

発表No.A-61

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／  
**カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒とポリフェニレ  
ン系細孔フィリング電解質膜の開発および高電圧・高出力  
MEAへの展開**

山口 猛央

国立大学法人 東京工業大学

再委託先: ノリタケカンパニーリミテド、高度情報科学技術研究機構

発表日：2022年7月29日

連絡先：  
東京工業大学 山口 猛央  
E-mail: yamag@res.titech.ac.jp

## 1. 期間

開始 : 2020年7月  
終了 (予定) : 2025年3月

## 2. 最終目標 (2024年度末)

- FCCJから提案されている2040年目標を目指すため、高電圧および高出力密度を実現するカソード触媒、さらにそれらを利用したMEAのコンセプトをメカニズムベースで構築し、そのための設計法を確立。

## 3. 成果・進捗概要

- **カーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒** :  $Pt_x-Co_1$  ナノ粒子連結触媒の構造制御を行い、**表面比活性3.0 mA/cm<sup>2</sup>-Pt以上**を達成した。量子化学計算を用いて、 $Pt_x-Co_1$ 合金における**安定なレイヤー構造**を示した。低Pt使用量の**コアシェル型ナノ粒子連結触媒**を開発し、ECSAを向上させた。
- **ポリフェニレン系電解質膜** : ポリフェニレン系電解質膜を開発し、**130°C、30% RHにおけるプロトン伝導抵抗は40 mΩ cm<sup>2</sup>以下**を達成した。開発した膜は高い耐熱性と化学耐久性(酸化ラジカル耐性)を示した。量子化学計算から、**アルキルホスホン酸基はプロトンホッピングを起こし易い**ことを示した。
- **膜電極接合体(MEA)** : 開発した $Pt_3-Co_1$  ナノ粒子連結触媒を用いた**カーボンフリー触媒層**を開発し、**高いMEA性能を確認した**。

2030年以降の固体高分子形燃料電池自動車



80～110°Cの温度領域において高出力・高変換効率燃料電池

## カソード触媒

活性向上  
新規触媒層構造



担体フリーPt合金ナノ粒子連結触媒  
高表面積・高活性表面の設計開発

## 電解質膜

低湿度運転



ポリフェニレン骨格による耐熱性付与  
高イオン交換基容量による低湿度対応  
イオン交換基の最適化

## 電解質膜および触媒層によるMEA

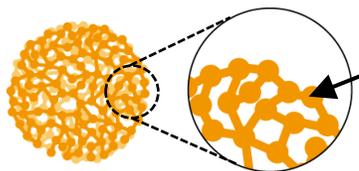
高温・高電圧・高電流密度



カーボンフリーカソード触媒および高温対応電解質膜  
を利用した、高性能MEAの開発

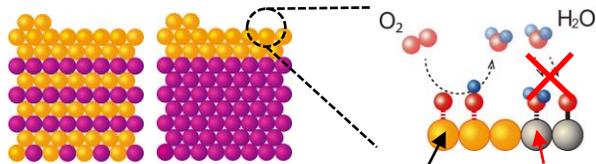
## ① 触媒開発

### 担体フリー白金合金ナノ粒子連結触媒



高活性・高表面積  
ナノ粒子連結  
ネットワーク

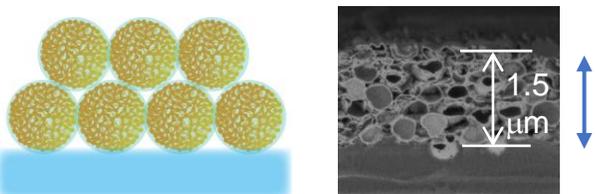
### 高活性 + 水被毒抑制触媒界面の設計



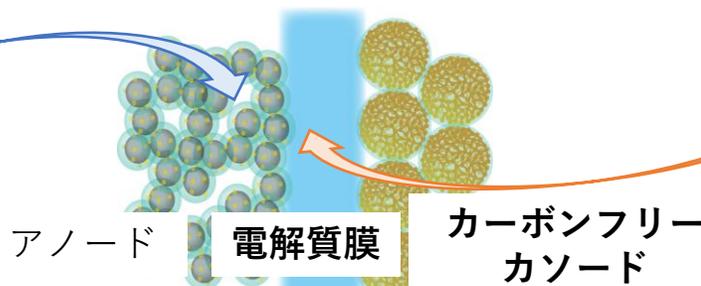
多元系も含めた非鉄系  
超格子合金、コアシェル

速い 水被毒  
酸素還元 抑制

### 極薄・高空孔率カーボンフリー触媒層

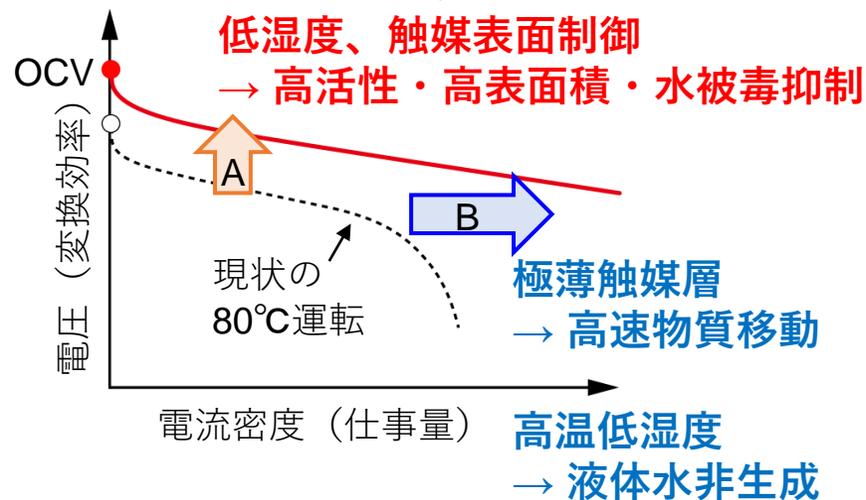


## ③ 膜電極接合体(MEA)開発



高温低湿度対応  
高性能MEA

高電圧・高電流密度運転



## ② 電解質膜開発

### 高温低湿度対応電解質膜

高イオン交換容量(IEC)  
ポリフェニレン型電解質

### 細孔フィリング薄膜



薄膜化、機械的強度、膨潤抑制  
全体：高い耐熱性  
細孔内：高IEC  
基材マトリクス：高い機械的強度  
高プロトン伝導 + 水透過 +  
低クロスオーバーの両立

高活性・極薄担体フリー触媒層と高温低湿度対応電解質膜による高性能MEAの開発

### 研究開発の最終目標（2024年度末の数値目標）

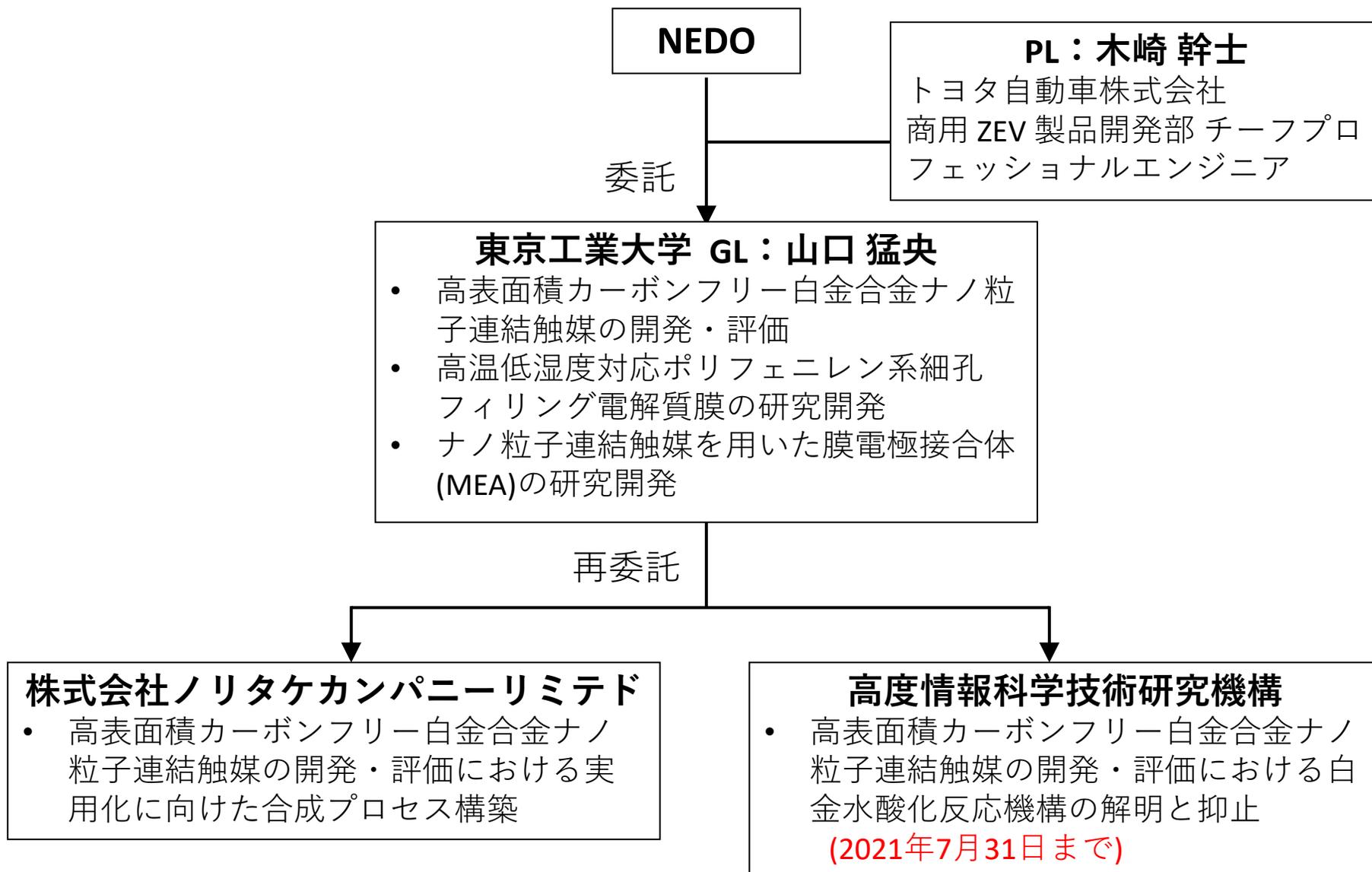
- 触媒として、**表面比活性3.5 mA/cm<sup>2</sup>-Pt以上、ECSA 60 m<sup>2</sup>/g-Pt以上**とする。また、**触媒層酸素拡散抵抗2.7 s/m以下、起動停止サイクル6万回後にECSA70%以上、ロードサイクル40万回後にECSA50%以上**とする。開発した触媒をMEA化したときの課題に対して、その対策の効果を実証し、触媒の実用上の課題を解決する。

### 目標設定の考え方

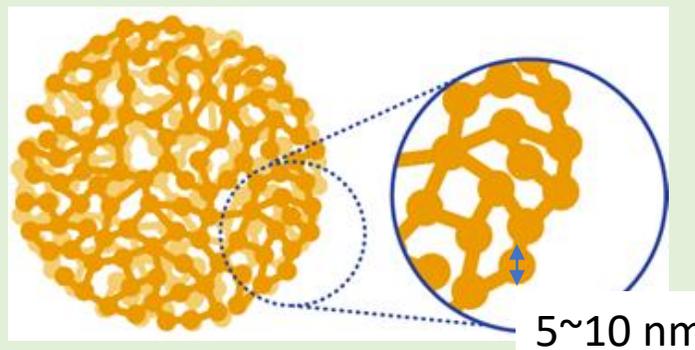
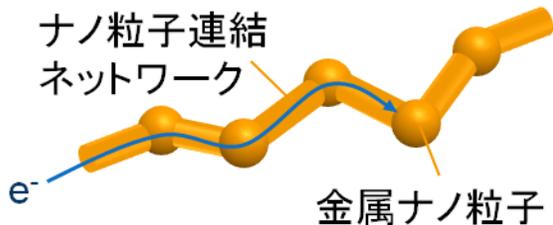
- 2024年度の最終目標のORR表面比活性とECSAを達成すると、質量活性は2100 A/g-Ptとなり、従来Pt/Cの10倍である。この値は、**FCCJ 2030年の目標値[1]の600~1200 A/g-Ptよりも高い値**。
- Pt/C触媒層では酸素拡散抵抗10~20 s/mである。**担体フリー触媒でのMEAへの展開例は少なく、高出力化に向けたMEAの設計指針がない**。**FCCJ 2030/2040年の目標値[1]の2.7 s/m**を基に設定。
- FCCJ最終目標[1]の耐久性(起動停止) 6万回後 ECSA 50%以上、耐久性(ロードサイクル) 40万回後 ECSA 50%以上**を基に設定。

[1] FCCJ 固体高分子形燃料電池の主要要素の目標値と評価法（案）

開発項目	2020年度	2021年度	2022年度	2023年度	2024年度
<b>① 高表面積カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発・評価</b> ①-1高電圧運転のための白金合金ナノ粒子連結触媒の表面開発 ①-2 高電圧・高出力密度運転のための白金合金ナノ粒子連結触媒の高表面積化 ①-3 高出力密度運転のための高速物質移動型カーボンフリー触媒層	←	←	←		
<b>② 高温低湿度対応ポリフェニレン系細孔フィリング電解質膜の研究開発</b> ②-1高温低湿度下で高いプロトン伝導性を示す電解質膜の開発コンセプト証明 ②-2 高い化学耐久性を示す電解質材料の開発 ②-3 細孔フィリング膜の最適化による電解質膜の高性能化	←	←	←		
<b>③ ナノ粒子連結触媒を用いた膜電極接合体(MEA)の研究開発</b>	←	←	←		



## 金属ナノ粒子連結触媒



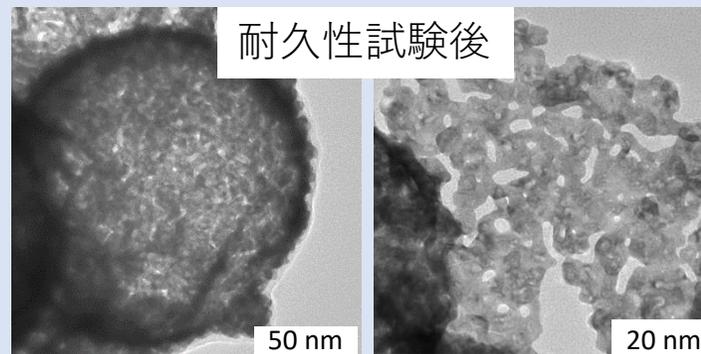
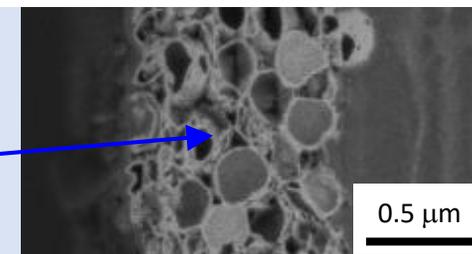
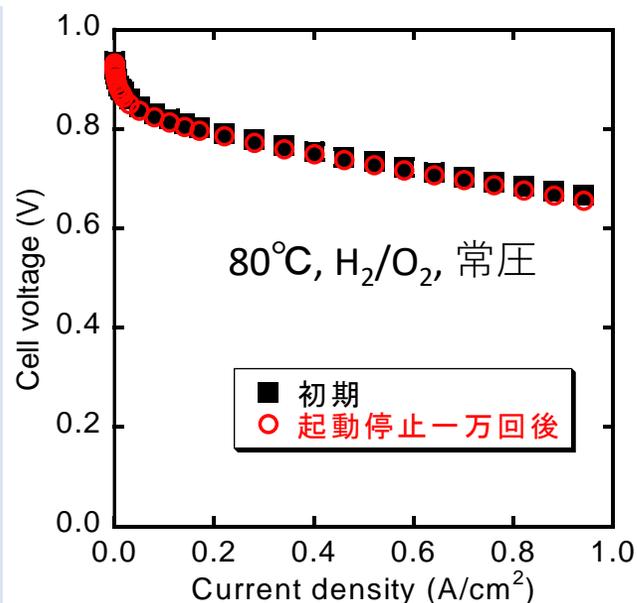
- カーボンフリー
- ⇒ 高い起動停止耐久性
- ⇒ 薄い触媒層
- ナノ粒子連結構造
- ⇒ 高表面積・高活性

## (先行研究) Pt-Fe合金ナノ粒子連結触媒

MEA耐久後(80°C、起動停止(1.0 V ⇔ 1.5 V)一万回後)

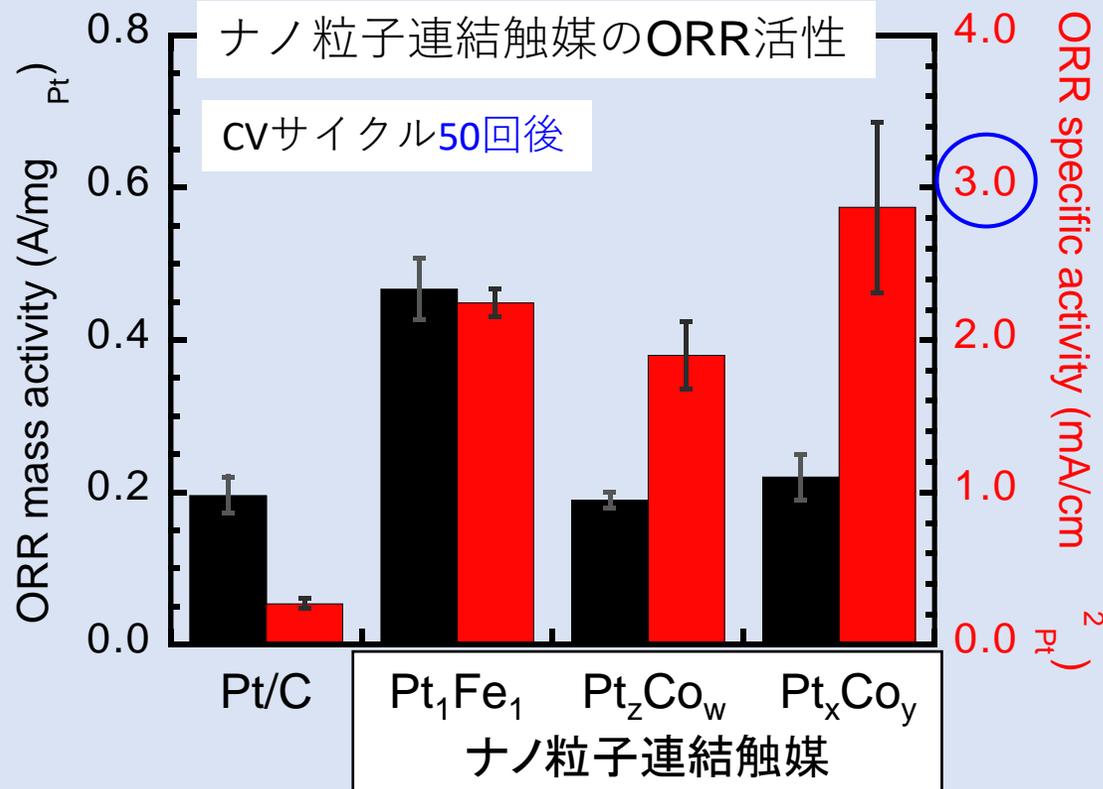
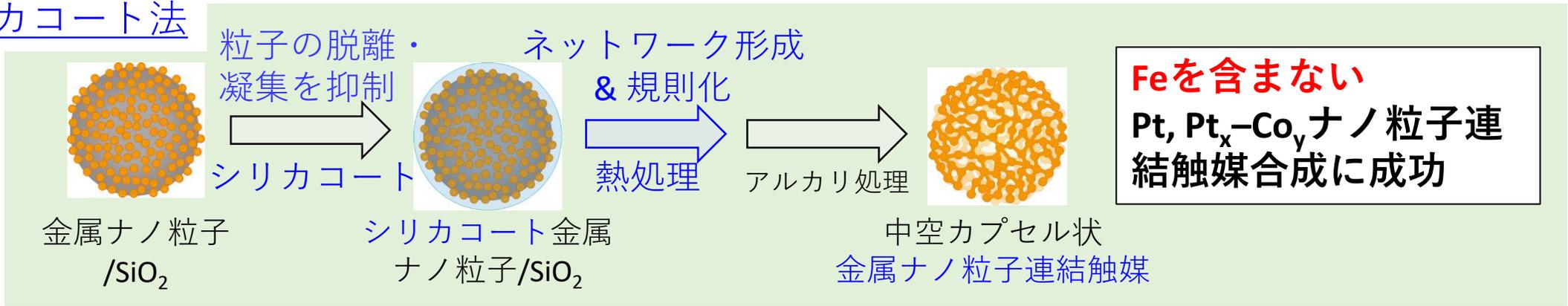
カーボンフリー触媒層

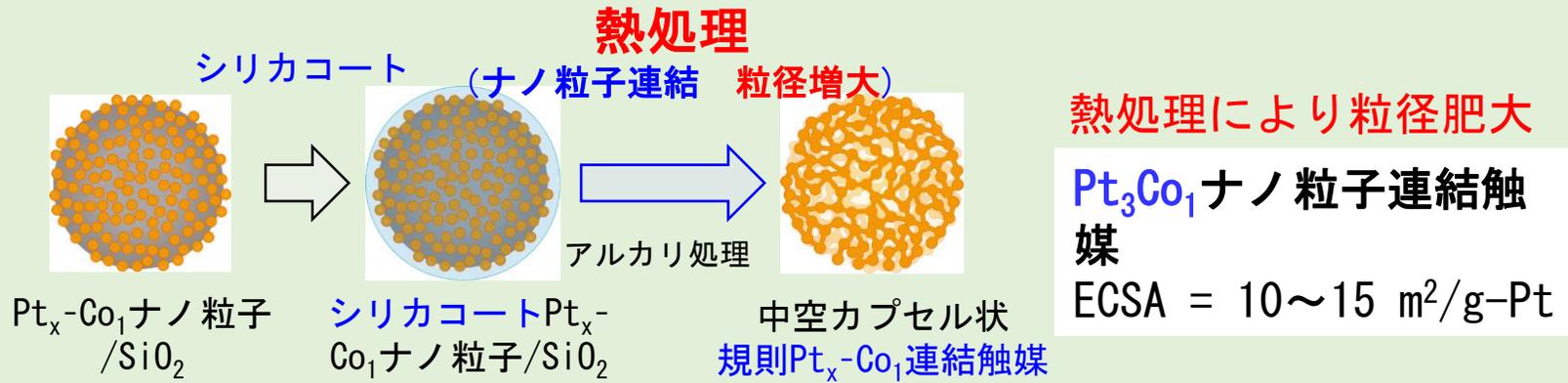
✓ ECSA、IV性能は変化しない



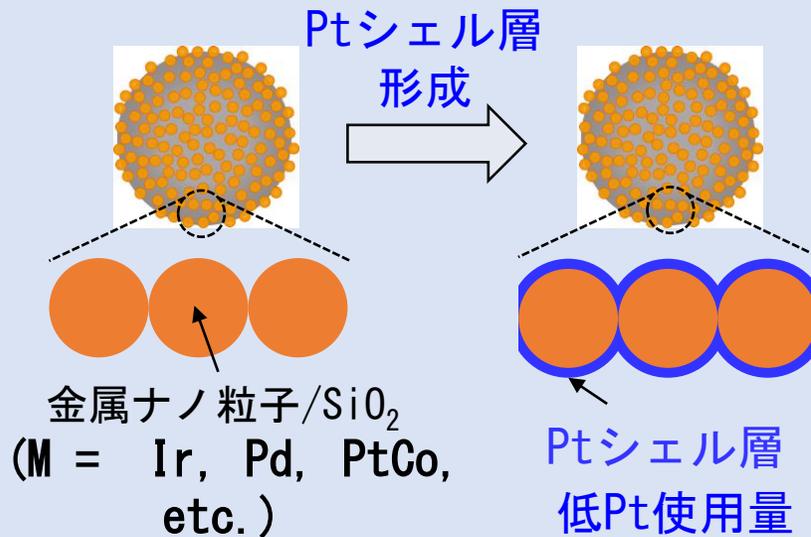
カーボンフリー触媒層・カプセル・ナノ粒子連結構造を維持

## シリカコート法





## Pt/Mコアシェルナノ粒子連結触媒を開発

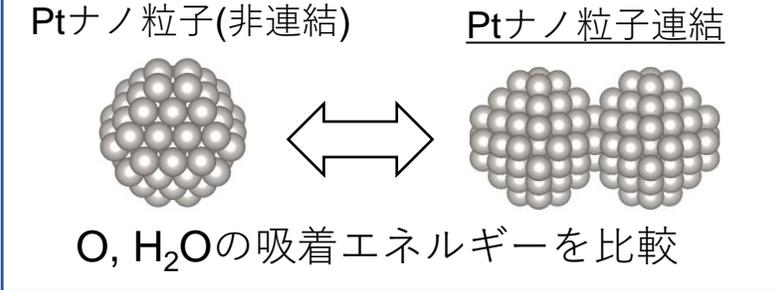
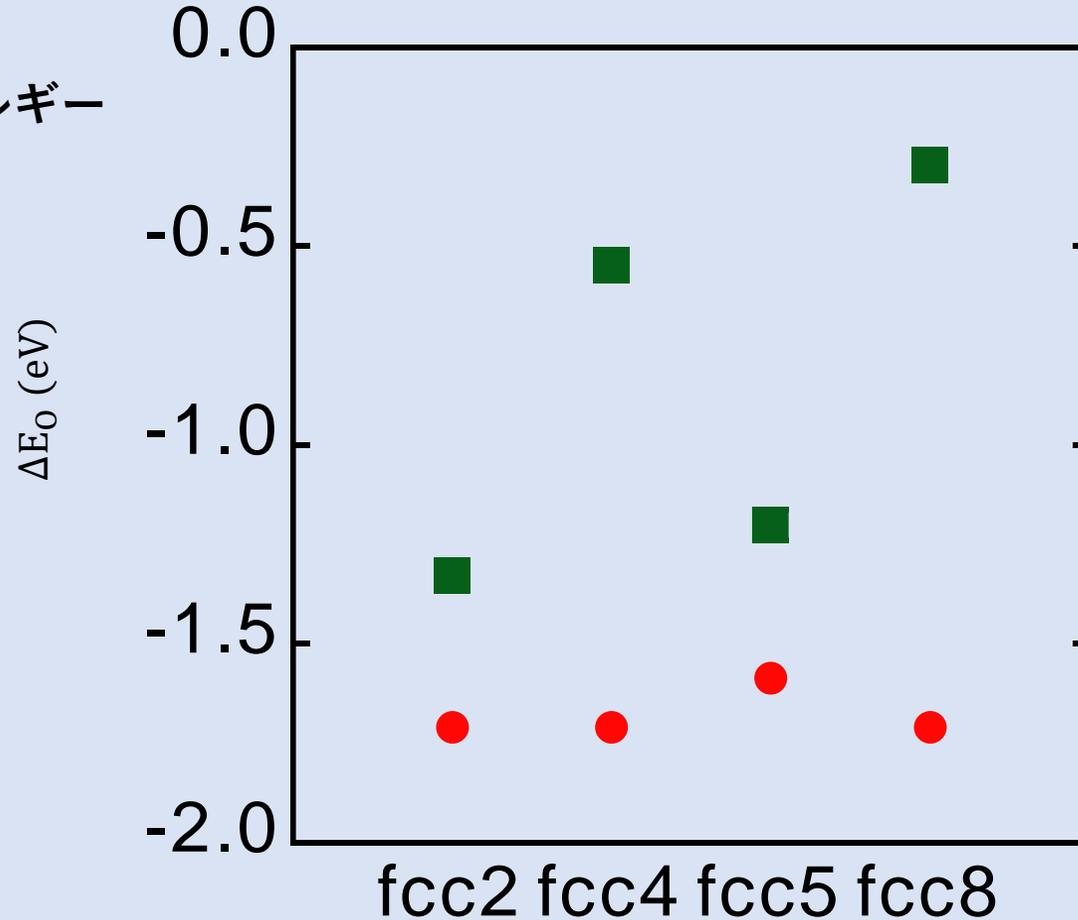
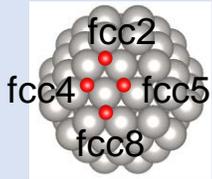


**Pt<sub>1</sub>/Pd<sub>3</sub> ナノ粒子連結触媒/SiO<sub>2</sub>**  
**ECSA = 45 m<sup>2</sup>/g-Pt**

ナノ粒子連結触媒の高表面積化  
 中間目標値(2022年6月):  
**ECSA 30 m<sup>2</sup>/g-Pt以上を達成**

## ナノ粒子連結による表面活性向上

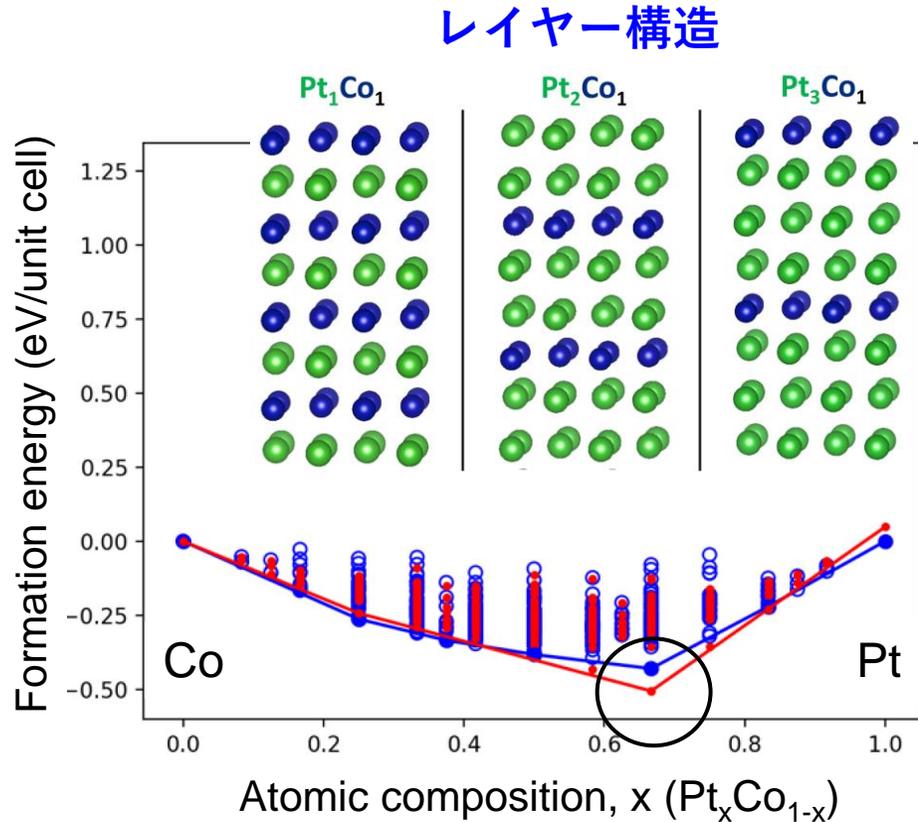
酸素の吸着エネルギー



● 非連結  
■ 連結

ナノ粒子連結  
⇒ 酸素の吸着弱 (理由の一つ)

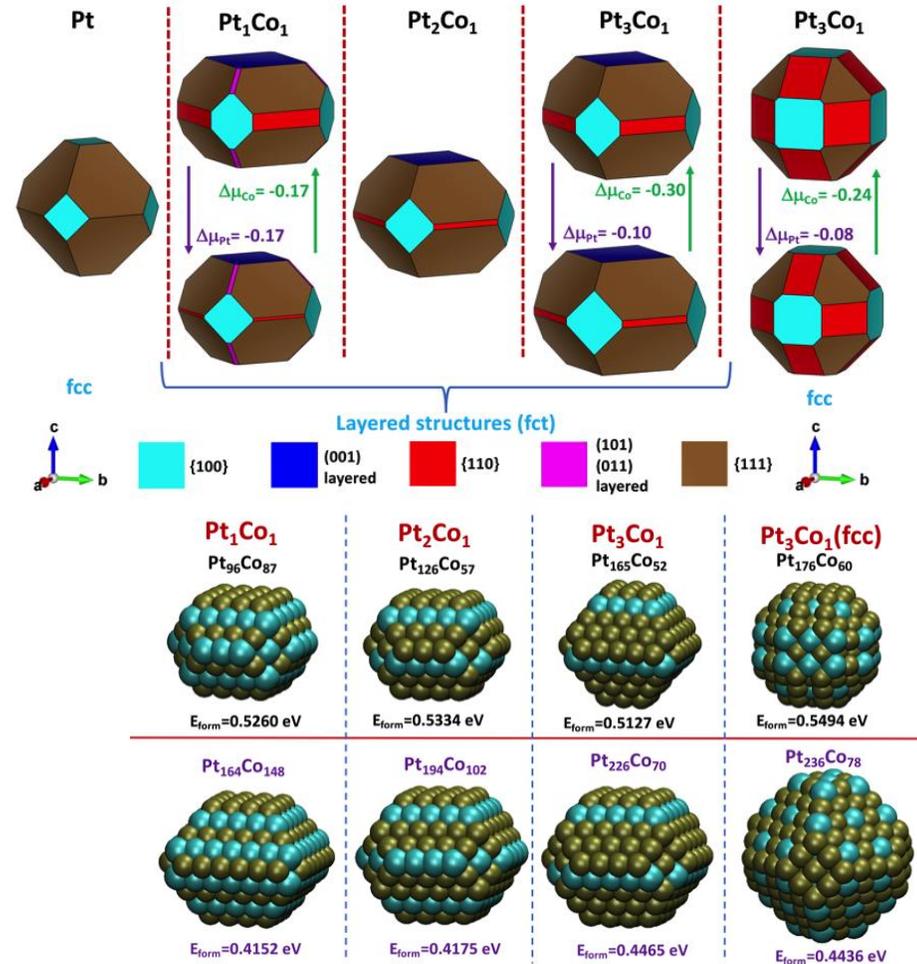
## Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>バルク構造安定性



開発してきたPt<sub>3</sub>Co<sub>1</sub>ではなく、**レイヤー構造のPt<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>が最安定**  
 → 今後、実験により確認

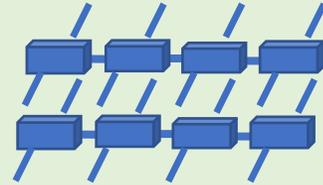
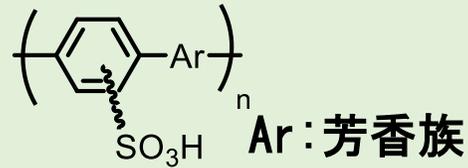
M. Shishkin and T. Yamaguchi, Surf. Sci., 721, 122082 (2022)

## 安定なPt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>粒子モデルの構築 (約2nm粒径)



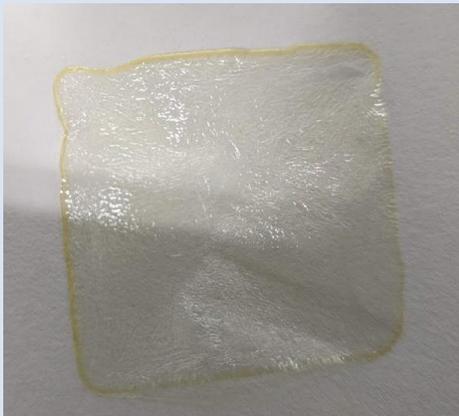
Pt<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>の組成や結晶構造によって安定な粒子構造が異なる

ポリフェニレン系骨格 →  $\pi$   $\pi$ スタック → 高イオン交換基容量でも安定・高温で安定



ガラス転移温度 ( $T_g$ ) : 175°C  
熱分解温度 : 300°C以上

プロトン伝導抵抗 (30% RH)

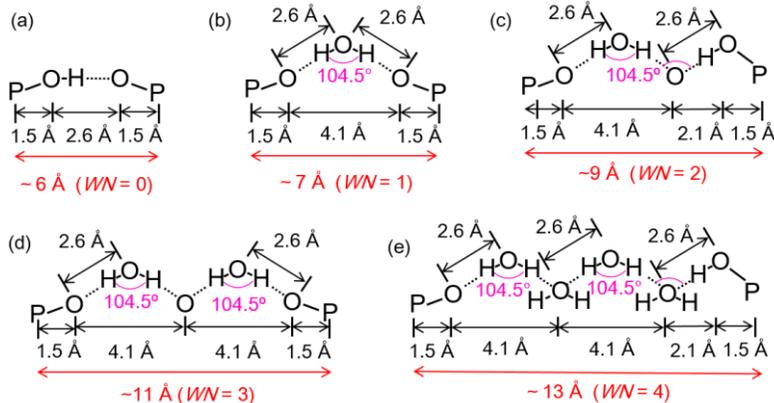
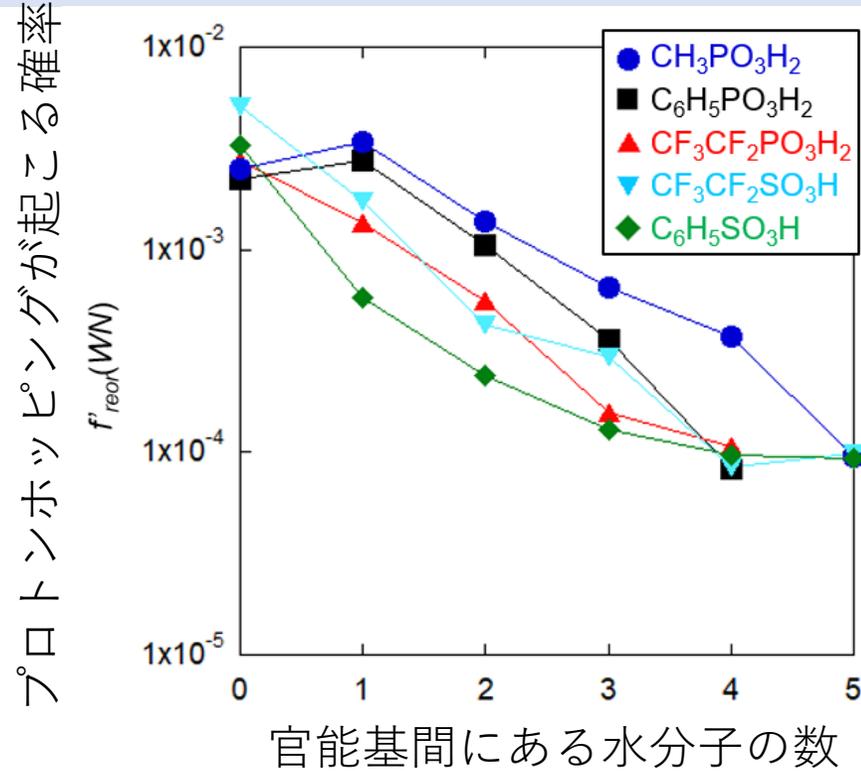
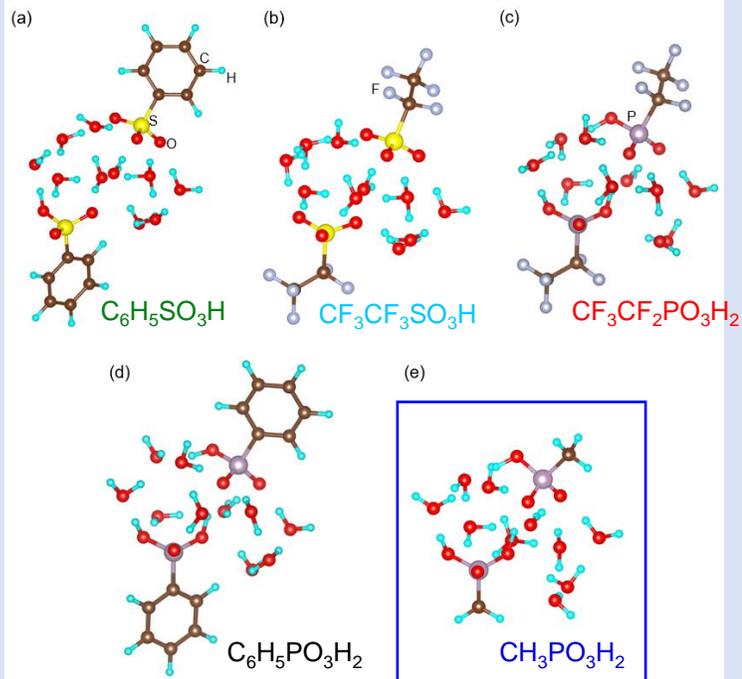


膜厚: 4.9 ± 0.3 μm

- 130 °C、30% RHで、プロトン伝導抵抗、約40 mΩ cm<sup>2</sup>を達成
- フェントンテスト 80°C 2時間で、プロトン伝導率90%以上を達成

$\pi$   $\pi$ スタックにより、高IECでも水中で機械的強度のある膜

高温低湿での高プロトン伝導の達成：イオン官能基設計 量子化学計算 (SIESTA)



プロトンホッピングの起こりやすさ  
 ベンゼンスルホン酸基 < パーフルオロスルホン酸基  
 < パーフルオロホスホン酸基 < ベンゼンホスホン酸基  
 < **アルキルホスホン酸基**

**2021年度成果のまとめ****① カーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒**

Pt<sub>x</sub>-Co<sub>1</sub>ナノ粒子連結触媒の構造制御を行い、**表面比活性3.0 mA/cm<sup>2</sup>-Pt以上**を達成した。量子化学計算を用いて、Pt<sub>x</sub>-Co<sub>1</sub>合金における**安定なレイヤー構造**を提案した。低Pt使用量の**コアシェル型ナノ粒子連結触媒**を開発し、ECSAを向上させた。

**② ポリフェニレン系電解質膜**

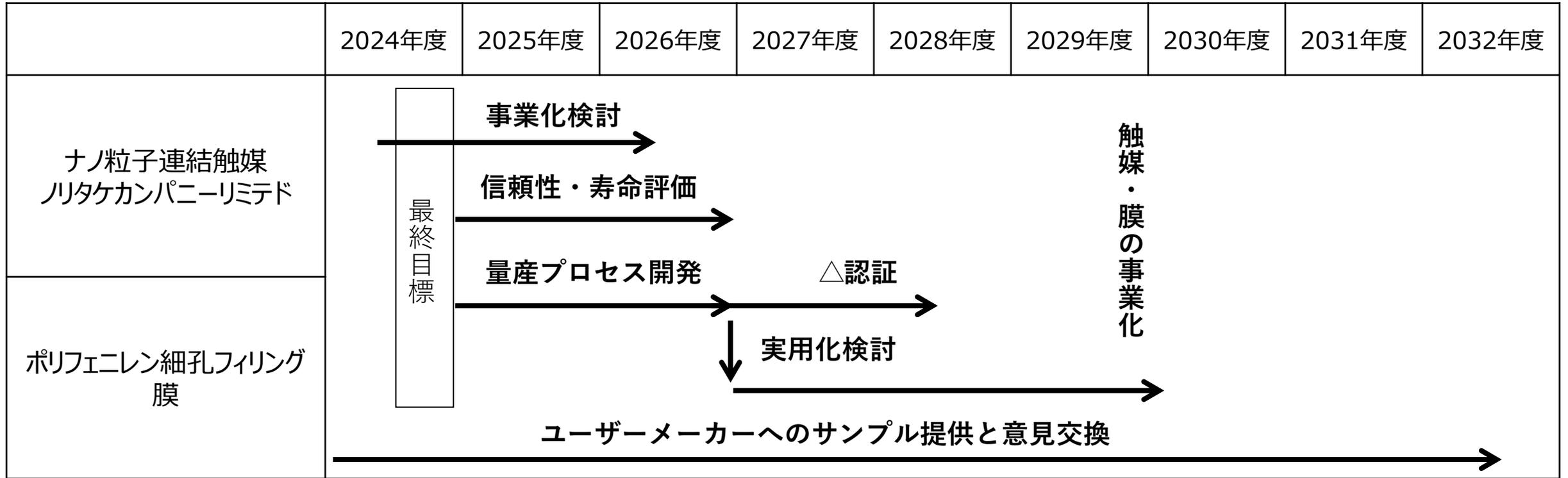
ポリフェニレン系電解質膜を開発し、**130°C、30% RHにおけるプロトン伝導抵抗は40 mΩ cm<sup>2</sup>以下**を達成した。開発した膜は高い耐熱性と化学耐久性(酸化ラジカル耐性)を示した。量子化学計算から、**アルキルホスホン酸基はプロトンホッピングを起こし易い**ことを示した。

**③ 膜電極接合体(MEA)**

開発したPt<sub>3</sub>-Co<sub>1</sub>ナノ粒子連結触媒を用いた**カーボンフリー触媒層**を開発し、**高いMEA性能が発現することを確認した。**

	2020年度	2021年度	2022年度(7月現在)	計
論文 (査読付き)	0	3	0	3件
研究発表・講演	6	9 (うち招待講演: 5)	2 (うち招待講演: 1)	17件

## ○事業化想定線表



- 触媒、電解質膜、それぞれにおいて企業とサンプル供与体制を構築中。
- ナノ粒子連結触媒を用いた触媒層の優位性と性能向上を検討中。企業も含めて確認予定。