

研究論文

電極触媒の電子状態のチューニングによる Pd 系ナノ粒子上での メタノールおよびエタノールの酸化反応の触媒活性の向上

柴崎慎也*, 松村碧輝*, 青柳拓樹*, 福西美香*, †松本 太*

Improvement of Electrocatalytic Activity of Methanol and Ethanol Oxidation on Pd-based Nanoparticles by Tuning Electronic States in Catalysts

by

Shin-ya SHIBASAKI*, Tamaki MATSUMURA*, Hiroki AOYAGI*, Mika FUKUNISHI*
and Futoshi MATSUMOTO*†

(Received Aug. 15, 2024; Accepted Oct. 2, 2024)

Abstract

In this study, Pd-based nanoparticle catalysts were synthesized with the aim of exploring electrocatalysts for methanol and ethanol oxidation in fuel cells. The relationship between the electronic state of Pd in the catalyst and the activity of the synthesized catalyst was clarified. The value of the *d*-band center, which is an index of the electronic state, and its catalytic activity showed the expected volcano-shaped relationship plot, and it was confirmed that there is an optimal *d*-band center value, *i.e.*, an electronic state, that maximizes the catalytic activity. The electrocatalyst that showed the maximum activity was PdSn/CB, with a ratio of Pd to Sn of Pd: Sn = 1:0.98. Since the value of the *d*-band center of Pd increases and the catalytic properties decrease by reducing the content of Sn in the catalyst, it was thought that the proportion of electrons partially donated to Pd from the secondary elements that make up the nanoparticles, such as Sn, affects the catalytic activity.

Keywords: Electrocatalyst, palladium, *d*-band center, catalytic activity, alcohol oxidation

1. 緒言

燃料電池は電池に燃料と酸素を投入することによって発電する電気化学デバイスであり、リチウムイオン二次電池より、大きなエネルギー密度を有するデバイスである¹⁾²⁾。メタノール (MeOH) やエタノール (EtOH) を燃料として用いた場合には、理論的には水素分子を燃料とする場合に

比べて大きなエネルギー密度を有することはよく知られている特徴である¹⁾²⁾。また、液体燃料を用いることも安全性などの利点の一つとして挙げられる³⁾。しかし、MeOH のクロスオーバーによる性能の低下の解決⁴⁾や MeOH および EtOH の酸化反応を触媒するナノ粒子の探索も行われている⁵⁾。一般に、電極触媒の活性を向上させるためには、触媒を構成する元素の組み合わせ⁶⁾やナノ粒子の構造⁷⁾、ナノ粒子を担持する担持体⁸⁾などの選択が重要な因子である。その他に、触媒の電子状態についての検討も行われている⁹⁾。我々はこれまで白金 (Pt) 系ナノ粒子の酸素還元反応およびアルコールの酸化反応において触媒表面の Pt の 5*d* 軌道の *d*-バンドセンターと触媒活性には火山型の関係 (Volcano relationship) があることを報告してきた^{10),11)}。アルコールの電解酸化反応には、Pt 以外にパラジウム (Pd)

令和 6 年 8 月 15 日受付

* 神奈川大学化学生命学部応用化学科: 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1
TEL 045-481-5661 ext. 3885
fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp
Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan

† : 連絡先/Corresponding author