

E3-11 固体高分子形燃料電池の究極の酸素還元触媒を求めて

石原顕光 (横浜国大 IAS)

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、水素の持つ化学エネルギーを、理論的には 25 °Cで 83%と高いエネルギー変換効率で電気仕事に変換しうるデバイスである。しかし、空気極での酸素還元反応(ORR)が遅く、その過電圧が大きいため、実際のエネルギー変換効率は低く、電気として取り出せなかった化学エネルギーを大量の熱として放出する。その大量の廃熱の電池外部への放出が困難であるため、電池本体の作動温度の高温化による放熱の促進などが検討されている。しかし、水素酸素燃料電池の理論起電力は低温の方が高く、原理的には低温作動の方が有利であり、起動停止を考慮しても低温作動が好ましい。ところが ORR の反応中間体の吸着エネルギーの観点から、理論的に、貴金属系・鉄系・カーボン系触媒の種類に依らず、平衡電位が達成できないという普遍スケーリング則が存在すると主張された¹⁾。ただし、これは均一表面で得られた結果であり、近年は、活性サイトの不均一化により、この普遍スケーリング則を脱する方法が模索されている²⁾。我々はこれまで4・5族酸化物に注目して、ORR 触媒の開発を行ってきた³⁾。最近、酸化チタンや酸化ジルコニウムをベースにした触媒で、反応中間体の吸着エネルギーの観点から、平衡電位を達成できる可能性があることが理論的に示された⁴⁾。酸化チタンは異元素ドーブと構造制御、酸化ジルコニウムは安定な酸素空孔の形成による。これは、酸化物が、多様な異元素を取り込める、安定な酸素空孔を形成できる、結晶構造をある程度制御できるという多様性を有するためである。ただし、酸化チタンや酸化ジルコニウムは、電子伝導性の低い n 型半導体であることが多く、その表面に平衡電位を達成しうる活性サイトを形成できたとしても、その活性サイトへの連続的な電子供給が行われなければ、有効に機能しない。すなわち、導電体から活性サイトへの適切な電子伝導パスを形成する必要がある。

欠陥のない結晶では、平衡電位を達成しうる活性サイトは形成できず、また、フラットバンド電位が低く、電子伝導パスの形成も困難である。つまり、何らかの欠陥の導入とその制御が必須となる。Fig.1 に、酸化物触媒の ORR 活性影響因子を整理した。酸化物に形成しうる欠陥が、これらの因子とどのような関係にあるかを解明し、それらの制御によって、究極の超活性 ORR 酸化物触媒を開発し、PEFC の持つポテンシャルを極限まで引き出したいと考えて研究開発している。

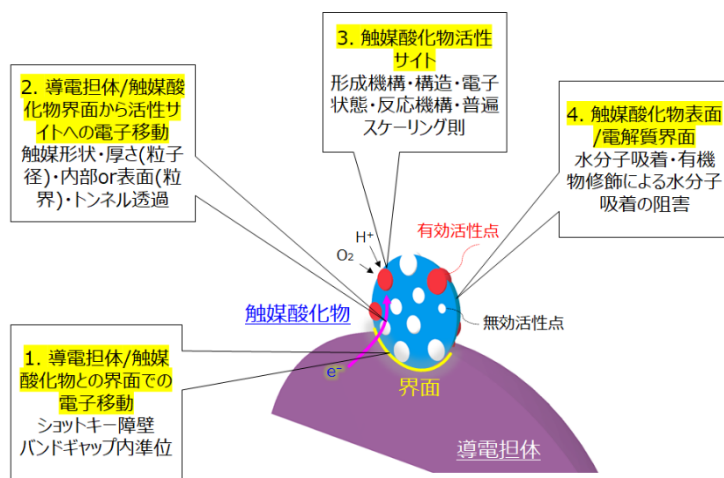


Fig.1 酸化物触媒のORR活性影響因子

1) A Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, J. K. Nørskov, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 2302.

2) X. Shen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9463.

3) A. Ishihara et al., *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, 21, 234.

4) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 19486.

PROFILE

石原顕光 (横浜国立大学先端科学高等研究院 特任教員 (教授))

横浜国立大学工学研究院修了 博士(工学)、固体高分子形燃料電池の新規酸素還元触媒の研究開発に従事、主な著書：しっかり学ぶ化学熱力学, 裳華房 (2019)、トコトンやさしいエントロピーの本 第2版, 日刊工業新聞社 (2020)、モビリティ用電池の化学, 化学同人 (2022) 他