

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：54502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410201

研究課題名(和文) 金属-酸化物界面のCO選択酸化特性を利用した燃料電池アノード極のCO被毒抑制

研究課題名(英文) Improvement of durability towards CO poisoning of fuel cell anode by preferential CO oxidation at metal-oxide interfaces

研究代表者

久貝 潤一郎 (KUGAI, JUNICHIRO)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80617134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：液相法によるPtCuナノ粒子の合成において一級アルコールや有機酸塩を添加することで粒子構造とサイズ、酸化銅の存在比を制御した。これらの有機保護剤が金属核の寿命を延ばし、結晶サイズが小さく分散した合金粒子を生成することを見出した。一酸化炭素(CO)選択酸化反応が酸化銅と金属白金の界面に進むのに対し、メタノール酸化反応や電極被毒を抑制するCO酸化(COシフト)反応は金属表面で進むこと、メタノール酸化反応が白金の電子状態(反応物の吸着力)に強く依存するのに対し、電極被毒を抑制するCO酸化(COシフト)反応は合金表面の原子配列に強く依存することを明らかにし、燃料電池アノード触媒の開発の指針を得た。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that the structure and size of PtCu nanoparticles and the copper oxide content can be controlled by adding a primary alcohol or carboxylate in liquid phase syntheses. These organic compounds work as stabilizers and produce small-size nanoparticles highly dispersed on carbon support through extending the lifetime of metal nuclei. While oxidation of carbon monoxide proceeds at the interface of PtCu and copper oxide, oxidations of methanol and electrode-poisoning CO can only proceed on metal surface. While the methanol oxidation rate strongly depends on the electronic state of platinum (thus chemisorption strength of reactants on the metal surface), the oxidation rate of electrode-poisoning CO rather depends on the arrangement of atoms on the alloy surface. These findings gave a direction for development of the anode catalyst for fuel cells.

研究分野：工学

キーワード：金属-酸化物界面 ナノ粒子 水素酸化 一酸化炭素選択酸化 一酸化炭素被毒 燃料電池 二元系金属触媒

1. 研究開始当初の背景

金属イオンを含む溶液に電子線等の放射線を照射することにより溶液中にラジカルを発生させて金属イオンを還元し、ナノ粒子を作ることができる。このような液相プロセスは高温の熱処理を伴う含浸法に比べて二種以上の金属元素からなる粒子の内部構造やサイズを精度よく制御できる。液相法の中でも独自に開発した「電子線還元法」は金属イオンを含む水溶液に電子線を数秒間照射するだけで白金をはじめとする金属のナノ粒子が得られる。これまでに Pt に第二金属を添加した種々の担持二元金属触媒を合成し、電極反応をはじめとするエネルギー変換反応に応用してきた。

本合成法で得られる酸化物 (Fe_2O_3 , CeO_2) 担持 PtCu 触媒は、PtCu 合金と非晶質の CuO の二相からなり、この二相の界面で水素中の微量の一酸化炭素 (CO) を除去する CO 選択酸化 (Preferential oxidation = PROX) 反応が選択的に進むことを見出している¹⁾。Pt 単元触媒の場合には、CO 吸着・酸化サイトである Pt と O_2 吸着サイトである酸化物担体の界面で非選択的に酸化反応が進むが、PtCu 二元触媒の場合には、PtCu 合金と CuO_x の界面で CuO_x の表面水酸基を経由して選択的に CO を酸化する。これらの界面は、原料金属塩のアニオン種、錯化剤の添加、担体表面特性等の合成条件によって、任意の割合で形成できる。

一方、燃料電池のアノード酸化反応に向けては、炭素粉末に担持した PtRu 合金触媒を開発してきた。電子線還元法を用いたワンポットプロセスを用いると、高いペアリングファクター (Pt と Ru が隣り合う頻度) を有する PtRu ナノ粒子が得られ、メタノールの電極酸化反応に優れた性能を発揮することを確認した²⁾。既報文献によれば Pt に隣接する Ru が水の吸着サイトとなり、Pt に吸着被毒する CO を酸化除去することにより、CO 被毒耐性が発現する³⁾。しかしながら、Ru は遷移金属に比べて高価であり、燃料電池運転条件や燃料条件によっては PtRu 触媒の CO 被毒耐性は必ずしも充分ではないことから、更なる CO 被毒対策が求められる。

2. 研究の目的

(1) CO 酸化選択性の発現要因: PtCu 触媒中の CuO_x はほぼ二価の酸化状態であるが、常温の水素中では部分的に還元される。CO 選択酸化に寄与する CuO_x の化学状態の解明し、CO 酸化選択性の発現要因を突き止める。

(2) PtCu 合金の電極酸化活性への影響: Pt が異元素と合金化することによって、PtCu 合金の組成が Pt の電子状態や構造にどう現れ、水素や CO の吸着挙動にどう影響するか、また、CO 酸化や水素の電極酸化にどう寄与するか明らかにする。

(3) 酸素添加条件での水素の電極酸化: CO 選択酸化反応に有効な金属 - 酸化物界面 (PtCu - CuO_x) を含む構造を炭素上に形成し、CO を含む水素ガスに微量の酸素を添加することで、電極触媒上で CO の選択酸化と水素の電極酸化を同時に進め、電極の CO 被毒を低減する。両反応がバランスよく進行する触媒構造・組成と反応条件を見出し、特定の材料部位 (界面、表面) が異なる反応に対してどのような挙動を示すか明らかにする。

3. 研究の方法

二元系ナノ粒子触媒の合成は液相法を用いた。純水に塩化白金酸と硫酸銅と還元助剤 (アルコール) と炭素粉末をそれぞれ 0.67 mM、0.67 mM、0.35 M、0.92 g/L となるよう添加し、アルゴンでバブリングした後バイアルに密封してこれを 4.8 MeV の電子線に数秒間照射した。電子線照射により水が分解、水和電子が生成し、これが金属イオンを還元して炭素担持 PtCu ナノ粒子触媒が得られる。アルコール水溶液の加熱還流によっても触媒を合成した。この場合、アルコールが分解して生じる水素ラジカルが還元種である。

二元系ナノ粒子触媒の組成分析は触媒中の金属成分を王水に溶かし ICP-AES (誘導結合プラズマ原子発光スペクトル) で測定した。ナノ粒子の結晶構造の分析には X 線回折法、ナノ粒子の形状観察には透過型電顕を用いた。ナノ粒子の元素の酸化数と内部の局所構造を調べるために、高エネルギー加速器研究機構と SPring-8 にて X 線吸収スペクトルを測定した。

一酸化炭素の選択酸化活性の評価には固定床常圧流通反応装置を用い、500 ppm ~ 1% の濃度範囲の CO と酸素を含む水素ガスを触媒層に流し、出口と入口の CO 濃度をガスクロマトグラフで測定して転化率を計算した。

CO 被毒耐性の評価手段の一つとしてメタノール酸化活性を三極式セルを用いて測定した。また、実際の燃料電池セルの耐 CO 被毒特性も評価した。アノード材料として合成した二元系触媒を、カソード材料として市販の Pt 単元触媒 (TEC10E50E) を 2.2 cm 角のカーボン紙に塗布し、プロトン交換膜を挟んで塗布面を向かい合わせにしてホットプレスを行い膜電極接合体を作製した。これを単セル用のセパレータに挟み込み、アノード側には 0 ~ 500 ppm の CO を含む水素を約 100 mL/min、カソード側には酸素を約 100 mL/min 流し、各ガスを 70 °C で加湿して、電流を走査した際のセル電圧を測定した。

4. 研究成果

(1) PtCu/C の合成 (Cu/Pt 仕込比の効果)

電子線還元法を用いて、Pt の仕込量を固定し Cu/Pt 仕込比を変えて合成した触媒の構造を調べた。Cu/Pt 仕込比が 0.3 付近で粒子サイズが 1 nm 程度の極小値となり、更なる Cu の増加とともに粒子サイズは増加した。最もサ

イズが小さいPtCu粒子はサイズが1 nm以下でCuがほとんど含まれず、Cu/Pt 仕込比をさらに増やすと合金のCu及び酸化銅ともに増加した。CuがPt結晶の規則的配列を阻害する「異物」としての効果とCuが結晶成長に寄与する「結晶構成元素」としての効果によるものと考えられる。

(2) PtCu/Cの合成(還元助剤の効果)

水溶液に電子線を照射する際に生じる酸化性ラジカルを捕捉し還元反応場を保つために、通常少量のアルコール(還元助剤)を水溶液に加える。この還元助剤を選ぶことでナノ粒子構造が変えられることを見出した。還元助剤無添加の場合、Cuがほとんど還元されずPtのみが4価の酸化物に近い微細な粒子として析出したのに対し、2-プロパノール、エチレングリコール、グルコースのそれぞれを添加した場合、Cuはほぼ仕込量通り還元、3 nm程度のPtCu合金と一部Cu₂Oが担持されたことから、これらの還元助剤が酸化性ラジカルを捕捉し、Ptよりも酸化還元電位の高いCuの還元を促進することがわかった。2-プロパノールは酸化性ラジカルを捕捉してアセトンを生じて役目を終えるが、エチレングリコール、グルコースはカルボキシレートを生成し、これがさらに保護効果を発揮して金属核の寿命を延ばし、サイズが小さくCuのPtへの固溶が進んだ粒子を生成する。

(3) PtCu/Cの合成(保護剤の効果)

一般的なナノ粒子合成法のひとつであるアルコール加熱還元法を用い、各種カルボキシレートを保護剤として添加し、PtCuナノ粒子構造・サイズの制御を試みた。炭素鎖長の異なる二価カルボン酸塩(マロン酸Na、コハク酸Na、アジピン酸Na)と三価カルボン酸塩(クエン酸Na)をそれぞれ加えて合成したところ、炭素鎖が長くなるにつれて結晶サイズは小さくなり、担体上のPtCu粒子の分散性も向上した。PtCu合金の組成はクエン酸を用いた場合を除きほとんど変わらなかった。これらの結果は、主に液相中で金属イオンが還元され、その後粒子同士が凝集または担体に担持されて安定化することを示唆している。

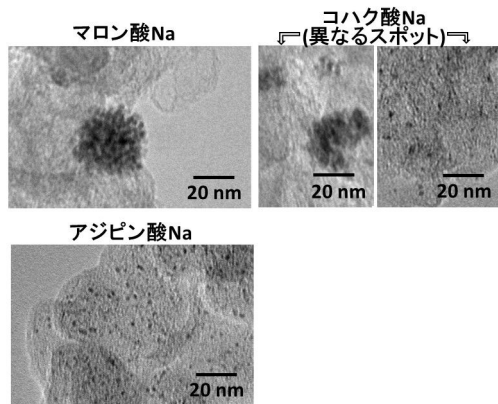


図1 保護剤を変えて合成したPtCu/Cの電顕像

過熱還元前の金属イオンの炭素担体への吸着量を調べた結果、Pt⁴⁺イオンはこれらのカルボキシレートの存在によって安定化、つまり炭素への吸着が抑制され、Cu²⁺は逆に不安定化して炭素上に吸着または水酸化銅を生じることがわかった。担体存在下ではイオンや金属の吸脱着が還元や金属成長と同時に進行し、液相のイオンや金属種の濃度に影響する。

(4) PtCu/CのPROX性能

異なるCu/Pt比を用いて合成したPtCu/C触媒のPROX活性を測定した結果、Cu/Pt比が高いほどCO転化率が高くなった。Pt単元触媒では転化率が60~120で0%に近かったこと、Cu₂O含有量が高いほど活性が高かったことから、Cu₂Oが酸素の吸着と輸送を担っていると言える。

高エネルギー加速器研究機構においてPROX雰囲気中のCuの酸化状態を独自に作製したセルで測定した結果、100のPROX雰囲気においてもCuの一部は酸化状態を保っていることを確認し、Cu₂OがPROX活性に寄与していることを裏付けた(図2)。

還元助剤として2-プロパノールとエチレングリコールを用いて合成したPtCu触媒のPROX活性を比較したところ、PtCu結晶サイズが小さくより合金化した(Cu₂Oの割合は低い)後者の触媒の方がわずかに活性に優れ、サイズとCu₂O量がPtCu-Cu₂Oの界面の長さを決めることがわかった。

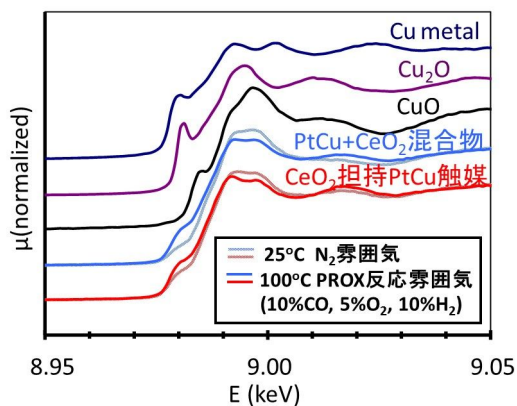


図2 PROX反応中のCu K端X線吸収スペクトル

(5) PtCu/Cのメタノール酸化性能

ダイレクトメタノール形燃料電池のアノード反応であるメタノールの酸化反応はPt触媒上でCOを経由して進むため、触媒がCOによる被毒を受ける。従って、メタノール酸化性能はCO被毒耐性を知る手がかりとなる。液相法で合成したPtCu/C触媒のメタノール酸化活性を三極式セルを用いて測定した。

電子線還元法により合成したPtCuはPt単元触媒に比べて数倍高い比活性を示した。Norskovらの理論を用いて説明できる。即ち、PtとCuの合金化によってPt-Pt結合距離が収縮し、これによってPtのd電子軌道のエネルギー

ギーの中心が低エネルギー側にシフトし、中間体のCOの吸着エネルギー（つまり被毒）が弱まったと説明できる⁴⁾。また、Cu/Pt比が低く結晶性が低い（粒径が小さい）触媒はPt単元触媒よりも性能が低く、これまでの報告と一致した。不飽和度の高いPtはメタノール酸化活性に乏しい。

還元助剤を選ぶことによりCuのPtへの固溶量を変えることができたが、PtCu合金のCu/Pt比が0.55の触媒（還元助剤：エチレングリコール）よりも0.3の触媒（還元助剤：2-プロパノール）の方が比活性が高かったことから、合金中のCuの含有量が高すぎると酸性電解質中でのCuの溶出量も大きくなり、ナノ粒子表面のPtがスケルトン状となって不飽和な活性点が増加し、活性低下につながると考えられた。一方、Cu/Pt比が0.3の触媒は合金形成によるCO被毒抑制効果を保ちながら、Cuの溶出（Ptの不飽和化）が抑制され、高い比活性に繋がったものと考えられる。

アルコール還元法により種々の保護剤を用いて合成したPtCu/Cは、合金組成がほぼ等しく、結晶サイズが異なる。結晶サイズが小さいほど電気化学的比表面積は大きくなった。しかし、メタノール酸化の比活性は、結晶サイズ（あるいは比表面積）が中間のコハク酸を保護剤として合成したPtCu/C触媒において極大値を示した（図3）。サイクリックボルタモグラムの解析により、比表面積が大きいほど電位走査に対する酸化電流の応答が遅くなる傾向にあり、反応物と酸素がともに強く吸着し、活性化しにくいことが示唆された。一方、結晶サイズが大きく比表面積が小さい触媒は分子の吸着が弱く、頻度因子が小さい。結晶サイズ（あるいは比表面積）が中間のPtCu/C触媒において、これらのバランスが最も良く高い比活性が得られたと言える。Ptへの分子の吸着力はそのd-バンド中心と関わっており、各吸着種の吸着エネルギーのバランスにより活性が決まることを実験的に明らかにした。

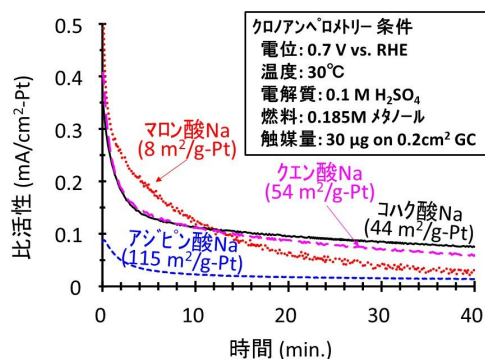


図3 保護剤を変えて合成したPtCu/Cのメタノール酸化活性

(6) 燃料電池セルのCO被毒耐性の評価

PtCu/C触媒のCO被毒耐性の評価を2.2 cm角の単セルを用いて行った。アノード材料としてPtCu/C、カソード材料として市販の

TEC10E50Eを塗布して作製したセルは、COを含まない水素ガス中で0.2 A/cm²の電流掃引時で0.7 V程度の電圧を示したが、水素ガスにCOを100 ppm加えるとセル電圧が大きく低下した。Pt単元触媒よりPtCu触媒の方がメタノール酸化性能が優れていたにもかかわらず、単セルにおけるCO被毒耐性が乏しかったことから、合金化によるPtの電子構造の変化はCO被毒耐性に大きくは寄与しないと考えられる。

触媒中の酸化銅は酸性環境で容易に溶出するため、Pt-Cu_x界面でのPROX反応は期待できない。そこで酸性環境に強くPROX活性を持つような酸化物を添加して、Ptと酸化物の接触界面を作り、Pt上での水素酸化と同時にPt-酸化物界面でのCO選択酸化を同時に行い、CO被毒を抑制することを試みた。触媒は、アルコール還元法によりPtを担持した後、含浸法によりRuまたはCeの酸化物を担持し水素還元を施して得た。RuとCeはいずれもPtと合金を形成しなかったが、Pt重量あたりのPROX活性はRuO₂/Pt/C > 市販のPtRu/C > CeO₂/C >> Pt/Cの順であり、Ptと酸化物の界面でPROX反応が効果的に進むことがわかった。これに対し、単セル放電時におけるセル電圧は図4に示すように、市販のPtRu/Cが150 ppmのCOの影響を受けなかったのに対し、RuO₂/Pt/CとCeO₂/Pt/Cは同じ濃度のCO存在下でセル電圧を大きく下げ、酸素を添加してもセル電圧の回復は見られなかった。従って、Pt-酸化物界面での酸化反応及び第二元素によるPtの電子構造の変化は、CO被毒を抑制する主因子ではなく、隣り合わせに配置されたPtと第二元素上でのCO酸化（COシフト）が主因子であることが明らかとなった。ただし、高濃度のCO存在下ではPt-酸化物界面でのPROX反応が反応ガス中のCO濃度の低減に寄与することはありうる。これらの結果はPtRu粒子表面層のCO被毒耐性に優れた原子配列を維持したまま粒子内部のRuをより安価な元素で置き換えられる可能性を示しており、今後のアノード触媒開発に重要なデータである。

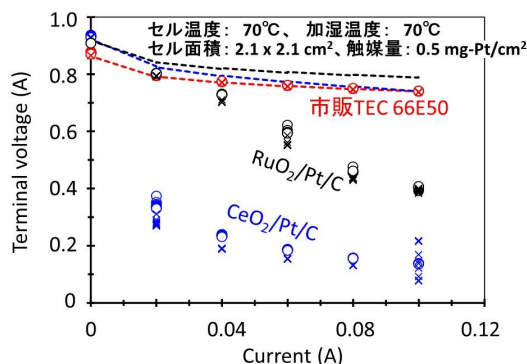


図4 Pt-酸化物触媒のCO被毒耐性

--- H₂ 96 mL/min; ○ H₂ + 150 ppm CO; × H₂ + 150 ppm CO + 150 ppm O₂; カソードガス: air 100 mL/min

< 引用文献 >

“ γ -Fe₂O₃-supported Pt-Cu Nanoparticles Synthesized by Radiolytic Process for Catalytic CO preferential oxidation”
J Kugai, R Kitagawa, S Seino, T Nakagawa, Y Ohkubo, H Nitani, H Daimon, TA Yamamoto
Appl. Catal. A:Gen., 406 (2011) 43-50.

“Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process”
TA Yamamoto, S Kageyama, S Seino, H Nitani, T Nakagawa, R Horioka, Y Honda, K Ueno, H Daimon
Appl. Catal. A:Gen., 396 (2011) 68-75.

“Electrocatalysis by ad-atoms. PartII. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms”
TA Yamamoto, S Kageyama, S Seino, H Nitani, T Nakagawa, R Horioka, Y Honda, K Ueno, H Daimon
Electroanal. Chem. Interf. Chem., 60 (1975) 267-273.

“Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure”
V Stamenkovic, BS Mun, KJJ Mayrhofer, PN Ross, NM Markovic, J Rossmeisl, J Greeley, JK Norskov
Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 2897-2901.

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 8 件)

“Active metal-oxide interfaces in supported Pt-Cu/CeO₂ and mechanically mixed Pt-Cu+CeO₂ catalysts synthesized by an electron beam irradiation method for selective CO oxidation”
J Kugai, T Moriya, S Seino, T Nakagawa, Y Ohkubo, H Nitani, TA Yamamoto
Catal. Lett., 143 (2013) 1182-7.
doi: 10.1007/s10562-013-1051-1

“Structure of bicomponent metal-oxide composites synthesized by electron beam irradiation method”
J Kugai, T Moriya, S Seino, T Nakagawa, Y Ohkubo, K Ueno, H Nitani, TA Yamamoto
J. Alloys Comp., 577 (2013) 125-30.
doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.135

“Effect of phosphorus and copper additions on the structure of Pt and Pt-Cu nanoparticles in a radiation-induced reduction method”
J Kugai, S Seino, T Nakagawa, TA Yamamoto
J. Nanopart. Res., 16 (2014) 1-9.

doi: 10.1007/s11051-014-2275-8

“Radiochemical synthesis of a carbon-supported Pt-SnO₂ bicomponent nanostructure exhibiting enhanced catalysis of ethanol oxidation”
T Okazaki, S Seino, T Nakagawa, J Kugai, Y Ohkubo, T Akita, H Nitani, TA Yamamoto
Radiat. Phys. Chem., 108 (2014) 1-6.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2014.11.004

“Effect of pH on nanoparticle structure in radiochemical synthesis of PtCu alloy supported on γ -Fe₂O₃ and carbon”
T Okazaki, S Seino, J Kugai, Y Ohkubo, T Nakagawa, TA Yamamoto
MRS Adv., 1 (2016) 427-32.
doi: 10.1557/adv.2016.30

“Effect of reduction enhancer on a radiolytic synthesis of carbon-supported Pt-Cu nanoparticles and their structural and electrochemical properties”
J Kugai, C Kubota, T Okazaki, S Seino, T Nakagawa, H Nitani, TA Yamamoto
J. Nanopart. Res., 17 (2015) 239.
doi: 10.1007/s11051-015-3048-8

“Mass production of highly loaded and highly dispersed PtRu/C catalysts for methanol oxidation using an electron-beam irradiation reduction method”
Y Ohkubo, S Kageyama, S Seino, T Nakagawa, J Kugai, K Ueno, TA Yamamoto
J. Experim. Nanosci., 11 (2015)123-37.
doi: 10.1080/17458080.2015.1031197

“Effect of organic stabilizers on Pt-Cu nanoparticle structure in liquid-phase synthesis: control of crystal growth and copper reoxidation”
J Kugai, E Dodo, S Seino, T Nakagawa, T Okazaki, TA Yamamoto
J. Nanopart. Res., 18 (2016) 62.
doi: 10.1007/s11051-016-3367-4

[学会発表] (計 5 件)

“電子線還元法で合成した Pt-Cu 粒子の構造と CO 酸化および酸素還元特性”
久貝潤一郎、清野智史、中川貴、大久保雄司、久保田千尋、山本孝夫
第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月、秋田大学手形キャンパス

“電子線還元法で生成するナノ粒子への還元助剤の効果”
久貝潤一郎、山本孝夫、中川貴、清野智史
日本金属学会 2015 年春季講演会、2015 年 3 月、東京大学駒場 I キャンパス

“炭素担持 Pt-Cu 粒子の構造とメタノール酸化性能”

久貝潤一郎、清野智史、中川貴、山本孝夫
電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月、横浜
国立大学常盤台キャンパス

“多価アルコール燃料の酸化挙動”

久貝潤一郎、清野智史、中川貴、山本孝夫
2015 年電気化学秋季大会、2015 年 9 月、埼玉工業大学

“液相還元法を用いて合成した Pt-Cu 触媒のメタノール酸化活性”

渡邊祐作、久貝潤一郎
電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月、大阪
大学吹田キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 久貝 潤一郎 (KUGAI, Junichiro)

神戸市立高専・応用化学科・准教授

研究者番号： 8 0 6 1 7 1 3 4

(2) 清野 智史 (SEINO, Satoshi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 9 0 4 3 2 5 1 7

(3) 中川 貴 (NAKAGAWA, Takashi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 7 0 2 7 3 5 8 9

(4) 山本 孝夫 (YAMAMOTO, Takao)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 0 0 1 7 4 7 9 8