

“新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発 (8)”

松本 太 *・池原 飛之 **・福西美香 ***・大坂武男 ****・安東信雄 *****・森下正典*****・田中学*****

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society (8)”

Futoshi MATSUMOTO *・Takayuki IKAHARA **・Mika FUKUNISHI ***・Takeo OHSAKA ****
・Nobuo ANDO *****・Masanori MORISHITA *****・Manabu TANAKA*****

1. **緒言** 我々は燃料電池用電極触媒の活性を最大限に発現させることに関して、白金(Pt)系合金ナノ粒子を合成し、その触媒活性を電気化学的に評価してきた。触媒中の Pt の 5d 軌道の電子状態と触媒活性の関係を検討し、電子状態と触媒活性の関係がいわゆる火山型のプロット (Volcano plot)になることを明らかにしてきている [1]。この電子状態の評価法として XPS 測定 of Pt の価電子帯領域の測定を行ってきたが、これらの考察は近年 X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)測定における Pt 吸収端の測定結果で議論が行われている[2]。本研究では、メタノール (MeOH)およびエタノール(EtOH)酸化触媒を研究対象として、XAFS 測定により Pt 電子状態を 5d 軌道空孔密度と触媒活性の関係について検討した。

2. **実験操作** 還元剤としてエチレングリコールを使用し、Pt/カーボンブラック(CB)上の Pt と第二元素の合金化を行うことで Pt 系合金ナノ粒子の合成を行った。この触媒を GC 回転電極に固定し、0.1 M NaOH を含む 0.5 M MeOH あるいは EtOH 水溶液を用いて電気化学的な触媒活性評価を行った。XAFS 測定を Spring-8 のビームライン BL01B1 で行った。

3. **実験結果** Fig. 1 の合成した Pt 系合金ナノ粒子を用いた MeOH 酸化反応を検討した結果を示す。第二元素の種類によって酸化電流が大きく違っていることがわかる。EtOH においても同様な結果が得られた。XAFS 測定における触媒中の Pt 5d 軌道の空孔密度を評価し、MeOH と EtOH 触媒活性との関係をプロットしたところ、火山型の挙動を示すことが明らかになった(Fig. 2)。MeOH と EtOH の酸化反応によって、ほとんど同様な 5d 軌道空孔密度において最大活性を示すことが分かった。また、XAFS 測定から触媒中の Pt-Pt 原子間距離を評価し、触媒活性と原子間距離の関係をプロットしたとこ

ろ明確な関係性は見られなかった(Fig. 3)。以上の結果から本反応においては Pt の電子状態が触媒反応の活性を支配する主要因である。

参考文献 [1] F. Ando, et al., ACS Catal., 2021, 11, 15, 9317–9332.

[2] X. Wang, et al., ACS Catal. 2016, 6, 4195–4198.

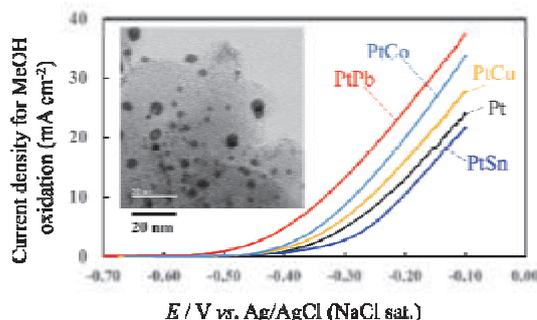


Fig. 1 Linear sweep voltammograms for MeOH oxidation on Pt-based nanoparticles/CB in 0.5 M MeOH and 0.1 M NaOH aqueous solution at 10 mV s⁻¹. Inset: TEM image of synthesized PtPb/CB.

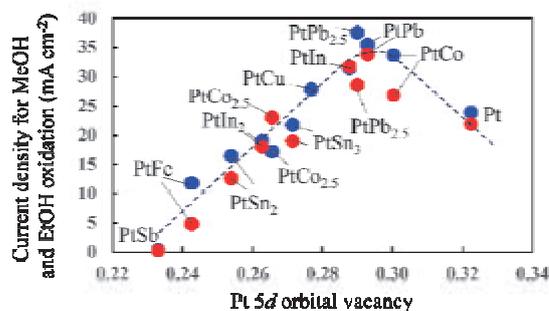


Fig. 2 Relationship between Pt 5d orbital vacancy and catalytic activity of Pt-based alloy nanoparticles for MeOH (●, -0.1 V vs. Ag/AgCl) and EtOH (●, -0.2 V).

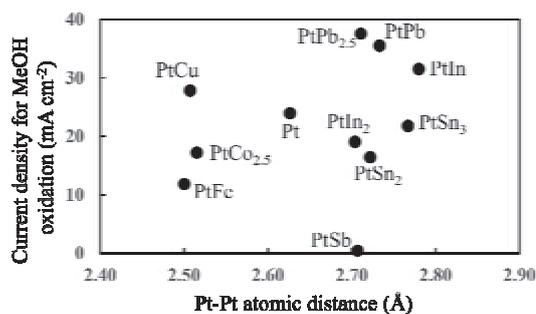


Fig. 3 Relationship between Pt-Pt bond distance and catalytic activity of Pt-based alloy nanoparticles for MeOH oxidation.

*1: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Applied Chemistry, Kanagawa University
2: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Applied Chemistry, Kanagawa University
3: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Applied Chemistry, Kanagawa University
4: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University.
5: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University.
6: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University.
7: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering, Kanagawa University.