

【背景】(図A1)

- カソード触媒性能の向上が頭打ち、国際的な競争の激化
- 産業界ニーズを満たすには飛躍的性能向上が必要

【目標】

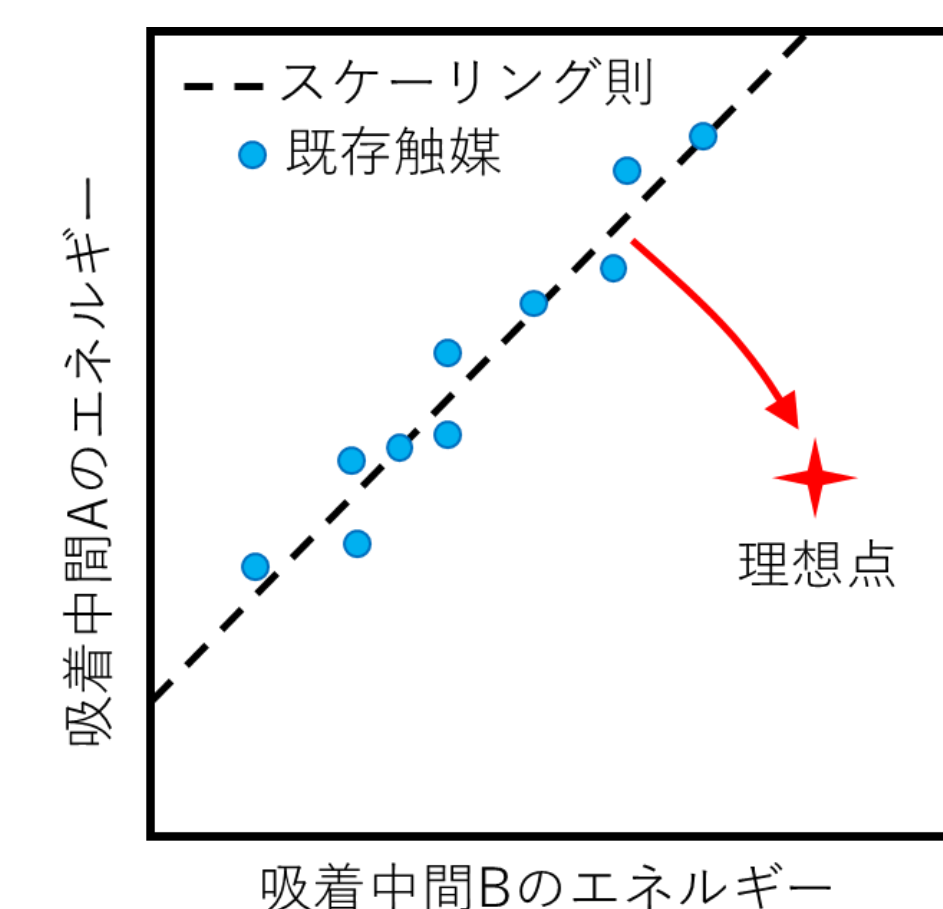
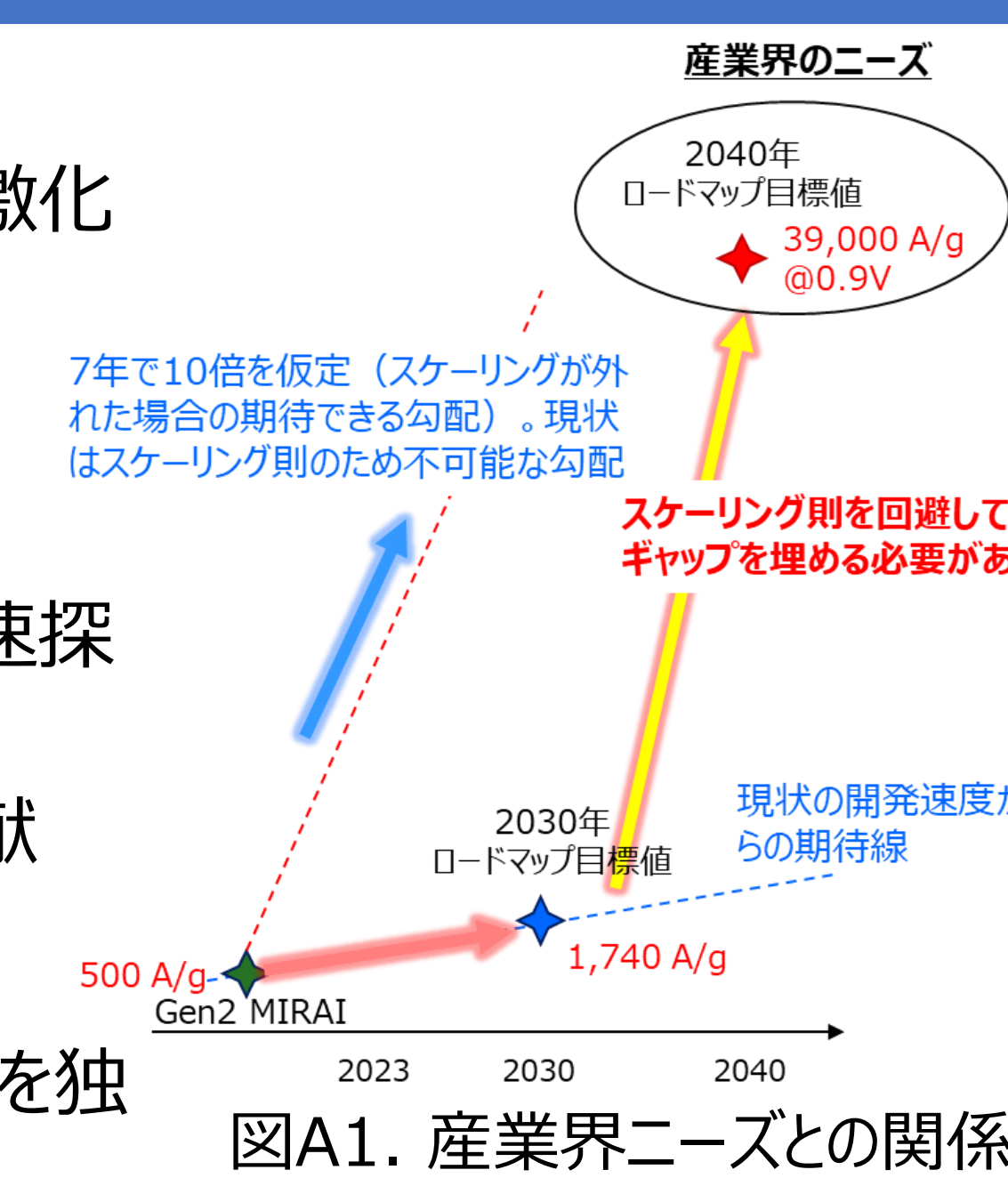
- スケーリング則を脱する材料の開発基盤を構築
- DX戦略に基づき計算機や自動実験などの材料の高速探索の基盤を構築
- 2040年頃の燃料電池に利用可能な触媒開発に貢献

【スケーリング則による制約】(図A2)

- ORR中間体がいずれも含酸素種であり、吸着安定性を独立には変えられないため、理想的な活性が得られない。
- 既存の触媒は理想点に達しない

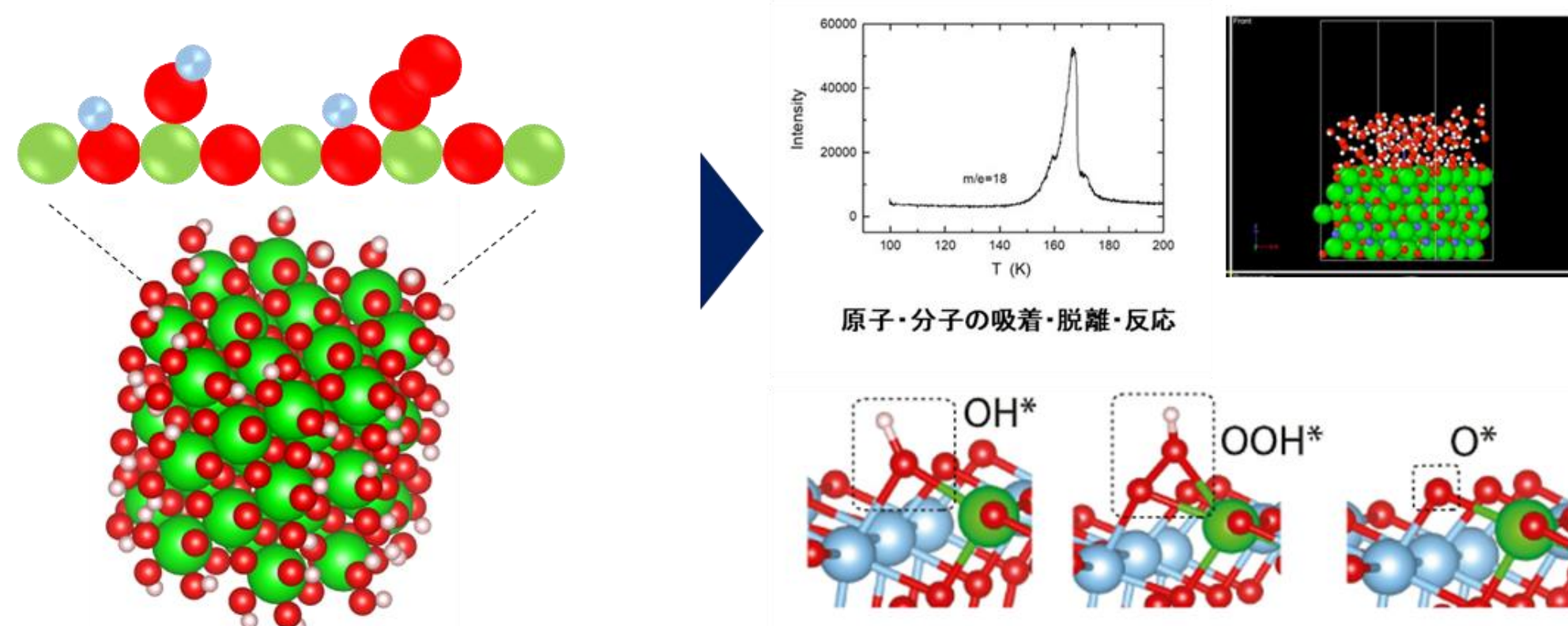
【本事業の概要】(図A3)

- 実験と計算データの比較を通じて、計算予測精度の向上と表面現象の理解の深化
- 原子・分子レベルの触媒設計の基盤を構築し産業界の開発に貢献
- 酸化物の表面の多様性を用いてスケーリング則を脱する触媒の研究とORR触媒全体に対する波及効果



スケーリング則を脱するには原子・分子レベルの理解が必要

計算と実験のデータ比較

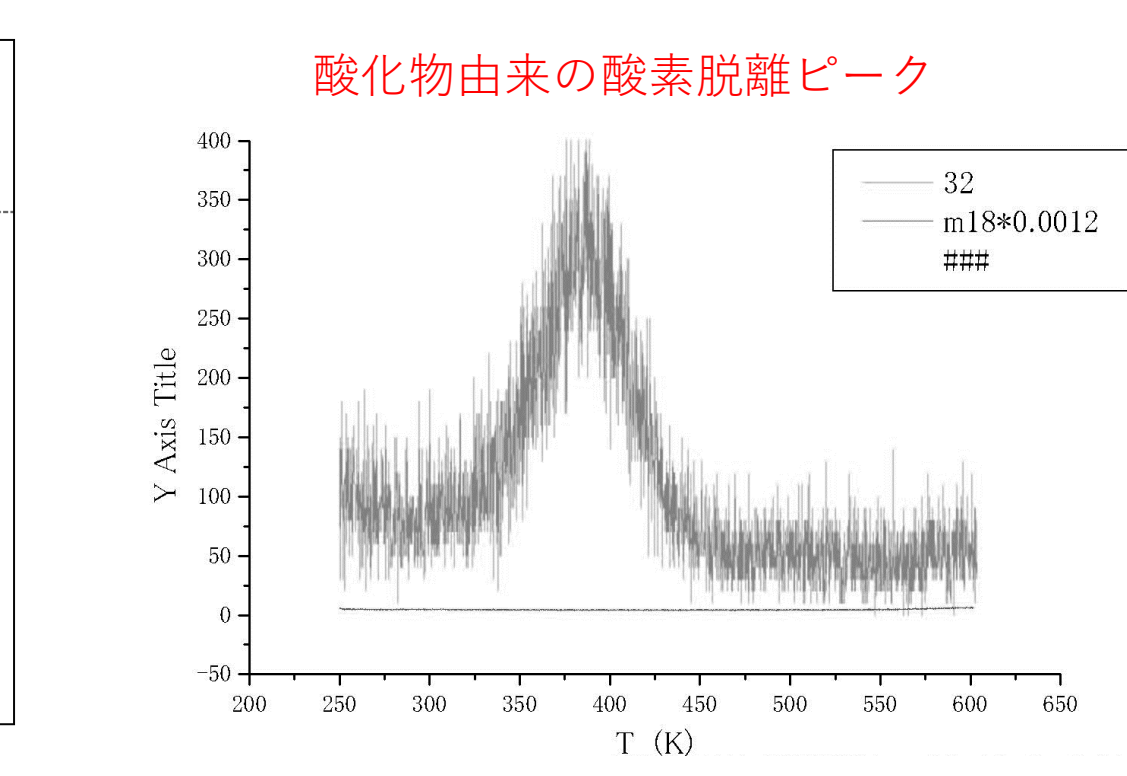
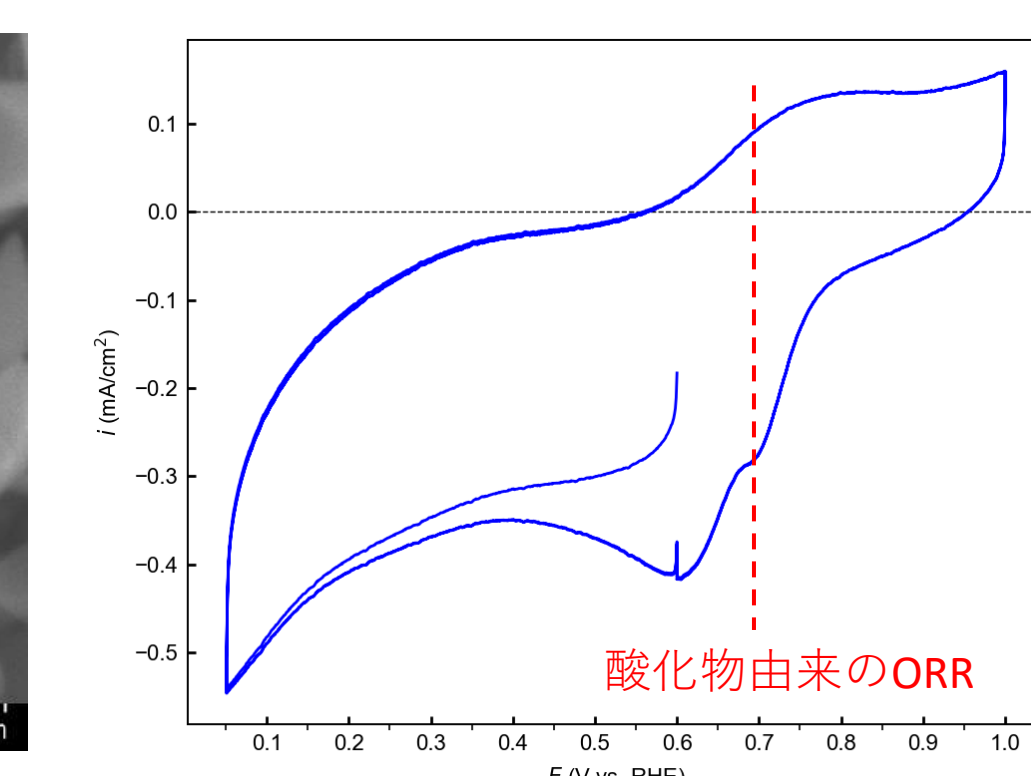
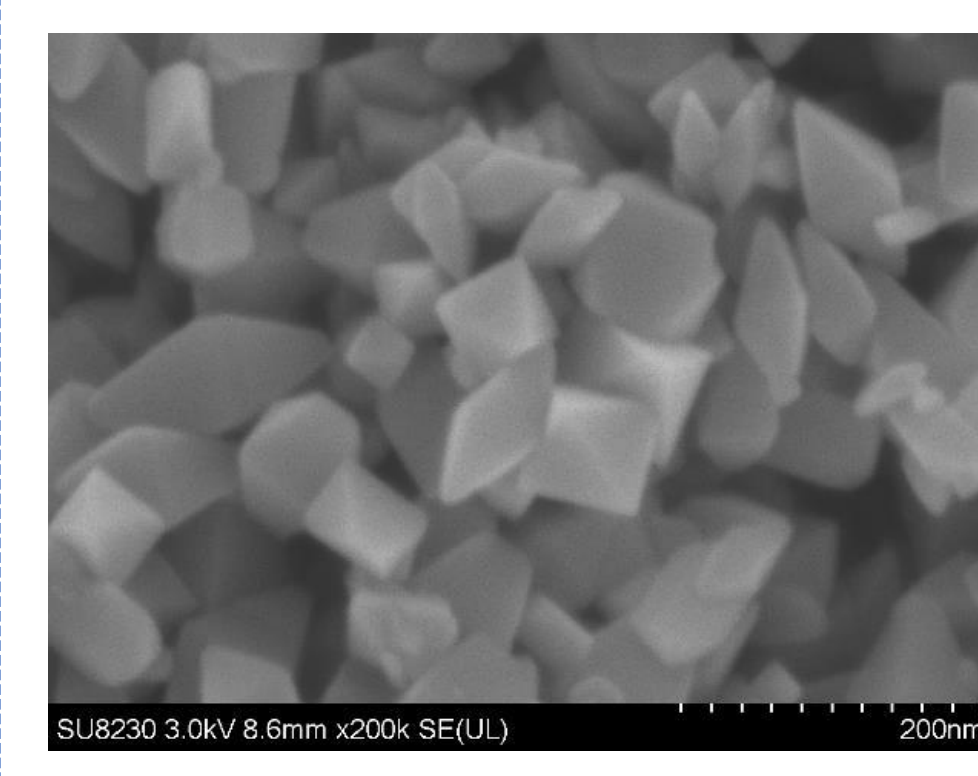


【研究項目1】材料科学に基づく酸化物触媒の理解

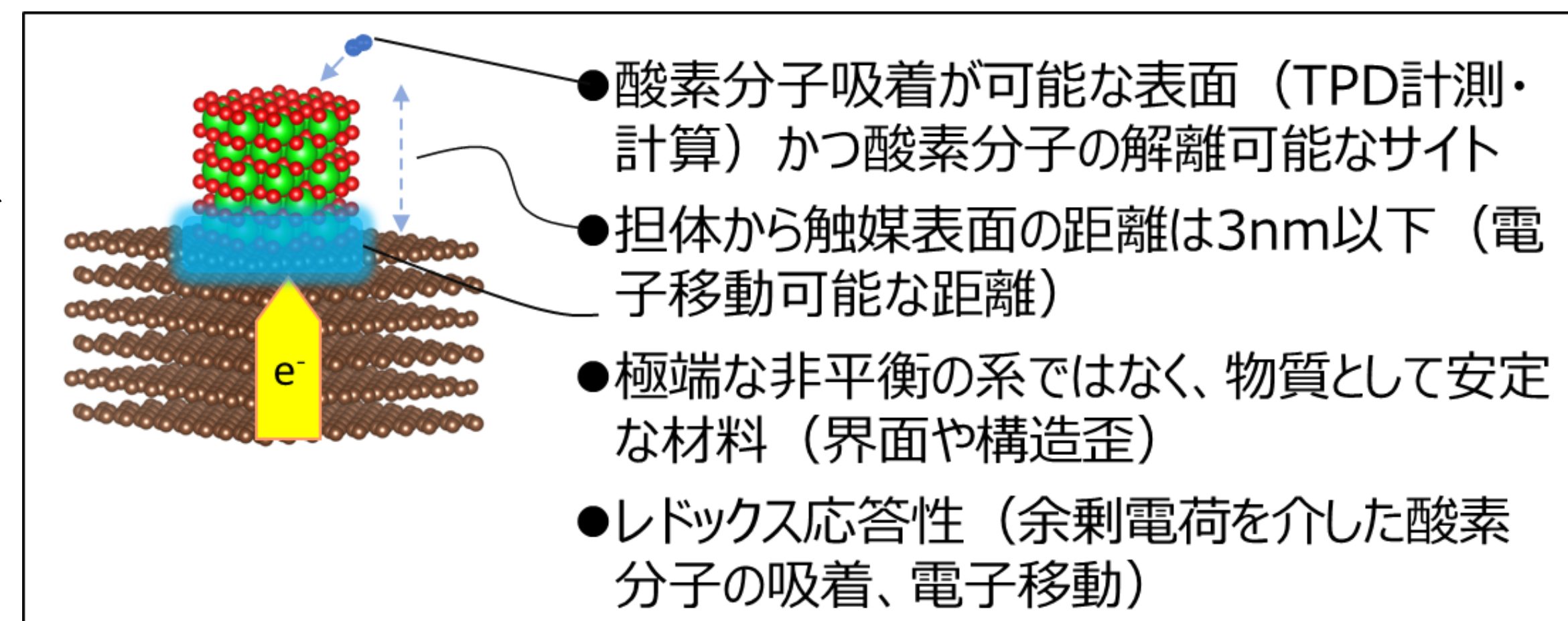
- 精密な合成技術を駆使して原子間距離や添加元素の異なる酸化物を合成
- 吸着酸素分子や水分子の昇温脱離 (TPD) 実験から脱離温度から吸着エネルギーを求める
- 実験データをもとに、吸着酸素分子、解離吸着酸素、水などの脱離エネルギーと原子配置の関係を議論し、計算との比較へと繋げる

【現状と成果】

- 東京大学の理論予測に従った表面を有する試料の合成 (図B1)
- 酸化物由来のORRを安定して計測する手法の開発 (図B2)
- 条件を変えて合成したサンプルのTPDデータの収集 (図B3)
- データ科学による解析のためのデータ収集を展開



理想的な触媒の絵姿を明瞭化していく

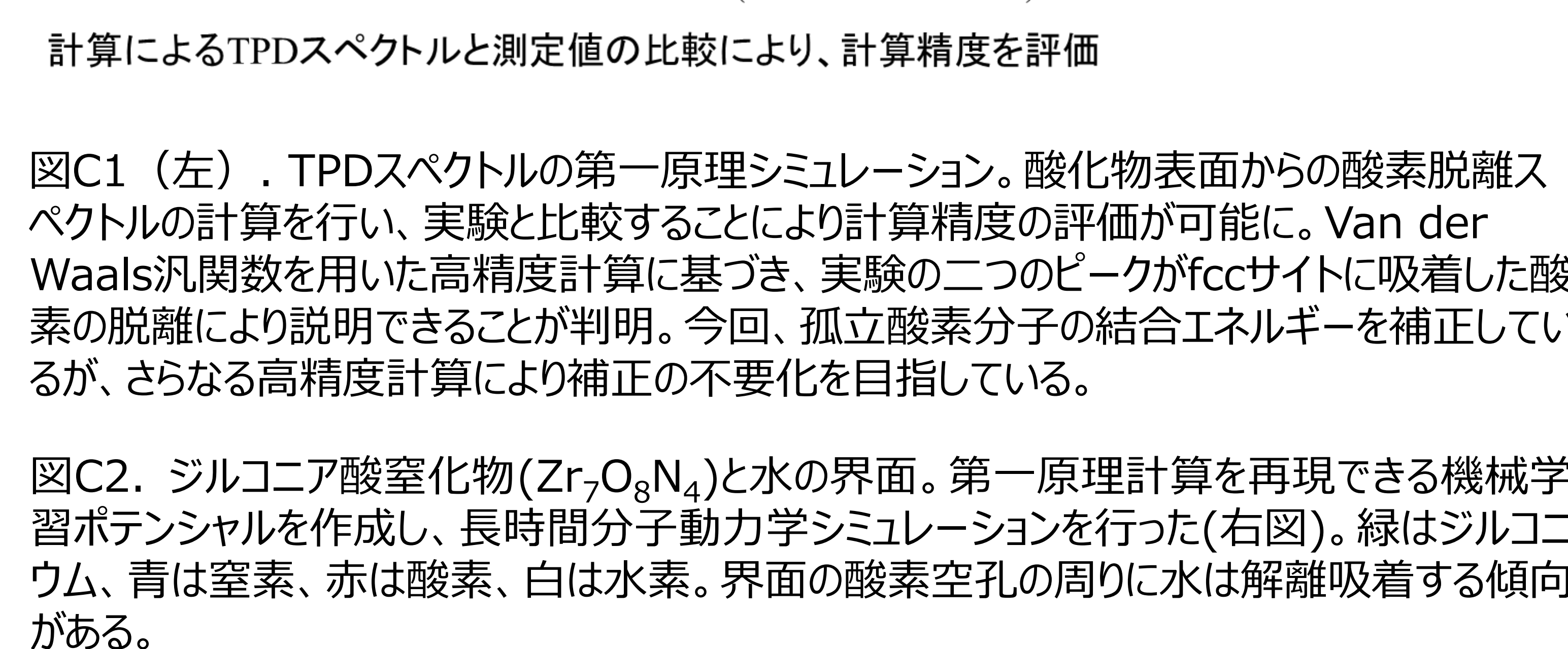
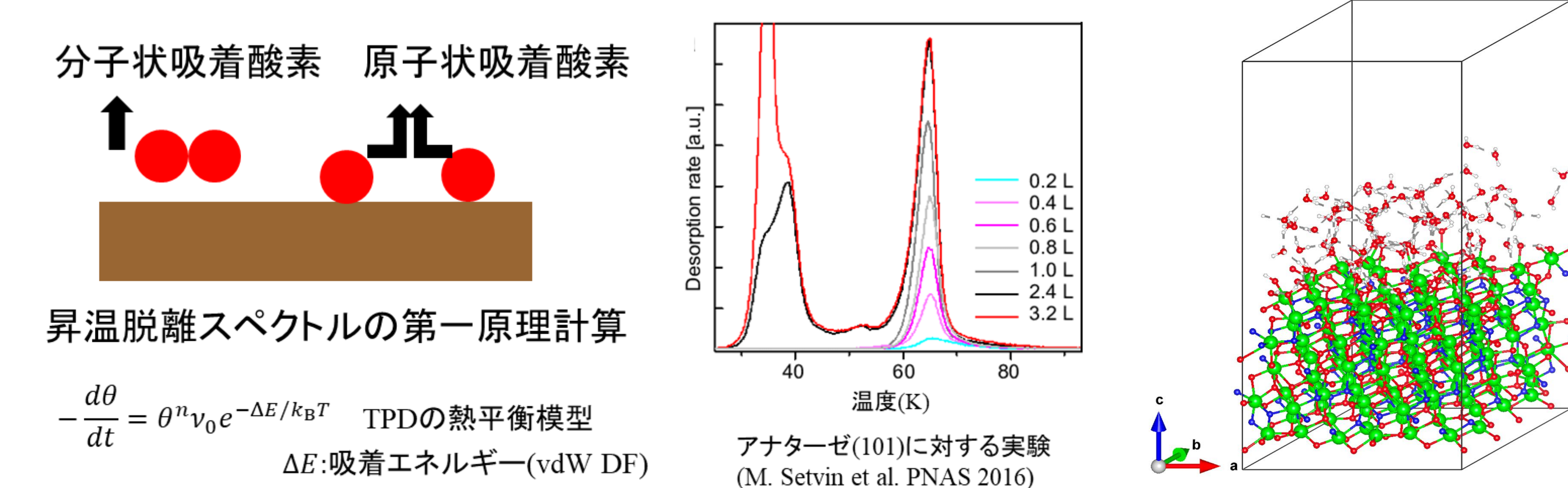


【研究項目2】計算化学による酸化物触媒の理解

- ジルコニウム酸窒化物表面の計算模型 ( $Zr_7O_8N_4$ ) を、第一原理計算から作成
- 表面に吸着させた酸素分子の昇温脱離 (TPD) スペクトルを予測
- 表面と水の界面構造モデルを作成し、水の影響を計算予測

【現状と成果】

- 得られた酸窒化物表面モデルに基づく酸素還元反応の計算から、活性の大きさが酸素空孔の有無にあまり依らないことがわかった。導電経路の確保の重要性が示唆された。
- アナターゼ  $TiO_2(101)$  面および Pt(111) 面で計算を行い、文献値 (図C1) と比較した。補正の導入の下、TPDスペクトルの予測できる程度に計算の信頼性があることが判明。
- 水との界面の第一原理分子動力学計算を行い、その結果を機械学習してニューラルネットワーク力場を作成し、ナノ秒スケールの分子動力学計算を行った (図C2)。
- 表面の酸素空孔付近に水は吸着するが空孔をふさぐことはなく、したがって水分子は酸素吸着を妨げないことが示唆された。



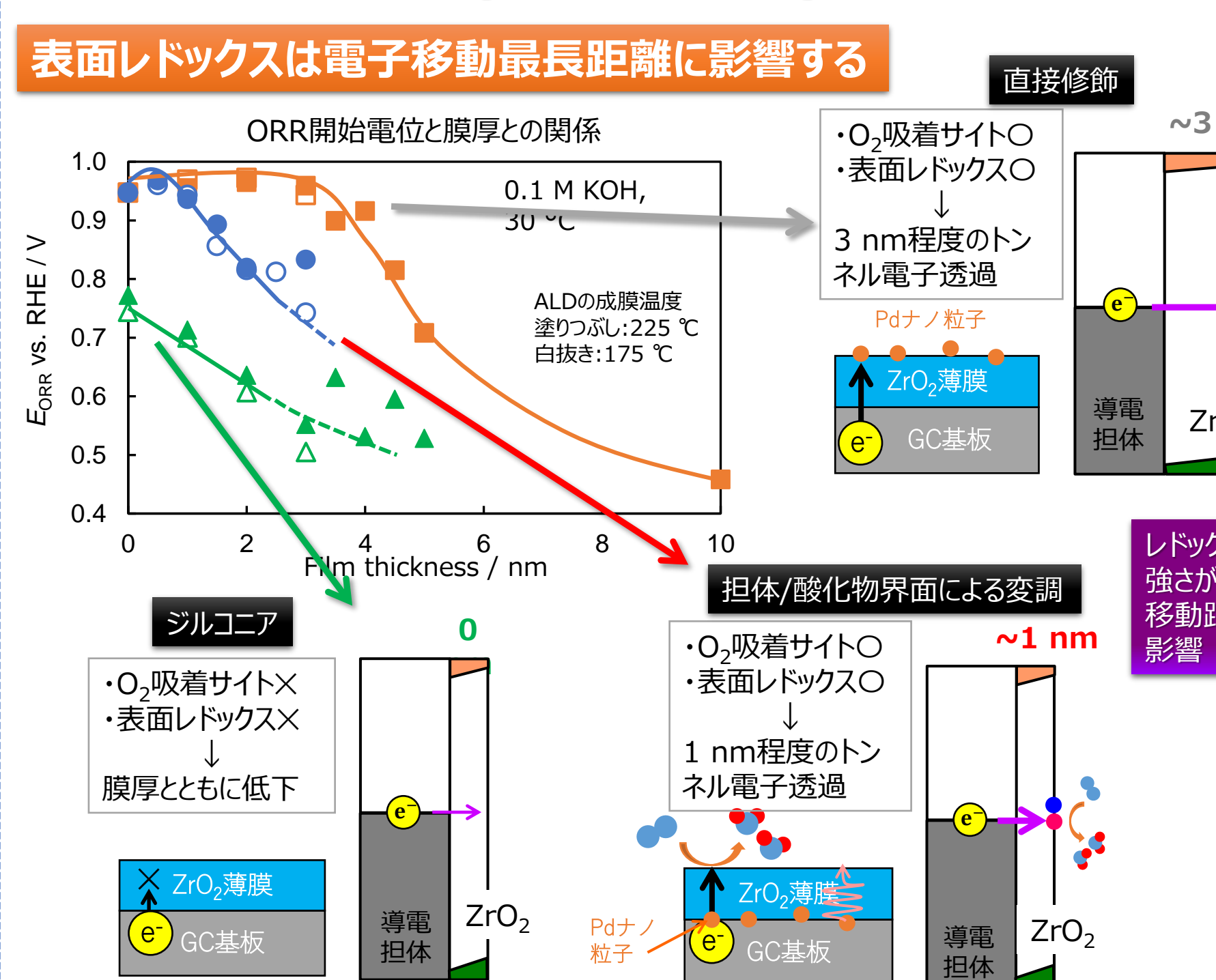
【研究項目3】電気化学に基づく酸化物触媒の理解

- Nドープ、酸素空孔や結晶状態を変化させたモデル電極を作製して、材料面からみたORRに伴う表面現象を理解するための本質因子を抽出する。
- 電気化学パラメータを検討し、酸化物触媒におけるORR支配因子を抽出、さらに貴金属触媒や他の非貴金属触媒も包含できる、ORRの表面現象の本質理解を進める。
- 酸化物触媒の活性化因子を決定し、理論チームが描いたORR機構と照らし合わせ、酸化物表面におけるORR反応機構の正確な描像を得る。さらに酸化物表面のORRにおける表面水分子の役割を解明する。

【現状と成果】

- ORRを材料側から理解するために必要な要因は、①  $O_2$  吸着能、② 表面レドックス能、③ バルク電子伝導性である。特に表面レドックス能がない、すなわち、表面が電気化学的な応答性を持たなければ、 $O_2$  吸着サイトがORR活性サイトとして機能しないことがわかった
- 表面レドックスを有するジルコニア薄膜では、3 nmの長距離電子移動が可能である。ジルコニアへの異元素ドーパや酸素空孔生成によるバルク電子伝導性の制御により、10 nm程度の長距離電子移動も可能であることがわかった
- 赤外スペクトルを用いて、吸着水の被覆率が高い結晶面ほどORR活性が高いことを明らかにした。ORRが起こらない高電位では、吸着水同士が弱く水素結合しているのに対し、ORRが起こる低電位では水素結合が切れた孤立水が存在する。以上より、孤立水の被覆率が高いほどORR活性が高いと考えられる

ORR活性サイトと電子伝導パスを切り分ける薄膜モデル電極の作製と評価 (横浜国立大学)



$TiO_2$  単結晶面上の吸着水とORR活性の相関 (千葉大学)

