平成29年度
九州大学情報基盤研究開発センター
民間利用成果報告書

提出日：平成30年4月3日

利用課題名		計算科学を用いた燃料電池電極触媒の開発				
課題責任者	企業名	ダイハツ工業株式会社				
	フリガナ 氏名	ﾔﾏｸﾞﾁ ｽｽﾑ 山口 進	部署名	技術開発センター 先行技術開発室	職位	主担当員
	連絡先	住 所：〒520－2593 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 E-mail：Susumu_Yamaguchi@dk.daihatsu.co.jp		TEL 0748-57-1686 FAX 0748-57-1064		
利用期間		平成29年4月1日 ～ 平成29年9月30日				
利用成果公開延期希望の有無		☑ 即時公開 ・ ☐ 公開延期（成果公開予定： 平成 年 月）				

※利用成果報告書は原則公開ですが、課題終了後最大2年間公開を延期することが可能です。

- 本様式の変更はできません。
- 補足資料を付加することは可能です。

受付番号	8	受付日 平成30年 5月 2日	受付印	

■利用計画全体の概略（申込書と同じ内容を記述してください）

1) 利用目的

高効率なエネルギー変換技術として燃料電池の研究開発が進められている。我々は低コストでコンパクトな燃料電池の実現を目指し、貴金属フリー液体燃料電池「PMfLFC（Precious Metal-free Liquid-feed Fuel Cell）」の研究開発を進めている。PMfLFCの特長として電解質膜がアルカリ性であるため、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)などの安価な電極触媒を使用できる。燃料である水加ヒドラジンは常温常圧で液体であるため、気体燃料に比べてエネルギー密度が高い。また、ガソリンと同等の取り扱いができるので、既存のインフラを活用できることが期待される。

<水加ヒドラジン酸化> $N_2H_4 + 4OH^- \Rightarrow 4H_2O + N_2 + 4e^-$ （1）
<水加ヒドラジン分解> $N_2H_4 \Rightarrow 2H_2 + N_2$ （2）
<水素酸化> $H_2 + 2OH^- \Rightarrow 2H_2O + 2e^-$ （3）

PMfLFCにおける理想的な反応式は（1）であるが、液体燃料のクロスオーバーが多い場合、式（2）で示される水加ヒドラジン分解により水素を生成し、式（3）による水素酸化を利用した方が耐久性向上につながることが分かってきた。PMfLFCの自動車あるいは定置型への応用を考えるとき、出力との両立を図る必要があり、反応性向上による過電圧低下が望まれる。また、上記反応において副反応としてアンモニアが発生することが分かっているが、PMfLFCの社会的普及にはアンモニア低減（選択性向上）が必要である。電極触媒の組成、構造は反応性・選択性へ大きく影響するため、電極触媒の反応メカニズムの理解が必要であるが、世界的にみても十分な研究が行われているとは言えないのが現実である。

そこで本申請では原理・原則に基づく理論解析（第一原理計算）を用いて、電極触媒における上記多段階反応解析を行い、電極触媒の組成、構造が反応性・選択性に与える影響について調査する。また得られた知見から電極触媒の設計指針を得ることを目的とする。

2) 利用意義

現在PMfLFCの早期実現に向けて、国内外の大学・研究機関と連携して研究開発を行っている。また平成22年度からALCA（先端的低炭素化技術開発事業）、平成24年度からCREST（戦略的創造研究推進事業）に採択され、一刻も早い技術の進歩が望まれている。

これまでに電極触媒、実燃料からなる半電池を構成し、放射光を用いた「その場」解析を実施して反応メカニズムの解明に取り組んできた。解析結果から電極触媒の反応中の局所構造や電子状態の変化について検証し、国内外の学会や論文等で議論してきた（Electrochimica Acta 163 (2015) 116-122）。

本申請で用いる第一原理計算は原理・原則から局所構造、電子状態を解析することができ、放射光実験との相乗効果が期待できる。また第一原理計算から得られる情報は豊富であり、放射光実験から得られた結果の解釈にとどまらず、材料の選択や新たな組成、構造の設計に非常に効果的である。放射光実験と第一原理計算の両面から効率的に設計指針を得て、PMfLFC開発の加速化を図る。

3) 必要性

電極触媒の反応メカニズムの解析や選択性向上の設計指針確立には、水加ヒドラジン分子と電極触媒の動的な電子状態の変化を解析する必要がある。第一原理計算は情報の豊富さや計算の厳密さゆえに計算コストがかかってしまい、動的な電子状態の変化を解析するには通常の計算機ではPMfLFCの開発スピードについていくことができない。計算コストの問題を解決するには、大容量メモリと高性能なアプリケーションを備えた貴学の高性能演算サーバの利用が最適と考える。

■成果の概要

1) 本課題で得られた具体的な成果

電極触媒：NiO(100)表面およびNi(111)表面のN_2H_4分子の分解反応を解析。N_2H_4分子のN-N結合が解離する反応のエネルギーダイアグラムからNiO(100)表面ではN-N結合解離が吸熱反応であり反応が抑制されることが分かった。一方、Ni(111)表面ではN-N結合解離が発熱反応であり反応が促進されることが分かった。要因を明らかにするため、N-N結合解離前後の電子状態の解析を実施。解離には吸着子に触媒表面から電子が供給される必要があることが分かった。NiO(100)表面とNi(111)表面のN-N結合の解離しやすさの差異は触媒表面からの電子の供給量と整合しており、両表面の絶縁性、導電性が影響していると考える。

2) 社会・経済への波及効果の見通し

本成果は、水加ヒドラジンを用いた液体燃料電池における分解反応メカニズムの解明に貢献できたと考える。また、理論計算を用いて反応メカニズムを解明し、材料設計指針の確立を試みる本アプローチは、従来の試行錯誤的アプローチからの脱却の第一歩となり、材料開発の加速化への貢献も期待することができる。

3) その他

特になし

■利用アンケートにご協力ください

1) 利用に関して有益であった事項

ソルバーのインストール等で豊富なノウハウから非常に充実したサポートを得ることができ、スムーズに解析を実施することができた。

2) 利用に関して生じた問題点など

特になし

3) ユーザーサポートとして必要と考えられることについて

特になし

4) 施設利用に係る感想・改善を希望することについて

保守点検によるサービス停止期間の短縮化を希望。

5) 本事業で得られた成果や公表する予定の成果があれば以降に記述をお願いします

特になし