

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No. A-66

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/
「湾曲グラファイト網面」をプラットフォームとする革新的カーボンアロイ
PEFCカソード触媒の研究開発

発表者名 尾崎 純一
団体名 国立大学法人群馬大学
日清紡ホールディングス株式会社
国立大学法人千葉大学
発表日 2022年7月29日（金）

連絡先：尾崎 純一（国立大学法人群馬大学）
メール：jozaki@gunma-u.ac.jp
TEL：0277-30-1350
URL：<http://jozaki-carbon-lab.ees.st.gunma-u.ac.jp>

1. 期間

開始 : 2021年6月
終了（予定） : 2025年3月（2023年3月ステージゲート通過の場合）

2. 最終目標

低コスト化と高性能・高耐久を満たすカソード触媒を目指し、「湾曲グラファイト網面」をプラットフォームとする革新的カソード触媒の研究開発を実施する。本研究では、「湾曲グラファイト網面」の効率的生成法の開拓、同プラットフォーム上に添加する元素の量子化学的シミュレーションによる推定と実証を行うとともに、「湾曲グラファイト網面」の構造解析、活性発現および劣化のメカニズム解明に関する研究を進める。これらの研究成果に立脚し、それをプラットフォームとする高活性・高耐久性の実用カソード触媒を開発することで、2030年にはNEDOロードマップ2017（2030年FCCJ推定）の発電性能 $0.84\text{V}@0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.66\text{V}@3.8\text{A}/\text{cm}^2$ を達成するための材料工学的な道筋を明らかし、2040年以降の目標（ 0.85V 以上での発電）を実現する非白金カソード触媒の実現に結びつける。

具体的には、次の項目について研究を進める。

- ① 高活性化の指針の提示と検証
- ② 耐久性向上の指針の提示と検証
- ③ 炭素構造ビジュアル化による実構造検証

3.成果・進捗概要

①高活性化の指針の提示と検証

(1) ORR開始電位を上げるための材料設計と触媒調製に関する研究

- ・反応性ガスを用いた炭素合成を行い、目標としていたマクロ構造因子の変化が得られることを確認した。
- ・ガス種の効果は原料ポリマーに依存する。
- ・最も制御しやすい反応ガス－原料系を選択した。

(2) 反応温度高温化により引き起こされる高電位条件下での反応挙動の解析

- ・温度可変のセルを構築し、それを用いた研究に着手した。

(3) FeCuレス新規活性化元素の創出

- ・既開発活性化元素スクリーニングプログラムを改良し、活性化元素を選定した。
- ・上記活性化元素を、湾曲網面に組み込むための触媒調製の検討を実施している。

3.成果・進捗概要

② 耐久性向上の指針の提示と検証

- ・劣化触媒を各種キャラクタリゼーションに供するための、バルク電気化学セルを作成し、検討を進めている。

③ 炭素構造ビジュアル化による実構造検証

(1) X線回折測定結果に基づいた触媒の構造評価

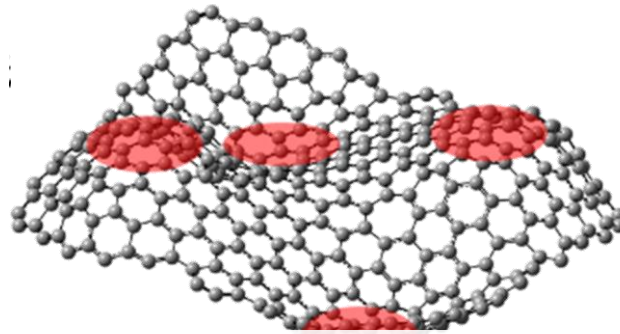
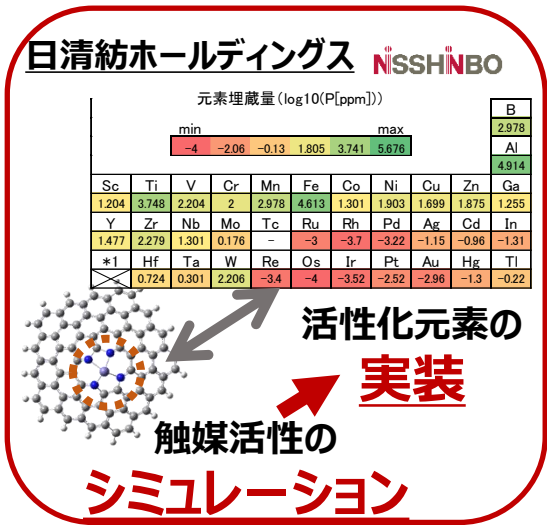
- ・湾曲網面を構築するMD法と、XRDからカーボン構造を構築するプログラムを組み合わせるハイブリッド分子動力学シミュレーションプログラムを作成し、サンプルカーボンの3次元構造を再現した。
- ・XRD動径分布関数を再現するために必要な原子個数を、再現精度と計算コストの両面から決定した。

(2) 電子線透過・回折測定結果に基づいた触媒の構造評価

- ・電子線透過・回折測定を行っている

革新的 カーボンアロイ触媒の開発

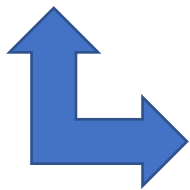
触媒活性の『質』的向上



- ・白金を含まない
- ・白金同等の触媒活性



触媒活性の『量』的向上



活性点に含まれる異種
元素の位置決定

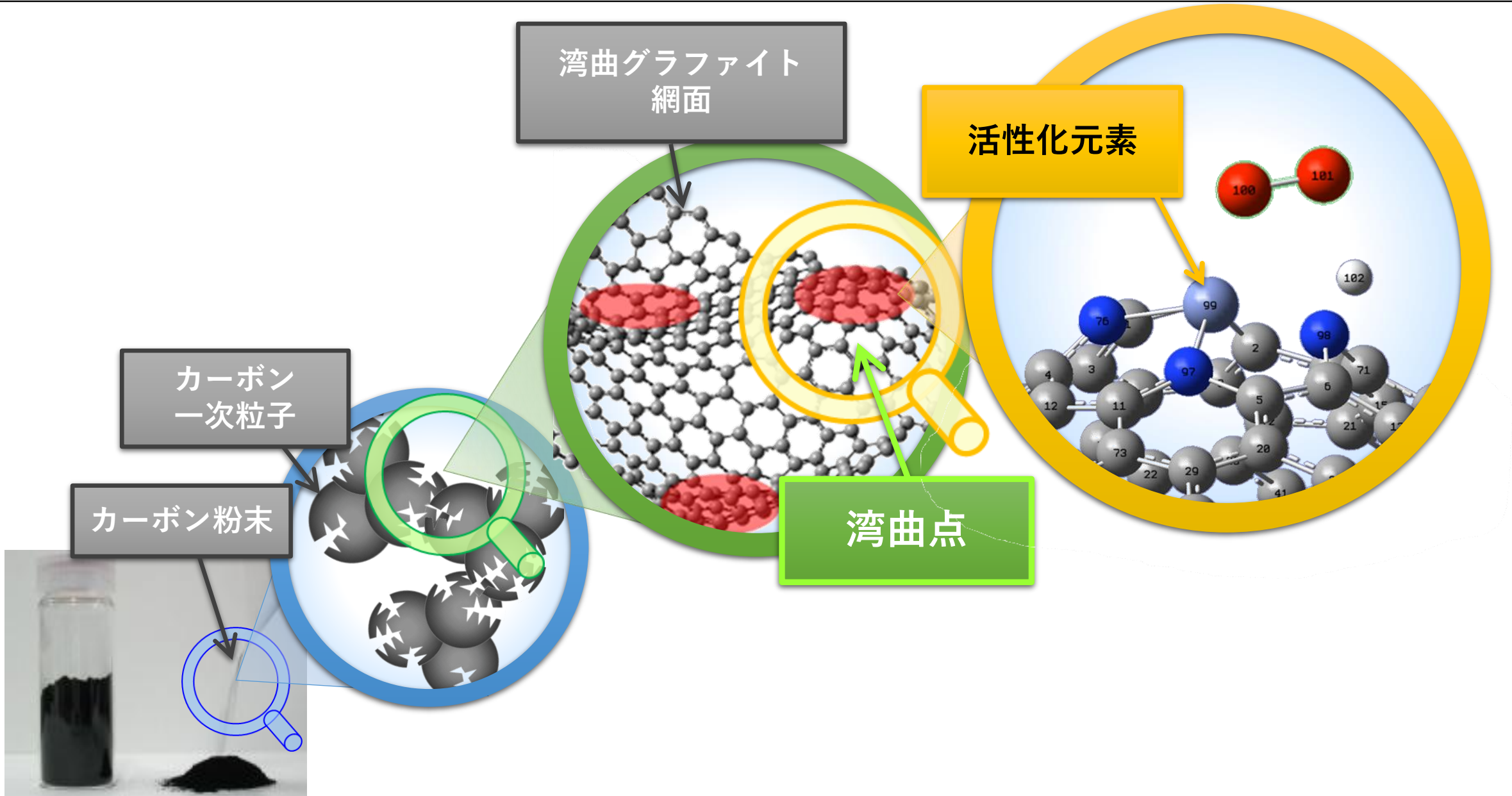


活性点構造決定

湾曲網面の実像取得

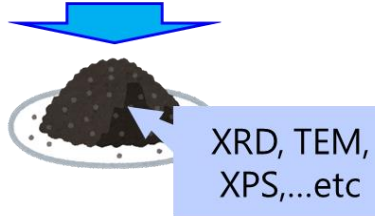


事業概要



事業概要

原料組成へのアプローチ
+
処理条件へのアプローチ



原料・条件－炭素構造の相関

触媒調製の
原料・条件

炭素構造の
測定・分析

高度なデータ解析による
高精度な炭素構造の描像

従来解析による
炭素構造パラメータ

推測される
炭素構造

ORRへの
触媒性能

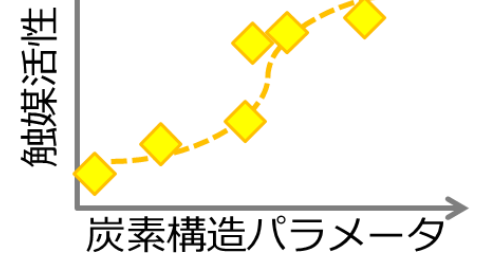
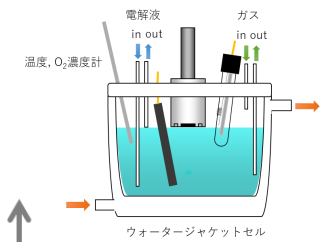
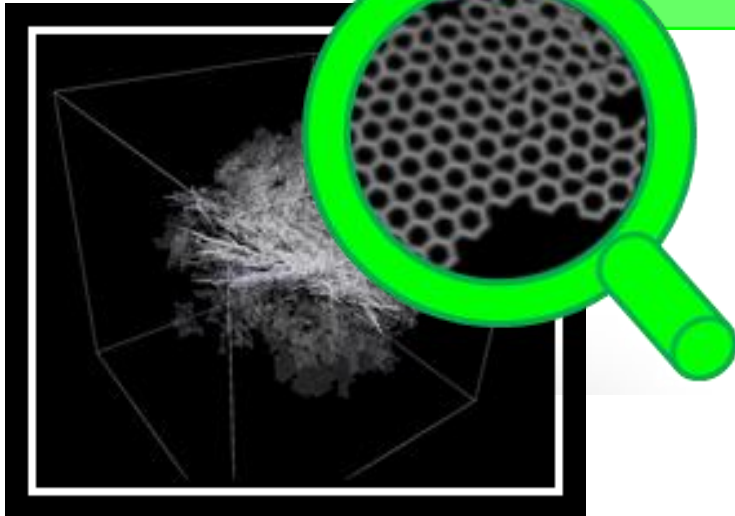
炭素構造－触媒活性の相関

2次元情報

既存の構造パラメータ

- 結晶子サイズ (La, Lc)
- 電子顕微鏡像
- 表面元素組成

3次元情報



事業概要

マルチスケールシミュレーション

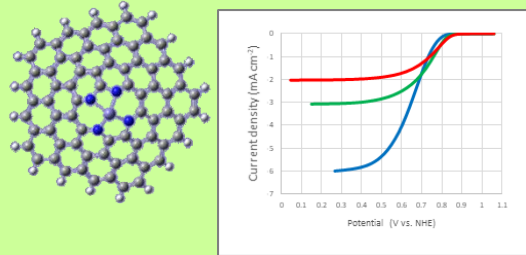
サブナノスケール
[Å]

ナノスケール
[nm]

ミクロスケール
[μm]

マクロスケール
[mm]

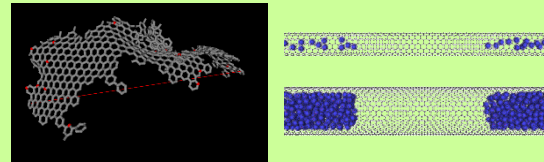
炭素構造モデルを用いて、
量子化学計算を用いた理論的な
反応速度の計算が可能



炭素構造モデルを用いて、
プロトン・酸素輸送の計算への
拡張も将来的に可能

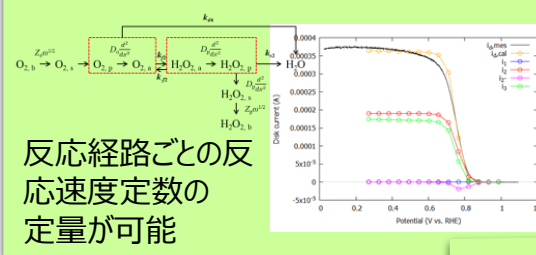
【本申請研究】
シミュレーションでの
炭素構造の
ビジュアル化

【所有技術】
炭素界面での
水の輸送



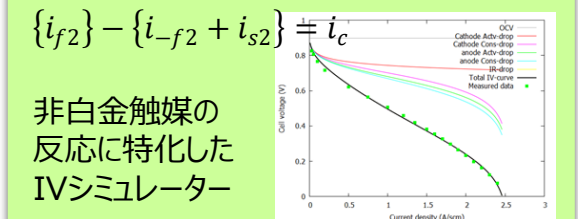
【新規技術】プロトン&酸素の
反応シミュレーション

反応拡散解析を用いて、
RRDE測定結果のプロトン・酸素
輸送を考慮した予測・再現が可能



反応経路ごとの反
応速度定数の
定量が可能

過電圧解析を用いて、
IV測定結果のプロトン・電子・酸素
輸送を考慮した予測・再現が可能



- HRMDシミュレーション※をプロトン・酸素の反応シミュレーションに拡張可能
- 量子化学、反応拡散シミュレーションを合わせて、マルチスケールな
反応解析が可能になる

※ HRMDシミュレーション : hybrid reverse molecular dynamics simulation

1. 事業の位置付け・必要性

【背景】

- 群馬大学と日清紡HDは2007年から共同で「カーボンアロイ触媒」開発を実施してきた。湾曲した炭素網面と鉄等の金属に着目し、非白金触媒としては高い酸素還元活性を示す触媒の開発を進めてきた。
- その結果、日清紡HDで開発したカーボンアロイ触媒が2017年9月に世界で初めて燃料電池（ポータブル型）に採用された。



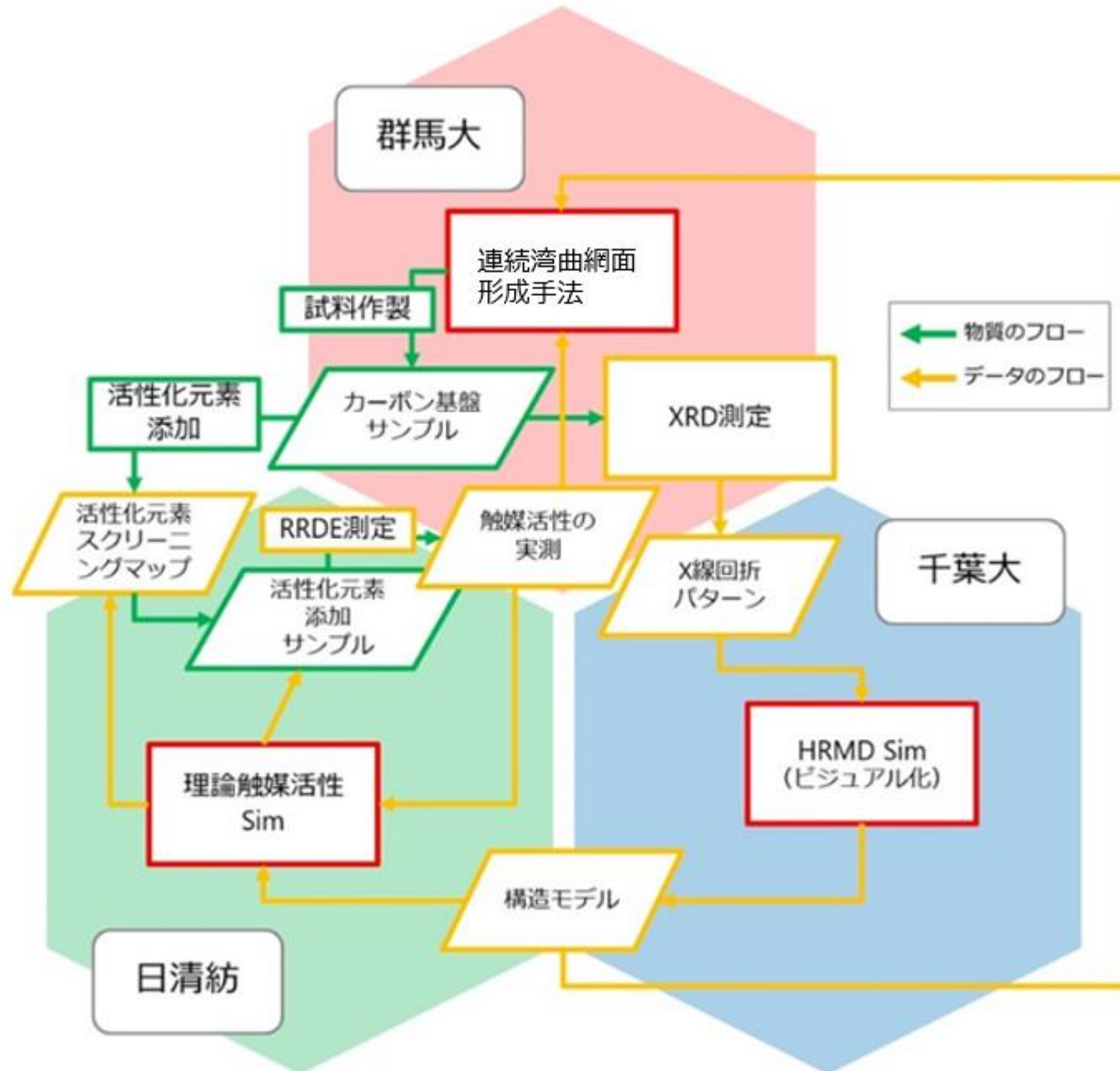
【課題】

- 白金と比較し、触媒活性が低いため、電極面積当たりの触媒担持量が多い。
（低電流密度域では白金に近い性能を示すが、車載用途で想定される高電流密度域では白金との性能差が大きい。）
- 鉄等、他の燃料電池部材に悪影響のある化合物を含んでおり、長時間での運転が難しい。

⇒ 鉄等の成分を含まず、白金に匹敵する触媒活性を有する非白金触媒の開発が必要。

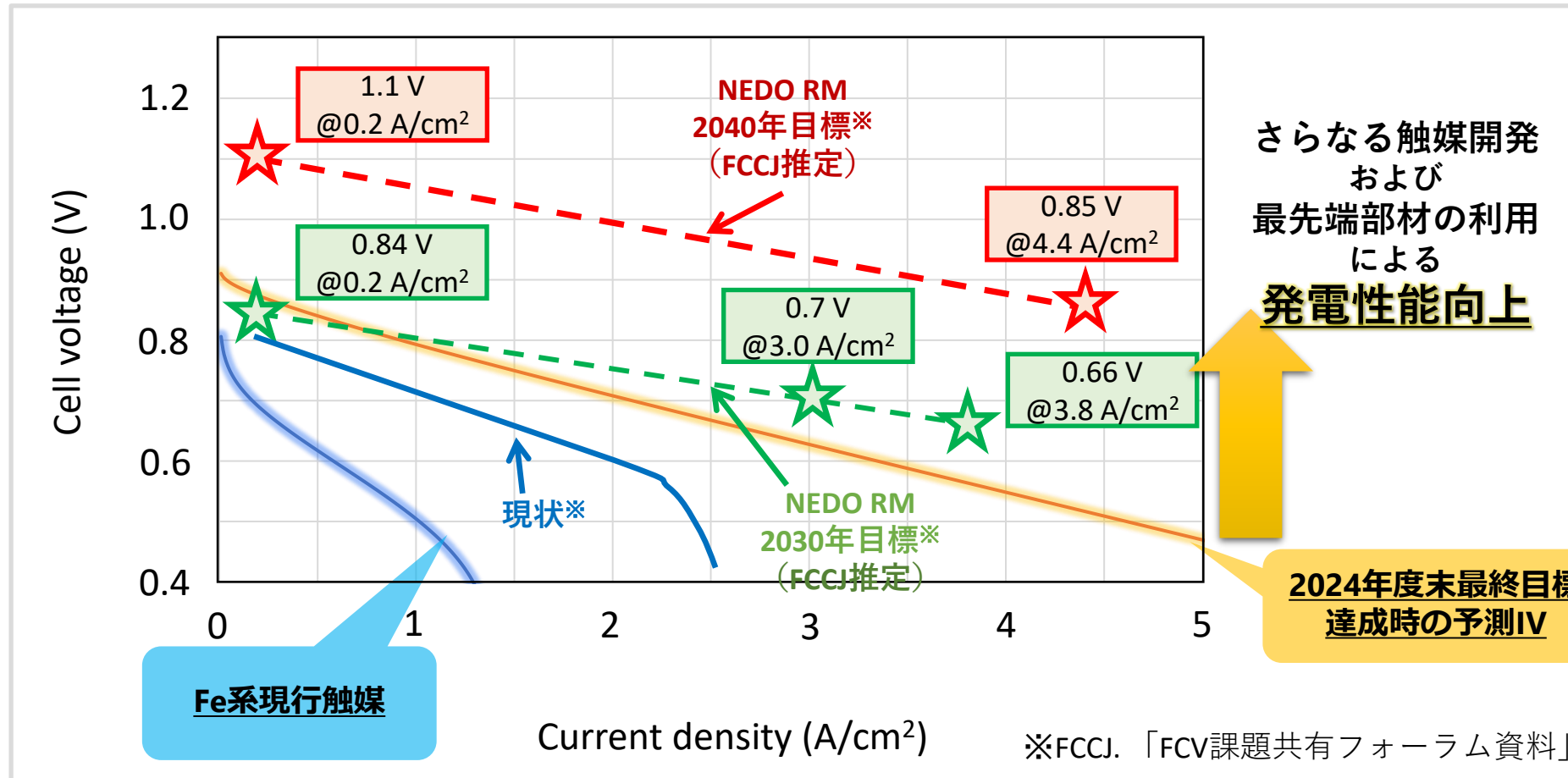
2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の実施体制



2. 研究開発マネジメントについて

最終目標達成により期待される効果



(2022年度末) Fe系のカーボンアロイ現行性能と同等性能をFeCuレス新規活性化元素を用いたカーボンアロイ触媒にて達成する。

(2024年度末) RM2017 (2030年FCCJ推定) の発電性能を達成するための材料工学的な道筋を明らかにする。その後開発を継続し、更なる発電性能向上を目指す。

2. 研究開発マネジメントについて

最終目標達成に向けたアプローチ

実施計画 ①高活性化の指針の提示と検証

- 触媒構造や電子的性質の観点からキャラクタリゼーションを行い、設計指針のさらなる精密化を行う。
- 量子化学的シミュレーションから推定した活性化元素を湾曲網面に導入する方法の開拓、そしてその存在状態の解明を行う。

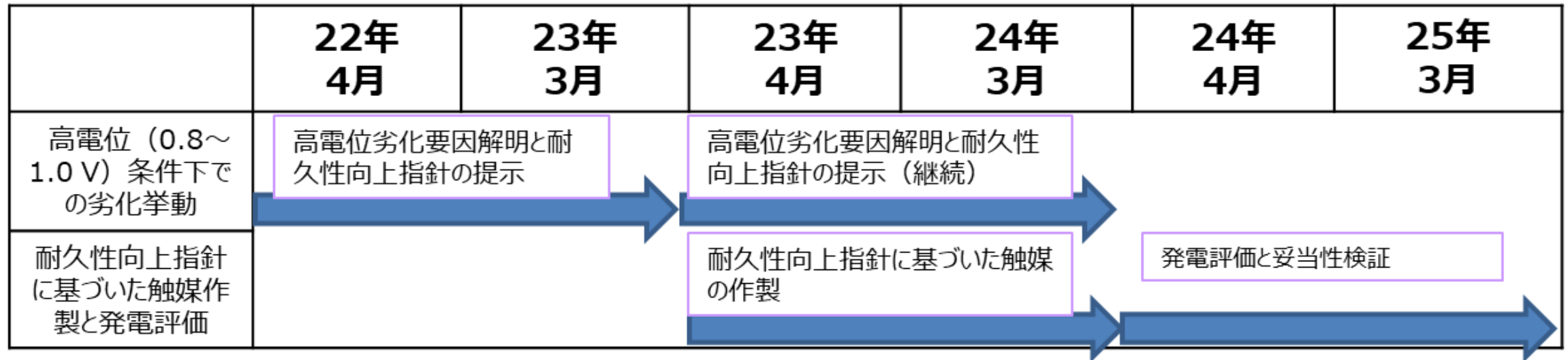
	22年 4月	23年 3月	23年 4月	24年 3月	24年 4月	25年 3月
開始電位向上のための材料設計と触媒調製	in-situテンプレート法を用いた触媒調製		2法併用による触媒調製 (中度湾曲網面)		2法併用による触媒調製 (高度湾曲網面)	
高電位条件下での反応挙動の解析	高温におけるORR活性評価 (反応ガス焼成触媒)		高温におけるORR活性評価 (in-situテンプレート法触媒)		高温におけるORR活性評価 (2法併用触媒)	
FeCuレス新規活性化元素の創出	活性化元素を導入した触媒調製と検証		中度湾曲網面を持つ炭素材料への活性化元素導入		高度湾曲網面を持つ炭素材料への活性化元素導入	

2. 研究開発マネジメントについて

最終目標達成に向けたアプローチ

実施計画 ②耐久性向上指針の提示と検証

- **反応速度論解析とカーボン触媒構造解析**を行い、劣化の化学的本質を明確にする。そして、これに基づいた触媒設計指針を提示するための研究を進める。
- さらに、高活性と耐久性を兼ね備えた材料の**商業的製造法**に関する検討も進めていく。



2. 研究開発マネジメントについて

最終目標達成に向けたアプローチ

実施計画 ③炭素構造ビジュアル化による実構造検証

- 触媒構造や電子的性質の観点からキャラクタリゼーションを行い、設計指針のさらなる精密化を行う。
- 量子化学的シミュレーションから推定した活性化元素を湾曲網面に導入するシミュレーション手法の開拓、そしてその存在状態の解明を行う。

	22年 4月	23年 3月	23年 4月	24年 3月	24年 4月	25年 3月
X線回折結果に基づく触媒の構造評価	活性サイトの評価手法確立		金属を含んだシミュレーションプログラム構築		3次元位置座標からの活性サイト評価	
電子線透過回折結果に基づく触媒の構造評価	電子線回折からの活性サイトの評価手法確立		電子線回折を用いた金属を含んだシミュレーションプログラム構築		電子線回折を用いた3次元位置座標からの活性サイト評価	

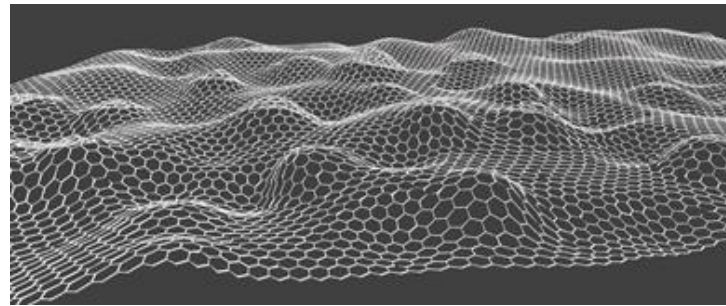
3. 研究開発成果について

① 高活性化の指針の提示と検証

(1) ORR開始電位を上げるための材料設計と触媒調製に関する研究

活性発現

連続湾曲網面

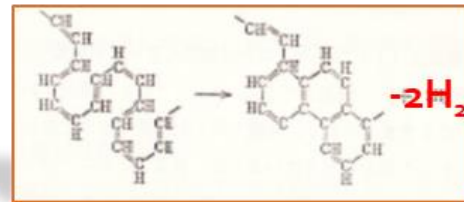


① 網面の連続性向上

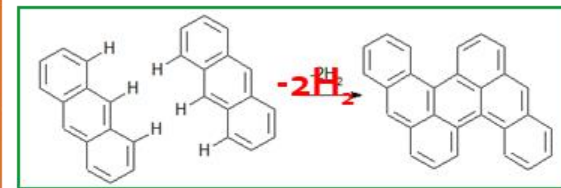
② 湾曲構造の導入

アプローチ

	炭素化過程		
	初期	後期	
主要揮発成分	低分子 パラフィン オレフィン	低分子 芳香族 CO ₂	CH ₄ CO H ₂
残留する液相, 固相中での主要変化	分解 環化 芳香族化 縮重	固相での重縮合 共役系の拡大 異種元素の離脱	
	炭素前駆体	炭素化完了	
温度 (°C)	200	600	1000 1500



初期：芳香族化



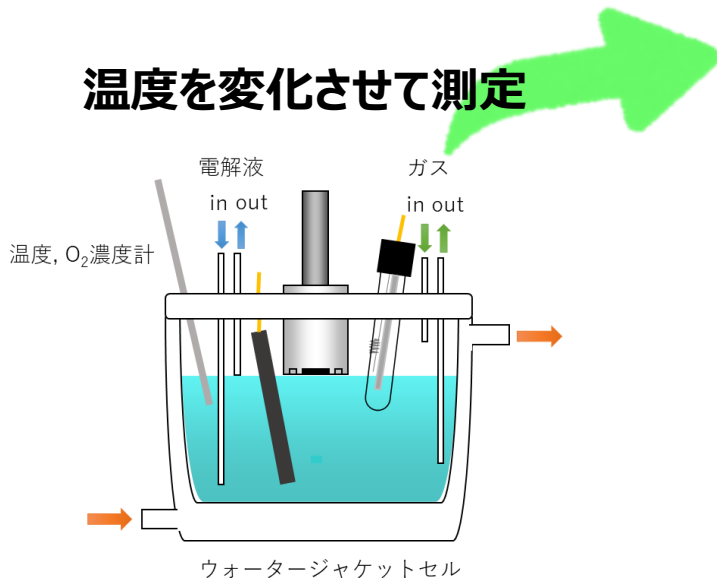
後期：π電子系拡大

➤ 活性ガス中炭素化により、連続性増加を確認

3. 研究開発成果について

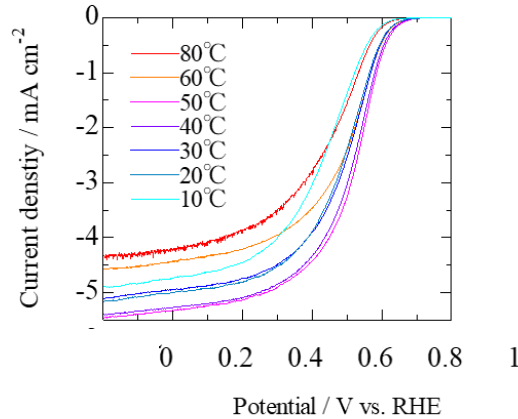
① 高活性化の指針の提示と検証

(2) 反応温度高温化により引き起こる高電位条件下の反応挙動



RRDE用加温セル
セル温度および
酸素溶存濃度を制御できる

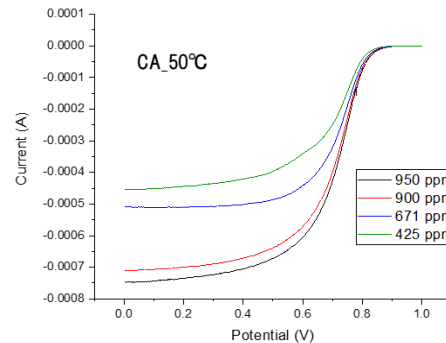
酸素溶存濃度を
変化させて測定



温度依存性を解析することにより
活性化エネルギー
および
前指数項因子
を決定する

Arrhenius equation :

$$k_0^{eff} = A \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right)$$



濃度依存性を解析することにより
**酸素濃度に対する
反応次数**
を決定する

Butler-Volmer equation :

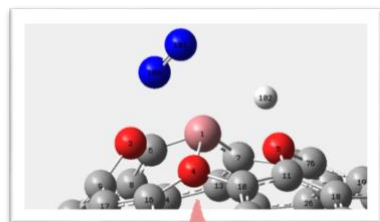
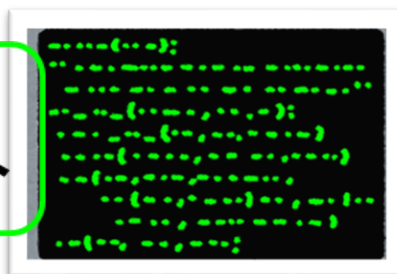
$$i^{ORR} \propto k_0^{eff} \times [O_2]^n$$

➔ 装置の準備完了

3. 研究開発成果について

① 高活性化の指針の提示と検証 (3) FeCuレス新規活性化元素の創出

正しい結果を導くための
改良を加えた計算スクリプト



湾曲グラフィート
網面モデル

標準電位 (V vs. NHE)

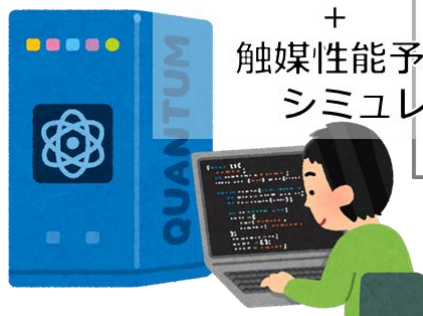
	min	-2.4	-1.6	-0.8	-0	0.74	1.52	max	
Sc	-2	-1.6	-1.1	-0.7	-1.2	-0.4	-0.3	0.34	-0.8
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
*1	Hf	Ta		0.4	0.68	0.78	0.92	0.8	-0.4
				0.22	0.82	1.16	1.16	1.25	0.8

活性化元素
X, Y, Z

量子化学計算

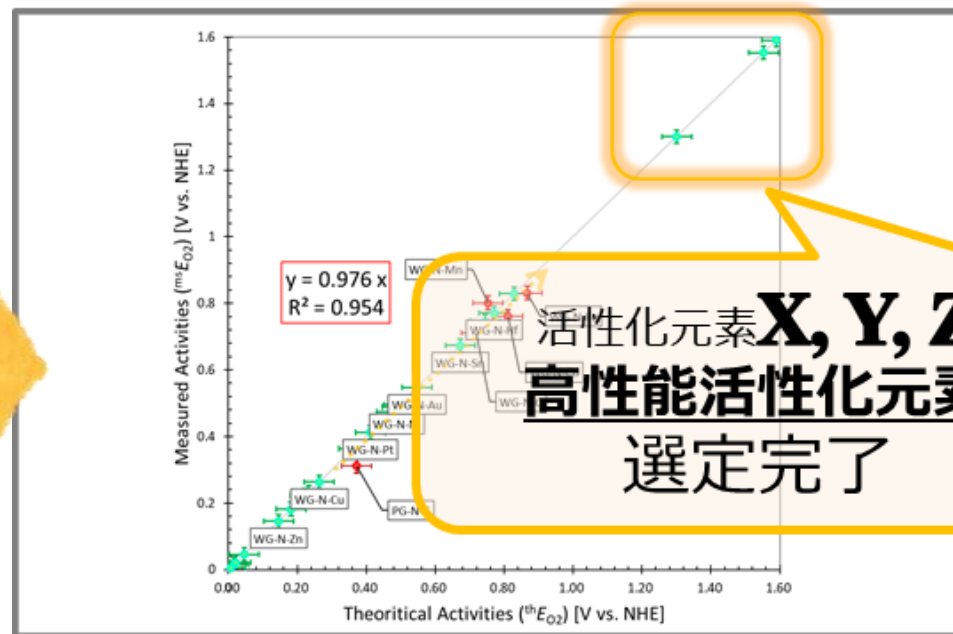
+
触媒性能予測

シミュレーション



理論触媒性能
スクリーニング

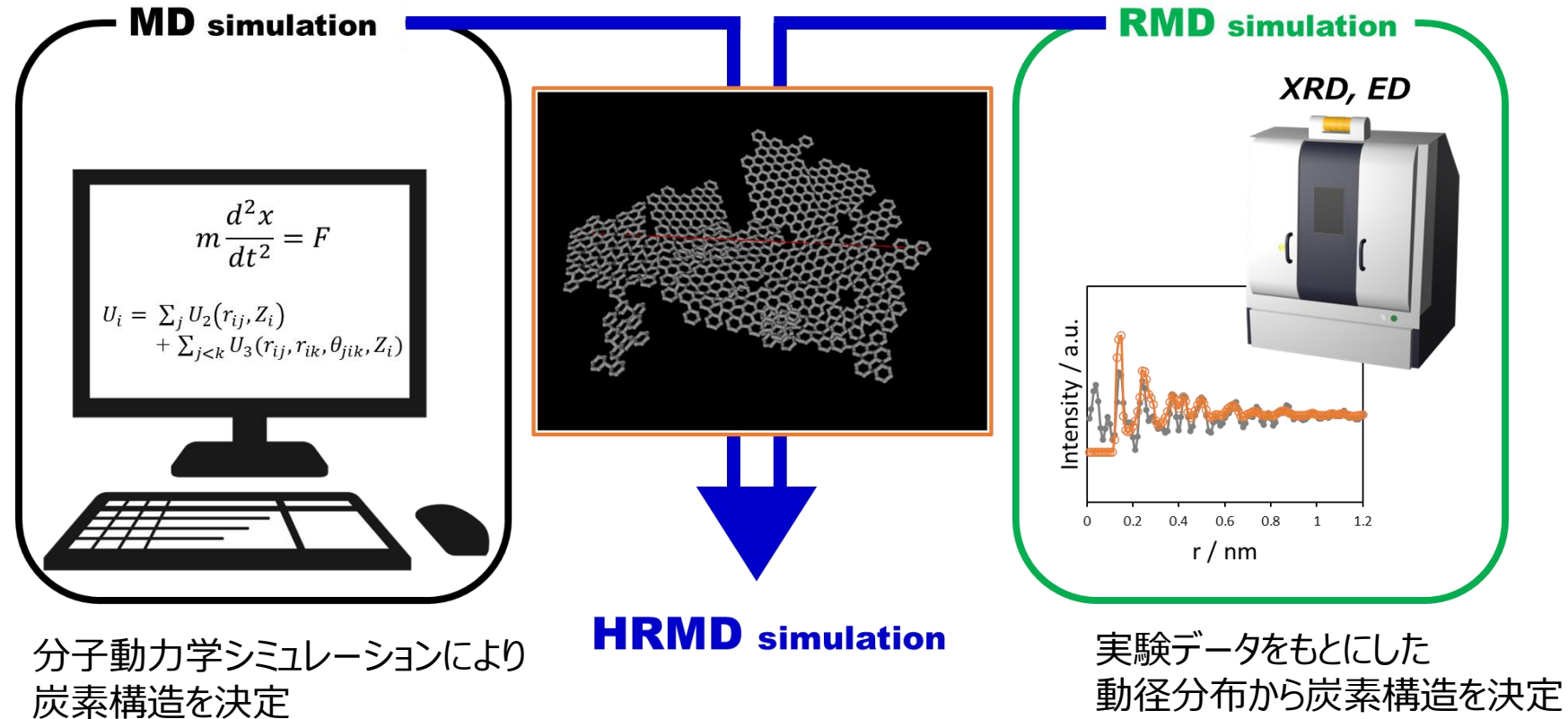
- 適した初期構造を選定する
- シークエンスを追加
- 理論計算スクリーニングを実施
- 予測性能が高い活性化元素を3種選定
- 計算したモデル構造を有する触媒調製検討に着手



3. 研究開発成果について

③ 炭素構造ビジュアル化による実構造検証

(1) X線回折測定結果に基づいた触媒の構造評価



より正確な (リアルな) 湾曲グラファイト網面構造の再現

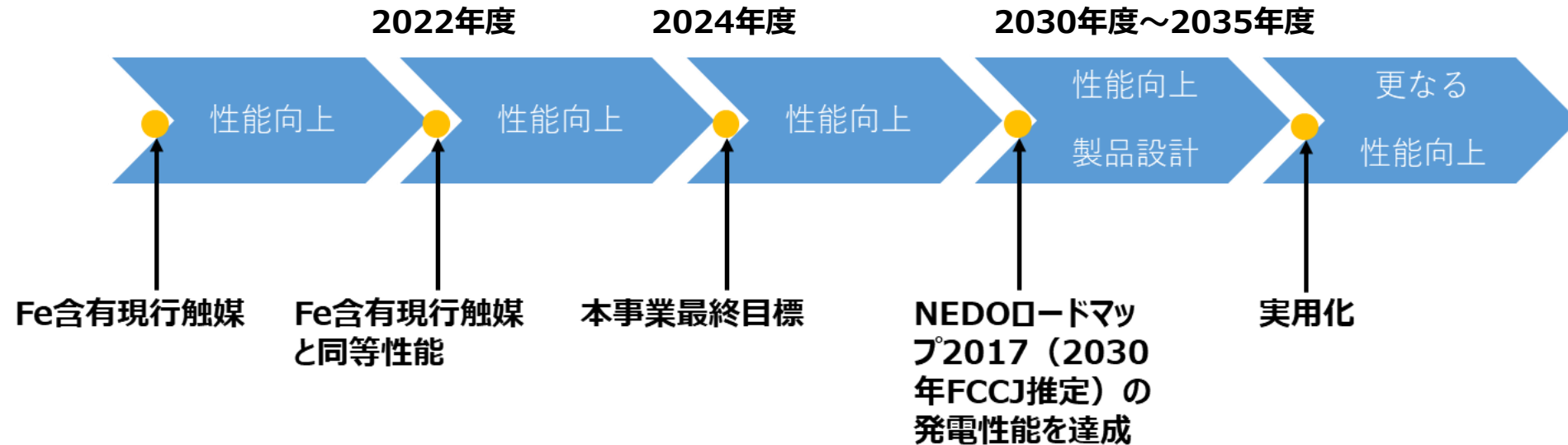
動径分布関数の一致度 ⇔ 計算コスト

最適原子数の決定

4. 今後の見通しについて

◆ 実用化・事業化に向けた取り組み

【日清紡ホールディングスによる実用化】



- ・2022年度末にFe含有現行触媒と同等性能を達成する。
- ・2024年度末に本事業最終目標を達成する。
- ・本事業で得られた設計指針に基づき開発を継続する。
- ・高出力、高耐久性の燃料電池触媒および触媒担体の製品開発を2030年までに完了させ、日清紡ホールディングスにより2035年の実用化・事業化を目指す。