

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15059

研究課題名（和文）白金合金の腐食劣化機構の理解に基づく高耐食性燃料電池触媒表面の創成

研究課題名（英文）Development of High Corrosion Resistant Fuel Cell Catalyst Surface Based on Understanding Corrosion Mechanism of Platinum Alloy

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） 3,200,000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（PEFC）の正極触媒に用いられる白金（Pt）合金触媒の溶解劣化機構を解明するために、PEFC稼働環境下におけるPtと添加元素の溶解をin-situかつ同時に定量検出可能な測定手法を開発することに成功した。本手法をPt-銅（Cu）合金触媒に適用した結果、合金組成に応じて溶解機構が異なることを見出した。特に、合金へのCu添加量が75 at%まで増加すると、合金触媒から多量のCuが溶解することを明らかにした。その結果として、触媒の耐久性が著しく低下することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、PEFC稼働環境下におけるPt合金触媒からの極微量な溶解量を、同時かつ定量評価可能な測定系の構築に成功した。したがって、Pt合金触媒の詳細な溶解劣化機構解明という学術的な見地から、高耐久性を有する触媒設計指針を検討できる点に価値がある。また、溶解劣化機構の解明に基づき、高耐久性を長期にわたり維持できるPt合金触媒の組成が提案できれば、PEFCを安価に提供できることに繋がるため、カーボンニュートラルへの貢献も可能である。

研究成果の概要（英文）：This study aims to elucidate the dissolution and degradation mechanisms of platinum (Pt) alloy catalysts used as cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). To this end, an in-situ and simultaneous quantitative detection method for dissolved Pt and alloying elements under PEFC operating conditions has been successfully developed. The method was applied to Pt-copper (Cu) alloy catalysts, and it was found that the dissolution mechanism differs depending on the alloy composition. In particular, a large amount of Cu dissolved from the alloy catalyst when the amount of Cu added to the alloy increased up to 75 at%. As a result, the durability of the catalyst was found to be significantly reduced.

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 触媒耐久性 チャンネルフローマルチ電極法

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、100°C 程度の低温稼働および小型化が可能なクリーンなエネルギー変換装置として期待されており、PEFC を搭載した燃料電池自動車 (FCV) がすでに実用化されている。しかし、2021 年 1 月時点における FCV の国内累計普及台数は 4,600 台であり、2020 年度までの目標とされてきた 40,000 台とは大きく乖離しているのが現状である。(出典：経済産業省「FCV・水素ステーション事業の現状について」(2021 年 3 月 18 日)) これは、PEFC の正極触媒として使用される白金 (Pt) の価格高騰に起因し、FCV の販売価格が高いことに原因がある。したがって、FCV のコストを低減してその普及を促進するためには、Pt の一部を安価な添加元素 (M) で代替した “Pt-M 合金触媒” の開発が喫緊の課題である。

Pt-M 合金触媒の主目的は低コスト化であるが、純 Pt 触媒と比較して優れた正極反応活性を示すことも報告されている。(V. R. tamenkovic et al. *Nat. Mater.*, **6** 241 (2007)) つまり、“合金化” と “反応活性向上” による Pt 使用量低減の効果が相乗し、大幅な触媒コストの低減が可能になると考えられる。そのため、優れた初期反応活性を持つ合金触媒の探索・作製法の確立は、今もなお世界的に加速している。

一方で、Pt-M 合金触媒の高い活性が FCV 稼働環境下でどの程度維持されるか、すなわち触媒の耐久性は充分調査されていない。M は Pt より安価な卑金属であるため、FCV 稼働環境下では Pt より M が選択的に溶解してコア/シェル構造 (図 1) を形成した状態で使用される。Pt シェルの形成により、内部に残存する Pt-M コアからの更なる M の溶解は抑制されるため、緻密な Pt シェルを形成しその構造が維持できれば、触媒の溶解劣化は抑制されると考えられる。合金触媒の耐久性はその構造をいかに維持できるかと密接に関連するため、合金触媒の溶解劣化機構を明らかにすることが、FCV の普及のための最重要課題と言える。



図 1 コア/シェル構造触媒の模式図

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、本研究では、Pt-M 合金触媒の溶解劣化機構を解析可能な測定系を構築することを目的とした。構築した測定法を利用し、FCV 稼働環境 (電位サイクル) 下において in-situ で Pt と M の溶解を同時に定量検出し、合金触媒の溶解機構と組成の関係を調査することで、合金触媒を高耐久化するための設計指針を検討した。なお、合金触媒に添加する M として、比較的安価かつ耐久性に優れる銅 (Cu) に着目して研究を実施した。

3. 研究の方法

Pt-M 合金触媒の溶解劣化機構を in-situ で解析可能な、チャンネルフローマルチ電極法 (CFME) を構築した。CFME は溶液フロー電気化学測定的一种であり、測定システムの全体像を図 2 の左に示す。溶液流路は、溶液タンク・ポンプ・流量計・測定セル・廃液タンクからなり、これらはチューブで接続されている。測定セルは上下のアクリル板とガスケットで構成され、

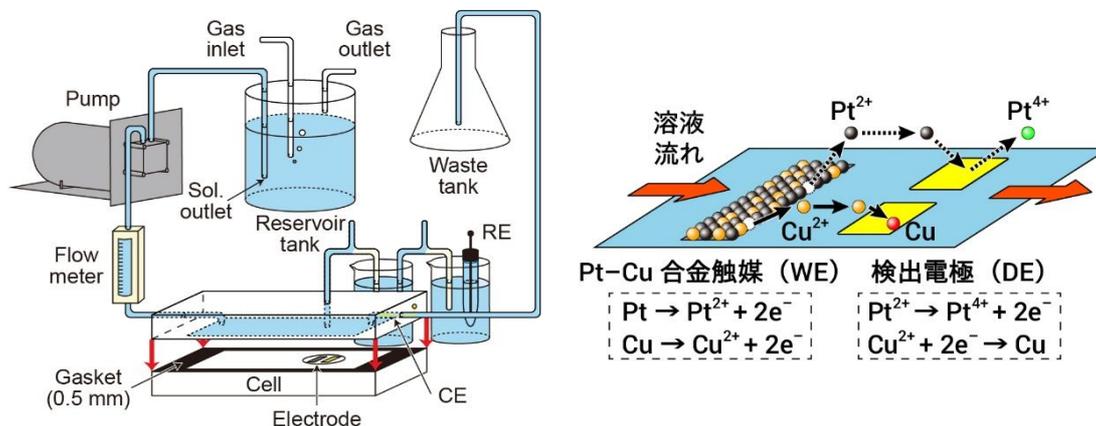


図 2 CFME 測定系の全体図および電極の拡大図 (Reprinted from Channel-flow triple electrode for simultaneous in situ detection of platinum and copper dissolution with permission from Elsevier.)

溶液は2枚のアクリル板の間の流路を流れる。下部の板には、試験電極 (WE) と金 (Au) の検出電極 (DE) が 0.1 mm の隙間を空けてエポキシ樹脂で平行に埋め込んである (図 2 右)。上部の板には、溶液の出入り口が確保されており、溶液の出口には Au の対極 (CE) が挿入してある。また、参照電極 (RE) と電気的接続がとれる構造にしてある。RE は、飽和 KCl 銀/塩化銀電極 (SSE) を用いた。電位はマルチチャンネルポテンシオスタット (PS-08, Toho Technical Research Co., Ltd., Japan) を用いて制御した。なお、本報告書では、測定した電位を標準水素電極 (SHE) の値に換算して示してある。

CFME では、上流に設置した Pt-Cu 合金触媒から溶解した Pt イオン (Pt^{2+}) および Cu イオン (Cu^{2+}) を、下流の DE において電気化学的に酸化・還元させることにより、溶解量およびイオン価数の分析を行うことが可能である (図 2 右)。本研究では、DE において溶解した Cu^{2+} を定量的に検出可能な電位 (E_{DE}) を決定し、FCV 稼働環境を模擬した電位サイクル試験を実施し、Pt-Cu 合金の溶解劣化機構を検討した。

4. 研究成果

(1) Cu^{2+} を定量検出可能な E_{DE} の決定

図 3 (a)–(c) は、アルゴン (Ar) で脱気した 0.5 M 硫酸 (H_2SO_4) 中の純 Cu のアノード分極曲線 (i_{WE}) と、 $E_{\text{DE}} = 0, -0.1$ および -0.2 V に設定したとき Cu^{2+} の検出電流 ($i_{\text{Diss Cu(II)}}$) を示している。なお、 $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ は以下の式により算出した。

$$i_{\text{Diss Cu(II)}} = \frac{n_{\text{WE/DE}} |\Delta i_{\text{DE}}| S_{\text{DE}}}{N \cdot S_{\text{WE}}} \quad (1)$$

$n_{\text{WE/DE}}$ は、Cu の溶解反応と DE における検出反応の反応電子数の比である。ここで、Cu の溶解反応と DE における検出反応は次の通りである。

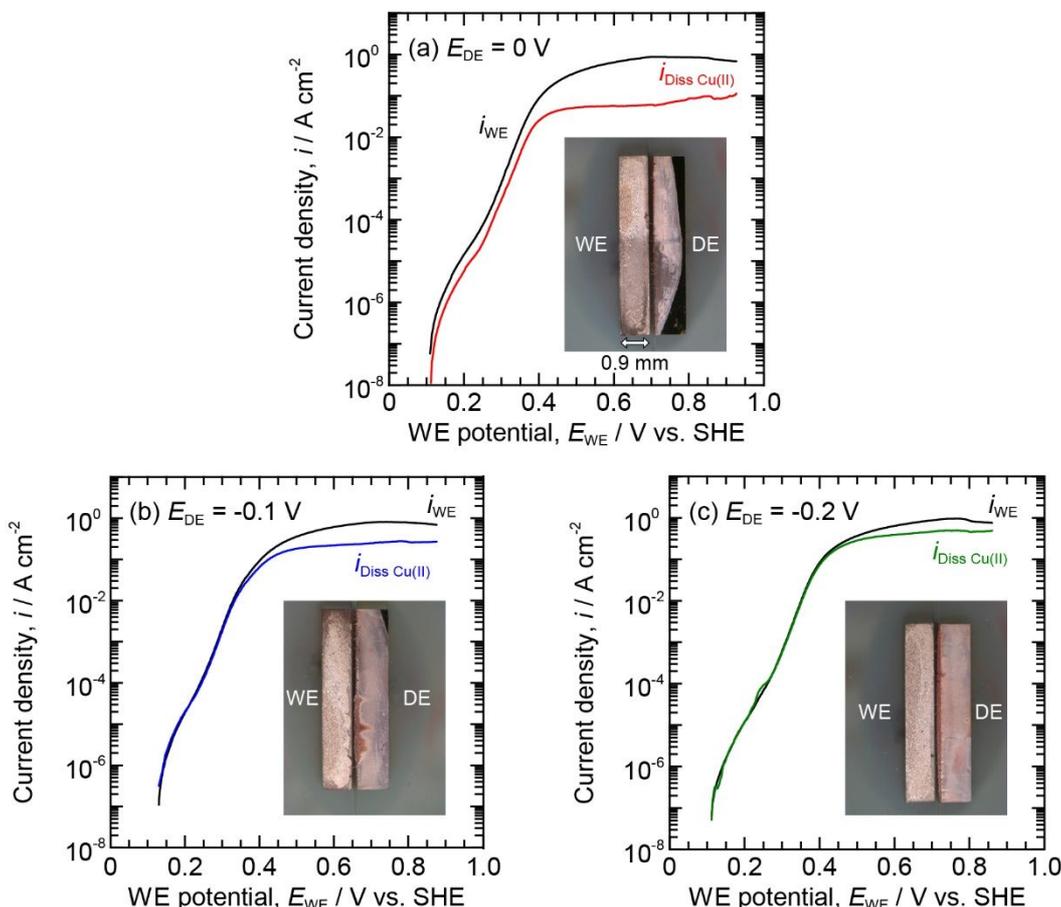
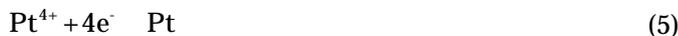


図 3 Ar 脱気した 0.5 M H_2SO_4 中における Cu のアノード分極曲線と DE における Cu^{2+} の検出電流変化 (Reprinted from Channel-flow triple electrode for simultaneous in situ detection of platinum and copper dissolution with permission from Elsevier.)

すなわち, $i_{WE/DE}$ は 1 である. Δi_{DE} は, 測定される i_{DE} からベース電流を除いた値である. N は, 流体力学的に決定される捕捉率を示しており, この試験では 38% である. S_{WE} および S_{DE} は, それぞれ WE と DE の面積である.

i_{WE} は, 腐食電位 (0.11 V) から電位の貴化とともに大きく増加した. その後, i_{WE} は 0.5 V 付近で約 1 A cm^{-2} でほぼ一定となり, この時点で Cu 表面は CuSO_4 などの非保護性の溶解生成物で覆われたと考えられる. 図 3 (a)において, $E_{DE} = 0 \text{ V}$ における $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ の挙動は, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ や -0.2 V における挙動と異なり, 全ての電位範囲で常に i_{WE} より小さな値を示した. これは, 上流で Cu の溶解に伴い生成した Cu^{2+} が, DE 上で定量的に検出されていないことを意味する. したがって, $E_{DE} = 0 \text{ V}$ は Cu^{2+} の定量検出が不可能な電位である. また, $E_{DE} = 0 \text{ V}$ では, -0.1 V や -0.2 V に比べて DE 上に析出した Cu の領域が狭い (図 3 (a)挿入図) ことから, $E_{DE} = 0 \text{ V}$ の定量性の低さが確認された. 一方, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ の $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ の値は, 腐食電位から 0.35 V まで i_{WE} とよく一致した. つまり, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ に設定すると, 溶解により生成した Cu^{2+} が DE 上で定量的に検出出来ることがわかった. なお, $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ の値は, 0.35 V 以上で電位の貴化とともに i_{WE} より小さな値を示した. この, $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ と i_{WE} との差は, Cu 表面上への溶解生成物の形成に対応していると思われる. $E_{DE} = -0.2 \text{ V}$ の $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ は, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ のときと同様の傾向を示したため, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ を選択することで, DE 上で Cu^{2+} の定量的な検出が可能である.

$E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ を Cu^{2+} の定量検出電位と決定したが, Pt-Cu 合金から溶解した Cu^{2+} の検出には Pt イオンの検出の影響を考慮する必要がある. Wang らは, $E_{DE} = 0.3 \text{ V}$ と設定することで, 以下の反応により Pt イオンを定量検出可能なことを報告している. (Wang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161** F380 (2014))



すなわち, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ のとき, DE において Cu^{2+} の他に Pt^{2+} と Pt^{4+} も同時に検出されてしまう. したがって, Pt-Cu 合金から Pt と Cu が同時に溶解した場合, Cu^{2+} のみを検出することは困難である. ただし, Cu の溶解量が Pt の溶解量と比較して多量の場合, Pt イオン検出の寄与を無視できる. 一方, Cu と Pt の溶解量に大きな差がない場合は, Pt イオン検出の寄与を無視できない. しかし, $E_{DE} = 1.4 \text{ V}$ および 0.7 V に設定すると, Pt^{2+} および Pt^{4+} を定量的に検出できることが報告されている. (Wang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161** F380 (2014))



したがって, $E_{DE} \leq -0.1 \text{ V}$ で測定される $i_{\text{Diss Cu(II)}}$, Pt(II), Pt(IV) から, $E_{DE} = 1.4 \text{ V}$ と 0.7 V で測定される $i_{\text{Diss Pt(II)}}$ と $i_{\text{Diss Pt(IV)}}$ を除くと, Cu^{2+} の検出量を単独で求めることが可能である.

(2) 電位サイクル下における Pt-75 at% Cu 合金の溶解機構

図 4 (a)は, Ar 脱気した 0.5 M H_2SO_4 中における, 掃引速度 20 mV s^{-1} の電位サイクル中の Pt-75 at% Cu 合金の電流応答 (サイクリックボルタモグラム: CV) を示している. CV には, Pt 表面への水素の吸着/脱着と Pt 酸化物の生成/還元を示すピークが現れた. これは Pt の CV プロファイルと同様であることから, 合金表面に Pt シェルが形成したことが推察される. Pt-75 at% Cu の電気化学的に活性な表面積は, 水素吸着電気量 (図 4 (a)中の Q_H) から約 2.06 cm^2 と推定された. これは, S_{WE} (0.006 cm^2) の 343 倍であり, 電位サイクル後の表面には多くのクラックが観察 (図 4 (c)挿入図) された. この大きな表面粗さは, 表面とクラックにより形成した新生面において, ポーラスな Pt シェルが形成したことに対応すると考えられる.

図 4 (b)は, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ における $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ 値を式 (1) で計算した結果である. 後述するように, Pt-75 at% Cu から多量の Cu が溶解するため, $E_{DE} = -0.1 \text{ V}$ における Pt イオンの検出は無視できる. $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ は, アノード掃引中の 0.7 V から増加を始め, 約 0.75 V で小さなピークを示し, その後 1.1 V 以上で急激に増加した. 一方, カソード掃引中に $i_{\text{Diss Cu(II)}}$ は指数関数的に減少し, 最終的に約 0.7 V で検出されなくなった. このように, 電位サイクル中の 0.7 V 以上の電位域では, Pt-75 at% Cu から Cu がアノード掃引からカソード掃引にかけて連続的に溶解することがわかった. 1.1 V 以上で見られた激しい溶解は, Pt-75 at% Cu の CV に見られる 1.2 V 以上の電流増加とよく一致する (図 4 (a)). Pt-75 at% Cu から溶解した Cu または Pt の量 (m) を, 以下の式で算出した.

$$\Delta m = \frac{\int i_{\text{Diss}} dt \cdot M}{nF} \quad (8)$$

ここで, M は原子量, n は溶解反応の反応電子数, F はファラデー定数である. Cu の場合, M

は 63.546, n は 2 であるため, これらの値を式 (8) に代入することで, 電位サイクル中の Pt-75 at% Cu から Cu の溶解量 ($m_{\text{Cu(II)}}$) を算出すると, $23 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ cycle}^{-1}$ であった.

図 4 (c) および (d) は, $E_{\text{DE}} = 0.7 \text{ V}$ および 1.4 V における $i_{\text{Diss Pt(IV)}}$ および $i_{\text{Diss Pt(II)}}$ の変化を示している. $i_{\text{Diss Pt(IV)}}$ の値は, 両掃引とも 1.2 V 以上で増加しており, この領域で Pt^{4+} として Pt-75 at% Cu から Pt が溶解したことがわかる. 一方, $i_{\text{Diss Pt(II)}}$ はカソード掃引で $1.05 \text{ V} - 0.65 \text{ V}$ の間に顕著なピークが現れた. しかしながら, 測定中にベース電流が不安定であり若干の振動が見られた. $m_{\text{Cu(II)}}$ の算出に用いた方法 (式 (8)) を用いて, 電位サイクル中に溶解した Pt^{4+} ($m_{\text{Pt(IV)}}$) と Pt^{2+} ($m_{\text{Pt(II)}}$) の量は, それぞれ 12 と $2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ cycle}^{-1}$ であった. つまり, 1 サイクルあたり Pt 溶解量の総量 ($m_{\text{Pt}} = m_{\text{Pt(II)}} + m_{\text{Pt(IV)}}$) は, $14 \text{ ng cm}^{-2} \text{ cycle}^{-1}$ である. ここで, $m_{\text{Cu(II)}}$ と m_{Pt} を比較すると, $m_{\text{Cu(II)}}$ は m_{Pt} より 1,000 倍以上多いことがわかった. これは, Pt-75 at% Cu から Cu が選択的に溶解していることを意味する.

以上の結果を基に, 電位サイクル下における Pt-75 at% Cu の溶解劣化機構を検討した. Cu と Pt の溶解開始電位を比較すると, Cu の方がより卑な電位で溶解が開始する. また, Pt の溶解が Cu の溶解をそれほど加速しないことから, Cu の選択溶解により形成する Pt シェルは図 5 に示すようにポーラス構造であることが推察される. ポーラスな Pt シェルのピット底では Cu が常に露出して溶液に曝されるため, 結果として, Cu は電位サイクル下で 0.7 V 以上の電位域において連続的に溶解したと思われる. このように, 合金中の Cu (添加元素) 量が増加すると緻密な Pt シェルを形成できなくなるため, 触媒の耐久性が低下することを見出した. これらのデータは, 今後の Pt 合金触媒開発において有用なデータになり得る.

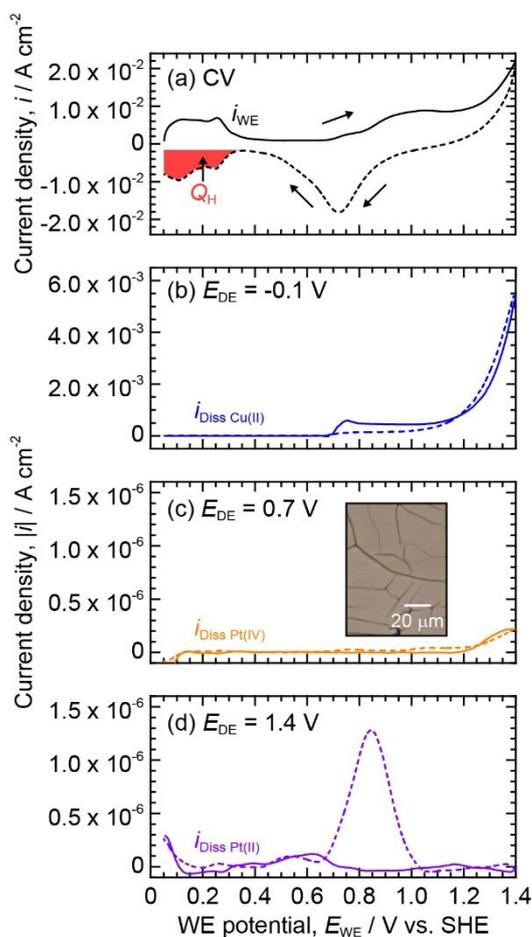


図 4 Ar 脱気した $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中における Pt-75 at% Cu の CV と DE における Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} の検出電流変化 (Reprinted from Channel-flow triple electrode for simultaneous in situ detection of platinum and copper dissolution with permission from Elsevier.)

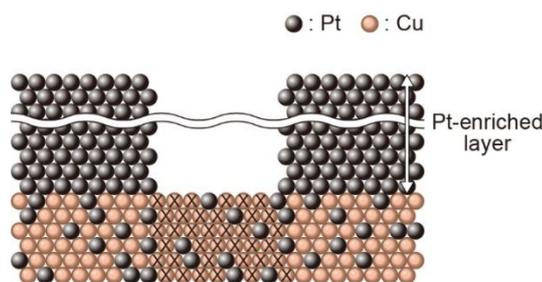


図 5 Pt-75 at% Cu の溶解劣化機構模式図 (Reprinted from Channel-flow triple electrode for simultaneous in situ detection of platinum and copper dissolution with permission from Elsevier.)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ooi Azusa, Tada Eiji	4. 巻 904
2. 論文標題 Channel-flow triple electrode for simultaneous in situ detection of platinum and copper dissolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 115906
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2021.115906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大井 梓，後藤愛生，多田英司，西方 篤
2. 発表標題 硫酸溶液中における白金パラジウム合金の腐食挙動
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 西 健介，大井 梓，多田英司
2. 発表標題 電位サイクル下におけるPt-Co合金の溶解挙動に及ぼす塩化物イオンの影響
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 神田都羽，大井梓，多田英司
2. 発表標題 オンラインICP-MS測定 of セル構造が検出に及ぼす影響の評価
3. 学会等名 第68回材料と環境討論会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------