

2022 年 1 月 21 日

報道関係者各位

慶應義塾大学
株式会社アヤボ
茨城大学

白金使用量を低減した燃料電池触媒の作製に成功 ー高活性な白金ナノクラスターの炭素担体への直接担持法の開発ー

慶應義塾大学理工学部の中嶋 敦 教授、株式会社アヤボの塚本 恵三 代表取締役社長、茨城大学大学院理工学研究科（工学野）の江口 美佳 教授、物質・材料研究機構の安藤 寿浩 博士らは、気相中で生成した白金ナノクラスター※¹⁾をマリモカーボン（MC; Marimo Carbon）※²⁾に直接担持※³⁾して作製した燃料電池触媒の最大電力密度が 9.6 W/mg_{Pt} となり、標準的な電極触媒より優れた発電性能を示すことを明らかにしました。

水素エネルギーを利活用する水素社会の実現に向けて、燃料電池はエネルギー効率の高さや低環境負荷の点から、近年重要視されています。しかし、燃料電池自動車の普及に関しては、触媒における白金使用量の低減や耐久性の向上が大きな課題となっていました。また、従来の標準的な白金系燃料電池触媒は液相法※⁴⁾により調製されていたため、残存した配位子による触媒活性の低下も問題視されていました。

本研究グループは、気相法※⁵⁾により清浄な白金ナノクラスターを大量合成して、担体として耐久性やガス拡散性に優れている MC に直接担持することで燃料電池触媒を作製しました。この触媒から単位面積あたりの白金量を 0.05 mg/cm² として膜電極接合体（MEA; Membrane Electrode Assembly）※⁶⁾を作製し、5 cm×5 cm 角の JARI 標準セル※⁷⁾に組み込んで燃料電池の発電試験を行ったところ、電流密度 1.2 A/cm² で最大電力密度が 9.6 W/mg_{Pt} という結果が得られました。また、単位出力あたりの白金使用量は 0.105 g/kW となりました。これらの結果は、白金使用量を低減した燃料電池への応用技術として利用価値が高いと考えられます。本研究結果は、2021 年 12 月 8 日（英国時間）に英国王立化学会の学術誌「RSC Advances」で公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・燃料電池は水素社会の実現に向けて最も重要な要素技術であり、燃料電池触媒において白金使用量の低減や耐久性の向上が求められている。
- ・気相法により合成した清浄な白金ナノクラスターをマリモカーボン（MC）に直接担持することで、燃料電池触媒を作製した。
- ・透過型電子顕微鏡（TEM; Transmission Electron Microscope）※⁸⁾による観察から、白金ナノクラスターは MC 上で、ほぼ均一な粒径で高分散に担持されていることを明らかにした。
- ・電流・電圧（I-V）測定による発電性能の評価から、高電流密度の領域で優れた電力密度を示した。
- ・白金使用量を低減した燃料電池触媒への応用が期待される。

2. 研究背景

近年、環境負荷低減、エネルギーセキュリティの確保、新規産業創出などに向けて、水素エネルギーを利活用する水素社会の実現が期待されています。燃料電池（FC; Fuel Cell）は、この水素社会

の最も重要な要素技術であり、エネルギー効率が高く、さらに発電の際には水しか排出されない低環境負荷などの優れた特徴をもっています。しかしながら、例えば燃料電池自動車（FCV）の普及に関しては、白金（Pt）電極触媒の白金使用量低減や耐久性が不十分であることが大きな障壁となっており、革新的な高活性・高耐久性触媒の開発が世界的に緊急の課題となっています。

一般に市販されている白金系燃料電池触媒は、含浸法のように化学還元を用いた液相法で調製されています。しかしこの方法では、白金ナノ粒子の凝集を抑えるために用いられる配位子が残存し、触媒活性が低下する恐れがあります。また、白金使用量の低減のためには、触媒となる白金ナノ粒子を微細化することが有効ですが、実用的に必要な生成量を確保できる作製技術は、これまで確立されていませんでした。一方、触媒の担体として広く使用されているカーボンブラック（CB；Carbon Black）※9)については、燃料ガスの拡散や生成水の排水が阻害されることによる不活性化や、構造の破壊による耐久性の低下が課題となっていました。

3. 研究内容・成果

◆白金ナノクラスター担持触媒の創製

本研究では、微細化した均一なサイズの清浄な白金ナノクラスターを気相法により生成し、担体であるマリモカーボン（MC）の粉体に直接担持することで、高活性・高耐久性触媒の開発を進めてきました。

MCは、酸化ダイヤモンドを核として、直径が10～100 nm（ナノメートル；ナノは10億分の1）程度のカーボンナノフィラメント（CNFs；Carbon Nano Filaments）※10)が放射状に伸びた形の、炭素繊維の毛玉のような材料です（図1左）。この繊維間には多数の数百 nm の空隙が存在し、燃料ガスや水の拡散性の向上が期待されています。炭素繊維は、グラフェンシート※11)が積層したカップスタック構造をもち、白金は、このグラフェンシート間のエッジに、強力に担持することができます。本研究で用いた MC は、ニッケル（Ni）を担持した酸化ダイヤモンドに高温のメタンガスを流して、ダイヤモンド上にカーボンナノフィラメントを成長させることで合成しました。

合成した MC の粉体は容器に入れて、気相ナノクラスター作製装置（nanojima®）※12)内の蒸着部に導入しました（図1右下部）。白金ナノクラスターは、本研究グループで開発した、パルスマグネトロンスパッタリング法※13)を用いた気相ナノクラスター作製装置（nanojima®）により合成し（図1右）、MCの粉体に蒸着させました。これにより、配位子のない清浄な白金ナノクラスターを高効率で合成して、MCに直接担持できるようになりました。

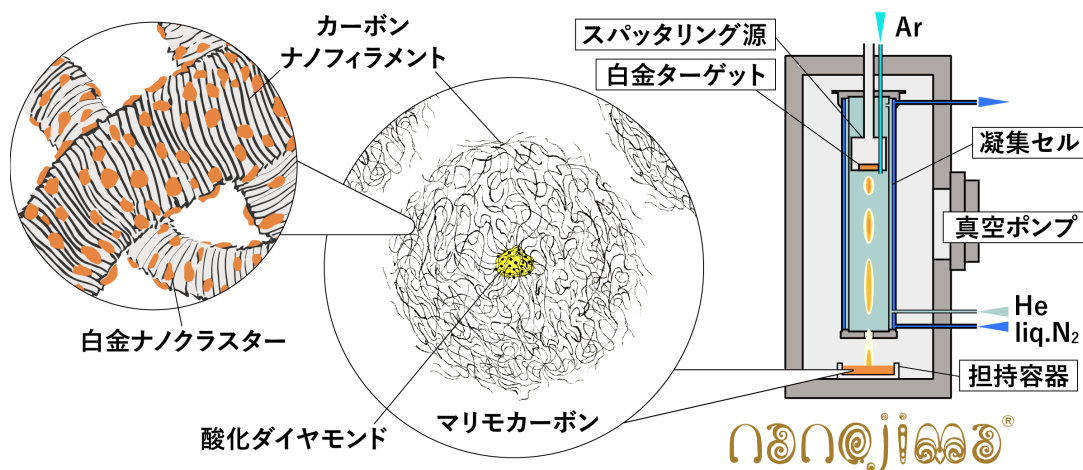


図1 マリモカーボン（MC）の模式図（左）とナノクラスター作製装置 nanojima®の模式図（右）

このように作製した触媒を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、白金ナノクラスターはほぼ均一な粒径で高分散に担持されていることがわかりました (図 2 上)。一方、液相法により白金粒子を MC に担持した触媒では、気相法のとときと比較して白金粒子のサイズが大きく、溶液中の白金イオンの還元では粒子成長が起こりやすいことがわかりました (図 2 下)。このことは、気相法で合成した白金ナノクラスターの方が、粒子が微細化されていることを示しており、高活性な触媒の実現には気相法と MC の組み合わせが有力であることがわかりました。

◆ 白金ナノクラスター担持触媒の発電性能の評価

白金ナノクラスターを担持した触媒から、膜電極接合体 (MEA) を作製して JARI 標準セルに組み込み、電流・電圧 (I-V) 測定により発電性能の評価を行いました (図 3 左)。このとき、単位面積あたりの白金量は 0.05 mg/cm^2 として、I-V 測定では、アノードに 80°C の水素ガス、カソードに 70°C の空気を供給し、セル温度は 80°C としました。また、比較用として気相法で白金ナノクラスターを従来の CB に担持した触媒、液相法で白金粒子を MC、および CB に担持した触媒も作製し、同様の発電性能の評価を行いました (図 3 左)。

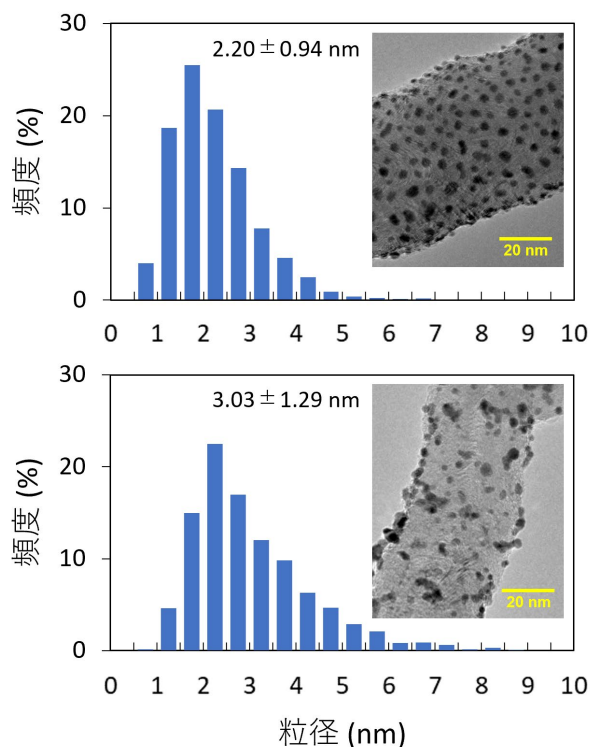


図 2 燃料電池触媒の TEM 像と MC に担持された白金のサイズ分布

上は気相法で合成した白金ナノクラスター、下は液相法で合成した白金粒子である。

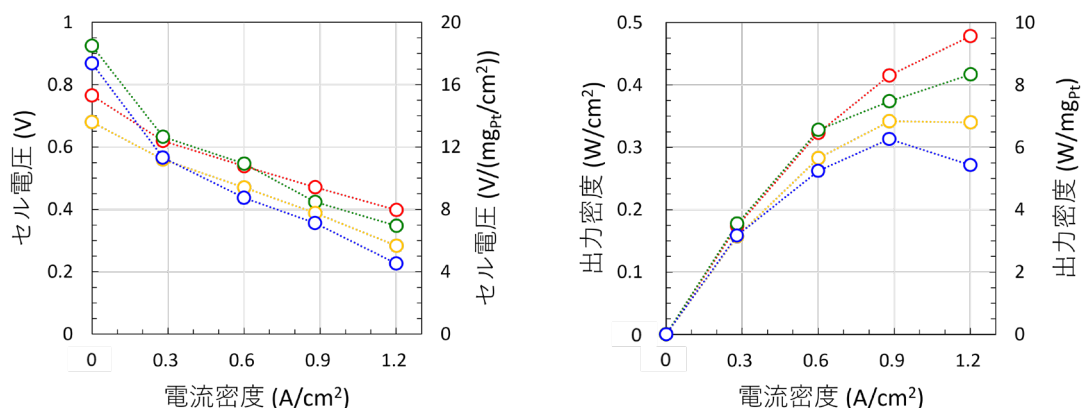


図 3 白金触媒を用いた発電性能の比較

左は電流-電圧 (I-V) 曲線、右は電流-電力 (I-P) 曲線。赤色は気相法で合成した白金ナノクラスターを MC に担持した触媒、青色は気相法で合成した白金ナノクラスターを CB に担持した触媒、黄色は液相法で合成した白金ナノクラスターを MC に担持した触媒、緑色は液相法で合成した白金ナノクラスターを CB に担持した触媒を用いている。

0.1 A/cm²以下の低電流密度では、CBの担体の方が発電性能は高く、これはCBの高い電気伝導性によるものと考えられます。一方、0.6 A/cm²以上の高電流密度では、MCの担体の方が電流密度の増加に対するセル電圧の低下が抑えられ、発電性能が高くなりました。これは、高電流密度ではMCの方が、燃料ガスの拡散性や大量に生成した水の排出性が優れているためと考えられます。さらにこの領域では、MCが担体で、気相法で生成した白金ナノクラスターを担持した触媒が、最も優れた発電性能を示しました。これは、白金の比表面積が微細化により増加し、単位質量あたりの白金の利用率が向上したためと考えられます。このとき、最大電力密度は図3右から、1.2 A/cm²の電流密度のときに9.6 W/mg_{Pt}となり、白金担持量に換算すると、8.0 V/(mg_{Pt}/cm²)、0.105 g_{Pt}/kWとなりました。近年では、燃料電池触媒で0.1 g_{Pt}/kW程度の電力密度を示した報告例もありますが、本研究による白金担持量に換算した8.0 V/(mg_{Pt}/cm²)の値は、白金使用量低減につながることを示しています。

4. 今後の展開

本研究により、気相法で合成した清浄な白金ナノクラスターをMCに担持させて燃料電池触媒を作製することで、白金使用量を低減させた上で高い発電特性を実現する道が拓かれました。白金の微細化と清浄化による白金利用率の向上、およびMC利用による白金担持の高分散化・耐久化と優れたガス拡散性・生成水の排出性が、今後の触媒開発において有効な基盤技術になることが期待されます。

白金ナノクラスターの気相合成においては、ターゲットやビーム形状の最適化により、触媒作製のスケールアップが図れます。また、合金スパッタリングターゲットや複数のスパッタリング源を用いることで、触媒の合金化やコアシェル化が実現し、更なる白金使用量の低減や発電特性の向上も期待されます。

※本成果は、以下の研究プロジェクトの一部として得られました。

- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究（A）「機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明」（研究代表者：中嶋敦、2015年4月～2019年3月）
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究（A）「超原子周期律による精密層界面の機能物性科学」（研究代表者：中嶋敦、2019年4月～2022年3月）
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的研究（開拓）「ケージ状ナノクラスター複合薄膜の創製とその熱電変換特性の解明」（研究代表者：中嶋敦、2017年6月～2020年3月）

<原論文情報>

学術誌名： RSC Advances

論文タイトル： “Platinum nanocluster catalysts supported on Marimo carbon via scalable dry deposition synthesis”

著者： Naoyuki Hirata¹, Yui Katsura², Hiroyuki Gunji², Masahide Tona¹, Keizo Tsukamoto¹, Mika Eguchi², Toshihiro Ando³, and Atsushi Nakajima⁴

¹株式会社アヤボ、²茨城大学、³物質・材料研究機構、⁴慶應義塾大学理工学部

URL： <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra07717a>

DOI： 10.1039/d1ra07717a

<用語説明>

※1) 白金ナノクラスター

白金 (Pt) の金属原子を数個から数百個集合させて形成される超微粒子。表面原子の割合が高く、構成原子数に鋭敏に依存した物性をもつ極めて微小なナノ構造体である。

※2) マリモカーボン (MC; Marimo Carbon)

酸化ダイヤモンドを核として、カーボンナノフィラメントが放射状に成長したナノ構造体。繊維が絡まり合って形成された球体の形が藻の一種であるマリモに似ていることから、マリモカーボンと呼ばれる。内部細孔が存在しない上に、多数の空隙をナノ構造内にもつことから物質拡散性に優れる構造体である。

※3) 担持

触媒単位であるナノクラスターやナノ粒子などを、固体表面や粉体表面に付着させて固定させること。

※4) 液相法

溶液中に金属ハロゲン化物などの前駆体を溶解し、これらの溶液を化学的に還元することによってナノ構造体を合成する方法である。

※5) 気相法

液体中に目的とする物質が存在する状態で合成する液相法に対し、ヘリウムガスなど気体中にイオンやプラズマなどが存在する状態で合成する方法を気相合成と呼ぶ。極めて純度の高い条件下で溶媒のない雰囲気下で反応させるので不純物が混入しにくいというえ、触媒活性の高い金属元素のナノクラスターの合成に適用でき、原子数や構造を精密に制御する合成に適している。

※6) 膜電極接合体 (MEA; Membrane Electrode Assembly)

電解質と電極からなる触媒層と電解質膜とガス拡散層、場合によってはシーリングも備えた構造体で、固体高分子型燃料電池に広く使われる。5 cm×5 cm のサイズが一般的に用いられる。

※7) JARI 標準セル

固体高分子型燃料電池の研究開発用に (一財) 日本自動車研究所 (JARI; Japan Automobile Research Institute) が開発したもので、電極面積は、5 cm×5 cm (25 cm²) である。セルとは燃料電池の構成単位であり、固体高分子型燃料電池では、高分子電解質膜を中心として、両側に電極触媒層、ガス拡散層、セパレータという順で積層して構成されている。

※8) 透過型電子顕微鏡 (TEM; Transmission Electron Microscope)

物質に電子線を照射し、透過した電子で結像するタイプの電子顕微鏡。物質内部の微細構造や原子配列などの直接観察が可能である。

※9) カーボンブラック (CB; Carbon Black)

工業的に品質制御して製造される粒径 3-500 nm 程度の炭素の微粒子。アモルファスカーボン微粒子、多孔質カーボンであり、比表面積が高いことから燃料電池の触媒担体として用いられている。一般的にケッチェンブラック (ketjenblack) が用いられている。

※10) カーボンナノフィラメント (CNFs; Carbon Nano Filaments)

グラフェンシートから形成され、ナノスケールで構造が制御されたカーボン材料を指す。グラフェンの六角網面配向方式によって、コイン積層型、カップスタック型などに分類される。

※11) グラフェンシート

炭素原子が蜂の巣のような六角形格子構造をとりながら結合したシート状の物質を指す。高い電気伝導性をもちながら熱的、化学的安定性にも優れている。

※12) 気相ナノクラスター作製装置 (nanojima®)

大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法により生成した、サブナノサイズのナノ

クラスターイオンを基板や粉体に非破壊で単分散蒸着することにより、配位子のない清浄なサブナノ触媒を効率よく気相合成できる装置。アヤボの商標登録によって、nanojima®と呼称される。

※13) マグネトロンスパッタリング法

真空内において金属材料をターゲットとして、高エネルギーの気体イオン（例えばアルゴンイオン）を照射してターゲットから金属原子を「たたき出す」技術で、磁場による原子イオンの束縛を用いて金属原子の放出効率を高めた手法である。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授 中嶋 敦（なかじま あつし）

TEL：045-566-1712 FAX：045-566-1697（化学科共通） E-mail：nakajima@chem.keio.ac.jp

株式会社アヤボ 代表取締役社長 塚本 恵三（つかもと けいぞう）

TEL：0566-71-1060 FAX：0566-71-1062 E-mail：keizo@ayabo.com

茨城大学大学院理工学研究科（工学野） 教授 江口 美佳（えぐち みか）

TEL/FAX：0294-38-5086 Email：mika.eguchi.m@vc.ibaraki.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室（澤野）

TEL：03-5427-1541 FAX：03-5441-7640

Email：m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>

株式会社アヤボ（平田）

TEL：0566-71-1060 FAX：0566-71-1062

Email：naoyuki@ayabo.com <http://www.ayabo.com>

茨城大学広報室（山崎）

TEL：029-228-8008 FAX：029-228-8019

Email：koho-prg@ml.ibaraki.ac.jp <https://www.ibaraki.ac.jp/>