NEDO水素・アンモニア成果報告会2025

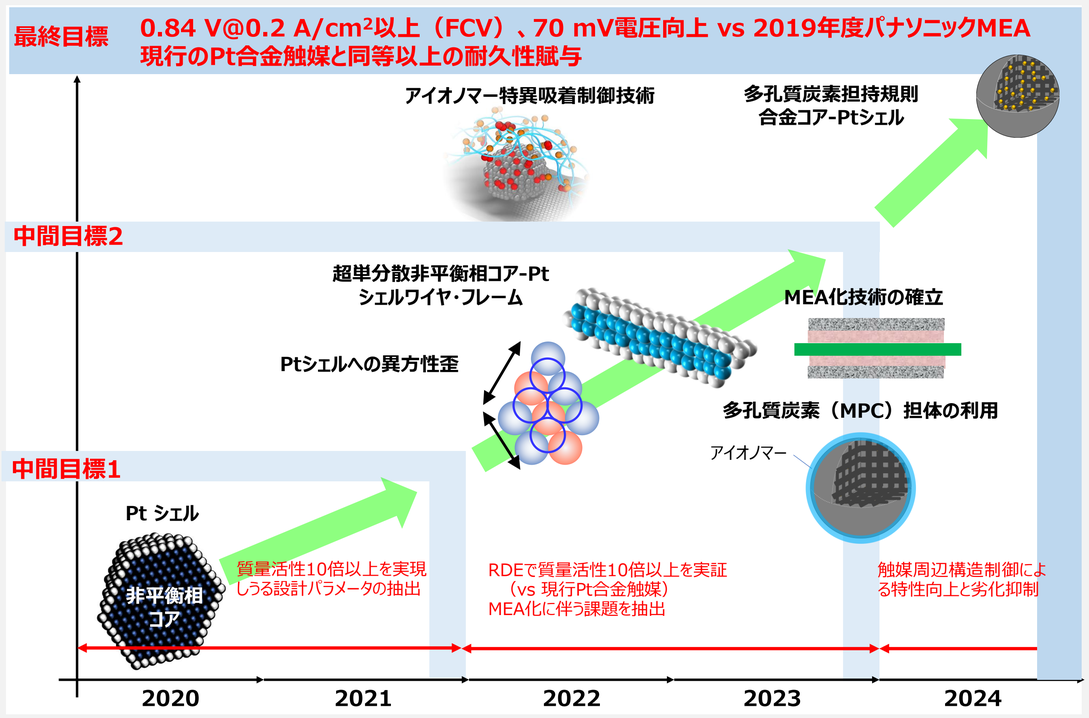
発表No.P2-32

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

団体名：京都大学・岩手大学・物材機構・パナソニック

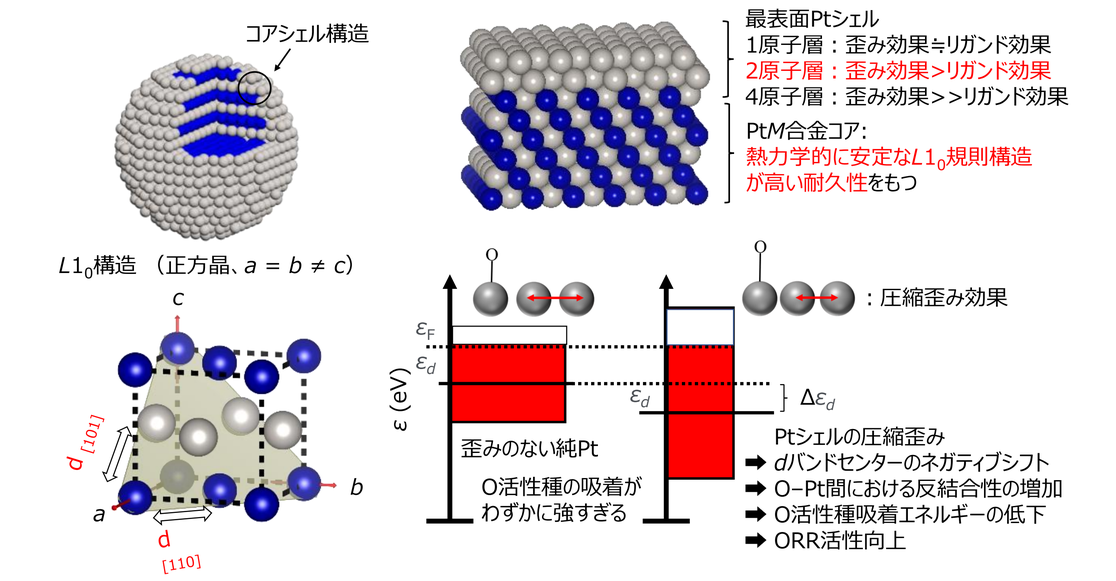
発表日：2025年7月16日

背景・目標・コンセプト



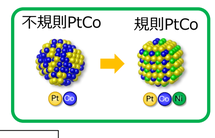
■目標達成に向けたアプローチ：球状規則合金ナノ粒子

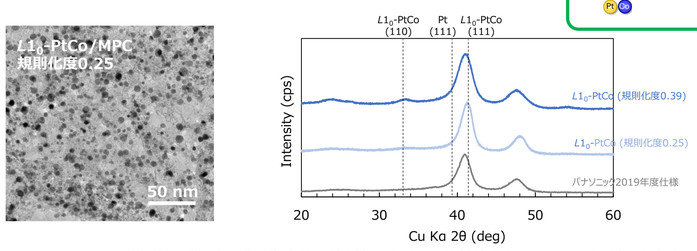
○ **二元系から三元系へ：**コアシェル触媒における圧縮歪みの最適化による高活性化・高耐久化



顕著な成果

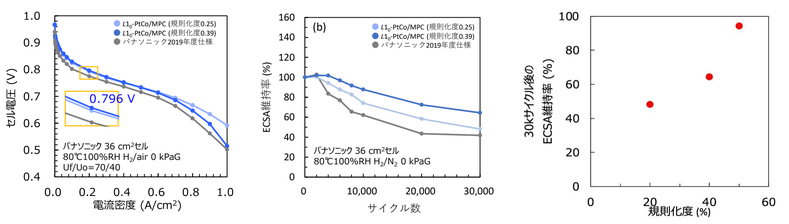
■ $L1_0$-PtCo(Ni)/MPCの規則化度が触媒活性・耐久性に及ぼす影響





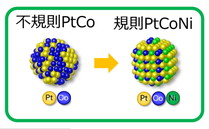
※ 触媒活性・耐久性の規則化度依存性を検討するため、比較的大きな5~6 nmナノ粒子を合成

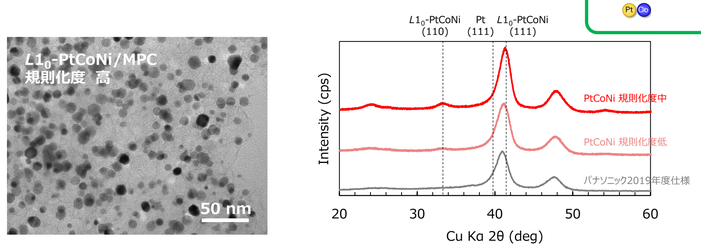
初期発電性能（MEA）　　負荷応答耐久試験におけるECSA維持率



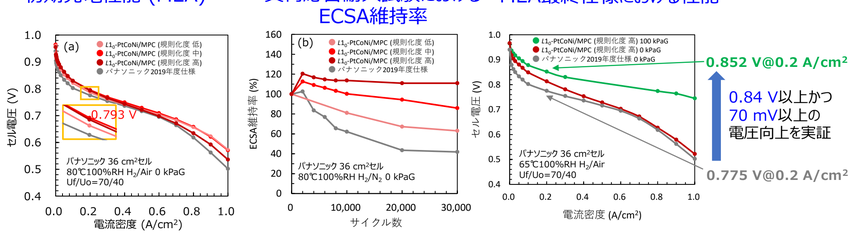
■ 二元系から三元系へ：$L1_0$-PtCoNi/MPC

※ 特許出願予定のため一部データ非公開

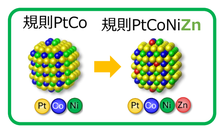


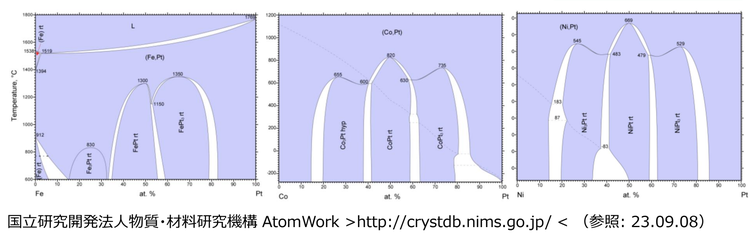


初期発電性能（MEA）　　負荷応答耐久試験における ECSA維持率　　MEA最終仕様における性能



■二元系から多元系へ：Zn添加による $L1_0$規則化度の向上





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）

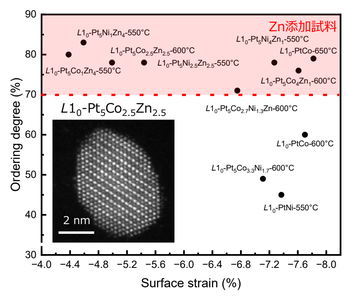
- $L1_0$→$A1$相転移温度　PtFe: 1300℃ >> PtCo: 820℃ > PtNi: 669℃
- $L1_0$→$A1$相転移温度は「粒径減少」や「1:1からの組成のずれ」でさらに低下
- $L1_0$-bct格子の体積　PtFe: 27.4 Å³ > PtCo: 27.0 Å³ > PtNi: 26.5 Å³

➡ 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。

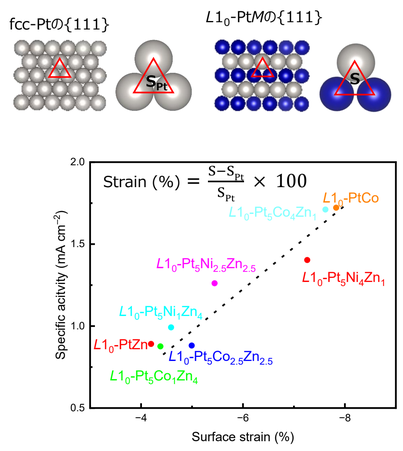
融点が低く、かつ安定な$L1_0$-PtZnを形成するZnを添加
➡ 原子拡散を低温で誘起 ➡ 低温で規則化

○ **Zn添加による$L1_0$規則化度の向上**

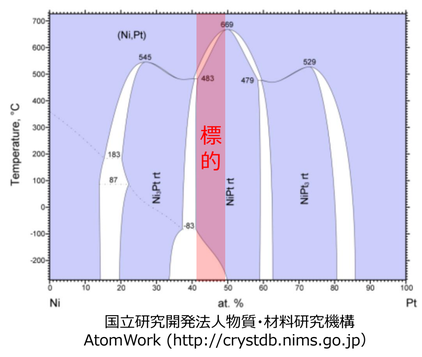
少量（10%）のZn添加により、格子定数を極力大きくすることなく（ORR比活性を維持したまま）規則化度が向上
➡ ECSAおよび耐久性の向上が期待



○ **圧縮歪みと比活性の相関**



■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



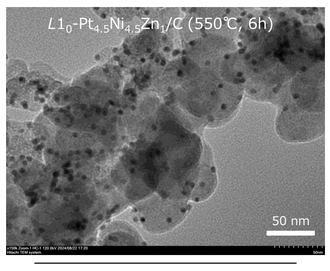
国立研究開発法人物質・材料研究機構 AtomWork (http://crystdb.nims.go.jp)

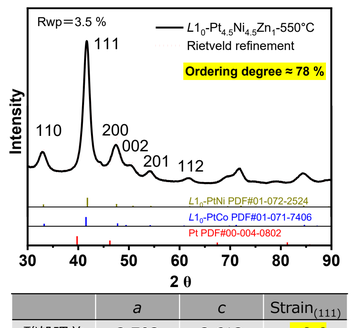
格子体積の低減は M（Co and/or Ni）を多く含む非化学量論組成で期待できる

【懸念点】
$L1_0$→$A1$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

○ **Pt–Ni–Zn**



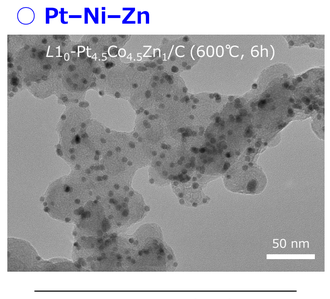


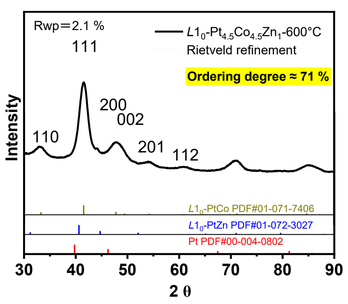
$Pt_{45}Ni_{45}Zn_{10}$ (at%)	Pt	Co	Ni	Zn
酸処理前	45.9	0	44.6	9.5
酸処理後	58.1	0	36.5	5.4

	a	c	$Strain_{(111)}$
酸処理前	2.703	3.612	−8.6

➢ $L1_0$-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

○ **Pt–Ni–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				

	a	c	$Strain_{(111)}$
酸処理前	2.692	3.668	−8.2

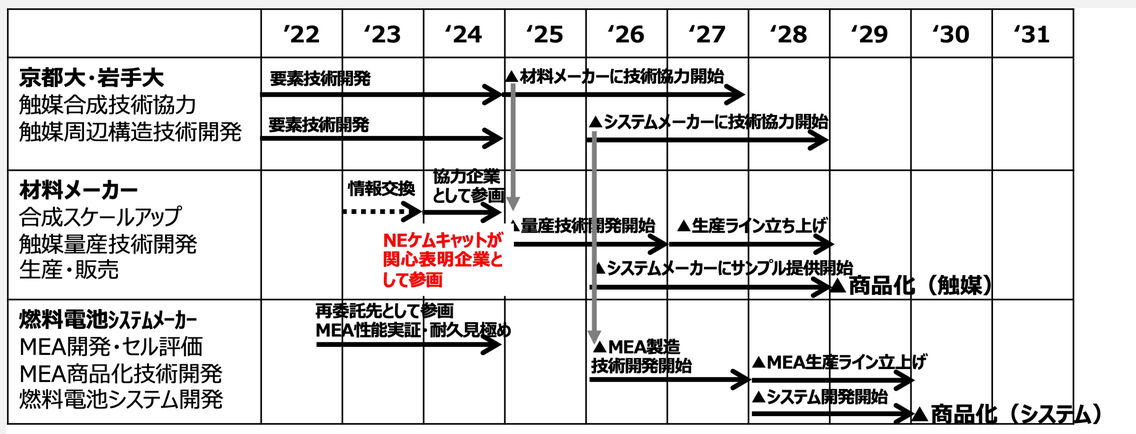
➢ $L1_0$-PtCo（−8.2%）と同等の圧縮歪みと規則化度
⇨ Zn添加効果はPt–Ni系でより顕在

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 V@0.2 A/cm²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。

実用化・事業化の見通しと課題

○事業化想定線表



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