

目標・コンセプト

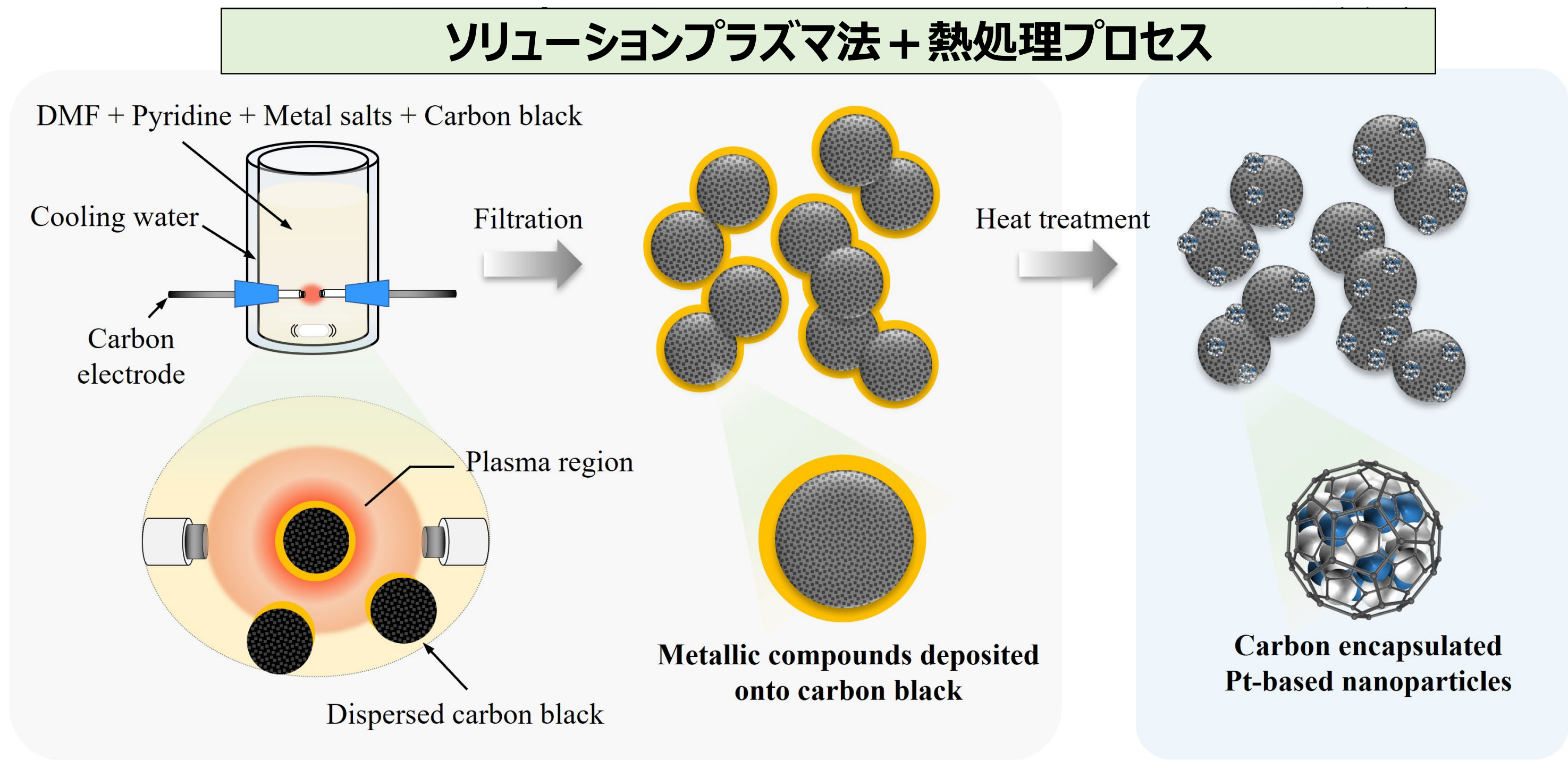
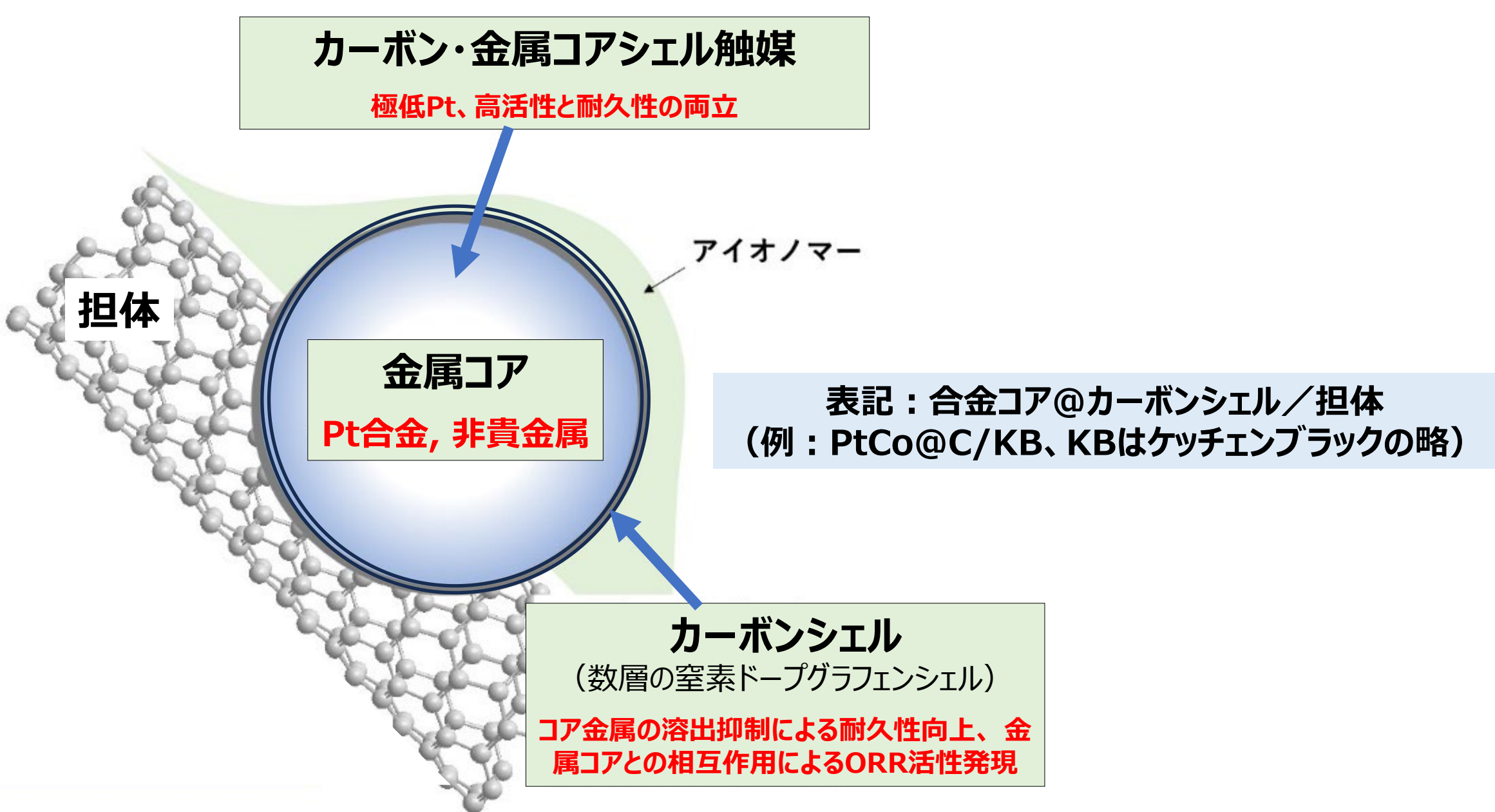
- 背景

大型商用車（HDV）に向けた高活性・高耐久性・低コスト（極低Pt）な触媒開発への要請
- コンセプト

ソリューションプラズマ（SP）法による窒素ドーピンググラフェンシェルとPt合金コアとからなるコアシェル触媒の合成、高い酸素還元反応（ORR）質量活性／高耐久性の両立

- 目標

高活性・高耐久なPEFCカソード用触媒の研究開発  
①ORR質量活性：1600A/g-Pt@0.9V以上、②活性低下が20%に達するサイクル数：> 10K回  
③ORR活性支配因子・メカニズム解明、④従来Pt/C触媒に対する新規有意点の明確化



成果

主な成果

- Pt合金ナノ粒子が数層の高結晶性窒素ドーピンググラフェンシェルで被覆されており、狙いのカーボン・Pt合金コアシェル構造を実現（図1、表1）
- ORR触媒活性向上（表1）と負荷応答電位サイクル耐久性向上の両立を実証（図2）
- 新規な優位点として、アニオン被毒耐性の向上（図3）、低電位での過酸化水素生成抑制効果の発現（図4）を明確化
- ORR発現機構については、第一原理計算でカーボン上での活性発現の可能性を呈示（図5）も、実証は未達

表1 SP法による主なカーボン・Pt合金触媒の電気化学特性

| Samples         | 合成プロセス           | 担体種    | コア金属               | コア平均<br>粒径 | ECSA | 質量活性 | 比活性   |
|-----------------|------------------|--------|--------------------|------------|------|------|-------|
|                 |                  |        |                    | (nm)       |      |      |       |
| Pt/C(TEC10E50E) | —                | KB     | Pt                 | 2.4 (XRD)  | 81.3 | 303  | 374   |
| Pt@C/Vulcan     | 塩還元SP法・熱処理       | Vulcan | Pt                 | 4.2 (XRD)  | 34.5 | 230  | 665   |
| Pt@C/KB         | 塩還元SP法・熱処理       | KB     | Pt                 | 2.4 (XRD)  | 55.8 | 464  | 832   |
| PtFe@C/Vulcan   | 塩還元SP法・熱処理       | Vulcan | PtFe (3 : 1)       | 6.1 (XRD)  | 41.2 | 730  | 1772  |
| PtFe@C/KB       | 塩還元SP法・熱処理       | KB     | PtFe (3 : 1)       | 4.2 (XRD)  | 52.9 | 865  | 1633  |
| PtCo@C/KB       | 塩還元SP法・熱処理 (原料A) | KB     | PtCo (1 : 1)       | 3.0 (TEM)  | 74.5 | 750  | 980   |
| PtCo@C/KB       | 塩還元SP法・熱処理 (原料B) | KB     | PtCo (1 : 1)       | 3.0 (TEM)  | 47.0 | 720  | 1520  |
| PtCo@C/KB       | 2段SP法・熱処理 (条件A)  | KB     | PtCo (0.19 : 0.81) | 2.6 (TEM)  | 14.6 | 2567 | 17600 |
| PtCo@C/KB       | 2段SP法・熱処理 (条件B)  | KB     | PtCo (0.13 : 0.87) | 2.6 (TEM)  | 12.5 | 3215 | 25720 |

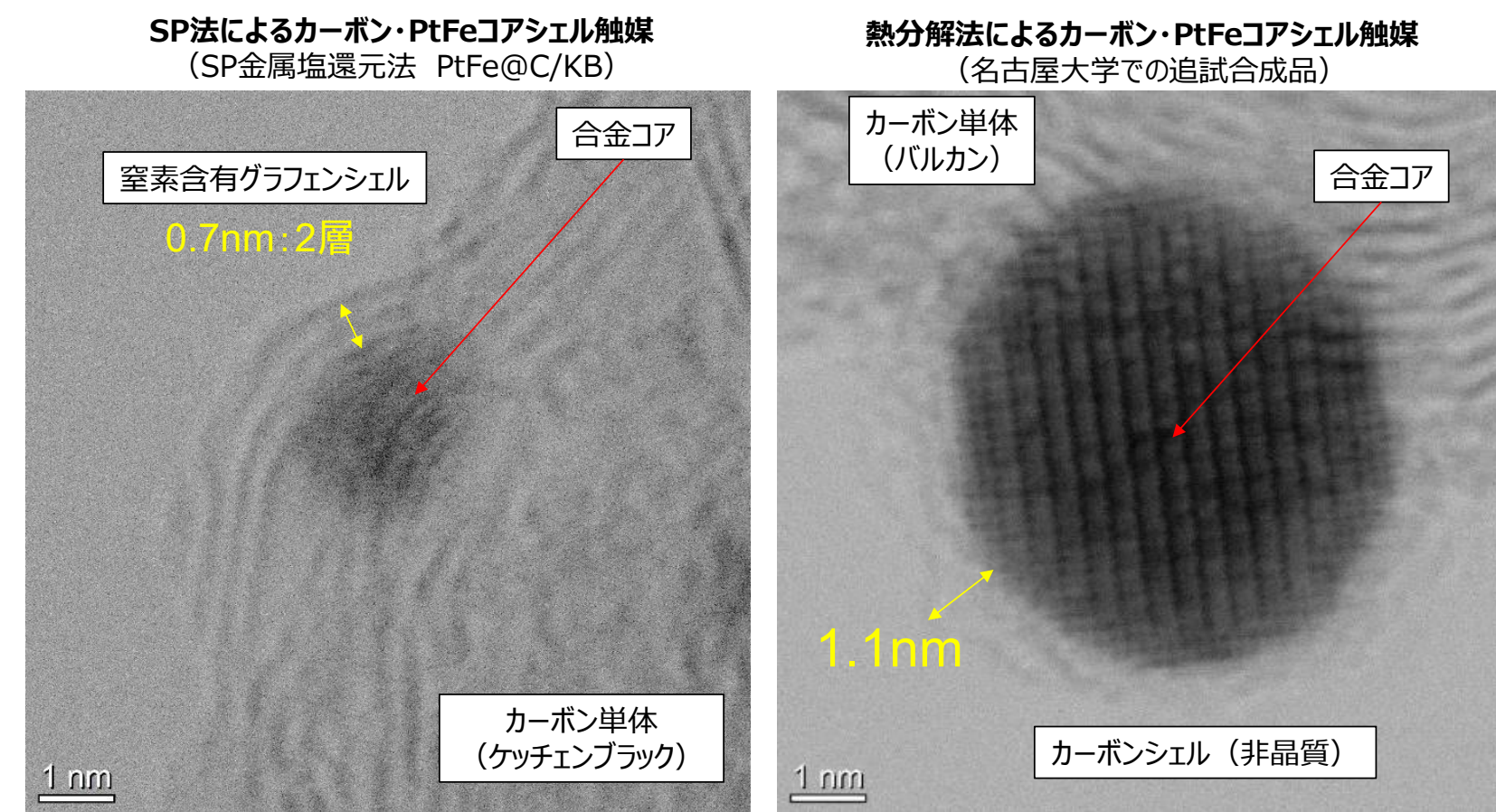


図1高分解能透過電子顕微鏡写真  
(左：SP法PtFe@C/KB；右：熱分解法PtFe@C/Vulcan)

熱分解法に比べSP法は結晶性の高い窒素ドーピンググラフェンシェルであることを確認→耐久性の向上

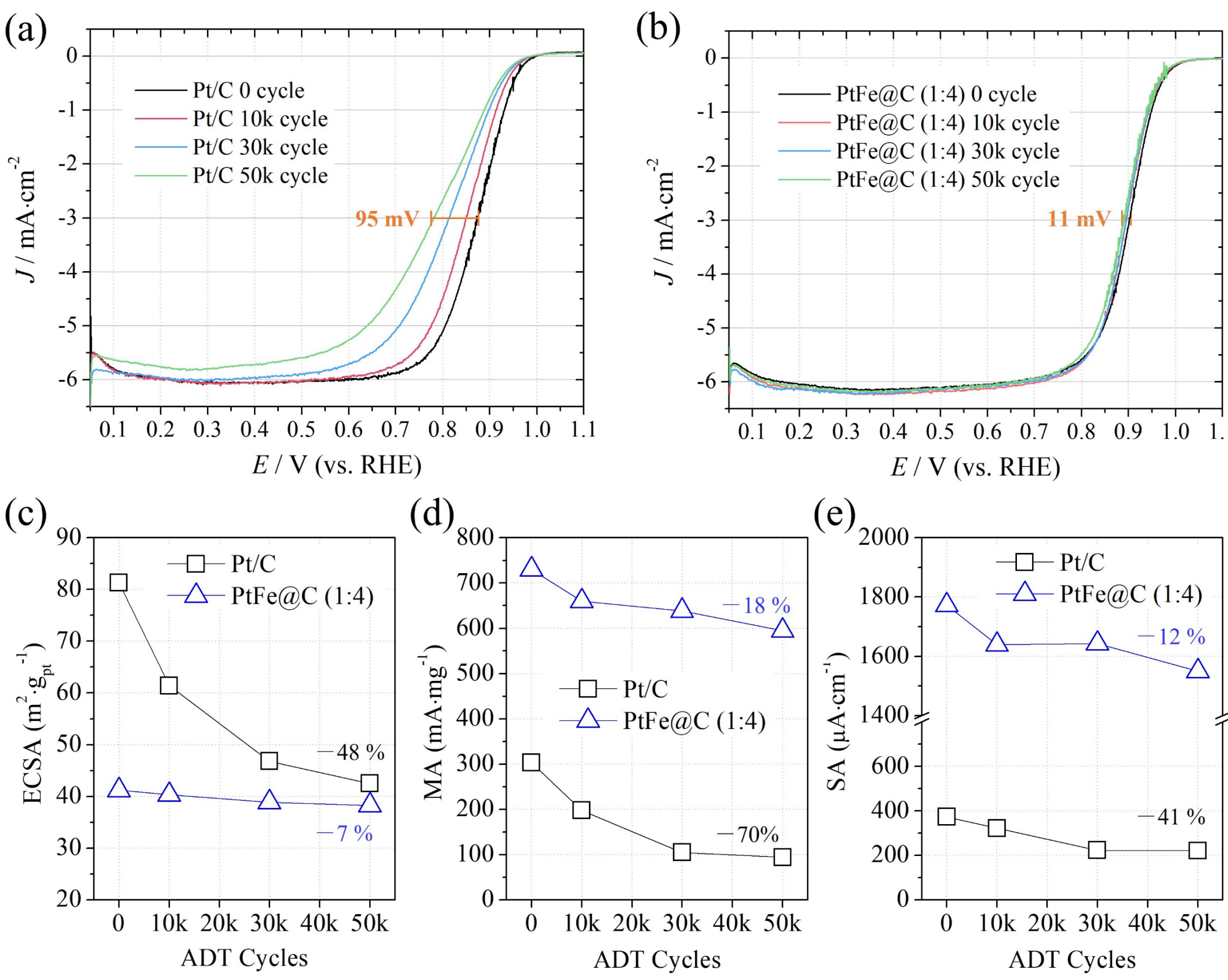


図2 負荷応答電位  
サイクル耐久性  
(25℃、0.1M HClO<sub>4</sub>  
水溶液、窒素飽和雰囲気、電位変動：  
0.6V↔0.95V)

市販Pt/Cに比べ、  
Pt@C/Vulcan  
は耐久性向上

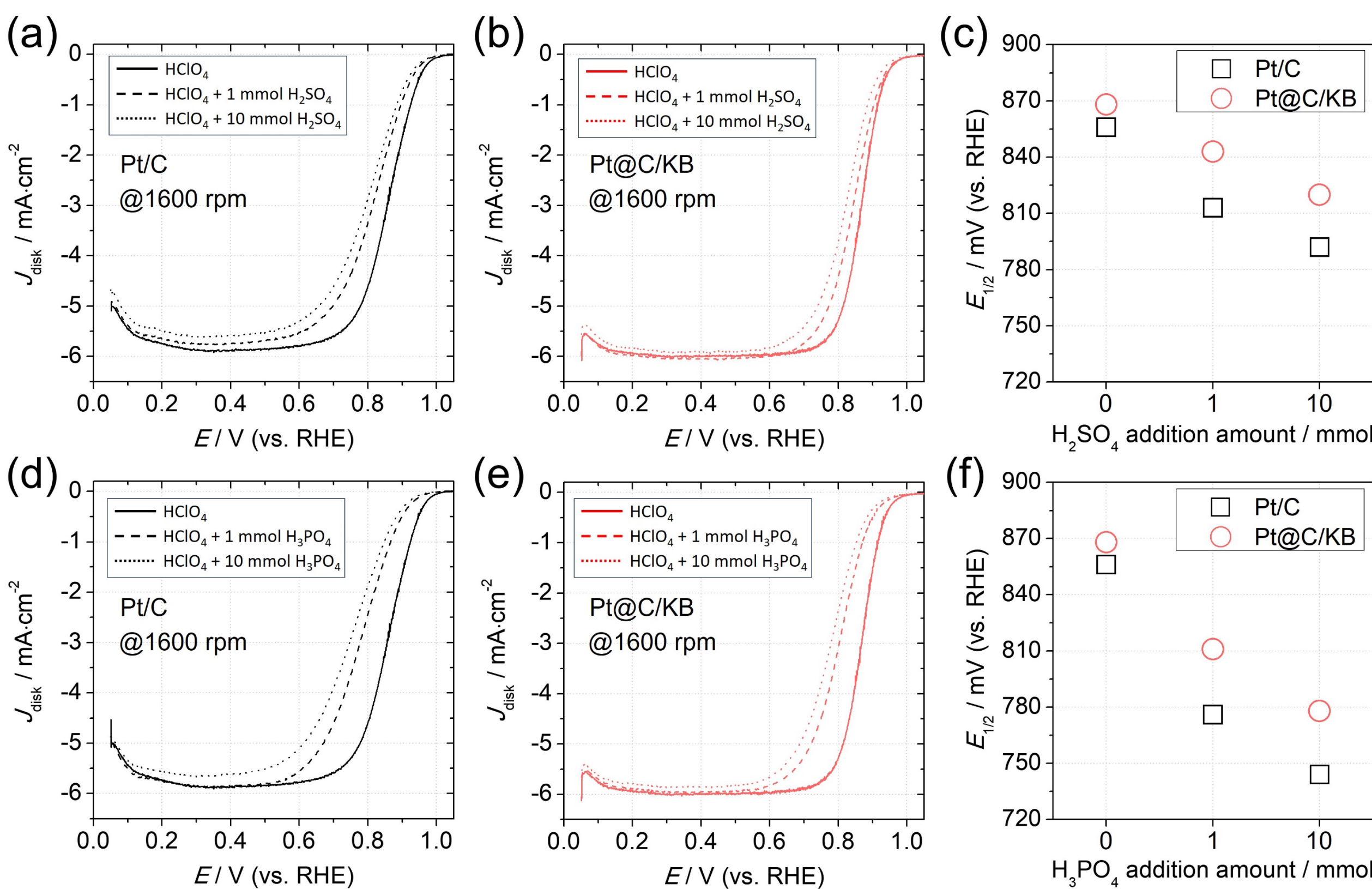


図3 RDEによる  
アニオン被毒耐性  
(電解液：0.1M  
HClO<sub>4</sub>水溶液、O<sub>2</sub>飽和  
雰囲気、回転数：  
1600 rpm、温度：25  
℃)

市販Pt/Cに比べ、  
Pt@C/KBは  
被毒耐性向上

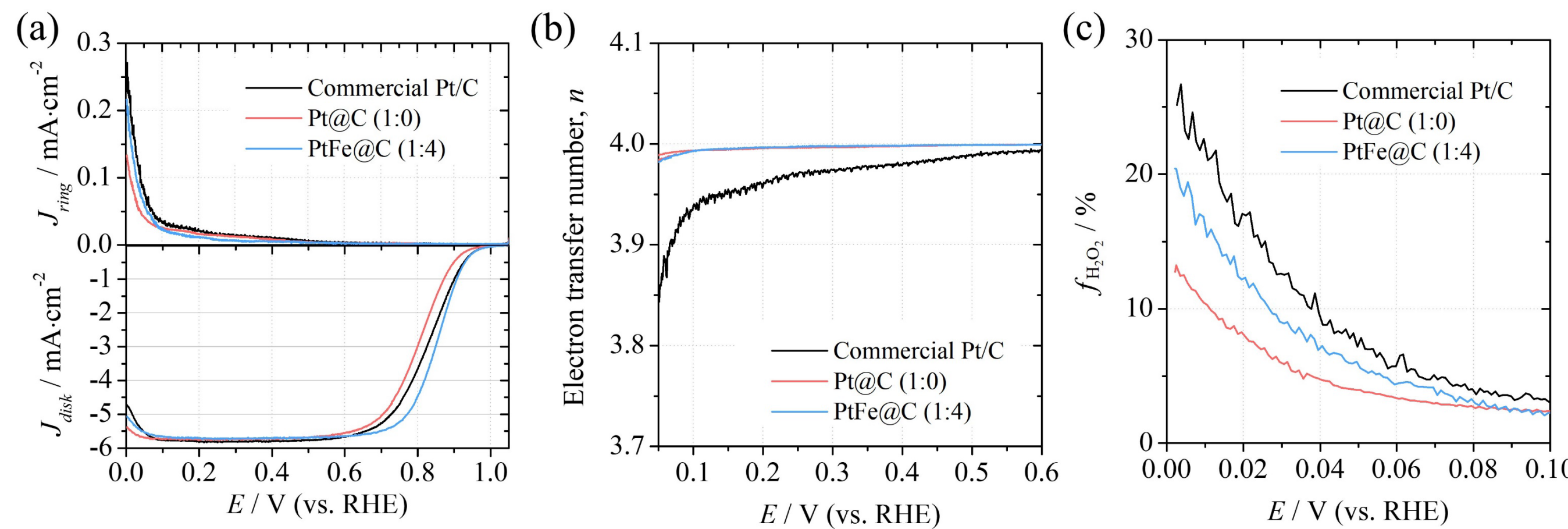


図4 RRDE法による  
過酸化水素生成挙  
動(O<sub>2</sub>で飽和させた0.1  
M HClO<sub>4</sub>水溶液中、  
25℃)

市販Pt/Cに比べ、  
Pt@C/KBは過  
酸化水素生成  
低減

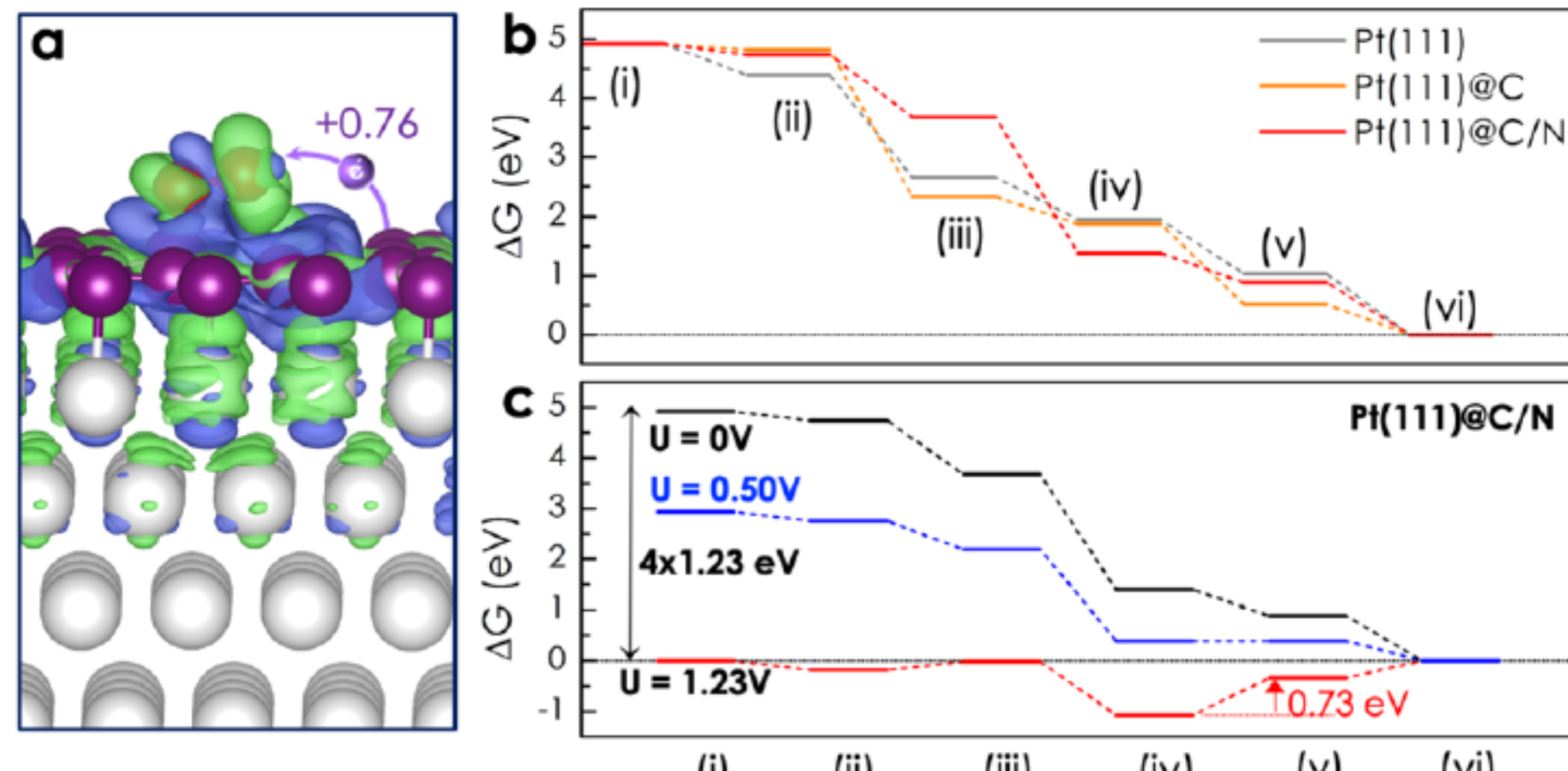


図5 第一原理  
計算によるORR  
過程の自由エ  
ネルギー計算  
(スラブモデル)

Pt (111) 面に  
比べPt (111)  
@窒素ドーピング  
グラフェンによる活性  
向上を示唆

実用化・事業化の見通し・課題

- 課題：SP法による量産技術の開発、触媒活性点の同定（カーボンシェル or Pt表面）、超高活性化に向けた研究
- 応用先：①HDV用PEFCカソード触媒（高活性＆高耐久性）、②PEFC用アノード触媒（過酸化水素低減による膜耐久性向上、耐被毒性、等）