

【助成 41-02】

水素エネルギー社会への移行を加速させる高活性燃料電池電極触媒の創製

研究者 東北大学 多元物質科学研究所 教授 根岸 雄一

〔研究の概要〕

今後、燃料電池を広範に普及させる上では、希少で高価な白金の使用量を抑えつつカソードでの ORR の反応速度を高めることが求められている。この課題を解決する上で、白金触媒の微細化は非常に有効な手段の一つである。本研究では、2050 年におけるカーボンニュートラル実現を目指し、2030 年以降の燃料電池の普及拡大に繋がる高機能な ORR 電極触媒の創製に取り組む。具体的には以下の 2 つを実現する。

- 1) Pt の構成原子数、合金化、メラミン吸着、担体加工の 4 つのパラメーターを制御することで、2030 年目標である 1740 A/g の 2 倍の 3480 A/g の Pt 質量活性を有した ORR 電極触媒の創出を実現する。
- 2) 適切なメラミン吸着法を確立することにより、合金触媒における耐久性の課題を克服する。これにより、合金触媒についても市販の Pt NPs/CB (TEC10E50E 等) よりも高い耐久性を実現する。

〔研究経過および成果〕

本研究では、1)担体加工:硫黄ドーブカーボンナノチューブ(S-CNT)担体による Pt 粒子の耐久性向上、2)メラミン吸着:メラミン修飾による活性向上メカニズムの解明、3)合金化:硝酸コバルトによる Pt NC の合金化を試み、更なる活性の向上を目指した。各セクションの結果を以下にまとめた。

1)では、現在使用しているカーボンブラック(CB)の代わりに S-CNT を担体として用いることで、耐久性にどのような変化があるのかを検討した。その結果、CB を担体とした市販触媒(PtNP/CB; TEC10E50E)と比較し、S-CNT を担体とした触媒(PtNC/S-CNT)は高い耐久性を示すことが明らかになった(図 1)。これは、

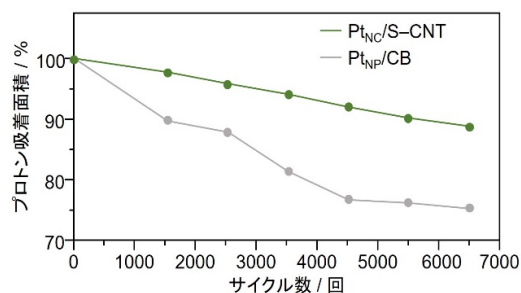


図 1 Pt_{NP}/CB と Pt_{NC}/S-CNT の耐久性試験の結果

CNT の高い表面積による Pt NC 同士の距離が長くなったことに加え、S による Pt NC の固定により、凝集を抑制できたことが要因であると、各解析より明らかにした。

2)では、他の窒素含有物やメラミンに似た有機物を用いることで、有機物の官能基や構造がどのように ORR 活性に寄与しているかを検討した。その結果、多くの有機物の中でメラミンが最も ORR 質量活性を向上させることが明らかになった。これは、メラミンに含まれる 1,3,5-triazine 環および NH₂ 基による共鳴構造の存在が活性向上に寄与していると考えられた。実際に、1,3,5-triazine 環を有する化合物は ORR 活性を

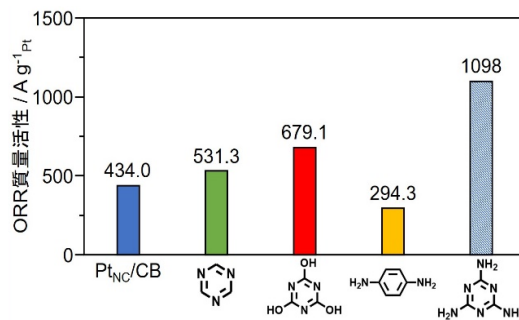


図 2 各窒素含有物により修飾した PtNC/CB の ORR 質量活性(0.9 V vs. RHE)

向上させることが確認できた(図 2)。一方で、NH₂ 基が他の官能基に変化した場合、1,3,5-triazine 環ではなく別の共鳴構造を取ってしまうため、結果メラミンほどの活性向上を示さなかったと考察した。活性向上因子を調査するべく、密度汎関数理論(DFT)計算・X 線吸収微細構造解析・耐久性試験を行った。結果、DFT 計算より、メラミンが適切に吸着することで自由エネルギーダイアグラムにおいてアップヒル反応が抑えられ、ORR が進行しやすくなると示唆された。また、X 線吸収微細構造解析・耐久性試験より、金属ナノクラスターは金属ナノ粒子に比べメラミンとの吸着力が強く、その活性向上の相互作用も大きい可能性が示唆された。実際、メラミン吸着による向上効果は金属ナノクラスターの方が金属ナノ粒子よりも大きいことが確認された。

3)では、白金ナノクラスターと硝酸コバルトを前駆体とした触媒を創製し(PtNCCo/CB)、作用電極を作成した。この電極をメラミン修飾し、電気化学測定により ORR 質量活性を得た。その結果、合金ナノクラスター担持触媒は白金ナノクラスター担持触媒よりも極めて高い活性を示し、特にメラミン修飾を施したもの(Mel/PtNCCo/CB)市販触媒と比較すると実に 15 倍近い活性(2568 A/gPt)を示した(図 3)。これは既報同様に、3d 遷移金属との電子的な相互作用、特に d バンドセンターの変化によるものだと考えられる。これに

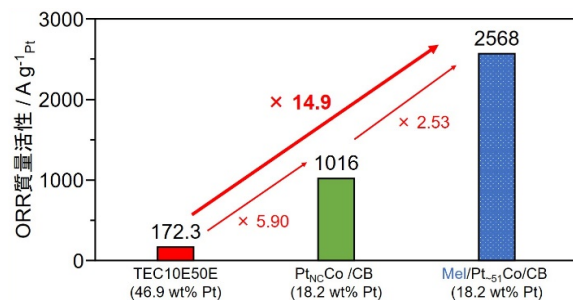


図 3 市販触媒、PtNCCo/CB の ORR 質量活性(0.9 V vs. RHE)

より ORR の反応段階で酸素分子への過剰な吸着を抑制し、結果 ORR が進行しやすくなるからだ。

合金化とメラミン修飾の組み合わせにより、2568 A/g の極めて高い Pt 質量活性を有するメラミン/合金 NCs/CB 触媒の創製に成功した。最適化や活性向上の因子の解明には余地があるため、今後は更なる活性向上とそのメカニズム解明に尽力する。

〔発表論文〕

1. Haque, M. A.; Kurosaki, R.; Oiwa, K.; Ikeda, K.; Sato, K.; Nishi, N.; Tachibana, H.; Kawawaki, T.; Negishi, Y. Suppression of Pt Nanocluster Aggregation and Enhanced Oxygen Reduction Activity by Heteroatom Doping of Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, *7*, 10317–10325.

Selected as "Supplementary Cover"