

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820002

研究課題名(和文) 金属凝集性の量子化学的定量評価に基づく電極触媒の経時劣化因子の解明

研究課題名(英文) Determination of the deterioration factor of the electrode catalyst based on the quantitative evaluation of the metallic cohesive characteristics

研究代表者

鈴木 愛 (SUZUKI, AI)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教

研究者番号：40463781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属種の凝集特性を理解する事は触媒の耐久性を予測する上で重要である。金属ナノ微粒子は表面エネルギーなど金属の凝集特性が顕著に現れる。量子化学計算による3d, 4d, 5d金属の金属-金属結合エネルギーは主量子数3, 4, 5の増加と共に大きくなり、表面エネルギー、Tammann温度と同様にd電子が半分占有された元素Re, Tc, Mnでその大きさが対称な火山型を呈した。金属-金属間結合が強いほど自己拡散係数の活性化エネルギーは高い傾向が見られた。電極触媒および電解質の劣化を燃料電池の発電性能の理論計算に反映し、その経時変化を解析したところ耐久実験と良い比較ができ、各時間における劣化因子を特定した。

研究成果の概要(英文)：The magnitude of the intra metallic bond energy in the 3d, 4d, and 5d metal crystallites shaped like volcano and nearly symmetric at the elements of half-filled d-electrons elements(Mn, Tc and Re). It showed the analogy with the quantitative degree of the cohesive energy, Tammann temperature, surface energy, and activation energy for self-diffusion of 3d, 4d and 5d metal elements. The intra-metallic binding energy correlated well with various cohesive properties. When the cohesive energy, surface energy, and Tammann temperature is lower, the intra-metallic binding energy in the solid crystallites becomes weaker, and vice versa. Deterioration of electrocatalysts and electrolyte were reflected in the calculation of current-voltage calculation, and time profile of power generation could be obtained which was comparative accuracy with the durability experiments.

研究分野：量子化学、自動車工学、計算化学

キーワード：凝集性 金属 量子化学 電極触媒 経時劣化 d電子 主量子数 軌道

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーの製造・貯蔵技術開発は世界の緊急解決課題であり、送電電力を最小限に抑えつつ使用電力を自力で賄える「創エネ + 蓄エネ」が重視されている。分散型発電を支える燃料電池の長寿命化を目指した効率的な開発は急務であり、電極触媒は製品一生の性能を保証する高度の耐久性を要求される。電極触媒の経時劣化が発電性能へ及ぼす影響は効率的な開発の為に非常に重要である。電極触媒は燃料電池の種類が豊富な為種類も低温域から高温域まで幅広く、担持金属種も活性 耐久を両立させる為にコアシェルや低貴金属など 3d, 4d, 5d 金属を幅広く利用した触媒が構成されている。実験的な劣化試験は、時間とコストをかけた経験的な評価であり、劣化原因や進行過程を解明する為にはクリアすべき品質規準ごとに何千～何万時間もの耐久実験を試行錯誤的に繰り返さなくてはならない。一方、現在までに劣化対象を現実に忠実なモデルで劣化の要因と製品の性能への影響を総括して捉えた例は世界的に例が無い。既存の計算手法では現実の時間スケールや温度など劣化現象を扱う必須因子を考慮に入れるのが難しいからである。

そこで触媒の劣化特性を理論的に予測する手法を確立する為、申請者は触媒の 3次元モデリング手法の開発、粒成長予測に部分的に成功している。

この成果をより広範囲に発展させ、特定の酸化物だけでなく 3d, 4d, 5d 金属またはその酸化物群においても実験的に提唱された拡散障壁(図 1a, b, c)との相関・周期性を量子化学的に見出すと担持金属としての耐久性を評価できるという着想に至った。担持金属-担体界面間の化学的な影響も量子化学的に評価し、マルチスケールモデルで触媒粒子として捉えた場合に反映し、実時間での電極触媒の劣化および発電性能への

影響を予測し、耐久実験と比較する事で劣化原因を解明する。

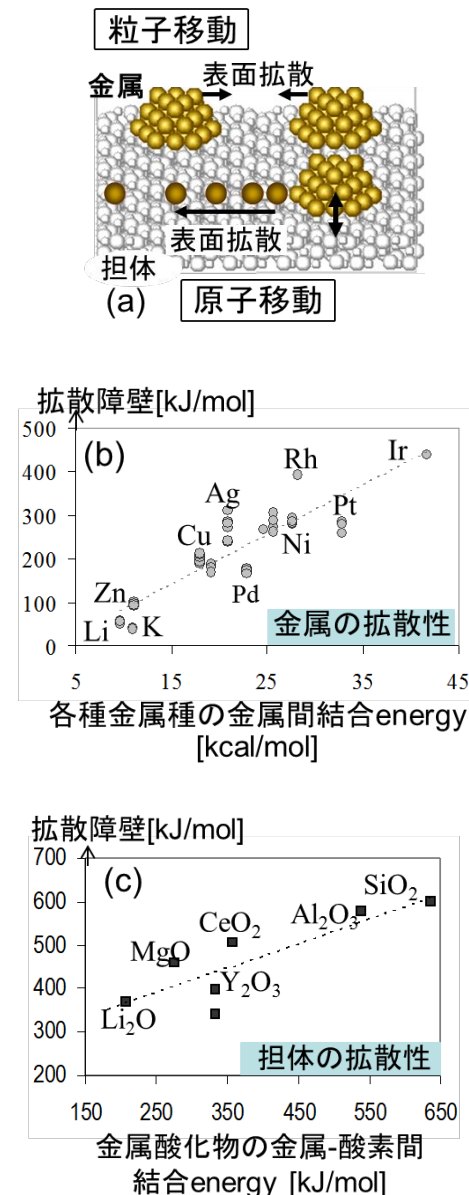


図 1. (a)高温下のナノスケール現象と(b)担持金属と拡散障壁, (c)金属酸化物担体と拡散障壁の関係

2. 研究の目的

電池用触媒は担持金属として主に遷移金属、時にはレアアースを使用し、担体は溶解の問題を避ける為、炭素系担体から酸化物担体も実用化に向けて耐久検証が行われてきている。これらの触媒は使用温度域も PEFC(固体高分子型燃料電池)は 20-100℃, PAFC(リン酸型燃料電池)は 150-200℃, SOFC(固体酸化物型燃料電池)は

650-1000 と実に多様な環境で使用されている。これら電極触媒の劣化は発電性能劣化の一因となる場合も多い。そのため効率的に高い耐久性を有する電極触媒を開発する事は学術的にもブレークスルーが望まれている。そこで本研究は、電極触媒の効率的開発を支援する為、全遷移金属の凝集性を量子化学的に定量評価し、過去の凝集諸特性の実験値との相関性を調べる。マルチスケールモデルによる電極触媒の耐久評価を行い、耐久実験評価と比較する事で触媒の経時劣化因子を解明する事を目的とする。

3. 研究の方法

燃料電池を実用化する上で必須である耐久性向上を目指し、特に長時間運転時に誘起される触媒劣化の発電性能への影響に注目した材料耐久性評価法の体系化を図る。表1中の(1), (2)では電極触媒に用いられる金属の拡散・凝集性、担体とのアンカー効果の影響を量子化学的に解析し、代表的金属種の劣化度合いを相対的に定量予測する。(3), (4)では触媒活性および発電性能の経時耐久性を予測し実験と比較検証を行う。

表1. 各年における評価項目

評価項目	H25年度	H26年度
(1)金属種の拡散特性の定式化	(1) →	
(2)アンカー効果および対峙する凝集性に関するナノ物性 キャラクタリゼーション	(2) →	(3) →
(3)触媒劣化の経時的耐久性 評価	耐久実験結果 収集	
(4)経時的発電性能の評価、 実験との比較・検証		劣化因子解明 (4) ↓

【平成25年度の計画】(1)および(2)

金属元素独自の拡散や凝集エネルギーといった物性は触媒のシンタリングや酸化物担体の粒成長の度合いの予測尺度(図1b)として重要であり、結合強度・結合エネルギー・結合次数といった量子化学諸特性と

相関がある事がわかってきた。触媒に使用する金属が異なると耐久結果もそれに応じて変化するため、3d、4d、5d占有軌道数の周期性と関連づけた物性特有の現象として捉えられる。従って、金属種の拡散特性を量子化学的に見積もり、3d、4d、5dごとの周期性も量子化学的に解明する。一方、酸化物担体上に金属が担持されている場合、アンカー効果が期待できる担体は担持金属の劣化耐性が有り、結果的に担体の粒成長をも抑制される傾向がある。そこで金属担体の界面間の結合を量子化学的に計算する事でどの程度粒成長が抑制されるかを量的に見積もる。従来の拡散に関する諸因子には凝集エネルギー、拡散開始温度 Tamman 温度があるが、それらの実験値との相関も調べ、金属元素固有の凝集性を定量評価する。計画(4)の為に、触媒劣化諸特性の経時データである粒径分布測定結果、透過型電子顕微鏡(TEM)像など、対比実験結果の収集を行う。

【平成26年度の計画】(3)および(4)

本研究では図2の通り、nm領域で金属の拡散係数を算出する。これを基にアレニウス式 $D = D_0 \exp(-E/RT)$ に従って有限温度下で触媒微粒子の実時間に沿った移動量を求める事で劣化予測が可能な3次元キネティックモンテカルロ法を用いて拡散現象を高速に定量予測する。

本研究では、高速化量子化学ダイナミクスにより、原子・分子レベル金属の拡散速度を非経験的に求め、メソ領域の金属の移動量を定量的に導出する手法を確立する。

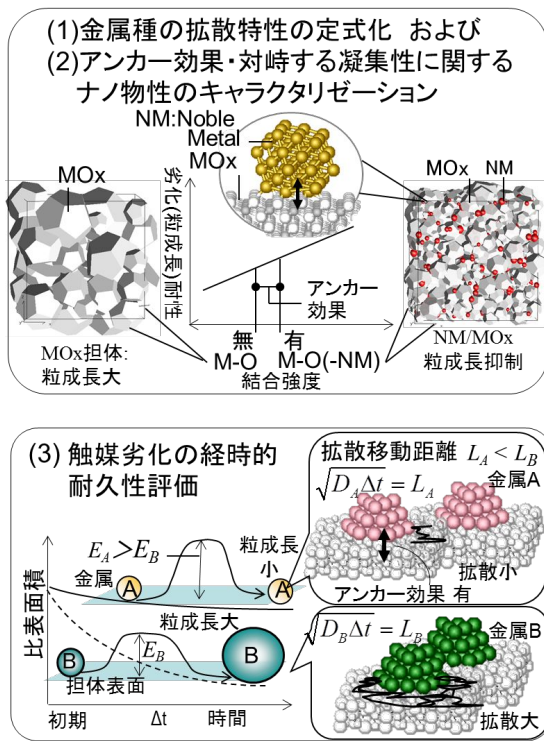


図 2. ナノレベルでのアンカー効果解明を
 粒子レベルの劣化予測へ反映

(4) 経時的発電性能の予測

電池セルスタック中の電極触媒内部では、カーボン内部の電気伝導性がカーボン担体の溶解により悪化したり、酸の蒸発によりプロトン伝導が低下する事で性能低下が起こる。多くの物質が交絡して一連の素過程から成る酸化還元反応が起こり発電する為、本反応を担う電子、プロトン、酸素ガスの物質移動の良し悪しが発電性能を左右する。発電に寄与できる貴金属は、酸素とプロトンと電子に接触できる反応場に存在する貴金属である為、触媒の初期調整条件に依存したり、触媒内部が経時変化した場合にも貴金属の活性は初期状態とは異なってくる。前者の電極触媒作製時の調整条件に依存した貴金属触媒の活性状態を理論予測した結果が図 3 である。この調整条件は電解質量が全体の 10% 程度の条件であり、 H^+ パスの伝導には少量で十分で無い為、貴金属触媒が触媒層の一部でしか活性で無い状態を示している。本結果を劣化を経た電極触媒層

内部でも適用できるように発展させ、酸素ガスの拡散特性、 H^+ ・電子・酸素のパスが構築する反応場に依存した触媒活性の推移を評価できるようにし、酸化還元反応が起こり得ない部位を 3 次元的に探索する。結果、特定された劣化構造情報に想定される複数の劣化因子を追加して入力情報とし、発電予測を行う。

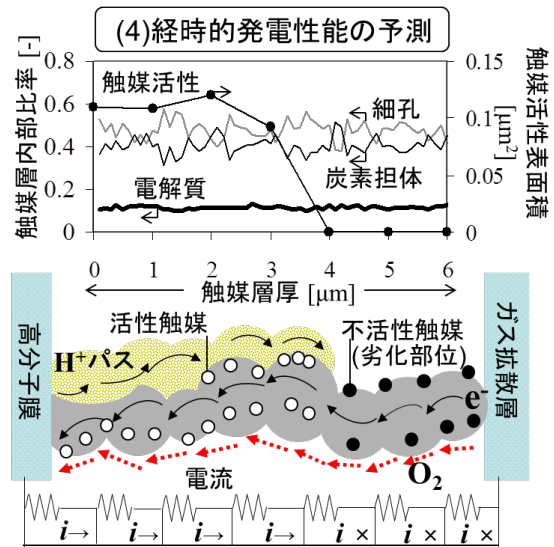


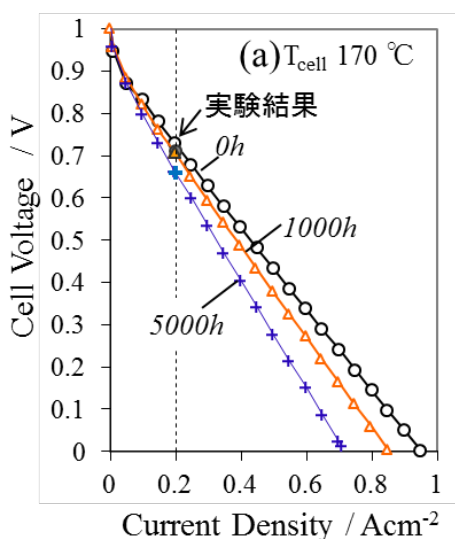
図 3. 電解質の劣化を含む電極触媒の
 キャラクタリゼーション

4. 研究成果

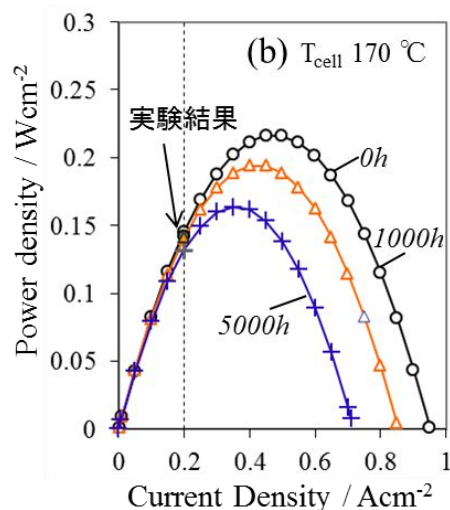
触媒の構成元素である金属種の凝集特性を理解する事は触媒の耐久性を予測する上で重要である。高温下の金属ナノ微粒子は表面エネルギーなど金属の凝集特性が顕著に現れる。凝集エネルギー、表面エネルギー、拡散開始点の Tamman 温度は、いずれも d 電子が半分占有された元素 Re, Tc, Mn でその大きさが対称になる。量子化学計算によるバルク金属の金属 金属内部結合エネルギーは凝集諸物性と同様に Re, Tc, Mn で対称な火山型の定量性が示された。金属-金属間結合が強いほど自己拡散係数の活性化エネルギーは高く、凝集エネルギー、表面エネルギー、Tamman 温度は高くなる傾向が見いだされた。

マクロスケールまでの実験と対比可能な理

論計算予測の例として、自動車用白金触媒の経時的シタリング過程を代表的セラミクス酸化物担体上で界面(nm)の影響を推算しながら、実験と比較できる粒径分布(nm- μ m)までスケールアップして導出するという、マルチレベル計算によって実験との対比を実現した。中温型燃料電池(150, 170, 190)の長時間の耐久性をマルチレベル理論計算手法により検証した。この時の中温型燃料電池の触媒層長さは耐久実験と同じ20 μ mに設定し、3次元形状中の酸素およびプロトンの透過性について、実験では測定が困難な屈曲度を求め、触媒層中の酸素透過性、メンブレン膜のプロトン透過性を算出し、性能予測を行った。これら一連のメソスケール領域の物性を利用して、触媒劣化の他に酸の蒸発も加味した劣化モデルによる発電性能が耐久実験結果と良好に対比できており、酸の蒸発が発電低下に大きく影響した事を解明できた事に加え、図4においては、170における(a)電流-電圧特性および(b)電流-電力特性の経時変化を耐久実験結果と比較し、時間経過と共に、電圧低下、電力低下が見られる事を理論的に予測した。



(a) 電流-電圧特性の経時変化



(b) 電流-電力特性の経時変化
理論計算データ :0h, :1000h, +: 5000h
(実験データは0.2A/cm²時のみ)

図4. 170における(a)電流-電圧特性および(b)電流-電力特性の経時変化の耐久実験結果との比較

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2件)

1. Influence of the Sintering of Electrocatalysts and Decrease of Proton Conductivity on the Current-Voltage Performance in the High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFC), *ECS Transaction* 61(13), 7-22, (2014) 査読有

Ai Suzuki, Mark Williams, Yuka Oono, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Michio Hori, Akira Miyamoto
doi:10.1149/06113.0007ecst

2. Performance Envelope for Fuel Cell Heat Engine Hybrids and Heat Engine combustors, *ECS Transaction* 56(1), 37-47, (2014) 査読有

Wolfgang Winkler, Ai Suzuki, Akira Miyamoto, Mark C. Williams
doi: 10.1149/05601.0037ecst

[学会発表](計6件)

1. 3d, 4d, 5d金属の凝集性・拡散性・dバンド幅の周期的相似性に関する考察, 鈴木 愛, 三浦 隆治, 畠山 望, 宮本 明, 2015年3月16日, 横浜市 横浜国立大学 保土ヶ谷キャンパス, 電気化

学会第 82 回大会

2. *d* 元素の凝集性・拡散性に関する従来実験の再考および量子化学的評価, 鈴木 愛, 三浦 隆治, 畠山 望, 宮本 明, 2014 年 11 月 24 日, 東京都 東京工業大学 大岡山キャンパス, 第 35 回熱物性シンポジウム
3. Influence of the Sintering of Electrocatalysts and Decrease of Proton Conductivity on the Current-Voltage performance in the High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFC), Ai Suzuki, Mark C. Williams, Yuka Oono, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Michio Hori, Akira Miyamoto, 2014 年 5 月 12 日, Orlando Hilton Bonnet Creek, Florida, U.S.A., The 225th Electrochemical Society meeting
4. Theoretical estimation of thermal sinterability of 3*d*, 4*d* and 5*d* metals based on the cohesive characteristics, Ai Suzuki, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, 2014 年 1 月 22 日, Hotel Costa da Caparica, Lisboa, Portugal, 1st International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications: ISN2A
5. A guideline for designing more durable catalysts based on the cohesive characteristics of 3*d*, 4*d* and 5*d* metals, Ai Suzuki, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, 2013 年 12 月 11 日, Fontana di Trevi Conference Center, Rome, Italy, European Fuel Cell-13, Piero Lunghi Conference & Exhibition: EFC13
6. *d* 軌道を有する金属元素の凝集性に関する理論的評価, 鈴木 愛, 三浦 隆治, 畠山 望, 宮本 明, 2013 年 9 月 18 日, 金沢市 金沢大学 角間キャンパス, 金属学会秋期講演大会

〔図書〕(計 2 件)

1. 二次電池技術開発支援のためのマルチスケール・マルチフィジックス計算化学, 日本セラミックス協会, セラミックス 49(11), 936-942, (2014), 宮本 明, 畠山 望, 鈴木 愛, 三浦 隆治

2. 産業革新のための実践的計算化学 - 低炭素技術への応用, 応用物理, 83(2), 116-120, (2014), 宮本 明, 畠山 望, 鈴木 愛, 三浦 隆治

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 鈴木 愛(SUZUKI, AI)
東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教
研究者番号: 40463781

(2) 研究分担者
()

研究者番号:

(3) 連携研究者
()

研究者番号: