

発表No.A-68

大項目／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
中項目／水素利用等高度化先端技術開発II
小項目／～1 - nm白金系触媒の構造・組成制御に
基づくPEFCカソード触媒の高活性化

発表者名	根岸 雄一
団体名	学校法人 東京理科大学
発表日	2022年7月29日

連絡先：根岸雄一
東京理科大学 根岸研究室
(E-mail : negishi@rs.tus.ac.jp)
(HP : <https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/>)

事業概要

1. 期間

開始 : 2021年6月

終了 (予定) : 2025年3月

2. 最終目標

実用条件において、市販の白金触媒 (30 wt% Pt) と比べて、1/10の白金担持量 (3 wt% Pt) でそれらと同等のORR活性を示す白金触媒の創出

◆ 実現に向けた具体的な取り組み

活性向上のポテンシャル

1) 原子精度でのサイズ選択的合成法の確立

(サイズ収束法の適用、収率の向上、構成原子数の自在制御、...)

最大 6 倍程度

×

2) 高活性白金原子の高比率での表面露出方法の確立

(構成原子数と活性の相関解明、構成原子数と幾何/電子構造の解明、...)

最大 10 倍程度

×

3) 合金クラスター合成法の確立

(異種金属との合金化の適用、合金割合の制御、構成合金原子数制御...)

最大 6 倍程度

×

4) 凝集抑制方法の確立

(障害物/アンカー粒子の担持、担持量の抑制...)

耐久性向上

最終的には、市販の白金触媒 (約200A/g) の360倍の高活性かつ、高耐久性な触媒を創出できる

事業概要

3.成果・進捗概要

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
① ~1 nm 白金クラスターの精密合成法の確立	白金17量体クラスターのORR活性評価	○	白金51量体クラスターの収率を50%から80%まで改善する合成法を確立
② ~1 nm 白金系合金クラスターの精密合成法の確立	・白金系合金クラスター合成法を確立	○	白金ニッケル合金クラスターの合成法を確立した
③ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの精密担持法の確立	・白金系合金クラスターの精密担持法を確立	△	白金ニッケル合金クラスターの担持法を確立した
④ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの質量活性及び安定性の評価	上記技術を駆使して、活性を5倍程度向上	△	NEDOプロトコル比較にて、活性を2倍程度向上させた (Pt量20wt%白金51量体クラスターにて、Pt量47wt%の市販触媒の活性を達成)
⑤ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの幾何構造の実験的評価	白金クラスターの高活性化要因を明らかにする	○	白金51量体クラスターの高活性化要因の一部が明らかとなった
⑥ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの幾何構造の理論的評価	白金クラスターの高活性化要因を明らかにする	○	白金17量体クラスターの高活性化に関する知見を得た

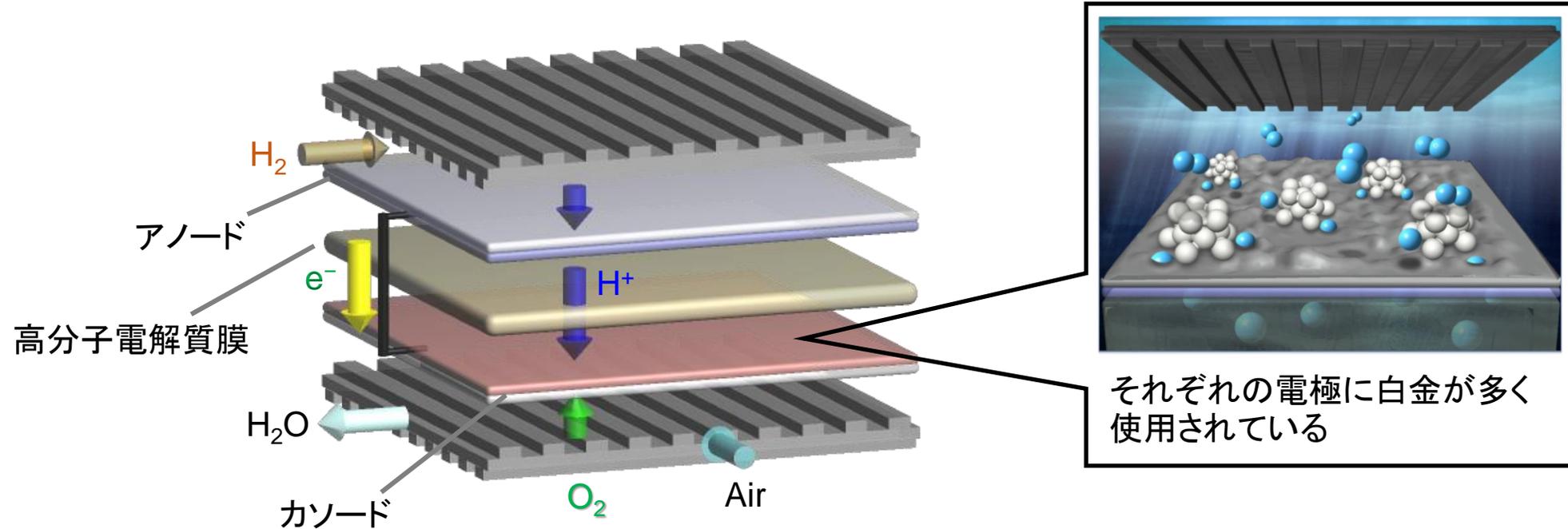
○：すでに達成、もしくは2023年3月までに達成見込み

△：2023年3月までに達成できるか未定。少なくとも目標に準ずる成果は出る。

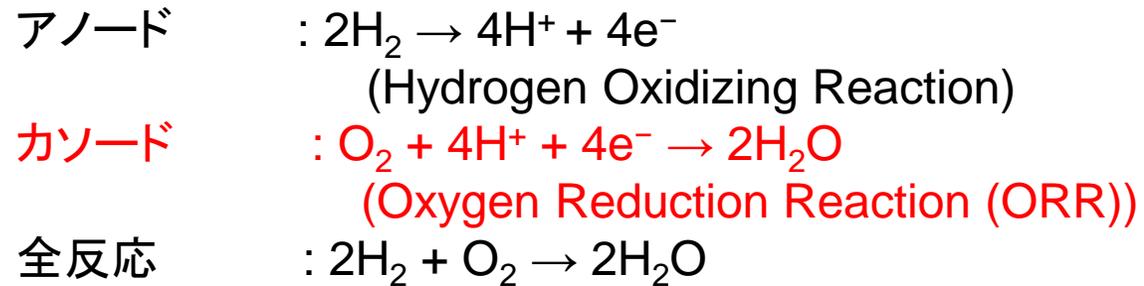
×：2023年3月までに達成できない予定

1-1. 本事業を実施する背景や目的

固体高分子形燃料電池



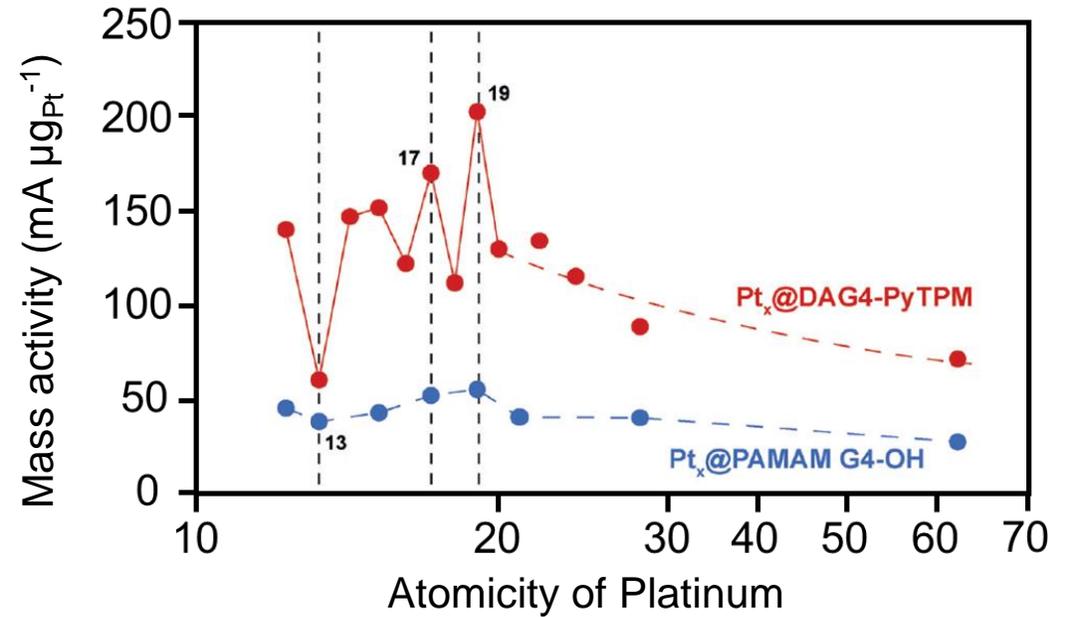
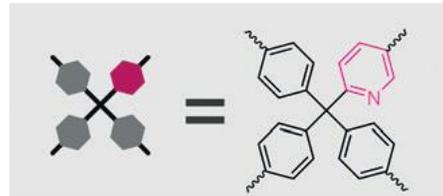
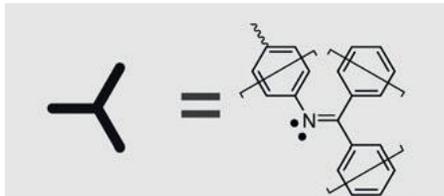
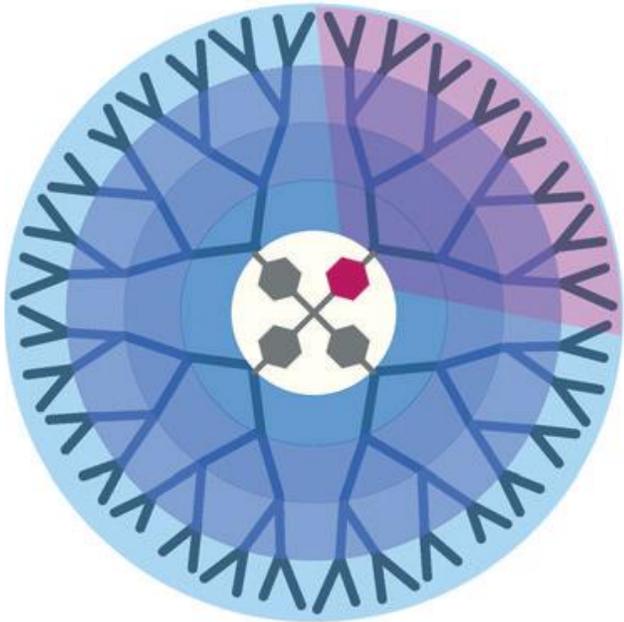
それぞれの電極に白金が多く使用されている



白金が非常に高価な金属であるため、その使用量を減らし、従来の白金電極触媒よりも高い酸素還元活性を持つ触媒を創り出す

1-2. 本事業の位置づけや意義、必要性

デンドリマーを用いた白金クラスターの合成とサイズ効果(報告例)

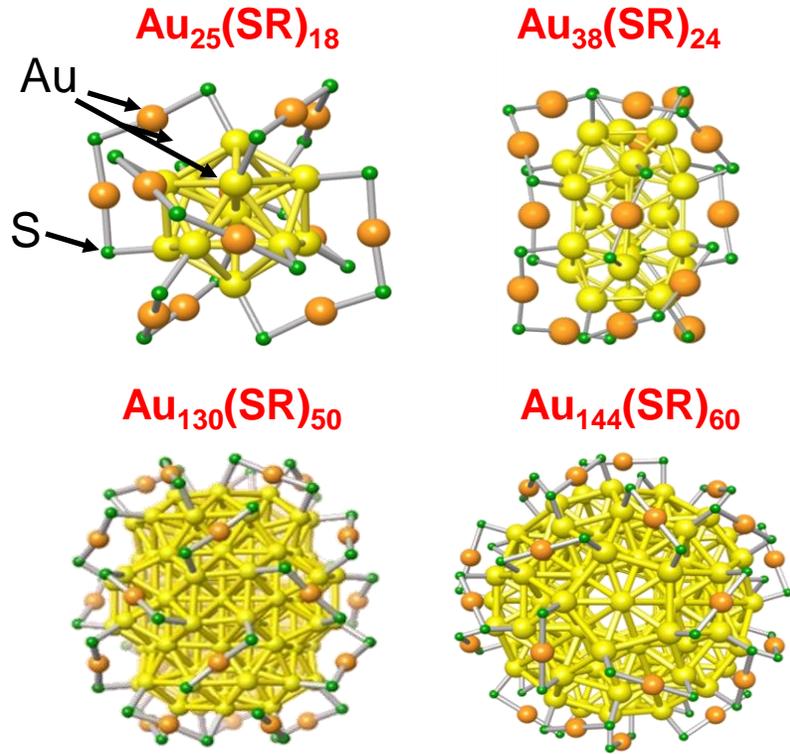


- K. Yamamoto, *et al.*, *Nat. Chem.*, (2009)
K. Yamamoto, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2013)
K. Yamamoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2015)

- ✓ リガンドに特殊なデンドリマーを用いるため、合成が比較的困難である。
- ✓ 一般的な配位子を用いた白金ナノクラスターを簡便に合成する技術が求められている。

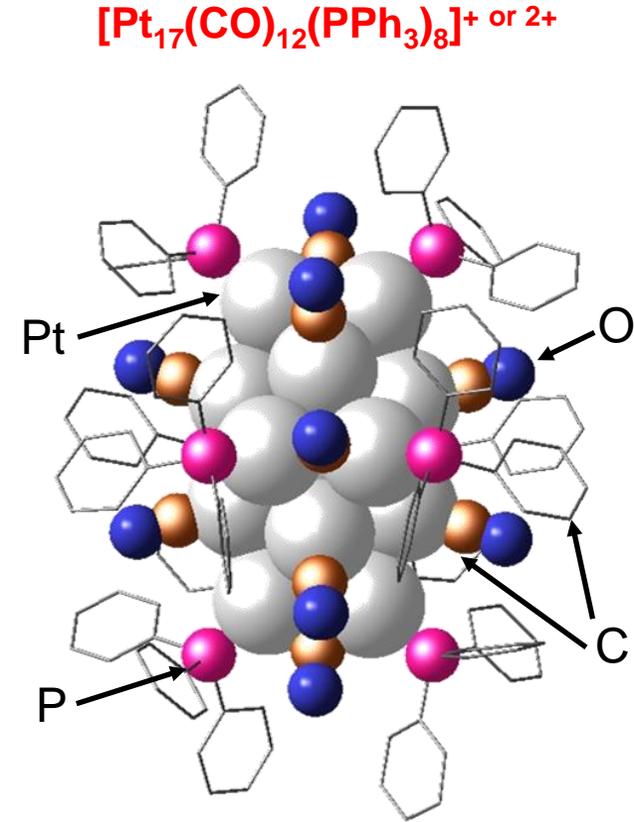
1-2. 本事業の位置づけや意義、必要性

チオラート(SR)で保護された金クラスターの合成



Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007)
Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2008)
Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, (2016)

ポリオール還元による白金クラスターの合成



Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2017)

当研究室で合成可能な1nm程度の白金ナノクラスターを用いて高い酸素還元活性を持つ電極触媒の創製に取り組んだ。

2-1. 研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

i) カソード白金系触媒の活性向上を目標とした理由

燃料電池実用化推進協議会が提示した2020–2025年に取り組むべきテーマのうち、白金系触媒の高活性化については現状課題ではカバーし切れてはいない。申請者らは1 nm程度の微細な白金粒子（以降、 ~ 1 -nm白金クラスター）の構造制御を得意としているため、申請者らであればこの課題を十分に実現し得ると考え、カソード白金系触媒の活性向上を本事業の目標に設定した。

ii) 目標値を360倍程度とした理由

研究開発項目Ⅱにて目指すべき2030年以降の達成目標を考慮に入れ、本事業では360倍程度の活性向上を目標値とした。

iii) 360倍の活性向上が可能と判断した理由

白金上における酸素還元反応(ORR)速度は、白金触媒のサイズ、組成、及び構造に大きく依存する。これまでの研究により、 ~ 1 -nm Ptクラスターは、現在使用されているカーボンブラック(CB)上の2–3 nmの白金粒子よりも、6倍高い活性を有していることが他グループの実験により示されている。また、ニッケルとの合金化により白金と反応物及び生成物の結合エネルギーを最適化すれば、その6倍の活性をも創出し得ると見積もられている。さらに、Pt₃Ni(111)面はPt(111)と比べて10倍高い活性を示すことが明らかにされている。これらのことから、サイズ、組成、及び構造の全てを制御し得れば、白金系触媒の活性を最大で360倍向上させられると判断した。

2-2. 研究開発のスケジュール

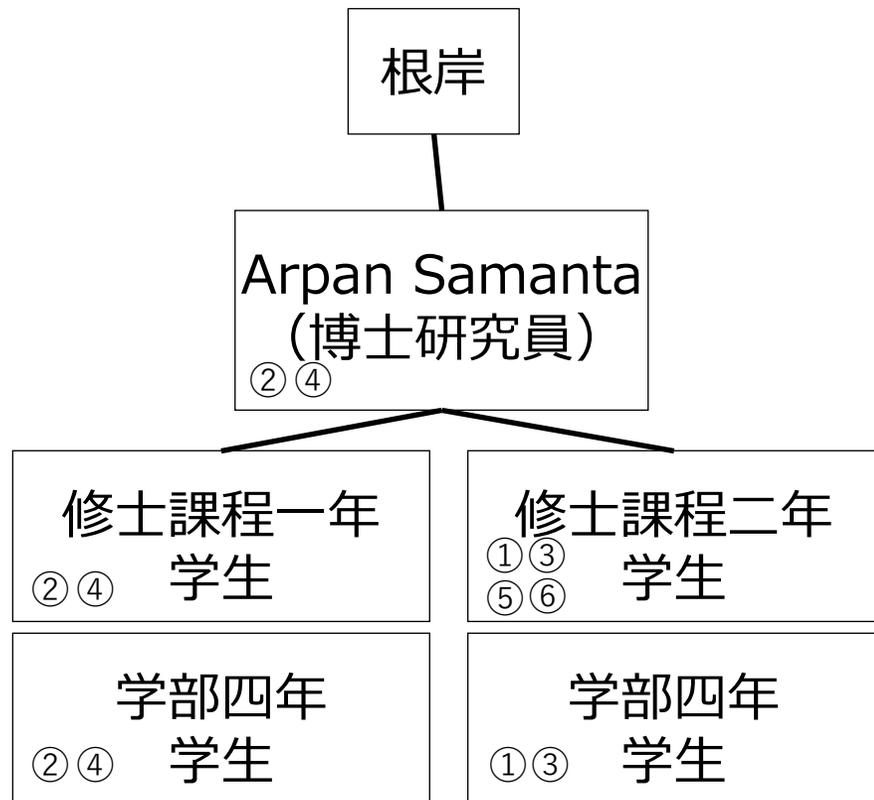
事業項目	2021年度	2022年度	2023年度	2024年度
① ~1 nm 白金クラスターの精密合成法の確立	→			
② ~1 nm 白金系合金クラスターの精密合成法の確立	→			
③ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの精密担持法の確立	→			
④ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの質量活性及び安定性の評価	→			
⑤ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの幾何構造の実験的評価	→			
⑥ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの幾何構造の理論的評価	→			

④ 評価プラットフォームの連携

★ ★ ★

評価プラットフォームとの連携により、活性測定のクロスチェックを行いたいと考えている。

2-3. 研究開発の実施体制



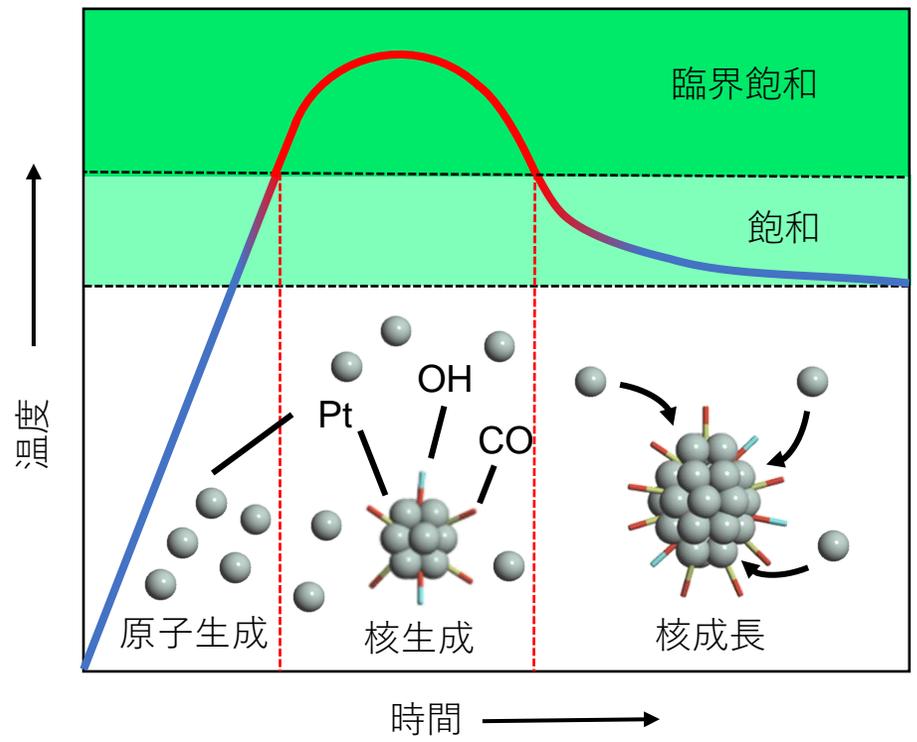
- ① ~1 nm 白金クラスターの精密合成法の確立
- ② ~1 nm 白金系合金クラスターの精密合成法の確立
- ③ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの精密担持法の確立
- ④ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの質量活性及び安定性の評価
- ⑤ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの幾何構造の実験的評価
- ⑥ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの幾何構造の理論的評価

博士研究員・学生4名にて実験を分担して研究を推進している

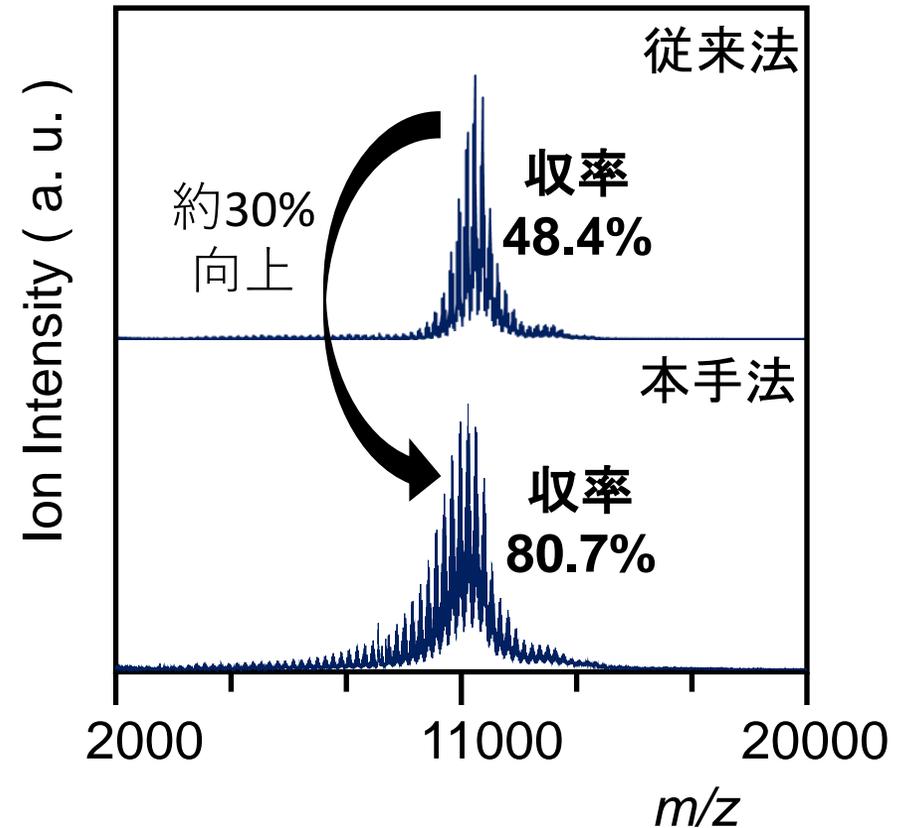
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
① ~1 nm 白金クラスターの精密合成法の確立	白金17量体クラスターのORR活性評価	○	白金51量体クラスターの収率を50%から80%まで改善する合成法を確立

Lamerモデル



白金51量体クラスターのMALDI-MSスペクトル

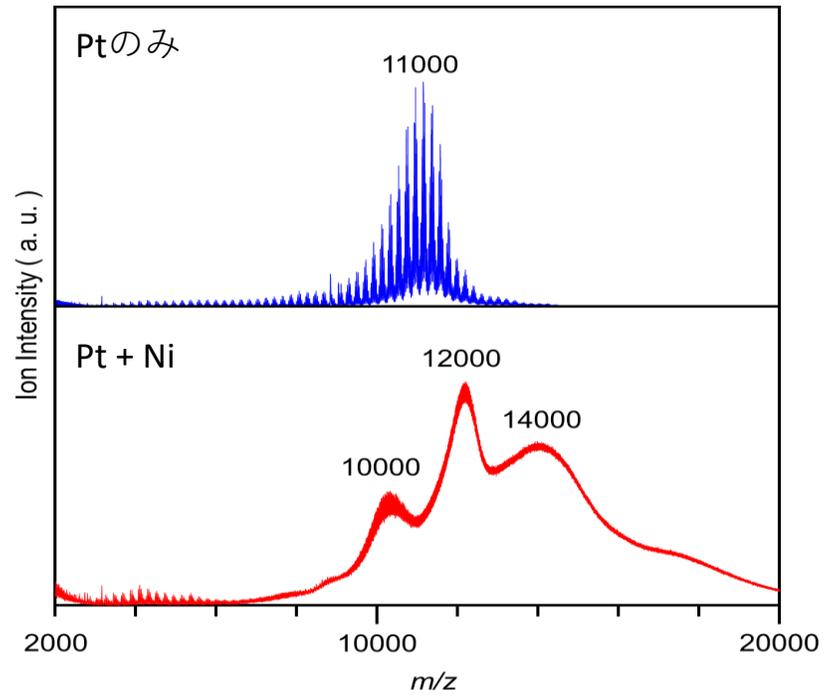


核生成と核成長の時間を制御することによって、単分散性を維持したまま収率の向上に成功した

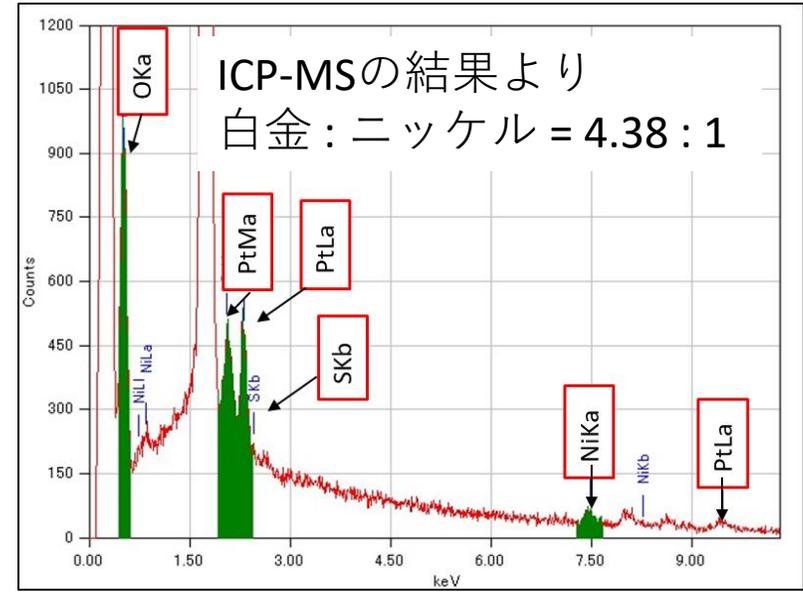
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
② ~1 nm 白金系合金クラスターの精密合成法の確立	・白金系合金クラスター合成法の確立	○	・白金ニッケル合金クラスターの合成法を確立した

白金51量体および白金ニッケル合金クラスターのMALDI-MSスペクトル



白金ニッケル合金クラスターのSEM-EDSスペクトル

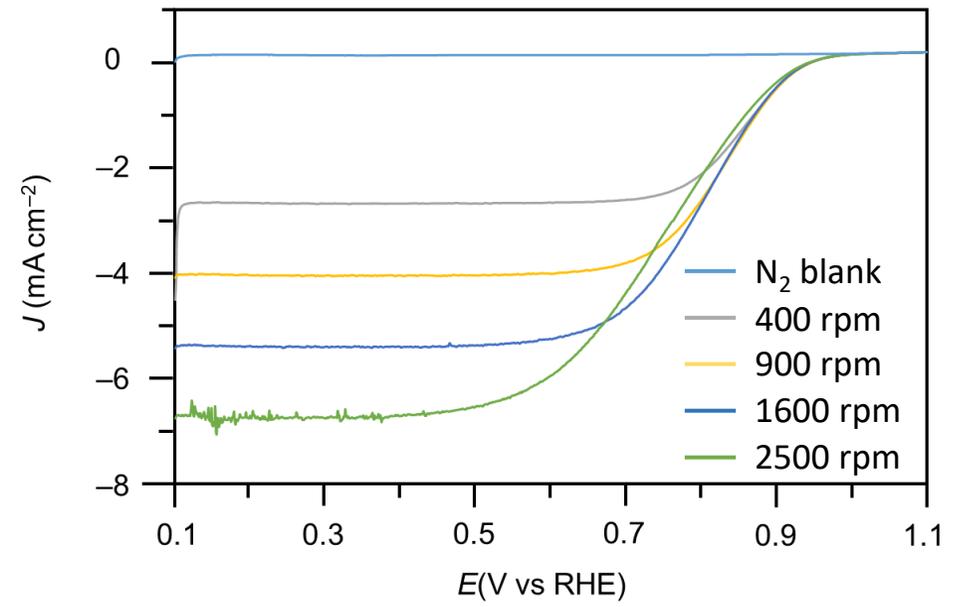


- ✓ ニッケル添加により、~1 nm白金合金クラスターが得られた。
- ✓ 現在、合成条件の最適化と再現性の確認を行っている。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
③ ~1 nm 白金/白金系合金クラスターの精密担持法の確立	・白金系合金クラスターの精密担持法を確立	△	白金ニッケル合金クラスターの担持法を確立した
④ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの質量活性及び安定性の評価	上記技術を駆使して、活性を5倍程度向上	△	NEDOプロトコル比較にて、活性を2倍程度向上させた (Pt量20wt%白金51量体クラスターにて、Pt量47wt%の市販触媒の活性を達成)

* リニアスイープボルタンメトリー (LSV)



* 活性値の比較

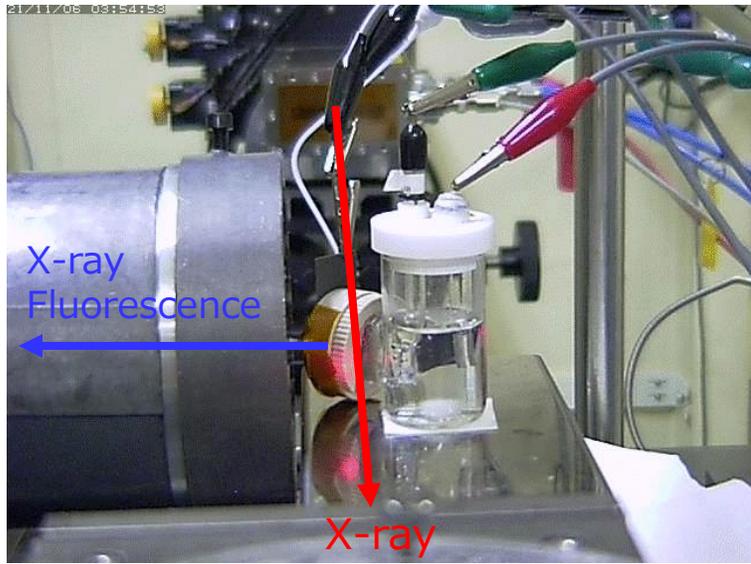
	質量活性 (MA)	面積比活性 (SA)
PtNi NCs/KB	0.0396 A/mg	224 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Pt ₅₁ NCs/KB	0.0878 A/mg	125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

~1 nm白金ニッケル合金クラスターは白金51量体クラスターよりも高い面積比活性を示した。

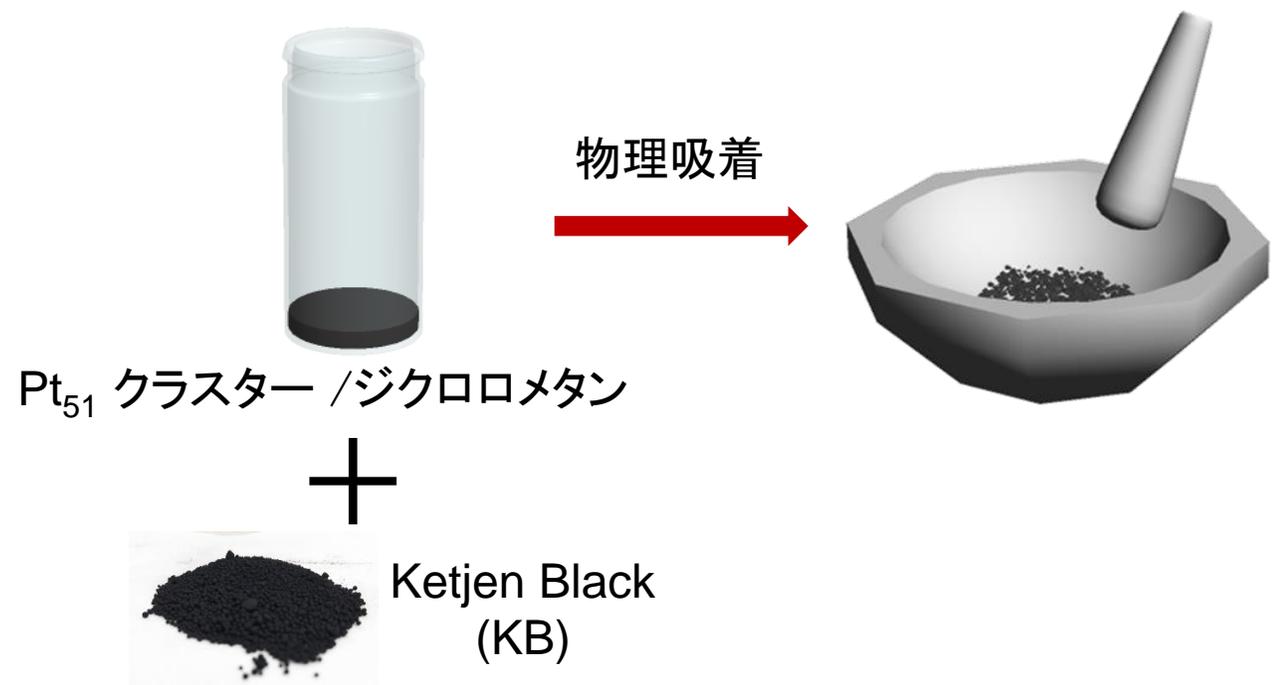
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
⑤ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの幾何構造の実験的評価	白金クラスターの高活性化要因を明らかにする	○	白金51量体クラスターの高活性化要因の一部が明らかとなった

Pt₅₁ クラスタ触媒のXAFS in situ 測定



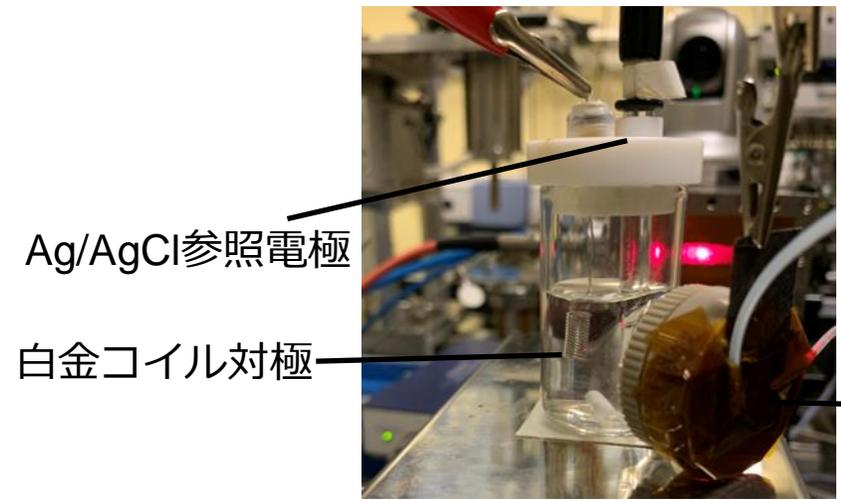
触媒調製方法の最適化と焼成温度依存性の確認



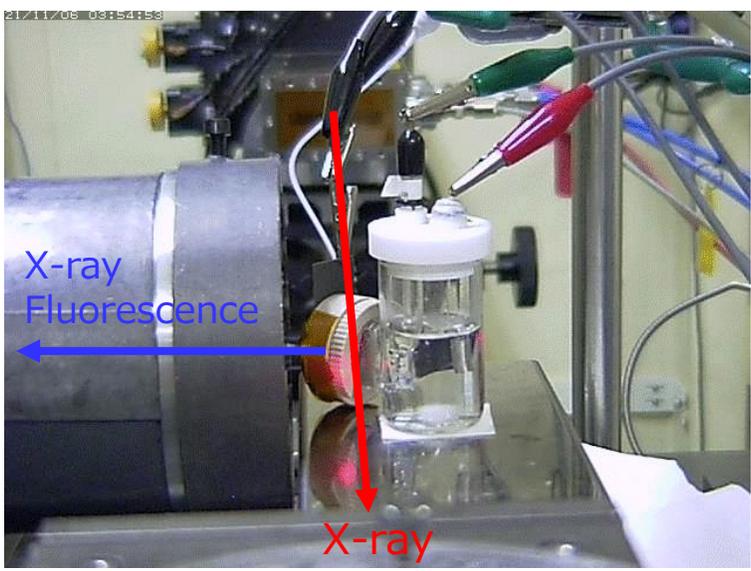
白金51量体クラスター触媒と電極触媒の調製法と触媒焼成温度依存性の確認に取り組んだ。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

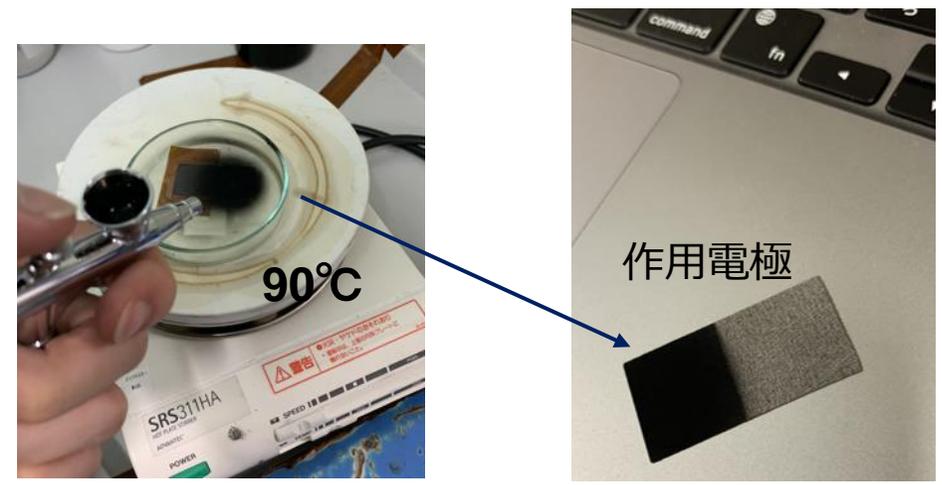
XAFS in situ測定方法



ビームライン： BL01B1 (SPring-8)



Pt触媒をエアブラシでカーボンペーパーに吹き付けた

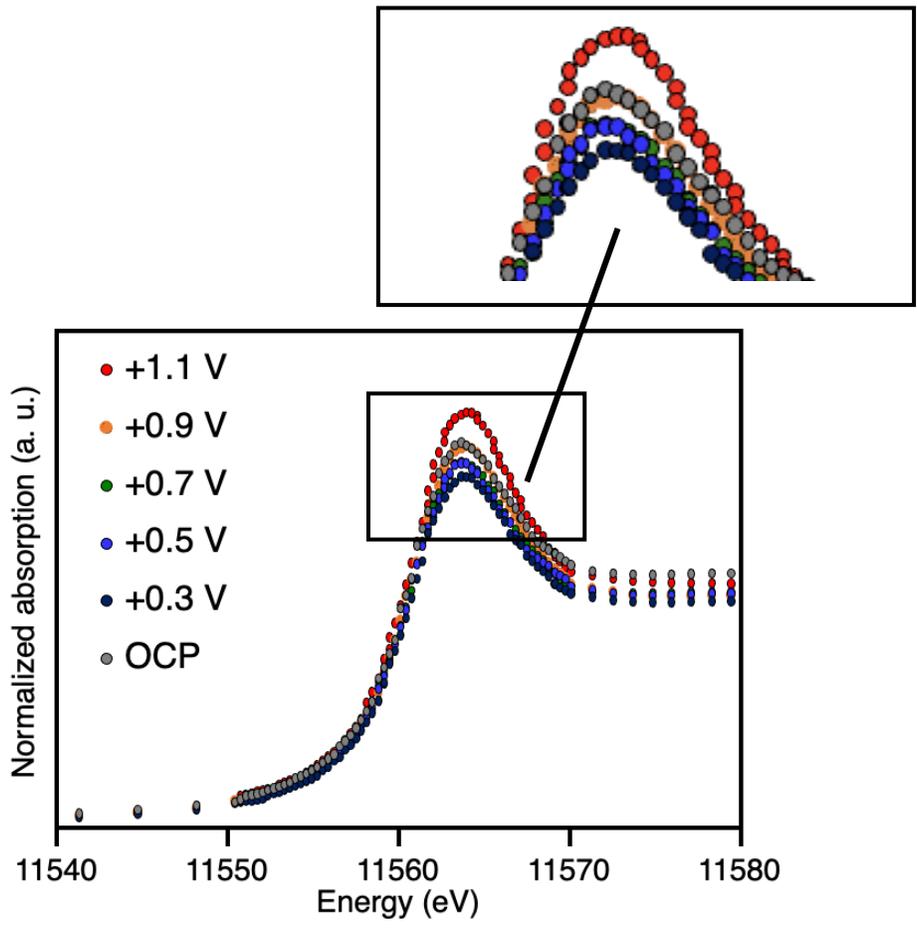


酸素雰囲気下、電圧印加中のXAFS測定を試みた電気化学測定はアンペロメトリーによって実施

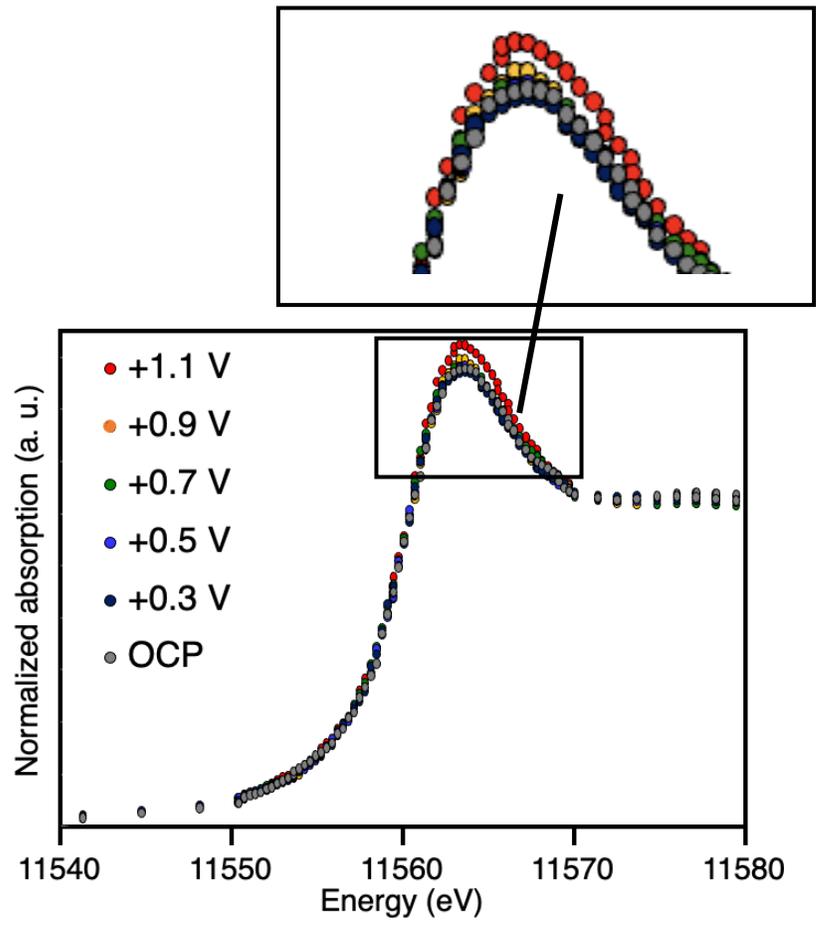
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

Pt L3端X線吸収近傍構造スペクトル

白金クラスター触媒



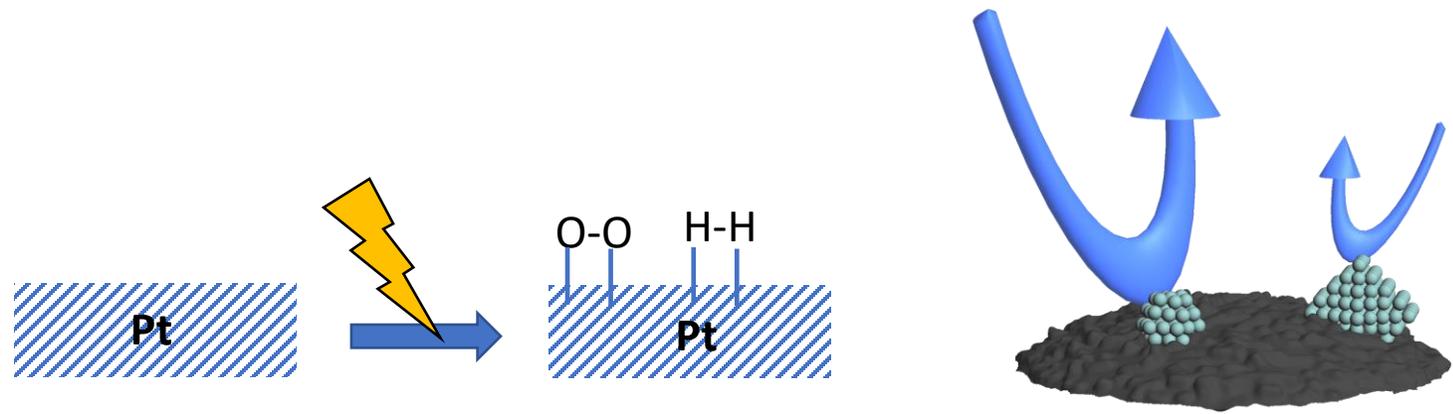
白金市販触媒



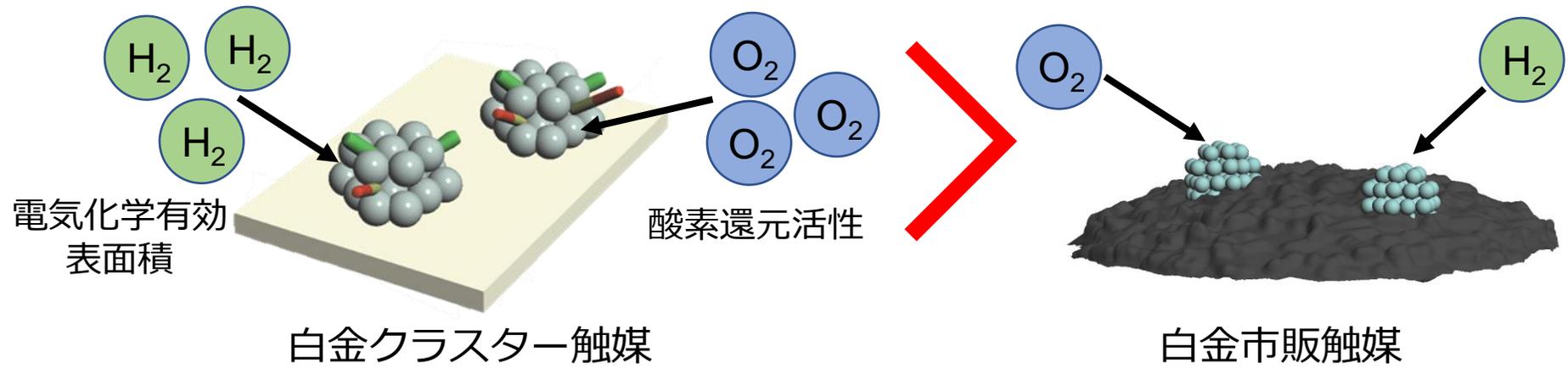
白金クラスター触媒は、酸化及び還元反応が顕著に起きていることから分子を吸着しやすい白金原子を多く含んでいると示唆された。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

自然電位よりも高い電位をかけたときに、白金クラスター触媒の方がより酸化された挙動を示した。このことから酸素が吸着しやすい白金原子を多く含んでいると示唆された



自然電位よりも低い電位をかけたときに、白金クラスター触媒の方がより還元された挙動を示した。このことは、白金クラスター触媒の電気化学有効表面積や酸素還元活性値の向上に寄与していると示唆された。



3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

触媒調製方法の最適化



Pt濃度はICP-MSで測定する。クラスター溶液の容量が約20 mLになるように調製する。

Pt₅₁ クラスタ / ジクロロメタン

+



Ketjen Black (KB)

物理吸着



Pt₅₁/KB_20wt%_before calcination

Pt₅₁ cluster / dichloromethane
クラスター溶液を加えたらよく混ぜる。
・ 5 mL × X times (+α mL)
→ 12 min

dichloromethane
壁面のクラスターを溶かしながら混ぜる。
・ 3 mL × X times
→ 7 min

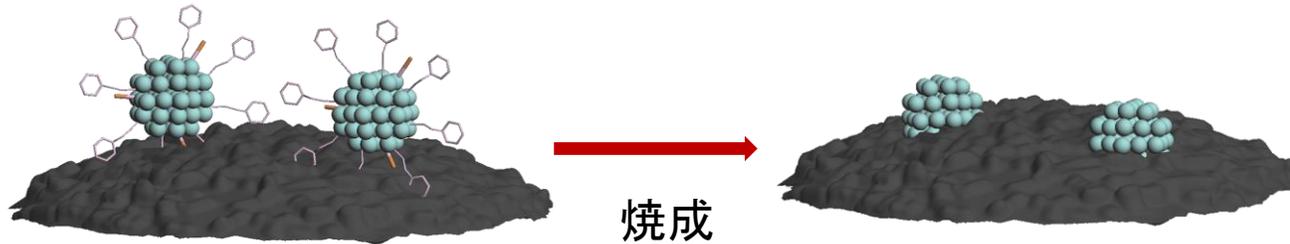
含浸法による調製の手法や加える白金クラスター量を統一することができるプロトコルを見出した。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

検討した触媒焼成条件



焼成温度 : 200°C or 250°C or 300°C or 350°C or 400°C
保持時間: 2h
昇温速度: 5°C/min



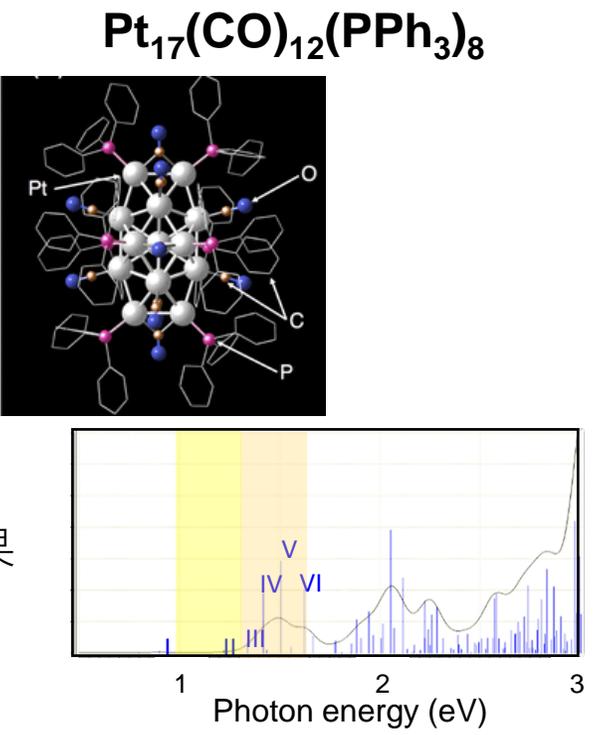
Pt₅₁/KB_20wt%_焼成後

白金クラスターのサイズを維持しつつ、クラスターを保護する配位子を除去する必要がある。

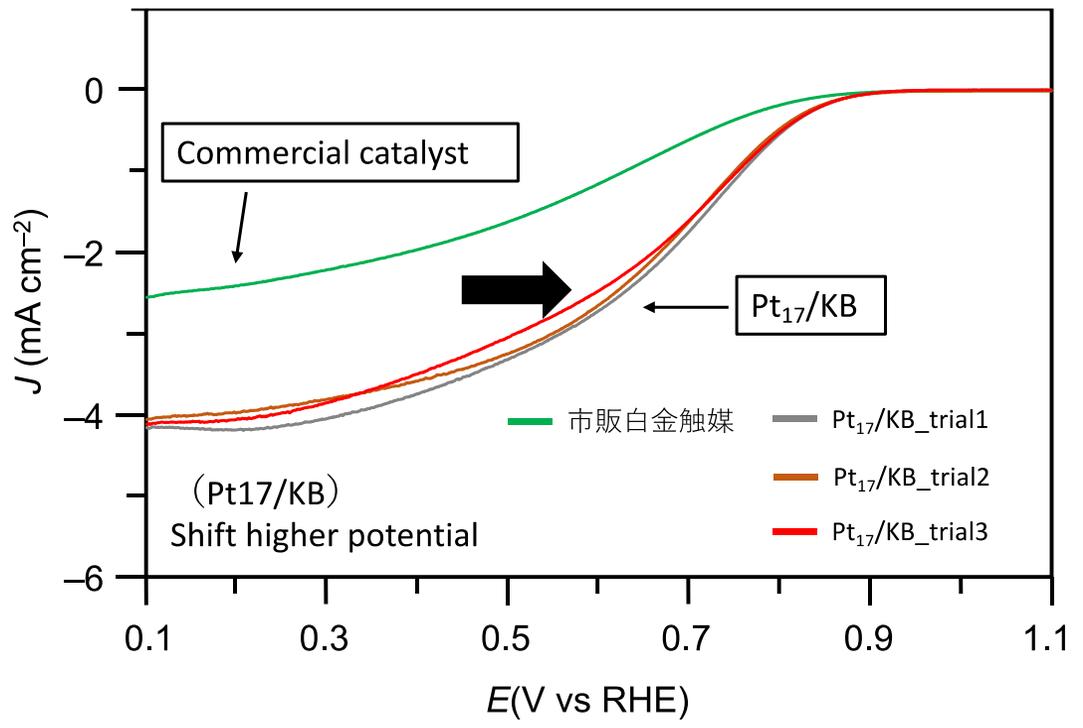
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
⑥ ~1 nm白金/白金系合金クラスターの幾何構造の理論的評価	白金クラスターの高活性化要因を明らかにする	○	白金17量体クラスターの高活性化に関する知見を得た

Pt₁₇クラスター触媒の理論計算



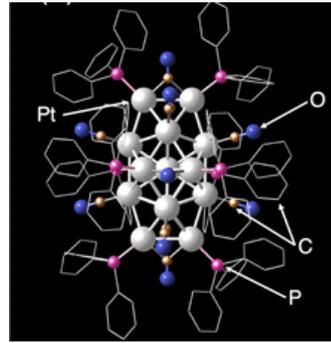
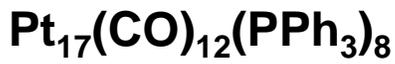
Pt₁₇クラスター触媒のORR活性測定



白金17量体クラスター触媒の理論計算とそれらのORR活性測定に取り組んだ。

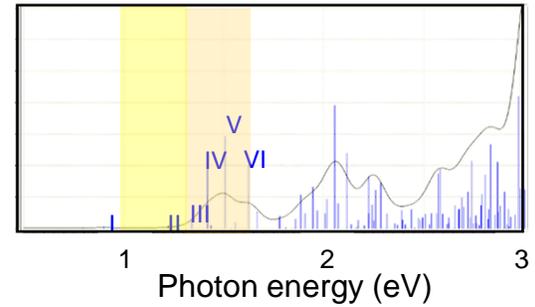
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

Pt₁₇クラスターの光学スペクトル解析

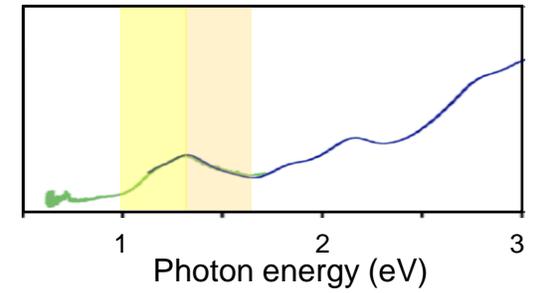


Y. Negishi, et al.,
JPCC, 121, 11001(2017)

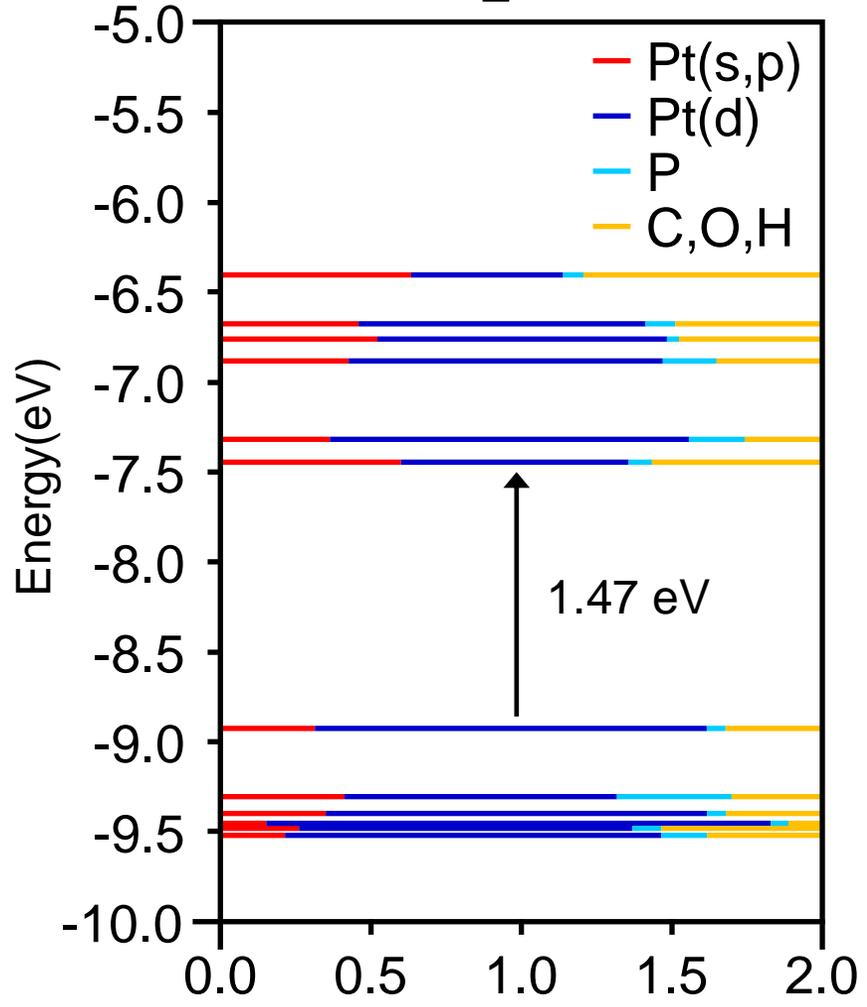
計算結果



実験結果



SDD_PMe

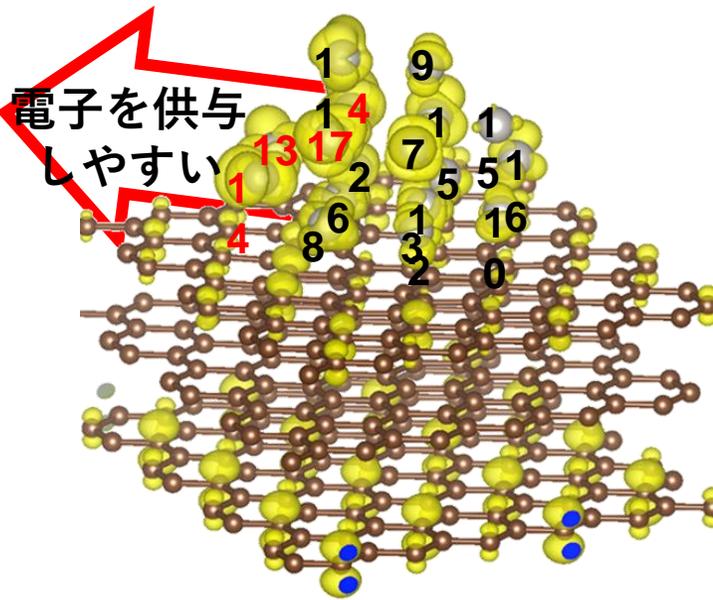


Pt₁₇クラスターにてDFT計算を試みた。いずれの遷移もPtの寄与が大きな割合を占めることがわかった。

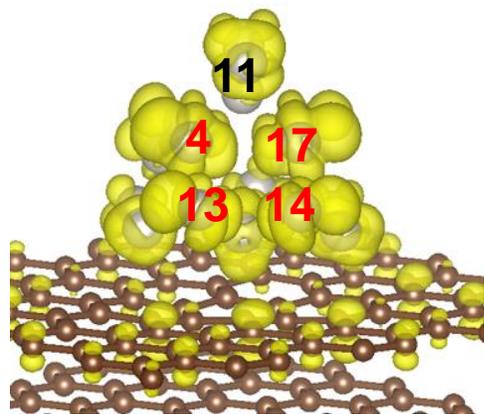
3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

Pt₁₇クラスタのテスト解析 ~Fermi近傍の電荷密度~

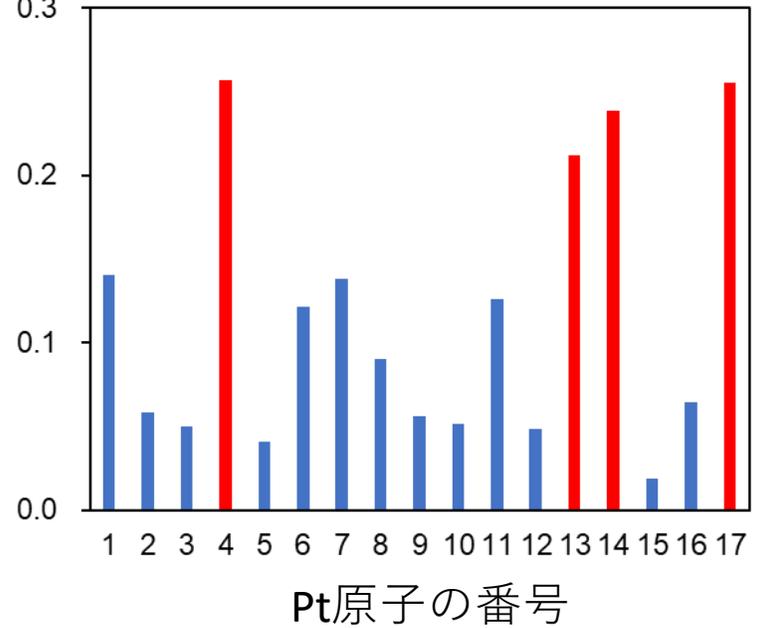
-0.01 eV ~ 0.0 eVでの状態密度の空間分布 (Fermi = 0.01 eV)
 (分子ならHOMOの|MO|^2の分布に相当するものを描画している)



別方向から見た図



各Pt原子上の電子数
 (Bader Charge:バンド計算での電荷密度解析法)



課題:

- 供与しやすい理由を幾何構造から説明可能？
- クラスタの構造に対する依存性？
- Graphiteとの相互作用は？
- 計算精度に対する依存性？

電子を供与しやすい電子状態を有しているということが明らかとなった。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

触媒	TEC10E50E (田中貴金属工業)
アイオノマー	5%Nafion(D521)分散溶液
超純水	LC/MS 用 富士フィルム和光純薬
2-プロパノール	特級 関東化学

手順	内容
1	サンプル瓶(50mL)内に触媒(TEC10E50E(Pt:C=Xwt.% : 100-Xwt.%))をカーボンがインク中に 10mg になるように秤量する。 例) TEC10E50E(Pt:C=46.6wt.% : 53.4wt.%)を 18.69mg 秤量。
2	サンプル瓶内にマイクロピペットにより、超純水 100μL 滴下。
3	メスフラスコにより、混合溶媒(超純水 : 19mL、2-プロパノール : 6mL)を作製し、サンプル瓶に移動(超純水で体積調整)。
4	5%Nafion(D521)分散溶液(100μL)をサンプル瓶内に滴下。
5	サンプル瓶を氷水中で超音波攪拌(60 分)。

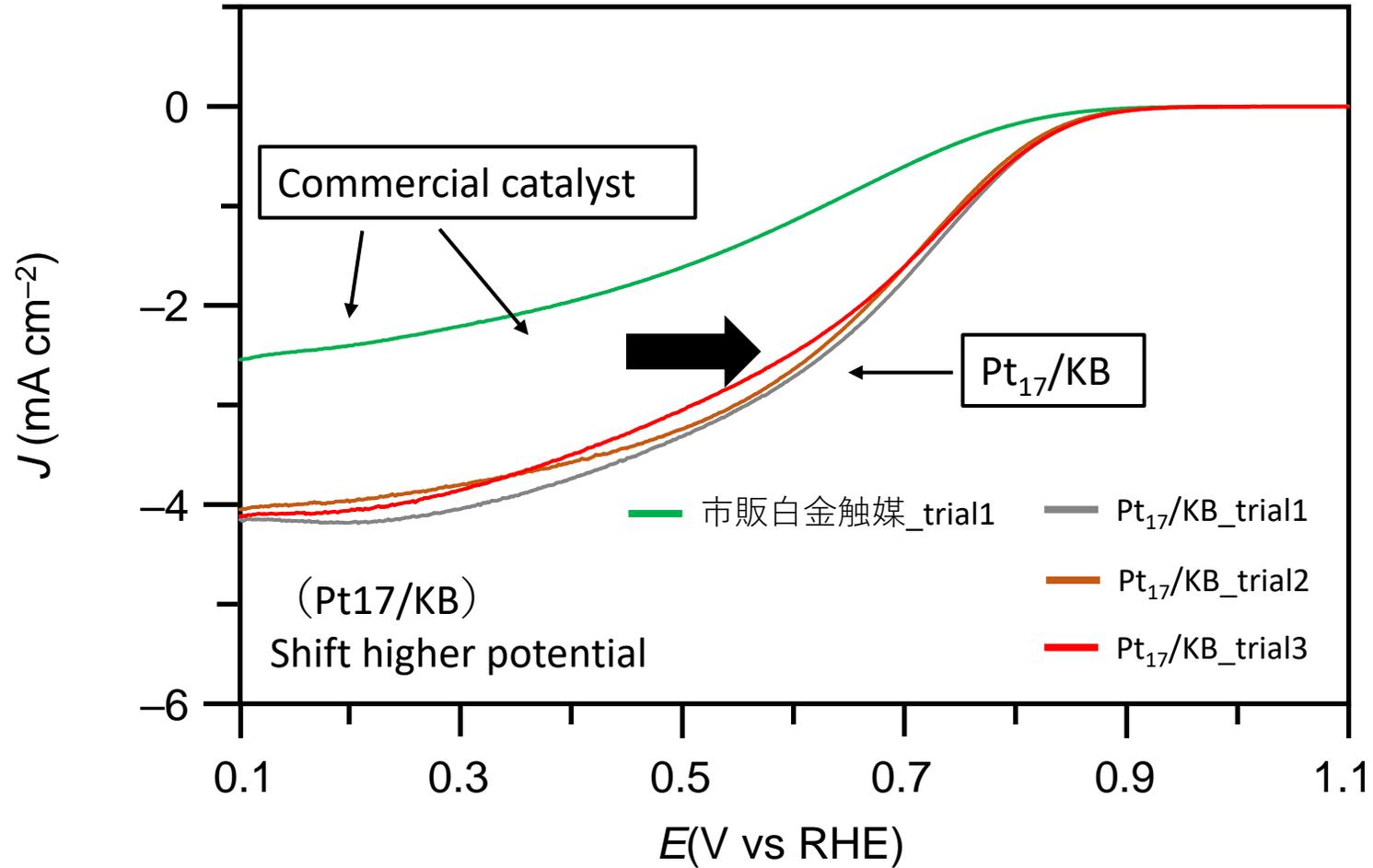
Pt/C catalyst of 1wt% : 10.1 mg
 H₂O : 19.1 mL
 2-Propanol : 6 mL
 Nafion : 100 μL

カーボンブラックの量は10mgで標準化した。

白金担持量は小さいものの、NEDO準拠プロトコルによって、白金17量体クラスター触媒を用いて電気化学測定を行った。

3-1. 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

リニアスイープポルタンメトリー Pt17/KB & Commercial catalyst (1wt%)



電流値の立ち上がりがPt₁₇/KBでは、市販白金触媒よりも高電位側で起こった。
さらに担持量を増やして測定をすることで高いORR活性を誘起することが期待される。

3-2. 研究開発の成果と意義

研究開発の成果と意義

本研究内容は、PEFCの市場拡大を可能にする白金系触媒の目標値実現を目指したものであり、本研究の実現は、**PEFCの市場拡大**に繋がると期待される。

未だ惣明期の事業開発については、民間企業のみでの取り組みは困難であると推測され、**基礎的フェーズの研究を得意とする大学にて基礎研究を行い、その結果を産学連携にて活かす方法は成功への近道**であると考えます。

3-3. 特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

特許

準備中

論文

"Simple and High-Yield Preparation of Carbon-Black-Supported ~1-nm Platinum Nanoclusters and Their Oxygen Reduction Reactivity", T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi, *Nanoscale*, **13**, 14679–14687 (2021).

"Supported, ~1-nm-Sized Platinum Clusters: Controlled Preparation and Enhanced Catalytic Activity", T. Kawawaki, N. Shimizu, Y. Mitomi, D. Yazaki, S. Hossain, Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2853–2870 (2021).

"Metal-nanocluster Science and Technology: My Personal History and Outlook", Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 7569–7594 (2022).

"金属クラスターの構造制御とエネルギー・環境触媒での応用", 根岸雄一, *化学と工業*, **74**, 840 (2022).

"金属クラスターの研究における電気化学測定法", 川脇徳久, 根岸雄一, *電気化学*, **90**, 45–52 (2022).

広報

Labo Scope (理学部第一部 応用化学科 根岸研究室)

<https://www.youtube.com/watch?v=-gS3w-5qJ4I>

4. 今後の見通しについて

研究開発成果の実用化・事業化の見込み

実用化・事業化については、2024年度以降には企業と連携しながら実用化に取り組み始めることを想定している。具体的には、得られた技術及び触媒を企業と共有(連携)することで実用化・事業化することを想定している。連携先としては、現在共同研究を行っている三菱マテリアル株式会社を想定しているが、得られた成果の産学間での取り扱い方については、今後、両者にて話し合うことで決定してゆきたいと考えている。

知財戦略等

得られた成果については、まず国内特許を取得した後、アメリカ、EU、中国、韓国等、今後多くの燃料電池の使用が見込まれる国にて国際特許の出願をする。申請者は、国内外どちらの特許出願についても経験を有している。特許出願については、本学のURA(当研究室の担当者:宮本健太郎)と協力しながら進める。特許申請後には、得られた成果を学術論文として纏めることを想定している。

我が国の経済への貢献

定置用燃料電池については、2035年には0.5兆円の市場規模が見込まれている(水素・燃料電池戦略ロードマップの目標値と富士経済の市場予測からNEDOが推定)。本研究が実現すれば、白金系触媒が実現すべき目標(図1)について、2030年はいうまでもなく、それ以降の目標値をも達成し得る。このことから、本事業は、定置用燃料電池の市場拡大、それに基づく日本経済の成長に大きく貢献し得るものと期待される。