

ESICB 触媒・電池材料研究拠点

(ESICB:京都大学)

代表研究者 田中 庸裕 Tsunehiro Tanaka

ESICBの到達目標

- ▶希少元素使用を節減あるいは代替した高性能触媒・二次電池の開発
- ▶触媒・電池の詳細な記述・指導原理の解明
- ▶次世代研究者の育成

研究体制

これまでの主任研究員、アドバイザー

アドバイザー 塚田 捷 (東大) 小久見善八 (京大) 榊 茂好 (京大) 魚崎浩平 (NIMS) 武田保雄 (三重大) 辰巳 敬 (東工大) 堂免一成 (東大) 小沢文幸 (京大) 堂坂健児 (本田技研) 堀 正雄 (ユミコア日触)	企画・マネージメント 田中庸裕 (京大) 拠点長 (触媒) 代表研究者 山田淳夫 (東大) 副拠点長 (電池) 太田浩二 (京大) 企画マネージャー	触 媒		電池	
		材料創製グループ	革新的電解液	将来型電池	Naイオン電池
基盤研究 電子論グループ 江原正博 (分子研) GL 森川良忠 (阪大) 表面界面シミュレーション 武次徹也 (北大) GRRM		PGM減量触媒 田中庸裕 (京大) GL 酸素貯蔵材 清水研一 (北大) ナノ粒子 江原正博 (分子研) 表面反応 館山佳尚 (NIMS) Informatics・DFT-MD	PGMフリー触媒 町田正人 (熊大) GL 三元触媒 薩摩篤 (名大) タンデム触媒 山下弘巳 (阪大) DPF 佐藤啓文 (京大) 分子系・溶液系 統計力学 大谷実 (筑波大) 固液界面 シミュレーション	山田淳夫 (東大) GL 電解液 萩原理加 (京大) イオン液体 獨古薫 (横国大) ゲスト包摂 山田淳夫 (東大) 放射光解析	佃達哉 (東大) オペラント XAS・in-situ INS

ロードマップ

PGMフリー自動車触媒およびNaイオン電池の実現に向けて、基盤学理に基づく研究を展開、先導している。

年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
PGM節減触媒	酸素欠陥によるNO還元		MvK型NO還元 Pd/Mn-YbFeO ₃		含PGMナノアロイ		PGMナノフィルムの応用展開		YbMnO ₃ 実用触媒開発	
PGMフリー触媒	材料探索		NO-CO 触媒		PGMフリー三元触媒の実現		ヘロブスカイト系NOx酸化貯蔵触媒		PGMフリー三元触媒の実現	
電 極	層状化合物・ポリアニオン系正極の探索と性能向上		高容量ハードカーボンの合成・設計		Na電池リチウム実証		新規機構高電圧高容量正極		Na電池リチウム実証	
電 解 質	熔融塩		濃厚電解液の多機能性		溶融塩濃厚電解液		水系電解液の探索		固体電解質	

ゼロエミッションの科学を先導する触媒・電池の研究拠点

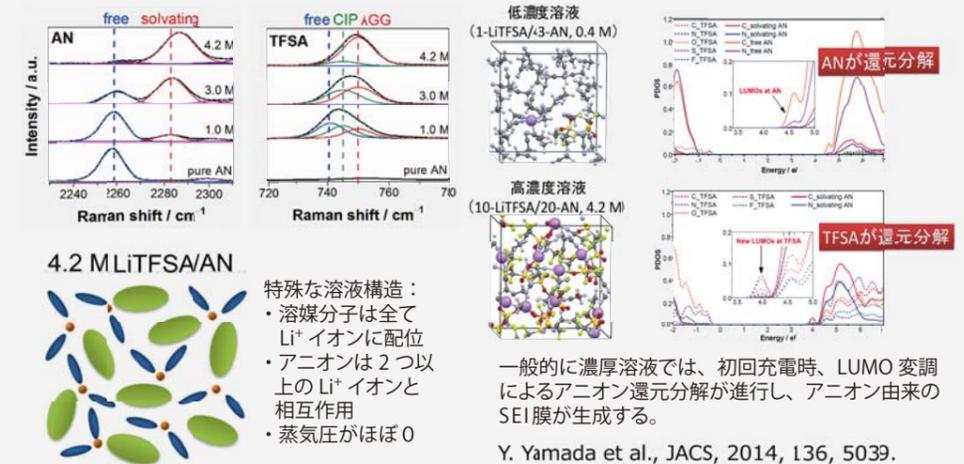
新しい基盤学理の創出

高性能蓄電池につながる濃厚電解液の一般的な溶液構造・電子状態の検証と解明

塩濃度の増加により電解液の伝導度は向上するが、粘度の上昇により再び低下するため、濃度は最大値が得られる1mol/L 付近に設定される。一方、従来使えなかった電解質塩と溶媒を組み合わせた濃厚電解液 (2-5 mol/L) では伝導度の向上だけでなく、良質なSEI膜の生成、耐腐食性等の特性があることが、当拠点において見いだされた。その溶液構造や電子構

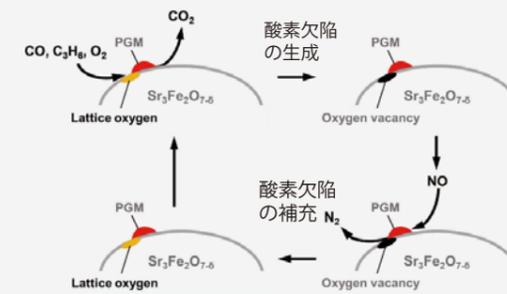
造が、分光解析や第一原理シミュレーションにより解明された。

すべての溶媒分子がカチオンに配位し、アニオンが複数のカチオンと相互作用をもつという特殊な溶液構造や高濃度化することにより、アニオンに由来する変調LUMOが生ずるとい電子構造の変化が、カチオン (Li, Na等) によらず一般的なものであることが示され、高性能電池の創出に対する有望技術として注目を浴びている。



MvK型NO還元メカニズム

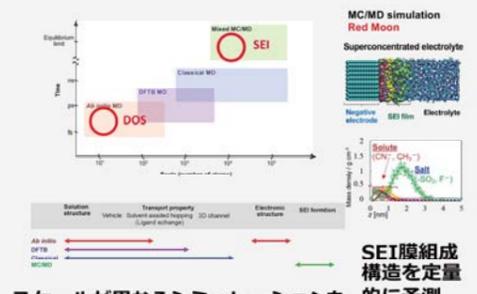
Mars-van-Krevelen (MvK) 機構では、HCやCOが格子酸素により酸化され、その結果生じた酸素欠陥は、O₂分子により補充される。MvK型NO還元機構とは、この補充をNOに担わせてNOを還元するというメカニズムである。酸素貯蔵材料などにごく少量のPGMを加えることにより、PGM近傍の格子酸素を活性化させ、低温NO還元を実現できる。



K. Beppu et al., CS&T, 2018, 8, 147

電解液のマルチスケールシミュレーション

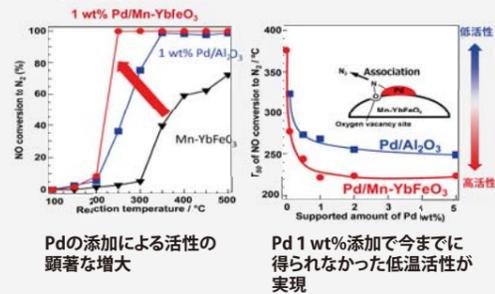
時間スケール、原子数スケールが異なる4種類のシミュレーションを開発・改良し、これらをシームレスにつないで、電解液で起こる諸現象を解明することができる。短時間で生じる電子状態の変化や、長時間が必要な安定構造体形成などを予測することが可能である。特に、SEI膜形成の生成過程、膜組成を定量的に予測することができる。



社会実装につながる成果

低温最高活性により貴金属使用量を大きく節減— Pd/Mn-YbFeO₃

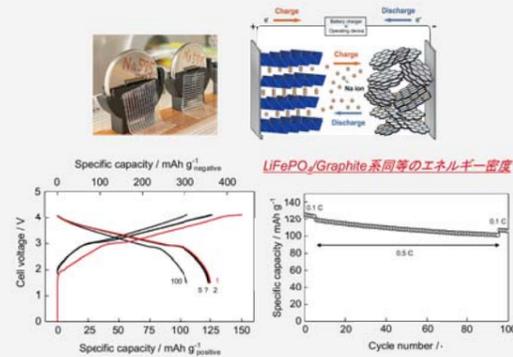
(001)面に配向した六方晶YbFeO₃六角板状結晶にエピタキシャル成長したMnO(111)は、微量のPd添加により、MvK型NO還元を低温で駆動することができ、Pd触媒の低温活性を増大させ、結果的に、従来のPd使用量を1/5~1/10まで節減することができる。本触媒を改良した耐熱性Pd/YbMnO₃は、企業との共同研究により開発され、現在、実用化試験が実施されている。



Pd/Mn-YbFeO₃の三元触媒パフォーマンス

ナトリウムイオン電池フルセル

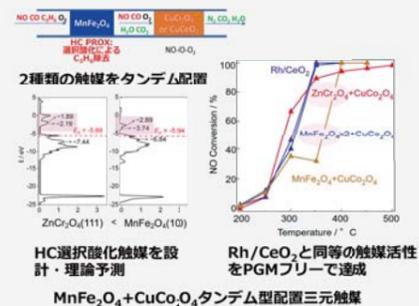
これまで、Naイオン電池実現のボトルネックは負極の容量と大量合成法であった。2019年に容量は480 mAh g⁻¹まで最適化でき大量合成法も2020年に見出すことができた。当拠点の豊富な正極材料リストから最も安定作動が可能なものを組み合わせコイン型電池を作製し、現在その評価の途中(500 cycles)だが、LiFePO₄/graphite系と同等のエネルギー密度のものが実現できている。



コイン型ナトリウムイオン電池フルセル試作

世界で最初のPGMフリー三元触媒の実現— 2種類の触媒をタンデム型に配置— MnFe₂O₄+CuCo₂O₃

Cu系触媒では、NO-CO反応に限って、MvK型NO還元が低温で進行するものがある。一方で、炭化水素HCを反応系に加えた模擬排ガスとすると、HCの部分酸化物の蓄積により、強い活性劣化が起こる。そこで、触媒を2段階に分けて、上流にCOとは反応せずHCのみを燃焼除去する触媒を、下流にCu系触媒を配置したタンデム型触媒システムを発明した。これによって、初めて、Rhベンチマーク触媒に匹敵するPGMフリー三元触媒が実現した。



MnFe₂O₄+CuCo₂O₃タンデム型配置三元触媒

革新的電解液—濃厚電解液の実用化

当拠点では、濃厚電解液の性質として、高レート(高速充放電)、高サイクル性(長寿命)、広い電位窓による高電圧作動(耐還元性、耐酸化性)、溶媒の低活量(不揮発難燃性)、耐腐食性、高い伝導度、金属負極の可能性(デンドリマー形成の抑制)、SEI膜形成剤添加不要等々の機能があることを示してきた。とりわけ、Naイオン電池のために開発された消火性濃厚電解液(リン酸トリメチル溶媒)は、上記の多くの性質を兼ね備えており、濃厚電解液のカチオンに依存しない一般性があり、リチウムイオン電池にも適用が可能である。これらの性質を必要とする電池に関しては、現在、BtoBでの商業化がすでに行われている。



濃厚溶液の多彩な機能

プロジェクトのバトンをつなぐ

ESICBの培ってきた成果のさらなる発展や研究コミュニティの継続は、プロジェクト終了後も引き続き求められている。今後、ESICBは、京都大学触媒・電池拠点と東京大学電池拠点に再配置され、互いに連携を続けていく。

・京都大学触媒・電池拠点では、これまでの研究に加え、二酸化炭素の資源化をテーマの一つに掲げ、「触

媒・電池元素戦略拠点 ESICB」としてレガシーを受け継ぎ、さらに研究分野を拡大していく。

・東京大学電池拠点では、「再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点」の蓄電池チームとしてESICB電池部門の成果のさらなる発展と新規シーズの創出を推進し、世界をリードしていく。

触媒電池材料研究拠点
京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる
触媒・電池の元素戦略研究拠点 ESICB



京都大学 触媒・電池拠点
触媒・電池元素戦略研究拠点
ESICB
CO₂ 資源化・VOCs 含窒素化合物浄化・
元素戦略型電池



東京大学 電池拠点
再生可能エネルギー最大導入に向けた
電気化学材料研究拠点 蓄電池チーム
汎用元素 機能最大型蓄電池