

A-63

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）

学校法人福岡大学

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

国立大学法人九州大学

国立大学法人宇都宮大学

高知県公立大学法人高知工科大学

2022年7月29日

再委託先：

国立大学法人千葉大学

国立大学法人大阪大学

国立大学法人大分大学

連絡先：

学校法人福岡大学 久保田純
(jkubota@fukuoka-u.ac.jp)

事業概要

1. 期間

開始：2020年8月

終了：2022年6月

2. 最終目標

検討項目	中間目標 1 (2022.6)	中間目標 2 (2023年度末)	最終目標(2024年度末)
開回路電位の上昇	1.10V@25°C、 過電圧130mV	1.18V@25°C、 過電圧50mV	1.23V@25°C、 平衡電位達成
ORR電流値の増加	0.45A/g@0.9V 10倍	2.25A/g@0.9V 50倍	4.5A/g@0.9V 100倍

3. 成果・進捗概要

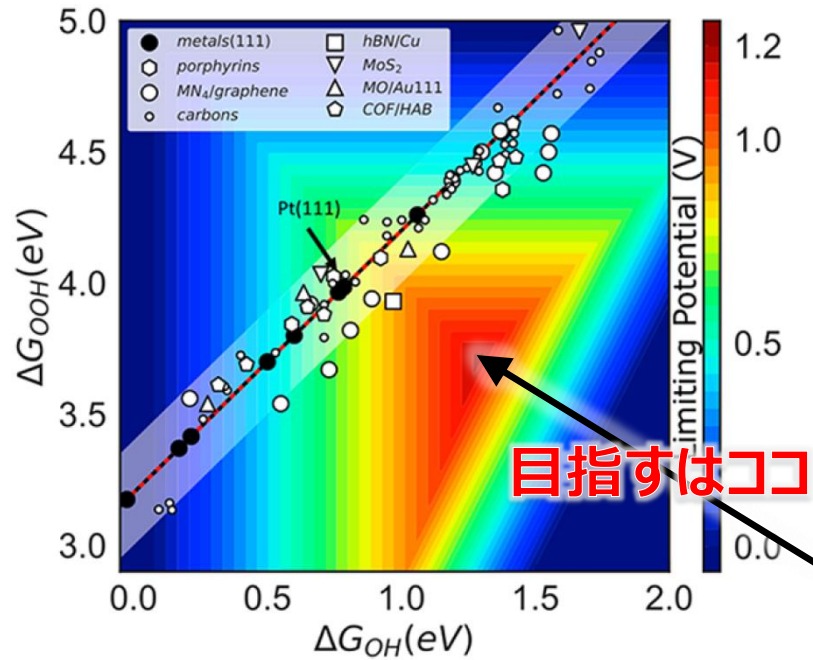
2022年6月中間目標を現時点で達成する触媒を開発した機関はない。

中間数値目標は未達ではあるが、複数の機関が開回路電位0.9 V_{RHE}以上の開回路電位をもつ触媒の調製法を見出している。各機関ともPJ開始時より飛躍的にORR活性を向上させている。

1. 事業の位置付け・必要性

Pt触媒を遥かに超える触媒は全く異なる指導原理が必須

- 既存のPt触媒などの限界（Universal scalingの制約）
- 制約を回避した高電位（超高電位）のORR触媒を目指す
- 酸化物はコスト的・資源的制約も少ない



貴金属触媒、鉄系、窒素ドーパカーボン系では、吸着安定性は含酸素種と活性サイトの間で決まり、中間体ごとに独立して制御はできない[1]

理想的な活性サイト形成は不可能

酸化物の多様な表面では、USを脱する可能性が予測[2]

[1] Kulkarni, et al. (2018). *Chemical Reviews* (Vol. 118, Issue 5, pp. 2302–2312).

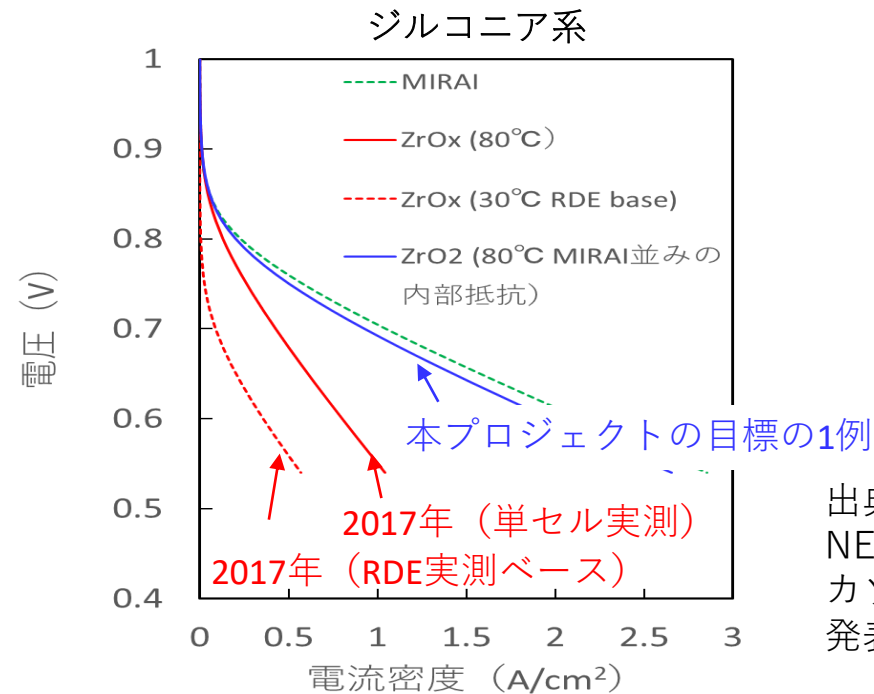
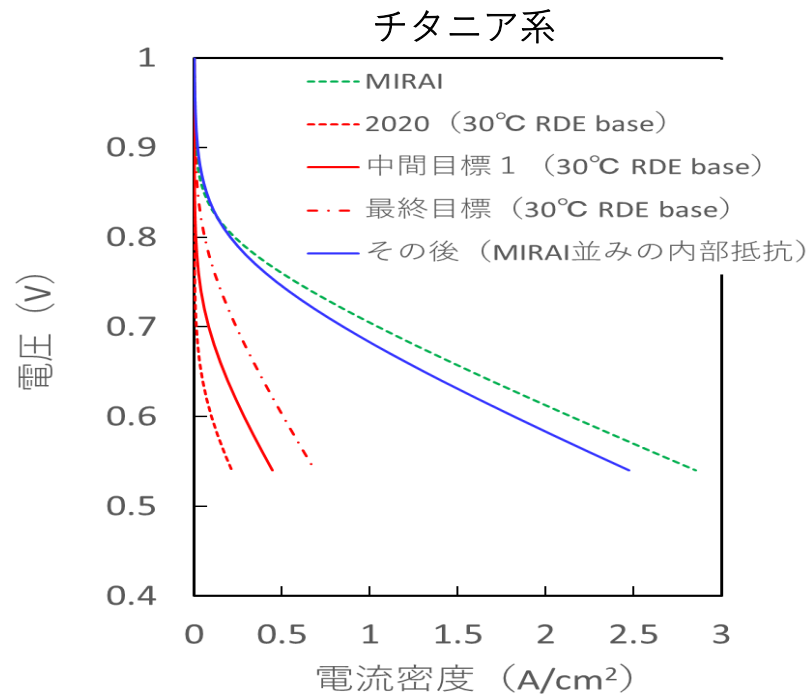
[2] Yamamoto, Kasamatsu, & Sugino, (2019). *J Phys Chem C*, 123(32), 19486–19492.

2. 研究開発マネジメントについて

研究開発の目標と目標設定の考え方（根拠）

本グループ全体として以下の目標に到達する触媒を開発する。

検討項目	中間目標 1 (2022.6)
開回路電位の上昇	1.10V@25°C、 過電圧130mV
ORR電流値の増加	0.45A/g@0.9V 10倍

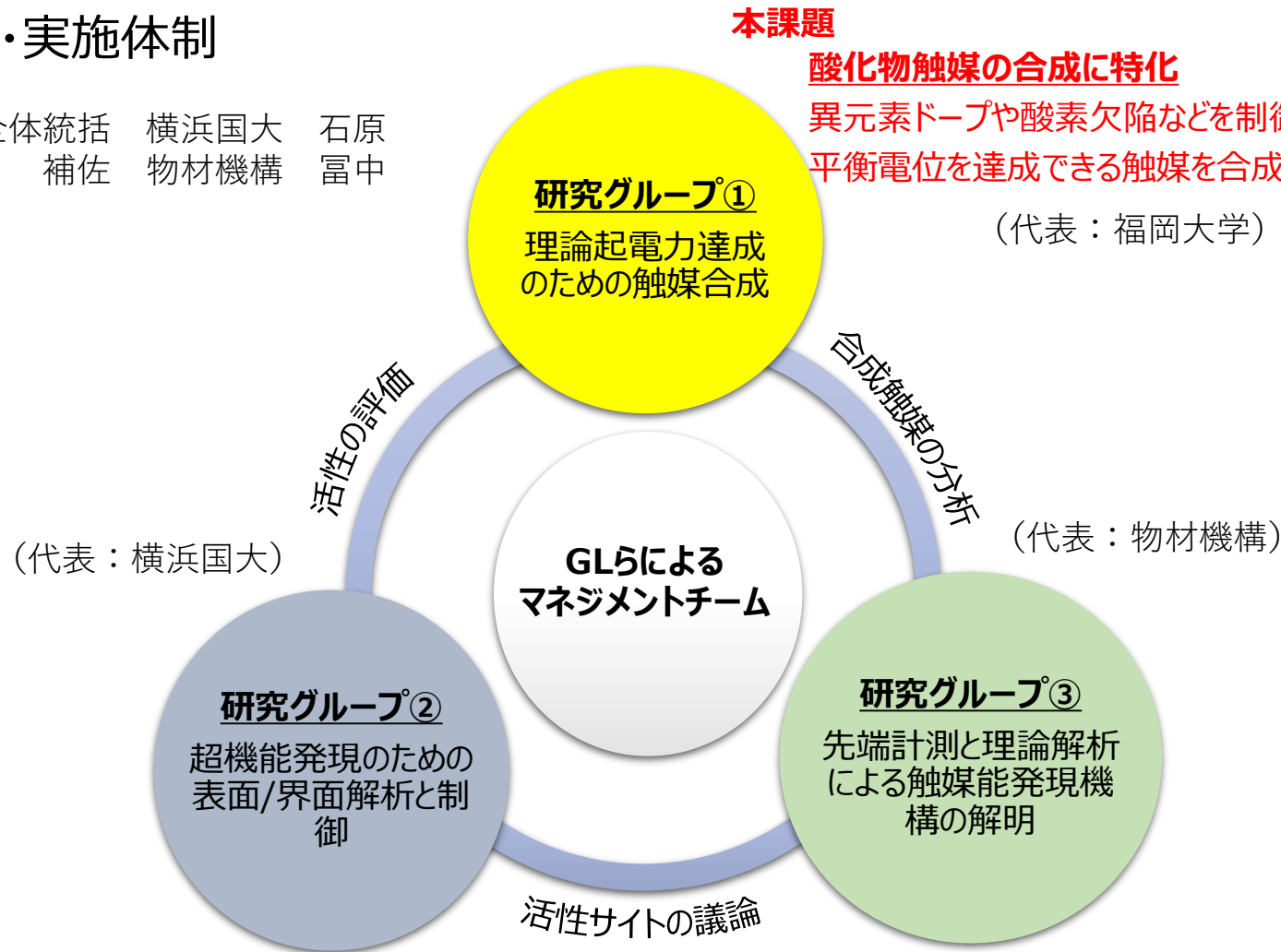


出典
NEDO超高電位を目指した酸化物
カソードの開発・中間年報
発表A-64資料

2. 研究開発マネジメントについて

・実施体制

全体統括 横浜国大 石原
補佐 物材機構 富中



酸化物触媒の表面・界面解析に特化

活性サイト密度の評価法の確立など
酸化物触媒固有の評価を担う

酸化物触媒の計測と解析に特化

先端計測や理論解析を用いて酸化物触媒
固有の活性サイトや界面の解析を担う

福岡大学

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

千葉大学

単結晶モデル電極を用いた酸化物触媒の活性点
解明及び界面制御技術

量研機構

量子ビームを利用した活性点形成技術及び界面
制御技術の開発発現機構の解明

大阪大学

放射線反応場による異種金属がドーピングされた酸
化物触媒の合成

九州大学

高性能金属酸化物/CNTハイブリッド触媒の開発

大分大学

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

宇都宮大学

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

高知工科大学

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

3. 研究開発成果について

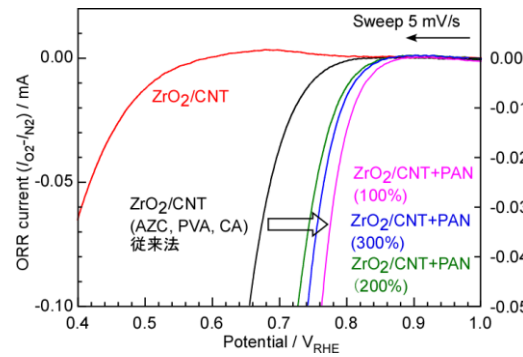
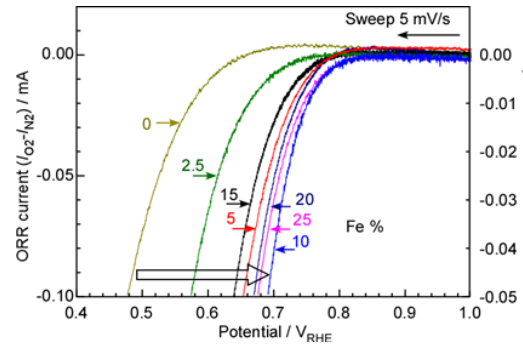
導電性担体上の酸化物触媒ナノ粒子への異元素ドーピング法の開発と活性点発現機構の解明

(福岡大学)

Zr架橋PVAから調製したZrO₂/CB触媒へのFe添加効果やCNT利用の検討

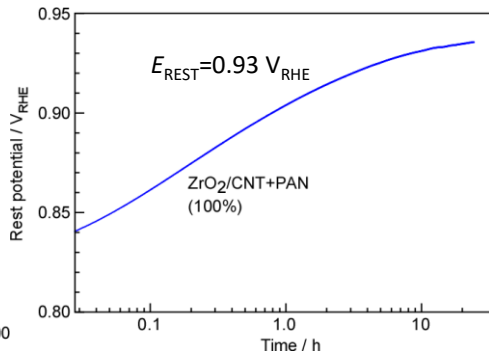
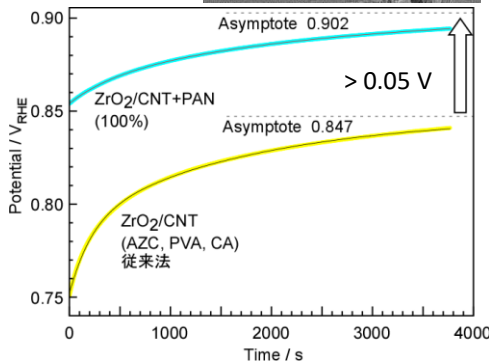
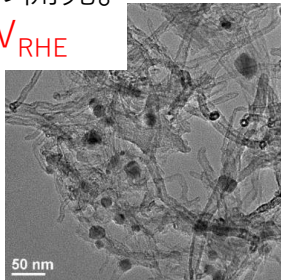
ORR活性向上(開回路電位~0.84 V_{RHE})

- ⇒ 向上は限定的で、触媒調製法の根本的な見直し
- ・ 高分子修飾法の改善
- ・ CNT担持法の改善



炭酸ZrアンモニウムのCNTへの直接担持とPAN修飾による新規触媒調製法の開発。

→ 開回路電位0.93 V_{RHE}



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

2022年6月までの中間目標 (再委託：千葉大学)

最も高活性なルチル型1% NbドーピングTiO₂(110)基板

→ ORR高活性化するPd注入条件最適化と疎水性物質の効果検証

成果

50 keV, 10¹⁵ atoms cm⁻²でPd注入後, 800°C熱処理, 24 h HF化学研磨

酸素空孔欠陥密度はPd注入前後で不変

ORR活性: w/o Pd TiO₂(110)の5.5倍に増大

0.1 μM のメラミン添加

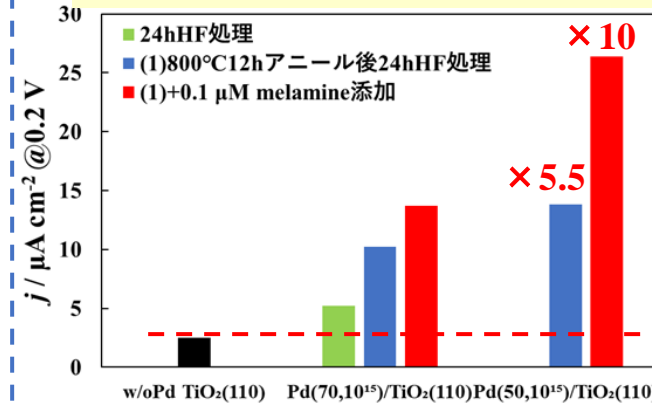
ORR活性: w/o Pd TiO₂(110)の10倍に増大

同条件でPd注入したNbドーピングTiO₂(100)は失活

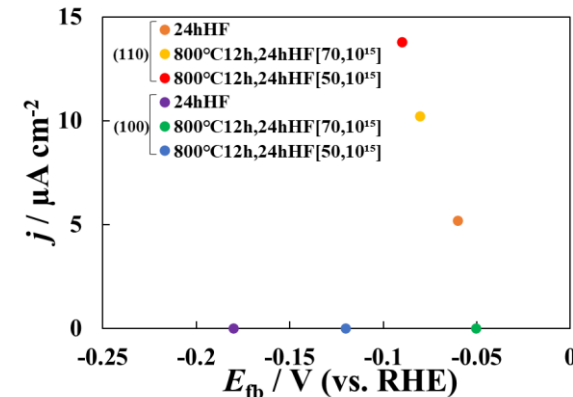
→ ORRはPd上で進行しておらず, Pd注入でTiO₂の反応活性が変化

ORR活性とフラットバンド電位には明確な相関なし

→ 表面構造と吸着水の構造がTiO₂のORR活性に寄与



Pd注入TiO₂(110)のORR活性とmelamine添加効果



ORR活性とフラットバンド電位(E_{fb})の相関

3. 研究開発成果について

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 (量研機構)

TiO₂粉末/ポリアクリロニトリル(PAN)/MWCNTへの電子線照射・焼成により、活性点と導電パスを同時に形成する方法を確立

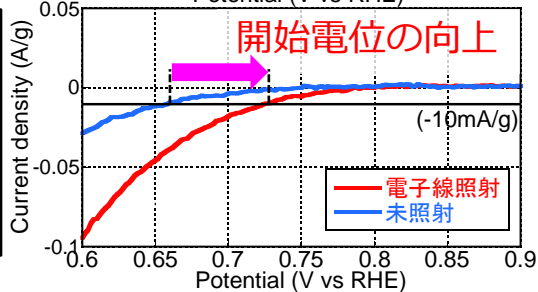
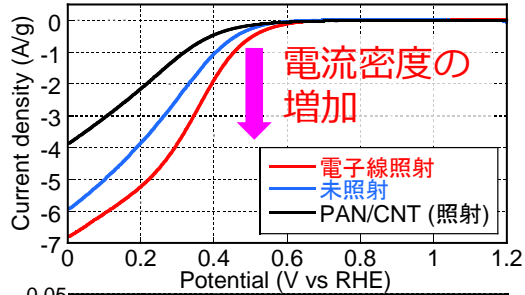
電子線照射 (5MGy, RT, N₂)

- ・ TiO₂への酸素空孔の導入
- ・ PANの架橋

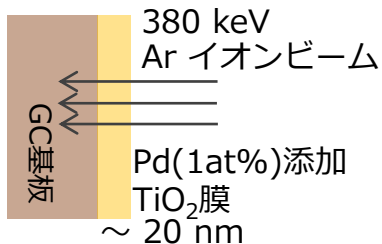


焼成 (1000°C, 1h, N₂)

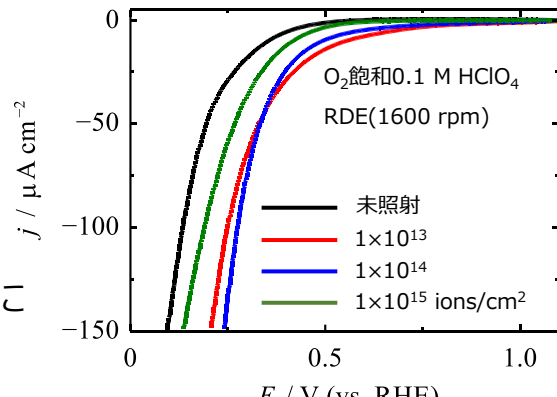
- ・ 熱分解成分(H₂ガス等)によるTiO₂への酸素空孔の追加導入
- ・ PANの炭素化による導電パスの形成



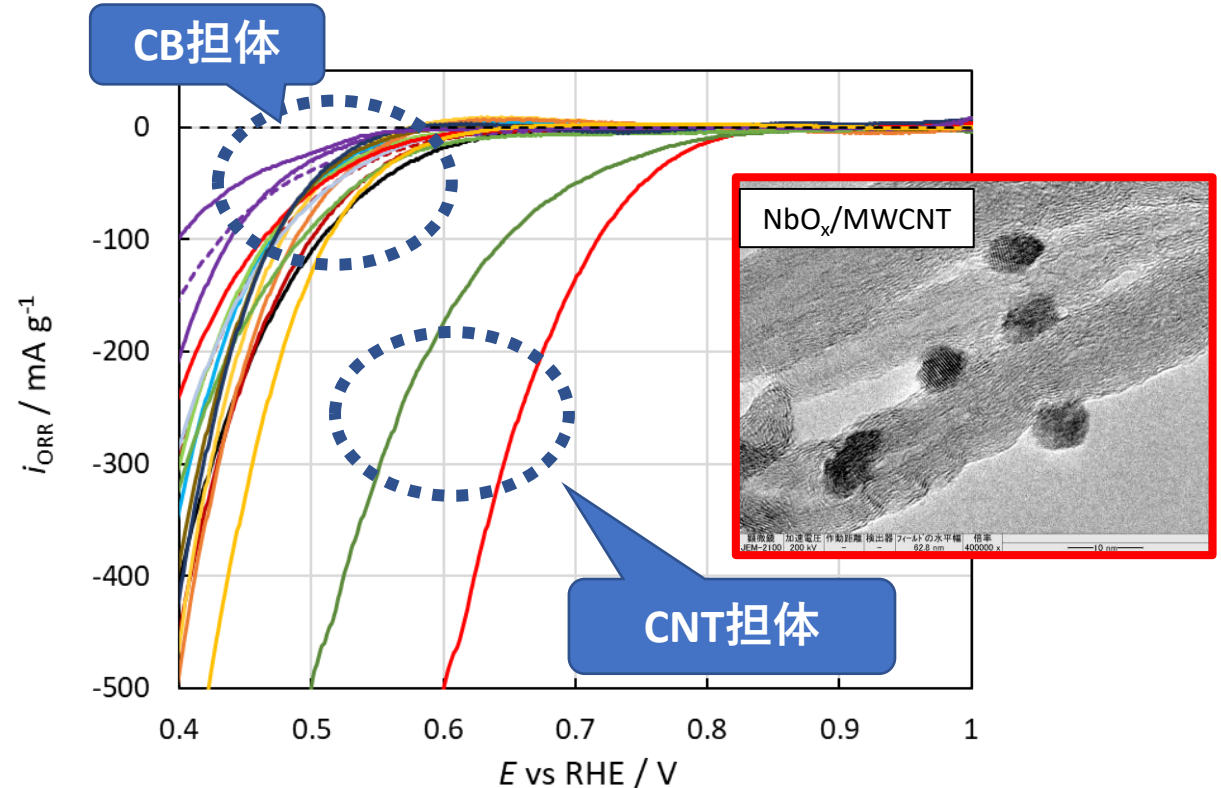
TiとPdの同時蒸着によりPdを添加したTiO₂膜を作製、Arイオンビーム照射による酸素空孔導入によりORR活性の向上を確認



適量(1×10¹³/cm²)の照射により、ORR活性は向上



放射線反応場による異種金属がドーパされた酸化物触媒の合成 (再委託：大阪大学)

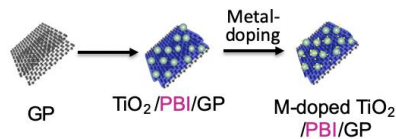
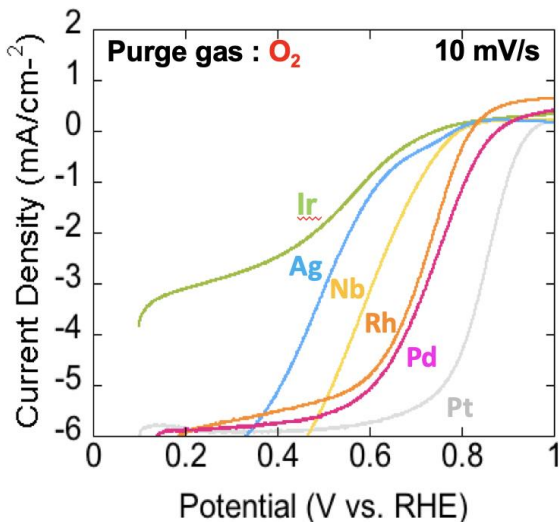
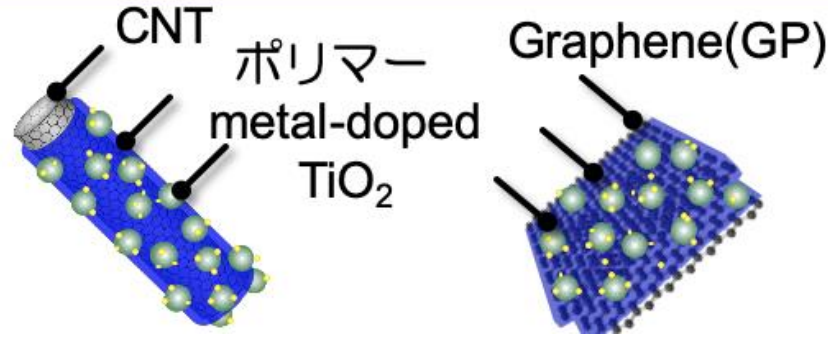


- ✓ 放射線法により酸化物ナノ粒子触媒の合成に成功 (Nb系、Ti系、Zr系、Sn系)
- ✓ PAN添加 & 熱処理で、触媒活性が大幅に向上 (開回路電位：0.9 V)

3. 研究開発成果について

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)



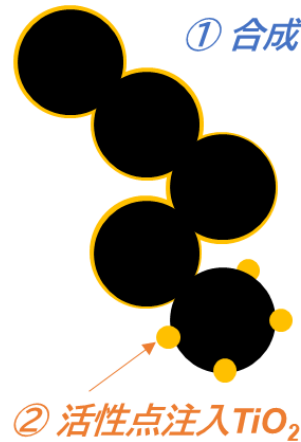
- Ir-doped TiO₂ /PBI/GP
- Ag-doped TiO₂ /PBI/GP
- Nb-doped TiO₂ /PBI/GP
- Rh-doped TiO₂ /PBI/GP
- Pd-doped TiO₂ /PBI/GP
- Pt/CB

ORR触媒活性は、Ir < Ag < Nb < Rh < Pdのドーピングの順で高くなる。しかし、性能はまだPt/Cに及ばない。

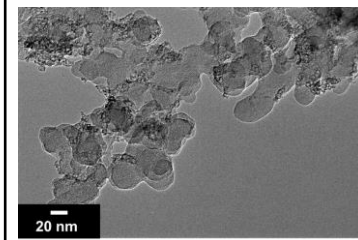
酸化物ナノ粒子担持炭素の合成と酸化物触媒の耐久性の解明 (再委託：大分大学)

最終目標の達成に向け、

- ① 液相析出法による酸化物/炭素触媒の合成
- ② 活性点注入による新規カソード触媒の構築による、開回路電位1.10 V_{RHE}、ORR電流0.45 A/g (0.9 V_{RHE})を見通す触媒調製技術の構築を目指してきた。



	①液相析出法による酸化物/炭素触媒の合成	②活性点注入による新規カソード触媒の構築
実施内容	液相析出法によるTiO ₂ ナノ粒子担持ケッチエンブラックの合成.	液相析出法によるPd, Ni, Ru添加および共添加TiO ₂ の合成とOCV測定.
成果	TiO ₂ ナノ粒子担持ケッチエンブラックの合成方法を見出し、通常のPt/C触媒に近い形態の触媒合成に成功。	<ul style="list-style-type: none"> •Pd, Ni, Ru添加TiO₂を合成し、Pd添加品が0.9 V程度と最も高くなることを見出した。 •炭素材料との混合等はOCV向上に有効であることを見出し、導電性付与も必要な手法と考えられる。



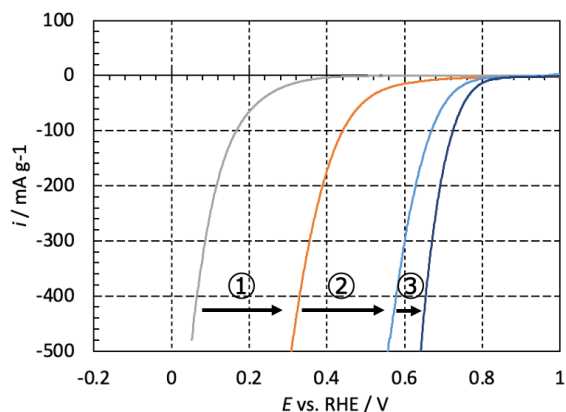
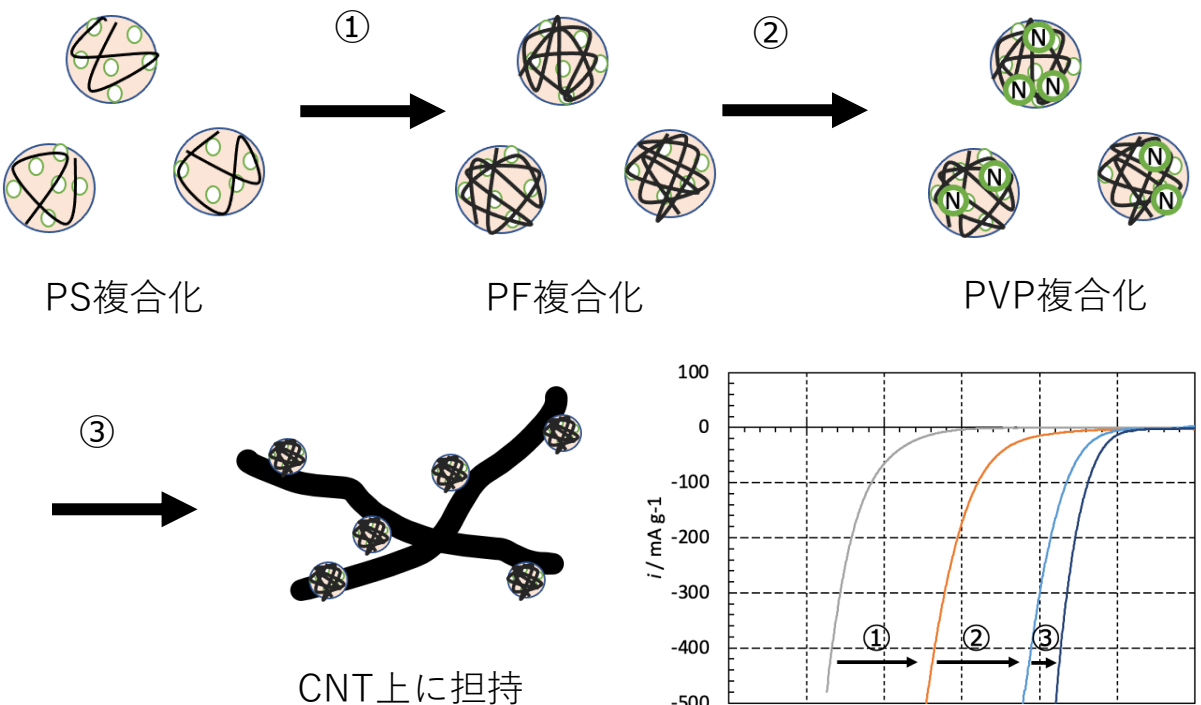
3. 研究開発成果について

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)

独自の液相合成手法を活用し、酸化物と有機高分子を複合化することで、炭素を電子伝導パスとして導入した酸化物粒子の合成手法を確立した。

また、①酸化物粒子内への電子伝導パス導入量の増大、②窒素導入量の増大、③酸化物粒子間への電子伝導パスの導入により大幅に特性が向上することを明らかにした。



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)

研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

目標：触媒酸化物-導電性酸化物の界面構造を制御し、カーボンを含まない酸化物のみの超高耐久カソードを合成し、さらなる高機能化のための設計指針を得る。

アプローチ・進捗状況：独自に開発したソルボサーマル合成法を用い、目的とするSnO₂多孔体の合成法を完成した。

研究開発の成果と意義

1. 市販品と遜色ない低体積抵抗率を多孔体で達成

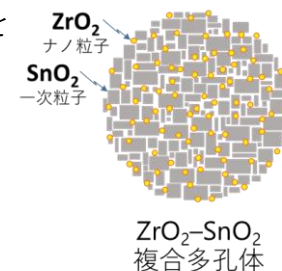
得られたSnO₂およびP-SnO₂多孔体の導電率を測定した。その結果、空气中、400℃で1時間焼成したSnO₂多孔体（焼成前の比表面積 224 m²/g）は、市販のS-2000と比較し、遜色ない低い体積抵抗率を示した。

2. Pt-SnO₂多孔体の予備的な電気化学測定

一段階ソルボサーマル合成したPt-SnO₂多孔体は、既存のPt-SnO₂触媒とは異なる電気化学的挙動を示した。

3. ZrO₂-SnO₂からなるオール酸化物触媒の合成

触媒活性点にZrO₂、導電性担体にSnO₂からなるオール酸化物触媒の合成法を完成した。



3. 研究開発成果について

- 特許や論文、学会発表、広報等の取り組み

学会発表

発表年月日	発表機関名	発表題目	会合名	発表形式
2021年3月4日	福岡大学	4,5族遷移金属化合物による固体高分子形燃料電池の非白金カソード触媒	第5回 構造ナノ化学研究会	講演
2021年3月16日	福岡大学	炭酸ジルコニウムで架橋されたポリビニルアルコールを用いて調製した固体高分子形燃料電池のカソード触媒	第127回触媒討論会	ポスター発表
2021年3月20日	大阪大学	放射線を用いたカーボン担持SnO ₂ ナノ粒子の合成	日本化学会第101春季年会	口頭発表
2021年3月23日	千葉大学・量研機構	金属ドーパTiO ₂ 単結晶電極上の酸化還元反応の活性化因子	電気化学会第88回大会	口頭発表
2021年11月14日	高知工科大学	球状SnO ₂ 多孔体の単工程ソルボサーマル合成	2021年日本化学会中国四国支部大会	ポスター発表
2021年12月7日	量研機構	量子ビームを利用した金属酸化物系触媒の開発	QST高崎サイエンスフェスタ2021	ポスター発表
2021年12月14日	福岡大学	Developments of Carbon-supported Zirconia Catalysts as Non-platinum Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells	MRM2021 Materials Research Meeting	ポスター発表
2022年3月16日	千葉大学・量研機構	PdドーパTiO ₂ 単結晶電極上におけるORR活性化因子	電気化学会第89回大会	口頭発表
2022年3月18日	高知工科大学	SnO ₂ 系複合材料の単工程ソルボサーマル合成とその物性評価	化学工学会第87年会	ポスター発表
2022年7月2日	大分大学	パラジウム添加酸化チタンの作製と酸素飽和硫酸水溶液中でのOCV評価	第59回化学関連支部合同九州大会	ポスター発表

4. 今後の見通しについて

事業化検討まで進んでいない。関心表明をもつ企業との将来的な協業を検討している。

	2024年度	2025年度	2026年度	2027年度	2028年度	2029年度	2030年度	2031年度	2032年度
TiO ₂ , ZrO ₂ ナノ薄膜 A社	最終目標		事業化検討 →	信頼性・寿命評価 →	量産プロセス開発 →	認証 →		各材料の事業化 ↑	高性能・安全製品の事業化
カーボン利用触媒 B社					↓ 実用化検討				
カーボンフリー触媒 C社								事業化検討 →	
カーボンナチューブ D社									
電子線照射技術 E社									