

発表No.A-58

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：杉本 渉

委託先：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

発表日：2022年7月29日

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

# 事業概要

1. 期間 開始：2020年7月 ～ 終了（予定）：2025年2月（2022年6月終了）

2. 目標（2022年6月）

- **白金系ナノシート触媒**（炭素担持・無担持、多結晶・単結晶、純白金・コアシェル・合金）を合成する技術を確立する。
- ハーフセル試験で初期ORR活性が標準Pt/C触媒と同程度であり、**起動停止・負荷応答耐久性が4倍以上**の性能を見通す触媒を開発する。
- ナノシート触媒を用いた触媒層・MEA内において、ナノシート触媒特有の『**二次元反応場**』における課題を抽出する。
- IV性能と耐久性が標準的なPt/C触媒と**同程度以上である触媒層・MEA化技術**を確立する（1 cm<sup>2</sup> MEA、80℃）。
- PEFC評価解析プラットフォームへサンプルを供給する。

3. 成果・進捗概要

- I. Ruナノシートをコアとして、**Ru@Ptコアシェルナノシートの量産可能な化学合成法**を検討した。化学合成ではシェル厚の制御と異常析出の抑制が困難であった。PtO<sub>x</sub>ナノシートを前駆体として2原子層厚の**白金ナノシート（Pt(ns)**）の合成に成功した。**2倍のECSA、質量活性**を示し、負荷変動耐久試験で**3倍の耐久性**を示した。
- II. **カーボンナノシートをテンプレート**に用い、多結晶および単結晶白金ナノシートを合成した。調製時のテンプレート除去条件を最適化し、標準性能**Pt/C並みの多結晶白金ナノシート**調製に成功した。また、単結晶白金ナノシートの大量合成に関わる知見を得、**標準性能Pt/C並みの質量活性、4倍の比活性を示す単結晶Ptナノシート**調製に成功した。
- III. 転写によりRu@Pt(ns)/Cを用いた触媒層を作製した。MEA性能は、質量活性、Pt利用率が十分でなく、ナノシート触媒においては、**濃度過電圧および触媒層中の抵抗過電圧**を低減することが課題であることを明らかにした。
- IV. 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、性能評価可能なスケールの合成プロセス開発を進めた。**Ru@Ptコアシェルナノシート触媒をグラムスケール**で合成し、MEA評価用サンプルとしてPEFC評価解析PFへ提供した。また、Ptナノシート量合成に向けた技術移転を開始した。

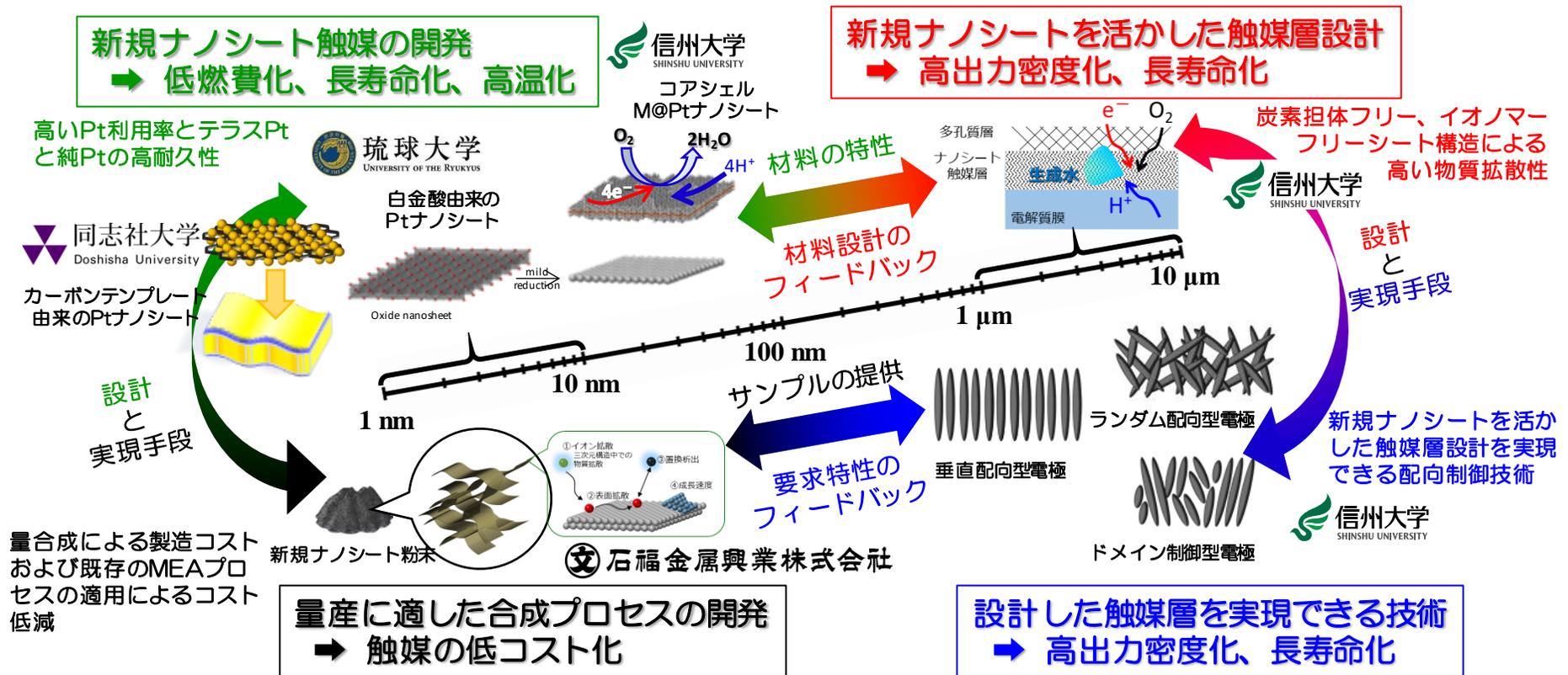
# 1. 事業の位置付け・必要性（概要と目的）

## 【研究開発の概要】

高温・低加湿などの**極限環境下でも使用可能**な高活性、高耐久な酸素還元（ORR）触媒を開発する。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）、新規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。

## 【研究開発の目的】

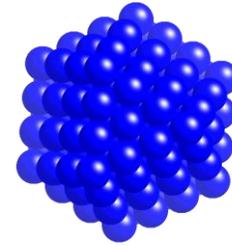
**新規ナノシート触媒**（炭素担持・無担持、多結晶・単結晶、純白金・コアシェル・合金）の開発により、2030年以降の燃料電池自動車に求められる低白金使用量で100℃以上の高温かつ低加湿などの**極限環境下における耐久性を50 wt% Pt/C比で6倍**を見通せる触媒を開発し、新規ナノシートに適した触媒層・MEA化技術を開発し、PEFCの飛躍的拡大に貢献する。また開発した新規ナノシートの量産を見据えた合成プロセスの開発を実施する。



# 1. 事業の位置付け・必要性（目標設定の意義、背景）

## ▶ 触媒に対する課題・要望

粒子サイズを小さくすることはと面積比活性の低下と不安定化を招くため望ましくない。ナノ粒子は極限環境下での耐久性が十分でない。合金金属やカーボン腐食イオノマーの劣化が顕著になる。究極的には**100%白金、担体フリー、フルオロカーボンイオノマーフリー**が望まれる。



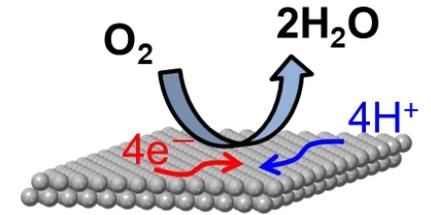
Ptナノ粒子  
 $d=1.8\text{ nm}$   
表面原子率=63%

## ▶ なぜナノシートなのか？

単原子および二原子層ナノシートは、原理上内部原子が存在せず、理論的には100%の利用効率を実現でき、**ナノ粒子を凌駕するECSA**が期待できる。

ナノシートは二次元平面では金属結合を有し、バルクの性質に近く、ナノシートはナノ粒子よりも配位数が高い（単原子層なら6配位、二原子層なら9配位）ため、**ナノ粒子よりも圧倒的に高い構造安定性**が期待できる。

**極限環境下**で十分な活性と耐久性を提供するために、白金だけを利用した**白金ナノシート黒触媒**（カーボン・イオノマーフリーの白金黒または合金）を開発する。これにより、**劣化や性能低下要因となる担体カーボンやイオノマーを排除**できる。ナノ粒子の場合は比表面積が十分でないため、高比表面積ナノシートを用いることが重要である。



**2層Ptナノシート**  
厚み=0.5 nm  
表面原子率=100%

## 2. 研究開発マネジメントについて（目標の妥当性と開発スケジュール）

### ● 産業界等のニーズに対して、研究開発目標レベルが妥当かどうか

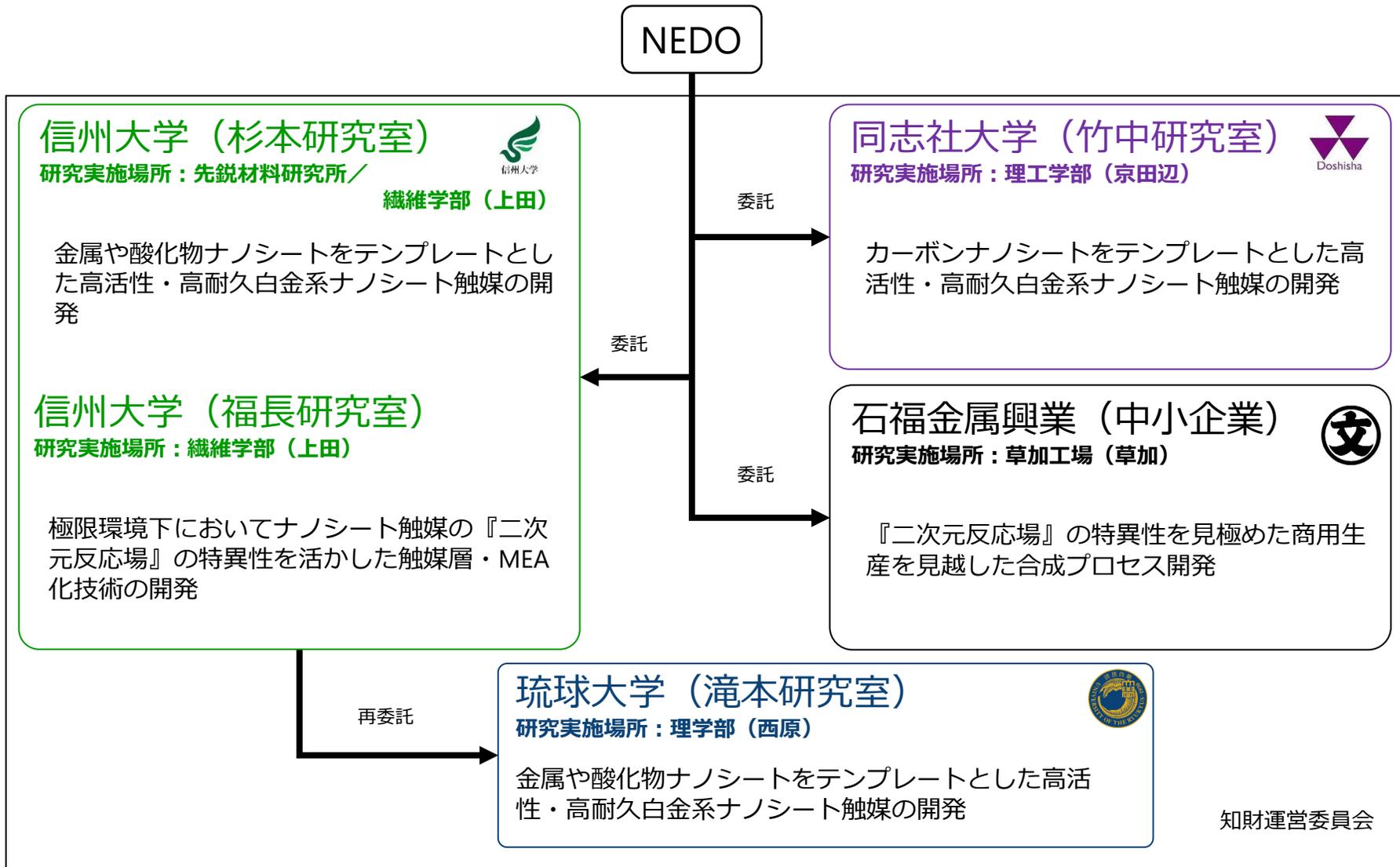
2030年以降に設定されている**目標の実現に必要な技術の創出は合致**しているが、触媒の扱いが**従来触媒／触媒層技術と互換性がない場合**、ユーザー側（自動車メーカーとシステムメーカー）でのテスト項目が増える可能性があり、想定以上の開発期間がかかる懸念が示された。そこで、当初予定していた白金ナノシート黒は2030年以降のHDトラック搭載を対象とし、2030年FCEV向けには現行触媒/触媒層との互換性を優先し、**炭素担持白金ナノシート (Pt(ns)/C)**を開発することとした。

### ● 実用化を見据えたうえでの最終目標の位置づけ

反応系内における反応基質の『三次元物質移動』と、ナノシート表面上の『二次元反応場』の各反応素過程の関係を明確化し、**2023年度末までに、新規ナノシートの量合成に必要な反応制御技術を開発すること**。この技術によって新規ナノシートをFCVメーカーでの実用性能、耐久評価に必要な10 g/batch程度で合成可能な技術を開発すること。

- **2024年度までに触媒性能6倍向上の設計指針を確立する。**
- **2030年までに触媒性能10倍向上を見込むことができ、2030年目標であるスタック耐久時間6倍を見通すことができる。**

## 2. 研究開発マネジメントについて（実施体制、知財戦略）



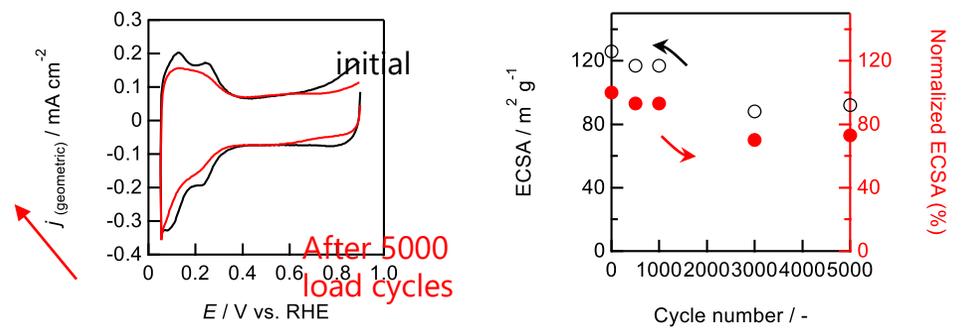
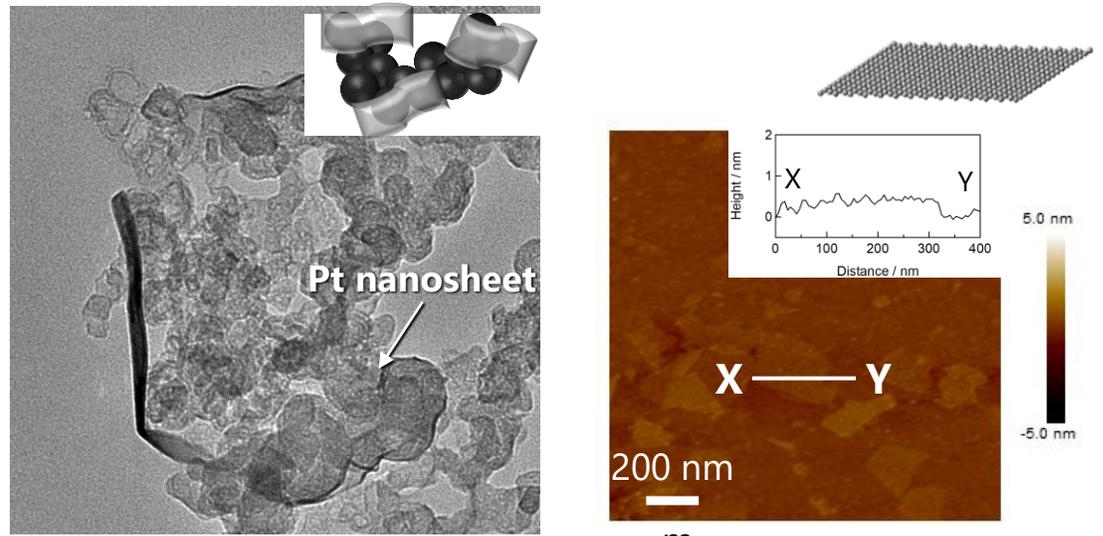
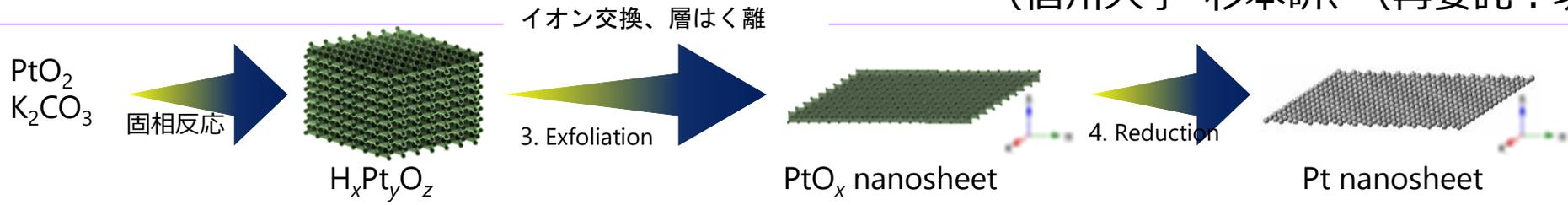
### 特許化する場合の出願方針や計画

戦略的な特許取得、出願国、企業との連携：基本特許は、大学単独または大学と石福金属興業との共願が基本。

出願計画：開発触媒に関しては、知財運営委員会にて協議の上、原則として国内は出願する。出願済みあるいは予定の場合は学会発表や論文投稿は積極的に行う。出願計画・状況を確認するために、知財運営委員会で審議する。

# 3. 研究開発成果について

## 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・杉本研、(再委託：琉球大学))



- ✓ 評価解析PFに触媒を提供し、構造解析を行った。その結果、Ptナノシートは**2原子層で構成**されていることがわかった。つまり、構成原子がすべて露出していることを示している。
- ✓ Ptナノシートは、標準触媒より**優れたORR活性と耐久性**。

	ECSA	Mass act. / A g <sup>-1</sup>	Specific act. / uA cm <sup>-2</sup>
TEC10E50E	79	239	303
<b>Pt(ns)/C</b>	<b>123</b> (×1.6)	<b>365</b> (×1.5)	<b>343</b> (×1.1)
<b>改良 Pt(ns)/C</b>	<b>140</b> (×1.8)	<b>564</b> (×2.4)	<b>432</b> (×1.3)

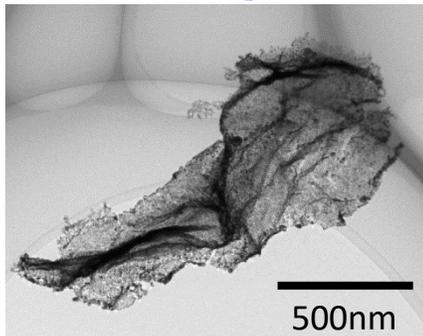
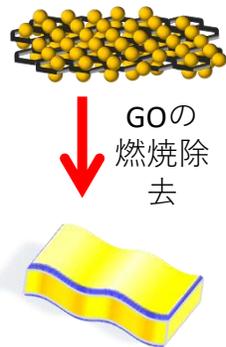
at 0.9 V vs. RHE (not iR corrected)

# 3. 研究開発成果について

## 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)

カーボンナノシートをテンプレートに用いた多結晶白金ナノシート触媒の開発

Pt(II)アセチルアセトナートを前駆体とし、光還元でPt粒子を酸化グラフェン(GO)上に固定化し、GOを除去することで多結晶Ptナノシートを調製した。



GO除去に利用するガス種 (水素、酸素、CO<sub>2</sub>など) を検討した。

水素: Pt周りのGOしか除去できない。

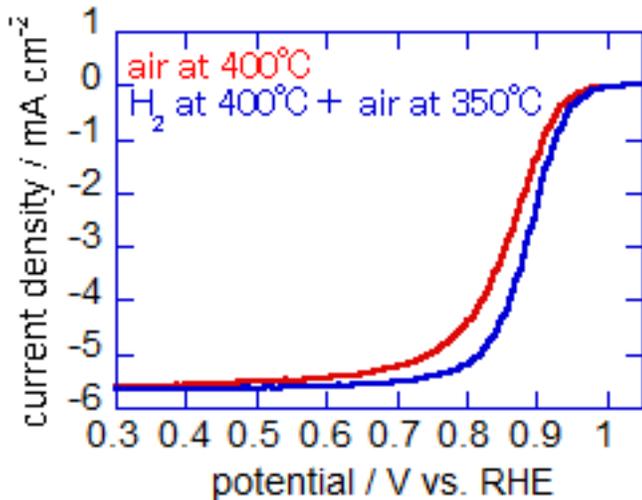
CO<sub>2</sub>: GOは除去できるが、Pt粒子がシンタリングした。

空気 (O<sub>2</sub>): GOは除去でき、シンタリングの程度は低い。

空気+水素: GOも除去でき、**ORR活性が最も高い。**

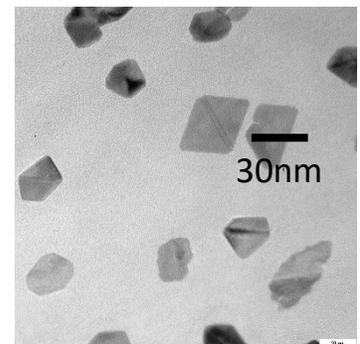
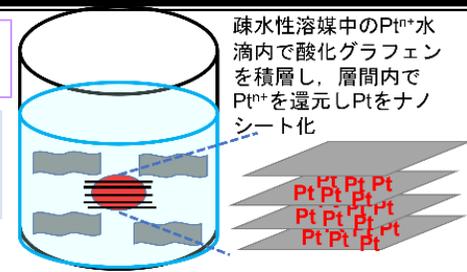
ORR質量活性序列 (0.9V)

H<sub>2</sub> (75 mA g-Pt<sup>-1</sup>) < CO<sub>2</sub> (94 mA g-Pt<sup>-1</sup>) < 空気 (210 mA g-Pt<sup>-1</sup>) < 空気+H<sub>2</sub> (300 mA g-Pt<sup>-1</sup>)

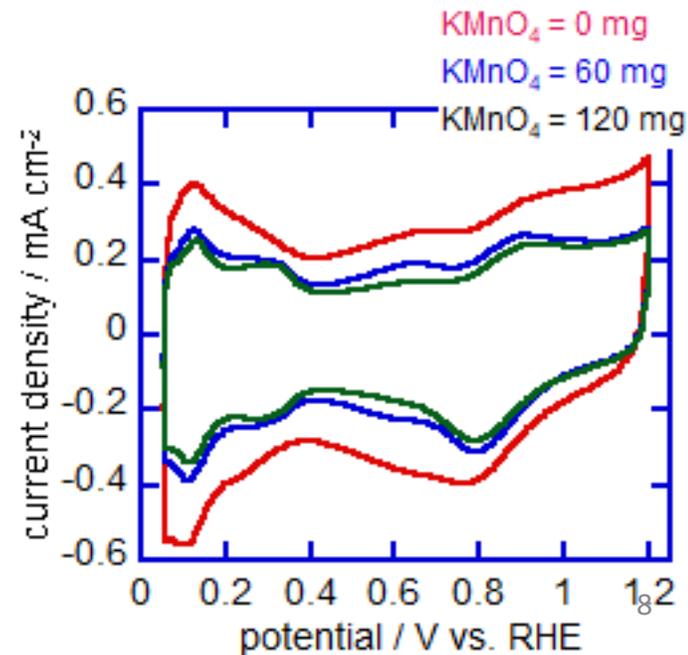


カーボンナノシートをテンプレートに用いた単結晶白金系ナノシート触媒の開発

Ptカチオンを含む水溶液の水滴内でGOを積層させ、**積層したGO層間内でPtカチオンを還元**した。このPtナノシートを電極触媒として利用するにはGO除去が必要であり、GO除去法を検討した。その結果、KMnO<sub>4</sub>で酸化除去できることがわかった。



KMnO<sub>4</sub>未処理の試料のCVではPtに由来するピーク形状が明瞭でないが、KMnO<sub>4</sub>での処理によりPtに由来するピークが出現した。処理時に利用するKMnO<sub>4</sub>量を0 → 60 → 120 mg (Pt試料20mgに対して) に増やすにつれて、0.9 VでのORR質量活性は38 → 163 → 195 mA g-Pt<sup>-1</sup>に増加した。単結晶PtナノシートのECSAが15 m<sup>2</sup> g-Pt<sup>-1</sup>であることを考慮すると、**Ptナノシートの比活性は極めて高い (4倍)。**



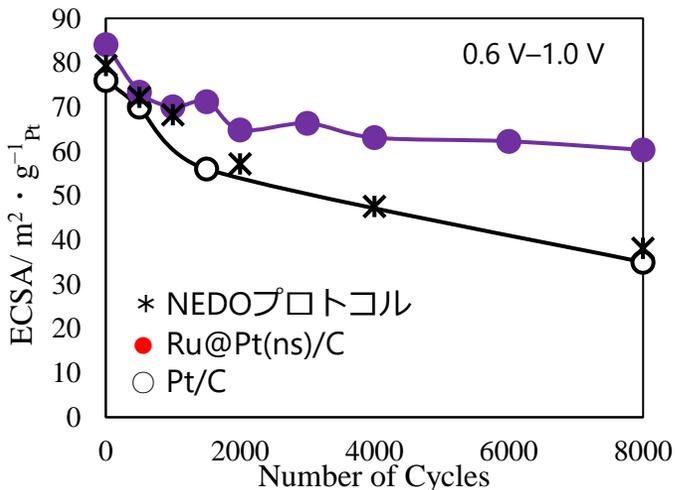
# 3. 研究開発成果について

## 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

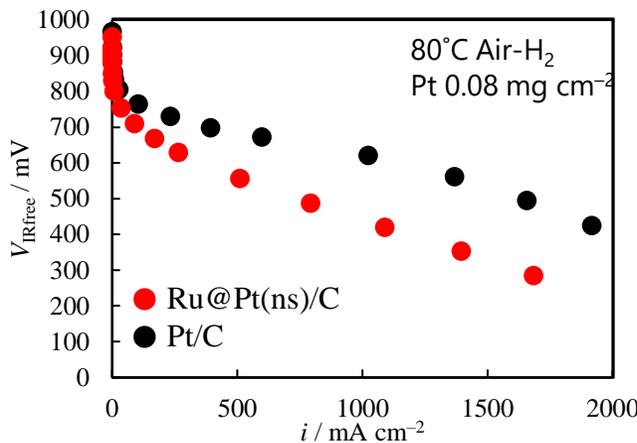
(信州大学・福長研)

### Ru@Pt(ns)/C触媒層

### Ru@Pt(ns)/C触媒層



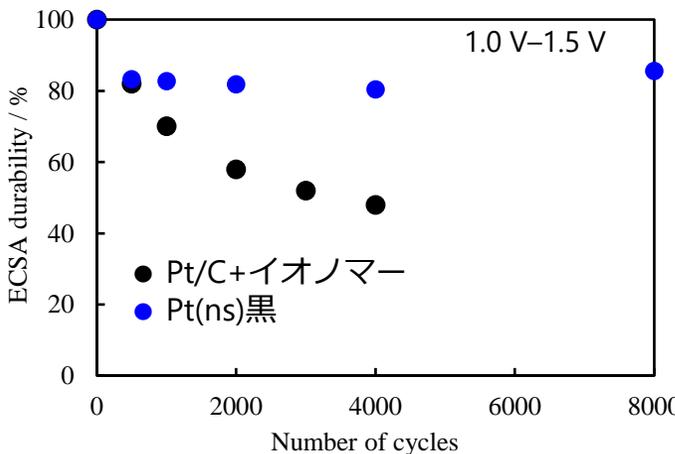
- 標準Pt/Cと同様に転写法で触媒層が作製可能
- 負荷応答試験：Pt/Cより高耐久。
- 起動停止試験：Pt/Cと同等の耐久性



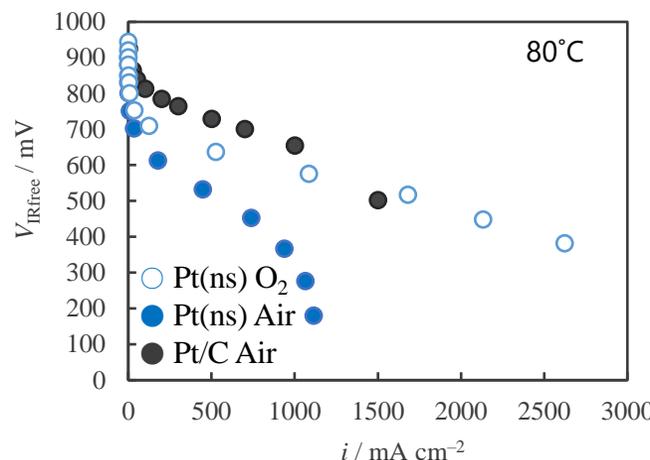
- 低電流域：Pt質量活性が低い
- 高電流域：濃度過電圧が大きい
- 原因：触媒層中の活性点密度が高いか？

### 無担持白金黒・無イオノマー触媒層

### 無担持白金黒・無イオノマー触媒層



- スプレー塗布：インク溶媒に1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用い、イオノマーフリーでPt(ns)黒の分散が可能
- 負荷応答試験：Pt/Cよりも高耐久

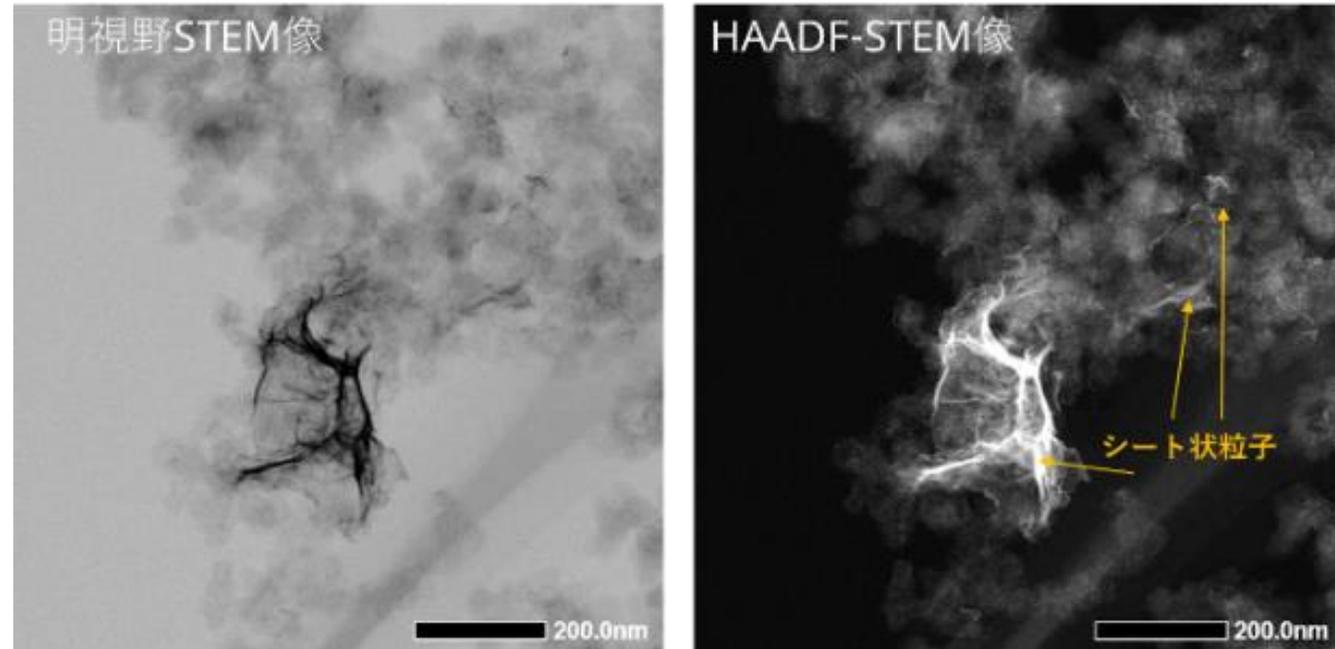


- 低電流密度域：活性化過電圧が大きい
- 高電流密度域：酸素条件:濃度過電圧 小。空気条件:濃度過電圧 大
- リスタックしたナノシート間の空隙が小さく拡散が阻害か？

### 3. 研究開発成果について

#### 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）

- 当初の計画に先行し、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、性能評価可能なスケールの合成プロセス開発を目標に検討を行った。目標達成に向け、合成した触媒のMEA評価を通じて二次元反応場の特異性の理解に努めた。
- 研究開発の成果として、Ru@Ptコアシェルナノシート触媒をグラムスケールで合成し、MEA評価用サンプルとしてPEFC評価解析PFへ提供した。さらなる検討によりナノシート構造特有の高活性と高耐久を両立する触媒合成プロセスを見出すことで、低コスト化を実現に向けて開発を進める。
- また、Ptナノシート量合成に向けた技術移転を開始した。



コアシェルナノシート触媒のSTEM像(PEFC評価解析PF提供)

## 3. 研究開発成果について

- 特許
  - ・ 特願2021-207235、2021年12月21日、「層状白金酸塩、層状白金酸、白金酸ナノシート、白金ナノシート及びそれらの製造方法」、琉球大学、信州大学
  - ・ 特願2022-034914、2022年3月8日、「白金ナノシートの製造方法」、同志社大学、石福金属興業
  
- 論文
  - ・ 該当なし
  
- 学会発表
  - ・ 福長 博、「固体高分子形燃料電池における過電圧分離に関する検討」、電気化学会第88回大会、オンライン、2021年3月23日
  - ・ 御堂有希、中前達貴、竹中壮、「積層型酸化グラフェンの層間を利用した白金ナノシート合成における調製条件のシート形状への影響」、第12回触媒科学研究発表会、オンライン、2021年6月4日
  - ・ 御堂有希、中前達貴、竹中壮、「酸化グラフェン層間内での白金ナノシート合成における調製条件のシート形状への影響」、第128回触媒討論会、オンライン、2021年9月15日
  - ・ Tatsuki Nakamae, Sakae Takenaka, "Preparation of Nanosheets of Platinum Group Metals Using Stacked Graphene Oxides", 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18th JKSC), オンライン, 2021年11月23日
  - ・ 中前達貴、竹中 壮、「酸化グラフェン層間を利用した効率的Ptナノシート調製法開発」、第129回触媒討論会、オンライン、2022年3月30日
  - ・ 須田祐矢、都倉勇貴、當麻志乃、杉本 渉、滝本大裕、「白金ナノシート触媒の開発とカソード触媒特性」電気化学会第89回大会、オンライン、2022年3月15日
  - ・ 滝本大裕、當間志乃、都倉勇貴、杉本 渉、松本匡史、今井英人、「Ptナノシートの調製と酸素還元反応」、第130回触媒討論会、オンライン、2022年9月20~22日（予定）
  - ・ 滝本大裕・當間志乃・須田祐矢・松本匡史・今井英人・杉本渉、「全原子が露出したPtナノシートの創製と電極触媒への応用」、日本化学会第102春季年会(2022)、オンライン、2022年3月24日
  
- 広報等
  - ・ 2020年9月9日 鉄鋼新聞、化学工業日報プレスリリース

## 4. 今後の見通しについて

### ・ 実用化・事業化のイメージ（成果がどのように使われるか）

- 信州大学杉本研究室、同志社大学、琉球大学が担当する触媒開発チームが確立させた合成技術を、石福金属興業へ速やかに技術移転する。石福は開発された各触媒の量産化における課題の抽出及びキーパラメーターを明らかにし、触媒開発チームにフィードバックしつつ商用生産を見越した合成プロセスの開発を目指す。開発触媒はPEFC評価解析PF及びFCVやエネファームメーカー等に提供し、顧客要求に沿った設計を進め、触媒の有用性評価を行う。

### ・ 実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

- 究極的な目標は、触媒の劣化点となり得るカーボン担体を使用せず、高い活性を有する無担持のPtナノシート黒触媒の開発とそれを使いこなす触媒層を開発することである。しかし、無担持触媒はFCVやエネファームメーカーでこれまでに採用された例がなく、ユーザー側で大きな工程変更になるためハードルが高い。そのため、既存の触媒よりもさらに広い作動条件下（運転温度、湿度、出力）での高い性能と優れた耐久性が求められるHDV向けを中心に、ユーザーを巻き込んだ触媒層設計を行うことでナノシート触媒の課題を解決していく。

### ・ 実用化・事業化に向けた具体的な取り組み（計画や戦略等）

- 石福金属興業では、FC触媒を含むナノ材料の開発、試作および製造を実施するための拠点の建築を含む事業化に向けた大規模な設備投資が実施されている。また、実用化・事業化に向けて人的リソースの確保を進めている。加えて、既存および新規の顧客に対し、本件開発を含む中長期的な開発ロードマップを共有することで、本件のような革新的競争力があるがユーザー側にも多数の課題が発生する触媒の事業化の確度を高める活動を行っている。