

事業概要

期間：2020年7月～2025年3月

1. 最終目標

目的：FCCJから提案されている2040年目標を目指すため、高電圧および高出力密度を実現するカソード触媒、さらにそれらを利用したMEAのコンセプトをメカニズムベースで構築し、そのための設計法を確立。

2. 研究目的

カソード触媒

・酸素還元反応 (ORR)活性向上
・Pt酸化被毒抑制

→

・カーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒
・高活性表面・高表面積の設計開発

カーボンフリー触媒層によるMEA

・酸素拡散性向上
・水管理
・ロードサイクル耐久性・起動停止耐久性向上

→

・三相界面、及び触媒層構造制御
・ナノ粒子連結構造＋カーボンフリー触媒層による高耐久化

3. 本事業における顕著な成果

・触媒構造の切り分けを行い、カーボンフリー及びナノ粒子連結構造がORR表面比活性の向上に寄与する可能性を示唆。評価解析PFと連携し、ナノ粒子連結部の精密構造解析。

・電位を組み込んだDFT計算手法を新たに構築し、高電位での水によるPt酸化被毒挙動を解析。合金化によるPt酸化被毒抑制の効果を確認。

・ナノ粒子連結構造を持つ多孔ナノワイヤを開発。高い表面積と高いORR表面比活性を両立し、市販Pt/Cより7~10倍高いORR質量活性を達成。

・3次元ねじれ構造を持つスピロビロフルオレンを導入した、高自由体積型（高ガス透過性）アイオノマー材料を開発。

・評価解析PFによるMEAの評価・解析結果を踏まえ、カーボンフリー触媒層の構造制御を行い、高電流密度域における発電性能を改善。

・ナノ粒子連結触媒を用いた高耐久MEAを実証。起動停止耐久性およびロードサイクル耐久性に関して、FCCJの最終目標を超える耐久性を実現。

本研究の提案概要

① 触媒開発

担体フリー白金系ナノ粒子連結触媒

高活性・高表面積
ナノ粒子連結ネットワーク

実験＋DFT計算
ナノインフォマティクス

速い酸素還元 水被毒抑制

高活性
＋水被毒抑制
触媒の設計

② 膜電極接合体(MEA)開発

カーボンフリー（担体フリー）触媒層

薄い触媒層
80%以上の空孔率

構造制御

カーボンフリー触媒層を用いたMEA

アノード | 電解質膜 | カソード

高電圧・高出力密度に向けたMEAの設計指針

① カーボンフリー白金系ナノ粒子連結触媒の開発

従来の触媒Pt/C

Ptナノ粒子
カーボン担体

× 低いORR活性
× 起動停止に伴うカーボン腐食（低い耐久性）

本グループ独自技術：
金属ナノ粒子連結構造*

金属ナノ粒子連結ネットワーク（高い導電性）

カーボン担体フリーORR触媒へ展開

*T. Yamaguchi, et al., Energy Environ. Sci., 2015, 8, 3545–3549. ACS Appl. Energy Mater., 2016, 1, 324–330. ACS Appl. Nano Mater., 2020, 3, 9912–9923. Nanoscale Adv., 2020, 2, 171–175. ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5, 13176–13188. J. Chem. Eng. Jpn., 2023, 1, 2197946. Jpn. J. Appl. Phys., 2024, 63, 4, 048002.

✓カーボンフリー超格子Pt₃-Co₁ナノ粒子連結触媒（熱処理法）

中空カプセル ナノ粒子連結 原子規則配列 (L1₂ fcc)

中空的Ptナノ粒子連結触媒

（評価解析PF）

*T. Yamaguchi, et al., ACS Appl. Nano Mater., 2025, 8, 3323–3332.

ECDSA & ORR活性

ECDSA (m²/g) MA Pt/C 400 °C 500 ° C 600 ° C

質量活性 (A/mg) Pt/C 400 ° C 500 ° C 600 ° C

比活性 (A/mgPt) Pt/C 400 ° C 500 ° C 600 ° C

ロードサイクル耐久性 (0.6 V ⇄ 1.0 V, 0.1 M HClO₄, 60 °C)

ECDSAの変化

質量活性の変化

比活性の変化

○ Pt/Cより10倍高いORR表面比活性

○ 負荷応答1万サイクル後もPt合金規則構造およびネットワーク構造を維持

課題

× ネットワーク化の熱処理時に粒径肥大が起こる (10 nm以上)
⇒ 低表面積

✓カーボンフリーPtコアシェルナノ粒子連結触媒 (Ptシェル連結法)

Ptシェル層形成

金属ナノ粒子/SiO₂ Ptシェル層(コアシェル)

高温処理を用いない触媒合成プロセス ⇒ 低Pt使用量・高表面積

Pd@Ptナノ粒子連結触媒

安定なネットワーク&コアシェル構造

ORR活性

質量活性 (A/mg) Pt/Pd atomic ratio

比活性 (A/mgPt) Pt/Pd atomic ratio

○ コアシェル型ナノ粒子連結触媒は、カーボンフリーと高表面積 (50 m²/g-Pt以上)を両立

課題 △ 比活性がPt/Cと比べ5倍程度。さらなる高活性化が必要

✓ナノ粒子連結構造を模倣した新しいナノ構造触媒

平滑Pt合金ナノワイヤ 多孔凸凹Pt合金ナノワイヤ

○ 高表面積と高いORR比活性の両立 ⇒ Pt/Cの7~10倍のORR質量活性

✓ORR表面比活性に及ぼす構造因子の切り分け

実験的アプローチ

(i) カーボン担持孤立Ptナノ粒子 (ii) カーボン担持Ptナノ粒子連結 (iii) カーボンフリーPtナノ粒子連結

ORR表面比活性

表面比活性の序列：(i) < (ii) < (iii)

カーボンフリーおよびナノ粒子連結構造がORR比活性の向上に寄与する可能性

計算的アプローチ (DFT計算)

Ptナノ粒子 (非連結) Ptナノ粒子連結

O₂, H₂Oの吸着エネルギーを比較

ナノ粒子連結 ⇒ 酸素・水の吸着弱

✓高い自由体積を有するプロトン伝導性ポリマー

捻じれた主鎖骨格

高い自由体積

*T. Yamaguchi, et al., Sustainable Energy Fuels, 2025, 9, 2022–2030.

✓高電位におけるPt酸化被毒の解析

電位を組み込んだDFT計算手法を構築

H₂O_{ads} H₂O_{des} H₂O_{ads}

Pt(111)表面へのH₂O吸着の電位依存性

純Pt(111)表面でのPt酸化挙動において、実験結果と同様の電位依存性を確認

合金化によるPt酸化被毒抑制の効果とPtリッチ層の厚みに対する依存性を確認

② カーボンフリーナノ粒子連結触媒を用いたMEAの開発

課題：× カーボンフリー触媒層の構造設計指針がない

✓カーボンフリー触媒層の構造制御

・三相界面：アイオノマー量、種類、状態

・シリカテンプレート形状・サイズの変更

✓カーボンフリー触媒層の耐久性 Pt₃-Co₁ナノ粒子連結をカソードに用いたMEA

80 °C、90 %での耐久性評価

起動停止

ロードサイクル

Pt/C-MEA：3,500サイクル後にECDSA保持率50%
開発MEA：100,000サイクル後もECDSA保持率ほぼ100%

Pt/C-MEA：約4,000サイクル後にECDSA保持率50%
開発MEA：100,000サイクル後のECDSA保持率約90%

ECDSAが50%以下となるロードサイクル数

起動停止・ロードサイクルの両方に対して、FCCJ最終目標を超えるECDSA保持性能

連絡先：東京科学大学 山口猛央
yamag@res.titech.ac.jp