



AIT
愛知工業大学
2019年、開学60周年を迎えました。

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings
CREST

2019年10月18日

酸素還元電極触媒、 低分子量有機分子で成功

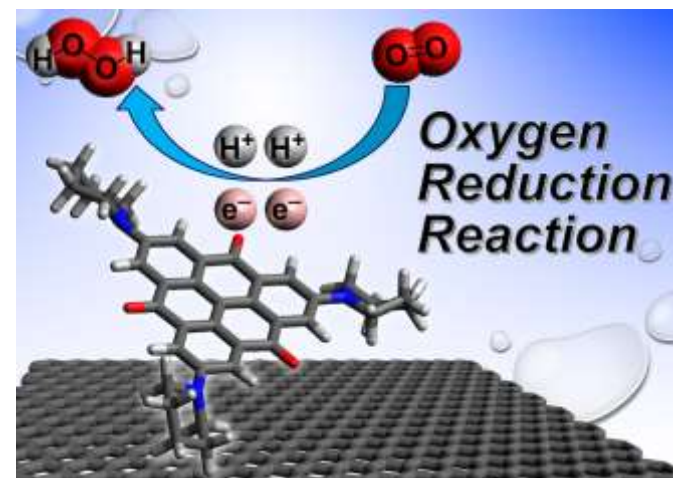
森田 靖

愛知工業大学 工学部応用化学科 教授

本技術の概要

酸素分子を還元する電極触媒の開発に成功
構造が明確かつ単一な低分子量有機分子で

- **ボトムアップアプローチ** を具現化
- 混入金属の影響無し
- 構造-活性相関を実証
- 今後の改良可能性



論文: *Commun. Chem.* 2019, 2, 46
(by Springer Nature) 無料でダウンロード可能

知財:	発明の名称	酸素還元触媒
	発明者	辻 良太郎、小槻賢志、村田剛志、森田 靖
	出願人	株式会社カネカ、学校法人 名古屋電気学園
	出願日	2017年3月14日
	公開番号	特開 2018-149521

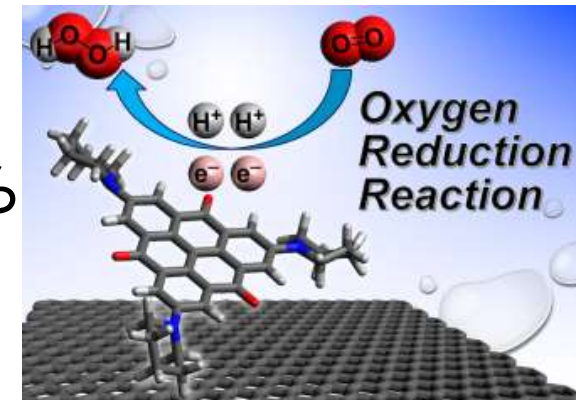
従来技術との比較・新技術の特徴

専門の研究者の常識:

- ・ 燃料電池には大量の白金が電極触媒として必要
- ・ 白金使用量の低減や脱白金触媒に関する基礎研究が世界的に活発に進行中
- ・ カーボン系材料や金属酸窒化物を代表とする材料が主な研究対象
本質的に混合物、不均一な構造・電子状態、反応機構の解明や性能向上に必要な分子・原子レベルでの精密な材料設計が困難
- ・ **トップダウンアプローチ**

新技術の特徴:

- ・ 構造が明確かつ単一な低分子量の有機物から成る燃料電池用電極触媒
- ・ 金属不純物の影響無し
- ・ 構造-活性相関有り、精密な材料設計可能: **ボトムアップアプローチ**



燃料電池が覚醒 アマゾン、フォークリフトに大量導入

燃料電池と2次電池、共存共栄の道 (上)

2019/4/3 6:30 | 日本経済新聞 電子版

Sources of Innovation
日経エレクトロニクス
NIKKEI ELECTRONICS



アマゾン&ウォルマート大量導入 2017年

2時間飛行可能

世界の「電気自動車 (EV) シフト」に押されて風前の灯だという見方もあった燃料電池車 (FCV)。実際には、特定の用途で市場が急激に立ち上がりつつあり、慌てた日本のメーカーが後追いする事態になっている。今後、どのような用途で実用化が進む可能性が高いのか。一般には競合技術とみられているリチウム (Li) イオン2次電池 (LIB) との比較から、共存共栄の道を展望する。



配送車両



東京都導入

ドイツ 商用運行 2018年



燃料電池スタック 水素タンク (94kg分)

2次電池 補助コンバーター

インバーターとDC-DCコンバーター 駆動用モーター (314kW)



白金の産地 2017年

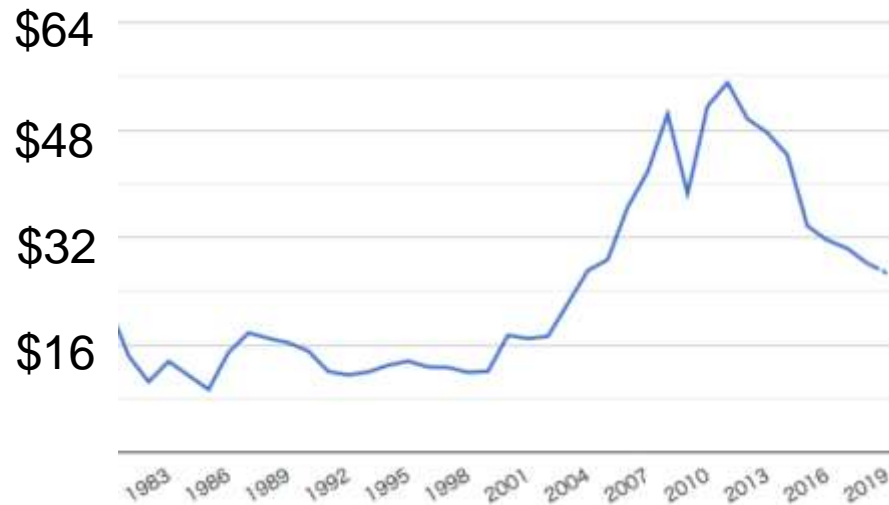
順位	国名	単位：kg
1	 南アフリカ	143,232
2	 ロシア	21,802
3	 ジンバブエ	14,000
4	 カナダ	9,500
5	 米国	3,980
6	 中国	2,500



<https://www.globalnote.jp/post-3144.html>

白金 1 g 価格の推移

<https://ecodb.net/commodity/platinum.html>



トヨタ、燃料電池車を来年増産 「次期ミライ」 10倍の月3000台

ツイート LINEで送る

(2019/7/3 05:00)



FCV「ミライ」の現行モデル (トヨタ提供)

トヨタ自動車は2020年にも、燃料電池車 (FCV) の生産能力を現状比10倍以上の月産3000台に引き上げることが明らかになった。20年後半の投入を計画する量産型FCV「MIRAI (ミライ)」の次期モデルで増産を図る。トヨタは20年以降にFCVの年間販売台数を3万台以上にする目標を掲げる。次期モデルの投入を機に、普及に弾みをつける。



研究開発の内容に目を向けると PEFC の場合、本格普及時の燃料電池システムコストに占める電極触媒の割合が非常に大きくなると予測されるため、Pt の使用量を現状から 10 分の 1 に削減する低白金化技術、あるいは脱 Pt 触媒の基礎研究が世界的に実施されている。前者として、①コアシェル触媒、②合金触媒、後者としては、③カーボン系触媒、④金属酸窒化物がある。さらには実用電極内での触媒の有効利用率の向上を目指した研究が行われている。また、触媒活性の向上だけでなく、耐久性や MEA としての実用性を兼ね備えた材料が求められている。

- ① コアシェル触媒：コアシェル触媒は、コアを白金以外の金属や白金合金を用い、触媒反応が起こる表面部分（シェル）に白金を配置する触媒である。性能に関しては、コアの Pd の構造を制御したものや、Pd-Ir を合金化したコアを用いることで最大 11 倍程度の質量活性が報告されている。耐久性に関しても従来白金触媒と比較し、高い耐久性を有する報告もある。
- ② 合金触媒：白金以外の金属 (Co, Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pd, La 等) と合金化することにより、白金の質量活性を増加させる手法である。トヨタ MIRAI には白金コバルトの合金触媒が採用されており、従来の白金触媒の 1.8 倍の活性を示すことが報告されている。Co や Ni を用いた報告が多いが、その他金属を用いた報告や三元系、四元系の合金触媒の報告もある。合金触媒は低白金・非白金触媒の中でも最も多く検討が進められている領域である。その中でも特に米国での進捗が著しく、DOE プロジェクトの成果として、従来の Pt 触媒にくらべて 25 倍程度の活性を示す格子状の構造をもった Pt₃Ni 触媒が報告されている。

エネルギー分野(2017年)

- ③ カーボン系触媒：カーボンアロイ、窒素ドーピング炭素材料等がある。カーボン系触媒は、カーボン原子の集合体を主体とした多成分系からなり、それらの構成単位間に物理的・化学的な相互作用を有する材料として定義されている。多くの報告では、窒素等を含むポリマー樹脂とコバルトや鉄等の遷移金属や遷移金属錯体を混合して、炭素化することにより得られる。カーボンアロイ触媒は非白金触媒としては、高い酸素還元活性を有することが特徴である。現状としては、基礎研究段階であり、実使用環境である空気を酸化剤として評価している報告は少ないが、群馬大学・日清紡のグループおよび NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発で東京工業大学らのグループで空気を酸化剤とした単セル試験の発電性能が報告されている。ただし現状は白金触媒と比較すると不十分であり、改善が必要とされる。
- ④ 金属酸窒化物：金属酸窒化物はバルブメタルとして知られている 4 および 5 族元素を用いた金属酸化物である。炭窒化物や有機錯体を焼成することにより得られ、金属種としては、Ta, Nb, Zr, Ti 等の金属酸化物が酸素還元活性を示すと報告されている。近年、高い導電性を有する Ti_4O_7 等を用いたオール金属酸窒化物系触媒の開発も進められているが、性能改善が必要である。本分野は日本での研究が多い領域であり、NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発、固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業にて、横浜国立大学を中心としたグループ等で研究開発が進められている。また、日本国籍の特許出願が多く、中でも昭和電工(株)の出願件数が特段に多い。

カーボン系 ORR 触媒研究の背景

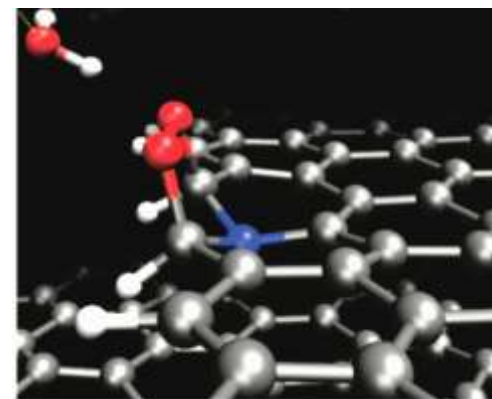
固体高分子形燃料電池の正極用 白金代替触媒への応用

カーボンアロイ触媒 ヘテロ原子や金属導入カーボン材料

混ぜて焼成: **トップダウンアプローチ**

本質的に混合物、不均一な構造・電子状態

活性機構解明に課題、電気化学反応の能動的制御が困難



T. Ikeda et al., *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 14706

低分子系触媒

分子構造に基づく精密な触媒設計: **ボトムアップアプローチ**

含金属低分子系

✓ 金属フタロシアニンなどの MN_4 系分子を始め報告多数

初報 CoPc; Jasinski, R. *Nature* 1964, 201, 1212

非金属低分子系

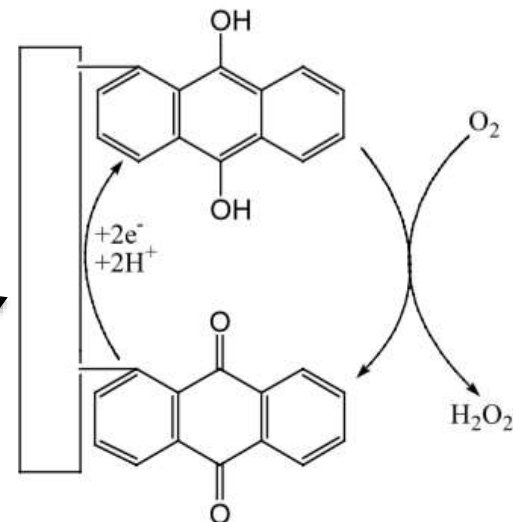
✓ カーボン電極にキノン類を修飾・固定化

例) 9,10-アントラキノン修飾

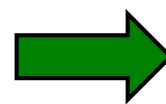
Tammeveski, K. et al., *J. Electroanal. Chem.* 2001, 515, 101

1,4-ナフトキノン修飾

Golabi, S. M. et al., *J. Electroanal. Chem.* 1996, 416, 75



構造が明確で高活性なメタルフリー低分子量有機分子のORR 活性に関する報告例は少ない



新規分子の開発に課題

特開2018-149521

(P2018-149521A)

(43) 公開日 平成30年9月27日 (2018. 9. 27)

本技術に関する知的財産権

← 出願人・発明者

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 31/02 (2006.01)	BO1J 31/02 I O2M	4G169
BO1J 31/24 (2006.01)	BO1J 31/24 Z	5H018
HO1M 4/90 (2006.01)	HO1M 4/90 Y	5H126
HO1M 4/86 (2006.01)	HO1M 4/86 H	
HO1M 8/10 (2016.01)	HO1M 4/86 B	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-49230 (P2017-49230)
 (22) 出願日 平成29年3月14日 (2017. 3. 14)

(出願人による申告) 平成24~29年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「安定な有機ラジカルの蓄電および光電変換材料への応用」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号

(71) 出願人 304000836
 学校法人 名古屋電気学園
 愛知県名古屋市千種区若水3丁目2番12号

(54) 【発明の名称】 酸素還元触媒

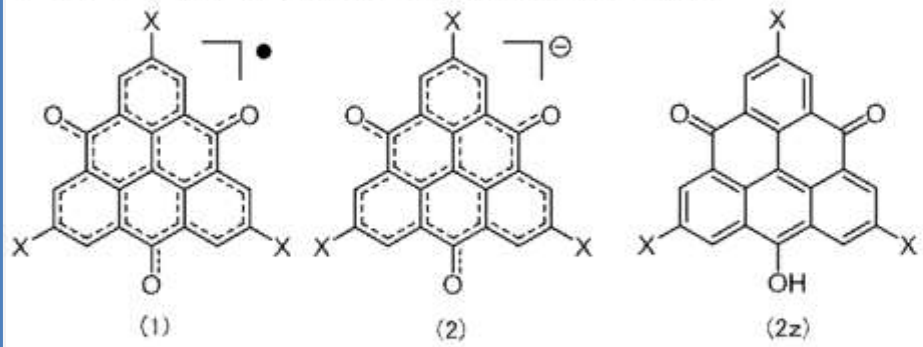


発明の名称

(57) 【要約】

【課題】 構成成分として金属元素を必須としなくても、効率よく酸素を還元可能な触媒を提供する。

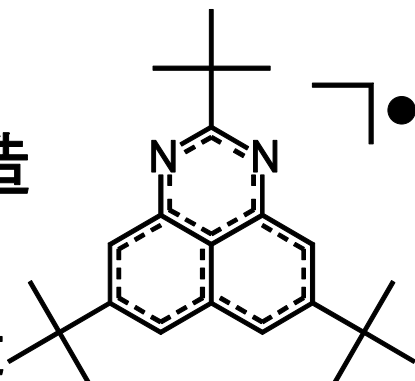
【解決手段】 酸素還元触媒は、式(1)、(2)、または(2z)で示されるトリオキシトリアンギュレン化合物の少なくとも1種を含む。



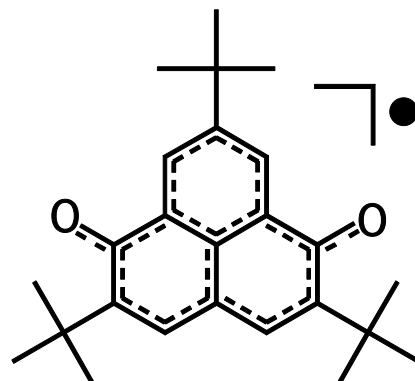
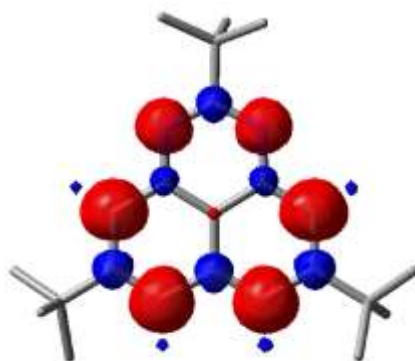
(式中、Xは水素原子、又は置換基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。これらXにはさらに他の置換基が結合していてもよい。さらに別分子のXが結合することでトリオキシトリアンギュレン化合物が多量化してもよい。実線と破線からなる二重結合は非局在化した二重結合を意味しており、式中、●で表されるラジカル又は(-)で表されるマイナス電荷は、この非局在化二重結合中に存在する。)

研究背景 空気中でも安定な中性ラジカル

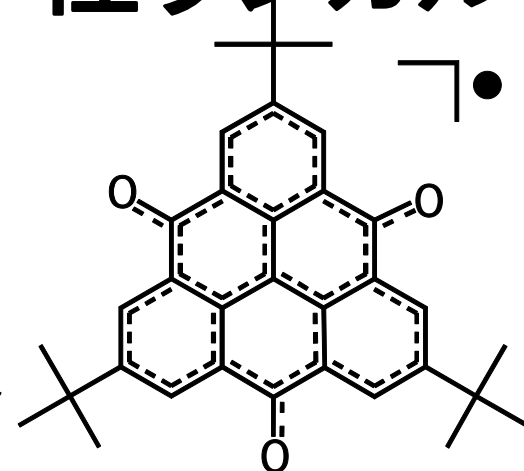
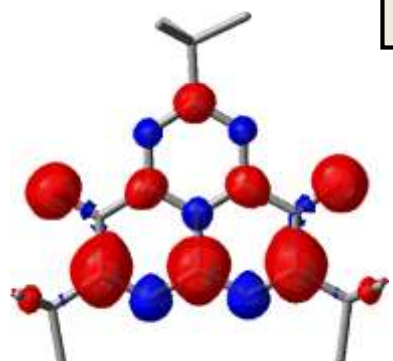
縮合多環分子構造
とスピン非局在型
の電子スピン構造



空気中の分解点
164 °C

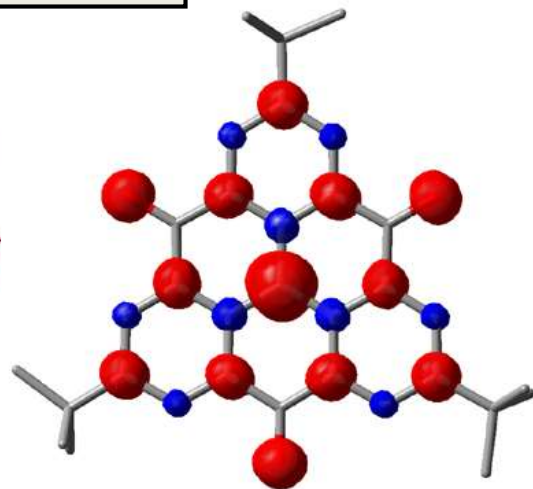


空気中の分解点
253 °C



TOT

空気中の分解点
> 300 °C



● 正のスピンドensity
● 負のスピンドensity

オンリーワンの
物質群の合成と
基礎物性開拓

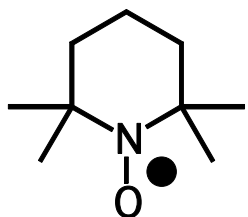
Chemistry 分野で
被引用数上位 1%

HIGHLY CITED PAPER

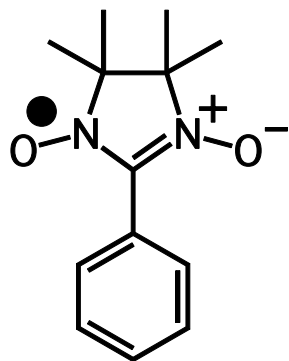
2011年2月

中性ラジカルTOTの新規性・独創性

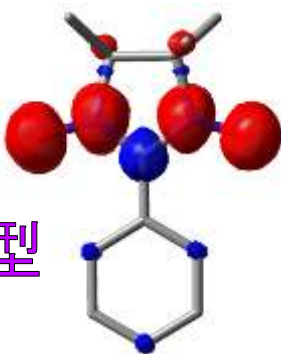
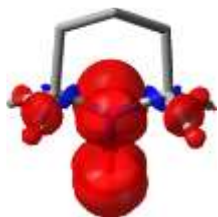
Nature Chemistry 2011



TEMPO

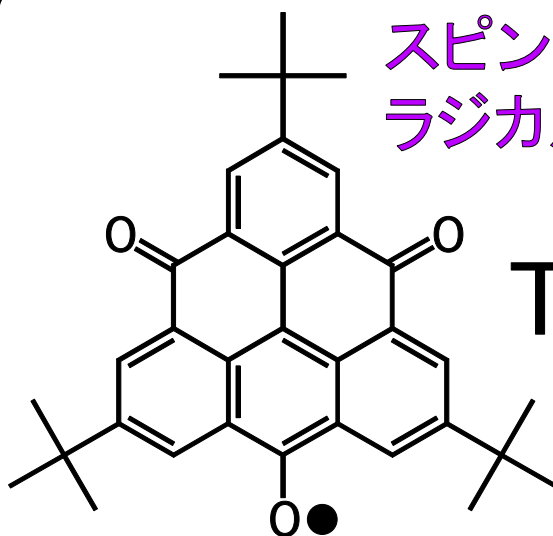


α-ニトロニル
ニトロキシド



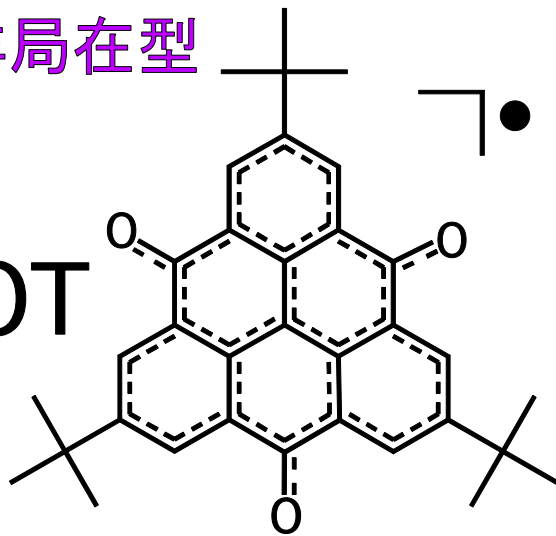
スピン局在型
ラジカル

- 正のスピン密度
- 負のスピン密度



極限構造式

スピン非局在型
ラジカル

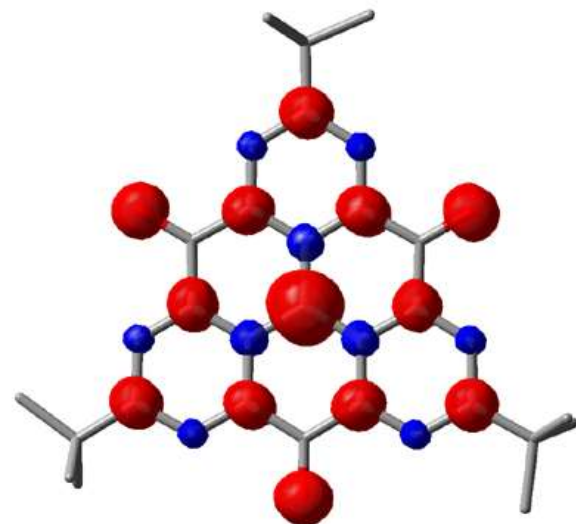


実際の電子構造を反映
している分子構造表記

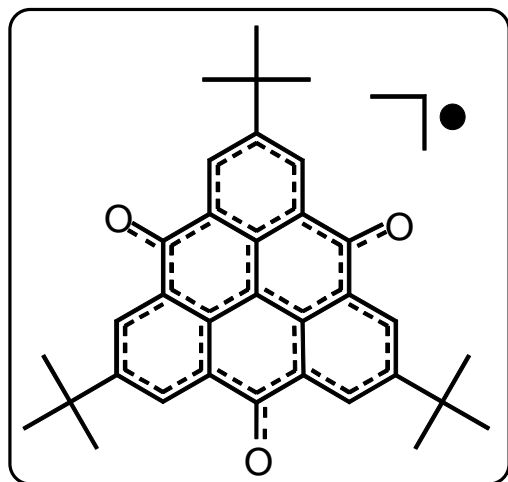
3回対称性および25π
電子系を有する縮合
多環中性ラジカル

独自の基礎研究によって
設計・合成された

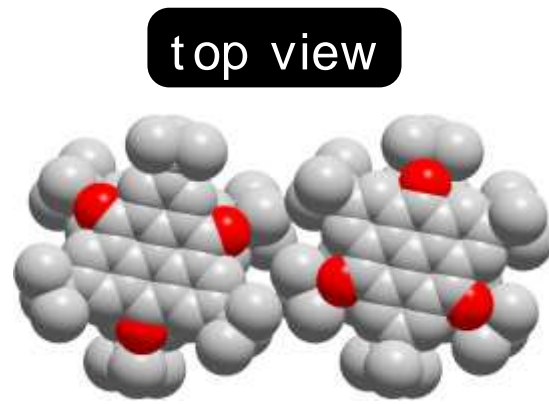
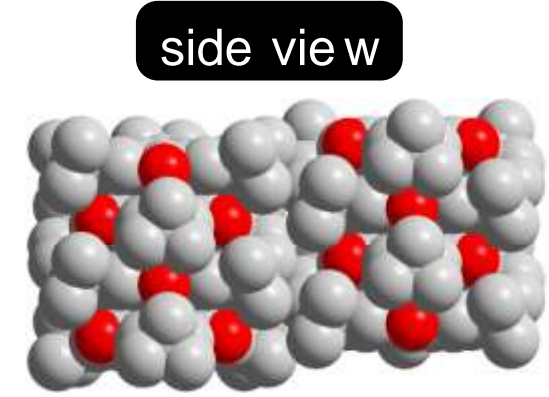
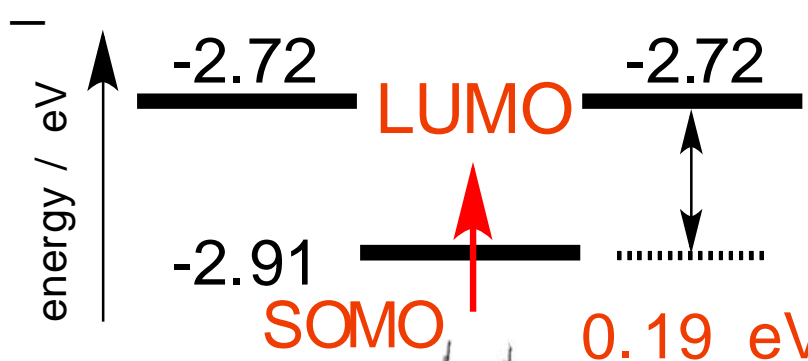
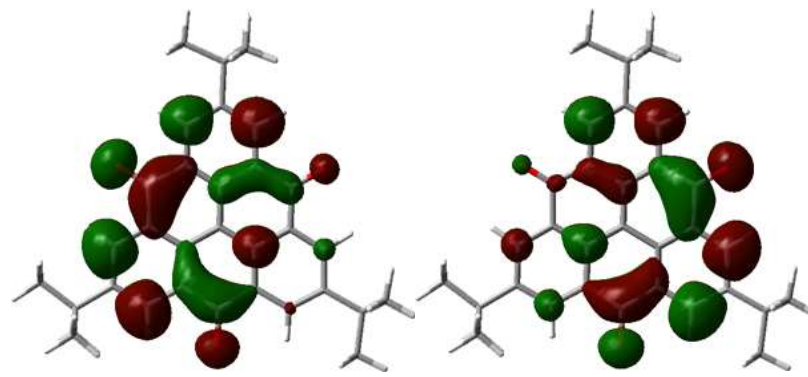
空気中での分解点は
300 °C 以上



TOTの特異な電子構造・結晶構造



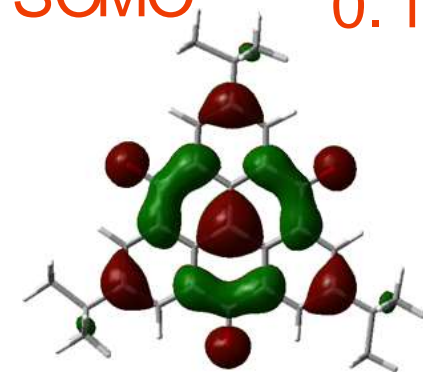
$(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$



(1) トポロジック対称性に起因する縮退した LUMO

(2) 極小のフロンティア軌道エネルギー差

(3) 分子間で強く相互作用したカラム構造



ROBLYP/ 6-31G(d, p) //
UBLYP/ 6-31G(d, p)

多中心化学結合に基づく一次元 π 積層

既存の物質では実現不可能

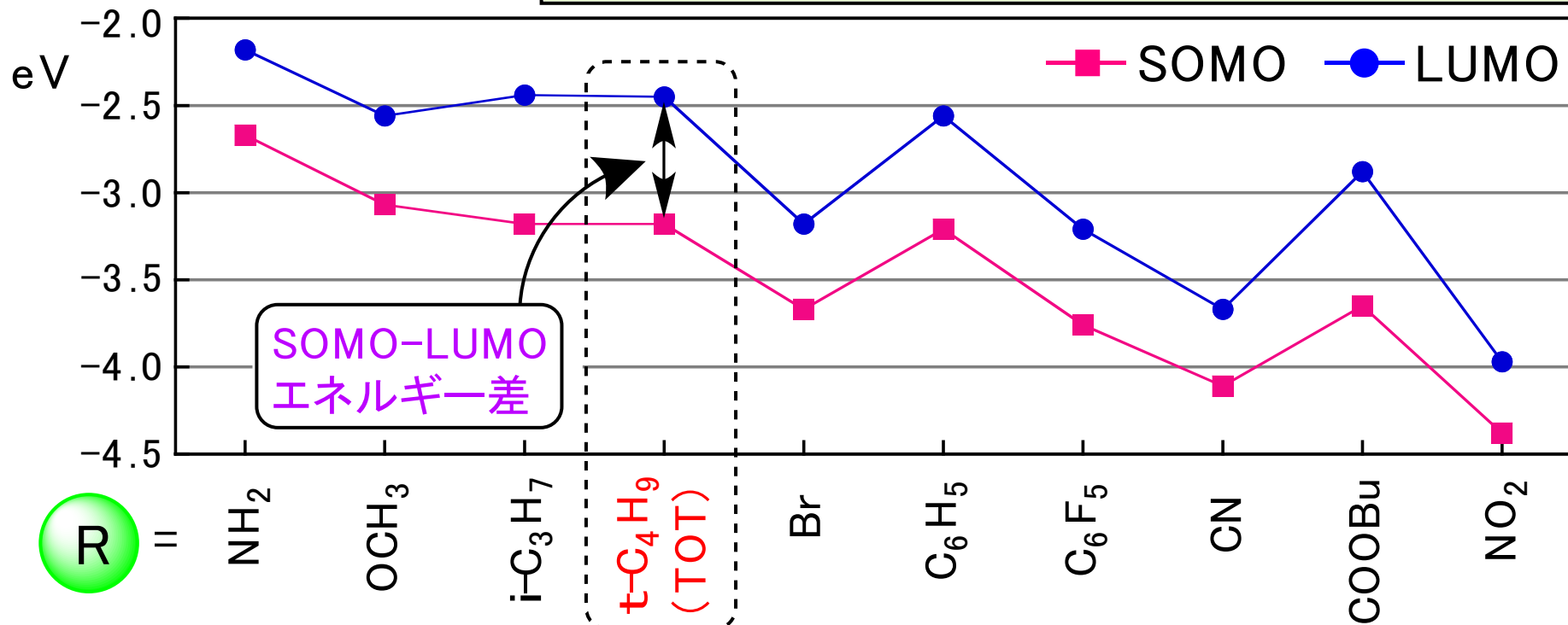
フロンティア軌道エンジニアリング

ROB3LYP/6-31G//UB3LYP/6-31G

置換基 R の選択

SOMO のエネルギー準位を 1.7 eV } 変化させる
 SOMO-LUMO ギャップを 0.3 eV } ことが可能

非結合性相互作用による多次元ネットワーク化・多量体化

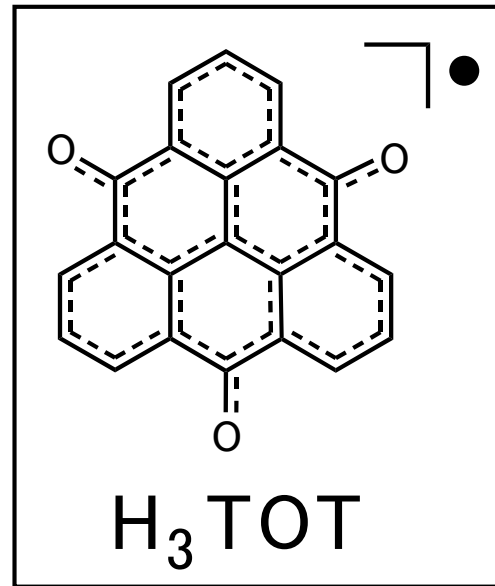


立体保護が無くても安定な炭素原子中心 中性ラジカルの創成

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018
(Award Accounts)

空気中での高い安定性
共鳴安定化効果の重要性

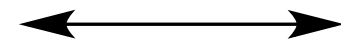
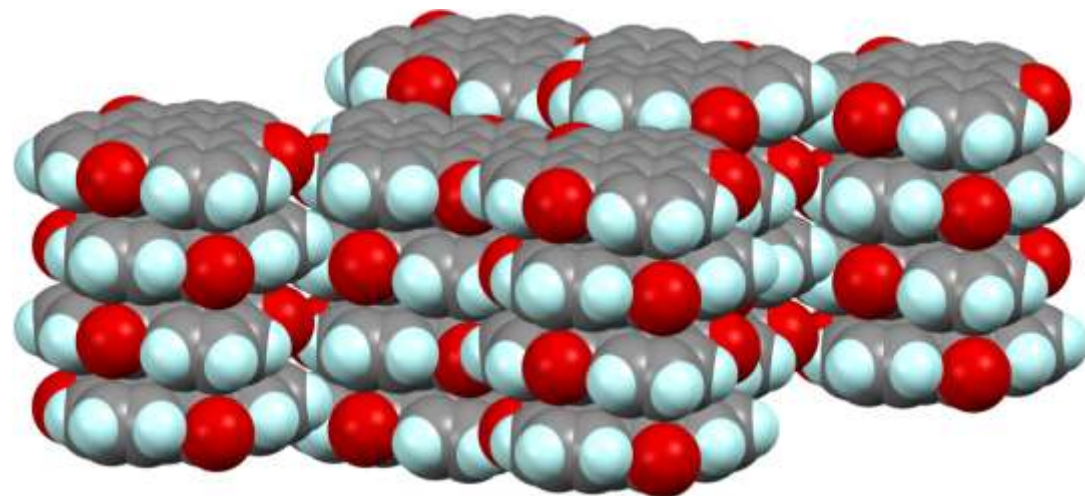
非共有結合性相互作用による
多次元ネットワーク化が可能



新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

4段階
総収率51%

分解点:
空気中 350 °C



0.5 mm

黒色六角柱状結晶

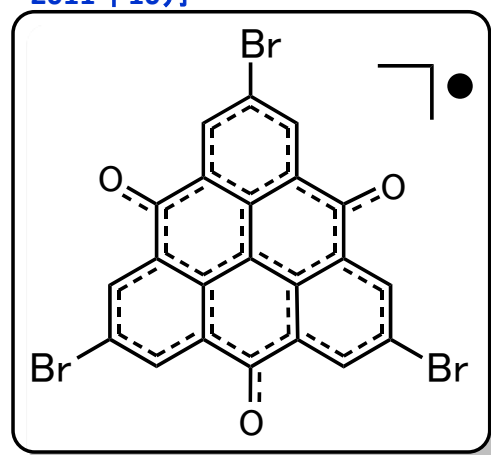
日経産業新聞 2018年5月28日

朝日新聞 2018年6月3日

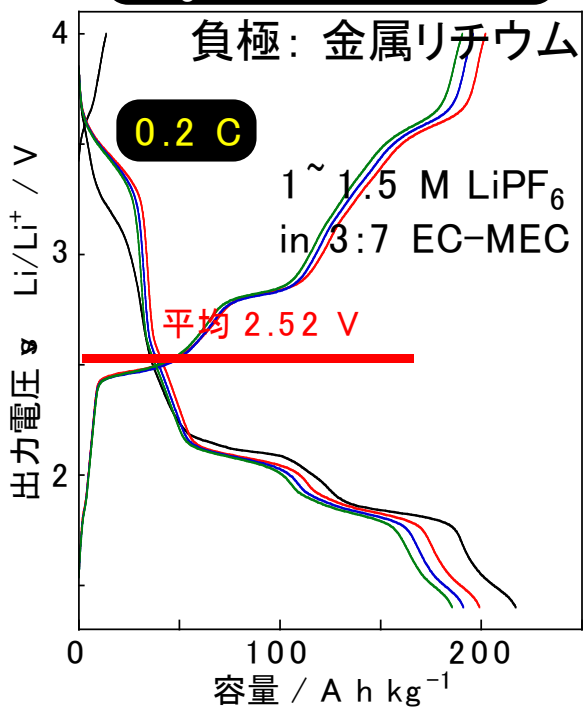
レアメタルフリー、大電気容量の tailor-made「有機二次電池」の創製

nature materials LETTERS
PUBLISHED ONLINE: 16 OCTOBER 2011 | DOI: 10.1038/NMAT3142

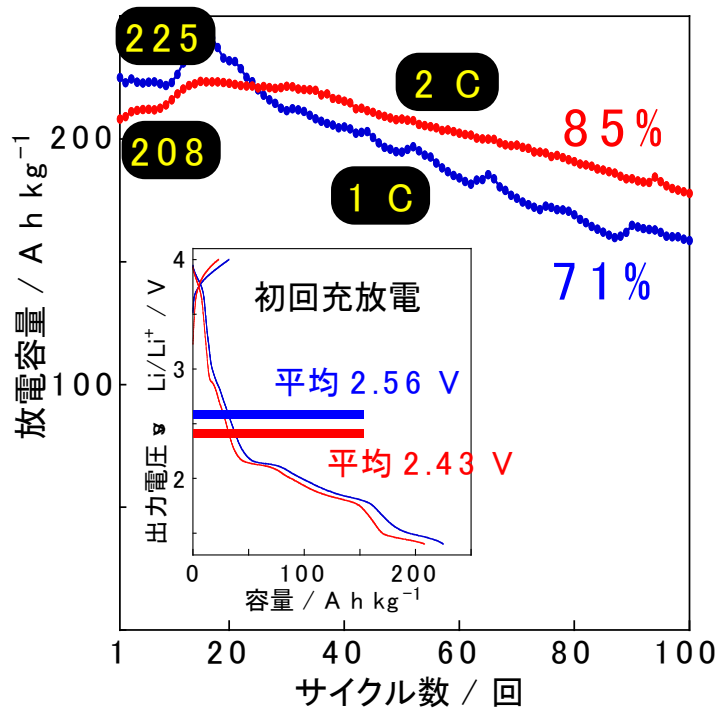
Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals



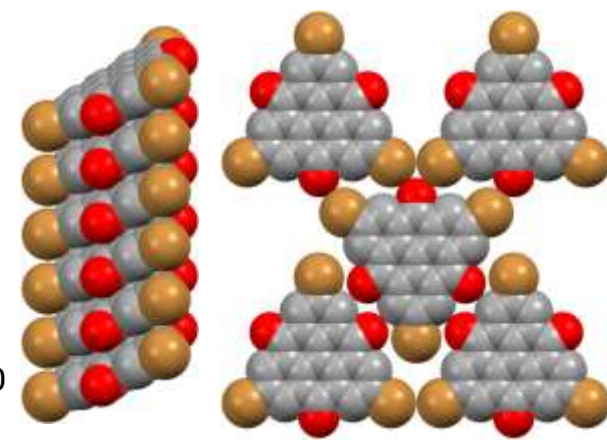
1 : 8 : 1
Br₃TOT-AB-PVDF



分子修飾による出力電圧、サイクル特性の制御



縮退軌道の導入
極小のフロンティア軌道エネルギー差
多中心炭素-炭素結合

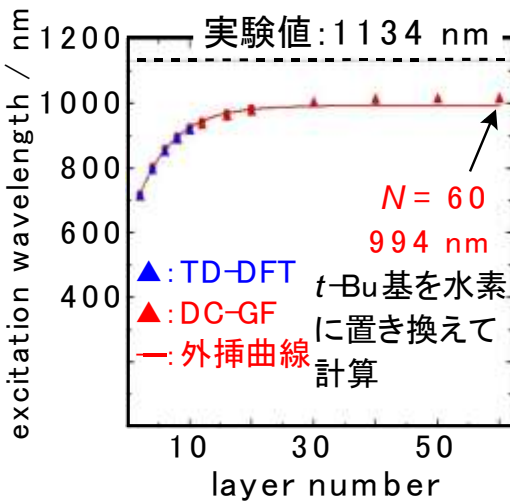
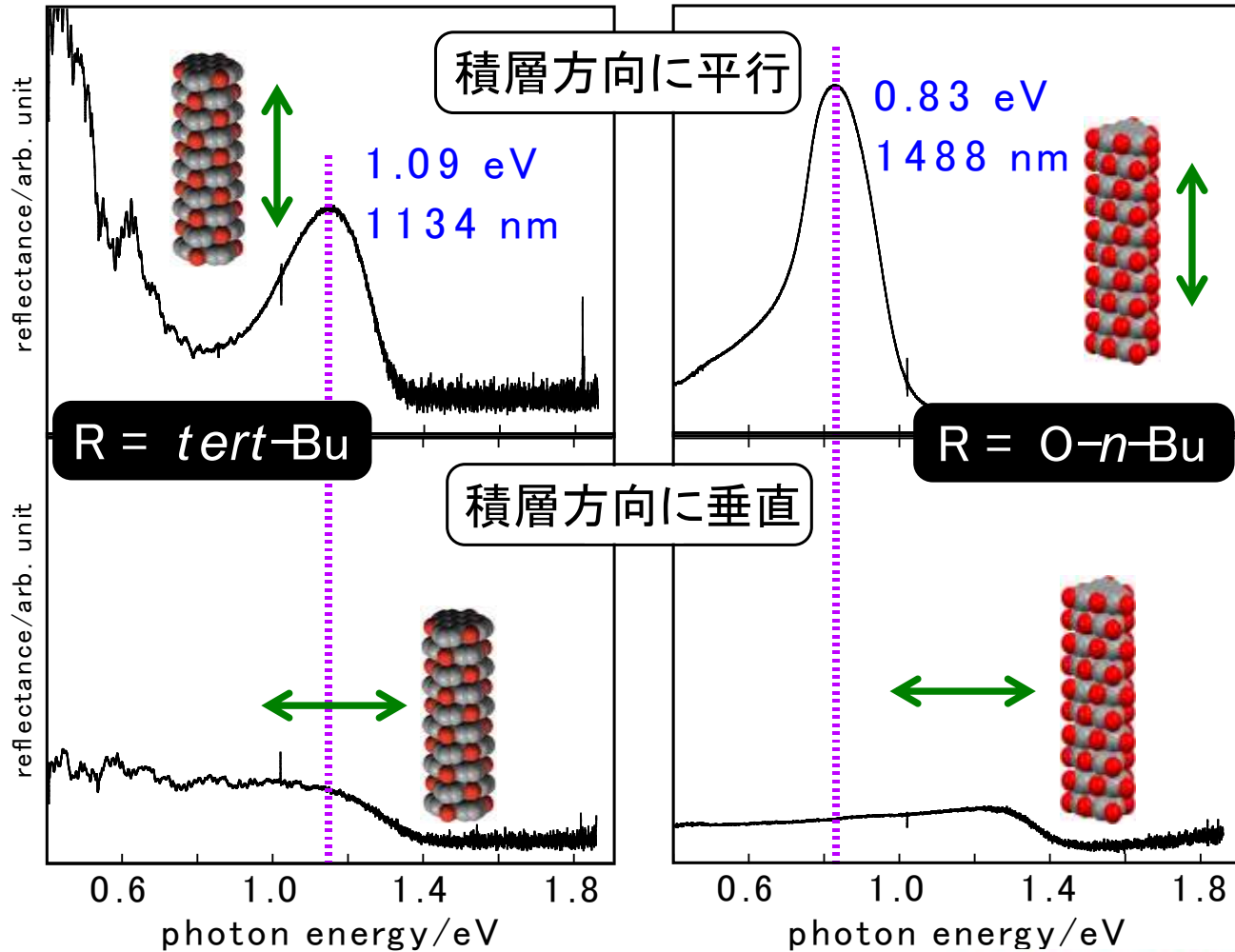
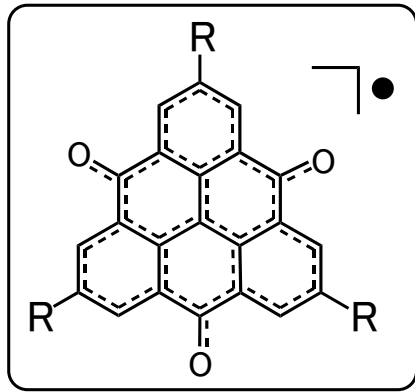


有機活物質に期待された高電気容量を実証

Materials Science分野 被引用数上位 1%

TOT積層カラムの近赤外光吸収

SPring-8 BL43-IR で測定した単結晶偏光反射スペクトル



早稲田大 中井教授

実験結果を定量的に再現する最先端量子化学計算手法の開発

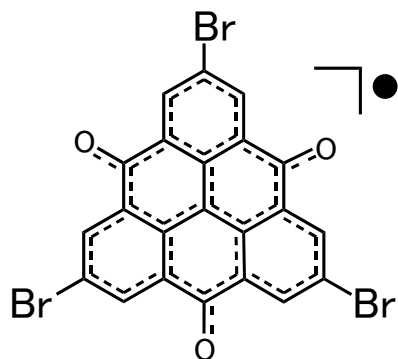
近赤外光吸収材料の新しい設計指針を実証



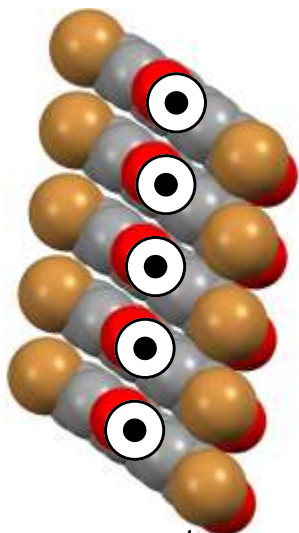
npj Quantum Mater. 2017
日経産業新聞 2017年7月17日

電気を流すTOT結晶

中性ラジカル結晶

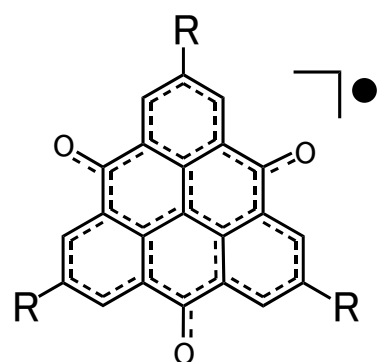


中性ラジカル

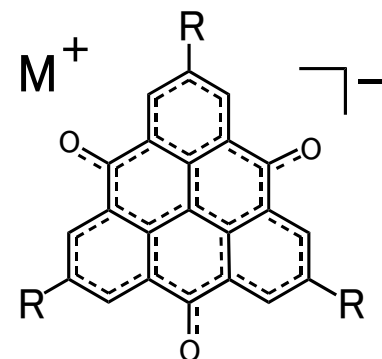


0.0018 S cm^{-1}

混合原子価塩結晶



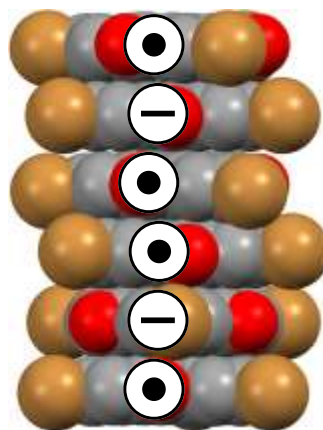
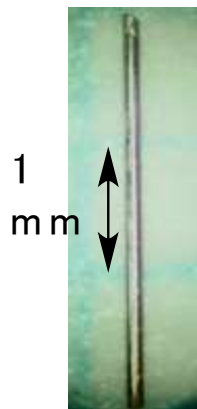
中性ラジカル



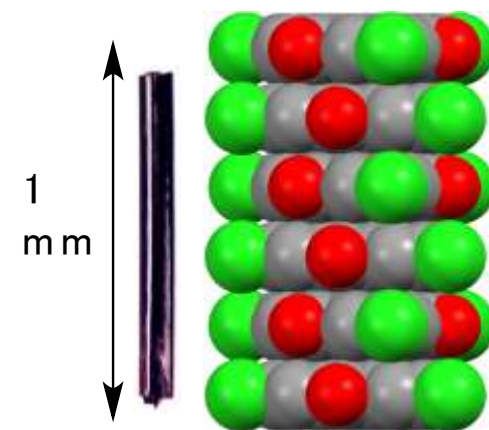
アニオン塩

$R = \text{Br}, M^+ = n\text{-Bu}_4\text{N}^+$

$R = \text{Cl}, M^+ = \text{Li}^+$



1.3 S cm^{-1}



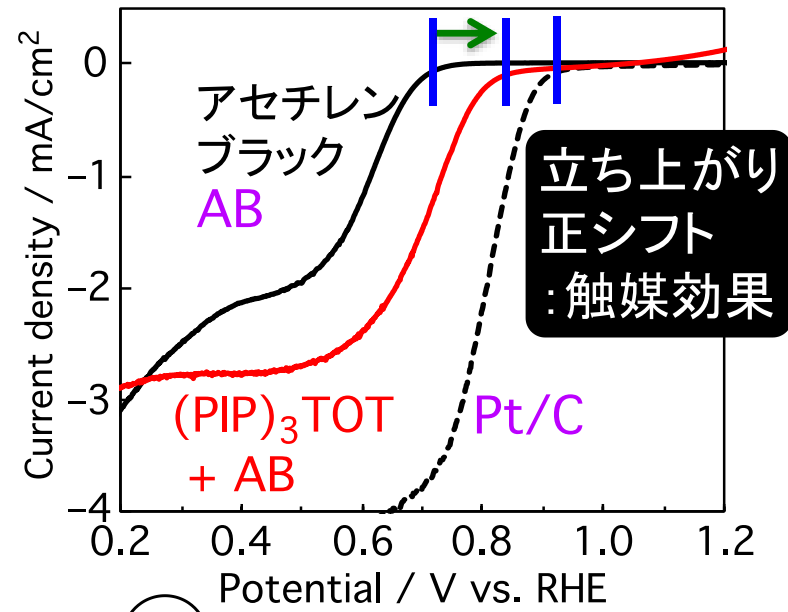
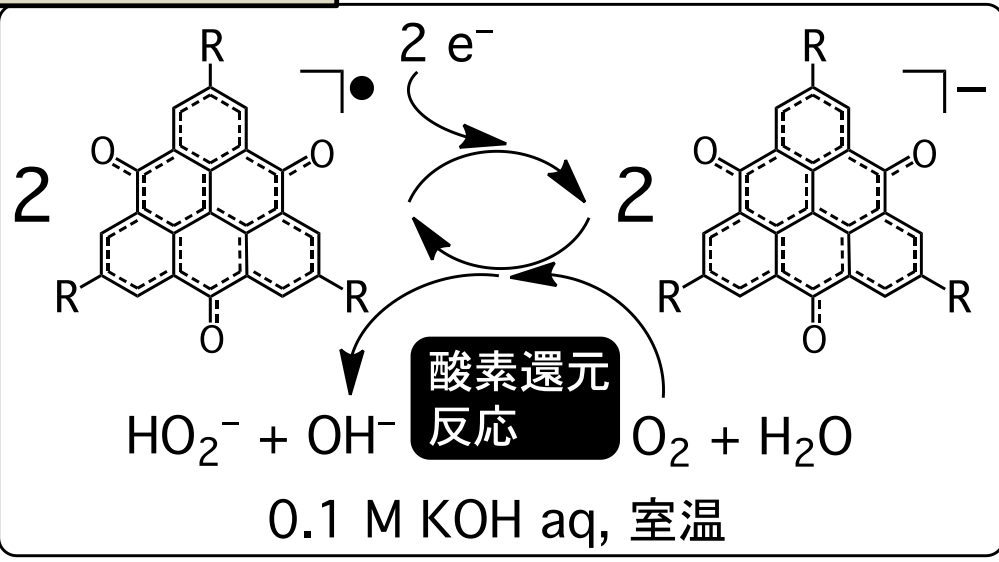
125 S cm^{-1}

本技術概要

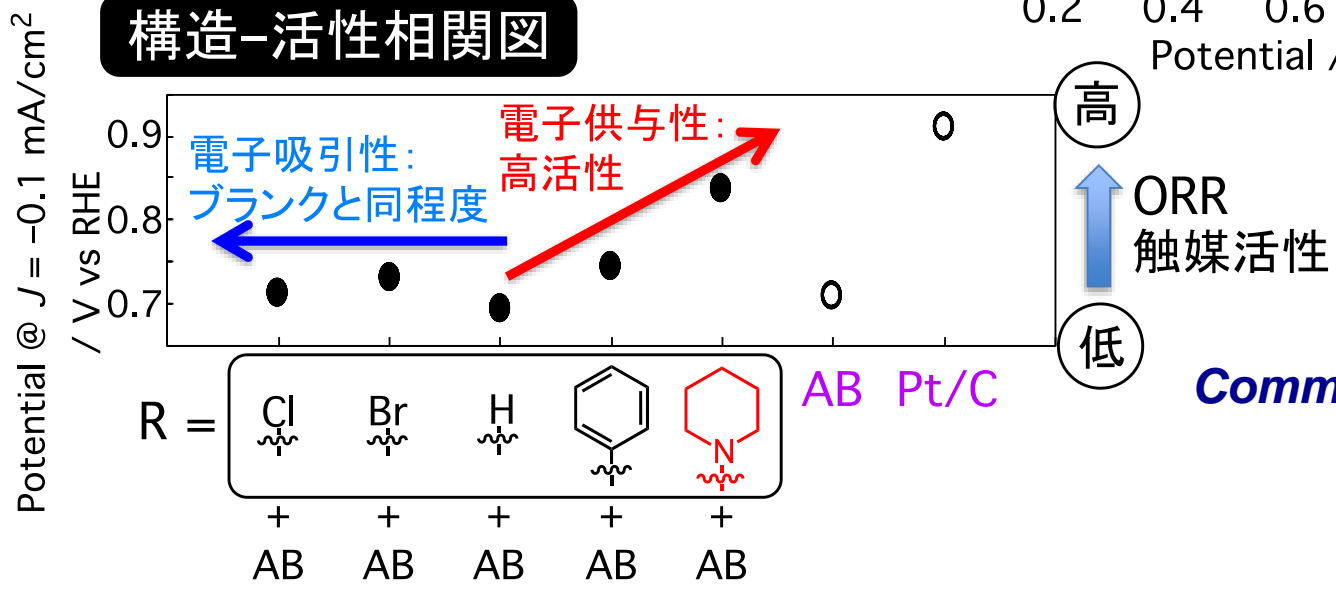
酸素還元電極触媒の発見

構造が明確かつ単一な低分子量有機分子

酸素還元反応 (ORR) 開始電圧



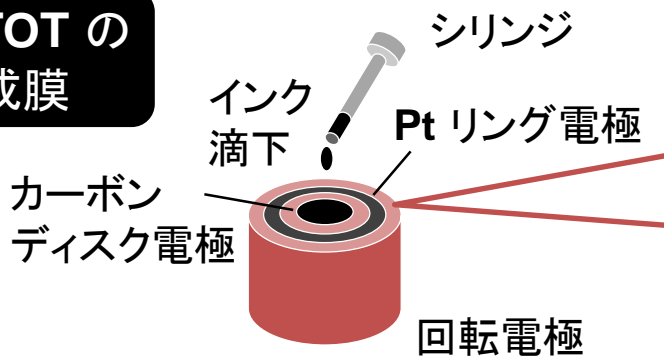
構造-活性相関図



Commun. Chem. 2019

酸素還元能測定実験の概略

TOTの成膜



担持量

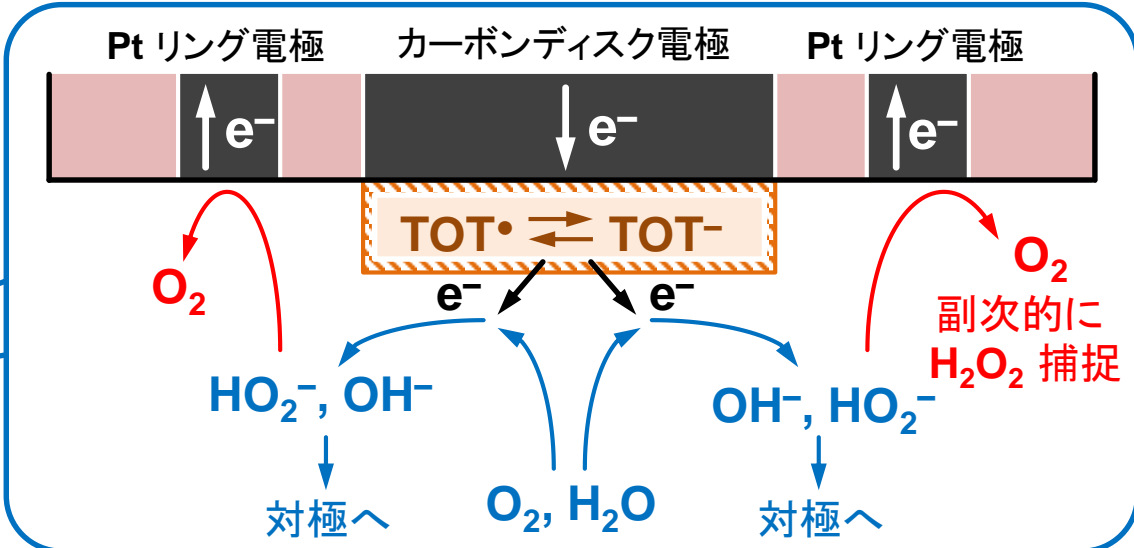
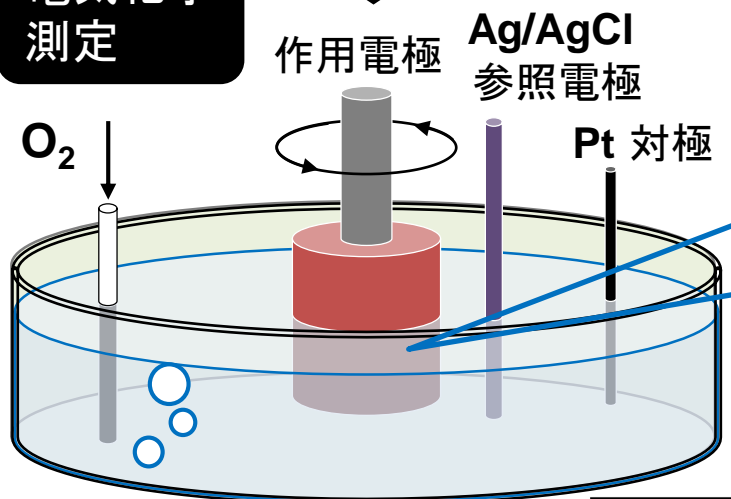
活物質 **TOT : 160 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$** *Commun. Chem. 2019*

導電助剤 **acetylene black (AB) : 530 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

バインダー(プロトン輸送材料) **Nafion® : 180 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

※ 電極面積は投影面積 : 以下測定時も同様
※ 溶媒は $\text{H}_2\text{O} + i\text{-PrOH}$ 混合溶媒

電気化学測定



溶液 : 0.1 M KOH aq
走査速度 : 5 mV/s
回転速度 : 1600 rpm

アルカリ溶液中での反応

電極反応 : $\text{TOT}^\bullet + e^- \rightarrow \text{TOT}^-$

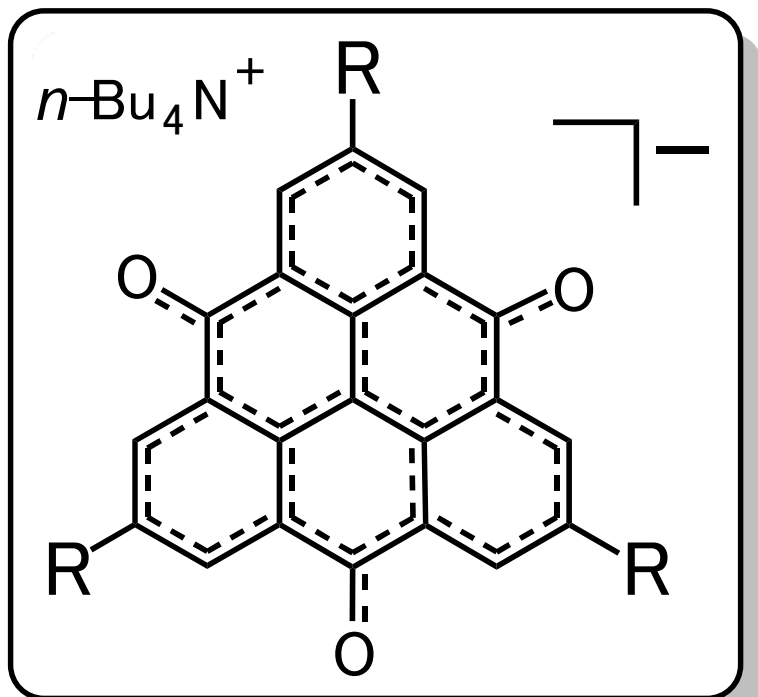
2電子 ORR : $2 \text{TOT}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{TOT}^\bullet + \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

DPVs of Monoanion Salts

Commun. Chem. 2019

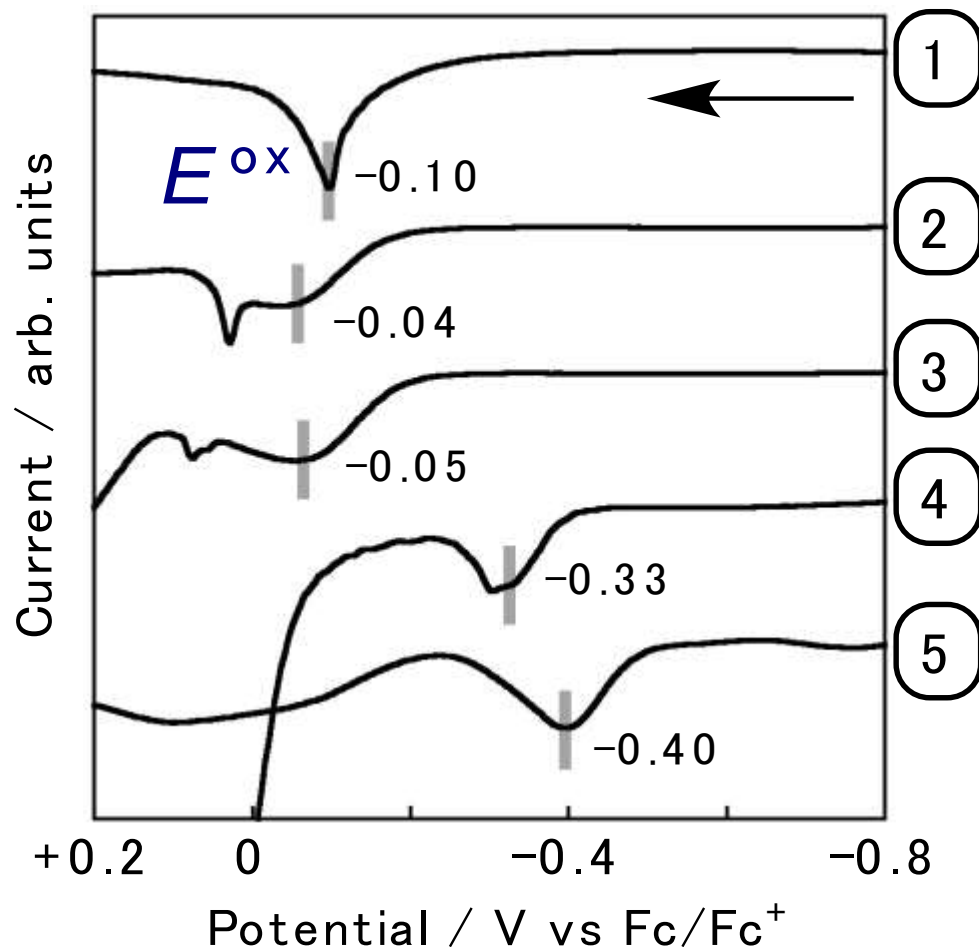
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings



- 1 : R = H
- 2 : R = Cl
- 3 : R = Br
- 4 : R = Ph
- 5 : R = *N*-piperidinyl

neutral radical

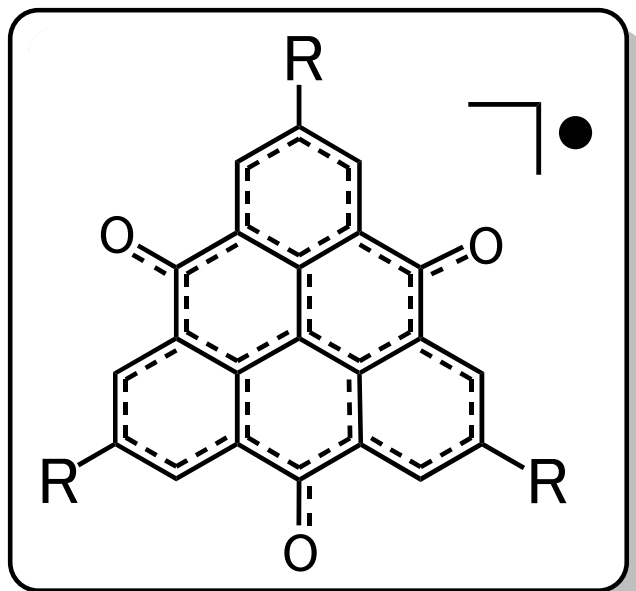
monoanion



3 ~ 5 mM in DMF solution, 0.1 M Bu_4NClO_4
 O_2 in the electrolyte solution
is removed by Ar bubbling

CV of TOT/AB Catalyst on RDE

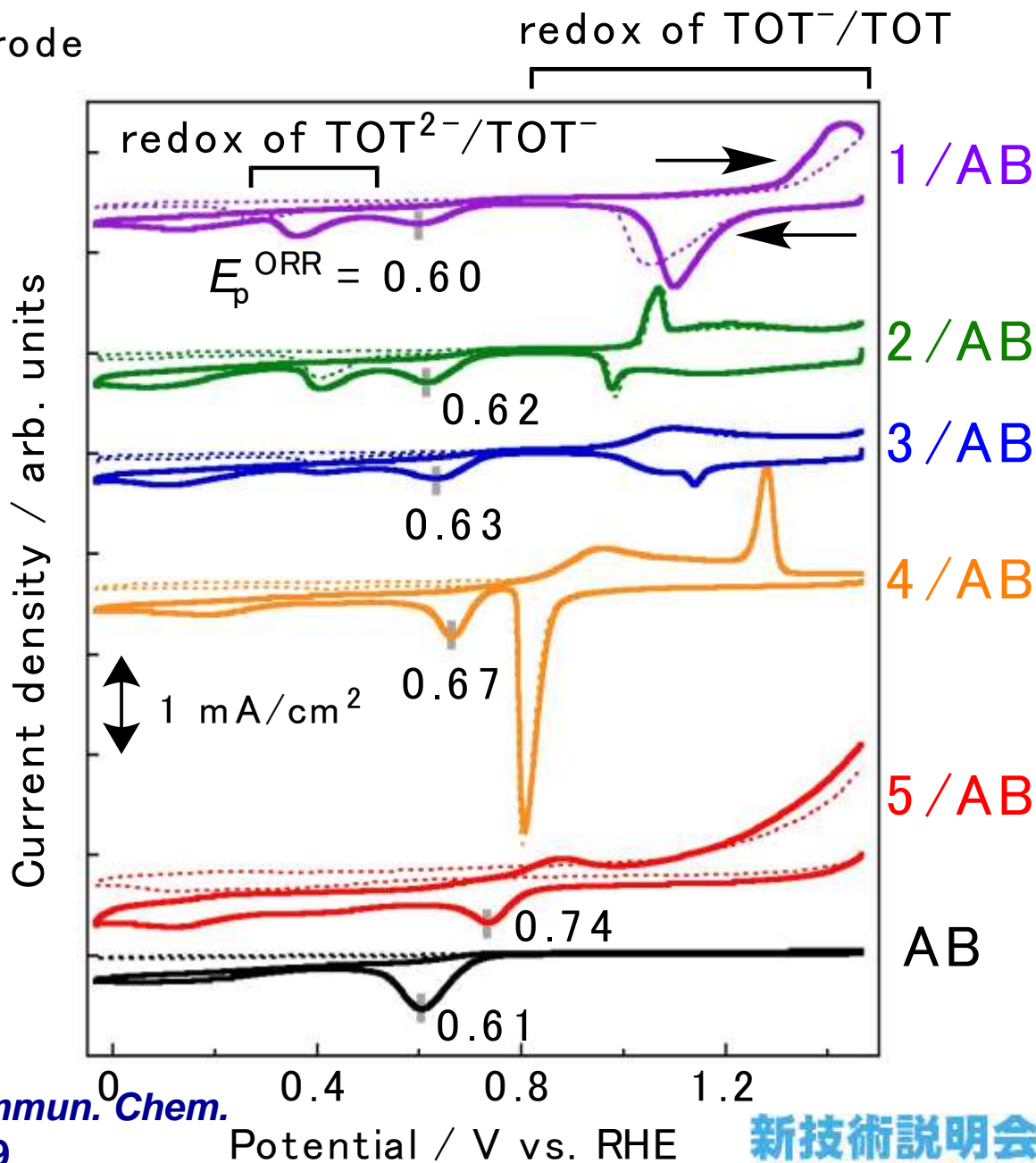
RDE = rotating disk electrode



- 1 : R = H
- 2 : R = Cl
- 3 : R = Br
- 4 : R = Ph
- 5 : R = *N*-piperidinyl

0.1 M KOH aqueous solution
scanning rate: 5 mV/s

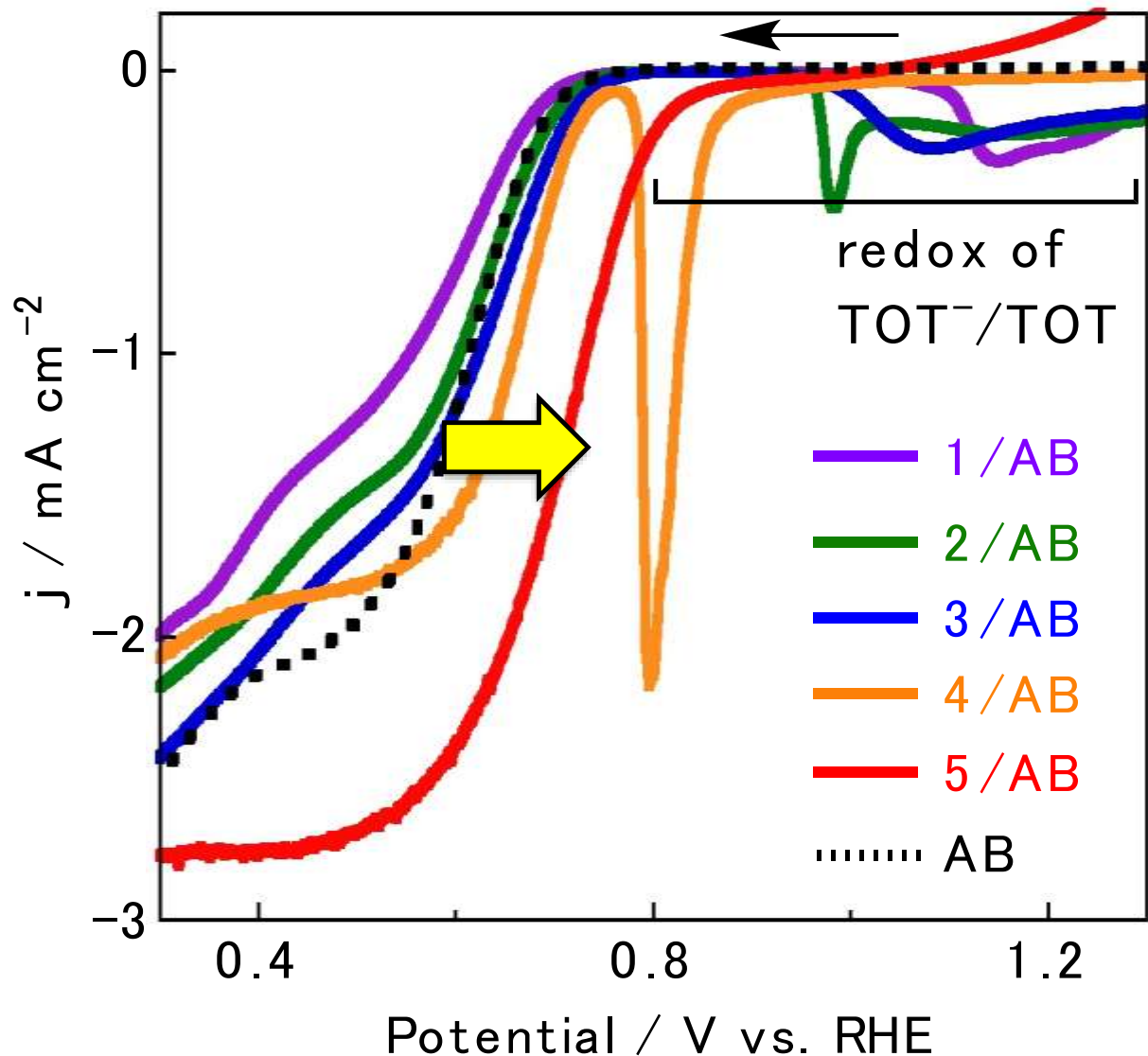
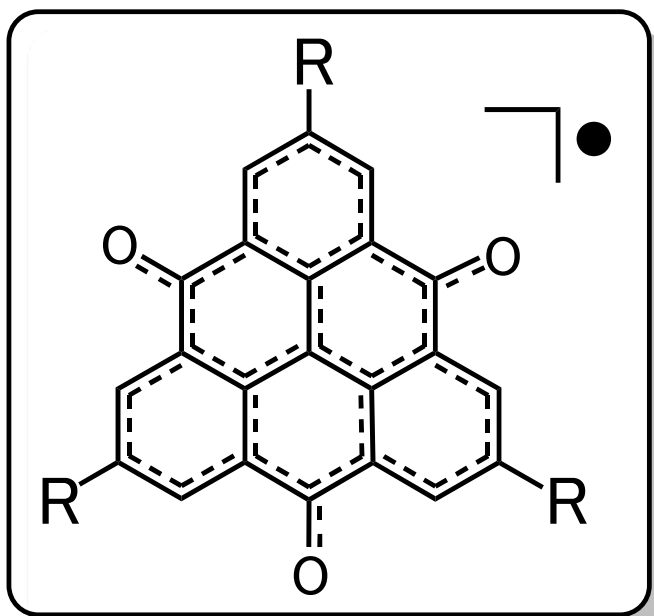
— O₂ saturated
..... N₂ saturated



LSV of TOT/AB Catalyst on RDE

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

LSV = linear sweep
voltammetry



RDE (1600 rpm) in O_2 saturated
0.1 M KOH aqueous solution

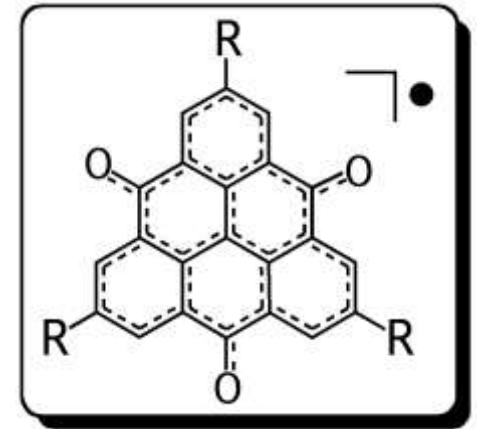
scanning rate: 5 mV/s

Commun. Chem.
2019

置換基効果の評価

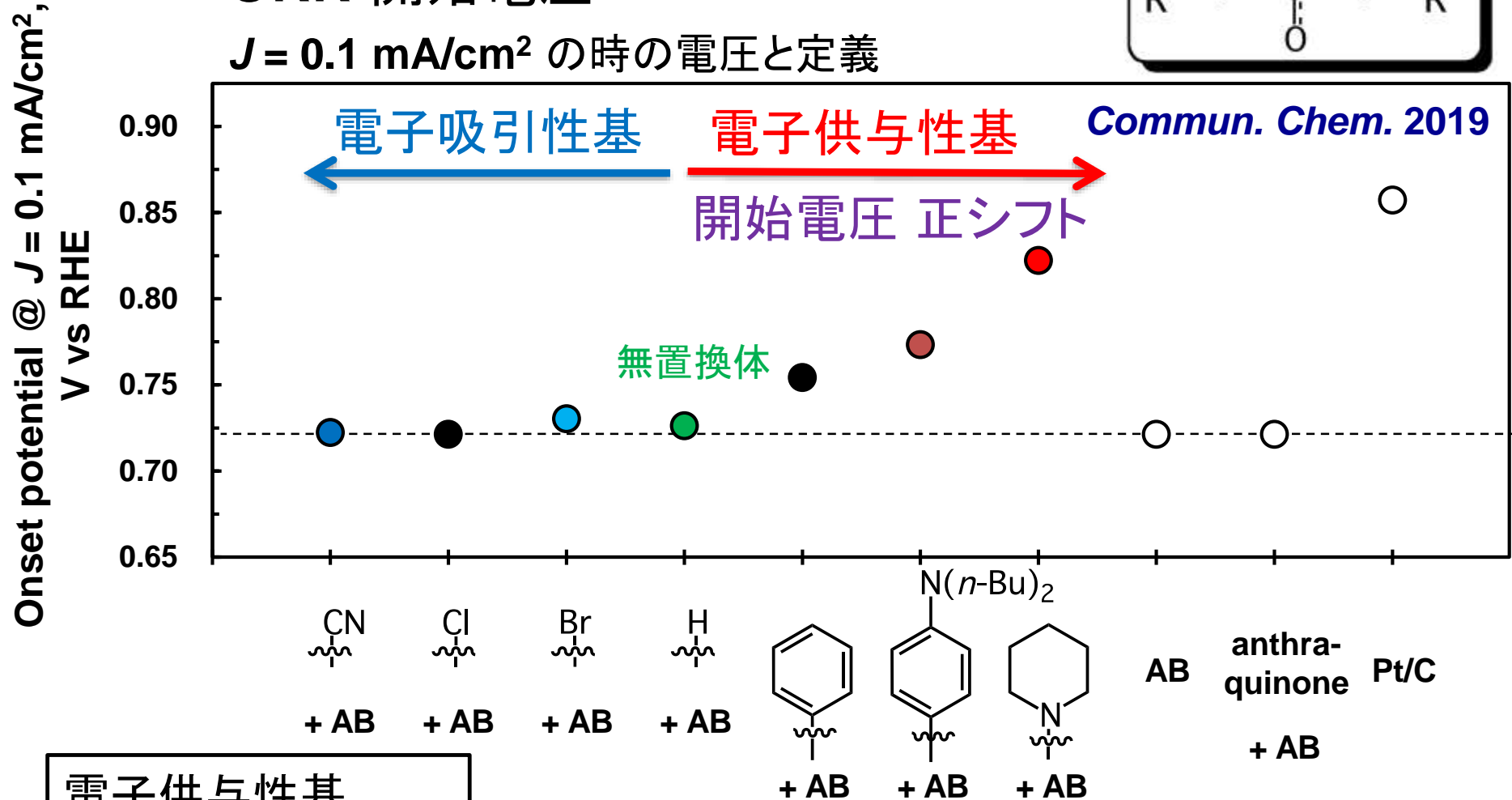
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings

構造-活性相関



ORR 開始電圧

$J = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の時の電圧と定義

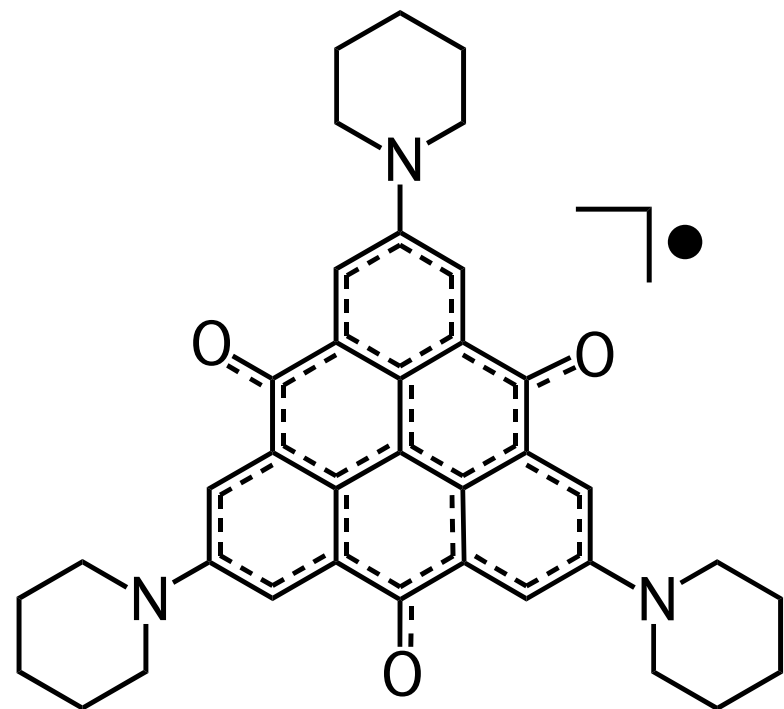


電子供与性基
誘導体で高い活性

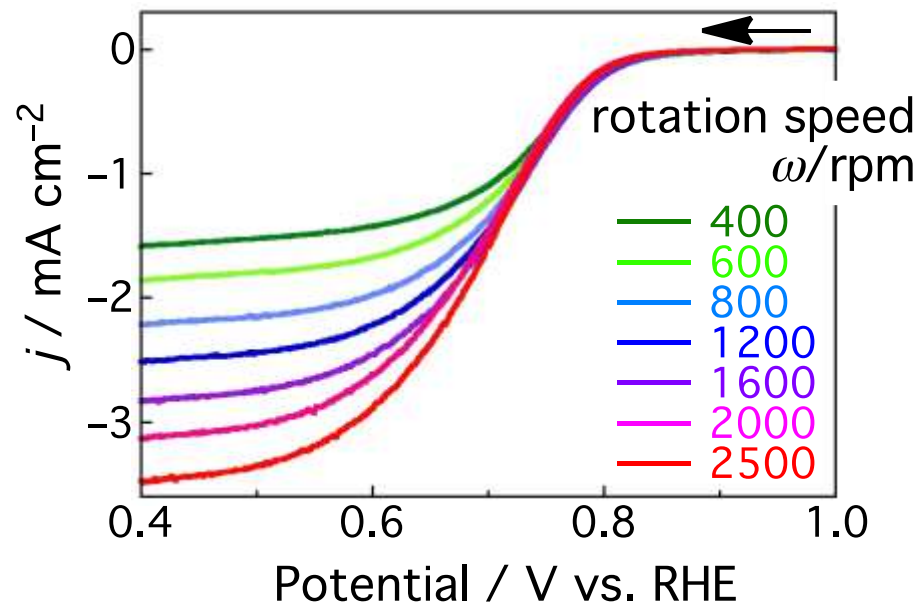
ORR 活性に対する置換基効果を確認

Catalytic Activity

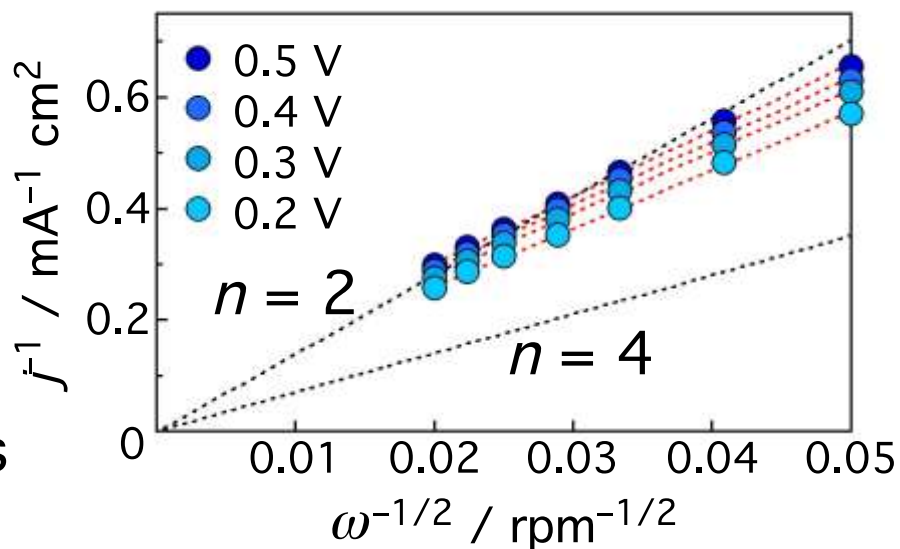
quantitative estimation of
electron-transfer number



ORR is occurred mainly through
two-electron transferring process



Koutecky-Levich (K-L) plot



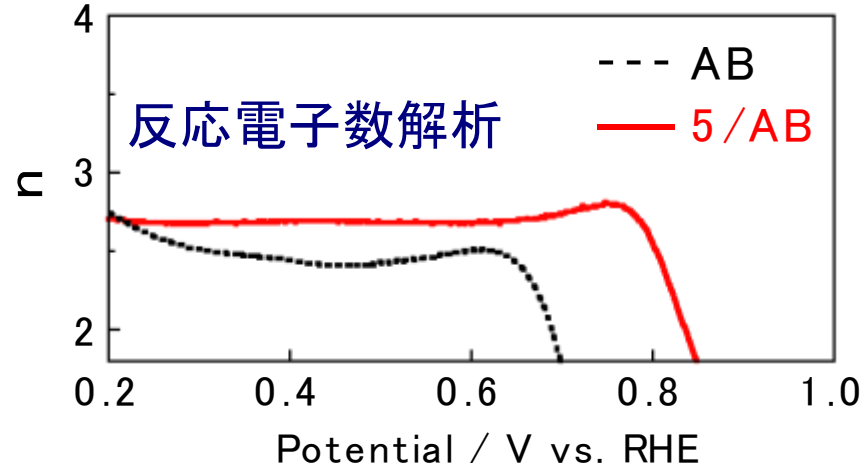
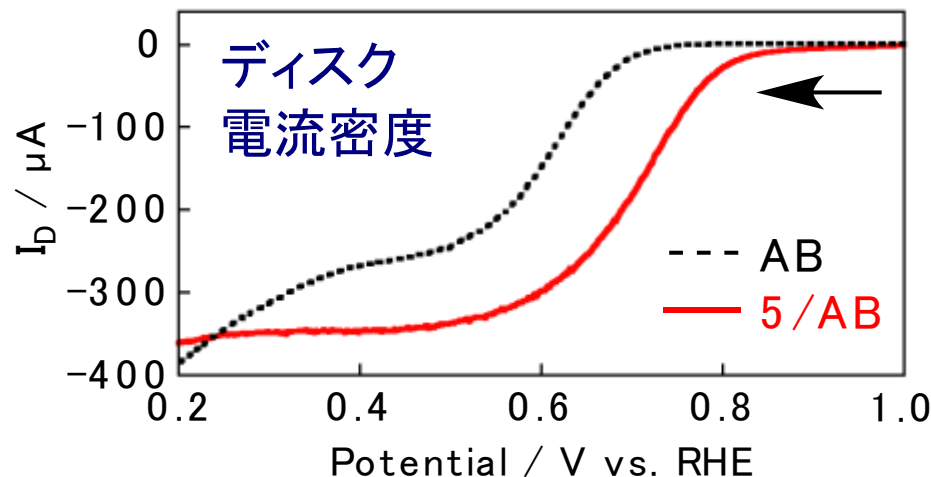
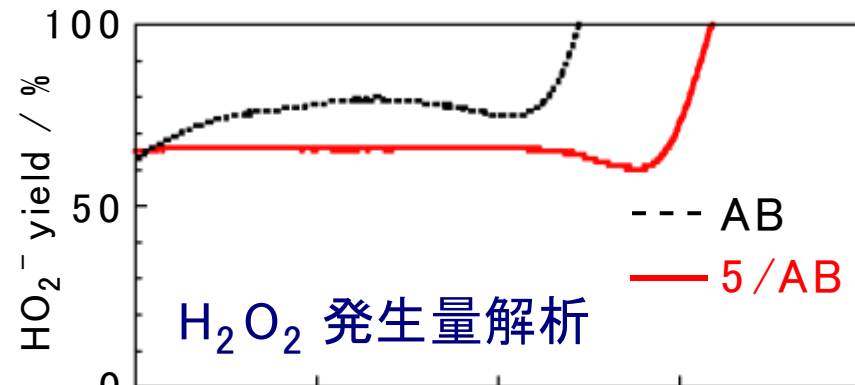
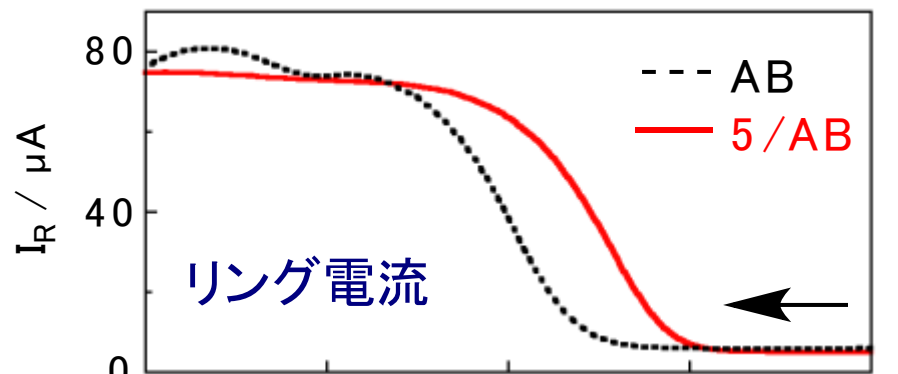
RRDE Voltammograms and Amperometric Responses

Commun. Chem. 2019



RRDE = rotating ring disk electrode

→ リング電極で H_2O_2 検出、定量解析



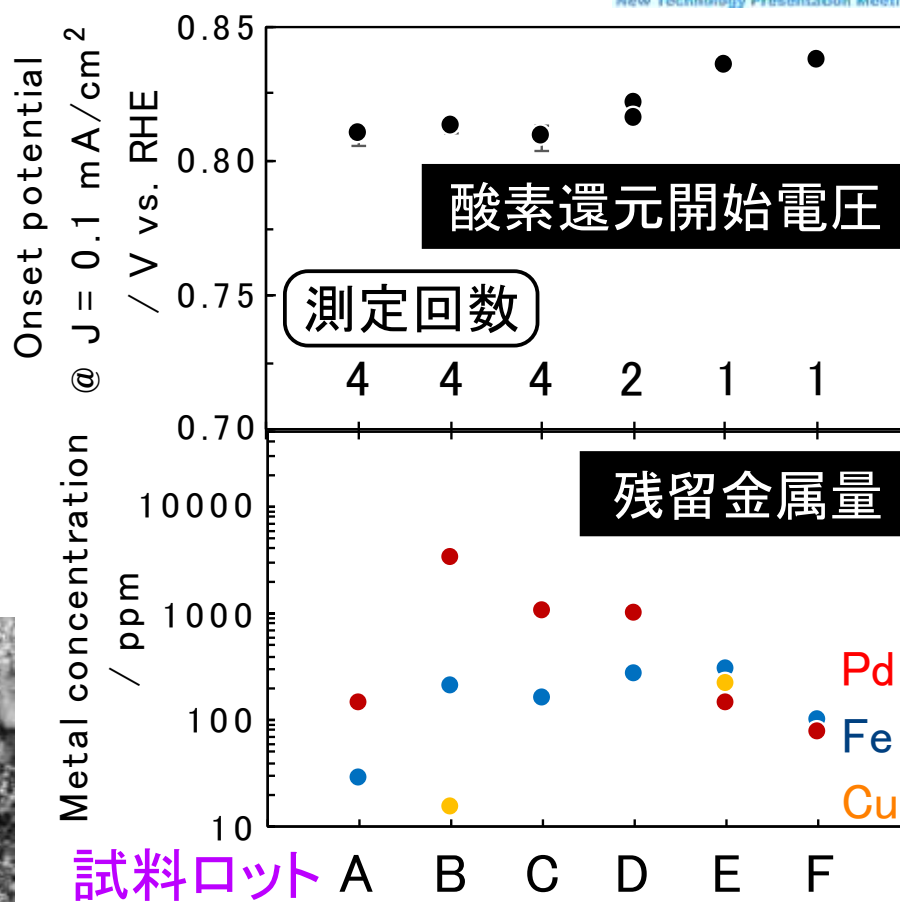
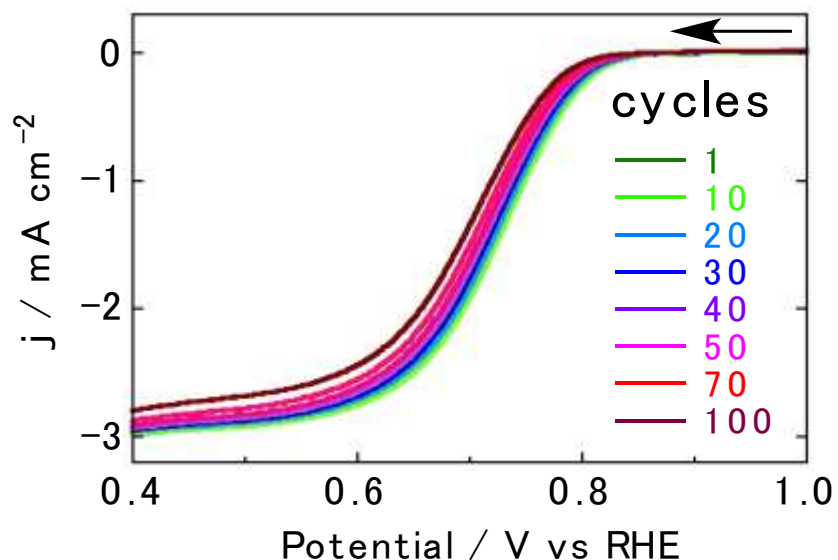
O_2 saturated 0.1 M KOH aqueous solution
electrode rotation rate: 1600 rpm
Pt ring electrode: 0.4 V vs. RHE

TOT 添加により反応電子数向上を確認

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings

サイクル特性と金属不純物の影響

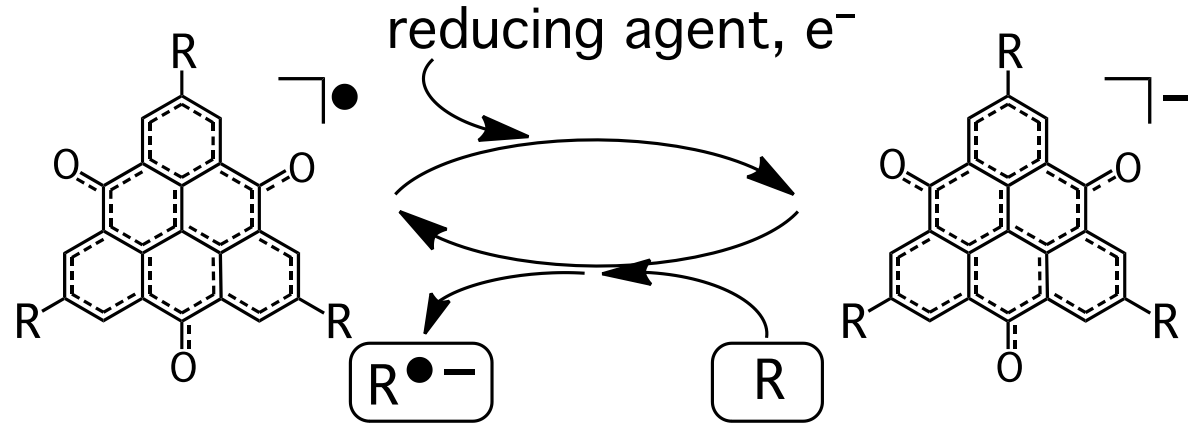
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings



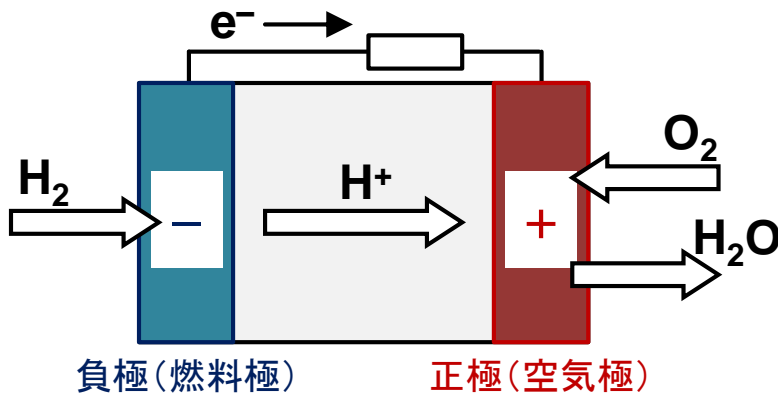
- 安定したサイクル特性
- 高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法による残留金属評価
- 観測された活性は残留金属量に依存していない [Commun. Chem. 2019](#)

想定される用途

有機分子 レドックス触媒



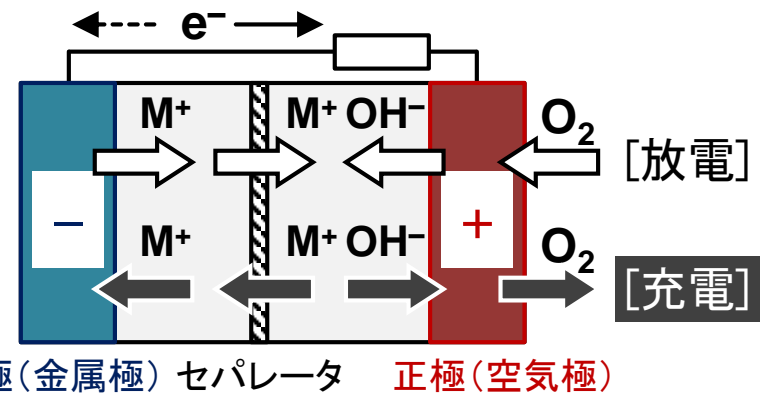
高分子電解質型燃料電池



- ・特徴：正極(空気極)は 酸性下駆動
- ・酸性下 TOT：ORR ×

酸性下 **ORR** 活性の向上に課題

金属空気二次電池



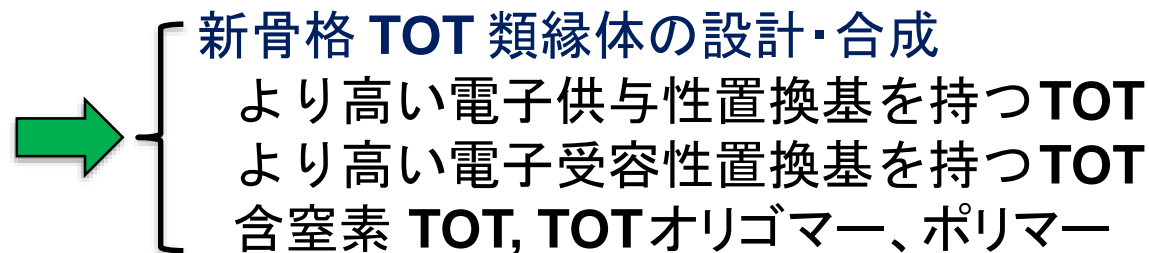
- ・特徴：正極(空気極)は アルカリ性下駆動
- ・アルカリ性下 TOT：ORR ○, OER △

OER 活性の向上に課題

実用化に向けた課題

1) ORR触媒の活性向上とOER触媒分子の物質探索

- ・ ORR 活性：4電子 ORR & 酸性下 ORR の触媒能の実現
- ・ OER 活性：触媒活性の実現・最適化

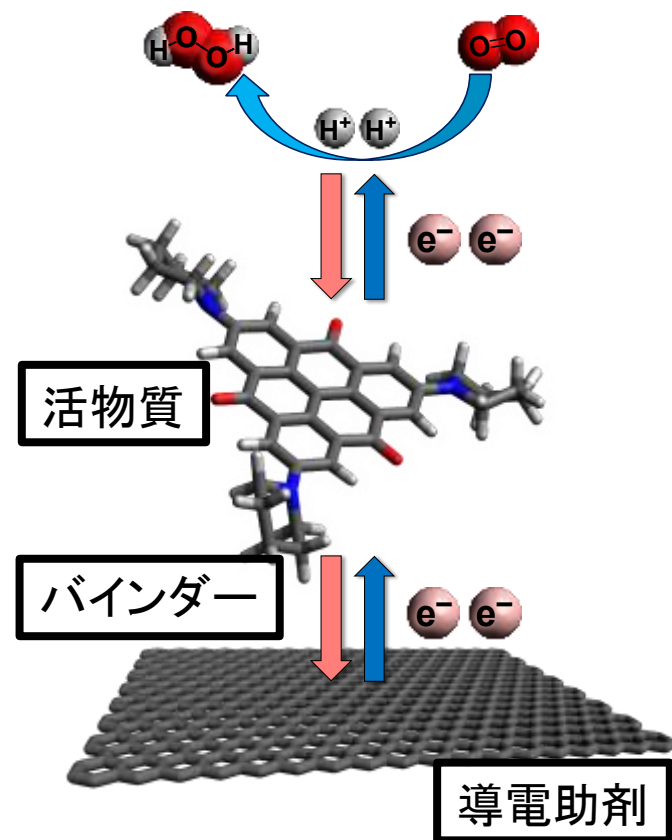


2) 反応機構解明と分子設計指針の確立

- ・ 計算化学的手法による反応機構の理論的解明
- ・ 電子スピン共鳴法による反応中間体の追跡と反応機構の実験的解明

3) 電極触媒構造の最適化・高性能化

- ・ 触媒量、インク作成手法の最適化
- ・ バインダー、導電助剤の種類や量の最適化
- ・ 電極への塗布手法の最適化



4) TOTの大量合成

企業への期待

1) 「TOT 電極触媒」に関するご助言

メタルフリー低分子量有機分子を電極触媒に用いた ORR/OER 研究例はとっても少ない

2) 電極触媒構造の最適化・高性能化へのご協力

- ・ 触媒量、インク作成手法の最適化
- ・ バインダー、導電助剤の種類や量の最適化
- ・ 電極への塗布手法の最適化
- ・ カーボンアロイ触媒との混合・活性検証

ご助言・
試料の提供

3) アニオン交換膜形燃料電池 AMFC の モデルセルの作成と動作検証

アルカリ溶液中で機能するAMFCへのデバイス化と評価

主な産学連携の経歴

JST CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」研究代表者、(株)カネカ、トヨタ自動車(株)
2012年10月～2018年 3月

大阪府 地域産業支援力強化事業 コンソーシアム代表
(株)カネカ、2013年7月～2014年 3月

文部科学省委託事業「平成21年度元素戦略プロジェクト」
研究代表者、日本電子データム(株)
2009年10月～2014年 3月

JST産学共同シーズイノベーション化事業「顕在化ステージ」
研究リーダー、(株)カネカ
2007年 9月～2008年 8月

その他主な国プロの経歴

JST CREST 「量子状態の高度な制御に基づく革新的量子技術基盤の創出」研究分担者、2016年10月～2022年 3月

内閣府 最先端研究開発支援プログラム 「量子情報処理プロジェクト」、分担研究者、2011年10月～2014年 3月

JST ALCA 研究開発課題探索 探索ステージ
研究開発代表者、2011年10月～2012年 9月

JST さきがけ 「合成と制御」領域 研究者兼任
2002年11月～2006年 3月

お問い合わせ先

愛知工業大学 工学部応用化学科 教授

森田 靖

TEL & Fax: 0565-48-8878 (直通)

e-mail: moritay@aitech.ac.jp

ホームページ URL: <http://aitech.ac.jp/~morita/index.html>

愛知工業大学 研究支援本部

コーディネーター 足立 由美子

TEL: 0565-48-8121 (代表) 内線1400

FAX: 0565-48-4640

e-mail: y-adachi@aitech.ac.jp