

発表No.A-65

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

難波江裕太

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

2022年7月29日

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

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月

終了 (予定) : 2025年3月

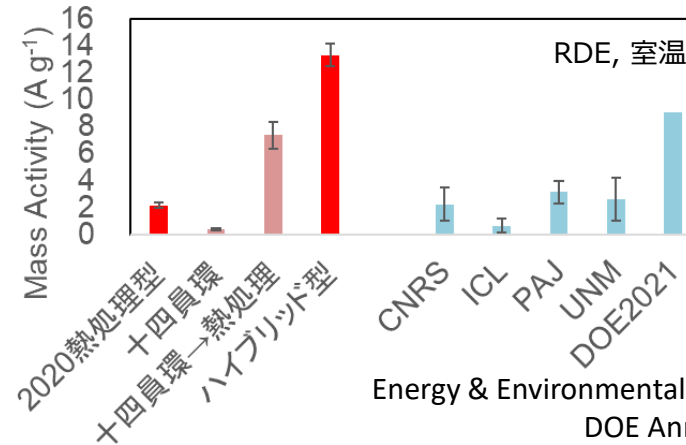
2. 最終目標

RRDEボルタンメトリーで0.9 Vの質量非活性が1 A g⁻¹ at 25°Cを超えていること。

3. 成果・進捗概要

本事業は、PEFC用**非白金カソード触媒**の活性を飛躍的に向上させることを目的としている。前事業までは、上図Bに示す熱処理型触媒を開発してきたが、実用化を目指すには、最低でも2020年型触媒の100倍以上の触媒活性が必要であると考えられる。そのため上図C、Dに示す**14員環錯体**に着目している。本事業の5年では、まず**10倍の触媒活性**を確保することを目指して事業をスタートし、**すでに6倍以上に触媒活性が向上した**。この触媒は、米国エネルギー省 (DOE) が実施するプロジェクトで開発されている非白金触媒よりも高活性である。

0.8Vの質量比活性 (2021年12月時点)

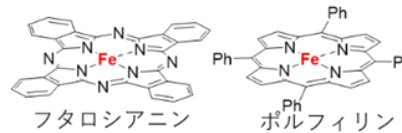


海外グループ出典:

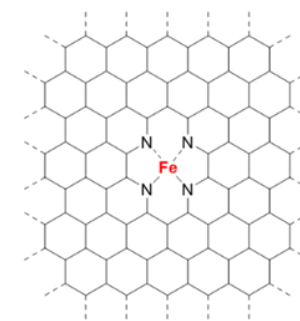
Energy & Environmental Science, 13, 2480 (2020)

DOE Annual Merit Review (2021)

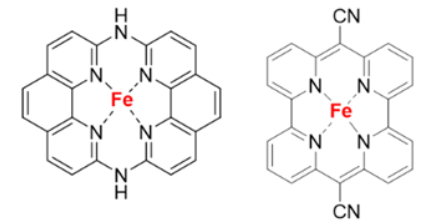
A: 生体酵素模倣型 (16員環型)



B: 熱処理型

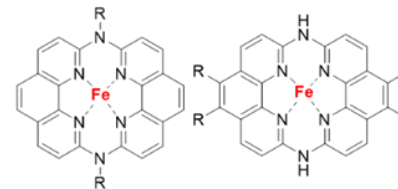


C: NEDO先導研究 (14員環型)

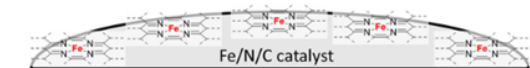


熱処理型の活性点をビルドアップ的に模倣

D: 本NEDO事業 (14員環型)



置換基で電子状態をチューニング



熱処理型とハイブリッド化

1. 事業の位置付け・必要性


背景

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!?

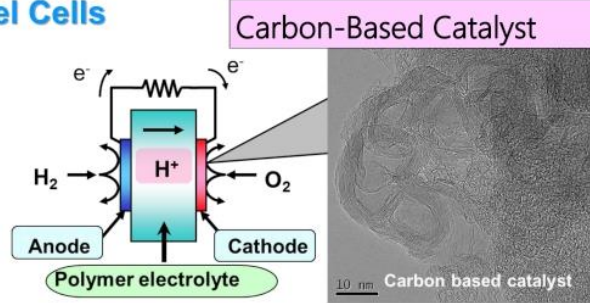


TOYOTA MIRAI
US\$57,400

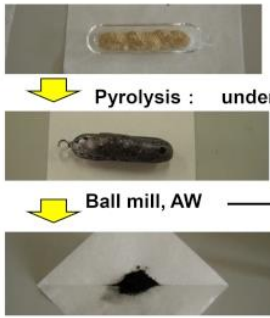
Pt catalyst is necessary to achieve a high enough reaction rate.
Especially cathode reaction is slow → High loading of Pt

Non-Precious-Metal Catalyst is desired.

Carbon-Based Catalyst



Our Material Synthesis



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

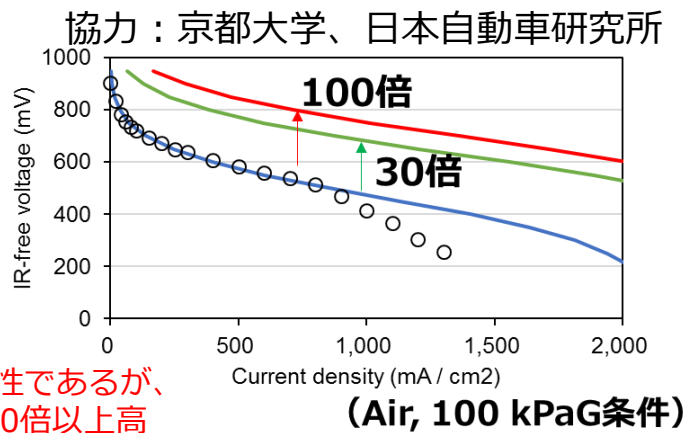
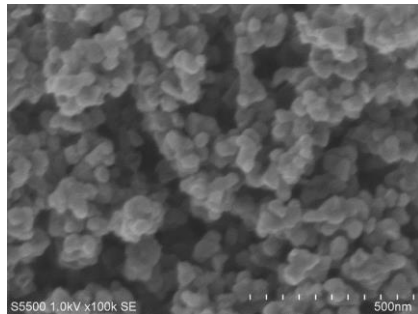
Ball mill, AW

Synthesis of new carbon materials rather than surface modification

Many active centers?
High durability?

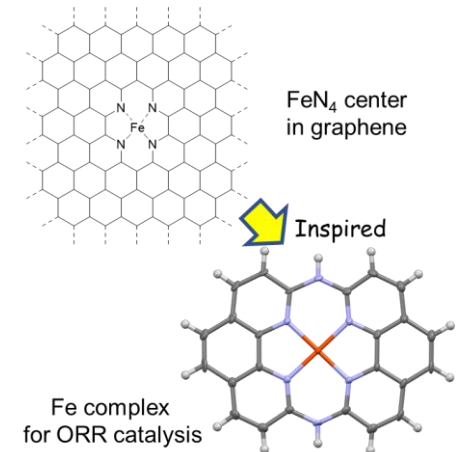
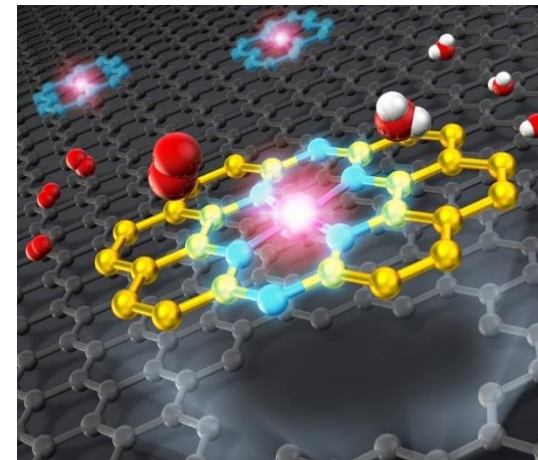
•Nabae et al, *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1400.
•Nabae et al, *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 11561

熱処理型非白金触媒



熱処理型触媒は非白金としては高活性であるが、真に実用化を狙うためにはさらに100倍以上高活性化する必要がある。

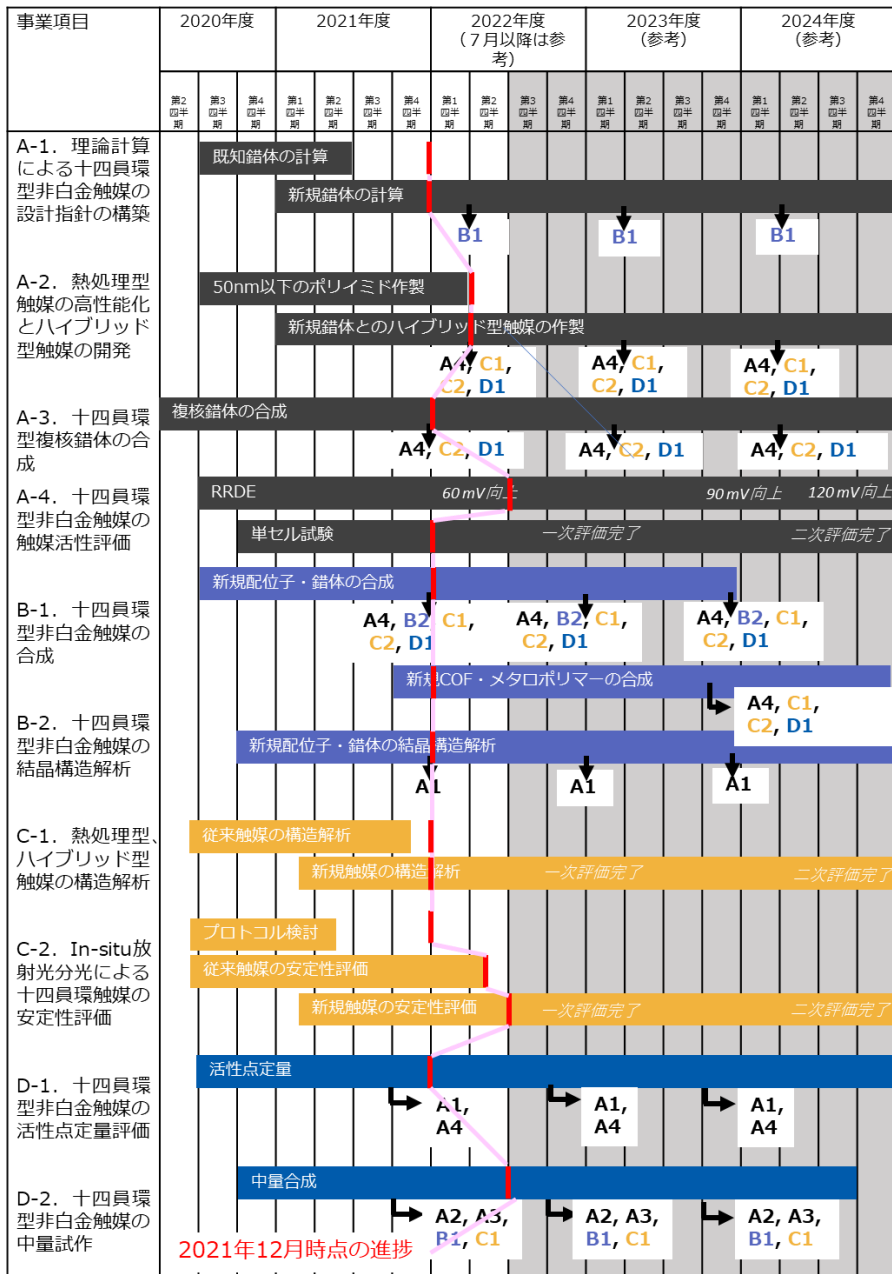
ビルドアップ的アプローチ



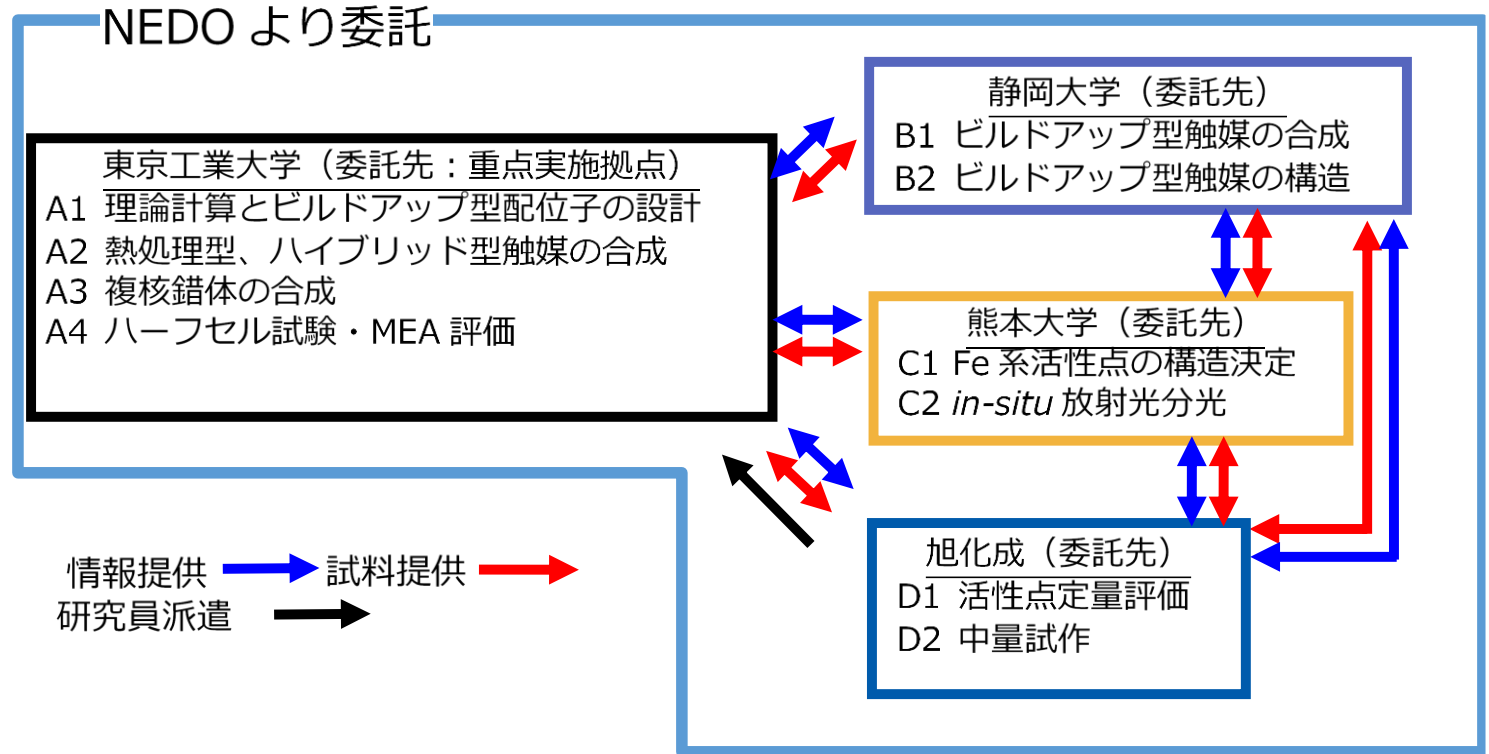
Moriya et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 20730 (2020).

ビルドアップ的アプローチを取り入れた触媒作製法を突き詰めれば、触媒活性と活性点密度を飛躍的に増加させることができる。

2. 研究開発マネジメントについて



グループリーダー：難波江裕太（東京工業大学）

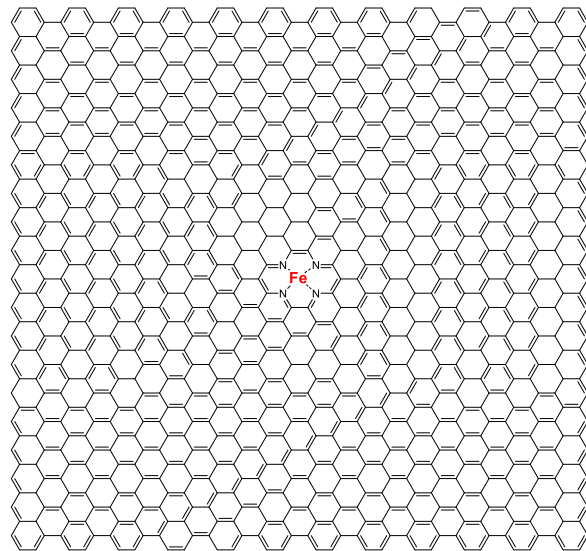
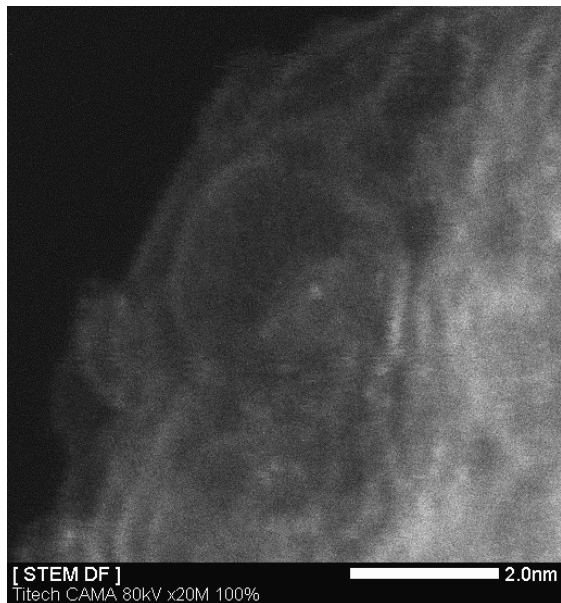


知財に関して：全機関から成る知財運営委員会を設置。成果は過度にノウハウ化せず、特許出願後に外部発表することとしている。

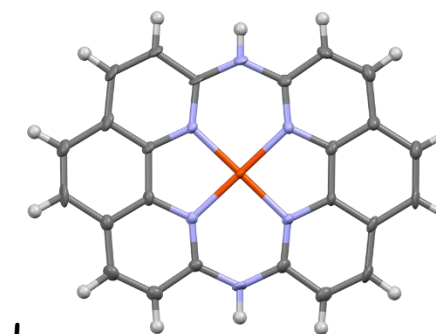
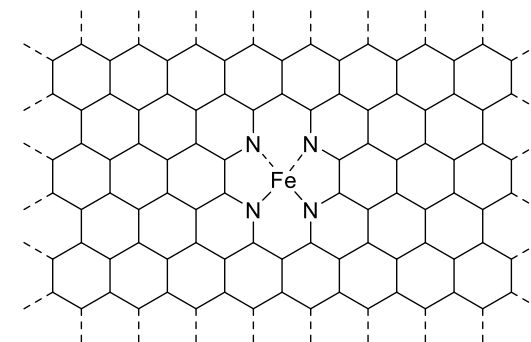
中間目標：ハーフセル試験において1 mA cm⁻²を与える電位が60 mV以上向上
成果：1 mA cm⁻²を与える電位が63 mV向上し、全体の間目標を達成

※矢印は試料・情報のアウトプット

3. 研究開発成果について（前年度までの成果）



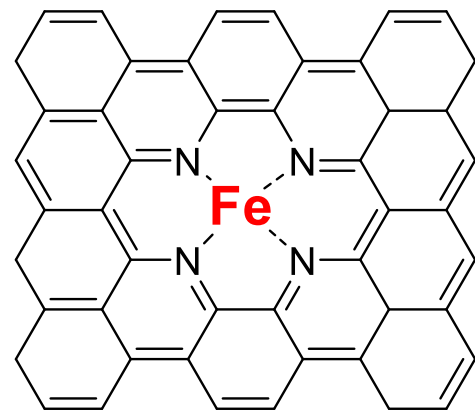
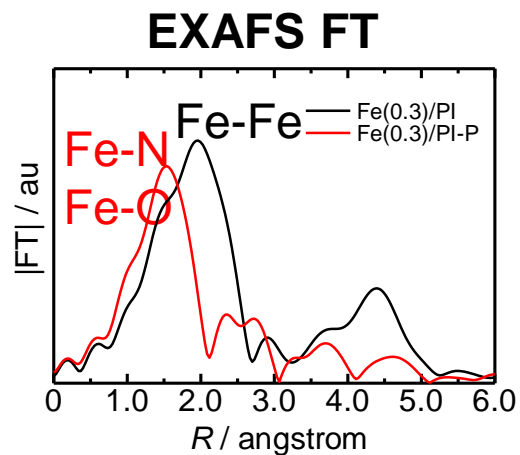
現触媒の活性点はFe, N, Cを含む前駆体を熱処理した際に、ブレークダウン的に偶然生成する
→**高密度化が困難**



Inspired

芳香族十四員環Fe錯体

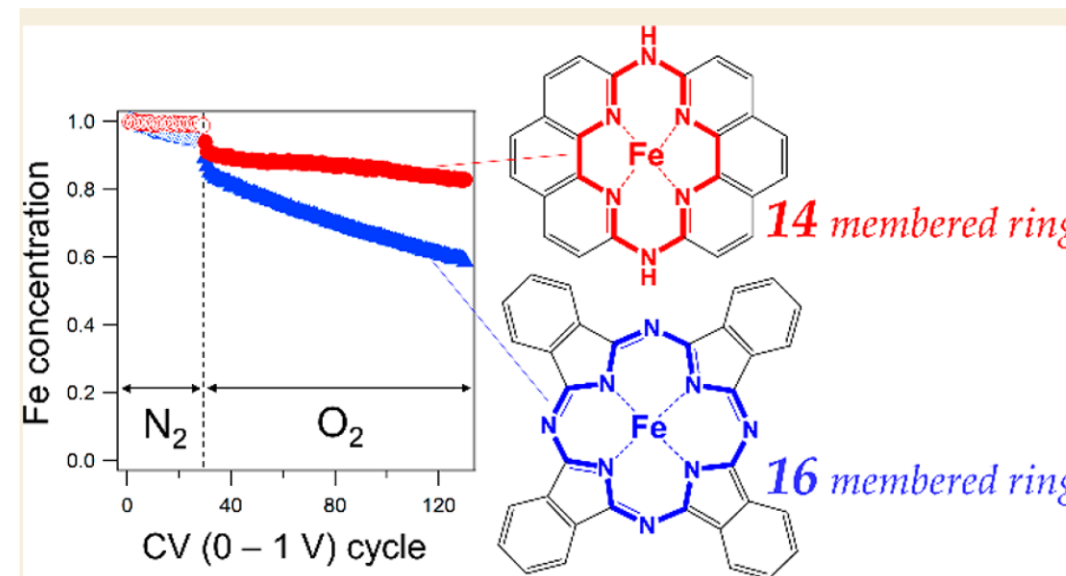
Moriya et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 20730 (2020).



熱処理型触媒の活性点

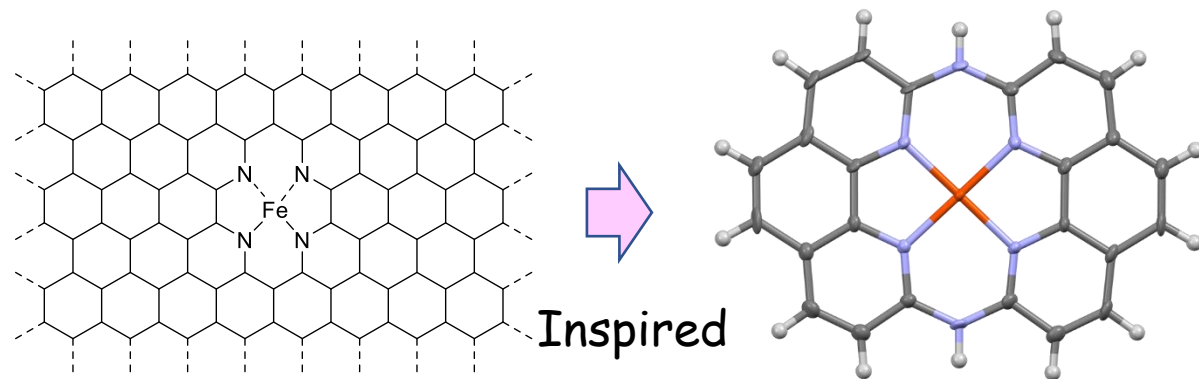
単核のFe種が観測されているが濃度が極端に低い

Nabae et al., *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 493 (2020).

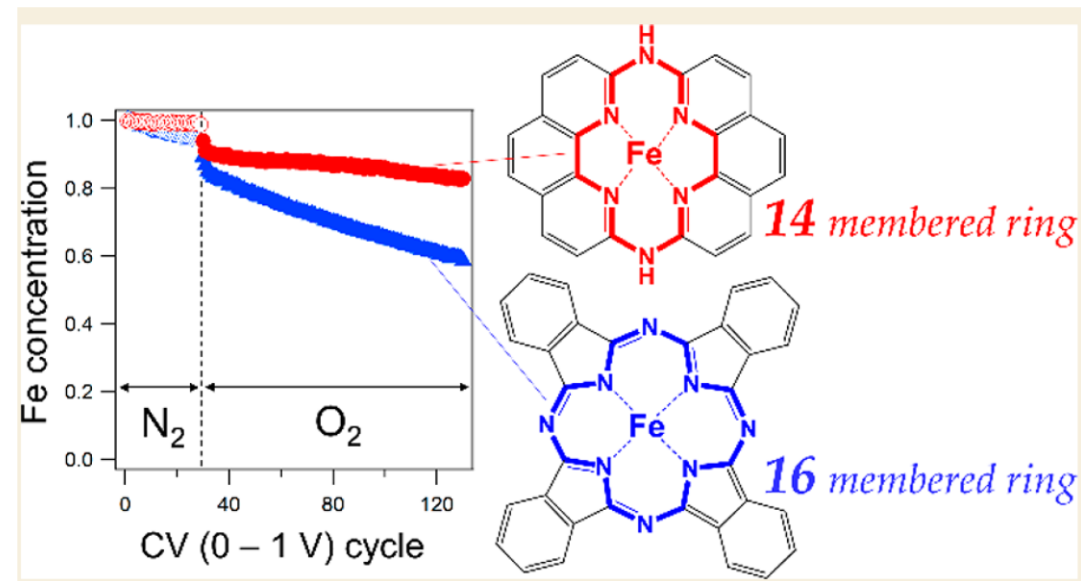


Ohyama et al., *JACS-Au*, **1**, 1798 (2021).

3. 研究開発成果について（2021年度ハイライト）



十六員環のFePcに対し安定性で優位
しかし安定性，触媒活性は熱処理触媒におよばず。



Ohyama et al., *JACS-Au*, 1, 1798 (2021).

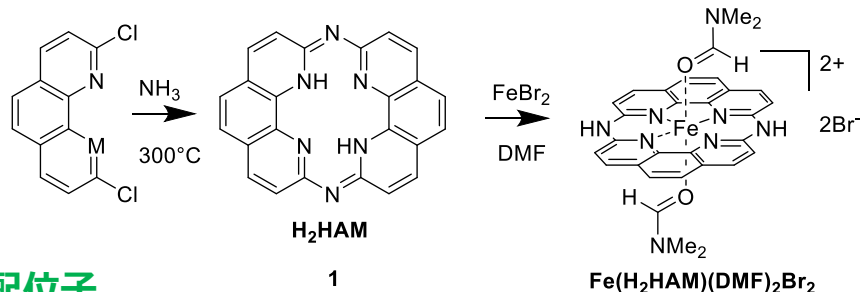
この錯体を熱処理するとどうなるか？

本研究の目的

- 芳香族十四員環Fe錯体をカーボンブラックに含浸担持し，熱処理した触媒の酸素還元活性を明らかにする。
- さらに熱処理型Fe/N/C触媒上への担持も検討する。
- また熱処理による高活性化のメカニズムについて，第一原理計算を用いて考察する。

3. 研究開発成果について (2021年度ハイライト)

Fe錯体の合成 (静岡大、旭化成)



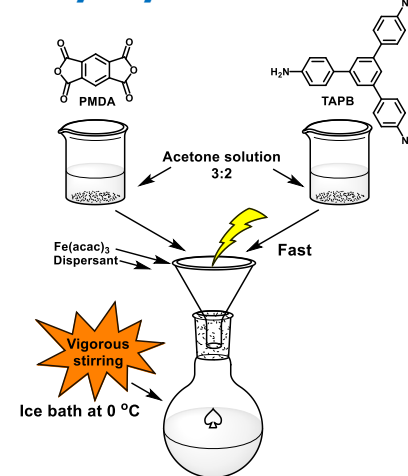
配位子

Ogawa et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1**, 976 (1974).
Ogawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1**, 214 (1977).
Wang et al., *Tetrahedron Letters*, **41**, 8565 (2000).

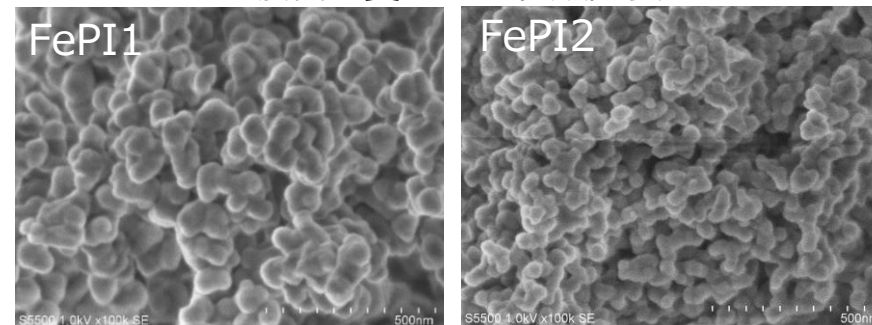
Fe錯体

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

Fe/N/C触媒の調製 (東工大)



重合濃度を変えて2種類調製した



ポリイミド微粒子 (Fe 0.5 wt%)を熱処理
 900°C (N_2) \rightarrow 800°C (NH_3) \rightarrow 1000°C (NH_3)

Fe錯体をCB or Fe/N/C触媒に含浸担持 (東工大)

Fe錯体 100 mg
超純水 1000 mL \rightarrow 98°Cで攪拌 \rightarrow カーボン 100mg 98°Cで攪拌 \rightarrow 濾過 真空乾燥 80°C \rightarrow 300-900°C (N_2) で熱処理

RRDE測定 (東工大)



- Working Electrode (RRDE): Fe complex/Carbon (0.06 mg/cm^2)
- Reference Electrode: RHE
- Counter Electrode: Carbon
- Electrolyte: O_2 saturated H_2SO_4 (0.5 M)
- Rotation: 1600 rpm
- Temperature: 25°C

XAFS測定 (熊本大)

Fe吸収端を透過法 (BNペレット) で測定
あいちSR BL5S1

TPD測定 (熊本大)

He気流下で昇温脱離測定 (BELCAT II)

DFT計算 (東工大)

CHEモデルで熱処理の効果を考察

3. 研究開発成果について (2021年度ハイライト)

十四員環型非白金触媒の活性点定量評価 (旭化成)

クリーニング→定量-② (unpoisoned)→被毒操作→定量-①→定量-② (poisoned)
 →定量-①→定量-② (recovered)

<クリーニング>

* Nature Commun.,2016,7,13285を参考にカスタマイズ

①N₂雰囲気 1.05 V → -0.3 V → 1.05 V × 5 cycle (10 mV/s)

<定量>

①N₂雰囲気 1 V → 0.3 V → 1 V × 2 cycle (10 mV/s)

②N₂雰囲気 0.4 V → -0.3 V → 0.4 V × 2 cycle (10 mV/s)

<被毒>

①0.125 M NaNO₂(溶媒:酢酸buffer) 300 rpm 300 s

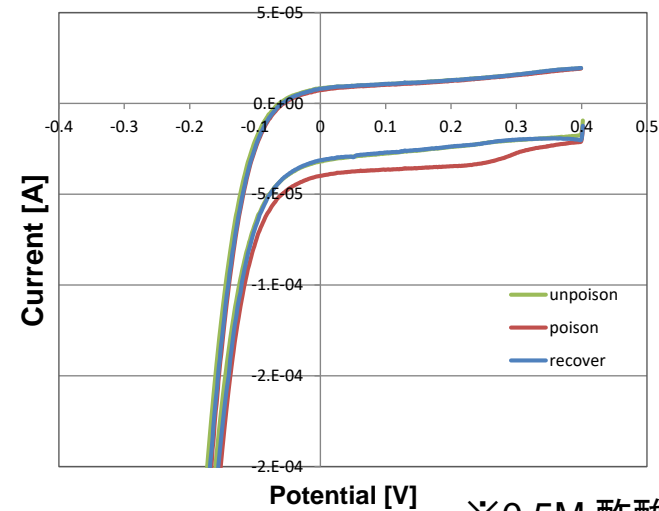
②H₂O 300 rpm 60 s

③0.5 M 酢酸buffer 300 rpm 300 s

④H₂O 300 rpm 60 s

酢酸buffer
 酢酸=5.4 ml
 酢酸Na=33.9 g
 超純水=1000 ml
 →pH 4.85

cvカーブ 東工大サンプル (#7046)



※0.5M 酢酸buffer

2020年型触媒絶対値

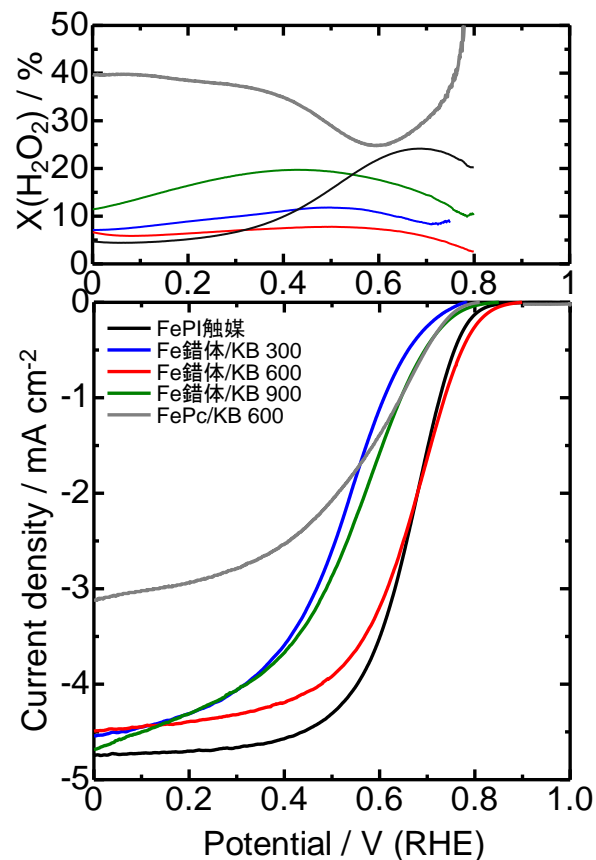
触媒活性 0.09 A g ⁻¹ @0.9V & 25° C	TOF 0.088	
	有効活性点密度 1.06 × 10 ⁻⁵ site g ⁻¹	鉄含有量 0.44 wt%
		利用率 13.5%

2021年12月ハイブリッド触媒

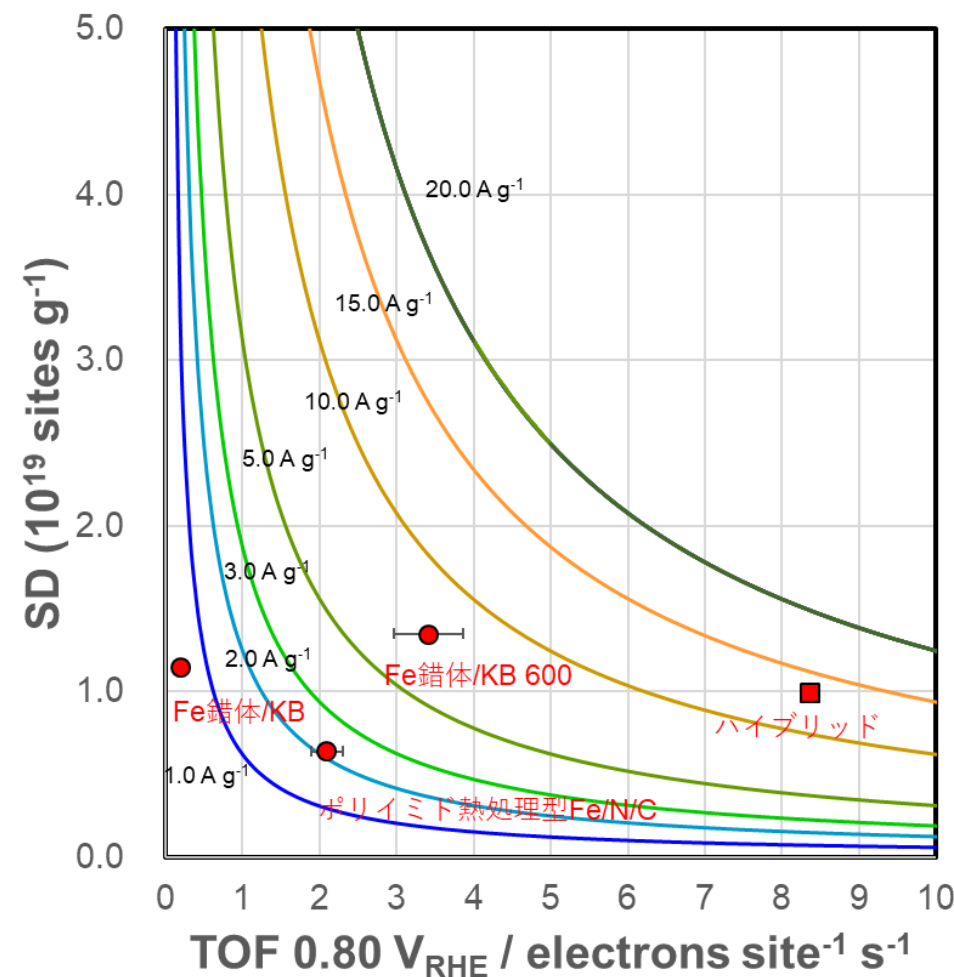
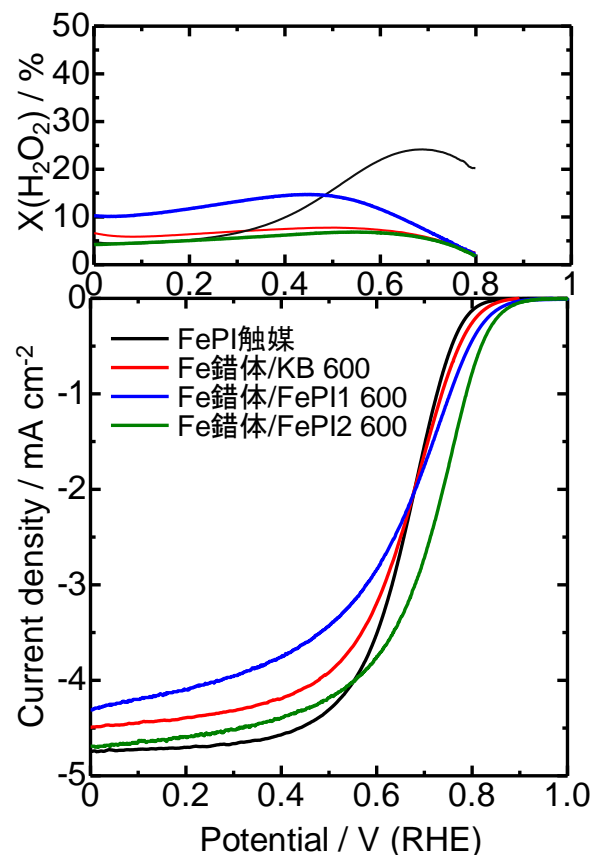
触媒活性 0.75 A g ⁻¹ @0.9V & 25° C (×7.5)	TOF 0.471 (×5.4)	
	有効活性点密度 1.65 × 10 ⁻⁵ site g ⁻¹ (×1.6)	鉄含有量 1.65 wt% (×3.8)
		利用率 5.6% (×0.4)

3. 研究開発成果について (2021年度ハイライト)

Ketjen Black担体



FePI担体 (ハイブリッド触媒)

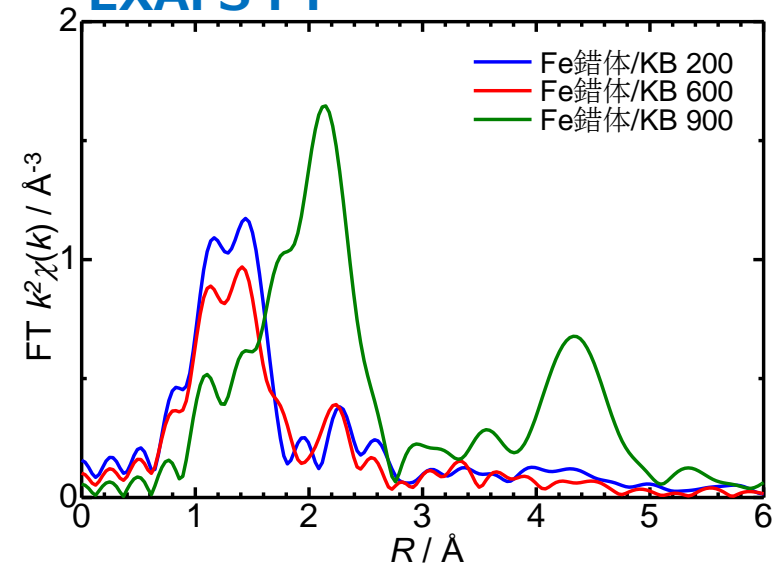


- Working Electrode (RRDE):
Fe complex/Carbon (0.06 mg/cm²)
- Reference Electrode: RHE
- Counter Electrode: Carbon
- Electrolyte: O₂ saturated H₂SO₄ (0.5 M)
- Rotation: 1600 rpm
- Temperature: 25° C

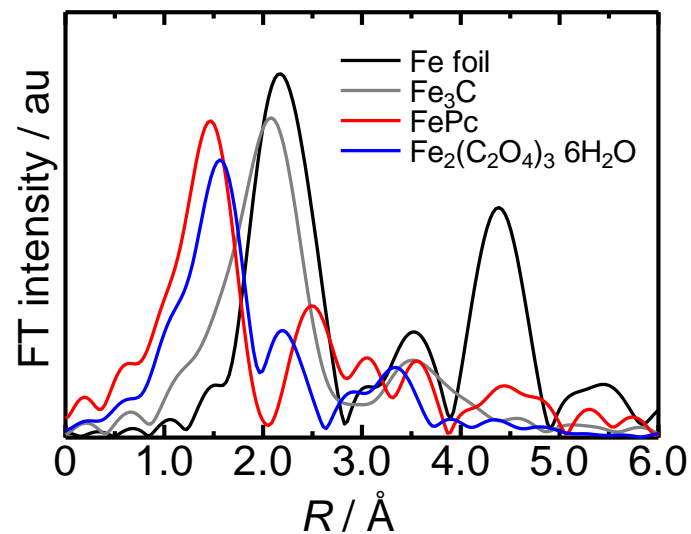
500-700°Cの熱処理で高活性化
熱処理型Fe/N/C触媒を担体にするるとさらに高活性化
中間目標を達成

3. 研究開発成果について (2021年度ハイライト)

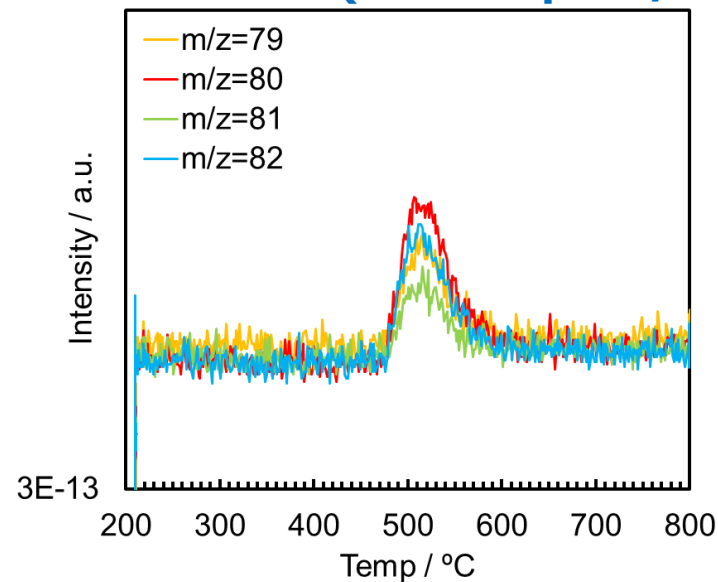
EXAFS FT



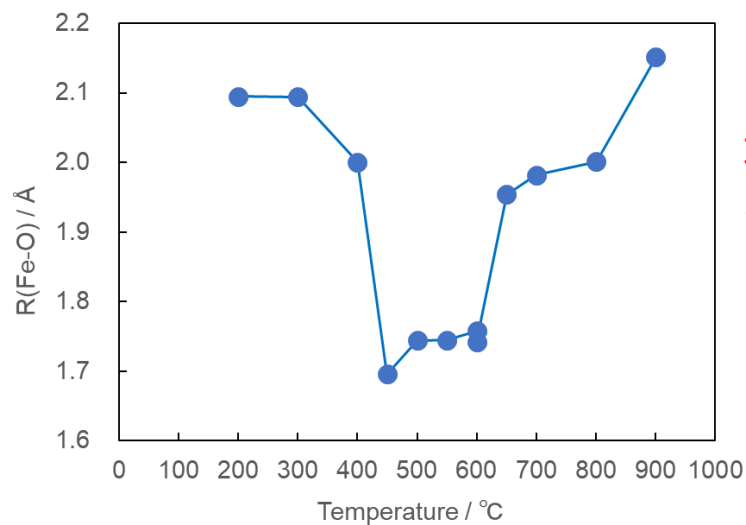
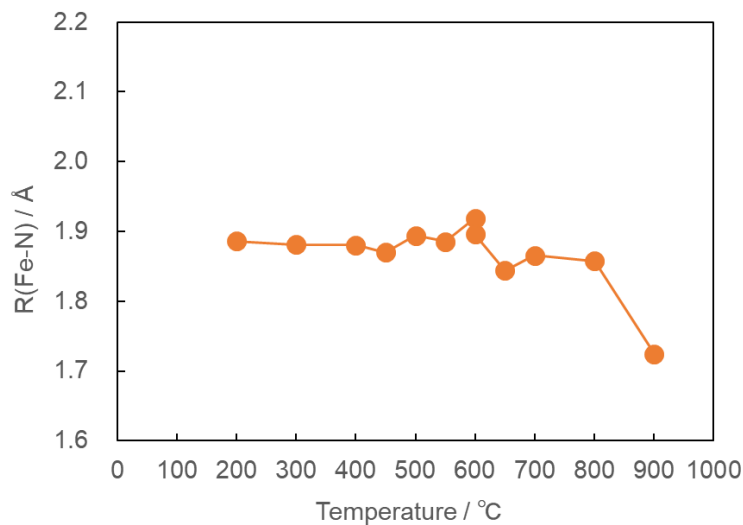
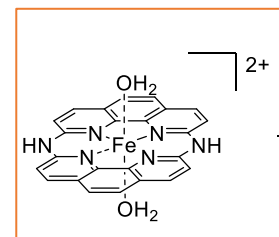
EXAFS FT References



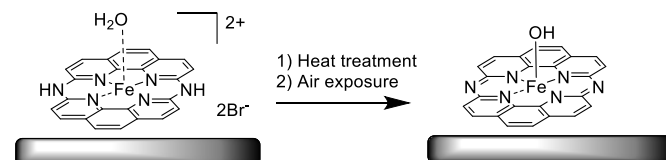
TPD for (Fe complex/KB)



N 4配位, O 2配位としてEXAFSをフィッティング

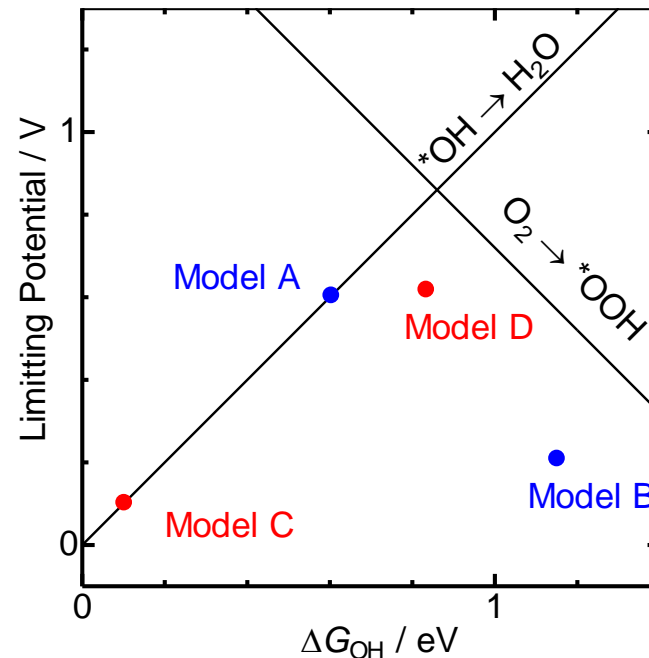
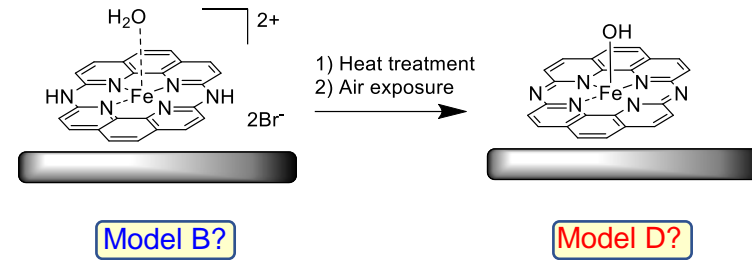
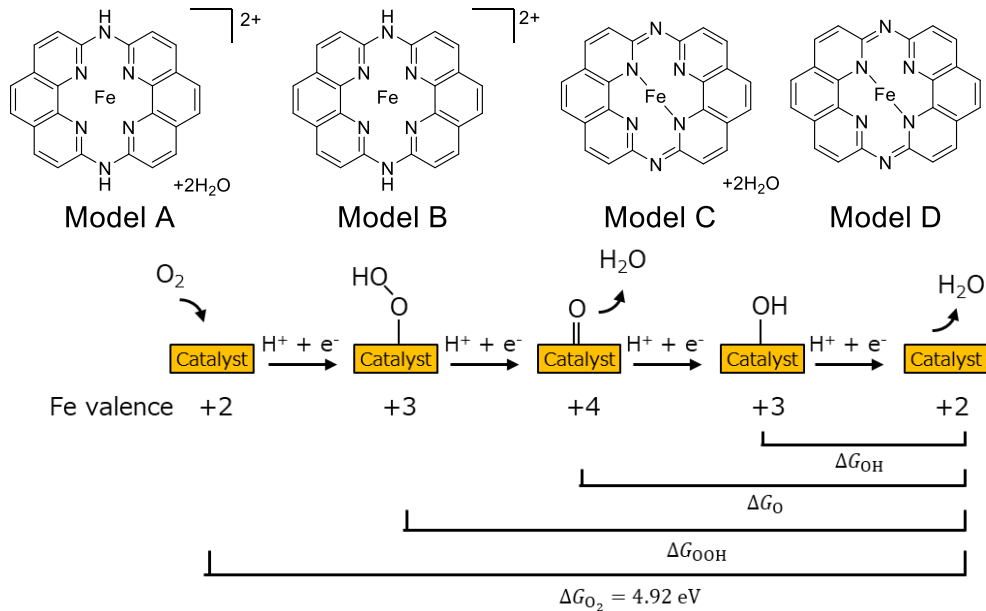


500-700°Cの熱処理でFeN₄構造は分解せず、軸配位子の脱離などにより触媒が高活性化!?

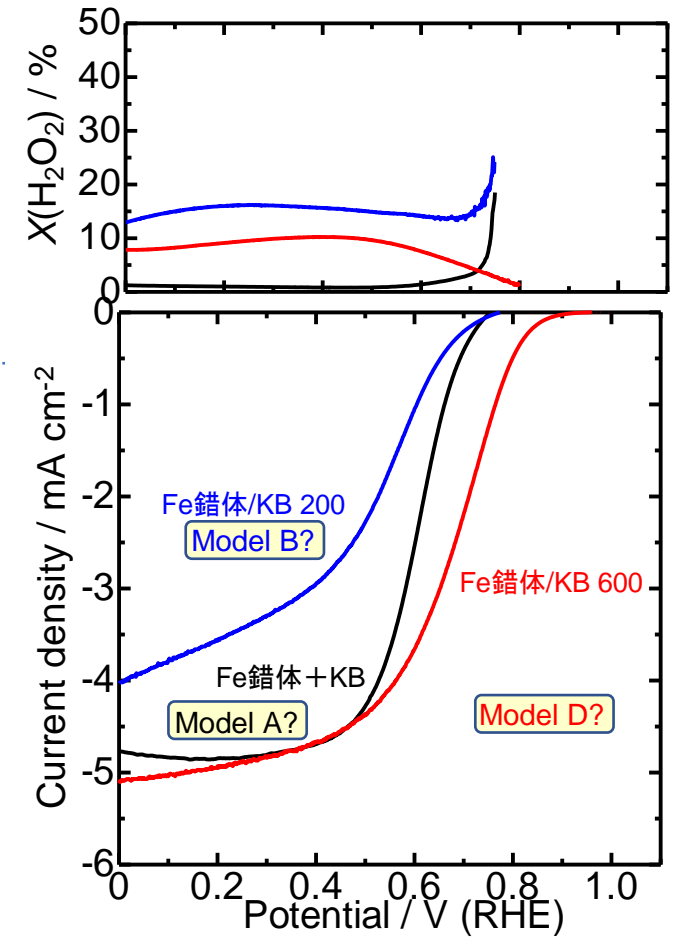


3. 研究開発成果について (2021年度ハイライト)

Computational Hydrogen Electrode (CHE)モデル Nørskov et al., J. Phys. Chem. B, 108 17886 (2004)



熱処理後の活性点構造はModel Dに近い!?



- Working Electrode (RRDE): Fe complex/Carbon (0.06 mg/cm²)
- Reference Electrode: RHE
- Counter Electrode: Carbon
- Electrolyte: O₂ saturated H₂SO₄ (0.5 M)
- Rotation: 1600 rpm
- Temperature: 25°C

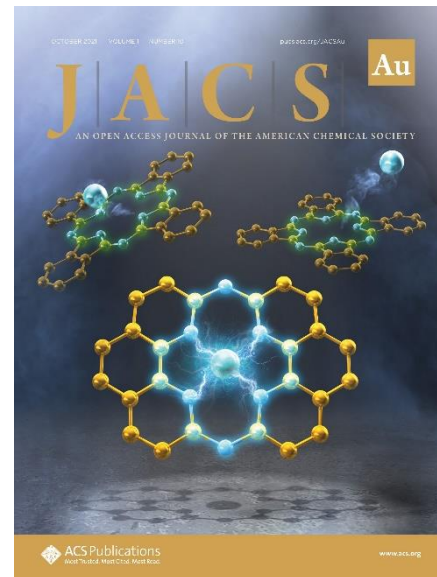
計算条件 : Gaussian 16, B3LYP-d3/def2-tzvp (SMD, solvent=water, pcm)

*Performed on TSUBAME 3.0 supercomputer in Tokyo Tech.

3. 研究開発成果について (成果の発信)

研究発表・講演	論文・総説	特許出願	プレス発表、メディア掲載
14	4	2	6

2021年10月4日 3大学共同プレスリリース
「燃料電池の非白金化に繋がる新物質を開発」



JACS Au, 1, 1798 (2021)
Supplementary cover

鉄由来触媒 安定性向上

東工大 燃料電池を非白金化へ

東工大、熊本大学、静岡大学、旭化成による共同研究で、酸性電解質中での燃料電池の非白金化に繋がる新物質の開発に成功したと発表した。燃料電池自動車の触媒に鉄を使う場合の課題だった酸性電解質中での安定性を大幅に向上させた。「十四員環鉄錯体」を新

たに開発。酸性電解質中において安定で酸素還元触媒活性を示す同錯体は、高価な白金に代わる新触媒として燃料電池、燃料電池自動車(FCEV)への活用が期待される。現状のFCEV市販車は燃料電池の作動環境では燃料電池の触媒に白金が埋まると20〜30%使用され

東工大、熊本大学、静岡大学、旭化成による共同の研究では、鉄原子を周囲で固定化する錯体の配位子として、十六員環を有するタロシアンというコンパクトな、十四員環を有する配位子の鉄錯体を新たに合成し、放射光分光を用いたリアルタイム分析で安定性を評価。酸性電解質中での安定性が鉄フタロシアンを大きく上回り、燃料電池の触媒として必要な酸素還元触媒活性と安定性を同

化学工業日報
2021年10月7日

燃料電池の非白金化に直結

「十四員環鉄錯体」開発

優れた触媒活性と耐久性

東工大など

動燃機では実用レベルの安定性は発揮できていなかった。研究グループは、安定性を高めながら、鉄系触媒の触媒の活性をよりよく似た構造を、合成化学的に多量に製造する手法がないかを検討した。鉄フタロシアンなどの大環状錯体は、高価な処理を要するが、多量に合成することが可能である。既知の大環状錯体の大環は、大員環によって、開環を取り除くことで、開環した鉄原子が固定されている。今回、14員の環で電子を有する錯体を持つ芳香族配位子のタロシアンを結合させた環状錯体を開発。タロシアンは各種金属錯体も研究されてきたが、酸性電解質中という酸性環境での触媒活性を維持する手法を開発した。

大環状錯体は、高価な処理を要するが、多量に合成することが可能である。既知の大環状錯体の大環は、大員環によって、開環を取り除くことで、開環した鉄原子が固定されている。今回、14員の環で電子を有する錯体を持つ芳香族配位子のタロシアンを結合させた環状錯体を開発。タロシアンは各種金属錯体も研究されてきたが、酸性電解質中という酸性環境での触媒活性を維持する手法を開発した。

■鉄フタロシアン 顔料などに用いられるフタロシアンと呼ばれる環状の化合物の中心に、鉄原子が導入された構造の化合物。
■大環状錯体 金属錯体の中でも、配位子の部分が環状構造でかつ比較的大きいものをいう。フタロシアンやポルフィリンを配位子とした錯体が代表的である。

科学新聞 2021年10月29日

酸性電解質中でも安定

東工大など 鉄系酸素還元触媒

東工大の大山順也准教授、静岡大学の大塚孝太郎准教授、熊本大学の岡大守行准教授らの共同研究で、酸性電解質中でも安定な鉄系酸素還元触媒を開発したと発表した。14員環の有機配位子の錯体を取り、放光分析により酸性電解質中の耐久性を確認した。鉄フタロシアンは約1000分の6割以下になるのに対して、新触媒は約1割程度を維持した。従来、鉄錯体触媒は安定性が課題だった。

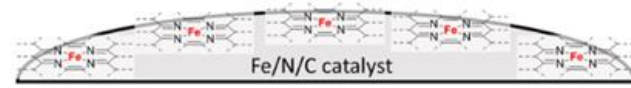
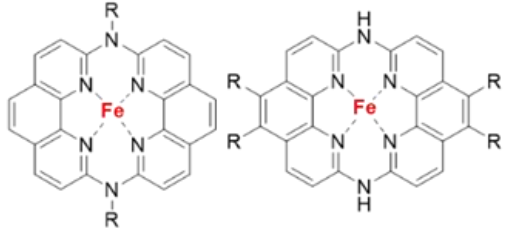
鉄原子は酸素原子と結合し、鉄の周囲は14員環構造になる。この14員環構造がグラフェン中に鉄原子を埋め込んだ構造と似ており安定性が向上した。これまで鉄フタロシアンという16員環配位子の錯体を作製していた。

日刊工業新聞
2021年10月5日

4. 今後の見通しについて

今後の開発方針

D: 本NEDO事業（14員環型）



熱処理型とハイブリッド化

置換基で電子状態をチューニング

錯体を最適化し高活性化、高耐久化を図る

長期的な開発目標

2020-2024	2025-2029	2030-2034	204X
10倍	30倍	100倍	事業化

事業化に向けた計画

- ・初期性能 0.3 A/cm^2 at 0.75 V & 80°C （常圧）を達成するMEAの見通しを得た時点で、定置用での実用化を想定した劣化対策に注力。サンプルワークの準備。
- ・車載用には性能目標を達成するための触媒開発を継続し、2020年型触媒の200倍以上の触媒性能を目指す。
- ・車載用の目標性能を見通せた時点で、自動車会社へのサンプルワークを進められるよう、生産体制の強化を進める。

関心表明企業：3社

発表は以上です。ご清聴ありがとうございました。