

令和3年2月1日

報道機関 各位

東北大学大学院環境科学研究科

第3元素添加による燃料電池用触媒の性能向上 — 燃料電池自動車用高性能触媒のための原子レベル開発設計指針 —

【発表のポイント】

- 燃料電池用コアシェル触媒に対する第3元素添加効果の解明
- 白金パラジウムコアシェル触媒の触媒活性・耐久性がイリジウム添加により大幅向上
- 燃料電池自動車用高性能触媒の開発指針を原子レベルで提示

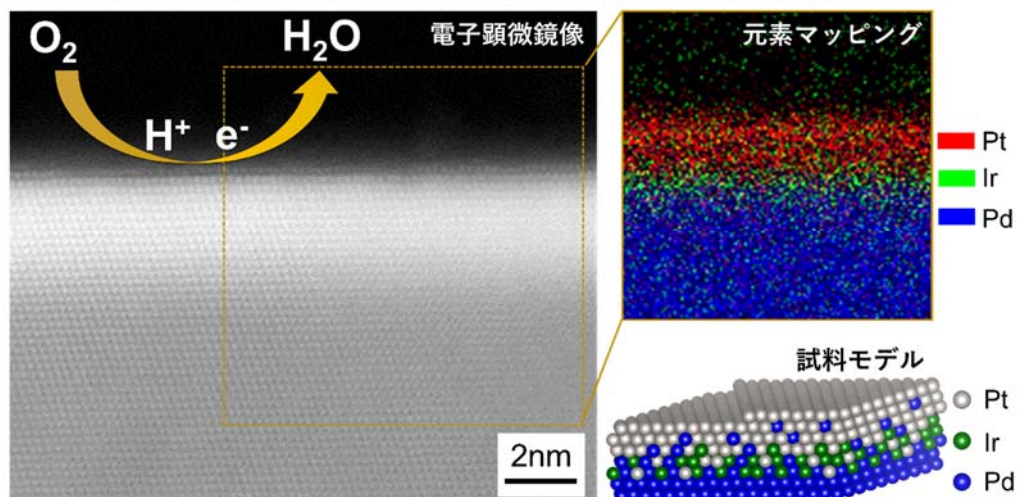
【概要】

燃料電池用触媒として、パラジウムなどのコア粒子を数原子層の白金シェルで被覆したコアシェルナノ粒子触媒が注目されています。コアシェル触媒の耐久性を改善する方法として第3元素添加の有効性が報告されていますが、ナノ粒子のどの位置に第3元素を配置するのが最も効果的かは明らかになっていませんでした。

東北大学大学院環境科学研究科環境材料表面科学分野の研究グループは、白金パラジウムコアシェル触媒に対してイリジウムを第3元素として添加した場合のナノ粒子に対する配置位置(サイト)が触媒特性に及ぼす影響を原子レベルで調査し、イリジウム原子の配置位置(コアシェル界面、シェル表面)ごとに触媒特性向上への効果を原子レベルで解明しました。この研究成果は、燃料電池自動車用高性能コアシェル触媒の新たな開発設計指針を原子レベルで提示したものであり、新規触媒開発に寄与すると期待されます。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」における「相互拡散バリアとなる中間層の開発」の一環として行われ、米国化学会が発行する「ACS Catalysis」誌で米国時間1月15日に公開されました。

本研究で作製したIr添加Pt/Pdコアシェルモデル触媒



【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学大学院環境科学研究科

教授 和田山智正(わだやま としまさ)

電話:022-795-7319

E-mail:wadayamt@material.tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学大学院環境科学研究科 情報広報室

助手 物部朋子

電話:022-752-2241

E-mail:tomoko.monobe.d4@tohoku.ac.jp

【研究の背景】

燃料電池自動車(FCV)の動力源や定置用電源などの応用に向けて固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発が我が国を挙げて進められています。PEFCでは、正極で酸素還元反応(ORR)^{注1}が進行しますが、その反応速度はきわめて遅く、触媒として希少かつ高価な白金(Pt)を多量に必要とします。現在、白金使用量削減へ向け、パラジウム(Pd)などのコア粒子を数原子層厚の白金シェルで被覆したコアシェル触媒^{注2}が注目されています。コアシェル触媒は白金使用量の削減とともに、単味のPtに対し高い触媒活性を示すことを特長としますが、燃料電池発電環境における耐久性(ナノ粒子構造の安定性)に課題がありました。コアシェル触媒の耐久性を改善する方法の1つとして、モリブデン(Mo)やイリジウム(Ir)などの第3元素を触媒に微量添加することが有効であると報告されましたが、コアシェル触媒粒子のどの位置(サイト)に第3元素を配置することが効果的か、その触媒特性向上メカニズムは原子レベルで解明されていませんでした。

【研究内容と成果】

当研究グループでは、超高真空(10^{-8} Pa以下の圧力をもつ空間)という極めて清浄な環境下で触媒表面構造が原子レベルで制御されたモデル触媒を作製し、その燃料電池触媒特性を評価する実験手法を独自開発しており、これまで触媒表面の原子構造が及ぼす特性への影響を明らかにしてきました。本研究では、電子ビーム蒸着法^{注3}とアークプラズマ蒸着法^{注4}という2種類の真空蒸着法を組み合わせ、Pt/Pdコアシェル(図1(a))、Ir表面配置Pt/Pdコアシェル(図1(b))、Ir界面配置Pt/Pdコアシェル(図1(c))の3種類の触媒構造モデルを超高真空中で作製し、Irの添加が触媒特性へ及ぼす影響を原子レベルで調査し、その特性向上メカニズムを明らかにしました。

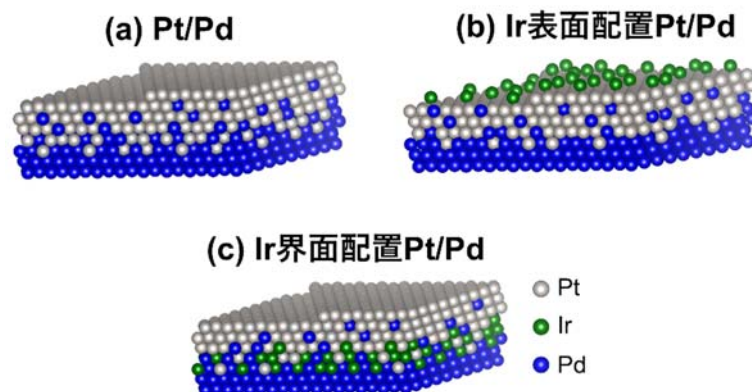


図1 本研究で作製したコアシェルモデル触媒の剛球体モデル図。Pd単結晶基板に4原子層のPtを堆積した試料(a)をベースとし、表面にIrを10分の1原子層堆積した試料(b)とPt/Pd界面にIrを1原子層堆積した試料(c)の3種類の触媒特性を比較した。

燃料電池の動作環境を模擬した加速劣化試験(電位サイクル)を行ったところ、Irを添加しない場合(図2下:黒線)はサイクル途中までは触媒活性が上昇するものの、それ以降はサイクル数が増加するにつれ急激に活性が低下し、最終的には純粋な白金と同程度になりました。一方、Irを表面に添加した場合(図2下:青線)、触媒活性の低下がほとんどありませんでした。更に、Irをコアシェル界面に添加した試料(図2下:赤線)は今回測定した3試料の中で最も高い触媒活性を維持しました。

走査型透過電子顕微鏡法による試料断面構造観察とX線光電子分光法による表面化学状態分析の結果から、以下のことが示唆されました。

- ・ 電位サイクル途中の活性上昇は、初期状態でPtシェル中に僅かに存在していたPdが溶出しPt濃度の高いシェルができたことによる(図2左上)
- ・ コアシェル界面へのIr添加により、IrとPt間での電子的相互作用が起こり、触媒活性が向上する
- ・ 触媒表面に存在するIrが電位サイクル中にIr酸化物になり、Ptシェル層を安定化させるピン留め効果が働き、触媒耐久性が向上した(図2右上)

以上の結果は、Pt/Pd コアシェル触媒へのIr添加、特にコアシェル界面への添加が自動車用燃料電池触媒の活性・耐久性の両者を大幅に向上させる点からきわめて効果があることを示しています。

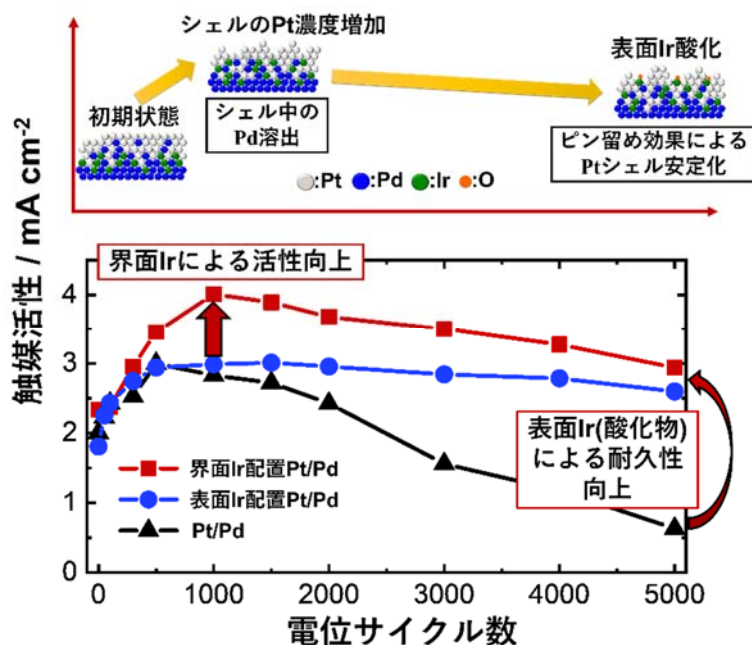


図2 コアシェルモデル触媒の加速劣化試験中における界面Ir配置Pt/Pd試料の活性・耐久性向上イメージと触媒活性(酸素還元反応活性)の推移。

【成果の意義と今後の展開】

本研究は、燃料電池コアシェル触媒の第 3 元素添加による触媒特性向上メカニズムを原子レベルで解明した初めての成果です。コアシェル触媒の耐久性向上に有望な元素はイリジウムの他にも、モリブデンやチタンなどがあります。また、第 3 元素添加は今回用いた白金パラジウムコアシェル触媒に限らず白金ニッケルや白金コバルトなどの燃料電池合金触媒へも応用することが可能で、有効な手法です。今後、本研究成果を活かし、さらに触媒の原子・ナノ構造を精緻に制御することにより、高性能の自動車用燃料電池触媒開発が加速されると期待されます。

【掲載論文】

タイトル: Oxygen Reduction Reaction of Third Element-Modified Pt/Pd(111):
Effect of Atomically Controlled Ir Locations on the Activity and
Durability

著 者: Keisuke Kusunoki, Daisuke Kudo, Kenta Hayashi, Yoshihiro Chida,
Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama

掲載誌: ACS Catalysis, DOI: 10.1021/acscatal.0c04054

【用語説明】

注 1. 酸素還元反応 (ORR; Oxygen Reduction Reaction): 固体高分子形燃料電池 (PEFC) の正極で進行する化学反応。 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応式で表される。負極で起こる水素酸化反応に対し反応速度が著しく遅く PEFC 全体の律速段階であり、負極に対し多量の白金を触媒として必要とする。

注 2. コアシェル触媒: パラジウムや金などのナノ粒子をコアとし、数原子層の白金シェルで被覆したナノ粒子触媒。触媒反応は材料最表面原子層上で起こるため、白金を粒子表面近くのみ配置したコアシェル構造は白金を有効利用できる構造となる。

注 3. 電子ビーム蒸着法: タングステンフィラメントなどの電子源から放出された熱電子を磁場で偏向させ、ルツボに入れられた蒸着材料に照射し加熱昇華させて所定の基板上に金属などを蒸着する方法。本研究では白金の堆積に使用。

注 4. アークプラズマ蒸着法: 所定の材料をカソードとし、周縁に配置したアノード管との間で真空放電しアークプラズマを発生させることによりカソード材料を所定の基板上に蒸着する方法。本研究ではイリジウムの堆積に使用。