

平成30年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「燃料電池用電極触媒の低白金化の技術開発と量産技術の開発」

研究開発成果等報告書

2019年5月

担当局 東北経済産業局
補助事業者 公益財団法人いわて産業振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2 研究体制	7
1-3 成果概要	7
1-4 当該研究開発の連絡窓口	9
第2章 本論	
【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定	10
(1-1) パラメーターレシピ変更の影響	10
(1-2) 調製プロセスの変更による影響	12
(1-3) 測定法の違いによる触媒粒子径の大きさの関係	14
(1-4) 電極作製時のNafion溶液の塗布量のI-V特性への影響	16
(1-5) 最適炭素担体の選定	17
【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び 燃料電池用膜電極接合体 (MEA) による酸素還元反応 (ORR 活性) の 評価法の確立	19
(2-1) Pt の含有率の粒子径、分散性への影響	19
(2-2) 炭素担体への Pt 担持量と I-V 特性の関係及び細孔径分布との 関係評価	22
(2-3) Pt/C 触媒の RDE 法及び MEA を用いた ORR 活性評価	25
【3】20 g/バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ 低白金触媒の多量合成法の確立	29
(3-1) 20 g/バッチの基準調製パラメーターレシピの獲得	29
(3-2) 多量合成における調製パラメーター変更の影響	29
(3-3) 多量合成における調製プロセスの変更による影響	30
(3-4) 触媒調製プロセスの調製時間の短縮	32
(3-5) 20 g/バッチの調製と特性の再現性	33
最終章 全体総括	34

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

○ 研究開発の背景・研究目的

燃料電池は水素と酸素の化学反応により直接電気を発生させる画期的な発電装置であり「高効率」、「クリーン」、「静粛」、「コンパクト」、「水素を介した多様なエネルギー源の活用」という優れた特徴を持っている。

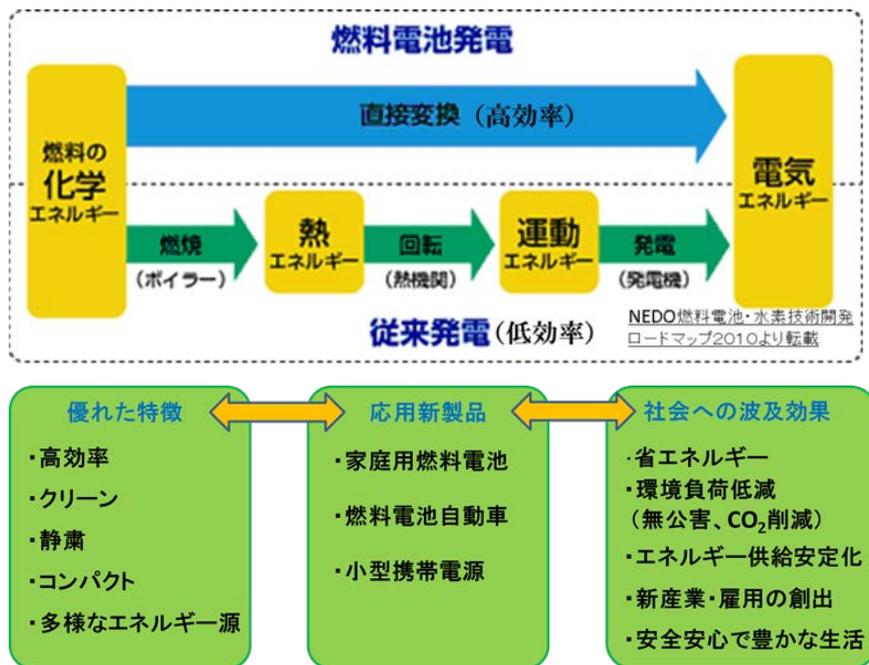


図1. 燃料電池の優れた特徴とその波及効果

これらの特徴から、省エネで CO2 排出量を削減できる燃料電池自動車や定置型燃料電池、携帯型電源など広範な普及が期待されている。また、経済産業省では「水素基本戦略及び第5次エネルギー基本計画」で掲げた目標の達成に向け、新たな「水素・燃料電池戦略ロードマップ」の策定をするなど、燃料電池の普及を強力に推し進めている。



燃料電池バス

燃料電池自動車

家庭用燃料電池

定置型燃料電池

メーカー公開資料より転載

図2. 燃料電池応用製品例

しかし、その進捗は「水素・燃料電池戦略ロードマップ」から大きな遅れが見られ、燃料電池の本格的な普及には【低価格化が不可欠】であり、高度化指針の中でも【低コスト化】が求められている。中でも燃料電池の電極用触媒には貴金属である白金（Pt）が使用されており、高コストの要因の一つとなっている。

このような状況下で、家庭用燃料電池が先行して普及する中、【低価格化】に向け、平成26年から岩手大学 竹口竜弥教授と株式会社ジュークスとは、家庭用燃料電池の燃料極（アノード極）【Pt-Ru/C 触媒】の低白金化に向けて共同研究開発を進めてきた。その結果、平成27年には新規合金触媒の調製法の開発により【市販触媒の1/2以下の貴金属の量で市販触媒と同等以上の一酸化炭素（CO）耐性を持つ触媒】の開発に成功し、低価格化を実現する【Pt-Ru/C 触媒】の低白金化を実現した。

この成果を基に、本研究開発では【更に燃料電池の低価格化】を実現するために、【空気極触媒（Pt/C）の高活性化、高耐久性化による白金使用量の低減】を達成する【燃料電池用電極触媒（Pt/C）の低白金化の技術開発と量産技術の開発】をするものである。これにより燃料電池の【触媒の白金使用量を低減し、低価格化】を実現し、燃料電池の普及を押し進めるものである。

○ 従来技術での課題と新技術との比較

燃料電池の各要素技術は最新の技術であり、技術開発を進めているメーカーは特許戦略を含め、各種データ、製造プロセスなど、その技術情報は厳重に機密管理されており、その技術を正確に窺い知ることは難しいが、これまでの燃料電池電極用触媒の研究開発で得た市販触媒技術の知見に基づいて従来技術の課題を述べる。

「図3. 従来技術と新技術の比較」に示すように従来技術（市販触媒）ではPt粒子の粒子径の均一性が悪く、また、炭素担体とPt粒子の粒子径との適合性が悪い。これにより空気極（カソード極）の酸素還元反応（ORR）触媒としてPtの利用率が低く、単位面積当たりのPtの担持量を多く必要とする。これらの問題を解決する新技術として、Pt粒子の成長が遅く均一なPtナノ粒子が得られるエタノール還元法の採用により、最適調製工程と最適工程パラメーターレシピの調製条件により触媒の高活性化と高耐久性により、低白金化を実現する。

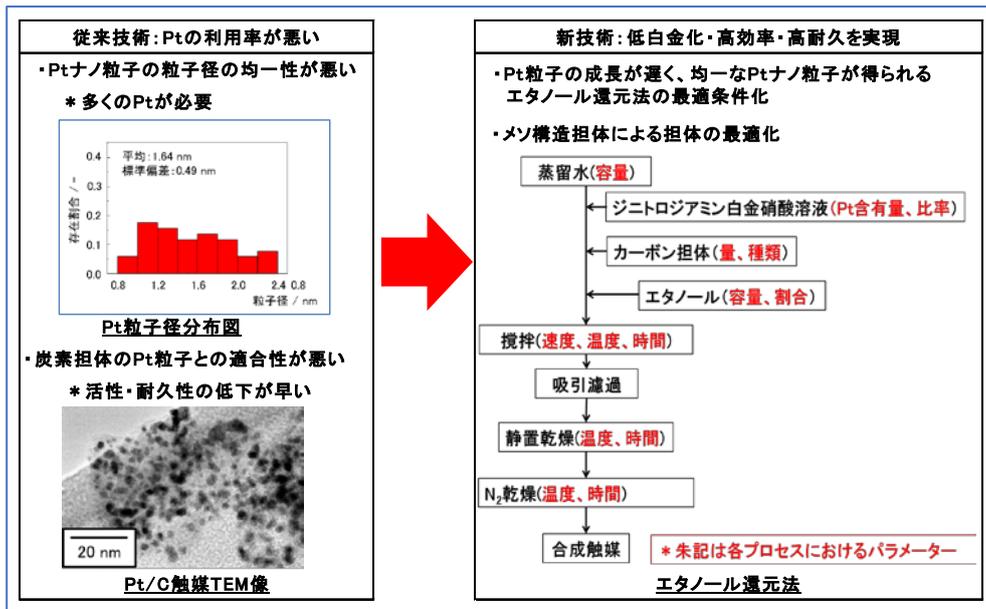


図3. 従来技術と新技術の比較

○ 新技術を実現するために解決すべき研究課題

【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定

Pt/C 触媒の低白金状態に於ける高活性化は、Pt 粒子の均一なナノ粒子化と担体構造の最適化が重要である。

具体的取組として

【1-1】触媒使用量の1/3量を目指したPt粒子の粒子径の最適化と均一化の開発

Pt/C 触媒ではPt粒子の均一性が低白金条件における酸素還元反応の触媒活性に大きく影響する。従って、Pt粒子の成長速度が遅く、均一なPt粒子が得られるエタノール還元法を用いてPt/C触媒を調製し、性能比較を実施した。調製方法は、調製プロセスの変更及び各プロセスにおけるパラメーターレシピを変更し、繰り返し調製することを実施した。

【1-2】触媒使用量の1/3量を目指した担体構造の最適化と担体の選定

Pt/C 触媒ではPt粒子の均一性の他、カーボン担体の細孔の違いによる比表面積の違いが低白金条件における酸素還元反応の触媒活性に大きく影響する。同じようにPt粒子の成長速度が遅く、均一なPt粒子が得られるエタノール還元法を用いて比表面積の異なるカーボン担体を用いてPt/C触媒を調製し、性能比較を実施した。

【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び燃料電池用膜電極接合体（MEA）による酸素還元反応（ORR 活性）の評価法の確立

Pt/C 触媒の低白金状態では、炭素担体のメソ孔が Pt 上での反応を促進すると考えられ、担体の選定、それに合わせた Pt の含有率及び電極への触媒担持量、それらに応じた調製法の最適化が重要である。

具体的取組として

【2-1】出力4. 2Kw/ 1 gPt を実現するエタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化

Pt/C 触媒では Pt 粒子の均一性、カーボン担体の比表面積の他にも触媒の Pt 含有率が低白金条件における酸素還元反応の触媒性能に大きく影響する。

エタノール還元法ではカーボン担体の変更、担体と Pt の量的比率により、各調製プロセスのパラメーターレシピの最適値が大きく変わる。従って、カーボン担体の最適化に併せ、各調製プロセスパラメーター条件を変え、Pt/C 触媒の調製を市販触媒との性能比較も含め繰り返し実施した。

【2-2】出力4. 2Kw/ 1 gPt を実現する燃料電池用膜電極接合体（MEA）による酸素還元反応（ORR 活性）の評価法の確立

触媒の ORR 活性の測定に於いて、回転ディスク電極法（RDE 法）或いは燃料電池用膜電極接合体（MEA）による ORR 質量活性測定は、その測定方法の違いにより、それぞれの特徴を持っている。Pt の担持量を変え調製した Pt/C 触媒の ORR 活性評価を RDE 法及び MEA を用いた測定の両方法による評価を実施した。

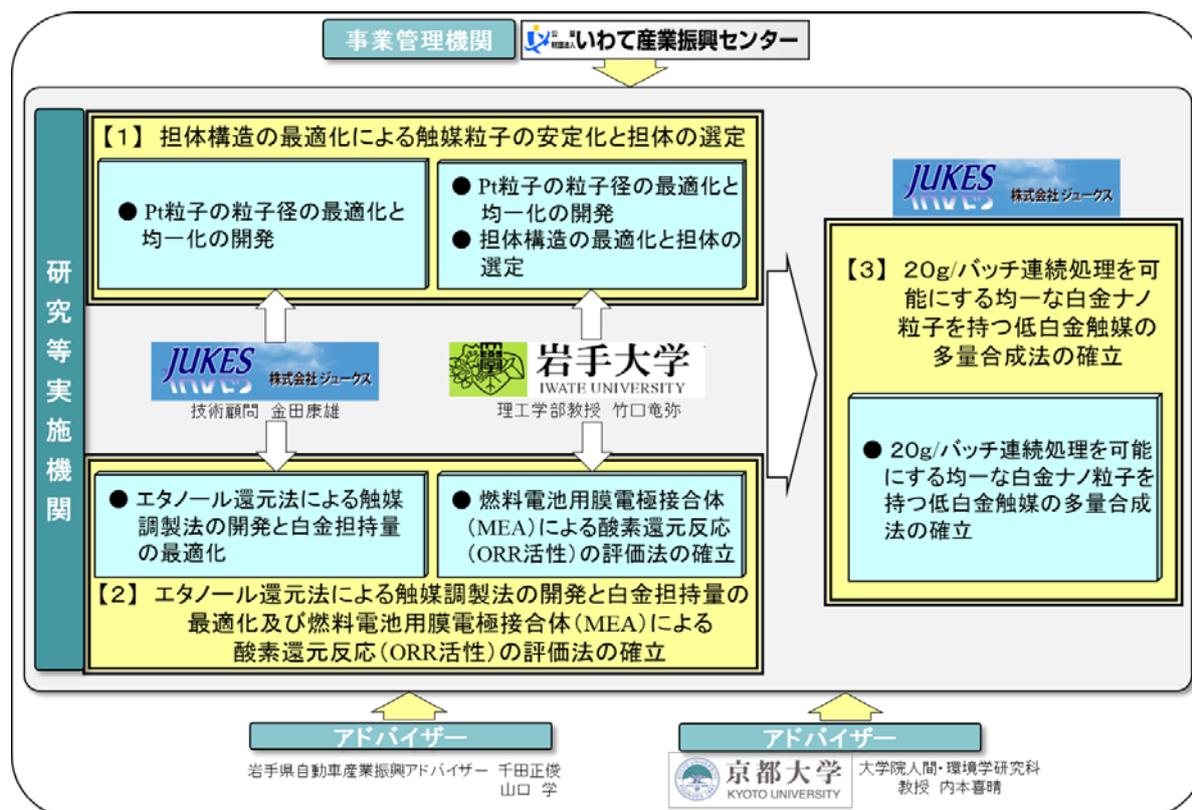
【3】20 g/バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ低白金触媒の多量合成法の確立

調製プロセスの各パラメーターレシピがバッチ処理量の増量に対して、Pt/C 触媒の粒子径、粒子径の均一化、活性にどの様に影響するかが重要である。

具体的取組として

20 g/バッチの触媒調製を目指す中で、1 g/バッチの触媒調製法と白金担持量の最適化の基本的な調製条件を踏破しながら、各プロセスパラメーターレシピのそれぞれのバッチ処理量による違いを明確にしながら、1 g/バッチ、5 g/バッチ、10 g/バッチ、20 g/バッチとバッチ量を増加させ繰り返し調製を実施した。

1-2 研究体制



1-3 成果概要

【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定

【1-1】触媒使用量の1/3量を目指したPt粒子の粒子径の最適化と均一化の開発

エタノール還元法を用いたPt/C触媒の調製に於いて、調製プロセスの変更及び各プロセスにおけるパラメーターレシピを変更し、繰り返し調製することを実施した。これより、最適調製プロセス及び各バッチ量に於ける最適パラメーターレシピを獲得し、触媒粒子の粒子径の最適化と均一化を確立した。

【1-2】触媒使用量の1/3量を目指した担体構造の最適化と担体の選定

比表面積の異なるカーボン担体を用いてPt/C触媒を調製し、性能比較をすることで最適なカーボン担体を見出した。

【1-1】、【1-2】の成果により、市販触媒TEC1 OE5 OE (リファレンス) との比較で、Ptの単位面積当たりの担持量が1/2量でも同等性能を出すPt/C触媒を開発した。また、電圧-電流密度特性の電位差から酸素還元反応の速度定数の比は3倍以上になり、理論的には1/3Pt量を実現する可能性を見出した。

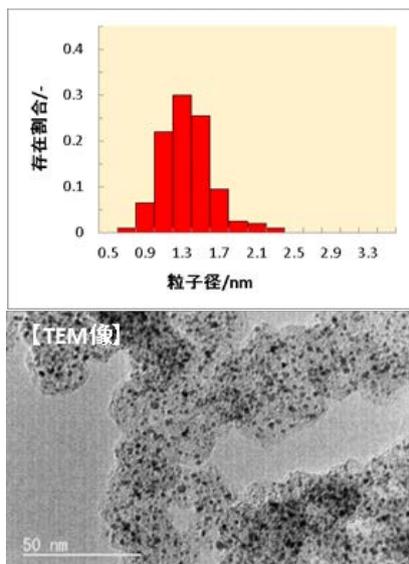


図4. 粒子径分布図とTEM像

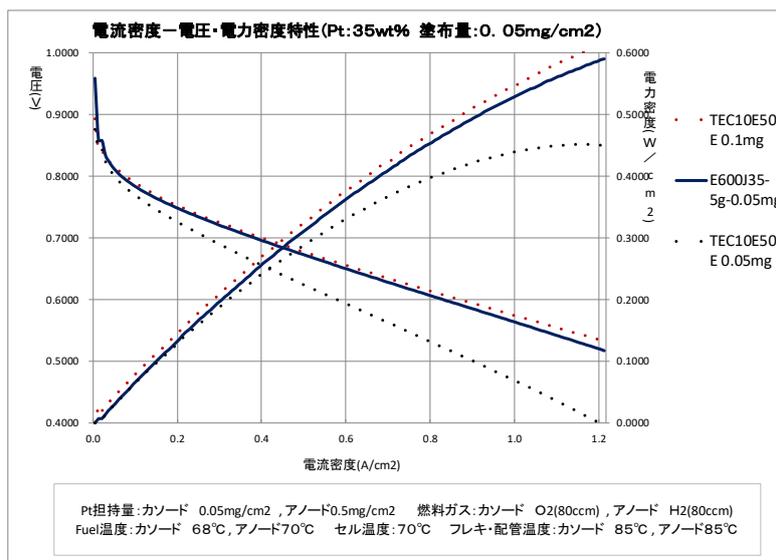


図5. I-V特性比較評価グラフ

【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び燃料電池用膜電極接合体 (MEA) による酸素還元反応 (ORR 活性) の評価法の確立

【2-1】出力4. 2Kw/1 gPt を実現するエタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化

カーボン担体の最適化に併せ、各調製プロセスパラメーターレシピ条件を変え、Pt/C 触媒の調製を市販触媒 TEC10E50E (リファレンス) との性能比較と併せ繰り返し実施した。性能比較結果を考察、レシピ変更により更に高活性な Pt/C 触媒の調製法の最適パラメーターレシピを獲得した。また、低白金領域でも機能を発揮する白金の担持量の最適化を再現性も含めプロセスを確立した。【1】の成果と併せ4. 2Kw/1 gPt を実現した。

【2-2】出力4. 2Kw/1 gPt を実現する燃料電池用膜電極接合体 (MEA) による酸素還元反応 (ORR 活性) の評価法の確立

調製した Pt/C 触媒の ORR 活性評価を RDE 法及び MEA を用いた測定の両方法による評価により、RDE 法では Pt 含有率を変えて合成した触媒の間では活性の差がほとんどみられなかった。MEA による ORR 活性評価は、Pt 含有率を変えて合成した触媒の間で活性が大きく異なった。その違いを明確にし、MEA による ORR 活性評価を明確にした。

触媒名	触媒担持量 (mg _{Pt} /cm ²)	RDE法による相対質量活性	MEAを用いた評価法によるORR活性
A	0.106	1.6	0.628
B	0.101	1.4	0.696
C	0.100	1.5	0.391
D	0.099	1.0	0.498
E	0.098	0.47	0.589

図6. RDE法及びMEAによるORR活性比較表

【3】 20 g / バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ低白金触媒の多量合成法の確立

各プロセスパラメーターレシピのそれぞれのバッチ処理量による比率と影響を把握しながら、1 g / バッチ、5 g / バッチ、10 g / バッチ、20 g / バッチとバッチ処理量を増加させ調製した。各バッチに於けるレシピの制御を確実にし、均一な Pt ナノ粒子（平均粒子径 1.5 nm）を持つ品質が均一で高性能な Pt/C 触媒の 20 g / バッチの調製技術を確立した。

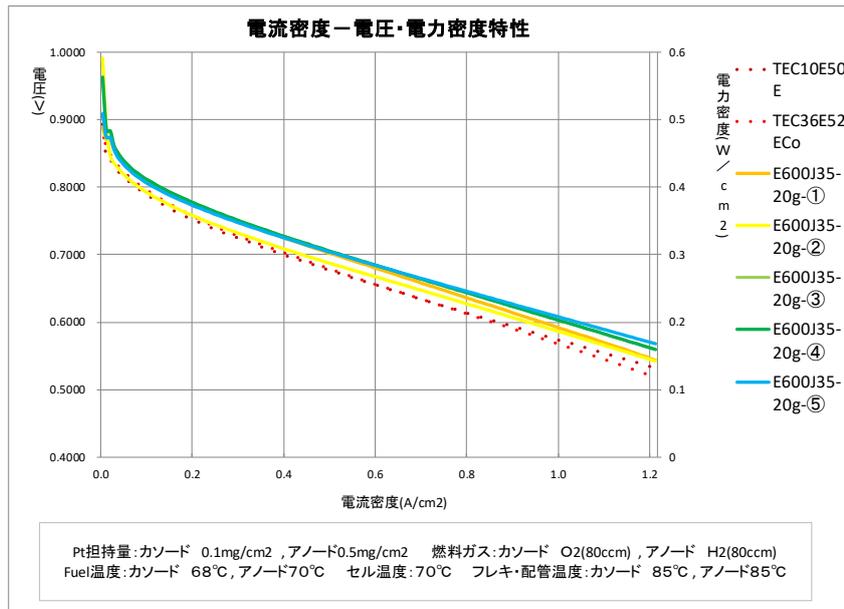


図7. 20 g / バッチ調製触媒の電流密度—電圧特性（I-V 特性）再現性グラフ

1-4 当該研究開発の連絡窓口

企業名	株式会社ジュークス
所在地	〒028-0041 岩手県久慈市長内町32-18-2
連絡先担当者	金田 康雄
所属・役職	開発本部 技術顧問
電話番号	0194-61-1977
FAX番号	0194-61-1978
E-mail	kaneta@jukes-k.co.jp

第2章 本論

本研究開発の「新技術を実現するために解決すべき研究課題」に対する実施内容は、それぞれ相互に密接な関係性を持っている。従って、前述の課題解決のための各項目別ではなく、内容が前後するが実施内容に沿って記載する。

【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定

(1-1) パラメーターレシピ変更の影響

1 g/バッチのPt/C 調製に於いて、基準パラメーターレシピを設定し、各プロセスパラメーターの比率を変更し、結晶性、粒子径に与える影響及びI-V特性を確認した。

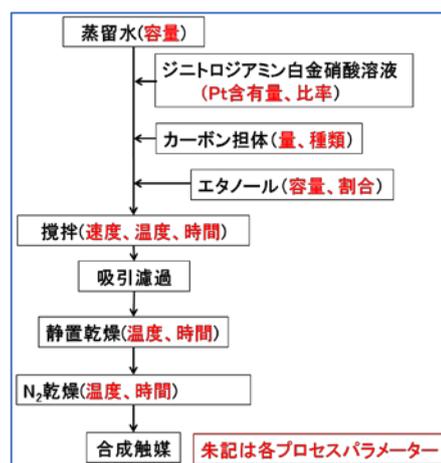


図8. エタノール還元法プロセス

- ・固定要素：担体 (ECP600JD)、Pt 担持量 (35 wt %)、バッチ量 (1 g)、加温還元温度
- ・変更パラメーターレシピ：純水・エタノールの比率、攪拌スピードと還元時間、加温還元工程昇温時間

パラメーターレシピ変更による調製 Pt/C 触媒の各測定結果を示す。

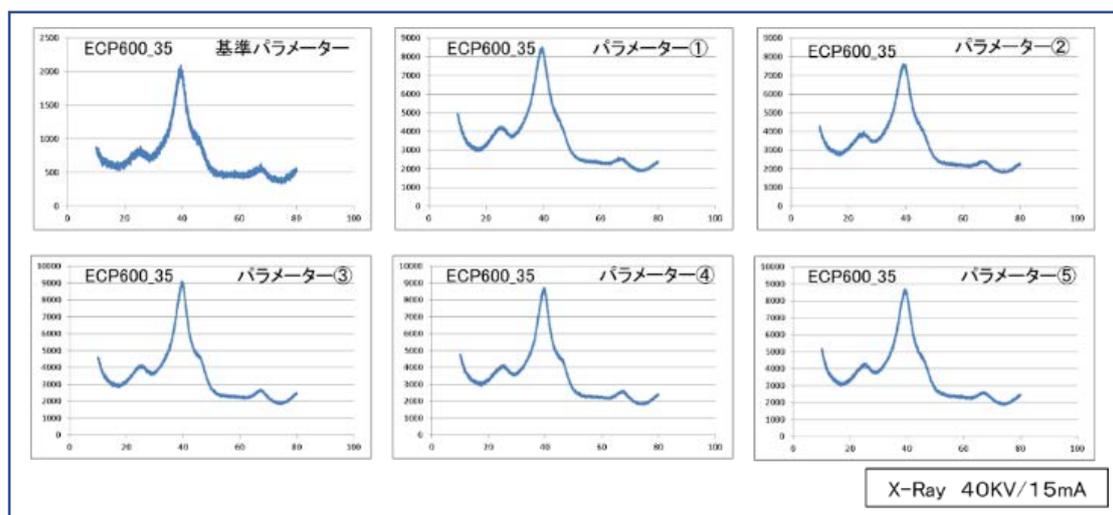


図9. パラメーター変更による調製触媒の XRD プロファイルビュー (抜粋)

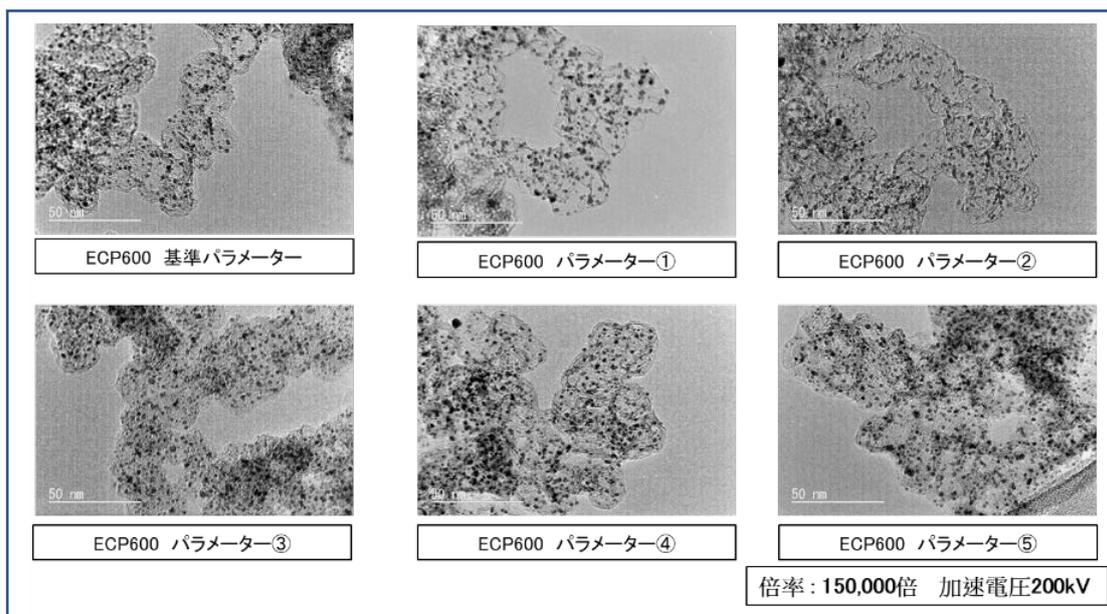


図10. パラメーター変更による調製触媒のTEM像（抜粋）

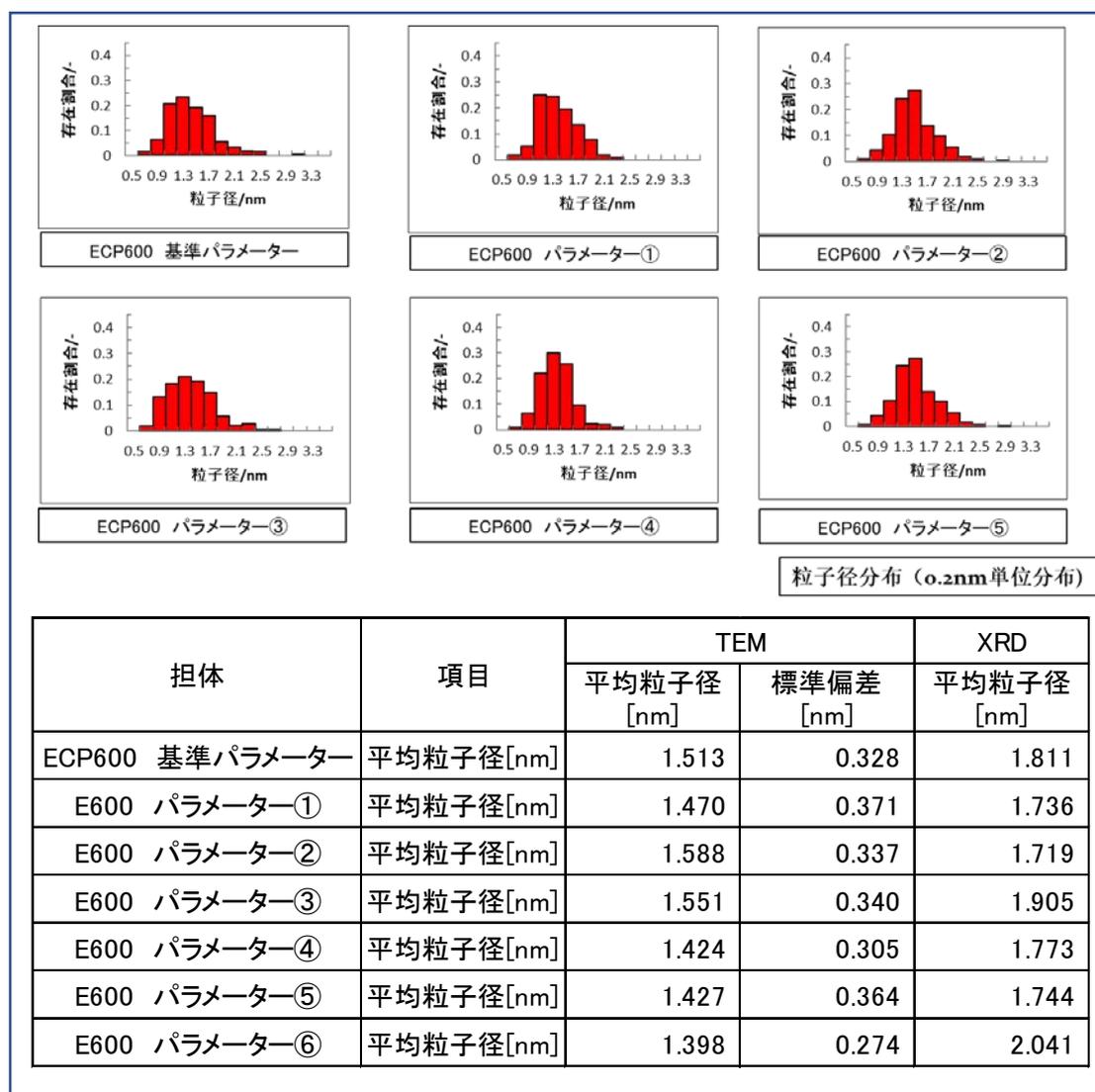


図11. パラメーター変更による調製触媒の粒子径分布（抜粋）

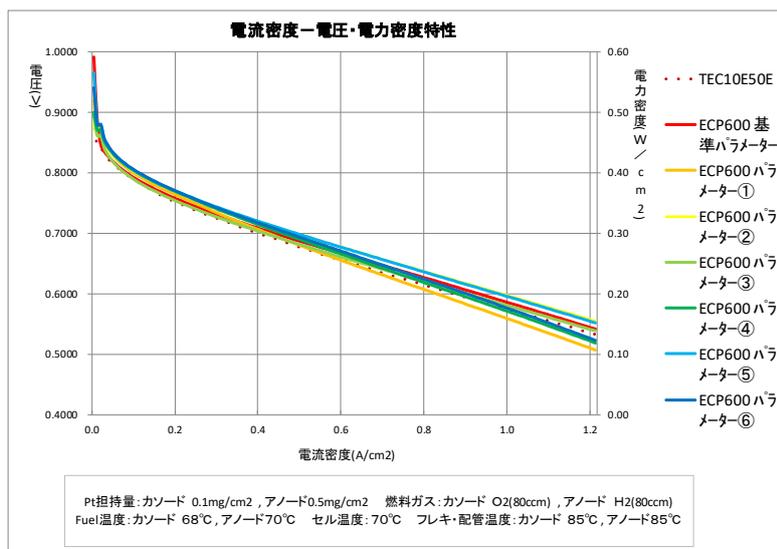


図 1 2. パラメータ変更による調製触媒のI-V 特性グラフ

得られた知見

- 加温還元工程の温度、加温還元時間を一定時間以上確保することで調製各プロセスのパラメータレシピの一定の条件下で、還元作用は十分に進行し、良好な Pt の結晶性が得られる。良好な還元作用を得るには、加温還元時間は大きな影響がある。
- 加温還元工程の攪拌スピード及び昇温速度は一定の範囲内で、結晶性、粒子径、分散性に大きな影響はない。
- 調液に於いて炭素量、Pt 溶液に対する純水量の比率、純水量とエタノール量の一定の比率を確保する事と、また還元時間を一定以上確保する事で、調製各プロセスの主要パラメータレシピの値を変更しても Pt 粒子径、粒子径分布はほぼ同一である。平均粒子径 1.476nm、標準偏差 0.328nm の均一な粒子が分散性良く得られる。
- 同様に一定条件下でのパラメータ変更はI-V 特性にも大きな影響はない。
- エタノール還元法により粒子径・分散性は一定条件下で制御されている。

(1-2) 調製プロセスの変更による影響

調製プロセスの一部、炭素担体及び Pt 溶液のそれぞれの分散工程の変更或いは常温攪拌プロセスの削減による影響について調製を通じて確認した。

- 変更プロセス1 (95℃)：炭素担体及び Pt 溶液、純水、エタノールを一度に混合し、攪拌を一定時間実施し、昇温還元工程に進む。

- 変更プロセス2 (追⑦)：炭素担体、Pt 溶液を別々に純水に攪拌分散し、エタノールを混合し、還元工程に進む。

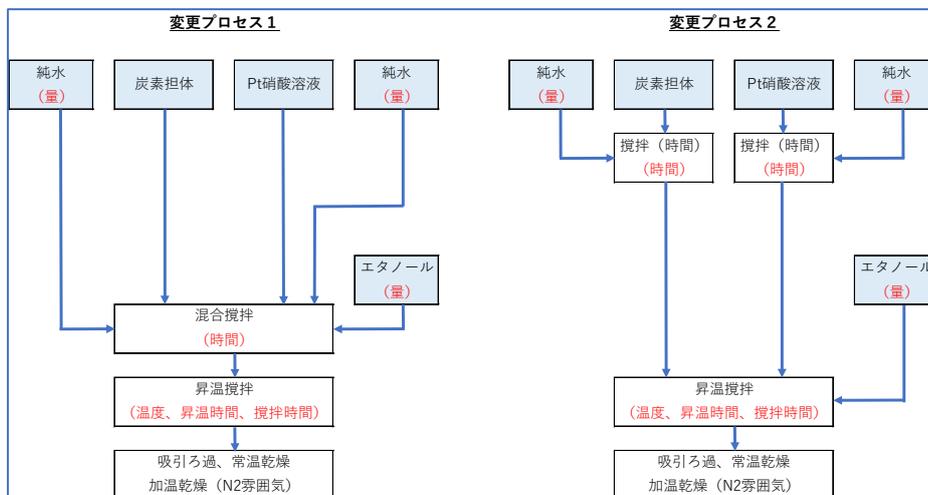


図 1 3. 変更調製プロセス

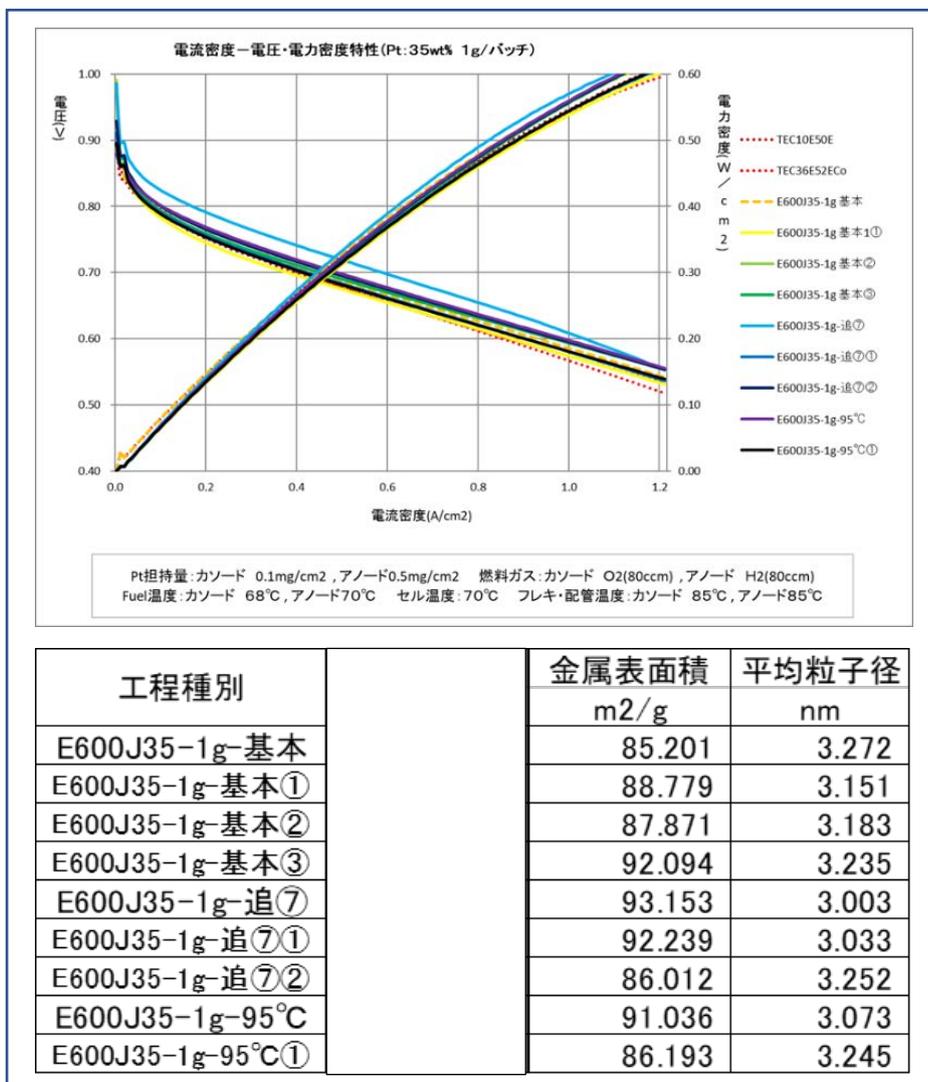


図 1 4. 調製プロセス変更によるI-V 特性と物性

得られた知見

- 炭素担体及び Pt 溶液のそれぞれの純水分散工程を削減した変更調製プロセス1に於いても、エタノールを混合してからの常温攪拌工程を削減した変更調製プロセス2に於いても、還元は十分に行われている。また、同時に調製プロセスのパラメーター値を変更しても Pt 粒子径・Pt 分散度、Pt 表面積は同一性が見られた。
- I-V 特性に於いても MEA の作製バラツキを考慮すれば再現性は取れている。
- 基本調液プロセスから、常温攪拌プロセス、分散攪拌プロセスの削減は、Pt/C 触媒の物性に大きな影響は与えない。また、触媒特性にも大きな影響を与えていない。エタノール還元法により一定条件化では、触媒物性及び触媒特性は制御されている。
- 調製プロセスの一部を削減或いは短縮することで、調製プロセス時間を短縮する可能性が見いだせる。

(1-3) 測定法の違いによる触媒粒子径の大きさの関係

調製したPt/C触媒の粒子径の測定は「XRDによる透過小角散乱法」「COパルス吸着法」「透過型電子顕微鏡 (TEM)」により実施したが、それぞれの測定原理により同一値が出ない。従って測定法が違っても、その測定値の比較が可能になるよう、各測定法相互の測定値補正係数を算出した。

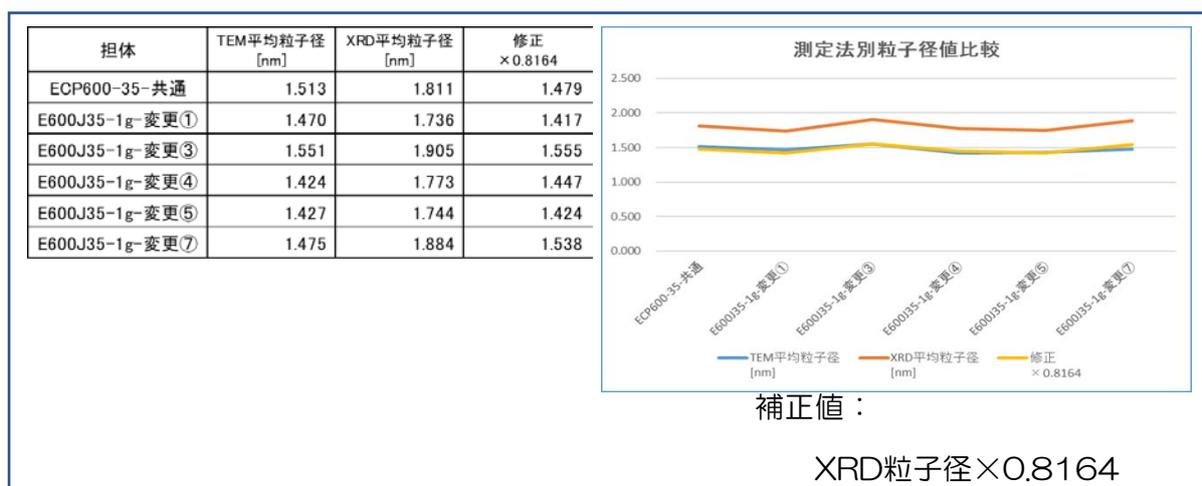


図 1 5. TEM及びXRD測定値・粒子径補正グラフ

E600J35 -5g	TG	COパルス吸着法(Belcat)			XRD			
	Pt担持量	金属表面積	平均粒子径	補正	平均サイズ	サイズ分布	サイズ分布	個数分率
	wt%	m ² /g	nm	/1.7653	nm	%	nm	%
①	34.81	89.1940	3.1361	1.7765	1.795	27.2	0.488	98.70
②	34.98	91.4831	3.0576	1.7321	1.778	27.6	0.491	97.61
③	34.68	87.6315	3.1920	1.8082	1.797	27.7	0.498	98.61
④	34.87	88.2763	3.1687	1.7950	1.784	29.1	0.519	98.71
⑤	34.90	86.3118	3.2408	1.8358	1.776	27.2	0.483	97.52
⑥	34.81	86.2941	3.2415	1.8362	1.834	28.8	0.528	98.90
⑦	34.62	88.4175	3.1636	1.7921	1.793	29.8	0.534	99.16
⑧	34.95	87.2720	3.2052	1.8157	1.838	29.5	0.542	99.16
⑨	34.52	87.3119	3.2037	1.8148	1.794	30.5	0.547	99.02
⑩	34.33	86.0943	3.2490	1.8405	1.802	29.1	0.524	97.70
⑪	34.84	89.9819	3.1086	1.7609	1.808	29.2	0.528	99.02
⑫	35.22	88.2891	3.1682	1.7947	1.795	27.4	0.492	98.17
⑬	34.65	86.3090	3.2409	1.8359	1.820	29.1	0.530	98.85
⑭	35.11	91.5075	3.0568	1.7316	1.834	27.4	0.503	98.73
⑮	34.65	81.9406	3.4137	1.9338	1.788	26.2	0.468	98.23
⑯	35.28	86.9199	3.2181	1.8230	1.833	30.2	0.554	98.97
⑰	35.27	90.0058	3.1078	1.7605	1.828	28.5	0.521	97.77
⑱	35.33	85.4910	3.2719	1.8535	1.834	28.5	0.523	98.87
⑲	35.02	87.7090	3.1892	1.8066	1.792	28.0	0.502	98.47
⑳	34.46	88.3211	3.1671	1.7941	1.819	27.2	0.495	98.17
TEC50E	46.6	91.0616	3.0718		2.177		2.138	97.57

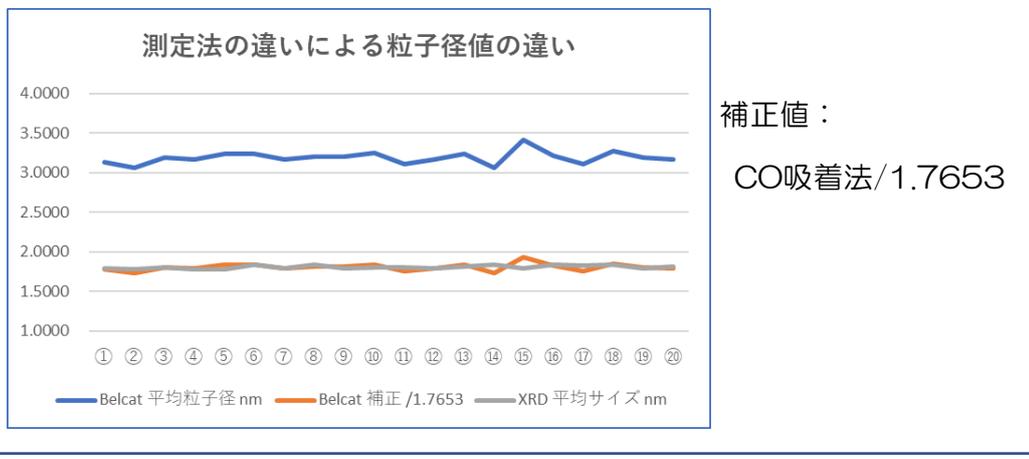


図16. TEM及びXRD測定値・粒子径補正グラフ

得られた知見

- 粒子径測定において、XRD、TEM及びCOパルス吸着法(Belcat)により測定した測定値は測定法の違いにより、その値に違いが出るが、どの測定法を基準するかで係数は変わるが、決められた補正係数を乗じることで、それぞれの値が一致し、補正できることを確認した。

(1-4) 電極作製時のNafion溶液の塗布量のI-V特性への影響

電極作製時にPt/C触媒を目標量担持した後、仕上げとして「Nafion分散液+2-プロパノール溶液」を塗布する工程を要する。ナフィオン分散液を塗る事により電極表面にイオン伝導膜ができ、活性表面積が増える。従って、Nafion分散液塗布量は触媒の活性に大きな影響を及ぼし、大きくI-V特性が変わる。電極作製時の最終工程におけるNafion分散液塗布量のI-V特性性能への影響を調査した。

Nafion分散液量を

$$\text{Nafion量} = \text{目標Pt担持量} \times \text{塗布面積} \times 1 / \text{Nafion濃度} \times K \text{ (比例乗数)}$$

の関係式から

- ① Nafion 量 = $0.1 \text{ mg/cm}^2 \times (2.5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}) \times 1 / 0.05 \times 1 = 25 \text{ mg}$
- ② Nafion 量 = $0.1 \text{ mg/cm}^2 \times (2.5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}) \times 1 / 0.05 \times 5 = 125 \text{ mg}$

の2種類でI-V特性性能評価を実施した。

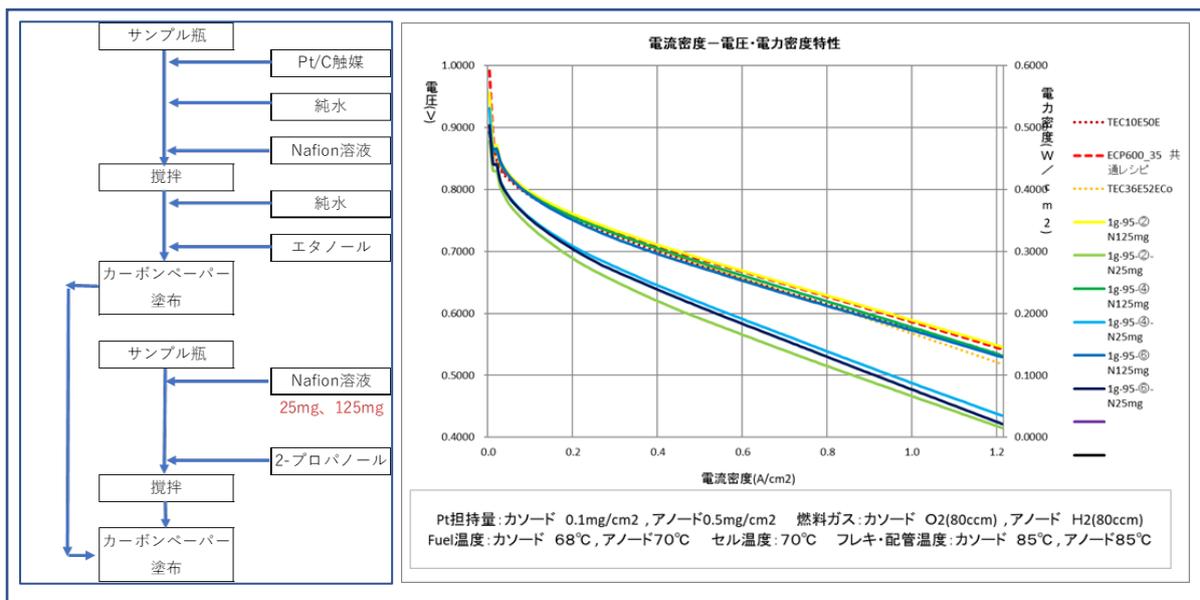


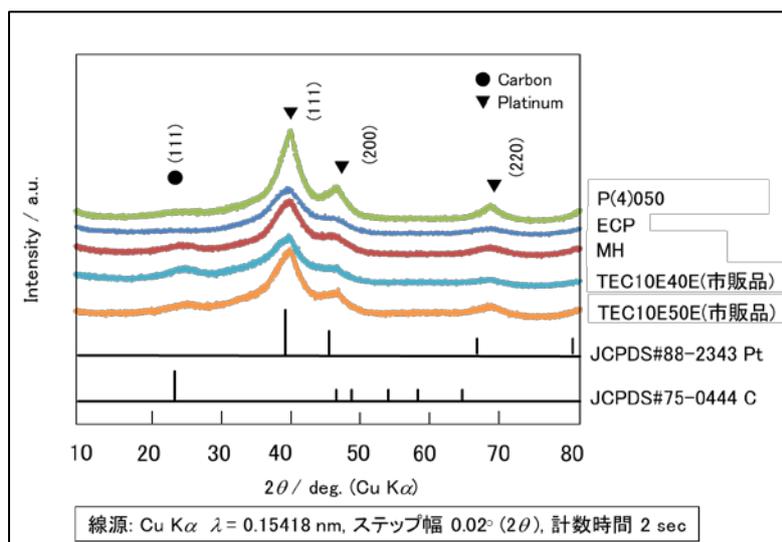
図17. 電極作製プロセス及びNafion量の違いによるI-V特性性能グラフ

得られた知見

- 当初想定した Nafion 量が 25mg ではI-V 特性は悪く、活性が低い。一方、125mg の場合はきわめて活性が高い。その差は2倍以上の差があり明確に差が出た。
- Nafion 分散液塗布量の最適値は、カーボン担持体の比表面積及び塗布量と Pt 担持量により大きく影響を受ける。Nafion 溶液の触媒活性への影響は大きいですが、最適塗布量に関しては課題として残った。

(1-5) 最適炭素担体の選定

Pt/C 触媒では Pt 粒子の粒子径、均一性、分散性の他、カーボン担体の細孔の違いによる比表面積の違いが低白金条件における ORR 活性に大きく影響すると考えられ、エタノール還元法にて比表面積の異なるカーボン担体を用いて Pt/C 触媒を調製し、触媒物性、性能に与える影響を確認した。カーボン担体は9種類、リファレンスとして市販触媒2種類で実施した。結果は類似データを除き抜粋で示す。Pt 担持量は 35wt%とした。



調製した各炭素担体の触媒は XRD パターンから Pt/C 触媒であることが確認できる。

図18. 調製した触媒の XRD プロファイルビュー (抜粋)

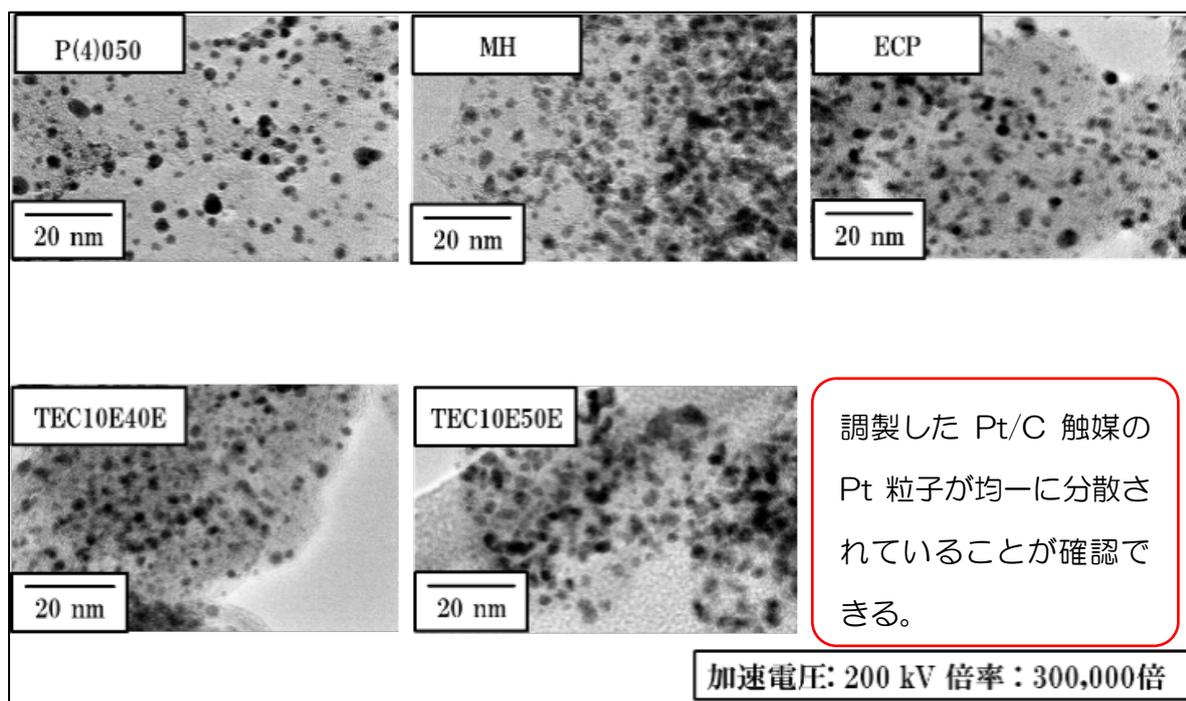


図19. 調製触媒の TEM 像 (抜粋)

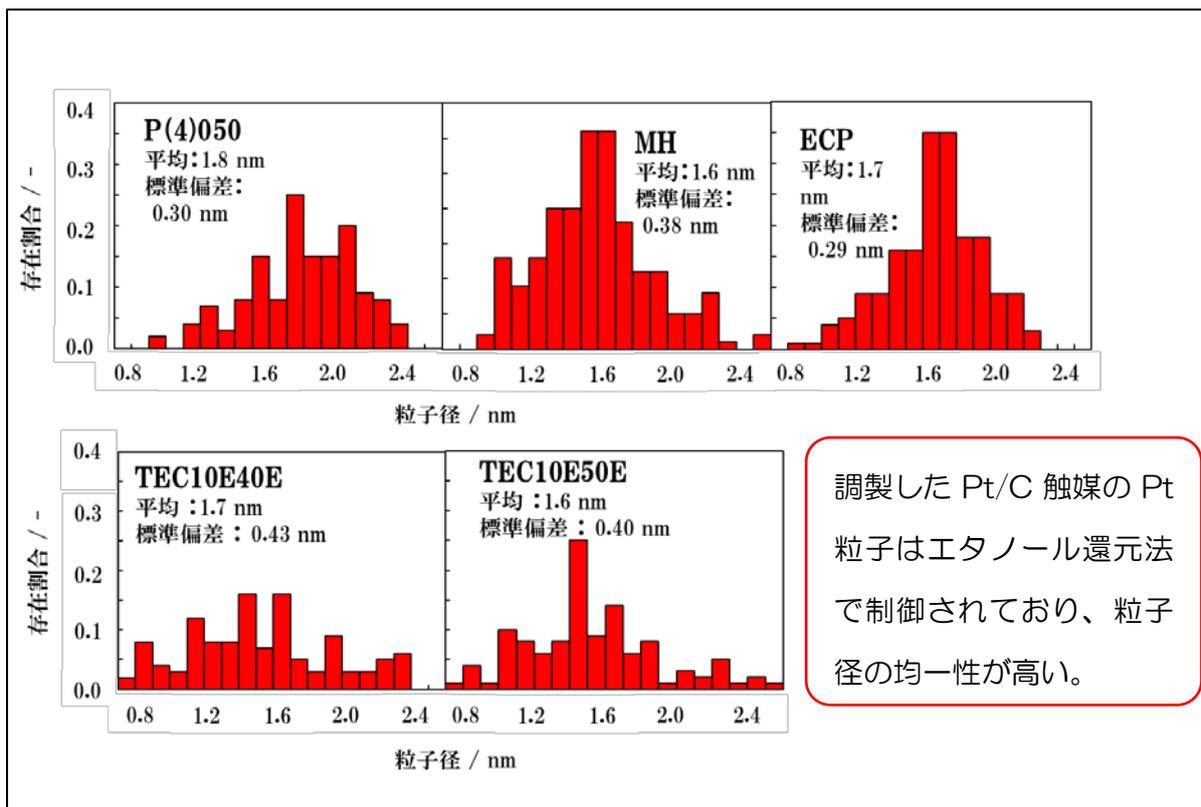


図20. 調製触媒の粒子径分布 (抜粋)

	電流密度 0.2 A cm ⁻² 時の電圧 (V)	炭素担体 比表面積 (m ² g ⁻¹)	平均粒子径 (nm) (調製触媒)	標準偏差 (調製触媒)
MH	① 0.630	① 1480	① 1.6	③ 0.38
TEC10E50E (リファレンス)	② 0.627	③ 789	① 1.6	④ 0.40
ECP	③ 0.605	③ 789	② 1.7	① 0.29
P(4)050	④ 0.566	② 793	⑤ 1.8	② 0.30
TEC10E40E (リファレンス)	⑤ 0.554	③ 789	② 1.7	⑤ 0.43

<p>MEAによるI-V特性測定条件 Pt担持量：カソード - 0.1 mg cm⁻², アノード - 0.5 mg cm⁻² 燃料ガス：カソード - O₂ (80 ccm, 70 °C, 加湿 100%), アノード - H₂ (80 ccm, 70 °C, 加湿 100%) セル温度：70 °C</p>
<p>窒素吸着法による比表面積測定条件 前処理温度 80 °C, 前処理時間 12 h, 吸着質 N₂, 吸着温度 -196 °C</p>

図21. MEAによるI-V特性と物性一覧

得られた知見

- MEA による電圧 - 電流密度特性試験の結果より、高い触媒性能を示した Pt/C 触媒は、比表面積が高く、平均粒子径が小さい傾向を示した。
- Pt/C 触媒の炭素担体には、比表面積が高く、平均粒子径が小さい場合、優れた Pt/C 触媒活性を示すことがわかった。

【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び燃料電池用膜電極接合体 (MEA) による酸素還元反応 (ORR 活性) の評価法の確立

(2-1) Pt の含有率の粒子径、分散性への影響

カーボン担体 (ECP300J、ECP600JD) に Pt の重量比率を変え担持し、調製した触媒物性に与える影響を粒子径、分散性について評価比較した。白金担持量を 20wt%~40 wt% の範囲で担持した。以下に物性及び各測定結果を示す。

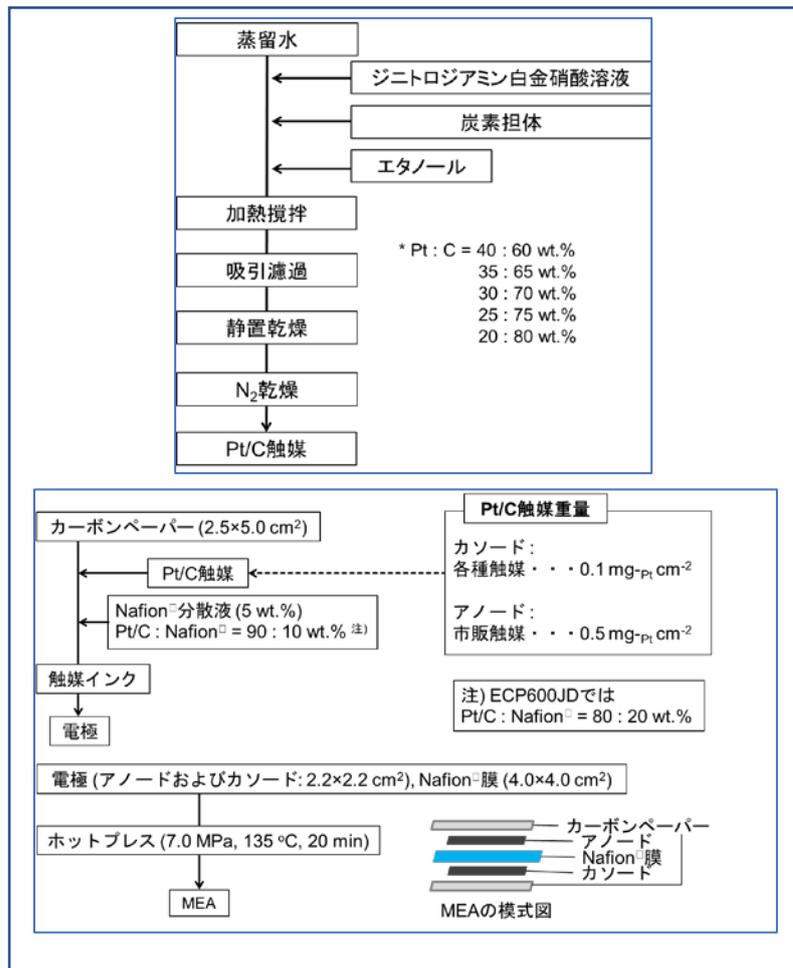


図2.2. 調製プロセス及び電極・MEA 作製条件

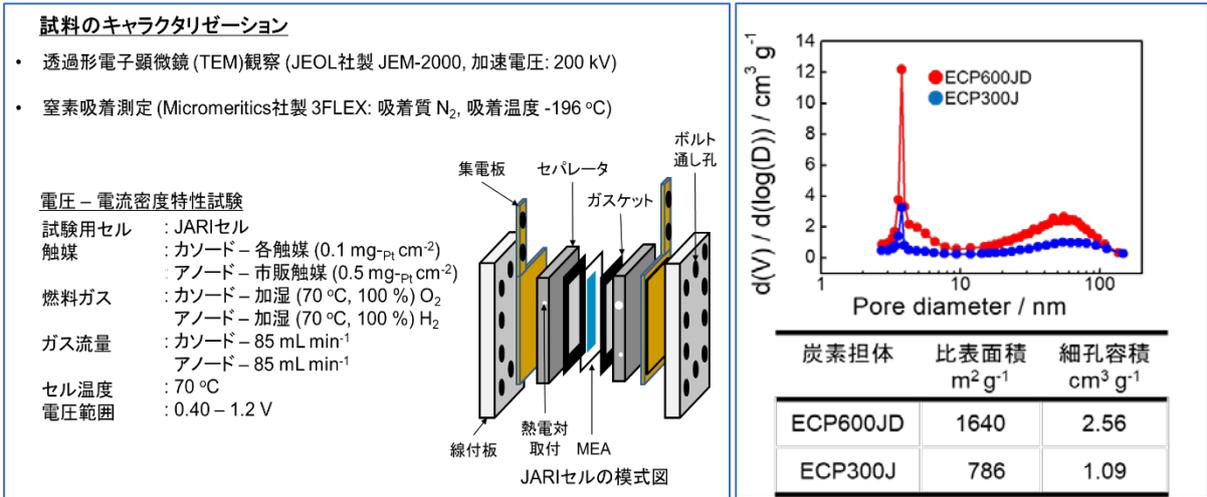


図 2 3. 測定条件

図 2 4. ECP600JD、ECP300J 物性

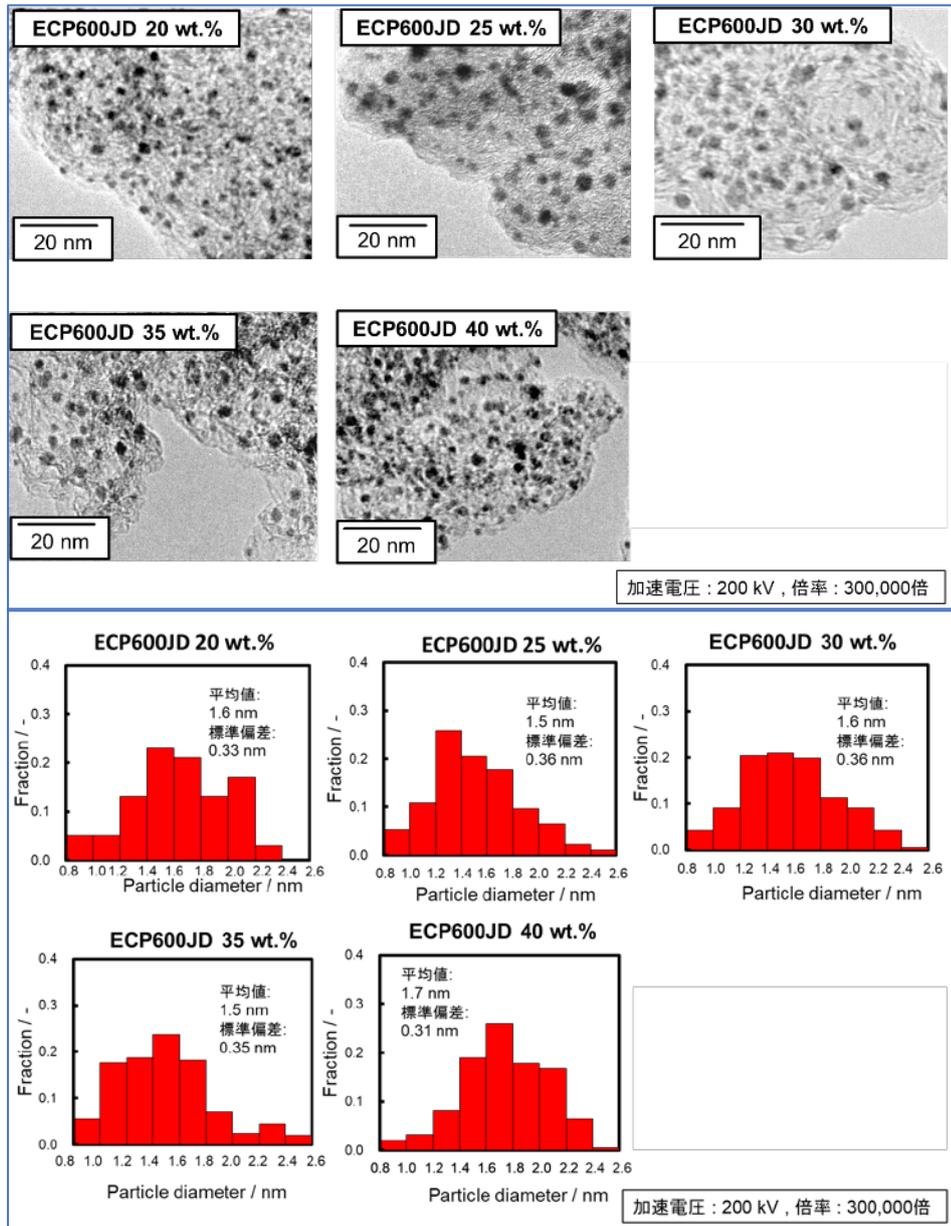


図 2 5. 合成された Pt/C 触媒の TEM 像と粒径分布 (担体 ECP600JD)

得られた知見（担体 ECP600JD）

- Pt 担持率 20~40wt%では、Pt 粒子は均一に分散、担持されている。
同様に合成された Pt/C 触媒の Pt 粒子径、粒子径分布は同様である。

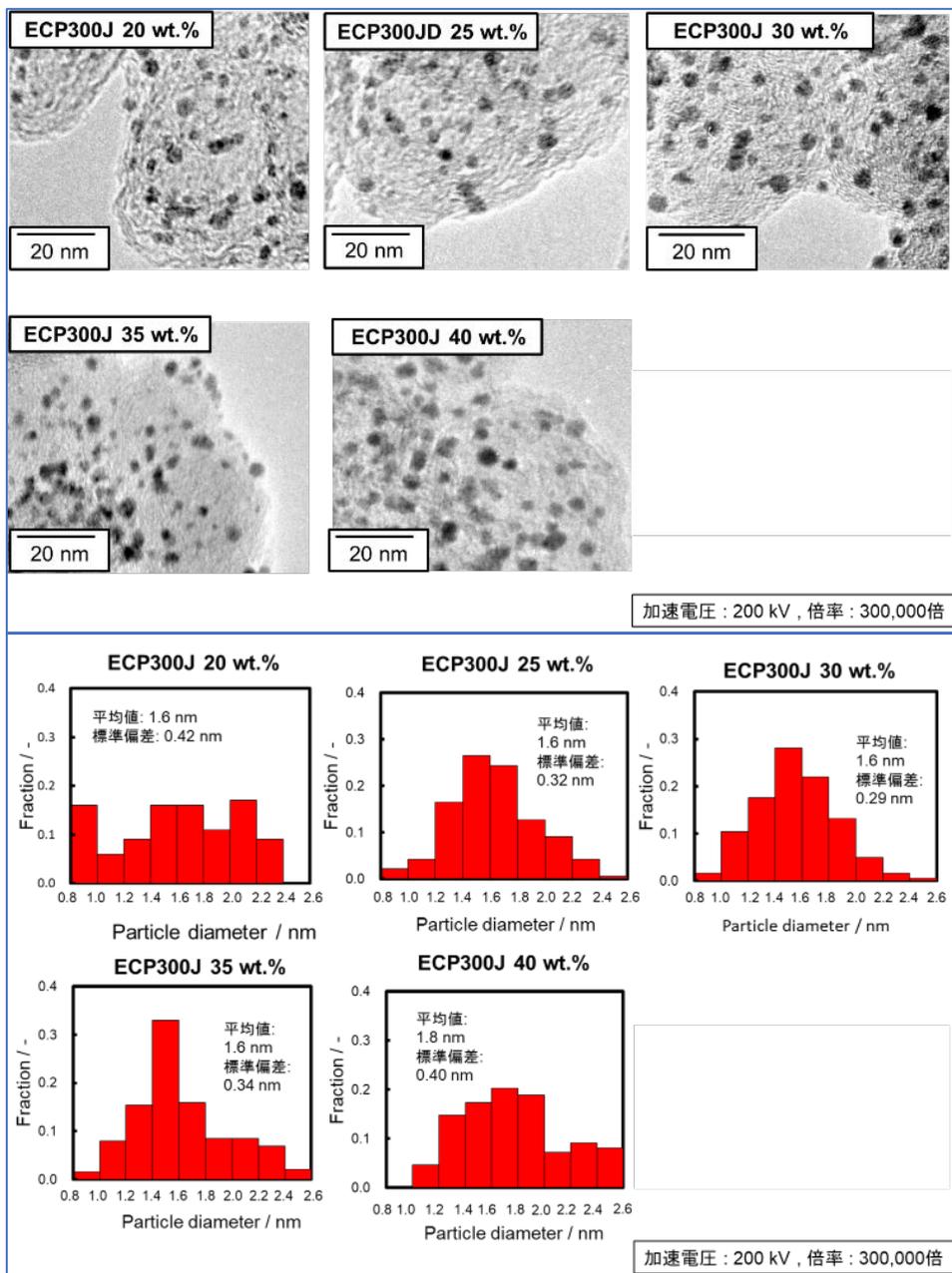


図 26. 合成された Pt/C 触媒の TEM 像と粒径分布（担体 ECP600JD）

得られた知見（担体 ECP300J）

- Pt 担持率 20~40wt%では、Pt 粒子は均一に分散、担持されている。
同様に合成された Pt/C 触媒の Pt 粒子径、粒子径分布は、ほぼ同様である。

炭素担体	Pt担持率 (wt.%)	平均値 (nm)	標準偏差 (nm)
ECP600JD	20	1.6	0.33
	25	1.5	0.38
	30	1.6	0.38
	35	1.5	0.35
	40	1.7	0.31
ECP300J	20	1.6	0.42
	25	1.6	0.32
	30	1.6	0.29
	35	1.6	0.34
	40	1.8	0.40

図27. 粒子径分布の結果まとめ

得られた知見

- 炭素担体及び Pt 担持率によらず、Pt 粒子径はほぼ同じであり、均一に分散、担持されている。
- エタノール還元法により、Pt 粒子径は制御されている。

(2-2) 炭素担体への Pt 担持量と I-V 特性の関係及び細孔径分布との関係評価

カーボン担体 (ECP300J、ECP600JD) に Pt の重量比率を変え担持し、その触媒性能を MEA により評価する事により、Pt 含有率の触媒性能に与える影響を把握すると共に低白金領域でも機能を発揮する白金の担持量を検討した。白金担持量を 20wt%~40wt% の範囲で担持し、低電流密度 (0.2 A cm⁻²) および高電流密度 (1.0 A cm⁻²) におけるセル電圧を MEA 評価として比較した。MEA を用いた ORR 活性の評価および最適な Pt/C 組成を検討した。

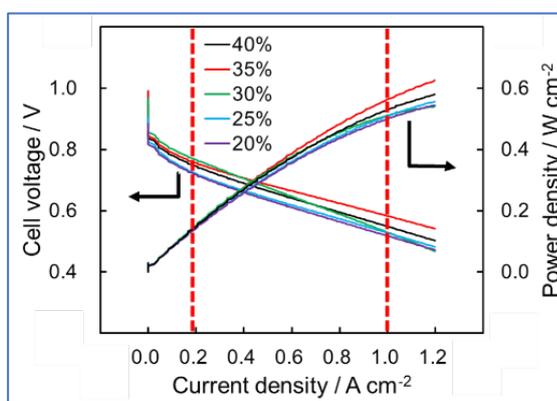


図28. I-V 特性 (ECP600JD)

- 低電流密度 (0.2 A cm^{-2}) および高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) におけるセル電圧を MEA 評価として比較した。高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) において、Pt 担持率 35 wt.% が最も優れた I-V 特性を示す。

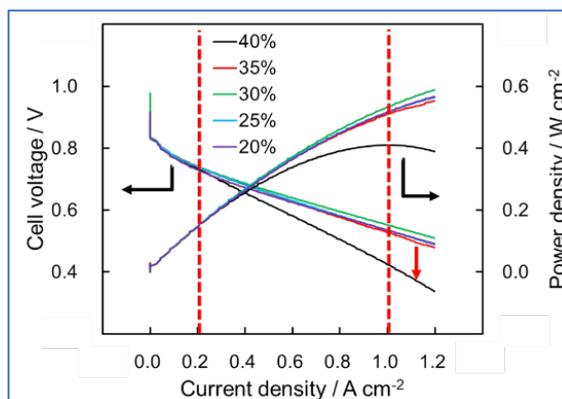


図28. I-V 特性 (ECP300J)

- 低電流密度 (0.2 A cm^{-2}) および高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) におけるセル電圧を MEA 評価として比較した。高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) において、Pt 担持率 40 wt.% の I-V 特性は急激に低下した。

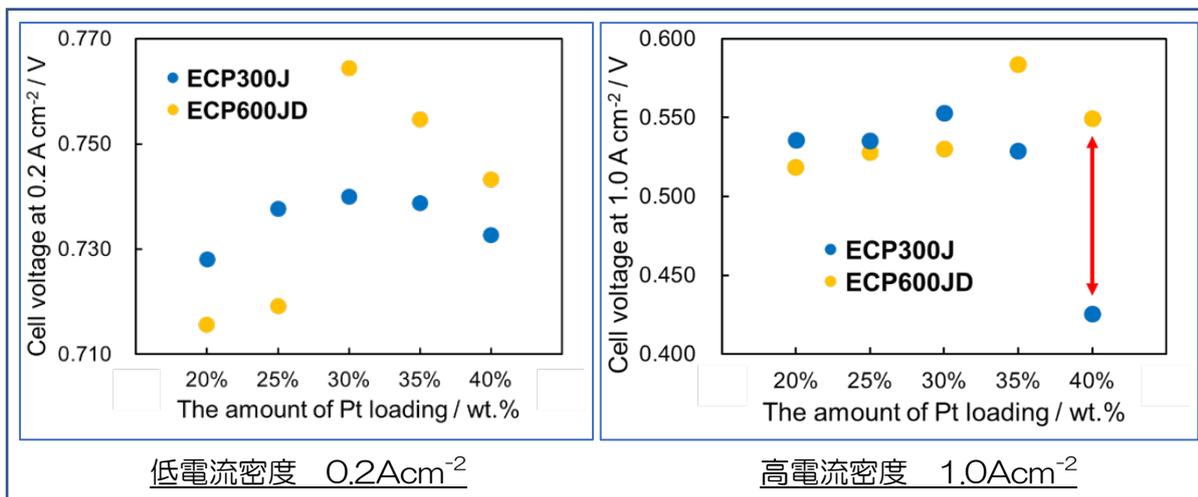


図29. Pt 担持率とセル電圧の関係

- 低電流密度 (0.2 A cm^{-2}) におけるセル電圧を比較したところ、Pt 担持率による I-V 特性への影響は小さかった。低電流密度 (0.2 A cm^{-2}) において、炭素担体による影響が見られないことが分かる。

- 高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) における I-V 特性を比較したところ、最も顕著なセル電圧の差異が見られたのは、Pt 担持率 40 wt.% の場合であった。ECP300J 40 wt.% の I-V 特性の低下は、炭素担体の差異により起きたことが示唆される。

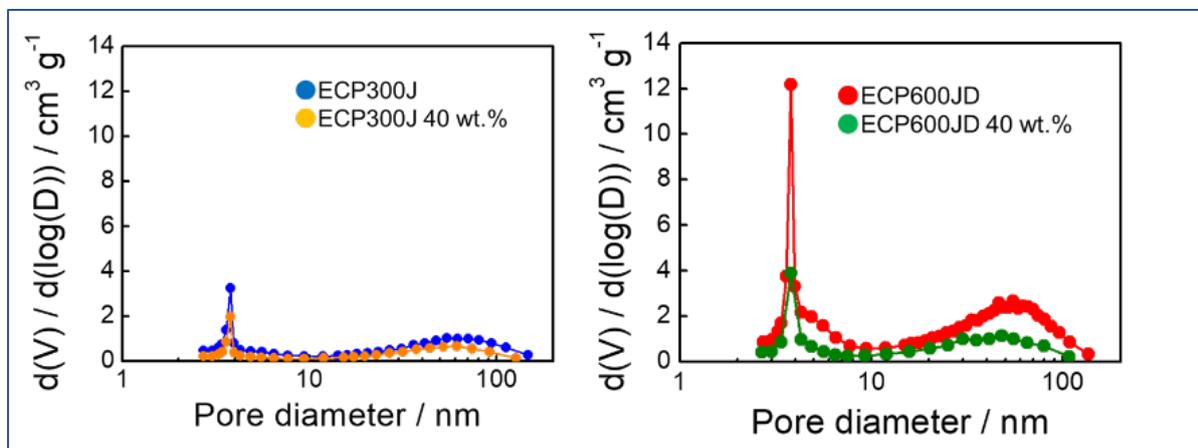


図30. 炭素担体の細孔径分布と Pt 担持の関係 (窒素吸着法)

- ECP300J では、Pt を 40 wt.% 担持した場合、3 - 4 nm のメソ孔が Pt 担持により炭素細孔が埋められた。
- ECP600JD では、Pt を 40 wt.% 担持した場合、3 - 4 nm のメソ孔が Pt 担持により炭素細孔が埋められたが、炭素細孔は保たれていた。
- 高電流密度 1.0 A cm^{-2} 時における、ECP300J 40wt.% のセル電圧の低下は Pt 粒子による炭素細孔の閉塞が原因であると考えられる。

エタノール還元法を用いて、細孔構造の異なる 2 種類の炭素担体に Pt 粒子を担持し、MEA を用いた ORR 活性の評価および最適な Pt/C 組成を検討した結果

得られた知見

- 高電流密度 (1.0 A cm^{-2}) において、メソ孔かつ高比表面積の炭素担体 (ECP600JD) を用いて最適な Pt 担持率 (35 wt.%) で担持したところ、最も優れた I-V 特性を示すことが分かった。
- Pt 担持率 40 wt.% では、低比表面積の炭素担体 (ECP300J) を用いて担持したところ、Pt 粒子による炭素細孔の閉塞が起きたことが考えられる。
- これにより、メソ孔かつ高比表面積の炭素担体に最適な Pt 担持率で担持することにより、優れた I-V 特性が得られる。

(2-3) Pt/C 触媒の RDE 法及び MEA を用いた ORR 活性評価

触媒の ORR 活性の測定に於いて、RDE 法或いは MEA を用いた ORR 質量活性測定は、その測定方法の違いにより、それぞれの特徴を持っている。Pt の担持量を変え調製した Pt/C 触媒の ORR 活性評価を RDE 法及び MEA を用いた測定の両方法による評価を実施した。カーボン担体 (ECP600JD) に Pt の重量比率を 30wt% (IU30)、35wt% (IU35)、40wt% (IU40) と変え担持し、TEC10E40E (リファレンス)、TEC10E50E (リファレンス) と併せ評価を実施した。

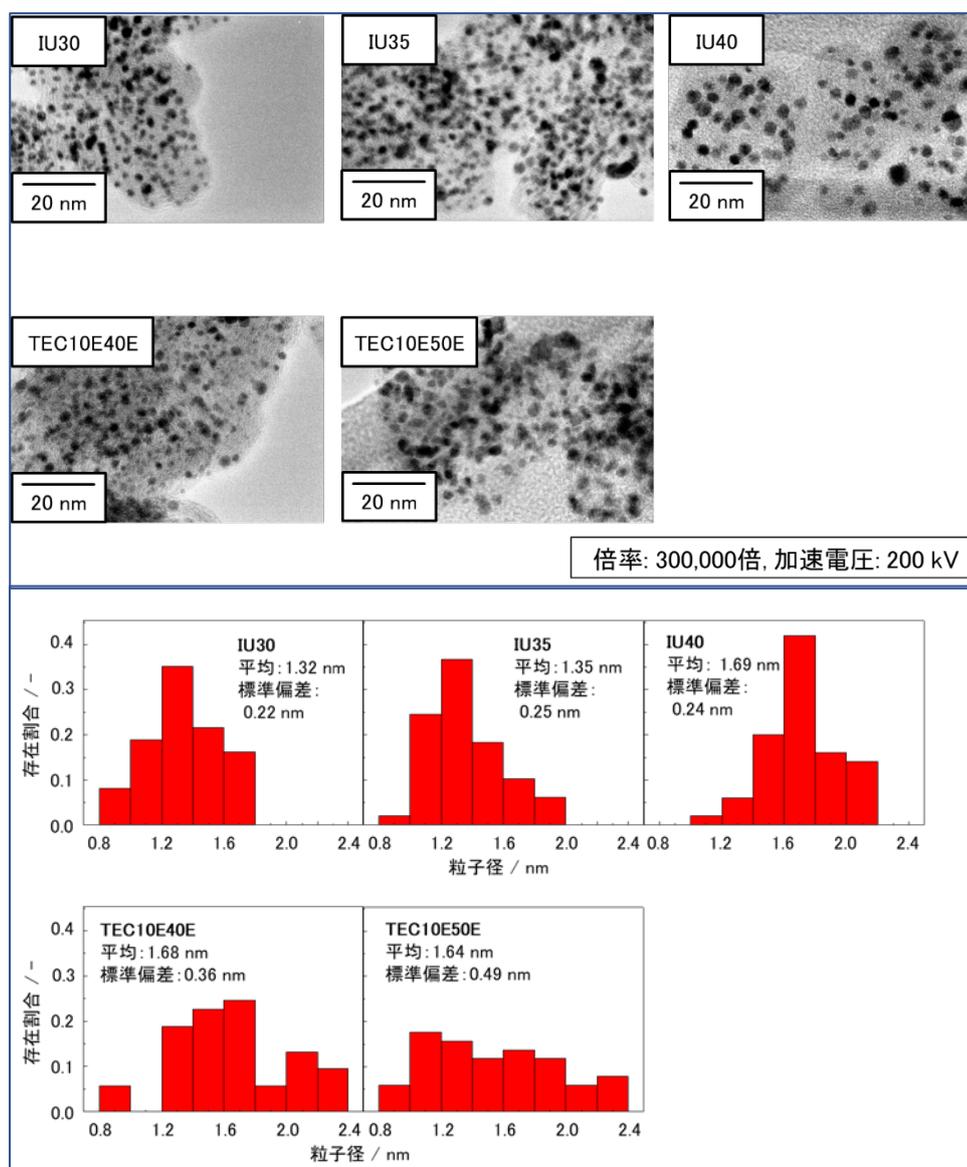


図 3.1. 調製触媒及びリファレンス触媒の TEM 像と粒径分布

電気化学測定

- リニアスイープボルタノメトリー (LSV) ⁸⁾
- 試験用セル: 三極式セル
- 作用極: グラッシーカーボン回転ディスク電極(RDE)
- 担持量: 17.6 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$
- 対極: 白金線
- 参照極: Ag/AgCl
- 電解質: HClO_4 水溶液(0.1 mol dm^{-3})
- 走査速度: 10 mV s^{-1}
- 電位範囲: 0.2 – 1.1 V vs. RHE
- 測定温度: 25 °C

Koutecky-Levich式

$$j^{-1} = i_k^{-1} + (0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C)^{-1}$$

- i_k : 活性化支配電流(切片, mA cm^{-2})
- $F = 96485 \text{ (C/mol)}$
- $A = 0.196 \text{ (cm}^2\text{)}$
- $D = 0.0000193 \text{ (cm}^2\text{/s)}$
- $\omega = \text{回転数 (rpm)}$
- $\nu = 0.01009 \text{ (cm}^2\text{/s)}$
- $C = 0.00126 \text{ (mol/ cm}^3\text{)}$

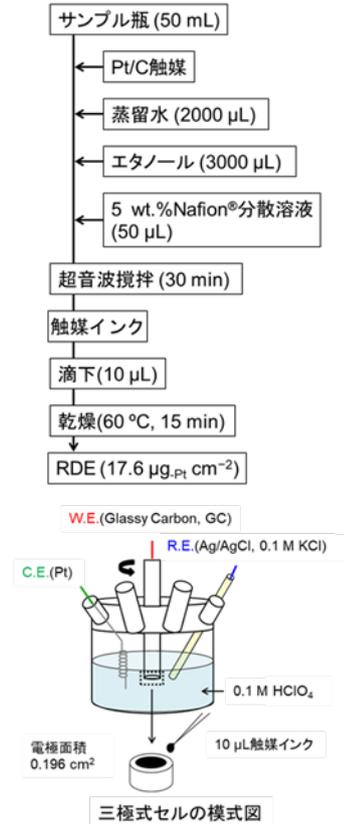


図32. 回転ディスク電極法 (RDE 法) による触媒の相対質量活性評価方法

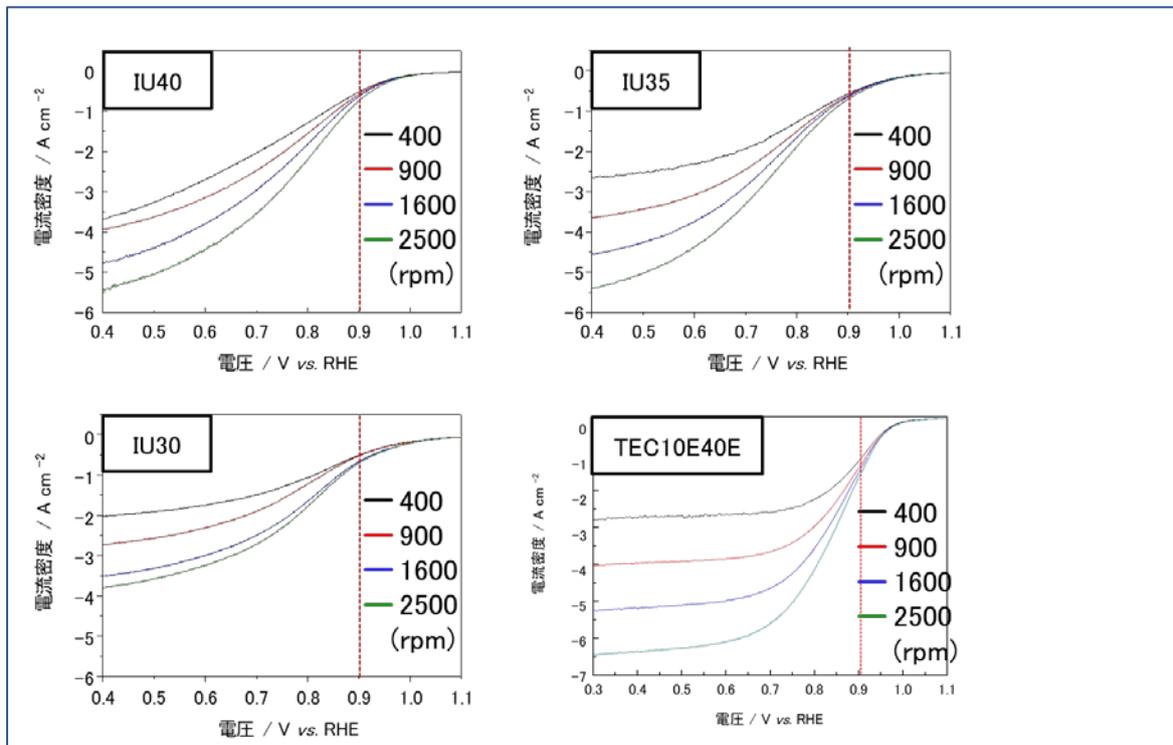


図33. RDE 法による LSV

- 各触媒について、電圧 0.9 V vs. RHE の各回転数に対して Koutecky-Levich プロット(K-Lプロット)をとり、触媒の ORR 質量活性を求めた。

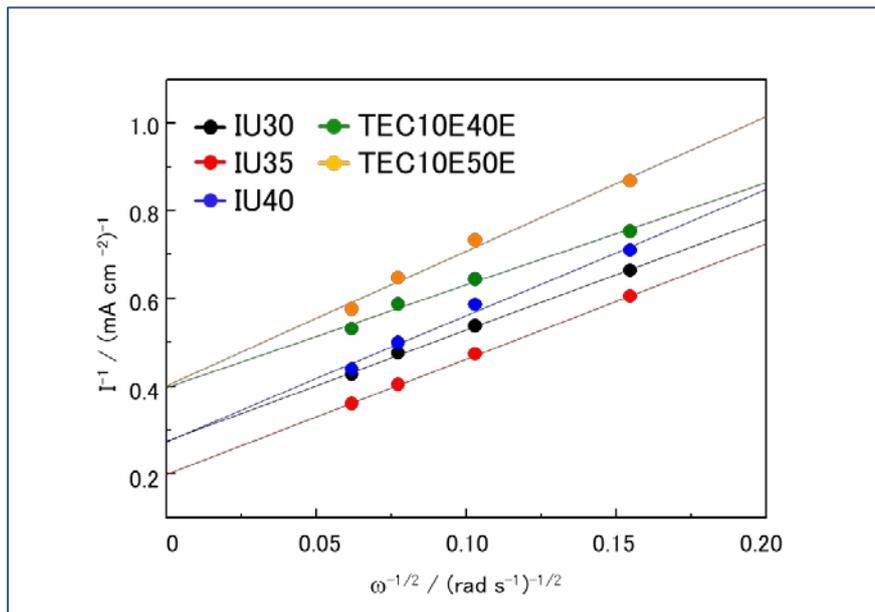


図34. RDE 法による ORR 活性評価-K-L プロット-

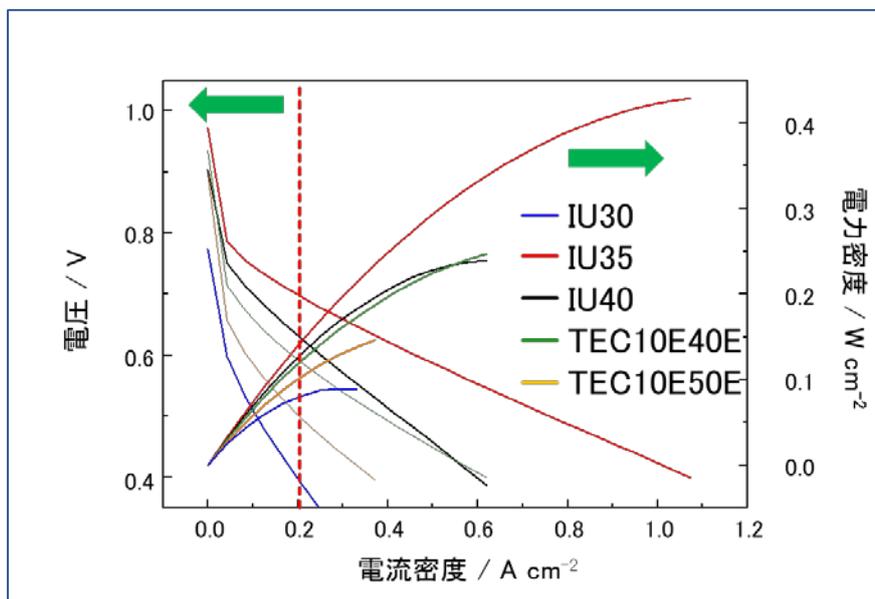


図35. MEA を用いた評価法による ORR 活性評価-I-V 曲線-

- MEA を用いた評価法による ORR 活性評価(0.2 A cm^{-2} の電圧)は、合成した触媒の間で十分に大きな差があることが示される。

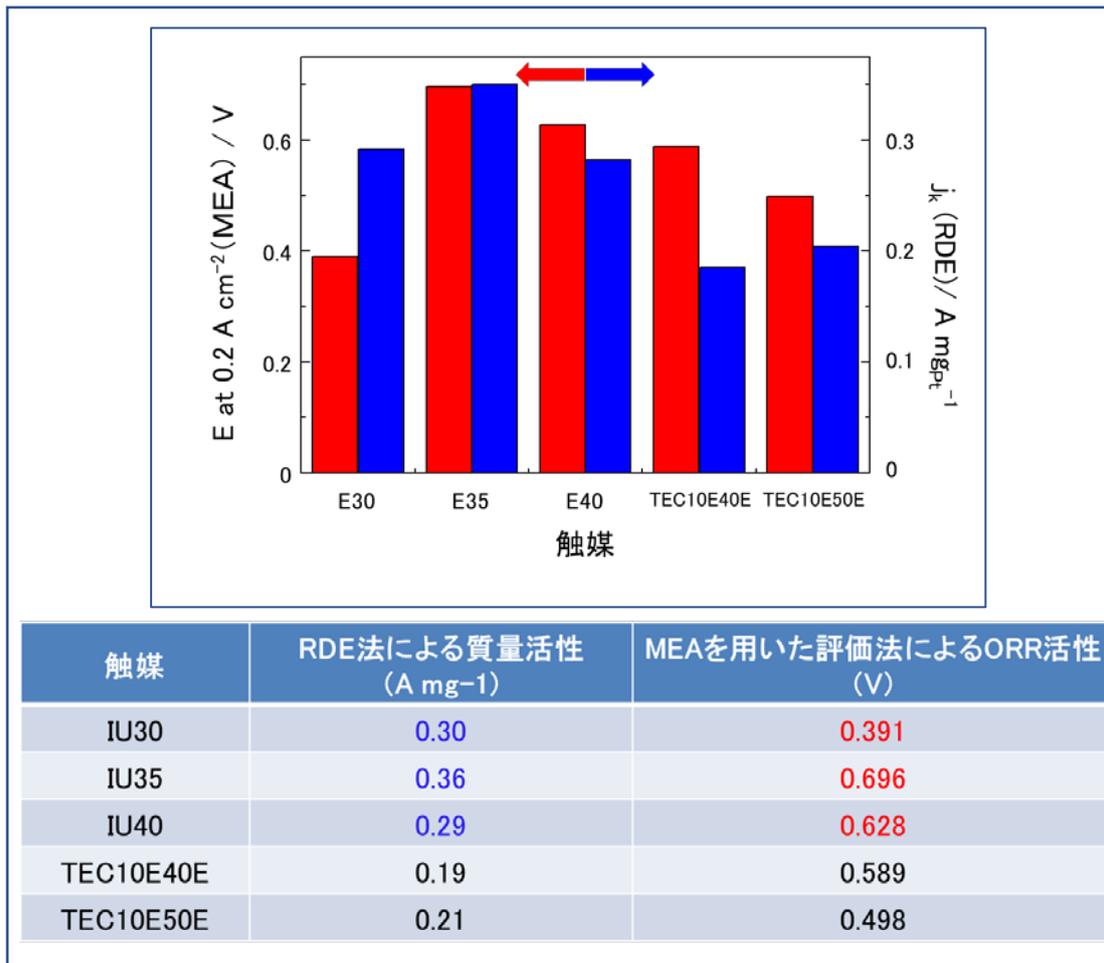


図36. それぞれの評価法によるORR活性評価

得られた知見

- RDE法によるORR質量活性は、Pt含有率を変えて合成した触媒の間では活性の差がほとんどみられなかった。
- MEAを用いた評価法によるORR活性評価は、Pt含有率を変えて合成した触媒の間で活性が大きく異なり、特にIU35は最も高いORR活性を示した。
- Pt含有率の異なるPt/C触媒におけるORR質量活性評価は、RDE法による質量活性にはほとんど差がなく、MEAを用いた評価法によるORR活性評価は大きく異なる。これは、Pt含有率がMEAを作製する際の白金利用率に大きく影響を与えるためと考えられる。
- Pt含有率を考慮したORR質量活性評価はMEAによる評価でなければならない。

【3】 20 g/バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ低白金触媒の多量合成法の確立

テーマ【1】、【2】の知見を踏まえ、担体を ECP600JD に絞り、担持量を 35wt% 固定で、1 g/バッチ→5 g/バッチ→10 g/バッチ→20 g/バッチの調製を実施。

(3-1) 20 g/バッチの基準調製パラメーターレシピの獲得

1 g/バッチにおける「基本調製プロセス」及び「基本パラメーターレシピ」の各パラメーター値をバッチ量に応じた5倍、10倍、20倍とする事での触媒調製の実施と触媒性能評価の実施を通じて20 g/バッチの基準となる調製パラメーターを見出す。

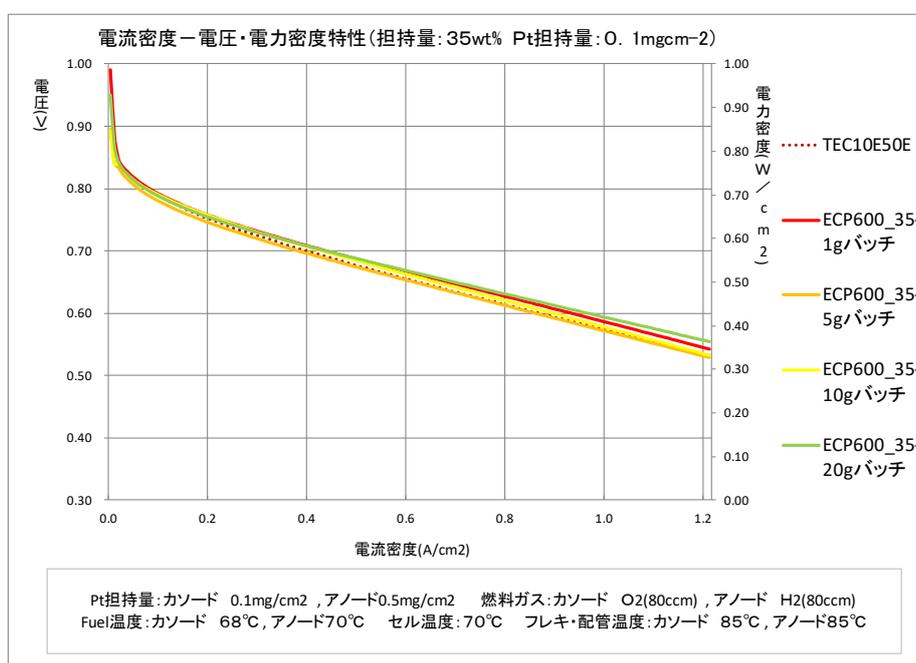


図37. 各バッチ量調製触媒のI-V 特性グラフ

得られた知見

- バッチ量の増量に合わせ、1 g/バッチの基準調製プロセスのパラメーターをバッチ増量に合わせ、5倍、10倍、20倍と等倍する事で1 g/バッチ、5 g/バッチ、10 g/バッチ、20 g/バッチとも同一のI-V 特性が得られる。パラメーターレシピをバッチ量の倍数に合わせて増加させることで1 g/バッチと同様の性能で調製できる。

(3-2) 多量合成における調製パラメーター変更の影響

5 g/バッチ、10 g/バッチにおいて、テーマ【1】、【2】の知見を踏まえ、同様に同一割合でパラメーターレシピを変更し、1 g/バッチと同様の結果が得られるか確認し、その

傾向から20 g /バッチの調製パラメーターを見出す。

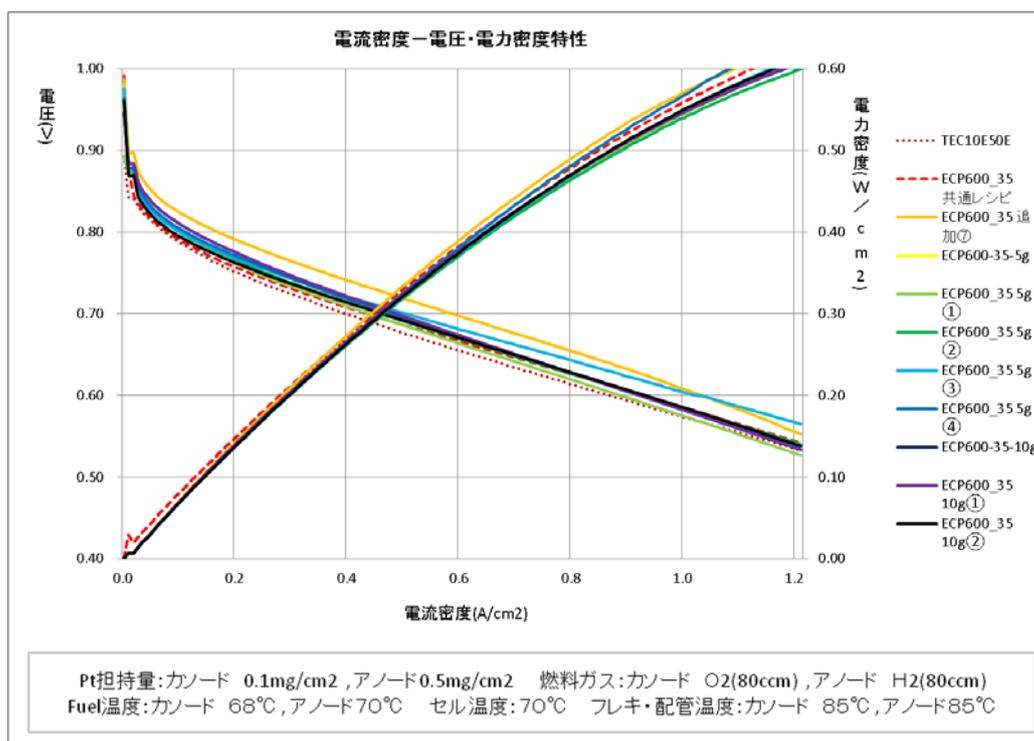


図38. パラメーター変更による調製触媒のI-V 特性グラフ

得られた知見

- 1 g /バッチと同様に各パラメーターレシピを変更しても、I-V 特性性能は再現できた。
- 取得したエタノール還元法の調製プロセス及びパラメーターレシピは触媒性能の再現性に優れており、一定の条件下でパラメーターレシピを変更しても所定の性能、物性を持つ触媒を調製できることが確認出来た。
- 初期基準パラメーターレシピを一定の条件で変更することで、多量合成の調製パラメーターレシピも見いだせる。1 g /バッチの最適パラメーターレシピを基準に調製量を増加させたときの傾向から20 g /バッチの最適レシピが導き出せる。

(3-3) 多量合成における調製プロセスの変更による影響

5 g /バッチ、10 g /バッチにおいて、テーマ【1】、【2】の知見を踏まえ、同様に調製プロセスの変更、短縮により調整を実施し、1 g /バッチと同様の結果が得られるか確認すると共に、20 g /バッチの最適プロセスを見出す。

還元時間	バッチ量		金属表面積 m ² /g	平均粒子径 nm	X線平均粒子径 nm	電圧 (V)	
						0.2A/cm ²	1.0A/cm ²
ECP600JD-35共	5g		85.653	3.266	1.654	0.766	0.602
ECP600-35追加⑦	5g		91.493	3.054	1.732	0.776	0.594
ECP600-3595°C	5g		83.341	3.356	1.755	0.767	0.593
ECP600JD-35共	10g		89.383	3.130	1.905	0.773	0.580
ECP600-35追加⑦	10g		—	—	—	—	—
ECP600-3595°C	10g		90.386	3.095	1.831	0.773	0.558

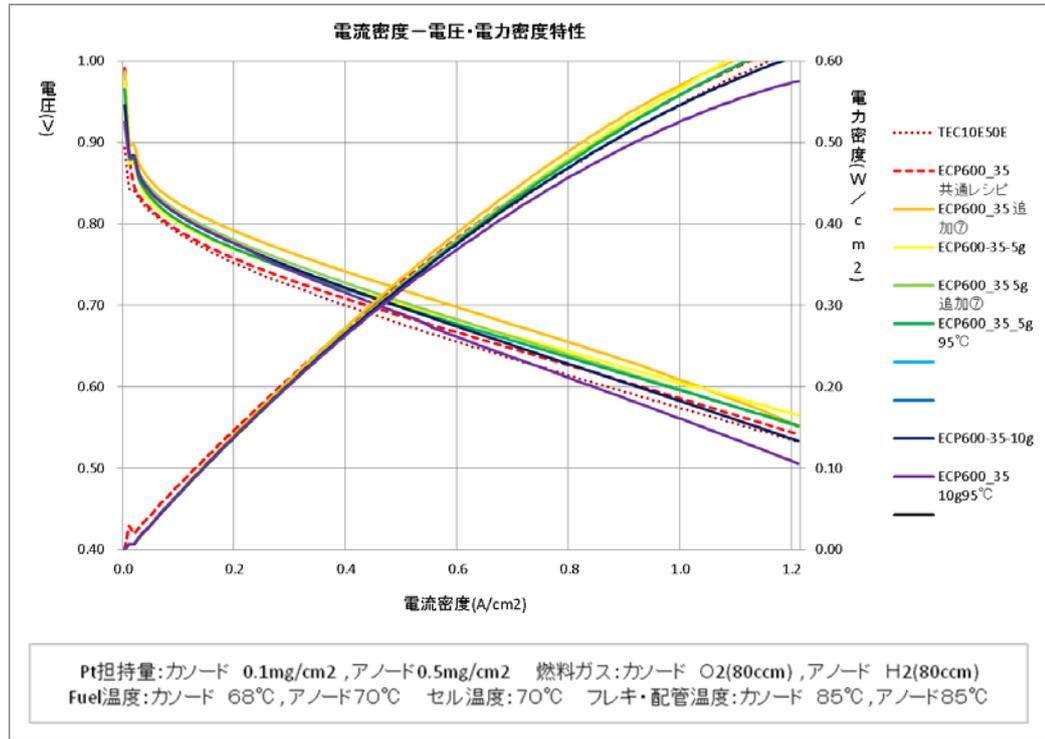


図39. 調製工程短縮により調製した触媒の物性とI-V特性グラフ

得られた知見

- 1 g/バッチと同様、基本調製プロセスを変更した調製プロセスに於いても、還元は十分に行われている。また、同時に調製プロセスのパラメーター値を変更しても Pt 粒子径・Pt 分散度、Pt 表面積は同一性が見られた。
- I-V 特性に於いても MEA の作製バラツキを考慮すれば再現性は取れている。
- バッチ調製量を増加しても、基本調液プロセスから、常温攪拌プロセス、分散攪拌プロセスの削減は、Pt/C 触媒の物性に大きな影響は与えない。また、触媒特性にも大きな影響を与えていない。エタノール還元法により一定条件化で、触媒物性及び触媒特性は制御されている。
- 調製プロセスの一部を削減或いは短縮することで、20 g/バッチに於いても、調製プロセス時間を短縮することが可能である。

(3-4) 触媒調製プロセスの調製時間の短縮

加温還元プロセスに於いて、バッチ調製量の増加により攪拌還元時間は「基本パラメータレシピ」を応用すれば長時間となる。触媒調製プロセスの調製時間の短縮を目指し、昇温還元時間を変更し、触媒調製を実施することで還元工程時間短縮を実現する。

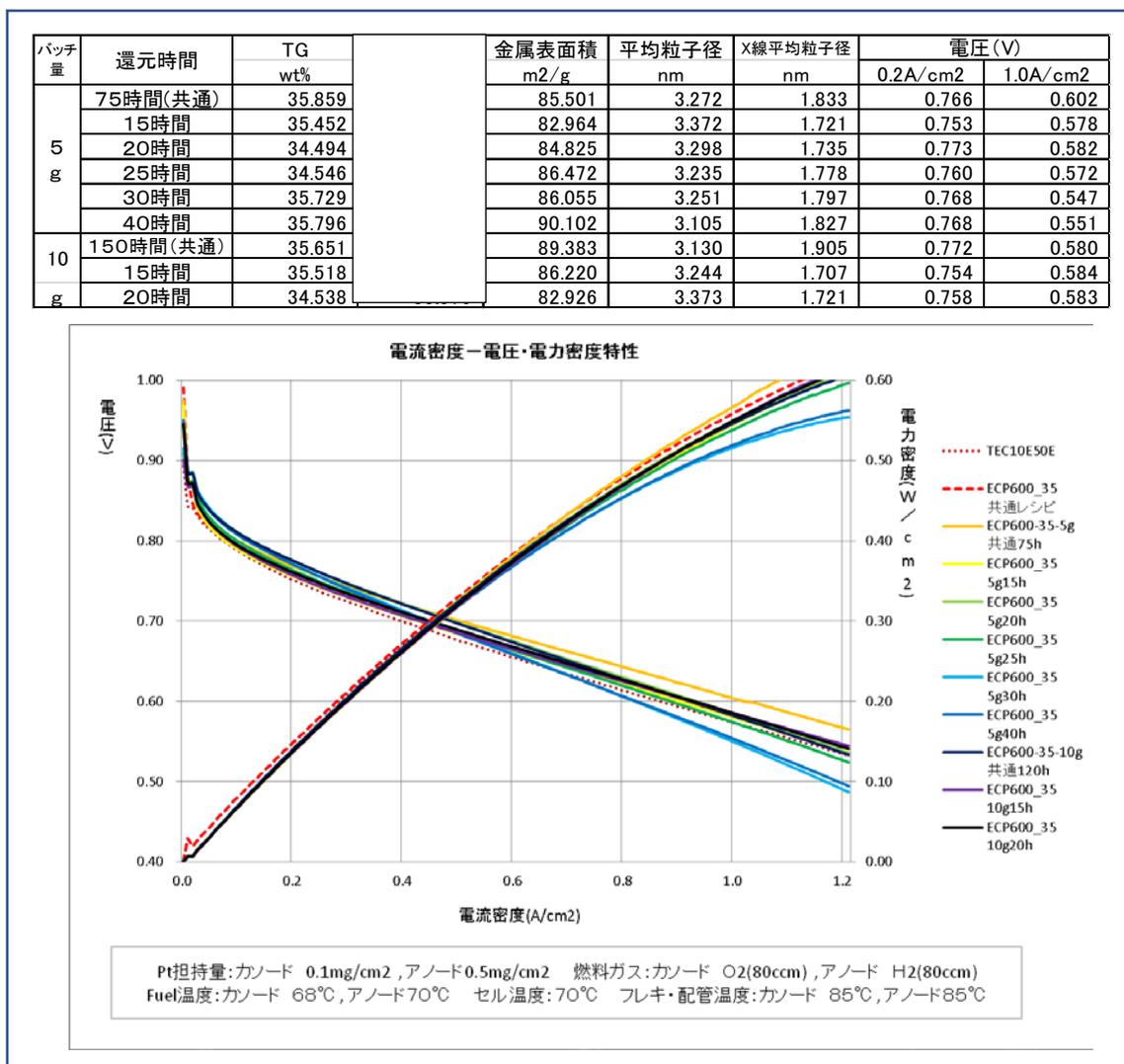


図40. 加温還元時間短縮により調製した触媒の物性とI-V特性グラフ

得られた知見

- 1 g/バッチと同様、加温還元時間を短縮しても、還元は十分に行われている。また、Pt 粒子径・Pt 分散度、Pt 表面積は同一性が見られた。
- I-V 特性に於いても若干のバラツキはあるが再現性は取れている。

- バッチ調製量を増加しても、一定の加温還元時間を確保することにより、Pt/C 触媒の物性に大きな影響は与えない。また、触媒特性にも大きな影響を与えていない。エタノール還元法により一定条件化で、触媒物性及び触媒特性は制御されている。
- 加温還元時間の短縮により、20 g/バッチに於いて調製プロセス時間を大幅に短縮することが可能となる。

(3-5) 20 g/バッチの調製と特性の再現性

(3-1) から (3-4) で獲得した最適調製プロセスと最適パラメーターレシピによる 20 g/バッチの調製と特性の再現性を検証した。

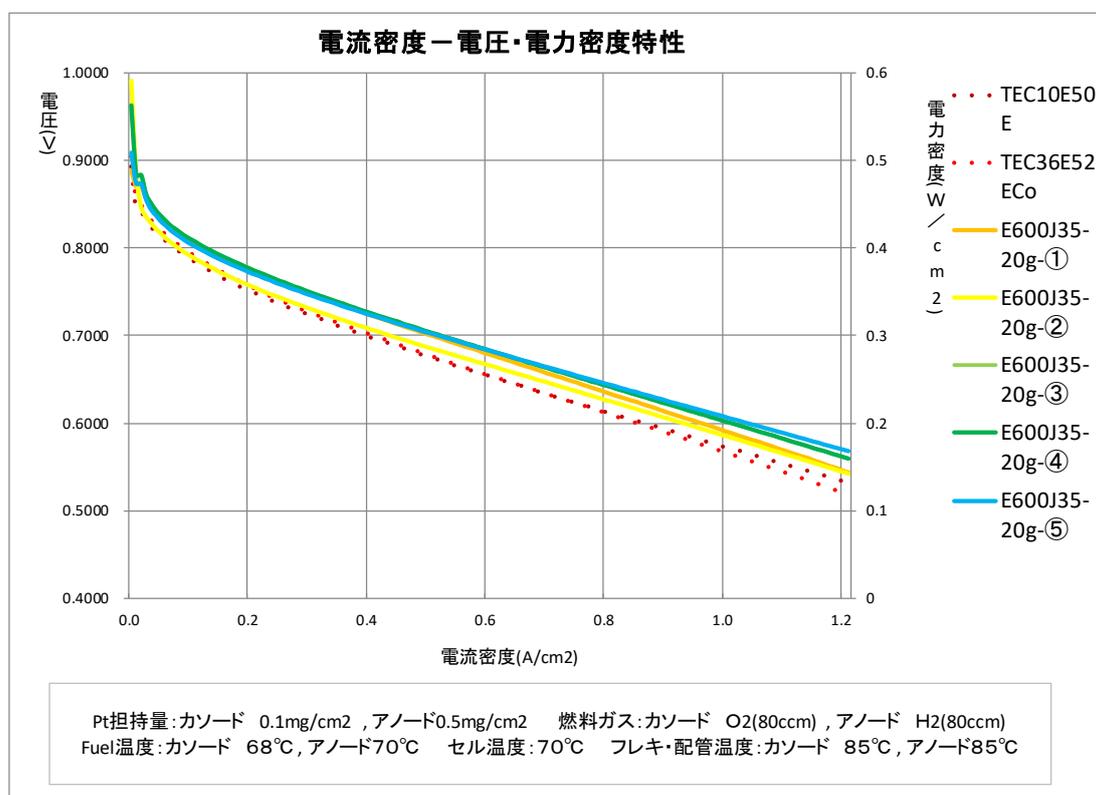


図41. 20 g/バッチ調製触媒のI-V 特性のと再現性

最終章 全体総括

○研究開発成果

【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定

【1-1】触媒使用量の1/3量を目指したPt粒子の粒子径の最適化と均一化の開発

エタノール還元法を用いたPt/C触媒の調製に於いて、最適調製プロセス及び各バッチ量に於ける最適パラメーターレシピを獲得し、触媒粒子の粒子径の最適化と均一化を確立した。

【1-2】触媒使用量の1/3量を目指した担体構造の最適化と担体の選定

比表面積の異なるカーボン担体を用いてPt/C触媒を調製し、性能比較をすることで最適なカーボン担体を見出した。Pt/C触媒の炭素担体には、比表面積が高く、平均粒子径が小さい場合、優れたPt/C触媒活性を示すことが判明した。

【1-1】、【1-2】の成果により、市販触媒TEC10E50E（リファレンス）との比較で、Ptの単位面積当たりの担持量が1/2量でも同等性能を出すPt/C触媒を開発した。また、電圧-電流密度特性の電位差から酸素還元反応の速度定数の比は3倍以上になり、理論的には1/3Pt量を実現する可能性を見出した。

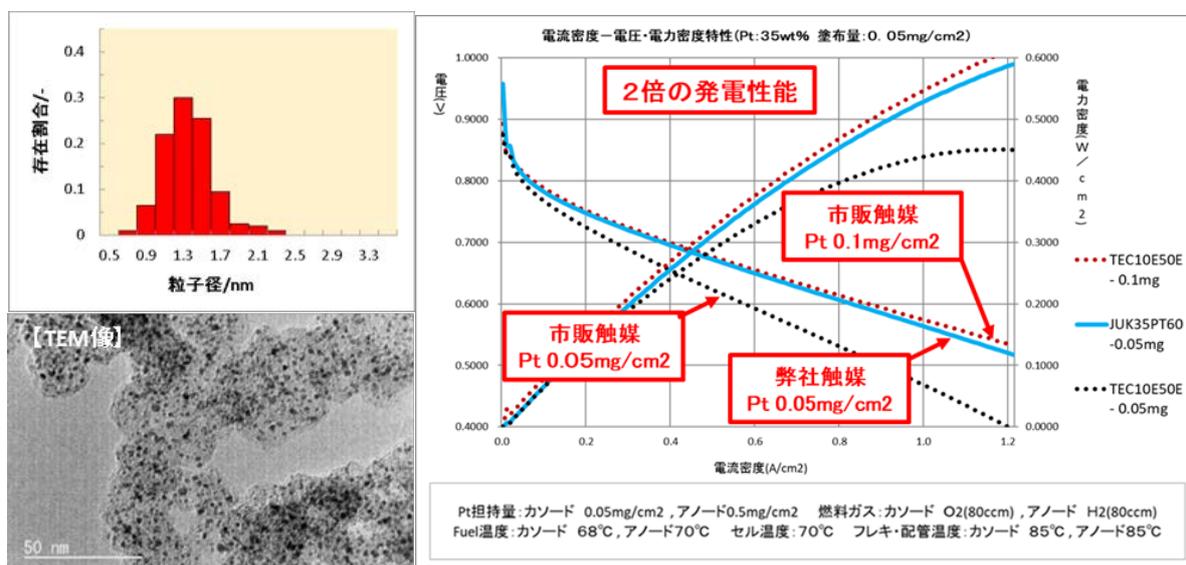


図4.2. 粒子径分布図とTEM像及び) I-V特性比較グラフ

【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び燃料電池用膜電極接合体 (MEA) による酸素還元反応 (ORR 活性) の評価法の確立

【2-1】出力4.2Kw/1gPtを実現するエタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化

カーボン担体の最適化に併せ、各調製プロセスパラメーターレシピ条件を変え、Pt/C 触媒の調製を実施し、TEC10E50E（リファレンス）との性能比較により更に高活性な Pt/C 触媒調製の最適パラメーターレシピを獲得した。また、低白金領域でも機能を発揮する Pt 担持量 35wt%の最適値を見出した。併せて再現性も含めプロセスを確立した。【1】の成果と併せ4. 2Kw/1 gPt を実現した。

【2-2】出力4. 2Kw/1 gPt を実現する燃料電池用膜電極接合体（MEA）による酸素還元反応（ORR活性）の評価法の確立

調製した Pt/C 触媒のORR活性評価をRDE法及びMEAを用いた測定の両方法による評価により、RDE法では Pt 含有率を変えて合成した触媒の間では活性の差がほとんどみられなかった。MEAによるORR活性評価は、Pt 含有率を変えて合成した触媒の間で活性が大きく異なった。その違いを明確にし、MEAによるORR活性評価を明確にした。

触媒名	触媒担持量 (mg _{Pt} cm ⁻²)	RDE法による 相対質量活性	MEAを用いた評価法 によるORR活性
A	0.106	1.6	0.628
B	0.101	1.4	0.696
C	0.100	1.5	0.391
D	0.099	1.0	0.498
E	0.098	0.47	0.589

図4.3. RDE法及びMEAによるORR活性比較表

【3】20 g/バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ低白金触媒の多量合成法の確立

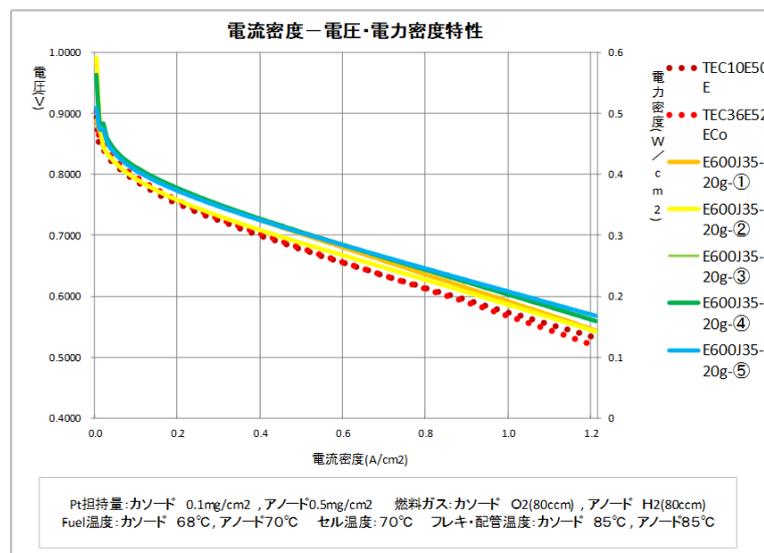


図4.4. 20 g/バッチ調製触媒の電流密度—電圧特性（I-V 特性）再現性グラフ

各プロセスパラメーターレシピのそれぞれのバッチ処理量による比率と影響を把握しながら、1 g/バッチ、5 g/バッチ、10 g/バッチ、20 g/バッチとバッチ処理量を増加させ調製した。各バッチに於けるレシピの制御を確実にし、均一なPtナノ粒子（平均粒子径1.5 nm）を持つ品質が均一で高性能なPt/C触媒の20 g/バッチの調製技術を確立した。

○研究開発後の課題

【1】担体構造の最適化による触媒粒子の安定化と担体の選定

【1-1】触媒使用量の1/3量を目指したPt粒子の粒子径の最適化と均一化の開発

【1-2】触媒使用量の1/3量を目指した担体構造の最適化と担体の選定

共通する今後の課題として「触媒の高活性化による触媒使用料の低減による低白金化」が求められている。

（1-1）市販触媒 TEC1 OE5 OE（リファレンス）に比べ、Pt1/2量で同等の活性を持つPt/C触媒の開発に成功したが、市場は更なる高活性・高耐久性触媒を求めている。触媒の高活性化に向け「Pt+非貴金属触媒」が注目・研究されており、今後の課題と考えている

（1-2）高耐久性及び品質保証に関しては一定の成果を見ているが、継続した研究開発が必要である。

【2】エタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化及び燃料電池用膜電極接合体（MEA）による酸素還元反応（ORR活性）の評価法の確立

【2-1】出力4.2 Kw/1 gPtを実現するエタノール還元法による触媒調製法の開発と白金担持量の最適化

【2-2】出力4.2 Kw/1 gPtを実現する燃料電池用膜電極接合体（MEA）による酸素還元反応（ORR活性）の評価法の確立

（2-1）最適白金担持量は炭素担体によりそれぞれ違う結果を得ている。炭素担体の物性最適化に向けた熱処理などの後処理についての研究開発が必要である。

【3】20 g/バッチ連続処理を可能にする均一な白金ナノ粒子を持つ低白金触媒の多量合成法の確立

（3-1）事業化に向けて、バッチ調製に於いては1バッチの調製量を更に増加させる必要

がある。バッチ調製量の違いに伴う調製プロセス、パラメーターレシピの最適化は今後も研究開発を進め確定していく。また、調製工程の自動化も重要な研究開発課題である。

○事業展開

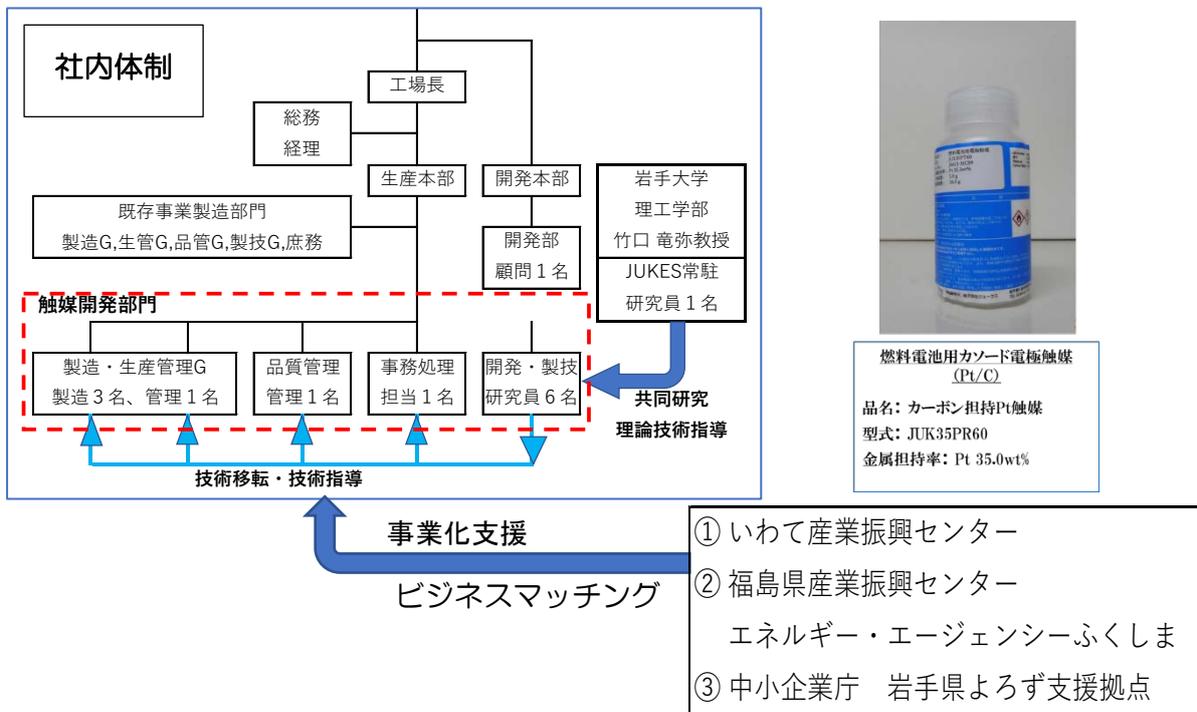
【研究開発に係る製品】

本研究開発で【燃料電池電極用触媒の低白金化】の技術を確認し、併せて量産を見込んだ工業的な【多量合成技術】を実現し、【燃料電池電極用 Pt/C 低白金触媒】の製品化を実現する。触媒の利用先として【自動車用燃料電池】や【家庭用燃料電池】、【業務用定置型燃料電池】が主な市場で、その事業規模は大きい。その他にも低コストなモバイル電源としての燃料電池も実現できるなど、コストダウン可能な広い燃料電池システムに応用できる。

最終目標は燃料電池自動車の低白金化電極触媒の製品化であるが、本研究開発の技術的波及効果として家庭用燃料電池の空気極（カソード極）触媒にも先行応用でき、当面の主要な製品として次の二つの触媒の製品化を実現する。

- (1) 定置型燃料電池（家庭用、業務用）の空気極（カソード極）用 Pt /C 低白金触媒
- (2) 自動車燃料電池の電極用 Pt/C 低白金触媒

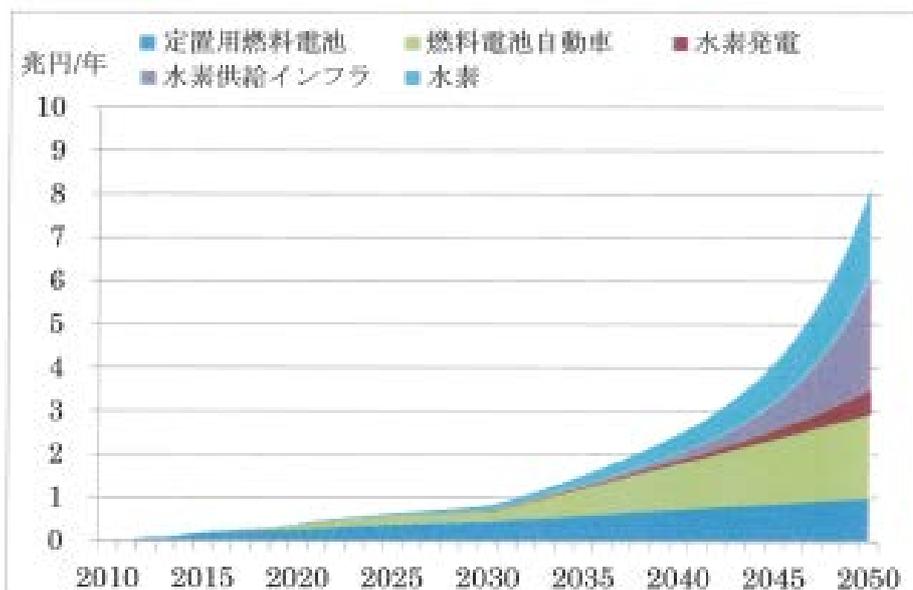
【研究開発の社内体制】



燃料電池用カソード電極触媒 (Pt/C)
品名: カーボン担持Pt触媒
型式: JUK35PR60
金属担持率: Pt 35.0wt%

【水素・燃料電池関連の市場規模】

図表 我が国における水素・燃料電池関連の市場規模予測



【出典】日本エネルギー経済研究所

「図表の市場規模予測」に見られるように、「定置用燃料電池」、「燃料電池自動車」併せての市場規模は、2030年で凡そ8000億円、2040年では2兆円規模の大きな市場である。

【事業化までのスケジュール】

- (1) すでにサンプル出荷をしている【アノード触媒 (Pt-Ru/C 触媒)】に関しては、「市販触媒の1/2量以下の白金使用量で市販触媒と同等以上の性能を発揮する」。この優位性により家庭用燃料電池メーカーをターゲットに、早期の事業化を実現する。
- (2) 本事業に於ける「カソード触媒 (Pt/C 触媒)」に関しては、「市販触媒の1/2量以下の白金使用量で市販触媒と同等以上の性能を発揮する Pt/C 触媒」の実現により、先行するアノード触媒と併せ定置型燃料電池向けに2020年度にはサンプル出荷。これによるメーカー性能評価を得て、2021年度には製品出荷を達成し事業化を実現する。更に継続して高性能・低白金化の開発を進め、2023年度には自動車向けの商品化を実現する。

【事業化の取り組み】

- (1) 市場ニーズは製品の耐久性確保、及び材料使用量の削減（中でもPt使用量の削減に

よるコストダウン)が重点課題であり、他社の最新技術開発状況を注視しながら追加研究開発・製品化を推進し、事業化を実現する。研究開発の方向性は川下ユーザーの燃料電池設計者のヒアリングからニーズに合致している。

(2) 実用化に向けて先行展開している燃料極(アノード極)触媒のサンプリング出荷の販路を強みに、空気極(カソード極)触媒の低白金化技術の事業化の実現性は高く、定置型燃料電池メーカーへサンプル出荷も含めアプローチを強化する。

(3) 低白金化電極触媒の技術の優位性を持って、自動車業界有力企業とも共同研究の可能性を探り、実用化を加速させる。今後の事業化に向けて、開発触媒の優位性を売り込むため展示会の出展、また燃料電池メーカーの設計者への直接紹介など、積極的に増やしていく。

(4) NEDO プロジェクトへの触媒サンプルの提供と性能評価により、性能評価データの信頼性を確保する。

(5) 産総研福島再生可能エネルギー研究所など、第三者機関による触媒の性能評価を進め、性能の信頼性を上げる。

(6) 「産総研福島再生可能エネルギー研究所」「中小機構東北」「東経連ビジネスセンター」「いわて産業振興センター」「福島県産業振興センターエネルギー・エージェンシーふくしま」等、支援機関への事業化支援の依頼を継続して進める。

【補助事業の成果に係る知的財産権等について】

エタノール還元法はよく知られた方法であり、その方法の基本的な技術は、既に色々多方面で公開されており、特許性は少ない。しかしながら、触媒調製技術は最先端技術であり、ノウハウの漏洩は重大な問題であり、取得した触媒調製技術については重要なノウハウとして機密保持の管理をしていく。