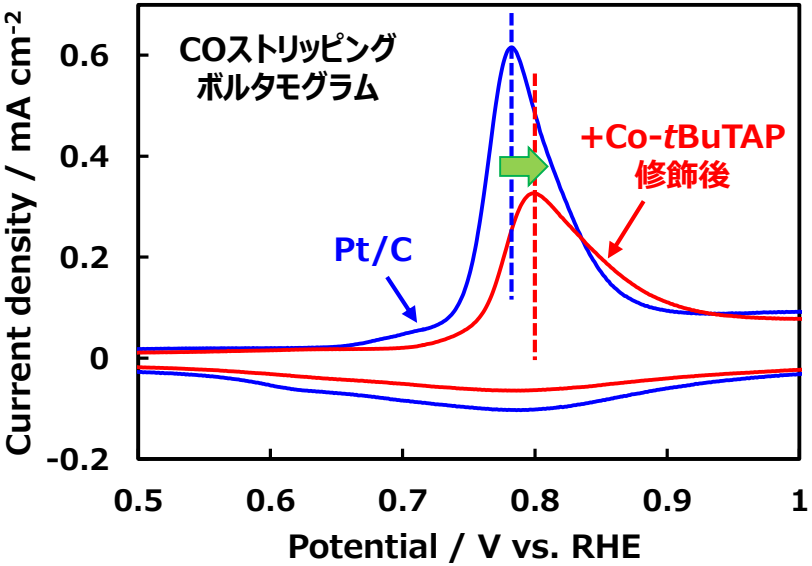
有機物修飾による活性化メカニズム

Pt/Cに対する有機物修飾の効果

***t*BuTAP修飾によりPtOH等の含酸素種redoxピークが明確に正シフト**

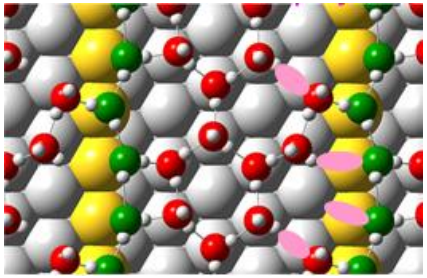


Co-*t*BuTAP修飾によりCOストリッピングピーク電位が明確に正シフト



Pt表面の有機物によりOH_{ad}-H_2O吸着構造が不安定化し、OH_{ad}生成が抑制（高電位化）されたことを示唆

PtOH等の被覆率が低下し、有効なORR活性サイトが増加



Pt(111)面上の水の吸着構造

コアシェル触媒への有機物修飾の相乗効果

（同志社大学／産総研）

メラミン修飾によるPt/Pd/Cコアシェル触媒の活性向上効果

（ハーフセル評価）

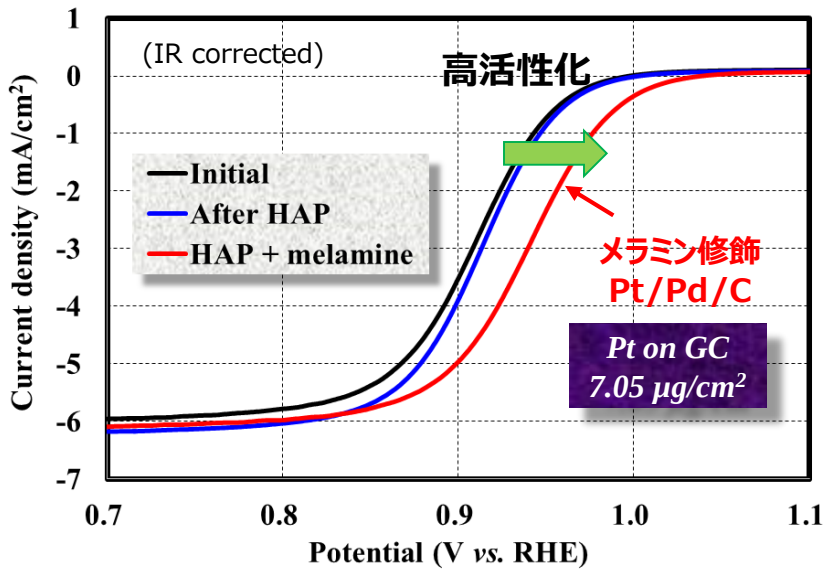


Fig. LSVs of Pt/Pd/C catalysts.

Pt:Pd:C = 18:21:61 (wt%)

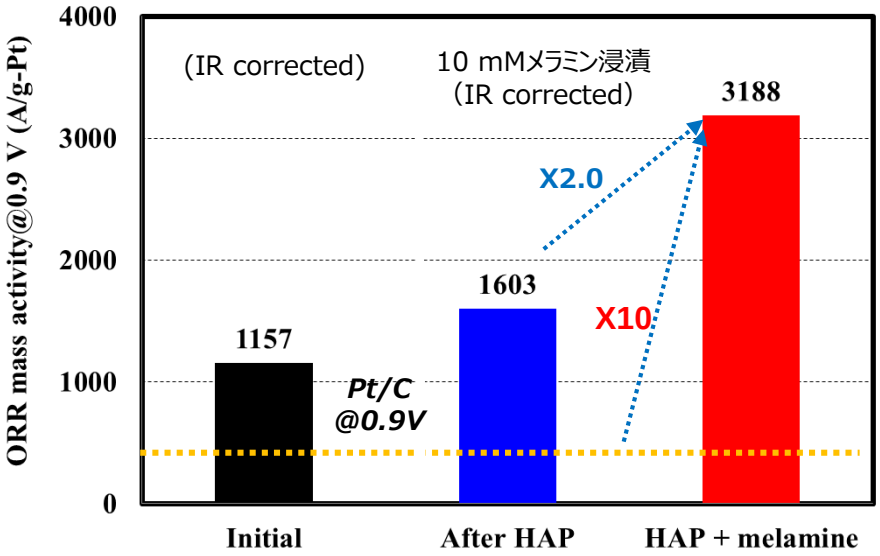


Fig. MA change of Pt/Pd/C catalyst with HAP &ML decoration.

- Pt/Pd/C触媒（高活性化処理済）にメラミン修飾を行うことにより、約3188 A/g-Pt@0.9V（ x 10 vs Pt/C, x 2.0 vs Pt/Pd/C）に向上（ハーフセル）。
- 有機物修飾によるORR活性化は、Pt/C触媒だけでなく高活性なPt/Pd/Cコアシェル触媒に対しても同様に有効。両技術の融合により、相乗的・効果的にORR活性の向上が可能であり、カソード触媒の飛躍的な高活性化（低白金化）が期待できる。

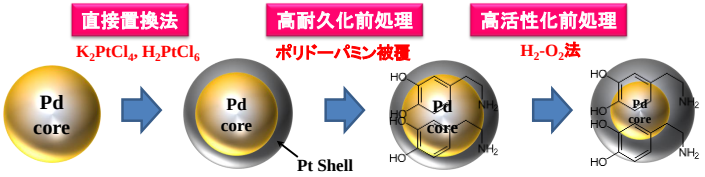
Pt電子構造の最適化＋表面酸化物（PtOH）の抑制 ⇒ 相乗効果による高活性化

プロジェクト成果まとめ

Advanced Technologies for Reduction in Pt Usage

①Pt/Pd/Cコアシェル触媒 → 2025年型FCVへの採用

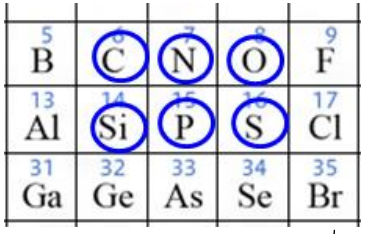
- 量産に適する製造法として「直接置換法⇒ポリドーパミン被覆⇒H_2-O_2高活性化処理」を開発、活性×耐久性指標10倍以上を見通し、単セルでもPt/Cの2.4倍の高活性を実証
- 開発した製造法を実用化プロ（石福金属興業）に技術移転
  ⇒2025年型FCV触媒への採用をめざして、
  サンプルワークを進行中、社内で量産化も検討中

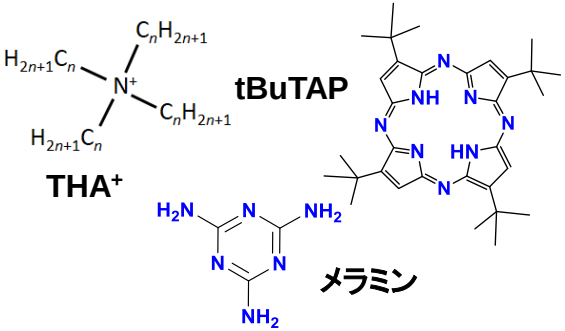


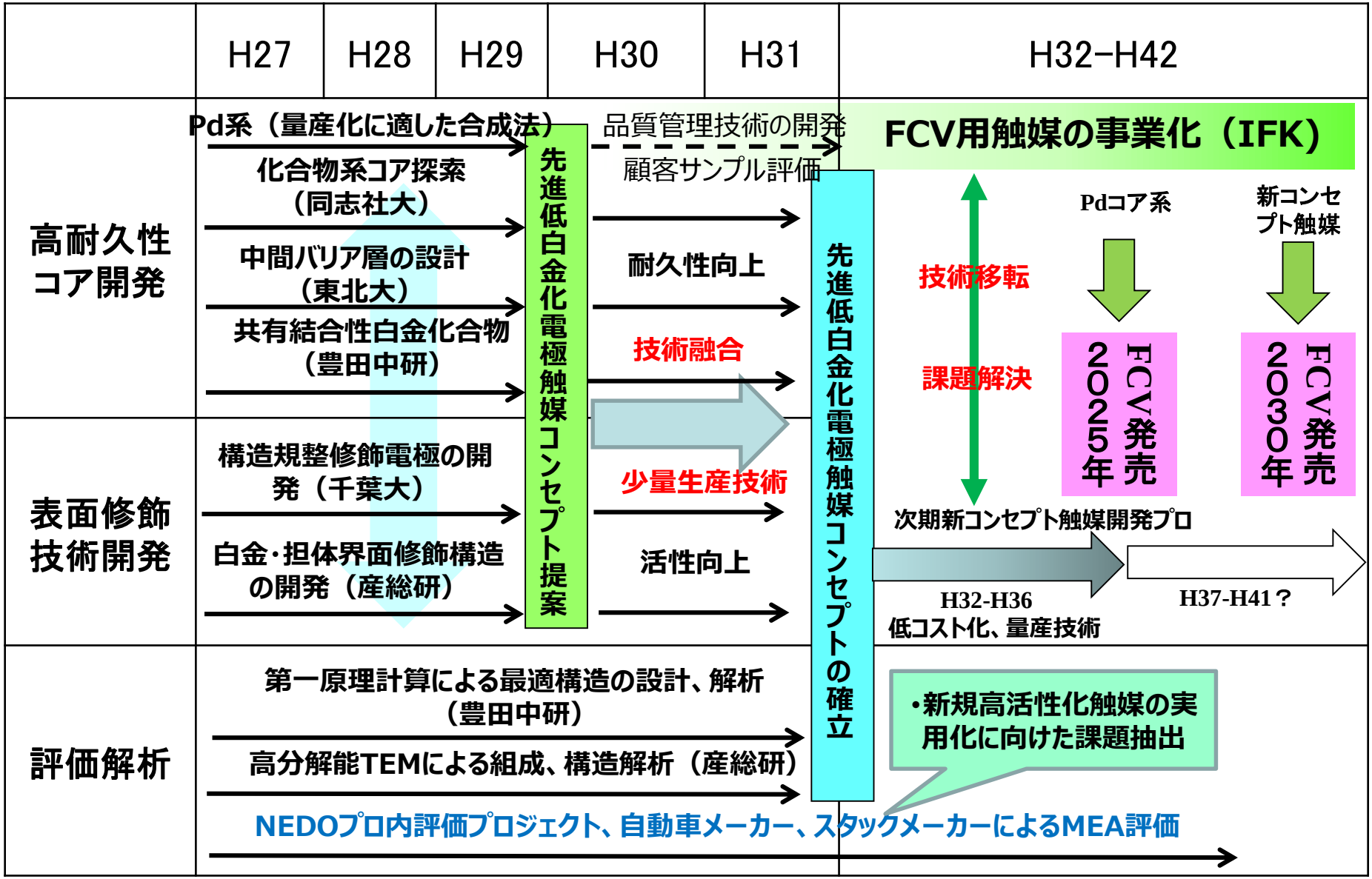
②新規コンセプト開発 → 2030年型FCVへの採用

- 高耐久性コアとして種々の金属化合物コアを検討し、新規Ta-C, Zr-N, Rh-S, Rh-P, 白金ブロンズコア等を開発、金属化合物コアコンセプトを確立
- 表面修飾剤として、THA^+、tBuTAP、メラミン（ポリマー）などを開発、窒素含有有機物修飾による高活性化コンセプトを確立。Pt/Pd/Cコアシェルとメラミンの組み合わせでPt/Cの活性の10倍を達成。
- 有機物表面修飾による水の排除は2040年究極目標（120℃、0.85V）達成に向けた重要な技術

金属化合物コアの探索





高活性化が可能な有機物

プロジェクト開発スケジュール