2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.FC2-6

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／I　普及拡大基盤技術開発／非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析

国立大学法人　東京工業大学

2019年7月19日

事業概要

1. 期間　　開始 :平成29年3月　　終了（予定）:令和2年2月

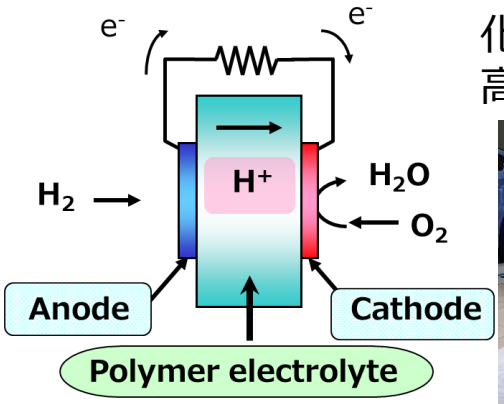
2. 最終目標

実施項目	目標
①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立	RRDEボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特にFe/N/C系以外の触媒（酸化物系やPt/C系）に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。
②カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価・解析と性能予測	カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良によるMEAの性能向上が予測できる手法を確立すること。
③カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明	*in-situ*放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。
④非白金触媒開発技術検討会の開催	酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。

3.成果・進捗概要

実施項目	目標
①	４種類の酸素還元触媒反応の解析に成功した。酸性条件下でのFe/N/C系と塩基性条件下のN/C系触媒はかなりの割合で2+2電子還元により酸素還元が進行するのに対し、酸性条件下のN/C系触媒、および塩基性条件下のFe/N/C系触媒は、それぞれ2電子還元と4電子還元に選択的であることが明らかとなった。
②	無次元モジュラス法によるモデル解析と、性能予測に成功した。
③	Spring-8 BL36XUでのin-situ測定などを実施し、Fe/N/C系触媒の劣化要因を明らかにした。
④	評価法に関する情報交換、ハイブリッド触媒の検討など、多くの知見を共有した。

背景



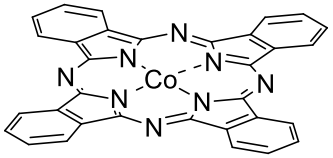
化学エネルギーを直接電力に変換
高いエネルギー変換効率を望める

TOYOTA MIRAI
US$57,400

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

非熱処理タイプ

- JasinskiがCoPcの酸素還元活性を報告



Coフタロシアニン

Jasinski, *Nature* 201 (1964) 1212.

酸性下では不安定
（中心金属の溶出）

熱処理タイプ

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

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

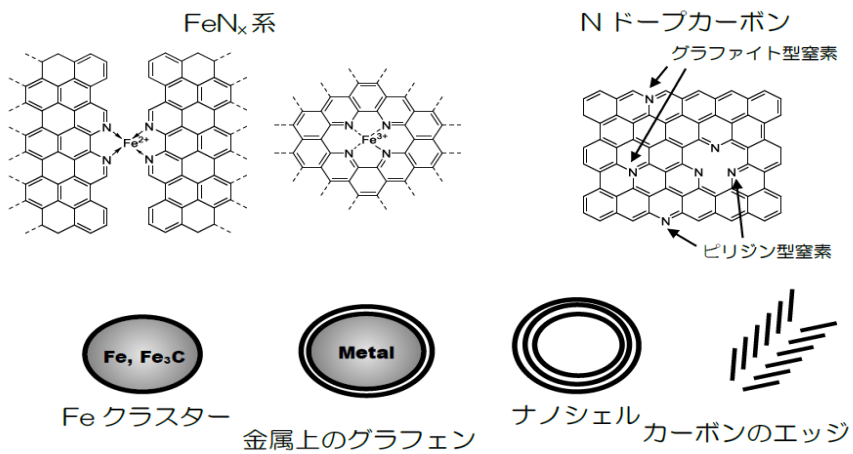
酸性条件下で働く触媒としては、これまで熱処理タイプの開発競争が盛んである
（北米、日本、EUに加え最近は中国でも）

Fe/N/C系触媒の研究開発動向

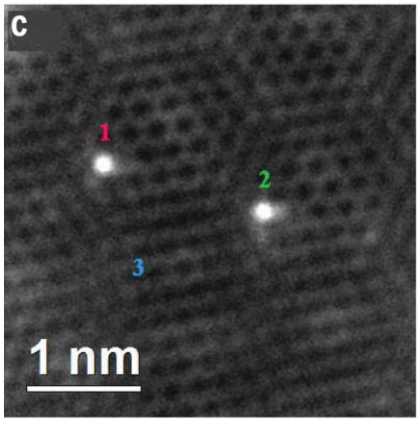
Tokyo Tech

グループ（地域）	Fe源 N源	形態制御 多孔化法	I-V出力 80℃ 加圧空気下	文献（発表年）
東工大（日本）	鉄acac錯体 ポリイミド	ポリイミド微粒子 アンモニア賦活	0.46 V@1 A cm^{-2}	Sci. Rep. (2016)
Dodelet（カナダ）	酢酸鉄 Phen[a]+ZIF-8	ZIF-8+ボールミル アンモニア賦活	0.5 V@0.7 A cm^{-2}	Nat. Commun. (2011)
Mukerjee（米国）	酢酸鉄 Phen[a]+ZIF-8	ZIF-8 アンモニア賦活	0.44 V@1 A cm^{-2}	Nat. Commun. (2016)
日清紡-バラード（日本・カナダ）	鉄粉 PAN[b]+ZIF-8	ZIF-8+ボールミル	0.53 V@1 A cm^{-2}	Sci. Adv. (2018)

[a]1-10フェナントロリン，[b]ポリアクリロニトリル



これまで提案された様々な活性点構造



Chung *et al.*, *Science* **357**, 479–484 (2017)

FeNx構造の直接観察?

実施体制

Tokyo Tech

目的：カーボン系非白金触媒の革新的高機能化に繋がる知見を提供する

H27-H29 「触媒・電解質・ＭＥＡ内部現象の高度に連成した解析、セル評価」の実施項目
A⑧ 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立　として実施

H30-R01 非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（カーボン系）

本NEDO事業

東京工業大学
実施場所：大岡山キャンパス（南８号館、南２号館）
研究項目：①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立
②カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価・解析と性能予測
③カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明
④非白金触媒開発技術検討会の開催

他のNEDO事業

②、③で連携

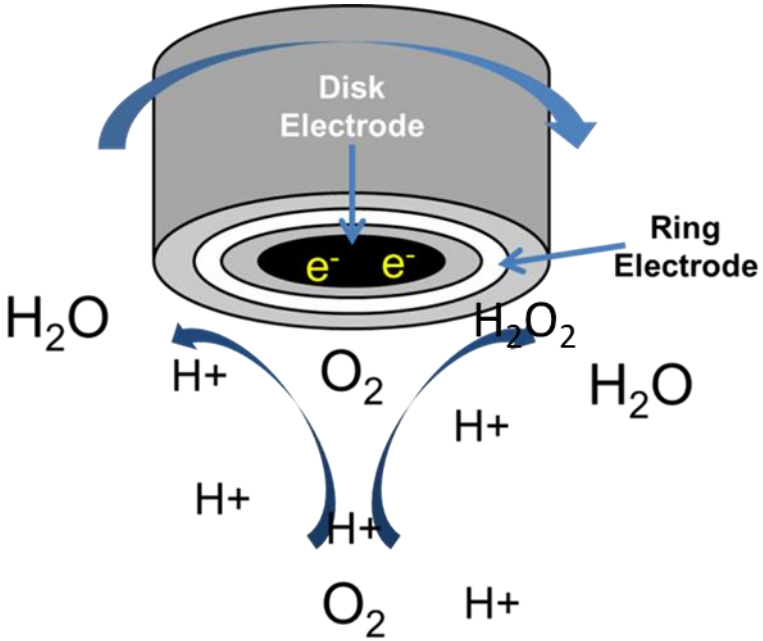
①、④で連携

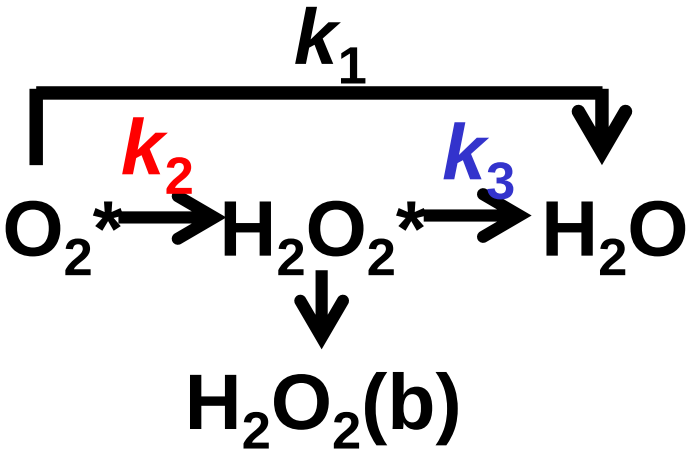
FC-Cubicほか
「MEA性能創出技術開発」

横浜国立大学ほか
「非白金系（酸化物系）触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」

実施項目①

	最終目標（H31年度末）	進捗・成果
①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立	RRDEボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特にFe/N/C系以外の触媒（酸化物系やPt/C系）に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。	４種類の酸素還元触媒反応の解析に成功した。酸性条件下でのFe/N/C系と塩基性条件下のN/C系触媒はかなりの割合で2+2電子還元により酸素還元が進行するのに対し、酸性条件下のN/C系触媒、および塩基性条件下のFe/N/C系触媒は、それぞれ2電子還元と4電子還元に選択的であることが明らかとなった。





- みかけ上はほぼ４電子還元
- ただし本質的には？

本事業で開発した手法

Tokyo Tech

1. ORRの回転数依存性のデータに依らない新規解析手法の開発（精度向上）

ORR測定　　H_2O_2ボルタンメトリー　　捕捉率Nの測定

⇩

ORRの限界電流，H_2O_2のKLプロットを用いてA, Z_2, k_3'を算出
（Z_2は文献や他の触媒の測定から引用しても良い）

⇩

それぞれの電位，回転数において下記式に測定値を代入すればI_1', I_2', I_3', k_1', k_2'が求まる．

$$I_1' = I_d - \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1+\frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}$$

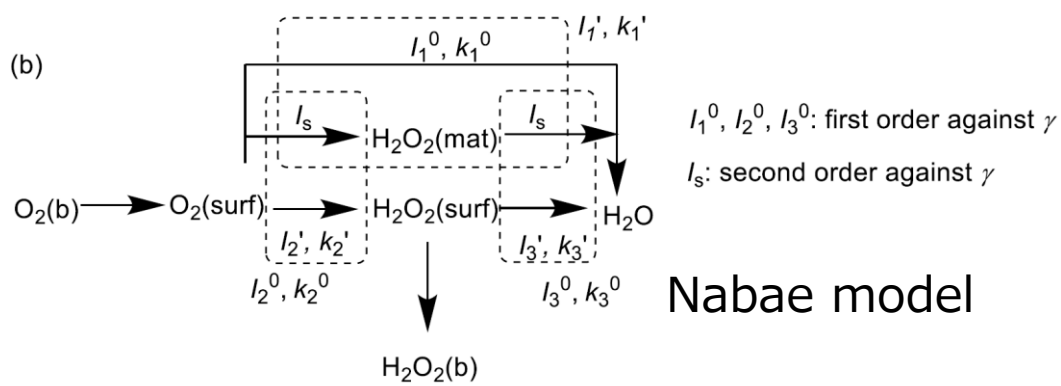
$$I_2' = \frac{1}{2}\left(\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1+\frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

$$I_3' = \frac{1}{2}\left(-\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1+\frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

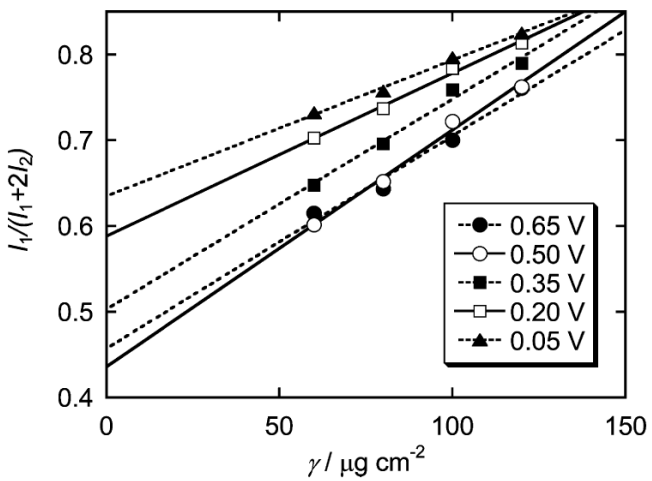
$$\frac{1}{k_1'} = \frac{4AFC_{O_2}}{I_1'} - \frac{1+\frac{2I_2'}{I_1'}}{Z_1\omega^{\frac{1}{2}}}$$

$$k_2' = \frac{2I_2'}{I_1'}k_1'$$

2. 触媒塗布量依存性による逐次還元パスの補正（I_1過大評価の解消）



Nabae model

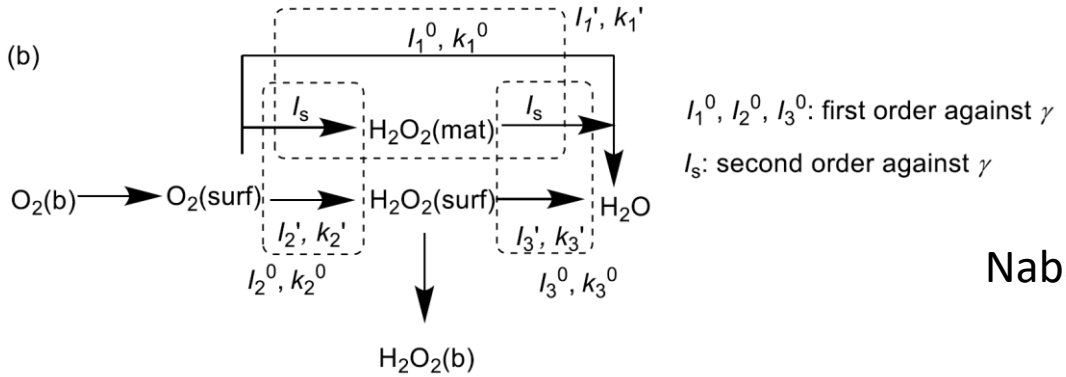


Muthukrishnan & Nabae, *J. Phys. Chem. C* (2016) 120, 22515.

実施内容

酸性条件下のFe/N/C触媒で実証した新規RRDE法を、酸性条件下のN/C触媒、および塩基性条件下のFe/N/C触媒とN/C触媒に適用し、酸素還元反応スキームの違いを明確にした。

	Fe/N/C触媒	N/C触媒
0.5 M H_2SO_4	H27-H29	**H30-R01**
0.1 M KOH	**H30-R01**	**H30-R01**



Nabae model

実験手順

Tokyo Tech

RRDE上に触媒を塗布

実験を通して、同一の触媒塗布済みRRDEを使う

↓

ORR測定

0.5 M H_2SO_4, $N_2 \rightarrow O_2$; 1600 rpm

↓

電極表面洗浄，電解液入れ替え

H_2O_2ボルタンメトリー

2.5 mM H_2O_2 in 0.5 M H_2SO_4,
400, 900, 1600, 2500, 3600 rpm; Anodic scan
（Z_2が分かっているなら1600 rpmのみで良い）

↓

酸化還元滴定

$KMnO_4$による滴定でH_2O_2の濃度を確認

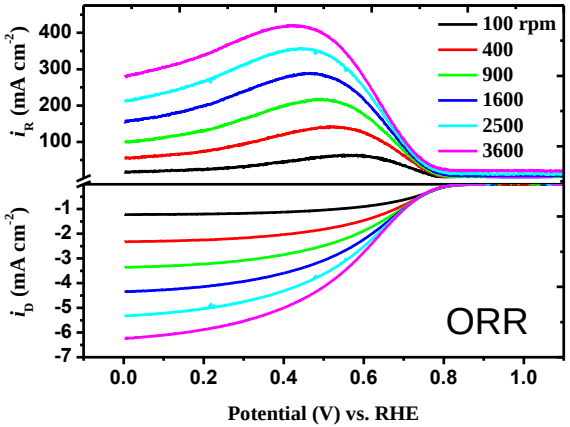
↓

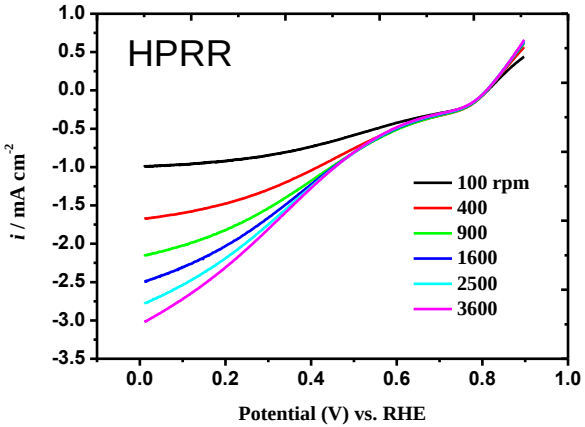
電極表面洗浄，電解液入れ替え

捕捉率Nの測定

2 mMの$FeCl_3$を添加し，捕捉率の測定

Fe/N/C in acid

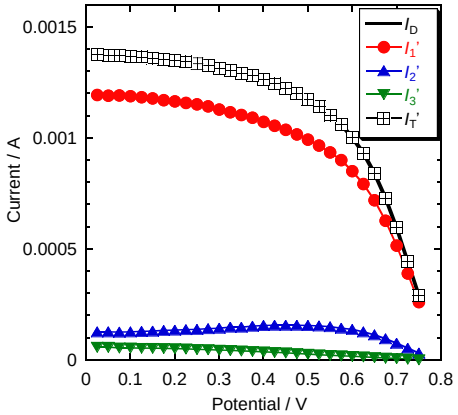


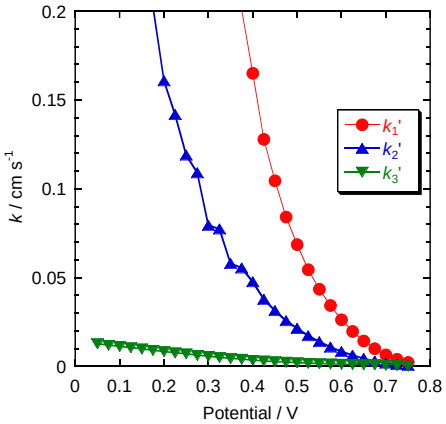


HPRRからk_3'を算出

$$I_2' = \frac{1}{2}\left(\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1 + \frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

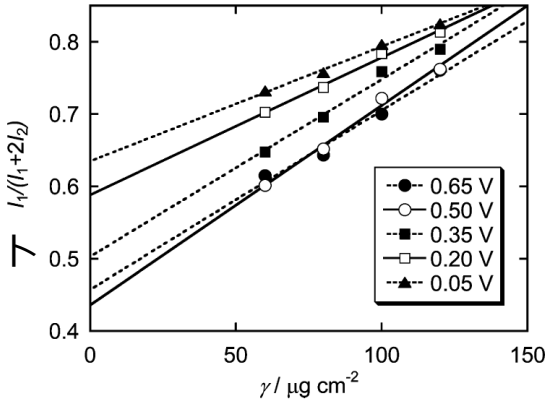
I_1', I_3', k_1', k_2'も同様に計算



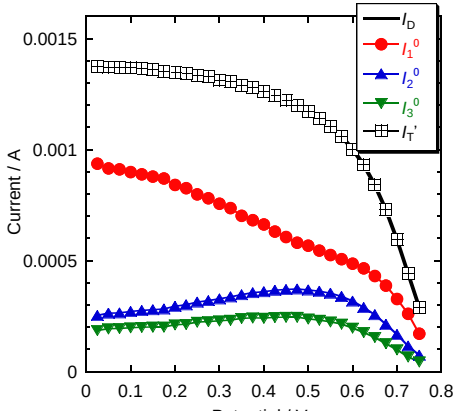


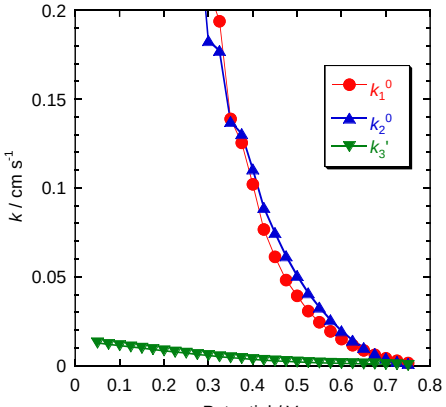
触媒塗布量依存性

$I_1/(I_1+2I_2)$をプロット



切片から内訳を再計算

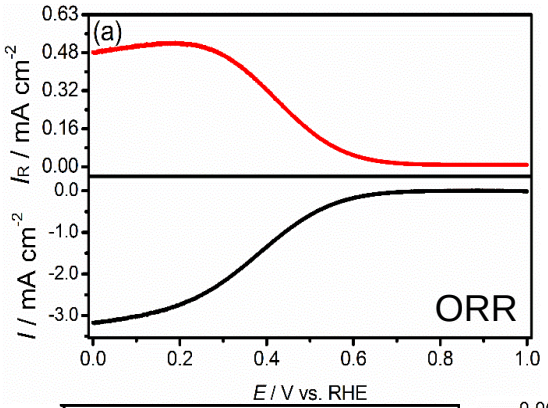


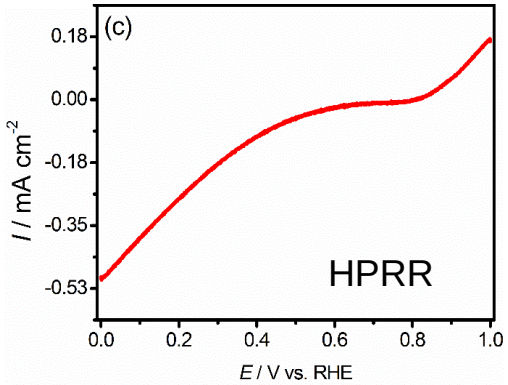


- I_1の寄与は50%程度
- ただし細孔内の2+2電子還元は分離されていない。

Muthukrishnan & Nabae, *J. Phys. Chem. C* (2016) 120, 22515.

N/C in acid

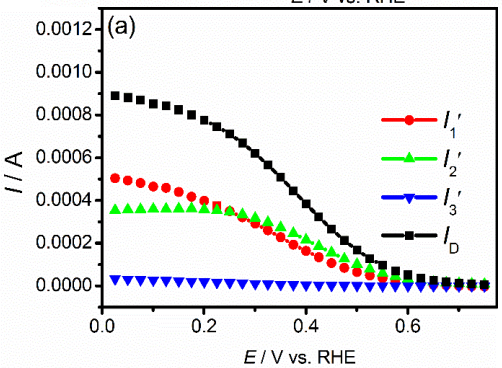


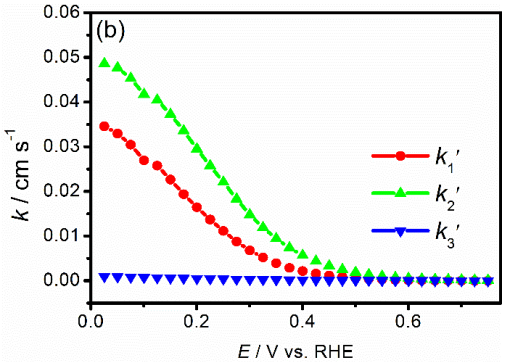


HPRRからk_3'を算出

$$I_2' = \frac{1}{2}\left(\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1 + \frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

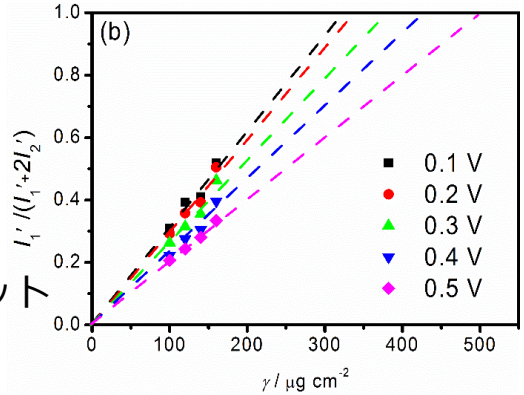
I_1', I_3', k_1', k_2'も同様に計算

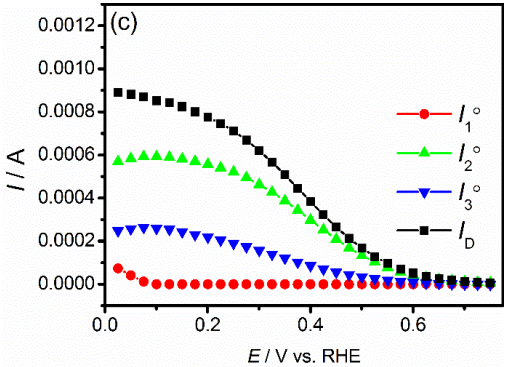


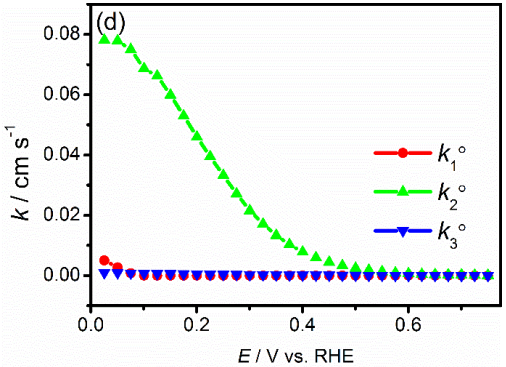


触媒塗布量依存性

$I_1/(I_1+2I_2)$をプロット





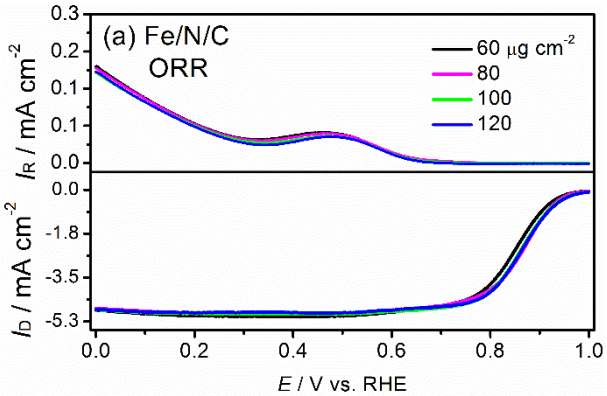


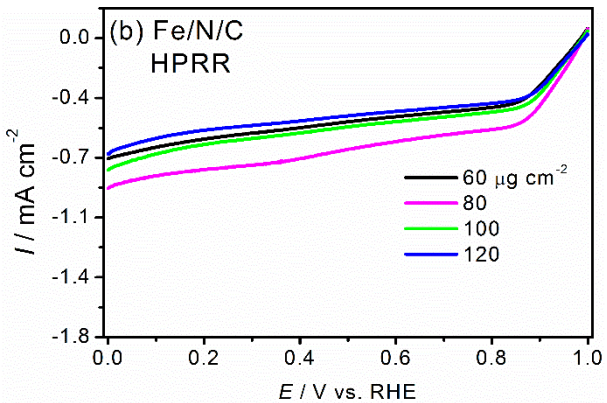
切片から内訳を再計算

- 完全にk_2選択的

Wu et al., *J. Phys. Chem. C* (2019) 123, 4590.

Fe/N/C in base

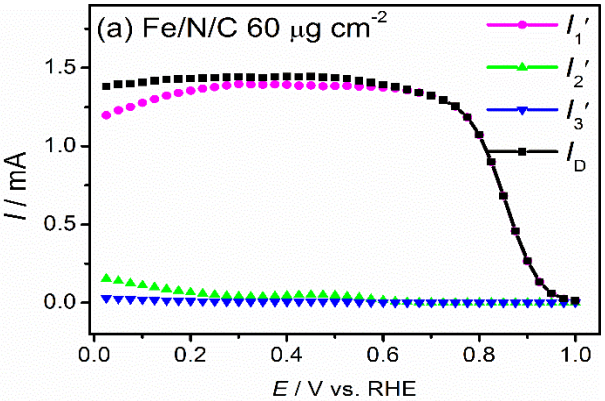


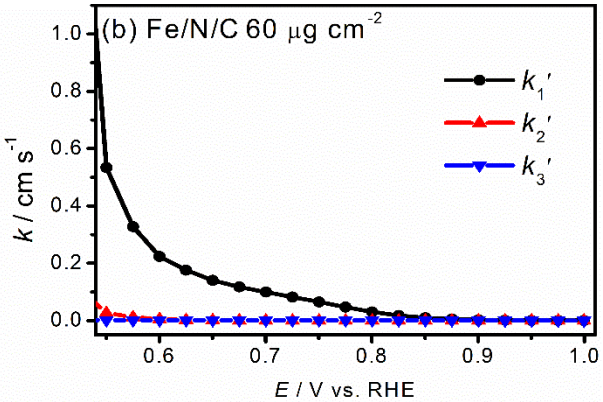


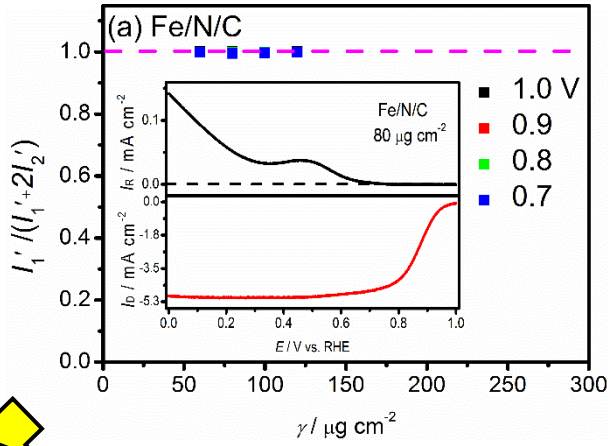
HPRRからk_3'を算出

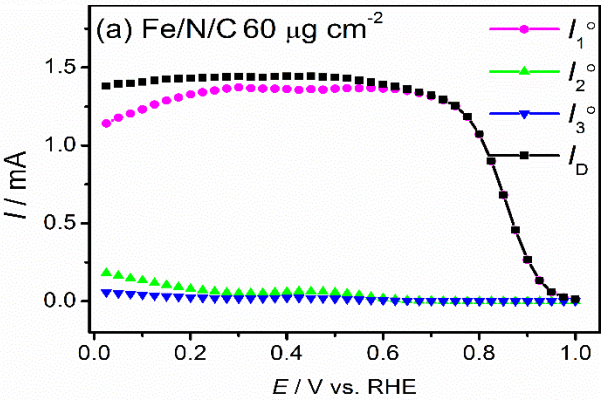
$$I_2' = \frac{1}{2}\left(\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1 + \frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

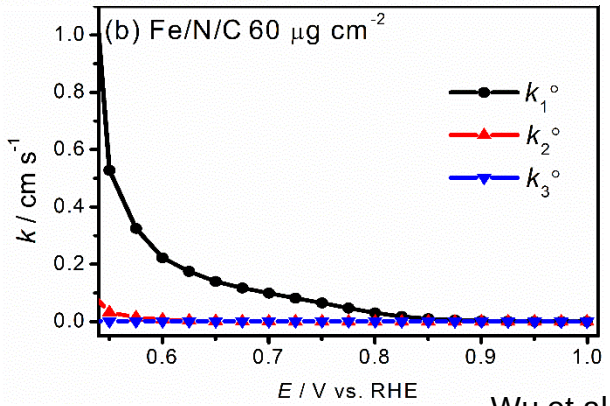
I_1', I_3', k_1', k_2'も同様に計算







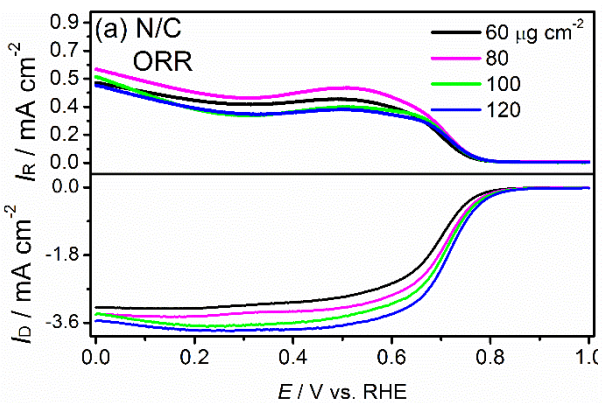


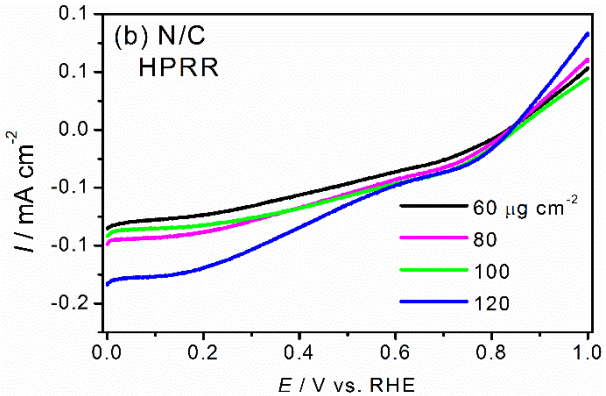


本物の4電子還元

Wu et al., *Electrochimica Acta*, accepted.

N/C in base

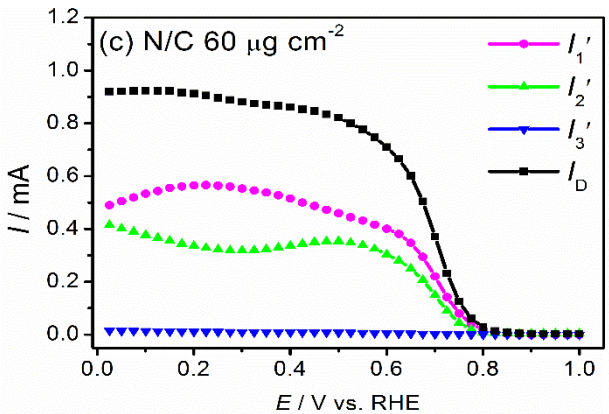


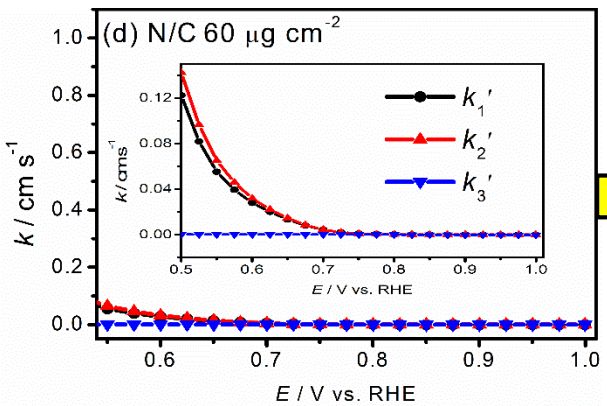


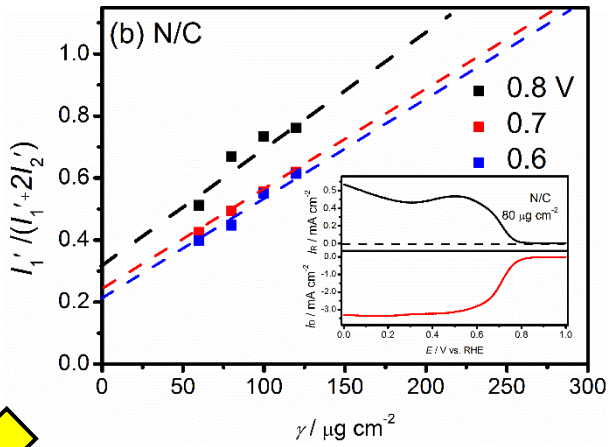
HPRRからk_3'を算出

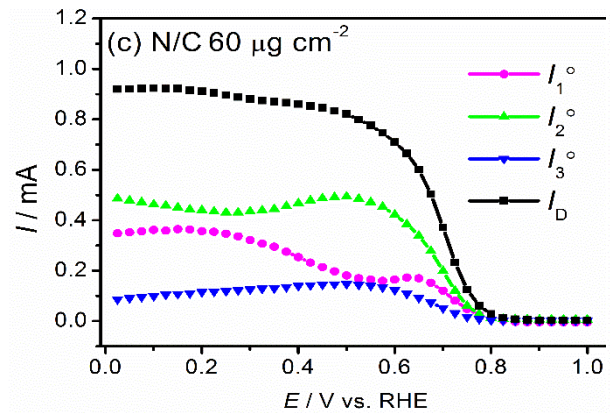
$$I_2' = \frac{1}{2}\left(\frac{I_r}{N} + \sqrt{\left(\frac{I_r}{N}\right)^2\left(1 + \frac{4k_3'}{Z_2\omega^{\frac{1}{2}}}\right)}\right)$$

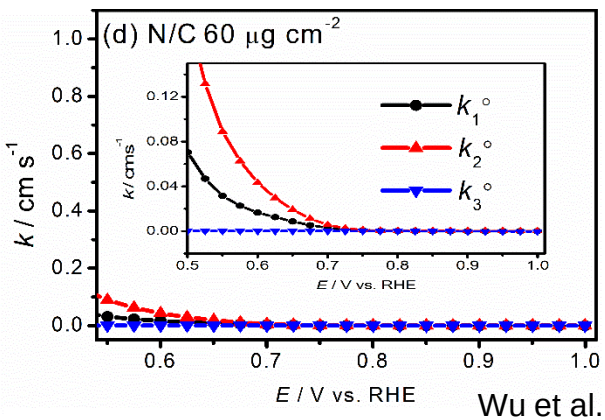
I_1', I_3', k_1', k_2'も同様に計算











- Fe/N/C in acidに類似
- 2+2電子還元

Wu et al., *Electrochimica Acta*, accepted.

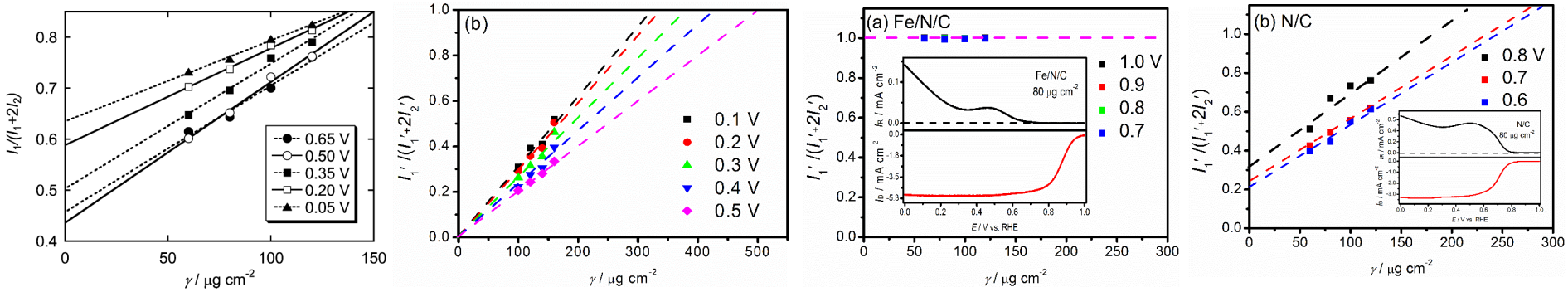
実施項目①まとめ

Tokyo Tech

新規RRDE法を、酸性および塩基性条件下のFe/N/C系触媒とN/C触媒に適用し、反応スキームの違いを明らかにした

$I_1/(I_1+2I_2)$の触媒塗布量依存性

Fe/N/C in acid　　N/C in acid　　Fe/N/C in base　　N/C in base



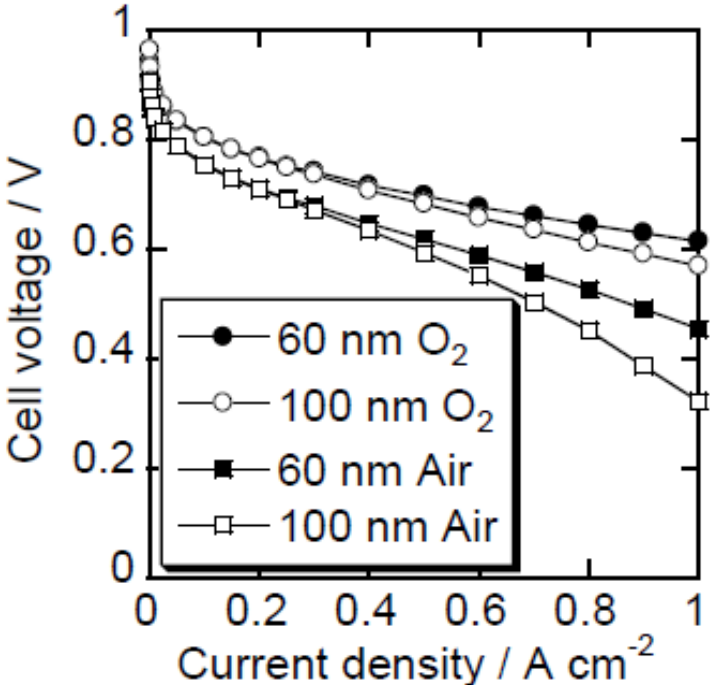
	Fe/N/C catalyst	N/C catalyst
0.5 M H_2SO_4	2+2 electron Fairly fast k_3	2+2 electron Extremely slow k_3
0.1 M KOH	Direct 4 electron	2+2 electron Fairly fast k_3

Muthukrishnan & Nabae, *J. Phys. Chem. C* (2016) 120, 22515.
Wu et al., *J. Phys. Chem. C* (2019) 123, 4590.
Wu et al., *Electrochimica Acta*, accepted.

実施項目②

Tokyo Tech

	最終目標（H31年度末）	進捗・成果
②カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価・解析と性能予測	カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良によるMEAの性能向上が予測できる手法を確立すること。	無次元モジュラス法によるモデル解析と、性能予測に成功した。



Temp.: 80ºC; Electrolyte: : Nafion NR211,
Cathode: Fe/N/C catalyst 4 mg cm^{-2}, O_2 or Air 0.2 MPa,
Anode: PtRu/C (0.4 mg-PtRu cm^{-2}), H_2 0.2 MPa.

Nabae et al., *Scientific Reports*, 6, 23276 (2016).

どのくらい性能向上余地があるのか？
活性点密度を何倍にすればいいのか？

無次元モジュラス法

MEA性能創出技術開発事業で京都大学により確立された解析手法
東工大で取得したI-V曲線の解析を日本自動車研究所（JARI）に依頼

$P_O^{(C)}{}_m$ ：ペクレ数

$$P_{O\,m}^{(C)} = \frac{\delta^{(C)} N_A^{(M)}}{C_g D_{eO}},$$

$M_O^{(C)}{}_m$ ：チーレ数

$$M_{O\,m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{\frac{k_{vcm} P}{C_g D_{eO}}}.$$

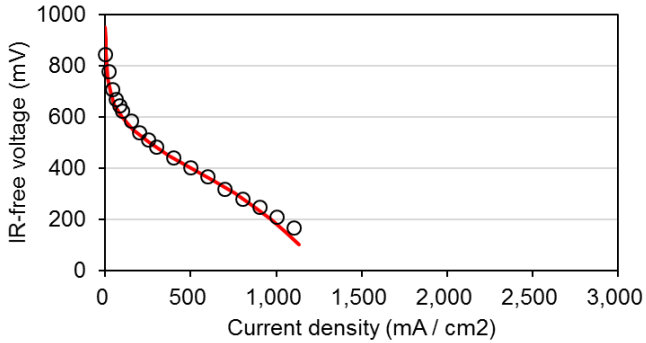
$M_p^{(C)}{}_m$ ：カワセ数

$$M_{p\,m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{\frac{4 F k_{vcm} p_{Oc}}{\sigma_{ep} b_c}}$$

y_{Oc}：酸素モル分率（CL-GDL境界）

反応速度定数, Tafel勾配、有効酸素拡散係数を調整して全データに合うように合わせこみ

Air, 0 kPaG



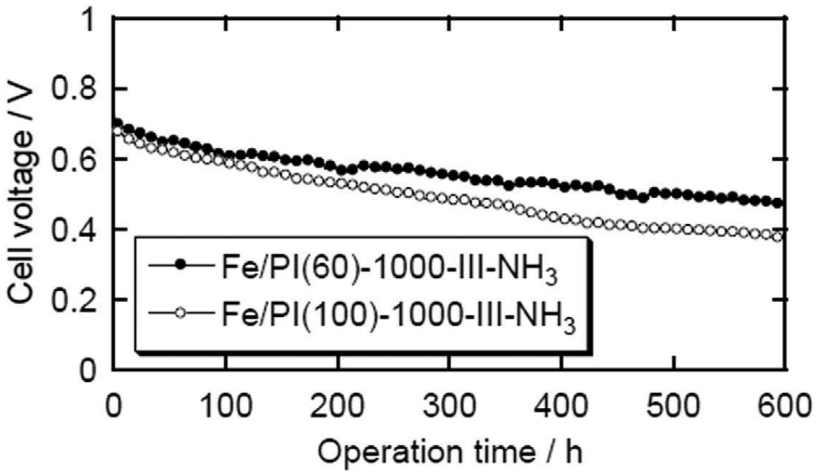
チーレ数、カワセ数の取得に成功

触媒活性点の高密度化によるMEAの性能向上余地を予測可能になった

活性点密度が○○倍になったときの、I-V曲線は？

実施項目③

	最終目標（H31年度末）	進捗・成果
③カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明	*in-situ*放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。	Spring-8 BL36XUでのin-situ測定などを実施し、Fe/N/C系触媒の劣化要因を明らかにした。



Temp.: 80ºC; Electrolyte: : Nafion NR211,
Cathode: Fe/N/C catalyst 4 mg cm^{-2}, Air 0.2 MPa,
Anode: PtRu/C (0.4 mg-PtRu cm^{-2}), H_2 0.2 MPa.

Nabae et al., *Scientific Reports*, 6, 23276 (2016).

提案されている劣化要因

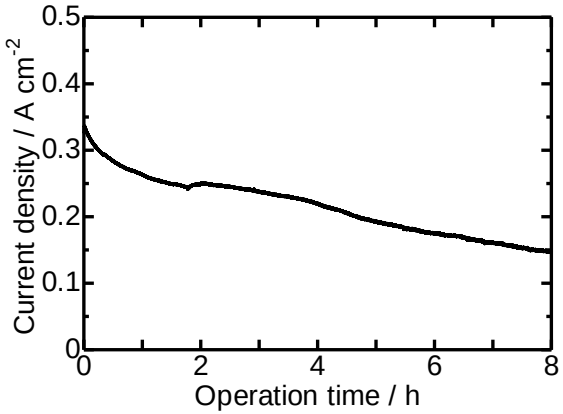
- FeNx構造からの金属の溶出
- カーボンの腐食
- アイオノマーの劣化
- 細孔の閉塞、フラッディング
- 活性点のプロトネーション
- イオン種の特異吸着

実際のところは？

In-situ XAFS測定

支援グループ　電気通信大　日産アーク　**BL36XUでin situ XAFS計測**

0.5 Vで発電しながらFeの挙動を追跡



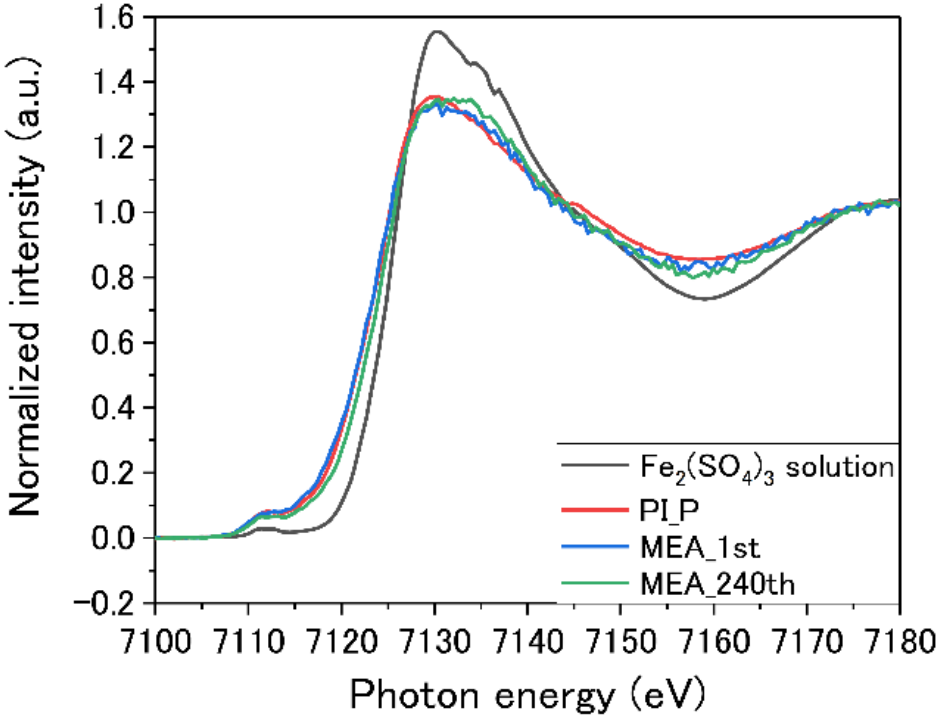
運転中のFe種の溶出を示唆
Fe/N/C系触媒の劣化挙動を観察

MEA構成

Cathode GDL : 29BA（No MPL)
Cathode Cat.: 4 mg cm^{-2}
I/C: 0.7
Electrolyte: NR212
Anode: Pt/C/TGP-H060

運転条件

Ambient pressure, 80˚C
Anode: humidified H_2 165 ml/min
Cathode: humidified O_2 800 ml/min
Cell voltage: 0.5 V



実施項目④

	最終目標（H31年度末）	進捗・成果
④非白金触媒開発技術検討会の開催	酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。	評価法に関する情報交換、ハイブリッド触媒の検討など、多くの知見を共有した。

第一回　平成３０年５月２９日　於：横浜国立大学
議題　これまでの研究のふりかえり、実施計画等

第二回　平成３０年６月６日　於：山梨県産業技術センター
議題　セル評価の実施方法

第三回　平成３０年１１月２１日　於：横浜国立大学
議題　酸化物／カーボンハイブリッド触媒

第四回　令和元年６月２１日　於：横浜国立大学
議題　進捗報告、参加研究者より話題提供