

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630408

研究課題名(和文) アニオン交換膜型燃料電池のための非白金電極触媒の設計

研究課題名(英文) Design of platinum-free electrode catalysts for alkaline anion exchange membrane fuel cell

研究代表者

薩摩 篤 (Satsuma, Atsushi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00215758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ交換膜型燃料電池において非白金材料によるアニオン交換膜型燃料電池用の高効率な電極触媒を開発し、従来の白金触媒を超える電極触媒を提示することが本研究の目標である。本研究では(1) Ni酸化物の電極活性の酸化状態依存性、(2) CoO酸化物の複合効果、(3) Agナノ粒子触媒のサイズ効果、(4) Ru-Irナノ粒子触媒について検討した。これらの検討で、(4)のナノ金属粒子のバイメタル化が有効であることが明らかとなり、Ru-Irナノ粒子触媒がPt/C触媒の2倍の水素酸化活性を示すことを見いだした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to obtain a concept to design high performance platinum-free electrode catalysts for alkaline anion exchange membrane fuel cell having higher catalytic activity than platinum-based catalysts. The following materials and structure-activity relationship were examined: (1) Activity dependence of Ni oxides on oxidation number, (2) Effect of promoters to CoO, (3) Size effect of nano-sized Ag metal particles, (4) Ru-Ir nano-bimetal particles. We found that (4) an alloyed Ru-Ir bimetal catalyst is very effective for hydrogen oxidation reaction. The obtained Ru-Ir/C nano-bimetal catalyst showed twice higher hydrogen oxidation activity than Pt/C.

研究分野：燃料電池電極触媒

キーワード：燃料電池電極 アルカリ交換膜型 水素酸化反応 酸素還元反応 バイメタル 銀 ルテニウム イリジウム

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は次世代のクリーンな発電機として注目されるが、従来盛んに研究されているプロトン交換膜型燃料電池は電極触媒に高価な白金を用いることが実用化のネックとなっている。近年コアシェル型金属やカーバイド系などの材料も提案されているが、電極に使える材料の範囲は依然として狭い。これはプロトン交換膜型では電極が強い酸性に曝されるため、材料の溶解性の制約が大きいからである。本研究では電解質膜をアニオン交換膜型高分子とする燃料電池(Alkaline anion exchange membrane fuel cell, 以下 AAEMFC)の電極触媒設計を目指す。電極近傍はアルカリ性であるため Ag[1]や MnOx[2]など電極触媒の材料の自由度が飛躍的に高くなる。

AAEMFC のアノード電極触媒では、(1)電極の活性は一般的に Nørskov らによる H₂ の吸着解離エネルギーと相関し、(2)金属触媒の粒子サイズにも依存する。申請者は、予備検討により H₂ の吸着解離エネルギーが Pt に近い Ru に着目し、Ru の粒子径を制御することにより Pt 電極を上回る出力を示すこと[3]、またカソード電極においても、Ag 系材料により高い出力が得られることを見だしていた[4]。電極の触媒粒子径および酸化状態の制御法を確立することにより、非白金材料による高出力な AAEMFC の作成の可能性を広げると予想した。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究では、カソード電極、アノード電極それぞれにおいて (1) 金属触媒の粒子径の効果と、(2) 金属触媒の酸化状態の効果を明らかにすることを通し、粒子径、酸化状態の効果を応用することにより、(A)それぞれの構造因子に対する触媒活性の依存性を明らかにしながら、(B)白金を超える電極触媒を実証することを目的とした。電極材料には金属ナノ粒子、金属酸化物微粒子を対象とした。AAEMFC 用電極触媒には系統的な法則性を明らかにした論文

はほとんど無いため、電極の反応活性を支配する因子として(1)触媒粒子径、(2)触媒材料の酸化還元状態、(3)複合化・バイメタル化に着目して研究を進めた。

3. 研究の方法

本申請研究では、H26 年度に金属酸化物における構造依存性(複合効果、結晶構造、酸化数)について主に検討した。また同年度後半から H27 年度にかけて、金属ナノ粒子についてのサイズ効果、複合効果を検討し、目的の(A)構造因子に対する触媒活性の依存性の解明を進めた。単一の金属ナノ粒子のサイズ効果だけでは白金触媒を越えられないことから、H27 年度には金属ナノ粒子のバイメタル効果に注力した。その結果、最終目標である(B)白金を超える電極触媒の実証を、Ru-Ir バイメタル触媒により達成した。

4. 研究成果

4.1. 岩塩型 Co-Mn 複合酸化物

これまでに Co 酸化物について、これまでにスピネル型構造を有する Co₃O₄ が酸素還元反応(ORR)の触媒として検討されてきたが、岩塩型構造を有する CoO はほとんど研究されてこなかった。本研究では、岩塩型構造を有する Co 複合酸化物の触媒活性を検討した。種々の Co 複合酸化物の酸素還元活性を検討した結果、Co-Mn 複合酸化物が最も高い ORR 活性を示した。Co-Mn 複合酸化物の Co モル分率を変化させたところ、触媒活性は Co モル分率に対して火山型の依存を示し、モル分率が 0.50 の Co-Mn 複合酸化物(Co-Mn 0.50)が最も高活性であった。Co-Mn 0.50 は市販の Co、Mn 酸化物よりはるかに高活性を示した。XRD より Co-Mn 0.50 触媒は岩塩型構造を有しており、Co K 殻および Mn K 殻 XAFS 分光法により、Co-Mn 0.50 が高い触媒活性を示した要因は、複合酸化物中のカチオン欠陥あるいは Mn³⁺イオンが存在するためであることが示唆された。

4.2. ニッケル酸化物の組成の効果

ニッケル酸化物には酸素を過剰に含有する不定比化合物が存在し、焼成条件によってその組成を制御できることが知られている。本研究では、ニッケル酸化物の組成を変化させたときのNiの酸化還元電位および酸素還元反応(ORR)活性の変化について検討した。水酸化ニッケルを300~1000で焼成することでニッケル酸化物が生成し、その組成が制御できることを確認した。Ni K殻XAS解析により酸化数O/Niが小さくなるにつれて、Ni-Ni間距離が長くなることが分かった[5]。ニッケル酸化物はカーボン粉(Vulcan-XC72R)と重量比1:1でボールミルを用いて24時間物理混合して触媒とした。

-0.15 V vs. Hg/HgOの電位での電流値から求めた表面積あたりのORR活性(specific activity)は、Fig. 1に示すようにニッケル酸化物の酸化還元電位が高くなるにつれてspecific activityが向上することが判明した。この結果は、 Ni^{2+} の生成がニッケル酸化物上でのORRの鍵であることを示しており、 $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ 間の酸化還元を経由するORRメカニズムを提案した。また、Ni酸化物とカーボン担体の物理混合では反応電指数は2.0程度であるが、含浸法での担持により H_2O_2 還元反応活性が向上し反応電指数は2.9に向上した。これは NiO_x とカーボン担体との界面の増大により、界面での電子移動が促進されたものと解釈できた。

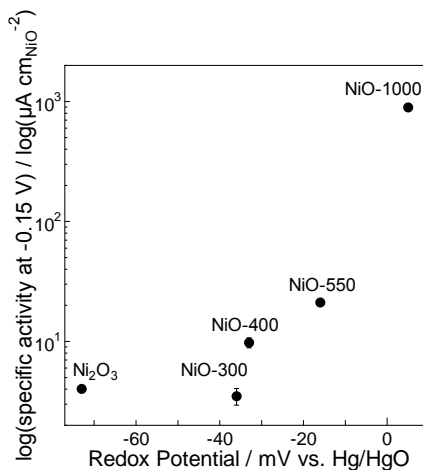


Fig. 1. Specific activity as a function of redox potential on nickel oxides.

4.3. Ag ナノ粒子触媒のサイズ効果

非貴金属の中でもAgは酸素還元反応(ORR)活性が高いことが知られており、Agのナノ粒子化とそのサイズの制御が検討されてきた[6]。しかし、Agは担体として用いるカーボンとの相互作用が弱いために、従来の調製法ではAg粒子を10 nm以下に制御することは困難であり、Agナノ粒子のサイズによるORR活性の変化を系統的に調査した例はない。これに対して本研究では、Agナノ粒子のアンカーかつ粒子形成場であるCoの導入によりAgのサイズ制御に成功し、Ag粒子サイズとORR活性の関係を明らかにした[7]。

Ag/Co/C触媒はガルバニック析出法により調製した。カーボン(Vulcan XC72R)上に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を含浸担持し、 400°C で H_2 還元することでCo/Cを得た。 H_2 処理後のCo/Cへ AgNO_3 あるいは CH_3COOAg 水溶液を導入することで、AgとCoのイオン化ポテンシャルの差によって(ex. $2\text{Ag}^+ + \text{Co}^0 \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Co}^{2+}$) Ag/Co/C触媒を調製した。

調製したAg/Co/Cの走査透過電子顕微鏡観察-エネルギー分散型X線分析(STEM-EDS)を行った結果、AgがCo上に生成していることが明らかになった。Ag K-edge XAFSおよびFT-EXAFSスペクトルにおいてAg-Ag散乱に由来するピークのみが観察され、Agは金属状態であり且つCoとは合金化していないことが判明した。つまり、AgはCo上に混じり合うことなく担持されていることが分かった。調製したAg粒子のサイズは、2.4–12 nmであった。

Fig. 2にAg粒子サイズと表面積あたりのORR活性(Specific Activity: SA)の関係を示す。粒子径が大きくなるにつれてSAが増大することが明らかになった。一般的に粒子が大きくなるとエッジやコーナーの割合が減少し面の割合が増加する。Agナノ粒子のORRにおいてはエッジやコーナーよりも面の方が高活性であると結論した。反応性が高いコーナーやエッジは水酸基による被毒を受けるために[8]、面の方が高活性となる。

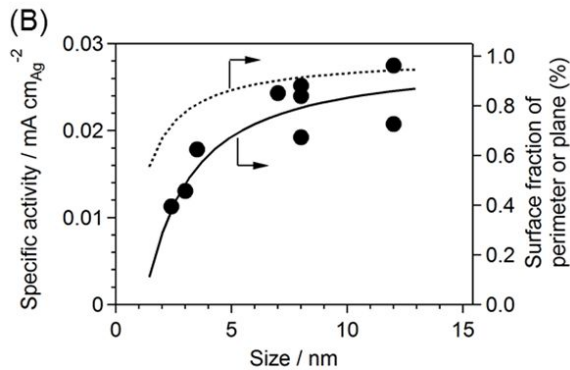


Fig. 2. Ag particle size dependent specific activity. Surface fraction of Ag atoms on perimeter (dotted) and plane (solid).

4.4. Ru-Ir ナノ粒子触媒の HOR 活性

アニオン交換膜形燃料電池は現在実用化されているプロトン交換膜形燃料電池に比べて出力が低いことが、その原因の一つとしてアノード側の水素酸化反応(HOR)が遅いことが挙げられる。Ru と種々の金属のバイメタル化を検討した結果、Ru-Ir の組み合わせで HOR 活性が向上することを見いだした。2-プロパノール-水溶液中、カーボン(Vulcan XC-72R)存在下、金属前駆体である RuCl₃, IrCl₃ を NaBH₄ 還元することによって、カーボン担持 Ru-Ir/C を調製した。仕込み時の Ru/Ir モル比は1、担持金属量が50wt%となるようにし、温度は20°C、60°C の2パターンで Ru-Ir/C を調製した(それぞれ Ru-Ir/C-20, Ru-Ir/C-60 と略記)。対照触媒として、市販の Pt/C (田中貴金属, TEC10E50E), Pt-Ru/C (田中貴金属, TEC61E54) を用いた。

Ru-Ir/C-20 および Ru-Ir/C-60 の STEM-EDS 像より、Ru-Ir/C-20 は Ru と Ir が同一粒子中に共存していたが、Ru-Ir/C-60 では Ru と Ir が別々に粒子を形成していた。Ru-Ir/C-20 では Ru がまず還元され核となり、Ru 核上で Ru と Ir が還元されて合金化したと考えられる。Ru-Ir/C-20 および Ru-Ir/C-60 の HOR 試験では微小過電圧区間である 0 V vs. RHE 付近の傾きから HOR 活性を評価した。Ru-Ir 触媒の電気化学的表面積(ECSA)は Cu_{UPD} を用いて評価した。金属表面積あたりの活

性(SA)を比較したところ、Fig. 3 に示すように、Ru-Ir/C-20 では Ru/C, Ir/C よりも高い SA 得られた。20°C で調製することで Ru-Ir 合金が形成しており、60°C では Ru と Ir が分離していたことから、Ru-Ir の合金化によって HOR 活性が向上した。対照触媒として Pt/C および Pt-Ru/C と比較すると、Ru-Ir/C-20 の SA は Pt/C の約 2 倍高く、さらに Pt-Ru/C と同等であった。最近の報告で、Pt-Ru/C は Pt/C よりも約 2 倍高い HOR 活性を示し、さらに、Pt-Ru/C をアルカリ形燃料電池アノード触媒に用いることでプロトン交換膜形燃料電池と同等の出力が得られている[9]。本研究でも、Pt-Ru/C と Ru-Ir/C が同等の HOR 活性を示したことから、Ru-Ir 合金触媒はアノード触媒として非常に有望である。

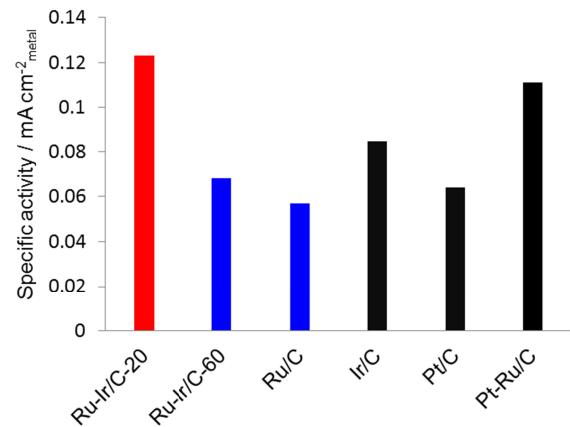


Fig. 3. The specific activities (SAs) of Ru-Ir/C-20, Ru-Ir/C-60, Ru/C, Ir/C, Pt/C, and Pt-Ru/C. The SAs of the bimetal catalysts were calculated using the total metal surface area of the two metals.

HOR 活性が高い Ru-Ir/C と Pt-Ru/C においては水素のアンダーポテンシャル析出(H_{UPD})の電位が低くなっていた。Ru-Ir 合金化によって M-H 結合エネルギーが小さくなり、Pt-Ru/C に匹敵する HOR 活性が得られたと結論した。

<引用文献>

- [1] Varcoe et al., J. Phys.Chem.B, 110, 21041 (2006).
- [2] Lima et al., Electrochem. Acta., 52, 3732 (2007).

- [3] Ohyama et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 8016 (2013); J. Power Sources, 225, 311-315 (2013).
- [4] Ohyama et al., J. Power Sour., 245, 998 (2014).
- [5] Schuhmann et al., J. Phys. Soc. Jpn., 521 (1954).
- [6] Singh et al., J. Phys. Chem. C, 116, 10656 (2012); Han et al., J. Power. Sour. 193, 885 (2009); Lu et al., J. Power Sour. 197, 107 (2012).
- [7] J. Ohyama, et al. Catal. Lett. 2015, 146, 22.
- [8] Shao et al., Nano Lett. 11, 3714 (2011).
- [9] Wang, et al., Energ. Environ. Sci. 8, 177 (2015).

5 . 主な発表論文等

[雑誌・論文](計 1 件)

J. Ohyama, Y. Okata, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, Investigation of Size Effect of Ag Nanoparticles on Oxygen Reduction Reaction Using Ag/Co/C Catalysts Prepared by Galvanic Deposition Method, Catal. Lett., 査読有り, 146, (2016) 22-27. DOI: 10.1007/s10562-015-1658-5.

[学会発表](計 10 件)

野々山唯史・大山順也・薩摩篤, ニッケル酸化物の構造による酸素還元反応活性の変化, 石油学会第 63 回研究発表会, タワーホール船堀, ポスター, 2014/5/28.

野々山唯史・大山順也・渡部憲幸・薩摩篤, ニッケル酸化物の組成による酸素還元反応活性の変化, 第 21 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, ポスター, 2014/5/29-30.

王 印仲・大山 順也・薩摩 篤, 岩塩型 Co-Mn 複合酸化物のアルカリ条件下での高い酸素還元反応活性, 第 21 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, ポスター, 2014/5/29-30.

大山 順也・内藤 大士・佐藤 拓馬・山本 悠太・荒井 重勇・薩摩 篤, アルカリ交換膜形燃料電池アノード電極用 Ru ナノ粒子触媒, 第 21 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, ポスター, 2014/5/29-30.

大山順也・熊田大起・内藤大士・薩摩篤, Ru パ

イメタルナノ粒子を用いたアルカリ条件下での電気化学的水素酸化反応, 石油学会 第 58 回年会, 第 64 回研究発表, タワーホール船堀, 口頭, 2015/5/26-27.

熊田大起・大山順也・薩摩篤, 種々の Ru バイメタル触媒を用いたアルカリ条件下での電気化学的水素酸化反応, 第 36 回触媒学会若手会,伊香保温泉, ポスター, 2015/8/5-7.

熊田大起・大山順也・薩摩篤, Ru-Ir 触媒を用いたアルカリ条件下での電気化学的水素酸化反応, 第 116 回触媒討論会,三重大学, 口頭, 2015/9/16-18.

野々山唯史・渡部憲幸・大山順也・薩摩篤, NiO/C カソード触媒のアルカリ溶液中における酸素還元反応活性, 第 25 回キャラクタリゼーション講習会, 名古屋工業大学, ポスター, 2015/11/13.

熊田大起・大山順也・薩摩篤, アルカリ条件下での電気化学的水素酸化反応における Ru-Ir 合金触媒の組成の効果, 第 25 回キャラクタリゼーション講習会,名古屋工業大学, ポスター, 2015/11/13

野々山唯史・渡部憲幸・大山順也・薩摩篤, 担持ニッケン酸化物カソード触媒のアルカリ溶液中における酸素還元反応活性, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会,三重大学, 口頭, 2015/11/7-8.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

薩摩 篤 (SATSUMA, Atsushi)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 00215758

(2)研究分担者

大山 順也 (OHYAMA, Junya)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 50611597