

# NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.A-62

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

石原顕光（横浜国立大学）

G2:国立大学法人横浜国立大学・学校法人片柳学園  
東京工科大学・国立大学法人大阪大学/熊本県産業  
技術センター（再委託）

2022年7月29日

A-63:G1 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/千葉大学・大阪大学・大分大学(再委託)

A-64:G3 物質材料研究機構・東京大学・日産アーク/山形大学(再委託)

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)



# 事業概要 酸化物カソード全体

## 1. 期間

開始：2020年8月

終了：2022年6月

## 2. 酸化物カソード事業全体の最終目標

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	開回路電位の上昇 ※ 1	ORR電流値の増加 ※ 2
中間目標（2022年6月）	1.10 V @25℃ 過電圧130mV	10倍 (0.45 A/g@0.9V)
中間目標（2023年度）	1.18 V @25℃ 過電圧50mV	50倍 (2.25 A/g@0.9V)
最終目標（2024年度）	1.23 V @25℃ 平衡電位達成	100倍 (4.5 A/g@0.9V)

※ 1：2020年3月時点で1.0V@25℃、過電圧230mV

※ 2：2020年3月時点のチタニア基準(0.045A/g@0.9V)

## 3. 成果・進捗概要

	開回路電位	ORR電流値
2022年6月現在	1.10 V @30 °C	2倍 (0.10A/g@0.9V)

①開回路電位の上昇：ほぼ達成、ただし、作動電位範囲に制限あり

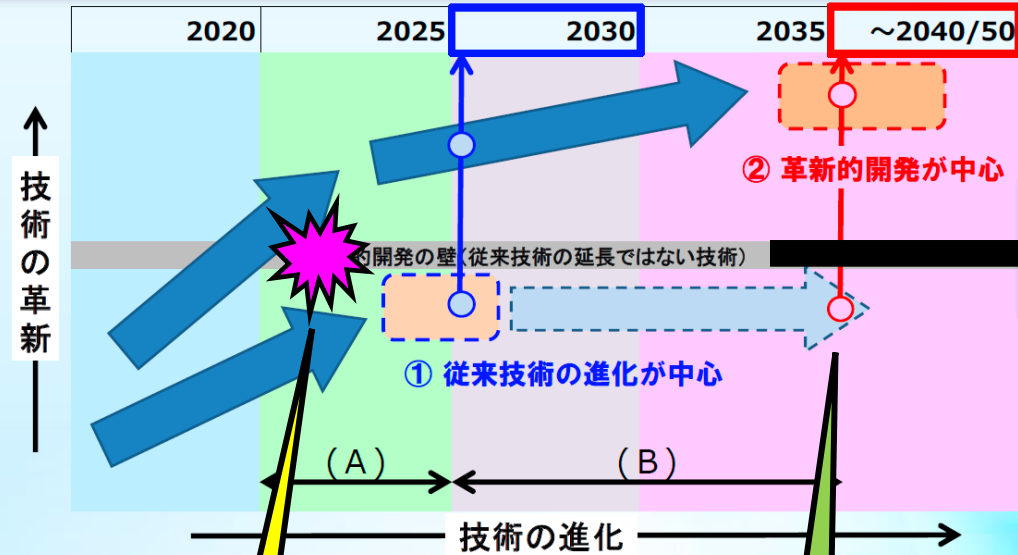
②ORR電流値の増加：未達、活性サイトと電子伝導パスの切り分けは進展

# 1. 事業の位置付け・必要性 酸化物カソード全体

PEFCの電圧上昇によりエネルギー変換効率を向上させ、PEFCの本格普及に資する  
 → 平衡電位近傍を**超高電位**と呼び、その達成を目標とした

## 3. 目標達成に向けたアプローチ案 基本的な考え方

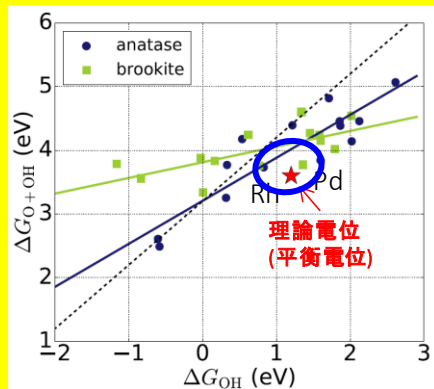
FCJ17  
 FCV課題共有  
 フォーラム資料より



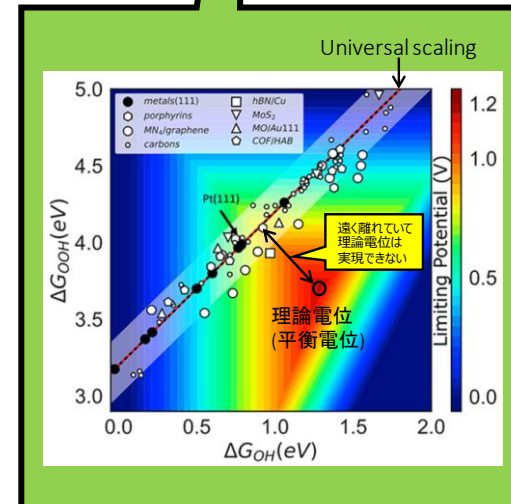
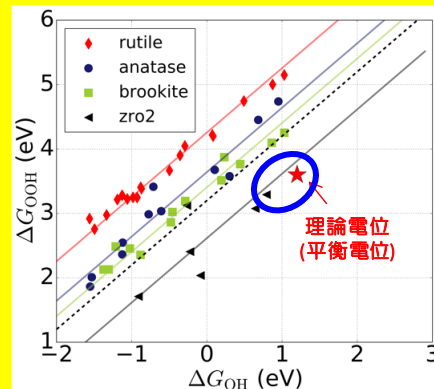
従来技術の進化と革新的開発の両輪で  
 将来目標の達成を目指す

### 本研究開発

酸化チタン



酸化ジルコニウム



## 2. 研究開発マネジメントについて 酸化物カソード全体

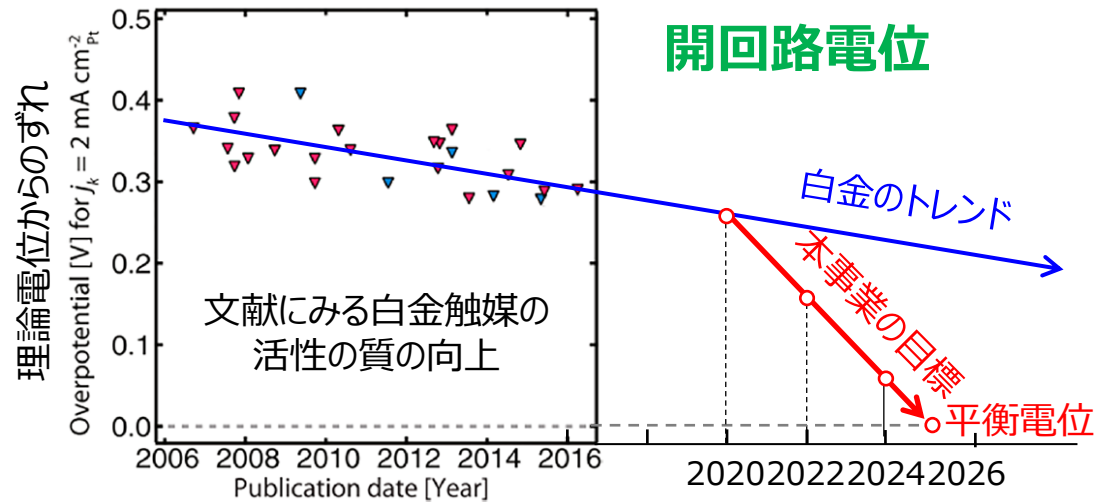
### 研究開発の目標

検討項目	開回路電位の上昇 ※ 1	ORR電流値の増加 ※ 2
中間目標 (2022年6月)	1.10 V @25°C 過電圧130mV	10倍 (0.45 A/g@0.9V)
中間目標 (2023年度)	1.18 V @25°C 過電圧50mV	50倍 (2.25 A/g@0.9V)
最終目標 (2024年度)	1.23 V @25°C 平衡電位達成	100倍 (4.5 A/g@0.9V)

※ 1 : 2020年3月時点で1.0V@25°C、過電圧230mV

※ 2 : 2020年3月時点のチタニア基準(0.045A/g@0.9V)

### 目標設定の考え方



### ORR電流値

5年後に定量的かつ計画的に性能向上が見込めるステージへと酸化物触媒を引き上げるための設定

↓  
電流値の支配因子を切り分け、制御可能であることを示す

電流が十分でなくても、まずは開回路電位の上昇を示す  
→ 酸化物による理想的な活性サイト実現の可能性の提示

## 1. 期間

開始：2020年8月

終了：2022年6月

## 2. 最終目標(2024年度)

1. 表面/界面制御に基づく、有効活性サイトの高密度化のための触媒設計指針の提案
2. 得られた指針に基づき、グループ①と共同で、最終目標である開回路電位1.23 V、ORR電流値100倍を達成、指針妥当性を示す

## 2022年6月までの中間目標

1. 表面/界面に注目した、ORR活性要因である活性サイトと電子伝導パスの切り分けの試み
2. グループ①と共同で、切りわけた結果に基づいた触媒設計により開回路電位1.10 V、ORR電流値10倍を達成

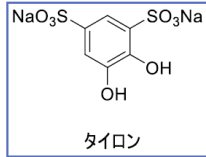
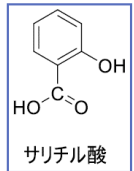
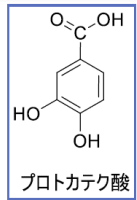
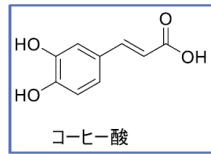
## 3. 成果・進捗概要

1. 酸化チタン表面積の定量化可能→Pt/Cとの比較により、電子移動活性は同等だが、酸素分子吸着律速の可能性が示唆
2. 界面準位の接続可能→電子伝導パスの構造設計の基本指針
3. 共存元素のRedox特性を反映→界面エネルギー準位の制御による超高電位化の可能性
4. 開回路電位1.10 Vを達成（ただし、作動電位範囲に制限あり）、ORR電流値は未達

## 2. 研究開発マネジメントについて G2

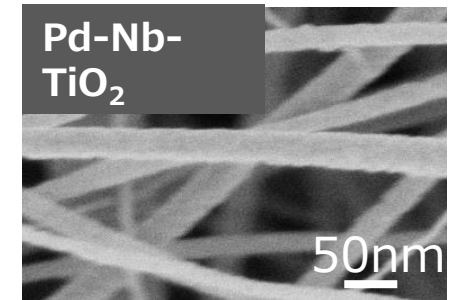
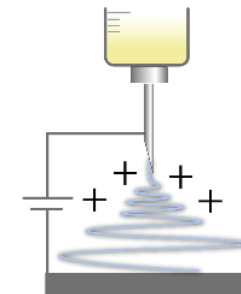
### 東京工科大学

目的：酸化チタン露出表面積の定量評価  
方法：プローブ分子と吸着条件の探索

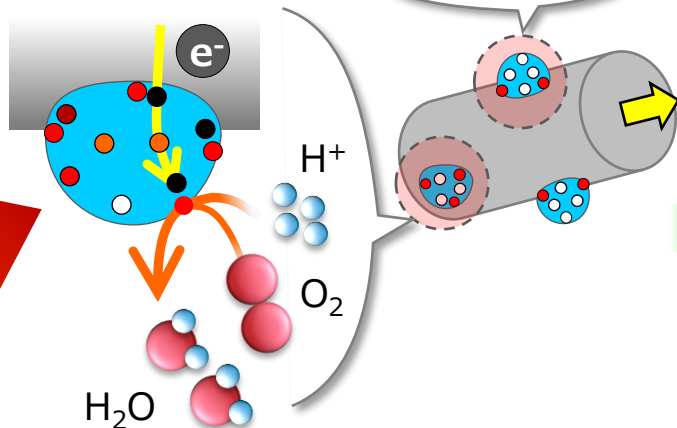


### 熊本県産業技術センター

目的：酸化チタンへのPd及びNb添加効果の解明  
方法：電界紡糸法を用いたナノチューブ触媒



異元素添加・  
結晶構造制御



無効

触媒

担体

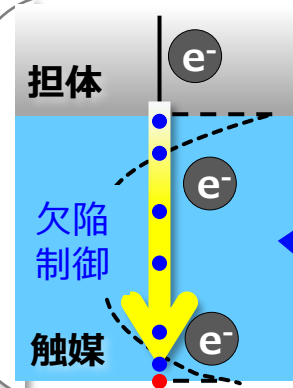
活性点

有効

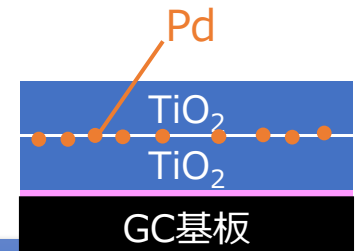
触媒

電流  
増加

改良



原子層堆積法(ALD)  
とアークプラズマ法



### 横浜国立大学

目的：活性サイト及び電子伝導パス形成の制御  
方法：欠陥制御した粉末モデル触媒

### 大阪大学

目的：キャリア移動経路構築法の探求  
方法：原子レベルで制御した薄膜モデル触媒



### 3. 研究開発成果について G2 横浜国立大学・東京工科大学

#### 東京工科大学

目的：酸化チタン露出表面積の定量評価

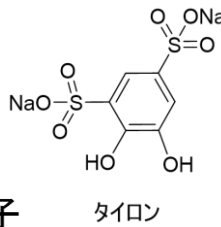
方法：プローブ分子と吸着条件の探索

50種以上の分子、300を超える吸着条件を検討

露出した酸化チタン表面

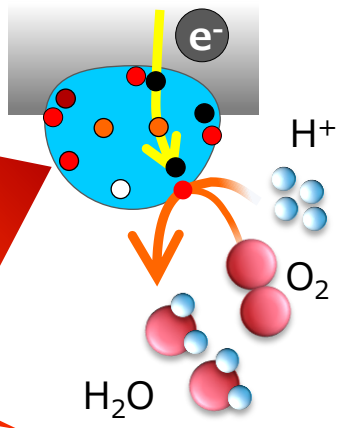
吸着量から  
表面積を算出

酸化チタンに  
選択的に吸着  
するプローブ分子



触媒  
担体

カーボン担体



1. 酸化物の状態制御により $O_2$ 中での開回路電位1.10 Vを達成 (ただし、作動電位範囲に制限あり)
2. 共存元素のRedox特性が活性サイト及び電子伝導パスに影響
3. 酸化物の構造転移により表面欠陥準位が形成、電気化学有効面積が増加

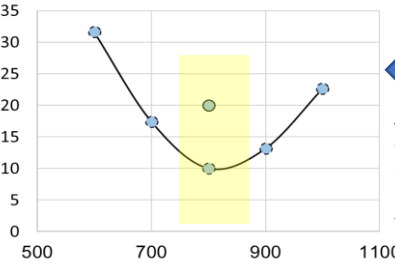
#### 横浜国立大学

目的：活性サイト及び電子伝導パス形成の制御

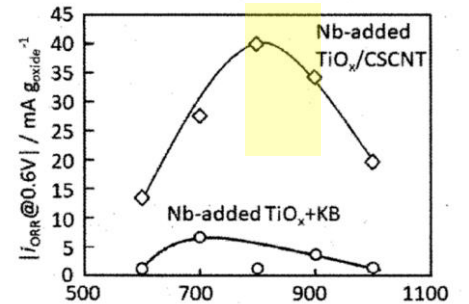
方法：欠陥制御した粉末モデル触媒

#### CSCNT担持Nbドーパ酸化チタン系触媒

酸化物  
表面積  
( $g/m^2$ )



触媒活性と  
負の相関を  
発見

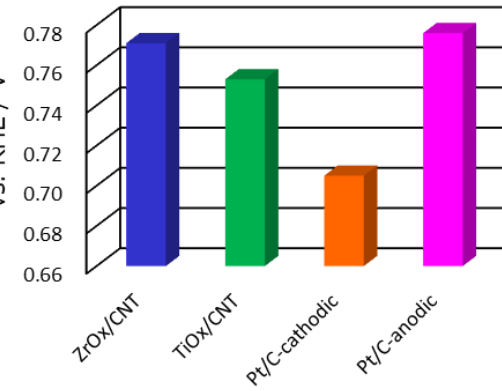


触媒調製温度 (°C)

TiO<sub>x</sub>/CNT触媒の露出表面積を算出 → **15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>**

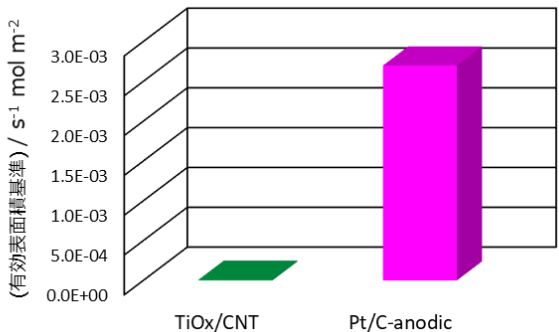
回転ディスク電極から得られる分極曲線の解析より

見かけの標準酸化還元電位  
vs. RHE / V



電子移動過程：Pt/Cと遜色ない活性

酸素分子の触媒過程速度  
(有効表面積基準) / s<sup>-1</sup> mol m<sup>-2</sup>



酸素分子の吸着過程速度  
2桁低い (実表面積基準)

酸化物触媒では酸素分子吸着と水分子脱離の兼ね合いで、酸素分子吸着の律速が生じている可能性を示唆

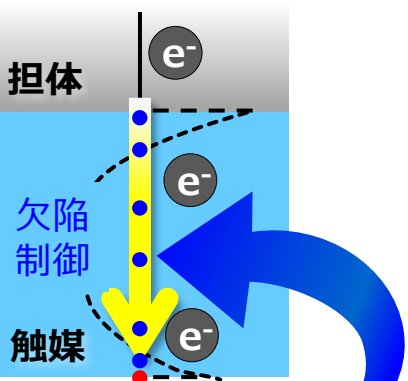
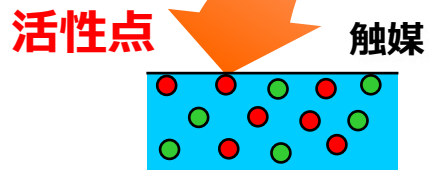


### 3. 研究開発成果について G2 熊本県産技センター・大阪大学

#### 熊本県産業技術センター

目的：酸化チタンへのPd及びNb添加効果の解明

方法：電界紡糸法を用いたナノチューブ触媒

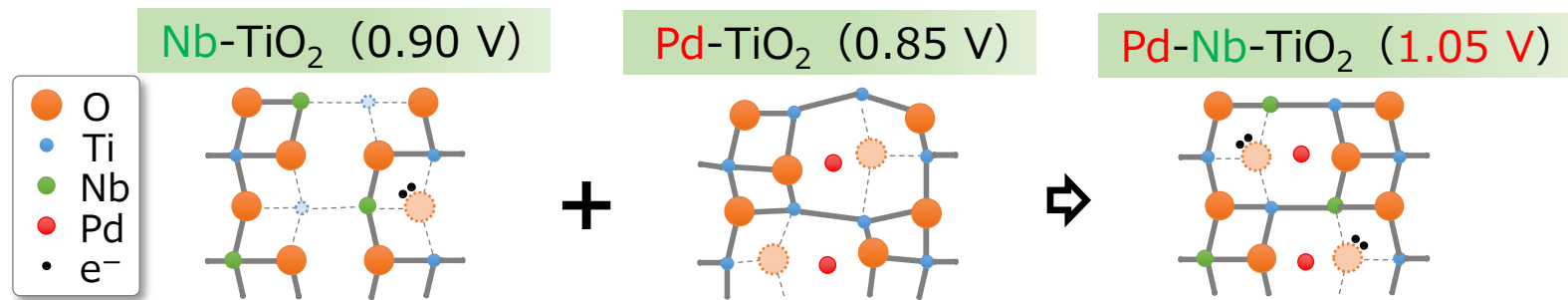


#### 大阪大学

目的：キャリア移動経路構築法の探求

方法：原子レベルで制御した薄膜モデル触媒

PdとNbの複合化により、ORR開始電位1.05 Vを達成 ORR開始電位@-0.2mA/g



Ti欠陥 + O欠陥 ⇒ 導電性UP    O欠陥 + 非晶質化 ⇒ 絶縁化    O欠陥 + 高い結晶性界面形成が不十分なため電流は小さい

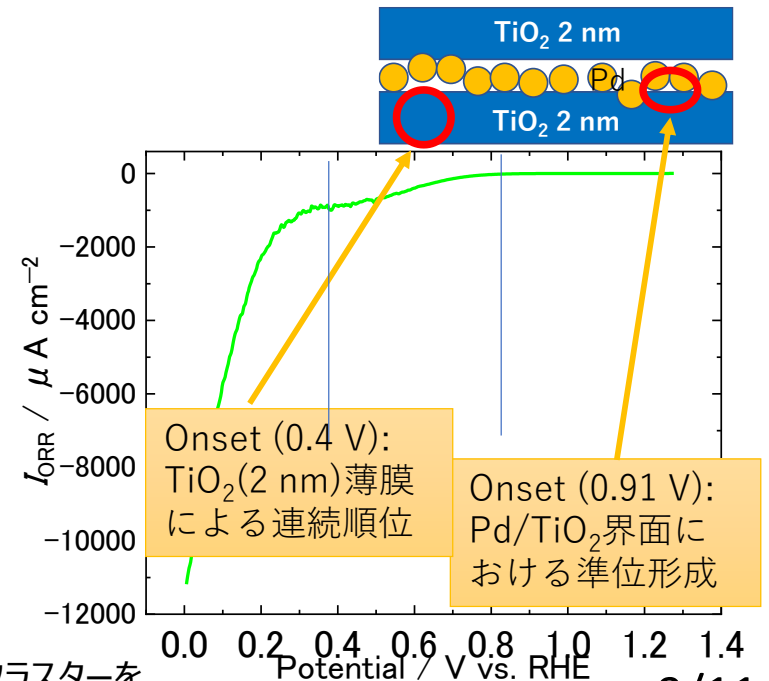
【2種類のORR電流の電子パスが存在】

- ① ALD酸化物内の構造欠陥による連続準位経由パス (0.4 V付近)
  - ・ALD薄膜の厚みは薄く、結晶性が低い方が有利
- ② 金属微粒子/ALD酸化物界面における準位経由パス (0.9 V付近)
  - ・界面準位の空間的な広がりに関して、酸化物層2 nm以下で、界面準位間の接続が可能
  - ・界面準位密度、界面準位エネルギーは金属種に大きく依存 (例AuとPd)、現段階ではPdが有望

PdとTiO<sub>2</sub>の界面制御により、ORR開始電位1.08 Vを達成

ORR開始電位@-1μA/cm<sup>2</sup>

図：TiO<sub>2</sub>(2 nm)薄膜でPdクラスターを挟んだ電極のORR電流-電位曲線



### 3. 研究開発成果について G2

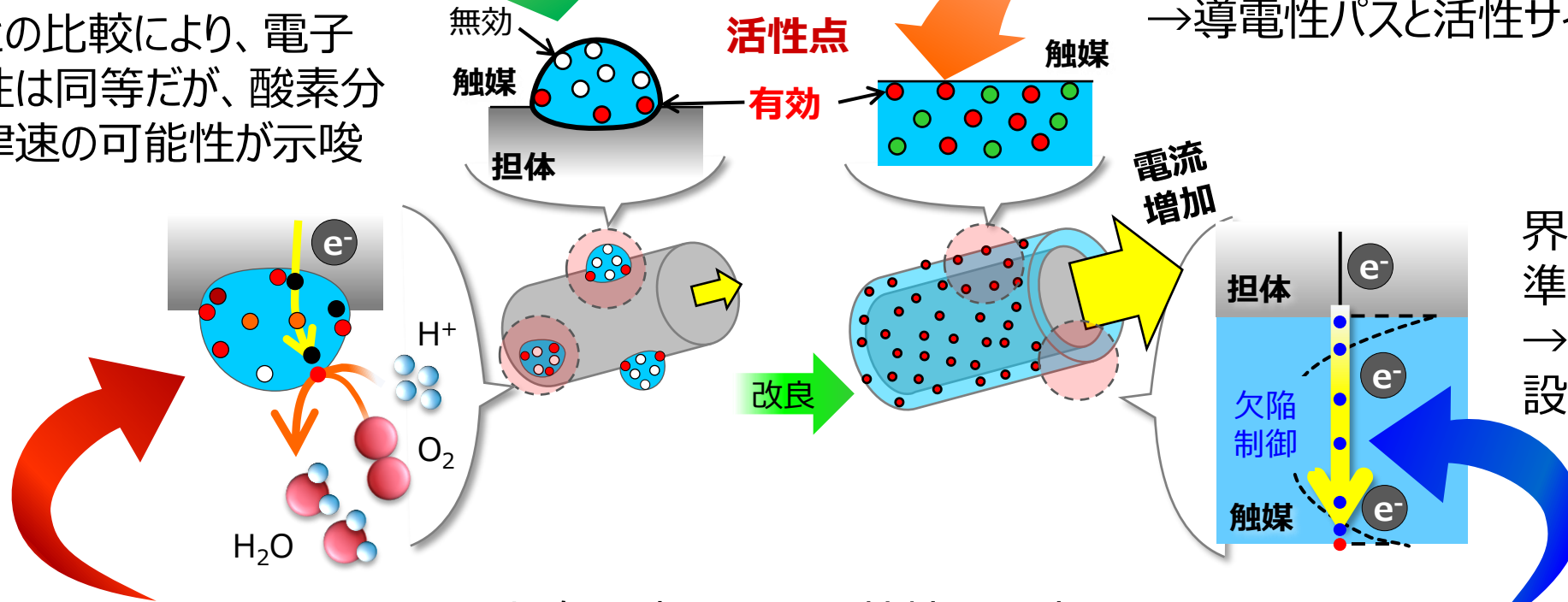
開回路電位1.10 Vを達成（ただし、作動電位範囲に制限あり）  
ORR電流値は未達

東京工科大学

酸化チタン表面積の定量化  
→Pt/Cとの比較により、電子移動活性は同等だが、酸素分子吸着律速の可能性が示唆

熊本県産業技術センター

PdとNbの同時添加による欠陥準位形成  
→導電性パスと活性サイトの両立の可能性



横浜国立大学

共存元素のRedox特性を反映  
→界面エネルギー準位の制御による超高電位化の可能性

大阪大学

界面準位の解明・界面準位の接続可能  
→電子伝導パスの構造設計の基本指針

## 4. 今後の見通しについて G2(+ 酸化物カソード全体)

### 問題点と考えられる原因、及びその解決のための検討課題

#### ➤ 高電位で電流が取りだせていない

○高電位を達成しうる活性サイトが形成されていない、あるいは密度が極めて小さい  
→欠陥準位の制御が不十分、あるいは共存元素のRedox特性による制限がある  
⇒酸化物中の共存元素のRedox特性が界面準位及び密度に及ぼす影響を解明

○高電位の活性サイトに電子供給しうる電子伝導パスが形成されていない  
→欠陥準位あるいは共存元素による界面準位が高く、高電位の活性サイトに電子移転できない  
⇒Redox特性を利用した、超高電位を可能にする添加元素の状態制御法の探索  
⇒界面準位接続による高電位における電子伝導パス形成

○表面水分子の脱離と酸素分子吸着の競争により、酸素分子吸着過程が律速になっている  
→高電位における活性サイトの利用率が低い  
⇒表面吸着水の構造解明とその制御による高活性化の検討

など多数

#### 成果 (G2)

学会発表・講演：45件、査読付きプロシーディング：4件、論文発表：3件