

1. 背景と目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の性能向上による本格普及を図るには、触媒等の個々の研究だけでなく、性能決定因子で、産業界のニーズでもある三相界面に対する研究開発が必要不可欠である。

本研究開発では、触媒担体を化学的に修飾する技術で、“協調領域の課題である三相界面に新しいchemistryを創り出して高機能化”し、“出力性能を飛躍的に向上させる”ことを目指す。

○ コンセプト（右図）

本研究では、触媒担体表面に**共有結合で強塩基性のアミジン***を修飾する。アミジンがアイオノマーのスルホン酸基と強く相互作用することで、

(1) 界面でのアイオノマー分布の改善

(2) スルホン酸基による白金被毒の低減による触媒活性向上

を狙う。本研究開発の成果は、他の研究成果と融合でき、相乗効果で**PEFCの性能向上に資する**ことを目標としている。

○ 競合技術とそれに対する優位性

競合技術にTU Berlinらの触媒担体への窒素導入がある。導入された複素環の窒素とアイオノマーが相互作用して、触媒層内でのアイオノマー分布状態が改善され、高電流密度域での出力性能が向上すると報告されている。それに対して、

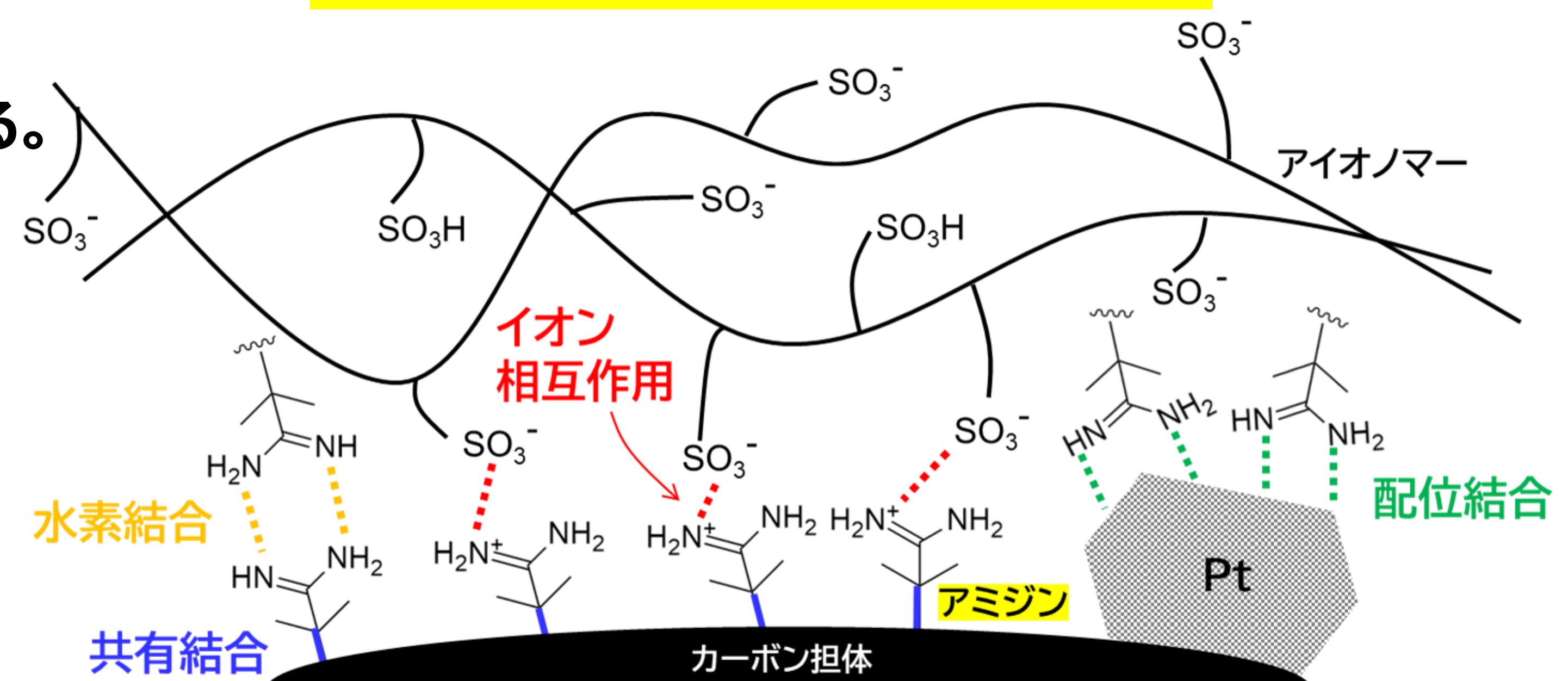
(1) 酸化工程がなく、担体の構造を毀損しづらい

(2) 複素環より高い塩基性のアミジンを修飾

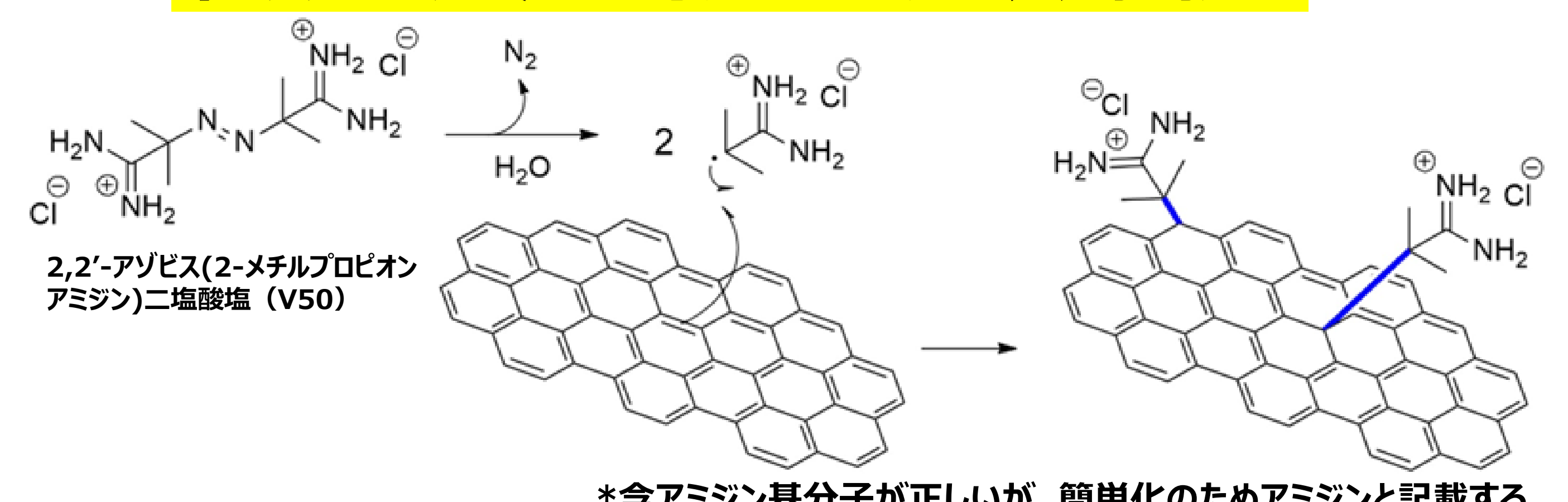
(3) 市販触媒へも適用可能

の点で優位である。

本研究が目指す三相界面イメージ



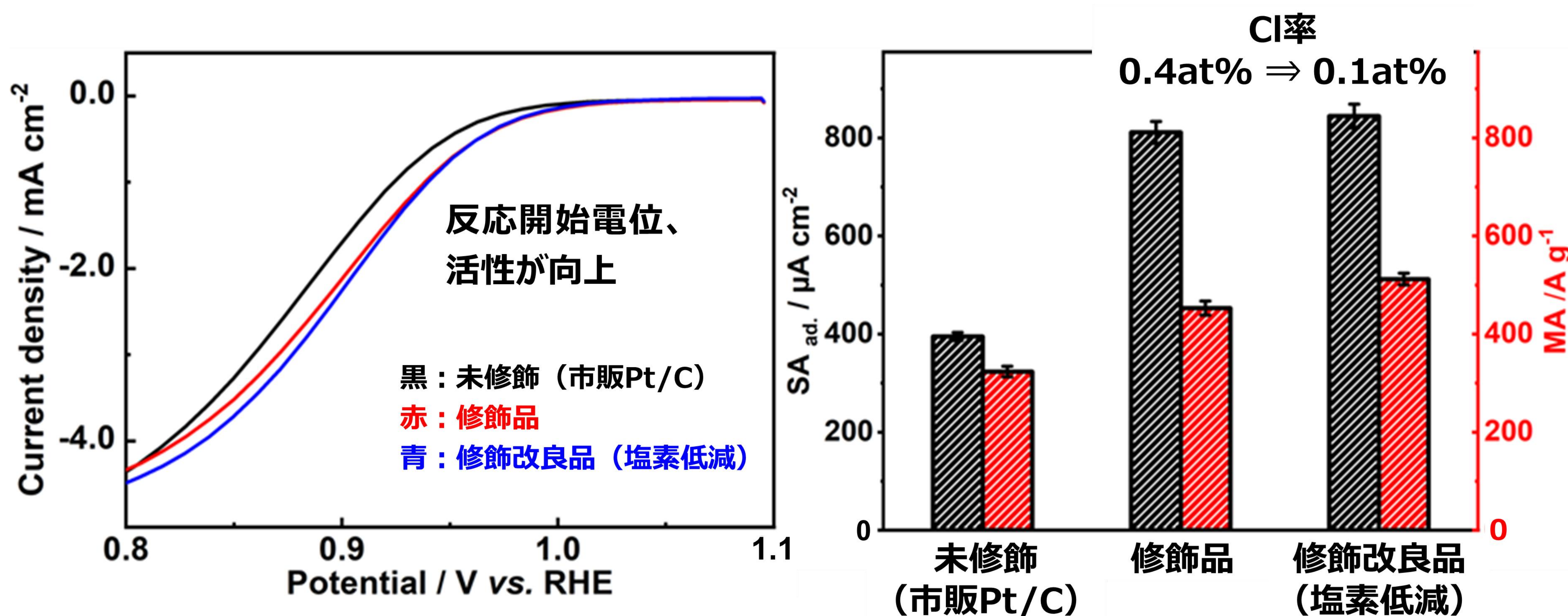
本研究のアミジン導入法＝ラジカル捕捉法



2. 顕著な成果

含窒素化合物であるアミジンでPt/C触媒を修飾することで、ORRの反応開始電位（下左図）と活性（下右図）が向上することが見出された。ただ、アミジン修飾に用いる試薬には塩素が含まれており、活性への悪影響が考えられるため、その低減技術に取り組んだ。その結果、ORR活性がさらに向上（未修飾比面積比活性で約2倍）することを見出した。

なお、PtCo/Cでも同様の修飾効果を調べており、同様の活性向上効果が認められている。



活性向上メカニズムの検討

- ① 修飾による電子状態変化
⇒ XPSで、NとPtの相互作用、Ptの酸化を確認。
- ② ORR阻害要因である白金酸化物の生成抑制
⇒ 修飾品は未修飾比約半分。
- ③ アイオノマー被覆率
⇒ 修飾品は未修飾比約半分。

アミジン修飾による活性向上は②と③の影響が大きい可能性がある。一方、PtCo/Cについては①の影響が大きい可能性が示唆されている。

3. 成果、課題と今後の取り組み

(1) 実触媒への化学修飾の最適化と触媒性能評価

- 市販Pt/C触媒やPtCo/C触媒をアミジンで修飾するとORR活性を向上できることがわかってきた。
- 活性向上メカニズムの検討を進めており、Pt/Cでは白金酸化物の生成抑制とアイオノマー被覆率の低減（未修飾比）が主要因である可能性が、PtCo/Cでは電子状態変化が大きい可能性が示唆されており、今後、さらに精査を進める。

(2) 新規修飾分子の創出と手法開発・構造最適化

- 修飾反応の際に同伴する塩素の低減技術を開発し、ORR活性がさらに向上することを見出した。

(3) 新規修飾分子による実触媒の修飾と触媒性能評価

- さらなる活性向上に向けて、新しい修飾反応系に取り組む。
- 最終的に、成果を他と協調させてコワークへと発展させて、PEFCの発電性能を向上させることに繋げたい。