

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：52601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760704

研究課題名(和文)ダイレクトアンモニア燃料電池用多層モノレイヤー型高活性アンモニア酸化触媒の開発

研究課題名(英文)Developent of Multi-monolayer-type Catalysts for Direct Ammonia Fuel Cells

研究代表者

城石 英伸 (SHIROISHI, Hidenobu)

東京工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：30413751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円、(間接経費) 480,000円

研究成果の概要(和文)：ダイレクトアンモニア燃料電池のアノード用触媒として、エタノール還元法によって、Ptアウターシェル/Irインナーシェル/Pdコア(以下Pt/Ir/Pd/MWCNT)と、Ptアウターシェル/Irインナーシェル/Rhコア担持多層カーボンナノチューブ触媒(以下Pt/Ir/Rh/MWCNT)の調製に成功した。

Pt/Ir/Rh/MWCNTではPtやPt/Ir/MWCNTよりもアンモニア酸化反応に対する活性化過電圧が低下した。シェルを2層にすることで、より多くの金属の組み合わせでコアシェル触媒を合成することが可能となり、細かく被毒種の吸着エネルギーの制御が可能になることが示された。

研究成果の概要(英文)：Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) supported multi-layered shell core noble metal particles has been developed by an ethanol reduction method. The successful combination of metals were Pt outer shell / Ir inner shell / Pd core and Pt outer shell / Ir inner shell / Rh core. It is demonstrated that the overpotential of Pt/Ir/Rh/MWCNT by the ethanol reduction method was lower than that of Pt and Pt/Ir/MWCNT, suggesting that the electronic state of a shell metal was influenced by the core metal to change the catalytic activity toward ammonia oxidation in the case of two layer shells. Thus, it is suggested that multilayer shells enable to adjust the adsorption energy of Nads which is a poisoning specie of ammonia oxidation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：多層コアシェル触媒 ダイレクトアンモニア燃料電池

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の燃料として各種アルコール、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルエーテルなど様々な高エネルギー有機化合物が検討されてきた。

特にメタノールを燃料とした燃料電池は、(株)東芝から 2010 年に、試験的な製品が発売されるに至ったが、メタノールはほぼ 100% を海外から輸入しており、エネルギーセキュリティの観点から望ましくない。一方、アンモニアは、年間 120 万トンを生産しており、そのうち 84 万トンを生産している。しかしながら、ダイレクトアンモニア燃料電池は、他の燃料に比べ圧倒的に研究例が少ないのが現状である。そのため、十分なアンモニア酸化能を有するアノード触媒がなく、高温型の SOFC でしか燃料として使用することができない。

低～中温型のダイレクトアンモニア燃料電池が開発できれば、モバイル用、定置発電用、電動自転車・自動車用などその用途を大幅に広げることができることから、高活性なアンモニア酸化触媒の開発が急務である。

申請者は、従来の報告や予備実験などから、アンモニアの 2 分子的酸化には 4～5 サイトの連続したサイトが必要であり、過電圧の低下と電流密度の向上を達成するためには、メタノール等の酸化触媒とは異なり、異なる原子を下地に敷くことによって生じる d 電子効果によって活性を向上する必要があるという着想に至った。

2. 研究の目的

研究の全体構想として、ダイレクトアンモニア燃料電池用多層モノレイヤー型高活性アンモニア酸化触媒の開発を目指す。上述のようにアンモニアは年間 120 万トンを生産しているが、そのうち 84 万トンを生産しており、国内自給エネルギー源として有望である。これを直接低温～中温型燃料電池の燃料として使用することができる技術を開発する。現在 Pt や PtIr がアンモニア酸化に(不十分であるが)活性を有していることがわかっている。そこで更なる高活性触媒の開発を目指し、Pt, Ir, Rh, Pd, Au からなる種々の多層モノレイヤー貴金属被覆触媒を合成し、その活性を定量的に評価する。

3. 研究の方法

まずは、種々の貴金属を、マイクロウェーブポリオール法を用いて多層カーボンナノチューブに担持する条件について最適化を行った。これについては本研究報告書では省略する。

次に、多層コアシェル触媒を作製するにあたって、通常の Cu-UPD 法、改良 Cu-UPD 法、さらにエタノール還元法を用いて実験を行った。本研究報告書では、良好な結果が得られた改良 Cu-UPD 法とエタノール還元法を中心に報告する。

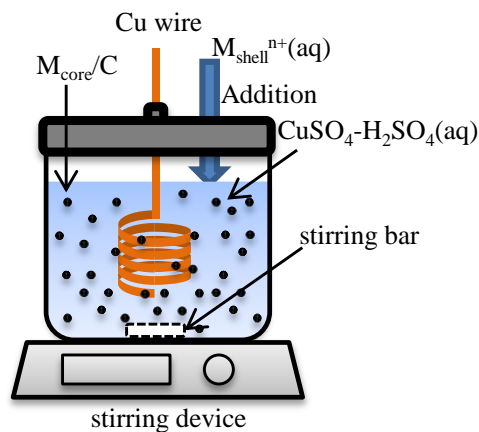


Fig. 1 Improved Cu short circuit deposition method¹⁾.

(1) 貴金属担持多層カーボンナノチューブの調製

選択析出-マイクロウェーブ-ポリオール法によって、それぞれ Au, Pt, Rh, Pd, Ir 担持/MWCNT 触媒を調製した。

(2) コアシェル型貴金属担持多層カーボンナノチューブの調製

改良 Cu-UPD 法とは、Fig. 1 に示すように、コア貴金属担持触媒を Cu 線(または Cu メッシュ)を浸した懸濁液中で攪拌することによって、Cu 単分子をコア金属上に被覆する方法である¹⁾。

エタノール還元法とは、80 °C 程度の加熱温度で、コア金属微粒子上にシェル金属を析出させることで、コアシェル微粒子を合成する方法である。通常 100 °C 以下では貴金属のカーボン上への還元析出はほぼ起こらない。金属微粒子が存在すると 80 °C 前後でも金属微粒子が触媒として作用しエタノールが酸化され、そこで発生した電子は貴金属イオンを還元し、金属微粒子上に貴金属のシェルが析出することで、コアシェル微粒子となる。

本研究では、改良 Cu-UPD 法を当初採用していたが、エタノール還元法のほうが望ましい結果が得られることが後に明らかになってきたため、後半に調製した触媒はエタノール還元法を採用した。

改良 Cu-UPD 法による Rh シェル/Ir コア/MWCNT の合成

Ir/MWCNT 9.86 mg を 5 mM CuSO₄-0.01 M H₂SO₄ 15 mL 中に分散させ、Cu メッシュに浸した。窒素でバブリングしながら、25 h 攪拌した。30 分以上脱気した 4.82 mM [Rh(OAc)₂]₂-0.01 M H₂SO₄ を 5 mL 加え、さらに 150 分間攪拌した。これを洗浄、遠心分離、真空乾燥し、回収した。(サンプル名:Rh/Ir/MWCNT)

改良 Cu-UPD 法による Pt アウターシェル/Rh インナーシェル/Ir コア/MWCNT の合成

5.03 mg の Rh/Ir/MWCNT を 5 mM CuSO₄ - 0.01 M H₂SO₄ 15 mL 中に分散させ、Cu メッシュを浸した。窒素でバブリングしながら、25 h 攪拌した。30 分以上脱気した 10 mM K₂PtCl₄ - 0.01 M H₂SO₄ を 2.19 mL 加え、さらに 90 分間攪拌した。触媒を洗浄、遠心分離、真空乾燥し、回収した。(サンプル名:Pt/Rh/Ir/MWCNT)

エタノール還元法による Ir シェル/Rh コア/MWCNT の合成

12.85 mg の IrCl₃·3H₂O を 20 mL のエタノール中に溶かし、10.36 mg の Rh/MWCNT を超音波処理によって分散させ、分散液をさらに 70°C で 3 h 加熱し Ir 化学種を還元した。遠心分離を用いて触媒を分離し、Milli-Q, MeOH, 用いて洗浄した後、真空下 80°C で乾燥させた。(サンプル名: Ir/Rh/MWCNT-EtOH)

エタノール還元法による Pt アウターシェル/Ir インナーシェル/Rh コア/MWCNT の合成

19.12 mM H₂PtCl₆ 1.48 mL を 20 mL のエタノール中に溶かし、7.73 mg の Ir/Rh/MWCNT-EtOH を超音波処理によって分散させ、分散液をさらに 70°C で 3 h 加熱し Pt 化学種を還元した。遠心分離を用いて触媒を分離し、Milli-Q, MeOH を用いて洗浄した後、真空下 80°C で乾燥させた。(サンプル名:Pt/Ir/Rh/MWCNT-EtOH)

エタノール還元法による Ir シェル/Pd コア/MWCNT の合成

3.35 mg の IrCl₃·3H₂O を 20 mL のエタノール中に溶かし、10.18 mg の Pd/MWCNT を超音波処理によって分散させ、分散液をさらに 70°C で 2 h 加熱し Ir 化学種を還元した。遠心分離を用いて触媒を分離し、Milli-Q, MeOH, アセトンを用いて洗浄した後、真空下 80°C で乾燥させた。(サンプル名: Ir/Pd/MWCNT-EtOH)

エタノール還元法による Pt アウターシェル/Ir インナーシェル/Pd コア/MWCNT の合成

19.12 mM H₂PtCl₆ 0.24 mL を 20 mL のエタノール中に溶かし、5.05 mg の Ir/Pd/MWCNT を超音波処理によって分散させ、分散液をさらに 70°C で 2 h 加熱し Pt 化学種を還元した。遠心分離を用いて触媒を分離し、Milli-Q, MeOH, 用いて洗浄した後、真空下 80°C で乾燥させた。(サンプル名:Pt/Ir/Pd/MWCNT-EtOH)

(3) 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒のキャラクタリゼーションは XRD, TG/DTA, TEM 測定により行った。

(4) アンモニアの電気化学的酸化

触媒に対して 0.1 wt% Nafion-MeOH 1 mL

を加え、15 min 超音波分散を行い、2.00 mg mL⁻¹ 触媒懸濁液を得た。この 2.0 mg mL⁻¹ 触媒-0.1 wt% Nafion-MeOH 懸濁液を、Pt リング-GC ディスク電極 ($\phi=6$ mm) のディスク部にマイクロピペッターにて 5 μ L ずつ計 10 μ L キャストし、1 h 風乾させた。

電気化学測定は、ファンクションジェネレーター (FG-02, 株式会社東方技研) およびポテンショスタット (PS-08, 株式会社東方技研) を用いて、三電極法によって行った。三電極法において、参照極には可逆水素電極 (reversible hydrogen electrode: RHE), 対極には金線、作用極には修飾した白金リング-グラッシーカーボン (GC) ディスク電極 (日厚計測) を用いた。ただし、本実験では、回路中に白金リングは接続していない。

(5) クロノアンペロメトリー法によるアンモニア酸化のシミュレーション

ポテンシャルステップ測定により得られた電流-時間曲線からアンモニア酸化反応における、見かけ上の、NH₃ の触媒への吸着速度定数、NH₃ の酸化速度定数、N 原子の表面脱離速度定数を算出するために、以下の反応モデルを立てた。

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k_{ad}C_{\text{NH}_3}(\Gamma_T - \Gamma_{\text{NH}_3} - \Gamma_N) = 0$$

$$\frac{d\Gamma_{\text{NH}_3}}{dt} = k_{ad}C_{\text{NH}_3}(\Gamma_T - \Gamma_{\text{NH}_3} - \Gamma_N) - k_{ox}\Gamma_{\text{NH}_3}$$

$$\frac{d\Gamma_N}{dt} = k_{ox}\Gamma_{\text{NH}_3} - k_{de}\Gamma_N$$

ここで、 k_{ad} [cm² mol⁻¹ s⁻¹] は溶液から触媒表面への NH₃ 吸着速度定数、 k_{ox} [s⁻¹] は吸着した NH₃ 酸化速度定数、 k_{de} [s⁻¹] は触媒表面上の N 原子脱離速度定数、 C_{NH_3} [mol cm⁻³] は溶液中の NH₃ 濃度、 Γ_T [mol cm⁻²] は触媒表面上の全吸着サイト濃度、 Γ_{NH_3} [mol cm⁻²] は触媒表面上の NH₃ 濃度、 Γ_N [mol cm⁻²] は触媒上の N 原子表面濃度、 t [s] は経過時間を表す。

理論電流値は、N 原子生成速度 $k_{ox}\Gamma_{\text{NH}_3}$ に反応電子数 $n (= 3)$, Faraday 定数 $F (= 96485$ [C mol⁻¹]) を積算したものとした。これを Runge-Kutta 法により算出し、Gauss-Newton 法を用いて、各速度定数の値を変化させながら実測値へフィッティングさせた。

4. 研究成果

(1) イリジウムをコア金属としたシェルコア型金属微粒触媒

Fig. 2 に合成した Ir コアのコア型金属微粒触媒の XRD 測定結果を示す。Ir 上に Rh, Pt とシェルを被覆していくと、結晶子径の増加及び回折ピーク中心のシフトが確認され、コア金属上への Rh, Pt の析出が確認された。しかし Rh の析出時の結晶子の増加量は小さく、Rh の析出量は少ないことが示唆された。

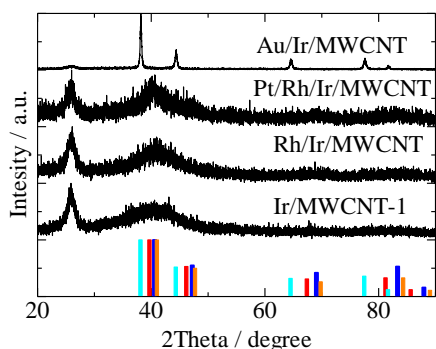
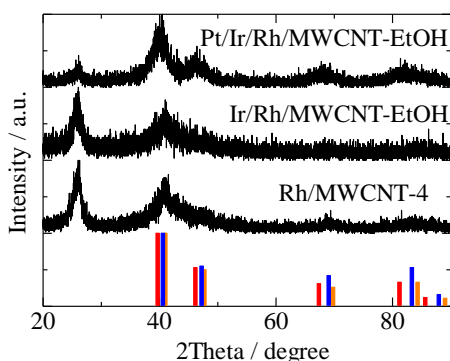


Fig. 2. XRD patterns of Ir core based catalysts, and schematic patterns of Ir(■, JCPDS No. 046-01044), Rh(■, JCPDS No. 005-0685), Au(■, JCPDS NO. 004-0784), and Pt(■, JCPDS NO. 004-0802).

Au/Ir/MWCNT の XRD 回折パターン, Au のものであり, ピークも鋭く結晶子径も大きくなった。改良型 Cu-UPD の Au を加える段階で触媒分散液を窒素でバブリングしていたた

(a)



(b)

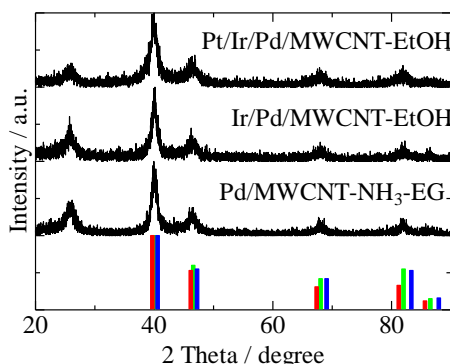


Fig. 3 XRD patterns of (a) Rh core based catalysts and (b) Pd core based catalysts, and schematic patterns of Pd(■, JCPDS No. 046-01043), Ir(■, JCPDS No. 046-01044), Rh(■, JCPDS No. 005-0685), and Pt(■, JCPDS NO. 004-0802).

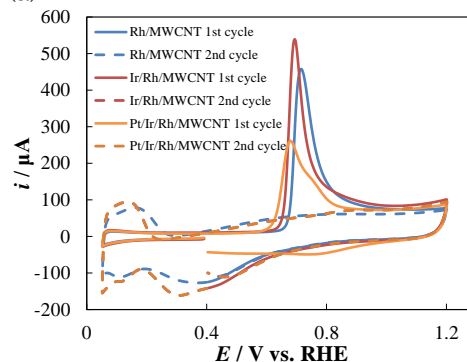
め液の電位が下がり, Au が還元析出してしまったことが原因であると考えられる。Au 添加時に窒素バブリングを止め, Au 析出を遅らせれば, 結晶子径の増加を抑えることが出来ると考えられる。

(2) ロジウム・パラジウムをコア金属としたシェルコア型金属微粒子触媒

Rh および Pd をコア金属としてエタノール還元法によって合成した単層シェルコアおよび多層シェルコア型触媒の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。コア金属にシェル金属を被覆していくと, 回折ピークがシフトしており, 結晶子の増加も確認されたことから, Pt および Ir の析出が確認された。Ir/Rh/MWCNT および Pt/Ir/Pd/MWCNT の場合, 結晶子の増加量が小さいことや減少することが確認された。これはコア金属はシェル金属よりも標準酸化還元電位が低く, シェル金属がコア金属との置換反応で析出したことや, 一部, 単独の粒子ができたことが原因ではないかと考えられる。

これらの触媒の CO ストリッピングボルタモグラムを Fig. 4 に示す。どちらのコア金属触媒においても, Ir および Pt をコア金属上に被覆していくと, CO 酸化反応の立ち上がり電位の低下が見られた。また触媒表面の酸化皮膜の還元ピークの変化や ECSA の増加も確認されたことから, 多層シェルコア構造の形成が示唆された。Ir/Rh/MWCNT 上に Pt を被

(a)



(b)

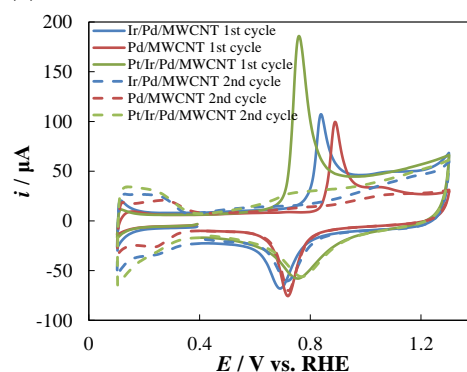


Fig. 4 CO stripping voltammograms of (a) Rh core based and (b) Pd core based catalysts.

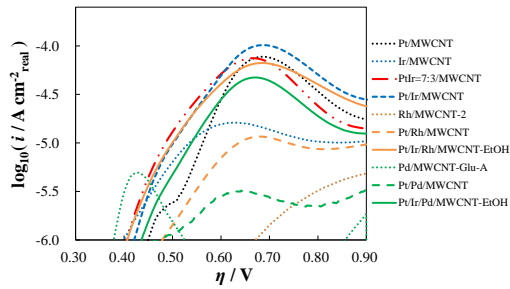


Fig. 5 Tafel plots for the ammonia oxidation using various electrodes in 100 mM NH_3 - 0.1 M KOH. Scan rate is 5 mV s^{-1} .

覆する段階で、ECSAの減少が確認された。これはPtを被覆することで、MWCNT上の金属の量が増加して、金属微粒子同士が凝集してしまったことや、Ptのシェルが1つのコア金属微粒子上でなく、いくつかの金属微粒子を同時に覆ってしまったことなどが原因であると考えられる。

Fig. 5に100 mMアンモニア存在下におけるTafelプロットを示す。コア金属のアンモニア酸化能としては、Ptは電流密度が高く、Irは過電圧が低い、またRh、Pdは活性が低い傾向にある。PtIr/MWCNTのコアシェル触媒とPtIr=7:3/MWCNTの合金触媒を比較すると、PtIr/MWCNTは表面のIrの割合が合金触媒よりも低いため、過電圧は合金よりも高くなったが、電流密度はPtやPtIr合金よりも大きくなった。また多層シェルコア触媒では、コアをRhにすることで、PtIr/MWCNTよりも更に低く、PtIr合金やIr/MWCNTと同程度の過電圧となり、コアPdにすると、Rhの場合とは異なり、過電圧は増加した。

このことから、シェルが二層であっても、二層のシェルはコア金属の影響を受け、アンモニア酸化能が変化することが明らかとなった。

コアシェル触媒では、配位子効果や歪み効果などの効果が検討されている。配位子効果は異種下地金属との相互作用であり、歪み効果は異種下地金属により金属結合に歪みを発生させ電子状態が変化することである。これらの効果によって、シェル金属の電子状態が変化し、吸着化学種の吸着エネルギーが変化したため、アンモニア酸化能に影響をもたら

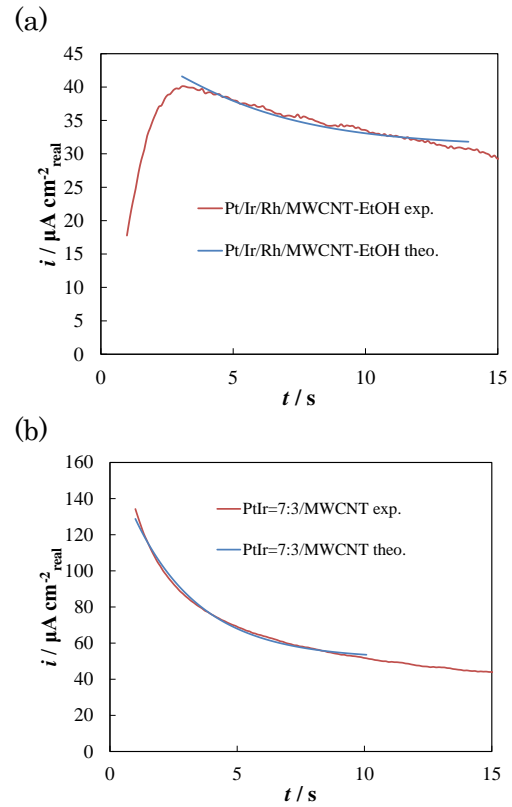


Fig. 6 Experimental and theoretical time dependence of current density using (a) PtIr/Rh/MWCNT-EtOH and (b) PtIr=7:3/MWCNT in 100 mM NH_3 - 0.1 M KOH.

したと考えられる。

Fig. 6にPtIr/MWCNTおよびPtIr=7:3/MWCNTのクロノアンペログラムのフィッティング結果を、またフィッティング結果から得られたみかけの吸着・酸化・脱離速度定数をTable 1に示す。アンモニア被覆率については、PtIr=7:3/MWCNTではアンモニア存在下および非存在下での水素吸脱着領域の電荷量から求め、PtIr/Rh/MWCNT-EtOHでは、水素吸脱着領域でアンモニアの1電子酸化が起きていると仮定し、その電荷量をCOの2電子酸化反応のピーク電荷量と比較して求めた。PtIr/Rh/MWCNT-EtOH、PtIr=7:3/MWCNTでは、非常に良くフィッティングした。PtIr/Rh/MWCNT-EtOHは他の触媒と比較すると、吸着速度定数および酸化速度定数は小さくなっているが、脱離速度定数は少し向上しており、被毒耐性が向上していることが示唆された。

Table 1 Fitting parameters obtained by RK method and GN method according to the mathematical model of NH_3 oxidation.

sample	$\log_{10}(k_{\text{ads}} / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\log_{10}(k_{\text{ox}} / \text{s}^{-1})$	$\log_{10}(k_{\text{des}} / \text{s}^{-1})$	R^2
Pt/MWCNT	4.78	-0.595	-0.914	0.988
PtIr/MWCNT	4.83	-0.548	-0.943	0.992
PtIr=7:3/MWCNT	4.89	-0.588	-0.919	0.995
PtIr/Rh/MWCNT-EtOH	3.87	-1.08	-0.843	0.954

[参考文献]

- 1) X. Wang, K. Kanda, Y. Orikasa, H. Tuji, M. Saito, M. Inaba, and Y. Uchimoto, Extended Abstracts of The 220th Meeting of The Electrochemical Society, Abs#933, Boston (2011).

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 10件)

- ① 東翔太, 城石英伸, 「長井圭治多層モノレイヤー貴金属触媒によるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 108 回触媒討論会 (P046), 2011/09/21, 北見工業大学
- ② Shota Azuma, Hidenobu Shiroishi, Keiji Nagai, “Ammonia Electrooxidation Activity on Noble Metal Monolayers on Gold Electrodes”, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011/12/20, 横浜情報文化センター
- ③ 森田 聖太郎, 東 翔太, 城石 英伸, 長井圭治, 「貴金属担持多層カーボンナノチューブによるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 14 回化学工学会学生大会 (B01), 2012/03/03, 東京高専
- ④ 東 翔太, 城石英伸, 長井圭治, 「多層貴金属モノレイヤー被覆電極によるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 79 回電気化学会 (PFC23), 2012/03/29, アクトシティ浜松
- ⑤ 森田聖太郎, 東 翔太, 城石英伸, 長井圭治, 「コアシェル型貴金属微粒子担持多層カーボンナノチューブによるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 79 回電気化学会, 1L29, 2012/03/29, アクトシティ浜松
- ⑥ S. Morita, S. Azuma, H. Shiroishi, M. Yonekawa, and K. Nagai, “Electrochemical Oxidation of Ammonia by Multi-Walled Carbon Nanotubes-Supported Pt-Core/Ir-Shell and Pt-Core/Pd-Shell Nanoparticles”, PRiME 2012 (電気化学会第 6 回日米合同大会) (62), 2012/10/8, コンベンションセンター・ヒルトンハワイアンビレッジ
- ⑦ 森田聖太郎, 城石英伸, 米川稔, 長井圭治, 「コアシェル型金属微粒子担持 MWCNT によるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 5 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 2012/10/23, (一財) 材料科学技術振興財団軽井沢研修所
- ⑧ 工藤 瑛士, 森田聖太郎, 城石英伸, 米川稔, 長井圭治「コアシェル型貴金属微粒子担持多層カーボンナノチューブによるアンモニアの電気化学的酸化(2)」, 電気化学会創立 80 周年記念大会(1F29), 13/03/29, 東北大学

- ⑨ 工藤瑛士, 城石英伸, 蒲生西谷美香, 太田拓, 「多層シェルコア型貴金属微粒子担持カーボンナノチューブ触媒によるアンモニアの電気化学的酸化」, 第 6 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 2013/11/11, (一財) 材料科学技術振興財団軽井沢研修所
- ⑩ 小林昌広, 工藤瑛士, 城石英伸, 太田拓, 蒲生西谷美香, 「多層シェルコア型貴金属微粒子担持カーボンナノチューブ触媒によるアンモニアの電気化学的酸化(2)」, 電気化学会第 81 回大会 (1C31), 2014/03/29, 関西大学

[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://xythos.tokyo-ct.ac.jp/web/c/hshiroishi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城石 英伸 (SHIROISHI, Hidenobu)

東京工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：30413751