

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

団体名：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

発表日：2024年7月19日

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!?

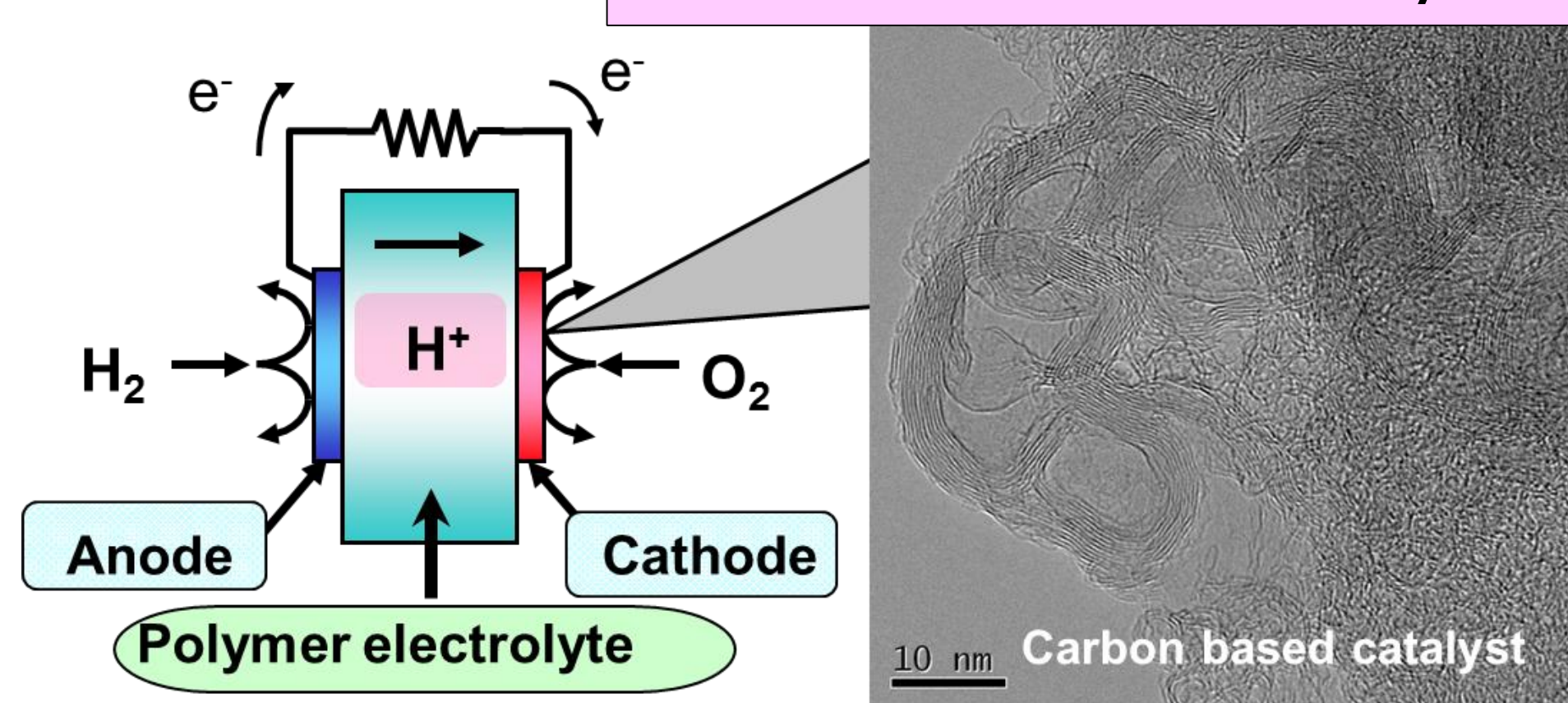


TOYOTA MIRAI US\$57,400

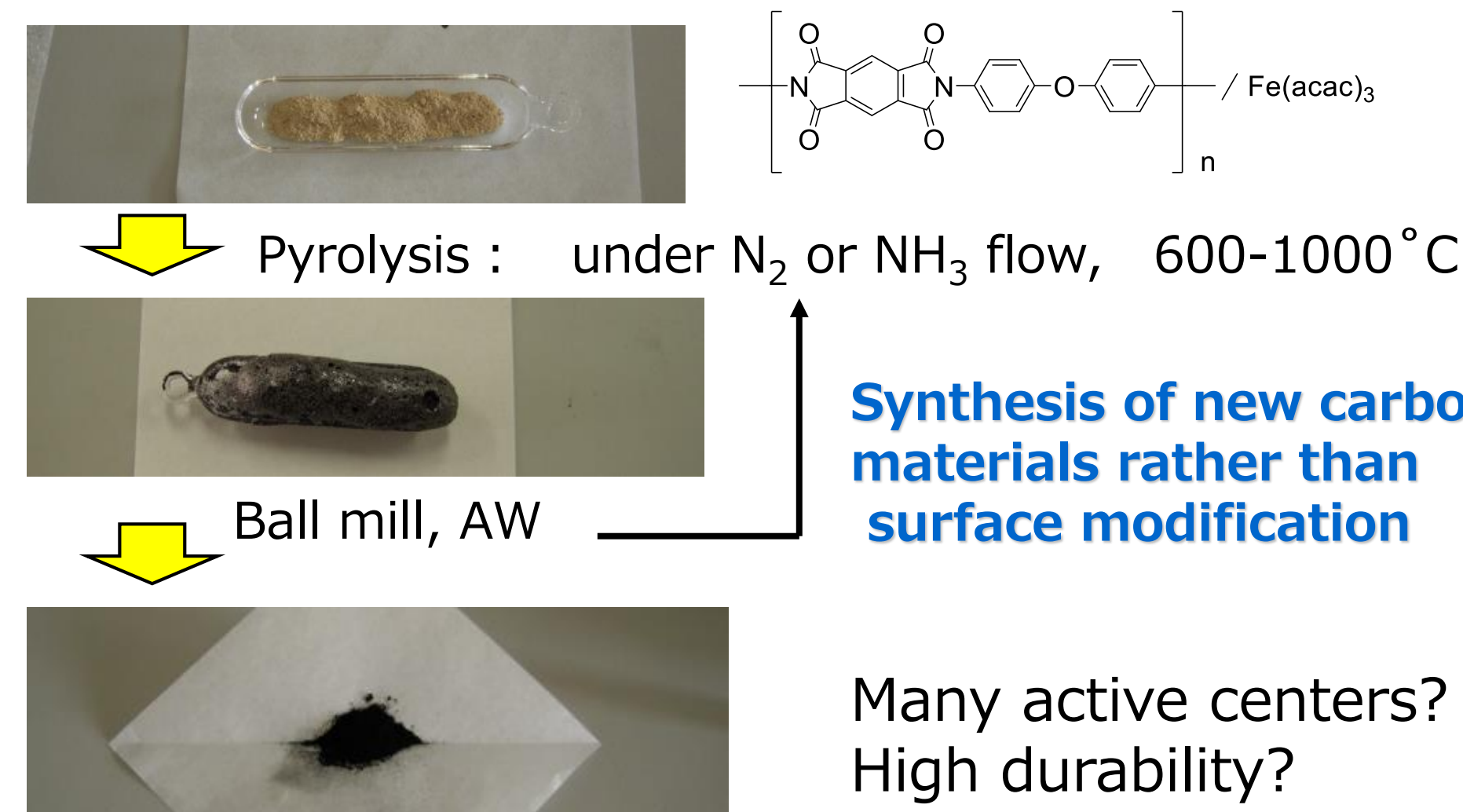
Pt catalyst is necessary to achieve a high enough reaction rate. Especially cathode reaction is slow → High loading of Pt

Non-Precious-Metal Catalyst is desired.

Carbon-Based Catalyst



Our Material Synthesis

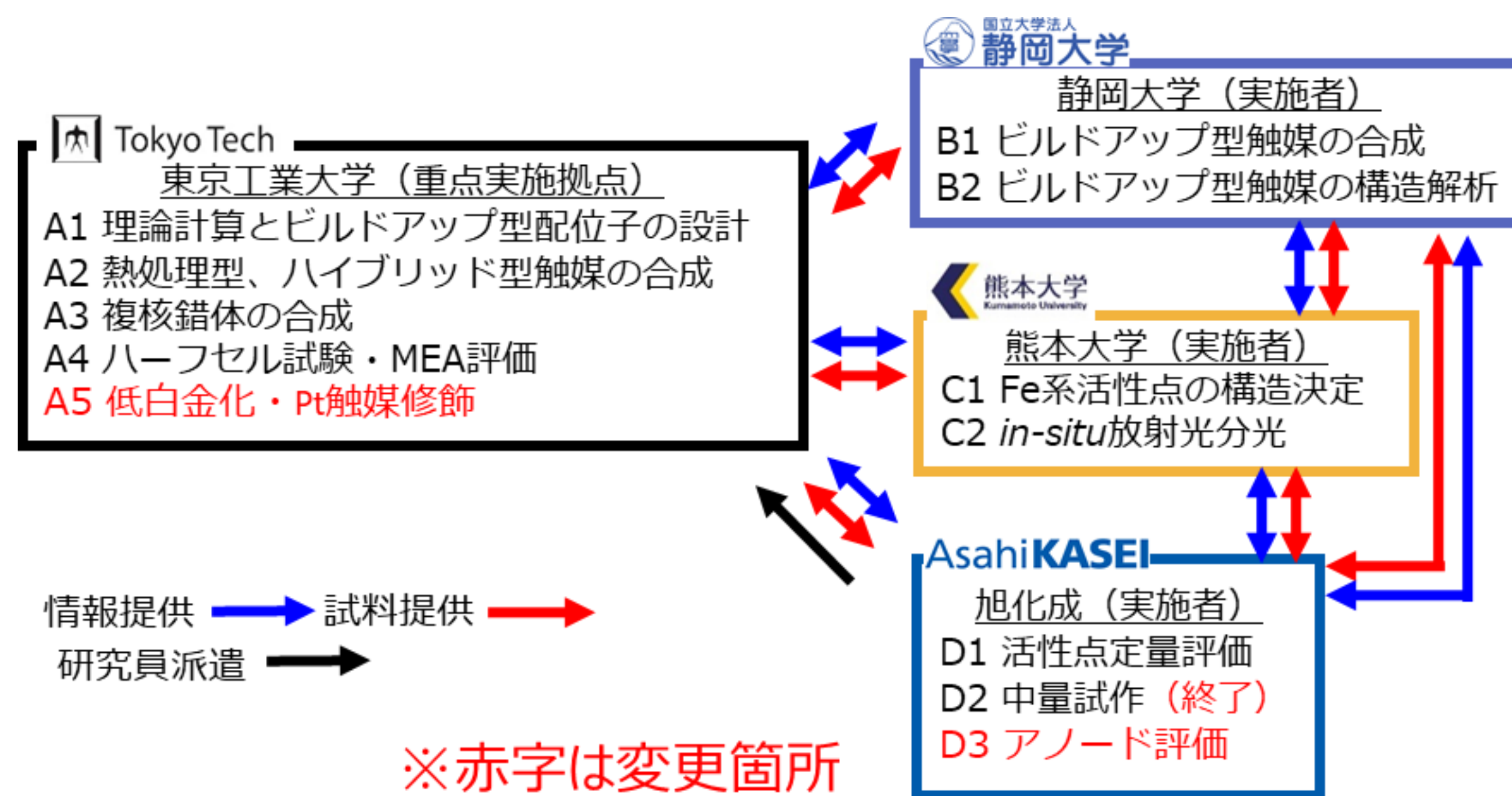
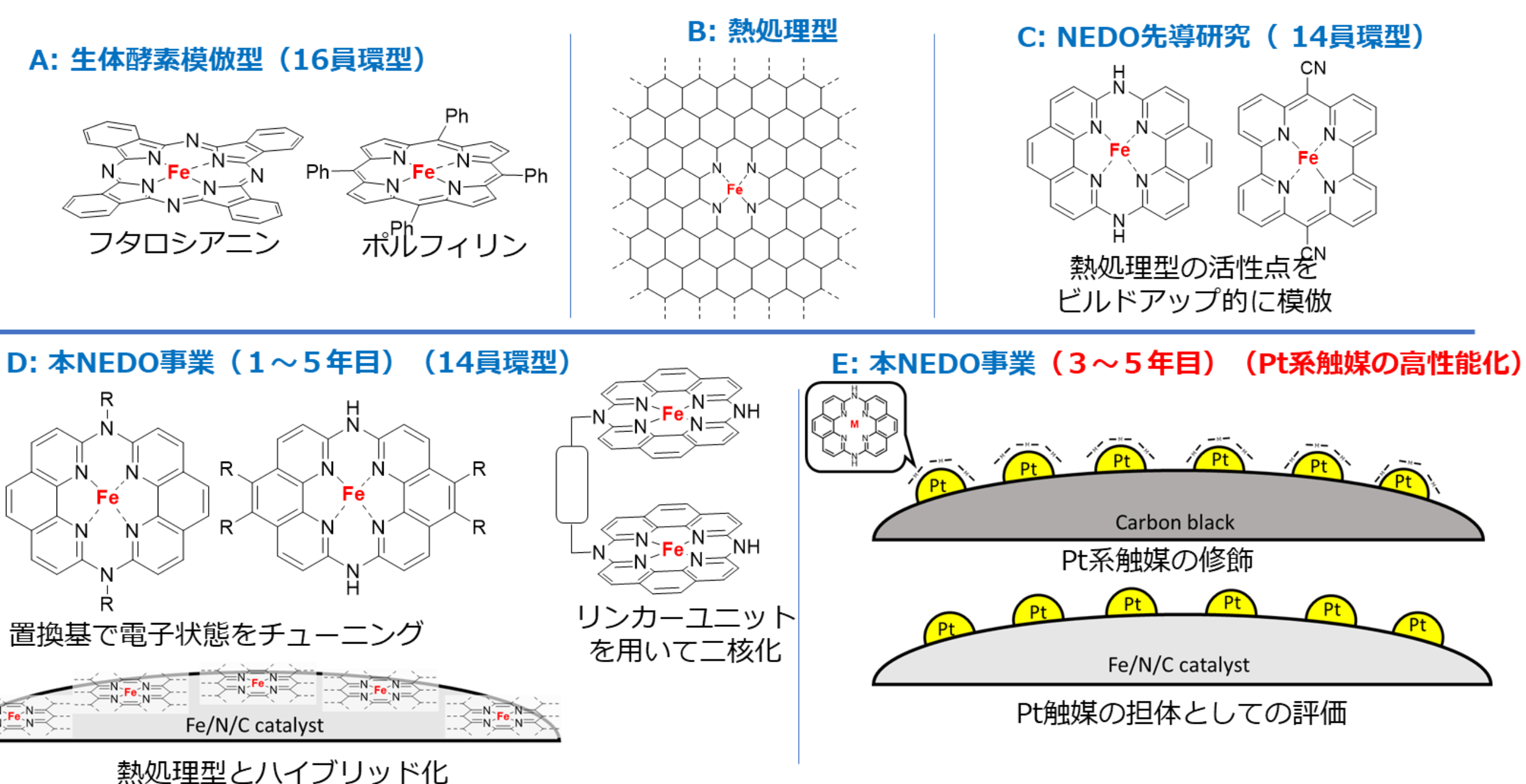


Synthesis of new carbon materials rather than surface modification

Many active centers? High durability?

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

事業概要

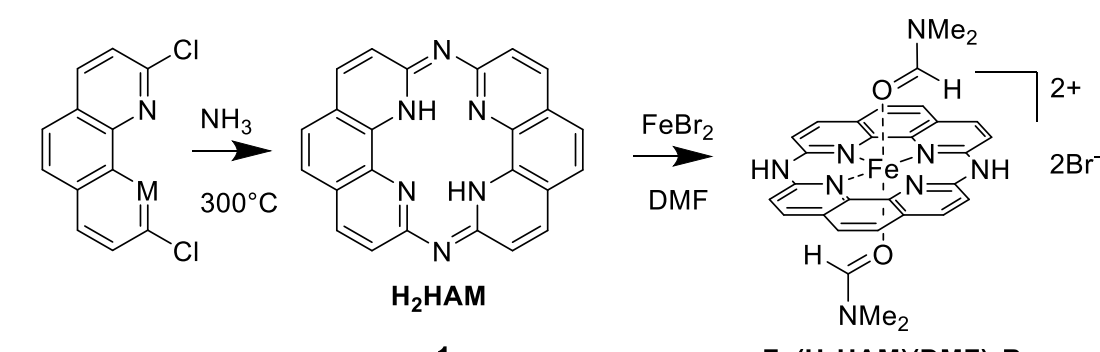


全体目標	現状	中間目標 2024年3月	最終目標 2025年3月
	0.77 A g ⁻¹	25°Cでの酸素還元RRDEボルタンメトリーにおいて、0.9 Vの質量比活性が0.9 A g ⁻¹ を超えていること。	<ul style="list-style-type: none"> 25°Cでの酸素還元RRDEボルタンメトリーにおいて、0.9 Vの質量比活性が1 A g⁻¹を超えていること。 十四員環錯体を用いた触媒について、アノード触媒としての可能性、および課題を明確にすること。 十四員環錯体の利用によって、従来のPt/C触媒の高活性化や革新的低白金触媒が実現可能か、見通しを得ること。

成果

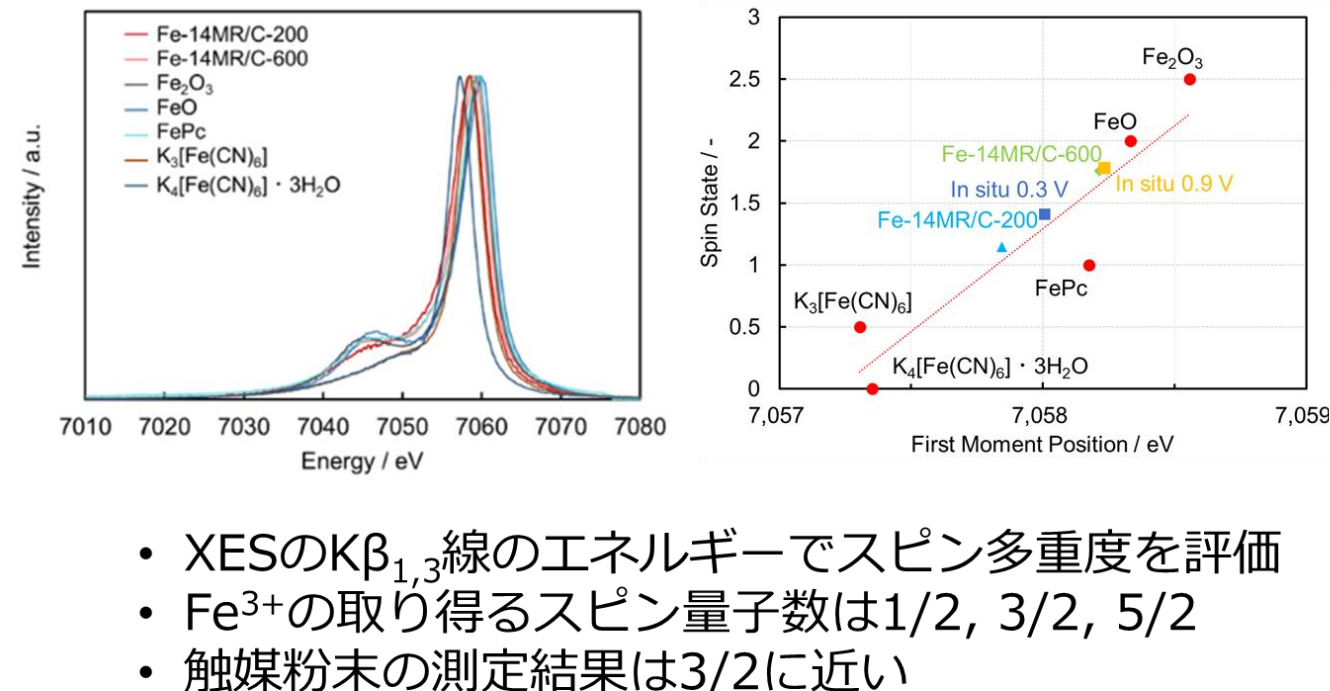
Fe系非白金触媒

十四員環Fe錯体の熱処理



200-900 °C (N₂)
で熱処理

X線発光分光

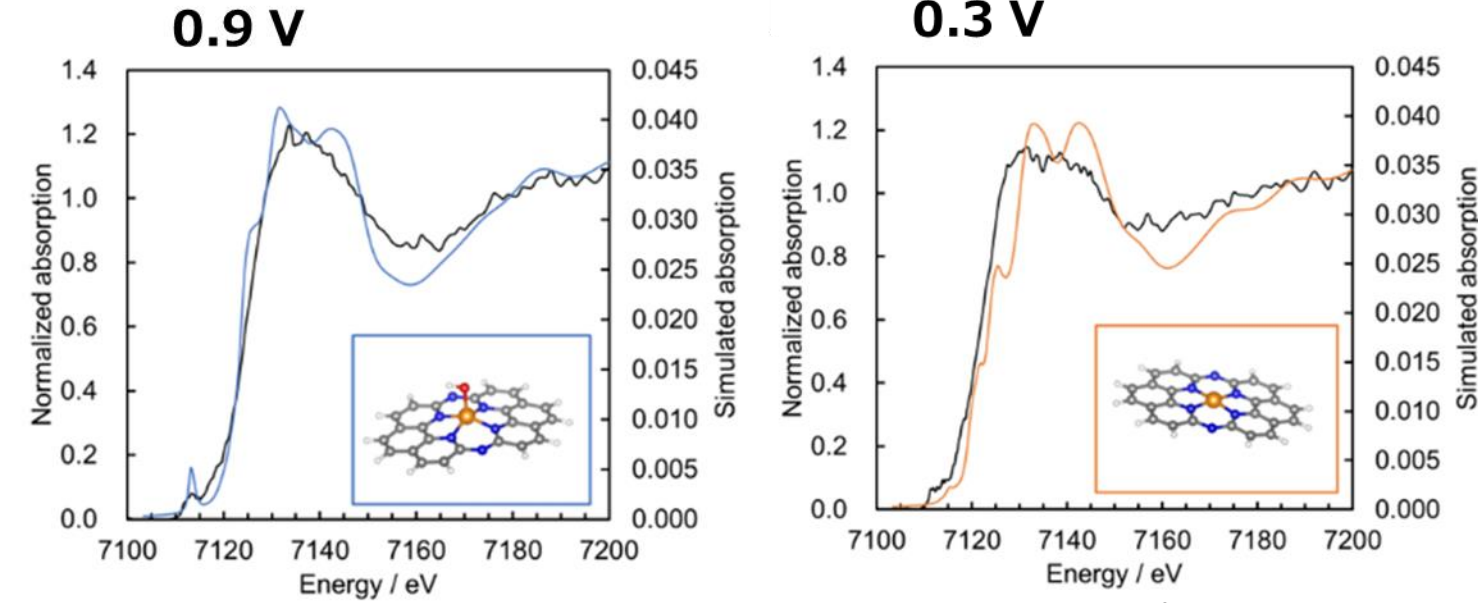


• XESのKβ_{1,2}線のエネルギーでスピン多重度を評価
• Fe³⁺の取り得るスピン量子数は1/2, 3/2, 5/2
• 触媒粉末の測定結果は3/2に近い

Fe-14MR/C-600はミドルスピンのFe³⁺?
Feng et al., *ACS Catalysis*, 14, 7416

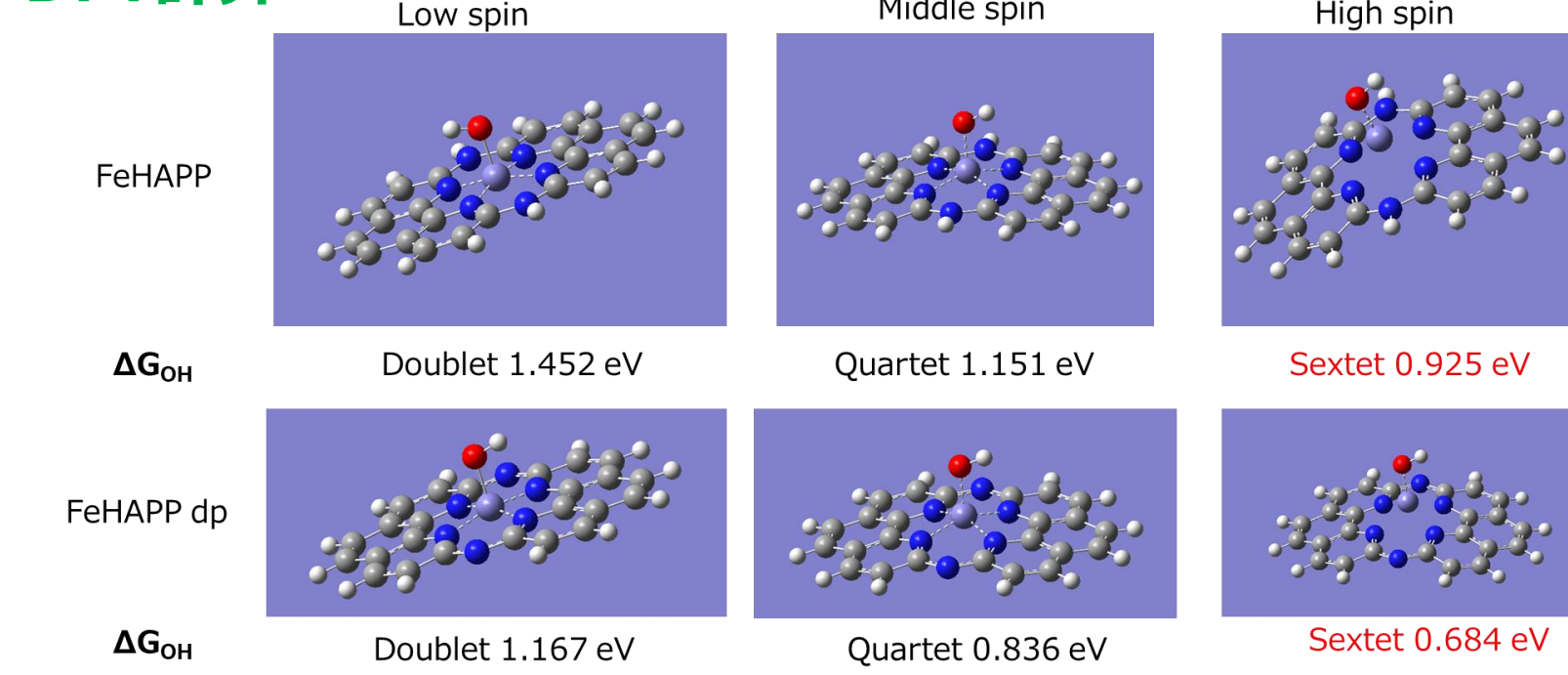
高分解XAS

FDMNESによるシミュレーション



黒：測定データ
青：ミドルスピンのFe³⁺のシミュレーション
橙：ミドルスピンのFe²⁺のシミュレーション

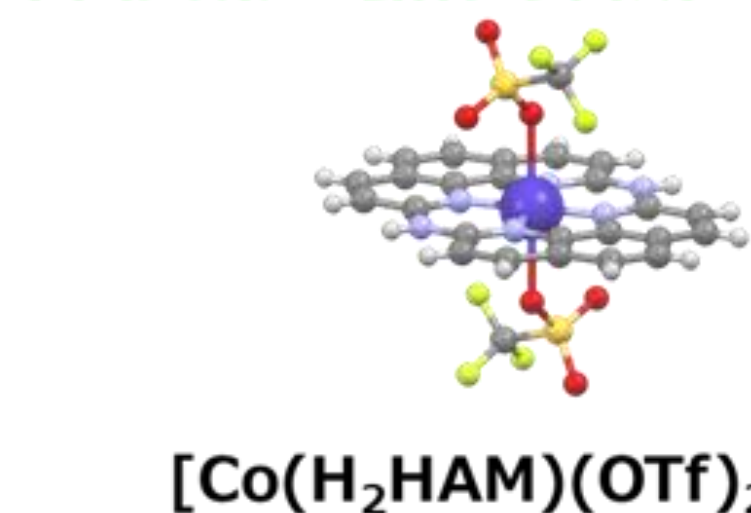
DFT計算



ハイスピンでは中心金属が外れる傾向にある。触媒反応中ではミドルスピンの?

Co系非白金触媒

十四員環Co錯体の合成

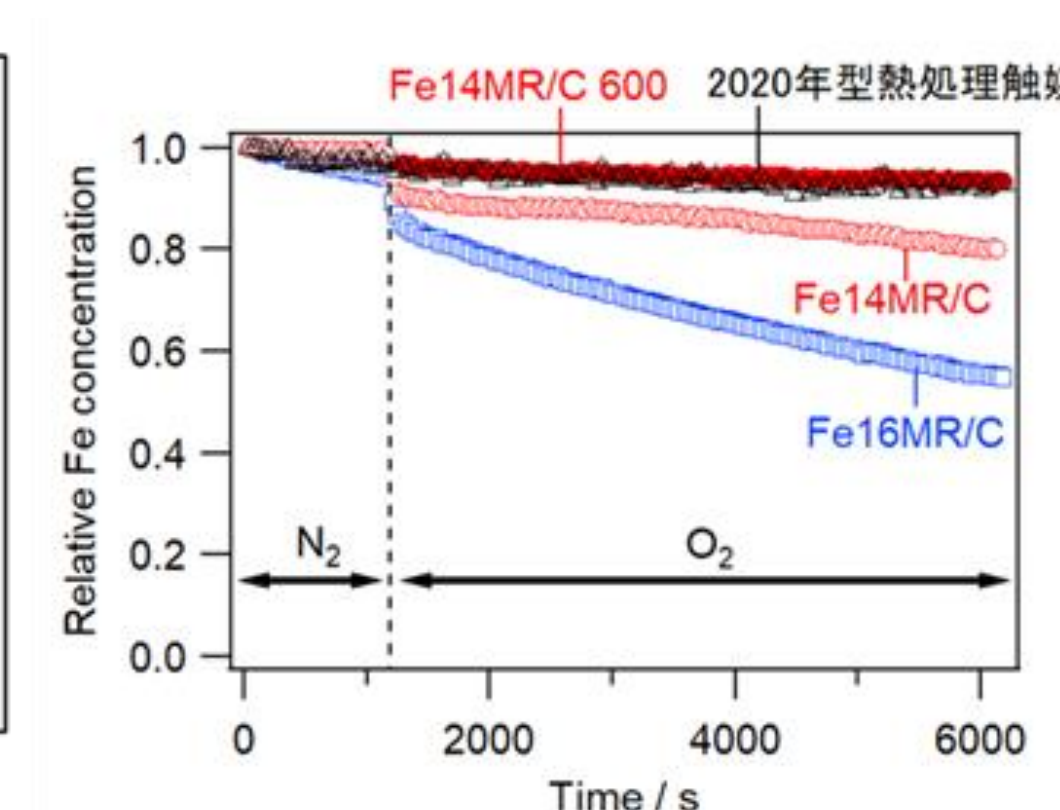
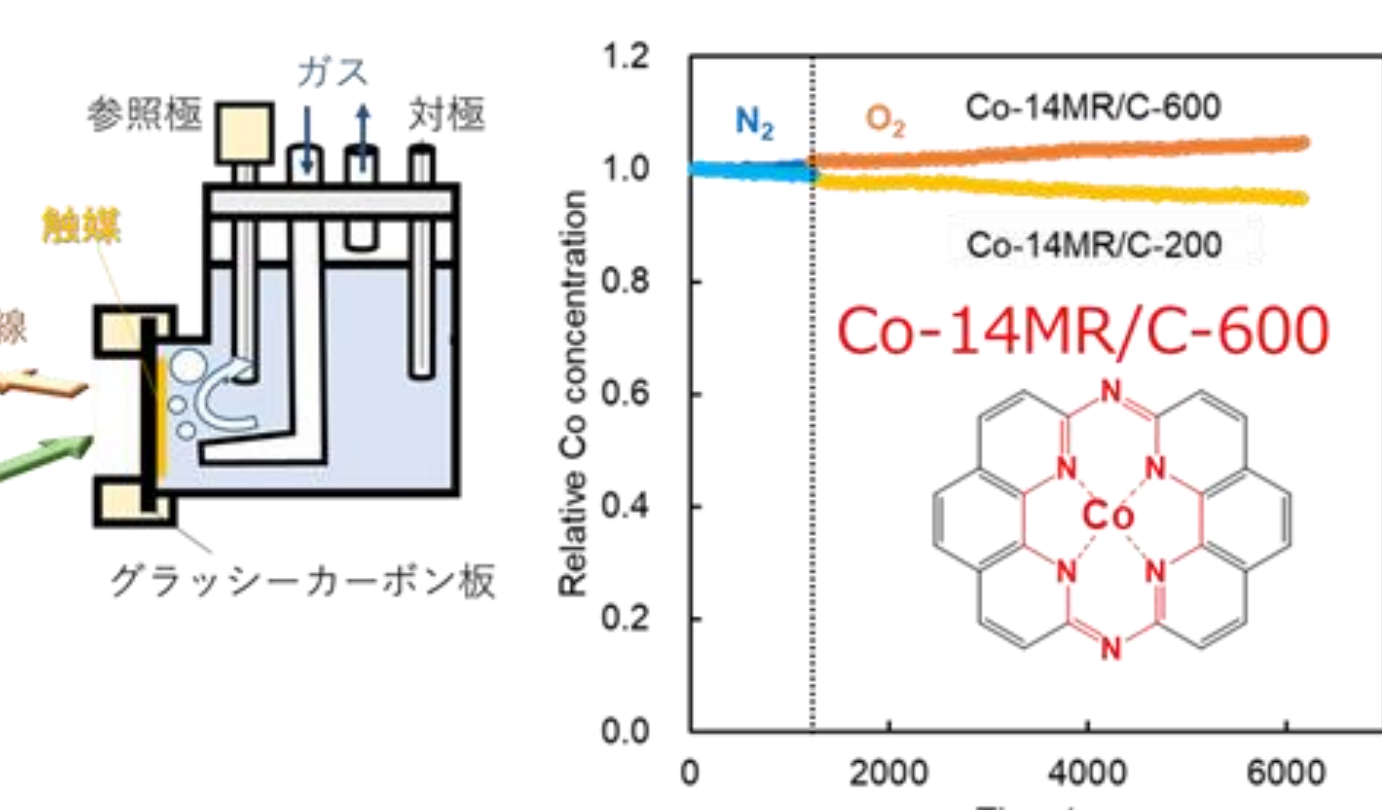


ワンポット、グラムスケール、わずか10分程度の反応時間での合成手法を確立

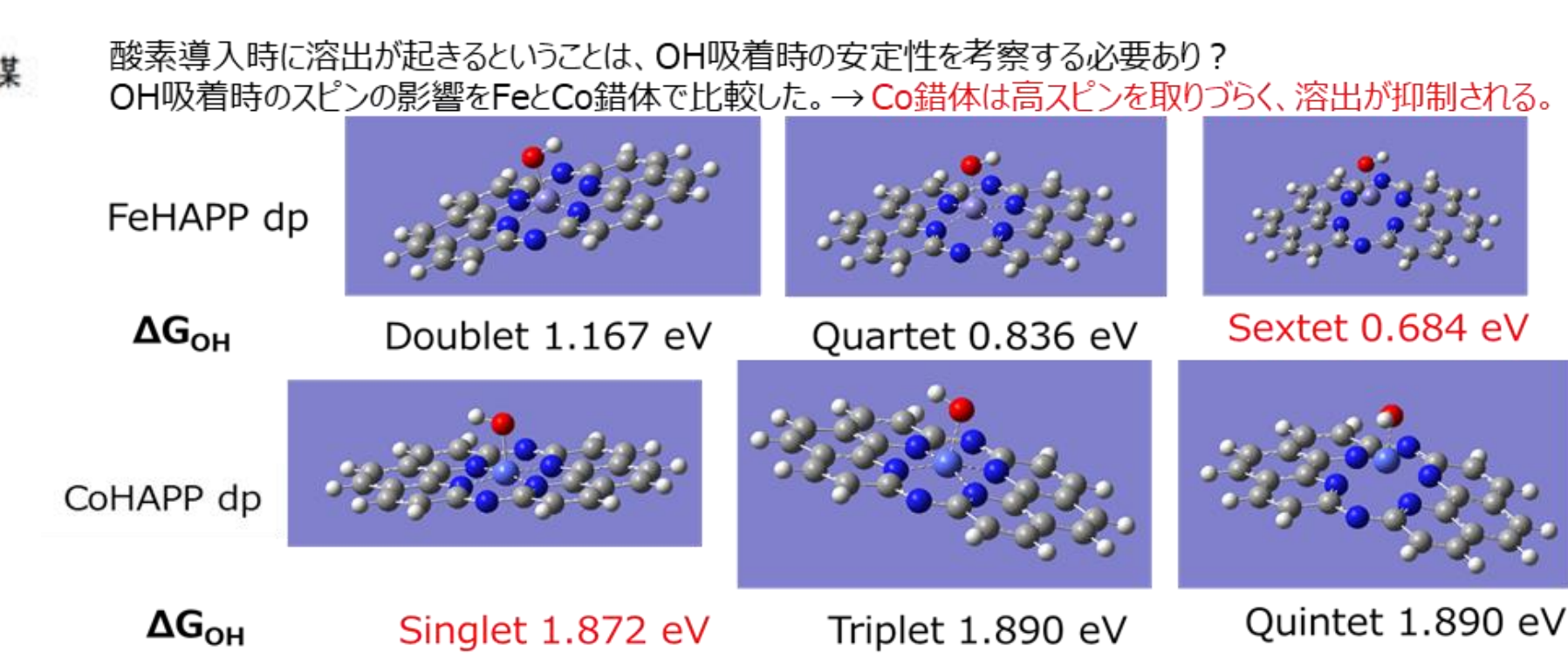
In-situ放射光分光



In-situ XAFS



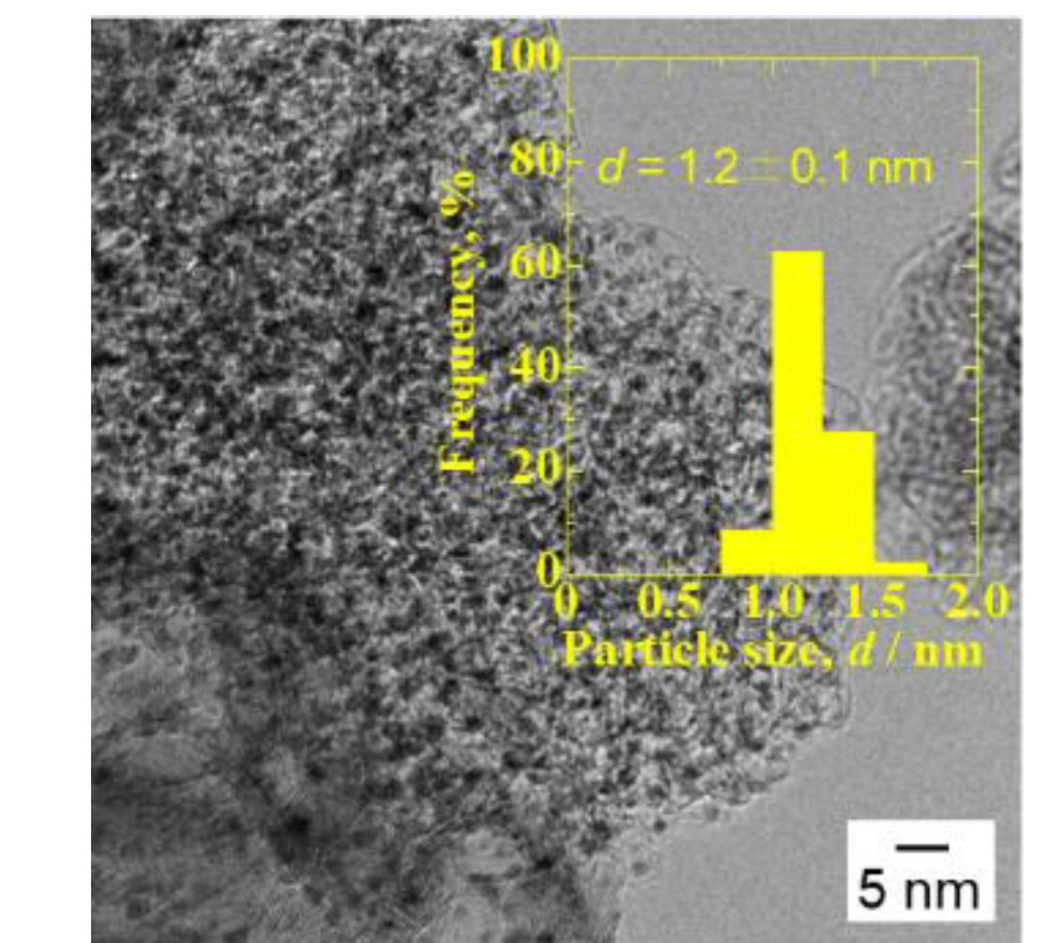
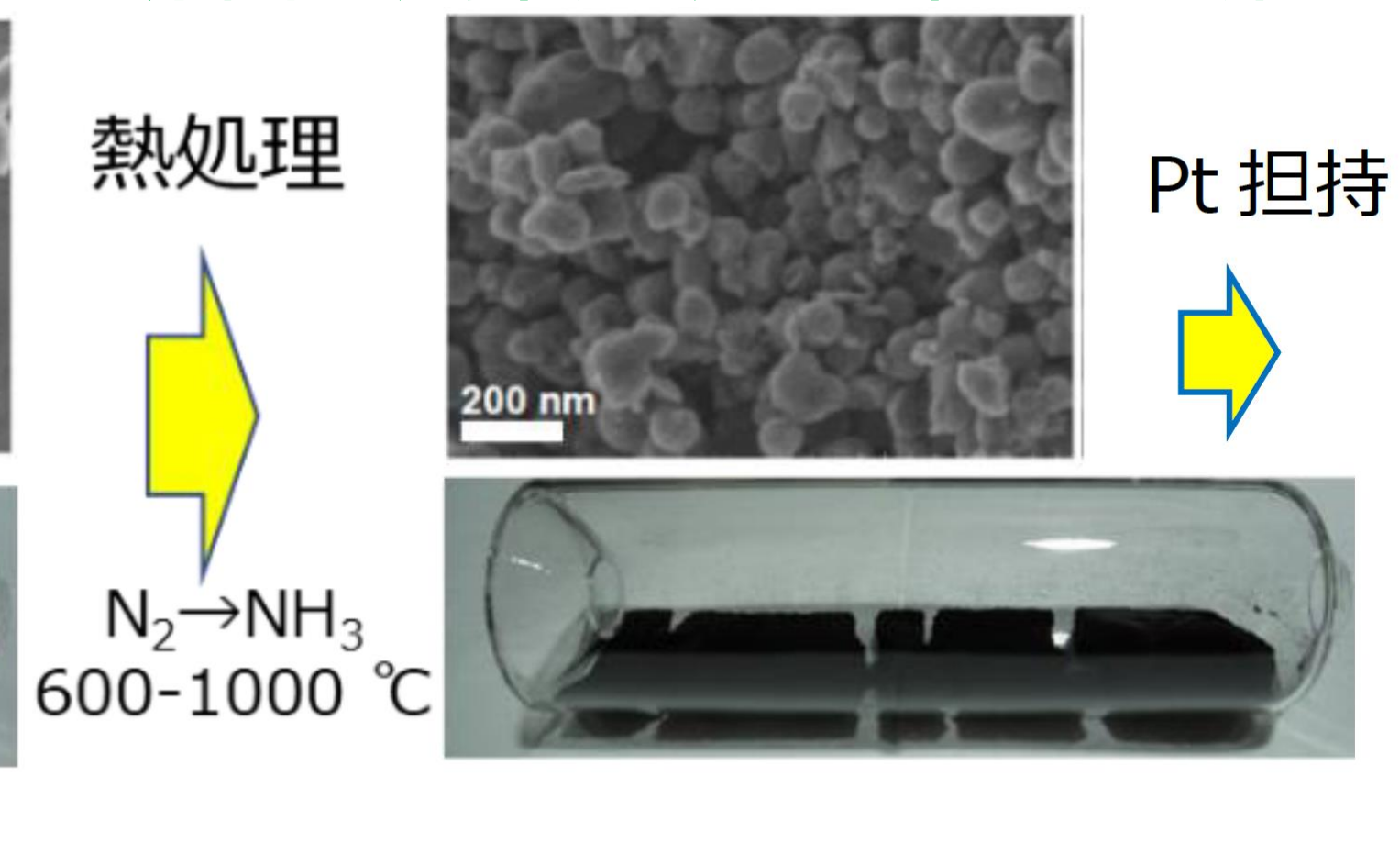
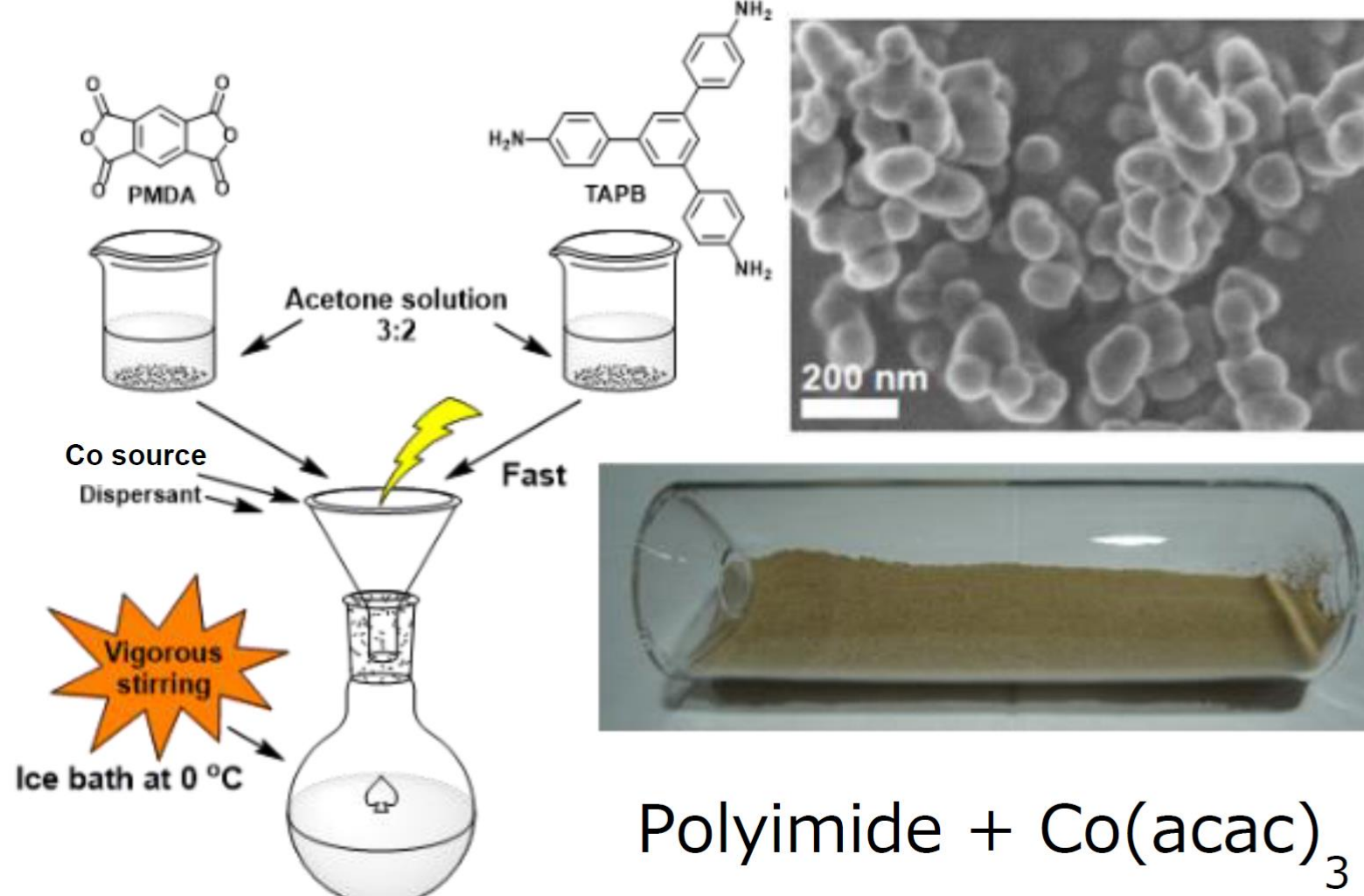
DFT計算



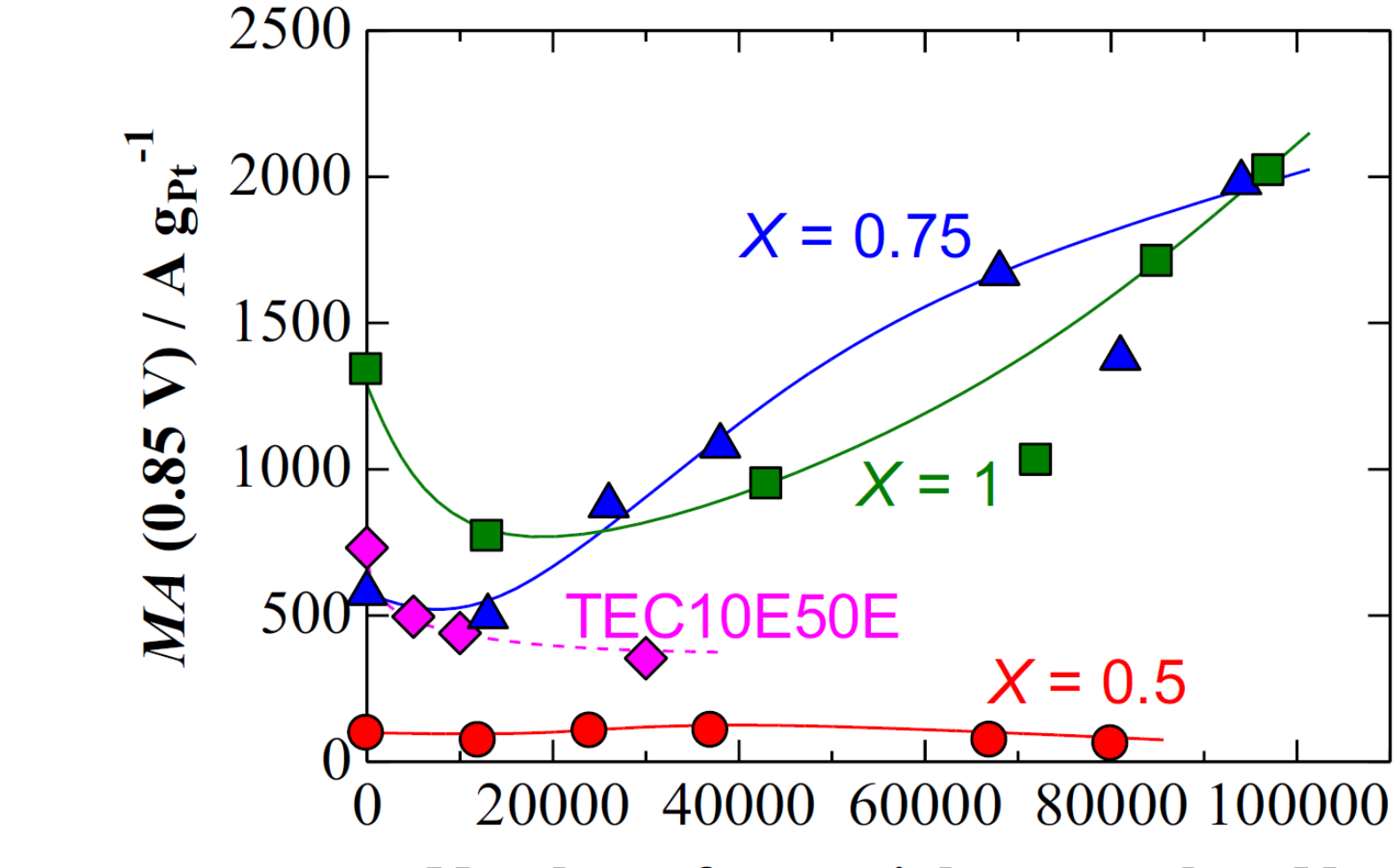
酸素導入時に溶出が起きるとは、OH吸着時の安定性を考察する必要あり? OH吸着時のスピンの影響をFe:Co錯体と比較した。→ Co錯体は高スピンを取りやすく、溶出が抑制される。

Pt触媒の担体

ポライミド微粒子から作製した炭素担体へのPt触媒の担持



ハーフセル試験の結果



関心表明企業 (トヨタ紡織株式会社) による触媒評価結果

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