

団体名：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、国立大学法人横浜国立大学

発表日：2025年7月16日

【背景】

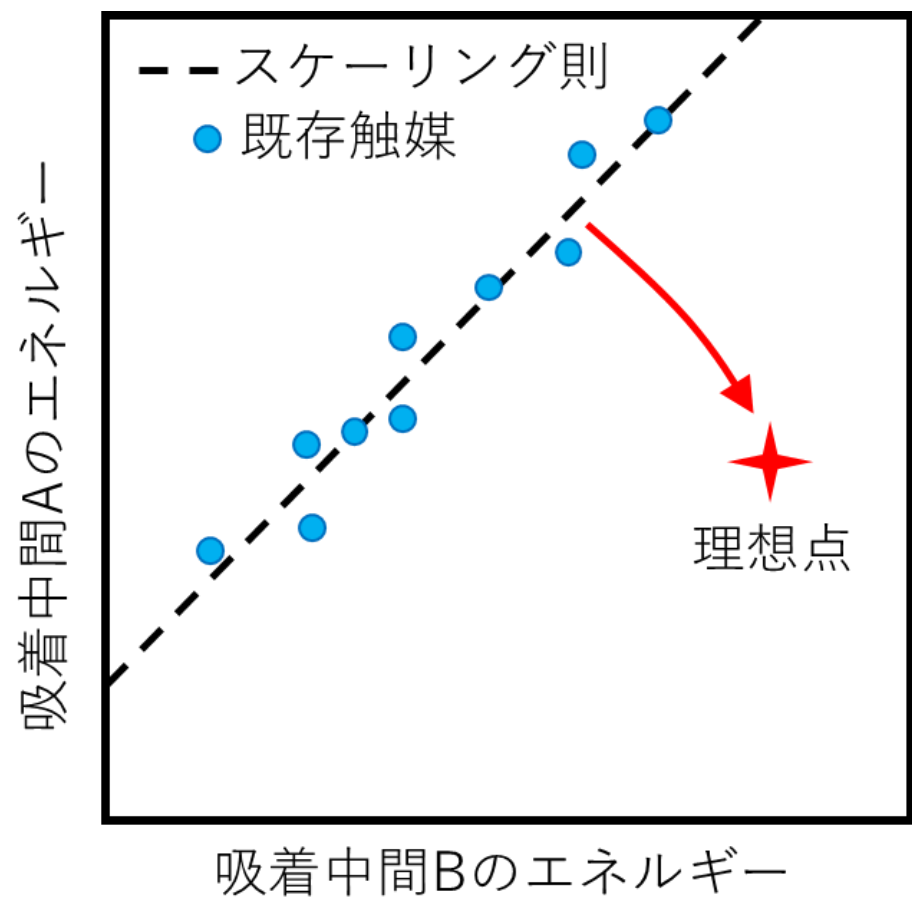
- カソード触媒性能の向上が頭打ち、国際的な競争の激化
- 産業界ニーズを満たすには飛躍的性能向上が必要

【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A1）

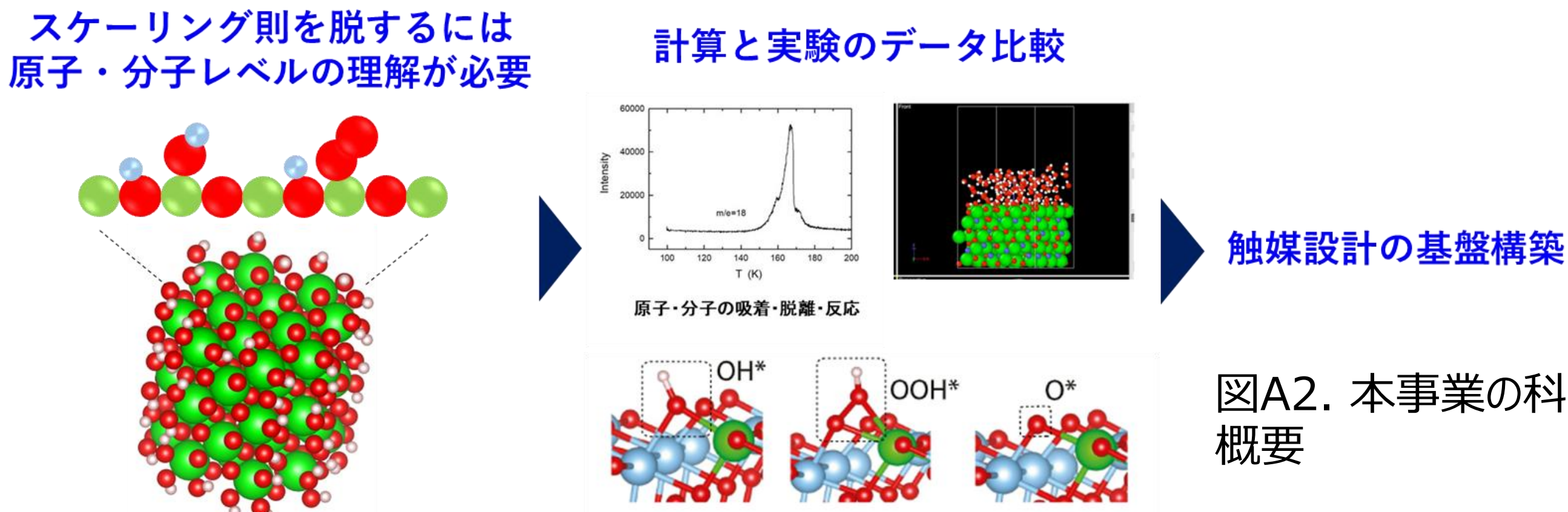
- ORR中間体がいずれも含酸素種であり、吸着安定性を独立には変えられないため、理想的な活性が得られない。
- 既存の触媒は理想点に達しない



図A1. スケーリング則による制約と既存触媒と理想点の関係

【本事業の概要】（図A2）

- 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



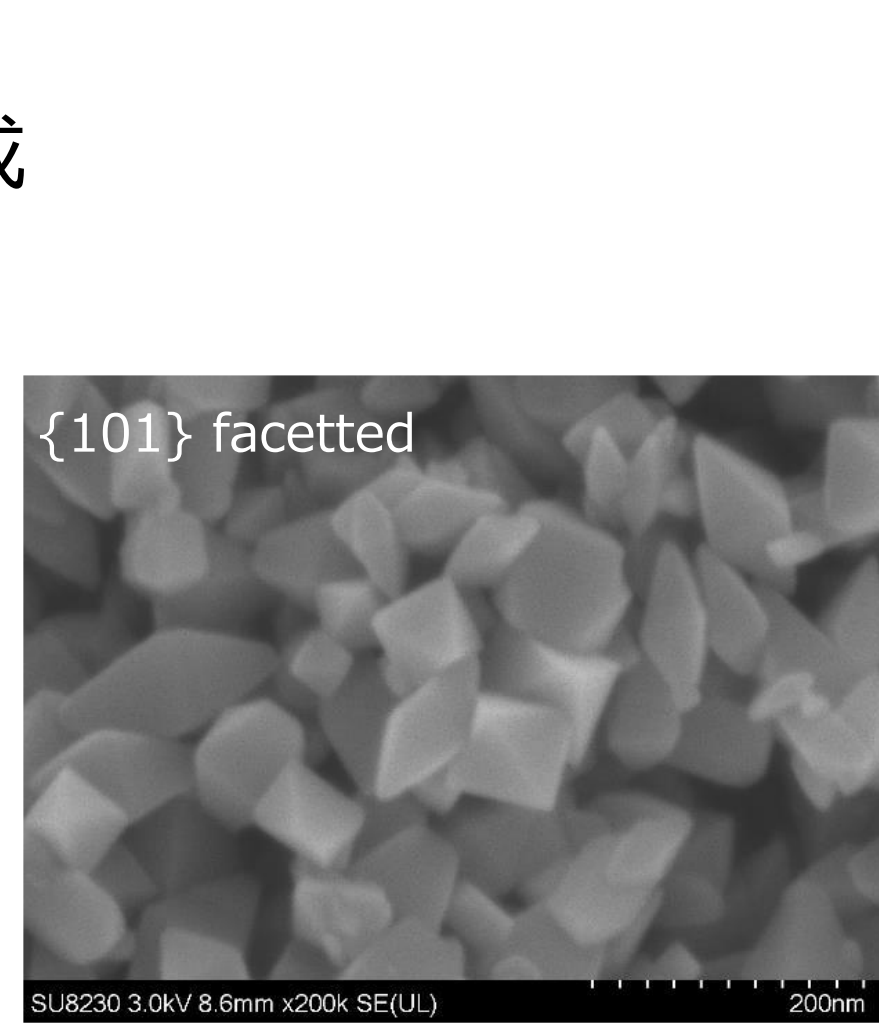
図A2. 本事業の科学的な狙いと概要

【研究項目1】材料科学に基づく酸化物触媒の理解

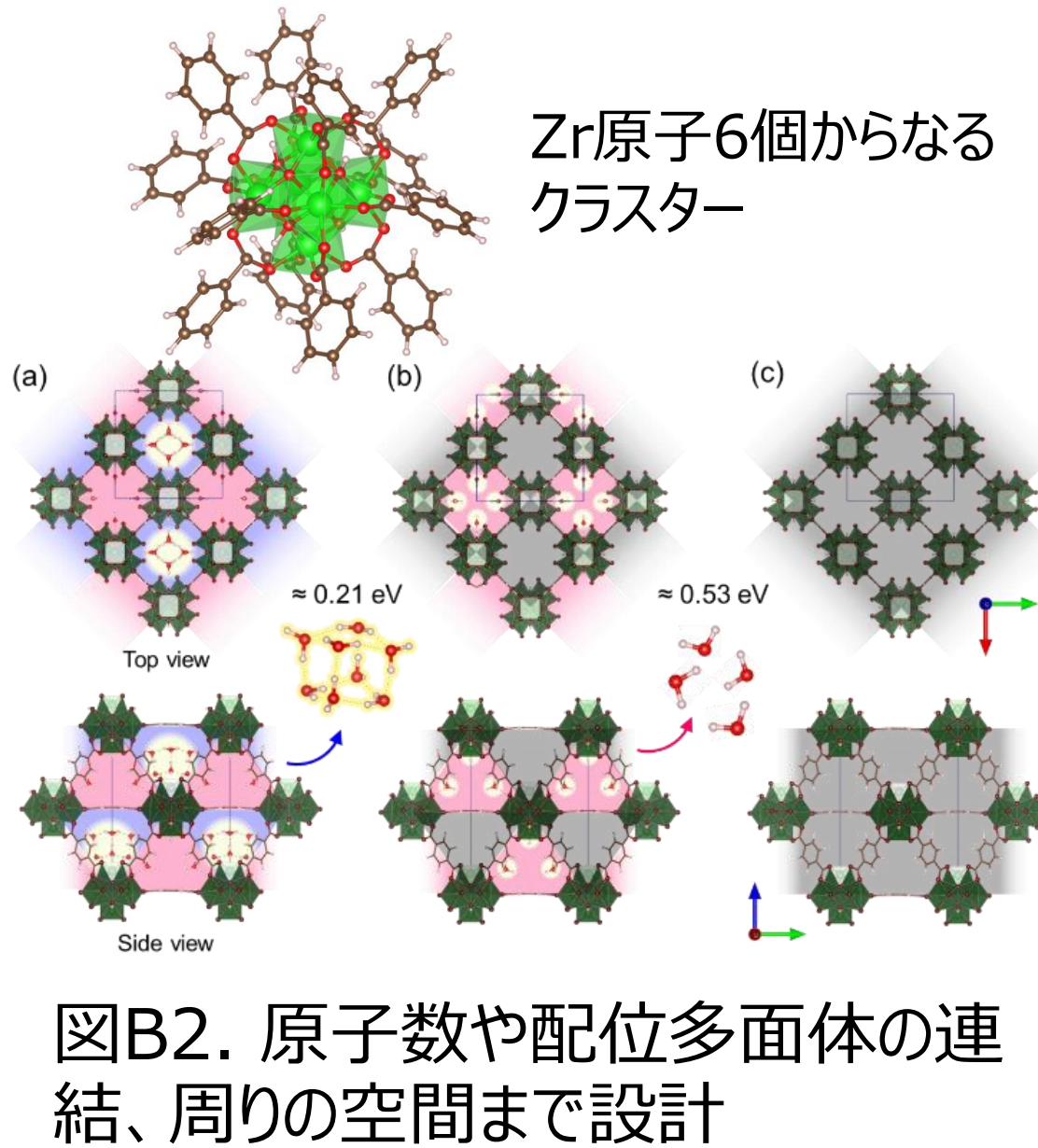
- 精密な合成技術を駆使して原子間距離や添加元素の異なる酸化物を合成
- 吸着酸素分子などの昇温脱離（TPD）実験から脱離温度から吸着エネルギーを求める
- 実験データをもとに、吸着酸素分子、解離吸着酸素、水などの脱離エネルギーと原子配置の関係を議論し、計算との比較へと繋げる

【現状と成果】

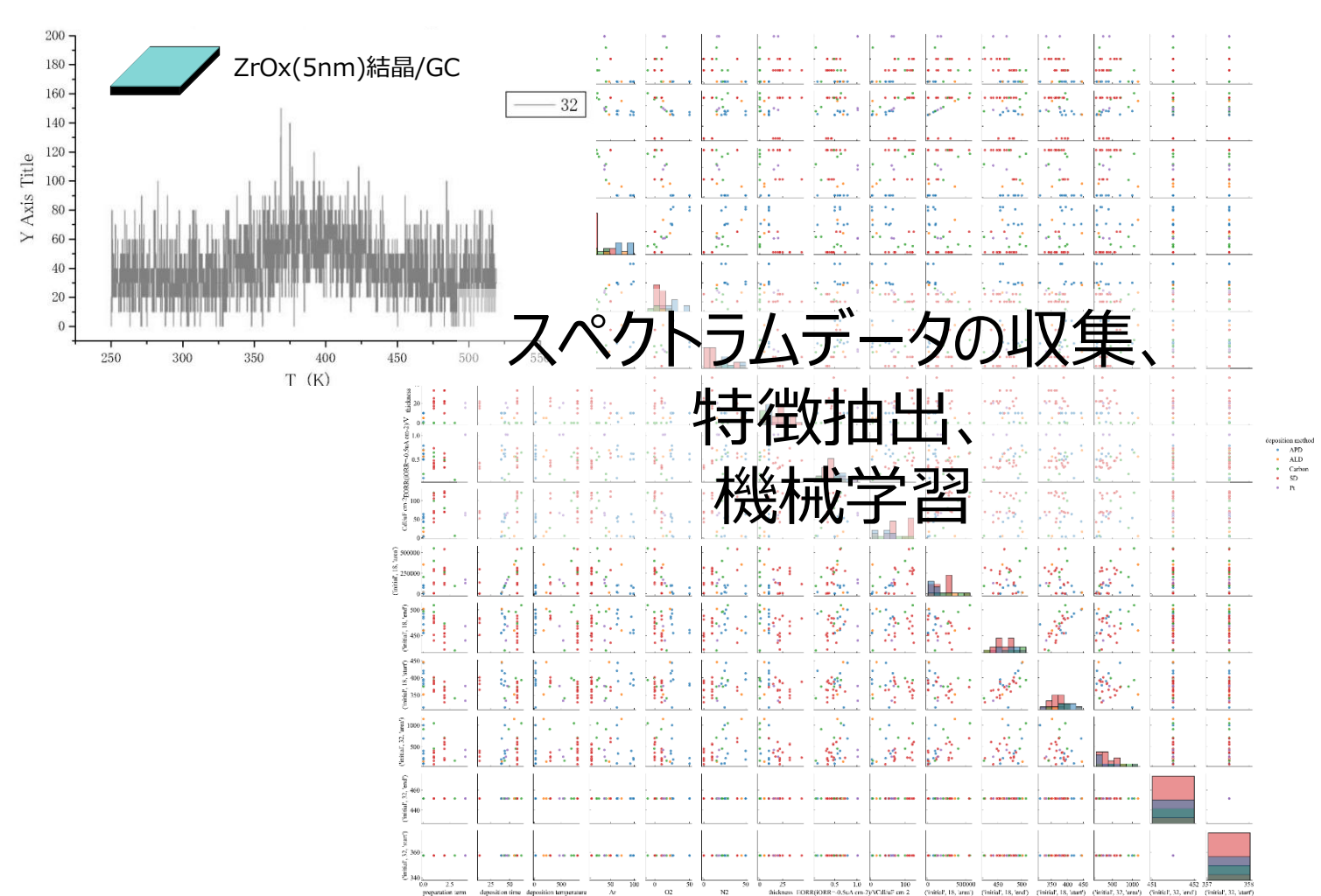
- 東京大学の理論予測に従った表面を有する試料の合成（図B1）
- 分子レベルから酸化物触媒を設計し合成（図B2）
- 条件を変えて合成したサンプルのTPDデータの収集（図B3）
- データ科学による解析のためのデータ収集を展開



図B1. 特定の結晶面を露出させた酸化物結晶



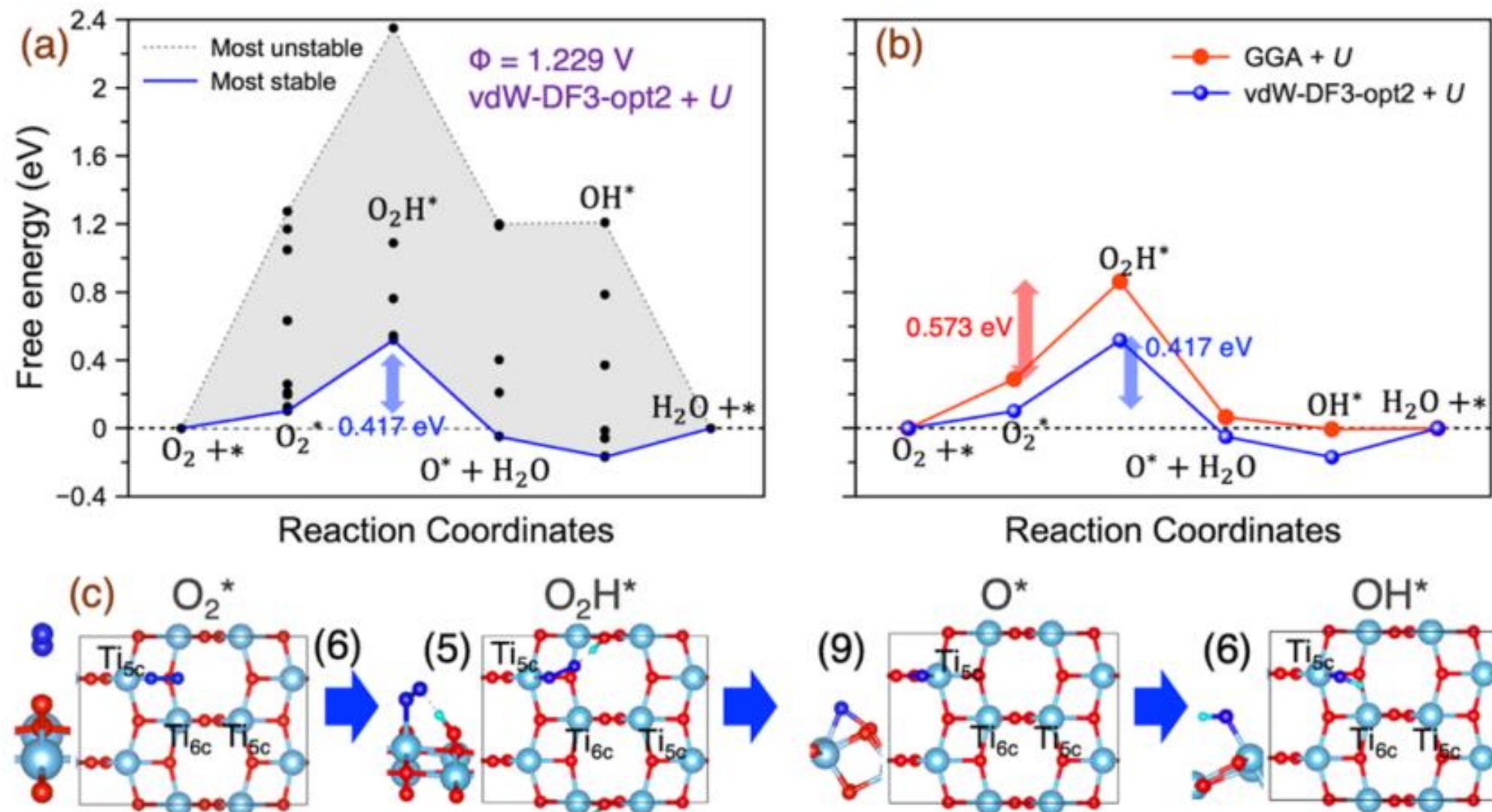
図B2. 原子数や配位多面体の連結、周りの空間まで設計



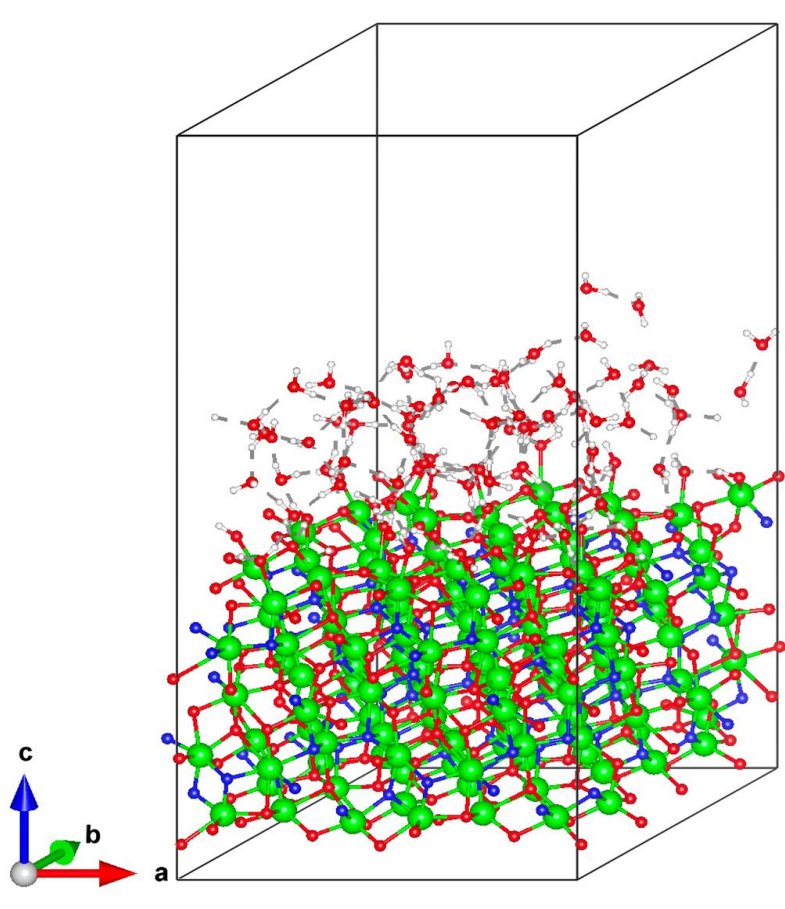
図B3. ALDで作製したZrOx超薄膜の酸素TPDデータ。

【研究項目2】計算化学による酸化物触媒の理解

- チタニア系触媒での計算の信頼性をO₂の昇温脱離(TPD)スペクトルとの比較から提示
- ジルコニア系触媒上での水分子の競争吸着による活性点被覆効果の計算予測



図C1. アナターゼTiO₂(101)表面上の自由エネルギー曲線(青線)。



図C2. ジルコニア酸窒化物 (Zr₇O₈N₄)と水の界面。

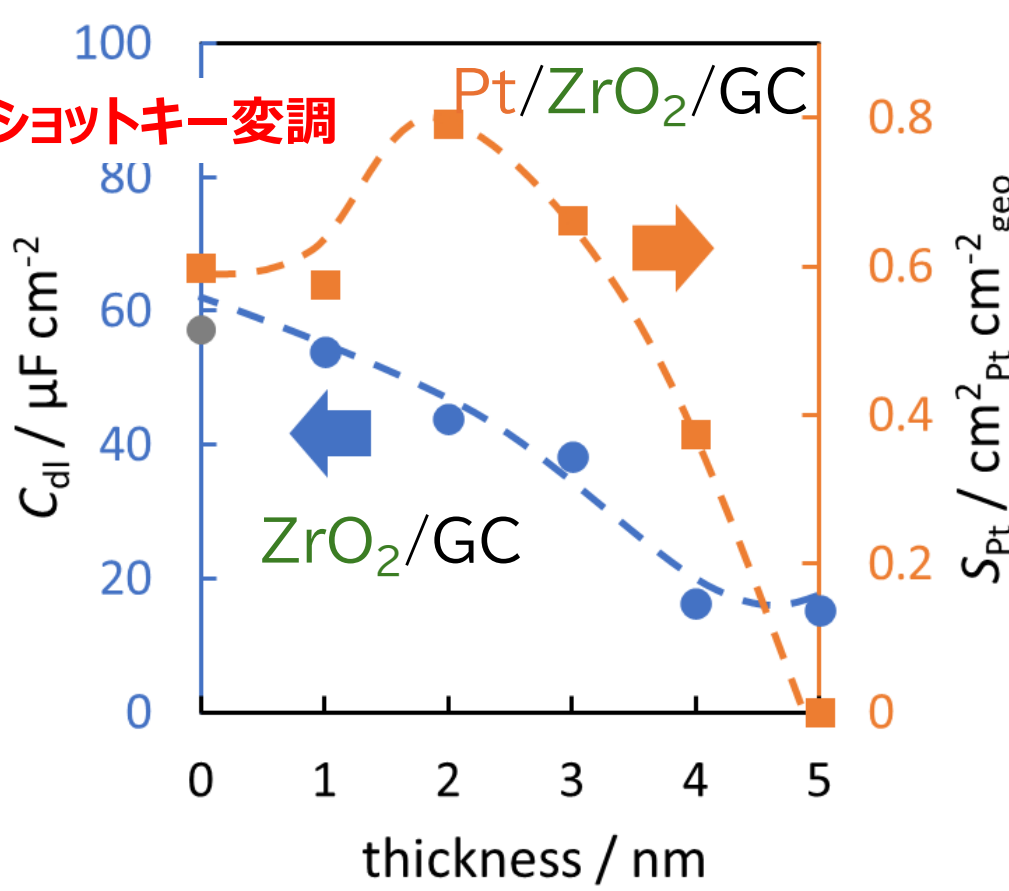
【現状と成果】

- アナターゼTiO₂(101)表面上のO₂吸着エネルギーを、ファンデルワールス相互作用を考慮した第一原理計算で見積もり、TPD測定から得られた実験値0.214 eVに近い0.213 eVという値が得られ、計算の信頼性を確認することができた。
- 酸素還元反応の自由エネルギー曲線を計算し、活性の高さが示唆された（図C1：(a):反応中間物の安定・準安定構造のエネルギーをプロットしたもので、安定構造のエネルギーをつないだものが自由エネルギー曲線(青線)となる。(b):自由エネルギー曲線に対するファンデルワールス相互作用の効果。その効果を考慮しない(赤線)と反応障壁が高くなる傾向がわかる。(c,d):活性サイトの模式図。)
- ジルコニウム酸窒化物表面での水の吸着状態を調べるために、機械学習ポテンシャルを用いたナノ秒スケールの分子動力学シミュレーションを行った（図C2：第一原理計算を再現できる機械学習ポテンシャルを作成し、長時間(ナノ秒スケール)分子動力学シミュレーションを行った。緑はジルコニウム、青は窒素、赤は酸素、白は水素。活性点である界面の酸素空孔の周りに水は解離吸着する傾向がある。活性点被覆効果は、表面欠陥があると起こりづらいことが示唆される。）。)
- H₂OおよびOHは表面酸素欠陥から離れたところに吸着し、活性点を被覆しない傾向があることが示された。

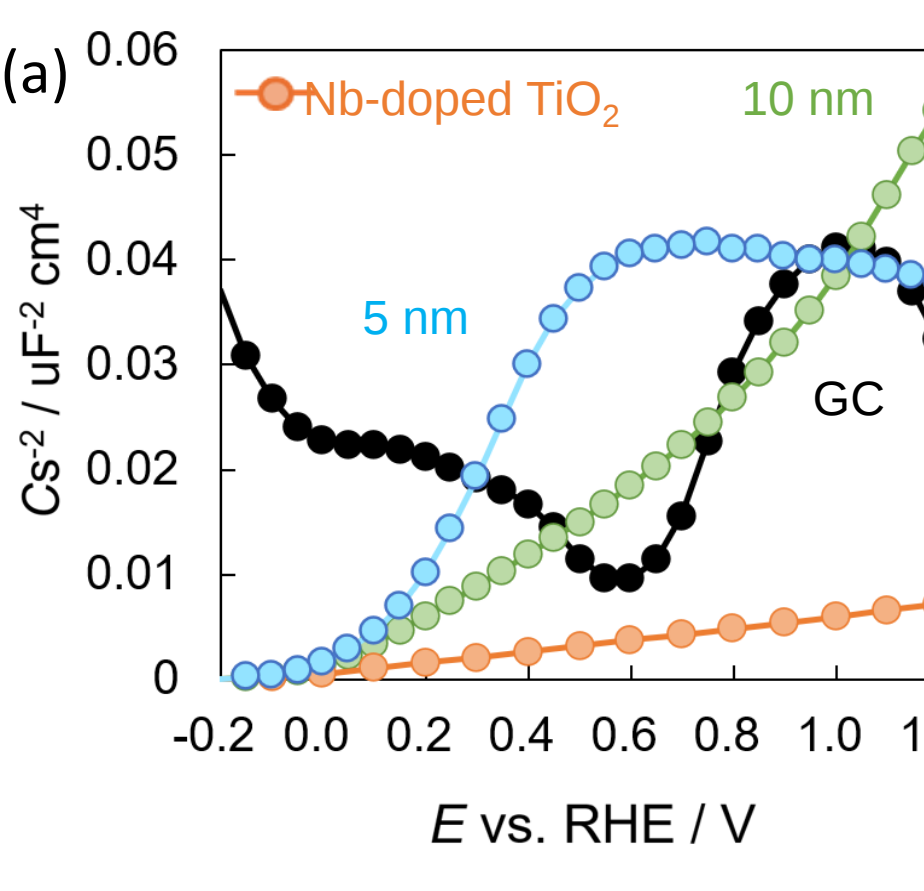
【研究項目3】電気化学に基づく酸化物触媒の理解

- 粉末触媒を模擬した酸化物超薄膜モデル電極の作製とその物性評価
- 酸化物触媒の半導体特性と電子伝導メカニズムの相関解明
- 反応過程をモデル化したRDE解析法に基づく酸素還元反応過程の解明
- 振動分光法による酸化物電極表面の吸着種解析

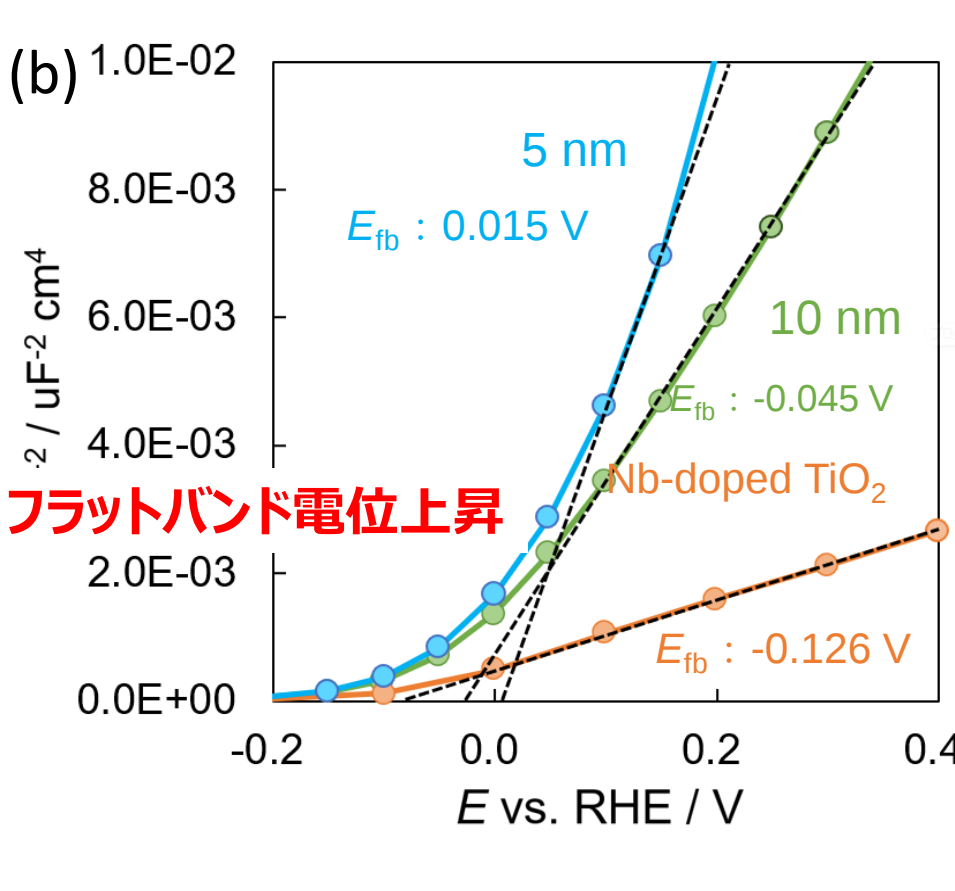
ORR活性サイトと電子伝導パスを切り分ける薄膜モデル電極の作製と評価(横浜国立大学)



図D1. Pt蒸着がZrO₂薄膜の電気化学特性に及ぼす影響



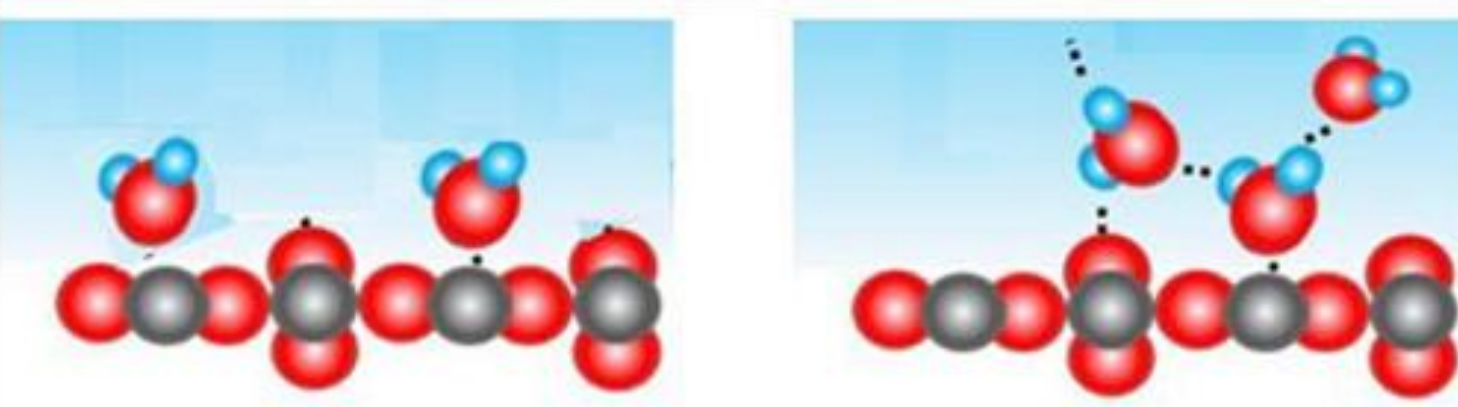
図D2. カーボン蒸着がTiO₂薄膜の半導体特性に及ぼす影響



振動分光法による酸化物電極表面の吸着種解析(千葉大学)

赤外スペクトル

TiO₂(110)…ORRが起こる電位では水の水素結合ネットワーク破壊
→ 水の水素結合の切断がORRを誘起



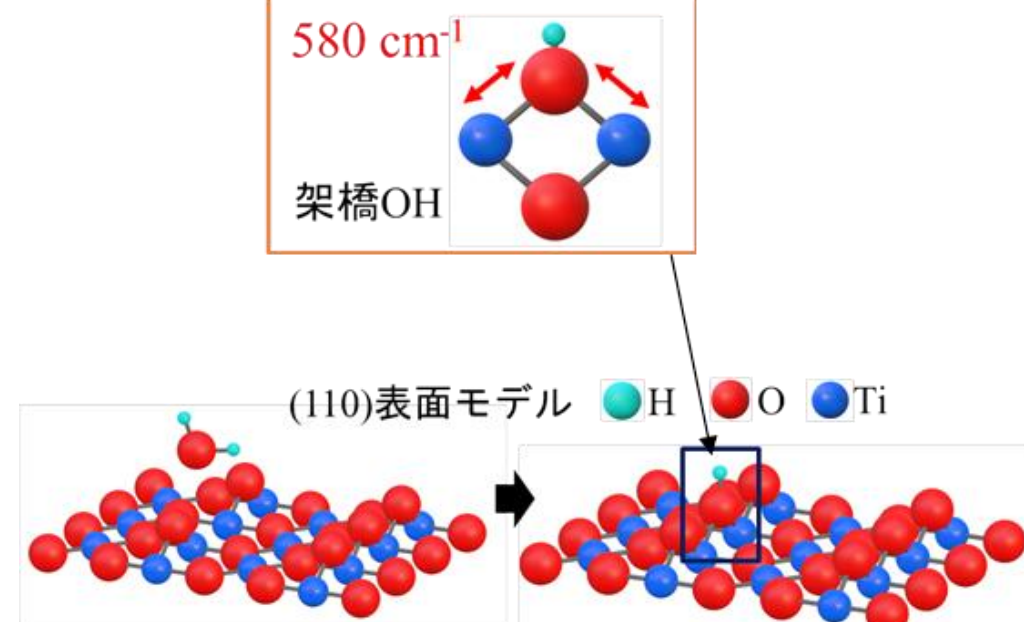
ORRが起こる電位

ORRが起こらない電位

図D3. TiO₂(110)上の水の水素結合の電位依存性

ラマンスペクトル

TiO₂単結晶電極上で架橋OH検出
→ 出現電位とORR活性に相関なし
→ 吸着水のORR活性への寄与と支持



図D4. 架橋OHの吸着モデル

【本事業で得られた科学的に示唆可能なカソード触媒の設計指針】

- 酸素分子吸着が可能な表面（TPD計測・計算）。2040年目標を達するには酸素分子と水分子が極めて弱く吸着するサイトが必要。材料の安定性の面で良い方向性。
- 酸素分子に電子移動可能な界面（障壁がない）。深く多い表面準位（酸化物操作）、カーボンコート（表面操作）等。
- 電子伝導性を有する材料。トンネル伝導可能な微小化は不飽和サイトが形成されやすい点、バルクの伝導性が低い点、安定性が低い点などを考えると活性サイトの形成と背反になりやすい。
- ショットキー障壁を作らない組み合わせ。担体は耐酸性の観点では仕事関数大きい材料が候補なので、深い不純物準位など。
- 極端な非平衡の系ではなく、物質として安定な材料（界面や構造歪）