

東大ホームカミングデー 理化卒業50周年記念企画  
「化学がひらく未来の社会：生命・もの・環境・エネルギー」

## 講演 2

# 「化学がひらく科学技術：触媒と燃料電池を話題として」

岩澤 康裕

電気通信大学特任教授、東京大学名誉教授、日本化学連合会長

2018年10月20日(土) 理学部化学本館5階講堂

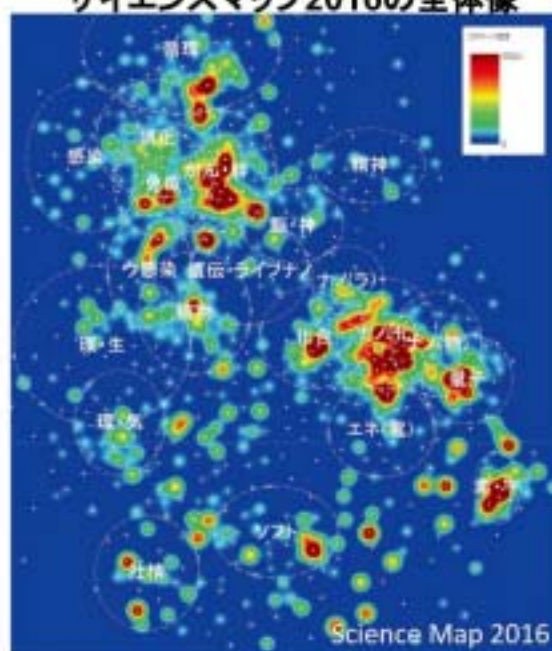
日本化学連合：

日本化学会、高分子学会、化学工学会、日本薬学会、電気化学会など14学協会連合体

## 講演内容

- (1) 本日の話題の研究領域
- (2) 触媒の働き
- (3) 燃料電池電極触媒
- (4) 燃料電池電極触媒層の直接計測・可視化
- (5) 要約とまとめ

## サイエスマップ2016の全体像



## サイエスマップ2016

NISTEP REPORT No.178

研究種別	研究領域別名	研究種別	研究領域別名
管理	経営資源最適化研究	環・水	環境・生態系研究
感性	感覚科学研究	環・生	環境・生態系動植物研究
感性	遺伝・神経科学研究	高・神	高次元科学研究
高・神	高次元研究	クエン酸	クエン酸・遺伝・サイプナノ・ナノラト
クエン酸	クエン酸・神経・遺伝・生態系・環境科学研究	環・水	水循環・水資源研究
環・生	環・神経科学研究	環・水	水資源・水環境研究
環・水	水資源・水環境研究	エキ・数	数論・数論的物理学研究
ソフト	ソフトウェア科学研究	ソフト	ソフトウェア・ハードウェア統合研究
大橋	大橋科学研究	大橋	大橋科学研究(ソフトウェア)

注1: サイエスマップは Force-directed plotmap で可視化されたもので、上下左右に意味はなく、図中の位置関係は必ずしも必ずしも、研究種別・研究領域間の関係を示すものではありません。

注2: 図中の研究領域別名は、各研究領域の主要な研究テーマに基づいて設定されています。各研究領域の具体的な研究テーマについては、サイエスマップの下部にある「サイエスマップ2016の全体像」をご覧ください。

注3: 本報告書は、国立研究開発法人科学技術振興機構(NISTEP)が、2016年10月1日現在までの研究動向を調査・分析した結果です。調査対象は、科学研究費助成事業(科学研究費助成事業)の採択研究課題です。

## 学際的・分野融合的領域のサイエンスマップ上での位置の時系列変化

サイエンスマップ2016

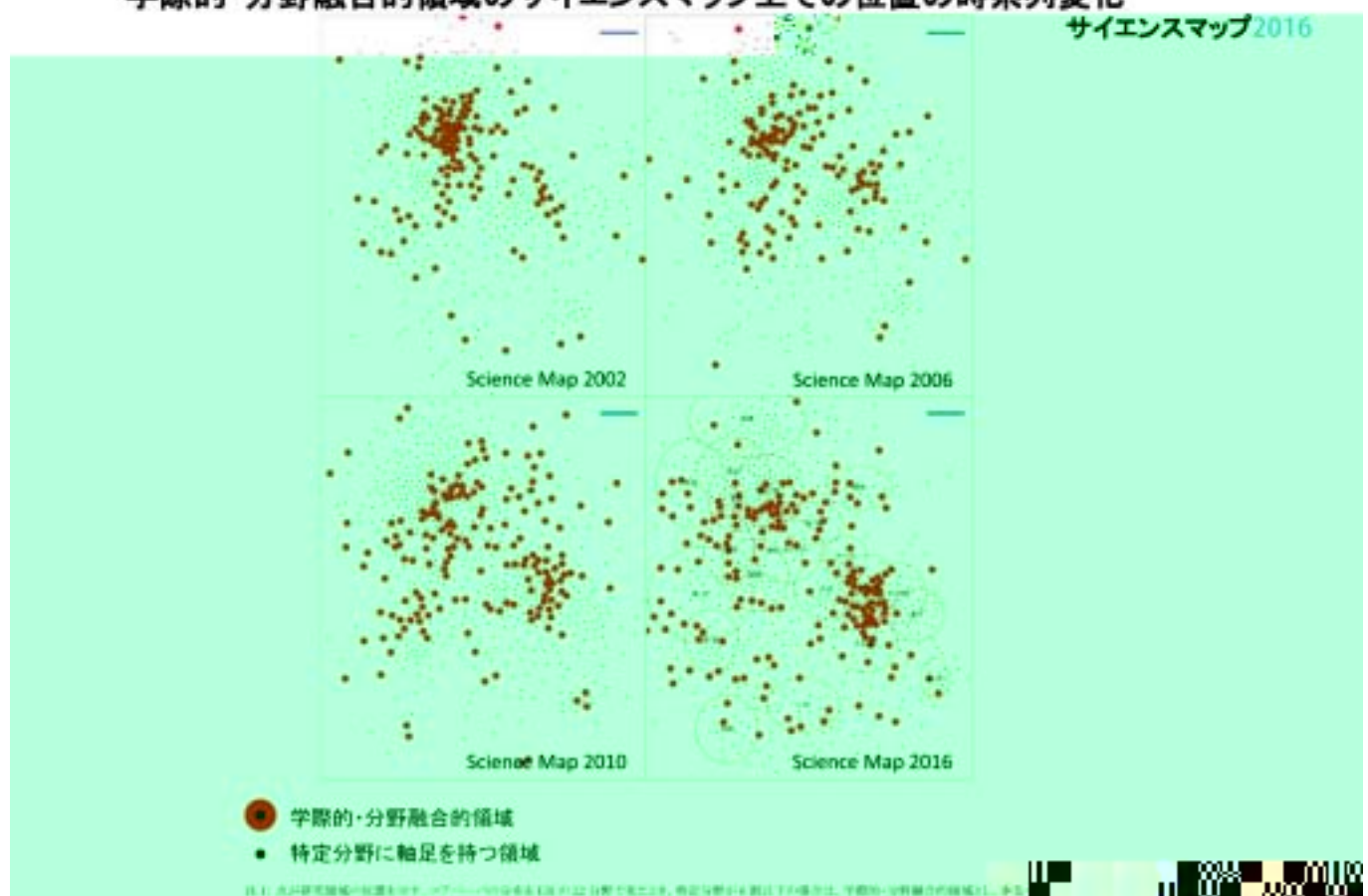


図 1. 学際的・分野融合的領域の位置と分布。上段の図は2002年、中段の図は2006年、下段の図は2010年、右側の図は2016年。学際的・分野融合的領域は、赤い丸で示されている。

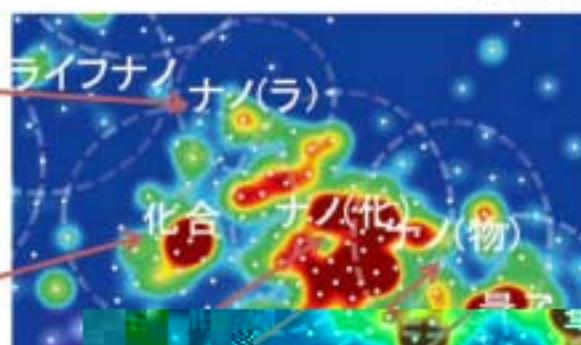


# 化学にかかわる研究領域群

サイエンスマップ2016

自己イメージング  
光感受性物質 金ナノ粒子 超分子発光 量子収率  
光線力学治療 相互作用固定化蛍光生体内  
光物理的ミセル 触媒 光触媒  
DNAナノ粒子タンパク質プローブ  
自己集合 ウン血清アルブミンリパーゼ  
時間分解蛍光プローブ合成・構成  
タンパク質コロナ ドラッグデリバリー

電子 有機  
超分子 キラル表面収率材料複合体  
金属触媒合成・構成自己  
結合 非対称反応 エナジチオ選択的  
プローブ リンク 酸リガンドポリマーニオン  
溶液相 蛍光反応 共有結合性 誘導体・導関数  
化合物 反応条件



還元型酸化グラフェン  
ポリマー分解 金属有機構造体 電極触媒  
ローダミンB 膜 合成・構成デバイス  
光触媒性能 電極 電子材料 光起電力要素  
有機二酸化チタン 表面 ナノ粒子分離金属  
グラフェン可視光線 酸化・増強 光触媒活性  
ナノ結晶 酸化・増強 光触媒活性  
酸化グラフェン

量子  
吸収 光起電力二酸化チタン 導波路  
電子状態 波長 分解可視光アッセン  
可視光照射グラフ エンジンバンド構造  
フォノン スピン 膜光学的光触媒活性  
ローダミンB 電子強化・増強 電極状態  
光照射 密度孔関数理論 光触媒性能 デバイス

比容量・比容量 サイクル安定性  
電解質 温度 電気化学的性能  
アノード材料 放電能力 電気化学的 電極材料  
可逆容量 放電 電極 炭素 ガソード材料  
電極 速度性能 電極 炭素 ガソード材料  
リチウムイオン電池 電流密度  
電極容量保持率 高性能 リチウムイオン  
ポリアレン リチウムイオン電池用アノード材料

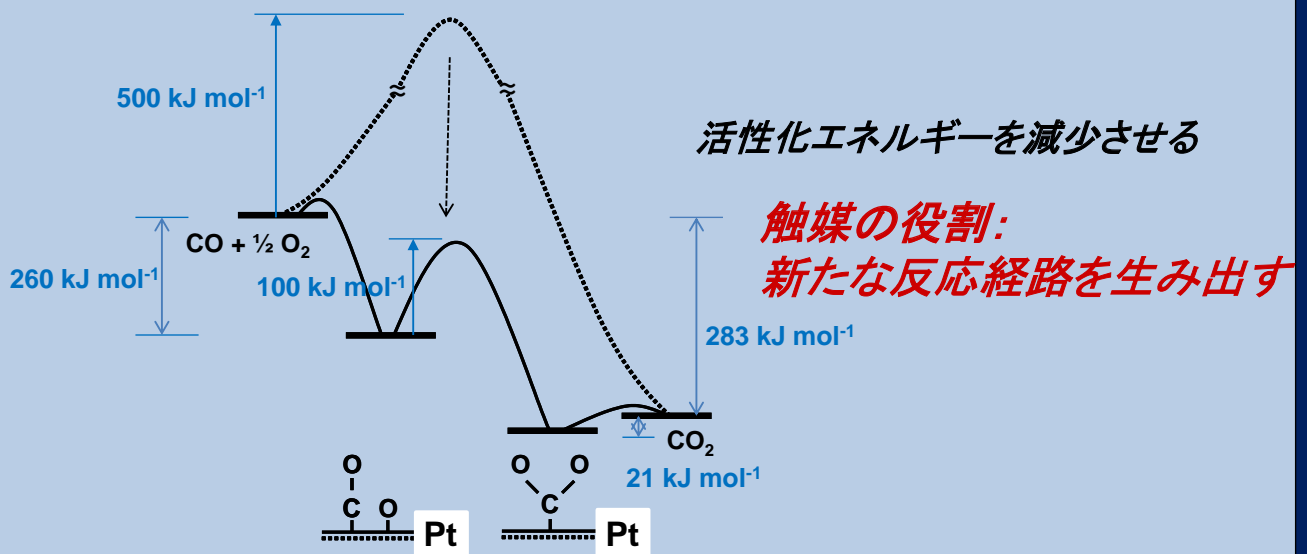
注1: 白丸が研究領域の位置、白色の破線は研究領域の大きな位置を示している。  
 注2: 特徴語のワードクラウド中の文字の大きさは、特徴語の出現頻度に対応している。各ワードクラウドでは出現数上位 30 までの特徴語を示している。なお、文字の大きさは、研究領域群ごとに決定しているため、研究領域群間では文字の大きさを比べることはできない。  
 データ: 科学技術・学術政策研究所がケアルベイト・アナリティクス社 Essential Science Indicators (MSTEP ver.) 及び Web of Science XML (SCIE, 2017 年末バージョン) をもとに集計・分析、可視化 (ScienceMap v1.0.0) を実施。

## 触媒

エネルギー、環境問題の解決、医薬、生料等々の合成に必須の本術・問口セスを提供。  
化学産業の問口セスの約85%が触媒により実現。

**触媒の定義** ←修正が必要;正しく理解されていない

比少添可して反応促させ、あいはつかの可な反応のうちで定の  
の択に行させ質. 反応の衡変えない、反応式には現ない質.  
理化学典(岩ギ書)



CO + O<sub>2</sub>

PEEM

**One-Dimensional  
Migration of  
Formate Ions  
on TiO<sub>2</sub>(110)**



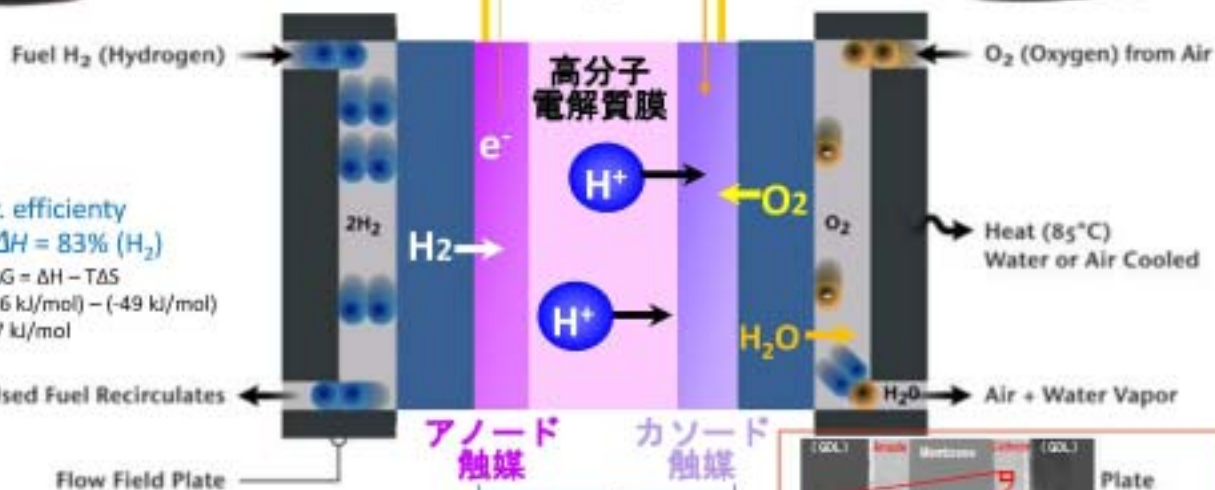
O<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> (110) Reaction  
at 800 K

# 固体高分子形燃料電池の原理と構成



ELECTRIC CIRCUIT  
(40% – 60% Efficiency)

Electricity



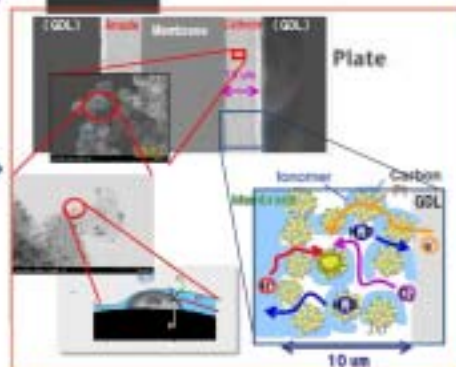
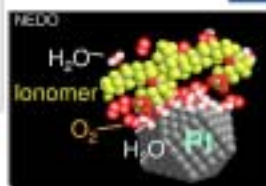
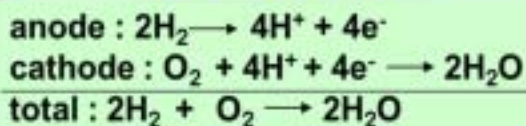
Theor. efficiency  
 $\Delta G / \Delta H = 83\% (H_2)$

$$W = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (-286 \text{ kJ/mol}) - (-49 \text{ kJ/mol})$$

$$= -237 \text{ kJ/mol}$$

酸素還元反応 (ORR)



# 政策

燃料電池自動車：究極の



FCVの概念図(出解:JHFC)



図1 EVとFCVのシステムコスト比較

### 燃料電池車、電気自動車、ガソリン自動車の比較

	Gasoline	Hybrid	FCV	EV
Total efficiency	13%	23%	30%	35%
Charge time	3 min	3 min	3 min	>30 min
Cruising range	> 700 km	>1000 km	> 650 km	300 km

# FCV

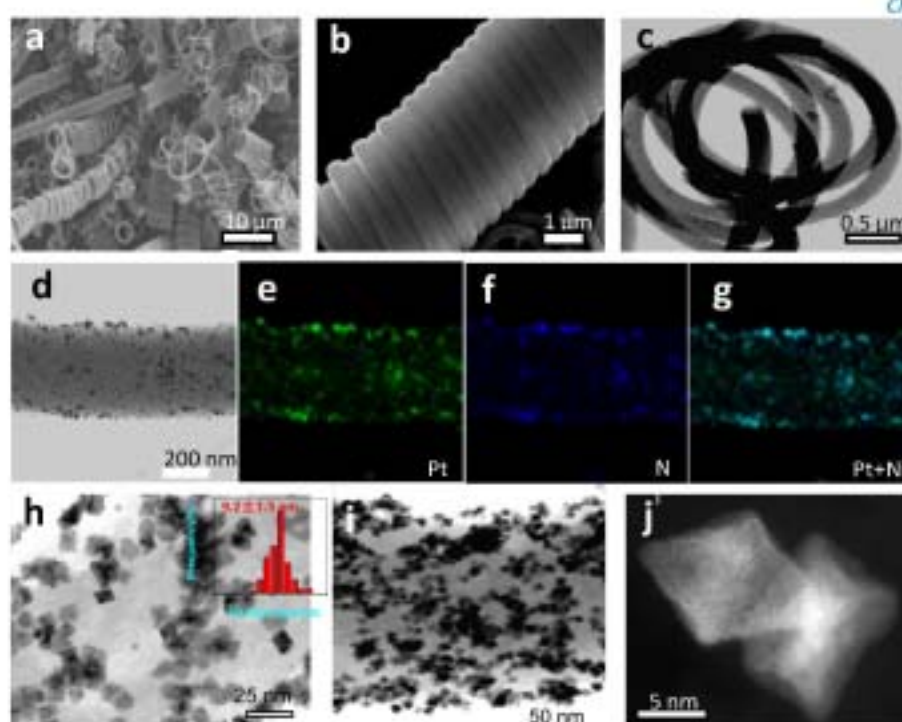


## 一電キ供給システム

動 吉田利彦、  
燃料電さ、p.13 (2013)

- いエネ媒利一効
- 走行時に排出するのは水のみ
- 自動車と同等の排便て
- 一ス充填で650km以上講行、3分 満充填可極
- 家 給電 可極 満充填 5日 度)
- ルギーセキュリティ 強時(多様 エネルギー供給源)
- 既存 インフラ料き ガス スタンド 搬車
- スマートコミュニティ エネルギー源 分散型 源 エネルギーキャリア
- 燃料 さ 総合 学本術 り行広い産業・イノベーション 創出

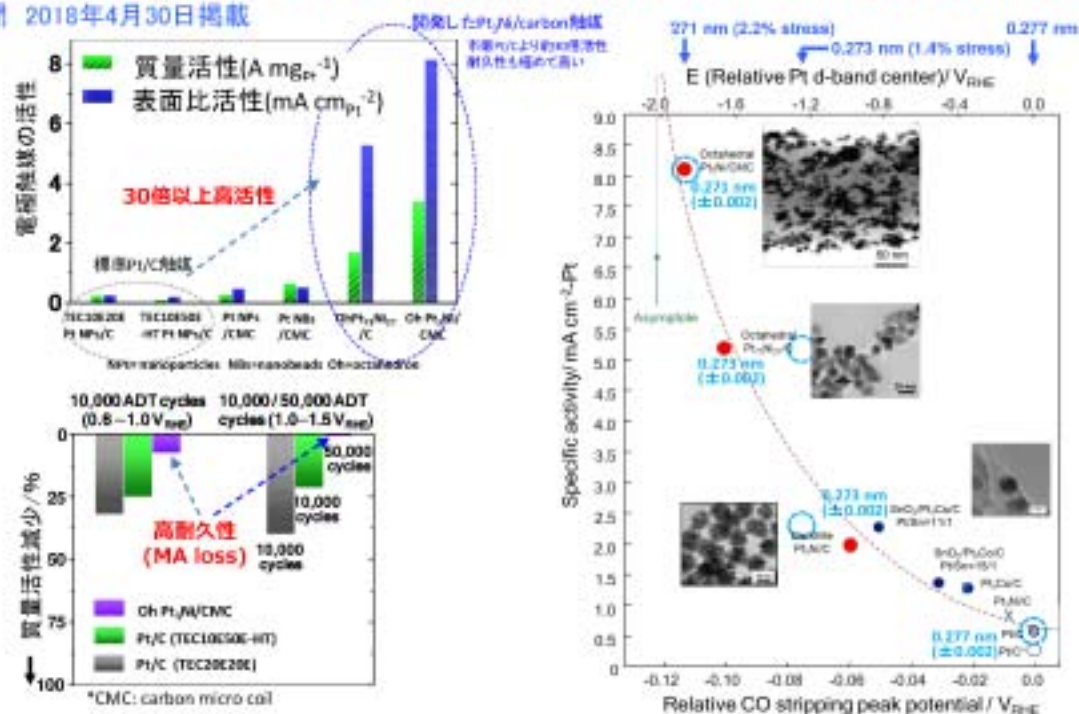
出典 各 ホームページ学ら 11



カーボンマイクロコイル(CMC)のモルフォロジー(SEM像)と調製した正8面体Pt<sub>3</sub>Ni<sub>1</sub>/CMCのモルフォロジーおよびPt,Ni分布(SEMとSTEM像): Morphologies and structures of as-synthesized and activated Oh PtNi<sub>1</sub>/CMC. STEM and SEM images of CMC; (a) a SEM image for CMC, (b) a SEM image for single tight-helical CMC, and (c) a SEM image of loos-helical CMC. STEM-EDS for as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub>/CMC; (d) a bright field STEM image for as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub>/CMC, (e) corresponding Pt EDS map, (f) corresponding Ni EDS map, and (g) superposition of Pt map and Ni map. STEM images and size distribution of as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub>/CMC; (h) a bright field STEM image and a particle distribution histogram for as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub> nanoparticles on CMC, (i) a bright field STEM image of as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub> nanoparticles on CMC, and (j) a dark field high-resolution STEM image of as-synthesized Oh PtNi<sub>1</sub> nanoparticles on CMC.

## 極めて活性が高く耐久性も高い新規Pt<sub>3</sub>Ni/CMC触媒を開発

日本経済新聞 2018年4月30日掲載



電極触媒開発の作業仮説：(1) PtとNiが対称的分布をもつ正8面体形状を形成するためにPt/Ni比=1/1でPtおよびNi前駆体の還元条件を探索、(2) 形成される圧縮歪(strain)の大きい正8面体Pt<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>/Cからaging(conditioning)によりNiをリーチングさせ、ナノ粒子径を減少させ、同時にStrainが減少する(Pt-Pt距離が長くなる)ことによりNiリーチングによる欠陥が塞がり、シームレスPt層(結果は3層)が形成、(3) 窪んだ湾曲{111}ファセット面は高配位Ptが生まれ酸素吸着エネルギーが小さくなり、形状からも表面反応を阻害する強吸着H<sub>2</sub>Oを抑制するなど、ORR活性を増大、(4) コアのNiはランダム合金でなくPtとPt<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>金属間化合物が形成され、表面Pt層により強く幾何的電子的効果を持つ、(5) 結果として正8面体対称性は形状が変化しにくく耐久性が高い、(6) 電極触媒構造・電子状態の電位依存性が小さくヒステリシスを示さないため耐久性が高い、という作業仮説により開発された。

面積141ヘクタール＝  
東京ドームの約30倍

電通大ビームライン  
BL36XU

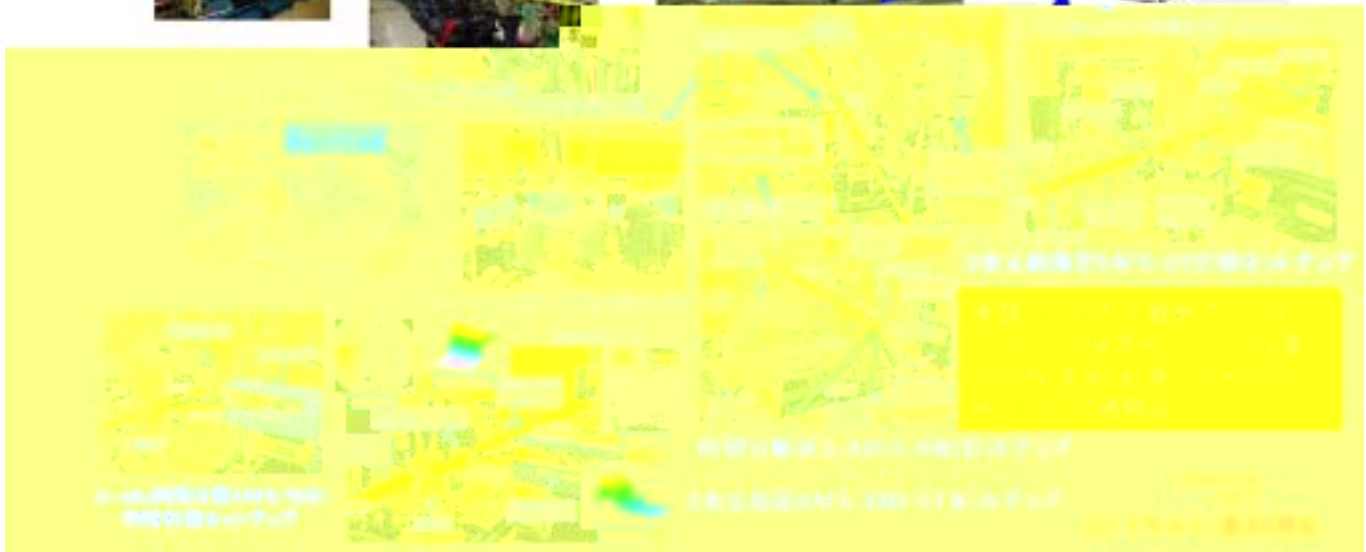
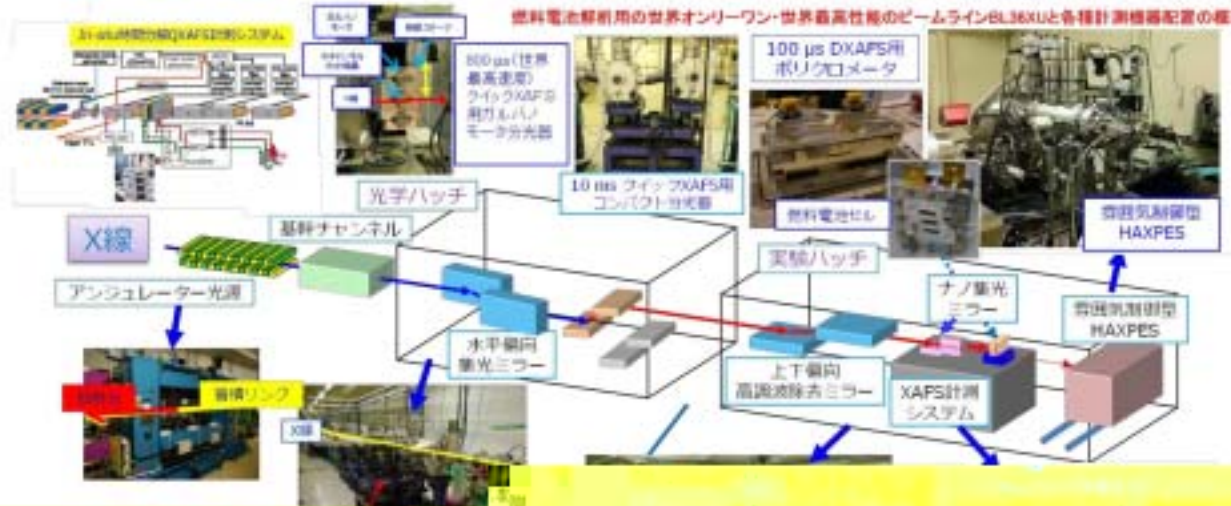
共同研究  
名大(唯)、分子研(横山)、  
JASRI・SPring-8(宇留賀)

大型放射光施設  
SPring-8

SPring-8キャンパスと建設したBL36XUビームライン



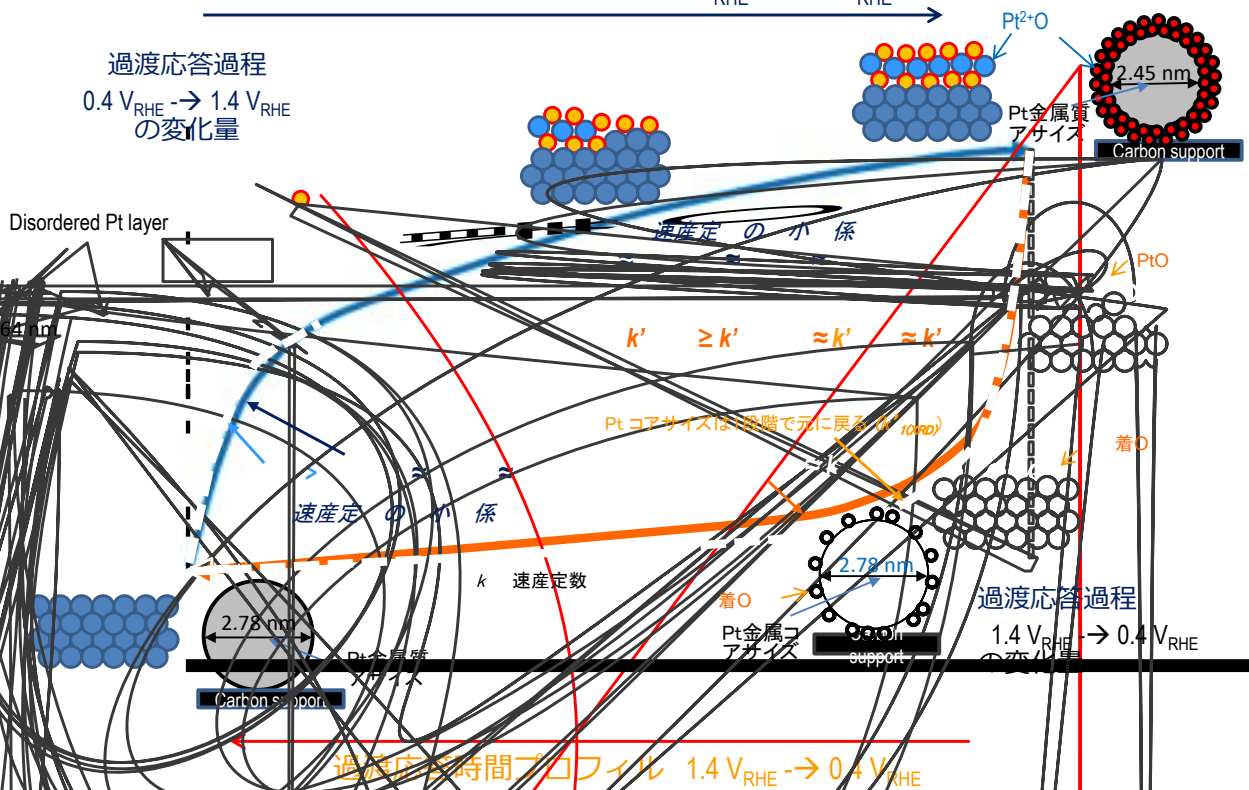
燃料電池解析用の世界オンリーワン・世界最高性能のビームラインBL36XUと各種計測器配置の概略図



# MEA Pt/Cカソード触媒の *in situ* 時分解XAFS-XRD 時計(から)らかになったこと

過渡応答時間プロフィール  $0.4 V_{RHE} \rightarrow 1.4 V_{RHE}$

過渡応答過程  
 $0.4 V_{RHE} \rightarrow 1.4 V_{RHE}$   
 の変化量



時間分解XAFS/XRD 時計(により)MEA Pt/Cの過渡応答過程 電位 化 の 応メカニズムが確定した。  
 MEA Pt/Cの過渡応答は、面 料性因子が1/2 であるが、サブサーフェス酸素形成 劣化因子は10 のオー  
 ターである。従って、実講下の 電位 動が2 以内に比えれば劣化は比制 能。



## In situ 3次元投影型XAFS-CT計測を実現

名大と共同研究

### ● 計測方法

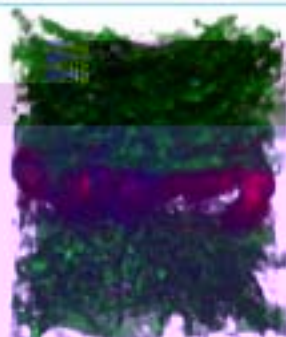
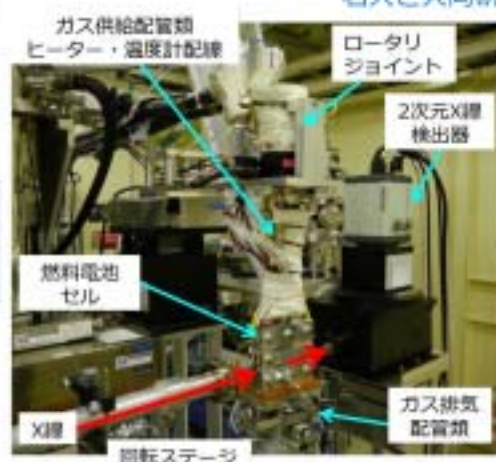
- ✓ 各セル角度 (-80~80°)、各入射X線エネルギーで2次元X線投影像を計測する
- ✓ 得られた2次元像群を用いて3次元再構成を行う

### ● PEFC動作下の3次元イメージング (世界初)

- ✓ モルフォロジー、Pt分布、Pt価数分布の3次元像
- ✓ 空間分解能: 1  $\mu\text{m}$ 、観察視野: ~500  $\mu\text{m}$

### 投影型XAFS-CT再構成像

- ✓ PEFC: 加速劣化試験前
- ✓ セル電圧: 0.4 V (還元状態)

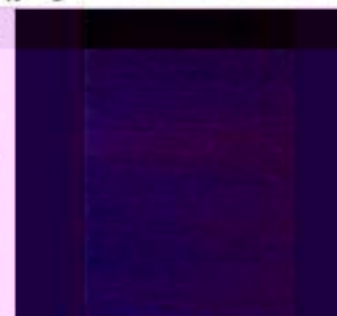


100  $\mu\text{m}$

- ✓ 緑: GDL, AN触媒、カーボン担体等
- ✓ 赤: Pt分布
- ✓ 青: Pt酸化度



膜厚方向断面



膜面方向断面

O. Sekizawa *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, **849**, 012022 (2017).  
M. Tada, H. Matsui *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9371 (2017).

マルチ同時(系列)計測を実現した世界オンリーワン・世界最高性能のビームラインBL36XUにより、他の手法では得られない燃料電池性能最大化と電極触媒劣化抑制の解決に繋がる多角的情報が提供できるようになった。  
 名大、分子研、JASRI/SPring-8との共同研究

**動作下の燃料電池に対するその場放射光分析**



## 要約

資源・エネルギーに乏しい我が国のエネルギー・セキュリティ確保、温暖化・環境対策、及び産業競争力の強化にとって、水素は有力なオプションとして期待される。

水素社会の実現に向け、燃料電池の着実な普及を図るとともに、安定的に水素を供給するシステムの構築が求められる。

燃料電池性能の増大、長期耐久性の大幅向上、低コスト化のためのシステムナノ技術の革新的ブレークスルーが必要である。

それらを解決する情報を提供できる計測・評価手法のさらなる発展が求められる。

現在の燃料電池は他の科学技術を代替できる程の高い科学技術のレベルになっていない。

**燃料電池性能向上の目標**  
$$\frac{\text{出力密度} \times \text{耐久時間}}{\text{単位出力あたりの貴金属使用量}}$$
**として現行の10倍以上**

燃料電池は日本の水素社会・エネルギーを保証する強力な科学技術である。確実に世界をリードする技術として産業化するために、産学官連携しての一段高い技術革新と長期的戦略が必要である。

## 謝辞

(BL36XUビームライン及び研究開発)  
宇留賀朋哉 (JASRI/電通大) 関澤央輝 (JASRI) 高木康多 (JASRI)  
唯 美津木 (名大) 横山利彦 (分子研)

(実験)  
岩澤研メンバー 唯研メンバー 横山研メンバー

JASRI SPring-8 JSPS FC-Cubic ホンダ技術研究所 トヨタ自動車

### NEDOプロジェクト (H22-26年度)

固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/M E A材料の構造・反応・物質移動解析/時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析

### NEDOプロジェクト (H27-31年度)

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発/普及拡大化基盤技術開発/触媒・電解質・M E A内部現象の高度に連成した解析、セル評価/M E A劣化機構解明/時間空間分解XAFS等計測技術を用いた燃料電池触媒構造反応解析