

令和元年6月26日現在

機関番号：54601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21577

研究課題名(和文)PEFC用新規マルチシェル・コアカソード触媒合成法の確立

研究課題名(英文)Studies on ORR Activity and Durability on Ptshell/AuCore/Mcore Multi core-shell catalyst for PEFCs

研究代表者

山田 裕久(Yamada, Hirohisa)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90469073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(PEFC)用カソード触媒として、異種金属ナノ粒子上にPt単原子層を修飾したPt系コアシェル触媒が注目されている。このようなコアシェル型の構造をとることで高価で資源量が乏しいPtを最大限利用することができる。一方で、コアシェル触媒の合成法について多数報告されているが、PEFC作動環境を模した加速劣化試験において実用レベルの耐久性が得られていないのが現状である。本申請では、PEFCの過酷な作動環境下でも高い耐久性と高いPt質量活性を兼ね備えた触媒の合成を目的とする。具体的には、マルチシェル・コア触媒(PtML/AuML/Mcore/C)に着目し、その新規合成法を確立する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PEFCの本格普及には、Pt触媒の使用量の低減に加えて、触媒の耐久性の向上が不可欠である。昨今の国内外での研究成果より、PEFCの劣化部位とそれぞれの構成部材についての劣化メカニズムは明らかになってきた。特に電解質膜については、劣化要因である水素ガスのクロスリークを抑えることで一応の目処がたったといえる。したがって、PEFCの本格普及へ向けては、カソード触媒の高い質量活性と耐久性というトレードオフな関係にある性能をともに引き上げる必要がある。一方で、上述の様なコアシェル触媒の化学的な合成法についても未だ確立されていないのが現状であり、燃料電池の商用化に向けて意義高い研究である。

研究成果の概要(英文)：Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is beginning to be put into practical use for its high efficiency and cleanliness. However, the cost reduction is one of the important problem for the further commercialization of PEFC. In particular, a lot of Pt catalyst are used at cathode in PEFCs for its high activity on oxygen reduction reaction (ORR). Unfortunately, Pt is noble metal, and very expensive in the earth as you know, so it is necessary to reduce the Pt usage. However, ORR activity and Pt durability in catalyst layer are in trade-off relation. Pt monolayer modified Au @ Metal catalysts are promising cathode materials for the commercialization of PEFCs. Pt mono-layer modified metal catalyst make the most of its catalytic mass activity, while Aushell covered core metal structure reduced dissolution of core metal.

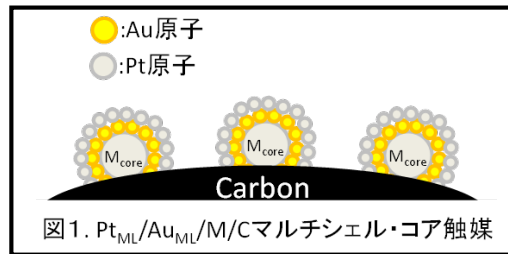
研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 PEFC コアシェル触媒 酸素還元反応

1. 研究開始当初の背景

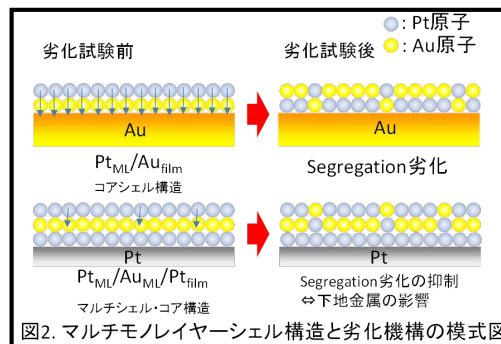
背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、近年、水素と酸素の燃焼エネルギー($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$)を直接的に電気エネルギーに変換できるため、高効率かつクリーンなエネルギーデバイスとして注目を浴びている。しかしながら、PEFCの本格的な普及に際して、その製造コストが大きな障壁となっている。PEFCの電極触媒としてアノード、カソードともに導電性カーボンブラック上に白金あるいは白金系合金ナノ粒子を担持した(Pt/C、PtRu/C、PtCo/C etc.)触媒が一般的に用いられているが、白金は希少かつ高価な金属であるため、PEFCセル原価の内、実に20%程度の割合が占められている。また、現時点での燃料電池自動車の白金使用量は1g/kW程度であり、100kWのスタックを搭載するとした場合、自動車1台あたりの白金使用量は約100gと見積もられるが、白金の年間生産量は207トン(2007年)、埋蔵量は47,570トンに過ぎない。したがって、PEFCの本格普及を考慮すると年間生産量は増加するため10~20年で白金が枯渇するといわれている。また、白金の大部分は政治的に不安定な地域で産出され、将来に渡る白金の安定供給という観点からも大きな問題点を残している。これらの観点から、白金使用量の飛躍的低減は燃料電池自動車や定置用コジェネレーションシステムの普及にとって不可欠な課題である。



●国内・国外の研究動向

燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)の目標では、2015年までに触媒の質量活性をPt/Cと比較して10倍にし、白金使用量を0.1g/kW(自動車)まで引き下げる目標設定がなされている。これら白金使用量の低減を実現するには、特にカソードで起こる酸素還元反応($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)の過電圧を下げ、Pt触媒の本質的な触媒能を向上させねばならない。このような観点から、PEFC用カソード触媒としてコアシェル触媒が注目されている。¹⁾ 本技術では、物理的に**最大限**、Ptを有効利用することができることに加え、コア金属の電子構造により**Ptの触媒能を高める**ことが可能である。現在、質量活性についてはFCCJの目標値に近い性能が報告されており、高活性触媒の表面構造に対する指針については光明が差してきたといえる。



一方で、PEFCの本格普及には、先述のようなPt触媒の使用量の低減に加えて、触媒の耐久性の向上が不可欠である。NEDOの定置用PEFCロードマップ²⁾を参照すると、PEFCの本格普及期である2020年までには90,000時間という高い耐久性の向上が目標として掲げられている。自動車用でも同様のロードマップが記されており、PEFCの耐久性の向上は至上命題であるといえる。昨今の国内外での研究成果より、PEFCの劣化部位とそれぞれの構成部材についての劣化メカニズムは明らかになってきた。特に電解質膜については、劣化要因³⁾である水素ガスのクロスリークを抑えることで一応の目処がたったといえる。したがって、PEFCの本格普及へ向けには、PEFCのカソード触媒として用いられる高い質量活性と耐久性というトレードオフな性能をともに引き上げる必要があるといえる。一方で、上述の様なコアシェル触媒の化学的な合成法についても未だ確立されていないのが現状である。

着想に至った経緯

AuはPtよりも電気化学的に安定な唯一の金属であり、PtMLの劣化現象を検討する上で最も適した基板である。本研究室では現在までに、水晶振動子上に金が蒸着されたAu/QC電極上にPtMLを修飾^{1, 4)}したPtML/Aufilm電極を作製し、その安定性について、燃料電池カソードの実作動電位領域(0.6 ≤ E ≤ 1.0 V)あるいはそれ以上の電位範囲で電気化学的に加速劣化試験を行い、EQCM法を用いて評価してきた。その結果、Pt原子が下層のAuの結晶中に潜り込む、いわゆる"segregation"によりPtの表面積が減少し、触媒が失活することを明らかにした。一方で、AuはPtよりも格子定数が大きいため、Auをコア金属とした場合、PtMLに引張応力が生じ、Ptの溶解は抑制される⁴⁾こともわかった。そこで、PtML/Au_{0.66}ML/Pt_{film}を用いて同様に加速劣化試験を行ったところ飛躍的にPt表面積の減少は抑制された。Ptの溶解もみられていないため、マルチレイヤーシェル表面構造によってPtの溶解および"segregation"劣化が抑制されたと考えられる。(図2参照)

以上の経緯から、マルチシェル・コア構造を有したナノ粒子触媒(PtML/AuML/M_{core} (M:金属ナノ粒子))に着目した。

学術的な特色・独創的な点

本申請課題では、PEFC 用新規マルチシェル・コアカソード触媒の合成法を確立し、その触媒活性と電気化学的な安定性について明らかにする。

具体的には、Au の化学的な安定性を最大限に活かすために図 1 に示すような PtML/AuML/Mcore/C マルチシェル・コアカソード触媒の合成法を確立する。PEFC はプロトン伝導性を有する酸性の電解質を用いるため基本的には耐酸性の強い貴金属が触媒材料として用いられている。酸性雰囲気でも安定な Au でコアとなる金属ナノ粒子を被覆し、その上に Pt を修飾することでコア金属に安価な遷移金属を用いることができる。一方、従来の化学的なコアシェルナノ粒子合成法の多くは、金属のイオン化傾向の影響を受けるため、Pt を最表面に析出するには Pt よりも唯一安定な Au をコアとして用いる方法が一般的である。したがって、本研究のように PtML/AuML/Mcore のようなマルチモレイヤーシェル構造を有するコアシェル触媒を合成するには、従来の方法での触媒合成法は用いることができないため、新規に触媒合成法を確立する必要がある。本研究では、吸着選択性のある分子を用いて PtML/AuML/Mcore マルチモレイヤーシェル触媒を合成する。燃料電池触媒の合成法として、吸着分子を用いた例については報告例が少なく、学術的にも新しい試みであるといえる。

本研究室での触媒劣化に関する研究結果より、最表面に存在する原子の安定性は、ナノ粒子の粒子径、下地となる金属との格子定数の差によって生じる引張、あるいは圧縮応力、あるいは表面への分子吸着などによる表面エネルギー変化に依存することがわかっている。本申請課題では、これらの触媒劣化研究より得られた触媒表面の性質に関する知見を触媒合成法に活かし、吸着分子やコアとなるナノ粒子の元素および粒子径が、合成する PtML/AuML/Mcore マルチシェル・コア触媒の表面構造に及ぼす影響について明らかにする。

調製した触媒については、酸素還元反応(ORR)活性と耐久性について評価する。特に、コアとなるナノ粒子の粒子径、下地となる金属との格子定数の差によって生じる引張あるいは圧縮応力が触媒の耐久性に及ぼす影響について明らかにし、PEFC 用マルチシェル・コア触媒の高耐久化への指針を得る。

References

- 1) J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, and R. R. Adzic, J. Phys. Chem. B, 109, 22701 (2005).
- 2) NEDO, 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010.
- 3) M. Inaba, H. Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita, and A. Tasaka, Electrochemistry, 75(2), 207 (2007).
- 4) 犬飼潤治ら「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、山田裕久「回転電極法および EQCM 法を用いた電極の劣化、溶解挙動解析」、p52-68 (2015).

2. 研究の目的

PEFC 用新規マルチシェル・コアカソード触媒を合成し、その触媒活性と電気化学的な安定性について明らかにする。

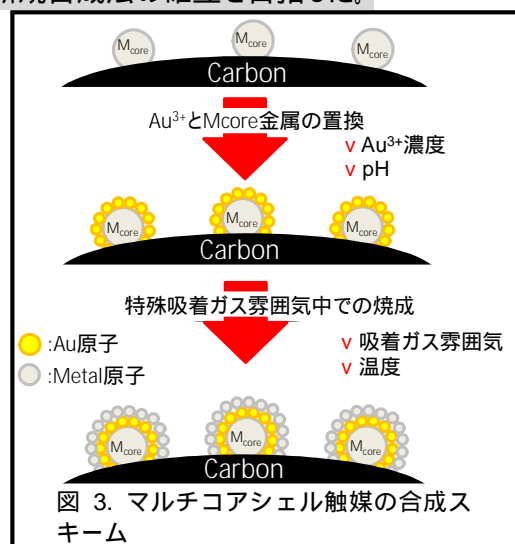
固体高分子形燃料電池(PEFC)用カソード触媒として、異種金属ナノ粒子上に Pt 単原子層(PtML)を修飾した Pt 系コアシェル触媒が注目されている。¹⁾ このようなコアシェル型の構造をとることで高価で資源量が乏しい Pt を触媒反応場である表面のみに修飾でき、**最大限利用**することができる。一方で、コアシェル触媒の合成法について多数報告されているが、PEFC 作動環境を模した加速劣化試験において実用レベルの耐久性が得られていないのが現状である。本申請では、自動車用途に用いられる PEFC の過酷な作動環境下でも耐久性が高く、かつ、高い触媒活性を兼ね備えた触媒の合成を目的として、**図1のようなマルチシェル・コア触媒(Pt_{ML}/Au_{ML}/M_{core}/C)**に着目し、その新規合成法の確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究は新規マルチシェル・コア触媒の合成法を確立する。

PEFC 用 Pt_{ML}/Au_{ML}/M/C マルチシェル・コアカソード触媒の新規合成法の確立

マルチレイヤーシェル構造を有するコアシェル触媒の合成を実施する。具体的には、前駆体となる Au_{ML}/M/C コアシェルナノ粒子を調製し、吸着選択性を持つガス雰囲気中で焼成することで、Au_{ML} をコア金属の表面層下に"segregation"させ、表面にコア金属 ML を形成させる。このとき、焼成温度によっては、ナノ粒子の凝集や、コア金属のバルク結晶中まで"segregation"し、固溶合金化するので、**図 4-** に示すような表面での熱平衡現象について、ガス組成と温度の影響を明らかにする必要がある。この解析には触媒評価装置 (-ii)



を効果的に使用する。吸着ガスとしてはCOに注目し、COの吸着性が高いPtおよびPdナノ粒子をコアとして用いる。COガスは、PtやPdへの吸着性は高いが、Auへの吸着性は非常に低い
ため、高い吸着選択性が見込まれる。また、Pt_{ML}/Pd_{core}/C コアシェル触媒は ORR に対して高い
質量活性を示すことも報告されており、本研究でも高い触媒活性を維持できる可能性がある。一
方、Pt をコア金属として用いた場合、質量活性の増加は見込めないが、これまで本研究室で行
ってきた触媒劣化研究⁴⁻⁵⁾より得られた知見を適用し、コアシェル金属表面の熱平衡反応現象を解
明する。また、本研究室でのこれまでの研究成果より現在 Pt ナノ粒子についてはシングルナノ
スケールから幅広い大きさで粒子サイズ制御が可能となっている。また、Pd ナノ粒子について
も検討してきており、申請年度中にシングルナノスケールでの Pd ナノ粒子の合成法を確立する見
込みである。以上より、コア金属の合成法については目途が立っているといえる。

本研究は、以下の i)~ii)のように進行する。

i) 図3のようにPtおよびPdナノ粒子上に置換反応を用いてAuを修飾する。このとき、Au³⁺を
加えた水溶液中にコア金属の表面積よりAuが一層分コア金属表面に置換析出する物質を算
出し、溶液に添加する。コア金属の表面積の測定はii)で説明する触媒評価装置を用いて実測す
る。調製したAu_{ML}/M_{core}/C コアシェルナノ粒子は、10% CO (Ar バランス) ガス、あるいは、10%
CO (Ar バランス) + x% H₂ 混合ガス雰囲気中で焼成し、Pt_{ML}/Au_{ML}/Pt/C および Pd_{ML}/Au_{ML}/Pd/C
を合成する。Pd_{ML}/Au_{ML}/Pd_{core}/C は 図3- と同様に最表面のPdシェルとPt²⁺の置換反応によ
りPt_{ML}/Au_{ML}/Pd_{core}/C 触媒を合成する。

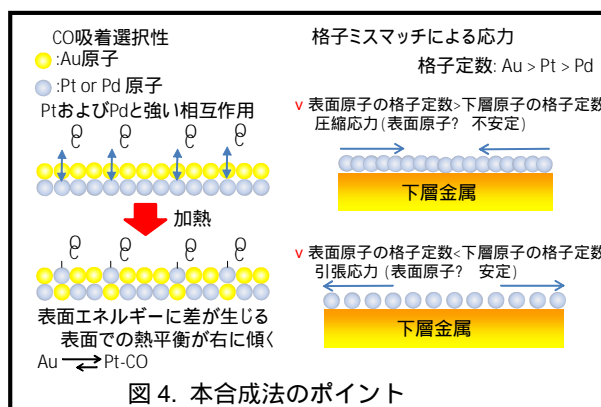
ii) 触媒評価装置 (BEL-CAT A, マイクロトラックベル社製) を用いて、Au_{ML}/M_{core}/C コアシェル
ナノ粒子の CO ガス雰囲気中での熱的安定性および触媒実表面積について評価する。本装置
は、昇温・降温速度が制御可能な電気炉を装備しており、ガラス反応管の中に種々のガスを導入
し、パルスインジェクション化学吸着測定法により触媒表面積を測定する装置である。したがっ
て、簡易に触媒合成炉としても用いることができるため、CO ガス雰囲気中での触媒焼成時にお
ける触媒粒子の表面組成を in-situ で測定できる。本測定を効果的に使用して、図4- 吸着ガス
選択性および Gibbs-Thomson 効果を由来とするコア金属および Au_{ML} の格子ミスマッチにより
生じるマルチシェル・コアナノ粒子の曲率および応力の影響がナノ粒子表面の熱平衡に及ぼす影
響について明らかにするとともにマルチシェル・コア触媒の最適な合成条件を探索する。

調製した触媒について各種機器分析を実施

本研究では、各種機器分析により合成した触媒の結晶構造、最表面原子の電子軌道のエネルギー準位、カーボンに対する担持質量分率、触媒ナノ粒子の組成および形態観察について以下の i)~iv)のように機器分析を行う。

- i) 結晶構造および最表面原子の軌道エネルギー準位: XRD および XPS 測定
- ii) カーボンに対する担持質量分率: TG
- iii) 触媒ナノ粒子の組成: ICP, EDS
- iv) 触媒ナノ粒子の形態観察: FE-SEM, STEM

これらの測定は触媒の合成に限らず、合成した触媒の ORR に対する質量活性や表面積比活性、あるいは耐久性を考察するうえで重要な役割を果たす。



調製した Pt_{ML}/Au_{ML}/M_{core}/C シェル・コア触媒の ORR 活性と耐久性の評価

で調製した触媒粒子について電気化学測定を行う。燃料電池触媒評価法として一般的に広く活用されている回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて、合成した触媒の ORR 活性を評価する。また、RRDE 法を用いて触媒活性や耐久性を評価するには細かな作法があるが、申請者は長年本計測に従事してきた経験を持つため、合成した触媒については速やかに評価することができる。これら電気化学測定を効率的に行うために、加速劣化試験に必要な電位変動信号を、マクロを用いて自在に出力できるポテンショスタットを導入した。

一方、耐久性試験後の触媒ナノ粒子についても示した機器分析を行い、触媒の劣化進行度や劣化部位を細かく調査する。

以上、- の測定より得られた結果とこれまでに本研究室で得られている知見⁷⁻⁸⁾を総合的に検討して、Pt_{ML} の安定性について、粒子径や組成および応力がおよぼす影響について明らかにする。また、得られた知見から高活性かつ高耐久性を有するマルチシェル・コア触媒の合成法を確立する。

References

5) H. Yamada, A. Kawamura, T. Kobayashi, K. Katakura, and M. Inaba, "FUNDAMENTAL

4. 研究成果

Fig. 5 に調整した Pt/C に Pt 比表面積から Au 原子が表面に 1 層析出する量の Au^{3+} を含む溶液中で置換反応を進行させる前後での XRD パターンを示す。 Au^{3+} を Pt と置換することにより、 Au^0 に帰属されるピークが明確に表れていることがわかる。Pt 表面に Au 単原子層が析出した場合、このように明瞭に Au^0 に帰属するピークが観られないと考えられるため、Au は粒子として置換析出している可能性が示唆される。これは、 Au^{3+}/Au^0 と Pt^{2+}/Pt^0 の平衡電位は十分に離れていることから、 Pt^{2+} と Au^{3+} では $Pt:Au = 3:2$ となり、Pt の溶解速度に対し、Au の析出速度が速くなり、担体であるカーボン上に主に Au が析出してしまっているためだと考えた。そこで、Au の一価化合物である $KAu(CN)_2$ を Au 源として同様の検討を行った。CN は配位子として Au に強く作用するため、Au の付近化反応を抑制するとともに Au^+/Au^0 の平衡電位をより低電位にすると考えている。Fig. 6 および 7 に Au^+ を溶解させた溶液中での置換前後の XRD パターンと XPS 測定結果を示す。XRD 測定では、Fig. 5 で観られたような Au の異常析出は観られなかった。一方、XPS 測定では、 $Pt4f_{7/2}$ 軌道では Pt^0 に帰属する 71.2 eV のピークに加え、 Au^+ 溶液浸漬後のサンプルでは $Au4f_{7/2}$ 軌道のピークが現れた。しかしながら、 Au^0 に帰属する 84.0 eV よりも高エネルギー側でピークが観られた。したがって Au は金属ではなく酸化した状態で存在していることが分かった。Fig. 8 に Au^+ 濃度および浸漬時間を変化させた際の XRD 測定結果を示す。濃度を高くする、あるいは浸漬時間を長くすることで $AuCN$ に帰属するピークが観られた。したがって、Au の付近化反応は進行しなかったが、平衡電位は低下することにより、Pt の溶解が起こらなかった可能性が示唆された。以上の結果より、Pt ナノ粒子をマルチシェル・コア触媒コアとするためには、更なる改良と検討が必要であることがわかった。

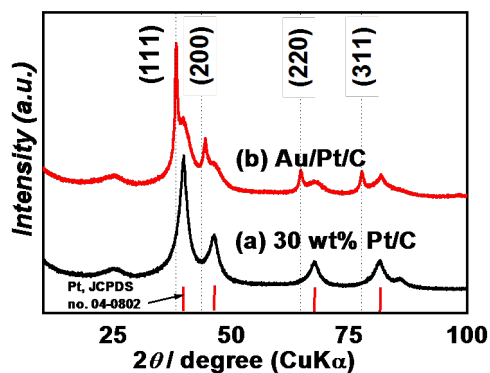


Fig. 5 Au^{3+} を含む溶液中での Au^{3+}/Pt^0 置換反応前後での XRD パターン.

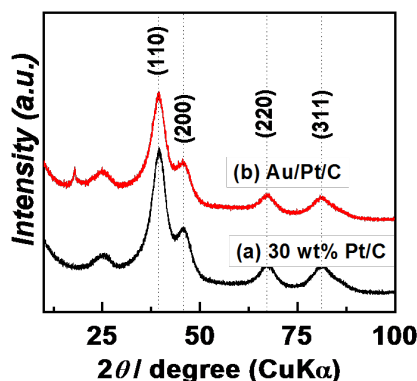


Fig. 6 Au^+ を含む溶液中での Au^+/Pt^0 置換反応前後での XRD パターン.

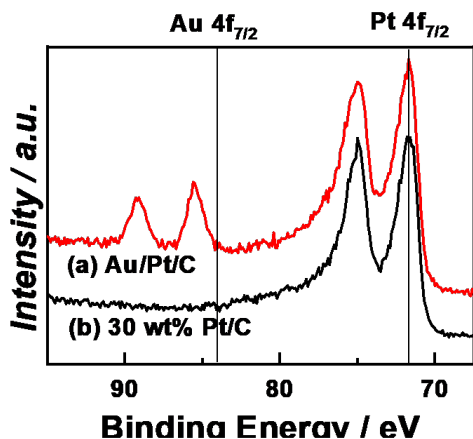


Fig. 7 Au^+ を含む溶液中での Au^+/Pt^0 置換反応前後での XPS 測定結果.

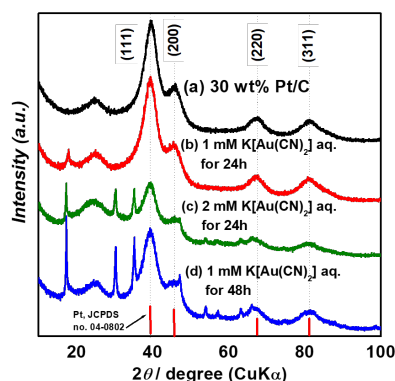


Fig. 8 Au^+ 溶液濃度および浸漬時間の影響.

Pt ナノ粒子では Pt^{2+}/Pt^0 の平衡電位が高く Au^+ の還元が起こる電位より十分に低くないため、置換反応が進行しにくいことが予測されたため Pd ナノ粒子をマルチシェル・コア触媒のコア金属として用いる検討を行った。Pd 触媒をシングルナノスケールでカーボン担体に担持する技術は Pt よりもはるかに困難であったが、種々の検討の結果、15wt% で 6 nm 程度の粒子径で Pd/C コア触媒の合成に成功している。Fig. 9 に Pd ナノ粒子をコアとして Au^+ 溶液に浸漬した前後での XRD パターンを示す。Pt 同様、Au の以上析出は観られなかったが、一部 $AuCN$ に帰属するピークも観測された。浸漬後のサンプルのサイクリックボルタモグラムを Fig. 10 に示

す。浸漬後のサンプルでは Pd に特徴的な水素吸脱着波および吸蔵・脱離ピークが大幅に減少し、金に特徴的な表面 OH の酸化・還元電流が明確にみられた。XRD では Pd に帰属するピークが確認されているため、Au 原子が Pd ナノ粒子表面に被覆している可能性が示唆された。

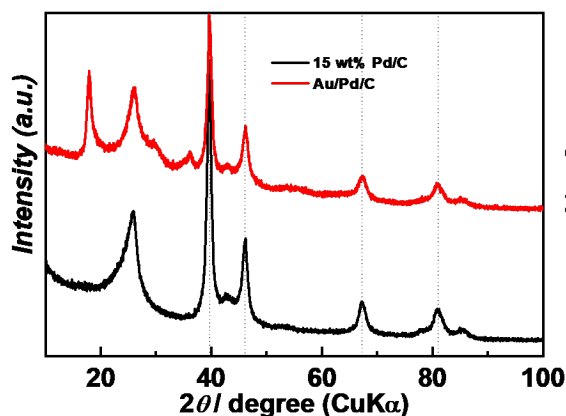


Fig. 9 Au⁺を含む溶液中での Au⁺/Pd⁰ 置換反応前後での XPS 測定結果。

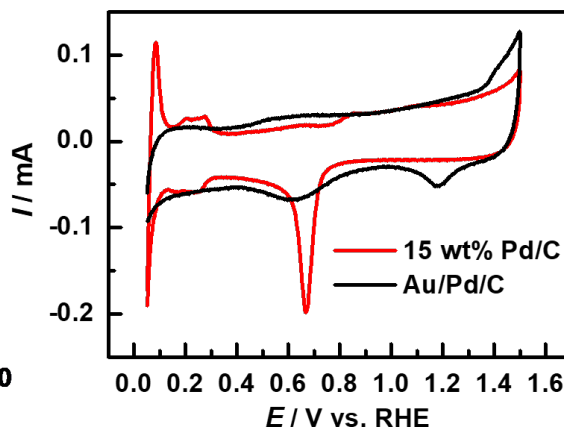


Fig. 10 Au⁺ 溶液浸漬前後での 0.5 mH₂SO₄ 水溶液中での CVs.

以上の結果より、Au/Pd/C マルチシェル・コアのコア材料の合成に成功した。一方、本研究目的である Pt/Au/Pd/C マルチシェル・コア触媒の合成については今後も継続して検討する。特に現在の燃料電池触媒では物質輸送や触媒層内の水分管理の問題から、触媒担持密度を高くし、触媒層を極力薄くする必要があるため、現状では 6 nm の粒子径の 15 wt% Pd/C をコア触媒としているが、担持密度を上げ、更に小粒径化を進めていく必要もある。これまでの検討から、15 wt% で 3 nm 程度の Pd/C 触媒の合成に成功しているが、担持密度を上げ条件を最適化し、マルチシェル・コア触媒合成を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 「固体高分子型燃料電池用高活性 Ptshell / Aushell / Mcore (M = Pt, Pd) / C マルチシェルコアナノ粒子カソード触媒の合成」、井之上 華、森下 華寿美、山田 裕久、酒井 智香子、片倉 勝己、電気化学会第 86 回大会 2019 年 3 月 27 日
2. 「連通孔を有する炭素材料を担体とした PEFC 用 Pt ナノ粒子触媒の合成と酸素還元活性の評価」、邊見 光紀、山田 裕久、酒井 智香子、片倉 勝己、電気化学会第 86 回大会、2019 年 3 月 27 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0151252/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし。

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：稲葉 稔

ローマ字氏名：Inaba Minoru

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。