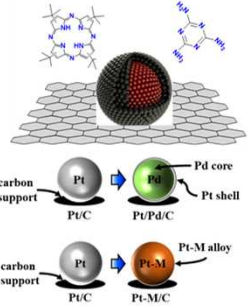


○事業概要

触媒金属内部構造および表面修飾

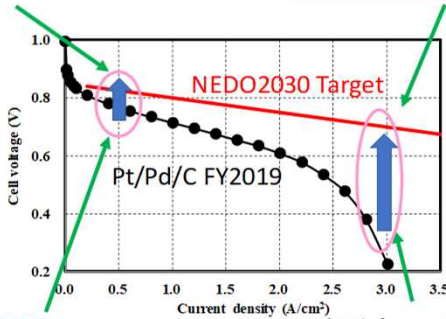
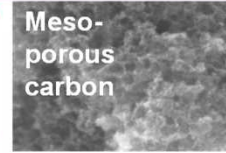
含窒素有機物修飾による高活性化(産総研、千葉大学)



コアシェル触媒、合金系触媒による高活性化(東北大学、同志社大学、石福金属)

カーボン担体中の物質移動促進

連通孔を有するカーボン担体による高速酸素輸送(同志社大学、石福金属)



細孔内へのプロトン伝導性イオン液体含浸→高温(100°C)低加湿対応(同志社大学、千葉大学)

○最終目標

コアシェル触媒技術をベースとして、2030年以降に求められるFCV用スタック性能を実現可能な革新的高活性触媒を開発する。

- 回転ディスク電極：質量活性1500 A/g-PGM(@0.9 V)以上
- MEA評価：0.84 V以上(@ 0.2 A/cm²)、標準Pt/Cの2倍以上の電流密度(@0.6 V) (作動温度100°C以上、加圧条件1.5気圧以下)

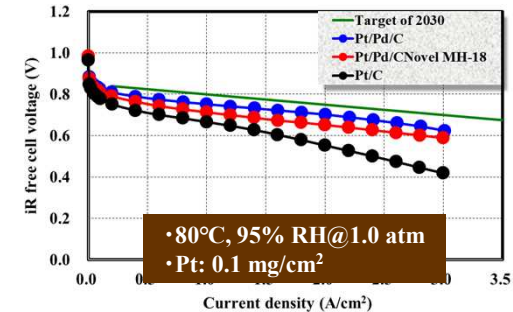


図 H₂-airを供給した1.0 cm²のMEAのI-V特性

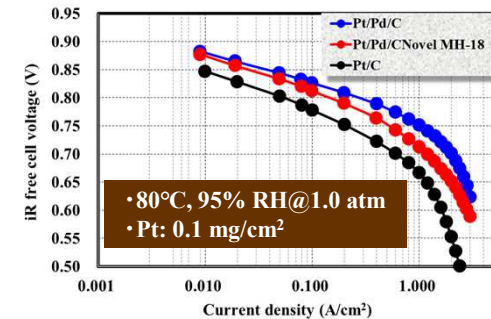


図 H₂-airを供給した1.0 cm²のMEAのI-V特性

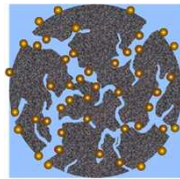
○主な研究成果

委託先	成果進捗概要
① 学校法人同志社	・メソポーラスカーボン(MPC)担体を用いてPt/Pd/Cコアシェル、PtCo合金触媒を合成、MPCの高い酸素拡散性を明らかにした。イオン液体含浸によるH ⁺ 伝導性付与を明らかにするための全固体セルの設計を終えた。
② 石福金属興業	・導入した連続生産器、スラリー送液技術および直接置換法を組合せることでコアシェル触媒を連続生産できる技術を開発した。サンプル供給用の少量生産技術を開発した。MEA評価装置を導入した。
③ 東北大学	・Pt-Ni合金系へのIr添加による耐久性向上を実証した。・Pt/SnO ₂ 表・界面原子構造と高ORR活性(対Pt比4倍以上)、高耐久性との関係を明示した。・IrおよびIr-Pt合金表面構造とアノード特性を明確にした
④ 産業技術総合研究所	・有機物修飾剤の高性能化・高耐久化を目指して、メラミンポリマー系修飾剤と脂溶性メラミンの開発を行い、耐久試験後にも活性上昇効果が残存する修飾剤を見出した。
⑤ 千葉大学	・[MTBD][beti]は10原子列以上の(111)テラスを持つPt触媒でPtOHを減少させをORR活性化。メラミン修飾Pt ₃ Fe(111)のORR活性はPt(111)の28倍。メラミンはPt(111)上に傾いて吸着しORRを活性化。

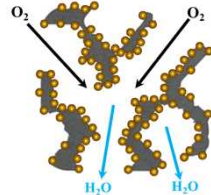
連絡先: 同志社大学 稲葉 稔
 E-mail: minaba@mail.doshisha.ac.jp
 TEL: 0774-65-6591



高温低加湿に対応可能な高酸素拡散性を有する高活性触媒の開発



❖ 従来のカーボン



❖ 連通孔を有するメソポーラスカーボン(MPC)

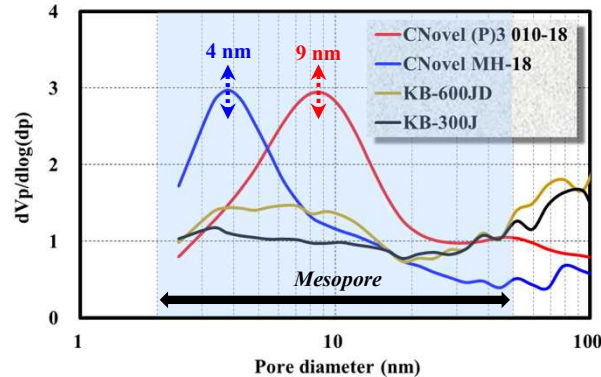


図 炭素担体の細孔分布

表 炭素担体の表面積と細孔容積

炭素担体	全表面積 (m ² /g)	外部表面積 (m ² /g)	内部表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
CNovel MH-18	1,278	204	1,074	1.1
CNovel P3 010-18	1,283	432	851	1.5
KB-600JD	1,335	499	836	0.9

❖ MPC担体を使用した触媒の狙い

- ・ 高い酸素拡散性と触媒粒子の移動凝集を抑制し高耐久性を付与。
- ・ カソード触媒層の薄膜化による物質拡散抵抗の低減。
- ・ イオノマーの直接吸着を抑制し、高活性化。
- ・ MPC内にイオン液体種を存在させ、低湿環境でH⁺伝導性を補填。

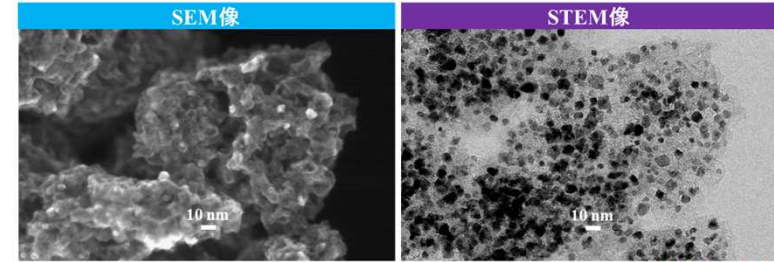


図 Pt/Pd/CNovel MH-18触媒のSEM-STEM像:外表面粒子39%, 内表面粒子61%

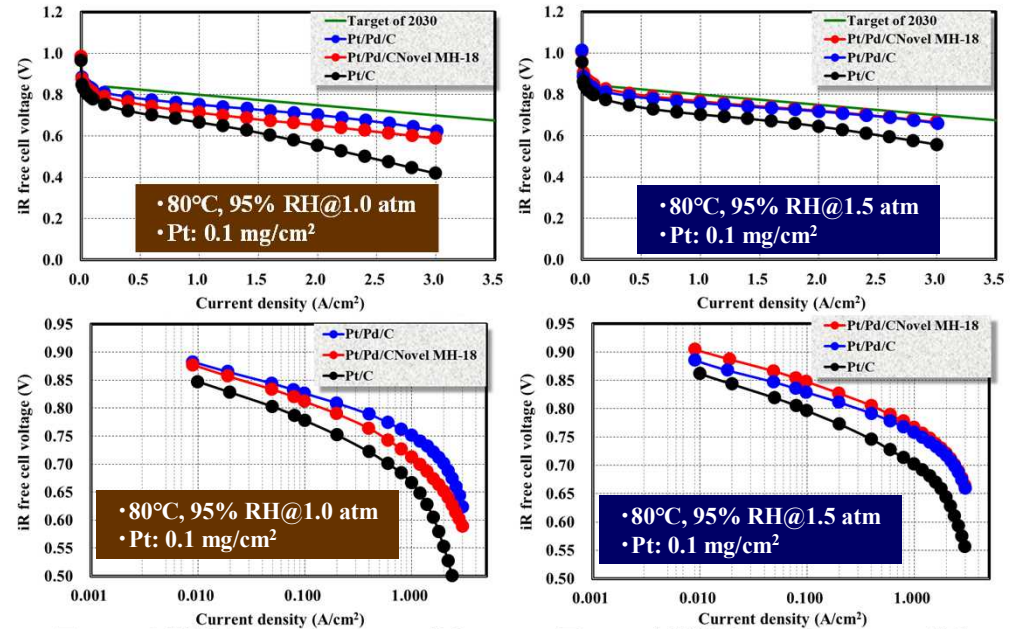


図 H₂-airを供給した1.0 cm²のMEAのI-V特性

❖ 結果と今後の課題

- ・ MPC担持触媒のI-V特性は1.5気圧環境で大きく向上し、低電流密度での電池電圧増加はMPC担体の長所を示唆。
- ・ 今後、MPCにイオン液体種を存在させて低湿環境でのH⁺伝導性を調査。

コアシェル触媒の連続生産技術 および新規触媒のMEA評価技術の開発

②-1 コアシェル触媒の連続生産技術の開発

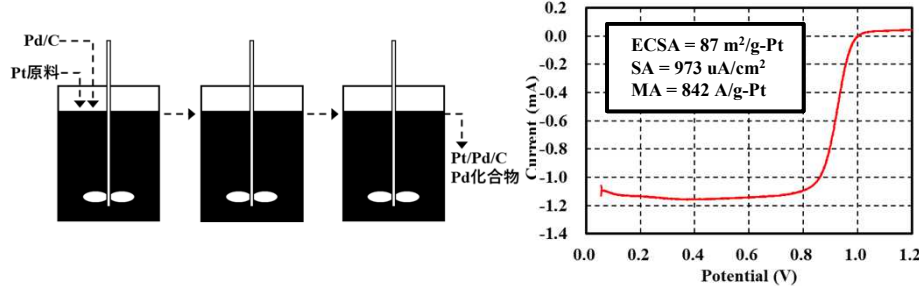


図 CSTRの概要とCSTRで連続生産したPt/Pd/CのORR活性

②-2 新規触媒の少量生産技術開発

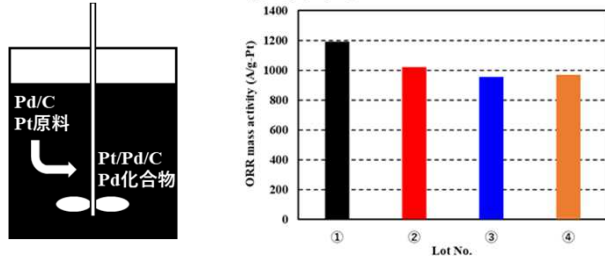


図 Pt/Pd/C(3 g/バッチ)のORR活性

②-3 MEA評価技術の開発

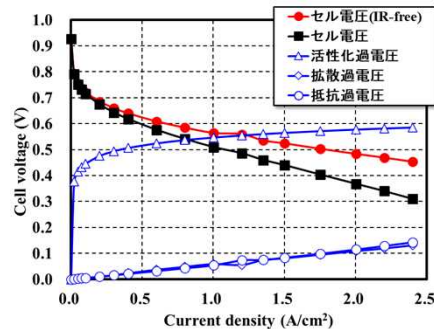
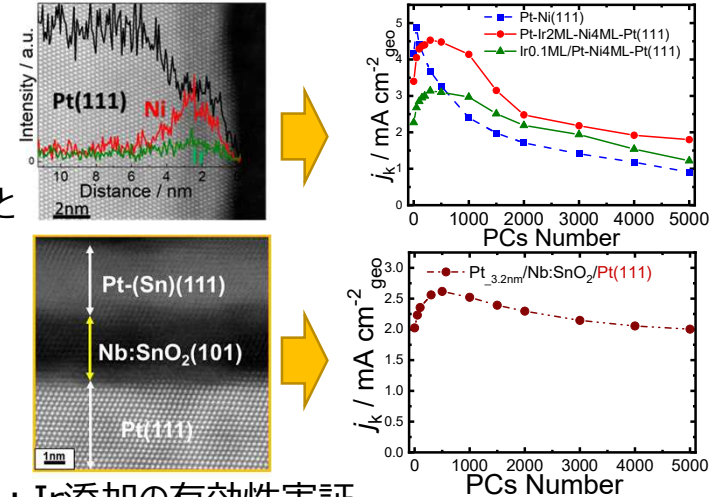


図 MEA評価装置の外観とPt/CのI-V特性

酸化物および硫化物マイクロ構造制御による高温対応 モデル触媒開発

③1-a 酸化物カソード

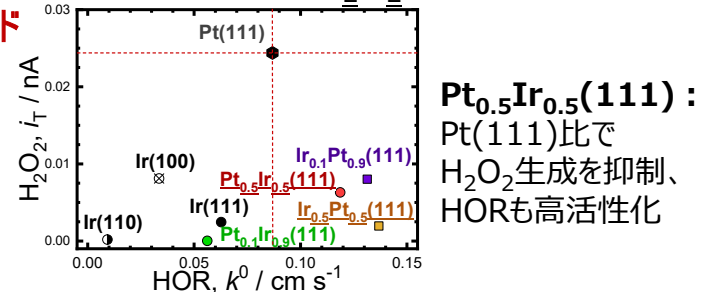
界面原子構造と
サイクル特性



- Pt-Ni合金系：Ir添加の有効性実証
- Pt/SnO₂系：表・界面原子構造とORR特性の関係を明示
- Pt/早期遷移金属(Nb,Zrなど)合金系：ORR特性検討

③1-b 酸化物アノード

SECMによるHOR・H₂O₂生成特性評価



- Ir(hkl)およびIr-Pt(111)系において表面原子配列、合金組成とアノード特性(HOR, H₂O₂)の関係を明確化

③-2 硫化物カソード

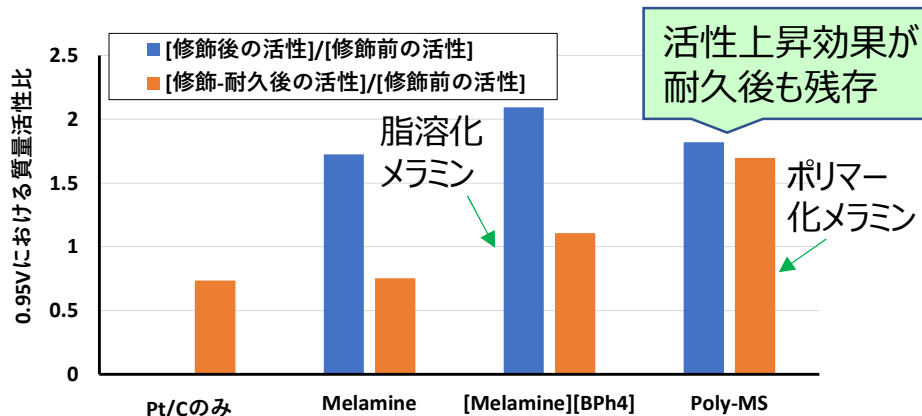
• 硫黄分子線照射のための真空システム構築
• 硫化物中間層(Pt/S/Au)形成条件検討/4

高温低加湿に対応可能な有機物修飾による触媒高活性化技術の開発

メラミン分子を**脂溶化・ポリマー化**を行う

➔ 耐久試験後も効果が持続する**脂溶化メラミン**及び**メラミンポリマー**を見出した。

★各修飾剤の活性及び耐久性に対する効果

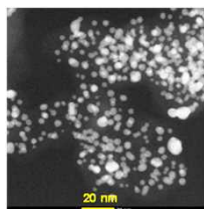


耐久試験条件 0.6V(3s)-0.95V(3s), 矩形波2800サイクル, @78°C

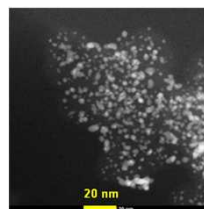
活性上昇効果が耐久後も残存

★耐久後のTEM

Poly-MSなし耐久後Pt/C



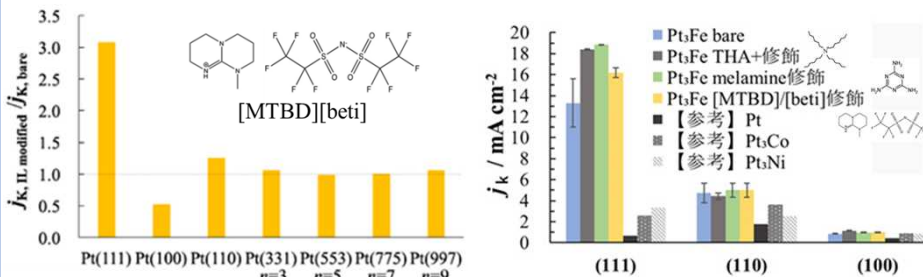
平均粒径：
3.7 nm



Poly-MSは、Ptナノ粒子の粒径増大を抑制した。

高温で高ORR活性を発現する活性化因子の解析

⑤-1 高温でORRを活性化させる構造規整電極とイオン液体の決定



- Pt(111)面: ORR活性**3倍**増大
- 活性化には**10原子列以上**の(111)テラス必要

melamine/Pt₃Fe(111)が最大活性:
Pt(111)の**28倍**

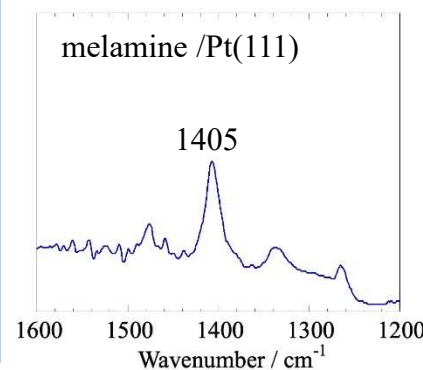
⑤-2 振動分光法によるイオン液体中の表面吸着種の決定

[MTBD][beti]修飾

Pt(111), Pt(110): $\theta_{\text{Pt-OH}}$ 減少 → ORR活性化

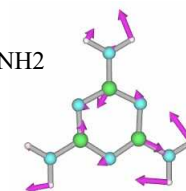
Pt(100): $\theta_{\text{Pt-OH}}$ 減少するが失活 → ILが阻害種

⑤-3 超高真空中における有機物修飾界面の実験的モデリング



In-plane $\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}_2}$

1405 cm⁻¹



In-plane modeの観測

⇒ 分子面が傾いた吸着配向