固体高分子形燃料電池(PEFC)

水素酸化反応
 アノード: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 酸素還元反応(ORR) → 律速段階
 カソード: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 全反応: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

当研究室の研究例

Ptナノクラスターのサイズ選択的合成

Y. Negishi et al., *Nanoscale*, 2021, 13, 14679-14687.

研究背景

Pd@Ptコアシェル粒子に対する有機添加物の効果

ORR質量活性(MA)

H. Inoue, et al., *ACS Catal.*, 2020, 10, 14567-14580.

燃料電池の広範な普及に向けた数値的目標

最終目標 (2040) ×360
 中間目標 (2030) ×5-10
 新ベンチマーク TEC10E50E

Ptナノクラスターに対するメラミン添加によるORR活性の向上とその効果を調査

Ptナノクラスターの合成と担持触媒の調製

1. 80 °C 15 min
 2. 120 °C 30 min
 加熱還元

0.2 mmol H_2PtCl_6 , NaOH / ethylene glycol 135 mg 15 mL

25 °C 室温攪拌 60 min + PhC₂H₄SH :2-フェニルエタノール (PET)

H₂O・MeOH洗浄 乾燥

濃度測定 ICP-MS

カーボンブラック (CB) 吸着及び乾固

焼成 焼成温度: 250 °C, 保持時間: 120 min, 昇温速度: 7 °C/min

最終触媒: Pt₅₁/CB (20wt% Pt) 焼成後

実験方法

●サイクリックボルタンメトリー (CV)

作用電極の作製: Pt₅₁/CB ...12.5 mg, 超純水 ...19.1 mL, 2-propanol ...6 mL, Nafion® ...100 μL

三電極法により測定

●リニアスイープボルタンメトリー (LSV)

0.9 VにおけるORR活性を比較

●ECSA:電気化学有効表面積

活性有効表面積 cm²/g_{Pt}

$$\text{ECSA} = \frac{\text{水素吸着の電流量 } Q_H}{\text{ref } Q_H \times \text{Pt重量}}$$

●MA:ORR質量活性 (@0.9 V vs. RHE)

Koutecky-Levichの式より算出

$$\text{MA} = \frac{\text{活性支配電流 } i_k}{\text{Pt重量}}$$

●Pt₅₁/CBへの窒素含有化合物の添加

化合物の添加方法: 浸漬 (10分) 10 mmol dm⁻³ 水溶液

メラミンなどの化合物を添加することで活性向上を目指した

焼成による配位子の除去

●Pt₅₁NCの熱重量分析(TGA)

160-300 °Cで脱離
 750 °Cより徐々に脱離

160-300 °CでPET基が脱離し、750 °Cから徐々にCO基が脱離すると考えられる

160-300 °CでORR反応を阻害するかさ高い配位子が解離

透過電子顕微鏡(TEM)

TEC10E50E (Pt_{NP}/CB) 2.99 ± 0.50 nm
 Pt₅₁/CB 焼成後 1.55 ± 0.51 nm

Pt NPと比較して微細な粒径サイズ

電気化学測定による活性評価

●TEC10E50E(市販触媒)とPt₅₁/CBの比較

- ECSA: 1.4倍
- MA (@ 0.9 V vs. RHE): 2.7倍

Pt触媒の微細化によりMAは大きく向上

窒素含有化合物の添加によるORR活性の変化

●メラミンの添加効果(CV, LSV)

メラミン添加により低電位でのPtへの過剰な酸素吸着が抑制

過剰な酸素吸着が抑えられることでORR活性が向上

●耐久性試験(0.6 V-0.95 V)

耐久性向上

メラミンの表面保護によってPtの凝集や溶出が防がれたことに起因

●メラミン添加によるMAの変化

6.0倍

メラミンのアミノ基3つとトリアジン環の両者がPt表面の修飾に影響していると考察

まとめ、実用化・事業化の見通し、課題

- ✓ 電気化学測定の結果、Pt₅₁/CBは市販触媒と比較して約2.7倍、更にメラミン添加により約6倍高いORR質量活性を示した。また、優れた耐久性を示した。
- ✓ 加えて密度汎関数理論から、メラミンの添加により白金がORRに適した電荷状態に変化していることを明らかにしている。また、担体加工と合金化により更なる高活性触媒の創出に成功している。
- ✓ 今後も担体加工と合金ナノクラスターを組み合わせた新たな高活性触媒の創出と実用化に向けMEAによる活性評価もおこなっていく予定である。