

事業名：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／十四員環型活性点の高活性化・高密度化による革新的非白金触媒の研究開発
 発表者名：国立大学法人東京工業大学、国立大学法人静岡大学、国立大学法人熊本大学、旭化成株式会社

○事業概要

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

Directly convert the chemical energy from a fuel into electricity

High conversion efficiency!
High energy density!

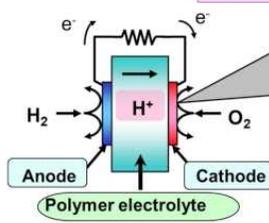
Application in automobiles!?



TOYOTA MIRAI
US\$57,400

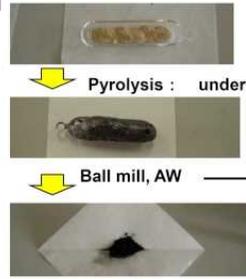
Pt catalyst is necessary to achieve a high enough reaction rate.
Especially cathode reaction is slow → High loading of Pt

Carbon-Based Catalyst



10 nm Carbon based catalyst

Our Material Synthesis



Pyrolysis : under N₂ or NH₃ flow, 600-1000° C

Ball mill, AW

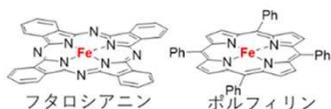
Synthesis of new carbon materials rather than surface modification

Many active centers?
High durability?

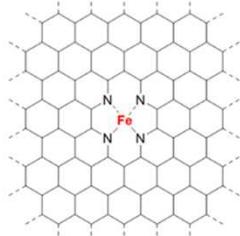
•Nabae et al, *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1400.
•Nabae et al, *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 11561

Non-Precious-Metal Catalyst is desired.

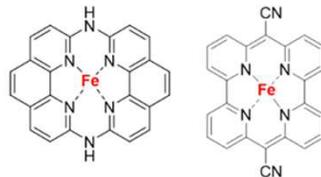
A: 生体酵素模倣型 (16員環型)



B: 熱処理型

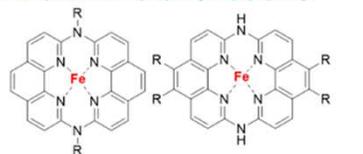


C: NEDO先導研究 (14員環型)



熱処理型の活性点をビルドアップ的に模倣

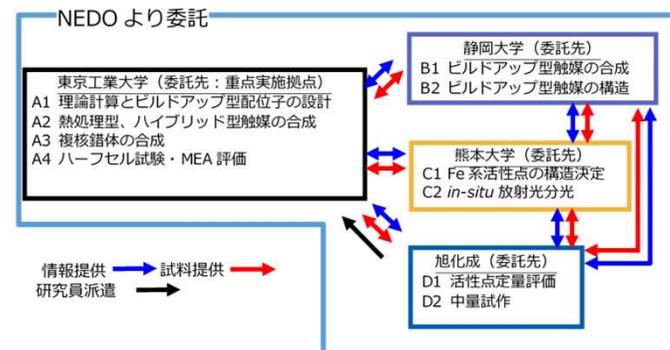
D: 本NEDO事業 (14員環型)



置換基で電子状態をチューニング



研究体制



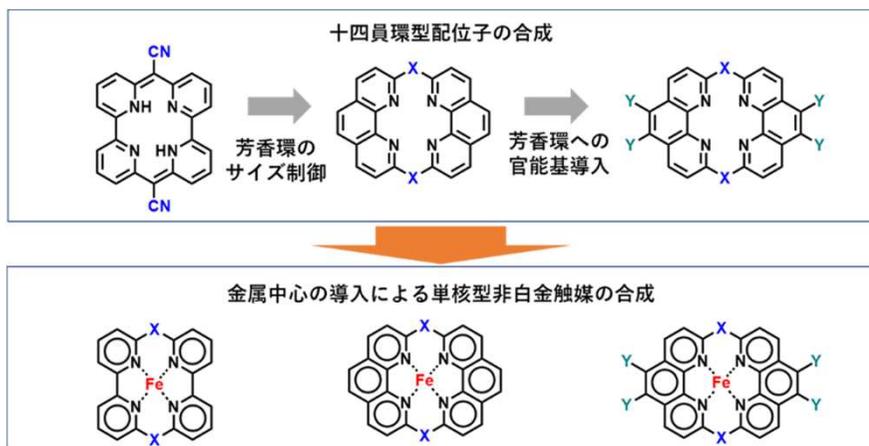
本事業では、固体高分子形燃料電池の製造コストを削減するために、空気極で用いられている白金触媒を代替できる、新規触媒材料の開発を行います。

最終目標 (2024年度末)	RRDEボルタンメトリーで1 mA cm ⁻² を与える電位が、2020年型熱処理触媒に対して120 mV以上向上していること。
中間目標 (2021年度末)	RRDEボルタンメトリーで1 mA cm ⁻² を与える電位が、2020年型熱処理触媒に対して60 mV以上向上していること。

連絡先：東京工業大学 難波江裕太
 E-mail:nabae.y.aa@m.titech.ac.jp

○成果ハイライト 1 : 新規錯体の合成と単結晶構造解析 (静岡大学、旭化成株式会社)

実施内容



様々な十四員環錯体を作製し、単結晶構造解析を実施する



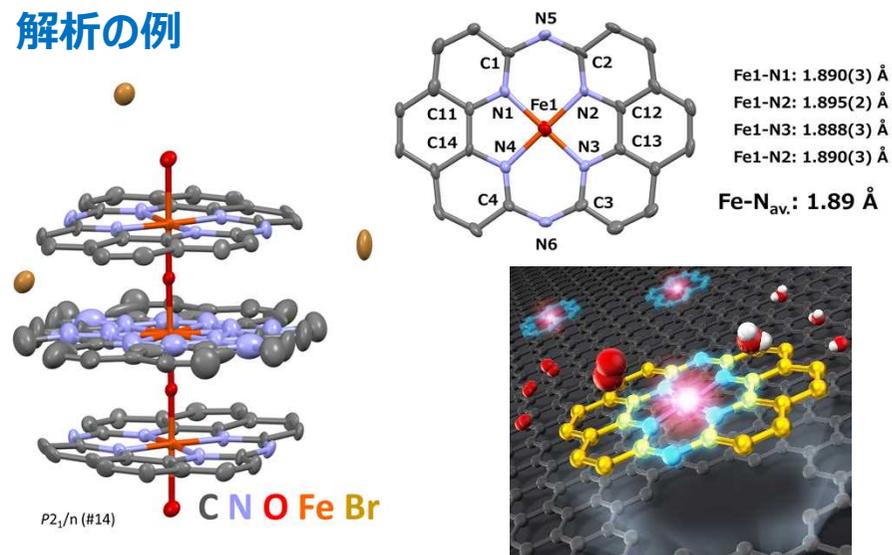
単結晶X線構造解析装置

中間目標 1 (2021年度末)

異なる「芳香環のサイズ」と「芳香環上の官能基」を持つ複数種の新規十四員環型配位子を合成していること。また、それらの配位子と金属塩との反応から、複数種の単核錯体型非白金触媒を合成していること。

新規十四員環型配位子あるいは単核錯体型非白金触媒について、少なくとも一種類の化合物について単結晶X線構造解析に成功していること。

解析の例



Moriya et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 20730 (2020).

最近の進捗

・上記配位子からなる新規錯体の単離と構造決定に成功。

反応前



反応後



・新規配位子1種類を合成。小ロットの実験で単離が可能であることを確認。

○成果ハイライト2：十四員環Fe錯体の安定性評価（東京工業大学、静岡大学、熊本大学、旭化成株式会社）

錯体を炭素担体に含浸担持

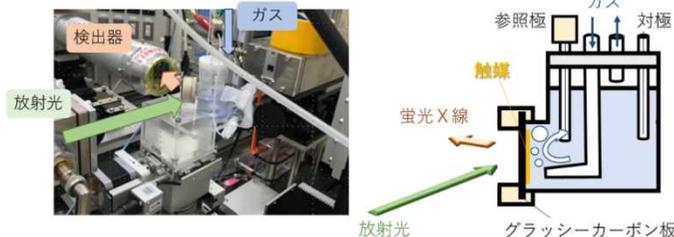
Complex 2 20.8 mg, H₂O 200 mL
 ↓
 50°Cで攪拌、溶解（少し濁ったうすい青黄色）
 ↓
 ← Ketjen black 51.2 mg
 ↓
 超音波で分散、50°Cで攪拌1時間
 ↓
 ろ過、洗浄
 ↓
 110°Cで乾燥

Fe complex/CB

※比較のためにFeフタロシアニン（FcPc）を濃硫酸中で含浸担持した触媒も作製した。

Alsudairi et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 2881 (2017)

in-situ XAFS測定

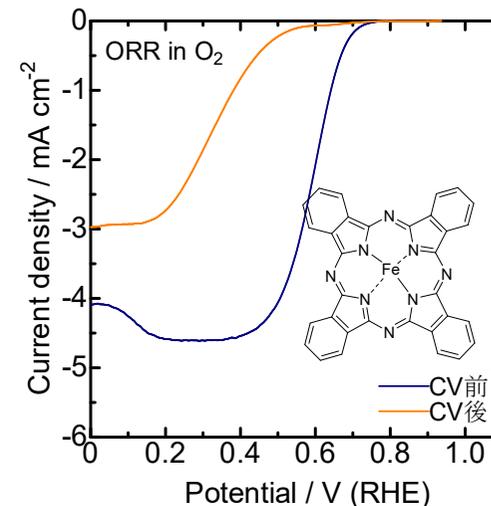
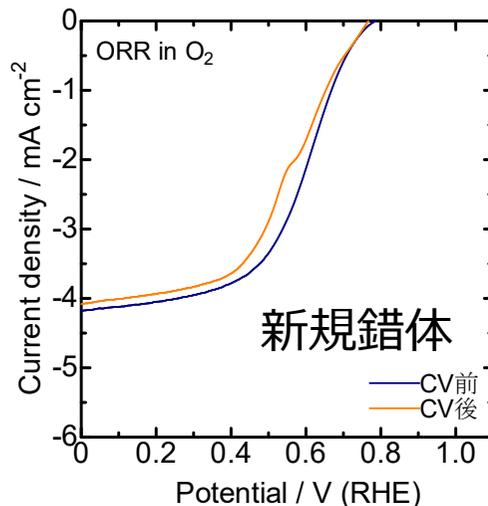


in-situ XAFS, RDE測定 of ずれにおいても十六員環のFePcに対し安定性で優位！

RDE測定

測定プロトコル

1. ORRポルタンメトリー
2. CV 0-1.0 V 50 cycles (under O₂)
3. ORRポルタンメトリー



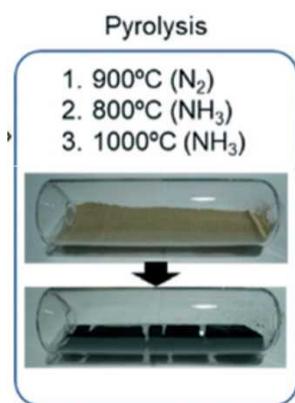
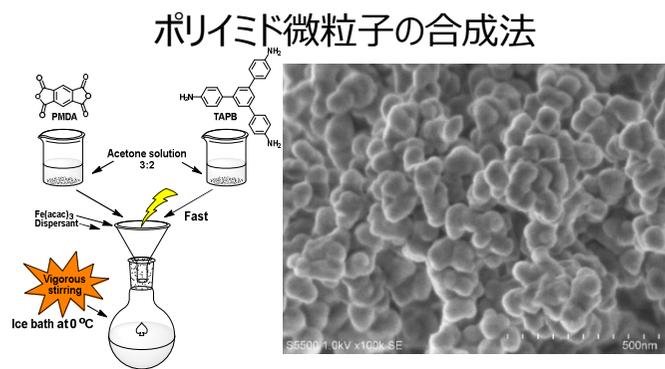
- Working Electrode (RRDE): Fe complex/CB (0.2 mg/cm²)
- Reference Electrode: RHE
- Counter Electrode: Carbon
- Electrolyte: O₂ saturated H₂SO₄ (0.5 M)
- Rotation: 1600 rpm

中間目標1 (2021年度末)

In-situ放射光実験によって十四員環触媒の安定性を評価するためのプロトコルを作成すること。また、これに基づき、少なくとも1種の新規非白金触媒の劣化挙動を観察し、従来型触媒との違いを明らかにしていること。

○成果ハイライト3：熱処理型触媒の高性能化（東京工業大学）

実施内容



炭素化後により
熱処理型触媒へ

高性能化のために
さらなる微粒子化を
図る

中間目標1（2021年度末）

直径50 nm以下のポリイミド微粒子の作製方法、さらにその炭素化法による熱処理型触媒の作製方法を確立していること。

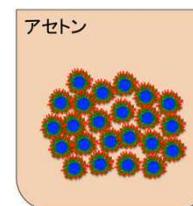
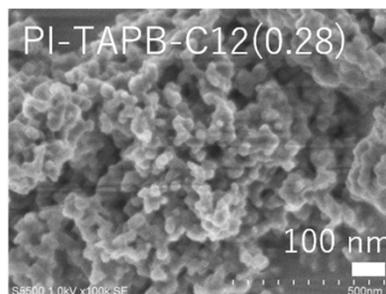
○2020年度実績

研究発表 2件、論文発表 1件、新聞掲載 1件（※）

※2021年3月29日 日本経済新聞「燃料電池、白金使わず 自動車普及へ素材代替」

進捗

末端封止材の導入でさらなる微粒子化に成功！



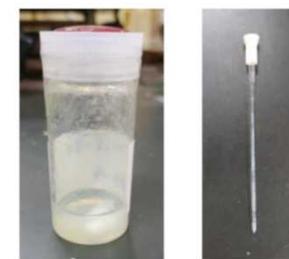
ポリアミド酸

分散剤＋末端封止剤

Hori et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **33**, 327 (2020).

- ・分散剤に加えて、ポリマー末端の化学修飾によりポリマー/溶媒界面の安定化？
- ・炭素化プロトコルの最適化が必要

評価解析プラットフォームとの連携



PAA懸濁液 ガラスキャピラリー

ご協力：大阪工業大学 平井智康先生

- ・SPring-8 BL40B2で懸濁液の小角X線散乱測定を実施し、微粒子形成機構を検討中