

令和元年6月24日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05883

研究課題名(和文) 高活性・高耐久性を両立した燃料電池用カソード触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly active and durable cathode catalysts for PEFCs

研究代表者

矢野 啓 (YANO, Hiroshi)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：70402021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Pt(M=Fe, Co, Ni)合金表面に数原子層のPtスキン(PtxAL)を被覆したPtxAL-PtM/C触媒が、PEFC作動条件下において高活性と高耐久性を両立することを見出してきた。その高い活性と耐久性の発現機構を解明するために、微細構造解析を行った。N<sub>2</sub>中で熱処理したPtCoN<sub>2</sub>-HT合金はL12型fcc(不規則)構造であった。他方、H<sub>2</sub>中で熱処理したPtCoH<sub>2</sub>-HT合金は、L10型fct(規則)構造となっていた。PtxAL-PtCo/Cでは、fct構造と僅かなfcc構造からなっており、コア合金がfct規則構造を維持したまま、fcc不規則構造のPtスキン層の形成が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案したPt層被覆復元合金触媒は、その作製法に特色を有する。これまでに提案されてきたコアシェル型の触媒調整法では、全ての微粒子にわたって正確に被覆制御可能な方法は無い。本研究では、コアとなる合金粒子サイズ、組成、分散状態を任意に制御し、Pt前駆体を含む水溶液中で攪拌、還元剤を投入するのみで、全ての粒子表面に均一にPt層を析出させることができる。よって、工業的に量合成が難しいとされてきたコアシェル型の金属粒子触媒の調整が容易となる点では社会的意義は高い。また、本研究成果は、全く新しい合金の相転換現象を立証し、構造的議論として活性と耐久性に結びつけることができ、学術的には新しい発見となる。

研究成果の概要(英文)：We have prepared the stabilized Pt-skin layer (PtxAL) formed on PtM (M = Fe, Co, Ni) nanoparticles highly dispersed on carbon supports (PtxAL-PtM/C). These catalysts exhibited high ORR activity together with high durability. To clarify the mechanism of such superlative properties, we have examined the fine structure of PtxAL-PtM/C catalysts. The electron diffraction (ED) patterns of n-PtCoN<sub>2</sub>-HT/C and n-PtCoH<sub>2</sub>-HT/C catalysts were assigned to L12-type face centered cubic (fcc) structure and L10-type face centered tetragonal (fct) structure, respectively. In contrast, the as-prepared PtxAL-PtCo/C consisted of fct and a small portion (3%) of fcc.

研究分野：燃料電池 電気化学

キーワード：燃料電池 Pt合金触媒 酸素還元反応

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究計画は、燃料電池自動車(FCV)の高性能化・高耐久化・低コスト化を左右する電極触媒開発を実施するものである。エネルギー・環境問題解決の緊急性を考えると、まず Pt 系触媒の活性および耐久性を向上させ、使用量を極限まで削減して PEFC を実用化させ、可能な代替材料に逐次転換することが重要である。これまでに多くの Pt 使用量低減の取り組みがなされ、原稿の Pt 量は  $0.2\sim 0.1 \text{ mg/cm}^2$  が実現できているとみられる。FCV の本格的な普及拡大を実現するためには、さらに Pt 使用量の低減が必須とされ、現行のガソリンエンジン車と同等レベル以下の貴金属量  $5\text{g/台}$  より少ない量 (Pt:  $0.05\sim 0.03 \text{ mg/cm}^2$ ) に低減させることが目標とされている。この目標を達成するためには、高活性・高耐久性を両立した触媒開発が不可欠である。

### 2. 研究の目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の広範な普及のためには、電極触媒に用いる Pt が非常に高価であることから、酸素還元活性、耐久性の向上が急務とされており、従来の Pt 触媒に対して Pt 質量活性または耐久性を 3 倍、将来的には 10 倍にまで向上することが望まれている。触媒活性を向上させるためには、Pt を Co や Ni などの遷移卑金属と合金化することが重要なアプローチとなっている。このような合金触媒、例えば  $\text{Pt}_3\text{Co/C}$  では、酸性雰囲気にも晒すことで、自発的に Pt スキン層が形成し、形成した Pt スキン層と下地の第二元素の電子的相互作用によって酸素還元活性が向上すると報告されている。しかしながら、 $60^\circ\text{C}$  以上の高温領域、すなわち、PEFC の実作動条件下では耐久性が乏しく、Pt 単体触媒と同等にまで失活してしまうという問題を明確にした。一方で、粒子サイズの均一性、分散の均一性、組成の均一性が高活性・高耐久性の重要因子であるとの結論を見いだしてきた。そこでこれら因子を達成しつつ、触媒活性の維持すなわち合金成分の溶出抑制を目的として、PtCo 合金の表面に均一に Pt 数原子層 ( $\text{Pt}_{\text{xAL}}$ ) で覆った  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo}$  (コアシェル型) 合金触媒の調製に取り組み、高活性・高耐久性を両立させることに成功した。そこでこの高機能発現機構の解明を目的とし、 $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo}$  およびコアとなる PtCo 粒子の微細構造解析を行った。検討事項としては、下記の 3 点である。

- (1) 酸耐性試験による Co 溶解率に対する粒子サイズの影響
- (2) 調製直後の  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  触媒の構造解析
- (3) 電気化学処理を経た  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  触媒の構造解析

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノカプセル法による PtCo 合金コアの調製

ナノカプセル法によりコアとなる PtCo/C 合金ナノ粒子を調製した。Pt(acac)<sub>2</sub> と Co(acac)<sub>3</sub> 錯体を Pt/Co 比が 1/1 となるように 1,2-ヘキサデカンジオールとジフェニルエーテルの混合溶液に添加した後、安定化剤としてオレイン酸(OAC)とオレイルアミン(OAM)を加えた。この時、先に添加した金属塩濃度と安定化剤(界面活性剤)濃度の比を変えることで、粒子サイズを制御した。さらに担体にカーボン(ケッチェンブラック)を、還元剤として  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  を添加して目的の PtCo/C コアを得た。その後、1~2 原子層相当となるような Pt スキン層分の Pt 前駆体を含んだ溶液に、調製した PtCo/C を混合し、水素バブリングすることによって還元被覆した。得られた粉末を濾過・乾燥し、熱処理を行ったものを  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  とした。

#### (2) $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$ の構造解析

触媒の結晶構造を TEM-電子回折像で算出。濃度を ICP および EDX で。XRD より結晶構造の割合を算出した。得られた各パラメーターをもとに XAFS 測定結果を最適化し、モデル構築を行った。

#### (3) 電気化学処理後の $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$ の微細構造解析

$\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  を Au 基板上に分散担持させることで電極化した。それを 0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液中に浸漬させ、0.05 V~1.0V 間を 50 サイクル掃引した。その後、電極から触媒のみを採取し、(2) と同様に構造解析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) PtCo コア合金触媒の耐久性に対する粒子サイズ・組成の影響

これまで通常に合成してきた  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  触媒には、Pt スキン層に欠陥があることが示唆された。そこで、コア粒径と Pt スキン層の相関について調べた。調製した異なる粒子径の PtCo/C 触媒の TEM 像及び粒径分布を図 1 に示す。各 PtCo/C は粒径分布幅が非常に狭く凝集体が確認されないことから、各触媒は非常に高分散を保ちながら、粒子サイズのみが異なっているこ

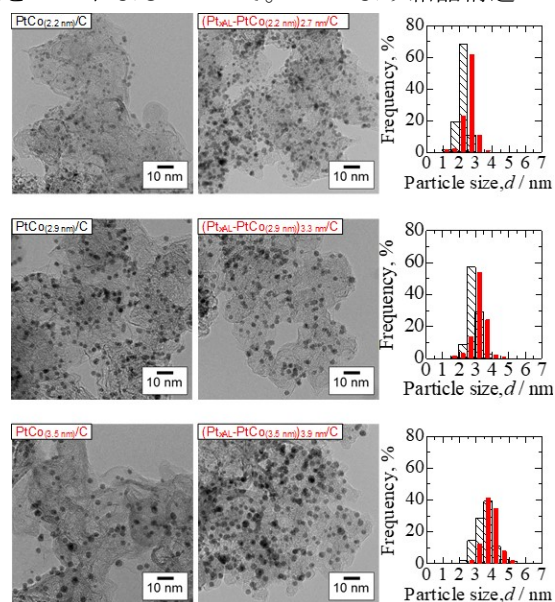


図 1 粒径サイズの異なる PtCo/C 及び  $\text{Pt}_{\text{xAL}}\text{-PtCo/C}$  の TEM 像。

とが確認できた。また各 PtCo/C に Pt<sub>xAL</sub> を被覆した場合も同様に分散性は保たれており、粒径分布もおおよそ PtI 原子層分のシフト幅であった。各触媒の酸耐性試験の結果を図 2 に示す。平均粒径、2.2, 2.9, 3.5 nm の各 PtCo/C の Co 残存率は 48.1, 45.3, 53.9% とほぼ粒子サイズに依存しなかった。一方、2.7, 3.3, 3.9 nm の Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C の Co 維持率は 23.6, 42.3, 56.2% となり、粒子サイズの増加に伴って Co の溶出抑制効果があることが確認された。

ただしこのサイズ領域では完全に Co 溶出を抑えることはできなかった。しかしながら、この状態においても高い活性と耐久性を示したことから、Co 溶出を含めた各粒子の構造解析を行い、その機構について検討することとした。

### (2) 安定化 Pt スキン-PtCo/C 触媒の構造解析

まず、調製直後の各触媒の微細構造解析を行うにあたり、電子回折像にて結晶構造を確認した。図 3 に各触媒の電子回折像を示す。N<sub>2</sub> 中で熱処理した PtCo 合金 (PtCo/C<sub>(N2-HT)</sub>) は L1<sub>2</sub> 型 fcc (不規則) 構造であった。他方、Pt<sub>xAL</sub>-PtM のコアとなる H<sub>2</sub> 中で熱処理した PtCo 合金 (PtCo/C<sub>(H2-HT)</sub>) は、L1<sub>0</sub> 型 fct (規則) 構造となっていた。Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C では、fct 構造と僅かな fcc 構造からなっており、コア合金が fct 規則構造を維持したまま、fcc 不規則構造の Pt スキン層の形成が示唆された。そこで、STEM-EDX, XRD, ICP 組成分析と in situ XAFS 等を複合的に解析し、合金ナノ粒子の微細構造を調べた。その結果、PEFC 作動環境下での Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C は、表面から PtCo 合金コアに到るまで fcc 構造であり、強固な Pt スキンにより内部が保護されていることを明らかにできた。

(3) 次に調製直後の PtCo/C<sub>(N2-HT)</sub>、PtCo/C<sub>(H2-HT)</sub>、Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C を電極化し、0.1 M HClO<sub>4</sub> 溶液中、電位サイクル (EC) 処理 (0.05 V ~ 1.0 V, 50 サイクル) 後の微細構造を比較検討した。まず、TEM-電子線回折にて調べた各触媒の結晶構造を表 1 に示す。EC 処理前では、PtCo/C<sub>(N2-HT)</sub> における PtCo 合金は fcc 不規則構造 (L1<sub>2</sub> 型) の、PtCo/C<sub>(H2-HT)</sub> は、fct 規則構造 (L1<sub>0</sub> 型)、Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C は、L1<sub>0</sub> 型-fct と僅かな L1<sub>2</sub> 型-fcc 構造 (図 3 も参照) であった。EC 処理後では、PtCo/C<sub>(N2-HT)</sub>、PtCo/C<sub>(H2-HT)</sub> 共に結晶構造は変化していなかったが、Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C では fct から fcc に構造が変化していることが明らかになった。STEM-EDX, XRD, ICP 組成分析と in situ XAFS 等を複合的に解析し、予想された EC 処理前後の各触媒粒子構造の模式図を図 4 に示す。EC 処理後ではいずれも Co が溶出して Pt スキン層が形成していた。しかし、Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C では内部コアにおける Co が他と比べて非常に密に集まり、その外部に 2~4 原子層の強固な fcc 構造の Pt スキン層が形成されていた。この構造が酸性環境下で触媒として作動中に高活性・高耐久性を示す重要因子であることを初めて明らかにできた。

本研究成果は、今後の PEFC 用触媒開発において非常に重要な因子を明らかにするものであり、今後の発展に大きく寄与することが期待される。

### 5. 主な発表論文等

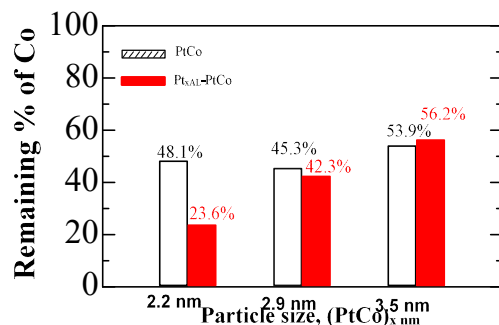


図 2 粒子サイズの異なる PtCo/C および Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C の酸耐性試験後の Co 残存率。空気雰囲気、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80°C, 1h 浸漬。

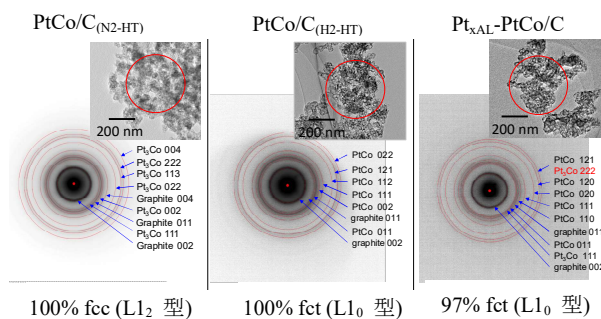


図3 n-PtCo<sub>N2-HT</sub>/C, n-PtCo<sub>H2-HT</sub>/C, Pt<sub>xAL</sub>-PtCo/C 触媒の電子回折像。

表 1 各触媒の結晶構造

	PtCo/C <sub>(N2-HT)</sub>		PtCo/C <sub>(H2-HT)</sub>		Pt <sub>xAL</sub> -PtCo/C	
	EC前	EC後	EC前	EC後	EC前	EC後
fcc	100%	100%	0%	0%	3%	100%
fct	0%	0%	100%	100%	97%	0%

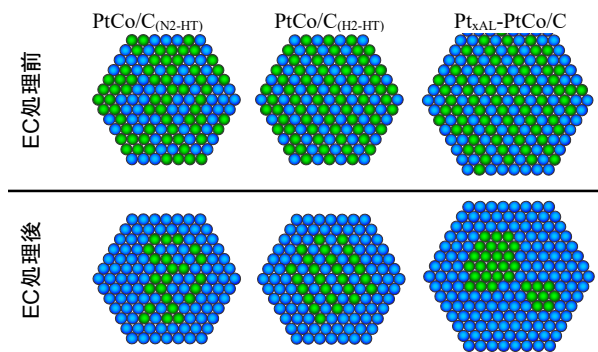


図 4 合金ナノ粒子の構造の模式図

〔雑誌論文〕（計 0 件）※現在投稿中

〔学会発表〕（計 2 件）

- 1) 第 25 回燃料電池シンポジウム 平成 30 年 5 月 17 日  
「高活性・高耐久生を両立した安定化 Pt スキン-PtCo 合金触媒の微細構造解析」  
（山梨大学）矢野 啓、小林 駿、犬飼 潤治、飯山 明裕、内田 裕之  
（株式会社日産アーク）今井 英人  
（お茶の水女子大学）近藤 敏啓
- 2) 第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー 平成 29 年 10 月 27 日  
「CO 耐性を目指した PEFC 用アノード触媒」  
矢野 啓

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。