

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「非カーボン金属酸化物担体－二元金属ナノクラスター相互作用を利用した新しい燃料電池複合触媒」
2. 研究期間：2016年8月～2019年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	石原 顕光	特任教員(教授)	横浜国立大学 先端科学高等研究院	担体合成及び全体統括
主たる共同研究者	光島 重徳	教授	横浜国立大学大学院工学研究院	電気化学評価
主たる共同研究者	富中 悟史	主任研究員	国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点	構造解析
研究参加者	黒田 義之	准教授	横浜国立大学大学院工学研究院	担体合成
研究参加者	馬 永炳	D1	横浜国立大学大学院工学研究院	担体合成及び電気化学評価
研究参加者	五十嵐 光	-	横浜国立大学大学院工学研究院	担体合成
研究期間中の全参加研究者数			9名	

中国側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Yuan Wang	Professor	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Overall design and management
主たる共同研究者	Yan Liu	Associate Professor	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Design and management
主たる共同研究者	Lifang Chen	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Synthesis and characterization of bimetallic nanoclusters
研究参加者	Tao Cheng	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Synthesis and characterization of bimetallic nanoclusters
研究参加者	Meng Guo	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and	Assembly technology of composite

			Molecular Engineering	electrocatalysts
研究参加者	Xinshu Zhao	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Preparation and characterization of composite electrocatalysts
研究期間中の全参加研究者数			8名	

4. 国際共同研究の概要

世界的に、再生可能エネルギーをベースに、水素をキャリアとした水素エネルギーシステムの構築が求められている。そのためには固体高分子形燃料電池の本格大量普及が必要である。しかし、燃料電池の空気極で生じる酸素還元反応は極めて遅く、発電効率の大幅な低下を招き、固体高分子形燃料電池の大量普及を妨げている。現在、酸素還元触媒として、炭素に担持された白金触媒が用いられているが、その触媒活性・耐久性ともに不十分であり、革新的に高活性かつ高耐久な触媒の開発が望まれている。本研究では、白金の性能を極限まで引き出した、高活性かつ高耐久な電極触媒の開発を目的とした。そのために、白金ベースの二元金属クラスターと酸化物との強い相互作用に着目した。日本側は触媒担体として酸化チタンをベースとした担体の開発を行い、中国側は触媒として構造制御された白金をベースとした貴金属ナノクラスターの担持を行った。日本側は、形態制御を含む酸化チタンベース担体の制御技術を確認させた。両者が共同で貴金属ナノクラスターと酸化チタンとの強い相互作用を発現する担持法を研究開発し、これまでにない高活性かつ高耐久な新しい複合触媒の実現を見通せる成果を得た。

5. 国際共同研究の成果

5-1 共同研究の学術成果

日本側は、酸化チタンをベースとした導電担体の開発を実施した。燃料電池触媒用の担体には高電子導電性・高比表面積・高耐久性の両立が必要である。そこで、導電性が高く、同時に高い安定性も有する低次酸化チタンに注目し、その合成法の探索を行った。また、担体同士の接触抵抗を低減するために、ナノロッド、ナノチューブ、針状構造、マクロポーラス構造などの形態を有する低次酸化チタンの合成を試み、成功した。その結果、日本側では、酸化チタンベース担体の制御技術を確認した。日本側で開発した酸化チタンベース担体を用い、北京大と協力して、白金ベース貴金属ナノ粒子の担持を試みた。特に低担持の場合に高活性が得られた。また白金合金ナノ粒子と酸化チタン担体には、それらの接触界面の制御により、強い相互作用が発現しうることを発見した。この相互作用は飛躍的な高活性化と高耐久化に向けて活用できる。

5-2 国際連携による相乗効果

本共同研究は日本側が酸化物担体を合成し、中国側がその酸化物担体に貴金属ナノ粒子を担持して、強い相互作用を発現させ、高機能酸素還元触媒を実現することを目標としている。すなわち、本共同研究で合成した触媒そのものが、日中の国際連携の成果であり、酸化チタンと白金ベースナノ粒子との界面制御により強い相互作用が発現することを見出したことは特筆すべき相乗効果である。

5-3 共同研究成果から期待される波及効果

2035年頃の水素燃料電池自動車の本格普及に資する固体高分子形燃料電池に求められる、貴金属使用量 0.03 g/kW 以下、作動温度 120 °C、最大負荷点電圧 0.85 V 以上という性能を達成するための触媒設計の指針を与える。これを達成する触媒を開発すれば、水素燃料電池車の爆発的普及が可能となる。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan—China Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「 New fuel cell composite catalysts based on bimetallic nanoclusters enhanced by metal oxides 」
2. Research period : Aug. 2016 ~ Mar. 2019
3. Main participants :
Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Akimitsu Ishihara	Specially Appointed Professor	Yokohama National University, Institute of Advanced Sciences	Synthesis of support and management
Co-PI	Shigenori Mitsushima	Professor	Yokohama National University	Electrochemical evaluation
Co-PI	Satoshi Tominaka	MANA Scientist	International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science	Advanced structural Analysis
Collaborator	Yoshiyuki Kuroda	Associate Professor	Yokohama National University, Graduate School of Engineering Science	Synthesis of support
Collaborator	Yongbing Ma	D1	Yokohama National University, Graduate School of Engineering Science	Synthesis of support and electrochemical evaluation
Collaborator	Hikaru Igarashi	-	Yokohama National University, Graduate School of Engineering Science	Synthesis of support
Total number of participants throughout the research period:				9

China-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Yuan Wang	Professor	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Overall design and management
Co-PI	Yan Liu	Associate Professor	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Design and management
Collaborator	Lifang Chen	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Synthesis and characterization of bimetallic nanoclusters
Collaborator	Tao Cheng	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Synthesis and characterization of bimetallic nanoclusters
Collaborator	Meng Guo	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and	Assembly technology of

			Molecular Engineering	composite electrocatalysts
Collaborator	Xinshu Zhao	Ph.D. Postgraduates	Peking University, College of Chemistry and Molecular Engineering	Preparation and characterization of composite electrocatalysts
Total number of participants throughout the research period:				8

4. Summary of the international joint research

The widespread commercialization of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) is required to develop a hydrogen energy-based society using hydrogen as energy carrier produced from renewable energy. Several technological problems such as large overpotential in oxygen reduction reaction (ORR) continue to hinder their widespread commercialization. Platinum and platinum alloys supported on high surface area carbon are generally used as cathode catalysts in the present PEFCs, especially for fuel cell vehicles (FCVs). However, both the ORR activity and the stability are insufficient. Therefore, the development of new ORR catalysts that have superior ORR activity and superior durability is necessary for practical FCV applications. In this international joint research, we focused on the synergistic effect, i.e., the strong interaction between bimetallic nanoclusters and oxide-based supports to develop the innovative ORR catalysts. The Japanese team developed a morphology-controlled highly stable and conductive titanium oxide-based supports. The Chinese team developed structure-controllable bimetallic nanoclusters to prevent the dissolution/leaching of light transition metals. PKU-YNU research team collaborated to prepare new fuel cell composite catalysts based on bimetallic nanoclusters enhanced by titanium oxide-based supports.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

The Japanese team developed morphology-controlled titanium oxide-based supports. High conductivity, high surface area, and high durability are required for the supports of the electrocatalysts. Thus, we focused on low-valence titanium oxides that have high conductivity and high stability under PEFC condition and investigated the new synthetic route. In order to reduce the contact resistance, we attempted the synthesis of low-valence titanium oxides with morphology of nanorods, nanotube, bur-like structure, and macro-porous structure, and successfully established. We attempted to prepare the composites that the platinum-based bimetallic nanoclusters supported on titanium oxide-based supports developed by YNU team. The high ORR activity was obtained when the loading of the bimetallic nanocluster was low. In addition, we found that there existed the strong interaction between bimetallic nanoclusters and titanium oxide-based supports via the control of the interface. This interaction can utilize to prepare the drastic increase in the ORR activity and stability.

5-2 Synergistic effects of the joint research

The purpose of this joint research is to realize the superior ORR electrocatalysts based on the strong interaction between bimetallic nanoclusters developed by PKU and oxide-based supports developed by YNU. That means the developed composites is the results of this joint research. In addition, the discovery of the strong interaction via the control of the interface is the synergistic effects of the joint research.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

The results lead to the catalyst design for PEFCs widely commercialized at 2035 (the amount of Pt; less than 0.03 g/kW, operation temperature; 120 °C, Maximum load voltage; 0.85 V). The developed catalysts promote explosively the widespread commercialization of FCVs.

共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）

・査読有り：発表件数：計 0 件
該当なし

・査読無し：発表件数：計 0 件
該当なし

*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計 2 件

・査読有り：発表件数：計 2 件

- ① H. Igarashi, A. Ishihara, T. Nagai, S. Tominaka, K. Matsuzawa, T. W. Napporn, S. Mitsushima, and K. Ota, Reduced Titanium Oxide as Carbon-Free Support of Non-Precious Metal Oxide-Based Cathodes for PEFCs, ECS Transaction, 75, 14, 863-868, 2016. doi: 10.1149/07514.0863ecst
- ② Y. Kuroda, H. Igarashi, T. Nagai, T. W. Napporn, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, A. Ishihara, Templated Synthesis of Carbon-Free Mesoporous Magnéli-Phase Titanium Suboxide", Electrocatalysis, 45(10), 1-7 (2019). doi.org/10.1007/s12678-019-00544-3

・査読無し：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 3 件

- ① 石原顕光・杉野修, 水素エネルギーシステムにおける酸素電極反応, 水素エネルギーシステム, 41(1), 7-15 (2016).
- ② 石原顕光・太田健一郎, 非貴金属酸化物系カソードの研究開発, 燃料電池, 16(2), 19-24 (2016).
- ③ 石原顕光・太田健一郎, 酸素還元電極触媒の脱貴金属への挑戦, 触媒, 38(12), 302-307 (2018).

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 1 件（うち招待講演：0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 3 件（うち招待講演：0 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 8 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 15 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

- ① Sino-Japanese Symposium on Catalytic Systems for Fuel Cells、主催者：Yuan Wang (Peking University, Professor)、北京大学、北京、中国、2018 年 10 月 18 日～19 日、参加人数 40 名程

4. 研究交流の実績

【合同ミーティング】

- ・ 2016 年 9 月 9 日：日本側キックオフミーティング、横浜国立大学、横浜、日本
- ・ 2018 年 1 月 26 日～28 日：合同ミーティング、日本から 3 名、研究打ち合わせ、北京大学、北京、中国
- ・ 2018 年 4 月 23 日～24 日：合同ミーティング、日本から 2 名、研究打ち合わせ、北京大学、北京、中国
- ・ 2018 年 5 月 24 日～29 日：合同ミーティング、中国から 1 名、研究打ち合わせと放射光施設を利用した XAFS 測定、横浜国立大学、横浜、日本
- ・ 2018 年 8 月 20 日～25 日：合同ミーティング、中国から 2 名、研究打ち合わせと単セル作製技術と評価手法の習得、横浜国立大学、横浜、日本
- ・ 2019 年 1 月 23 日：合同ミーティング、日本から 2 名、研究打ち合わせ、北京大学、北京、中国

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：1 件

6. 受賞・新聞報道等

- ・ Award for Encouragement of Research in the 26th Annual Meeting of MRS-J, 五十嵐光・石原顕光・永井崇昭・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎、2016/12/22.
- ・ ポスター賞(電気化学会第 84 回大会)、五十嵐光・石原顕光・永井崇昭・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎、2016/3/26.
- ・ 優秀ポスター賞(第 24 回燃料電池シンポジウム、五十嵐光・石原顕光・黒田・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎、2017/5/25.
- ・ NENCS Poster Award (Student) (International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth)、H. Igarashi, A. Ishihara, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, T. Napporn, S. Mitsushima, K. Ota、2017/10/28.

7. その他

特になし

以上