

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02839

研究課題名(和文)担体・貴金属界面制御による燃料電池用高耐久・高活性触媒の創製と電子状態評価

研究課題名(英文) Development and evaluation of highly durable and active electrocatalyst for fuel cell based on the controlling the interface between support and noble metal

研究代表者

柿沼 克良 (KAKINUMA, KATSUYOSHI)

山梨大学・大学院総合研究部・特任教授

研究者番号：60312089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属ナノ粒子-導電性酸化物界面の結晶配列を積極的に利用することで、貴金属ナノ粒子の自己組織化を見出し、貴金属触媒の活性面形成や微細構造の制御に成功した。これらの貴金属触媒は市販触媒と異なる電子状態になることを光電子分光法等を用いて解明すると共に、その電子輸送特性が金属伝導のレベルまで向上することも明らかにした。回転ディスク電極法及び単セルを用いて、上記の新たな電極触媒の酸素還元活性を評価したところ、市販触媒の3倍以上に到達することを確認した。高電位での耐久性も市販触媒の1000倍以上になることも確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノテクノロジーを積極的に利用して高い活性と耐久性を有する新しい電極触媒を開発し、カーボンニュートラルに不可欠な燃料電池や水素製造装置の性能向上に貢献した。これまで困難であった貴金属ナノ粒子の形状等を自在に制御できるようになったことが新たな成果であり、その技術を積極的に利用することで、市販触媒に比べ3倍以上高い活性と1000倍以上の大幅な耐久性向上に成功した。

研究成果の概要(英文)：Self-assembly of precious group metal nanoparticles was invented on the electrical conducting oxide nanoparticles by use of the crystal arrangement at the interface between precious group metal and oxide. The growth of active crystal plane and morphology for the precious metal nanoparticles was controlled by the effect of self-assembly. The difference of electronic state of the precious metal nanoparticles on the electrical conducting oxide nanoparticles was confirmed by the X-ray photoemission spectroscopy etc. The electrical conductivity of self-assembled precious group metal nanoparticles on the electrical conducting oxide nanoparticles reached to that of metallic materials. The oxygen reduction reaction of these catalysts was more than three times larger than that of commercial Pt catalyst supported on carbon. The durability at high potential region of the invented catalyst was more than 1000 times larger than that of commercial one.

研究分野：電気化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 カソード 電極触媒 酸素還元活性 ナノ粒子 自己組織化 耐久性 酸化物ナノ粒子

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会に向けて我が国では二酸化炭素の排出量を 2050 年までに実質 0 を目標に掲げている。このカーボンニュートラルにかかわる政策の中核技術として固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cells: PEFC)や固体高分子形水電解(Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzers: PEM WE)が注目されている。これらのシステムは貴金属ナノ粒子を電極触媒として利用しているが、担体にカーボンを用いているため高電位にて加速的に劣化を生じる。この課題を解決するため、化学的に安定な非カーボン代替担体を用いることで耐久性を向上させ、貴金属触媒の活性の向上が図られている。PEFC や PEM WE の電極は“ガス拡散電極”であることから、電気化学反応に必要な電子伝導経路や反応に寄与する物質(酸素、水等)の輸送経路(空隙)を形成しつつ、触媒反応点となる触媒の担持する必要がある。さらに、触媒粒子を多く担持するため担体には広い比表面積(高比表面積)も求められる。この高比表面積と空隙の確保は担体の電気伝導性の向上と背反の関係(課題)である。粒界抵抗・量子サイズ効果・ガス吸着・電子空乏層といった課題もあり、これまで提案されてきた新規セラミック担体を用いた新規触媒において、耐久性は向上するものの高活性を発現するまで至っていない。Pt 触媒の性能向上についてはクラスターを利用したナノ粒子化、ハイエントロピー効果を利用した多元素合金、コアシェル構造などの原子配列制御、ナノケーシングやワイヤーなどによる微細構造制御といった“ナノアーキテクトニクス”に基づく研究が国内外で展開されている。これらは活性点となる Pt 粒子の組成・原子配列・微細構造制御に注目しているが、背反事象として酸素還元・酸素発生反応時に加速的に Pt が溶出するなど化学的安定性の課題が含まれる。一方、本研究ではこの酸化物ナノ粒子を 1 つの単結晶で形成させて部分的に融着結合して連珠構造(=カーボンと同じ鎖状の微細構造)にすることに成功している。そこに明瞭なファセットをもつ Pt ナノ粒子触媒を導電性酸化物ナノ粒子上に担持させることに成功している。カーボン上の Pt は分子間力で結合するが、申請者の酸化物ナノ粒子と Pt は共有結合となり Pt の移動等による触媒劣化が大幅に軽減できるほか、この Pt 担持酸化物ナノ粒子触媒の固固界面の制御も容易であり、触媒活性や電気伝導性の向上に寄与することを見出し、従来とは異なるアプローチにて触媒活性の向上に取り組んできた。

2. 研究の目的

本研究では酸化物ナノ粒子をネットワーク状の微細構造にして大きな空隙と比表面積を有する担体についてその表面の高い結晶性を積極的に利用して、活性の高い貴金属触媒の結晶面の形成を促し、活性の更なる向上を図った。HAXPES 及び XPS にて固固界面等の電子状態、STEM 及び XRD にて固固界面の格子整合等を明らかにすると共に、酸化物ナノ粒子と金属界面におけるショットキー障壁を緩和させる担持状態の制御、触媒-担体相互作用の制御因子の解明も実施した。これらの知見をもとに現状触媒より高い活性と耐久性を示す PEFC 及び PEM WE 用革新的電極触媒を提案・開発することを目的とした。

3. 研究の方法

酸化物ナノ粒子(担体)を合成するビルドアッププロセスと貴金属ナノ粒子を担持させるコロイドプロセスを応用し、貴金属ナノ粒子を導電性酸化物ナノ粒子に担持した。高結晶面の形成を目的として担体の熱処理条件等の最適化し、その比表面積を窒素ガス吸着法にて評価した。硬 X 線光電子分光法(HAXPES)及び X 線光電子分光法(XPS)等による固固界面及び固気界面での電子状態を解析すると共に、走査透過電子顕微鏡(STEM)及び X 線回折法(XRD)による相の同定と固固界面の格子整合及び微細構造の観察を行った。各触媒の活性は回転リングディスク電極法(0.1M-HClO₄, 20-80°C)及び単セルで評価した。

4. 研究成果

SnO₂担体にPtナノ粒子を担持した触媒(Pt/SnO₂)について、電子顕微鏡により観察したところPtの担持量が30wt%以下ではPtはナノ粒子(直径:約3nm)として高分散担持し、それ以上ではPtはナノロッド状に“自己組織化”することを確認した(図1)。このPtの微細構造の変化はカーボン担体や結晶性の低い酸化物では確認されず、担体表面の高結晶性が関係していると考えられる。

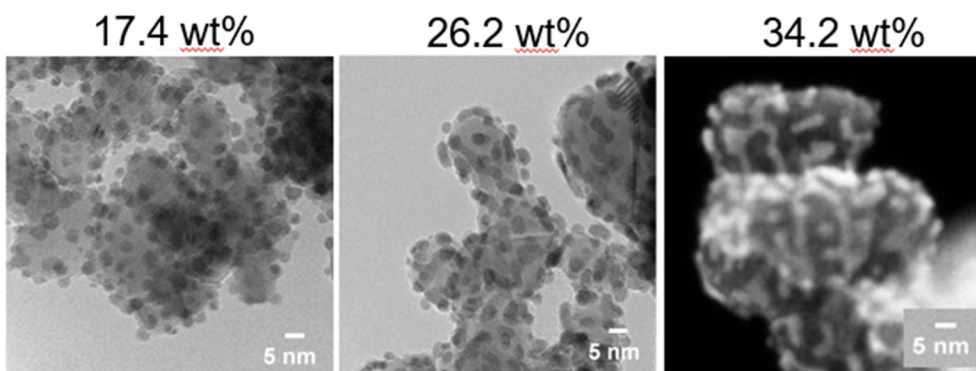


図1 Pt/SnO₂の透過電子顕微鏡像

Ptナノ粒子が“自己組織化”した際のXRDを確認したところ、Pt(111)面に帰属するXRDピーク強度が大きくなり、担体に対して配向していることを確認した(図2)。Pt/SnO₂のサイクリックボルタモグラム(CV)をみると、ORR反応の律速段階であるOHの吸着脱離ピーク(0.6-0.7V付近)はPtの“自己組織化”に伴い縮小することからPt(111)面の成長が促進している可能性を見出し、ORR活性の向上が期待された。この触媒の酸素還元活性をリニアスイープボルタノメトリ(LSV:0.1M-HClO₄, O₂飽和)で評価したところ、Ptを30wt%より多く担持することで、その比活性及び質量活性(0.85V)は市販Pt/CBの3倍程度まで向上することを確認した(図4)。この“自己組織化を利用した電極触媒の性能向上”にて触媒活性と耐久性を両立させた報告例はなく、新規かつ独創的な電極触媒設計法と考えられる。

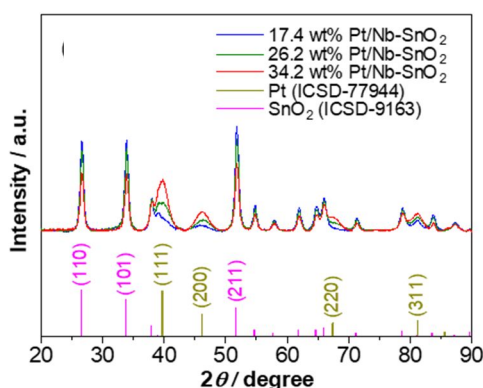


図2 Pt/SnO₂のXRDパターン

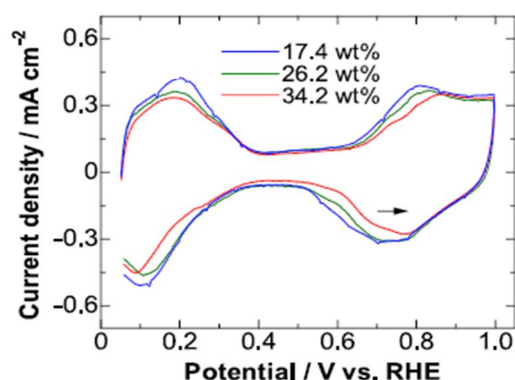


図3 Pt/SnO₂のサイクリックボルタモグラム

得られた触媒の電気伝導度を測定したところ、Ptの“自己組織化”に伴い電気伝導性が大幅に向上する知見を得た。HAXPESにてPtの電子状態を確認したところ、結合エネルギーが単身Ptと同じレベルまでシフトしていることから、Ptと導電性酸化物はほぼオーミック接触となり、相互の電荷移動も容易に生じている可能性があることを確認した。電気化学的手法及びセル評価にて、従来比3倍の酸素還元活性を示した触媒の起動停止耐久性を単セルにて評価したところ、約1000倍の向上も見出している。Ptと酸化物界面の制御により電子輸送、微細構造制御、Ptの固定化に寄与し、電子輸送特性、耐久性、触媒活性の向上に寄与したと考えられる。

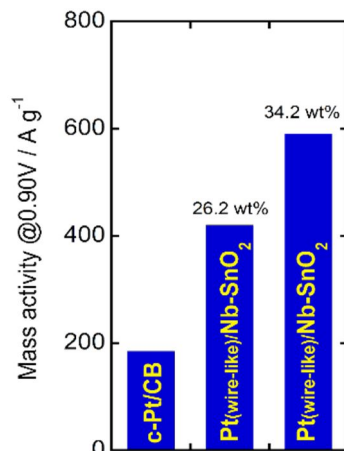


図4 Pt/SnO₂の質量活性

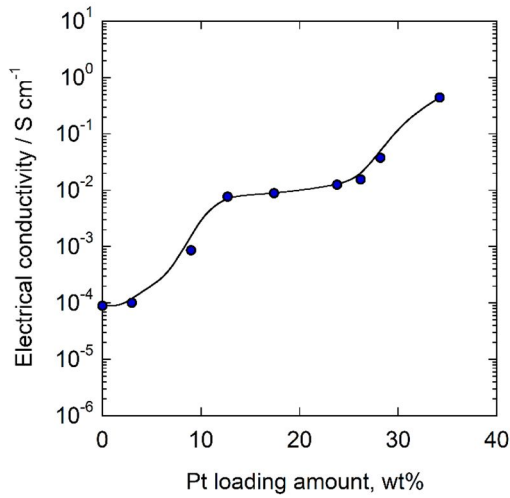


図5 Pt/SnO₂触媒の電気伝導度とPt担持量の相関

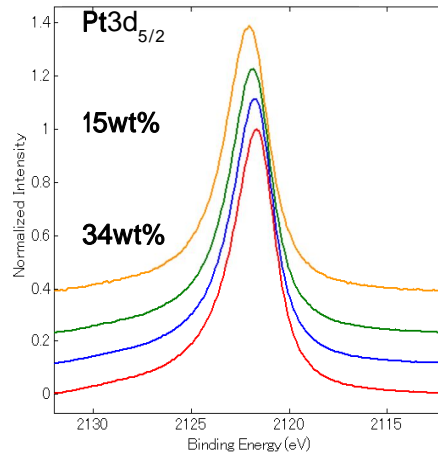


図6 Pt/SnO₂触媒のHAXPES

これまで報告されている電極触媒の性能比較を表1にまとめた。アメリカ・US DOE の Pt/TiO₂-RuO₂ や欧州・FCH の Pt/Sb-SnO₂ の性能(活性・耐久性)をはるかに超えており、本研究で見出した Pt/SnO₂ の性能は世界トップレベルの電極触媒である。学術的な新規性、実用の観点からも重要な成果であり、科学技術の進展・我が国の産業競争力の向上に寄与すると確信する。

表1 代表的な電極触媒の性能比較

触媒	電気伝導度	触媒活性	耐久性	コスト
Commercial Pt/Carbon (市販)	○	○	○	○
Pt/Graphitized carbon (市販)	○	○	○○	○
Pt/Sb-SnO ₂ (FCH)	○	○	○○	/
Pt/TiO ₂ -RuO ₂ (US DOE)	○	○○	○○○	/
Pt/SnO₂	○○	○○○	○○○	○

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Guoyu Shi, Tetsuro Tano, Donald A. Tryk, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida, and Katsuyoshi Kakinuma	4. 巻 11
2. 論文標題 Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Pt/Nb-Doped SnO ₂ Catalysts with Varied Pt Loading	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5222-5230
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.0c05157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Katsuyoshi Kakinuma, Masako Kawamoto, Kayoko Tamoto, Miho Yamaguchi, Satoru Honmura, Akihiro Iiyama and Makoto Uchida	4. 巻 168
2. 論文標題 Evaluation of Ionomer Distribution on Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Use of a Low Acceleration Voltage Scanning Electron Microscope	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 054510-054516
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abfa59.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Guoyu Shi, Takuma Hashimoto, Donald A. Tryk, Tetsuro Tano, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida, Katsuyoshi Kakinuma	4. 巻 390
2. 論文標題 Enhanced oxygen reduction electrocatalysis on PtCoSn alloy nanocatalyst mediated by Ta-doped SnO ₂ support for polymer electrolyte fuel cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 138894-138903
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2021.138894	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Guoyu Shi, Tetsuro Tano, Donald A. Tryk, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida, Yasufumi Kuwauchi, Akihiro Masuda, Katsuyoshi	4. 巻 407
2. 論文標題 Pt nanorods oriented on Gd-doped ceria polyhedra enable superior oxygen reduction catalysis for fuel cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 300-311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcat.2022.02.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Guoyu Shi, Tetsuro Tano, Donald A. Tryk, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida, and Katsuyoshi Kakinuma	4. 巻 11
2. 論文標題 Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Pt/Nb-Doped SnO ₂ Catalysts with Varied Pt Loading	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5222-5230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c05157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Katsuyoshi Kakinuma,* Mizuki Hayashi, Takuma Hashimoto, Akihiro Iiyama, and Makoto Uchida	4. 巻 3
2. 論文標題 Enhancement of the Catalytic Activity and Load Cycle Durability of a PtCo Alloy Cathode Catalyst Supported on Ta-Doped SnO ₂ with a Unique Fused Aggregated Network Microstructure for Polymer Electrolyte Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 6922-6928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00993	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件(うち招待講演 11件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 柿沼克良
2. 発表標題 セラミック担体を用いたPEFC用高耐久・高活性触媒の開発
3. 学会等名 技術情報協会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿沼克良
2. 発表標題 燃料電池とは? - 基礎から最新研究動向まで -
3. 学会等名 電気化学会・関東支部セミナー(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿沼克良、太農哲朗、谷口均志、史国玉、山口美保、浅川孝之、鹿野優人、佐藤敬氏、内田誠、飯山明裕
2. 発表標題 作動温度の高温化に向けたPt担持セラミック触媒の活性 と耐久性の向上
3. 学会等名 FCDIC・第28回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Kakinuma G. Shi, T. Tano, H. Taniguchi, T. Asakawa, M. Uchida, A. Iiyama
2. 発表標題 Highly Durable and Active Pt nanorod Electrocatalysts using SnO ₂ Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 ECS, 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K.Kakinuma
2. 発表標題 Highly Durable and Active Cathode Catalysts using Niobium for Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 Niobium Technology for Clean Energy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿沼克良
2. 発表標題 高温化対応PEFC(固体高分子形燃料電池)用革新的シナジー触媒の開発
3. 学会等名 2021年度 モノづくり日本会議 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿沼 克良、史 国玉、太農 哲朗、荒田 知里、雨宮 功、渡辺 純貴、松本 匡史、今井 英人、内田 誠、飯山 明裕
2. 発表標題 Pt/Nb-SnO ₂ 系電極触媒におけるPtの形状等の制御と性能との相関
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Kakinuma, M. Uchida, A. Iiyama
2. 発表標題 Highly Durable and Active Electrocatalysts using SnO ₂ Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 ECS PRiME2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 G. Shi, D. A. Tryk, A. Iiyama, K. Kakinuma
2. 発表標題 Activation of the Oxygen Reduction Reaction at Structurally Regulated Pt/Nb-SnO ₂ Catalysts
3. 学会等名 ECS PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 D. A. Tryk, K. Kakinuma, M. Uchida, A. Iiyama
2. 発表標題 A simple analytical approach for fitting steady-state polarization behavior of polymer electrolyte fuel cells using Tafel slope component analysis (TSCA)
3. 学会等名 ECS PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Kakinuma
2. 発表標題 Highly durable and active cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells using Nb-containing oxide supports
3. 学会等名 Charels Hatchett Award Hydrogen Webinar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿沼 克良
2. 発表標題 持続可能社会の創成に寄与する革新的燃料電池・水電解触媒の開発
3. 学会等名 イノベーションジャパン (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿沼 克良
2. 発表標題 燃料電池とは？ - 基礎から最新研究動向まで -
3. 学会等名 電気化学会・関東支部主催セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿沼 克良
2. 発表標題 PEFC用Pt担持セラミックス触媒の開発 ~ 耐久・活性の両立と高温作動への展開 ~
3. 学会等名 電気化学会 燃料電池研究会 第149回セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿沼 克良
2. 発表標題 活性と耐久性を両立させたPEFC用Pt担持セラミック触媒の開発
3. 学会等名 表面技術協会第143回講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柿沼 克良
2. 発表標題 固体高分子形燃料電池の研究開発動向に関する調査分析報告-触媒関連-
3. 学会等名 FCCJ SWG（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 柿沼 克良、内田 誠、飯山 明裕	4. 発行年 2021年
2. 出版社 日本材料科学会	5. 総ページ数 50
3. 書名 材料の科学と工学	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 担持金属触媒	発明者 柿沼克良 内田誠 飯山明裕	権利者 国立大学法人 山梨大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/ 030602	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 担持金属触媒及びその製造方法、燃料電池セル	発明者 柿沼 克良、内田 誠、飯山 明裕	権利者 山梨大学
産業財産権の種類、番号 特許、US 2020/0243872	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	内田 誠 (UCHIDA MAKOTO) (10526734)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関