

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 18 日現在

機関番号：54601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710112

研究課題名（和文） 機能性多層コアシェル触媒 $Au_{shell}/Pt_{shell}/M$ の安定性に関する研究研究課題名（英文） A Study of $Au_{shell}/Pt_{shell}/M$ stability for Polymer Electrolyte Fuel Cell

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 助教

研究者番号：90469073

研究成果の概要（和文）：

近年、固体高分子型燃料電池(PEFCs)は、クリーンで高効率なエネルギーデバイスとして注目されている。一方で、PEFCs の実用化には高活性かつ高耐久性を有するカソード触媒の開発が必要である。そこで本研究では、化学的に安定な Au 原子をサブモノレイヤーを Pt 上に修飾した $Au_{sub-ML}/Pt/C$ 触媒に注目し、 $Au_{sub-ML}/Pt/QC$ 電極をモデル電極として EQCM 法と RDE 法により Au_{sub-ML}/Pt の劣化挙動と酸素還元活性(ORR activity)について解析を行った。

研究成果の概要（英文）：

Improvements of the mass activity for Oxygen Reduction Reaction (ORR) and the durability on the platinum catalyst at the cathode in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) are one of the most important issues for its commercialization. However, the high activity and the high durability of the commercially available Pt/C catalyst are in the relation of the trade-off. Therefore, it is necessary to develop the technology that is able to solve the conflicting problem. Pt dissolution is one of the serious problems for the high durability of the catalysts in the PEFC. In the present study, the Au sub-monolayer modified on Pt by under potential deposition (UPD) technique for stabilized surface Pt atoms, and the change in the frequency and electrochemical surface area were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2012 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：燃料電池、触媒、酸素還元、コアシェル、単原子層、EQCM、Pt 溶解

1. 研究開始当初の背景

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 ($H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$) 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 の実用化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

金微粒子を担持した (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り、PEFC セル原価の内、実に 20% 程度の割合を占めている。したがって、白金使用量の飛躍的低減は燃料電池自動車や定置用コージェネレーションシステムの普及にとって不可欠の課題である。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 0.1 g/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。

一方で、PEFC の実用化にとって先述のような Pt 触媒の使用量の低減もさることながら、触媒の劣化は更に深刻な問題である。NEDO の定置用 PEFC ロードマップを参照すると、PEFC の普及が始まる 2010 年には 40,000 時間、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を実現する必要がある。自動車用でも同様のロードマップが記されており、PEFC の耐久性の向上は必要不可欠である。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。しかしながら、触媒層の劣化、特に Pt/C 触媒の劣化については、その機構や条件などは明確になってきたものの高耐久化への目処が未だ立っていないのが現状である。

以上のような背景から、本格普及期までに PEFC のコストを削減しながら触媒の耐久性の向上を実現するためには、高活性かつ高耐久性を兼ね備えた電極触媒を開発する必要がある。

2. 研究の目的

「コアシェル化」技術は、安価な担体 (コア) の表面 (シェル) のみに反応に必要な白金原子を配置して、質量活性を高める技術である。この技術は、原理的にコアの粒子サイズが大きくても質量活性には影響を及ぼさないため、コア金属によらず高い触媒活性が見込まれる。本研究では、Pt の本質的な溶解を抑制する手段として Pt 上に Au をサブモノレイヤーで修飾し、耐久性の向上を目指す。具体的な作成法としては、Cu_{upd} との置換反応を利用した電気化学的コアシェル触媒作成法に

より Au サブモノレイヤー/Pt/水晶モデル電極を作製し、QCM と電気化学測定を同時に測定し、評価することで Au 被覆率と Pt の安定性に対する知見を得る。また、実際に燃料電池触媒として用いられている白金ナノ粒子担持カーボン触媒上に Au を修飾し、Au の被覆率が酸素還元活性および耐久性へ及ぼす影響について調べ、触媒表面の最適化を行う。得られた知見より、触媒安定機能を有する Au 原子層/Pt モノレイヤー/異種金属コアといった、機能性異種金属多層コアシェル触媒の設計指針について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、Cu_{upd} との置換反応を利用した電気化学的コアシェル触媒作成法により Au サブモノレイヤー/Pt/水晶モデル電極を作製し、QCM と電気化学測定を同時に測定し、評価することで Au 被覆率と Pt の安定性を評価した。また、実際に燃料電池触媒として用いられている白金ナノ粒子担持カーボン触媒上に Au を修飾し、Au の被覆率が酸素還元活性および耐久性へ及ぼす影響について調べた。

① Au サブモノレイヤー/Pt/水晶モデル電極の作製

水晶振動子上に白金が蒸着された Pt/QC 電極上に Au をサブモノレイヤーで修飾し、燃料電池の実作動電位領域での Pt の安定性について、電気化学的に加速劣化試験を行い、評価した。このとき、電気化学測定と並行して QCM 測定を行い白金質量の変化についても同時にモニターする。Pt の溶解は Pt 酸化物の形成・還元反応と密接な関係にあるため電気化学測定と QCM 測定を同時に行える EQCM 法を用いると、酸化物形成量など、より定量的に測定可能であるため、Au の Pt 溶解抑制効果機構について検討した。Cu_{upd} との置換反応を利用した電気化学的 Au サブモノレイヤーの修飾法については以下にまとめた。

i) Au_{sub-ML}/Pt/QC の作製

図 4 のように、まず Pt/QC 電極表面を電気化学的に活性化処理した後、0.05 M H₂SO₄ + 2 mM CuSO₄ の電解液中で電極を一定電位 (0.3-0.9 V vs.RHE) で 10 分間定電位保持して、Pt 表面上に Cu を UPD 析出させる。次いで開回路状態で同溶液中に AuCl₃ 水溶液を 0.1 mM となるように添加し、さらに 10 分間 Cu_{UPD}/Pt/QC 電極を浸漬させ、Au 上の Cu_{UPD} と Au³⁺ を置換させて Au_{sub-ML}/Pt/QC 電極を作製する。UPD-Cu と Au が完全に置換すると

Cu は 2 価、Au は 3 価で置換するため、最大で約 67% の被覆率で Au が Pt 上に置換析出すると考えられる。

ii) 電気化学的加速劣化試験

本実験では、電位挿引範囲の上限および下限電位を変化させて電位サイクルを繰り返し、EQCM 装置を用いて白金の溶解挙動について調べた。

②Au サブモノレイヤー/Pt/C 電極の作製

市販の Pt/C 触媒の Pt ナノ粒子上に Au を 23 年度と同様に電気化学的に被覆率を変化させて修飾し、Au_{sub-ML}/Pt/C 触媒を調製した。Au 被覆率と酸素還元活性の関係について回転電極を用いて評価した。回転電極法は電極を回転させて、物質移動速度を制御することにより、反応電流から物質移動の影響を取り除き、純粋な電荷移動反応速度を求めることができる電気化学手法である。

作製した Au_{sub-ML}/Pt/C 触媒粒子の耐久性について①の ii)と同様に電気化学的に加速劣化試験を行った。

4. 研究成果

UPD 法を用いて Au/Pt/QC 電極を作製した。作製時の Pt 電極上の質量変化を図 1 に示す。Cu をアンダーポテンシャル析出させたのちに、開回路で Au³⁺を添加することで質量増加に相当する周波数の減少がみられた。したがって、UPD-Cu と Au³⁺が置換し、Au⁰が Pt 上に析出していることが示唆された。

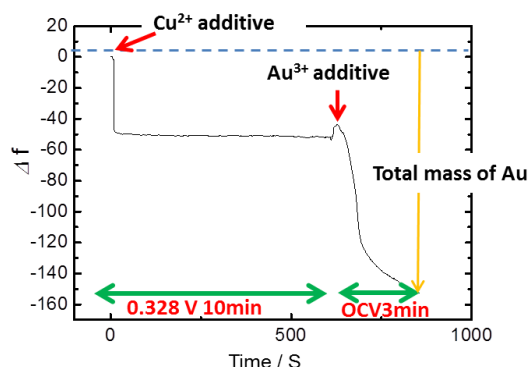


図 1. Au/Pt/QC 電極を作製時の Pt 電極上の質量変化。

UPD 法で Au を修飾する前後の電極について、0.05 M H₂SO₄ 溶液中で CV 挙動を比較した。得られた CV を図 2 に示す。Bare Pt 上では、0.05~0.4 V 付近に水素吸脱着波がみられた。一方、Au を修飾することで水素吸脱着波が減少していることがわかる。したがって、Pt 表面上に Au が修飾されていることがわかる。CV の水素脱離ピークの電気量より Au の被

覆率を算出したところ、約 80% 程度であった。Cu と Au はそれぞれ 2 価および 3 価であることから、理論上の置換率は 66.7% であるため、理論値以上の被覆率となった。これは、基板である Pt と Au が一部、置換していることが考えられる。

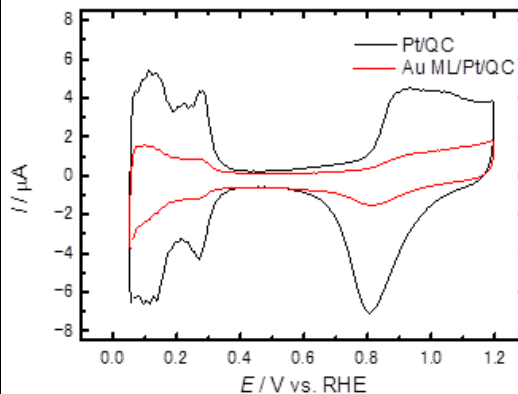


図 2. Au 修飾前後での CV.

作製した Au_{sub-ML}/Pt/QC 電極の耐久性について、Ar 雰囲気、25°C、0.05 M H₂SO₄ 水溶液中で電気化学的に加速劣化試験を行い評価した。下限電位を 0.6 V で一定に保ち、上限電位を 1.0~1.2 V と変化させて加速劣化試験を行った際の EQCM 測定結果より算出した Bare Pt および Au_{sub-ML}/Pt 電極上での Pt 溶解量を表 1 にまとめた。Bare Pt では 1.1 V 以上で Pt の溶解に起因する Pt の質量減少がみられたが、Au では、1.2 V よりこの質量減少がみられている。

表 1 白金溶解量と電位の関係。

	1.0 V	1.1 V	1.2 V
$\Delta m / (\text{ng cm}^{-2} \text{Pt cycle}^{-1})$			
Bare Pt	-0.0213	0.0073	0.0509
Au _{sub-ML} /Pt	-0.0261	-0.0124	0.0187

図 3 に各上限電位での劣化試験前後の CV を示す。上限電位を 1.0V とした場合、Pt の CV 波形にほとんど変化はみられなかった。一方、1.1 V 以上の場合では CV の電流値が増加していることがわかる。特に、上限電位を 1.2 V とした場合には、CV が Au 被覆前の状態に近いところまで電流値が上昇した。加速劣化試験中の Pt 表面積変化を水素脱離波より算出した結果について図 4 に示す。1.1 V では若干の表面積の増大がみられている。しかしながら、QCM 測定では質量減少がみられていないことから、Pt 上の Au の凝集や表面構造の再配列により、Pt 表面積がわずかに増加した可能性が示唆された。1.2 V では Pt 表面積がサイクル数の増加とともに増大していることがわかる。Au はこの電位領域では安定であることから、1.2 V 以上でみられる

Pt 表面積の増大と質量減少は Pt の溶解あるいはそれに伴う Au の欠落によるものと考えられる。

以上のことから、 $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}$ 電極の耐久性は Bare Pt と比較して高いことがわかった。

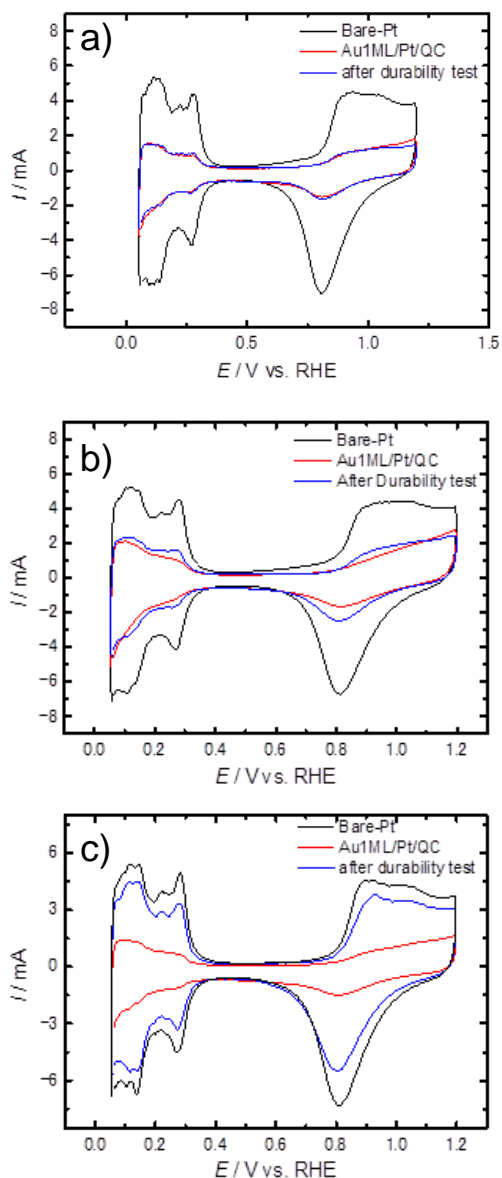


図 3. 加速劣化試験前後での CVs. a) 上限電位 1.0 V、b) 上限電位 1.1 V、c) 上限電位 1.2 V.

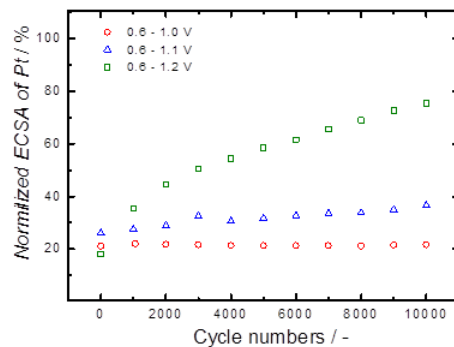


図 4. 加速劣化試験中の Pt 表面積変化率.

次に、 $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒を調製し、酸素還元反応の触媒活性とその耐久性について回転電極(RDE)法を用いて評価した。

図 5 に調製した $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の CV を示す。また、図中には Ar 雰囲気、 60°C とし、 $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、 $0.6\text{--}1.0\text{ V}$ で 10000 step 加速劣化試験を行った後の CV についても示した。

Bare Pt 上では Au は過剰に Pt 上に被覆したにもかかわらず、Pt/C を用いると Au の被覆率は 26%と著しく低くなることがわかった。また、加速劣化試験後の Pt に起因する CV の電流値は著しく低下した。

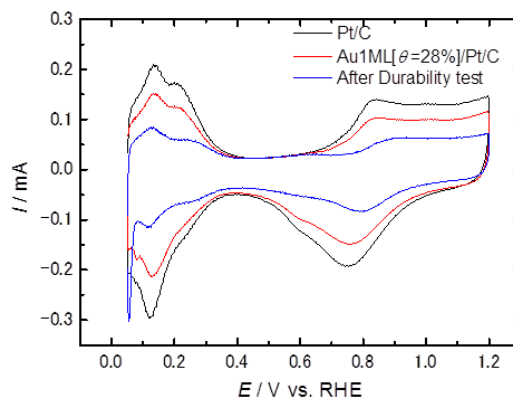


図 5. Au 被覆前および加速劣化試験前後での $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の CVs.

図 6 に加速劣化試験中の $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の Pt 表面積変化を示す。Au 未被覆の Pt/C 触媒と比較して $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の耐久性は同程度であることがわかった。したがって、被覆率が 3 割程度では耐久性に影響がないことが示唆される。

図 7 に加速劣化試験前後での ORR 質量活性と比活性を示す。Au を被覆することで表面積比活性は増加したが、in-active な Pt 表面ができるため質量比活性は若干減少した。また、Pt 表面積の減少に伴い、質量活性が Pt/C

触媒の場合と同様に減少する結果となった。
 以上の結果より、 $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{QC}$ 電極では Pt の溶解が抑制されたにもかかわらず、 $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒では Pt/C 触媒と同程度の耐久性しか得られないことがわかった。しかしながら、Pt/C 上では现阶段では Au 被覆率が 3 割程度までしか実現できていないため、Au 被覆率を上げることで今後、同触媒の耐久性を向上できる可能性が示唆された。

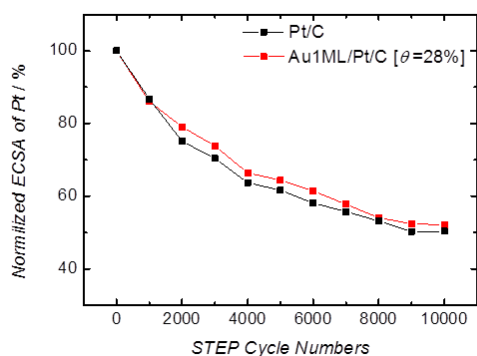


図 6. 加速劣化試験前中の $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の表面積変化。

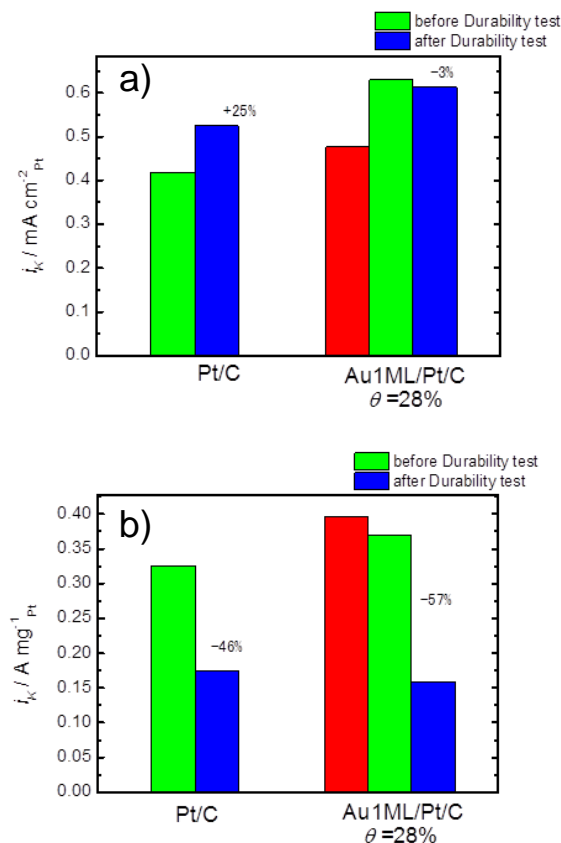


図 7 加速劣化試験前後での $\text{Au}_{\text{sub-ML}}/\text{Pt}/\text{C}$ 触媒の a) 表面積比活性と b) 質量活性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 11 件)

① The 222th Meeting of The Electrochemical Society
 (October 7-12, Honolulu, Hawaii, PRiME 2012)

#184 Electrochemical Stability of Au sub-ML on Pt/QC Electrode

T. KOBAYASHI, A. Kawamura, K. Katakura, and H. YAMADA (Nara National College of Technology)

#1421 Electrochemical Stability of Pt ML on Au/QC Electrode

H. YAMADA, A. Kawamura, T. Kobayashi, K. Katakura (Nara National College of Technology), and M. Inaba (Doshisha University)

② The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
 (19-24 August, 2012, Prague, Czech Republic)

Electrochemical Stability of Pt ML on Au/QC Electrode

(NNCT¹, Doshisha Univ.²) Hirohisa YAMADA¹, Atsuhiko KAWAMURA¹, Shogo. TAGUCHI¹, Takanori KOBAYASHI¹, Katsumi KATAKURA¹, Minoru INABA².

③ 電気化学会第 80 回大会(2012 年 3 月 29 日-31 日、東北大学)

1C05 EQCM 法を用いた Pt 修飾電極の安定性に関する研究

(奈良高専) ○山田裕久,川村敦弘,小林貴宣,片倉勝巳

1F23 EQCM 法を用いた Pt の電気化学的溶解挙動に関する基礎研究

(奈良高専) ○川村敦弘,小林貴宣,大西智美,芝英一朗,隅野慶子,山田裕久,片倉勝巳

1F26 EQCM および RRDE 法を用いた Au sub ML/Pt/C コアシェル触媒の安定性と酸素還元活性に関する研究

(奈良高専) ○小林貴宣,川村敦弘,片倉勝巳,山田裕久

PFC09 EQCM 法を用いた Pt の電気化学的溶解現象に関する基礎研究

(奈良高専) ○川村敦弘,小林貴宣,大西智美,芝英一朗,隅野慶子,山田裕久,片倉勝巳

PFC16 EQCM および RRDE 法を用いた
AsubML/Pt/C コアシェル触媒の安定性と酸
素還元活性に関する研究

(奈良高専) ○小林貴宣,川村敦弘,片倉勝己,
山田裕久

④ 電気化学会第 79 回大会(2012 年 3 月 29
日-31 日、アクトシティ浜松)

1L28 EQCM 法を用いた Pt の溶解挙動に関する研究

川村敦弘、隅野慶子、大西智美、芝英一朗、
田口翔悟、山田裕久、片倉勝己

2P02 EQCM 法を用いた PtML/Au の安定性に
関する研究

(奈良工業高等専門学校*, 同志社大学**) ○
山田裕久*, 川村敦弘, 田口翔悟, 小林貴宣,
片倉勝己*, 稲葉 稔**

⑤ 第 52 回電池討論会 (2011 年 10 月 17 日
-10 月 20 日、東京)

2F09 EQCM 法を用いた貴金属の溶解挙動の
解析

(奈良高専物質化学, 同志社大¹) ○山田裕
久, 稲葉 稔¹, 片倉勝己

[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

<http://chemhp.chem.nara-k.ac.jp/staff/denshiouyoukagaku/yamada.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 裕久 (YAMADA HIROHISA)

研究者番号 : 90469073

(2) 研究分担者

なし