NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.P2-1

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／

高温低加湿作動を目指した革新的低白金化技術開発

団体名：学校法人同志社、石福金属興業株式会社、東北大学、産業技術総合研究所、千葉大学

発表日：2024年7月19日

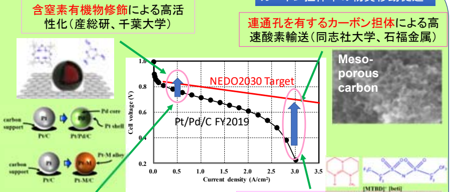
研究開発の概要

触媒金属内部構造および表面修飾

含窒素有機物修飾による高活性化（産総研、千葉大学）

カーボン担体中の物質移動促進

連通孔を有するカーボン担体による高速酸素輸送（同志社大学、石福金属）



合金系触媒による高活性化（東北大学、同志社大学、石福金属）

細孔内への**プロトン伝導性イオン液体**含浸→高温（100℃）低加湿対応（同志社大学、千葉大学）

- MPCのメソ孔内に担持した触媒
- プロトン伝導性イオン液体含浸
- 有機物表面修飾

➡ 触媒の置かれる**反応場を疎水化**し、高活性化、高耐久化を狙う

実施体制（2024年度）

NEDO（PM, PL, SPL） ← 指示・協議 → GL
・所属　学校法人同志社　同志社大学
・役職名　教授
・氏名　稲葉　稔

委託

触媒粒子、担体、イオン液体含浸による高特性化

学校法人同志社　実触媒
・同志社大学理工学部（京都）
・研究項目：高温低加湿に対応可能な高酸素拡散性を有する高活性触媒の開発

（株）SCREENホールディングス(共同実施)
・彦根事業所（滋賀）
・研究項目：開発した触媒を用いたMEA作製技術の最適化　MEA

石福金属興業株式会社　実触媒
・草加工場（埼玉）
・研究項目：新規触媒の少量生産技術およびMEA評価技術の開発

国立大学法人　東北大学　モデル電極
・大学院環境科学研究科(宮城)
・研究項目：酸化物および硫化物ミクロ構造制御による高温対応モデル触媒開発

国立大学法人　島根大学（再委託）
・材料エネルギー学部（島根）
・研究項目：Pt－高エントロピー合金の表面劣化挙動解析

有機物修飾による水吸着抑制による高活性化

国立研究開発法人　産業技術総合研究所　実触媒
・電池技術研究部門（大阪）
・研究項目：高温低加湿に対応可能な有機物修飾による触媒高活性化技術の開発

国立大学法人　大阪大学（再委託）
・大学院基礎工学研究科（大阪）
・研究項目：高温低加湿に対応可能な有機物修飾による触媒高活性化技術の開発

国立大学法人　千葉大学　モデル電極
・大学院工学研究院（千葉）
・研究項目：高温で高ORR活性を発現する活性化因子の解析

連携・サンプル評価

PEFC評価解析プラットフォーム
自動車メーカー（LOI：トヨタ、ホンダ、東芝、Panasonic）
共同研究：東洋炭素、ILメーカー

プロジェクト開発目標

●本研究開発の全体目標

中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
高活性触媒，MPC，プロトン伝導性ILを組み合わせ ・RDE: ≧ 1200 A/g-PGM@0.9 V ・MEA: ≧ 0.84 V@0.2 A/cm², ≧ 0.60 V@3.0 A/cm² (80℃, 30~60% RH) ・耐久性：同程度の粒径のPt/Cの2倍	プロジェクト内で開発された高活性化技術を組み合わせ ・RDE：1500 A/g-PGM) ・MEA：0.84V@0.2A/cm², ≧ 0.60 V@3.0 A/cm²（>100℃低加湿, 50kPaG加圧） ・耐久性：同程度の粒径のPt/Cの3倍

赤字は2022年6月SGで追加あるいは修正

●年度毎目標

年度	RDE質量活性 (A/g-PGM@0.9V)	MEA評価条件	MEA触媒活性 @0.2 A/cm2	MEA出力特性 @0.6 V	耐久性 0.6-0.95 V
2020年7月	750	80℃, RH100%	0.80 V	2.4 A/cm2	-
2022年6月	1000	80℃, RH100%	0.84 V	3 A/cm2	-
2023年度末	1200	80℃, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm2	Pt/Cの2倍
2024年度末	1500	100℃, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm2	Pt/Cの3倍

高酸素拡散性を有するメソポーラスカーボン担体の検討（同志社大学）

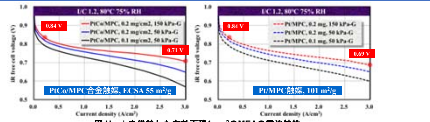


図 H_2-airを供給した有効面積1 cm²のMEAの電池特性

❖ 800 nmに粉砕したMPC担体に担持したPtCo合金触媒とPt触媒のI-V特性
⇒ Pt目付量0.1 mg/cm²では厳しく，0.2 mg/cm²に増加し，150 kPa-Gで目標達成.

➢ Pt粒径は2.5 nm, PtCo粒径は3.5 nmであり，高電流密度領域ではラフネスファクターの影響大

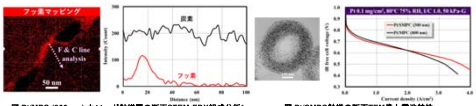


図 Pt/MPC (800 nm) カソード触媒層の断面STEM-EDX組成分析*
*JEM-ARM 200F; TRCで分析

図 Pt/SMPC触媒の断面TEM像と電池特性

❖ Pt/MPC(800 nm)カソード触媒ではイオノマー侵入深さは40 nm程度で低Pt利用率
⇒ 粒径300 nmの球状MPC担体(SMPC)を合成．熱処理工程で凝集し，分散法を検討中.

担体細孔内へのイオン液体等の含浸によるプロトン伝導性付与の検討 PtCoMnCr合金触媒の検討（同志社大学）

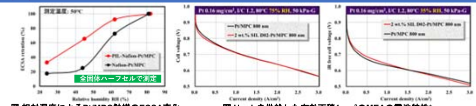


図 相対湿度によるPt/MPC触媒のECSA変化

図 H_2-airを供給した有効面積1 cm²のMEAの電池特性*
*山梨県産業技術センターで評価

❖ ΔpKaの大きい酸性化合物と塩基性化合物から成るプロトン性イオン液体(PIL)を合成
⇒ 全固体ハーフセル評価により，低湿度環境でプロトン伝導性を高める効果を確認.
⇒ 単セル評価により，低湿度環境下(80℃ 35%RH)，低電流密度領域で電池電圧増加を確認．但し，高電流密度領域で酸素拡散性が低下しており，添加量の最適化が必要.

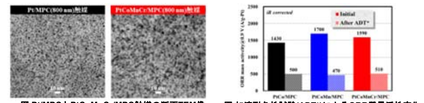


図 Pt/MPCとPtCoMnCr/MPC触媒の断面TEM像

図 加速耐久性試験(ADT*)によるORR質量活性変化
*0.6 V (3 s)-1.0 V (3 s) vs. RHE, Ar飽和0.1 M $HClO_4$@80℃, 10,000サイクル

❖ PtCoMnCr/MPC(800 nm)四元合金触媒を合成 ⇒ 粒径4.5 nmの四元系触媒でADT耐久性を高める効果は観察されない．高Pt組成の合金触媒を合成し，Ptシェルを厚くして検討中.

MEA作成技術の最適化の検討（SCREEN）

1.Cnovel触媒を用いた触媒インクの作製とダイレクト塗工結果

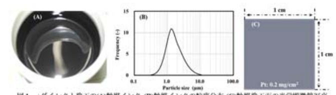
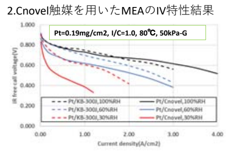


図1　ダイレクト塗工の(A)触媒インク,(B)触媒インクの粒度分布,(C)触媒塗工面の光学顕微鏡写真

Pt/KB-300J(TEC10E50E)と同様の製造法にてインク化、MEA化できることを確認

2.Cnovel触媒を用いたMEAのIV特性結果



高湿度条件下では
2A/cm2以上の高電流密度領域でTEC10E50Eよりも高い電池電圧を示した。
0.6V以上@3A/cm2

低湿度条件下では
TEC10E50Eよりも低い電池電圧を示した。
→低加湿条件下ではPtの利用率が低下している。Pt/MPC触媒へのアイオノマー侵入を促進し、触媒のポテンシャルを引き出すMEA作製技術の検討を進める。

新規触媒の少量生産技術およびMEA評価技術の開発（石福金属興業）

新規触媒の少量生産技術開発

Pt/MPCの製法として適用してきた含浸熱分解法(従来法)は高いI-V特性が得られるが、量産性に課題があった。そこで同等のI-V特性が得られ、量産に適したPt/MPCの生産技術の開発を実施した。

表2-1 各種製法で作製したPt/MPCの物性値

触媒	製法	Pt担持率 (wt.%)	Pt粒子径 (nm)	セル電圧 (V) @0.2 A/cm²	セル電圧 (V) @3.0 A/cm²	作製量 (g/バッチ)
Pt/MPC	液相還元法	46.2	2.2	0.78	0.54	25
Pt/MPC	改良液相還元法①	46.1	2.2	0.80	0.59	25
Pt/MPC	改良液相還元法①+熱処理	49.4	2.3	0.80	0.62	25
Pt/MPC	改良液相還元法②	47.2	2.2	0.80	0.62	25
Pt/MPC	含浸熱分解法	52.0	2.4	0.80	0.62	7

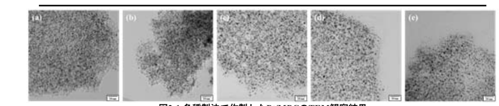


図2-1 各種製法で作製したPt/MPCのTEM観察結果
(a)液相還元法, (b)改良液相還元法①, (c)改良液相還元法①+熱処理, (d)改良液相還元法②, (e)含浸熱分解法

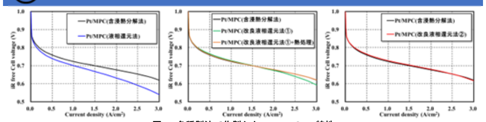


図2-2 各種製法で作製したPt/MPCのI-V特性

測定条件：Cathode Pt loading : 0.1 mg-Pt/cm², Membrane : Nafion NR211, Ionomer : Nafion DE2020CS, I/C : 1.2, GDL : Sigracet 22BB, Electrode area : 1cm², Gas flow path : Parallel, Cathode gas : Air, Anode gas : H_2, Gas pressure : 50 kPa-G, Cell temperature : 80℃, Humidity : 75%

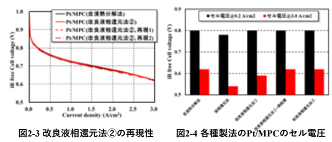


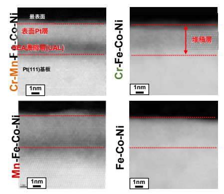
図2-3 改良液相還元法②の再現性

図2-4 各種製法のPt/MPCのセル電圧

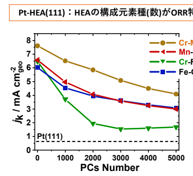
- 通常の液相還元法では従来法と同等のI-V特性が得ることは困難であった。
- Pt原料由来の不純物を減らすことでI-V特性は改善し、熱処理を加えることで従来法と同等のI-V特性が得られた。
- 更に還元剤由来の不純物を減らすことで熱処理無しでも同等のI-V特性が得られた。
- ハーフセル評価でもECSA100 m²/g, MA 650 A/g@0.9 Vの再現性が得られた。

再現性があり、従来法と同等のI-V特性が得ることができるPt/MPCの生産技術を開発できた。

Pt-HEA単結晶モデル触媒（東北大学）構成元素種(数)と表面ミクロ構造



Pt-HEA(111)：HEAの構成元素種(数)がORR特性に影響



UAL	$\Delta G_{(UAL)}$	$\Delta H_{(UAL)}$	$-T\Delta S_{(UAL)}$ @623K
Cr-Mn-Fe-Co-Ni	-12.5	-4.2	-8.3
Mn-Fe-Co-Ni	-11.2	-4.0	-7.2
Cr-Fe-Co-Ni	-10.9	-3.8	-7.2
Fe-Co-Ni	-7.0	-1.3	-5.7

□ 表面Pt層下のHEA層の熱力学的安定性 ($\Delta G_{(UAL)}$)

$$\Delta G_{(UAL)} = \Delta H_{(UAL)} - T\Delta S_{(UAL)}$$

混合エンタルピー ※元素間の合金化の相性

混合エントロピー ※構成元素数・組成に応じて変化

Ptと個別構成元素種間の合金化のしやすさ

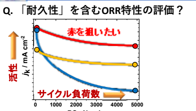
M	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\Delta H_{(Pt-M)}$ [kJ/mol]	-24	-28	-13	-7	-5

Cr-Mn-Fe-Co-Ni , Mn-Fe-Co-Ni：

表面Pt層とHEA濃縮層間で"疑似的コアシェル構造" ➡ 表面Pt原子との合金化($\Delta H_{(Pt-M)}$)にも影響

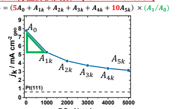
Pt-HEA単結晶モデル触媒（東北大学）合成条件と機械学習

Q.「耐久性」を含むORR特性の評価？



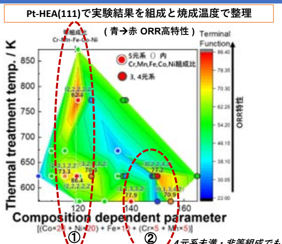
ORR特性評価関数　(Terminal function)

$$T_f = (5A_0 + A_{1k} + A_{2k} + A_{3k} + A_{4k} + 10A_{5k}) \times (A_1/A_0)$$



➡ 合成条件(組成・焼成温度)とORR特性の関係を機械学習 ⇒ 高特性化条件の予測

Pt-HEA(111)で実験結果を組成と焼成温度で整理



等組成(Cantor) 焼成温度幅が広い

4元系未満・非等組成でも Co+Ni 相対組成を高くすると高特性化

機械学習向け実験データまとめ

→ 実験、機械学習サイクルを継続
合成条件チューニングとメカニズム面の知見を深化

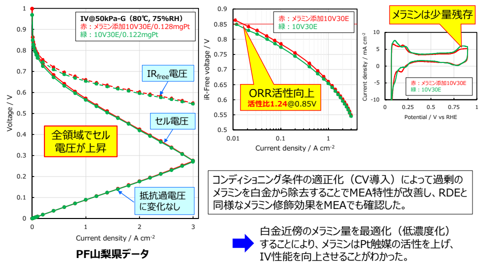
・等原子比率でも熱処理温度（焼成温度）により特性変化
・4元系でも5元系に匹敵する特性　(ex;0,2,2,4,2、3,2,0,3,2)

(Co+Ni) / (Cr+Mn) 組成比に注目

有機物修飾による触媒高活性化（産総研）

MEAでの有機物修飾による活性向上効果の実証

コンディショニング条件の適正化により、メラミン担持触媒は非修飾触媒に比べて高い特性を示した



PF山梨県データ

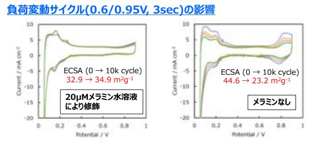
コンディショニング条件の適正化（CV導入）によって過剰のメラミンを白金から除去することでMEA特性が改善し、RDEと同様なメラミン修飾効果をMEAでも確認した。

➡ 白金近傍のメラミン量を最適化（低濃度化）することにより、メラミンはPt触媒の活性を上げ、IV性能を向上させることがわかった。

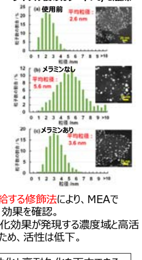
有機物修飾による触媒高耐久化（産総研）

MEAでの有機物修飾による耐久性向上効果の実証

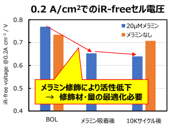
負荷変動サイクル(0.6/0.95V, 3sec)の影響



サイクル後のカソードPt/C触媒



0.2 A/cm²でのiR-freeセル電圧



・セルに希薄メラミン水溶液を供給する修飾法により、MEAでECSAの安定化（高耐久化）効果を確認。
・メラミンの場合、MEAの高耐久化効果が発現する濃度域と高活性化の最適域とは異なっているため、活性は低下。

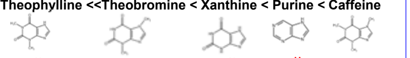
➡ 今後、MEAで高活性化と高耐久化を両立できる適度な吸着性を有する修飾材の開発及び、適度な有機物濃度を維持する供給方法の検討が必要

高温で高ORR活性を発現する活性化因子の解析(千葉大学)

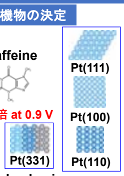
1　高温でORRを活性化させる構造規整電極とイオン液体・有機物の決定

Caffeine類似物質修飾後のORR活性：Pt(111)

Theophylline <<Theobromine < Xanthine < Purine < Caffeine



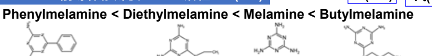
1.4倍　2.6倍　6.7倍　9.5倍　11倍 at 0.9 V



有機物の中で活性最大の組み合わせ：Caffeine + Pt(331)

Melamine誘導体修飾後のORR活性：Pt(111)

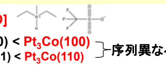
Phenylmelamine < Diethylmelamine < Melamine < Butylmelamine



2.3倍　4.1倍　5.5倍　7.2倍 at 0.9 V

活性最大の組み合わせ：Butylmelamine + Pt(331)
活性増大率：1.8倍 at 0.9 V, 5.5倍 at 1.0 V → 低電流域での活性化に寄与

100%イオン液体中のORR　120℃ [dema][TfO]



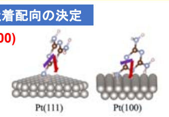
Pt_3Coの活性序列：$Pt_3Co(111) < Pt_3Co(110) < Pt_3Co(100)$
cf 0.1 M $HClO_4$中：$Pt_3Co(100) < Pt_3Co(111) < Pt_3Co(110)$
}序列異なる

$HClO_4$中と比較したPt_3Coの活性：0.6 V … (100): 1.7倍, (110): 2.0倍
1.0 V … (100): 98倍, (110): 4.5倍→ 高電流域，低電流域の両方で活性化に寄与

2　振動分光法によるPt単結晶電極上のMelamine吸着配向の決定

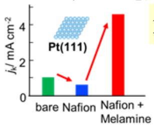
Melamine修飾による活性化：3倍 Pt(111), 1倍 Pt(100)

Pt(111): 分子面が垂直に近い吸着→水の水素結合切断 → PtOH不安定化 → 活性化
Pt(100): 分子面がより斜めに吸着 → 水の水素結合保持 → PtOH被覆率不変 → 活性に影響無

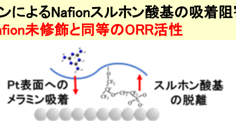


3　超高真空中における有機物修飾界面の実験的モデリング

メラミン修飾Ptモデル電極のメラミンによる活性化



メラミンによるNafionスルホン酸基の吸着阻害
→ Nafion未修飾と同等のORR活性



今後の方針

1. MPC担体　高出力化にきわめて効果有
・PtCo合金触媒の小粒径化→高ラフネス化、使用量低減
・MPC内部触媒粒子の利用率向上→低電密領域の特性向上
・メソ孔構造、粒子サイズ、形状の最適化→理想的なMPCとは？

2. 高活性触媒　ハイエントロピー合金
・合金触媒の高活性化，高耐久化、基礎研究からの知見活用
→三元系、四元系高活性合金実触媒への応用（PtCoMnCr等）

3. 有機物，イオン液体修飾

高活性化＋触媒高耐久化＋(プロトン伝導性付与)＋イオノマー酸素拡散性向上

・イオン液体、有機物修飾触媒を用いるMEA作製法の最適化

高活性化＋触媒高耐久化　→　有機修飾剤（極低濃度　数μM程度）
➢　比較的高濃度でも被毒効果の小さな修飾剤探索
➢　極低濃度で反応サイトに供給できる工夫

プロトン伝導性付与＋イオノマー酸素拡散性向上→イオン液体（数%程度）
➢　活性向上ではなく、被毒効果がないことが重要
➢　高いプロトン伝導性（高解離性→高ΔpKa　（強酸－強塩基））

連絡先：同志社大学　稲葉　稔
minaba@mail.doshisha.ac.jp