

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360330

研究課題名(和文) Ni, Coのホウ化物あるいは炭化物をベースにしたPt代替燃料電池電極触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Ni-B, Ni-C, Co-B and Co-C nanoparticles as electrode catalyst for fuel cell

研究代表者

村松 淳司 (Muramatsu, Atsushi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40210059

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池電極触媒には白金が大量に利用されているが、価格ならびに枯渇の問題から白金を利用しない電極触媒の開発が急がれている。本研究では、Pt代替電極触媒としてNiならびにCoのボライドおよびカーバイドの微粒子を調製し、その電気化学特性評価を行った。カーバイドならびにボライドの微粒子は、液相中で行い、5-10nmの粒子調製に成功した。得られた粒子を酸素還元反応に用い、電気化学特性評価により起電力を測定したところ、0.5-0.6Vの起電力発現を確認し、白金を利用しない空気側電極触媒開発に一定の結果を残した。

研究成果の概要(英文)：Fuel cell system needs a lot of amount of platinum to prepare electrode its catalyst. However, platinum is very expensive and it is dwindling natural resources. Therefore, the development of the electrode catalyst without including platinum is strongly required. Here, we have developed the electrode catalyst by preparation of carbide or boride of Co or Ni nanoparticles, which are expected to show catalytic activity as electrode of fuel cell. By using liquid phase synthesis method, we succeeded in preparation of Ni-B, Ni-C, Co-B, and Co-C nanoparticles. They showed electrode catalytic activity on oxygen reduction reaction. Especially, carbide nanoparticles showed higher activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術 燃料電池 白金代替

1. 研究開始当初の背景

3. 1. 1 東日本大震災で、被災地にある東北大学とその研究者は、災害時におけるエネルギーの確保の重要性を身を以て経験し、そのための最適なエネルギーシステムとして次のように結論された。すなわち、企業、工場や社会基盤のためのマクロで巨大なエネルギーとともに、民生用のコンパクトなエネルギーの、両方の確保、それも非常時には独立に確保できるようなエネルギーシステムが最も重要である。

本研究のターゲットは一般家庭用燃料電池であり、都市ガスではなく安定的な供給が可能で、定置燃料電池システムに最適なメタノール燃料系を想定している。災害時の緊急用あるいは停電時のバックアップ用など、家庭で安定的に運用できるように、一台あれば重宝するような燃料電池システムである。車載用電源とともに大きな市場規模がある反面、従来は天然ガスや石油随伴ガスを出発原料にした燃料電池システムだけで、災害時都市ガスがストップするとたちまち動かなくなるようなシステムではなく、定置した液体のアルコール燃料を出発とした非白金族系燃料電池触媒システムに特化した研究例は全くみられない。当然、目に見えるCO₂削減効果を得ることも重要な目的の一つである。

2. 研究の目的

本研究では、Ni もしくは Co 系触媒開発を目指している。Ni や Co に注目する理由は2つある。1つは全く反応機構は異なるが、同じ燃料電池である SOFC 用触媒開発では、Ni 系触媒が注目されており、申請者らの研究結果からもかなり有望であることが示唆されている。2つめは、チタニア系光触媒において Ni 化合物がプロトンからの水素生成サイトとして働いていることから、まさに水の光分解による水素生成の逆反応である、水素からのプロトン生成サイトである PEFC 燃料極に応用できると考えた。一方、申請者らは Ni 金属触媒の新しい担持方法である、液相還元選択析出法 Ni-Zn 系触媒が非常に高い熱安定性を示し、かつ高い触媒活性(水素化活性)を示すことを見だし、これまで多くの報告をしてきた。この触媒は当然、燃料極触媒として応用可能であり、今回、この触媒調製法で合成した触媒を用いて、燃料極触媒の開発を実現する。想定している触媒組成は、Ni-B/C (もしくは Co-B/C)を中心とする複合触媒である。

3. 研究の方法

電極触媒ナノ粒子の合成は、溶媒中、カーボン系担体存在下において、金属前駆体を溶解させ担体上へ吸着させたのち、ホウ化もしくはカーバイド化することで、担体上へナノ粒子を析出させた。性能評価については、酸素還元反応に供し、電気化学特性評価を行い、起電力、導電性を中心として評価し、電極触

媒としての性能として評価した。

4. 研究成果

(1) Ni および Co のボライドナノ粒子

得られた Co ボライド (Co-B) ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1 に示す。得られた粒子は担体上に析出しており、顕著な凝集は確認されなかった。結晶構造は非晶質なため、明確な XRD パターンは得られなかった (図 2)。Ni ボライド (Ni-B) ナノ粒子についても同様の結果となった。

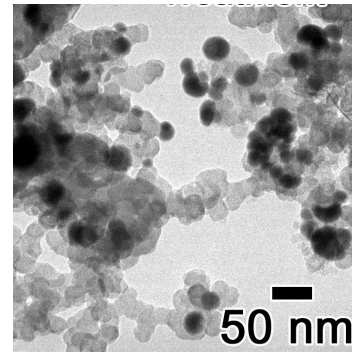


図 1 Co-B/C ナノ粒子の TEM 像

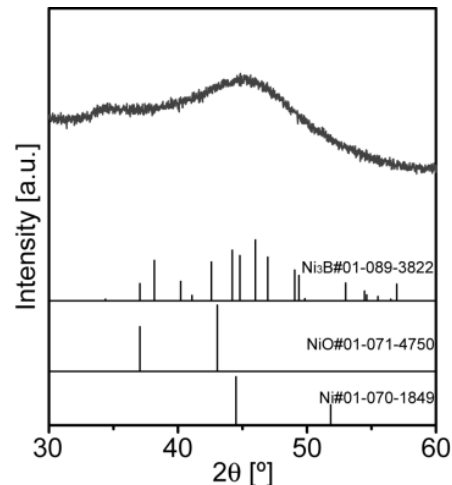


図 2 Co-B/C ナノ粒子の XRD パターン

得られた Co-B ナノ粒子を酸素還元反応に供し、その電気化学特性を評価したところ、起電力が 0.51 V を示すことが確認され、活性を示すことが確認された。しかしながら、科学的に不安定なため、耐久性がなく、すぐに活性が落ちてしまうことが確認された。実装のためには、安定化ならびに活性向上が必要である。Ni-B ナノ粒子についても同様の結果であった。

(2) Co カーバイドナノ粒子

得られた Co カーバイド (CoC) ナノ粒子の TEM 像を図 2 に示す。得られた粒子は担

体上に均一に分散し、顕著な粒子融合は確認されなかった。結晶構造解析から、得られた粒子の結晶構造は Co_2C と同定された。

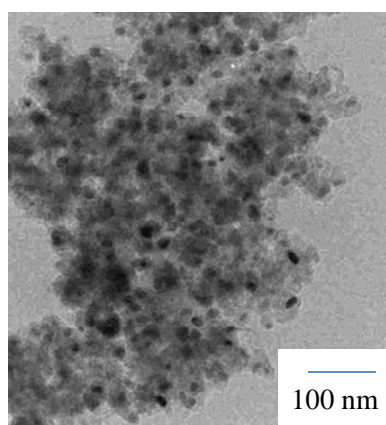


図3 Co-C/C ナノ粒子のTEM像

得られた Co-C ナノ粒子を利用し、電気化学特性を評価した。前述のポライドと同様に酸素還元反応時の条件の下評価を行ったところ、起電力は 0.6V 以上となり(図4) 前述のポライドナノ粒子よりも高い活性を示すことが確認された。また、得られた粒子の安定性についても、ある一定期間大気化、水中で保管した場合、表面および内部に変化は確認されず、ポライドナノ粒子よりも安定であることが確認された。

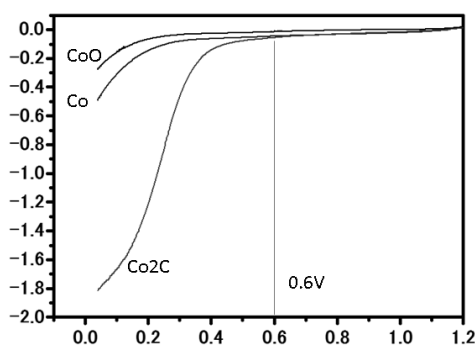


図4 Co_2C ナノ粒子の電気化学特性

(3) 担体種の選択

活性炭をはじめとしたカーボンを主体とする担体を中心に電極触媒の調製を行った。その中で、比表面積ならびに導電性の異なるものを数種類検討した。ナノ粒子調製段階で有機物が担体細孔へ導入されるなどしたため、担体種による影響を評価することが困難であった。しかしながら、Ptを用いた対象実験では、担体種が活性へ与える影響が示唆されたため、今後、調製条件を再検討し、担体による影響ならびに最適な担体選択を行っていく。

以上を踏まえ、今後は、得られた粒子の組

成、構造、大きさの制御、用いている担体の比表面積、導電性から最適なものの選択により、活性へ与える影響をさらに評価し、さらなる高性能化を行うこと、またセルスタックを組み、積層化させることで必要電圧を発生させられるシステムを構築することで、Pt代替電極として実装化へ向け、研究を進展させていく。

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 10 件)

Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie, Takafumi Sasaki, Masafumi Nakaya, High Performance ITO Nanoparticles as Nanoink for Printing as a Substitute Process of Sputtering, MRS Proceedings, 1699, mrss14-1699- II-06-04 (2014)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.693>
Kiyoshi Kanie, Yuki Seino, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Hydrothermal synthesis of BaZrO_3 fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping, New Journal of Chemistry, 38, 3548-3555 (2014).

DOI: 10.1039/C4NJ00443D

Takeshi Kimijima, Kiyoshi Kanie, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Hydrothermal synthesis of size- and shape-controlled CaTiO_3 fine particles and their photocatalytic activity, Crystal Engineering Communication, 16, 5591-5597 (2014).

DOI: 10.1039/C4CE00376D

Takeshi Kimijima, Kiyoshi Kanie, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu. Solvothermal Synthesis of Shape-Controlled Perovskite MTiO_3 ($M = \text{Ba, Sr, and Ca}$) Particles in H_2O /polyols Mixed Solutions, Materials Transactions, 55, 147-153 (2014).

DOI: 10.2320/matertrans.M2013350

[学会発表](計 25 件)

Hisoki Kobayashi, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Preparation of (Fe,Al)-MFI zeolite nanoparticles for DTO reaction, 6th International FEZA Conference, Leipzig, Germany (2014. 9. 8-11)

Atsushi Muramatsu, Novel Synthesis Method of Uniform Nanoparticles based on Gel-Sol and Solvothermal Procedures, 6th International Symposium on Functional Materials, Singapore (2014. 8. 4-7.), Keynote.

Changgyu An, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Synthesis of nickel compounds nanoparticles and their oxygen reduction reaction, TOCAT7, Kyoto (2014. 6.1-6.)

Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie, Masafumi Nakaya, High Performance ITO Nanoparticles as Nanoink for Printing as a Substitute Process of Sputtering, MRS 2014 spring meeting & exhibit , San Francisco, California, USA (2014.4.21-25).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

村松 淳司 (MURAMATSU ATSUHI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：40210059

(2)研究分担者

蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：60302767

(3)研究分担者

中谷 昌史 (NAKAYA MASFUMI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：80451681