

発表No.A-57

**「大項目／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
中項目／共通課題解決型基盤技術開発
小項目／未踏合金カソード触媒の創製」**

寺西 利治

京都大学・岩手大学・物材機構

7月29日



連絡先：
京都大学化学研究所
E-mail: teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp

1. 期間

開始 : 2020年7月
終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

RDEで現行のPt合金触媒に対して質量活性10倍以上を実証するとともに、高次形態制御Pt基合金触媒をカソードに用いたMEAで0.84 V@0.2 A/cm²以上、かつ、2019年度のパナソニックMEAに対して70 mV以上の電圧向上を実証する。

3. 成果・進捗概要

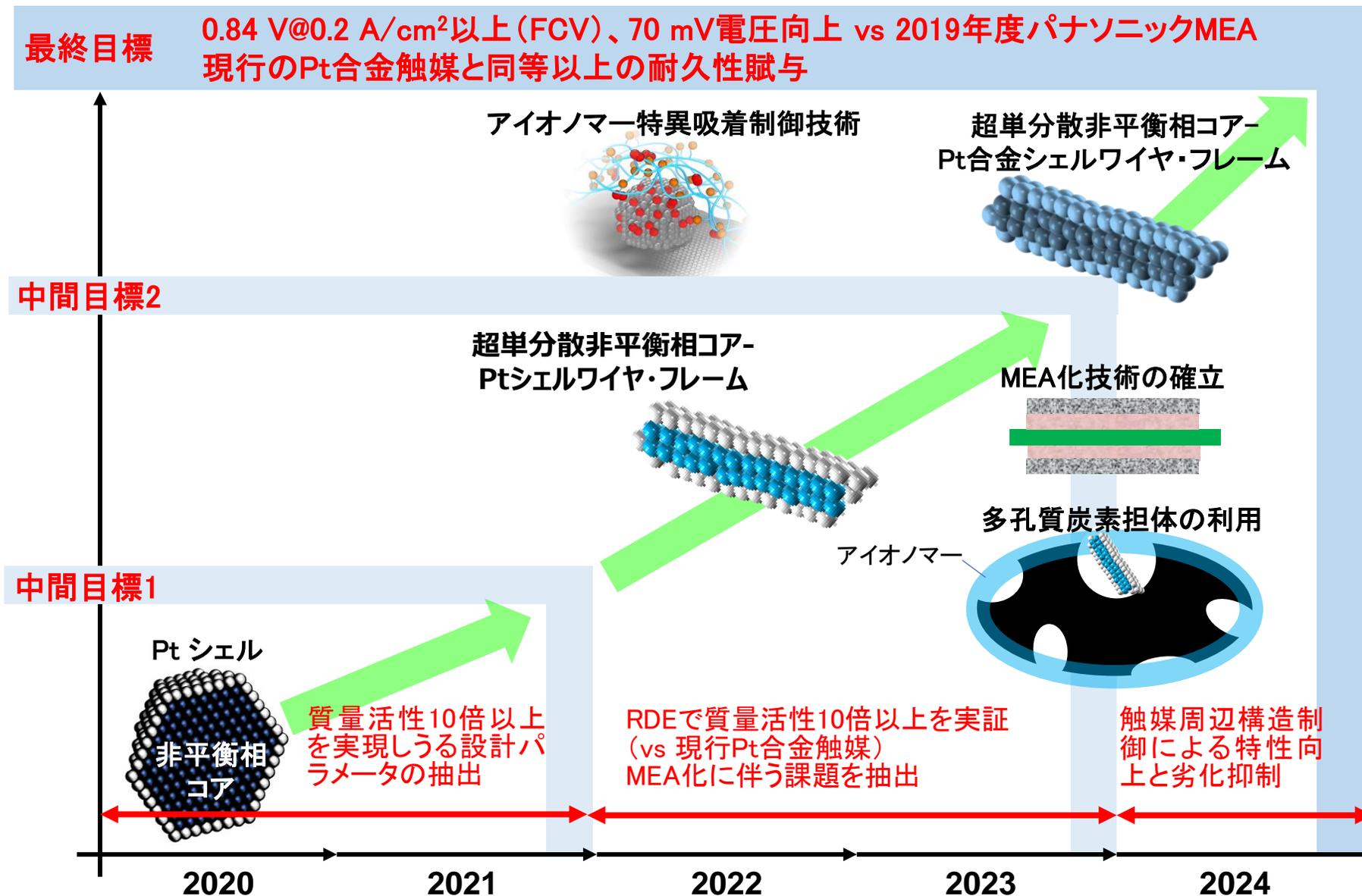
- Pt原子層を高活性化かつ安定化させる『合金コア』の検討が極めて重要である。
- Ptと他元素との合金化による活性向上に対して、規則化による活性向上が極めて顕著である。
- RDEおよびMEAにおいて、CNシェル被覆規則合金相の耐久性の優位性が明らかとなった。
- ランダム合金ナノワイヤをさらに規則合金化することで活性と耐久性向上が見込める。

1. 事業の位置付け・必要性

プロジェクト開始後2年間で気候変動をめぐる動きは急展開を見せ、アメリカ・中国を含めた主要各国は2030年頃にCO₂排出量を約半減、2050年頃には実質ゼロを目指す目標を宣言した。これを実現するため、各国はクリーンエネルギー分野の技術開発やインフラ整備に巨額の資金を投入する計画を発表し、カーボンニュートラル時代に適応した産業の育成を急ピッチで進めている。固体高分子形燃料電池（PEFC）は、この次世代産業の一つとして、大型モビリティを中心とした移動体や家庭・業務用分散電源の分野で大きな期待が寄せられている。従来PEFCは日本が技術的に優位であるとされていたが、近年中国や欧州で戦略的な開発が行われており、その差は急速に縮まりつつある。しかし、大量普及に向けてはもう一段非連続な技術開発が必要であり、PEFCをカーボンニュートラル時代における日本の主要産業に育てるためにも、これらの技術開発の重要性は益々高まっている。

以上のような背景のもと、本研究開発では、2030年に実用化を目指すPEFC技術として、従来比10倍の活性を有するカソード触媒を開発し、かつ、MEAで性能実証を行うことを目的とする。Pt系触媒の高活性化技術は、PEFCの最重要課題の一つであるが、その先端研究において日本は米欧中の後塵を拝する状態になっている。これに対し本研究開発では、精密ナノ粒子合成技術により、非平衡相合金コアと形態制御を組み合わせた未踏合金カソードを創製し、世界トップレベルの活性実現を目指す。また、開発した触媒を燃料電池として実用化するためにはMEAの状態での性能を引き出すことが必要である。高度解析技術を駆使してMEA状態での触媒周辺構造を明らかにするとともに、触媒担体や表面処理によって周辺構造を制御する技術を開発することで、最終的にMEA状態での性能実証まで行う。過去、従来比10倍を超えるような超高活性触媒の性能をMEAで実証できた例は未だ存在しないため、本研究開発は競合テーマに対し優位性があると考えられる。

2. 研究開発マネジメントについて：研究開発の目標とスケジュール



2. 研究開発マネジメントについて：目標設定の考え方

最終目標

2030年以降のFCVの性能目標である0.84 V@0.2 A/cm²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には、**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化技術が必要**



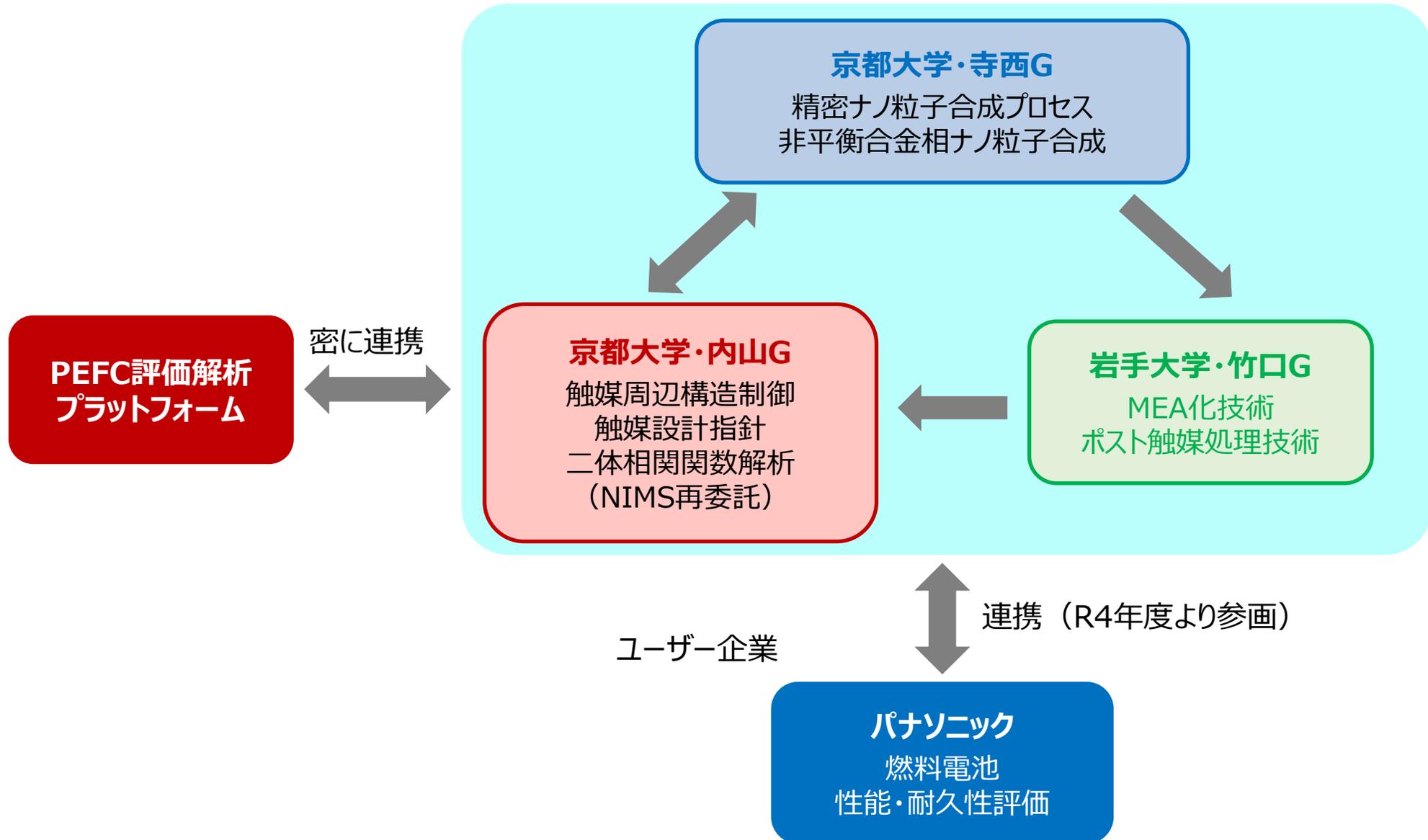
2023年度末中間目標



2021年度末中間目標

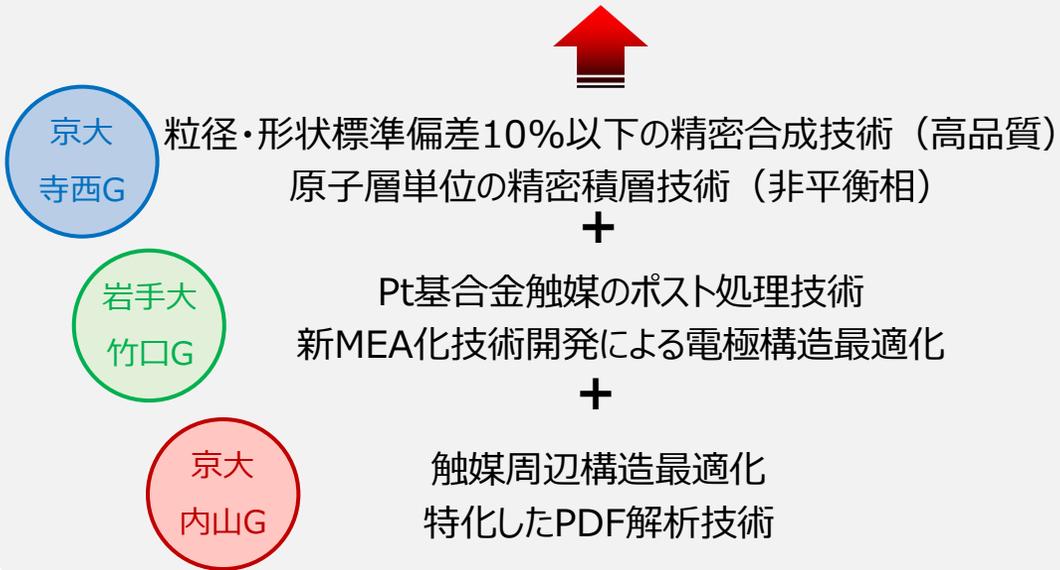
現行のPt合金触媒に対してPt当たりの質量活性10倍以上という非連続な性能向上を短期間で実現するためには、精度の高い触媒設計指針が必要である。そのため最初の2年間は、**様々な粒径、形状、組成、合金構造をもち、粒子間の構造均一性が高い高品質Ptナノ粒子およびPt基合金ナノ粒子の合成と解析を中心に行い、質量活性10倍以上を実現しうる設計パラメータを抽出する。**

2. 研究開発マネジメントについて：研究開発の実施体制



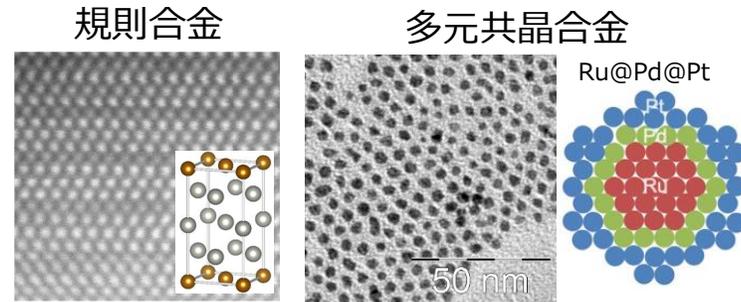
3. 研究開発成果について：研究開発の概要

MEAで2030年目標性能を凌駕する未踏合金カソード触媒の創製



超単分散な未踏非平衡合金ナノ粒子

➤ 新しい電子・結晶構造や露出原子配列を実現し、活性点を高活性化

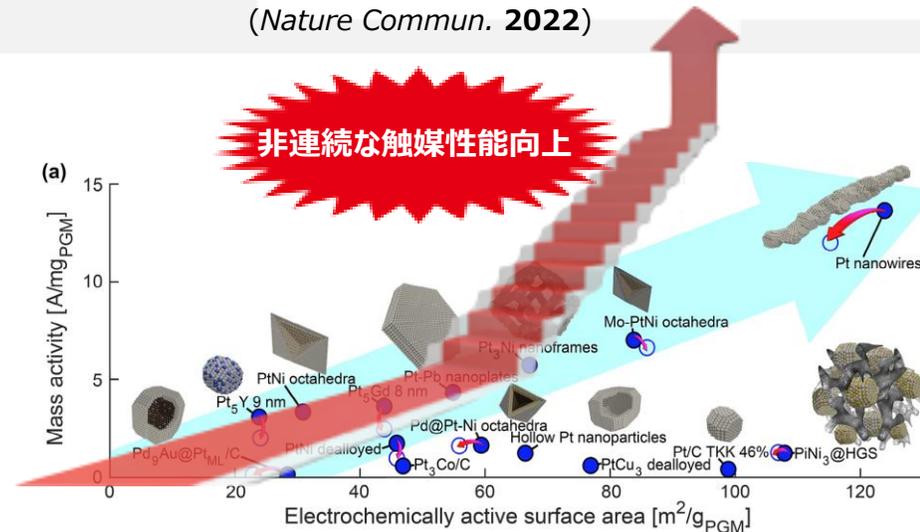


(Nature Commun. 2022)

多分散で合成が容易な金属ナノ粒子

■ 設計パラメータ

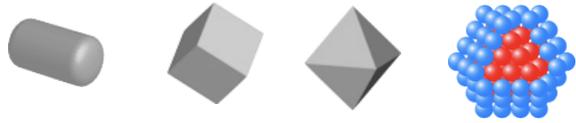
- ・比表面積（粒径：微粒子化）
- ・露出結晶面（形状：多面体、プレート、etc.）
- ・電子構造（dバンドセンター：合金化）
- ・電子構造（Pt原子間距離：コア@シェル化）



3. 研究開発成果について：研究開発の成果（寺西G）

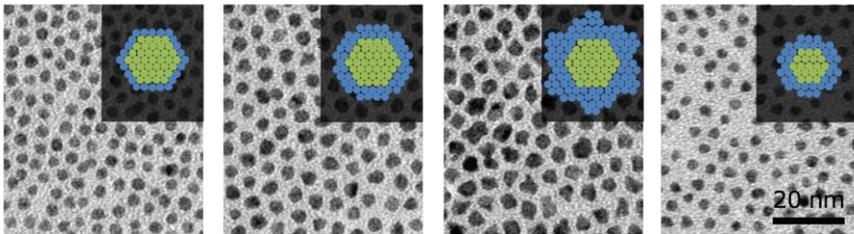
高品質Pt基合金ナノ粒子の合成

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

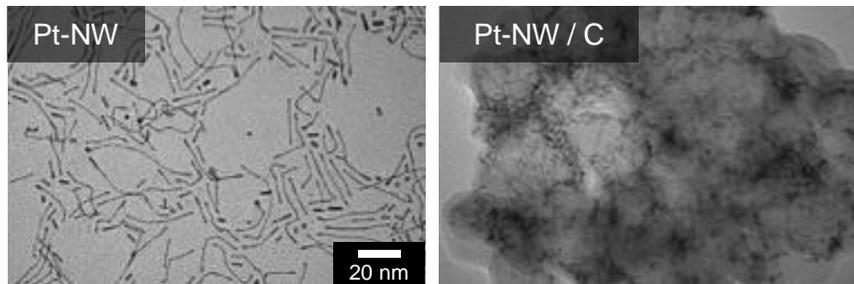


○ コアシェル触媒におけるコアとシェルの原子層数制御

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

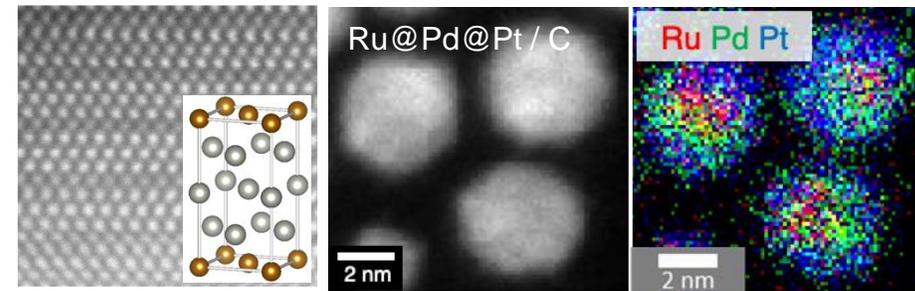
⇒ 熱的、力学的、化学的平衡のいずれかが満たされていない非平衡合金相

➤ 新しい電子（結晶）構造や露出原子配列の実現



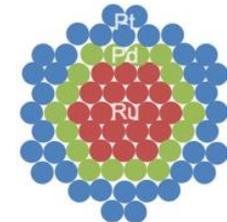
従来の延長線上ではない突出した性能の発現

○ 多元共晶合金カソード触媒



(Nature Commun. 2022)

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。

3. 研究開発成果について：研究開発の成果（寺西G）

・高品質Pt基合金ナノ粒子 (Pd@Pt, Ru@Pd@Pt)

ORR活性 (RDE @ 0.9 V vs. RHE)

	Ru(2.1 nm) @Pd(2MLs) @Pt(1.5MLs)/C	Ru(3.8 nm) @Pd(1ML) @Pt(1ML) /C	Pd (3.0 nm) @Pt (1ML) /C	Pd (3.0 nm) @Pt (1ML) /C 配位子除去後	cf. Pt/C (TEC10V30E)
Pt表面積 (cm^2_{Pt})	0.491	0.445	0.409	1.05	1.100
A_{EC} ($\text{m}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$)	72	53	107	154	67
I_s ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$)	666	713	596	331	303
I_m (A/gPt)	478	381	640	509	205



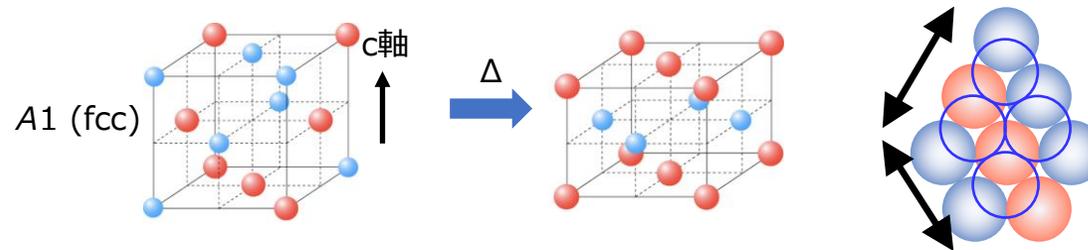
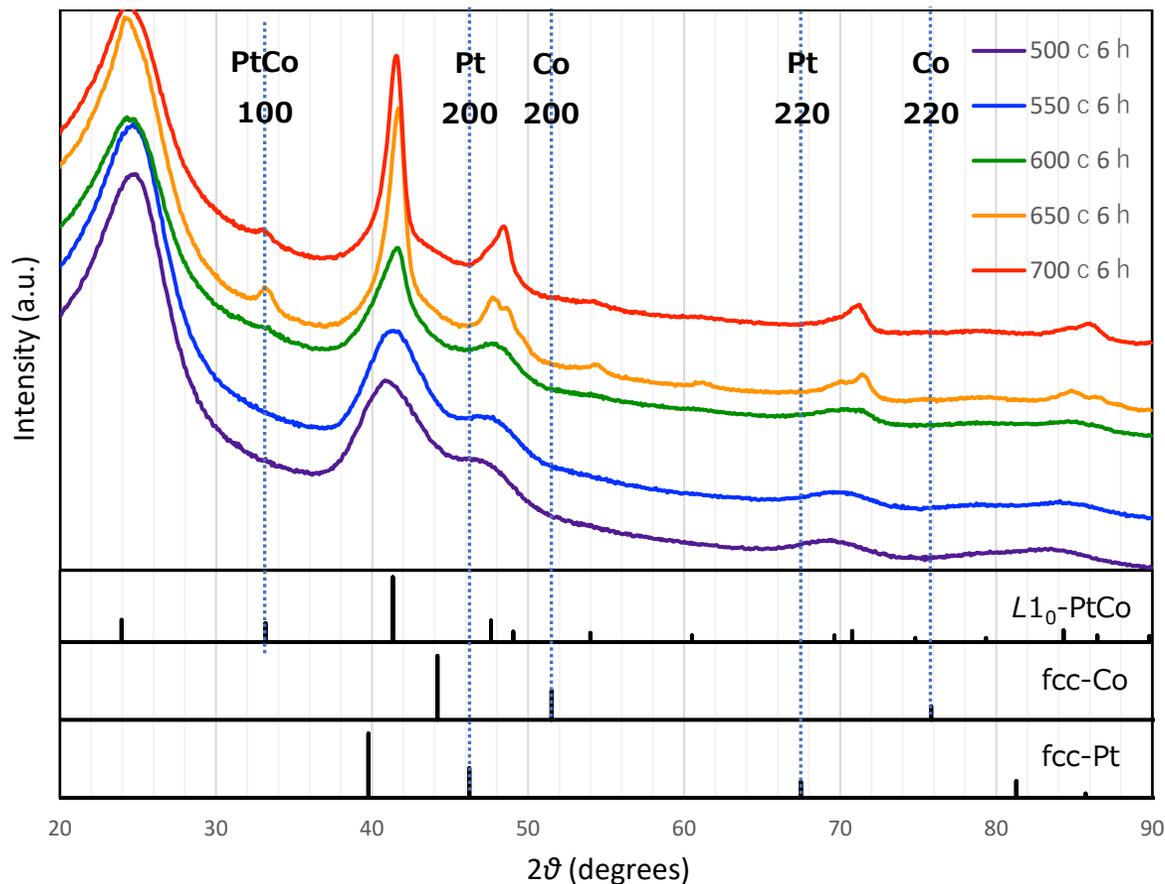
- Ru@Pd@Ptナノ粒子の構造最適化後のORR活性：比活性は微増、ECSAの減少により質量活性が減少
- Pd@Pt(1ML)ナノ粒子の酸 (CF_3COOH) 処理による有機配位子（オレイルアミン）の除去：ECSA↑、比活性↓

➤ Pt原子層を高活性化かつ安定化させる『合金コア』の検討が極めて重要である。

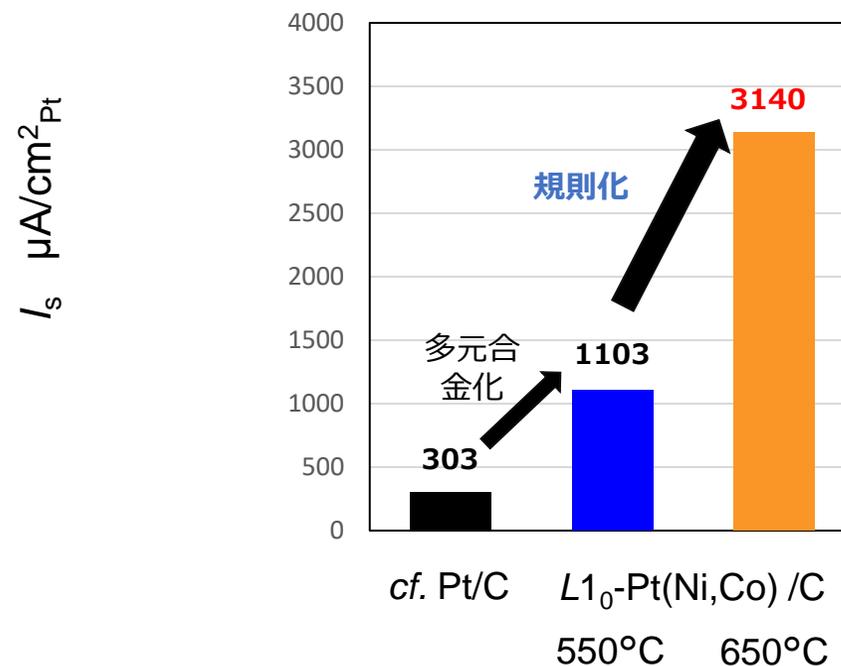
(Pd@Pt: ACS Appl. Energy Mater. 2020)

3. 研究開発成果について：研究開発の成果（寺西G）

・（非平衡） $L1_0$ -Pt(Ni,Co)規則合金ナノ粒子



ORR活性測定結果
(@0.9 V vs. RHEでの値)

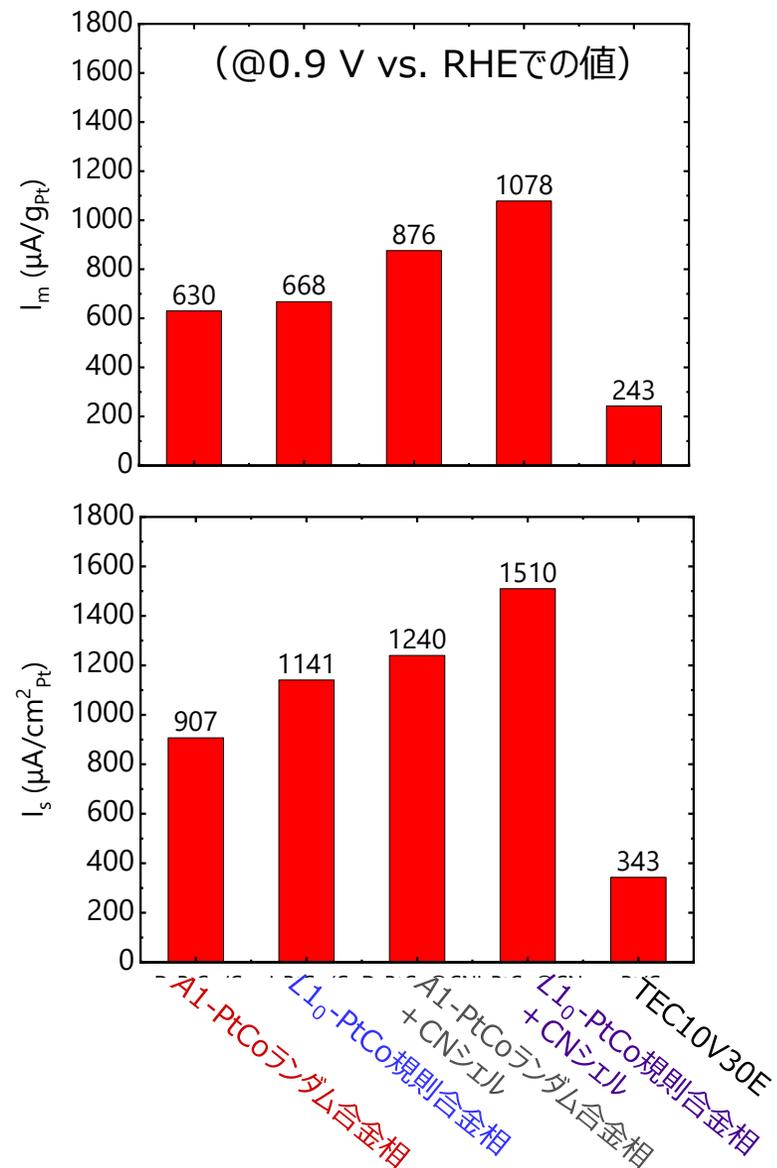
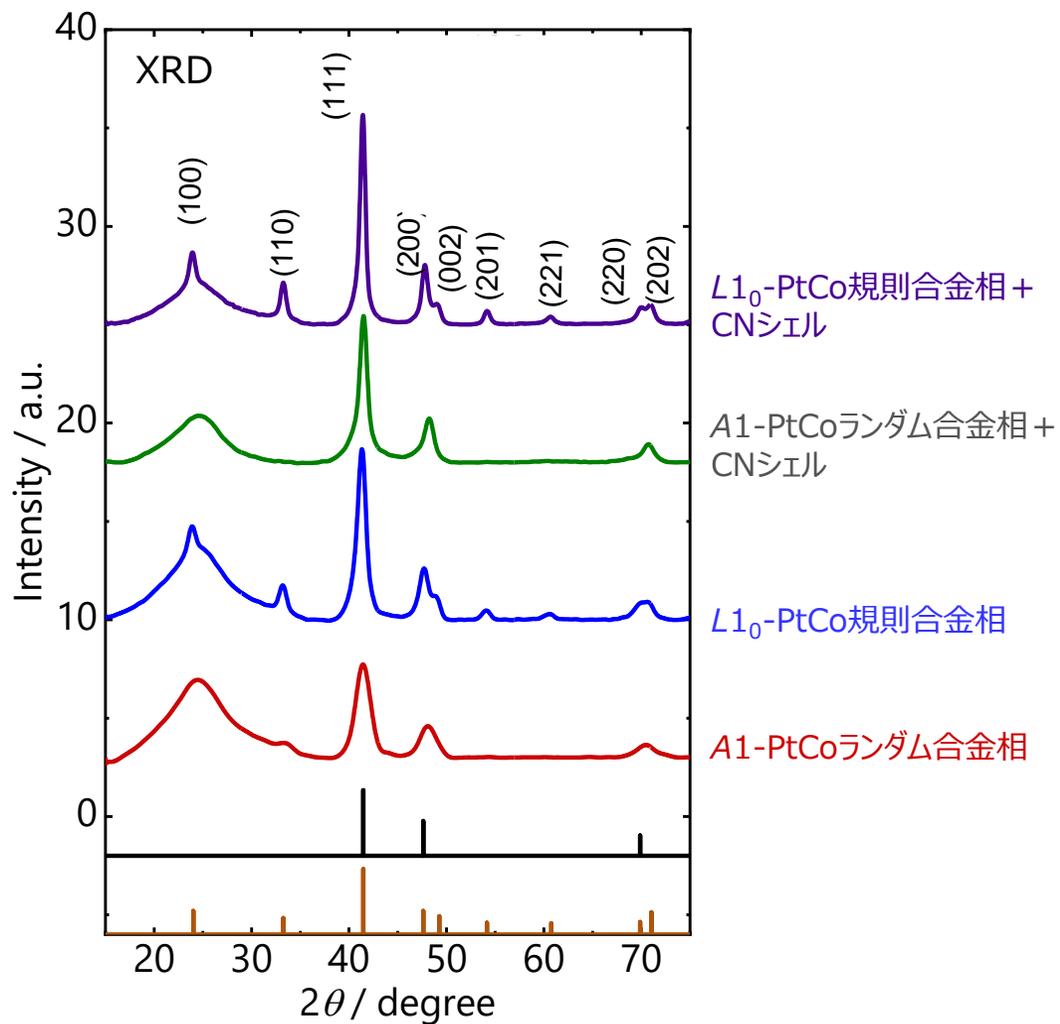


- ・650°C還元で規則化が進行、結晶子径の増大も確認（TEMとの整合性あり）
- ・700°C還元で $L1_0$ 相からA1相への部分的相転移
- ・600°C以下で規則化がほぼ進行せず 要因（臨界サイズや組成）の要検証

- ・微細化、合金化および規則化が極めて有用であることを確認
- ・球状粒子ながら、面積比活性で既存触媒の10倍を確認

3. 研究開発成果について：研究開発の成果（内山G）

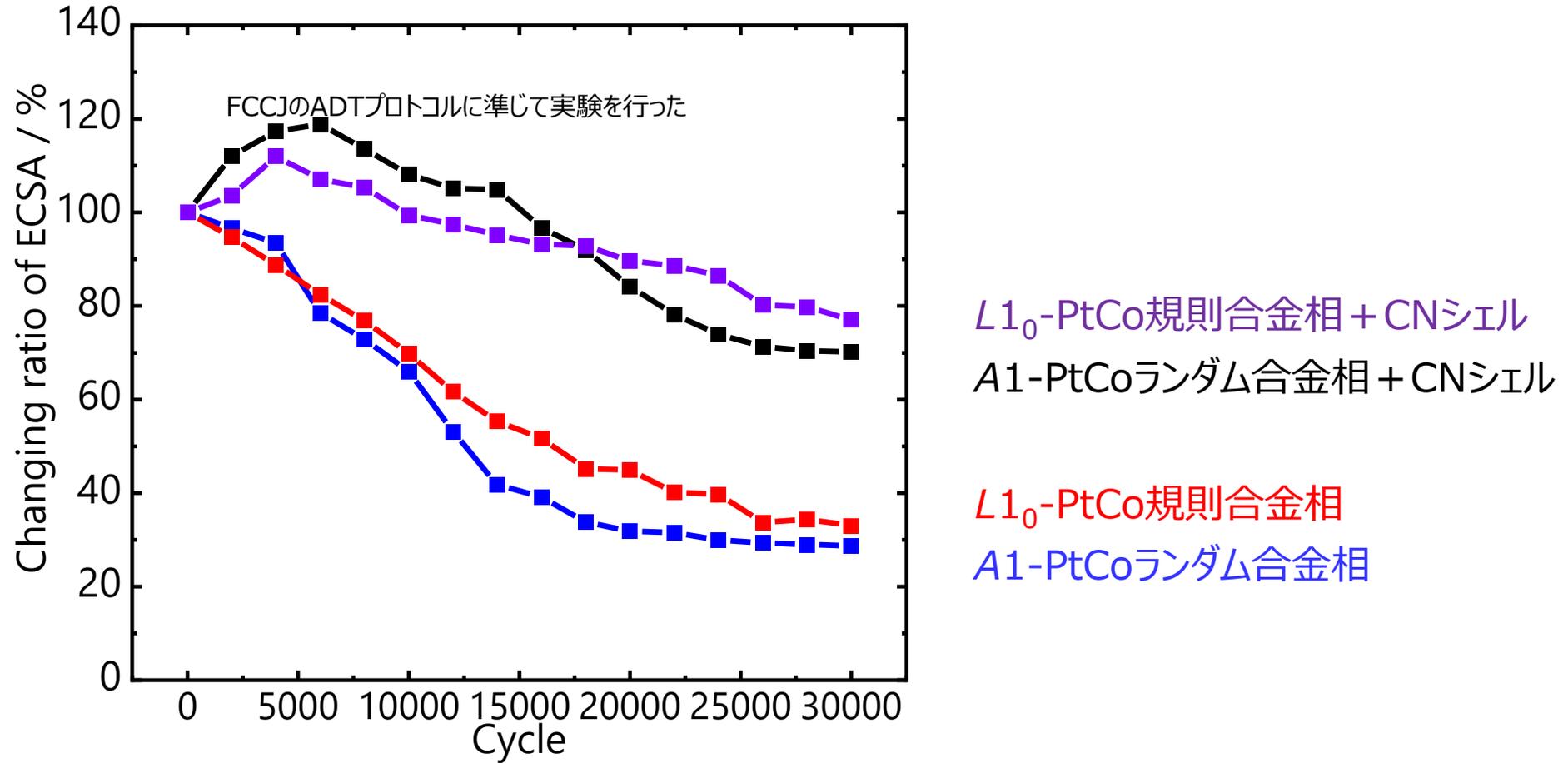
・規則合金化による活性向上、耐久性向上



➤ 規則合金相の方がORR活性は高く、その優位性が明らかになった。

3. 研究開発成果について：研究開発の成果（内山G & 竹口G)

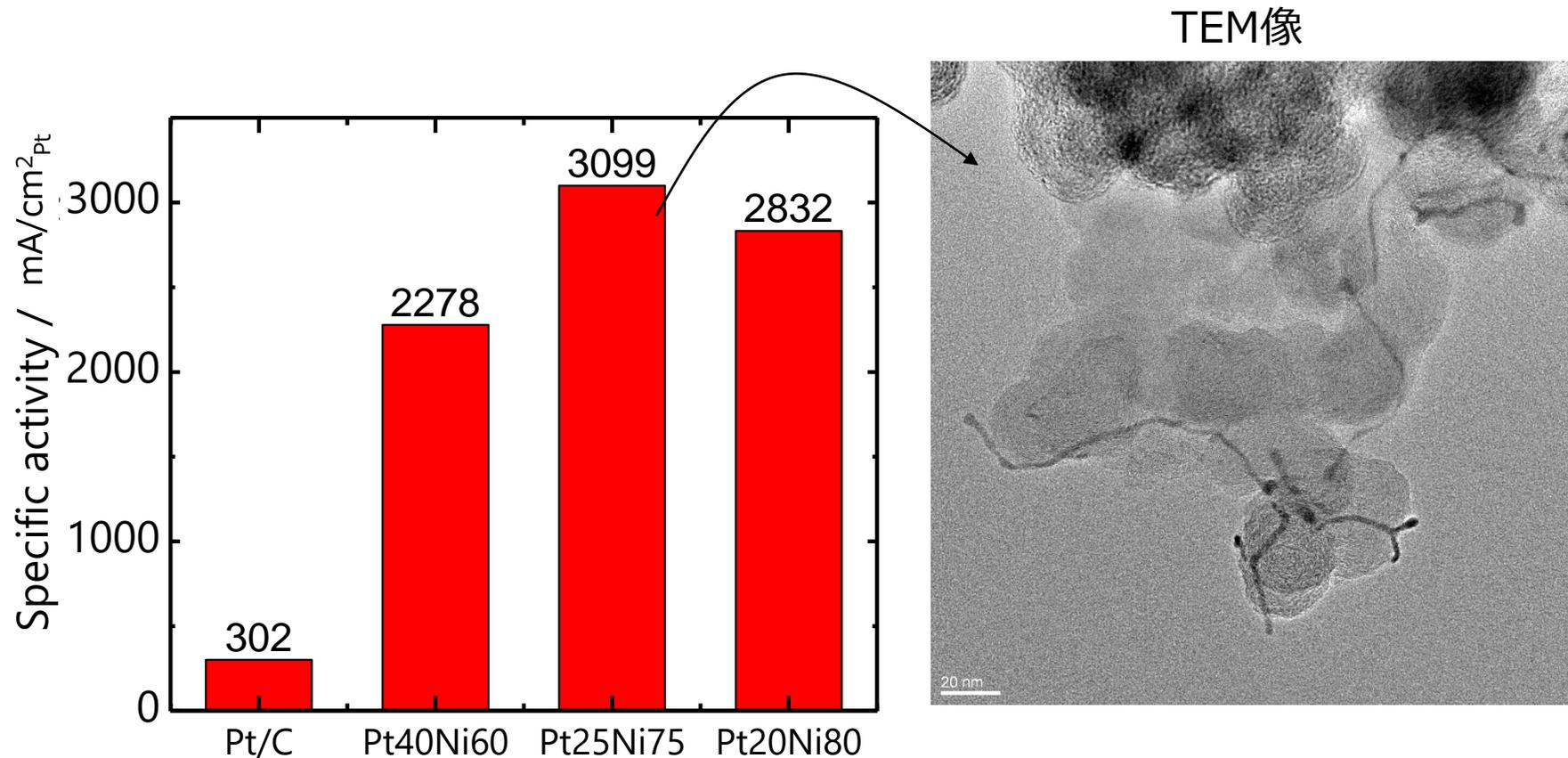
・規則合金化による活性向上、耐久性向上（MEAによる評価結果）



➤ MEAにおいても、CNシェル被覆規則合金相の耐久性の優位性を明らかにした。

3. 研究開発成果について：研究開発の成果（内山G）

・ナノワイヤへの形態制御による活性向上



- Pt/Cに対して約10倍の面積比活性を有するPtNi合金ナノワイヤの合成に成功している。
(cf. *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1601705 → 約3500 mA/cm² Pt (グラフから読み取り))
- ランダム合金ナノワイヤをさらに規則合金化することで活性と耐久性向上が見込める。

