

背景

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

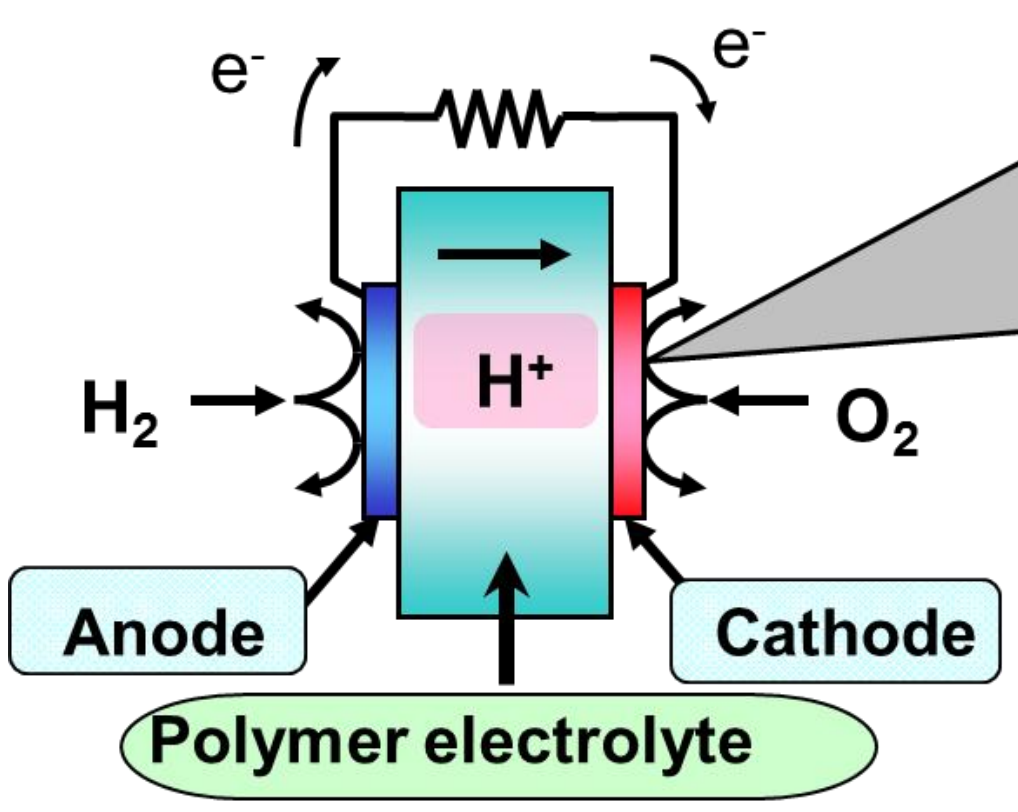
Directly convert the chemical energy from a fuel into electricity

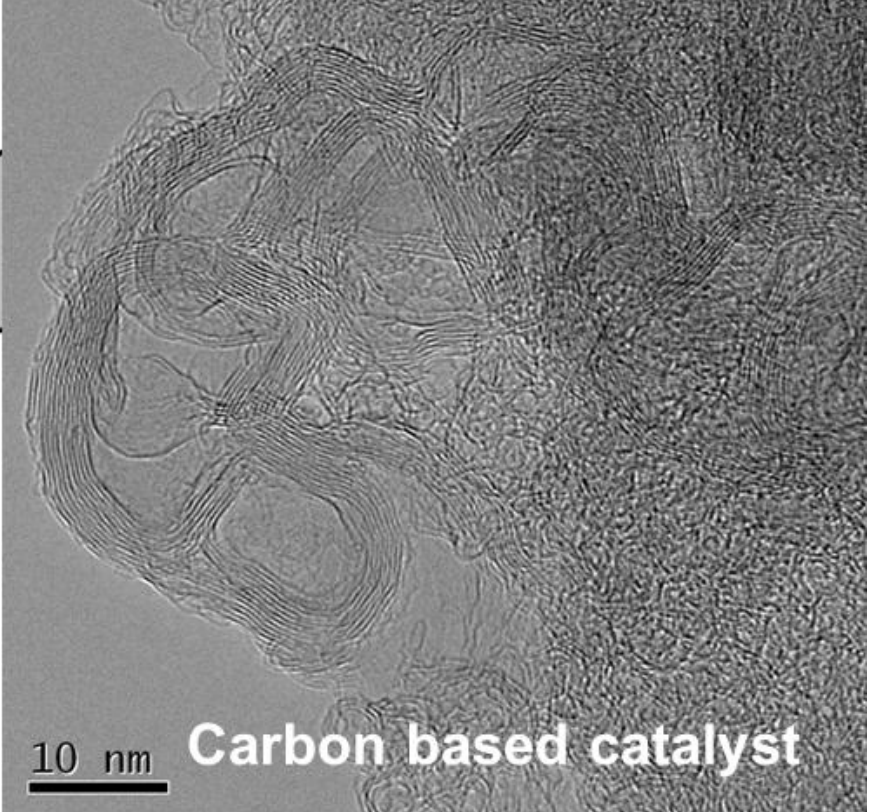
High conversion efficiency!
High energy density!

Application in automobiles!?


TOYOTA MIRAI

Carbon-Based Catalyst


Anode Cathode
Polymer electrolyte


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?

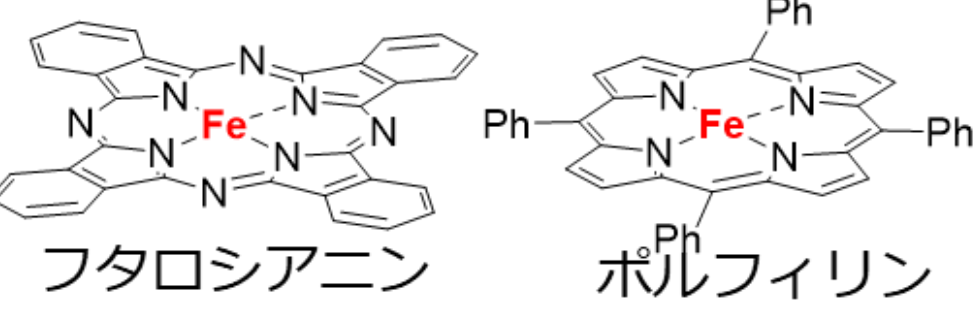
- Y. Nabae et al, *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1400.
- Y. Nabae et al, *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 11561

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

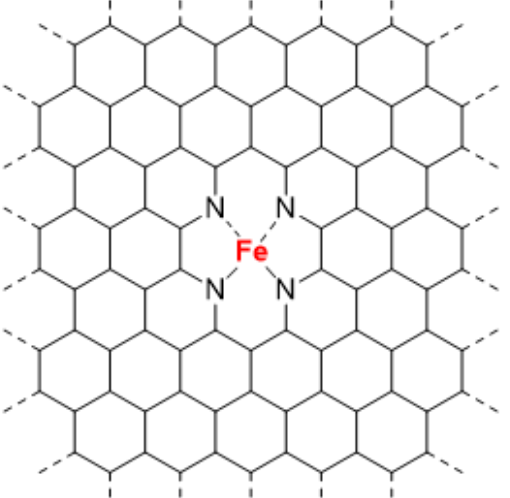
Highly active cathode catalysts are desired.

事業概要

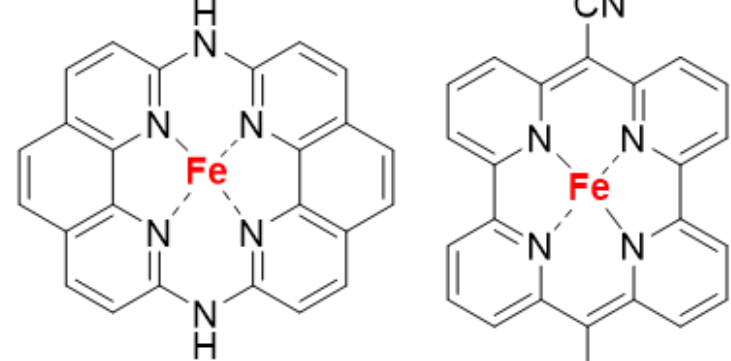
A: 生体酵素模倣型 (16員環型)


フトロシアニン
ポルフィリン

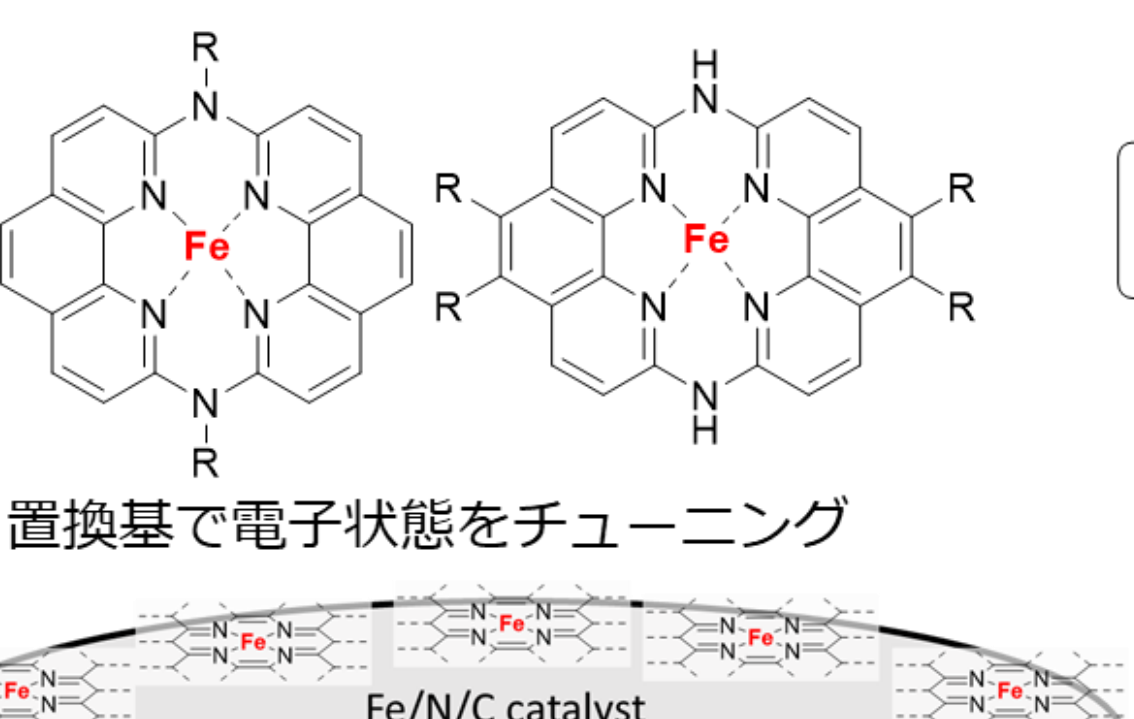
B: 熱処理型



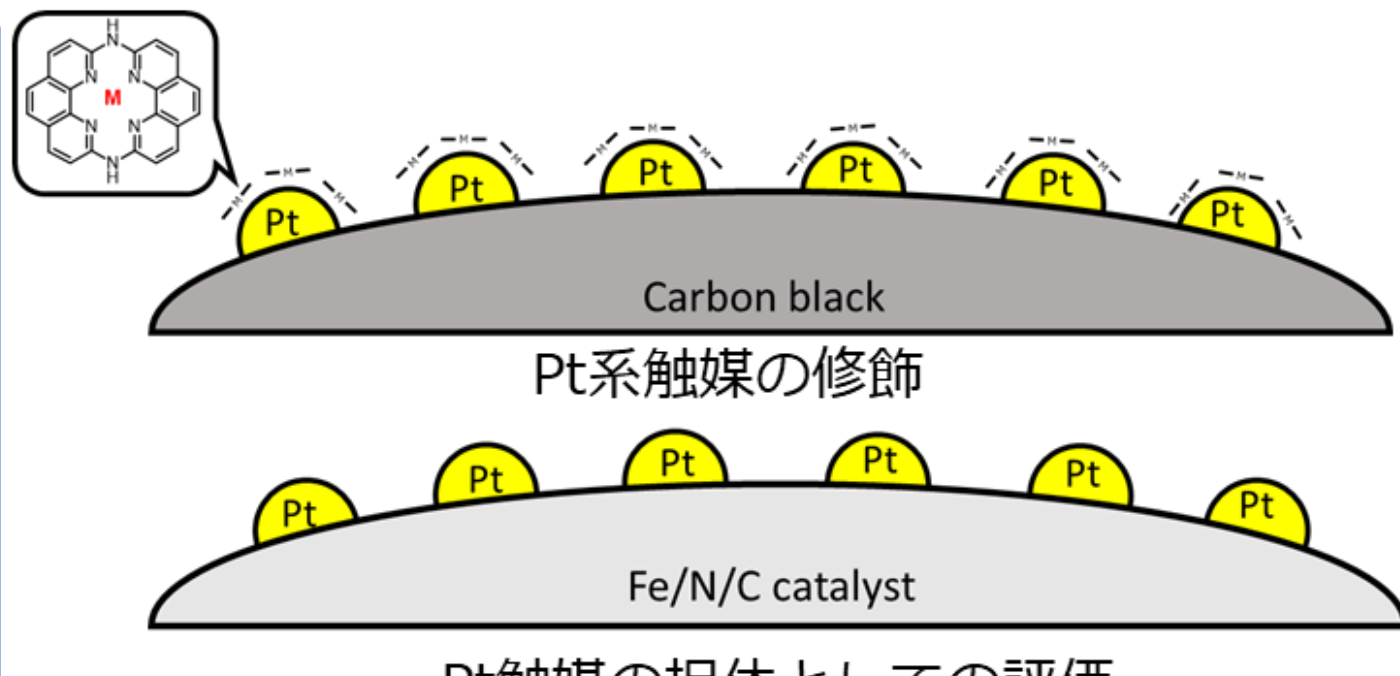
C: NEDO先導研究 (14員環型)


熱処理型の活性点をビルドアップ的に模倣

D: 本NEDO事業 (1~5年目) (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

E: 本NEDO事業 (3~5年目) (Pt系触媒の高性能化)


Pt系触媒の修飾
Pt触媒の担体としての評価

NEDOより委託 (2024年度)

東京科学大学 (委託先)
A5 低白金化・Pt触媒修飾

熊本大学 (委託先)
C2 in-situ放射光分光

トヨタ紡織 (委託先)
E1 Pt触媒の作製・評価

情報提供 ← 試料提供 →
研究員派遣 →

目標

25℃での酸素還元RRDEボルタムメトリーにおいて、0.9 Vの質量比活性が0.9 A g⁻¹を超えていること。(2023年度)

十四員環錯体の利用によって、従来のPt/C触媒の高性能化や革新的低白金触媒が実現可能か、見通しを得ること。(2024年度)

成果

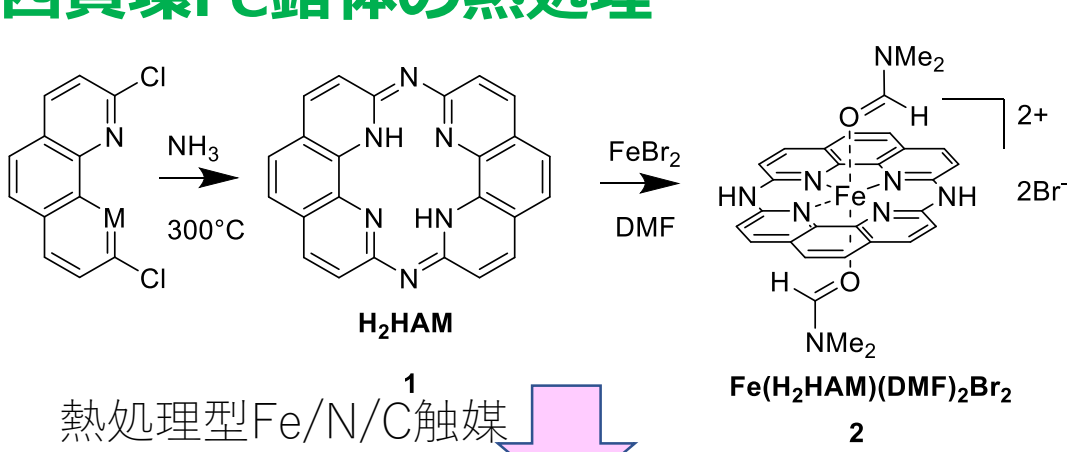
25℃での酸素還元RRDEボルタムメトリーにおける0.9 Vの質量比活性について、0.77 A g⁻¹を確認した。(2023年度)

十四員環錯体やヘテロ原子含有炭素担体の利用によって、従来のPt/C触媒の高性能化や革新的低白金触媒が実現可能であるとの見通しを得た。(2024年度)

成果

Fe系非白金触媒

十四員環Fe錯体の熱処理


熱処理型Fe/N/C触媒に担持

200-900 °C (N₂)
で熱処理

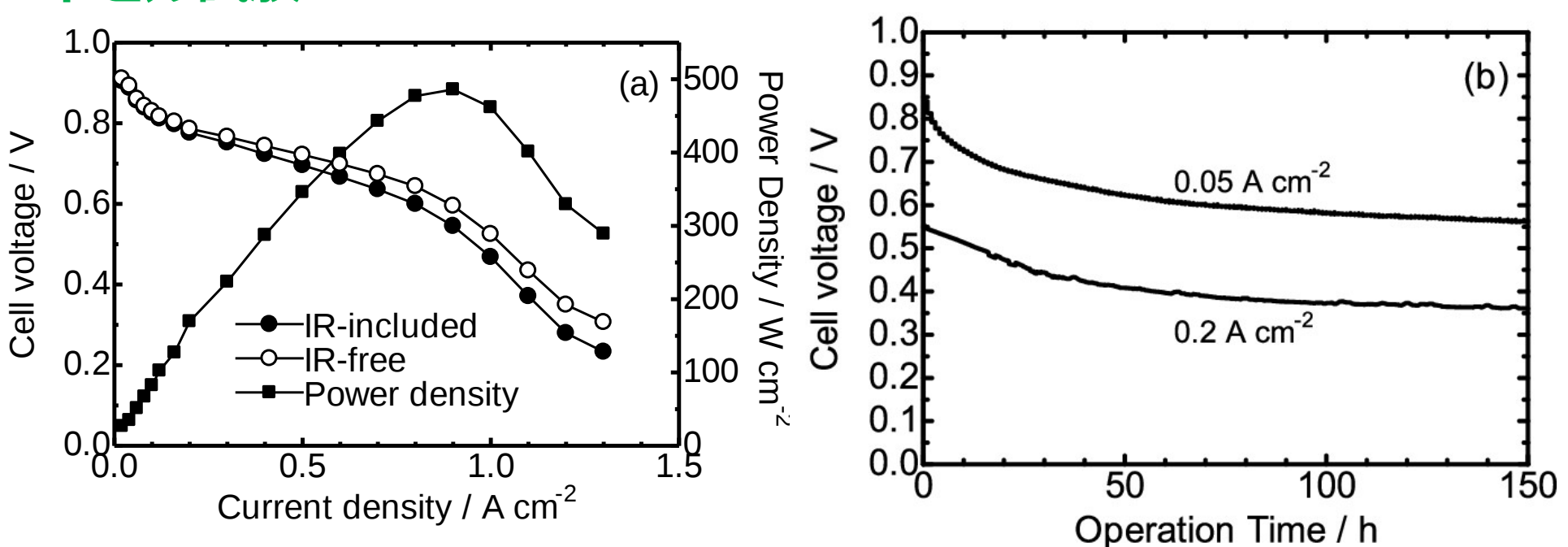
ベンチマークとの比較

Table 2. Comparison of the Catalytic Performance of Fe-Based Catalysts Measured by Half-Cell Testing in Acidic Media

catalyst	Fe loading/wt %	mass activity at 0.8 V/A g ⁻¹	active Fe site density/×10 ¹⁹ site g ⁻¹	TOF at 0.8 V/electrons site ⁻¹ s ⁻¹	refs
Fe-14MR/FePI	1.9	12.5	7.22	1.08	this study
FePI	1.1	2.2	1.32	1.04	this study
Fe-14MR/CB	1.60	5.2	4.88	0.66	25
CNRS	2.5	1.5	1.44	0.65	1
ICL	1.0	1.3	0.86	0.96	1
PAJ	0.6	2.9	0.25	7.23	1
UNM	0.8	3.5	0.63	3.45	1

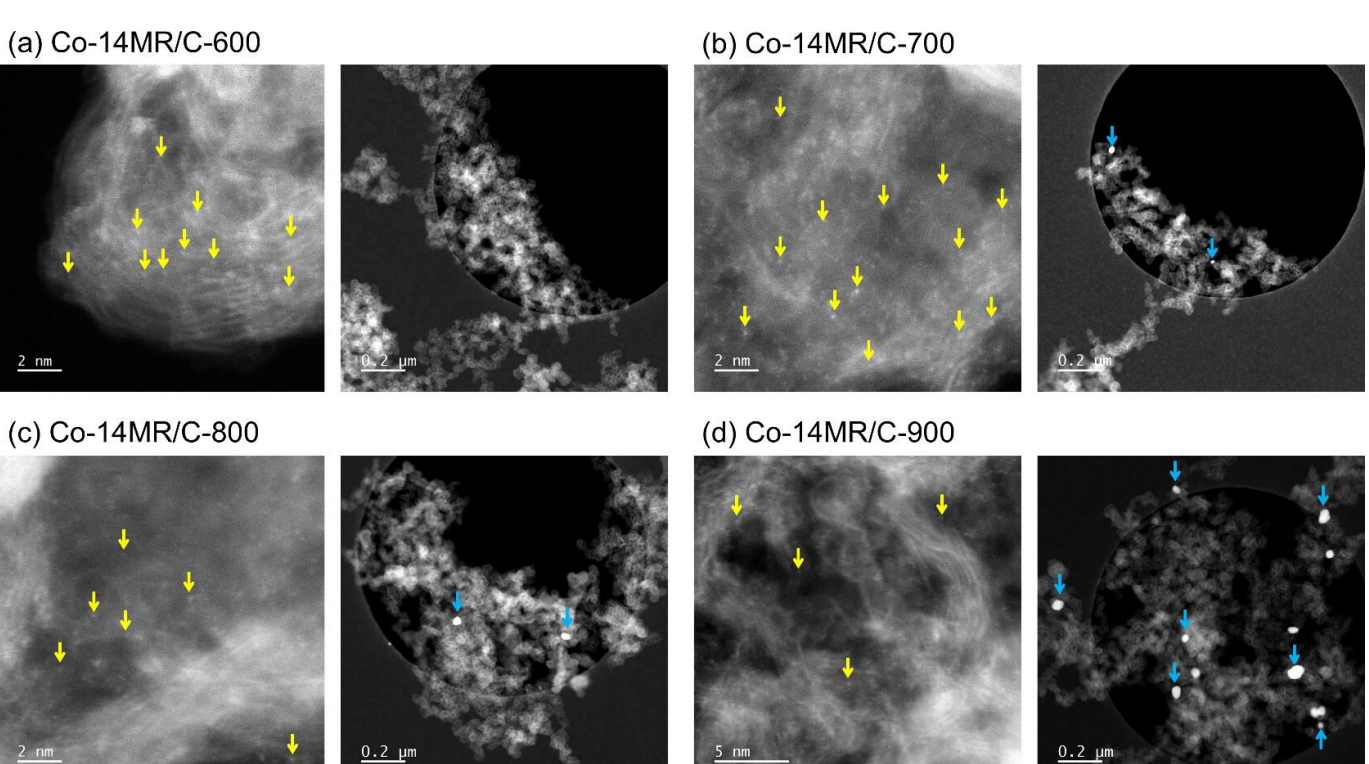
CNRS: フランス, ICL: イギリス, PAJ: バハリト (米国), UNM (ドイツ)

単セル試験

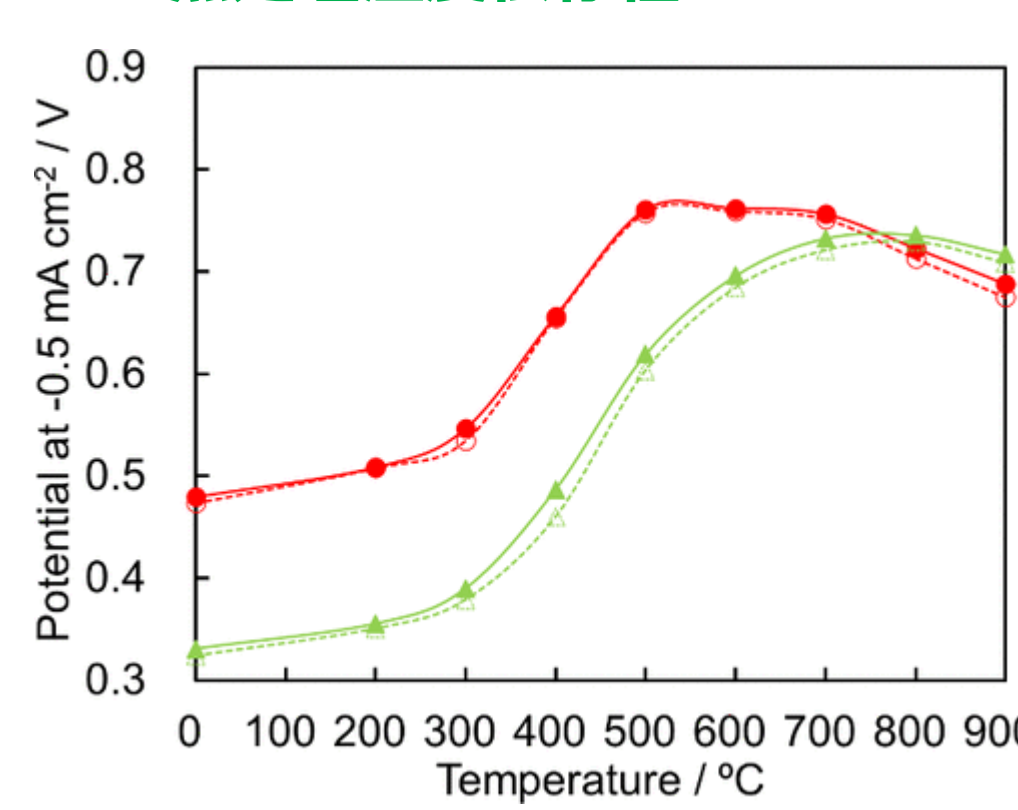

(a) I-V polarization and power density curves and (b) changes in the cell voltage during continuous operation with air at 0.2 and 0.05 A cm⁻². Anode: Pt/C catalyst with 0.5 mg-Pt cm⁻² loading, humidified H₂ at 0.2 MPa, and 80 °C. Cathode: 4.5 mg cm⁻² of Fe-14MR/FePI, humidified air at 0.2 MPa and 80 °C. Electrolyte: Nafion NR211. Temperature: 80 °C.

Co系非白金触媒

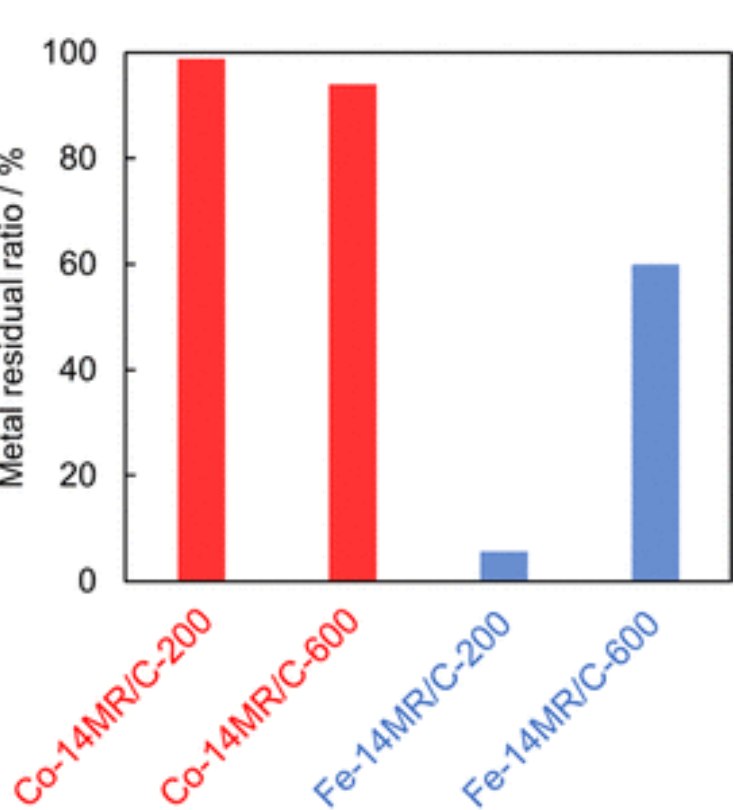
HAADF-STEM



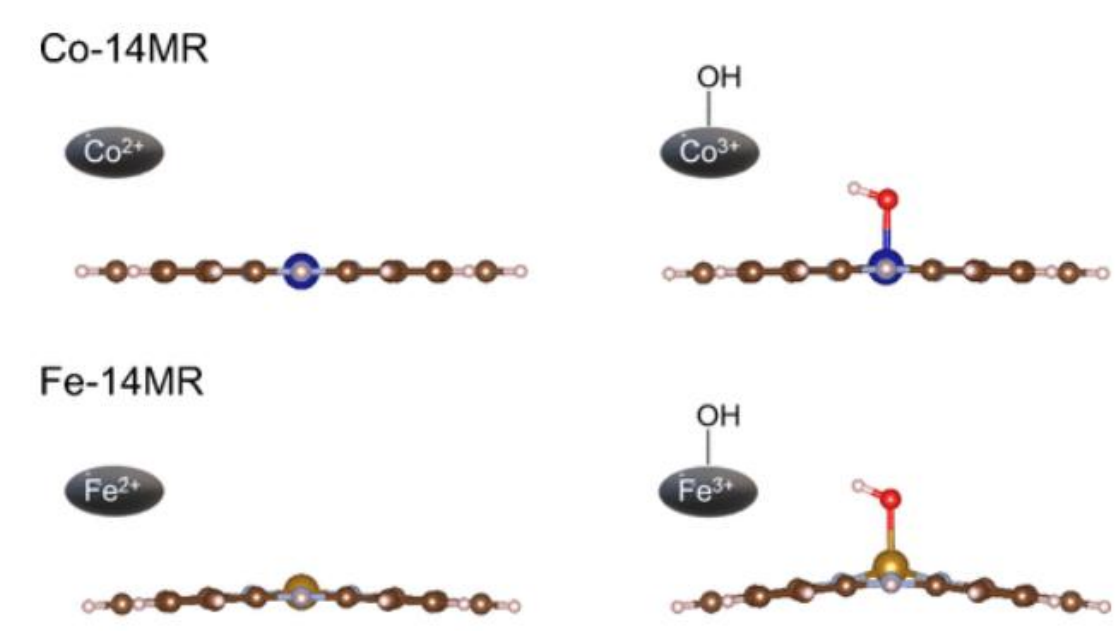
熱処理温度依存性



溶出試験



DFT計算

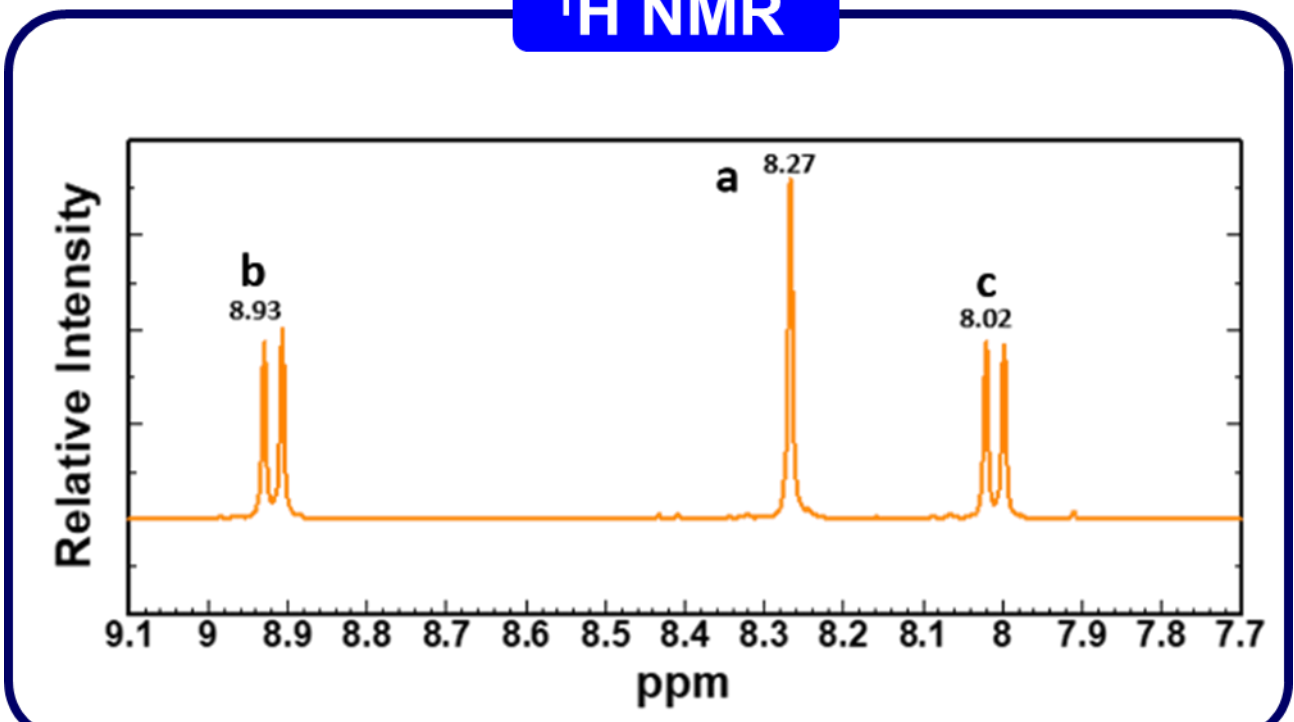

高い平面性が安定性に寄与

Feng et al. *J. Am. Chem. Soc.* 147, 15377 (2025)
2025年4月 プレスリリース

Pt触媒の修飾

含窒素十四員環配位子により修飾したPt/C触媒

1H NMR


Successful synthesis of H₂HAM

Process of Modification



Modified concentration of sample

Sample Name	Concentration H ₂ HAM (mM)	240°C vacuum drying
Pt/C	-	×
Pt/C-240	-	×
HAM/Pt/C-0	10 ⁰	○
HAM/Pt/C-1	10 ¹	○
HAM/Pt/C-2	10 ²	○
HAM/Pt/C-3	10 ³	○

適切な濃度で修飾を行うことにより、XPSでピークシフトを確認した。
RDE、単セル試験で修飾の効果を明らかにした。