

白金系コアシェル触媒におけるコア金属の検討

SATテクノロジー・ショーケース2019

■ はじめに

近年、エネルギー消費量の削減に貢献できる技術として、燃料電池が注目されている。燃料電池は使用する電解質により固体高分子形(PEFC)や固体酸化物形(SOFC)などに分類される。中でも、PEFCは小型化や軽量化が可能だけでなく、動作温度が低く、迅速に起動停止が行えるというメリットがあり、商業化が進んでいる。PEFCでは負極で水素酸化反応(HOR)、正極で酸素還元反応(ORR)を起こすことで発電している。現状では、十分な発電量を得るためにも、高い活性を示す白金系触媒が用いられている。また、ORRの反応速度はHORよりも遅いことが知られており、反応速度の向上のためORR反応用に白金が大量に用いられており、白金使用量の削減が求められている。そこで、本発表では白金使用量の削減を目指したコアシェル型の白金系ORR触媒のコア金属と触媒活性の検討を行った。

■ 活動内容

1. Pt/Cの調製

Pt/Cはバッチ法により調製した。担体としてケッチェンブラック(KB)を用いた。Ar気流下でKBを超純水に分散させ、攪拌しながら H_2PtCl_6 を加えた後、 NaBH_4 aq.を注入し、30℃で1時間攪拌させることでPtを担持した。攪拌後、濾過・洗浄を3回繰り返し、40℃で真空乾燥させることでPt/Cを得た。

2. Ru/Cの調製

Ru/CもPt/Cと同様に、バッチ法により調製した。担体としてKBを用いた。Ar気流下でKBを超純水に分散させ、攪拌しながら $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を加えた後、 NaBH_4 aq.を注入し、30℃で1時間攪拌させることでRuを担持した。攪拌後、濾過・洗浄を3回繰り返し、40℃で真空乾燥させることでRu/Cを得た。

3. Cu-UPD法によるRu@Pt/Cの調製

Ru@Pt/Cは既報^{1, 2)}に従い調製した。バッチ法により調製したRu/Cを用い、 CuSO_4 溶液中で0.3 V印加することで、Ru粒子上にCuモノレイヤーを形成させた。電圧印加後、 K_2PtCl_6 溶液に含侵することでCuとPtの交換反応が起きることを利用し、Ru粒子上にPtシェルを形成した。

3. 活性試験

調製した触媒をエタノールに分散させ、作用電極上のグラッシーカーボン(GC)へ滴下、乾燥することで作用極として用いた。

ORR試験は電解液に0.1 M HClO_4 水溶液、作用極に回転電極、参照電極に可逆水素電極(RHE)、対極に白金コイルを用いて行った。電解液にアルゴンを飽和させた後、サイクリックボルタムメトリー(CV)測定を行った。この時、Pt系触媒では1.2-0.05 V (50 mV s^{-1})で20サイクル行い、Ru/Cでは0.8-0.05 V (50 mV s^{-1})で20サイクル行った。次に電解液に酸素を飽和させた後、ORR測定を行った。電圧の掃引は0.2-1.0 V (10 mV s^{-1})とし、電極の回転数は400, 900, 1600, 2500, 3600 rpmとした。活性試験により調製した触媒のORR活性は、触媒成分により大きく異なることを確かめた。

■ 関連情報等

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

■ 参考文献

- [1] H. Inoue, R. Sasaki, T. Kuwahara, M. Chiku, E. Higuchi, *Catalysts* **5** (2015) 1375-1387.
- [2] D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau, W. Sugimoto, *J. Catal* **345** (2017) 207-215.

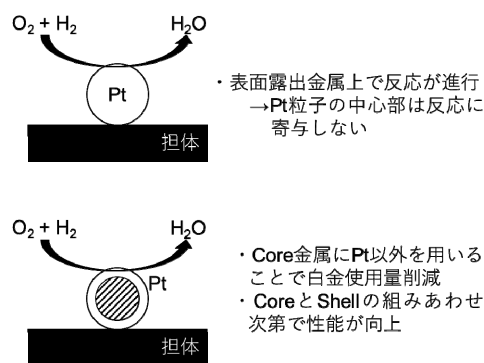


図. Pt 触媒とコアシェル触媒の比較

代表発表者 渡辺 文博(わたなべ ふみひろ)
所 属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター 固体触媒チーム
問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
TEL:029-861-8718

■キーワード: (1) 白金触媒
(2) コアシェル触媒
(3) 酸素還元反応

■共同研究者:
橘口 雄太(先端素材高速開発技術研究組合)
中村 功(産業技術総合研究所)
藤谷 忠博(産業技術総合研究所)