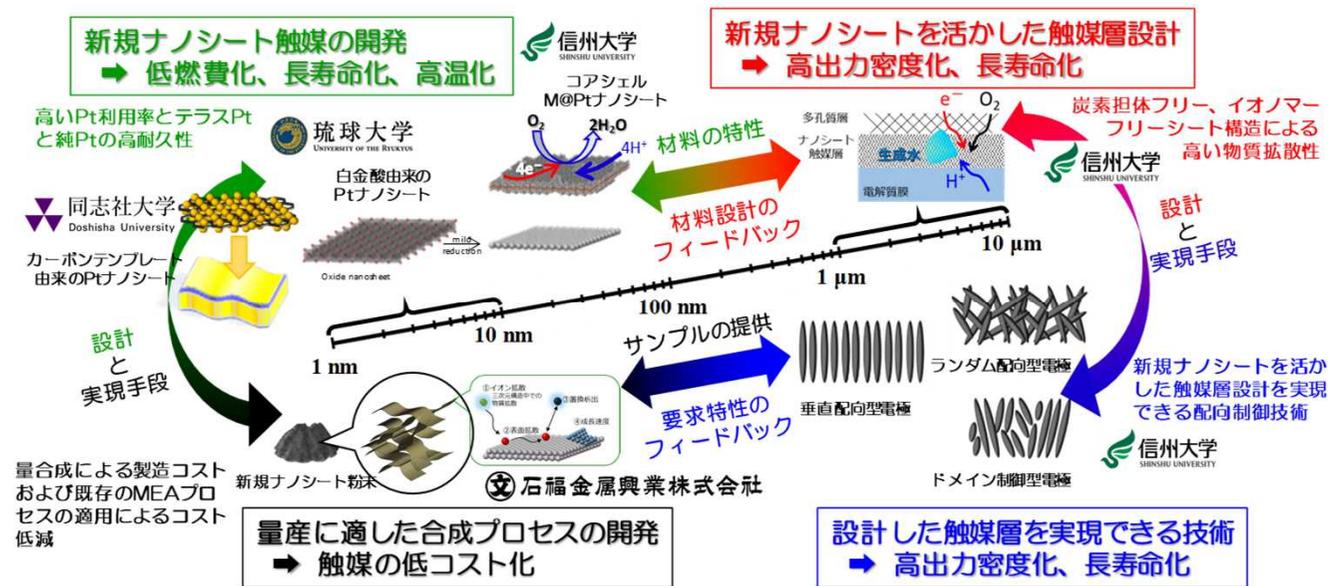


事業名：燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業/
 共通課題解決型基盤技術開発/二次元反応場制御によるナノシート触媒/触媒層の
高耐久化技術開発

発表者名：国立大学法人**信州大学**（再委託 国立大学法人**琉球大学**）、学校法人**同志社**、
石福金属興業株式会社

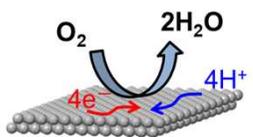
【研究開発の概要】 低白金使用量で100℃以上の高温かつ低加湿などの**極限環境下でも使用可能な高活性、高耐久な新規ナノシート触媒**（炭素担持・無担持、多結晶・単結晶、純白金・コアシェル・合金）を開発する。現行の炭素担持白金合金ナノ粒子の課題であるナノ粒子の不安定性と炭素担体の酸化消耗を抑制した**新規ナノシート触媒**を開発し（信州大学(再委託：琉球大学)、同志社大学）、ナノシート触媒の性能を最大限に引き出す**触媒層・MEA化技術**を確立する（信州大学）。大学が開発した高性能触媒系は触媒メーカー（石福金属興業）と共同し、量合成プロセスを開発する。



- 【2020年度の顕著な成果】**
- **新規 H_xPtO_y ナノシートの合成と還元処理により白金ナノシートの合成に成功。**（信州大-杉本）
 - **厚み4~5 nmの多結晶白金ナノシートの合成と、ソルボサーマル法による単結晶白金ナノシートの合成に成功。**（同志社大）
 - **白金黒触媒層を用い、イオンマーフリー・カーボンフリーのMEAの過電圧の湿度依存性を評価した。**（信州大-福長）

- I. 金属や酸化物ナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久白金系ナノシート触媒の開発（信州大学、再委託：琉球大学）
- II. カーボンナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久白金系ナノシート触媒の開発（同志社大学）
- III. 極限環境下においてナノシート触媒の『二次元反応場』の特異性を活かした触媒層・MEA化技術の開発（信州大学）
- IV. 『二次元反応場』の特異性を見極めた商用生産を見越した合成プロセスの開発（石福金属興業株式会社） 2021年度は事業費無し

連絡先
 信州大学 先鋭材料研究所
 E-mail: wsugi@shinshu-u.ac.jp
 TEL: 0268-21-5455



金属や酸化物ナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久² 白金系ナノシート触媒の開発（信州大学、再委託：琉球大学）

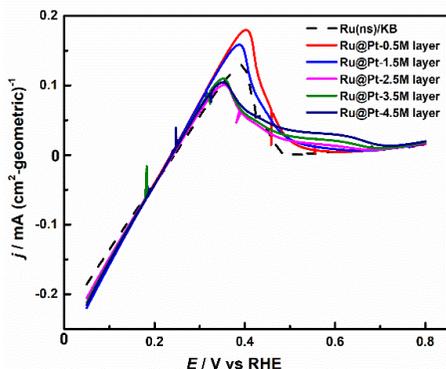
IA. 金属ナノシートをテンプレートにした高耐久 M@Ptナノシート黒の合成法創出

【目標】 量合成可能なコアシェルナノシート触媒の合成法の確立

MEA評価に提供できる量のRu@Ptコアシェルナノシート触媒の合成（0.1 gram）に着手した。バルク電解用の大面積網状ガラス状炭素（RVC, reticulated vitreous carbon、100 cm²）電極にRu(ns)/KBを担持し、電位制御によるRu@Pt(ns)/Cのスケールアップ合成を試みた。への展開を図った。Cu-updとPt置換(SLRR)を繰り返したところ、Ptの酸化に由来するピークが確認できたことから、RVC電極でSLRRが進んでいることが見て取れる。しかしながら、Ru(ns)の一部しか利用できていない可能性が考えられる。今後塗布法やSLRR条件を検討し、量合成法を確立していく。



多孔質集電体RVC



多孔質集電体RVCを用い、SLRR法にてRu@Pt-xML(ns)/KB (x=0~4.5) を合成する際のボルタモグラム。

[v= 10 mV/s, 0.5 mM K₂PtCl₄ + 0.5 M H₂SO₄]

IB. 白金系層状物質からの白金ナノシート黒の合成 法創出

【目標】 層状白金酸ナノシートの合成およびトポケミカル還元による単層Ptナノシート触媒の合成法の確立

【独自製法】



単原子層の白金酸ナノシートの合成と Ptナノシートへの変換に成功

- ✓ 単原子層PtO_xナノシートの合成に成功
- ✓ 単原子層白金ナノシートの合成に成功
- ✓ ハーフセル評価, およびMEA評価を開始
- ✓ 種々, 物性評価も開始

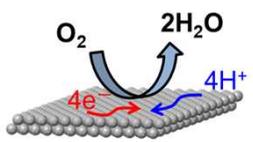


『二次元反応場』の特異性を見極めた商用生産を見越した合成プロセスの開発（石福金属興業） <R3年度は事業費無>

多孔質触媒層内における『三次元反応場』と、ナノシート表面上の『二次元反応場』における触媒合成の各反応素過程を検討し、ナノシート触媒量合成のキーパラメーターを明らかにすることで、性能耐久評価が可能なスケールの合成プロセスを開発する（2022.6～）

課題：SLRRおよび化学合成でのコアシェルナノシート触媒のスケールアップ合成を継続する。

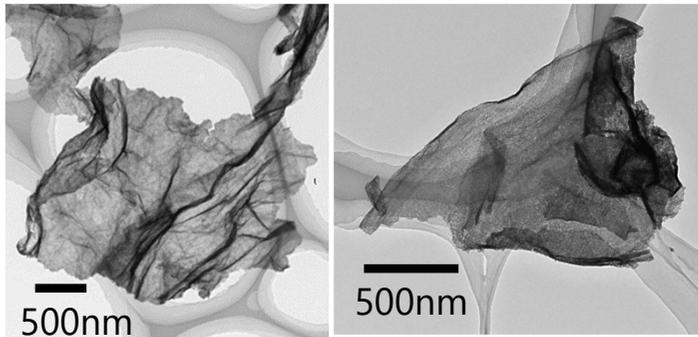
実用化・事業化の見通し：SLRRによるマイクログラムスケール合成の50%程度（標準触媒と同程度）の初期性能を示す触媒をミリグラム合成する見通はついた。スケールアップ合成のさらなる検討により100ミリグラムバッチへのスケールアップにより実用化を見通せる。



カーボンナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久白金系 ナノシート触媒の開発 (同志社大学)

Ⅱ A. カーボンナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久多結晶白金系ナノシート触媒の開発

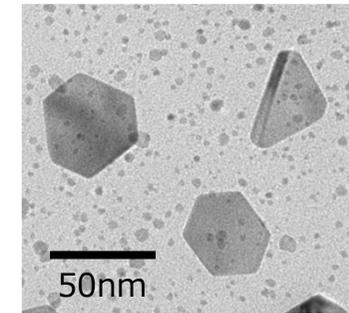
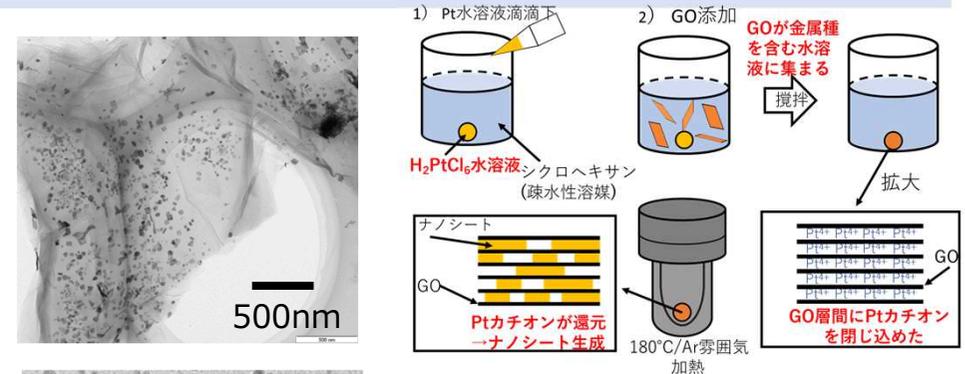
【目標】カーボンナノシートをテンプレートに用いて、高耐久起動停止性能に優れた多結晶白金ナノシート黒をグラムスケールで提供できる合成法を確立する。



GOのサイズによりPtナノシートのサイズを制御できた。今後は厚さ制御を行う。

Ⅱ B. カーボンナノシートをテンプレートとした高活性・高耐久単結晶白金系ナノシート触媒の開発

【目標】カーボンナノシートをテンプレートに用いて、高耐久起動停止性能に優れた単結晶白金ナノシート黒をグラムスケールで提供できる合成法を確立する。



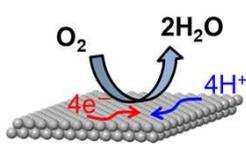
GOが親水性であること、容易に積層することを利用して、積層GO層間をPtナノシートの調製場に応用し、単結晶様Ptナノシートの調製に成功した。課題は2相溶液が必要であるため、量合成が困難な点。GO層間にPt種を内包させる新規法を開発中。

実用化に向けPtおよびGO濃度、GO除去条件などをパラメータにして量合成を検討中(単純な方法のため量合成は容易)。PtナノシートをMEAで評価し、ナノシートの最適構造を明らかにし、最適化ナノシートを石福金属興業と連携し量産化を目指す。

実用化に向け、PtナノシートのMEAでの評価が必要。またテンプレート除去条件の最適化も必要。これらの課題を石福金属興業と連携し、量合成を目指す。PtナノシートのMEAでの評価を行い、その結果をもとに最適構造Ptナノシートの量合成法を開発する。

課題: PtのECSAを損なわない効率的なGOテンプレートの除去方法の開発とMEA評価可能な量合成法が開発が課題。

実用化の見通し: 標準的なPt/Cと同程度のECSAを有するPtナノシート触媒の量合成法が確立できれば実用化を見通せる。



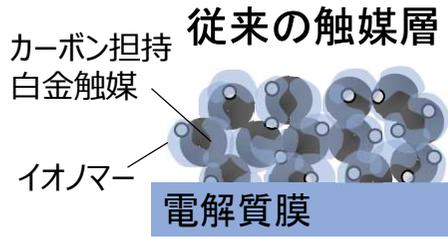
極限環境下においてナノシート触媒の『二次元反応場』の特異性を活かした触媒層・MEA化技術の開発（信州大学）

ⅢA. 白金ナノシートを用いた触媒層・MEA化技術の確立

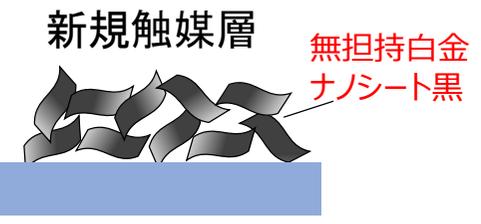
【目標】 ナノシート触媒を適用した触媒層の構造を制御する因子の解明

ⅢB. 極限環境下における白金ナノシートを用いた触媒層・MEAの設計

【目標】 ナノシート触媒を用いた触媒に特有な問題、ボトルネックの抽出



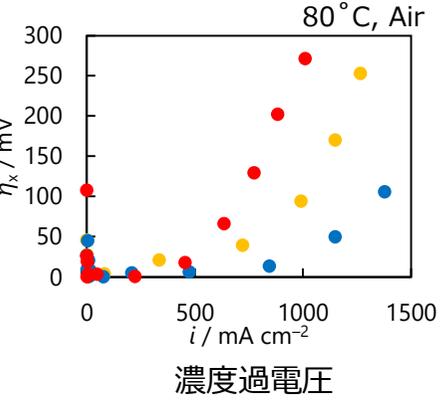
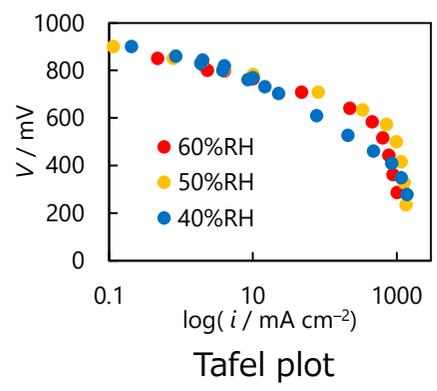
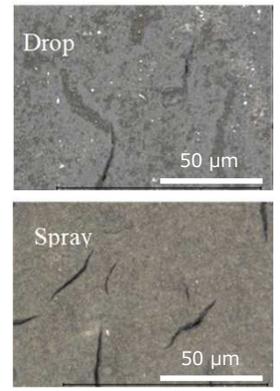
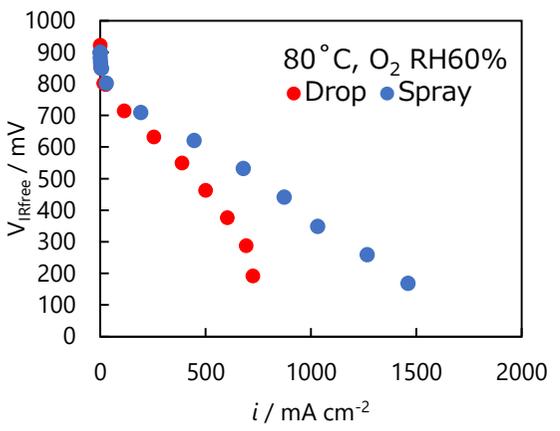
極限環境下の劣化要因排除



カーボンフリー・イオノマーフリー
 ・新規製造法が必要
 ・『二次元反応場』の特異性を活かした設計が必要

塗布方法の検討により、Pt黒を用いたイオノマーフリー・カーボンフリーの触媒層を作製し、発電することができた

Pt黒を用い、イオノマーフリー・カーボンフリーのMEAの過電圧の湿度依存性を評価



イオノマーフリーの触媒インクは分散状態が不安定になり、塗布・乾燥時に凝集しやすい

電流密度域で異なる特性

- ・高: 同程度
- ・中: 低加湿で低性能 → プロトン伝導抵抗
- ・低: 高加湿で低性能 → 濃度過電圧

課題: インク調製 & 塗布・乾燥法による構造制御、反応場における生成水が素反応に及ぼす影響の解明が課題。
実用化の見通し: 新規触媒を用いてカーボンフリー・イオノマーフリーでもMEAは作製可能。高温での耐久性が従来のPt/Cより優れていることを示すことで実用化を見通せる。