

令和元年6月11日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06677

研究課題名(和文)白金合金触媒の溶解機構解明と固体高分子形燃料電池触媒開発への応用

研究課題名(英文) Study on dissolution mechanism of platinum alloy catalysts and its application to polymer electrolyte fuel cell catalyst

研究代表者

大井 梓(001, AZUSA)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：00803876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体高分子形燃料電池の正極触媒に用いられる白金合金触媒の腐食劣化機構を解明するために、ナノメートルサイズの微小な触媒粒子の劣化を同一場所で走査型電子顕微鏡観察可能な測定手法を開発することに成功した。本手法と白金合金触媒の腐食量分析を組み合わせた結果、腐食劣化促進環境により白金および添加元素の双方が腐食することで、ナノ粒子表面の平滑化や粒径の減少が促進されることを明らかにした。また、白金が溶解するような厳しい腐食環境では、腐食挙動におよぼす組成の影響がほぼ現れないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により開発された新規手法は、腐食量分析などの平均情報とは異なり触媒ナノ粒子個々の劣化挙動を解析可能であり、白金合金触媒の腐食劣化機構解明の詳細な議論につながるものであり、多くの学術的価値を含んでいる。また、安価な固体高分子形燃料電池触媒の開発は、災害大国である我が国において社会および産業の喫緊の課題の1つであるため、腐食劣化機構解明に基づく触媒開発につながればその社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the corrosion behavior of Pt alloy catalysts used in polymer electrolyte fuel cells, we successfully developed identical location observation technique for the degradation of Pt alloy nanoparticles using field-emission scanning electron microscopy. By combining this technique and analyses of the amount of corroded Pt and additive element ions, we demonstrated that surface of Pt alloy nanoparticles was smoothed and diameter of nanoparticles became smaller under corrosion enhancing condition, due to both Pt and additive element corrosion. In addition, there are almost no compositional effect on the dissolution behavior of Pt alloy nanoparticles in a severe corrosive condition where Pt dissolves.

研究分野：腐食科学

キーワード：固体高分子形燃料電池 白金合金触媒ナノ粒子 触媒耐久性 走査型電子顕微鏡による同一視野観察

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、燃料電池の中では 100 °C 程度の低い温度で作動する特長を有している。そのため、近年の異常気象や気候変動の原因とされる地球温暖化問題を打開する燃料電池として、家庭用燃料電池コージェネレーションシステム (ENE・FARM) や燃料電池自動車 (MIRAI や CLARITY) がすでに実用化されている。しかし、正極触媒として使用される白金 (Pt) 価格の高騰、さらに PEFC 作動環境における正極触媒の耐久性、すなわち Pt の腐食劣化の問題が喫緊の課題とされている。これを受け、近年では PEFC 普及に向けた Pt-M 合金触媒の開発が急務とされており、添加元素 (M) による Pt-M 合金触媒の耐食性評価に関する基礎研究が求められている。

Pt-M 合金触媒の初期触媒活性が、合金化することで Pt に比べ向上することは多くの研究者により報告されているが¹⁾、その活性が PEFC 発電環境でどの程度の長期に亘り維持されるかは十分調査されていない。そもそも、Pt より卑な M は腐食劣化しやすく、PEFC の発電・停止の負荷で次第に劣化が進行すると考えられる。つまり、作製したままの Pt-M 合金触媒がいかに高い触媒活性を有していたとしても、発電・停止に伴い触媒構造が崩れていくと、高い触媒活性が維持できないことになる。PEFC の市場導入には 10 年間の発電耐久性が必要といわれているが、PEFC の真の普及のためには、Pt-M 合金触媒の活性をいかに高寿命化 (高耐久化) できるかが最重要課題といえる。

〔参考文献〕

1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3750

2. 研究の目的

本研究では、PEFC 作動環境下における Pt-M 合金触媒の耐食性を向上させるべく、Pt-M 合金触媒の腐食劣化機構を解明し、触媒高耐久化の指針を得ることを目的とする。そのため、粒径や組成を制御した Pt-M 合金ナノ粒子の作製手法を確立すること、次に作製した粒子の劣化を同一視野で観察する手法の開発を目的とした。これらと電気化学測定や腐食量分析を組み合わせることで、Pt-M 合金触媒の腐食劣化因子を解明することを目指した。なお、本研究では、候補となる添加元素の中で他の元素と比較して高耐久性を有する Cu に着目して研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) Pt-Cu 合金ナノ粒子の作製

塩化白金酸カリウム (K_2PtCl_4) および硫酸銅五水和物 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) をメッキ原料とし、これらの割合を変化させることでメッキ浴濃度を調整した。これら混合物に対して、支持電解質として硫酸ナトリウムを加え Milli-Q 水で希釈した後、硫酸 (H_2SO_4) で pH 2 に調整することで種々の濃度のメッキ浴を作製した。メッキ基板は 3 x 8 mm に切断したグラッシーカーボン (GC) を用い、SiC 耐水研磨紙 (#2000) により研磨した後、作製したメッキ浴中でパルスメッキを施した。なおメッキする際は、図 1(a) に示すように GC 基板の端や裏面はすべて絶縁テープで被覆し、電流線分布が均一になるようにした。

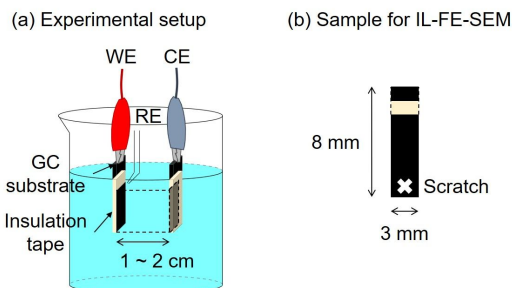


図 1 実験に用いたセルおよび試料の模式図

(2) 腐食劣化促進試験とその劣化評価

PEFC 作動環境を模擬した腐食劣化促進試験として、作製したナノ粒子に対して電位サイクルを付与して行った。溶液は 25 °C の 0.5 M H_2SO_4 を用い、電位サイクル条件は走査速度 100 $mV \cdot s^{-1}$ 、電位範囲を 0.05 - 1.4 V vs. SHE (標準水素電極電位) の間で最大 5000 サイクル行った。なお、試験溶液は 500 サイクル毎にサンプリングおよび交換を行い、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて試験中にナノ粒子から溶解した Pt および Cu を定量した。また、インレンズ型 FE-SEM を用いて、試験前後におけるナノ粒子の同一場所観察を行った。図 1 (b) に示すように、パルスメッキ後の基板にピンセットを用いて X 型の傷をつけることで、同一視野を探しやすいように工夫した。

4. 研究成果

(1) パルスメッキ法による Pt-Cu ナノ粒子の作製

図 2 (a) はパルスメッキ法により作製した Pt-Cu ナノ粒子 (メッキ浴濃度: 6 mM K_2PtCl_4 + 6 mM $CuSO_4$) の FE-SEM の二次電子像を示しており、ナノ粒子は GC 基板の上にほぼ均一に分散していることがわかる。また、ナノ粒子の拡大像 (図 2 (b), (d)) に着目すると、2 nm 程度の一次粒子が凝集して 30 - 50 nm の二次粒子を形成していることがわかる。このような形態になる理由は、GC 基板上に Pt-Cu が核発生する際の過電圧が高いため、初期パルスで形成

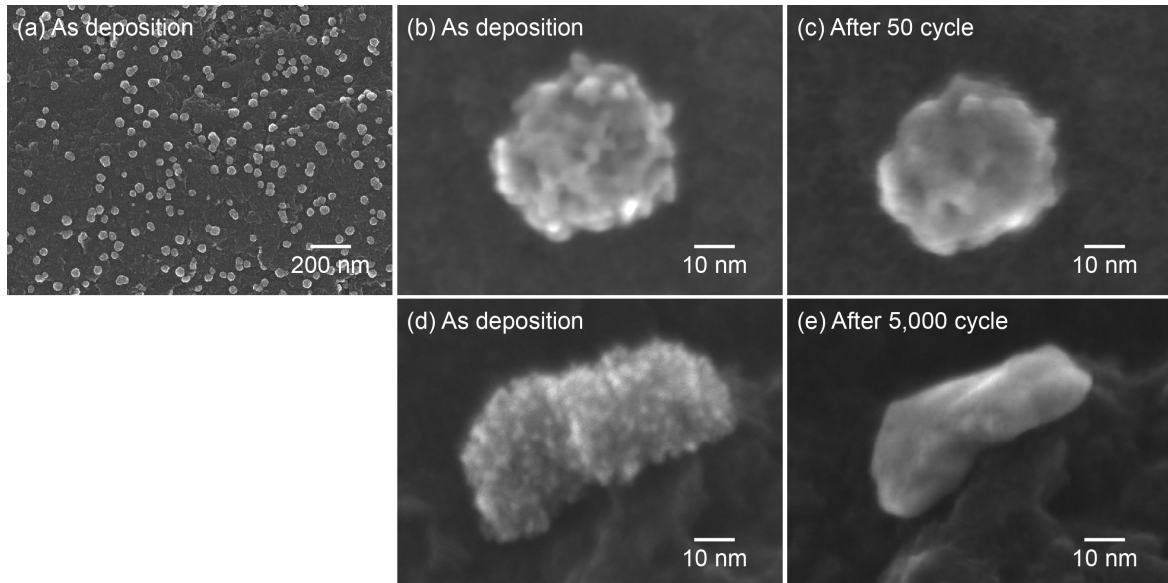


図2 Pt-35Cu ナノ粒子の腐食劣化促進試験前後の同一視野観察

した Pt-Cu 核上に次の核発生が優先的に発生したためと考えられる。作製したナノ粒子の組成は、FE-SEM に付属するエネルギー分散型 X 線分析と、王水によりナノ粒子を全溶解させた溶液を ICP-MS で分析することで確認しており、図 2 のナノ粒子は Pt-35 at % Cu (以下、Pt-35Cu と表記する。) であった。メッキ浴濃度を固定しパルス回数を変化させれば、ナノ粒子の組成を変化させずに粒径を制御できることが確認できた。また、メッキ浴濃度を変化させれば、ナノ粒子の組成を制御できることも確認できた。したがって、このように作製した粒子に腐食劣化促進試験を行い、その劣化挙動について調査した。

(2) Pt-Cu ナノ粒子の腐食劣化促進試験におけるその劣化挙動

図 2 (c) は、腐食劣化促進試験を 50 サイクル施した後の Pt-35Cu ナノ粒子の FE-SEM の二次電子像であり、図 2 (b) と (c) は同一視野で観察をしている。パルスメッキ直後のナノ粒子と比較すると、ナノ粒子表面がわずかに平滑化していることが確認された。また、腐食劣化促進試験 5,000 サイクル前後でナノ粒子の表面形態を比較すると (図 2 (d), (e)), 表面に存在した一次粒子の微細構造は完全に消滅し、ナノ粒子表面の平滑化が 50 サイクルと比較して大幅に進行していることが明らかになった。さらに、ナノ粒子の粒径が大きく減少していることも認められた。したがって、腐食劣化促進試験に伴い Pt および Cu が溶解することで、このようなナノ粒子の表面形態変化が発生したものと考えられる。

この腐食劣化促進試験中に溶解した Pt および Cu を ICP-MS により定量し、その量を積算 ($\Delta m_{M, Acc.}$) した結果を図 3 に示す。なお、積算値は初期の Pt-35Cu メッキ量 (Pt: 1.1 μg , Cu: 0.2 μg) で割り付け、初期メッキ量に対して溶解した割合で示してある。Pt の溶解は、サイクル数にかかわらずほぼ一定速度で起こっていることがわかる。また、腐食劣化促進試験中の電流応答から、触媒として寄与する表面の Pt 面積 (ECSA) を算出することが可能であり、そのサイクルに伴う変化をプロットすると図 4 のようになる。ECSA はサイクル数の増加に伴い減少していくことから、Pt の溶解により ECSA が連続的に減少していると考えられ、この結果はナノ粒子の表面形態変化 (図 2 (e)) とよく一致する。一方、Cu は腐食劣化試験初期においてメッキ量の 20 % 程度も溶解しており、Pt の溶解量と比較すると極めて多く選択的に溶解している。この急激な Cu の溶解によりナノ粒子の表面には、Pt が濃縮した層を形成する。しかし、腐食劣化促進により Pt の溶解が起こるため、その後のサイクルでも Cu の溶解は抑制されないものと考えられる。さらに、初期に Pt-35Cu から 20 % 程度の Cu が急激に溶解してもナノ粒子の表面形態にほとんど影響を与えていないことから (図 2 (c)), Pt の溶解が触媒劣化の主要因であることが特定された。なお、Cu を Pt-35Cu よりも多量に含む Pt-75Cu においても同様の劣化挙動を確認しており、今回作製した Pt-Cu ナノ粒子において組成の影響はそこまで大きく現れなかった。

(3) 研究成果のまとめ

本研究では、電気化学・表面観察および溶解量分析を組み合わせることで、腐食劣化促進試験における Pt-Cu 合金ナノ粒子触媒の劣化主要因が、Pt の溶解であることを提案した。つまり、Pt が溶解しにくいような触媒の表面制御により、触媒劣化を抑制できることが示唆された。また、ナノ粒子の劣化を同一視野で観察する手法の開発に成功したことで、腐食劣化挙動解析に飛躍的な進歩をもたらした。今後は、さらに小さなナノ粒子を同一視野観察するために、同手法の透過型電子顕微鏡への発展に挑戦する予定である。

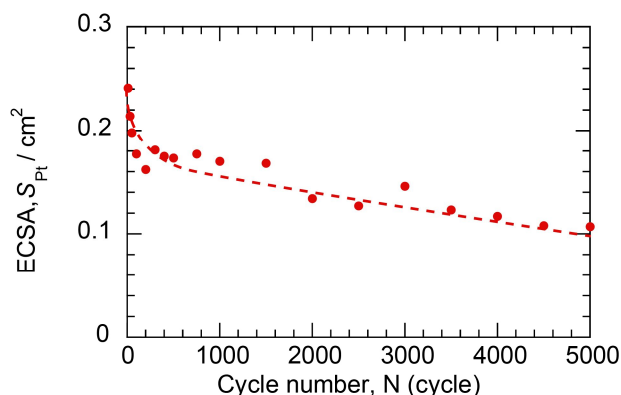
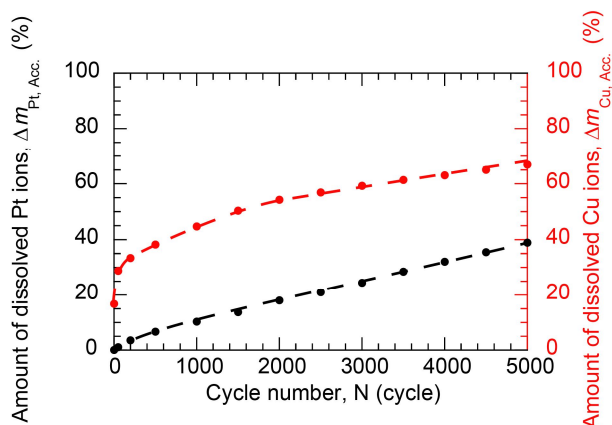


図3 腐食劣化促進試験中の Pt および Cu 溶解量 図4 腐食劣化促進試験に伴う ECSA の変化

(* The Electrochemical Society より許可を得て転載) ²⁾

[参考文献]

2) Y. Shigihara, A. Ooi, E. Tada, and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019) C3170

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Y. Shigihara, A. Ooi, E. Tada, and A. Nishikata, Dissolution and Consequent Morphological Evolution of Electrodeposited Pt-Cu Nanoparticles under Potential Cycling in 0.5 M H₂SO₄ Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 166 (11) C3170 – C3178 (2019), DOI : 10.1149/2.0221911jes

[学会発表] (計 8 件)

(1)招待講演

大井 梓, 多田 英司, 西方 篤, 燃料電池発電環境下における白金二元系合金触媒の腐食劣化機構, 第 42 回「若手フォーラム」, 2018 年 12 月, 徳島

(2)国際学会

A. Ooi, Y. Shigihara, E. Tada, and A. Nishikata, Dissolution Behavior and Changes in the Surface Morphology of Pt-Cu Nanoparticles, *AiMES 2018*, Oct. 2018, Cancun, Mexico.

A. Ooi, E. Tada, and A. Nishikata, IN-SITU MONITORING OF CORROSION BEHAVIOR OF Pt-Fe BINARY ALLOYS UNDER PEFC OPERATING CONDITIONS, *Ninth International Symposium on Marine Corrosion and Control*, Apr. 2018, Qingdao, China.

A. Ooi, E. Tada, and A. Nishikata, Dissolution and the Consequent Surface Morphology of Pt-Cu Binary Alloys under Potential Cycling, *232nd ECS MEETING*, Oct. 2017, Maryland, USA.

(3)国内学会

大井 梓, 多田 英司, 西方 篤, Pt-Cu 合金から溶解する Pt および Cu のその場検出, 電気化学会第 86 回大会, 2019 年 3 月, 京都

大井 梓, 嶋原 優一, 多田 英司, 西方 篤, パルスメッキにより作製した Pt-Cu 合金ナノ粒子の腐食挙動, 2018 年電気化学秋季大会, 2018 年 9 月, 石川

大井 梓, 嶋原 優一, 多田 英司, 西方 篤, 電位サイクル下における Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解挙動, 第 25 回燃料電池シンポジウム, 2018 年 5 月, 東京

大井 梓, 嶋原 優一, 多田 英司, 西方 篤, Pt-Cu 合金ナノ粒子の溶解に伴う表面構造の変化, 電気化学会第 85 回大会, 2018 年 3 月, 東京

[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
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

なし

(2) 研究協力者

研究協力者指名：鳴原 優一

ローマ字氏名：(SHIGIHARA, yuichi)