

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・理論起電力達成のための触媒合成

発表者：久保田純（福岡大学）・松本太輝（宇都宮大学）

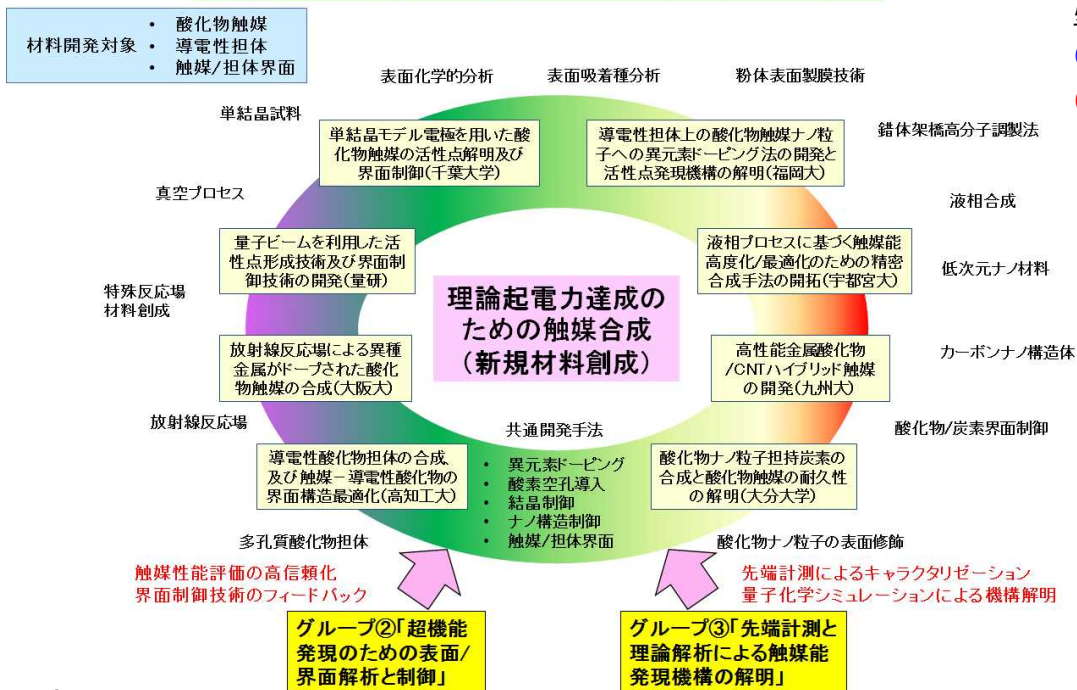
（委託先）福岡大学・量子科学技術研究開発機構・九州大学・宇都宮大学・高知工科大学

（再委託先）千葉大学・大阪大学・大分大学

○事業概要

既存のPt触媒などでは到達できない理論値に限りなく近い高電位（超高電位）で酸素還元反応を促進する触媒を、これまでとは原理的に違うアプローチで設計・合成して、PEFCの電圧上昇によるエネルギー変換効率を向上させることを目指す。スパッタリング法、金属錯体架橋高分子合成法、単結晶モデル試料、量子ビーム、放射線反応場、修飾CNT合成、液相プロセスを用いた低次元構造制御、酸化物触媒/炭素担体の構造制御、酸化物ナノ構造制御など多岐にわたる酸化物カソード触媒構築法を有し、グループ②、③と連携の上で酸化物系カソード触媒の開発を行う。

多方向からの共通の課題解決に向けたアプローチ
各種手法による統一課題解決のための新規触媒材料創成



研究開発目標

必要な検討項目を2つの項目に大別：

①開回路電位の上昇： 活性サイトの質の向上

②ORR電流値の増加： 有効な活性サイトの増加

検討項目	中間目標	中間目標	最終目標
	1	2	
開回路電位	1.10V 過電圧 130mV	1.18V 過電圧 50mV	1.23V 平衡電位 達成
ORR電流値	0.45A/g @0.9V 10倍	2.25A/g @0.9V 50倍	4.5A/g @0.9V 100倍

連絡先
福岡大学工学部 久保田純
E-mail:jkubota@fukuoka-u.ac.jp
TEL:092-871-6631

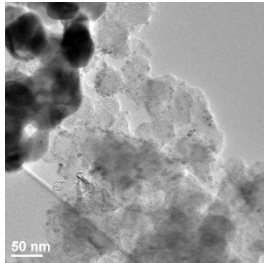
導電性担体上の酸化物触媒ナノ粒子への異元素ドーピング法の開発と活性点発現機構の解明 (福岡大学)

Zr架橋水溶性高分子を用いたZrO₂/Cカソード触媒合成

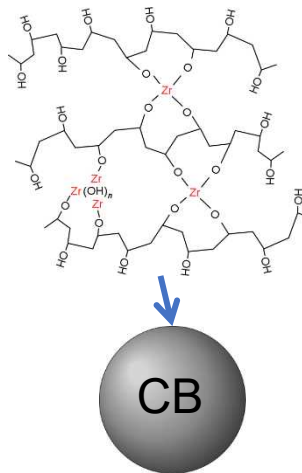
- ZrO₂/C触媒へのFe添加効果
- ZrO₂/C触媒の担体のCNT化

→ORR活性向上

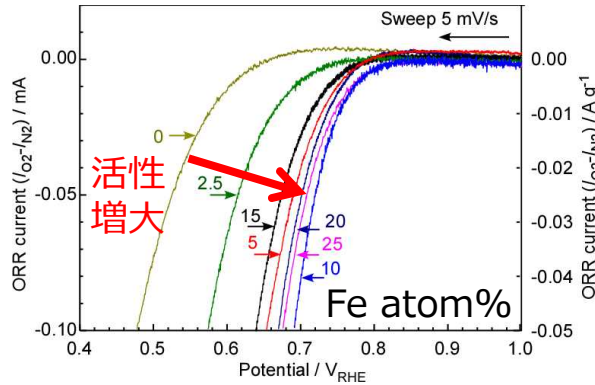
ZrO₂/CB触媒へのFe添加効果



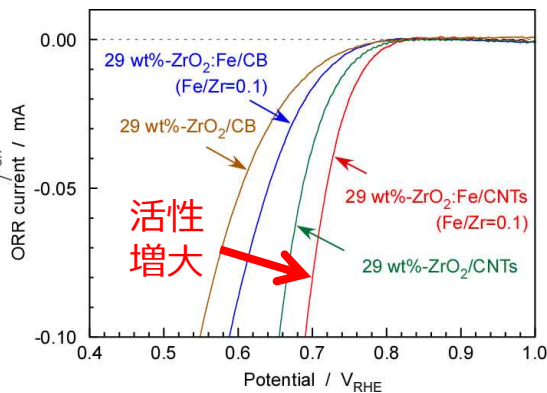
シングルナノのZrO₂粒子が分散



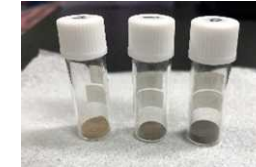
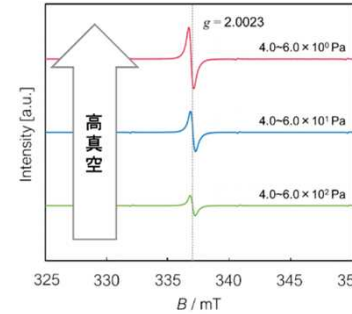
Zr架橋水溶性高分子を用いた環境調和型触媒合成



担体のCNT化

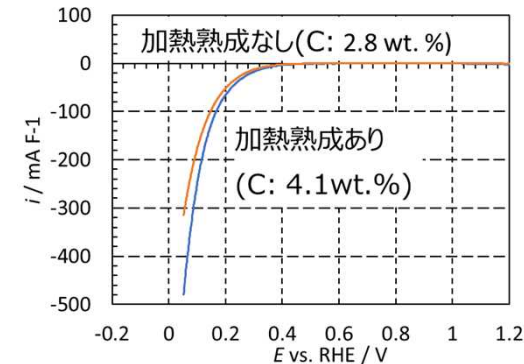
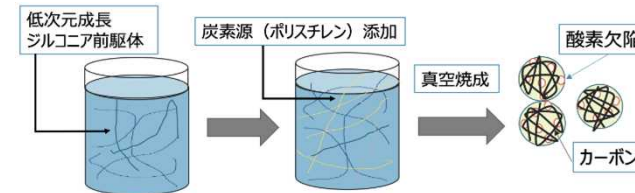


液相プロセスに基づく触媒能高度化/最適化のための精密合成手法の開拓発現機構の解明 (宇都宮大学)



試料のESRスペクトルおよび外観

液相プロセスと真空下焼成を組み合わせることで、ジルコニア中の酸素欠陥量を自在に制御。



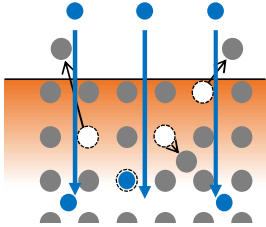
試料のLSVによる評価

液相でポリスチレンと複合化することで、カーボン由来の電気伝導性を付与。ORR活性が発現。

量子ビームを利用した活性点形成技術及び界面制御技術の開発

(量子科学技術研究開発機構)

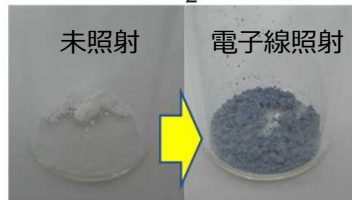
量子ビーム (電子線, イオンビーム)



- 原子のはじき出し
- 格子間原子の生成
- 格子位置への異種元素のドーピング

- 高エネルギー電子線照射による酸化物 (TiO₂等) への酸素原子空孔導入
- 計算科学に基づいた異種元素 (Ag, Pd 等) ドープにより酸化物のORR活性の向上を目指す。

NbドープTiO₂ アナターゼ

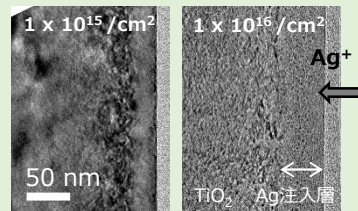


酸素欠損による着色を確認。しかし、空気暴露により欠陥回復

欠陥の安定化法の開発

3/4

70 keV Ag注入したTiO₂(110)

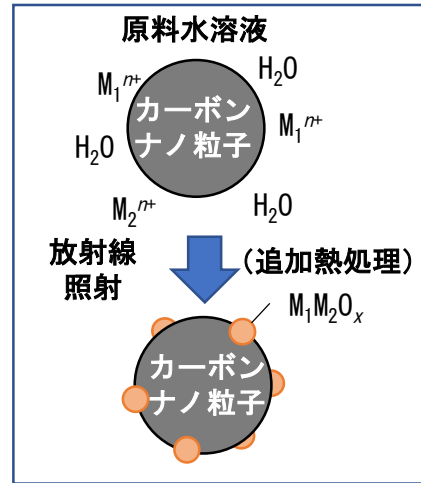


Nb-TiO₂(110)へのAgドープによるORR活性の向上を確認

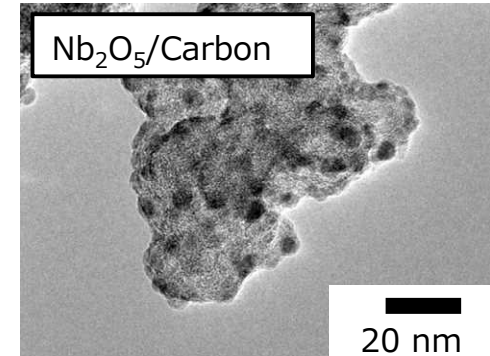
注入AgのTiO₂格子位置への置換を促進

ORR高活性化

放射線反応場による異種金属がドープされた酸化物触媒の合成 (大阪大学)



- 水の放射線分解で生成する活性種を利用した化学的合成法
- 複数元素種への同時照射により、同時析出・複合化が期待される
- 適切な後熱処理を行い、酸化物触媒への活性点導入 & 高活性化

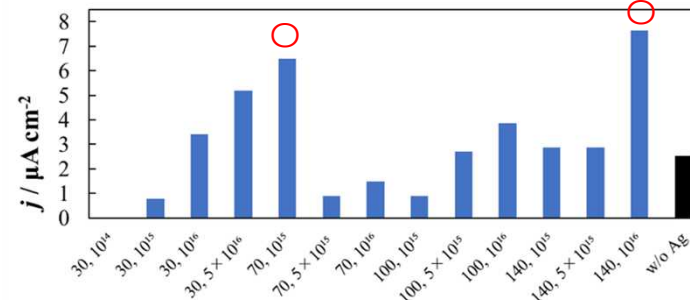


単結晶モデル電極を用いた酸化物触媒の活性点解明及び界面制御

(千葉大学)

最も高活性なルチル型1% NbドープTiO₂(110)

→ 量研で注入可能なAgでORR高活性化する注入条件最適化



Ag注入条件(加速電圧/keV, 注入量/atoms cm⁻²)とORR活性(at 0.20 V(RHE) in 0.1 M HClO₄)

(70, 10¹⁵), (140, 10¹⁶)...ORRが2.6~3倍

RBSによる加熱処理の効果検証

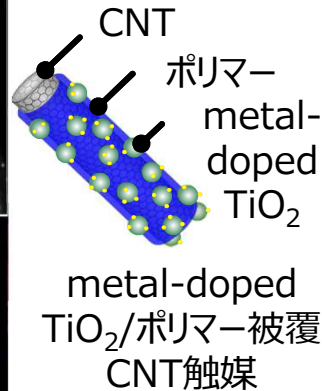
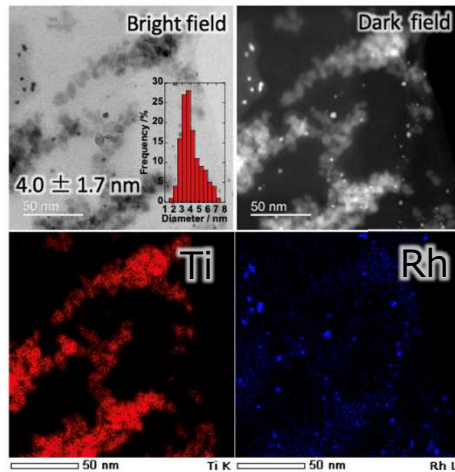
(量研)

10¹⁵ atoms cm⁻²以下の注入量でAgとTiが置換
注入による結晶格子乱れ解消

高性能金属酸化物/CNTハイブリッド触媒の開発 (九州大学)

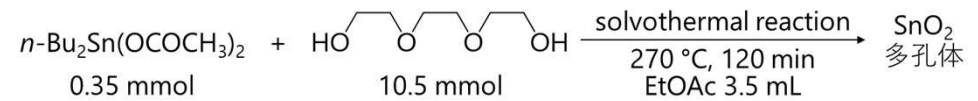
Metal(Pd, Ir, Nb, Rh, or Ag)-doped TiO₂/ポリマー被覆CNT (or Graphene)ハイブリッド触媒の開発 (水熱合成法)

触媒の電子顕微鏡画像

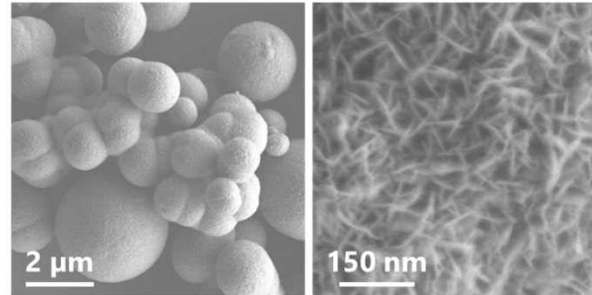


- Metal-doped TiO₂ (~5nm)のCNT(or graphene)への均一担持に成功
- しかし合成触媒のORR性能は、高くない。
→ "defect"の導入が必要 (進行中)

導電性酸化物担体の合成、及び触媒-導電性酸化物の界面構造最適化 (高知工科大学)



SEM



表面が板状に結晶成長した球状多孔体

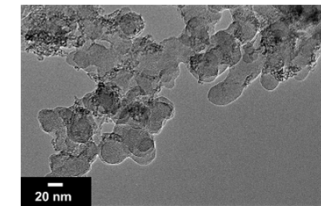
BET比表面積: 185 m²/g

- 高比表面積を有するSnO₂多孔体の合成法を開発した。
- 同様の手法でPドーピングSnO₂多孔体の合成も可能。

酸化物ナノ粒子担持炭素の合成と酸化物触媒の耐久性の解明 (大分大学)

液相析出法による酸化物/炭素触媒の合成.

TiO₂ナノ粒子担持ケッチェンブラックの合成に成功. 従来Pt/Cに近い形態の触媒合成に成功.



活性点注入による新規カソード触媒の構築.

TiO₂にPdを添加した生成物を合成, 横国大で熱処理, NIMSで構造解析を実施. 熱処理後のOCVは最大約0.9 V.



中間目標への目的物

