

発表No. A-64

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・先端計測と理論解析による触媒能発現機構の解明

発表者：富中 悟史（物質・材料研究機構）

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立大学法人東京大学

株式会社日産アーク

国立大学法人山形大学（再委託）

2022年7月29日

連絡先：

富中悟史

物質・材料研究機構

TOMINAKA.Satoshi@nims.go.jp

1. 期間

開始 : 2020年8月

終了 : 2022年6月

2. 最終目標

科学に基づいてUniversal scalingを脱した触媒を設計し、Pt触媒では到達不可能な超高電位域で活性を有する酸素還元触媒を提案し、PEFC性能を不連続に向上させる基盤を形成すること

3. 成果・進捗概要

酸化ジルコニウム系触媒について、以下の事実が分かった。

- ・ 窒素ドーピングによる酸素空孔がORR電流の観測には重要
- ・ 酸素空孔は活性サイトではない
- ・ 欠陥準位を介した電子移動がORR電流の観測に繋がった可能性

1. 事業の位置付け・必要性

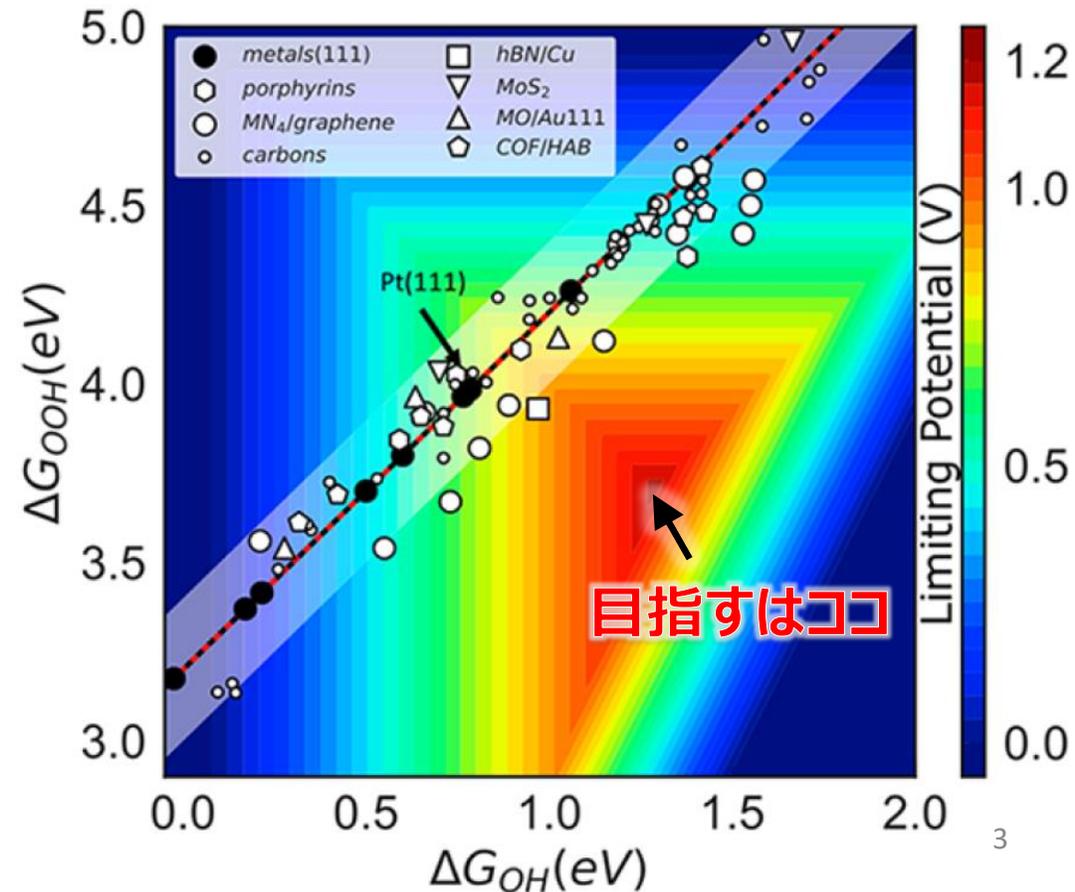
Pt触媒を遥かに超える触媒は全く異なる指導原理が必須

- 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]

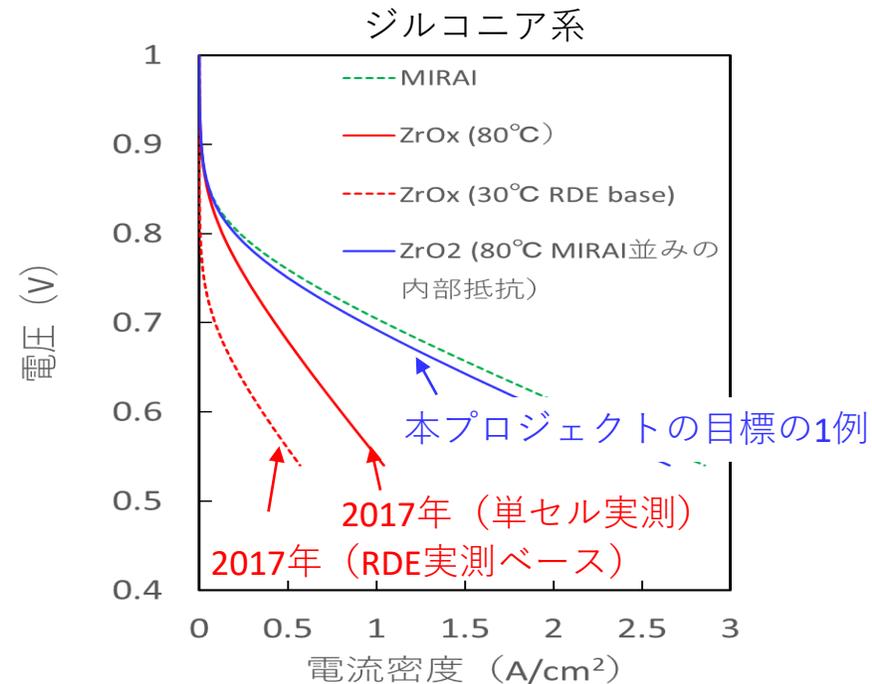
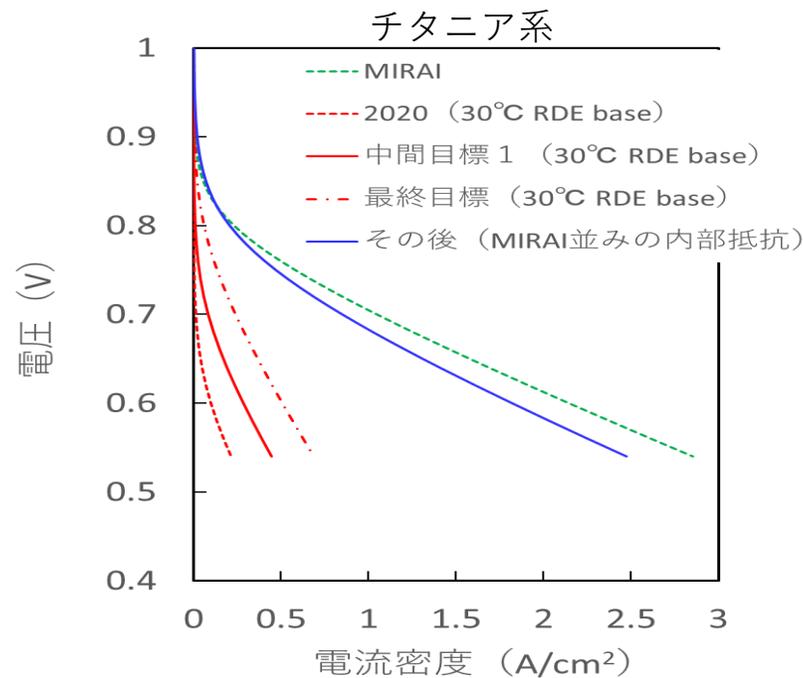


[1] Kulkarni, et al. (2018). *Chemical Reviews* (Vol. 118, Issue 5, pp. 2302–2312).

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

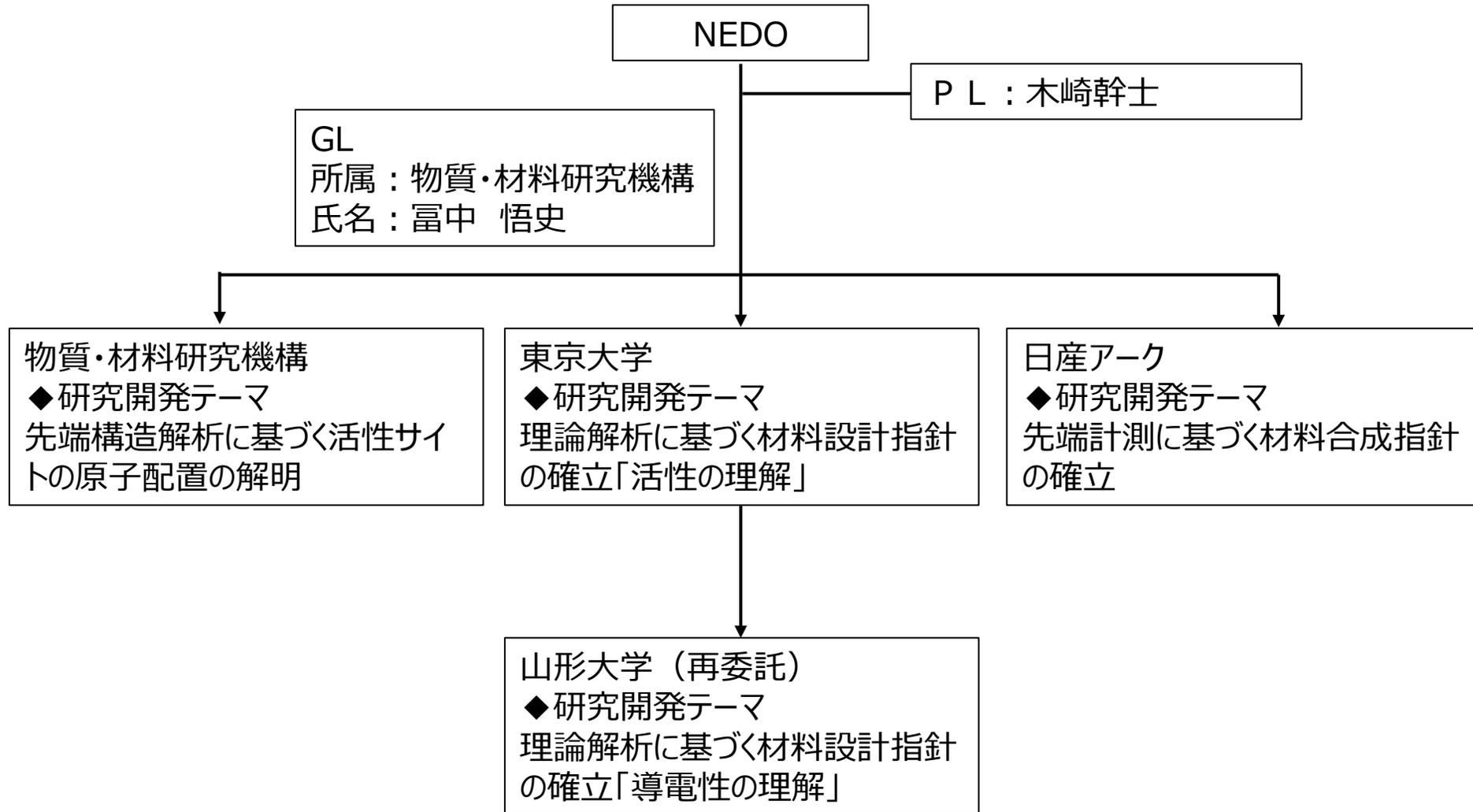
既存データから発電性能を予測し、研究の大きな方向性を設定

- ① US脱却の証明 = 超高電位のORR（Ptを超える可能性の証明）
- ② 界面抵抗の減少による大電流化（実セルでの性能を引き出す）



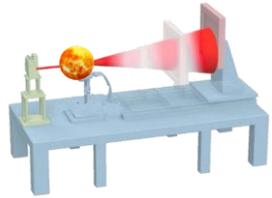
耐久性のある酸化物で性能を上げていく基盤が重要であり、
将来の産業界ニーズを生み出す。

2. 研究開発マネジメントについて：実施体制



2. 研究開発マネジメントについて：実施体制（酸化物プロジェクト全体における位置づけ）

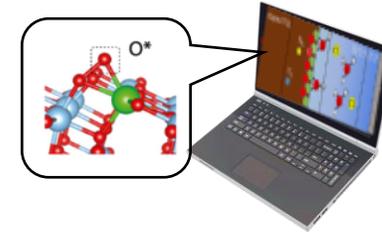
先端計測



放射光と独自の解析技術

- ✓ 物質・材料研究機構
- ✓ 日産アーク

理論予測



スパコンと独自の計算技術

- ✓ 東京大学
- ✓ 山形大学

何をどうすれば性能が上がるのかを理解

設計・合成指針



合成
研究グループ①
代表：福岡大学

合成サンプルの
再度解析へ



機能評価
研究グループ②
代表：横浜国立大学

我が国が誇る最先端計測と理論解析を連携し、サイエンスに根差した触媒設計を可能にし、理想的な触媒活性サイトの実現に繋げる。

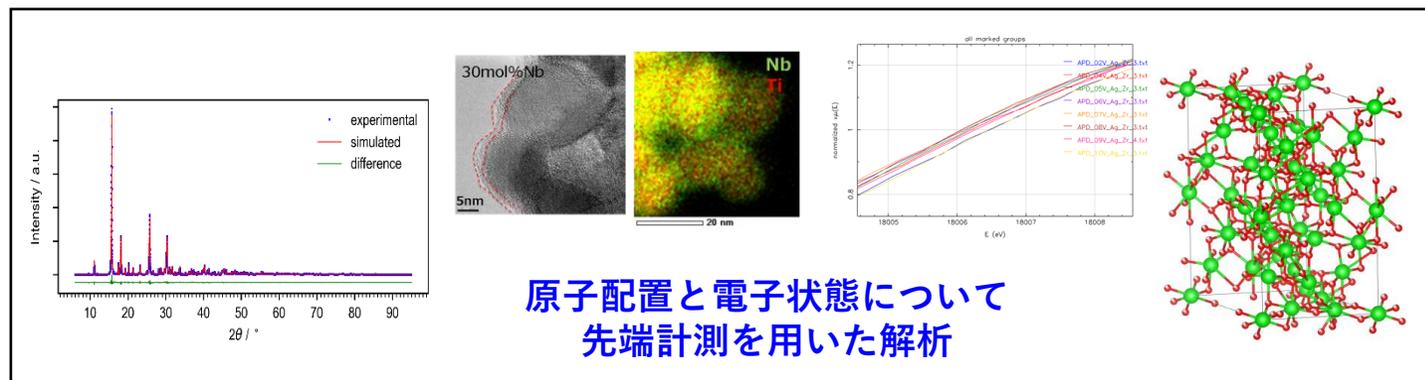
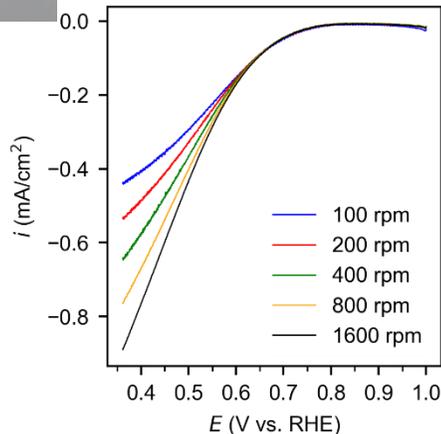
2. 研究開発マネジメントについて：本事業の目標と連携

- 多様な酸化物触媒の中で何をどうするか？
- 過去の知見が比較的多い**酸化ジルコニウム系**に焦点を当て、実験と理論の両方から深く理解を目指す

サンプル合成



酸素還元活性評価

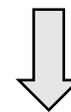


原子配置と電子状態について
先端計測を用いた解析

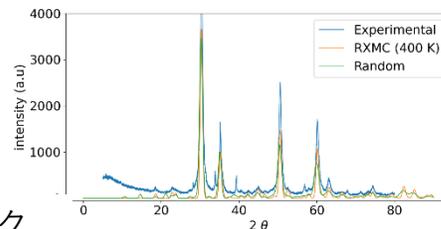


比較

計算モデル

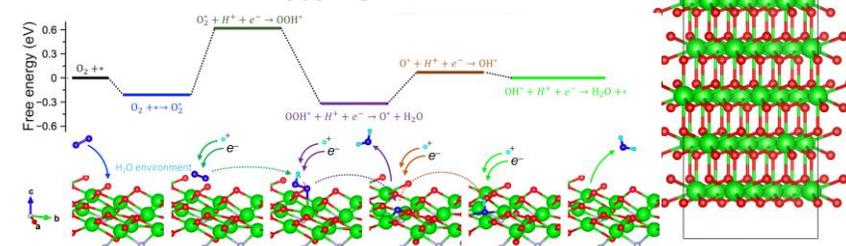


計測データのシミュレーション



フィードバック

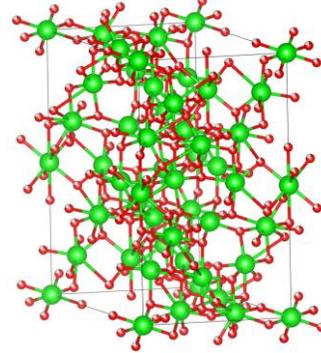
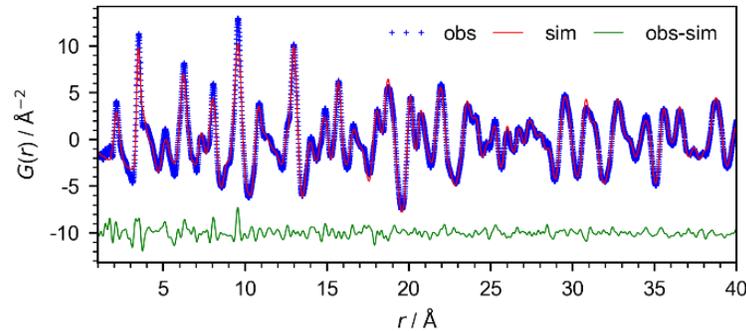
活性予測



3. 研究開発成果について：ジルコニアへの窒素ドーピング効果の理解

高純度の原料錯体の合成を行い、数百のサンプルのORR特定と構造の特徴を解析

放射光PDF解析



Bevanクラスター構造 (Zr₇O₁₂ユニット) を有する構造が活性発現には必要

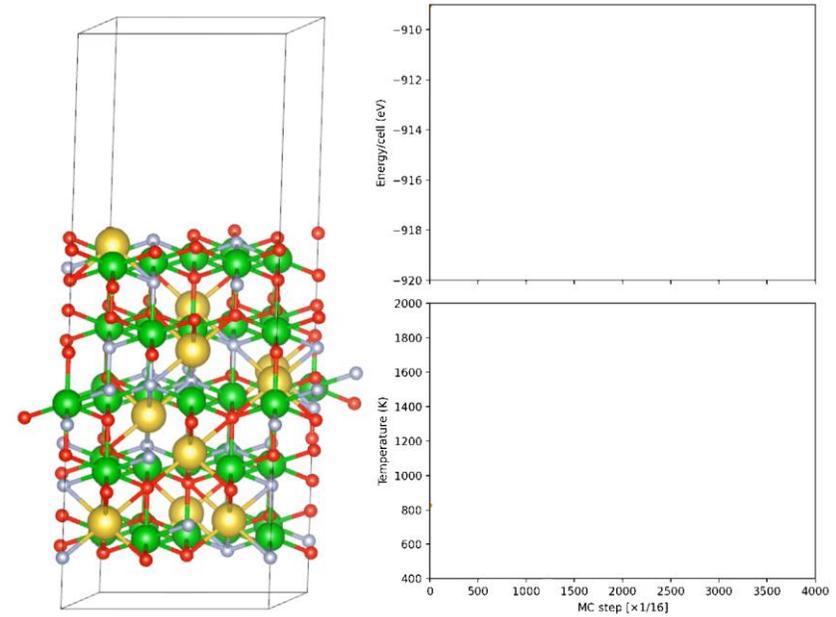
酸素空孔が安定な構造だとORRが観測

窒素がない場合は粉体では観測されない

To be submitted

実験研究：NIMS

Zr₇O₈N₄ (β相) 表面



最表面にはNは出にくいですが酸素空孔は全体に均一に分布していると予測

安定な酸素空孔サイトが表面に存在するためにNドーピングが必要な可能性

計算研究：山形大

3. 研究開発成果について：酸素空孔の影響の理論的理解

複数の表面を活性を予測

(a) $m\text{ZrO}_2(\bar{1}11)$, $m\text{ZrO}_2(\bar{1}01)$, $m\text{ZrO}_2(110)$

(b) $t\text{ZrO}_2(101)$

(c) 酸窒化物表面（仮想実験結果の反映）

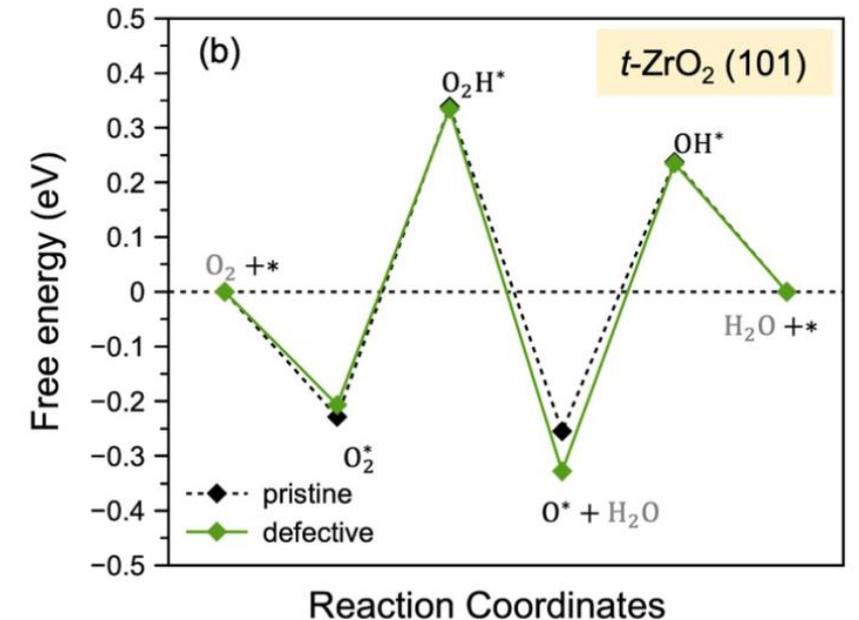
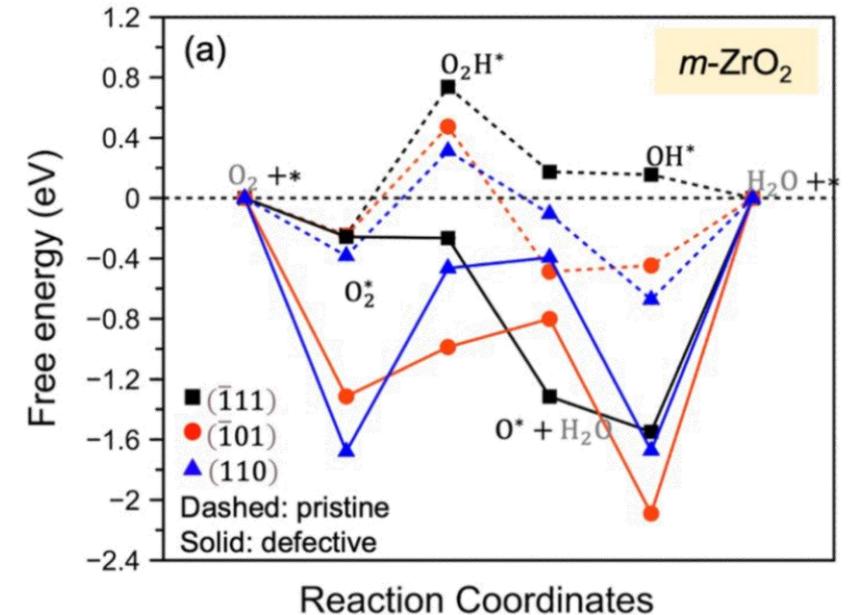


- モノクリニック相は欠陥が無い方が高活性
- テトラゴナル相は欠陥の影響はほとんど無い

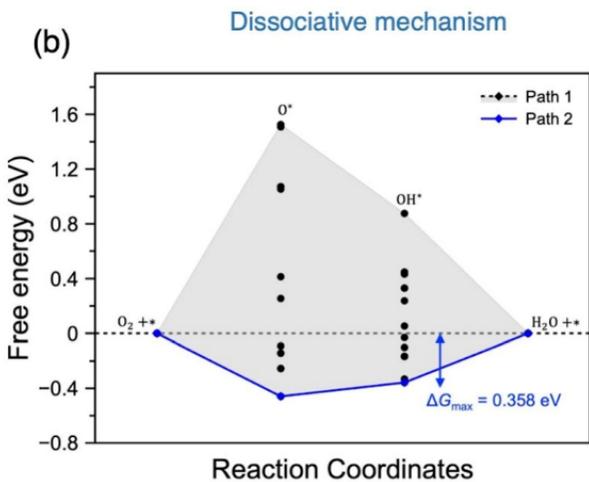
酸素空孔は活性サイトではないのでは？



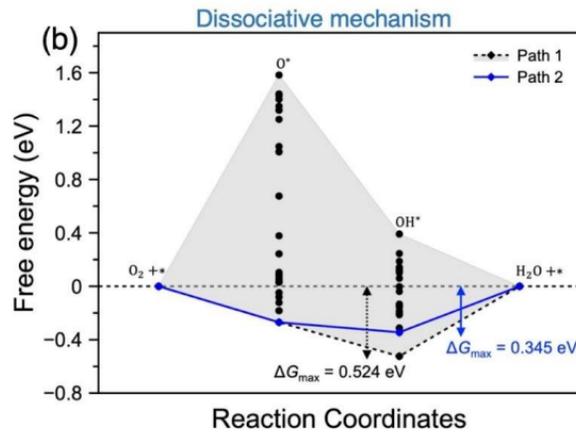
さらに実験の模倣性を高めるために
吸着サイトの網羅的探索へ展開



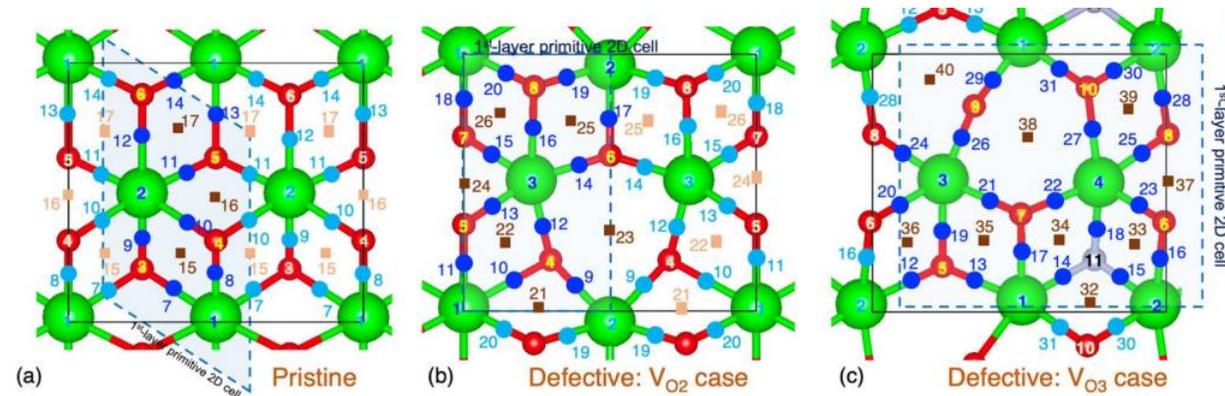
3. 研究開発成果について：酸素空孔の影響の理論的理解（網羅的探索）



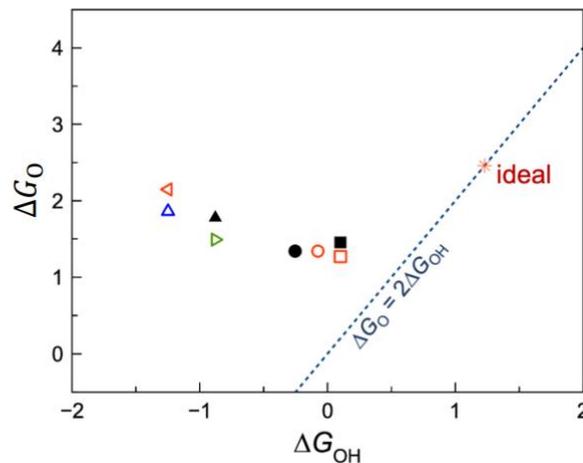
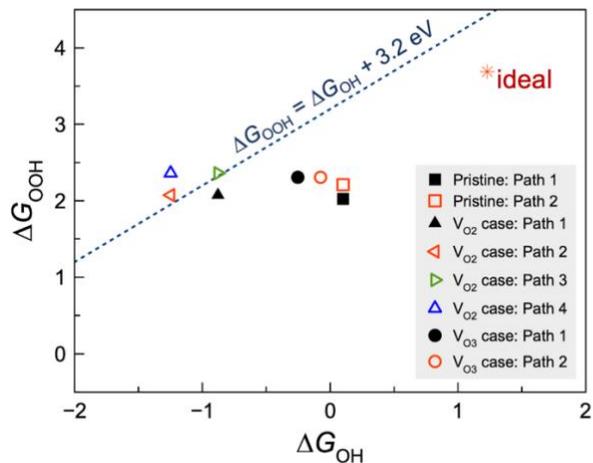
欠陥なしの $t\text{-ZrO}_2(101)$



欠陥ありの $t\text{-ZrO}_2(101)$
 V_{O3} サイト上



- 欠陥分布や吸着サイトをしらみつぶしに探索（富岳時代の計算科学）
- 不均一性を陽に考慮した計算が可能に（酸化物触媒予測の新展開）



実験の模倣性を高めた本手法を実験データと組み合わせることにより、信頼性の高い予測

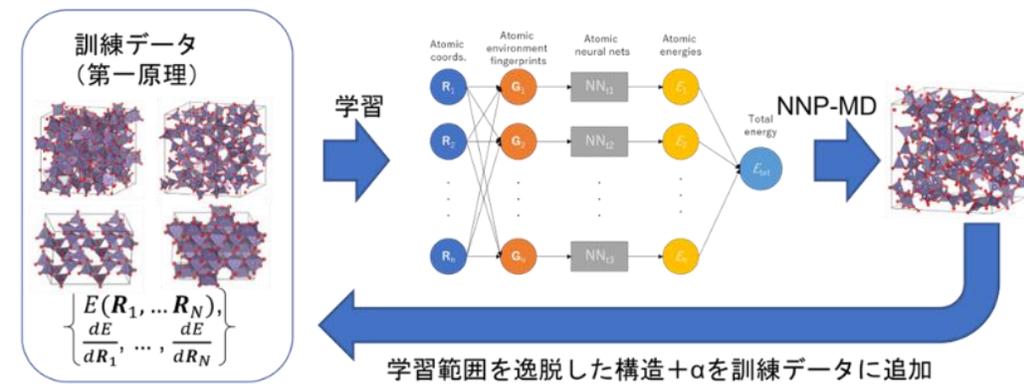
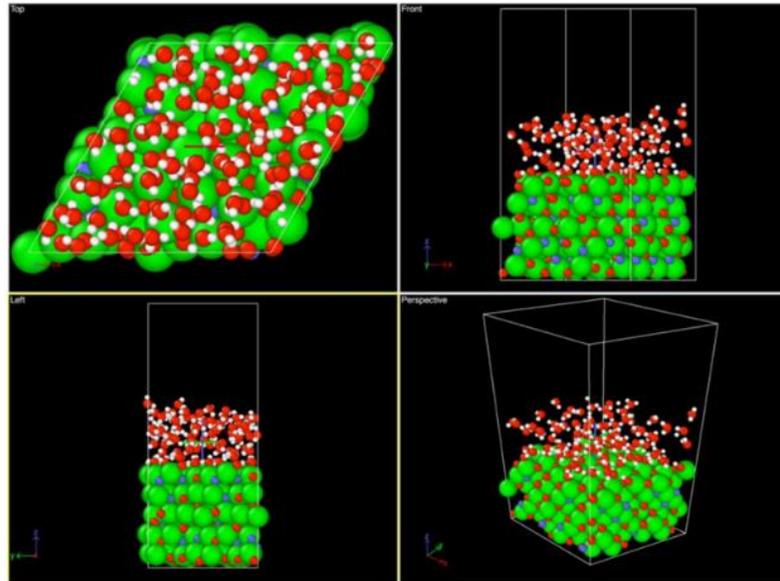
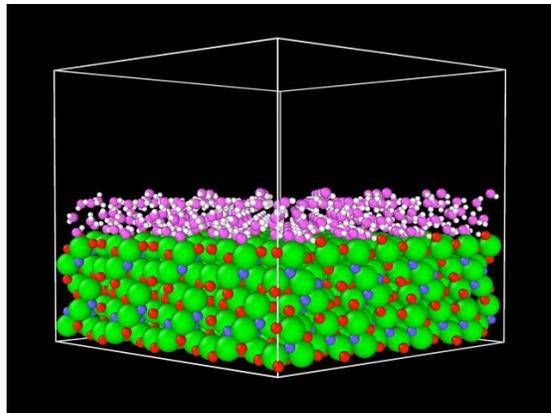
3. 研究開発成果について：表面吸着水の理論予測

微視的な視点での材料の理解は 表面の吸着水などの反応場の理解へも拡大

酸化物表面の水の機械学習MD

(111) surface in cubic fluorite setting

水の吸着の影響など、探索範囲を拡大して検討



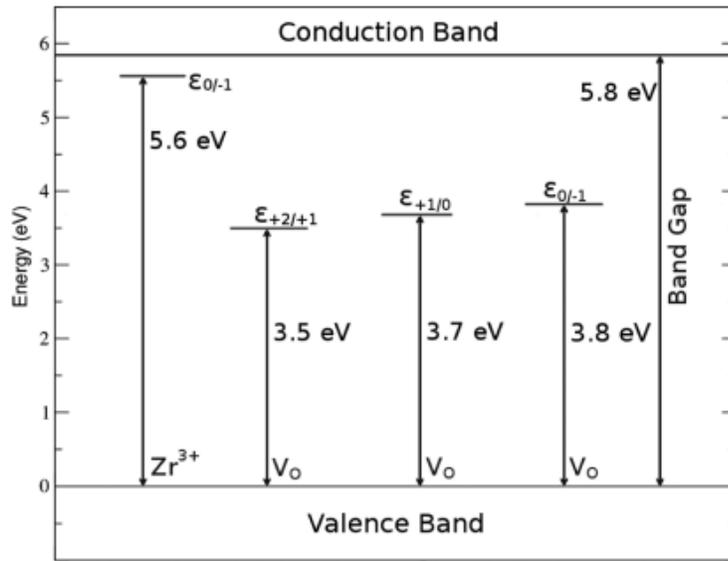
γ 相表面スラブモデルの最安定配置の上に水を配置し、分布、およびダイナミクスを解析

モデルサイズ： $20 \times \text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$
81 H_2O

計算時間： 10 ns

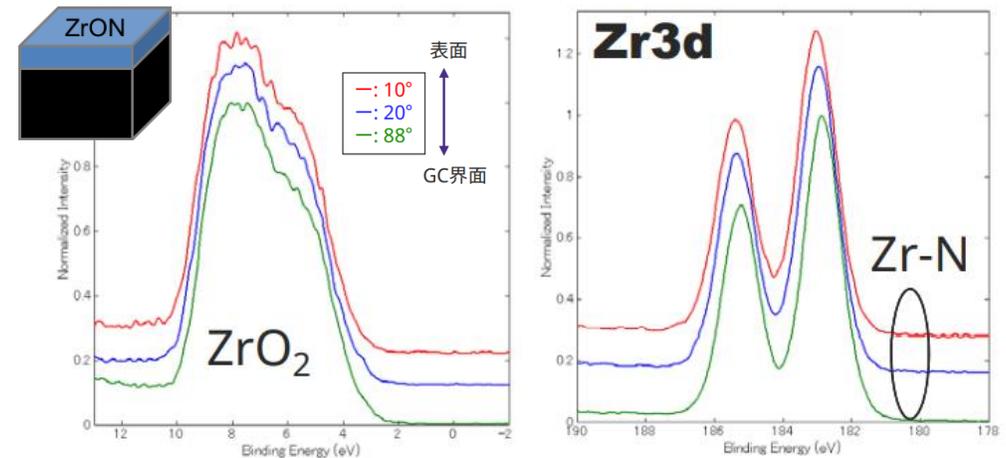
3. 研究開発成果について：欠陥準位と導電性の理解

実験研究：NIMS、日産アーク、横浜国立大学



Chem. Mater. 2013, 25, 2243–2253

我々の材料もVoを有するテトラゴナル相の内核PESの位置[1]にデータがみられ、僅かだが、フェルミ近傍に準位が観測された。 [1] Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21, 17613



ジルコニア表面では固体の欠損由来の余剰電子を受け取って酸素分子が吸着することが知られている



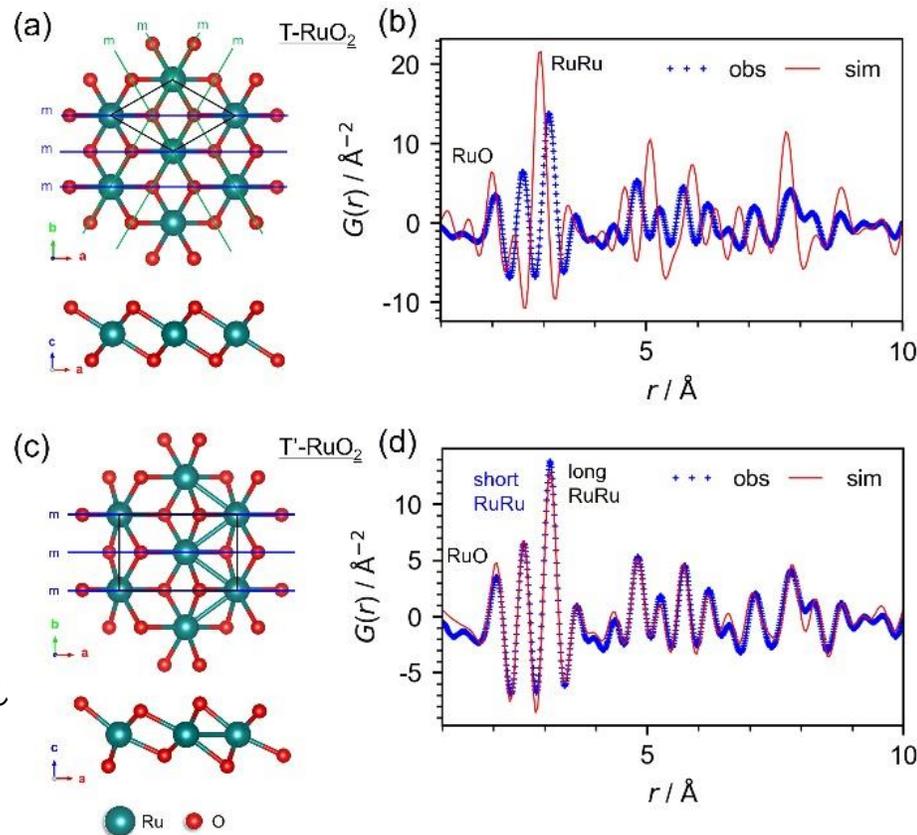
不定比性や構造の乱れに起因する準位を介した電子移動が酸素還元電流の観測に繋がった可能性を示唆

観測電流は、「活性サイト(質と量)」、「電子移動(電気抵抗)」に依存

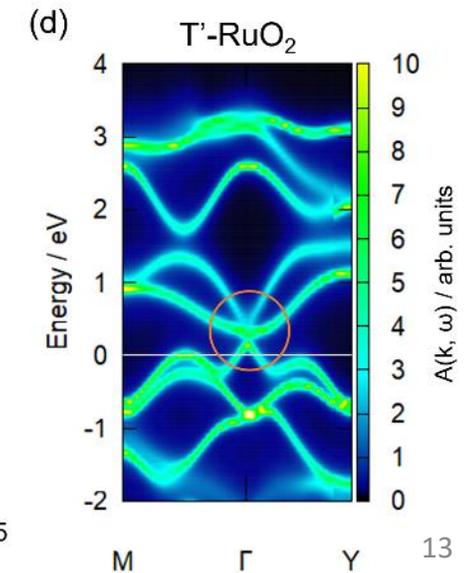
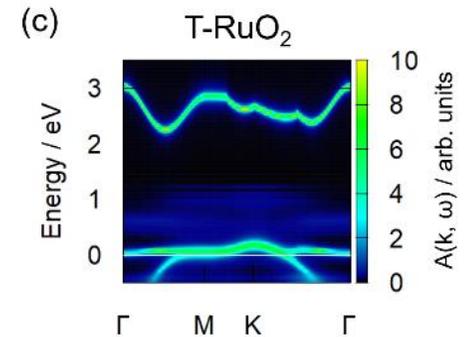
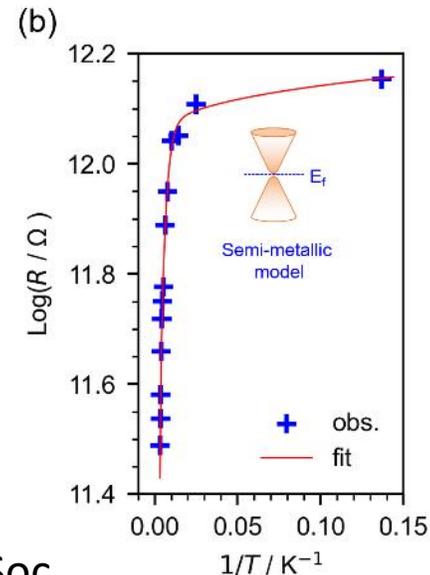
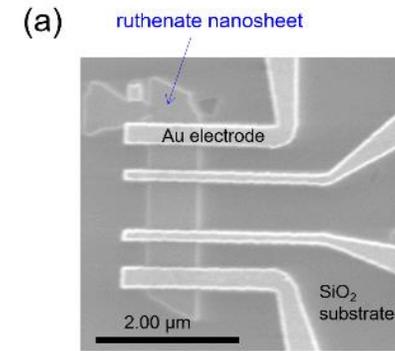
3. 研究開発成果について：欠陥以外の導電性付与の可能性

対称性の変化によって金属的な伝導性が得られることを
酸化物ナノシートで世界で初めて解明

高度な物質設計による導電性確保の足掛かり



グラフェンの



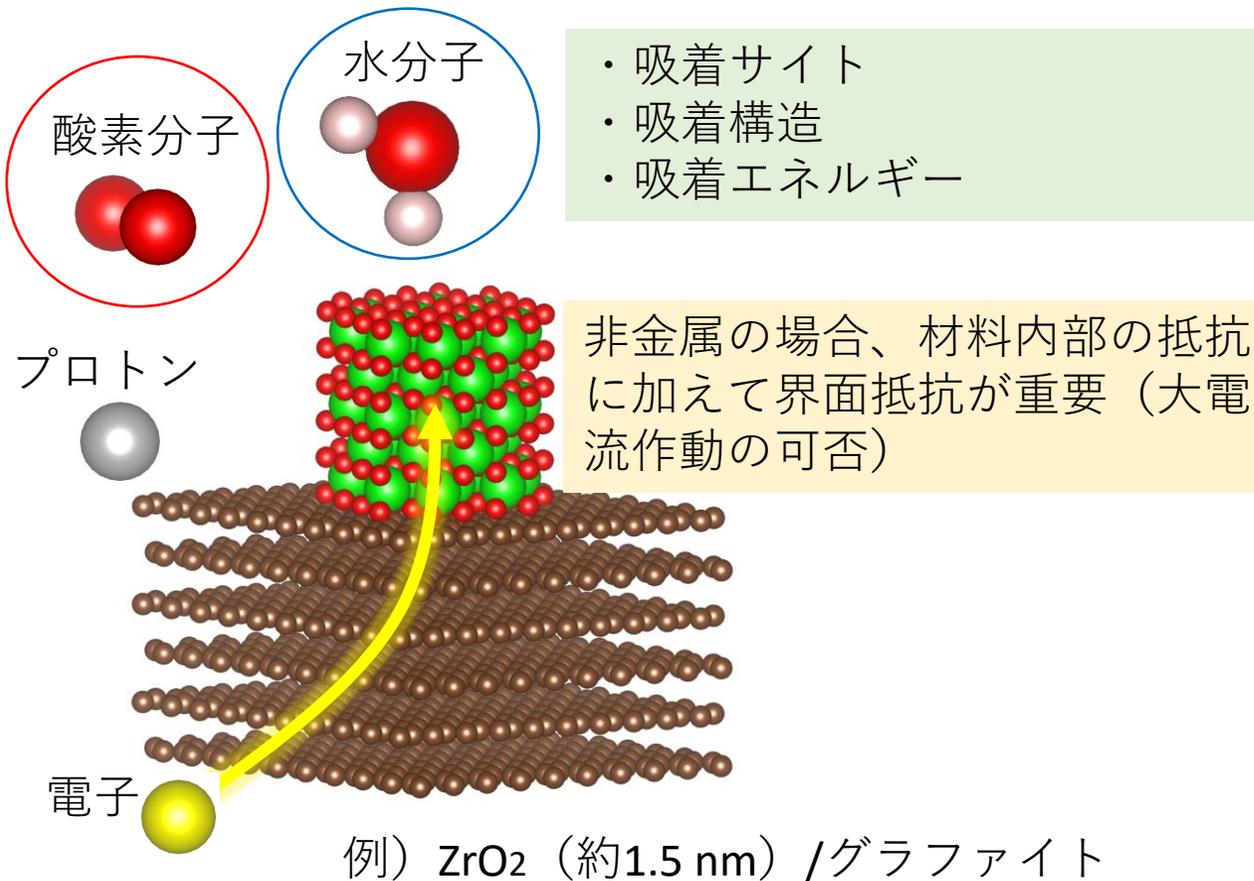
対称性の破れ

4. 今後の見通しについて：非白金触媒の基礎科学の重要性

非白金触媒共通の科学的な課題



非白金での反応過程の理解

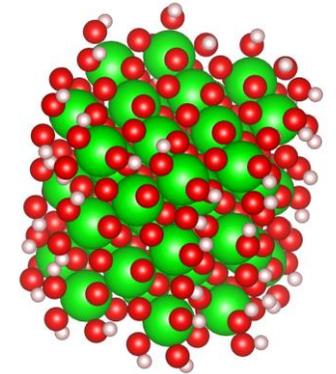


酸化物触媒の科学的な課題

耐酸性酸化物を基軸としているため、M-O結合が強い（ H_2O の吸着が強い）

遷移金属サイトはカチオン（電荷不足）であり、中性状態で表面はOH-アニオンが安定。

研究アプローチとしては
共通課題の範囲



バルクの結晶としての電気抵抗は金属に比べて大きい（半導体、絶縁体）

触媒のサイズ (<2nm) であれば、担体との界面ポテンシャルの影響を強く受け、バルクとは異なる組成や電子状態で安定（導電性、欠陥分布）

4. 今後の見通しについて：スケーリング則脱却のための材料の視点

先端計測と理論予測に基づく微視的な物質設計によって スケーリング則を脱する触媒を提案

