

# 非白金燃料電池電極触媒と CO<sub>2</sub>からのアルコール合成触媒

1. 高性能窒素ドーピングカーボン触媒
2. CO<sub>2</sub>からのメタノール合成
3. CO<sub>2</sub>からのエタノール合成



筑波大学 数理物質系 物質工学域

エネルギー物質科学研究センター

武安光太郎 中村潤児

# 低炭素化社会への貢献

## 1. 高性能窒素ドーピングカーボン触媒

CO<sub>2</sub>フリーの水素社会の実現に向けた、  
希少な貴金属Ptを使わない水素燃料電池用触媒

## 2.CO<sub>2</sub>からのメタノール合成

## 3.CO<sub>2</sub>からのエタノール合成

CO<sub>2</sub>を回収し、有用なエネルギーキャリアである  
アルコールを低温合成する触媒反応コンセプト

# 燃料電池自動車の普及が始まった

## 今後10年の取り組みが水素社会の将来を決める

### トヨタ、燃料電池車の特許5680件を全公開

2015/1/6 6:30

### 日本の自動車界がリード

>自動車ビジネス

2015年1月16日(金)

FCV向け燃料電池システム、2030年度は4.7兆市場に…富士経済

### 燃料電池車世界市場、2030年に4兆7520億円の 見通し 欧州市場が拡大か

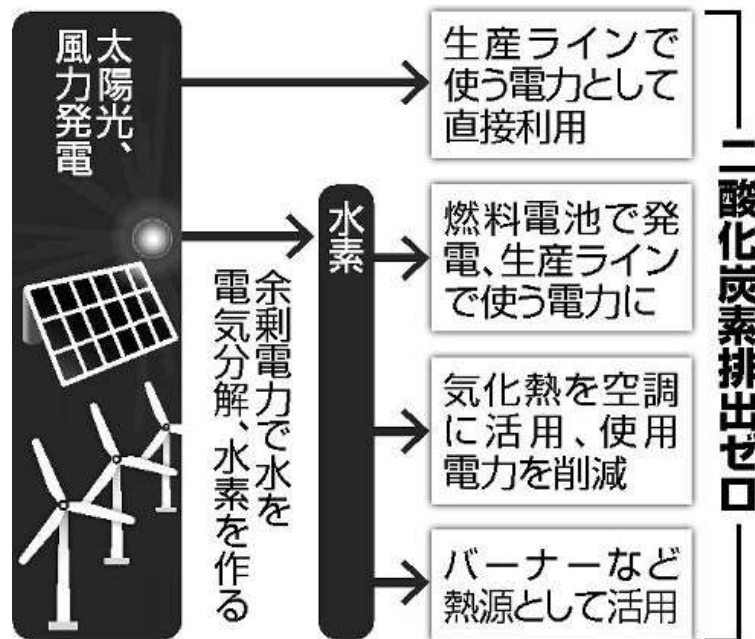


2015

2016年  
1月16日  
トヨタ  
「CO<sub>2</sub>ゼロ  
工場、水  
素活用し  
開発へ」  
読売新聞

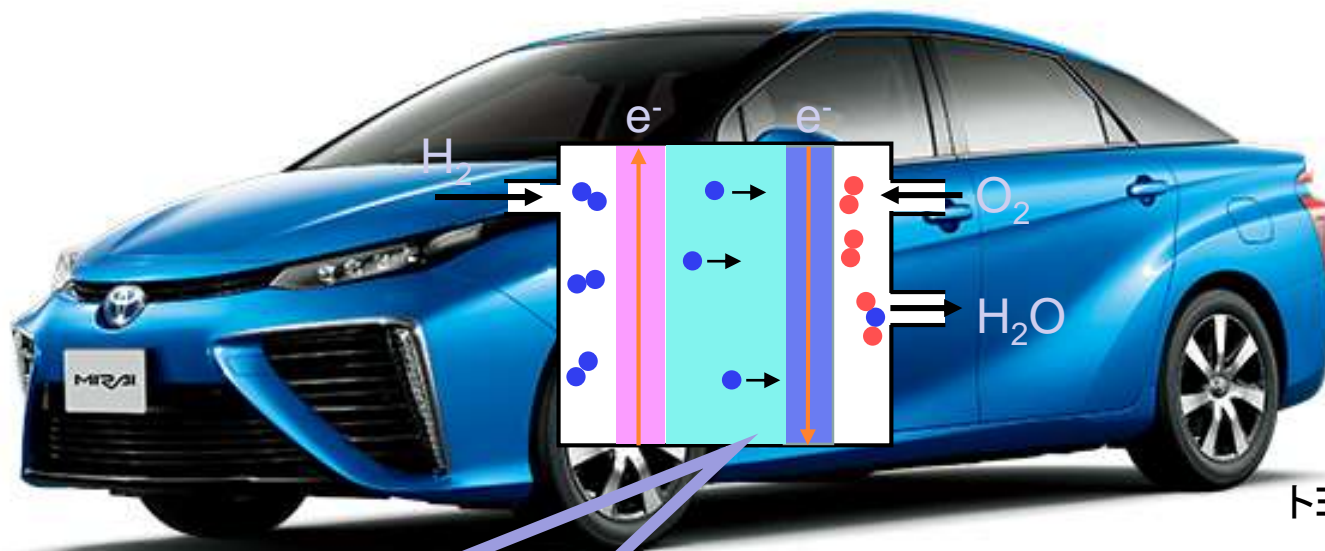
### トヨタは水素と再生可能エネルギーを 併用してクリーンな工場を目指す

13



### 水素ステーションの整備に60億円トヨタ、日産 自、ホンダの自動車メーカー3社は水素ステー ションの整備促進に向けた支援内容を発表

# 従来技術とその問題点



プラチナ



40 g/台 → 20万円

埋蔵量 50,000トン  
=13 億台分

~~持続的な運用~~

TIAかけはしプロジェクト(総勢21名)代表 筑波大学数理物質系 中村潤児

## 白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション

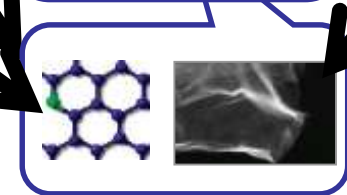
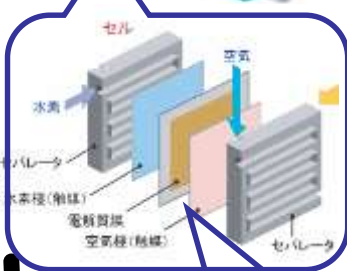
燃料電池自動車の本格普及のための白金フリー触媒開発には、多角的連携研究が必要不可欠。本研究では、白金フリーカーボン触媒開発を軸として、つくば地区の特色・強みを生かして基礎研究および工学研究をフルに連携し、材料研究から実用化までを繋ぐ戦略を立てる。

炭素材料の化学設計、第一原理計算による触媒設計、カーボン触媒の特性評価、産業界の動向調査

Dai, Zenyuku, Atanassov, Zhang, 岡田、丸本

筑波大  
触媒分子のボトムアップ化、触媒活性分子の有機合成 神原、武安、鍋島、近藤、中村

目標: 白金フリー触媒技術確立



NIMS

電極触媒の性能評価、触媒の高耐久化、産業界の動向調査  
森、有賀、Hill

東大

放射光実験による電極触媒の解析  
原田、松田、山本

KEK、SLAC

放射光実験による電極触媒の解析  
間瀬、阿部、近藤、小笠原

提案先; JST, NEDO, 自動車会社

高活性・高耐久性の窒素ドーパカーボン触媒の候補材料・構造の選定、実用化戦略の立案後、本格研究拠点構築へ

オールジャパン「白金フリー触媒研究拠点」の構築

Science (2016年)で発表した研究を発展させるプロジェクト (ピリジン型窒素に着目)

# 新技術の特徴・従来技術との比較

Science (2016年)で発表した研究を発展させるプロジェクト  
既に1400回引用 高性能窒素ドーパカーボン触媒

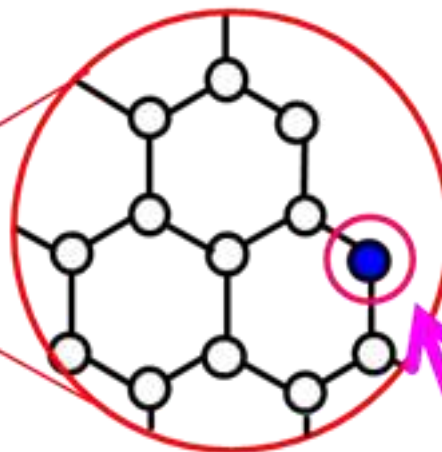
レアメタル白金に代わる燃料電池炭素触媒の  
活性点を形成する窒素種を特定

レアメタル  
白金



3544円/g 2016/1/15

安価で豊富な  
炭素材料



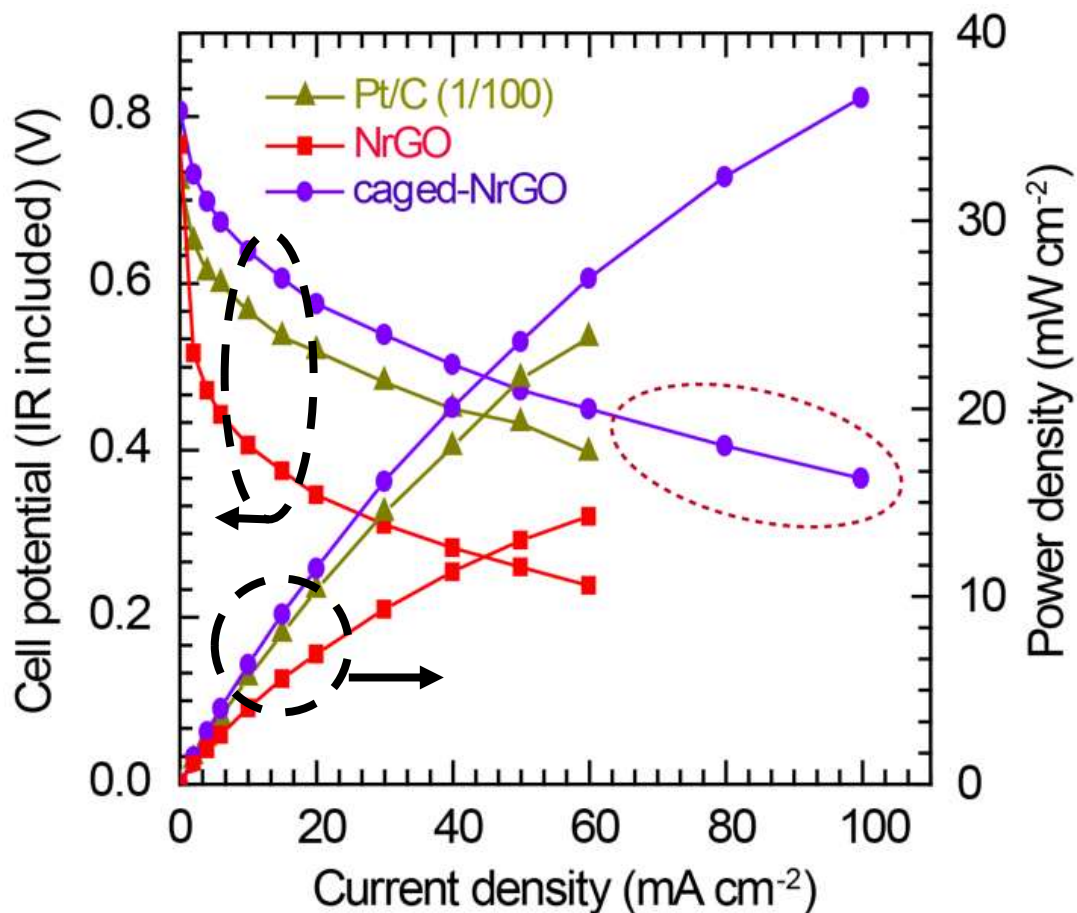
ピリジン型窒素

～燃料電池の本格普及に大きく貢献～

ピリジン型窒素を導入すれば高活性触媒が作られる。  
触媒開発が急速に進むと期待される。

# 燃料電池発電性能測定

メタルフリー触媒の  
酸電解質中のデータとして世界最高レベルの触媒活性  
特許・論文準備中



測定温度 : 70 °C  
 カソードガス : 加湿酸素 80 ml/min  
 アノードガス : 加湿水素 80 ml/min  
 加湿温度 : 70 °C  
 固体電解質膜 : Nafion 212  
 アノード : Pt/C HiSPEC3000  
 Pt 0.15 mg<sub>Pt</sub>cm<sup>-2</sup>

ピリジン型窒素の機能について  
も論文投稿準備中

# コンソーシアムによる研究連携



平成 28 年度-29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

連携成果の発展的展開：**コンソーシアム設立**

調査研究課題 「白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション」 代表研究機関 国立大学法人筑波大学 調査研究代表者：中村 潤児

本連携プログラムの成果を発展させ、更なる連携強化と、それによる持続可能な社会の発展に資することを目的に、以下の要領に基づきコンソーシアムを設置し、運営を開始する。

名称：「カーボン触媒材料コンソーシアム」 設置場所： 筑波大学数理物質系 エネルギー物質科学研究センター内

運営開始： 平成30年4月から

参画メンバー：関連企業（参加費：30万円/年（寄付金））

TIA 架け橋プロジェクト国内コアメンバー

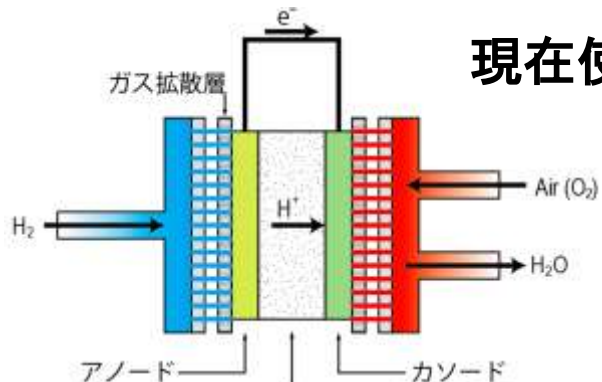
TIA 架け橋プロジェクト共同研究国内外研究機関

（慶応大学、Stanford University、Case Western Reserve University、他）

活動概要： TIA 架け橋プロジェクトにおいて中心課題となっている、カーボン触媒を中心とした革新的電池用カーボン材料に関し、情報提供、研究会、特許情報共有、基礎的知見の提供（データ集積）、企業むけチュートリアル開催を通して、革新的次世代電池用カーボン材料の研究開発を先導する、世界の情報収集・発信拠点となることを目指す。



# 実用化に向けた課題



現在使用しているMEA配置



白金用のMEAに窒素ドーパカーボンを搭載

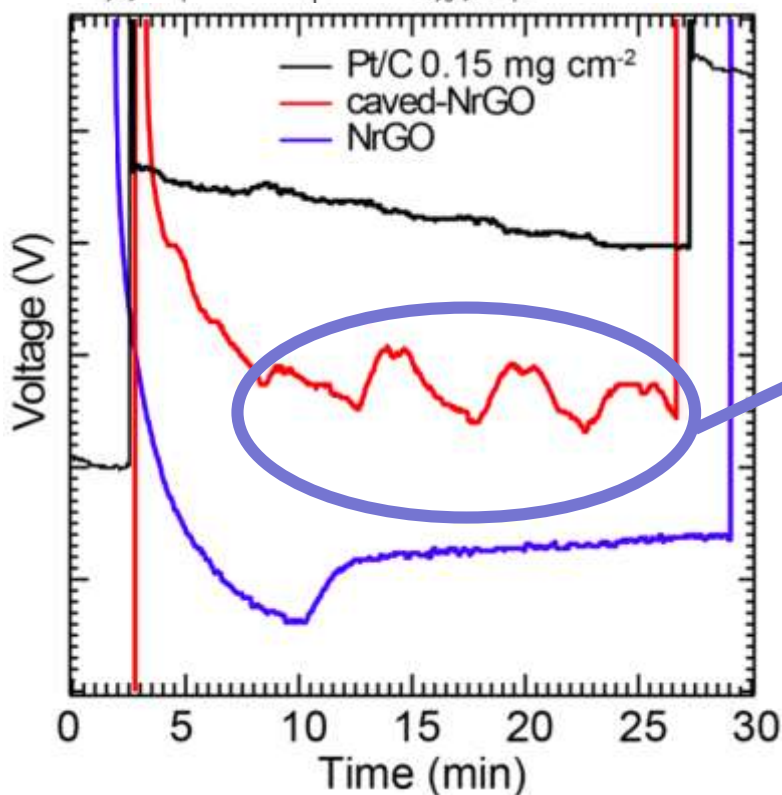
## 窒素ドーパカーボンの利点

✓ **多量の触媒を搭載可能**

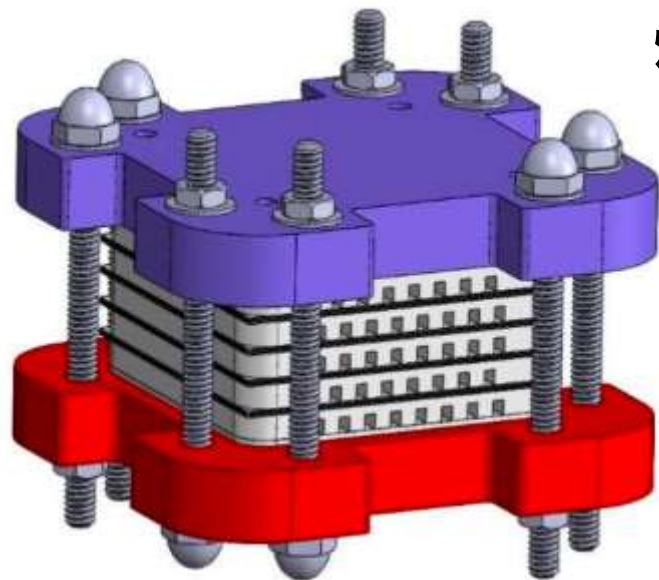
しばしば  
フラッシング  
が現れる  
など課題の課題



窒素ドーパカーボン触媒用に  
最適化した実用MEAの作製



## 企業への期待



A. Alanazi et al.,  
DOI: 10.18690/978-961-286-054-7.17

燃料電池関連企業の持つ独自のMEA作製技術

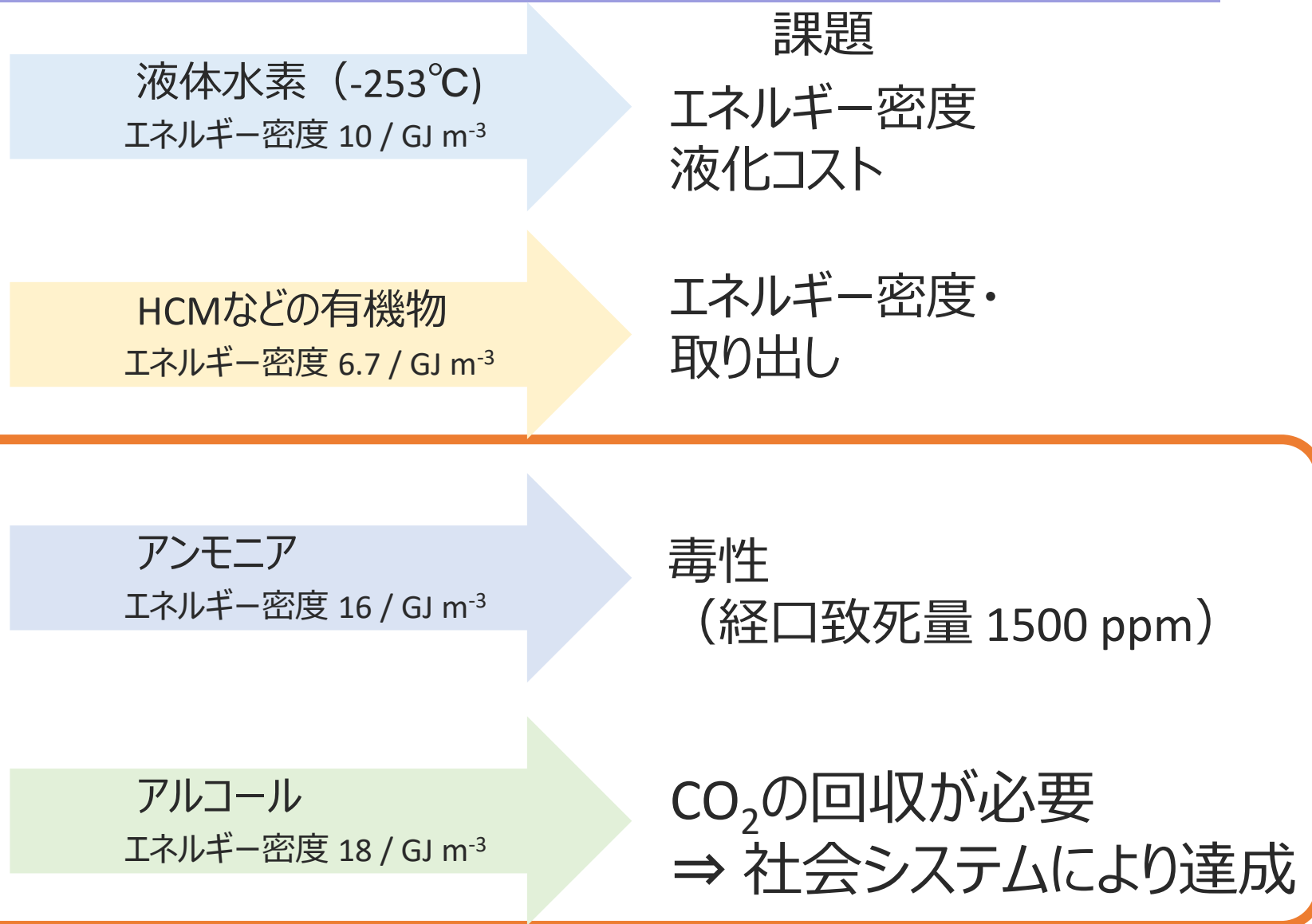
我々の触媒: 高活性メタルフリー触媒  
をMEAに搭載

電気化学、物質拡散、親水性・疎水性  
の観点から検討・議論し、改良

社会実装に耐えるメタルフリーカーボンMEA

企業と共同研究しながらカーボン触媒の活性を  
最大限に発揮させるMEAを開発

# 各種エネルギー媒体の輸送堆積密度



# CO<sub>2</sub>リサイクルと水素社会



太陽電池などのエコ発電を利用したH<sub>2</sub>O  
の電気分解から水素を生産  
+ 余剰 H<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>



化学変換

- プラスチック・ゴム
- CH<sub>4</sub>, DME
- 炭化水素類

エネルギー変換

燃料電池 (SOFC,  
PEFC, DMFC)

メタノール CH<sub>3</sub>OH  
(CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O)

17.93 GJ/m<sup>3</sup>

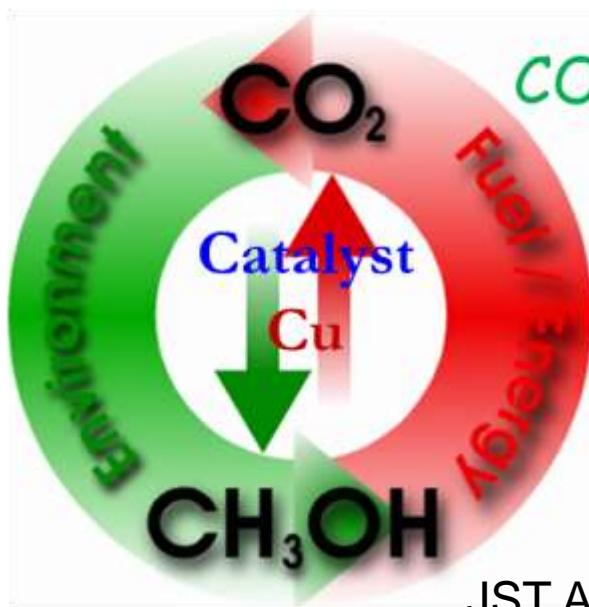
CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> 捕捉  
輸送



メタノール合成：水素キャリア + CO<sub>2</sub> 転換

## メタノール室温合成触媒の創成



二酸化炭素を燃料・化学原料へ室温で転換する  
(メタノール製造に要するエネルギーを大幅に削減)

経験則に基づく既存の触媒開発から脱却し学理主導  
で触媒を設計する

触媒調製・表面科学・計算科学の三位一体

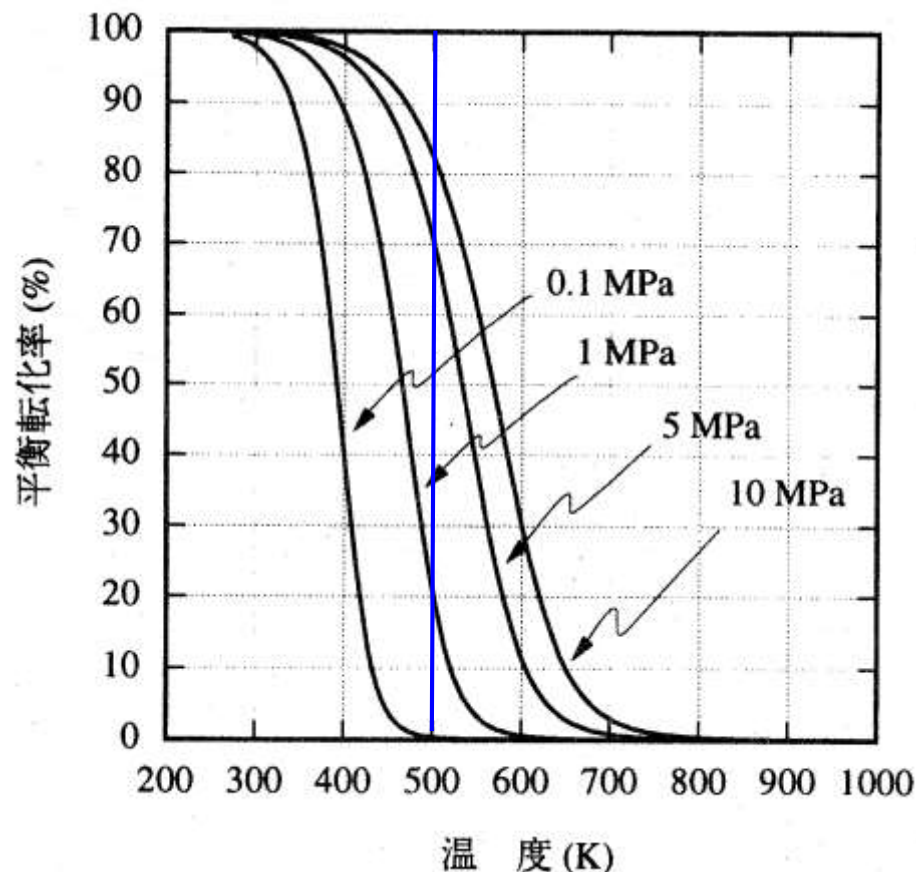
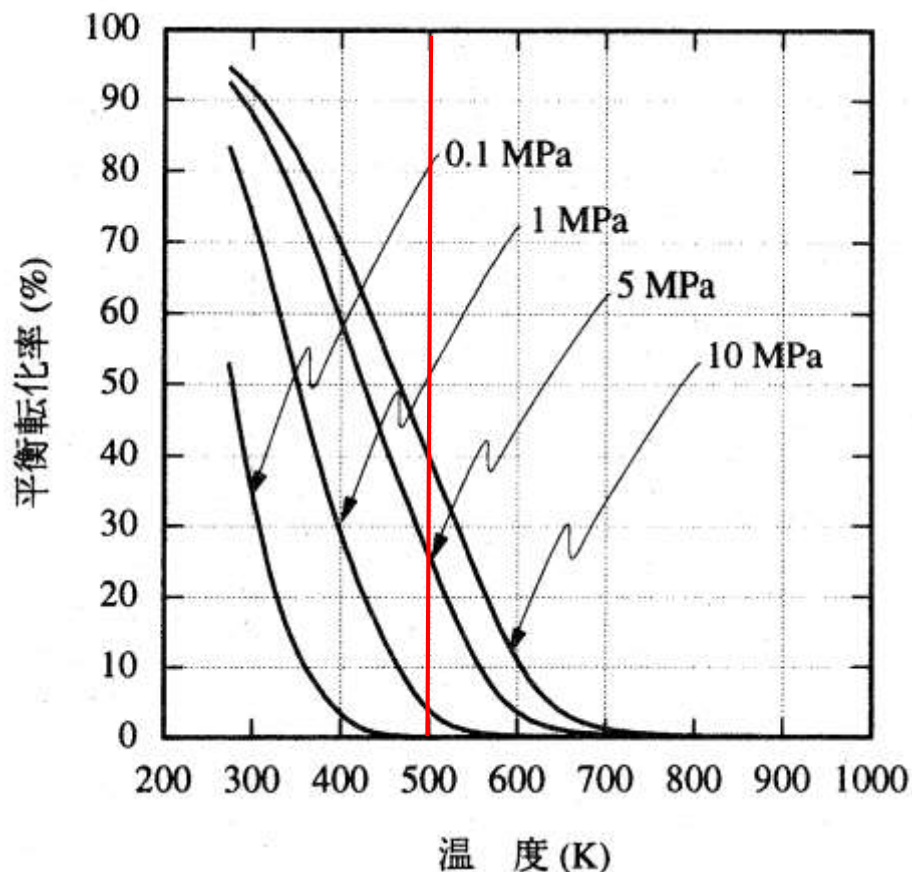
JST ACT-Cプロジェクト代表(H24~H29 総額2.8億円)

## TECHNICAL COMMENT

## CATALYSIS

Comment on “Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts” Junji Nakamura, Tadahiro Fujitani, Sebastian Kuld, Stig Helveg, Ib Chorkendorff, Jens Sehested, *Science* 2017

## 反応温度における平衡転化率

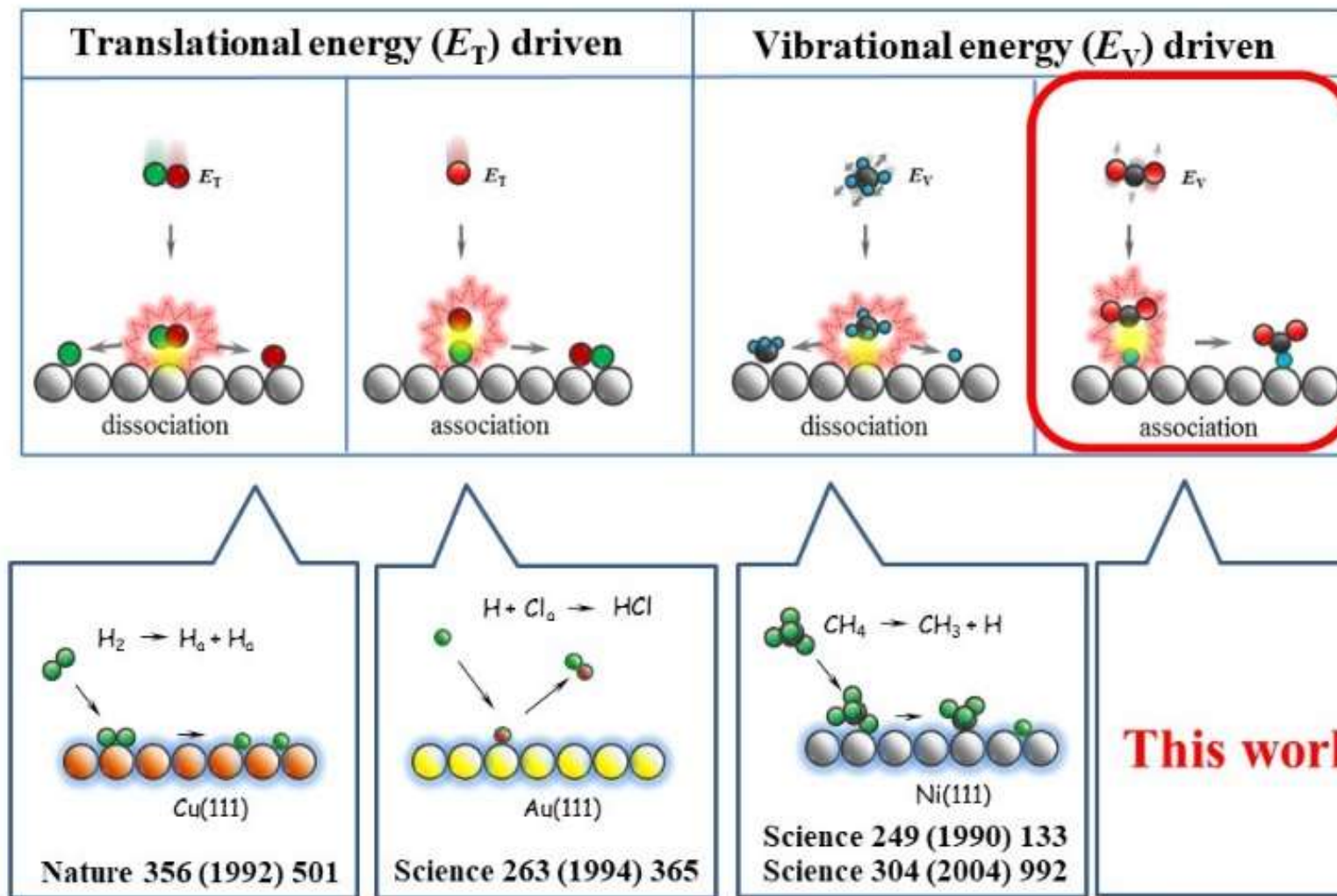


**CO<sub>2</sub> 5MPa → 24%**

**CO 5MPa → 69%**

**反応温度500 °Cにおける平衡転化率は低い...**

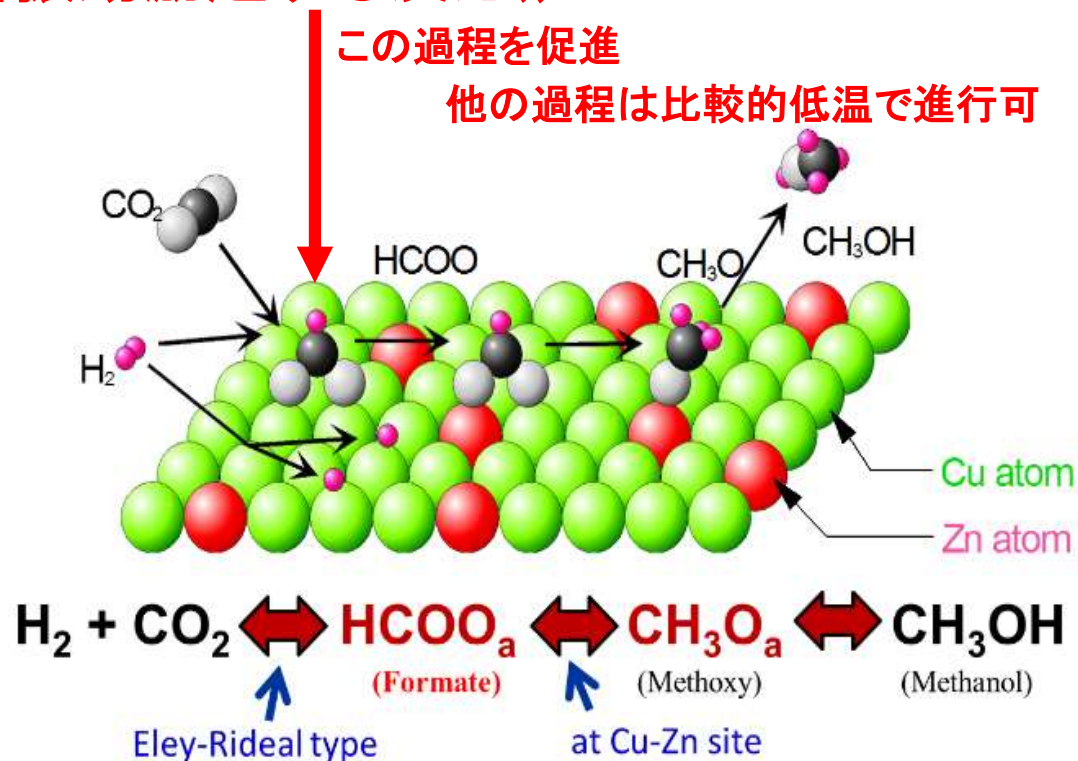
**反応温度の低下 = 平衡転化率の劇的上昇**

CO<sub>2</sub>の新しい活性化メカニズムを発見 (Nature Chemistry に掲載、2019年)

✓ O-C-Oを曲げることで、活性化  
低温でメタノールが合成可能に

# CO<sub>2</sub>の振動励起を利用し、低温用触媒を設計して、メタノールを低温で合成する

## CO<sub>2</sub>を振動励起する反応炉



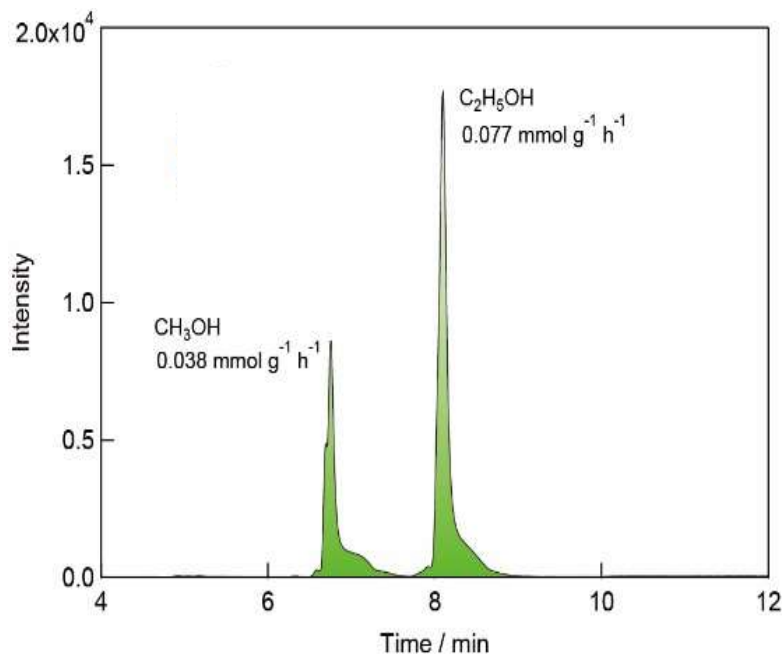
J. Nakamura, et al.,  
*J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1355.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 3496.

J. Nakamura, et al.,  
*Topics in Catalysis*, 22 (2003) 277.

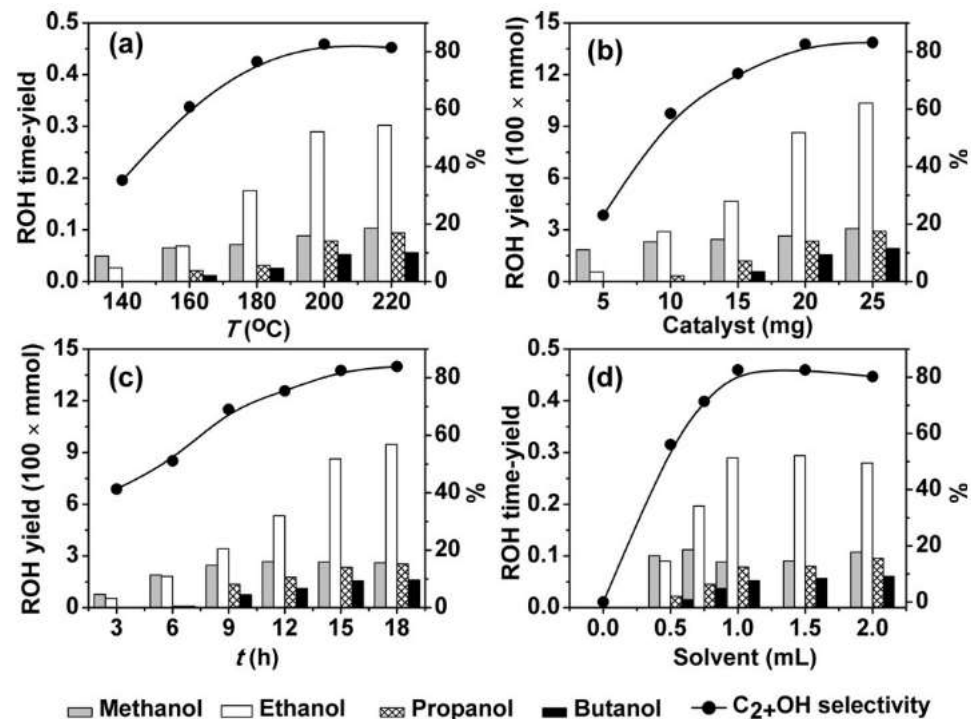
反応温度の低下による平衡転化率の劇的増大が期待



# 気相CO<sub>2</sub>からのエタノール合成



反応結果 (ガスクロマトグラム)  
 酸化物系触媒  
 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: 15 atm, 150°C, 15hr後



Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>触媒によるCO<sub>2</sub>からのエタノール合成  
 Z. He et al. Angew. Chem. Int. Ed. 55, 737 (2016)

150°Cという低温で合成を成功 ⇔ 気相合成は300°C以上

⇒ 反応メカニズムの解明・より高活性な触媒の合成

# 実用化に向けた課題と企業への期待

## メタノール合成：振動励起反応炉の開発

**課題** 高効率・低消費電力の励起光源・ヒーターの開発  
励起効率を高めるよう光源強度・流量を制御した  
フロー反応炉の設計

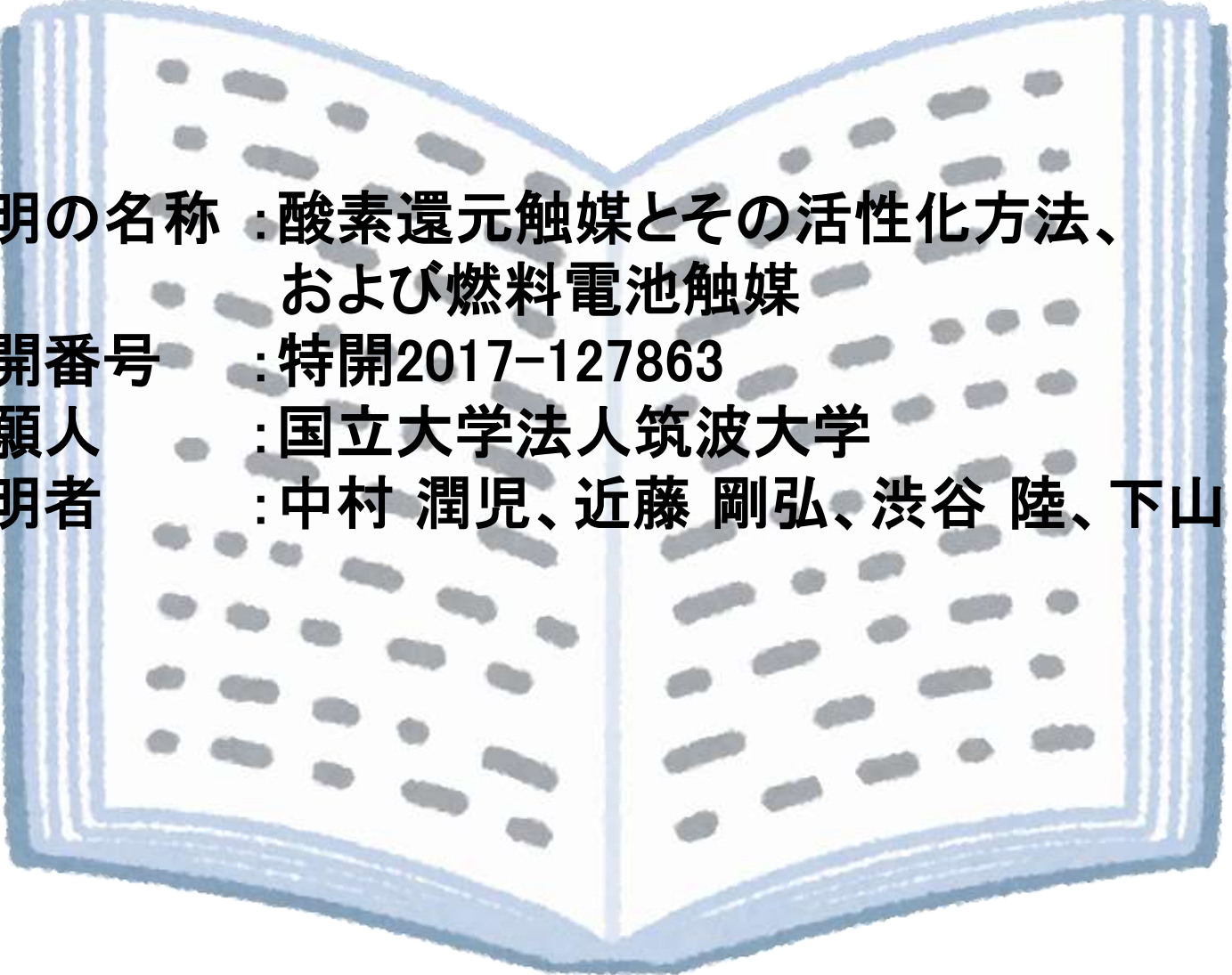


**期待**  
励起光源・ヒーターに関わる技術提供  
フロー式反応炉・パイロットプラントの  
設計ノウハウ・開発技術



柴田科学(株)HPより

## 本技術に関する知的財産権

- 
- ✓ 発明の名称 : 酸素還元触媒とその活性化方法、および燃料電池触媒
  - ✓ 公開番号 : 特開2017-127863
  - ✓ 出願人 : 国立大学法人筑波大学
  - ✓ 発明者 : 中村 潤児、近藤 剛弘、渋谷 陸、下山 雄人

# お問い合わせ先

筑波大学

産学連携部

技術移転マネージャー

野村 豪

TEL 029-859-1682

FAX 029-859-1693

e-mail [nomura.tsuyoshi.fw@un.tsukuba.ac.jp](mailto:nomura.tsuyoshi.fw@un.tsukuba.ac.jp)

