

「燃料電池先端科学研究事業」
(事後評価)
資料6-1

「電極触媒研究」 コストポテンシャル向上との両立を 目指した電極触媒の革新的性能向上 のための反応メカニズム解明

産業技術総合研究所
八木 一三



北陸先端科学技術大学院大学
三宅 幹夫



お茶の水女子大学
近藤 敏啓



発表内容

評価項目	内容	ページ
(1) 目標の達成度	研究体制・研究開発項目	3,4
	全研究開発項目の達成度一覧表	5
	総括的課題の説明	6,7
	研究開発項目ごとの詳細説明 『目標⇒課題⇒解決のひもとき ⇒新規開発した技術⇒成果の事例』を 研究開発項目ごとに説明	8~20
(2) 成果の意義	市場への影響・成果のレベル・新技術領域の開拓への寄与・汎用性の有無・予算との見合い・他技術に比べての優位性	21,22
(3) 知的財産権等の取得	特許出願・論文・研究発表・新聞雑誌への掲載・展示会への出展件数の一覧	23
(4) 成果の普及	『プロジェクト概要』で成果展開の詳細を説明	『プロジェクトの概要』参照

コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

計測ツールの開発 (産総研・FC-Cubic)

- 時間分解計測手法の確立
- 速度論的解析による現象理解の深化

計測ツールの開発

(お茶の水女子大学)

- 超薄膜/単結晶系を利用した解析

理想的な触媒/担体の構造設計に対する指針提案(因子特定)

モデル触媒/担体の検討

(北陸先端大、産総研・FC-Cubic)

- ナノ構造を制御したモデル材料の開発



研究開発項目・スケジュール・実施機関

電極触媒研究は3研究グループで実施

(1) 電極触媒研究開発事業

研究開発項目(サブテーマ)	スケジュール		実施機関
	H20年度	H21年度	
[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発			産業技術総合研究所 FC-Cubic
[3]モデル触媒/担体の開発			
[7]電極表面制御による白金触媒量低減			お茶の水女子大学
[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製			北陸先端科学技術 大学院大学



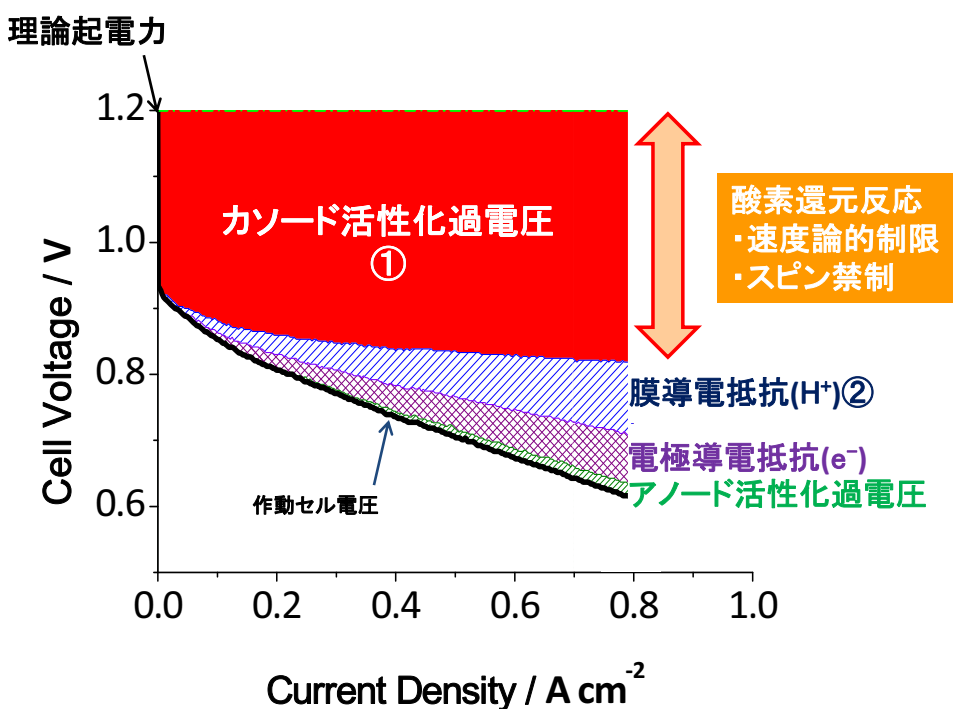
研究開発項目と達成状況

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発	サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術確立	・左記技術の各要素技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受け、個別要素技術を紹介した (高耐久基板を完成、電気化学マイクロ流路を開発)	○
[3] モデル触媒/担体の開発	ナノメートルオーダーで制御された三相界面をもつ触媒/担体の開発	・左記触媒/担体の開発に成功 ⇒ 粉体由来の触媒層から脱却する次世代触媒層材料の一つとして産業界/学界から注目されている (メソポーラス細孔の垂直配向自立膜を実現)	○
[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究	超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化	・左記影響を明確化(触媒活性を律する因子を特定) (単結晶電極を活用)	○
[9] 構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製	構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態)を制御した白金ナノ粒子の合成技術確立	・左記技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受けている (保護剤の活用と選定に成功)	◎

達成度：◎充分以上、○達成、△一部未達



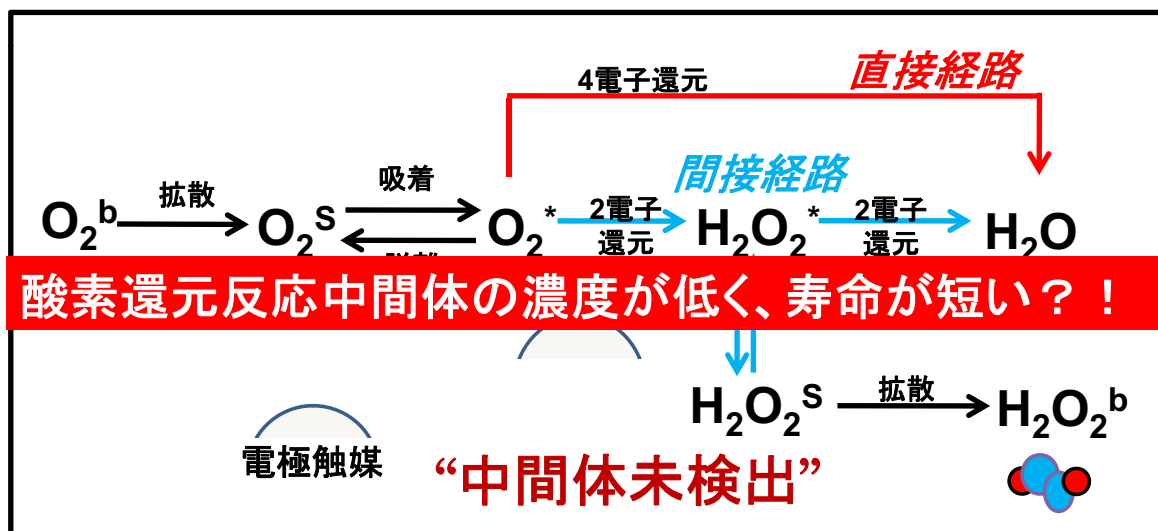
固体高分子形燃料電池(PEFC)におけるエネルギー損失



J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992)



酸素還元反応(ORR)機構 “Wroblowa Scheme”



ORRの第一段階における複数の仮説



O=O 結合の切断
2O_{ads}の形成

1電子移動
O₂⁻の形成

1電子1プロトン移動
HO₂の形成

[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

I. 研究の狙い

酸素還元反応における
反応中間体のその場観察

酸素還元反応に影響を
及ぼす因子の特定

触媒の高性能化
触媒量低減

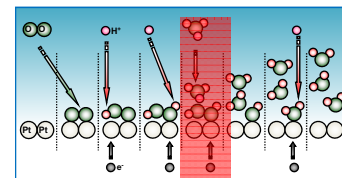
水分子の存在下、触媒表面に存在
する「水に類似した分子種」を検出する

触媒(構造、電子状態)
、担体(構造、電子状態) 等々

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

目標: 時間分解表面増強分光法とマイクロ流路の融合による
サブマイクロ秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立



III. 確立するための課題とアプローチ

- ①表面増強振動分光法に於いて、
反復測定用高耐久性基板開発
- ②反応トリガリング技術の高速化
- ③分光法とマイクロ流路の融合

- ▶ 高耐久性基板の新規開発
により解決
- ▶ 電気化学マイクロ流路
の採用により解決
- ▶ 赤外顕微鏡の活用で解決

**反応追跡技術の
各要素技術を確立**

↓

**研究機関へ個別要素
技術紹介**



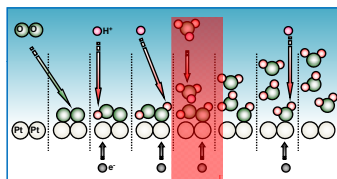
[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

【産総研・FC-Cubic】

課題①

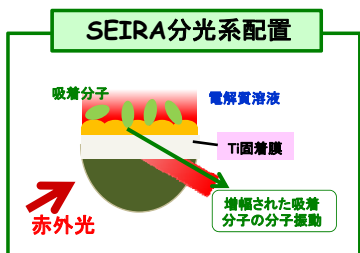
表面増強赤外吸収 (SEIRA)測定基板の 耐久性向上

微弱なSEIRA信号増幅の ために反復測定が必須



研究成果 ①高耐久性基板開発

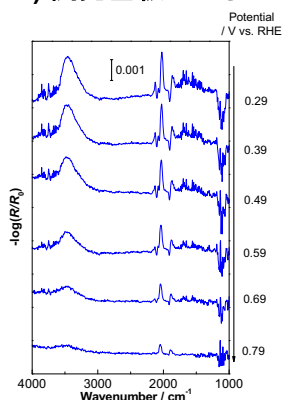
1) 耐久性とSEIRA活性を備えた基板の調製



各種試行錯誤の末、**金属チタン薄膜の 固着層を導入**することにより、耐久性を 備えた光学基板の作製に成功

SEIRA: Surface Enhanced InfraRed Absorption

2) 開発基板によるSEIRA信号検出性の確認



・白金/カーボン系触媒 塗布状態においても 信号検出を確認

従来基板では不可能であった長時間の SEIRA測定を可能とする高耐久性基板の 開発に成功



[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

【産総研・FC-Cubic】

課題②

反応トリガリング技術 の高速化

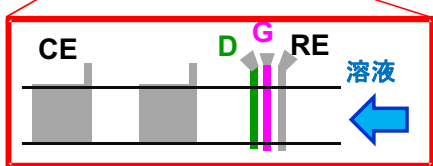
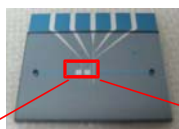
従来法(電位ステップ)による トリガリングでは速度不十分

時間分解のために トリガリングが必須

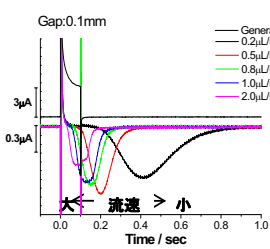
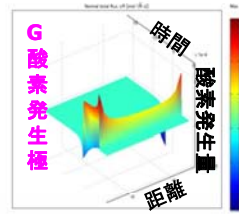
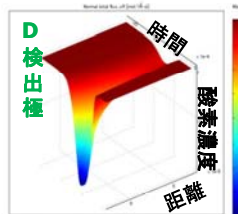
研究成果 ②反応トリガリングの高速化

1) 電気化学マイクロ流路を用いた高速反応トリガリング技術の開発

シミュレーションにより最適化した 電気化学マイクロ流路を開発



酸素発生極(G)で発生させた酸素を 反応の引き鉄(トリガリング)に利用



シミュレーション、 実測の両面から 時間分解計測に 必要なトリガリング 速度を有することを 確認
→ 高速化を実現



[3]モデル触媒/担体の開発

I. 研究の狙い

触媒層内細孔構造の最適化と触媒粒子間距離の影響評価

《プロジェクトの活動》

酸素還元反応に及ぼす細孔構造、触媒粒子間距離の影響を明確化

【産総研・FC-Cubic】

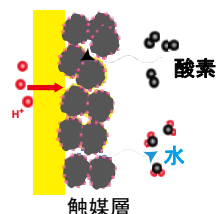
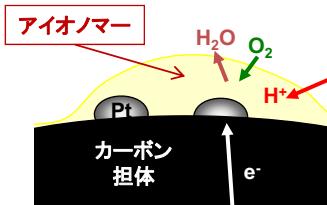
《産業界への展開》

触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目:モデル触媒/担体の開発

目標:ナノメートル(nm)オーダーの三相界面制御技術の確立



III. 確立するための課題とアプローチ

- ①最適化した触媒層内細孔を有する構造体の開発 → ・メソポーラス担体自立膜の新規開発により解決
- ②粒子間距離と形状を制御した触媒粒子の担持 → ・立方体白金粒子の電析と鑄型の利用により解決
- ③(メソ細孔への)アイオノマーの導入 → ・溶媒の選定により解決

ナノメートルオーダーの均質な三相界面を持つ触媒/担体を開発
産業界・学界が注目



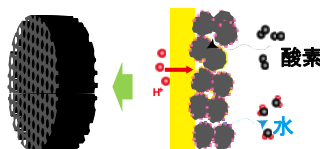
[3]モデル触媒/担体の開発

課題①

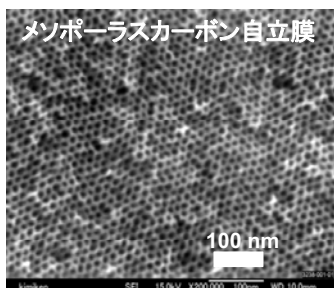
メソポーラス径を制御した自立膜開発

担体粒子間の空間サイズは不均一

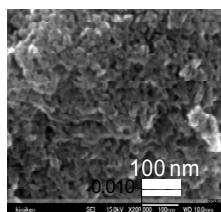
【産総研・FC-Cubic】



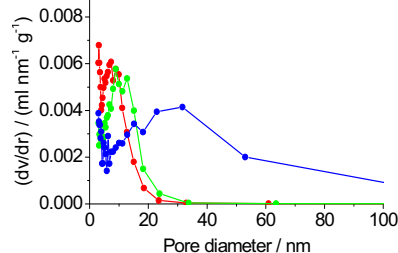
研究成果①メソポーラス自立膜の開発



カーボンエアロゲル自立膜



合成条件の最適化により、メソポラスカーボン、カーボンエアロゲルのメソポア径を制御した自立膜を開発



[3]モデル触媒/担体の開発

課題②

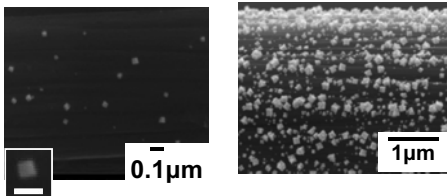
粒子径、粒子間距離を制御した触媒担持技術の開発

触媒粒子の形状・粒子間距離は不均一

【産総研・FC-Cubic】
【北陸先端科学技術大学院大学】

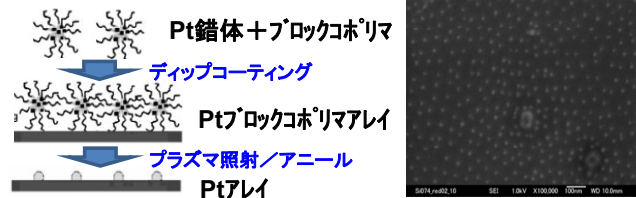
研究成果 ②形状等を制御した担持技術の開発

1) カーボンファイバー上への形状制御白金ナノ粒子担持



電気化学的合成法の最適化によりPtナノ粒子の形状と粒子間距離を制御する技術を確立

2) カーボン平板上への粒径・距離制御白金ナノ粒子担持



ブロックコポリマーを鋳型とする新規合成法により粒子間距離と粒子サイズを制御した白金ナノ粒子アレイの開発に成功



[3]モデル触媒/担体の開発

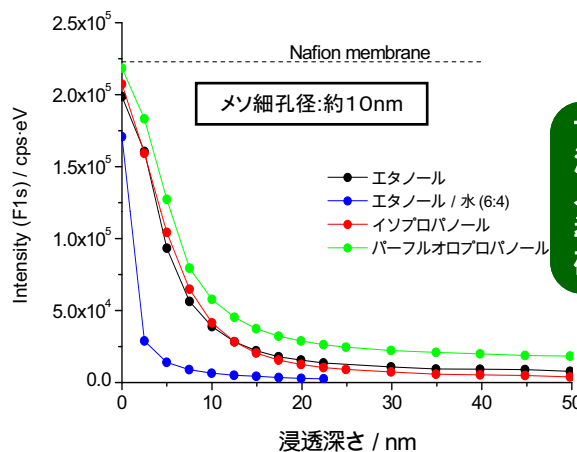
課題③

メソ細孔へのアイオノマー導入技術の開発

反応場形成にはアイオノマー導入が必要

【産総研・FC-Cubic】

研究成果③メソ細孔(カーボンエアゲル)へのアイオノマー導入技術の開発



ナフィオン(アイオノマー)溶液の溶媒を最適化しメソ細孔へのナフィオン導入を制御する技術を確立



[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

I. 研究の狙い

<プロジェクトの活動>

【お茶の水女子大学】
<<産業界への展開>>

構造制御された白金超薄膜
のキャラクタリゼーション

触媒の表面結晶構造・下地金属
の構造等が 酸素還元活性に
及ぼす影響を明確化

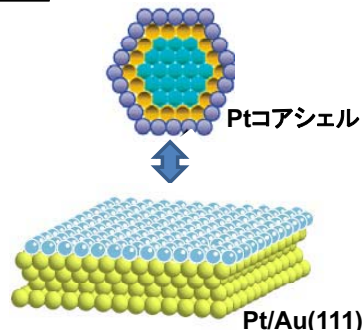
触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

目 標 : 超薄膜における触媒活性に及ぼす
下地基板の影響を明確化

白金量低減に有効なコアシェル構造触媒を模したモデル材料
として白金(Pt)超薄膜/金(Au)下地基板を選定



III. 特定するための課題とアプローチ

- ①下地基板の電子的因子検討 → 金単結晶/白金超薄膜の積層体を用いて検討
- ②理論計算に基づく検証 → dバンド中心エネルギーの理論計算を実施

下地基板の
影響を明確化
⇒ 触媒研究者に
有用情報を
提供した



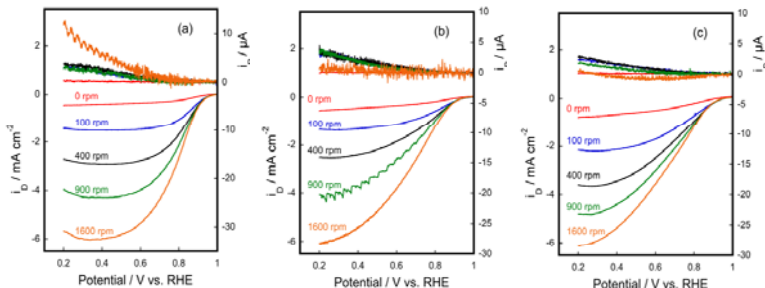
[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

【お茶の水女子大学】

研究成果 ①下地基板の影響明確化

種々の金単結晶表面にエピタキシャル成長させた白金超薄膜の特性検討

単結晶ディスクを用いた回転リングディスク電極法で活性を評価



Pt/Au(111) > Pt/Au(100) > Pt/Au(110)
Au(111) < Au(100) >> Au(110)
Pt(111) > Pt(100) << Pt(110)



電極活性は下地基板
の結晶方位序列とは
異なることが判明



[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

【お茶の水女子大学】
【産総研・FC-Cubic】

研究成果 ②理論計算による検証

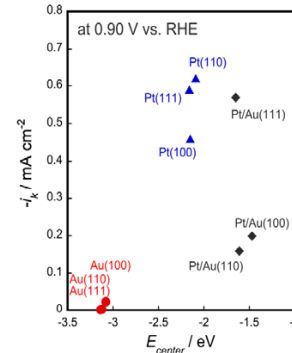
種々の金属単結晶表面にエピタキシャル成長させた白金超薄膜の特性検討

dバンドエネルギー理論計算

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	-3.14	-2.16	-1.65
(100)	-3.08	-2.15	-1.47
(110)	-3.12	-2.09	-1.61

従来の報告例とは異なる結果であり
いわゆるボルケーノ型プロットにならない

触媒活性は表面の単純なdバンドの
中心エネルギーには依存しない



触媒設計指針の根本的見直しの
必要性を示唆



[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製

【北陸先端科学技術大学院大学】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

《産業界への展開》

構造制御したナノ粒子の
作製技術確立

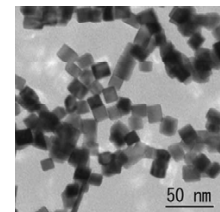
白金ナノ粒子の形状、サイズ等
の影響検討用モデル触媒の提供

触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製

目標: 粒子サイズ、粒子間距離、配列状態を制御した
白金ナノ粒子の合成技術確立



III. 特定するための課題とアプローチ

- ①サイズ・形状制御技術の確立 → ・反応条件最適化、保護剤選択等により解決
- ②部位選択的マスクング技術の確立 → ・複合化反応条件の最適化により解決

構造制御したモデル触媒
の合成技術を確立

研究機関からの相談あり

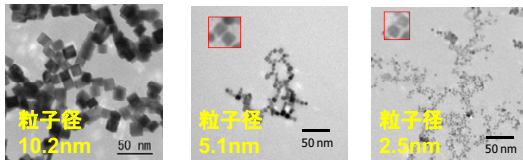


[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製

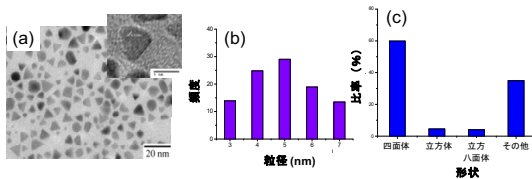
【北陸先端科学技術大学院大学】

研究成果①サイズ・形状制御技術、②部位選択的マスクング技術

①サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製技術検討

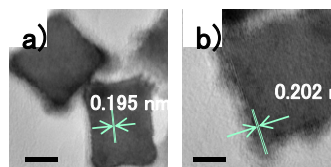
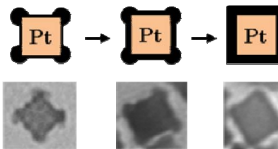


反応条件最適化により、2.5~10.2nmのサイズ範囲で、立方体型白金ナノ粒子を高選択率で合成する技術を確立



ポリアクリル酸保護剤の選択により、正四面体型白金ナノ粒子を選択率60%で合成に成功

②立方体型白金ナノ粒子上への部位選択的な銀種の複合化を検討



合成条件の最適化により、立方体型白金ナノ粒子上への部位選択的な銀種の複合化技術を確立

白金ナノ粒子の触媒活性部位を解明するツールとして期待



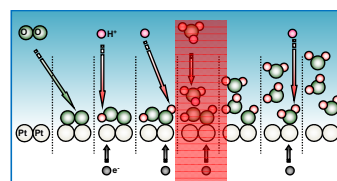
成果の意義

課題[1] 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

本研究で、耐久性に優れた分光用基板を開発し、高精度かつ高感度な測定に不可欠の長時間反復測定が可能となった。これにより、従来不可能であった電極触媒表面における反応に関連する分子の配置を明らかにした。電圧印加状態のORRに関するこのような描像の取得は世界初であり、学界・産業界から高く評価されている。

更に、電気化学マイクロ流路によるトリガリングを行う工夫で、電極触媒表面で起こる高速反応を時間分解観察する技術を開発しており、従来は、憶測や計算科学に頼っていた電極触媒反応メカニズムの解明に大きく寄与する期待が持てる。

これらの技術は世界唯一のものであり、反応メカニズムの解明の進歩による触媒開発市場への寄与は大変に大きい。更に、本技術は燃料電池作動条件を模擬した環境での測定を可能とすることから、実用性の高い技術として産業界より大いに期待されている。開発技術は赤外分光技術、マイクロ流路技術という信頼性の高い技術を融合したものであり、十分な汎用性がある。



触媒表面の吸着種を分子レベルで捕捉、マイクロ秒以下の時間分解能を与え、反応素過程を追跡する



成果の意義

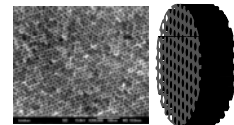
課題[3]、課題[10]で取り扱ったモデル担体および白金ナノ粒子の開発

ともに構造が制御されかつ均一性が極めて高いことから、モデル触媒/担体として、産業界・学界両面で注目されている。

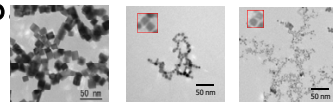
メソ細孔担体に関して、直接合成法により細孔構造を最適化できる新技術を開発し、特許出願した。更に、**メソ細孔構造を制御した担体材料の自立膜を開発し、特許出願した。**

メソ細孔担体細孔内へのイオノマー導入の定量化にも成功し、高いプロトン伝導性や、細孔内の疎水性に基づくと目される白金溶解抑制の発現等が見られ、**計測用モデル触媒にとどまらず、新規高性能触媒としての期待が高まっている**

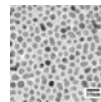
粒子サイズ、結晶配列状態を制御した白金ナノ粒子の合成技術、およびその**白金ナノ粒子の粒子間距離をナノレベルで制御して担体に担持する技術は、世界トップレベル**であり、触媒の高性能化、触媒量低減に大きく寄与する技術である。特許出願も行っており、高性能触媒の開発に寄与することで市場への大きな影響が期待できる。開発技術は低コストと汎用性が見込まれる技術である。



メソ細孔径を制御したカーボン自立膜の合成に成功した



2.5~10.2nmのサイズ範囲で立方体型白金ナノ粒子を高選択率で合成する技術を開発した



平均粒子径4.06~4.19nmの立法八面体型白金ナノ粒子を1.41~2.56nmの粒子間距離で制御配置する技術を開発した



知的財産権、成果の普及の実績

※ : 平成22年8月31日現在

	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
特許出願	1	1	2 件
論文(査読付き)	4	7	11 件
研究発表・講演	33	41	74 件
新聞・雑誌等への掲載	0	2	2 件
展示会への出展	0	3	3 件

