

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/未踏合金カソード触媒の創製  
発表者名：国立大学法人京都大学

## ○事業概要

### 【目標】

2030年以降のFCVの性能目標である0.84 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>以上、エネファームの性能目標である発電効率40～55%以上、純水素燃料電池の性能目標である発電効率60%以上を実現するため、現行のPt合金触媒に対して10倍以上の活性と同等の耐久性を有する高活性カソード触媒と、同触媒の活性を最大限に引き出すMEA化技術を開発する。

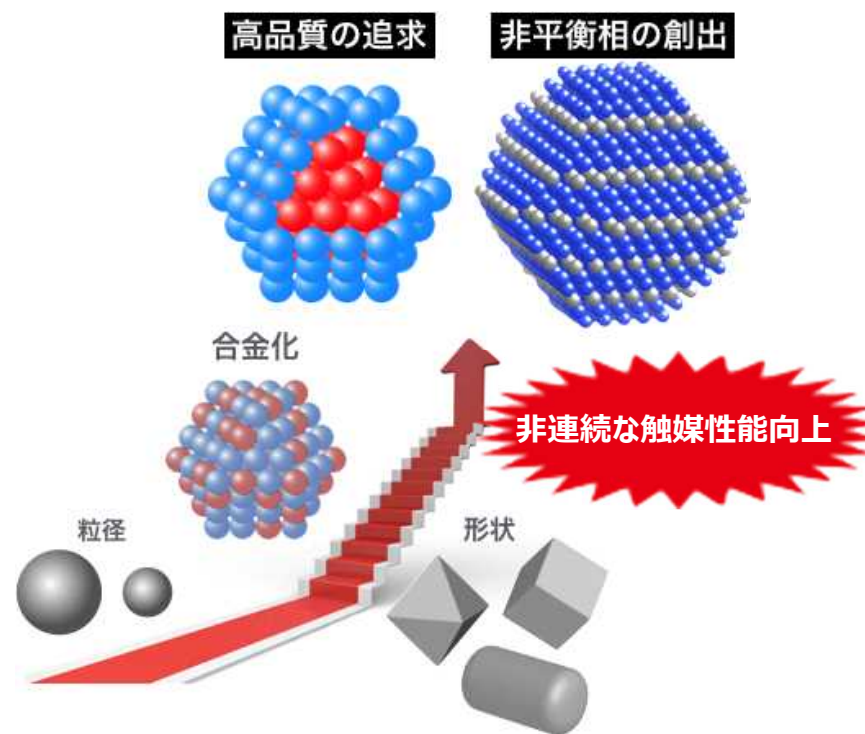
### 【概要】

2030年以降のスタック発電電圧目標達成に資する新規高活性カソード触媒の開発を目指し、構造均一性が高い非平衡合金相からなる未踏合金カソード触媒を創製する。同時に、触媒活性を最大限に引き出すMEA化技術を開発し、現行の触媒に対して10倍以上の活性を持つ触媒を創製する。2024年度末最終目標として、MEAで0.84 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>以上、かつ、2019年度のパナソニックMEAに対して70 mV以上の電圧向上を目指す。

### 【成果】

種々のPt基合金ナノ粒子・ナノワイヤが優れたORR活性を示すことを明らかにするとともに、構造-ORR活性を明らかにした。

→ パナソニックとの共同研究で開発を加速！



連絡先  
国立大学法人京都大学 寺西利治  
E-mail: teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp  
TEL: 0774-38-3120

# 高次形態制御合金触媒の精密合成（寺西G）

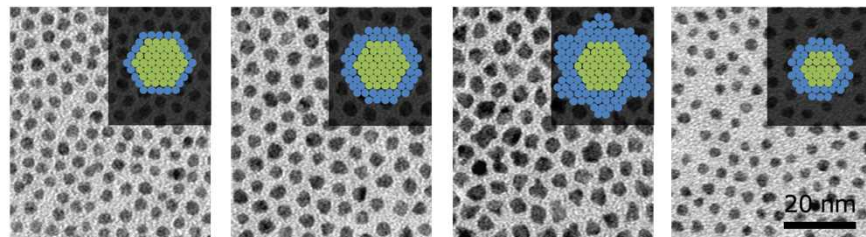
## 高品質Pt基合金ナノ粒子の合成

粒径・形状標準偏差10%以下の精密合成技術  
⇒ 様々な粒径、形状、組成をもつ高品質ナノ粒子

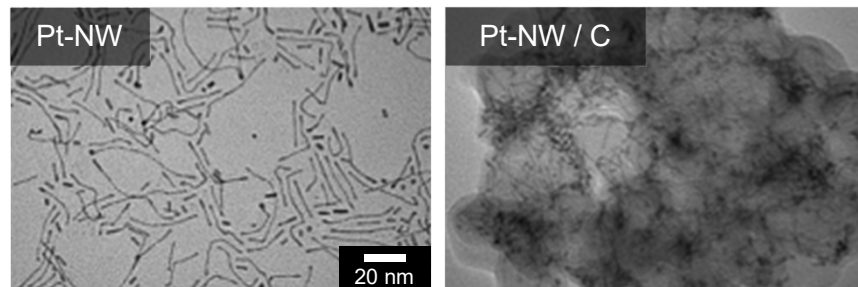


### ○ コアシェル触媒におけるコアとシェルの原子層数制御

Pd(3.0 nm)@Pt(1ML) 3.5 ± 0.3 nm  
Pd(3.0 nm)@Pt(2MLs) 4.0 ± 0.4 nm  
Pd(3.0 nm)@Pt(3MLs) 4.3 ± 0.4 nm  
Pd(2.3 nm)@Pt(2MLs) 3.2 ± 0.3 nm



### ○ 極細Ptワイヤーカソード触媒



## 非平衡相合金ナノ粒子の合成

原子層単位の精密積層技術

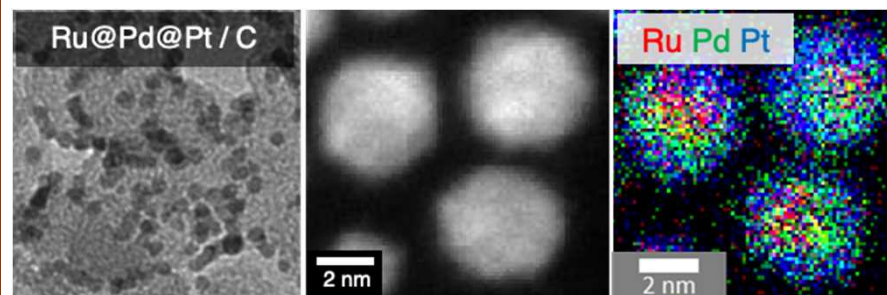
⇒ 熱的、力学的、化学的平衡のいずれかが満たされていない非平衡合金相

➢ 新しい電子（結晶）構造や露出原子配列の実現

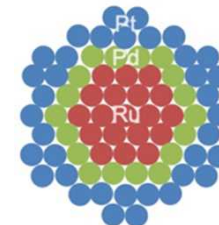


従来の延長線上ではない突出した性能の発現

### ○ 多元共晶合金カソード触媒



内山Gによる酸素還元活性評価により、従来のPt触媒と比較してPt質量活性が約2倍向上することを明らかにした。

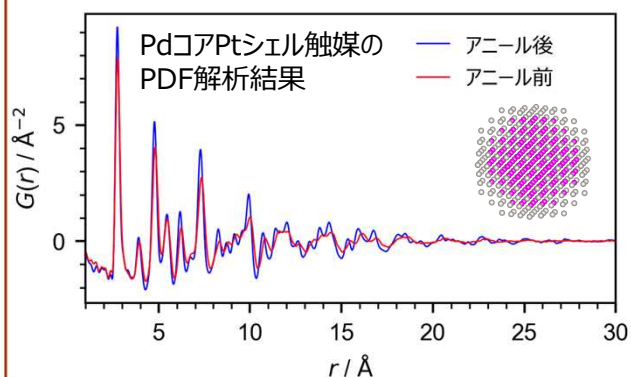


原子オーダーの独自の超精密構造制御技術を駆使し、カソード触媒におけるPtの触媒機能を飛躍的に向上させる。

# 高次形態制御合金触媒の評価/解析・設計指針提案（内山G）

## 本触媒に特化したPDF解析技術

高エネルギーX線回折と二体相関関数(PDF)解析



放射光 (SPring-8)  
+独自のシミュレーション

コアシェルやナノワイヤなどのヘテロ構造を有する合金触媒について計測を行った。X線二体分布関数の解析を通じて原子配置や局所的な対称性の理解を行い、触媒活性の本質的な差異を解明する。

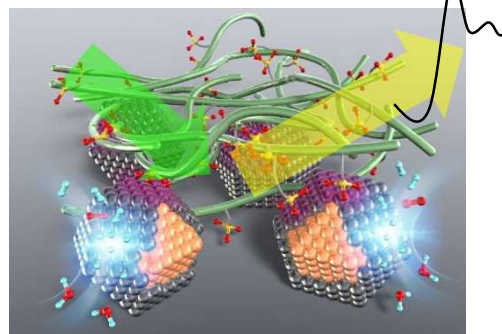
今後の課題：

- Ptシェル層の対称性の乱れの定量化と触媒活性の関係解明
- カーボンコート触媒の高活性化

## 触媒周辺構造最適化

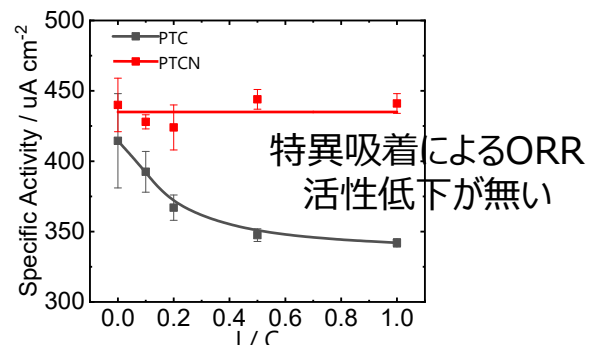
アイオノマー特異吸着制御

*Operando* XAS



PdコアPtシェル触媒では、スルホ基の吸着によりPt-Pt間結合距離が変化することを明らかにした。

窒素含有カーボンシェルPt触媒

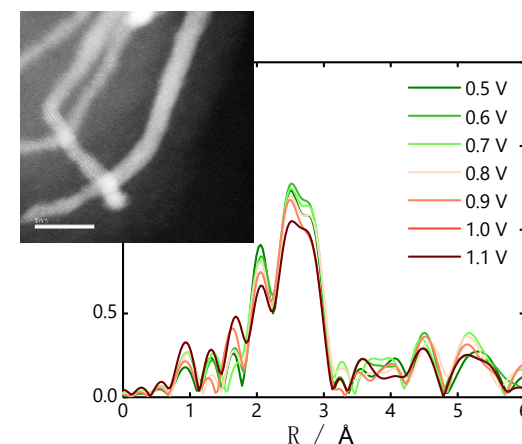


## 電気化学パラメータ抽出

酸素還元活性評価

寺西Gが作製した高次形態制御合金触媒の酸素還元活性評価を行った。

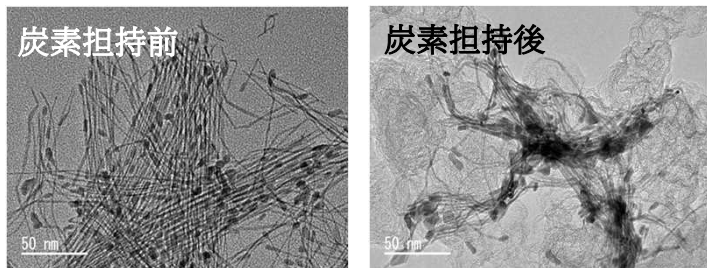
活性との相関解明



Ptナノワイヤ、PdナノワイヤコアPtシェル触媒について、*operando* XAS計測を行い、Pt電子構造と局所構造の解析を行い、Pt-Pt間結合距離とORR活性の相関について検討を行った。

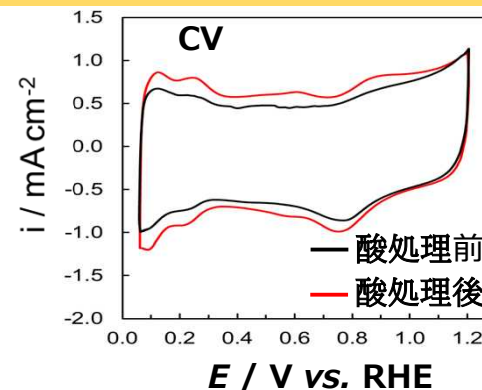
# 高次形態制御Pt基合金触媒の活性を最大限引き出すMEA化技術の開発 (竹口G)

## PtCo合金NW触媒のTEM観察

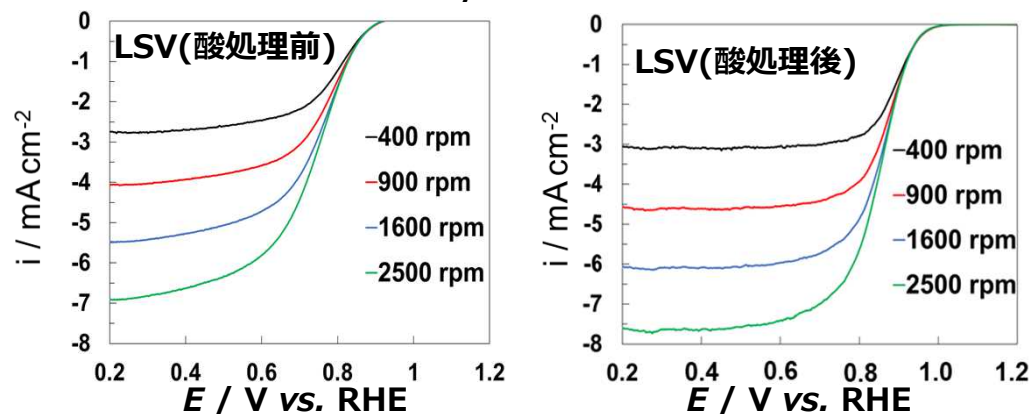
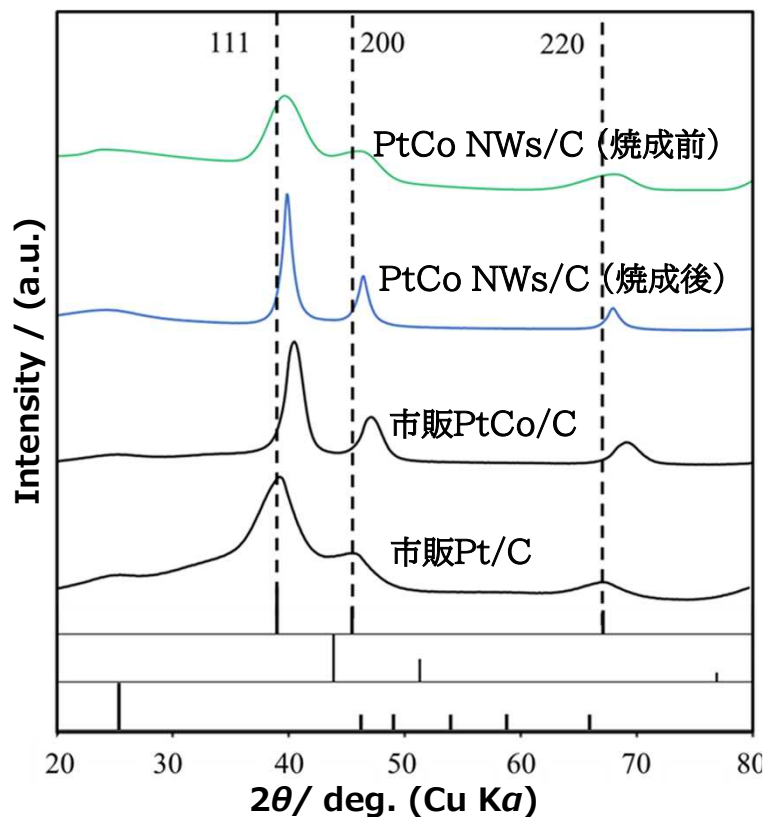


$\Phi = 1.5 \text{ nm}$   
 $L = 65 \text{ nm}$

## PtCo合金NW触媒の電気化学測定 (CV, LSV)



## PtCo合金NW触媒のXRD測定



| 試料名                | ECSA ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) | 質量活性@0.8V ( $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) | 面積比活性@0.8V ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) |
|--------------------|---|--|------------------------------------|
| Pt-Co NWs/C (酸処理前) | 21.3  | 0.1294                                       | 0.605                              |
| Pt-Co NWs/C (酸処理後) | <b>27.0</b>                                     | <b>2.6360</b>                                | <b>9.763</b>                       |

- 酸処理後は酸処理前と比較してORR活性が向上していた。
- 質量活性が約20.4倍、面積比活性は約16.1倍となった。