

事業名：燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／水素利用等高度化先端技術開発／超高電位を目指した酸化物カソードの開発・超機能発現のための表面/界面解析と制御  
 発表者：横浜国立大学・東京工科大学・大阪大学・熊本県産業技術センター(再委託)

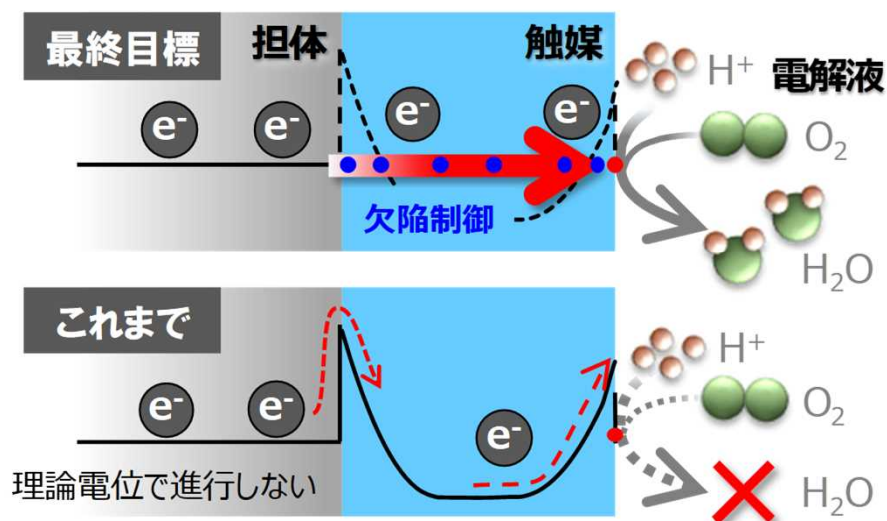
### 【研究開発の目標】

- ①表面・界面の解析・制御・最適化により、2025年に**開回路で理論電位を達成**しうる超高電位酸化物触媒を実現する。これにより、**貴金属触媒では到達できない高い電位での燃料電池作動**の可能性が示される。
- ②有効に機能する触媒酸化物の表面積を評価・解析し、触媒作製チームと連携して、**有効表面積と活性点密度を増加させ、電流密度の増大**を可能にする設計指を得る。これにより、酸化物触媒での**燃料電池発電電流の値を着実に増大させるための基礎を構築**する。

### 【研究開発の概要】

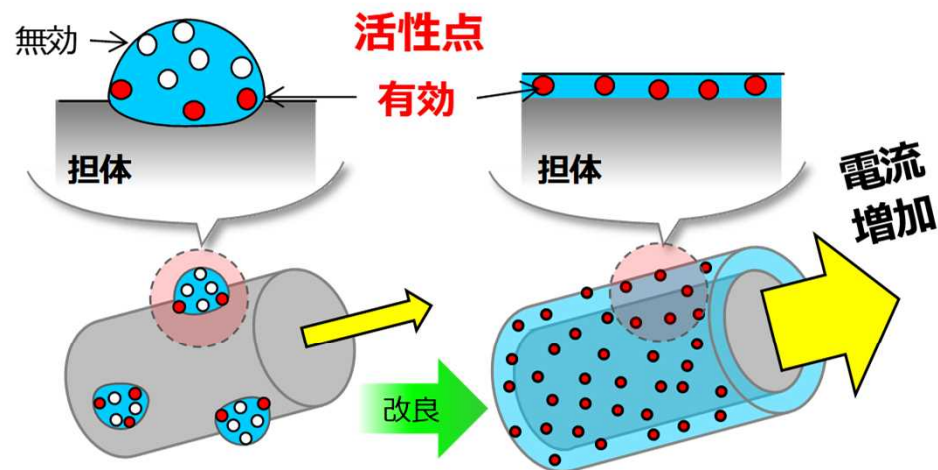
#### ①超高電位

原子・分子レベルの精密な解析と物理化学的な理解を通じて、表面・界面を制御しエネルギーロスとなっていた障壁の除去を可能にする。



#### ②電流増大

分子設計技術を駆使し、有効な酸化物表面積を定量し、触媒の活性点密度を増大に結び付ける。



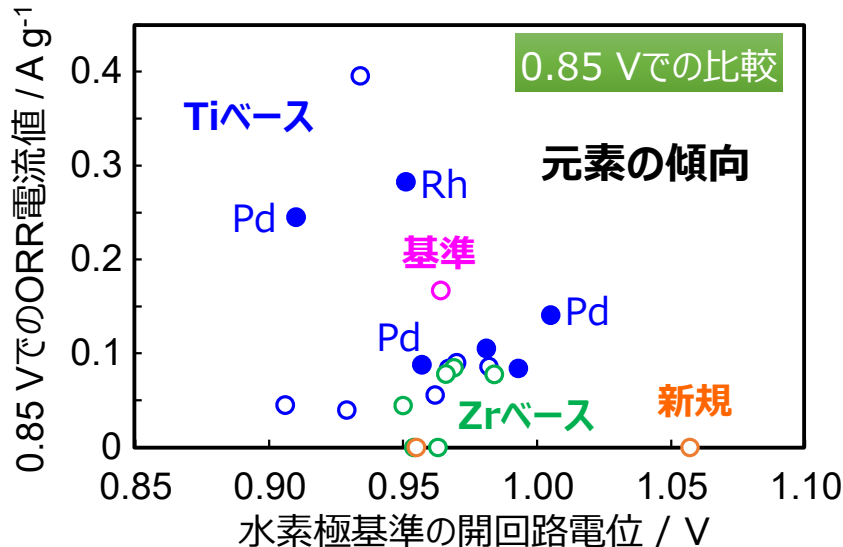
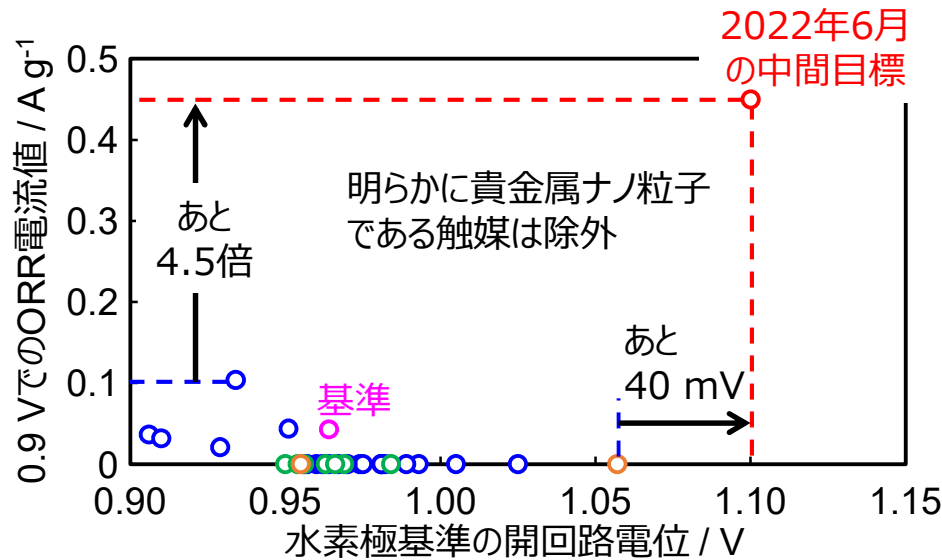
連絡先  
 横浜国立大学 石原顕光  
 E-mail: [ishihara-akimitsu-nh@ynu.ac.jp](mailto:ishihara-akimitsu-nh@ynu.ac.jp)  
 TEL: 045-339-4021

# 表面/界面に注目した活性サイト生成と電子伝導パス形成の制御

石原顕光・横浜国立大学

大城善郎・熊本県産業技術センター

活性サイトの定量化と有効化する合成法の共同開発

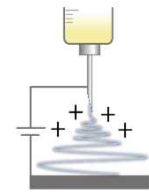


条件：0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, グラッシーカーボンロッド基板

**目的** 有効活性サイトと高効率導電パスを両立させたモデル触媒の創生

**目標** ~R4年) 超高電位の実現にむけた電界紡糸法による活性サイト形成

**戦略** 電界紡糸法による形態制御・異元素添加により、活性点を増大

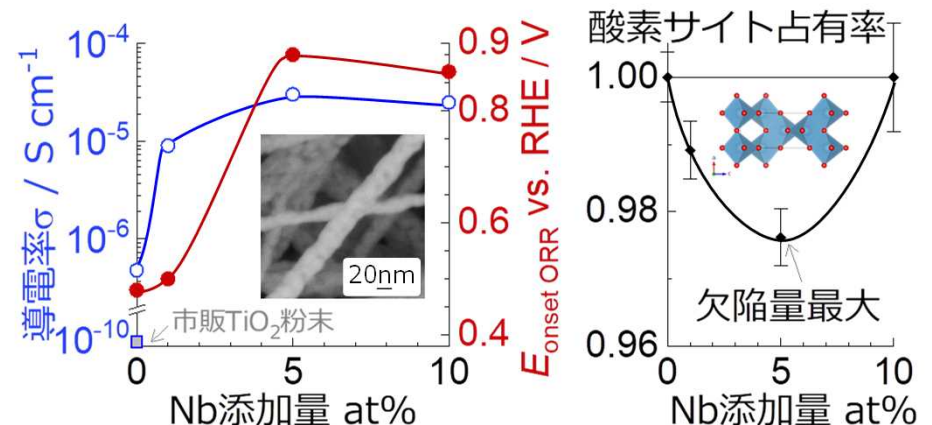


**成果 試料形態** 独自装置にてニオブ添加酸化チタン(平均繊維径20 nm)の合成に成功

**酸素欠陥** Nb添加により、酸素欠陥が安定化その量は5at%で最大

**導電率・活性** 共に、Nb添加量5at%で最大

**課題** 電界紡糸法による高効率伝導パス形成

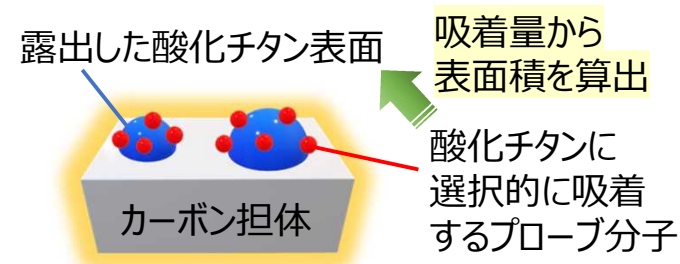


※導電率評価時(左軸)は酸化物単身だが活性評価時(右軸)は、10wt%炭素粉末を別途混合

# 分子化学的手法による触媒機能の解明 (原賢二・東京工科大学)

## ① 酸化物 (酸化チタン) に選択的に吸着するプローブ分子の探索

各吸着担体10 mgを各分子の0.2 mM溶液5.0 mL中で1時間攪拌  
液相のUV-Visスペクトルの吸光度変化から吸着率を算出  
(下の結果: 40種以上の分子吸着実験からの4例)



各担体への各分子の吸着率(%)

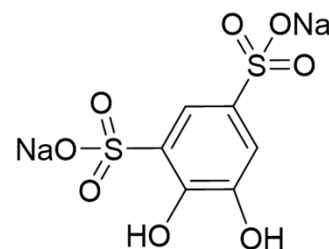
分子 (溶媒, 吸着温度)	吸着担体 [表面積(m <sup>2</sup> /g)]		
	TiO <sub>2</sub> (Anatase, 粒子径30 nm) [49]	多層CNT (Φ40-60 nm, 長さ 5-15μm) [200]	活性炭 (RB3) [855]
サリチル酸 (アセトニトリル, 70°C)	87	1	68
コーヒー酸 (DMF, 110°C)	91	31	83
プロトカテキ酸 (DMF, 110°C)	96	9	71
<b>タイロン</b> (DMF, 110°C)	<b>50</b>	<b>3</b>	<b>4</b>

タイロンはカーボンよりも酸化チタンの表面に選択的に吸着

種々の酸化チタンへのタイロンの吸着率(%)

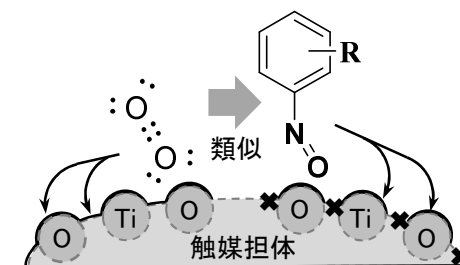
結晶構造	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
粒子径(nm)	30	30	100	100
表面積(m <sup>2</sup> /g)	49	28	18	14
吸着率(%)	50	28	18	15

タイロンの吸着率はTiO<sub>2</sub>の結晶構造や粒子径によらず、TiO<sub>2</sub>の表面積に比例



タイロン

酸化チタンとカーボンを混合した試料へのタイロンの別の吸着実験でも、吸着量が露出した酸化チタンの表面積に比例することを示唆する結果



## ② 触媒の酸化物表面に酸素分子と同様に吸着するプローブ分子の探索

電子効果・立体効果を制御可能な種々の置換基を有する有機分子を合成中  
種々の機器分析法を利用した吸着量・吸着構造の解明を行う予定

①および②の手法を触媒調製グループの試料に適用してフィードバックする予定

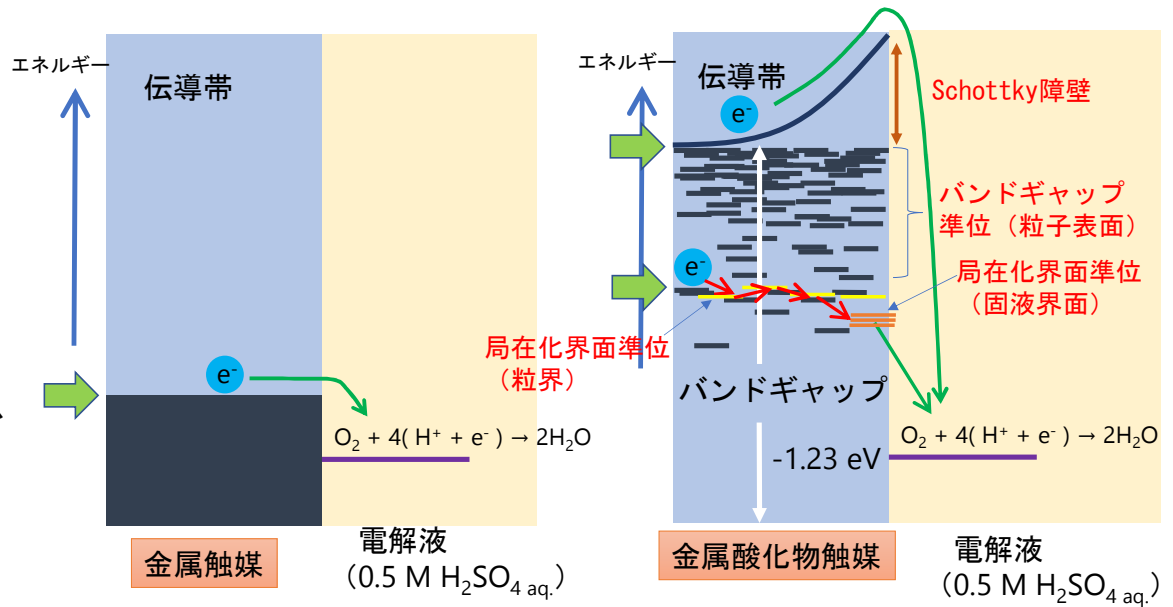
# 触媒酸化物・導電担体の界面制御

今西哲士  
(大阪大学大学院・基礎工学研究科)

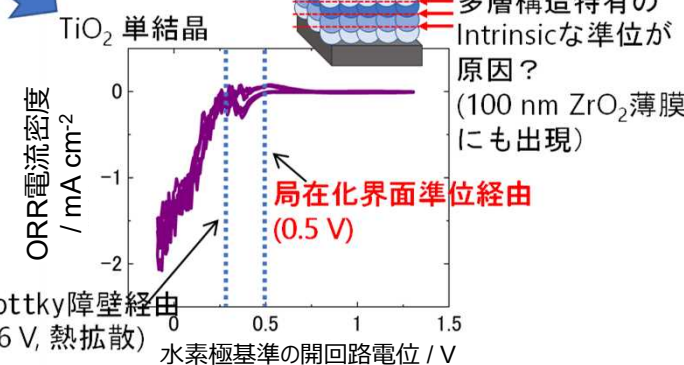
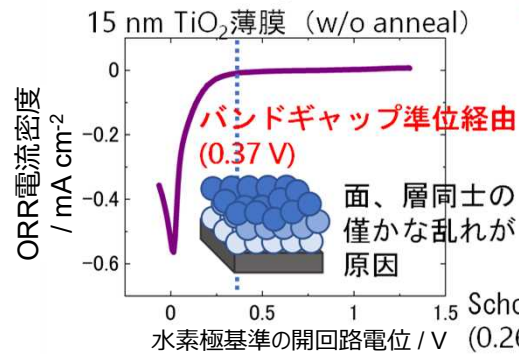
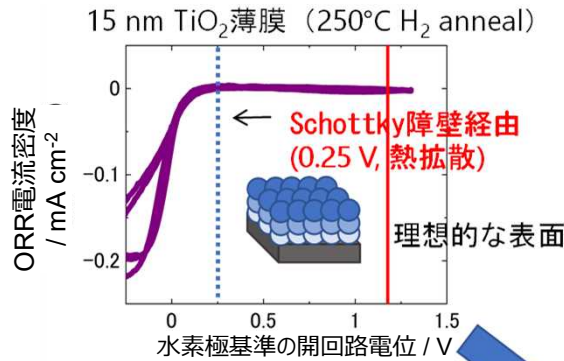
目標：モデル界面を用いた酸化物/担体界面におけるキャリア移動メカニズムの解明

ここまでの成果：ALD(Atomic layer deposition)薄膜(基板：Glassy carbon)を用いてモデル電極作成に成功。薄膜の精密な構造制御とORR特性を比較することによって、電子伝導パス制御の鍵を探索し議論した。

金属触媒と比較して、金属酸化物触媒は電子パスが複雑、過電圧を引き上げる可能性もある→電子パスの制御が必要



→ は、O<sub>2</sub>分子に電子を渡すために必要なエネルギーを示す



原子配列乱れ→バンドギャップ準位の形成  
多層構造→局在界面準位の形成の鍵

この2つの要因を制御することが、より低エネルギー側に電子パスを形成させるための鍵となる。

今後の予定：

1. イオン照射や処理温度による格子乱れ制御、その構造ならびにORR活性評価
2. 異種多層膜構造の形成による局在準位形成の評価