

パネル討論会 「ZEROエミッションに向けて」
話題提供

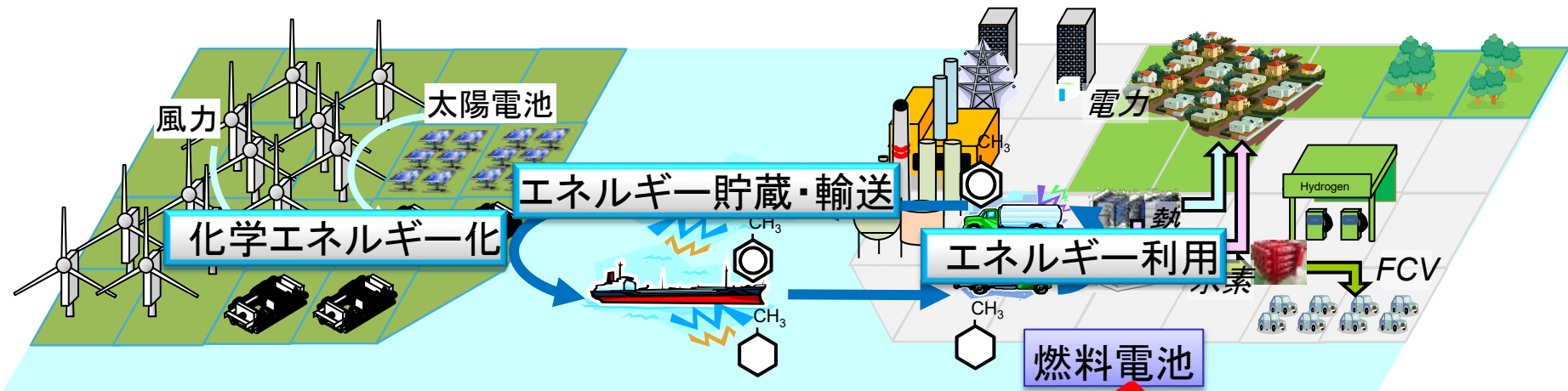
酸化物の多様性を活かした究極の 固体高分子形燃料電池用酸素還 元触媒を求めて！



先進化学エネルギー研究センター
特任教員(教授) 石原顕光



グリーン水素の高效率エネルギー利用



如何に高效率に、水素から電気エネルギーを取り出すか

↓

化学エネルギー⇒電気エネルギーの直接変換可能な
電気化学システム

↓

水素-酸素燃料電池(大気圧・25℃で理論効率83%)

実際の発電効率

PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell (固体高分子形燃料電池)



<https://toyota.jp/mirai/>



https://www.ace.or.jp/fc/lineup_0010.html



<https://global.toyota.jp/detail/15160323>



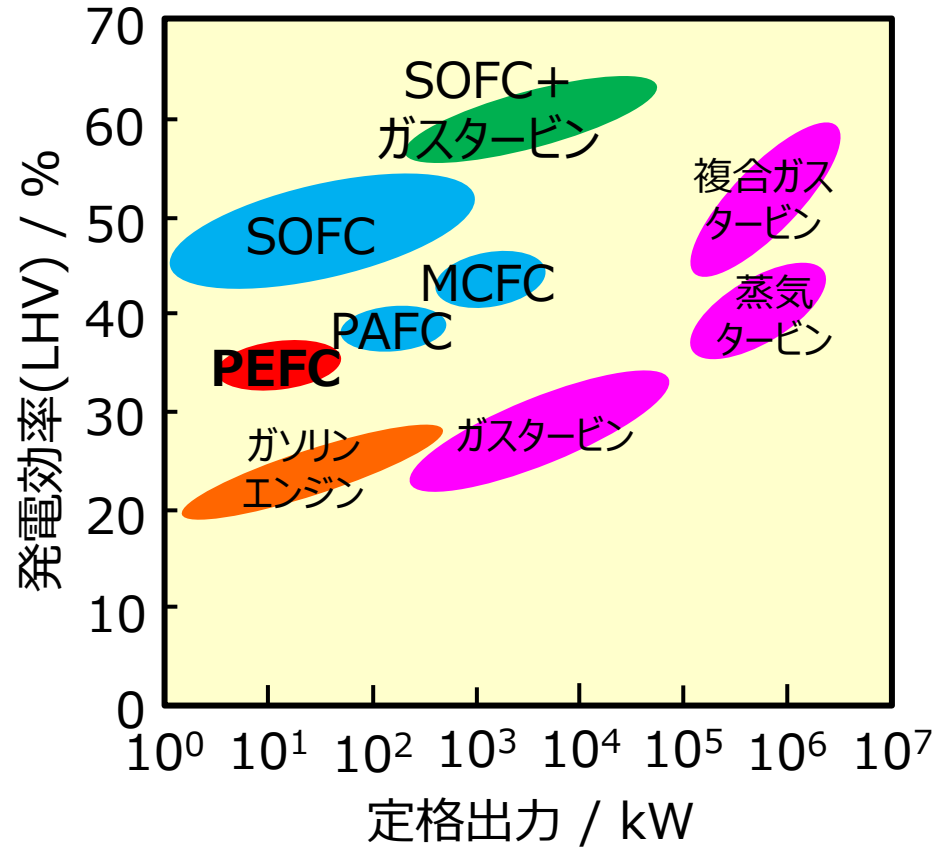
http://www.toyota-lf.com/products/detail/fuel_cell_lift/



<https://www.itmedia.co.jp/business/articles/2010/16/news031.html>

発電デバイスとして
多様な用途に展開

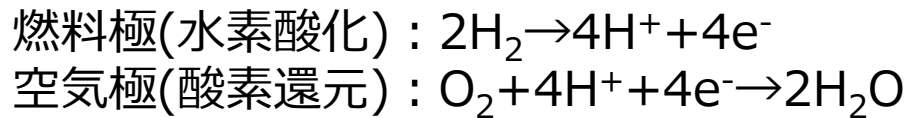
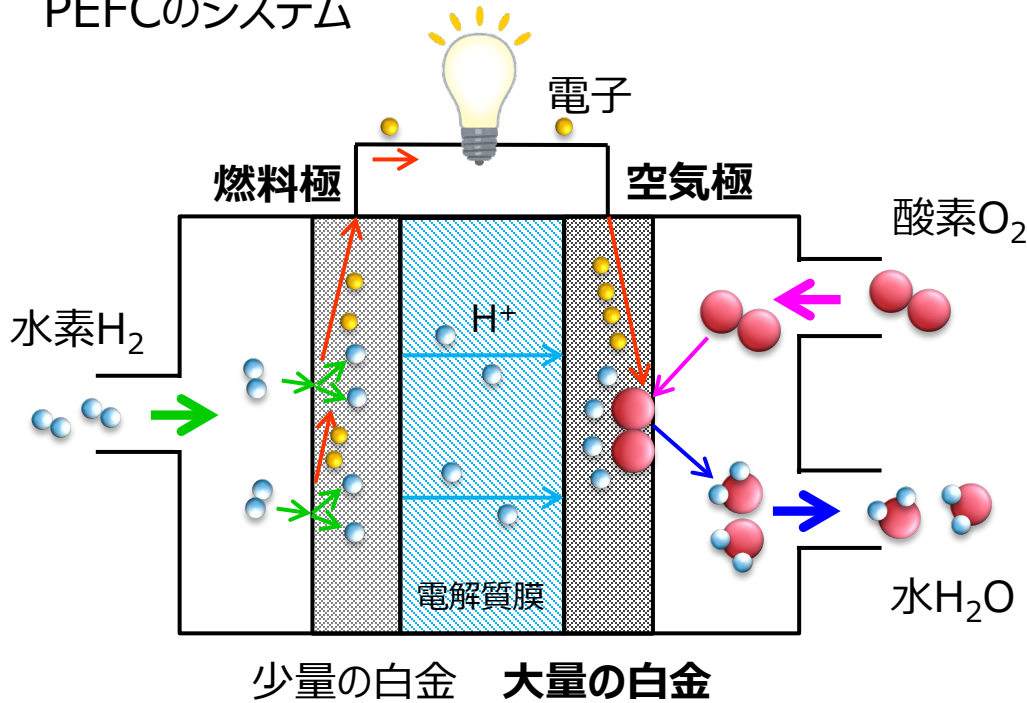
各種発電システムの定格出力と発電効率



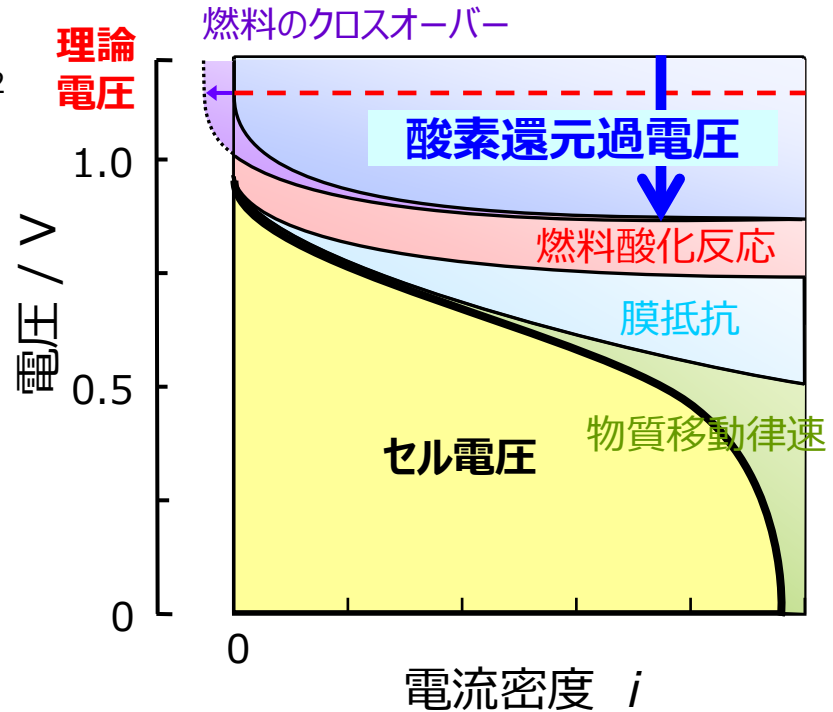
しかし、実際の効率は高くない

なぜ効率が低いのか？

PEFCのシステム



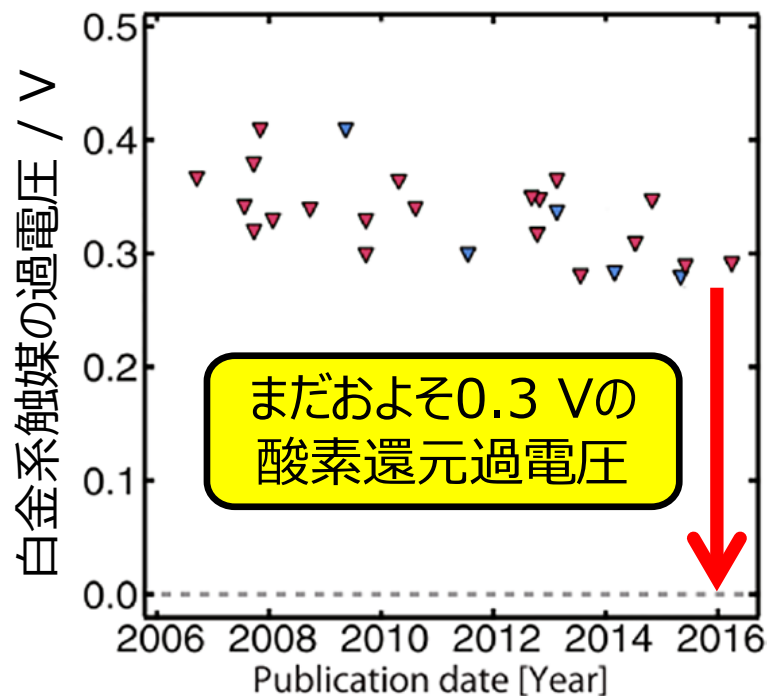
固体高分子形燃料電池の
電流 - 電圧特性と電圧低下要因



酸素還元反応 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ が極めて遅い!
⇒ 進ませるために、余分なエネルギーが必要
⇒ 大きな過電圧 ⇒ エネルギー効率低下

世界中の電極触媒研究者が開発しているが・・・

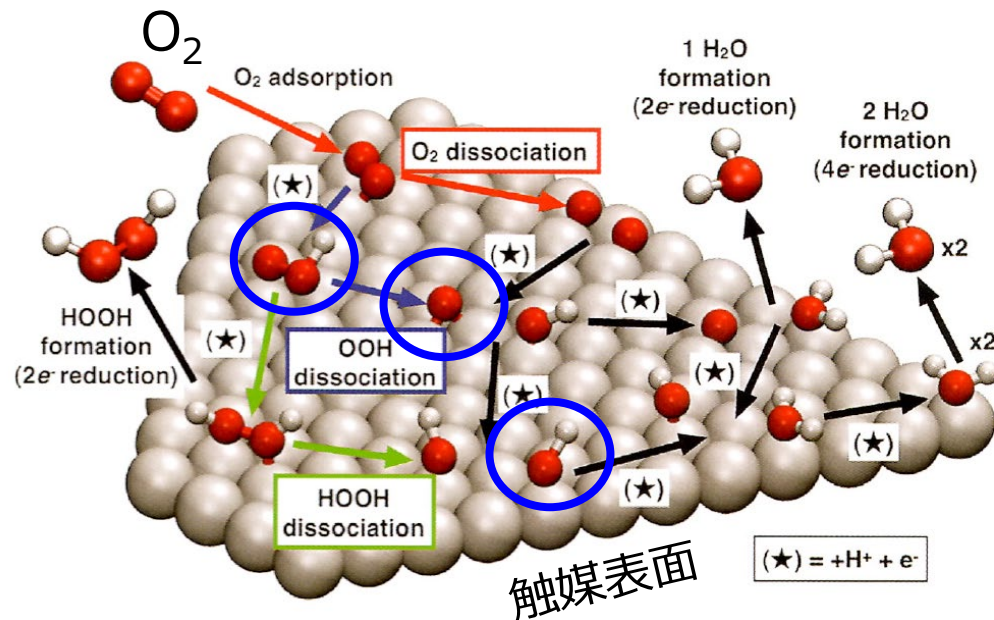
論文にみる酸素還元過電圧の推移



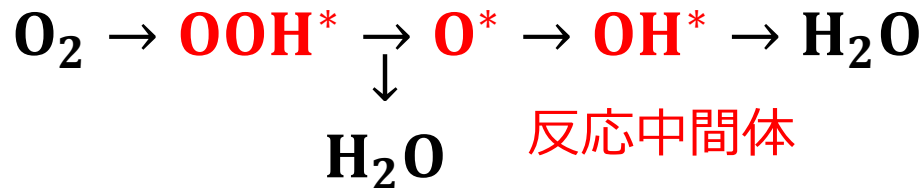
もともと1.23 Vしか出ないのに・・・

過電圧0.3 V
⇒25%の効率低下

酸素O₂
～もっとも身近な分子のひとつ

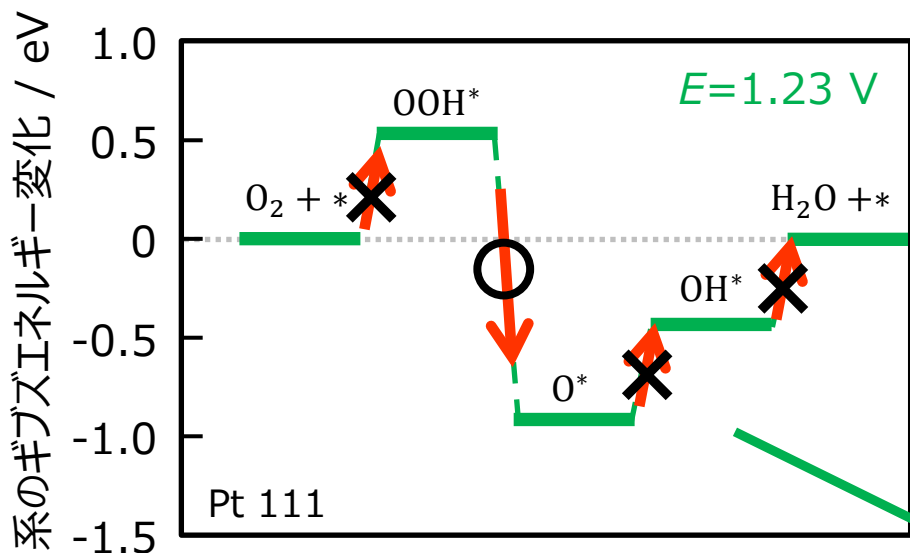


触媒表面に吸着して反応
様々な吸着状態を經由



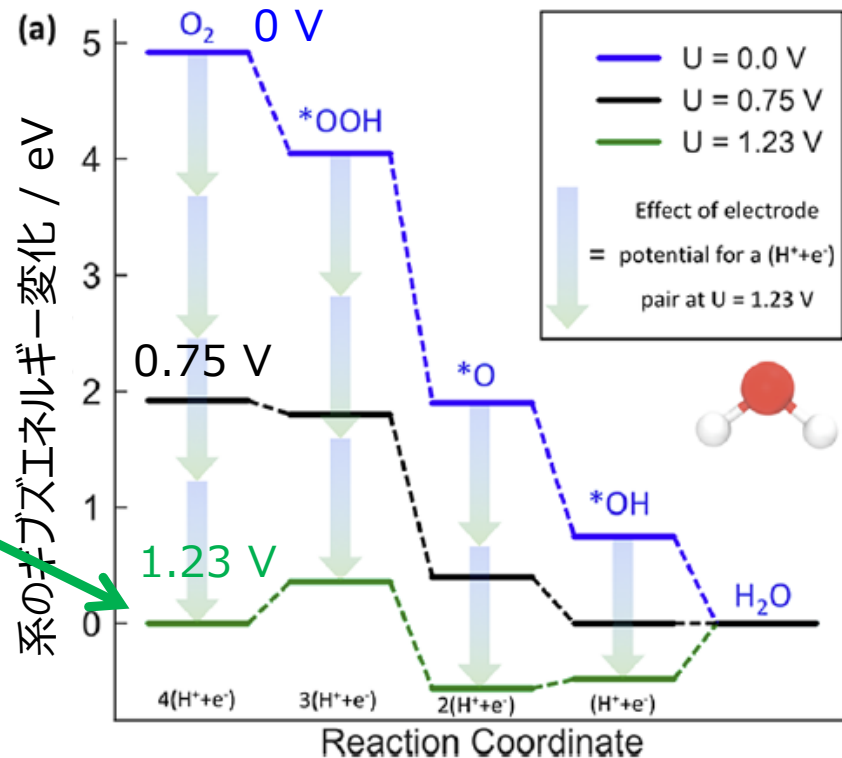
なぜ酸素還元は起こりにくいのか？

反応中間体を含んだ、
反応経路に沿った系のエネルギー変化



系のエネルギーが1.23 V(理論電位)
でフラットにならない
⇒ 吸着エネルギーの違い
エネルギーが増加する変化は起こりにくい

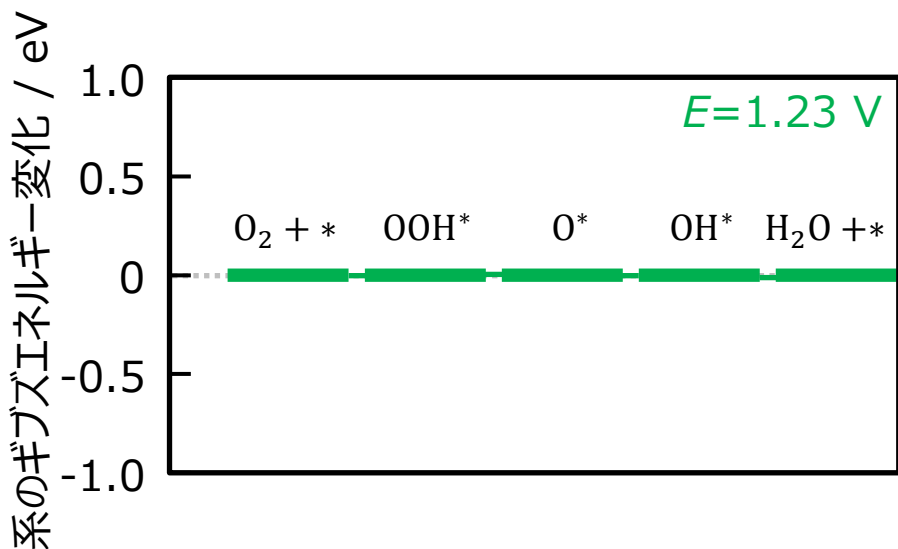
電極電位を変えてつねに
エネルギーが減少するように
⇒ 過電圧の起源



0.75 Vまで電位を下げれば、つねに減少
⇒ 反応は進むが、1.23 Vとの差は熱になる

理論電位を達成する触媒は存在しない?

理論電位を達成する系のギブズ
エネルギー変化



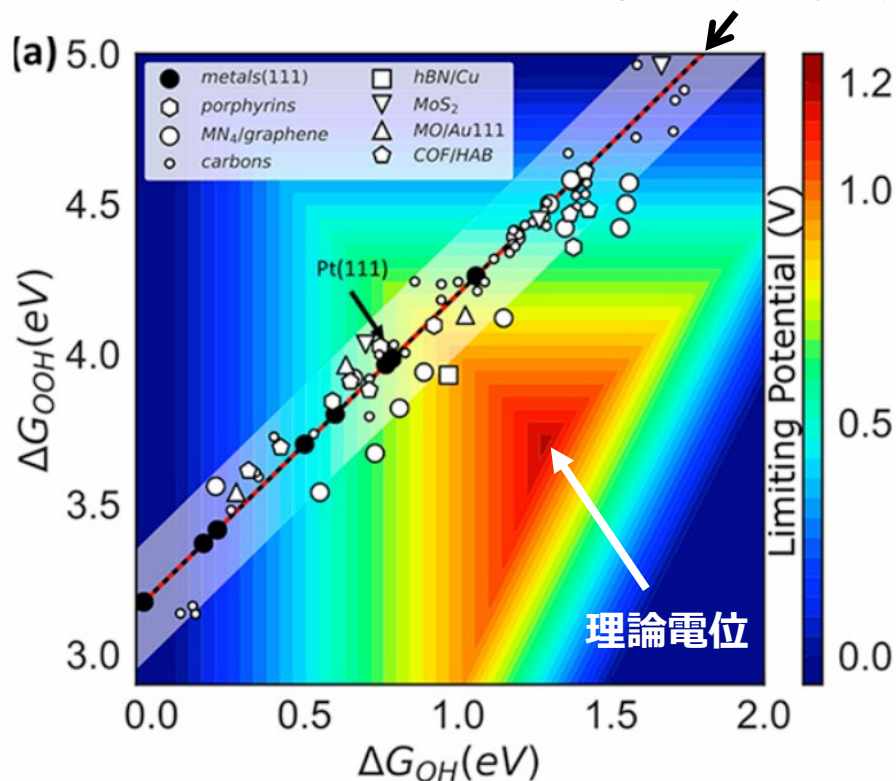
系のエネルギーが1.23 Vでフラットになる
⇒ 反応中間体の最適な吸着エネルギー
が決まる



OOH^* , O^* , OH^* の吸着エネルギー
を独立に制御する必要

OOH^* と OH^* の吸着エネルギーの関係

ユニバーサルスケーリング



貴金属系触媒だけでなく、Fe/N系、
カーボン系、カルコゲン系等の触媒に
関しても成り立つ

世界で初めて！革新的酸素還元触媒の開発

全く新しいコンセプトに基づく酸素還元触媒

高い化学的
安定性

PEFCは酸性・酸化雰囲気
の厳しい腐食環境

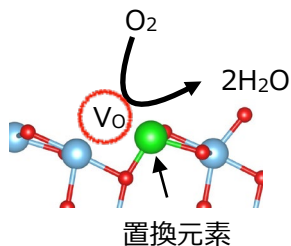
優れた触媒能



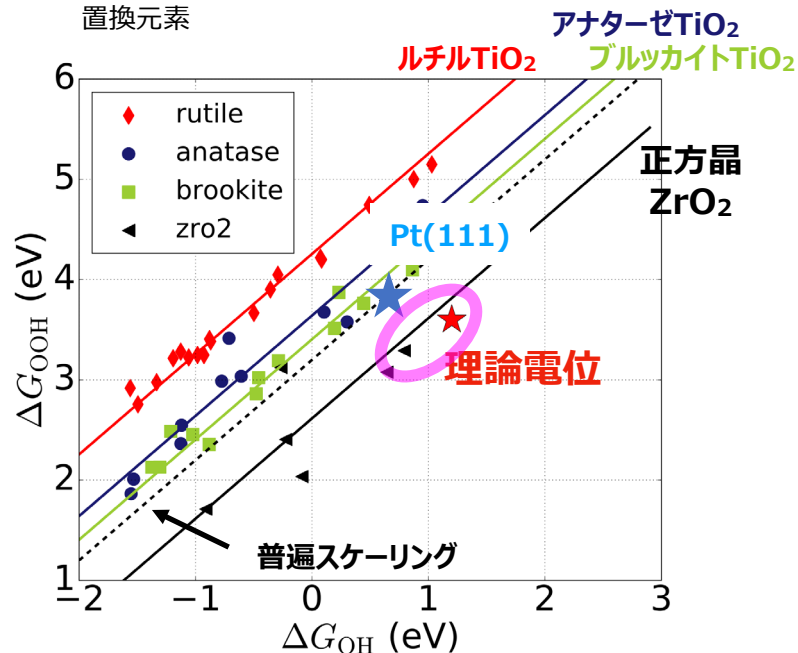
革新的な材料の開発

Ti, Zr, Nb, Ta(4・5族)酸化物を
酸素還元触媒に！

4・5族酸化物 – 貴金属触媒を越えて!

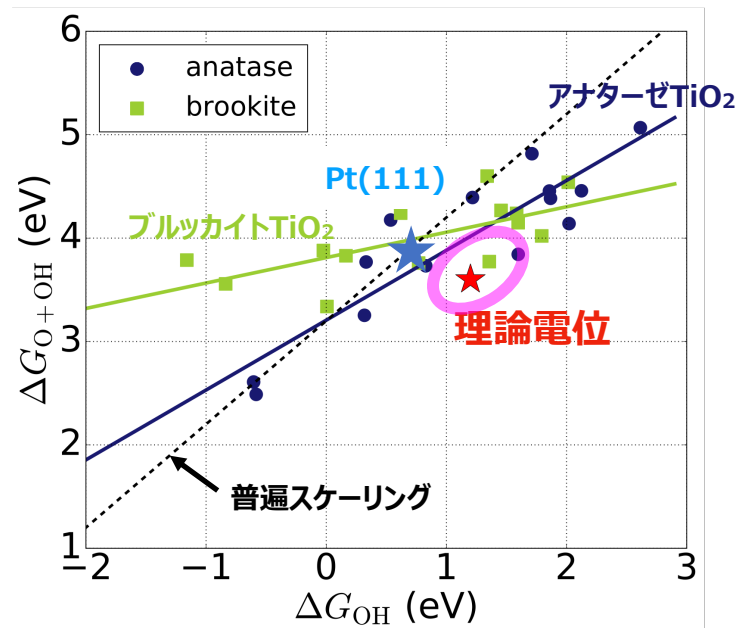
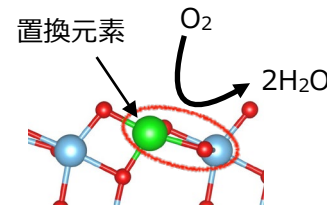


酸化ジルコニウム 酸素空孔(Vo)サイト



正方晶 ZrO_2 の酸素空孔
→ユニバーサルスケーリングから外れる

酸化チタン 複合サイト (遷移金属+格子酸素)



TiO_2 の複合サイト
→ユニバーサルスケーリングを破る

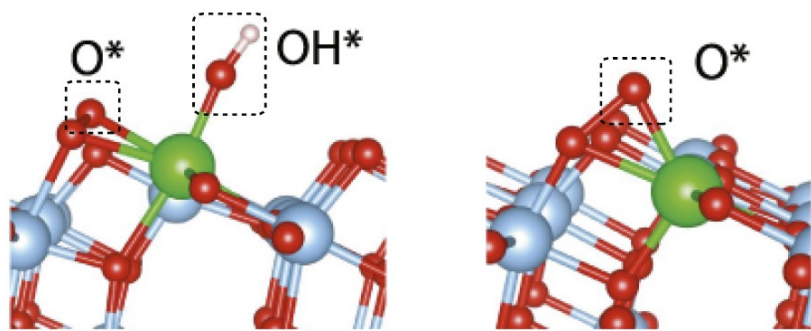
Y. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. C*, 123, 19486 (2019).

Ptを超える活性を示す可能性!

1.23 Vの実現可能性

なぜ理論電位が達成できるのか

酸化チタン
ドーパ元素と格子酸素
が理想的な活性サイトに

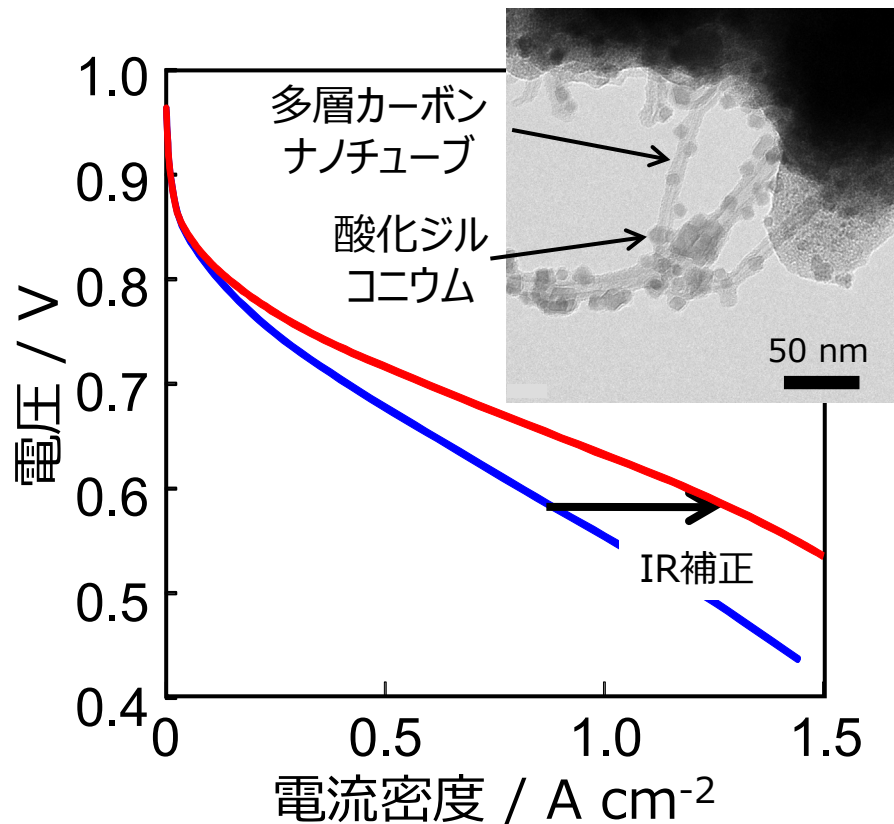


OOH*が不安定で
O* + OH*に解離

貴金属とは異なる新たな反応経路の創出

酸化物のDefect chemistry (欠陥化学)
異元素ドーパ・結晶構造・酸素欠損などの制御
⇒ 電極触媒への応用はこれから

酸化ジルコニウム酸素還元触媒
を用いた燃料電池の発電特性

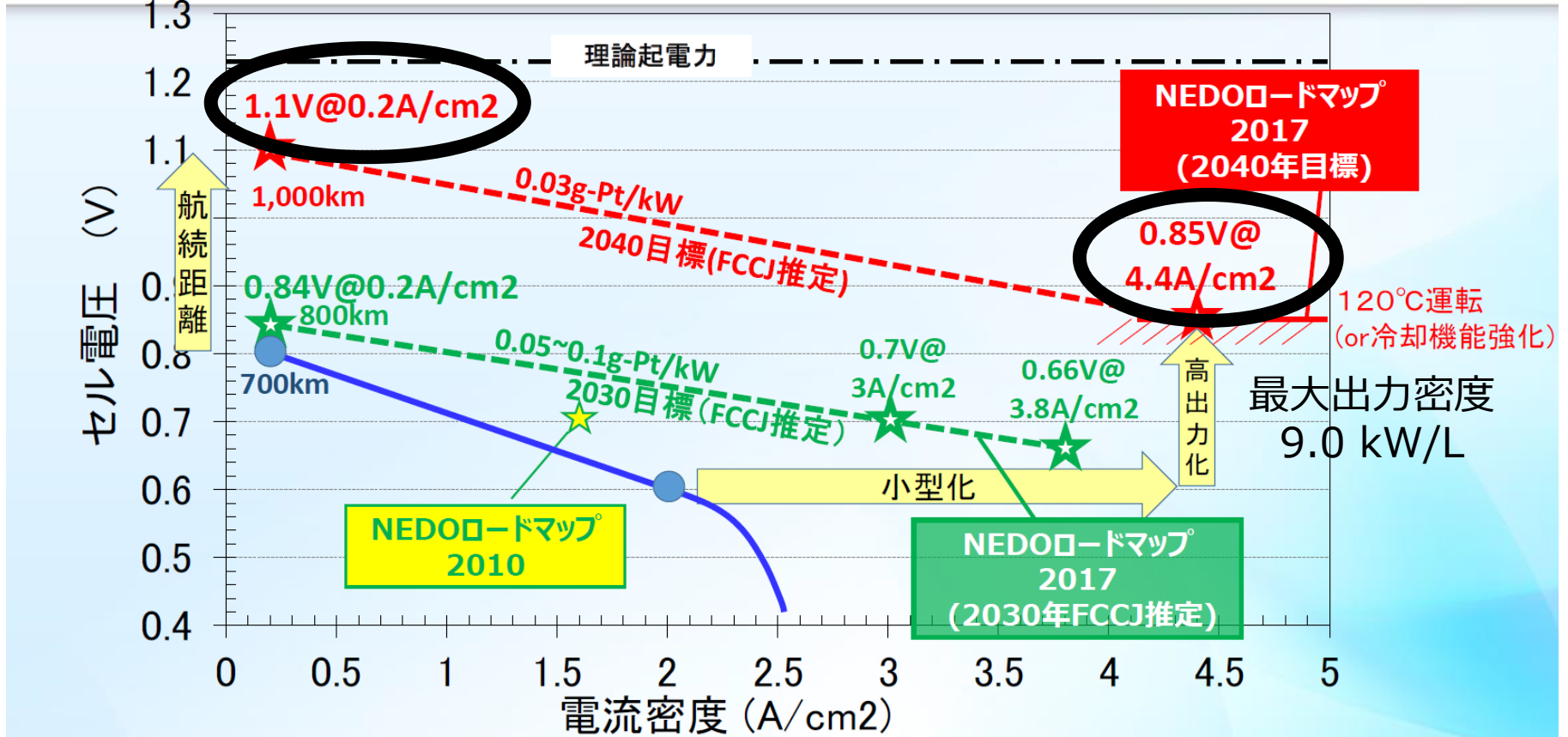


1.2 A cm⁻² @ 0.6 V (IR補正)

さらなる高性能化が必要

究極の酸素還元触媒を実現させたら

主な目標値 スタック性能 ~達成すべき発電性能~



FCV課題共有フォーラム資料より

0.9 V以上の運転では、エネルギー効率60%以上
 燃料電池車: 1000km以上の航続距離、水素タンク・電池冷却系の小型・軽量化
 さらにガスタービンの変換効率に匹敵 ⇒ 分散型電源としても展開