

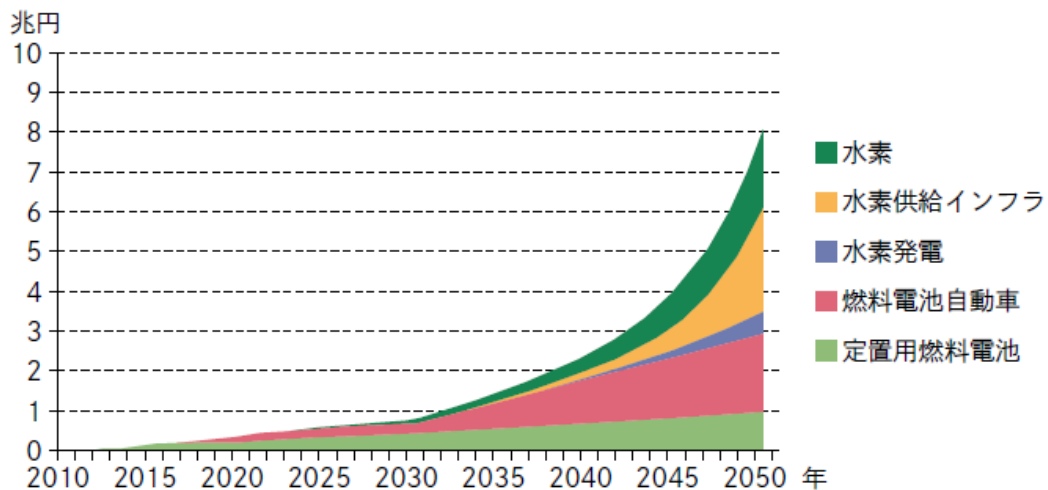
超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(超超PJ)
最終成果報告会

「多次元高度構造制御 金属ナノ触媒の研究開発」

2022年1月19日(水)

宇部興産株式会社
松下 敏之

テーマの背景(市場面)



出典: NEDO水素エネルギー白書より

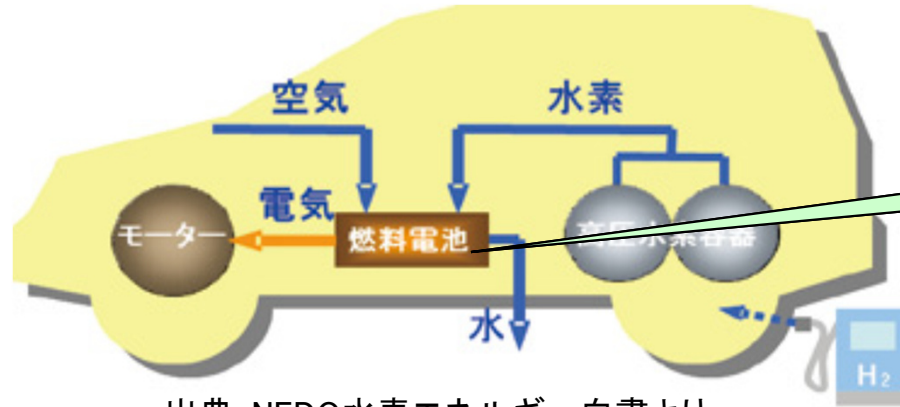
- ・水素市場は設備の普及、燃料の販売増加に伴い伸長と予測
- ・特にFCVは水素ステーションと並び今後の普及拡大/市場成長が期待



出典: NEDO水素エネルギー白書より

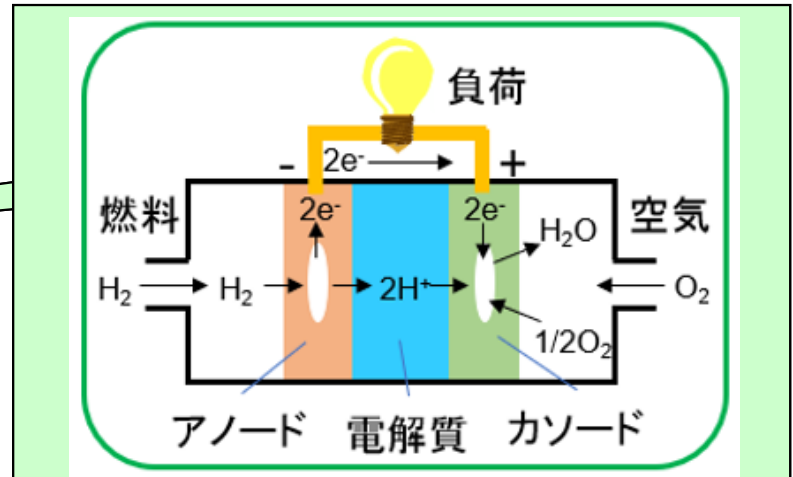
テーマの背景(技術面)

● 固体高分子形燃料電池(PEFC) カソード触媒における課題

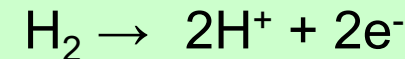


出典: NEDO水素エネルギー白書より

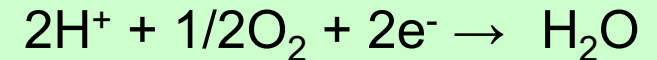
- 高活性なカソード触媒の開発が必要
- カソード触媒には高価、資源量の限られるPt触媒が使用されており、その使用量削減が必要



アノード: 水素酸化反応(HOR)

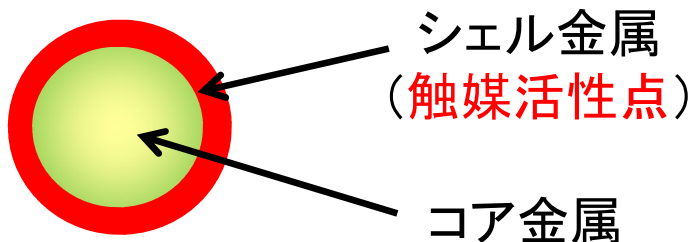


カソード: 酸素還元反応(ORR)



コアシェル型触媒

- シェル金属の利用効率向上
- 触媒性能や耐久性の向上

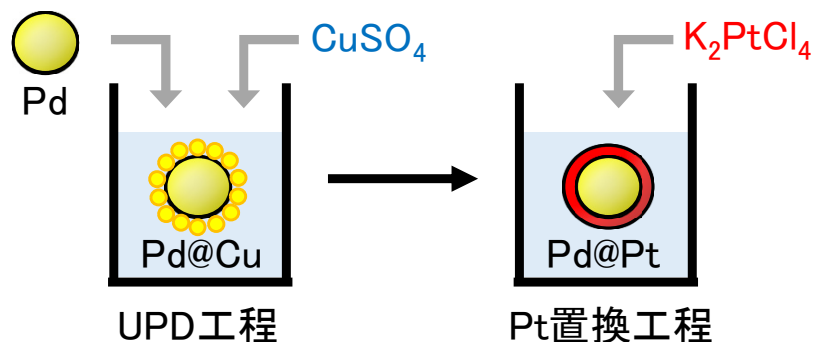


- 課題
- ①従来のコア-シェル触媒の合成方法(Cu-UPD法)は生産性が低い
 - ②既存材料(PdコアPtシェル)の性能(触媒活性等)のさらなる向上

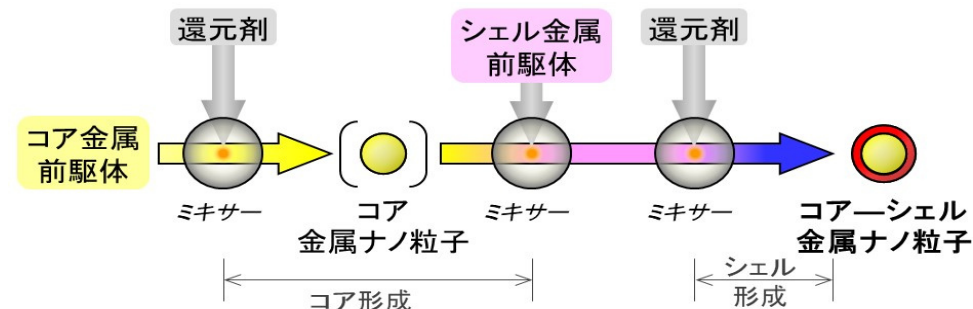
テーマの目標

①コアシェル材料を高速に試作・製造可能、かつ高い生産性を有するフロー合成プロセスの開発

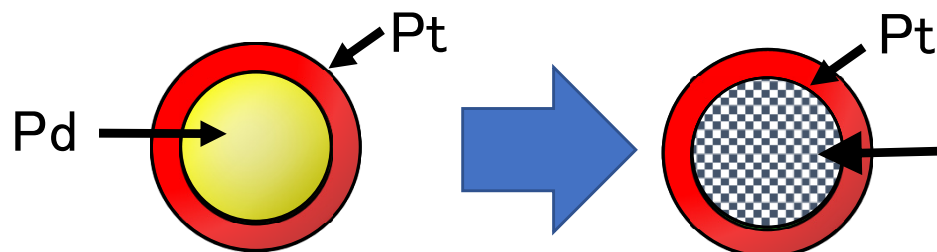
Cu-UPD法(現行法)



フロー合成プロセス



②既存材料(Pd@Pt)を凌駕する新規材料(M@Pt、M=合金)の発見



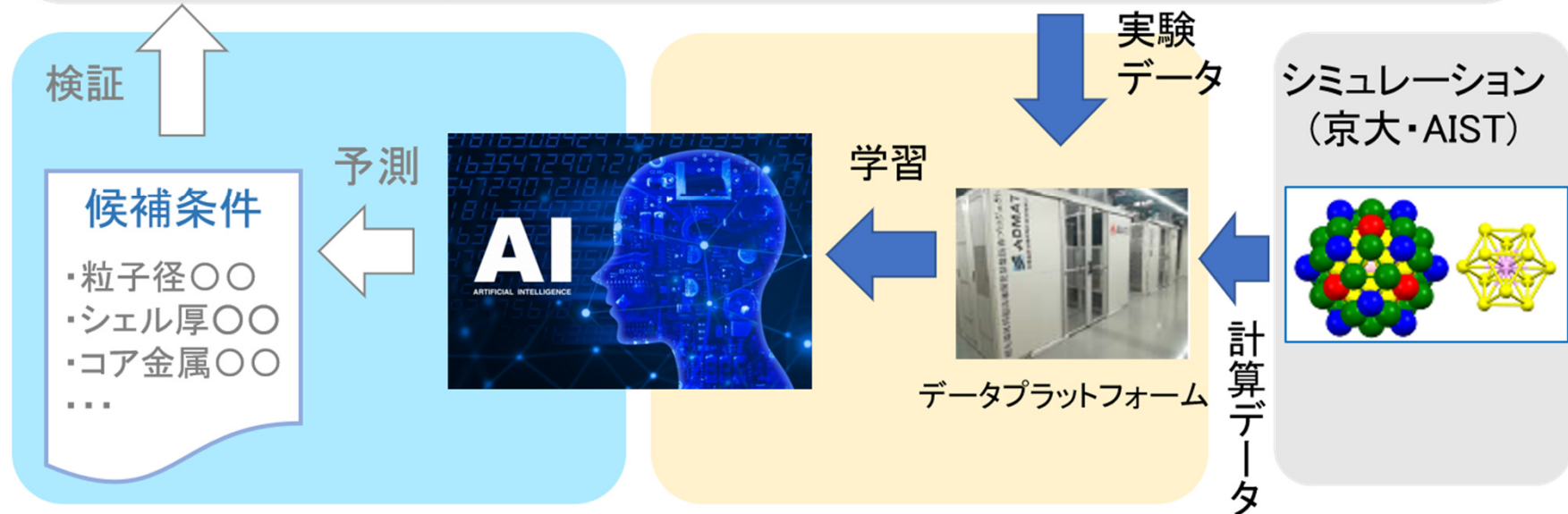
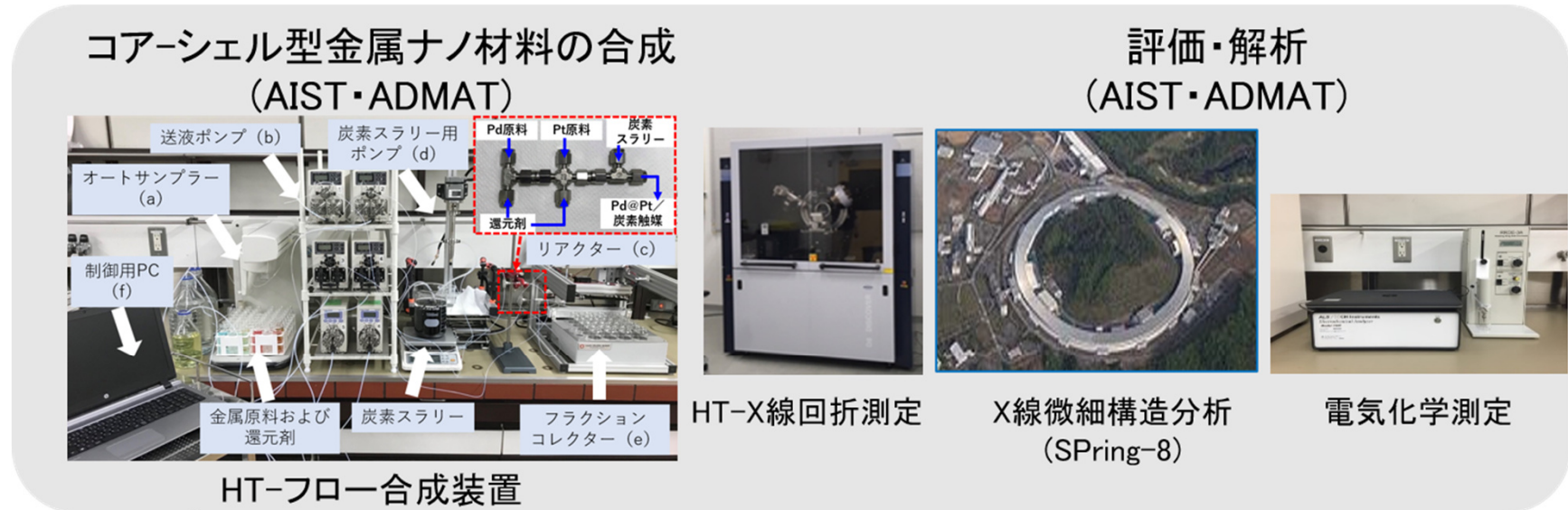
コア金属候補群
(無数の組合せ)

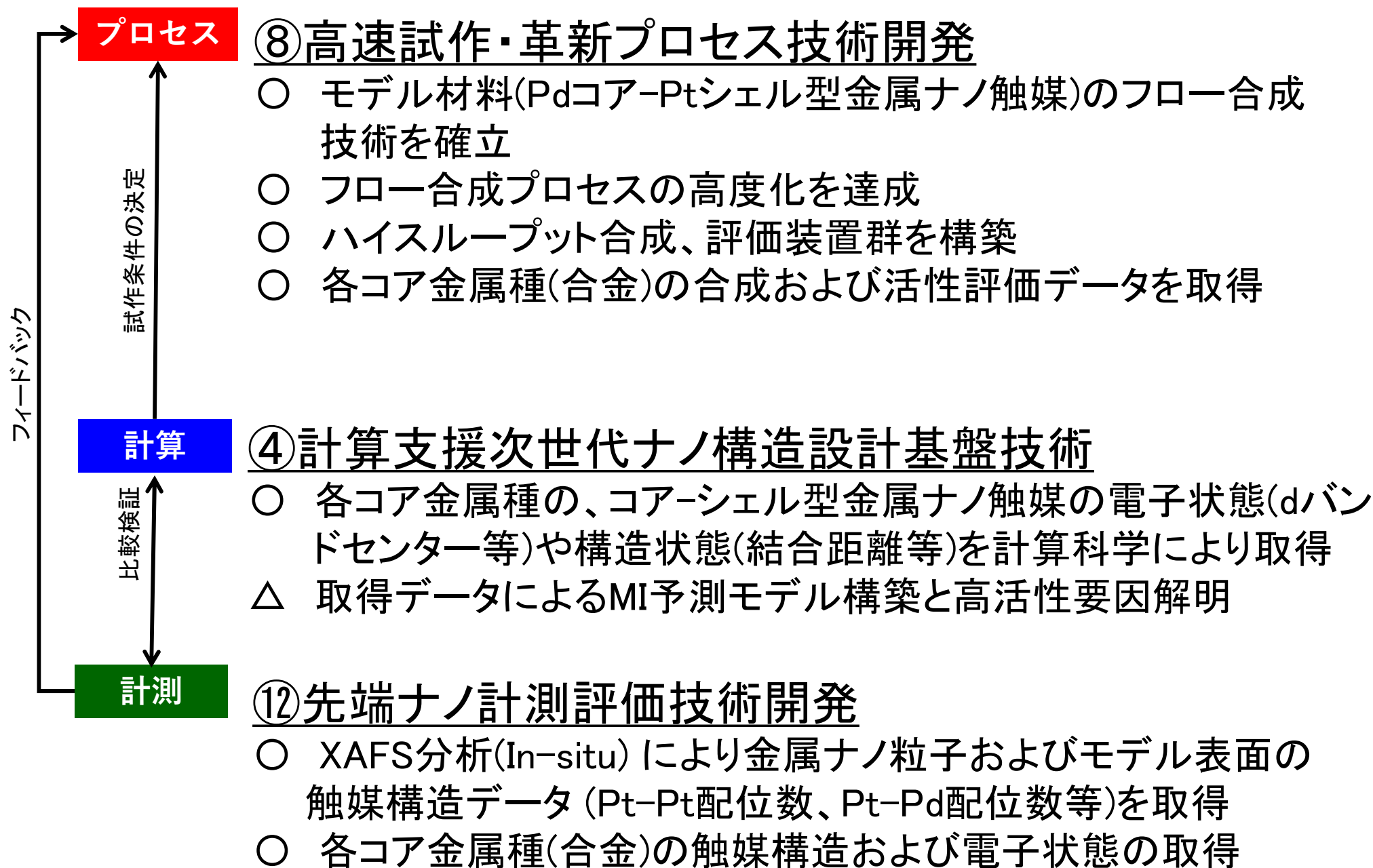
										5	6	7	8	9
										B	C	N	O	F
										13	14	15	16	17
										Al	Si	P	S	Cl
										21	22	23	24	25
										Sc	Ti	V	Cr	Mn
										26	27	28	29	30
										Fe	Co	Ni	Cu	Zn
										31	32	33	34	35
										Ga	Ge	As	Se	Br
										39	40	41	42	43
										Y	Zr	Nb	Mo	Tc
										44	45	46	47	48
										Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
										49	50	51	52	53
										In	Sn	Sb	Te	I
										57-71	72	73	74	75
										Hf	Ta	W	Re	Os
										76	77	78	79	80
										Pt	Au	Hg	Tl	Pb
										81	82	83	84	85
										Bi	Po	At		

無数の組合せからの候補選抜の為のマテリアルズ・インフォマテクス(MI)を活用

超超PJにおける開発の方向性

- コアシェル型金属ナノ触媒の開発スキーム高速化(従来比**20倍**)
 - 試作時間短縮(フロープロセス、ハイスループット)×試作回数削減(MI)
 - 高度計測、計算技術活用による重要因子(説明変数)の抽出





(○:2021年度までに終了した開発項目 △:取り組み中の開発項目)

①コアシェル触媒のフロー合成法の開発

○Pd@Pt触媒をモデルとしたフロー合成法を確立

論文発表: Y. Hashiguchi, et al., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, 620, 126607.

学会発表: 口頭発表_第124回触媒討論会(2019/9/18)

○Pd@Pt/Cの連続フロー合成法を確立

特許出願: 1件(2021/1)

○HT-フロー合成装置を活用し、既存法と同等の活性を有するPd@Pt_{1ML}の精密制御を達成

プレスリリース: 「連続・自動合成法でPEFC向け高性能触媒の合成に成功、高効率合成も実現」

https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101490.html (2021/11/15)

特許出願: 1件(2021/11)

※論文準備中

②Ptシェル構造がORR活性に及ぼす影響の解明

○モデル表面実験および計算科学によるアプローチを組合せ、コアシェル型触媒のORR活性
発現因子を解明

※論文準備中

③新規材料(M@Pt、M=合金)の発見

○HT-フロー合成装置を活用した合金コアのスクリーニングを実施、取得データを説明変数として
予測モデル構築中

※特許出願検討中

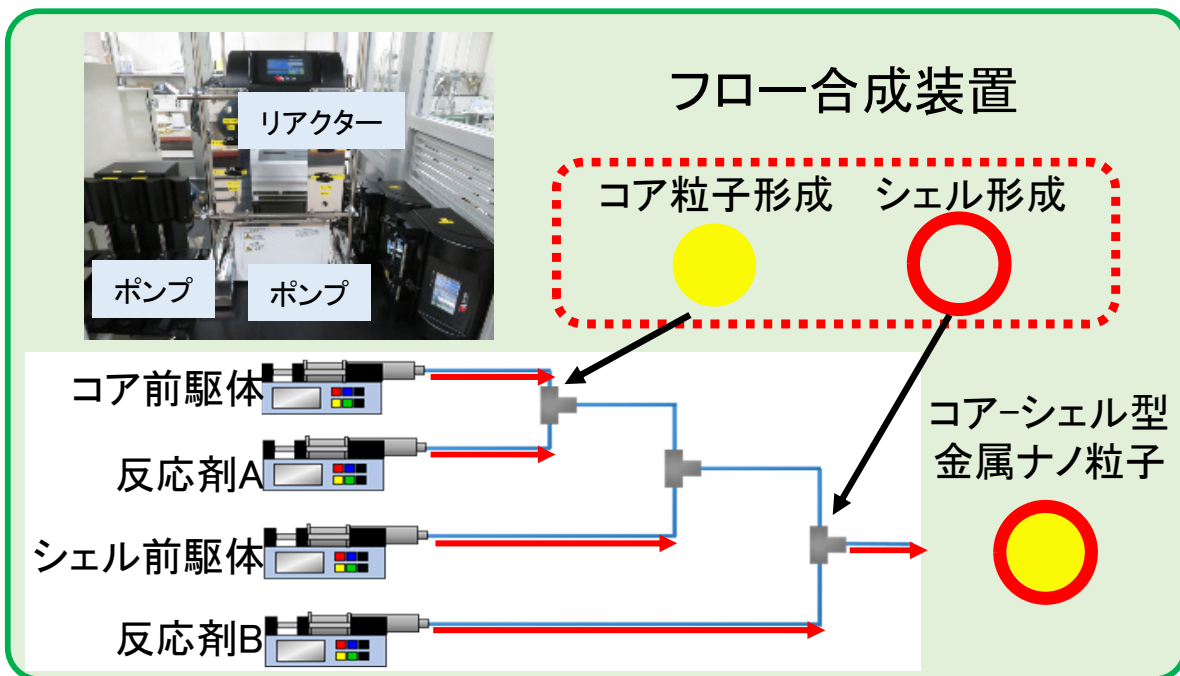
④フロー合成Pd@Pt触媒を用いたその他の有機反応への応用

○Pd@Pt触媒を用いたピリミジン合成を達成

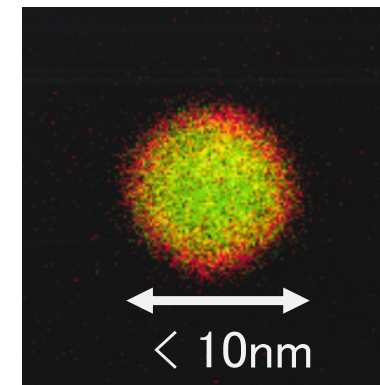
論文発表: Y. Hashiguchi, et al., *Applied Catalysis A: General*, 2021, 619, 118158.

※論文投稿中

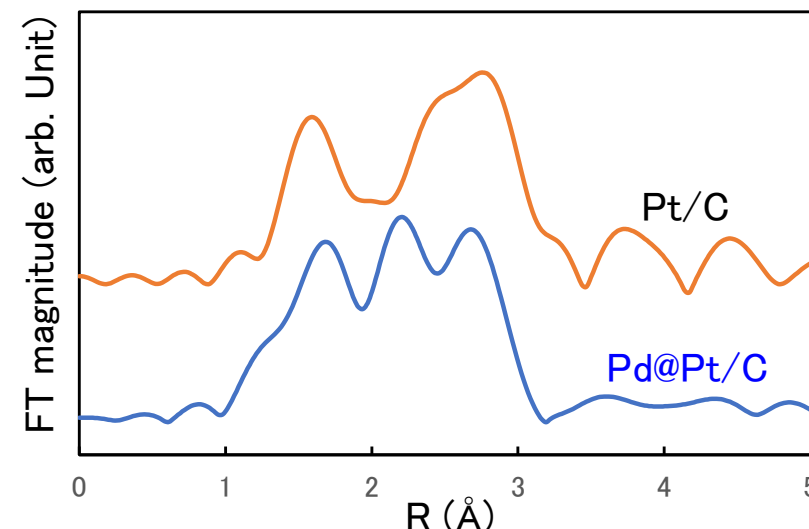
Pd@Pt触媒のフロー合成法を確立



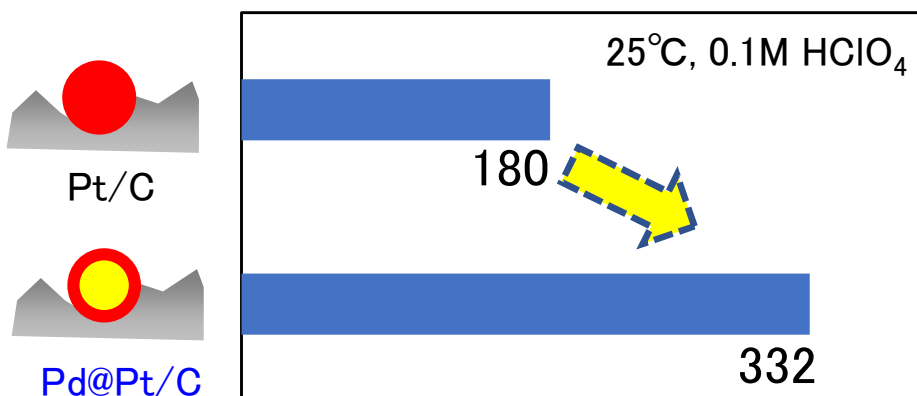
TEM-EDS分析



XAFS分析



触媒性能(ORR活性)評価



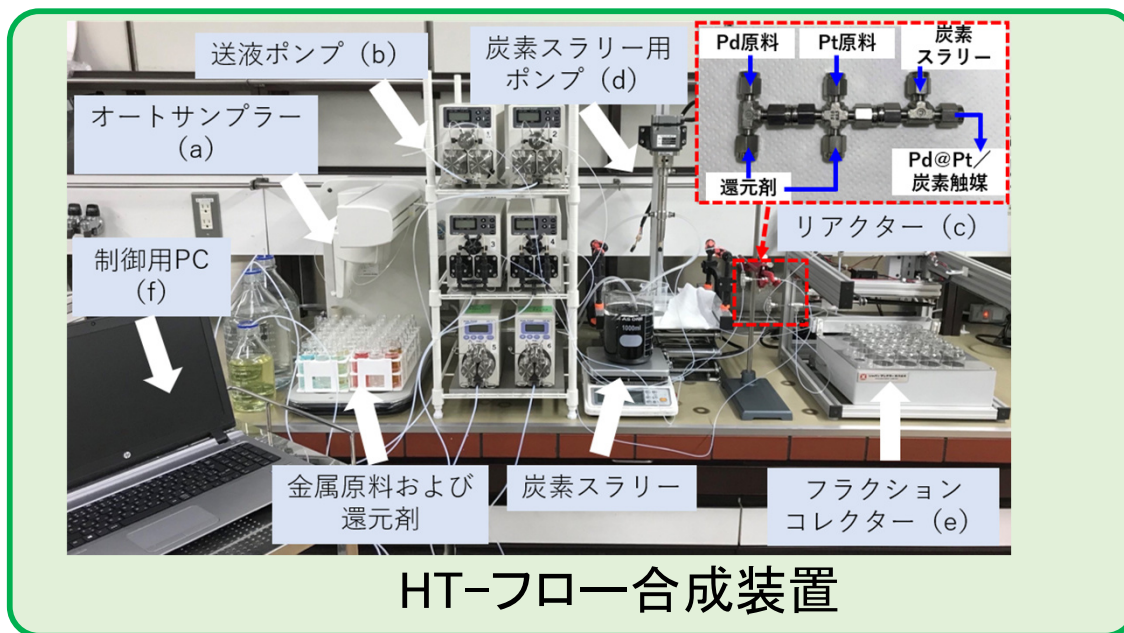
質量活性比@0.9V (A/g-Pt)

- ・コア-シェル形成(Pd-Pt結合)を確認
- ・コア-シェル構造によるPtシェル厚、Pt-Pt配位数及び結合距離の変化を確認

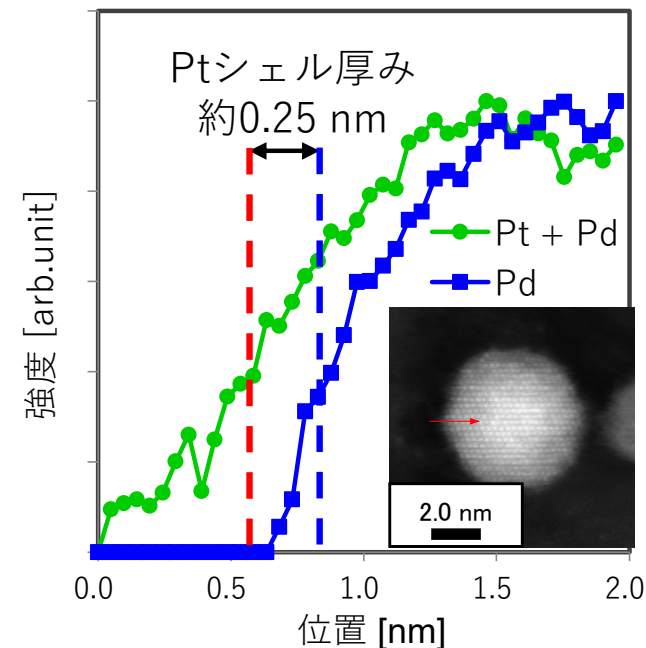
Pt/Cより高い活性を有するPd@Pt/Cのフロー合成に成功

Y. Hashiguchi, et al., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, 620, 126607.

既存法と同等の活性を有するPd@Pt_{1ML}の精密制御を達成



EELSライン分析



触媒性能(ORR活性)評価及びXAFS分析

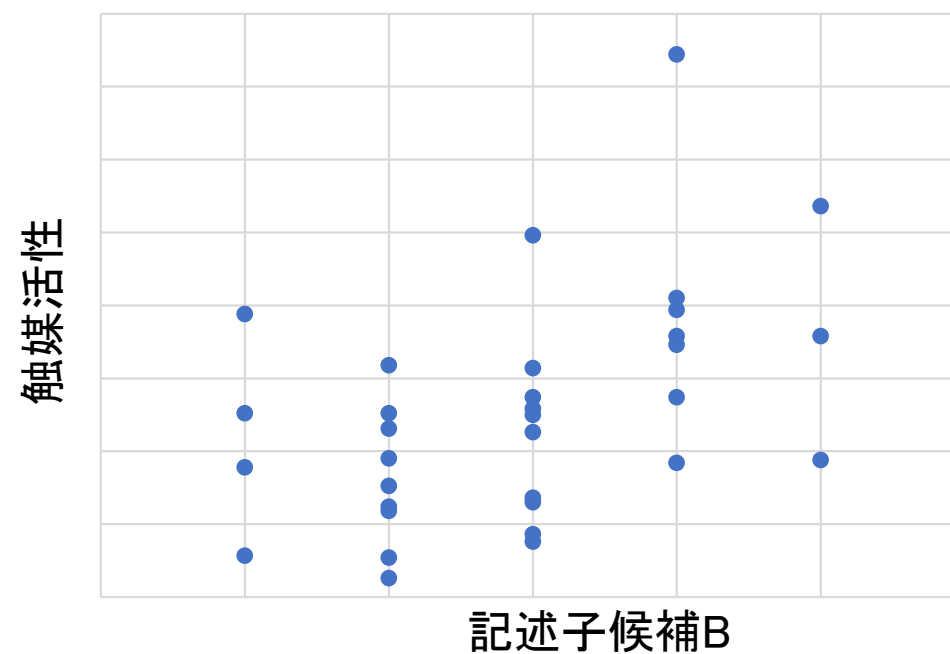
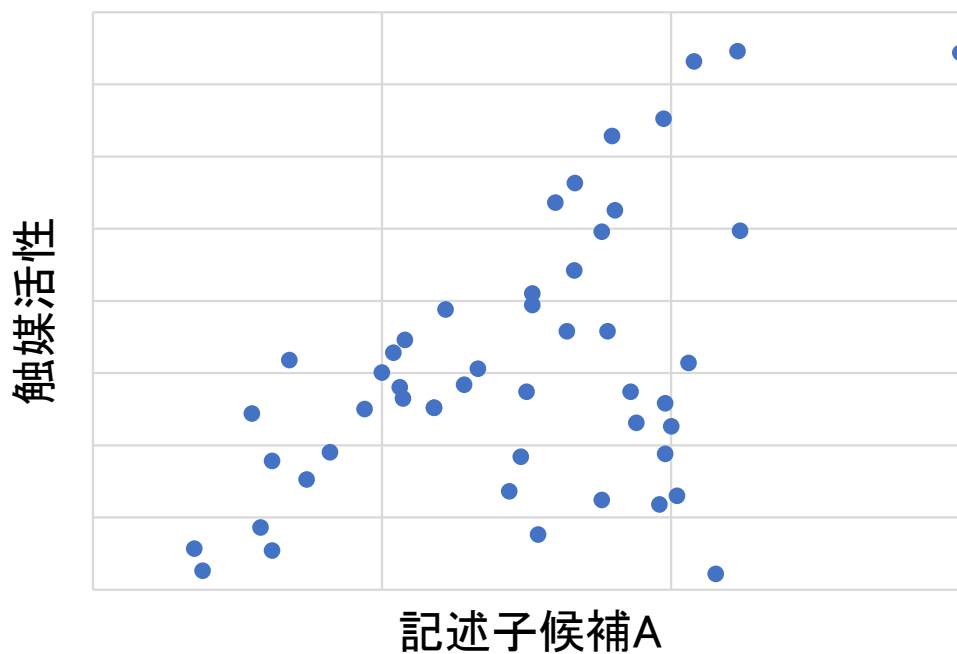
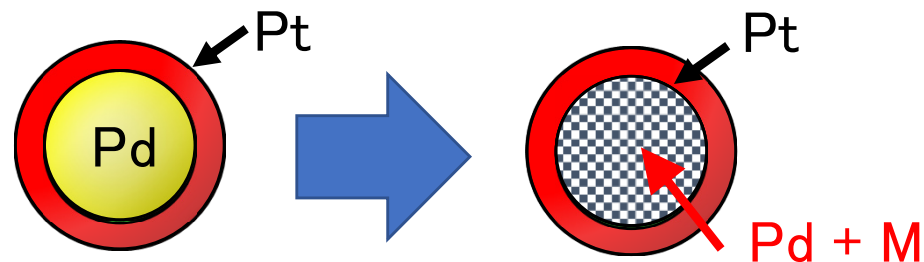
触媒	MA@0.9V(A/g-Pt) ¹⁾	CN(Pt-Pt) ²⁾	CN(Pt-Pd) ²⁾
Pd@Pt _{1ML} -理論値	-	6	3
Pd@Pt/C_フロー法	332	4.7	1.7
Pd@Pt/C_Cu-UPD法 ³⁾	570	5.8	2.7
改良型Pd@Pt_{1ML}/C_フロー法	522	5.6	2.4

1) 25°C, 0.1M HClO₄ 2) XAFSのfitting解析より 3) K. Sasaki et al., *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 2645

Ptシェルを1MLに精密に制御することで、既存法に匹敵する活性の触媒のフロー合成を達成

プレスリリース:「連続・自動合成法でPEFC向け高性能触媒の合成に成功、高効率合成も実現」
 (2021/11/15)、特許出願:1件(2021/11)、論文準備中

新規材料(M@Pt、M=合金)の予測モデル



- HT-フロー合成装置を活用した合金コアのスクリーニングを実施
- 取得データを説明変数として予測モデル構築中
- 計算により、高活性化の要因を検討中

①コアシェル型燃料電池触媒の実用化に向けた検討 ～水素エネルギー利用社会の実現に向けて～

宇部興産の関連製品の例

- FCV水素タンクライナー用
ナイロン材料「UBENYLON®」



トヨタFCV「MIRAI」と高圧水素タンク

- 燃料電池用ポリイミド中空糸加湿膜
「UBEメンブレンドライヤー®」



出典: 宇部興産ウェブサイトより

②化学品製造用触媒や他領域材料への展開 ～超超PJで開発した高性能複合材料の高度合成技術の活用～

以上