

NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-3

**「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13日



連絡先：

京都大学化学研究所 寺西 利治

E-mail: teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月

終了（予定） : 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

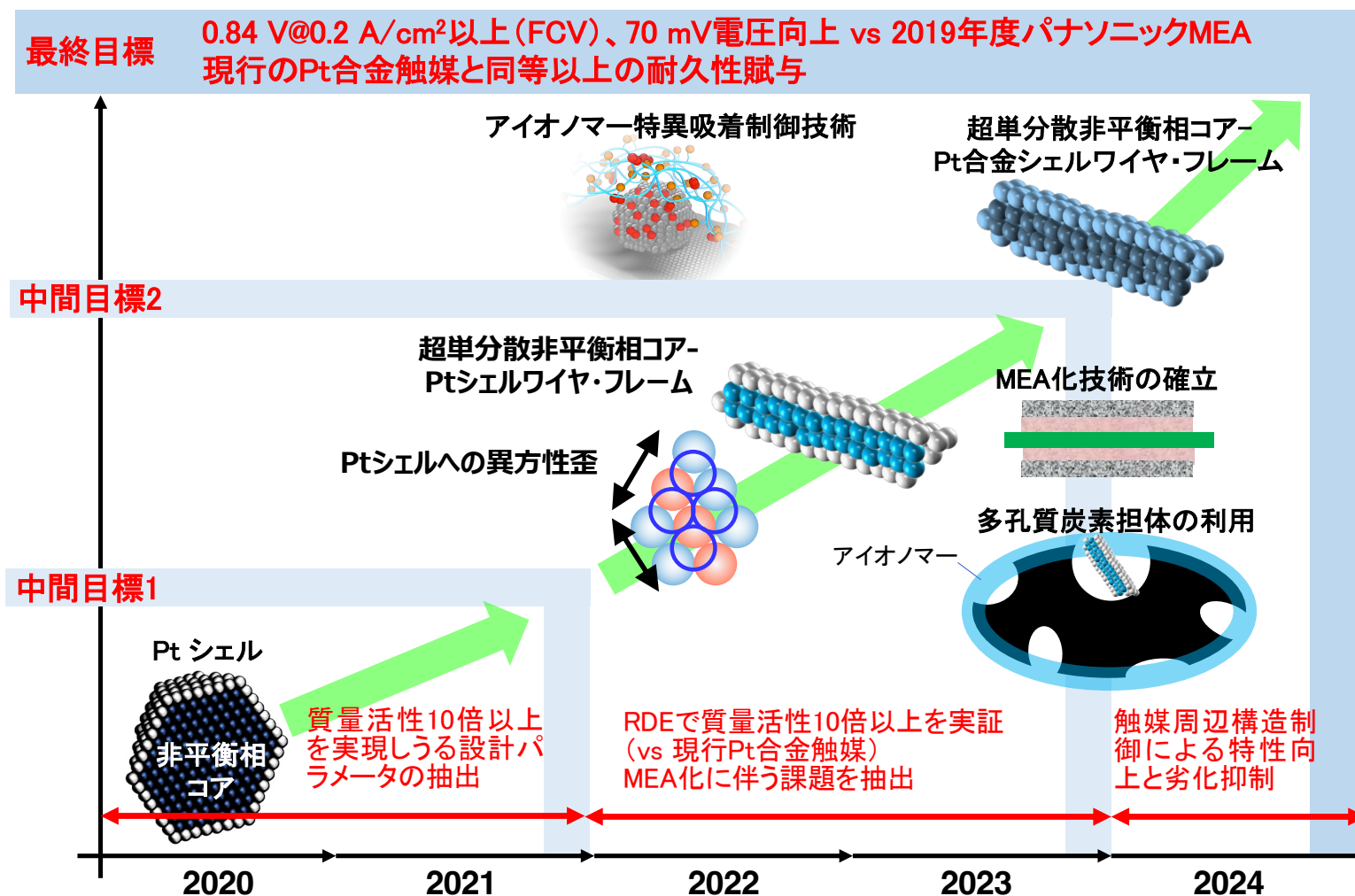
- 高いORR活性を有する非平衡規則化合物コアの候補をいくつか見出した。
- 大面積MEAプロセス開発への触媒供給を開始した。
- 規則化度の高いPtCoナノ粒子ほど、劣化（Coの溶出）が抑制されることが分かった。
- 窒素含有炭素シェル被覆は、アイオノマー被毒抑制に効果的であることが分かった。

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の状態での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



2. 研究開発マネジメントについて：目標設定の考え方

最終目標

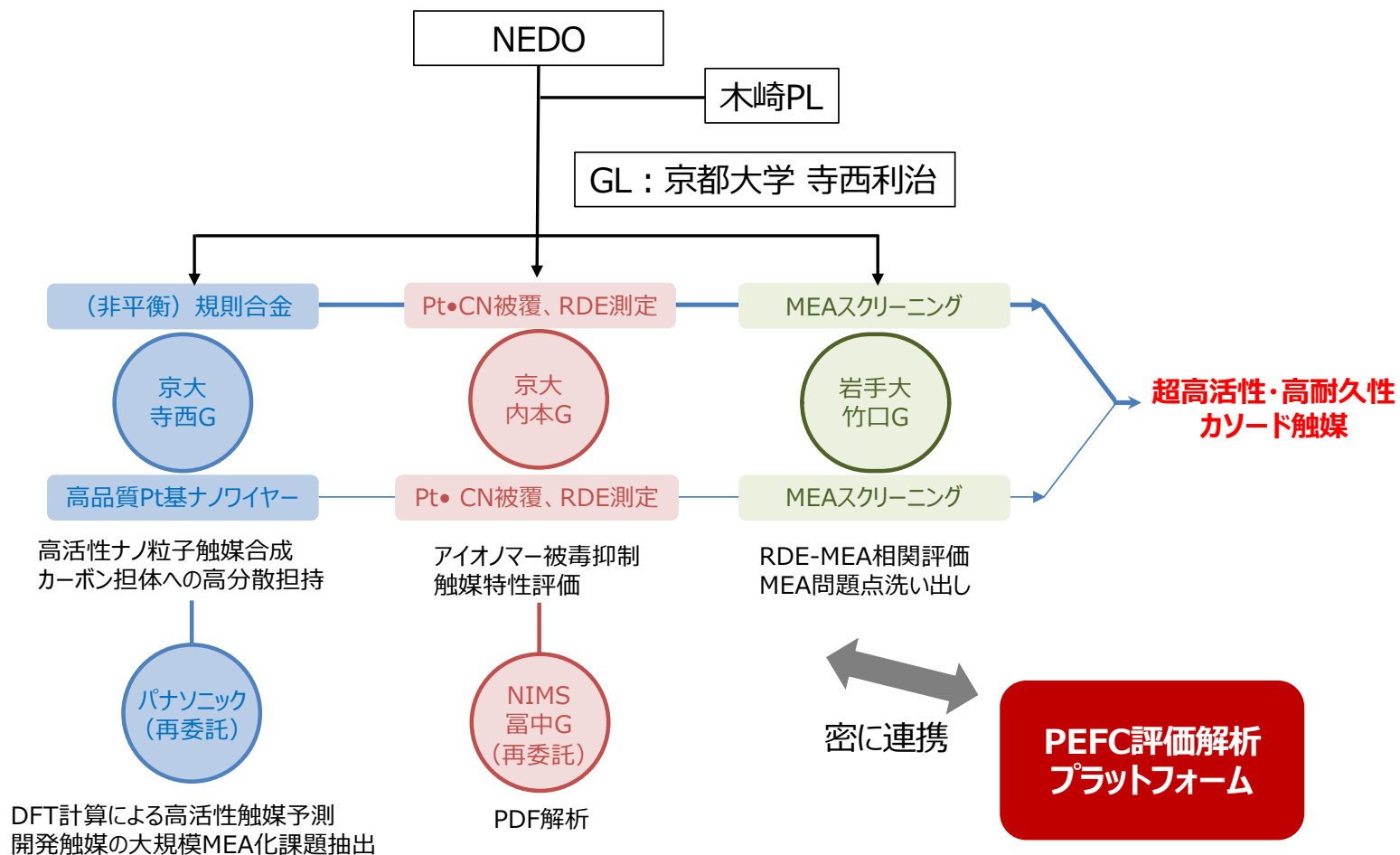
2030年以降のFCVの性能目標である $0.84 \text{ V}@0.2 \text{ A/cm}^2$ 以上、エネファームの性能目標である発電効率40～55%以上、純水素燃料電池の性能目標である発電効率60%以上を実現するためには、**現行のPt合金触媒に対して10倍以上の活性と同等の耐久性を有する高活性カソード触媒と、同触媒の活性を最大限に引き出すMEA化技術が必要**



2023年度末中間目標

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、MEA化に伴う課題を抽出する。

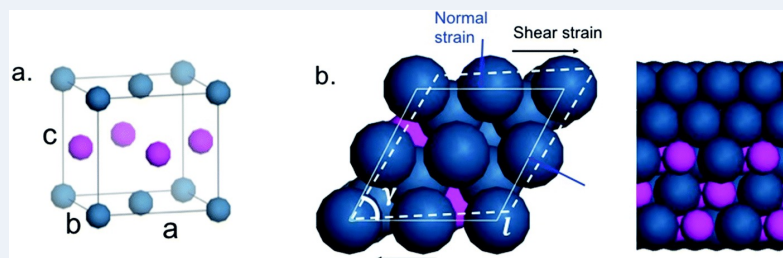
2. 研究開発マネジメントについて：研究開発の実施体制



3. 研究開発成果について

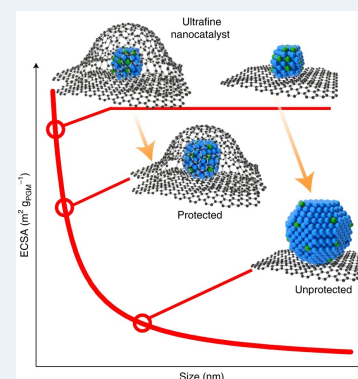
MEAで2030年目標性能を凌駕する未踏合金カソード触媒の創製

■ ORR活性：コア規則化・形態制御による異方性を利用



- Liu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6477.
- Matsumoto, Teranishi et al., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1047.

■ 耐久性向上：（窒素含有）炭素シェル被覆による劣化抑制



- Zhao et al., *Nat. Nanotechnology* **2022**, *17*, 968-975.
- Gao, Uchiyama, Sato, Teranishi, Uchimoto et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, accepted.

京大
寺西G

岩手大
竹口G

京大
内本G

粒径・形状標準偏差10%以下の精密合成技術（高品質）
原子層単位の精密積層技術（非平衡相）
DFT計算、MEA評価【パナソニック】

+

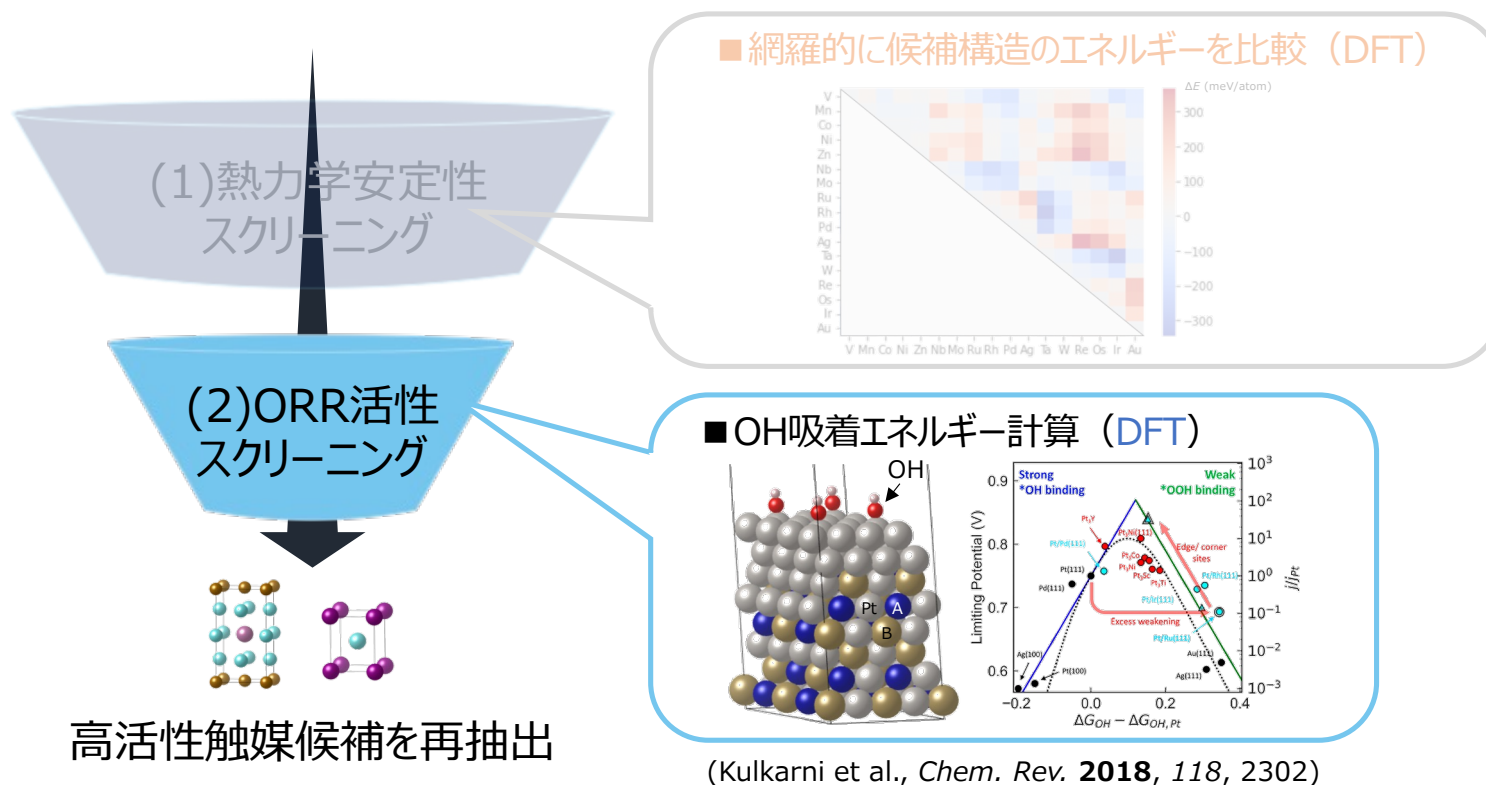
RDEとMEAの比較による問題点の洗い出し
新MEA化技術開発による電極構造最適化

+

触媒周辺構造最適化（Nドーピング膜被覆）
特化したPDF解析技術【NIMS】

3. 研究開発成果について：L1₀型三元系Pt基規則合金における材料探索

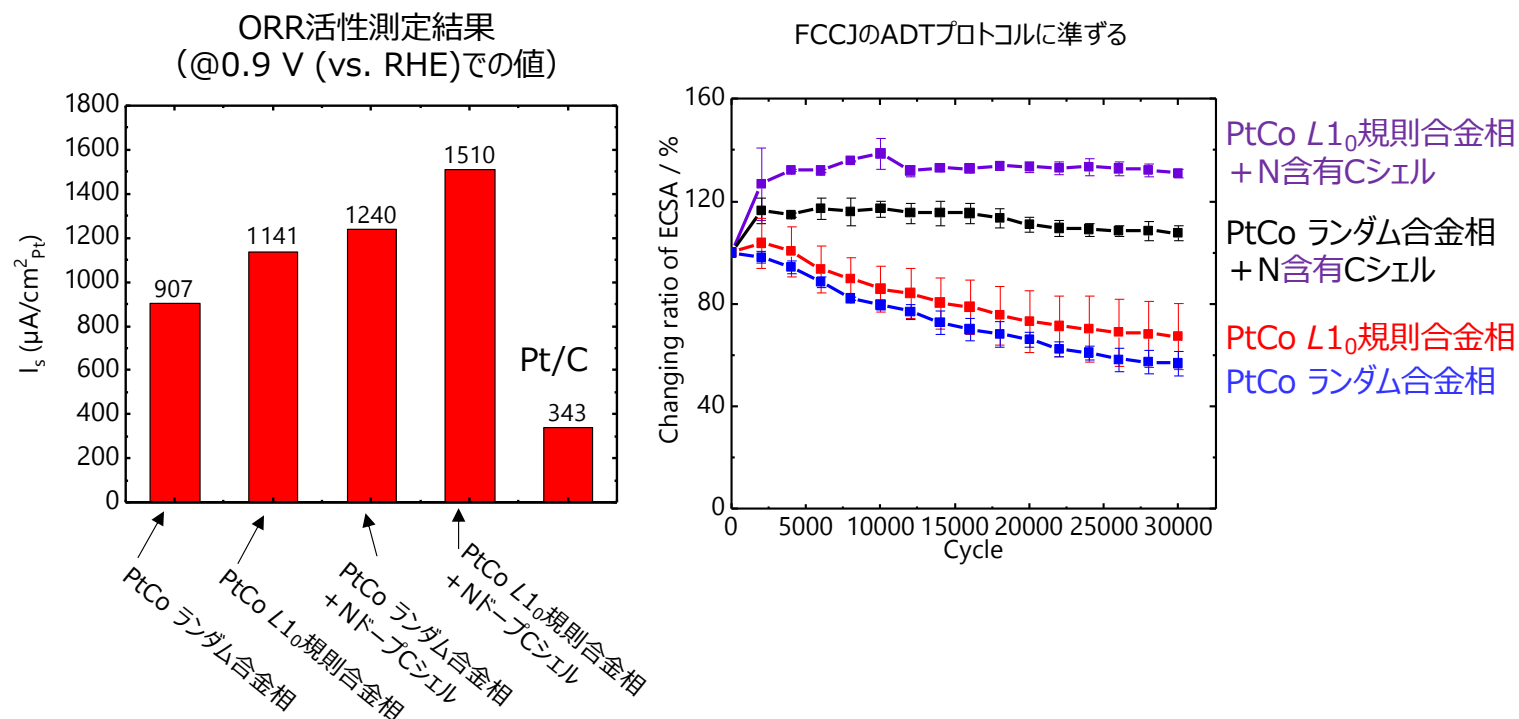
計算化学による触媒材料スクリーニングのイメージ



3. 研究開発成果について：大面積MEAプロセス開発

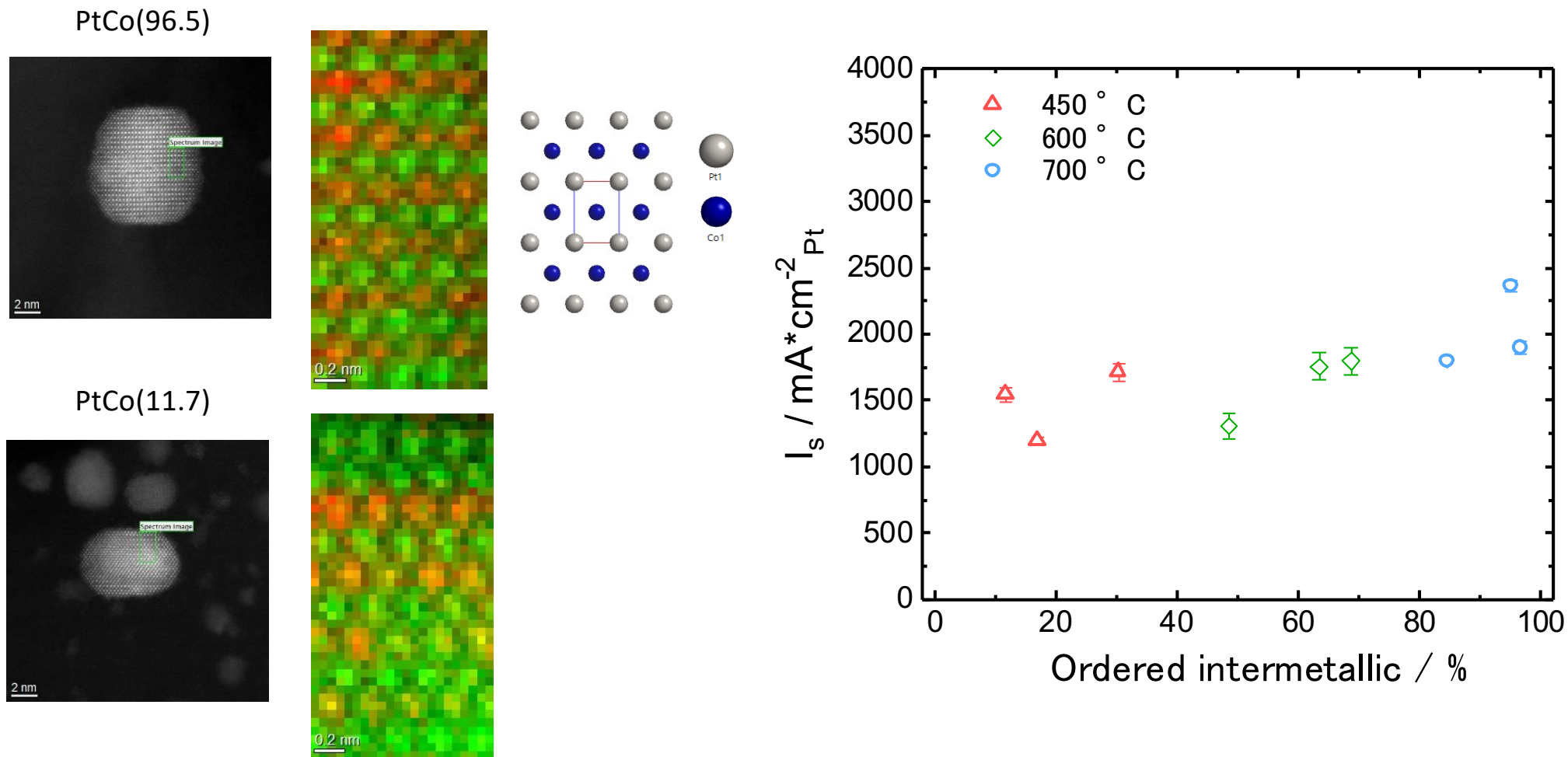
○大面積MEAプロセス開発への触媒供給

- ・高活性・高耐久性が確認された含窒素炭素被覆 $L1_0$ -PtCo触媒の調製手法を改良し、1バッチ5 gスケールの量産を行う。

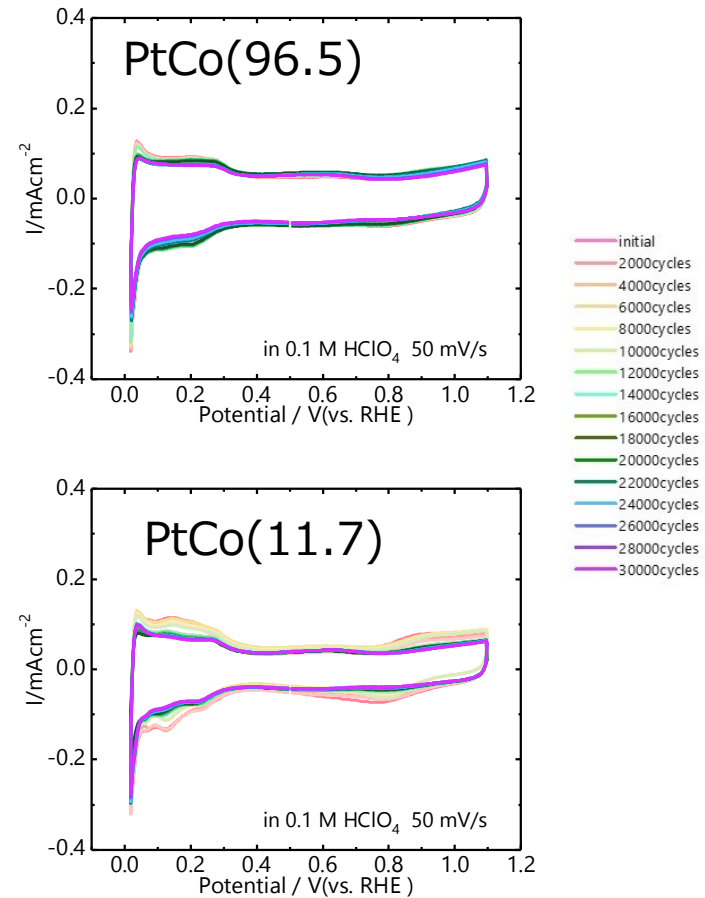
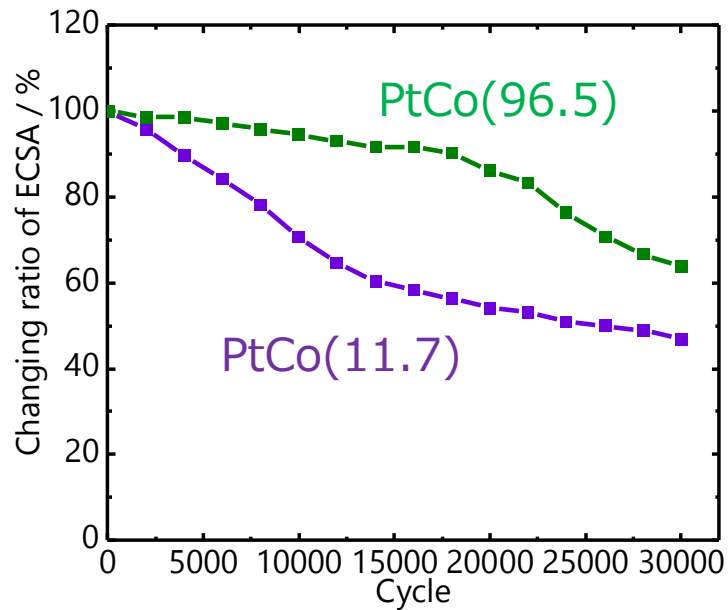


⇒ ・含窒素炭素の前駆体とし含窒素錯体を使用

3. 研究開発成果について：PtCoナノ粒子の規則化度と面積比活性の比較

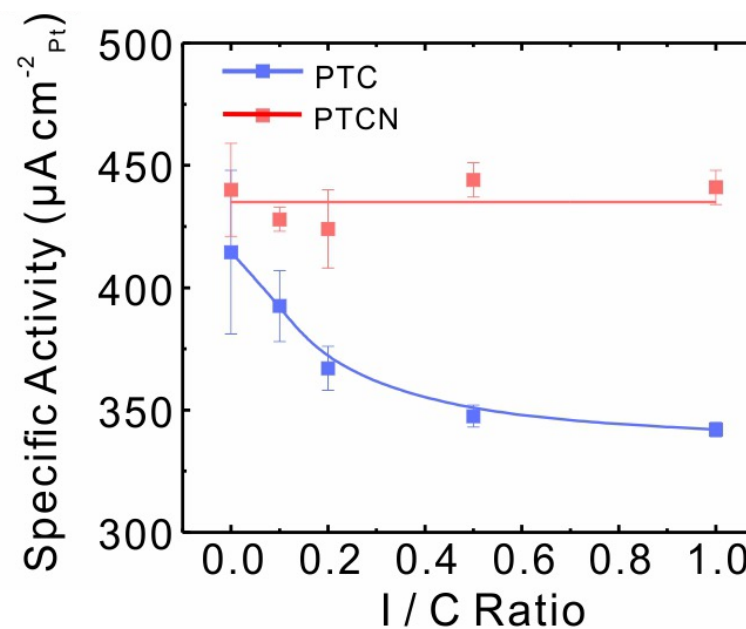
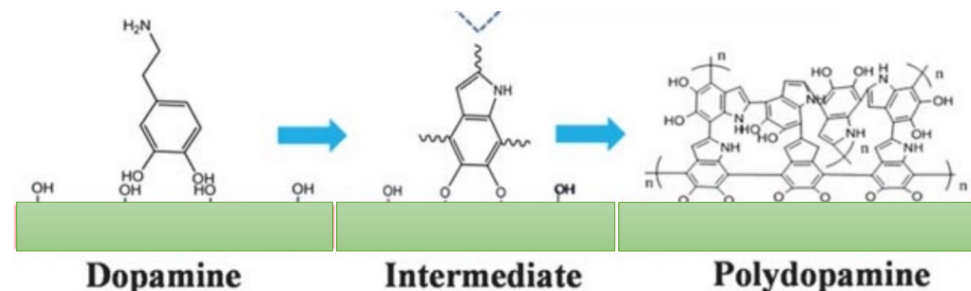
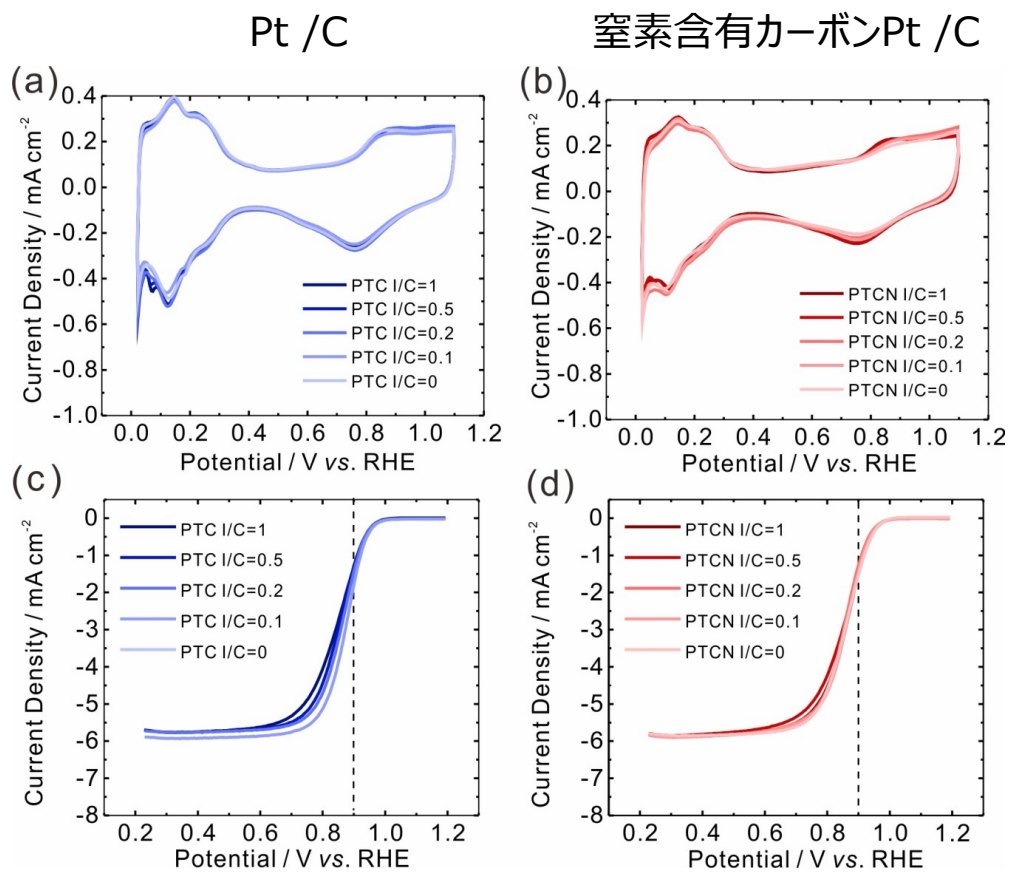


3. 研究開発成果について：PtCoナノ粒子のFCCJプロトコルに基づく電気化学的劣化



➤ 規則化度が高いものは劣化が抑制される傾向

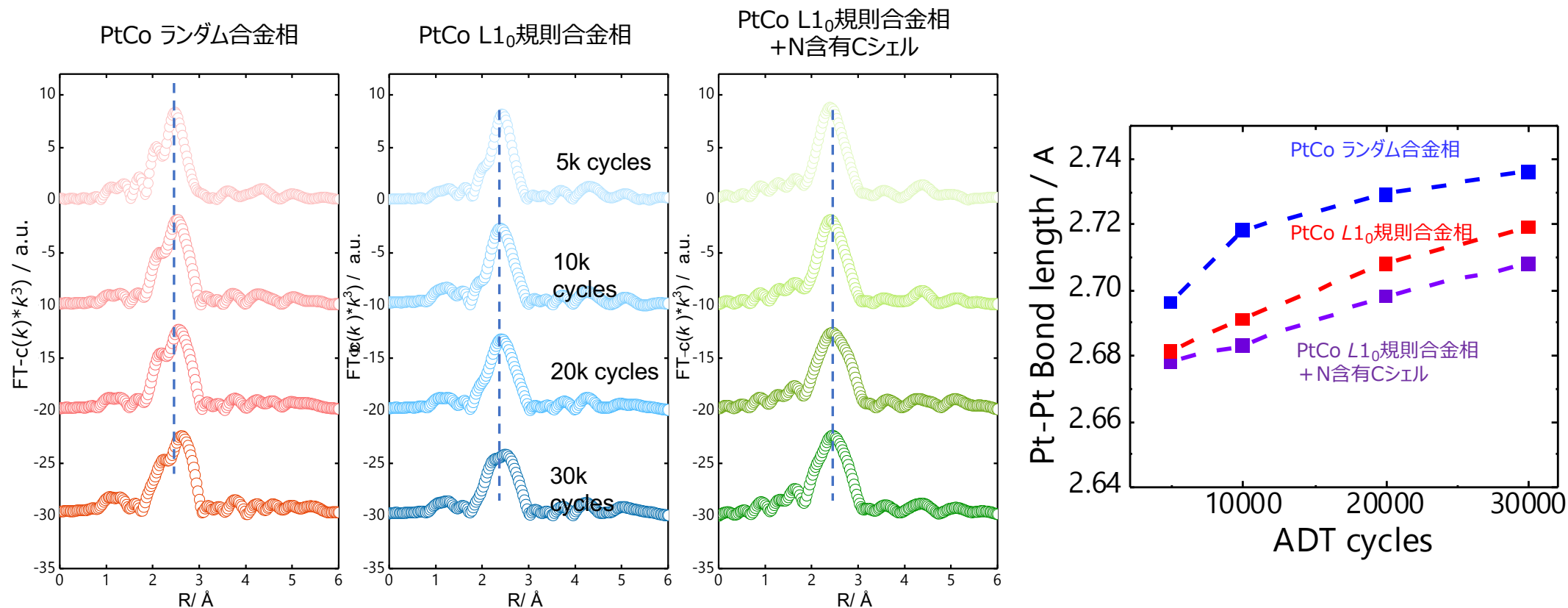
3. 研究開発成果について：N含有Cシェルによるイオンマー被毒抑制



I (weight of ionomer) / C (weight of carbon) ratio

➤ 異なるI/C比でLSVを測定すると、Pt/CよりもN含有Cシェル被覆Ptはイオンマーの影響を受けにくい

3. 研究開発成果について：N含有CシェルがPtCoナノ粒子の劣化に及ぼす影響



- Pt LIII-edgeのEXAFS解析を行った結果、規則相と比較して不規則相のEXAFSスペクトルの変化は顕著であり、Co溶解が示唆される。
- 規則合金相の耐久性の優位性を解析の観点からも明らかになった。

4. 今後の見通しについて

【課題①】単分散Pt基不規則合金ナノ粒子の粒径制御手法の確立

⇒ ナノ粒子合成の合成条件の検討

【課題②】規則化を誘起するための熱処理時のシンタリング抑制

⇒ 下記検討項目の単独または複数の組み合わせで達成

- ・ N含有Cシェルへの被覆 (比活性↑ (白金の電子状態次第)、ECSA↓)
- ・ MPCのメソ孔内への粒子内包
- ・ 定融点元素の添加等による規則化温度の低下

○事業化想定線表

	'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				
					▲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)