

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350093

研究課題名(和文)担体界面制御による高活性燃料電池用先進的電極触媒の開発

研究課題名(英文) Synthesis of advanced cathode with high activity for fuel cell by controlling the catalyst/support interface

研究代表者

柿沼 克良 (KAKINUMA, Katsuyoshi)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：60312089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(PEFC)を用いた燃料電池自動車の本格普及および商用車などへの適用先拡大のためには、性能と耐久性のさらなる向上が求められている。特に高電位でのカーボン担体の劣化は顕著であり、カーボン担体の代替となる新たな高電位安定担体及び触媒の開発が急務である。本研究では、特異な微細構造(連珠構造)をもつ酸化スズナノ粒子がカーボン担体として適切であり、その結晶性を向上させつつ担持白金との固固界面、固気界面を制御することで、カーボン担体を用いた場合と同等の触媒活性と数百倍以上の耐久性高電位耐久性と触媒活性見出した。また、合金担持触媒にて、市販触媒の約2.5倍も活性向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are applied to the fuel cell vehicles, and residential power generation. Platinum-based catalysts supported on carbon are typical cathode catalysts for PEFCs, but the degradation of the carbon support in the high potential region is a problem to be solved to apply for the fuel cell vehicles. We invented the new tin oxide nanoparticle supports with "fused-aggregated network structure" as candidate supports for high durable cathode catalysts by the flame combustion method. We also controlled the Pt/support (solid /solid) interface and Pt/gas (solid/gas) interface by sintering procedure, and evaluated the electronic conductivity, electrochemical properties and durability of Pt or Pt alloy catalyst. We found that the Pt alloy catalysts supported on the oxide nanoparticle support showed the 2.5 times higher oxygen reduction reaction activity and several hundred times durability compared with commercial Pt catalyst supported on the carbon catalyst.

研究分野：固体化学 電気化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 カソード 酸化物ナノ粒子 微細構造 Pt・Pt合金 固/固・固/気界面 耐久性

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) を用いた燃料電池自動車の本格普及および商用車などへの適用を拡大させるには、性能と耐久性のさらなる向上が求められている。その中でカーボン担体の高電位での劣化は大きく、その代替となる新たな高電位安定担体及び触媒の開発が必要とされている。これまでに多くの酸化物や窒化物等が担体として検討されている。この電極触媒は Pt の粒径・分散性を制御することにより、活性及び安定性の向上が図られているが、市販触媒並みの活性を示した例はないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

近年、結晶面・形状による活性の差異が見いだされ、その電極反応が議論されている。また、Pt単結晶のモデル触媒を用いて、Ptの触媒活性が(110)>(111)>(100)の結晶面に依存することも報告されている<sup>1</sup>。研究代表者においても、高活性の新規触媒をTEM観察し、Ptナノ粒子が無機担体上にエピタキシャル成長すると共に、担持Ptナノ粒子に明瞭なファセットが出現することを確認した。つまり、担体の無機ナノ粉体の表面構造を制御することにより、担持Ptナノ粒子の配向面および形状制御の可能性を見出した。

本研究では Pt ナノ粒子の高活性結晶面を積極的に利用して電極触媒活性の飛躍的な向上を図るため、結晶性の高い無機ナノ粒子を合成するビルドアッププロセス、それらに Pt ナノ粒子を担持させるプロセス及び担体上の Pt および Pt 合金ナノ粒子の結晶面を選択配向させるプロセスを確立する。各触媒の酸素還元活性を評価すると共に、XPS、STEM-EDX で触媒の界面構造、Pt や無機ナノ粒子の電子状態、原子レベルでの組成分布を調べ、触媒活性向上のメカニズムを解明する。以上の結果から、化学的に安定な無機ナノ粒子を担体にした高活性と高耐久性を備える先進的新規固体高

分子形燃料電池用電極触媒を提案、開発する。

## 3. 研究の方法

酸化物担体の合成には火炎法を用いた。担体への Pt および合金の担持はコロイドを用い、得られた Pt・合金触媒を各種雰囲気にて熱処理した。合成した触媒について X 線回折法(XRD)による相の同定、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による Pt 担持量の算出、透過型電子顕微鏡(TEM)と走査透過電子顕微鏡(STEM)による粒子径の算出及び構造観察、X 線光電子分光分析(XPS)による表面化学状態の分析を行った。回転ディスク電極法(RDE 法)にて触媒の活性評価を行った。さらに得られた触媒をパルススワールスプレー法(PSS 法)にて Nafion(NRE117)上に塗布し膜電極接合体(MEA)を作製し、単セルにて I-V 測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1)担体の微細構造、物性

PEFC の触媒層はガス拡散電極の機能をもつ。そのため、大きな比表面積をもちつつ、電子導電パス、ガス拡散パスを担体に形成させる必要がある。本研究では火炎法により“連珠構造”を有する導電性酸化物を構成することに成功した。この構造はカーボンに類似した微細構造の一つであり、各ナノ粒子が部分的に融着結合して三次元的なネットワークを形成し、カーボンブラックと同じ微細構造となっている。導電性酸化物の一つである SnO<sub>2</sub>系(Sb, Nb, Ta のいずれかをドーブ)では、1つの結晶子で構成された個々のナノ粒子がネットワーク状に融着結合し、その隙間に一次孔(直径 50nm 未満)及び二次孔(直径 50 nm 以上)を形成している(Fig. 1)。この一次孔の拡大に伴い、担体の微細構造は密充填型の連珠構造から鎖型の連珠構造に変化した。Nb-SnO<sub>2</sub> の電気伝導度(直流二端子法にて測定: 19 MPa 圧粉体、室温、空気中)は、一次孔の体積増

加と共に向上する(Fig. 2)ことから、連珠構造が発達して一次孔の拡大と共に、微細構造が鎖型となって導電パスも発達したと考えられる。

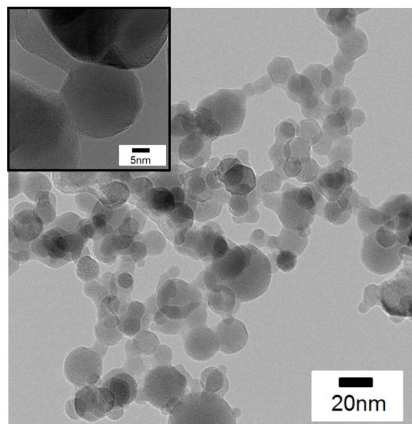


Fig. 1 TEM images of doped SnO<sub>2</sub> ceramics nanoparticles with fused aggregated network structure.

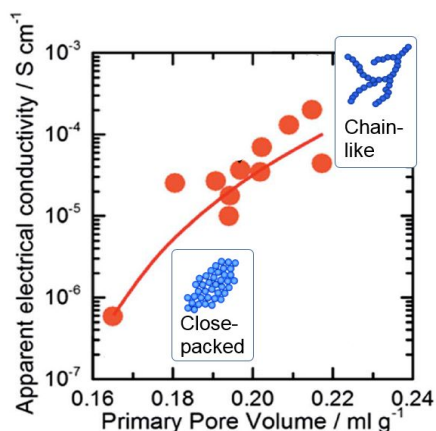


Fig. 2 Apparent electrical conductivity of Nb-SnO<sub>2</sub> particles as a function of a primary pore volume

## (2) Pt 担持酸化スズ触媒の構造、物性

上記方法で合成した担体にコロイド法にて Pt を担持した。Pt 担持 Nb-SnO<sub>2</sub> (Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>: Pt 粒子径 2.9±0.5 nm (TEM 分析値))、Pt 担持 Ta-SnO<sub>2</sub> (Pt/Ta-SnO<sub>2</sub>: Pt 粒子径 3.1±0.6 nm (TEM 分析値))において、Pt ナノ粒子は各 SnO<sub>2</sub> 上に高分散すると共に配向して担持されていた(Fig. 3)。各触媒の電気伝導度(直流二端子法: 19 MPa 圧粉体、室温、空气中)は Pt 担持量と共に増加し、7wt%以上にて担体より 2 桁程度向上した(Fig. 4)。さらに、Nb-SnO<sub>2</sub>

担体を Ar から O<sub>2</sub> 雰囲気にするとその表面に酸素種が吸着するため電気伝導度(室温)は減少し、その変化は不可逆的である(Fig. 6 下)。一方、Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の電気伝導度(室温)は雰囲気に対し可逆的に変化し、その変化幅も小さい(Fig. 6 上)。酸化物表面には大気中の分子種が吸着して電子空乏層を形成する(Fig. 5)。その影響は粒子径が小さくなるほど顕著になる。つまり、酸化スズに担持された Pt は電子空乏層の形成が抑制され、電気伝導度が向上すると考えられる。

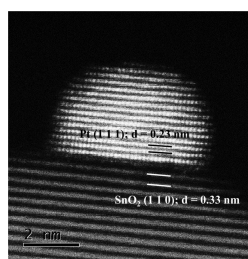


Fig. 3 High resolution TEM image of Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>.

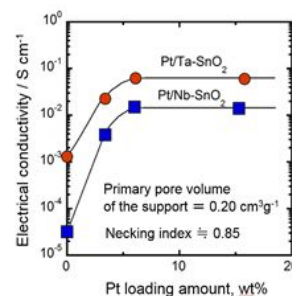


Fig. 4 Apparent electrical conductivity of Pt/Ta-SnO<sub>2</sub> and Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> as a function of the Pt loading amount.

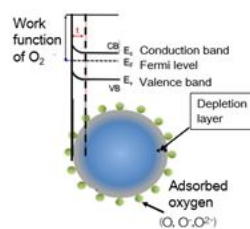


Fig. 5 Schematic drawing of electronic state for Nb-SnO<sub>2</sub> nanoparticle support

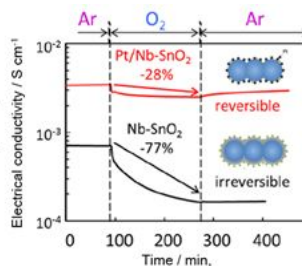


Fig. 6 Electrical conductivity of Nb-SnO<sub>2</sub> and Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> under Ar and O<sub>2</sub> atmospheres at room temperature.

## (3) ハーフセルによる Pt 担持酸化スズ触媒の電気化学的活性・耐久性評価

空気飽和した 0.1 M、HClO<sub>4</sub> 中で測定したリニアスイープボルタムメトリ(LSV)を用いて Pt/Ta-SnO<sub>2</sub> 及び Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の酸素還元反応の質量活性(0.85V)を求めたところ、市販 Pt/CB<sup>2</sup> の 1.2 倍に到達した(Fig. 7)。Pt の高分散担持、Pt 粒子径の制御、Pt 担持量の最適化を図り、担体の微細

構造・表面空乏層および熱処理による Pt/担体・Pt/気相界面を制御することで、市販 Pt/CB と同等以上の触媒活性を Pt/酸化スズでも発現できることを明らかにした。更に、加速耐久試験(FCCJ 推奨起動停止サイクル試験 2007 年度版)から、Pt/Ta-SnO<sub>2</sub>、Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の 1000 サイクルでの ECSA は初期値を維持し、各サイクル寿命も市販 Pt/CB より 300 倍以上大きく、高電位耐久性を示すことも確認した(Fig. 8)。

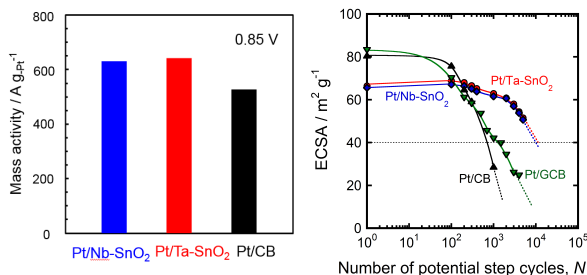


Fig. 7 Mass activity at 0.85 V for Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> and Pt/Ta-SnO<sub>2</sub>

Fig. 8 ECSA change as a function of cycle numbers

#### (4) ハーフセルによる Pt 合金担持酸化スズ触媒の電気化学的活性評価

Pt を PtCo 合金に変更することで触媒活性化さらに向上することが見込まれる。そこで PtCo 合金を Ta-SnO<sub>2</sub> に高分散担持させることを試みた。XRD、格子定数解析(Fig. 9)及び ICP-MS の結果から、得られた触媒は Pt<sub>74</sub>Co<sub>26</sub> に同定され、TEM 観察からその合金粒子の平均粒子径は 2.8±0.9 nm であり、Ta-SnO<sub>2</sub> 上に高分散担持されていることを確認した。また、この合金粒子も Fig.3 と同様に半球状に配向担持されており、Pt と Ta-SnO<sub>2</sub> との強い相互作用が示唆された。0.85 V における面積比活性及び質量活性の PtCo 合金の組成依存性を示した。面積比活性及び質量活性は Pt<sub>74</sub>Co<sub>26</sub>/Ta-SnO<sub>2</sub> にて最大値(2.1 mA cm<sup>-2</sup>、1450 A g<sup>-1</sup>)となり、市販 Pt/CB の 2.5 倍高い活性を示した (Fig. 10)。以上のように、担体微細構造、界面構造を制御することで、セラミックス担体でも Pt 触

媒を合金化することで高活性化できることを見出した。

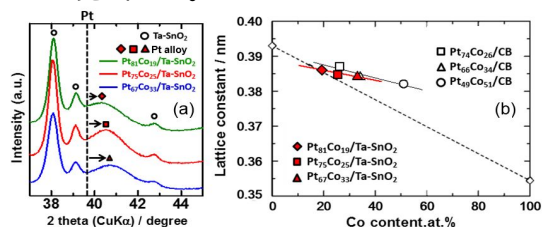


Fig. 9 XRD pattern of Pt/Ta-SnO<sub>2</sub>(a) and lattice parameters of PtCo alloy supported on Ta-SnO<sub>2</sub> and CB.

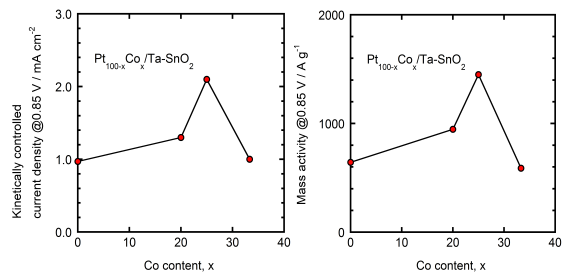


Fig. 10 Kinetically controlled current density (a) and mass activity (b) at 0.85 V of Pt<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub>/Ta-SnO<sub>2</sub>.

#### (5) MEA による Pt 担持酸化スズ触媒の電気化学的活性・耐久性評価

単セル(電極面積 29.16cm<sup>2</sup>)を用いて、Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> をカソード触媒層に用いて発電性能を評価した。30 %RH ~ 53 %RH(Fig. 11 左、中、80 °C、H<sub>2</sub>/Air、0.05 mgPt cm<sup>-2</sup>)では Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> を用いることで市販 Pt/GCB(TEC10EA30E)より高い性能を示した。SnO<sub>2</sub> 系担体の表面親水性に伴い、100 %RH ではフラディングによる出力低下が見られたが、触媒層中に少量の GCB を添加することにより、カソードの排水性が向上し高加湿条件での性能が改善することができた(Fig. 11 右)。これらのセル抵抗は GCB 添加の有無に関わらず一定であり、出力密度も GCB 添加により 10kWg(Pt)<sup>-1</sup> まで到達した。以上より、連珠構造を有する Nb-SnO<sub>2</sub> 担体の電気伝導パスが十分に機能することを確認した(Fig. 12)。なお、低加湿領域における O<sub>2</sub> ゲインも Pt/GCB より小さく、Nb-SnO<sub>2</sub> 担体の連珠構造が兼ね備える細孔により、ガス拡散パ

スも十分に機能することが確かめられた。

さらに加速耐久試験(1.0V-1.3V,30sec 保持)から、Pt/GCB より大幅な耐久性の向上が確認された(Fig. 13)。サイクル試験前後の触媒層を観察すると、Pt/GCB ではPtの著しい凝集が生じるのに対し、Nb-SnO<sub>2</sub>担体上のPtは3.0±0.6 nm(初期値)から4.9±0.8 nm(60000 サイクル後)へ粗大化するものの、Pt同士の凝集が抑制された(Fig. 14)。PtはNb-SnO<sub>2</sub>担体上に配向担持している(Fig. 3)ことから、サイクル試験中のPtの移動が抑制されると考えられる。

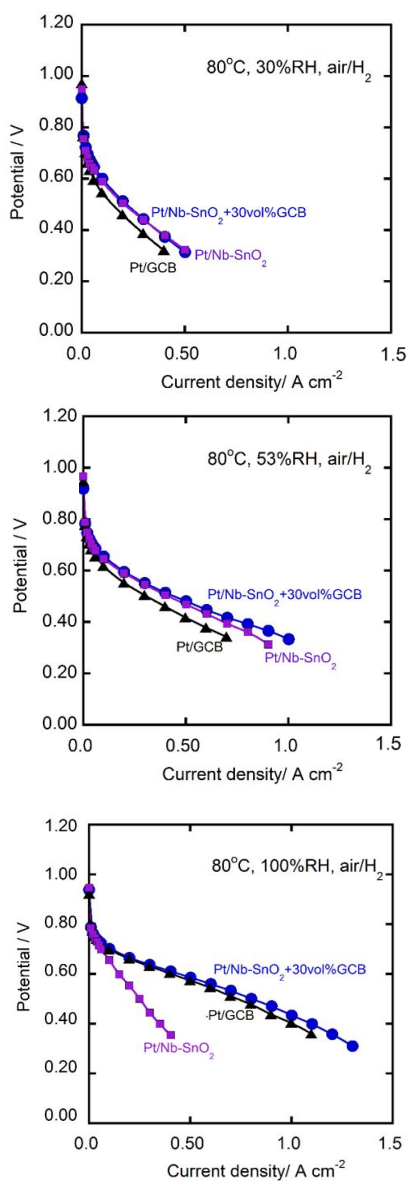


Fig. 11 I-V characteristics of MEA using Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>, Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>+GCB, Pt/GCB cathode catalyst.

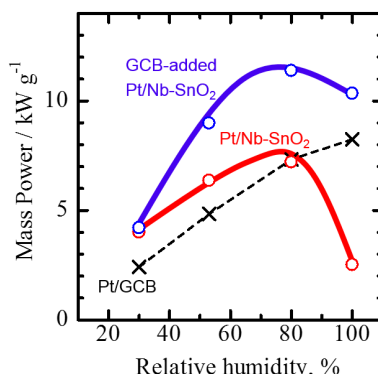


Fig. 12 Mass power (0.50 V) of Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>, Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>+GCB, Pt/GCB cathode catalyst as a function of humidity.

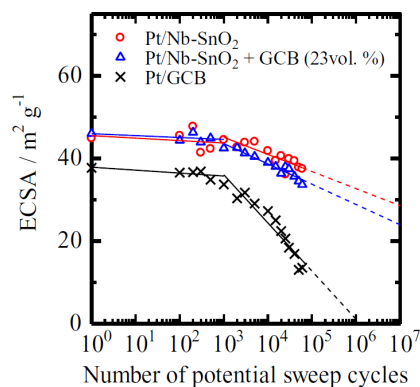


Fig. 13 ECSA change as a function of cycle numbers

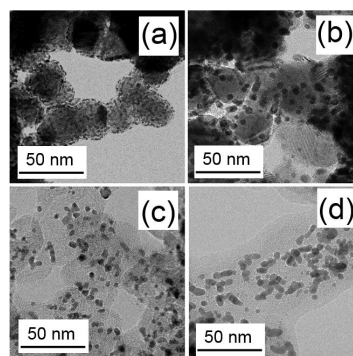


Fig. 14 TEM images of Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> (initial (a), after durability test (b)) and Pt/GCB (initial (c), after durability test (d)).

#### <引用論文>

1. M.Wakisaka, S.Morishima, Y.Hyuga, H.Uchida, M.Watanabe, Electrochem. Commun. 18 (2012) 55-57.
2. H.Yano, T.Akiyama, P.Beale, H.Uchida, M.Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 3806-3814.

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件中 7 件)

Y.Chino, K.Kakinuma, D.A.Trik,  
M.Watanabe, M.Uchida, J. Power Sources,  
査読有, Vol 163, 2016, F97-105,  
DOI:10.1149/20571602jes

H.Shintani, Y.Kojima, K.Kakinuma,  
M.Watanabe, M.Uchida, J. Power Sources,  
査読有, Vol.294, 2015, 292-298,  
DOI/jppowsour2015.06.072

Y.Chino, K.Taniguchi, Y.Senoo,  
K.Kakinuma, M.Hara, M.Watanabe, M.Uchida,  
J. Power Sources, 査読有, Vol 162, 2015,  
F736-743, DOI:10.1149/2.0651507jes

Y.Senoo, K.Taniguchi, K.Kakinuma,  
M.Uchida, S.Deki, M.Watanabe, Electrochem.  
Commun., 査読有, Vol 51, 2015, 37-40,  
DOI:10.1016/j.elecom.2014.15.005

K.Kakinuma, I.T.Kim, Y.Senoo, H.Yano,  
M.Watanabe, M.Uchida, ACS Appl. Mater. &  
Interfaces, 査読有, Vol 6, 2014,  
22138-22145, DOI:10.1021/am505553b

Y.Senoo, K.Kakinuma, M.Uchida, S.Deki,  
M.Watanabe, RSC Advances, 査読有, Vol 4,  
2014, 32180-32188,  
DOI:10.1039/C4RA03988B

K.Kakinuma, Y.Chino, Y.Senoo, M.Uchida,  
T.Kamino, H.Uchida, S.Deki, M.Watanabe,  
Electrochim. Acta, 査読有, Vol 110, 2013,  
316-324, DOI:10.1016/j.electacta.2013.06.127

〔学会発表〕(計 29 件中 4 件)

平山尚樹、朴英哲、柿沼克良、飯山明裕、  
渡辺政廣、内田誠、電気化学会第 83 回大会、  
大阪大学(大阪)、2016 年 3 月 29-31 日

林美月、柿沼克良、飯山明裕、内田誠、  
電気化学会第 83 回大会、大阪大学(大阪)、  
2016 年 3 月 29-31 日

平山尚樹、柿沼克良、朴英哲、渡辺政廣、  
内田誠、第 56 回電池討論会、愛知県産業労

働センター(愛知)、2015 年 11 月 11-13 日

Y.Chino, Y.Senoo, K.Kakinuma, M.Watanabe,  
M.Uchida, Electrochemical Society, Phoenix  
(USA), 2015 年 10 月 10-15 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 5 件中 2 件)

名称：燃料電池のアノード用触媒、アノード及び燃料電池

発明者：内田誠、柿沼克良、渡辺政廣

権利者：国立大学法人山梨大学

種類：特許

番号：特許願 2015-168194

出願年月日：平成 27 年 8 月 27 日

国内外の別：国内

名称：燃料電池システムおよびその運用方法

発明者：内田誠、柿沼克良、飯山明裕、渡辺政廣

権利者：国立大学法人山梨大学

種類：特許

番号：特許願 2015-159087

出願年月日：平成 27 年 8 月 11 日

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ <http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

柿沼 克良 (KAKINUMA, Katsuyoshi)

山梨大学 総合研究部・教授

研究者番号 60312089

(2) 研究分担者

内田 誠 (UCHIDA Makoto)

山梨大学 総合研究部・教授

研究者番号 10526734