## NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.A-56

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

# 発表者名 同志社大学 稲葉 稔 団体名 学校法人 同志社 石福金属興業株式会社 国立大学法人 東北大学 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 国立大学法人 千葉大学 発表日 2022年7月29日

連絡先: 稲葉 稔 学校法人同志社 同志社大学 (e-mail: minaba@mail.doshisha.ac.jp)

事業概要

## 1. 期間

開始: 2021年7月 終了(予定): 2025年3月

## 2. 最終目標

- コアシェル触媒技術をベースとして、2030年以降に求められるFCV用スタック性能を実現可能な革新的高活性触媒を開発する。
- ▶ 回転ディスク電極:質量活性1500 A/g-PGM(@0.9 V)以上
- ➢ MEA評価: 0.84 V以上(@ 0.2 A/cm<sup>2</sup>)、0.6 V以上(@3.0 A/cm<sup>2</sup>) (作動温度100℃以上、RH 30-60%、加圧条件1.5気圧以下)、耐久性3倍以上
- 3.成果·進捗概要

委託先	成果進捗概要
① 学校法人同志社	・メソポーラスカーボン(MPC)担体に存在するメソ孔は高い連通性を有し、同時にマクロ孔が存在することがわかった. この多孔性が一次粒 径2 µmのMPC担体を用いたPt系触媒においても、高電流密度領域で高い電池電圧を示す要因と推測された. PtCo/MPC合金触媒を 用いたMEAのI-V特性は0.2 A/cm <sup>2</sup> で0.81 V, 3.0 A/cm <sup>2</sup> で0.64 Vであり、ECSA基準の負荷応答耐久性はPt/C触媒の1.5倍で あった. 全固体ハーフセルの検討から、Pt/MPC触媒をイオン液体で修飾すると低湿度環境でPt利用率が高まることがわかった.
② 石福金属興業	・導入したCSTR、スラリ送液技術および直接置換法を組合せることでコアシェル触媒を連続生産できる技術を開発した。MPCの内部にPtを 担持できる少量生産技術を開発した。種々の触媒のインク調製、MEA化、I-V特性を評価できる技術を得た。
③ 東北大学	・Pt-高エントロピー合金およびPt/硫化Co中間層/Coコアよりなるミクロ構造のカソード特性、さらに、表面組成比Ir:Pt=7:3、(111)表面 原子配列を有するIr-Pt合金のアノード特性は、それぞれの2022年6月末中間目標値を達成することを示した。
④産業技術総合研究所	・メラミンの疎水性アニオンと対形成させた有機物修飾剤を開発し、メラミンの吸着安定性を改善した。メラミンが溶液中に存在している場合、 耐久試験後の白金触媒の劣化が大きく抑制されることを見出した。脂溶性メラミンを吸着させたPtCo合金触媒は未修飾のPtCo触媒に比べ てMEA中で高い性能を発揮することがわかった。
⑤千葉大学	・MTBDがPt表面に斜めもしくは直立で吸着すると、ORRが活性化することを明らかにした。メラミンはステップに優先して吸着し、Pt合金の 卑金属溶出を抑制して耐久性を向上させることを実証した。メラミンは(111)テラスと(111)ステップで吸着配向が異なることを示した。

# 1. 事業の位置付け・必要性(背景と研究開発内容)



# 2.研究開発マネジメントについて

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
現状	750		80°C, RH100%	0.80 V	2.4 A/cm2	-
2022年6月	1000		80°C. RH100%	0.84 V	3 A/cm2	-
2023年度末	1200		80°C, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm2	<b>Pt/C</b> の2倍
2024年度末	1500	7	100°C, RH30-60%	0.84 V	3 A/cm2	<b>Pt/C</b> の3倍
2024年度末 1500 100 C,RH30-60% 0.84 V 3 A/CM2 P(CO3)信 個配位サイトの フロッキング 理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) 一 2024年度末 単体内への 閉じ込め 理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) 2024年度末 (同志社大学、千葉大学) (同志社大学、千葉大学) (同志社大学、千葉大学)						

3. 研究開発成果について(2022年6月ステージ目標の達成状況)

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
<ol> <li>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 (学校法人同志社)</li> </ol>	高活性触媒、MPC、プロトン伝導性ILを組 み合わせ ・RDE: 1000 A/g-PGM@0.9 V vs. RHE ・MEA: 0.84 V@0.2A/cm <sup>2</sup> , 0.60 V@3.0A/cm <sup>2</sup> (80°Cフル加湿)	Δ	<ul> <li>・RDE</li> <li>PtCo/MPC 1100 A/g-Pt, Pt/Pd/MPC 650 A/g-PGM (1530 A/g-Pt)</li> <li>・MEA (0.1 mg-PGM/cm<sup>2</sup>, 80°C, 75% RH, 50 kPa-Gage)</li> <li>PtCo/MPC: 0.81 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>, 0.64 V@3.0 A/cm<sup>2</sup></li> <li>Pt/Pd/MPC: 0.79 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>, 0.53 V@3.0 A/cm<sup>2</sup></li> <li>•PtCo/MPC+IL修飾により0.84 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>を達成見込み</li> <li>•PtCo/MPCの耐久性はECSA基準でPt/C触媒の1.5倍</li> <li>・メラミン修飾したPt/CとPtCo/C触媒で耐久性が大幅に向上することを確認</li> </ul>
② コアシェル触媒の連続生産技術および 新規触媒のMEA評価技術の開発 (石福金属興業)	・連続生産方式の決定と連続運転の実施と 課題の抽出 ・新規触媒の1g/バッチレベルの少量生産技 術を開発 ・MEA評価技術を開発	0	・連続槽型反応器によるコアシェル触媒の連続生産技術を開発し、終日連続運転に向けた 課題を抽出した。 ・MPCの内部にPtを担持できる技術を開発し、今後PtCo/MPCの作製技術を同志社大 学から移転予定 ・評価解析PFの標準条件でPt目付量0.1 mg/cm <sup>2</sup> で3 A/cm <sup>2</sup> までI-V特性が得られる 技術を得た。
③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 (東北大学)	カソード : 1000 A/g-PGM アノード : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成対Pt比で1/10以下となる 触媒表面の原子構造の明確化	0	カソード: Ptシェルと高エントロピー合金および硫化Co中間層Coコア構造が目標値をクリアする材料系であることを示した。 アノード: Ir-Pt合金において、(111)原子配列で表面組成Ir:Pt=7:3の場合、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成が単味Pt比1/10以下でHOR活性も向上する。またそのメカニズムも明らかにした。
<ul><li>④高温低加湿に対応可能な有機物</li><li>修飾による触媒高活性化技術の開発</li><li>(産業技術総合研究所)</li></ul>	有機物修飾により ・RDE: 1000 A/g-PGM ・MEA: 0.84V@0.2 A/cm <sup>2</sup>	Δ	RDE (O2飽和0.1 M HClO4, 1600 rpm, 25℃@0.9 V vs. RHE) ・メラミン吸着PtCo/C:1043 A/g-Pt メラミンによる修飾でPt/C触媒の高耐久化を確認 MEA (0.21 mg-PGM/cm <sup>2</sup> , 80℃, 75% RH, 50 kPa-G) ・オクチルメラミン修飾PtCo/F: 0.822 V@0.2 A/cm <sup>2</sup> ・PtCo/MPC+有機物修飾により0.84 V@0.2A/cm <sup>2</sup> 達成見込み
⑤高温で高ORR活性を発現する活性化 因子の解析 (千葉大学)	・1000 A/g-PGM以上を到達し得るイオン液 体と金属単結晶面の組み合わせの決定 ・高温で測定可能な振動分光測定装置の 開発	0	イオン液体と金属単結晶面の組み合わせ ・[MTBD][beti]修飾Pt(111)の活性はPt(111)の3倍 ・メラミン修飾Pt <sub>3</sub> Fe(544)の活性はPt(544)の17倍 高温で測定可能な赤外分光装置の作製完了 ORRが活性化される面には、MTBDとメラミンが斜めに吸着

赤字の部分(MEA: 0.84 V@0.2A/cm<sup>2</sup>)は現状未達成.MEAへの修飾剤の添加方法の改善が必要。

# 3-1-1メソポーラスカーボン(MPC)担体を用いたPt系触媒の合成 (同志社大学, IFK)

	表 炭素担体の多孔性評価結果					
-	炭素担体	表面積 (m²/g)	細孔面積 (m²/g)	中心細孔径 (nm)	一次粒径 (nm)	
	CNovel MH-18	1,334	1,130 (85%)	4	~2,000	
	KB-600JD	1,345	846 (63%)	2-20	~50	
				テキビーン・		

➤ 中心径4 nmのメソ孔を有し,細孔表面積が大きいMPCを選択



(a) Pt/Pd/MPCコアシェル触媒
 (b) PtCo/MPC合金触媒
 図 MPCに担持したPt系触媒の断面TEM像
 ▶ Pt系触媒粒子がMPC担体内で均一に担持



> Pt系触媒をミクロンサイズのMPC担体内に高担持率で均一担持する技術を確立.
 > PtCo合金触媒で1,000 A/g-Pt@0.9 V vs. RHE以上のMAを実現.
 > MPCの一次粒径は約2 µmと大きく粉砕が必要.

◆ MPC内部への高分散担持Pt触媒 MPC担体の製造法に関し東洋炭素と特許共願

3-1-2. Pt/Pd/MPCコアシェル触媒とPtCo/MPC合金触媒の電池特性 (同志社大学, PF)



- ➤ 粒径が1000 nm程度のMPCでは内部まで酸素が十分拡散し、プロトン伝導性も阻害されていない.
  ⇒ 触媒構造に関するこれまでの常識を覆す可能性があり、最適構造を提案して実証する.
- > Pt目付量0.1 mg-PGM/cm<sup>2</sup>でのI-V特性 ⇒ PtCo/MPC合金触媒(800 nm) > Pt/Pd/MPC(800 nm) コアシェル触媒
- ➤ PtCo/MPC合金触媒のADT耐久性はECSA基準(ECSA50%減少)でPt/C触媒の1.5倍.
- > MPC担体では従来のKB-600JD担体と比較して活性化過電圧と拡散過電圧が減少し、電池電圧が大きく向上.
   > 0.6 V@3.0 A/cm<sup>2</sup>を達成. 0.84 V@0.2 A/cm<sup>2</sup>には30 mV向上要. PtCo合金触媒とイオン塩 修飾で達成予定.

# 3-1-3 評価解析PFの活用実績

## プロジェクト全体でMEA評価6件 (23サンプル),評価解析7件 ( 38サンプル)

1. MEA評価: MPC担体の粉砕によるI-V特性への影響調査 (PF@山梨)



## 2. 高分解能断面SEM-EDX観察 (日産アーク)



➤ MPC担体内部の細孔構造観察とイオノマーの存在状態分析 ⇒ 孔径50 nm以上のマクロ孔が存在し、イオノマーがMPC内部に侵入

3.3D-TEMによる細孔連結性可視化(日産アーク)



➤ MPC担体の三次元TEM解析
 ⇒ MPCメソ孔の高い三次元的連続性を確認

# 3-2-1 Ptを含む高エントロピー合金系(カソード;東北大学)

## Ptを含む遷移金属系高エントロピー合金(Pt-HEA)系のORR特性

Enthalo

Mixing Entropy

HEA

Melting Points

NO MO TC RU Rh Pd

Ta W Re OS



- ・高エントロピー  $\Delta S_{mix} > 1.5R$  (ln5=1.61; ln4=1.39, ln6=1.79)
- ・低体拡散速度

・高格子歪 が特徴

# **Cantor Alloy** 局所的な拡散抑制箇所

⇒ピン止め効果

## 低白金東北大: Cantor AlloyにPtを加えた高エントロピー合金(Pt-HEA)系を起点にカソード触媒モデルを気相合成 Pt単結晶(基本低指数面;Pt(hkl))基板上にHEA、Ptをアークプラズマ逐次堆積 📫 ORR活性(歪効果)とサイクル負荷特性(合金化元素の溶出抑制)の両立を狙う



「構成元素種と原子配列を自在に制御可能な合金触媒研究プラットフォーム/

3-2-2 Ptを含む高エントロピー合金系(カソード; 東北大学)



⇒ 今後構成元素種(2~6元系)、原子配列を変えてサイクル負荷特性を検討する

3-3-1 安定性の高いメラミン系修飾剤の開発①~疎水性イオン対化~(産総研)

前プロでメラミン等のある種の含窒素芳香族化合物がPt触媒の活性を上昇させることが分かった。

➡ 次の課題はメラミン等の修飾剤を電解液に溶出させずに、白金上に安定的に存在させること。この目的のために(1)修飾剤の疎水性化、及び(2)修飾剤のポリマー化を行った。

## ★修飾剤の疎水性化

安定性試験条件:0.6V-1.0V(CV), 150 cycles, 25 °C.



3-3-2 安定性の高いメラミン系修飾剤の開発②~ポリマー化~(産総研)

◆ ポリメラミンスルホン酸(Poly-MS)



➢ Poly-MSの被覆によりPt/C活性が上昇し、その効果は耐久試験後も持続した。
 ➢ Poly-MSの利用により修飾剤の吸着が安定になることに加えて、Ptナノ粒子の耐久性も上昇した。
 →耐久性上昇効果の原因の検証(次の次のスライド):

 (1)ポリマーであることの効果 or (2) メラミン分子自体の効果

3-3-3 有機物修飾触媒のMEA評価 (PF・産総研)

#### ★ RDEによる活性評価



3-4-1 メラミン添加によるPt/Cの耐久性向上(産総研・同志社大学)

メラミン分子自体の耐久性に対する効果を確かめるため、メラミンを電解液中に入れて耐久試験を行った。



■ ORR活性変化



耐久試験条件:0.6V(3s)-1.0V(3s), 10000cycles, 79 °C.

溶液中へのメラミン10 µM添加により ADT後のECSA低下を大幅に抑制。メラ ミン分子自身に耐久性向上効果があるこ とが分かった。



# 3-4-2 メラミン添加によるPtCo/C触媒の高耐久性化 (同志社大学, 産総研)



図 ADTによるPtCo/KB-300J合金触媒のECSA変化

触媒	Co溶出率(%)	$MA \left( A/g@0.9 V \right)$
PtCo/KB-300J, ADT前	-	1,176
PtCo/KB-300J, ADT後	56	357
メラミン-PtCo/KB-300J, ADT後	11	1,019

➤ 電解液に10 µMのメラミン添加により、ADTによるCoの酸化溶出とECSA減少を劇的に抑制. > Heavy duty用途向けPt合金触媒の高耐久性化に向け、大きな期待.

H. Daimon et al., ACS Catal., accepted.

3-5-1 高温で高ORR活性を発現する活性化因子の解析(千葉大学)

## Pt3Fe合金単結晶電極 (疎水性物質修飾)



## 3-6-1 メラミンをベースとしたイオン液体(塩)のORR活性向上効果(同志社大学)



➤メラミン誘導体カチオンとNFSIアニオンからなる塩を表面吸着させることで、メラミン単体と同様にORR質量活性が向上.
 > DEM-NFSI塩でPt/CNovel MH-18触媒を修飾することにより、I-V特性向上を確認.

◆上記イオン液体(塩)の特許出願済. ◆イオン液体(塩)で修飾したPtCo/MPC合金触媒の電池特性をPF@山梨で評価中.

3-6-1 メラミンベースイオン塩修飾Pt/MPCによる発電特性の向上 (同志社大学,石福金属興業)



図 H<sub>2</sub>-空気を供給したPt/CNovel面積1 cm<sup>2</sup>の燃料電池のI-V特性 (石福金属興業で評価)



図 導入したMEA評価装置 Cathode : 0.1 mg-Pt/cm<sup>2</sup>, Serpentine flow path, 80°C, 75 %RH, 50 kPa-G, Ca. gas Air / An. gas H<sub>2</sub>



DEM-NFSI: Diethylmelamine-nonafluorobutanesulfonylimide

> DEM-NFSI塩で修飾したPt/MPC触媒は、全電流密度領域で未修飾触媒に比べ高い電池電圧を示した.
 >イオン塩修飾による高電流密度の出力向上は、イオノマーが可塑化して酸素拡散性が向上した可能性?

> メラミンベースイオン塩で修飾 ⇒ 高活性化+プロトン伝導性補填+高酸素拡散性+高耐久性化.

4. 今後の見通しについて(と今後の計画)

## 1. MPC担体

- ・触媒粒子の担体内部への均一担持法と粒径制御 (合金触媒)
- ・メソ孔構造、粒子サイズ、形状の最適化
- ・MPC担体内部のガス拡散、プロトン伝導性の数値化 (シミュレーション) ⇒ PF

## 2. 高活性触媒

- 合金触媒の高活性化,高耐久化、基礎研究からの知見活用 (有機物修飾、三元系、四元系高活性合金開発)
- 3. 有機物, イオン液体修飾

## 高活性化+プロトン伝導性付与+イオノマー酸素拡散性向上+触媒高耐久化

・イオン液体、有機物修飾触媒を用いるMEA作製法の最適化(添加方法, 添加量等)
 ・有機物, イオン液体による上記4つの効果のメカニズム解明 ⇒ PFと協力
 ・イオン液体, 修飾有機物の構造最適化 (高活性化)
 ・イオン液体, 修飾有機物の耐久性向上 (長期効果発現)

➤ Heavy duty FCVへの応用も視野に入れた触媒開発

4. 今後の見通しについて(外部発表および事業化計画)



・実用化イメージ

• 外部発表

2024年度最終目標を達成した後、2030年型FCVへの搭載に向けて事業化を進める。



## 2020-2023年度

NEDO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



ご静聴どうもありがとうございました。