

NEDO水素・アンモニア成果報告会2025

発表No.A2-7

**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
／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・パナソニック

7月16日

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

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月

終了 : 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シェル被覆あるいはMPC担持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・バンチを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の状態では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：研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

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**



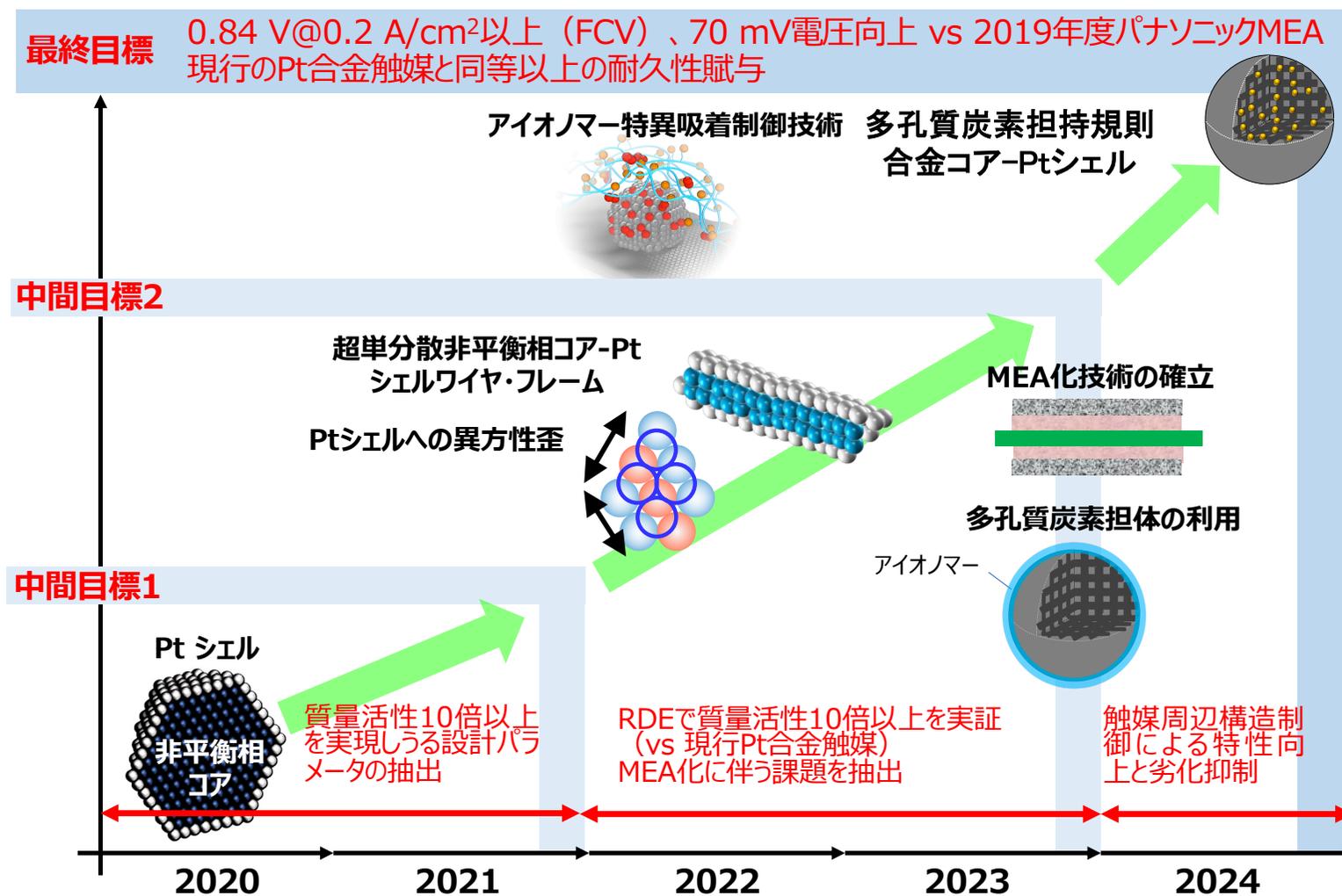
2023年度末中間目標



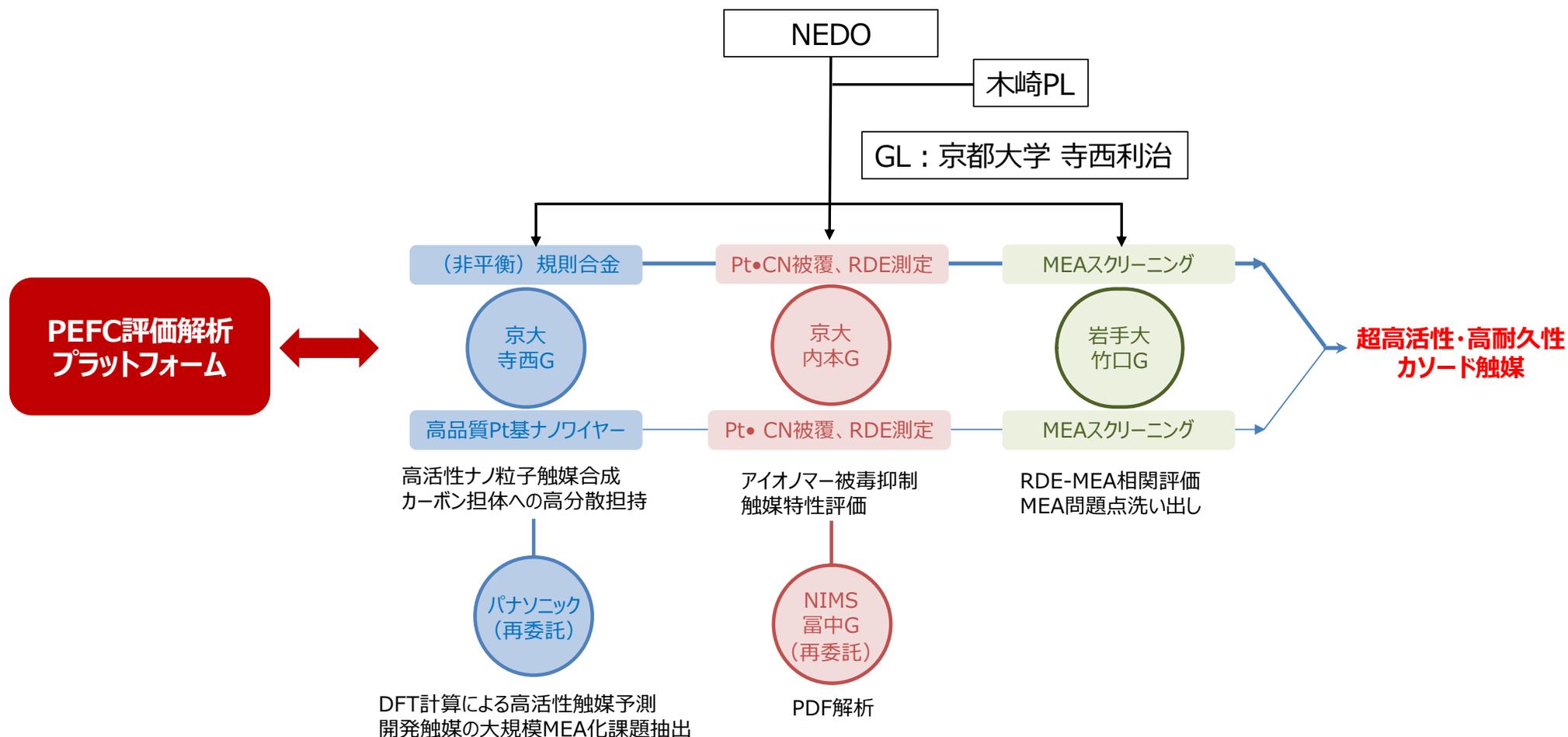
2021年度末中間目標

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：研究開発のスケジュール

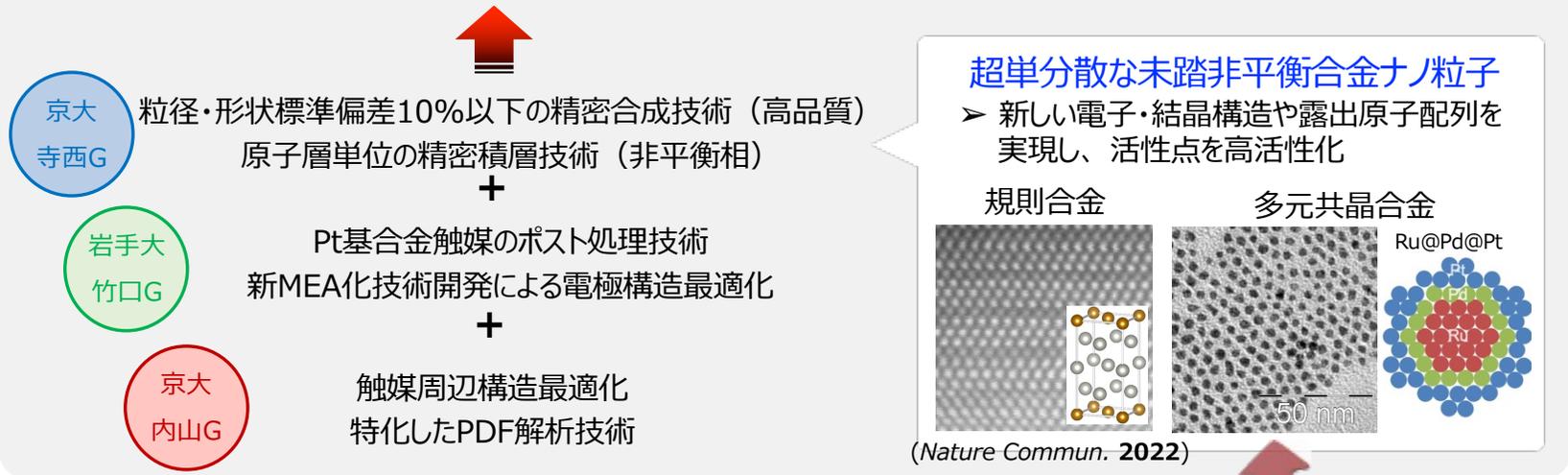


2. 研究開発マネジメントについて：研究開発の実施体制



3. 研究開発成果について：目標達成に向けたアプローチ

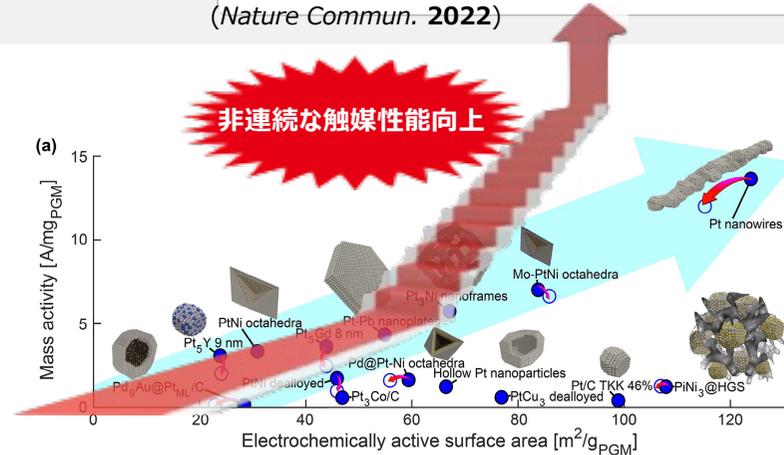
MEAで2030年目標性能を凌駕する未踏合金カソード触媒の創製



多分散で合成が容易な金属ナノ粒子

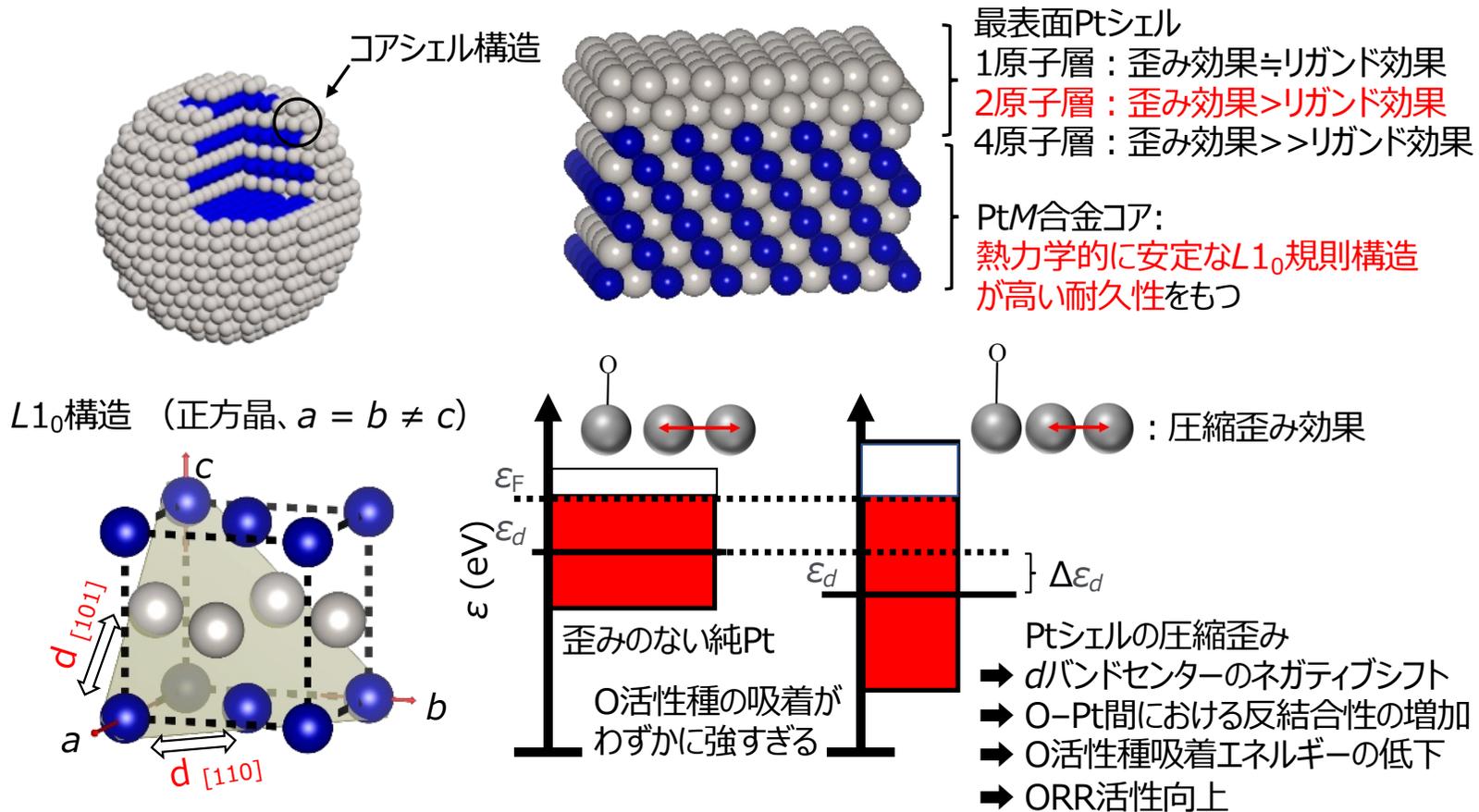
■ 設計パラメータ

- ・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）

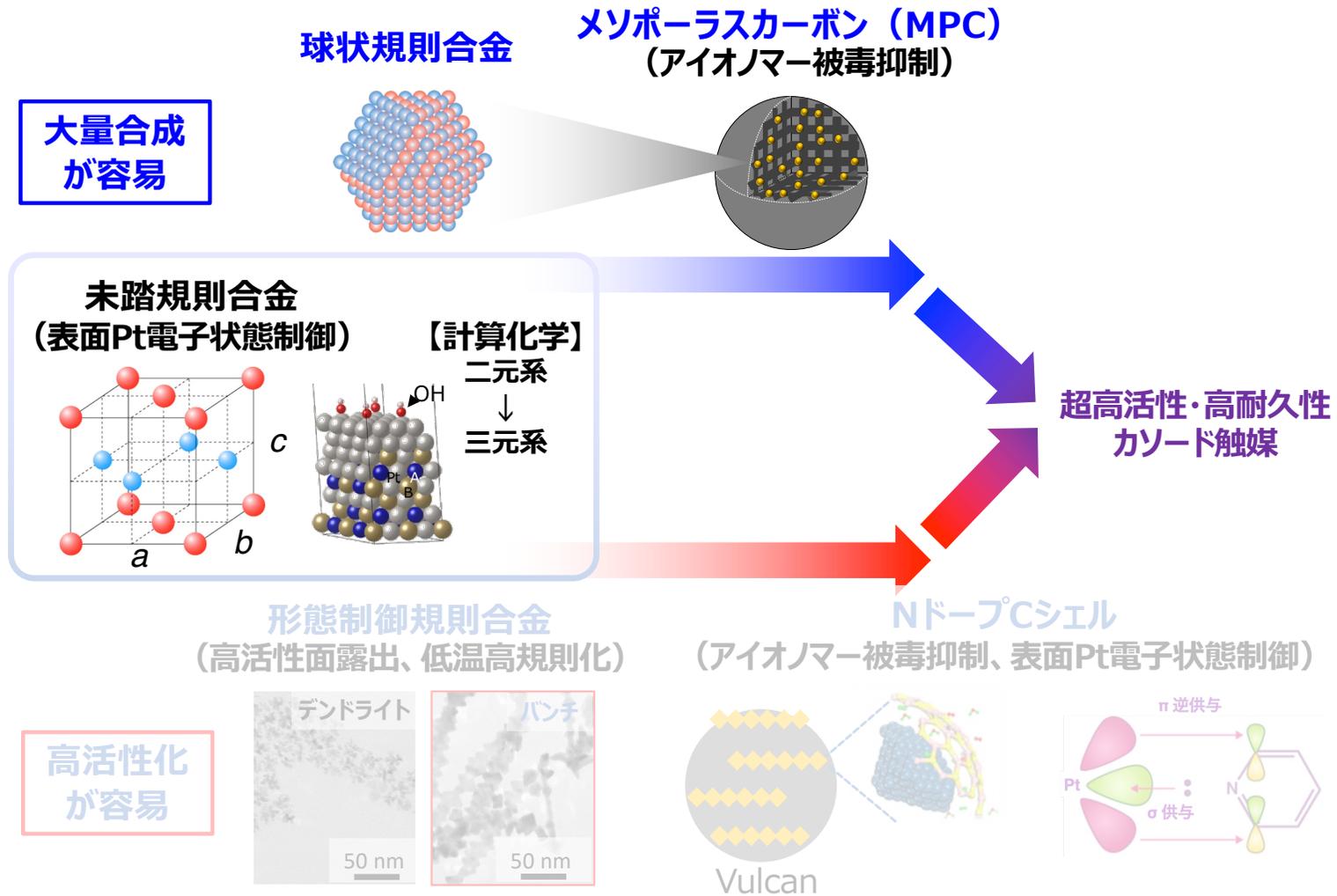


3. 研究開発成果について：目標達成に向けたアプローチ

○ 二元系から三元系へ：コアシェル触媒における圧縮歪みの最適化による高活性化



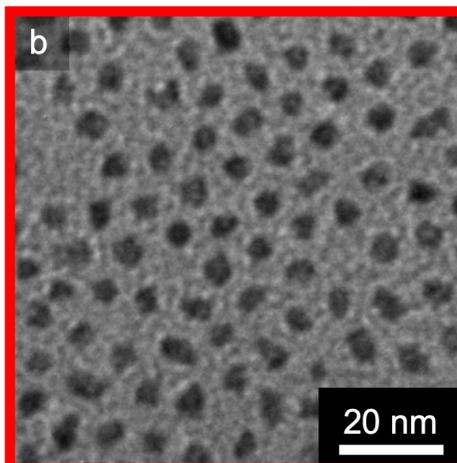
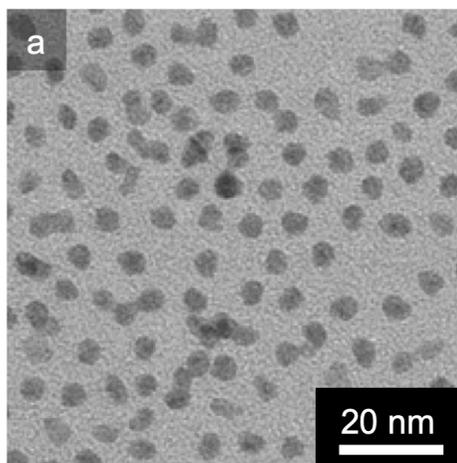
3. 研究開発成果について：目標達成に向けたアプローチ



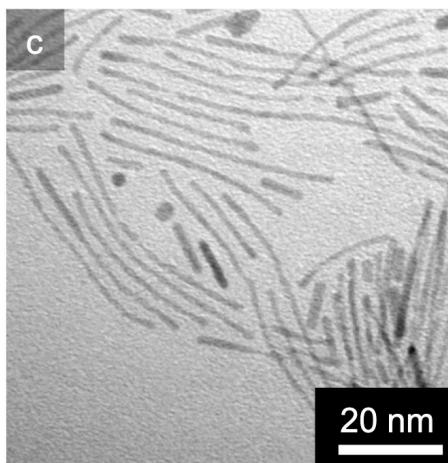
3. 研究開発成果について：進捗状況

○ 合成した合金ナノ粒子群

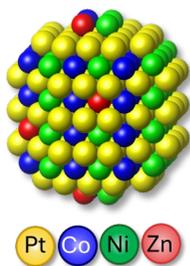
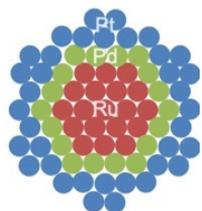
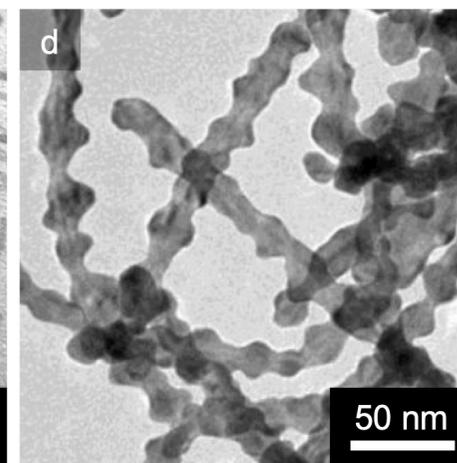
Ru (3.8 nm)@Pd (1ML)@Pt (1ML) コア@マルチシェルナノ粒子 6 nm A1-Pt-Co-Ni-Zn 合金ナノ粒子



ワイヤー状Pt基ナノ粒子

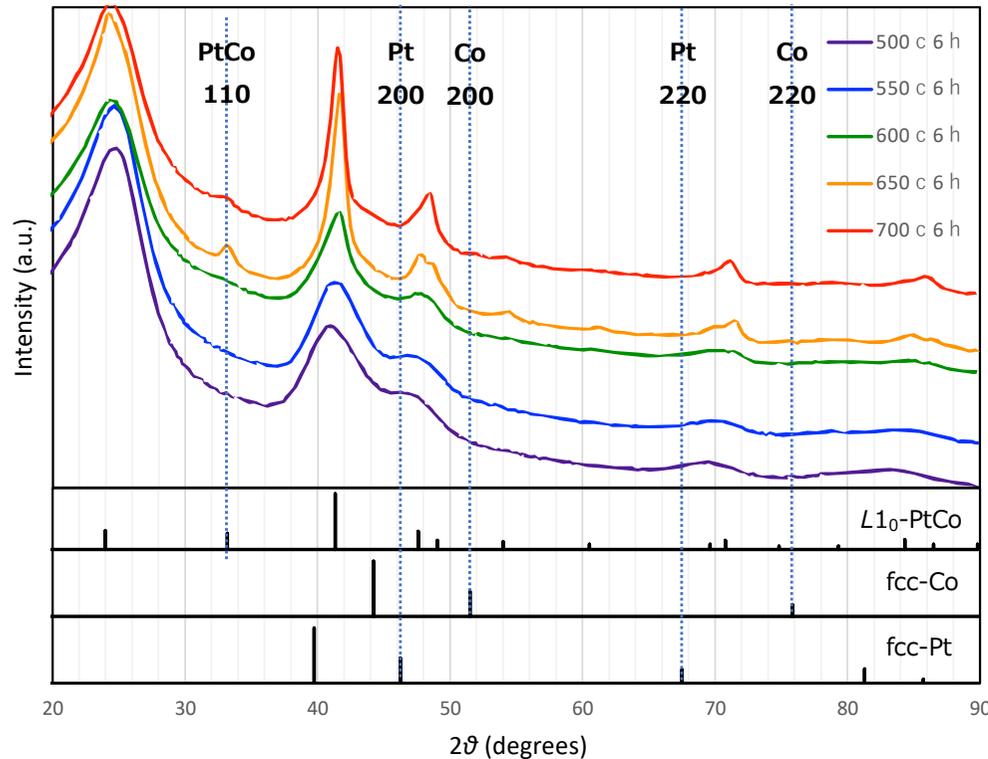


バンチ状Pt基ナノ粒子

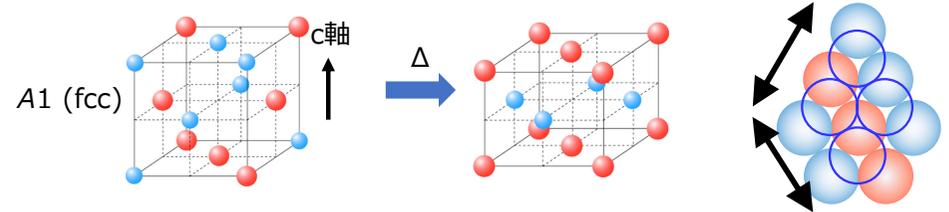


3. 研究開発成果について：進捗状況

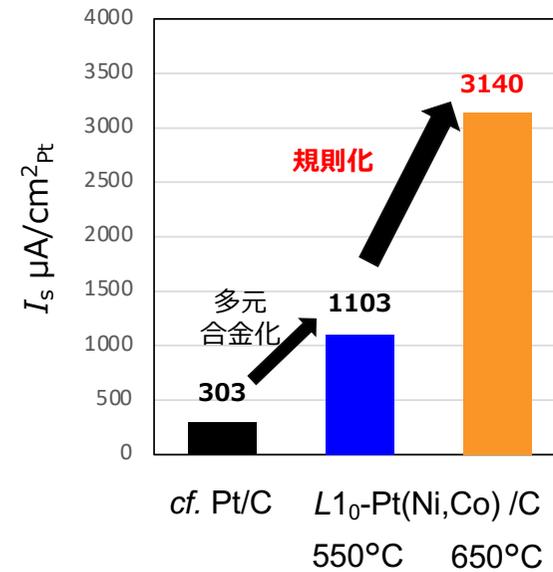
○ Pt(Ni,Co) 合金ナノ粒子の規則化による活性向上



- 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L1₀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



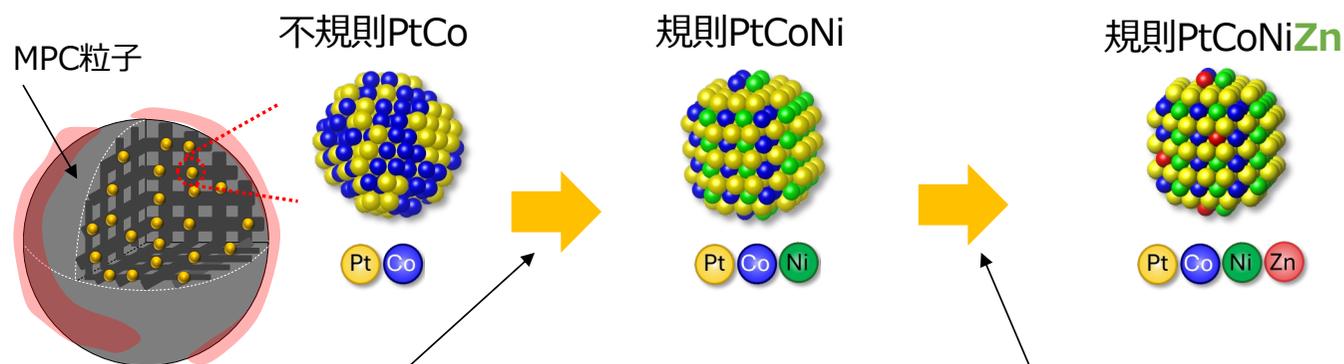
ORR活性測定結果
(@0.9 V vs. RHEでの値)



- 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：進捗状況

○ PtCoへの異元素添加による活性向上



① PtCo Ni添加・規則化

原子半径の小さいNiを使用し、
原子を規則的に配列することで、
Pt-Pt間距離を制御し活性を向上

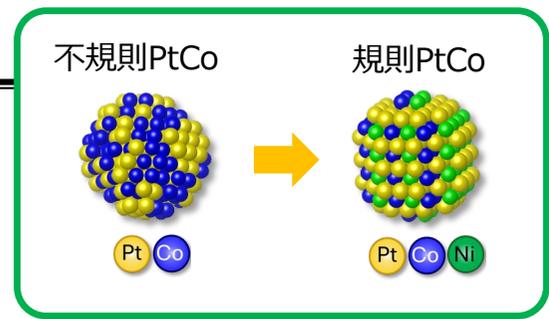
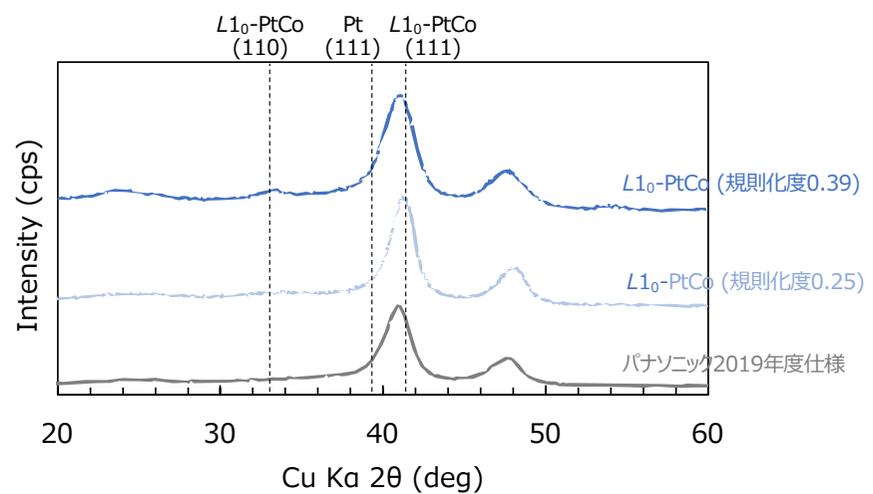
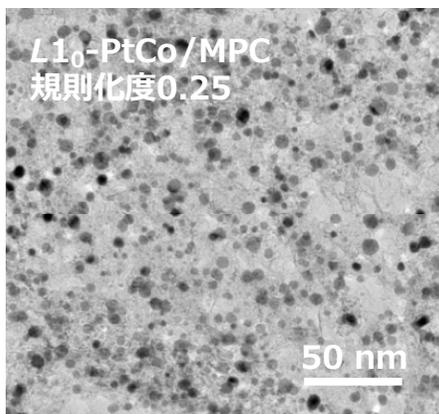
② PtCoNi Zn添加

低融点金属であるZnを添加することで
Pt,Co,Niの拡散を促進し、
より低温で規則化度を向上させ※活性を向上

※粒子凝集・粗大化を抑制

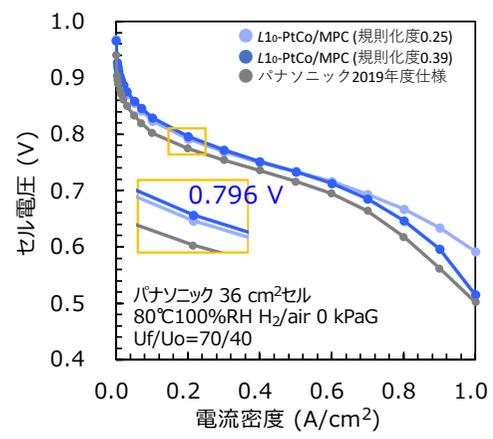
3. 研究開発成果について：進捗状況

○ L1₀-PtCo/MPC

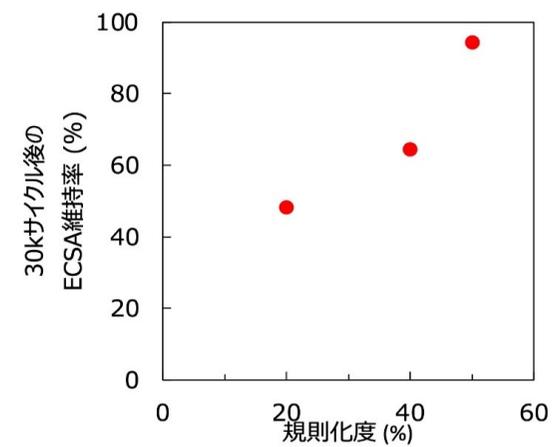
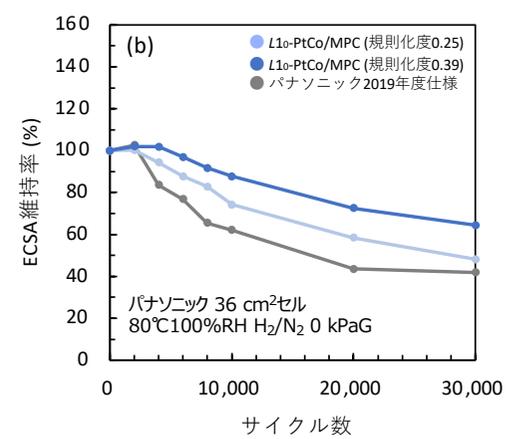


※ 触媒活性・耐久性の規則化度依存性を検討するため、比較的大きな5~6 nmナノ粒子を合成

初期発電性能 (MEA)

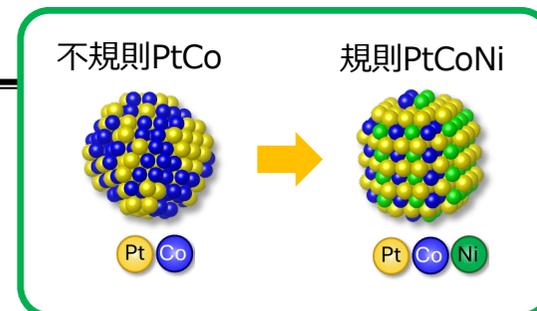
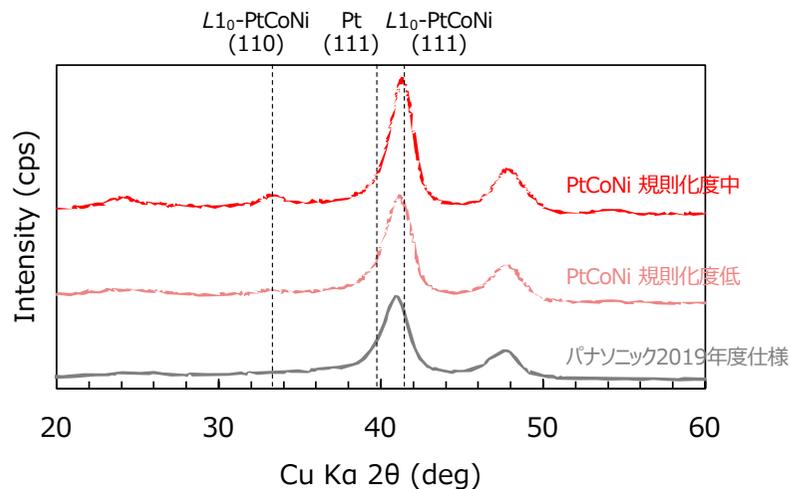
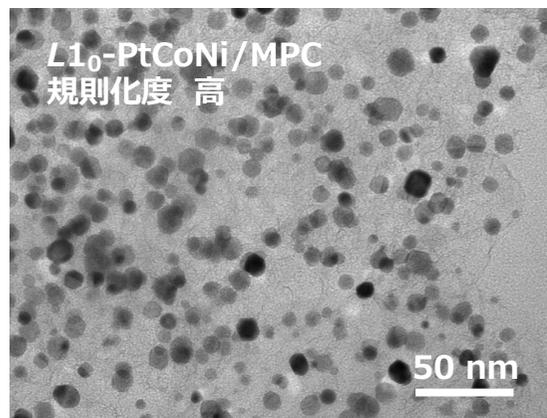


負荷応答耐久試験におけるECSA維持率



3. 研究開発成果について：進捗状況

○ L1₀-PtCoNi/MPC

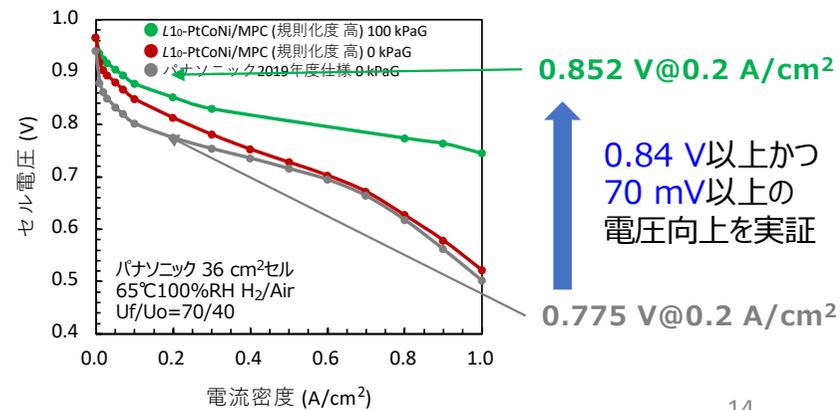
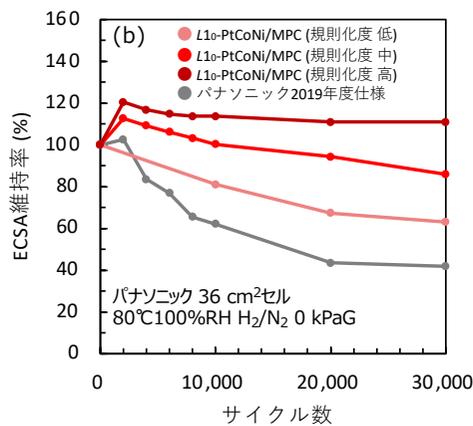
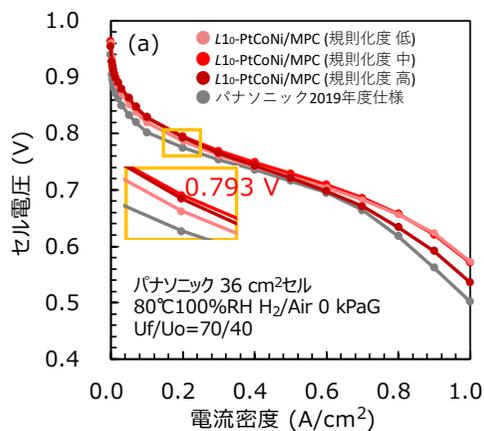


※ 特許出願予定のため
一部データ非公開

初期発電性能 (MEA)

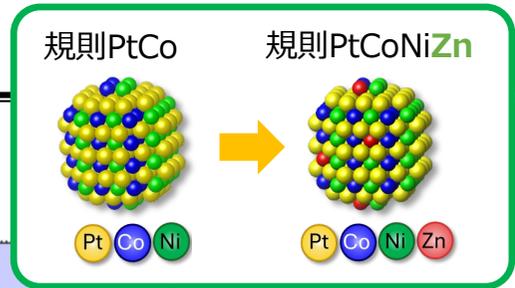
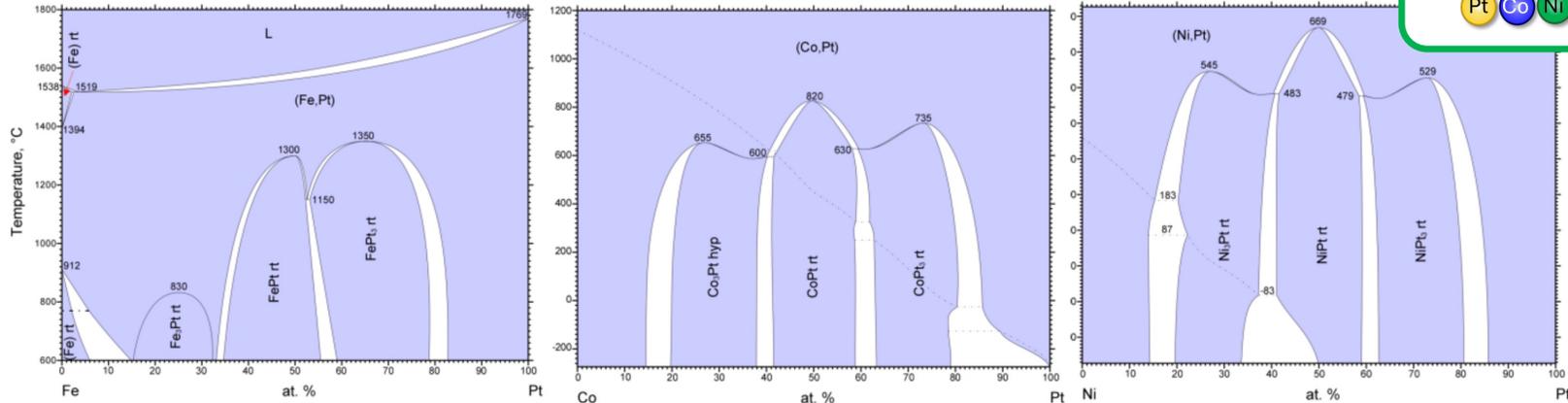
負荷応答耐久試験におけるECSA維持率

MEA最終仕様における性能



3. 研究開発成果について：進捗状況

○ Zn添加による $L1_0$ 規則化度の向上：二元系から多元系



国立研究開発法人物質・材料研究機構 AtomWork ><http://crystdb.nims.go.jp/> < (参照: 23.09.08)

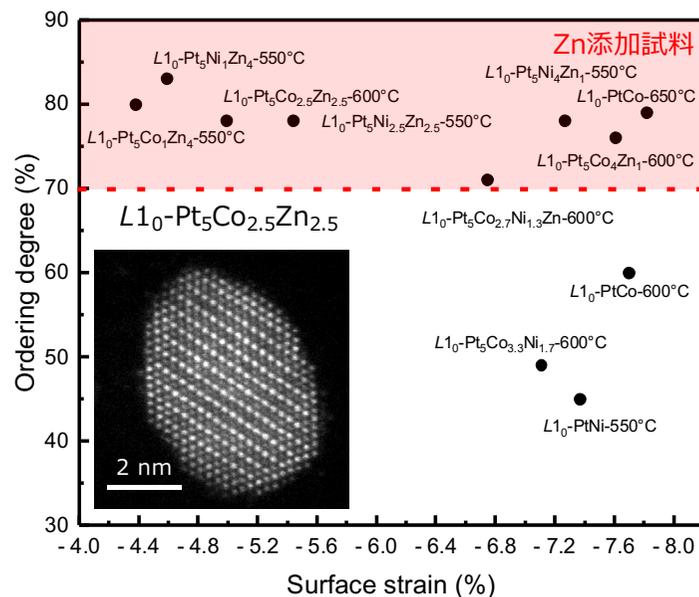
- $L1_0 \rightarrow A1$ 相転移温度 PtFe: 1300°C >> PtCo: 820°C > PtNi: 669°C
 - $L1_0 \rightarrow A1$ 相転移温度は「粒径減少」や「1:1からの組成のずれ」でさらに低下
 - $L1_0$ -bct格子の体積 PtFe: 27.4 Å³ > PtCo: 27.0 Å³ > PtNi: 26.5 Å³
- ➔ シングルナノサイズのナノ粒子において、 $L1_0$ -PtNiへの規則化は他の系よりも困難である一方、最も大きい圧縮歪み効果が期待できる。

融点が低く、かつ安定な $L1_0$ -PtZnを形成するZnを添加
➔ 原子拡散を低温で誘起 ➔ 低温で規則化

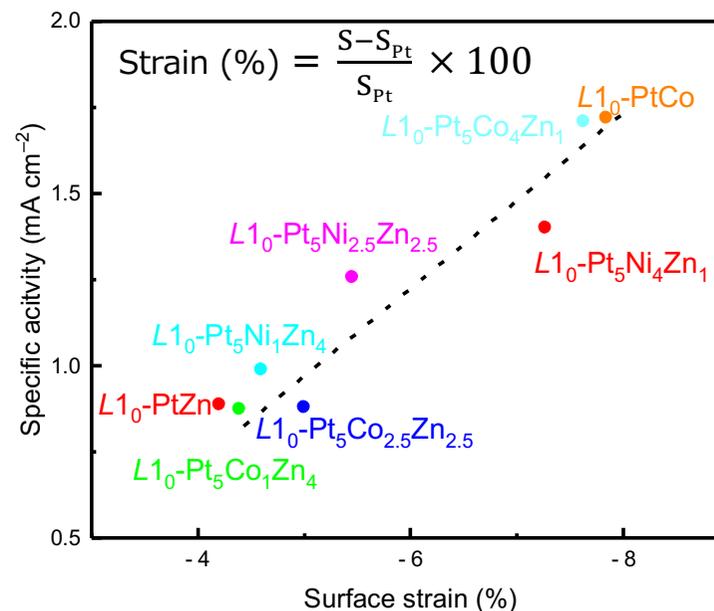
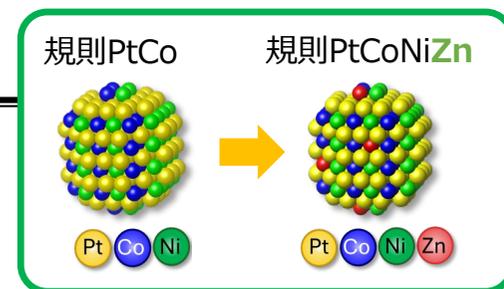
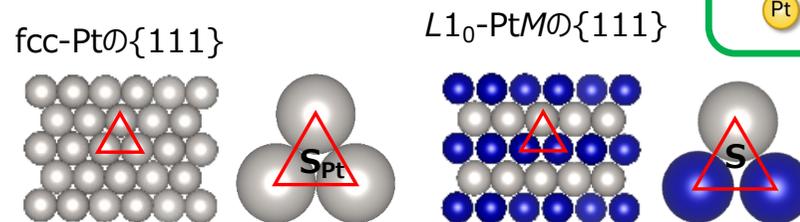
3. 研究開発成果について：進捗状況

○ Zn添加によるL1₀規則化度の向上

少量（10%）のZn添加により、格子定数を極力大きくすることなく（ORR比活性を維持したまま）規則化度が向上
 ➔ ECSAおよび耐久性の向上が期待

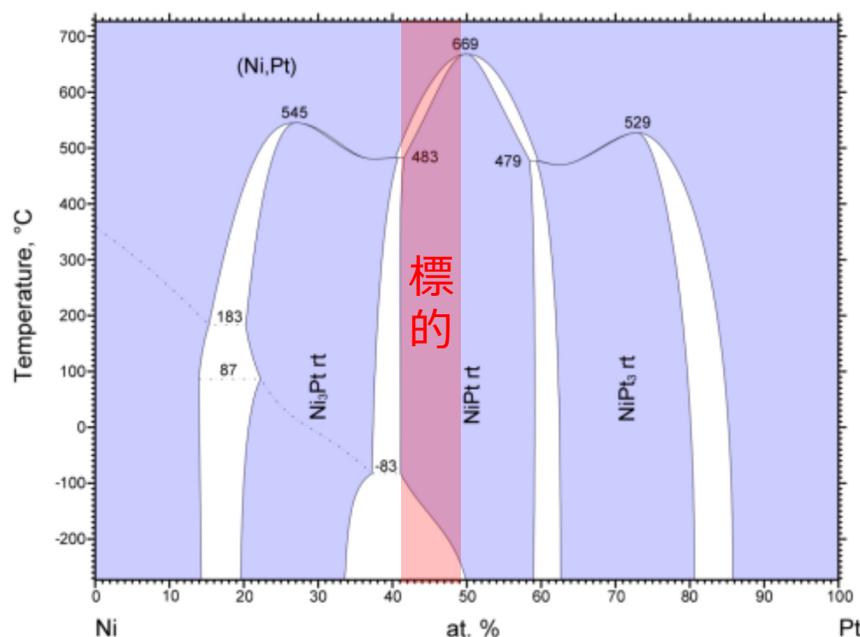
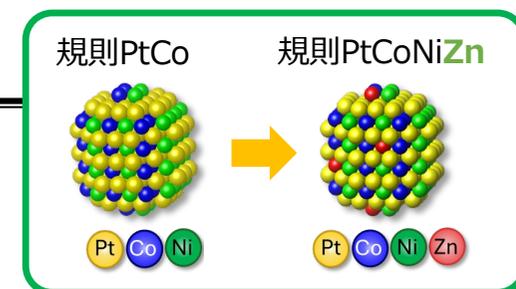


○ 圧縮歪みと比活性の相関



3. 研究開発成果について：進捗状況

○ 比活性向上を目的とした格子体積の低減：非化学量論組成



国立研究開発法人物質・材料研究機構

AtomWork > <http://crystdb.nims.go.jp/> < (参照: 23.09.08)

格子体積の低減は
 M (Co and/or Ni) を多く含む
非化学量論組成で期待できる

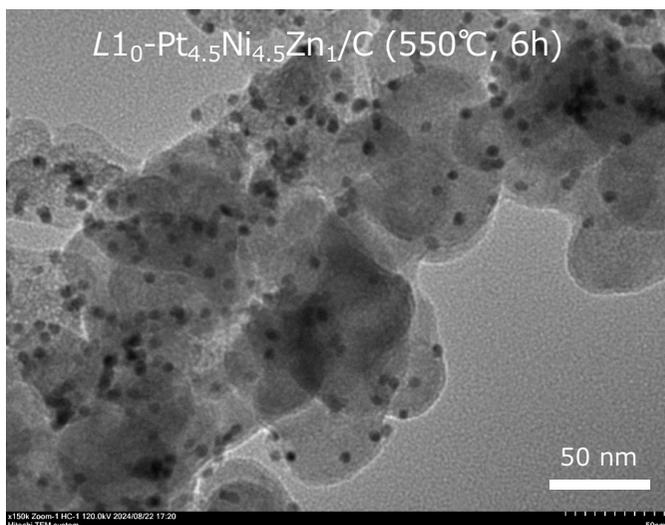
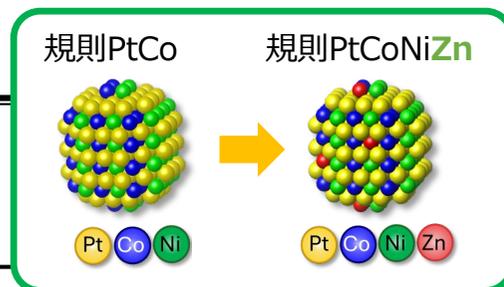
【懸念点】

$L1_0 \rightarrow A1$ 相転移温度の著しい低下
⇒ 規則化度の低下

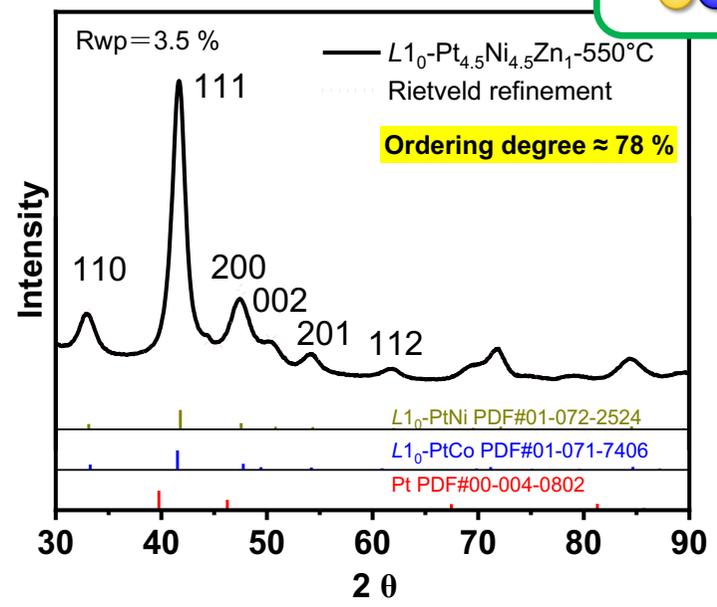
Zn添加によって格子体積の低減と
高規則化度の同時達成が可能か
検討

3. 研究開発成果について：進捗状況

○ 比活性向上を目的とした格子体積の低減：非化学量論組成 (Pt-Ni-Zn)



Pt ₄₅ Ni ₄₅ Zn ₁₀ (at%)				
	Pt	Co	Ni	Zn
酸処理前	45.9	0	44.6	9.5
酸処理後	58.1	0	36.5	5.4

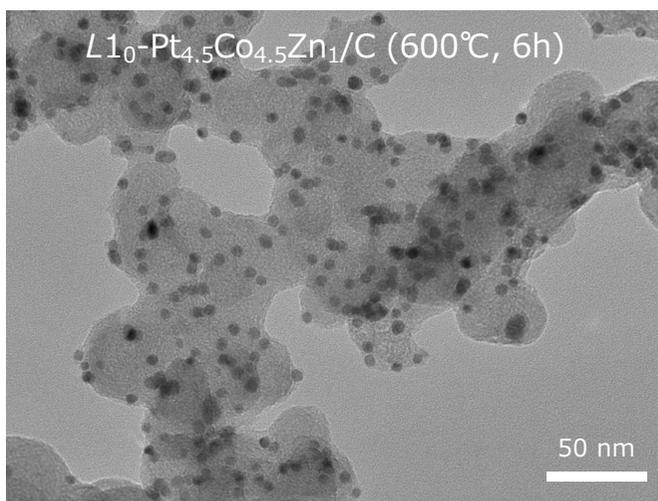
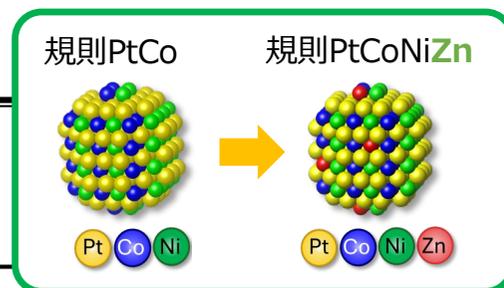


	a	c	Strain ₍₁₁₁₎
酸処理前	2.703	3.612	-8.6

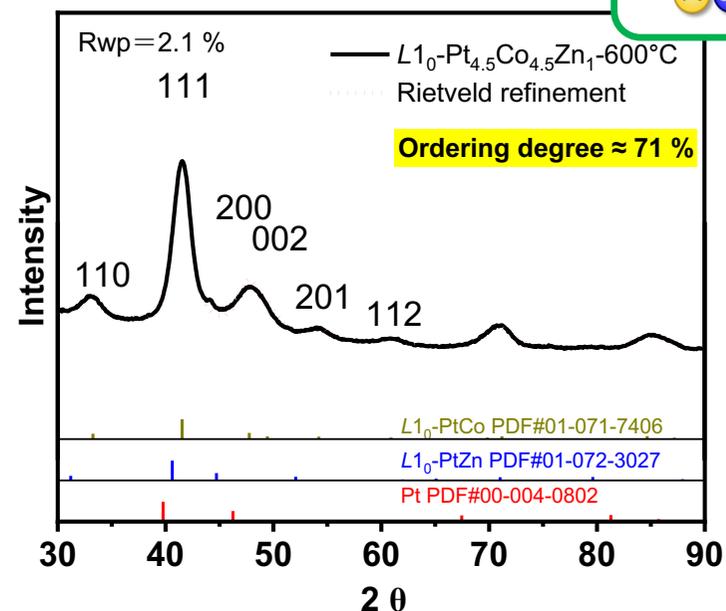
L₁₀-PtCo (-8.2%) よりも大きな圧縮歪みと高い規則化度を同時に達成

3. 研究開発成果について：進捗状況

○ 比活性向上を目的とした格子体積の低減：非化学量論組成 (Pt-Co-Zn)



Pt ₄₅ Co ₄₅ Zn ₁₀ (at%)				
	Pt	Co	Ni	Zn
酸処理前	45.3	44.4	0	10.2
酸処理後				



	<i>a</i>	<i>c</i>	Strain ₍₁₁₁₎
酸処理前	2.692	3.668	-8.2

$L1_0$ -PtCo (-8.2%) と同等の圧縮歪みと規則化度 ⇨ Zn添加効果はPt-Ni系でより顕在

3. 研究開発成果について：研究開発の成果と意義

- 球状および異方形状の $L1_0$ 型Pt基規則合金コアシェル触媒の潜在性の高さを実証した。
- $L1_0$ 型Pt基規則合金相の課題であった粒径減少に伴う規則化度の低下は、少量のZnを添加することで解決し、粒径減少による電気化学的比表面積（ECSA）の向上と高い規則化度の維持が両立可能であることを示した。
- 高品質な触媒粒子合成を通じて、 $L1_0$ 型Pt基規則合金コアシェル触媒ではPt基規則合金相の格子収縮が比活性の向上を、規則化度の向上が耐久性の向上をそれぞれもたらすことを明確化した。
- MPC担持Pt基規則合金カソード触媒の結晶構造や組成、ならびに周辺構造を高次に制御し好適化を繰り返すことで、最終目標値であった $0.84 \text{ V}@0.2 \text{ A/cm}^2$ 以上、かつ、2019年度パナソニックMEAに対して70 mV以上の電圧向上を加圧条件で達成するとともに、規則化度の向上による耐久性の向上を実用セルで実証した。

3. 研究開発成果について：特許、論文、学会発表、広報等の取り組み

○ 論文（国際学術誌9報）

ACS Energy Mater. **2021**, 4, 810; **2021**, 4, 1143.

ACS Appl. Mater. Interfaces **2023**, 15, 30240; **2023**, 15, 52473; **2025**, 17, 30825.

ACS Catal. **2023**, 13, 10988.

ACS Appl. Energy Mater. **2024**, 7, 8515.

J. Mater. Chem. A **2024**, 43, 29843.

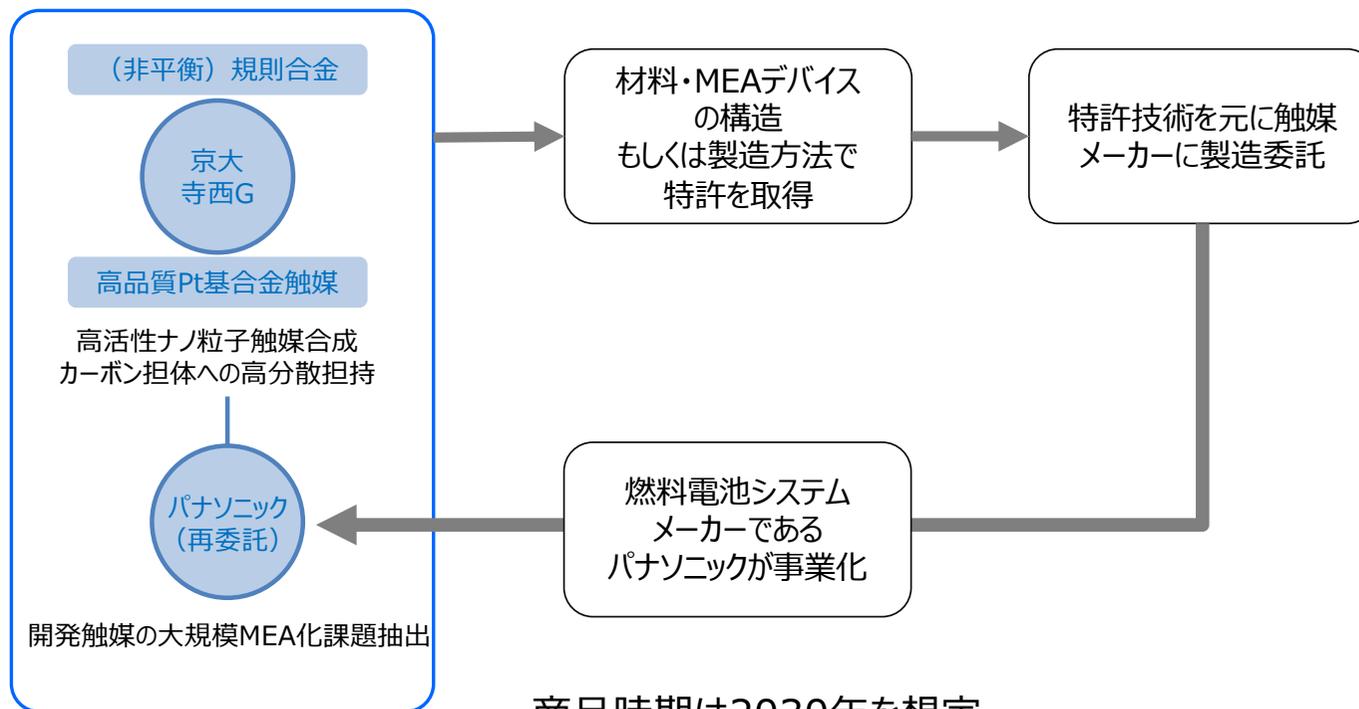
Electrochemistry **2025**, 93, 37001.

Angew. Chem. Int. Ed., to be submitted.

○ 学会発表（国際学会11件、国内学会38件）

○ 特許（1件準備中）

4. 今後の見通しについて：実用化見込み



商品時期は2030年を想定

具体的な取り組みは後述の取組計画参照

4. 今後の見通しについて：実用化に向けた取り組み

○パナソニック（再委託先企業）との議論

- ✓ パナソニックホールディングスが京都大学 寺西Gの再委託先として参画し、MEAでの評価を開始。
- ✓ パナソニックの燃料電池事業部は、パナソニックホールディングスが実施するMEA性能・耐久評価で良好な結果が得られ、触媒の量産性およびコストの見通しが立ち次第、速やかに商品化開発に移行する。
- ✓ 触媒の量産性およびコスト見通しを立てるため、早期に材料メーカーへアプローチすることが必要。

○事業化想定線表

現時点: TRL2 事業終了時点: TRL6

	'22	'23	'24	'25	'26	'27	'28	'29	'30	'31
京都大・岩手大 触媒合成技術協力 触媒周辺構造技術開発	要素技術開発			▲材料メーカーに技術協力開始						
	要素技術開発			▲システムメーカーに技術協力開始						
材料メーカー 合成スケールアップ 触媒量産技術開発 生産・販売	情報交換		協力企業として参画	▲量産技術開発開始		▲生産ライン立ち上げ				
	NEケムキャットが 関心表明企業として参画			▲システムメーカーにサンプル提供開始		▲商品化（触媒）				
燃料電池システムメーカー MEA開発・セル評価 MEA商品化技術開発 燃料電池システム開発	再委託先として参画 MEA性能実証・耐久見極め			▲MEA製造技術開発開始		▲MEA生産ライン立ち上げ				
						▲システム開発開始		▲商品化（システム）		

追加資料

局所構造解析

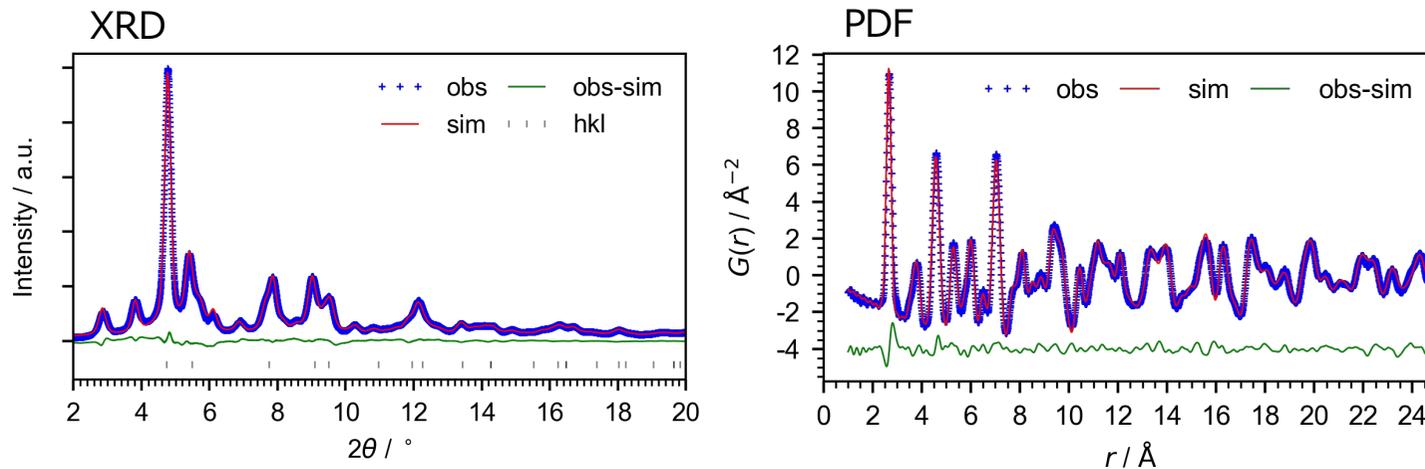
○ 放射光XRD・PDF解析実施試料（酸処理前 2試料・酸処理後 9試料）

試料 (想定組成_熱処理温度)	平均 粒径 d_{TEM} (nm)	規則化度 (LROパラ メータ) S (%)	モル組成 (SEM-EDX)	
			酸処理前	酸処理後
L10-Pt5Co4Zn1/C_600°C	5.1	78	Pt ₄₇ Co ₄₃ Zn ₁₀	Pt ₆₁ Co ₃₄ Zn ₅
L10-Pt5Co2.5Zn2.5/C_600°C	4.6	81	Pt ₅₆ Co ₂₃ Zn ₂₀	Pt ₆₆ Co ₁₈ Zn ₁₆
L10-Pt5Ni4Zn1/C_550°C	5.7	81	Pt ₅₂ Ni ₃₇ Zn ₁₁	Pt ₅₇ Ni ₃₄ Zn ₉
L10-Pt5Ni2.5Zn2.5/C_550°C	4.9	88	Pt ₄₈ Ni ₂₂ Zn ₃₀	Pt ₆₅ Ni ₁₄ Zn ₂₁
L10-Pt5Co5/C_600°C	5.3	37	Pt ₅₂ Co ₄₈	Pt ₆₉ Co ₃₁
L10-Pt5Ni5/C_550°C	5.1	38	Pt ₅₃ Ni ₄₇	Pt ₆₈ Ni ₃₂
L10-Pt5Zn5/C_550°C	3.7	74	Pt ₅₃ Zn ₄₇	Pt ₆₉ Zn ₃₁
L10-Pt9Ni9Zn2/C_550°C	5.2	84	Pt ₄₇ Ni ₄₃ Zn ₁₀	Pt ₅₃ Ni ₄₀ Zn ₇
L10-Pt9Co6Ni3Zn2/C_550°C	5.4	77	Pt ₄₆ Co ₃₃ Ni ₁₃ Zn ₈	Pt ₆₁ Co ₂₇ Ni ₉ Zn ₃

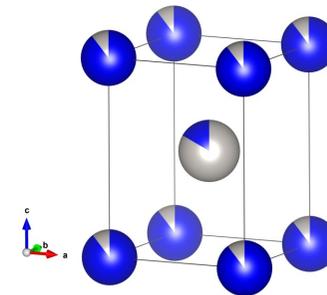
- 酸処理前 (Ptリッチシェル形成前) の組成は、想定組成とよく一致。
- 酸処理後 (Ptリッチシェル形成後) の組成は、表面近傍のM、Znの溶解によるPtリッチシェルの形成に伴ってPtの割合が増加。

○ 放射光XRD・PDF解析：酸処理前 高純度 $L1_0$ 相の形成

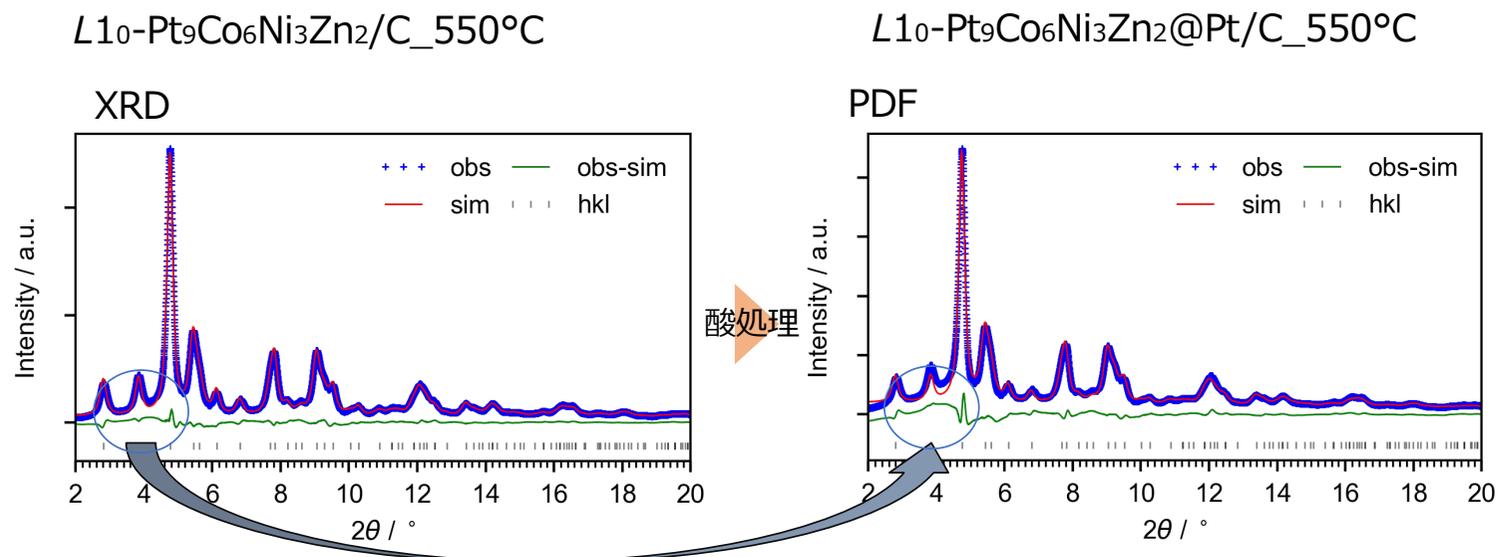
例) $L1_0$ -Pt₉Ni₉Zn₂/C_550°C ($S = 84\%$)



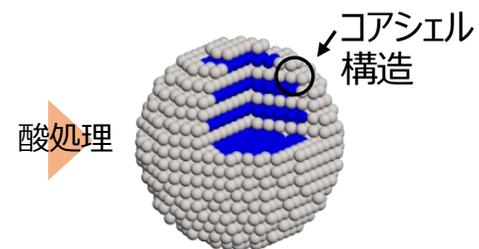
- XRD・PDF解析ともに、単一の $L1_0$ 相のみで測定結果を正確に再現。
 - ⇒ ほとんどのナノ粒子が $L1_0$ 相を形成。
 - ⇒ Zn添加によって粒径・組成分布に関わらず規則化が進行。
- 規則化度が100%付近に到達しない理由はサイトミキシングの結果。



○ 放射光XRD・PDF解析：酸処理後 Ptスキン相の形成

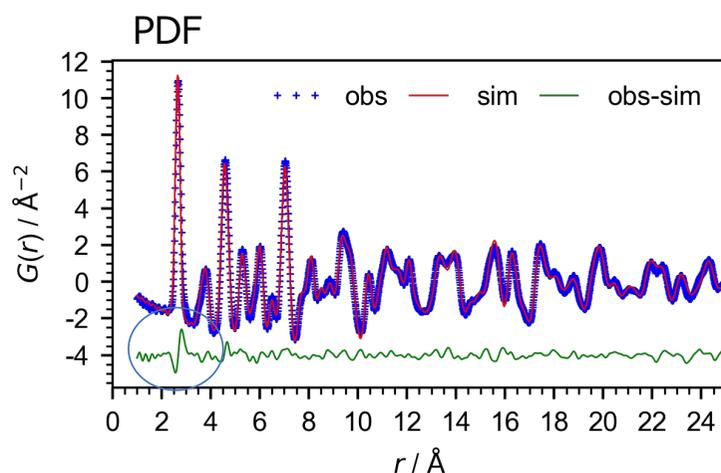


- 酸処理で緑の残渣が変化。
 - ⇒ 酸処理によって微小なドメインが新たに形成。
 - ⇒ 表面層 (Ptスキン) の形成に対応。



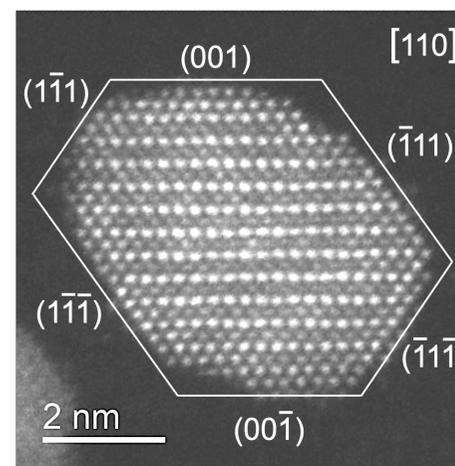
○ 放射光XRD・PDF解析: 短距離秩序の存在

例) $L1_0$ -Pt₉Ni₉Zn₂/C_550°C ($S = 84\%$)



$L1_0$ -Pt₅Co_{2.5}Zn_{2.5}/C_600 °C

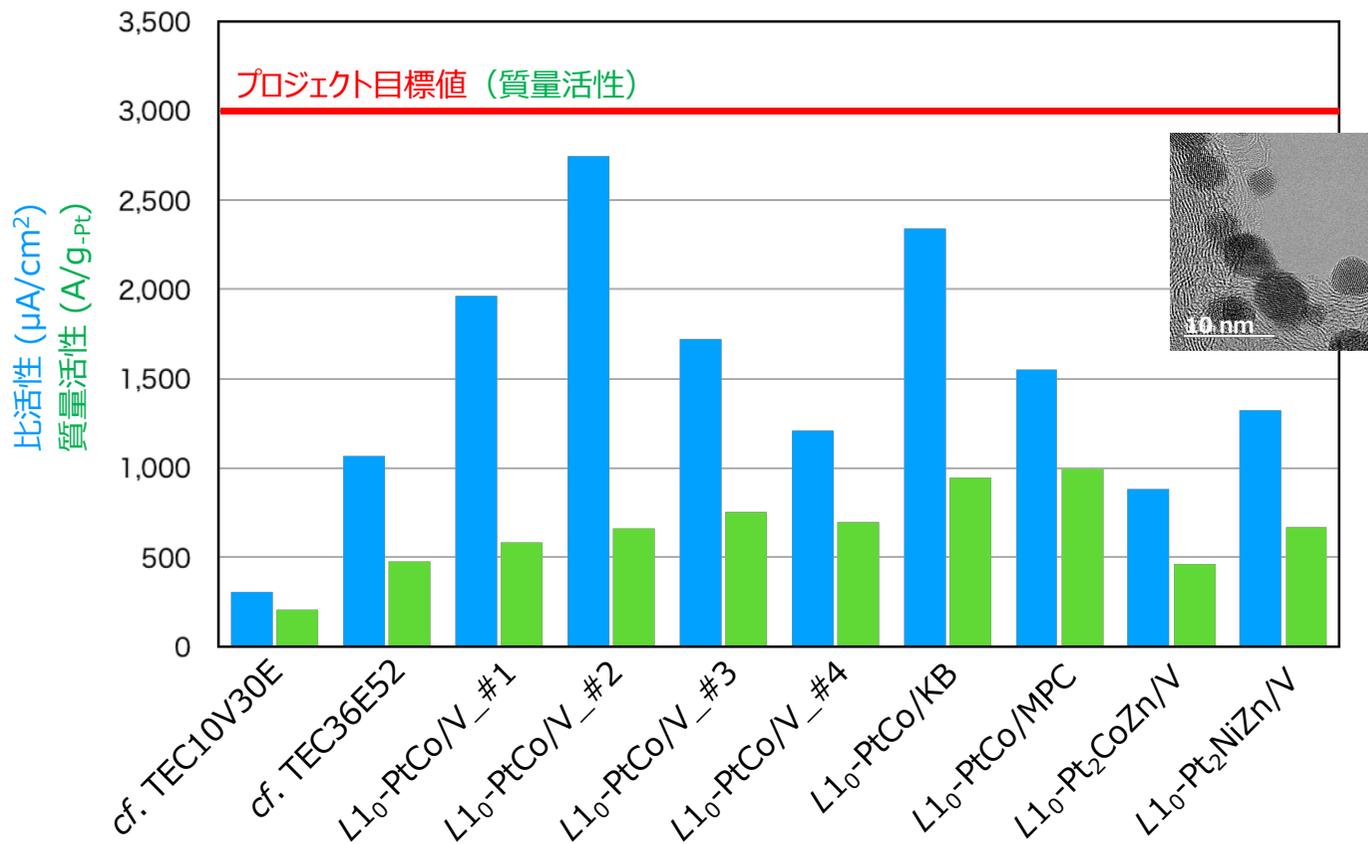
HAADF-STEM



- 酸処理の有無に関わらず、全ての試料において最近接M-M距離は平均位置より遠いという化学的短距離秩序が存在。
 - ⇒ 合金の歪みを局所的に緩和している結果と考えられ、STEM像で観測された原子列の湾曲（粒子の撓み）と対応している可能性が高い。
- 球状規則合金における活性点や規則化を理解する上で、原理解明が不可欠。

最終目標の達成状況

球状L1₀-Pt基規則合金触媒のORR活性 (RDE)



最終目標の達成状況

形態制御Pt基規則合金触媒のORR活性 (RDE)

