

発表A-59

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／水素利用等高度化先端技術 開発／高性能・高耐久・低コストMEAに向けた先端要 素技術の研究開発

川角昌弥

国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学
株式会社名城ナノカーボン

2022年7月29日

連絡先：国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学
(masaya.kawasumi@chem.material.nagoya-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：

テーマ1： カーボン・金属コアシェル触媒の研究開発

- ORR質量活性：1600A/g-Pt@0.9V以上で、電位サイクル（0.6－1.0V vs. RHE、RDE）試験方法での質量活性低下が20%のサイクル数10,000回以上
- ORR活性の支配因子および耐久性の発現メカニズム解明
- 従来のPt系触媒に対する新規優位点の明確化

テーマ2： カーボンナノチューブ利用電極の研究開発

- I-V性能：貴金属フリーもしくはPt担持量：0.03 mg-Pt/cm²（カソード）以下で、I-V性能0.82V以上 @0.2A/cm²、0.67Vで電流密度3.7A/cm²以上
- 耐久性：電位サイクル（起動停止、負荷応答）試験方法にて、効率点および出力点電圧での電流密度が50%となるサイクル数で30,000回以上
- 原理原則に基づくNEDO2040年目標(1.1V@0.2A/cm²、0.85V@4.4A/cm²) に至る道筋の提示

3. 成果・進捗概要：

テーマ1：カーボンシェルによる活性向上効果を確認、メカニズム一部解明

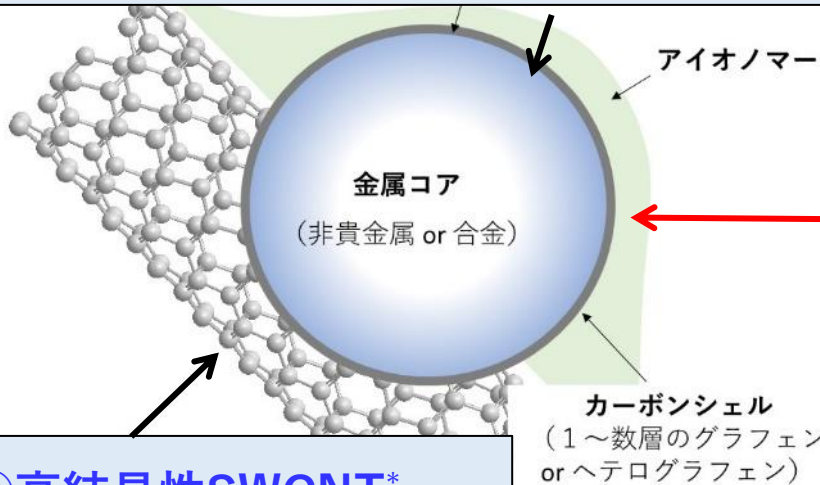
テーマ2：カーボンナノチューブへの触媒担持・触媒層作製プロセス開発、性能・耐久課題把握

1. 事業の位置付け・必要性

背景： 2030年へのPEFCの商用車・産業車両（HDV）への展開、2040年に向けてさらなる性能向上
産業界ニーズ： ①低負荷域・高負荷域でのI-V性能向上、②高温作動化、③超長期耐久性の確保
目的： ①将来想定される厳しい作動環境でも性能／耐久を両立する触媒、担体、触媒層構造の実現
 ②2040年目標達成への道筋提示

①カーボン・金属コアシェル触媒

狙い：貴金属フリー or 極低Pt、高活性・高耐久性両立
 合成プロセス：ソリューションプラズマ法



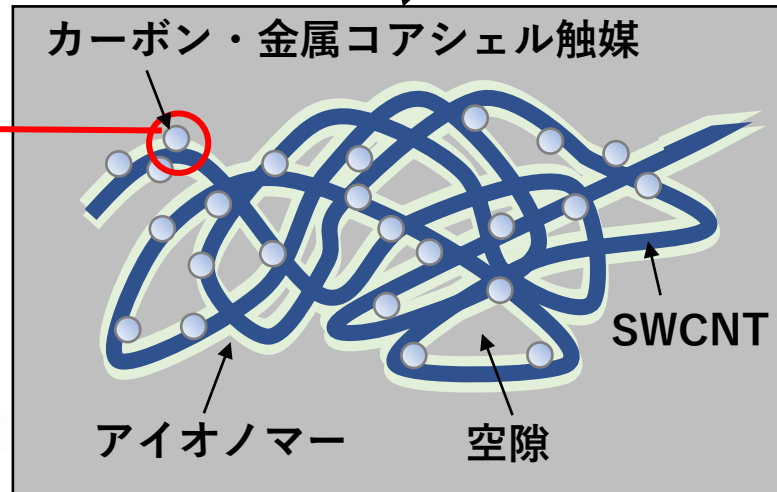
②高結晶性SWCNT*

狙い：高電子伝導性、高耐酸化性

金属コアとの相互作用による触媒活性発現、コア金属の溶出防止

③高空隙率触媒層構造

狙い：物質移動促進・超高出力化



2019年1月「FCV課題共有フォーラム」資料より

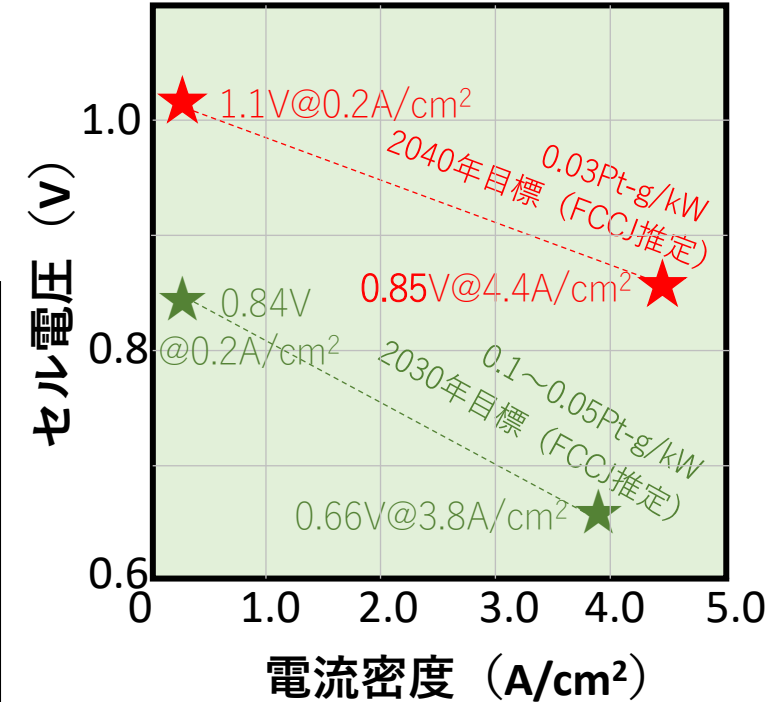


図2 目標I-V性能

図1 事業概要図

*SWCNT: 単層カーボンナノチューブ

2. 研究開発マネジメント

- **研究開発の目標設定の考え方**：産業界の将来ニーズ（性能・耐久・コストの鼎立）に加え、世界のR&D状況（特にカーボン・金属コアシェル触媒は世界で研究活発化）から設定
- **研究開発のスケジュール**：～2024年度：要素開発→～2030年：実用化開発→～2040年：2040年目標に向けた研究開発継続

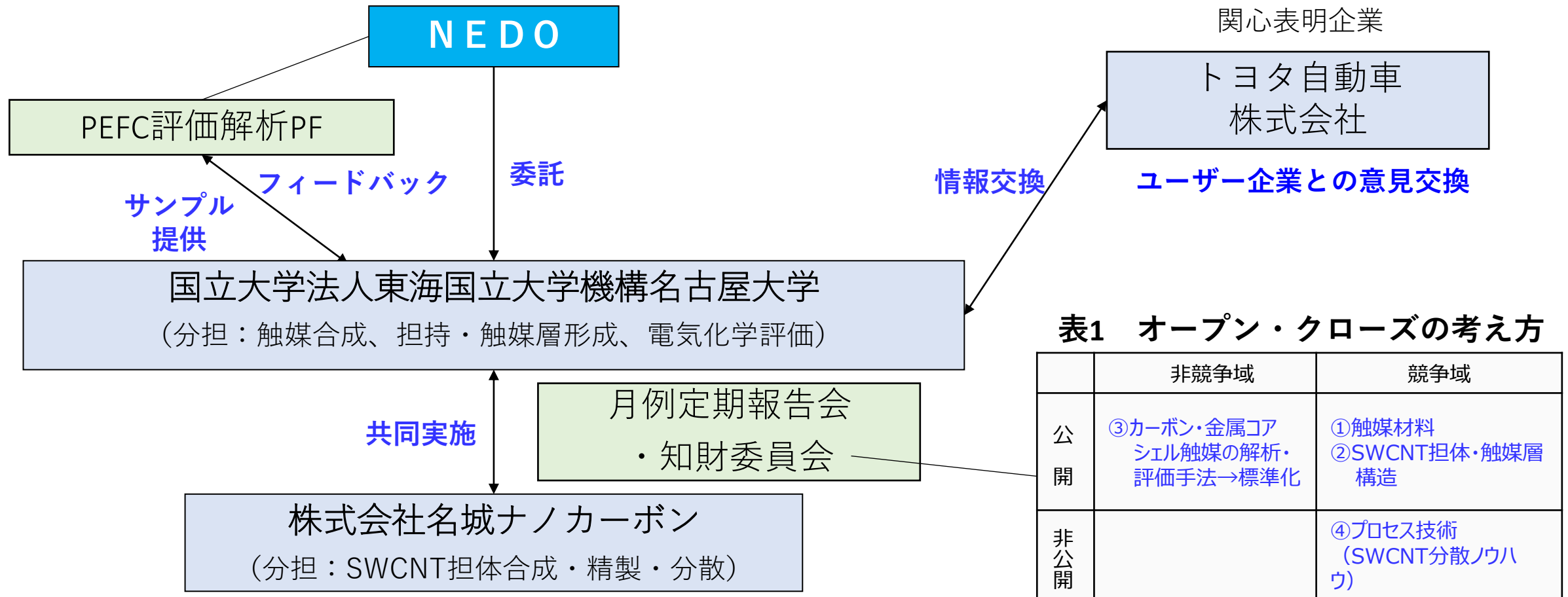


表1 オープン・クローズの考え方

	非競争域	競争域
公開	③カーボン・金属コアシェル触媒の解析・評価手法→標準化	①触媒材料 ②SWCNT担体・触媒層構造
非公開		④プロセス技術（SWCNT分散ノウハウ）

3. 研究開発テーマならびに成果・状況

研究開発テーマ 研究機関	中間目標	成果・状況
<p>カーボン・金属コア シェル触媒の 研究開発</p> <p>東海国立大学機構</p>	<p>ORR開始電位：0.93V vs. SHE以上（金属コアが貴金属フリーの場合）or 質量活性600A/g-Pt以上@0.9V</p> <p>ORR活性の発現メカニズムの解明</p>	<p>ソリューションプラズマ(SP)法により合成したPt系カーボン・金属コアシェル触媒でカーボンシェル構造の形成確認、質量活性485A/g-Pt@0.9V（平均コア粒子径：6.1nm）で市販Pt/C（平均コア粒子径：2.3nm）の約2倍の活性確認、平均粒径2-3nmへの小径化でさらなる活性向上を目指す。</p> <p>カーボン・金属コアシェル触媒クラスターモデルの第一原理計算により、ORR活性発現メカニズムの一端を解明、Pt以上にORR活性を促進しうることを計算からも示唆。</p>
<p>カーボンナノチューブ 利用電極の研究開発</p> <p>東海国立大学機構 名城ナノカーボン</p>	<p>高純度・高結晶性 SWCNTへのカーボン・金属コアシェル触媒の担持プロセスの確立</p> <p>目標I-V性能および耐久性*の達成</p>	<p>SWCNT共存下でのSP法により、カーボン・金属コアシェル触媒の担持に成功、触媒インク分散液のフィルタリング法によるSWCNT触媒層形成プロセスを開発。</p> <p>MEAのI-V性能は目標未達も、カーボン・金属コアシェル触媒@SWCNTを用いたMEAで、起動停止電位サイクル試験により、30000サイクル後もSWCNT構造維持を確認。</p>

*I-V性能：貴金属フリーもしくはPt担持量：0.06 mg-Pt/cm²（カソード）以下で、I-V性能0.80V以上@0.2A/cm²、0.67Vで電流密度1.0A/cm²以上
 耐久性：電位サイクル（起動停止、負荷応答）試験方法にて、効率点&出力点電圧での電流密度が50%となるサイクル数で10,000回以上

テーマ1：カーボン・金属コアシェル触媒の研究開発

3. 研究開発成果 カーボン・金属コアシェル触媒の合成

合成アプローチ：有機溶媒中での金属（もしくはカーボン）電極間でのグロー放電によるプラズマ形成によりカーボン・金属コアシェル触媒の合成、ほぼすべての**金属ナノ粒子の表面がグラフェンで被覆**されていることをSTEMで確認

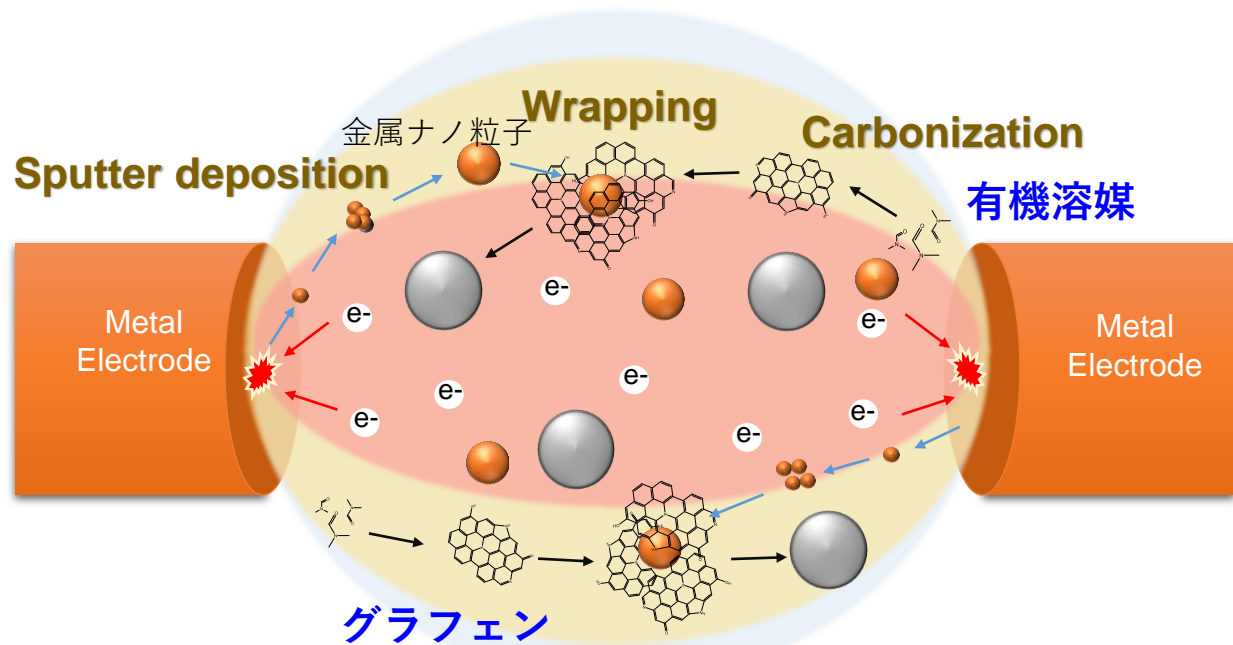


図4 SP法によるカーボン・金属コアシェル触媒の合成

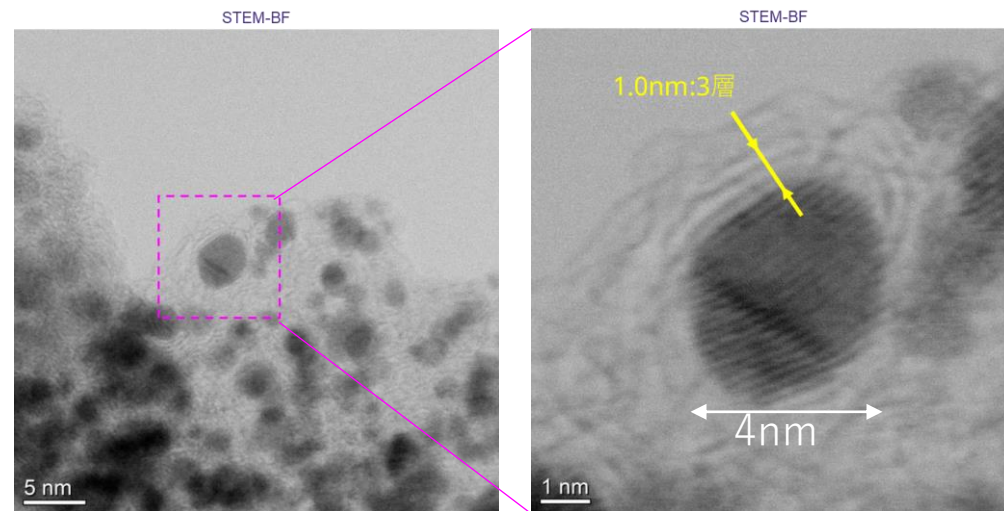


図5 SP法カーボンシェル・金属(Pt/Pd)コアシェル触媒 (300°C 9h 熱処理)のSTEM写真 (by 評価解析PF)

課題：ナノ粒子のみならず粗大粒子生成による平均粒径大・質量活性低下 → 対策：SP-A法：金属電極によるプラズマ条件・電源回路の検討、SP-B法：カーボン電極による金属イオン還元法

3. 研究開発成果 カーボン・金属コアシェル触媒の活性

触媒活性：カーボン・金属 (PtFe) コアシェル触媒 (担体：カーボンブラック；平均粒径：6.1nm by XRD；SP-B法) は市販Pt/C (平均粒径：2.3nm) に対して約2倍の質量活性を確認

今後：小粒径化 (~2nm)、構造最適化により1600A/g-Ptと電位サイクル耐久性との両立を目指す

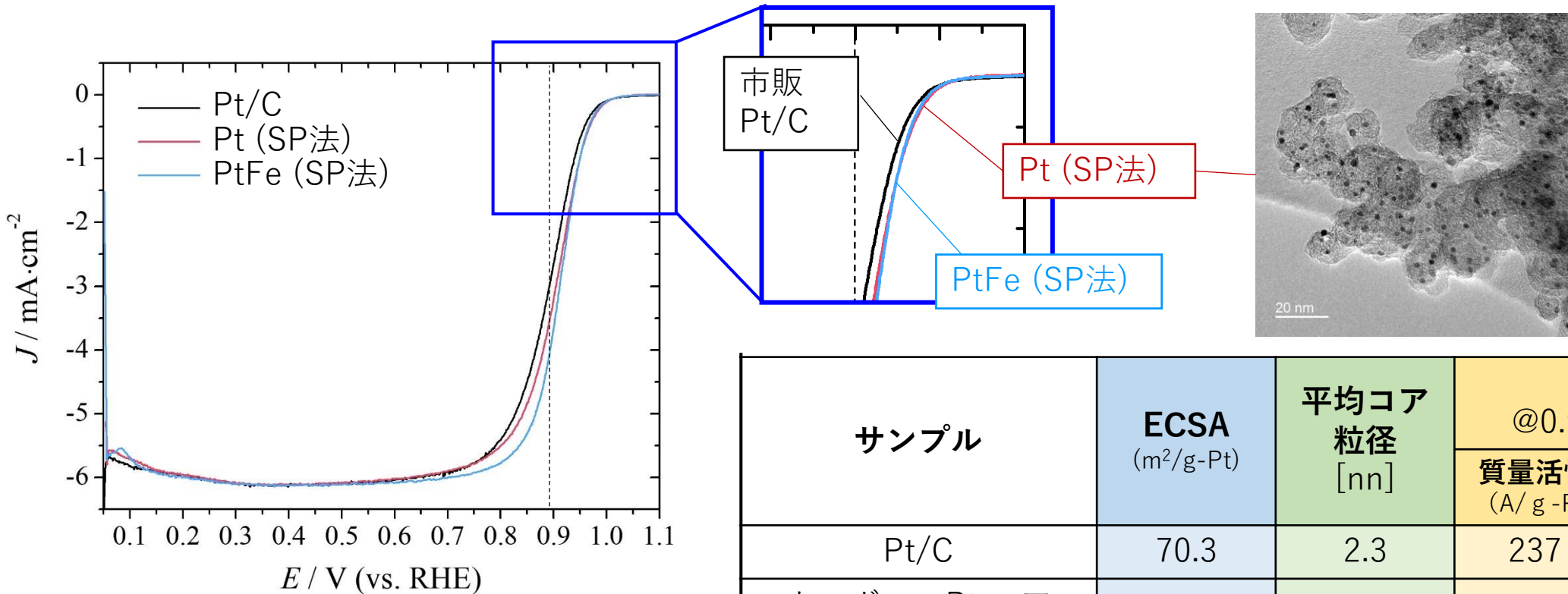


図6 RDE試験法によるLSV曲線
(25°C、酸素飽和、1600 rpm、0.1M HClO₄)

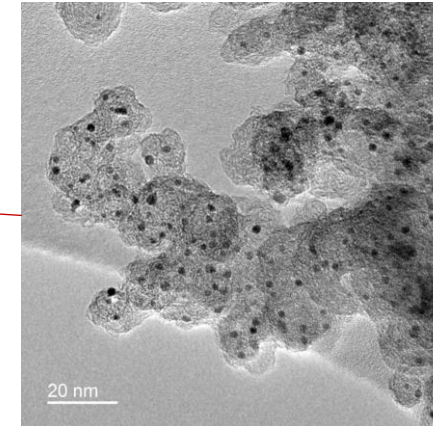


図7 カーボン・Ptコアシェル触媒のTEM像

サンプル	ECSA (m ² /g-Pt)	平均コア 粒径 [nm]	触媒活性 @0.9 V(vs. RHE)	
			質量活性 (A/g -Pt)	面積比活性 (μA/cm ² -Pt)
Pt/C	70.3	2.3	237	342
カーボン・Pt コア シェル/C (SP-B法)	45.7	8.1	351	769
カーボン・PtFe コア シェル/C (SP-B法) PtFe: Fe 約 11 atm%	36.1	6.1	485	1343

3. 研究開発成果 カーボン・金属コアシェル触媒の活性発現機構の解析

クラスターモデルによる第一原理計算により、活性発現機構を検討 → グラフエンにPtをコンタクトさせると、Ptのd軌道とグラフエンの π （パイ）軌道との相互作用により、新たなHOMO、LUMO軌道が形成され、①吸着酸素の不安定化、②酸素還元反応・水の脱離の促進により、Ptと比較してORR活性が向上する機構を示唆 → **コア金属種とカーボンシェルの組み合わせによるd- π 相互作用最適化**により、酸素吸着力バランスを制御し、**ORR活性をさらに向上できる可能性**

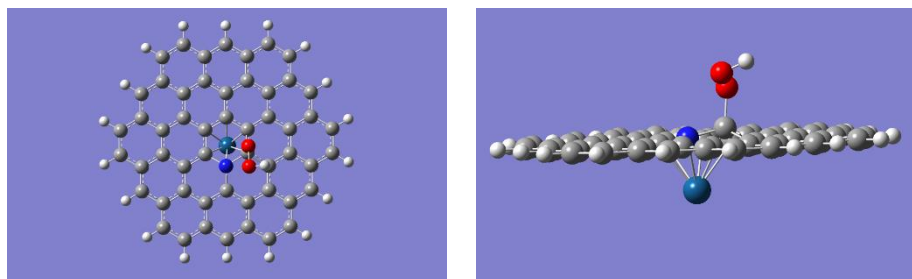


図7 Pt/グラフエンクラスターモデル

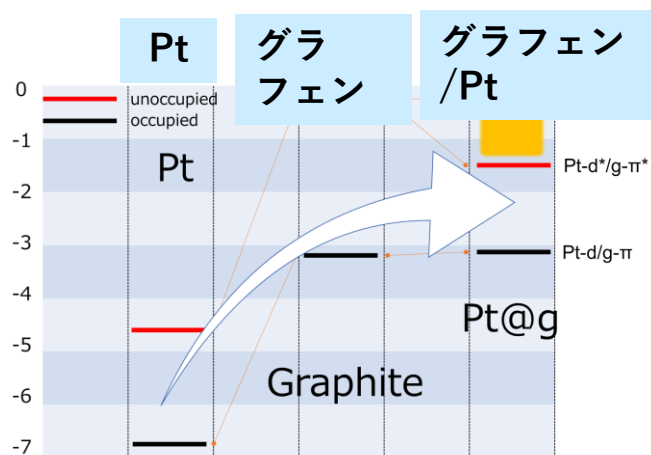


図8 軌道エネルギー

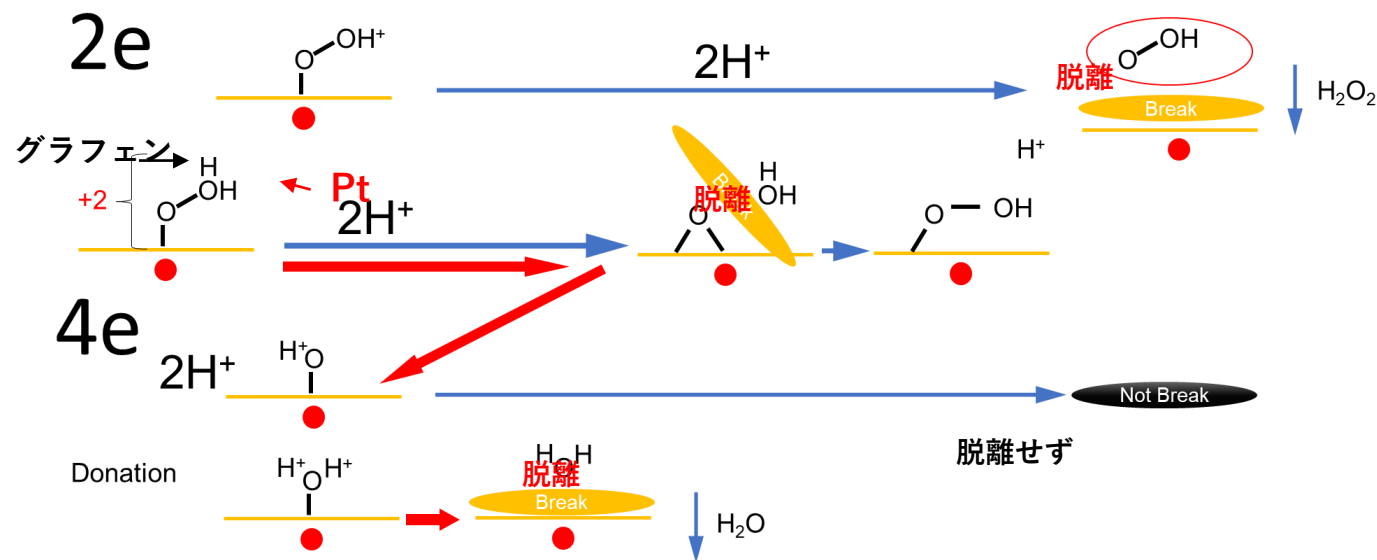
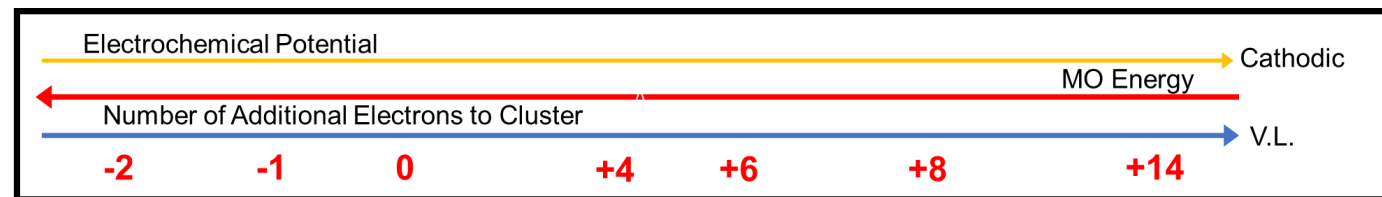


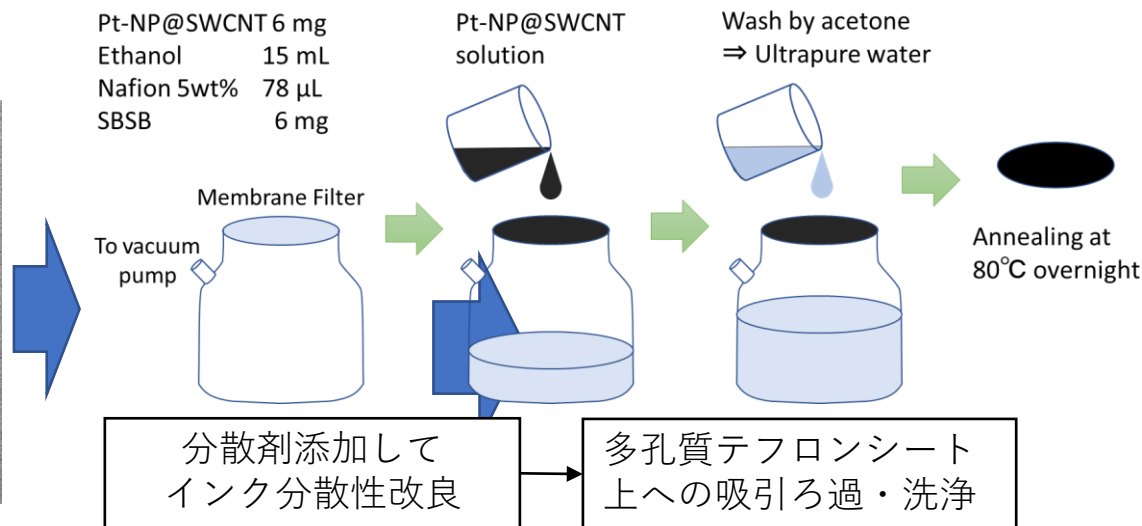
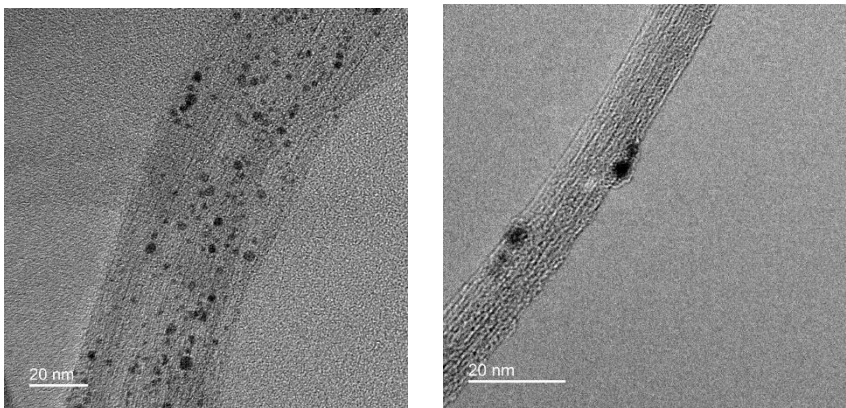
図9 2電子および4電子還元反応の計算

テーマ2：カーボンナノチューブ利用電極の研究開発

3. 研究開発成果について カーボン・金属コアシェル触媒のSWCNTへの担持・触媒層形成

- 触媒担持：高結晶性SWCNT存在下でのSP法により、カーボン・金属（PtPd）コアシェル触媒形成のSWCNT上への担持に成功
- 触媒層形成：コアシェル触媒@SWCNTインクをフィルター法により比較的均一な触媒層を形成

Pt Loading : 19.5 wt%



外観上、均一な
触媒層

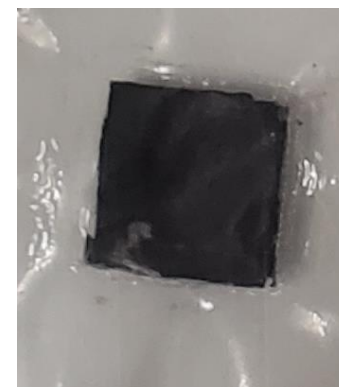


図10 カーボン・金属コアシェル触媒担持
SWCNTの透過電子顕微鏡写真

図11 インクフィルター法による触媒層作製

図12 触媒層概観写真

課題：①作製プロセス・組成のさらなる最適化
②不純物（SWCNT分散剤、等）の除去



コアシェル触媒@SWCNT触媒層をホットプレスによりNafion膜（50µm）に接合、MEAを作製

3. 研究開発成果について カーボン・金属コアシェル触媒@SWCNTへのI-V特性・耐久試験

I-V特性ならびに起動停止電位サイクル（1.0-1.5V、NEDOプロトコル準拠）耐久試験を実施、発電性能・耐久の課題を把握 → **今後**：作製プロセス改良、MEA組成最適化、最新コアシェル触媒との統合を含めてI-V性能目標ならびに耐久目標を達成へ

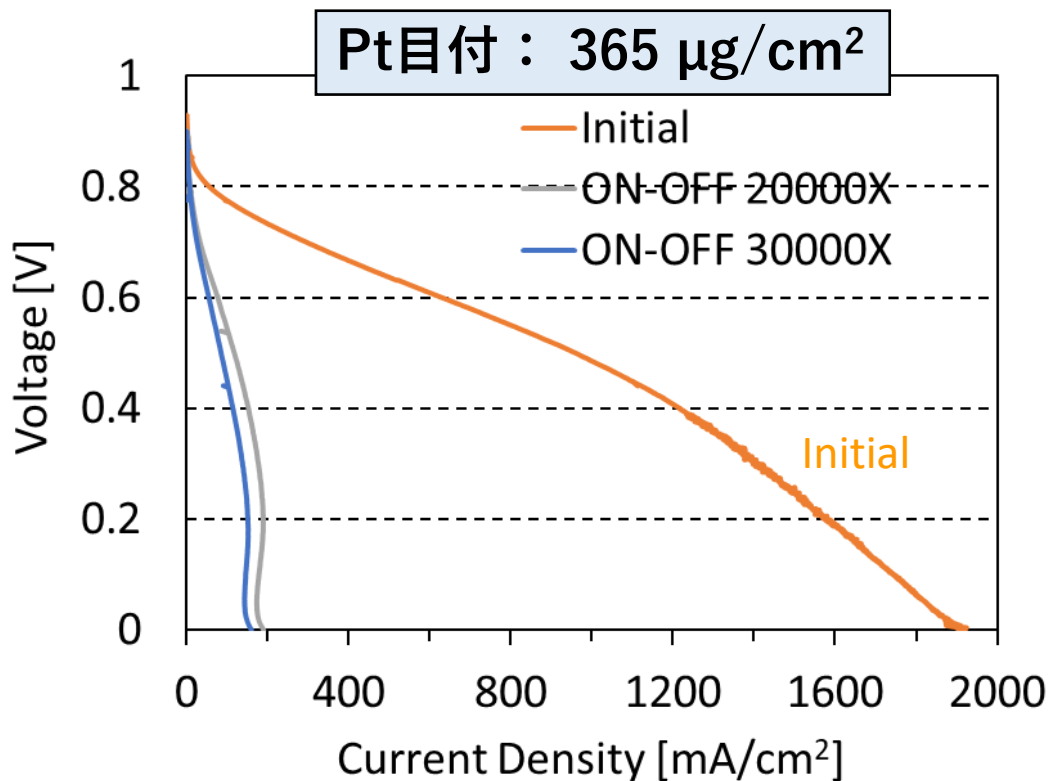


図13 市販Pt/C MEA耐久試験

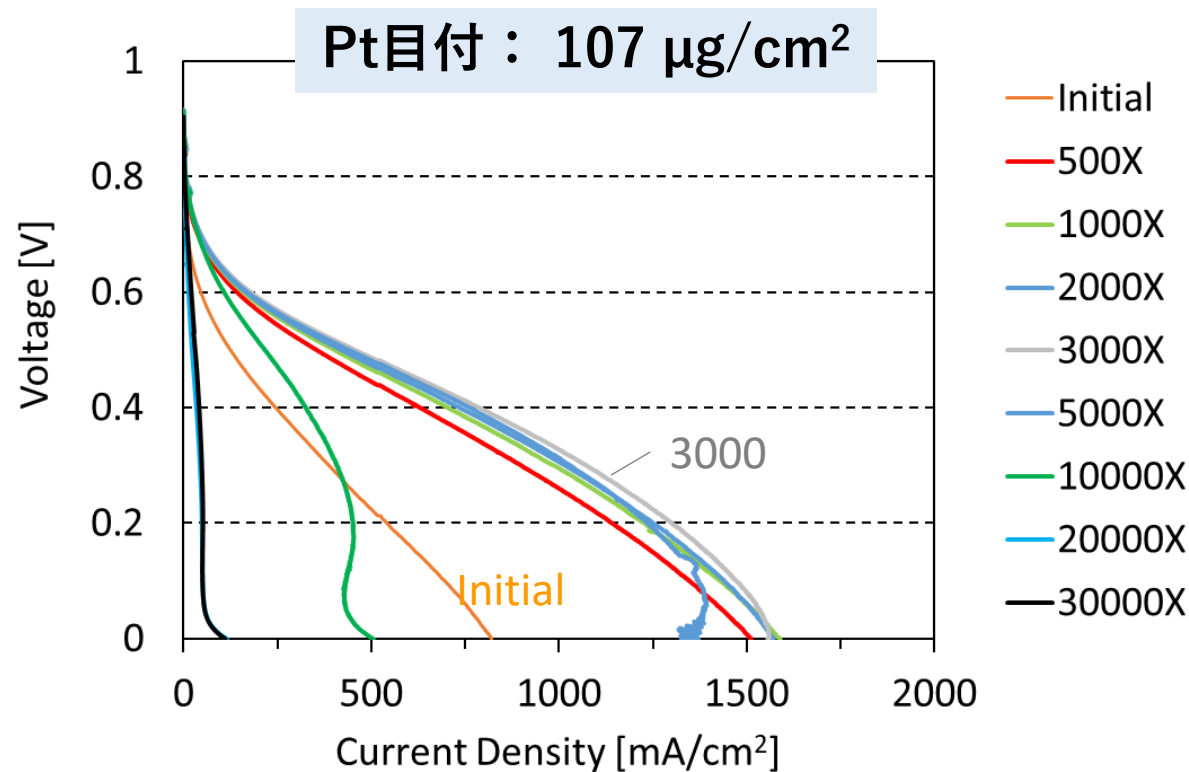


図14 カーボン・PtPdコアシェル触媒@SWCNT

課題：初期より3000サイクルまでI-V特性が向上することから未だ触媒層に不純物等（SWCNT分散剤、等）の残存を推定

3. 研究開発成果について 高結晶性SWCNTの耐久性

起動停止電位サイクル30000回後もTEMなびにラマンスペクトルで**SWCNT構造維持**を確認

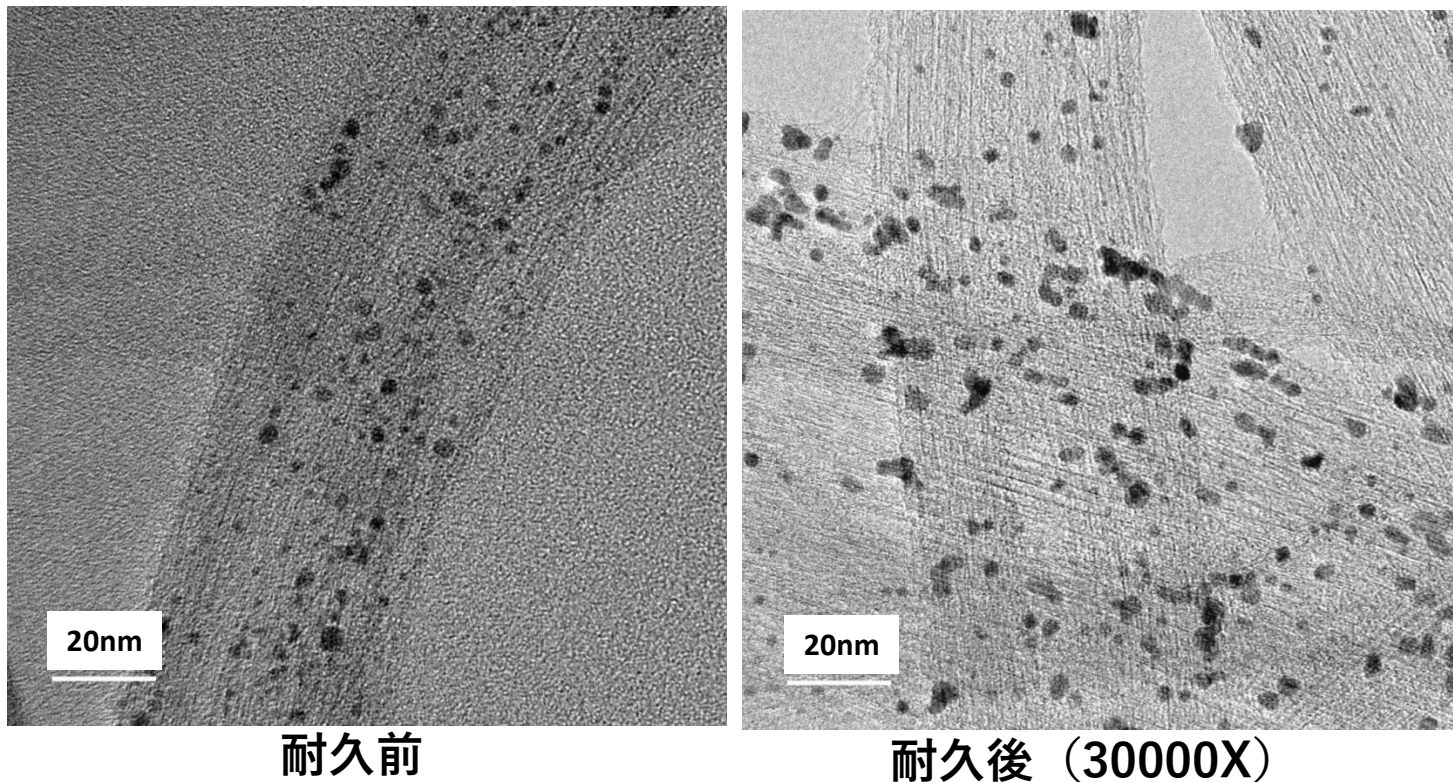


図15 透過電子顕微鏡写真

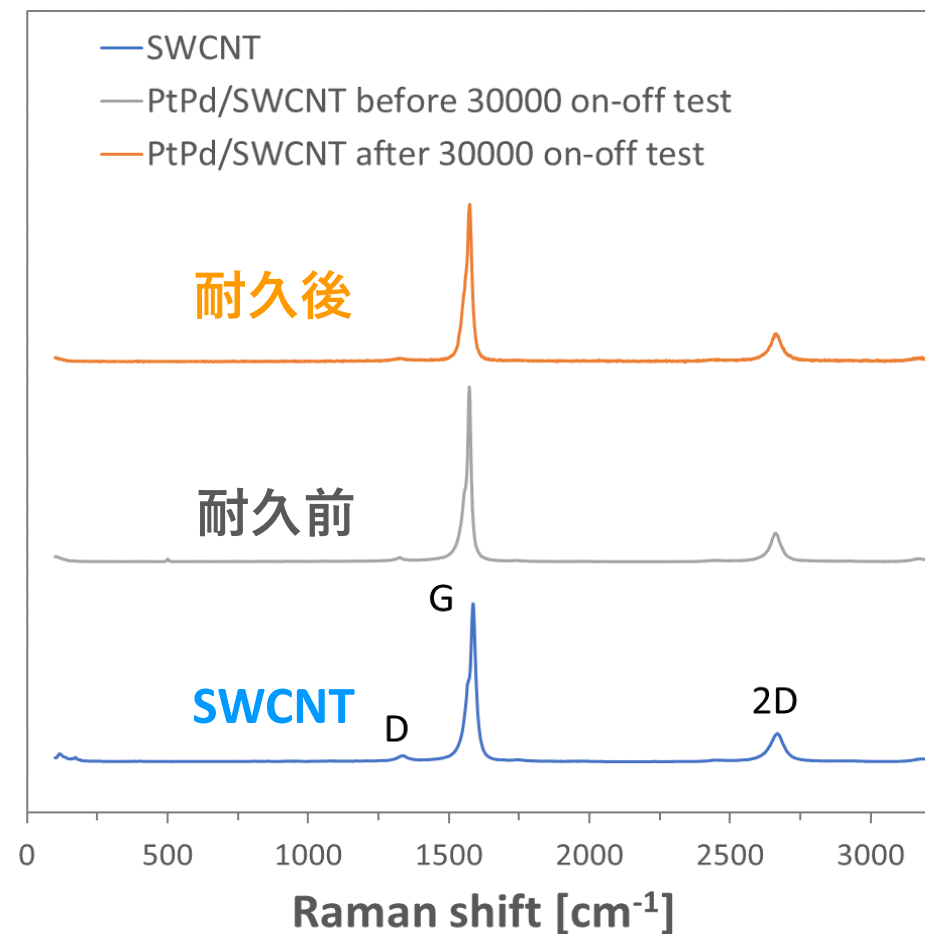


図16 ラマンスペクトル

知財の獲得、論文化、戦略的な広報に向けて活動予定

【研究発表・講演】

1. Duangkamol Dechojarassri, Junmu Park, Sangwoo Chae, Yasuyuki Sawada, Nagahiro Saito, Pt free-Based Core-Shell Catalysts for Oxygen Fuel Cell Electrodes by Solution Plasma Process, Interfinish2020 (Nagoya), 2021, Sep. 6-8.
2. Yilai Wang, Duangkamol Dechojarassri, Junmu Park, Sangwoo Chae, Yasuyuki Sawada, Nagahiro Saito, CNT Decorated by Graphene Covered Pt with Solution Plasma Method for the Oxygen Reduction Reaction, Interfinish2020 (Nagoya), 2021, Sep. 6-8.3.
3. Miftakhul Huda, Tomoya Kawahara, Satoru Hashimoto, Masaya Kawasumi, Yutaka Matsuo, Synthesis of Pt nanoparticles supported on Single-Walled Carbon Nanotubes and its performance for fuel cell application, The 62nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (NAGOYA), 2022, Mar. 2-4.

4. 今後の見通しについて

今後：最終目標達成に向けてSP法カーボン・金属コアシェル触媒の開発に注力して進める。同時に、活性・耐久性発現メカニズム解明を通して、将来技術としてのポテンシャルを明らかにする。

実用化・事業化に向けての課題：量産性の向上・品質確保を狙いとした量産プロセス開発
→ プロセスの抜本的改良（例：SP法バッチプロセスからフロープロセスへ進化、等）

図17 事業化想定線表

