

Doshisha University, Kyoto, Japan

燃料電池用触媒の研究開発動向と課題

同志社大学
大門 英夫, 稲葉 稔



1. 緒言

2. コア/シェル触媒の特徴

2.1 単結晶下地層上に設けたPt単原子層の酸素還元反応(ORR)活性

2.2 PtのdバンドセンターとORR活性

2.3 ナノ粒子コアに設けたPt単原子層のORR活性と耐久性

2.4 Auコア/Ptシェル触媒の耐久性

3. まとめ



燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明

次世代自動車である燃料電池自動車(FCV)の2015年国内市場導入と
水素供給インフラ整備に向け、下記13社が共同声明

トヨタ自動車株式会社、日産自動車株式会社、本田技研工業株式会社、JX日鉱日石エネルギー株式会社
出光興産株式会社、岩谷産業株式会社、大阪ガス株式会社、コスモ石油株式会社、西部ガス株式会社
昭和シェル石油株式会社、大陽日酸株式会社、東京ガス株式会社、東邦ガス株式会社



- ◆FCVの価格
⇒500万円?
- ◆水素ステーション建設費
⇒2億円?

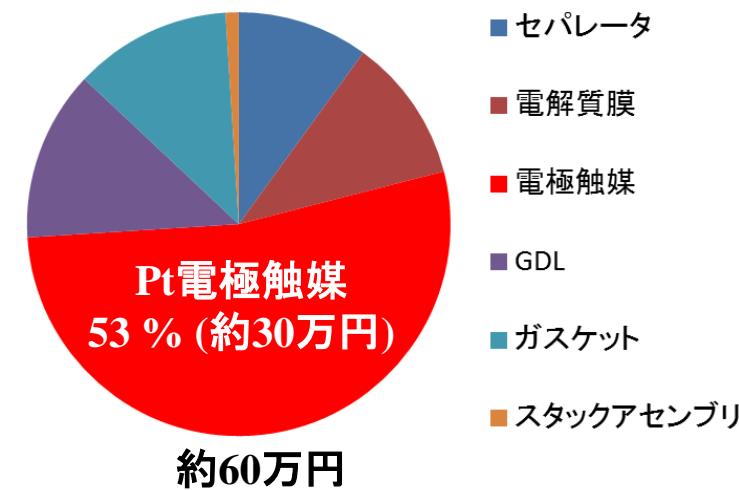
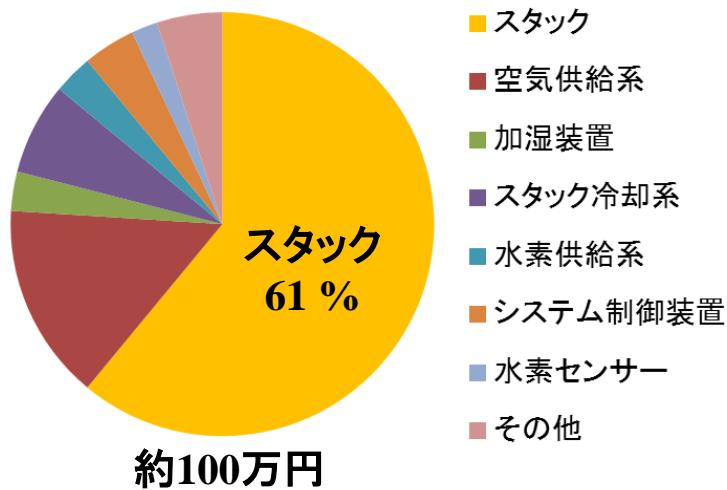
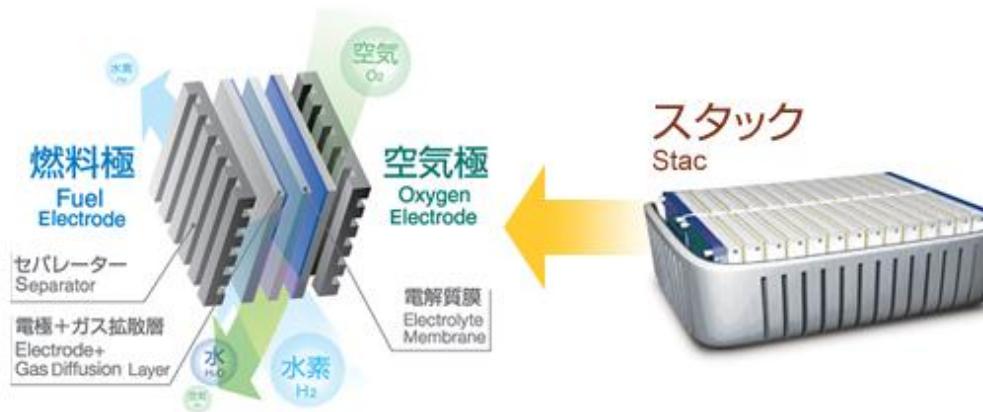


図 現状技術ベースで量産効果(量産50万台/年)を見込んだFC用PEFCコスト

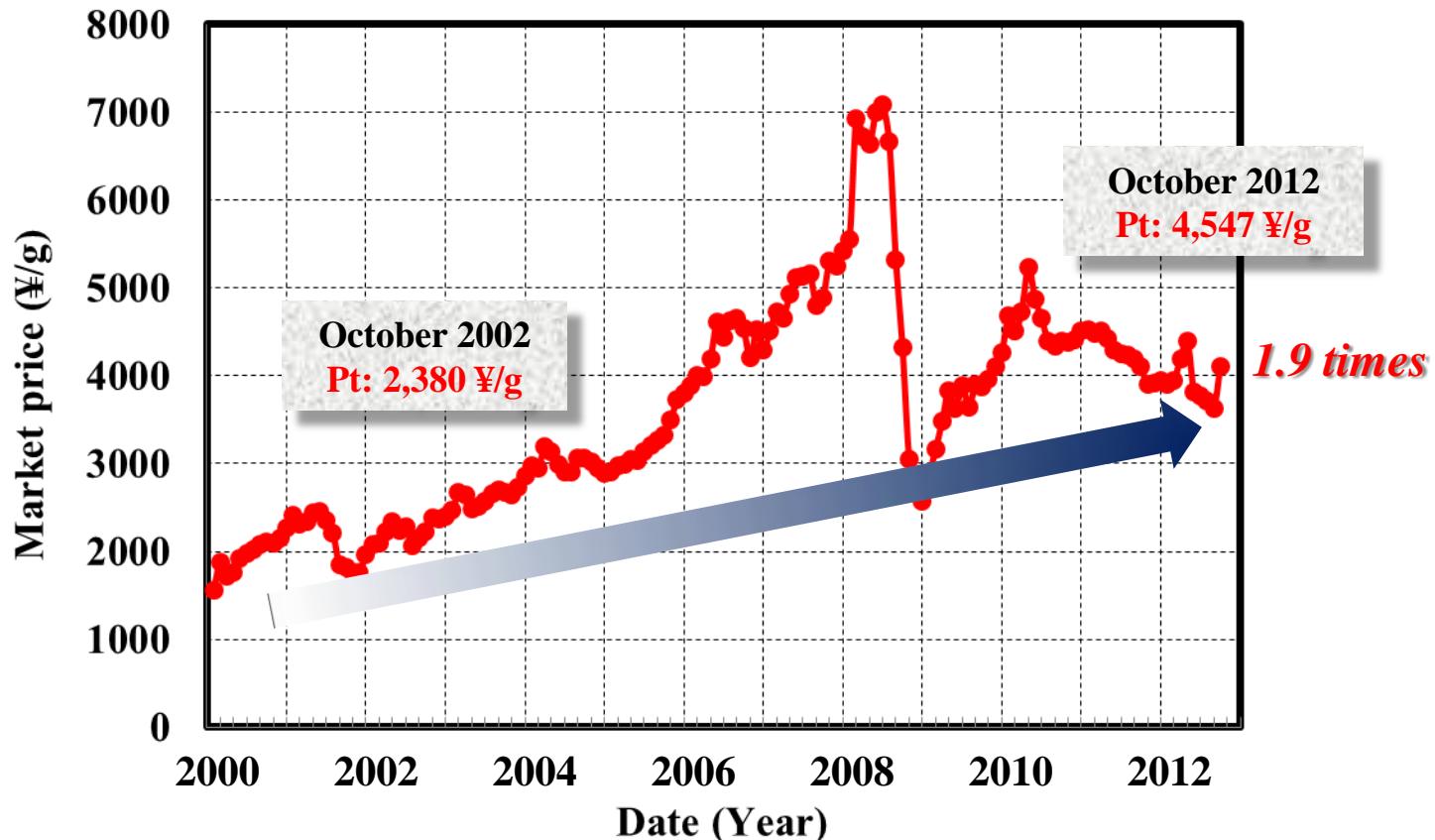


Fig. Change in market price of Pt and Au.

☆Decrease of Pt usage amount in PEFCs



固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発

学校法人同志社 同志社大学
国立大学法人 千葉大学
公立大学法人 大阪府立大学
国立大学法人 京都大学
株式会社 豊田中央研究所
国立大学法人 東北大学
国立大学法人 信州大学
東芝燃料電池システム 株式会社
国立大学法人 九州大学
株式会社 東レリサーチセンター
日産自動車 株式会社
アイシン精機 株式会社
石福金属興業株式会社

(13の产学研機関)



現状のPEFC出力⇒1 kW/g-Pt

Pt市場価格 (Oct. 12, 2012): 4,547 ¥/g

出力100 kWのFCV⇒Pt使用量100 g/台⇒¥454,700/台



Pt/C触媒⇒¥1,000,000/台

☆低Pt化技術PJの目標 (2015~2020年)

- ・FCVのPEFCとしてPt使用量≤0.1 g/kW以下 (質量活性≥10倍)
- ・耐久性≥5,000時間作動, 起動停止≥6万回

以上を見通す電極触媒を開発する.



酸素還元反応(ORR)活性高いカソード触媒の開発

Doshisha University

Kyoto, Japan

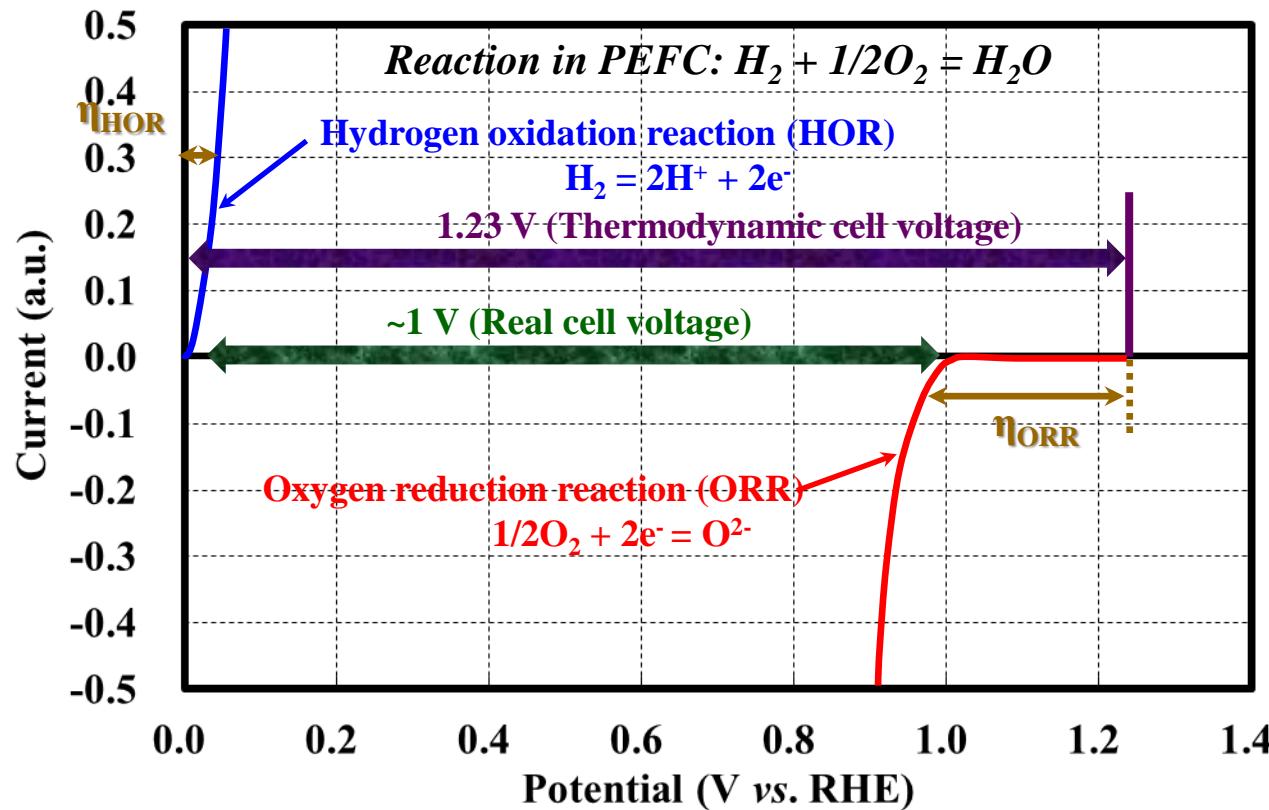


Fig. Polarization curves of HOR and ORR.

◆ $\eta_{ORR} \gg \eta_{HOR}$

★ Improvement of cathode catalyst with high ORR activity



何故、コアシェル触媒？

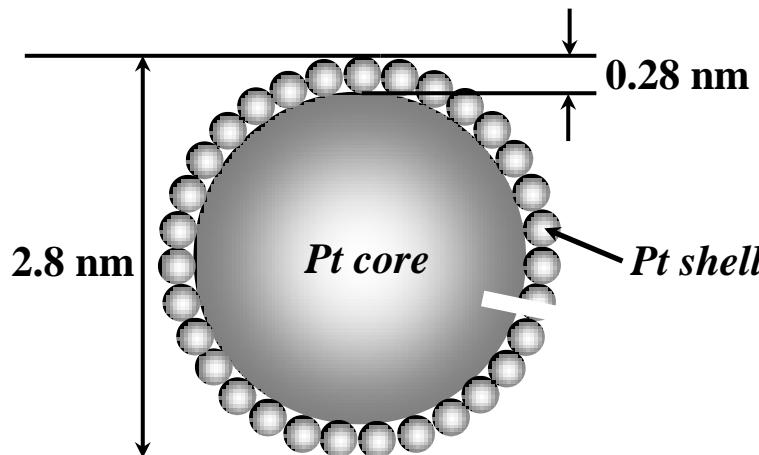


Fig. Cartoon of $\text{Pt}_{2.8 \text{ nm}}/\text{C}$ catalyst.

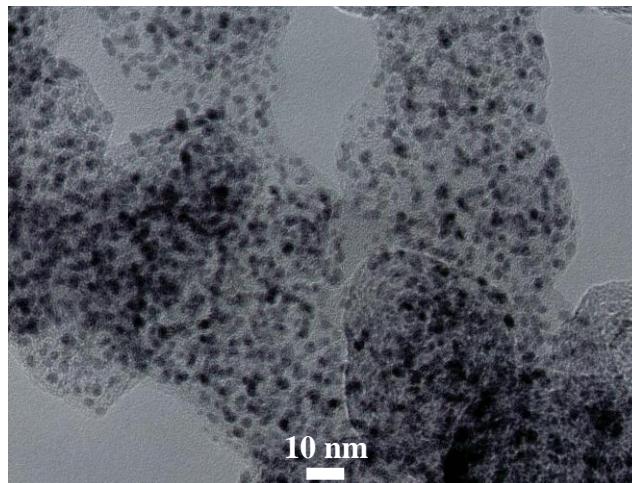


Fig. TEM image of $\text{Pt}_{2.8 \text{ nm}}/\text{C}$ catalyst.

Table Pt atoms in $\text{Pt}_{2.8 \text{ nm}}$ catalyst

$\text{Pt}_{2.8 \text{ nm}}$	Number of Pt atom
Total	761
Shell	369 (49 %)
Core	392 (51 %)

☆Catalytic reaction occurs on surface!

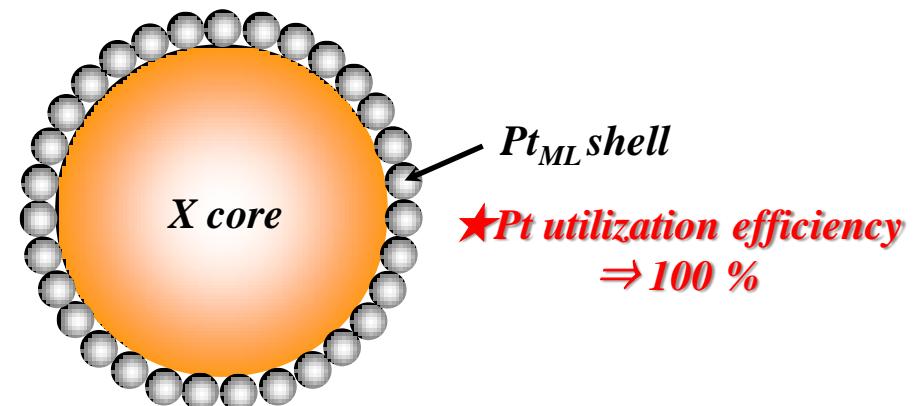
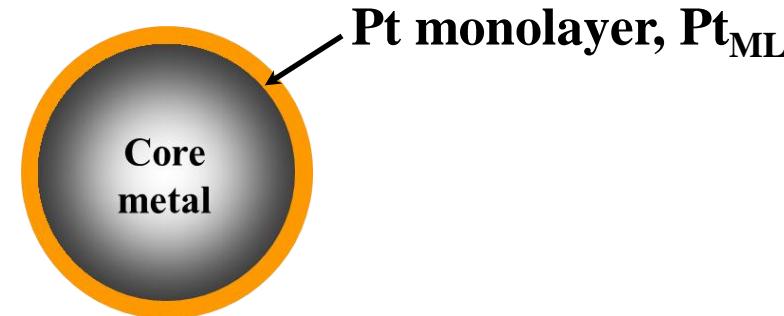


Fig. X core/ Pt_{ML} shell structured catalyst.



◆高いPtの利用率

◆Ptの酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)活性向上

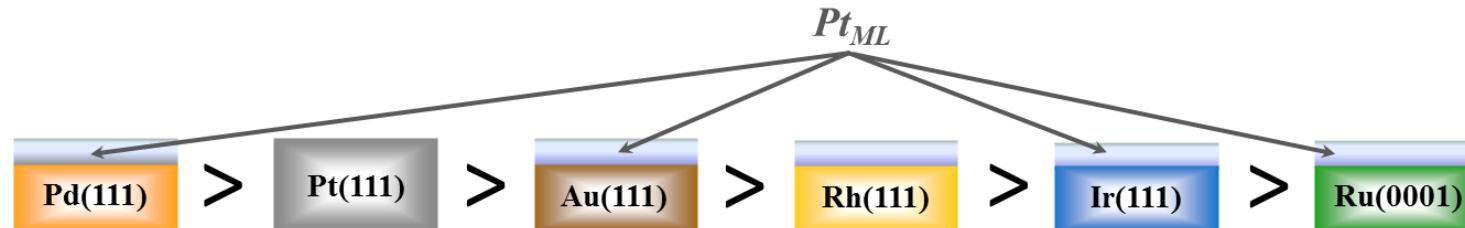


Fig. Order of ORR activity in Pt_{ML}/precious metal single crystal*.

*J. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132 (2005).

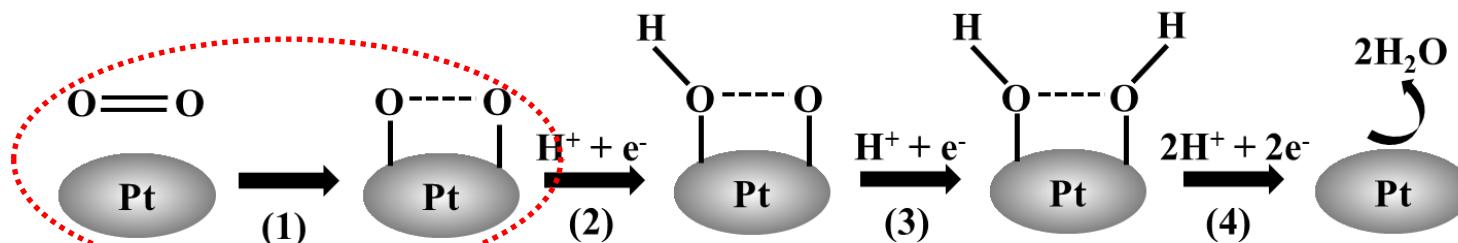


Fig. Elementary oxygen reduction reactions on Pt catalyst.

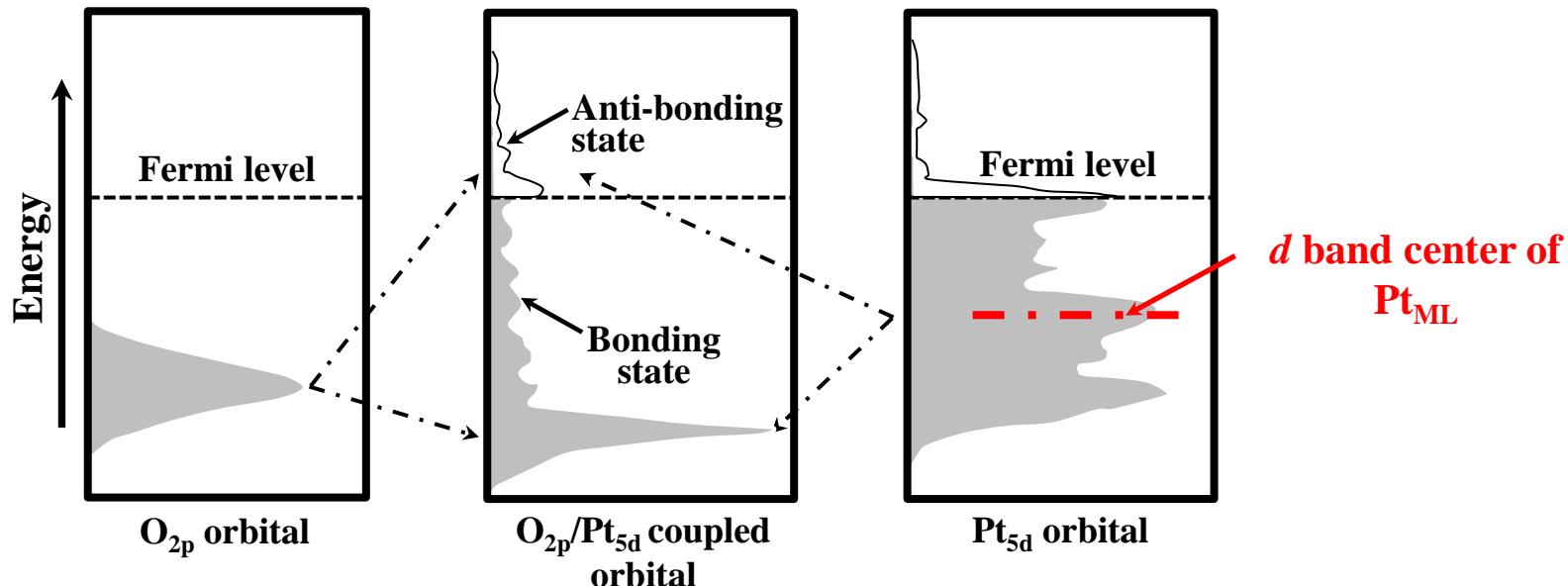


Fig. O_{2p} , Pt_{5d} and their coupled orbitals.*

*V. Stamenkovic et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).

★Pt_{ML}のdバンドセンターにより、酸素との反応性が変化

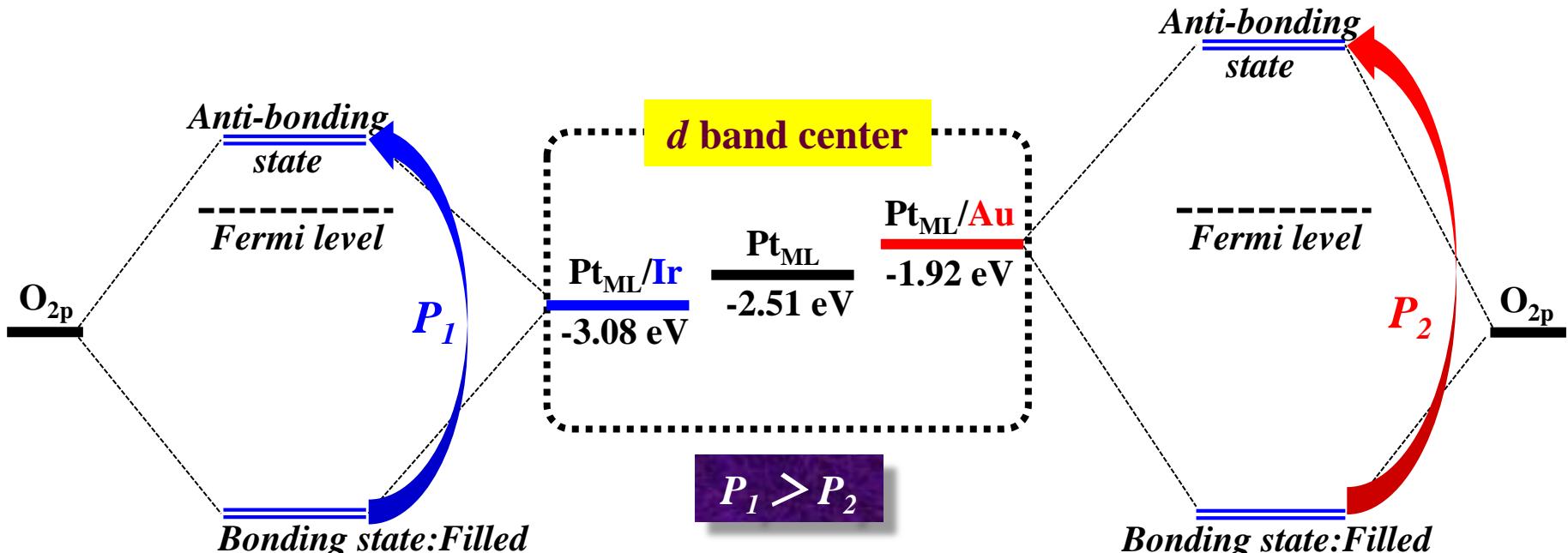
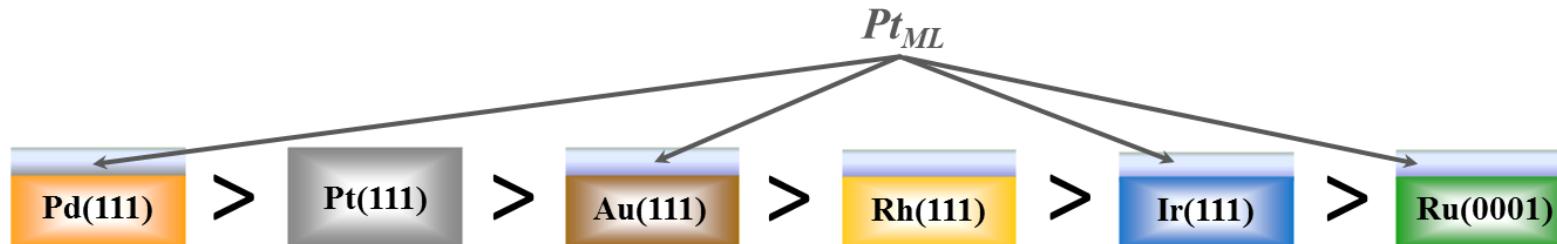
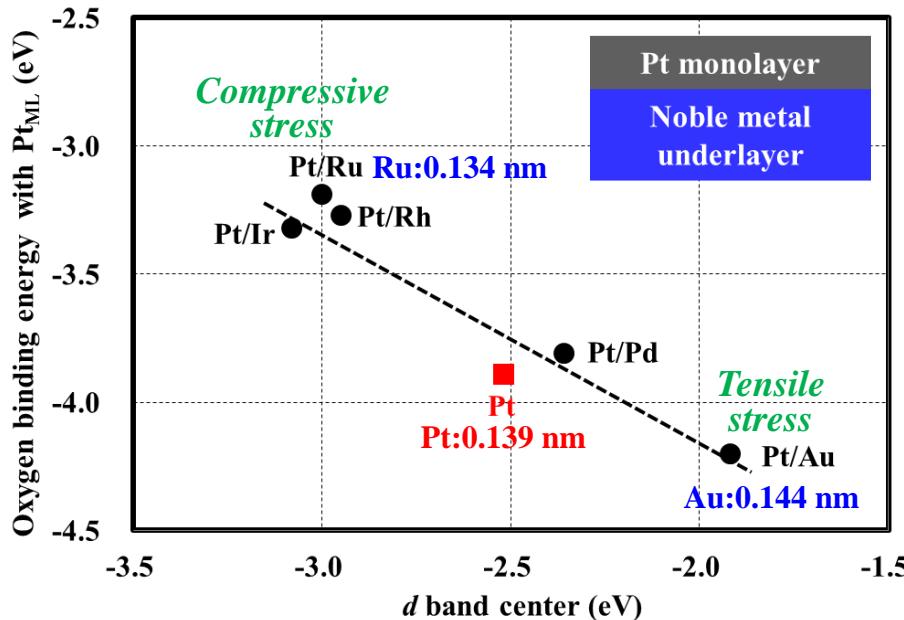
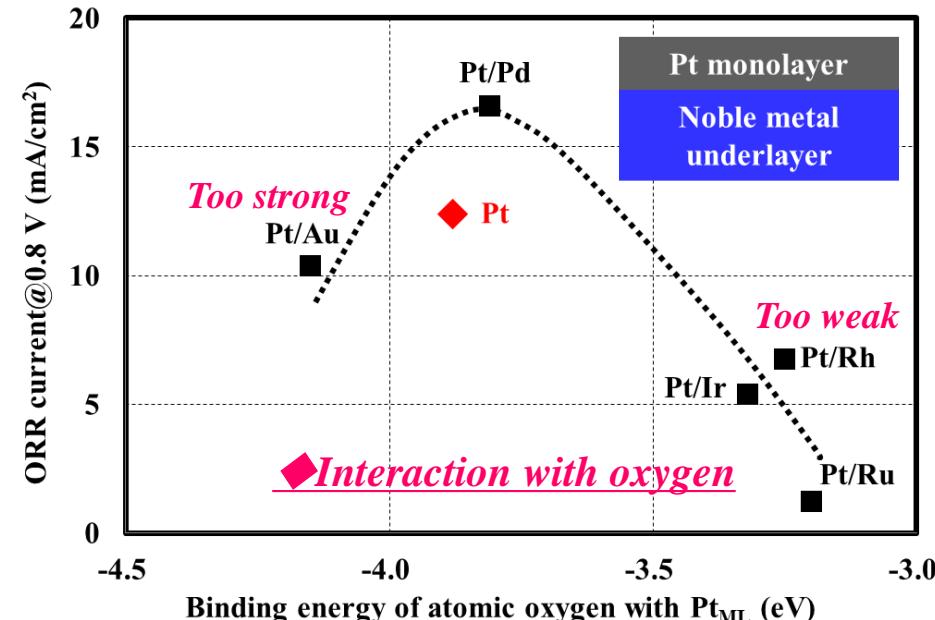


Fig. Change in energy of O_{2p} and Pt_{5d} coupled orbitals.

- ◆ dバンドセンターが低い (Pt_{ML}/Ir) ⇒ Anti-bonding stateへの電子充填が生じやすい
⇒ 解離酸素との結合性低下 (解離吸着 자체が生じにくい)
 - ◆ dバンドセンターが高い (Pt_{ML}/Au) ⇒ Anti-bonding stateへの電子充填が生じにくい
⇒ 解離酸素との結合性増加 (解離酸素種が脱着しにくい)
- ★ORRには、最適なdバンドセンターが存在

Fig. Order of ORR activity in Pt_{ML}/precious metal single crystal*.Fig. Binding energy of atomic oxygen with Pt_{ML} vs. *d* band center*.Fig. ORR activity vs. binding energy of atomic oxygen with Pt_{ML}*.*J. Zhang et al., Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 2132 (2005).



AuコアではPt_{ML}のORR活性は高まらない?

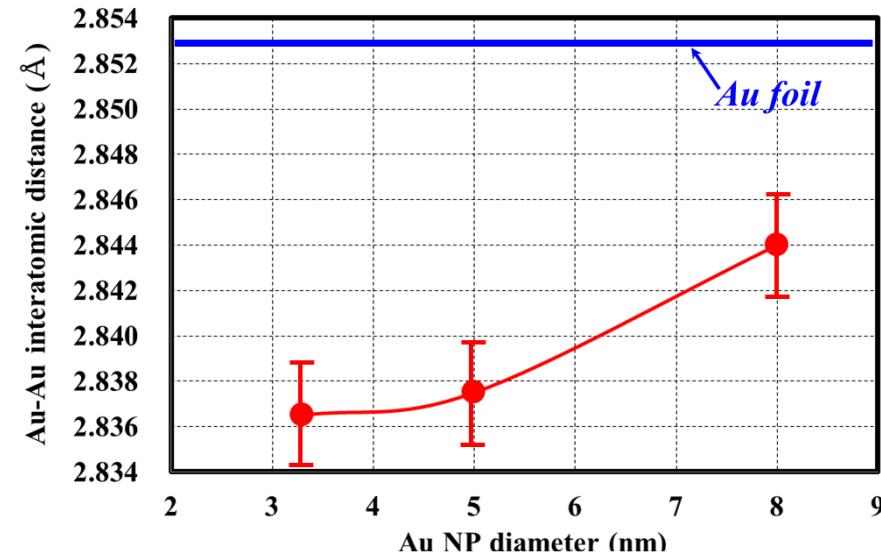
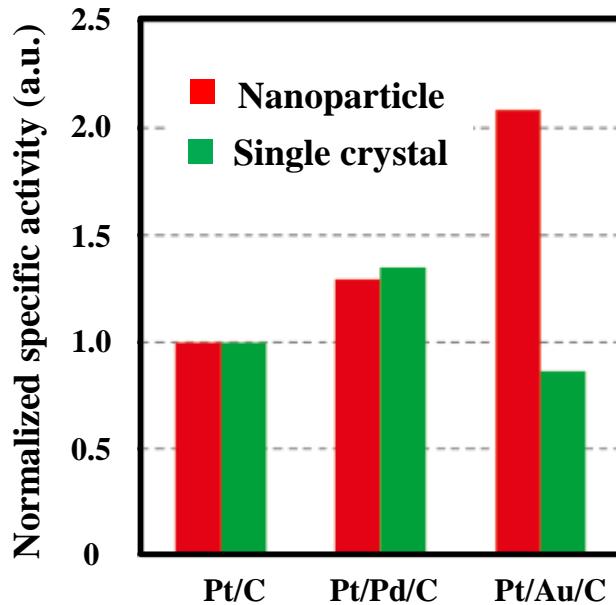


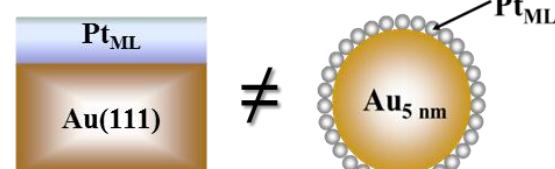
Fig. ORR activity in Pt/C, Pt/Pd/C and Pt/Au/C catalysts*. Fig. Au-Au interatomic distance vs. Au NP diameter.

*M. Shao et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 67 (2011).

◆Au-Au interatomic distance

Au NP < Au single crystal

↓
Stress in Pt_{ML}



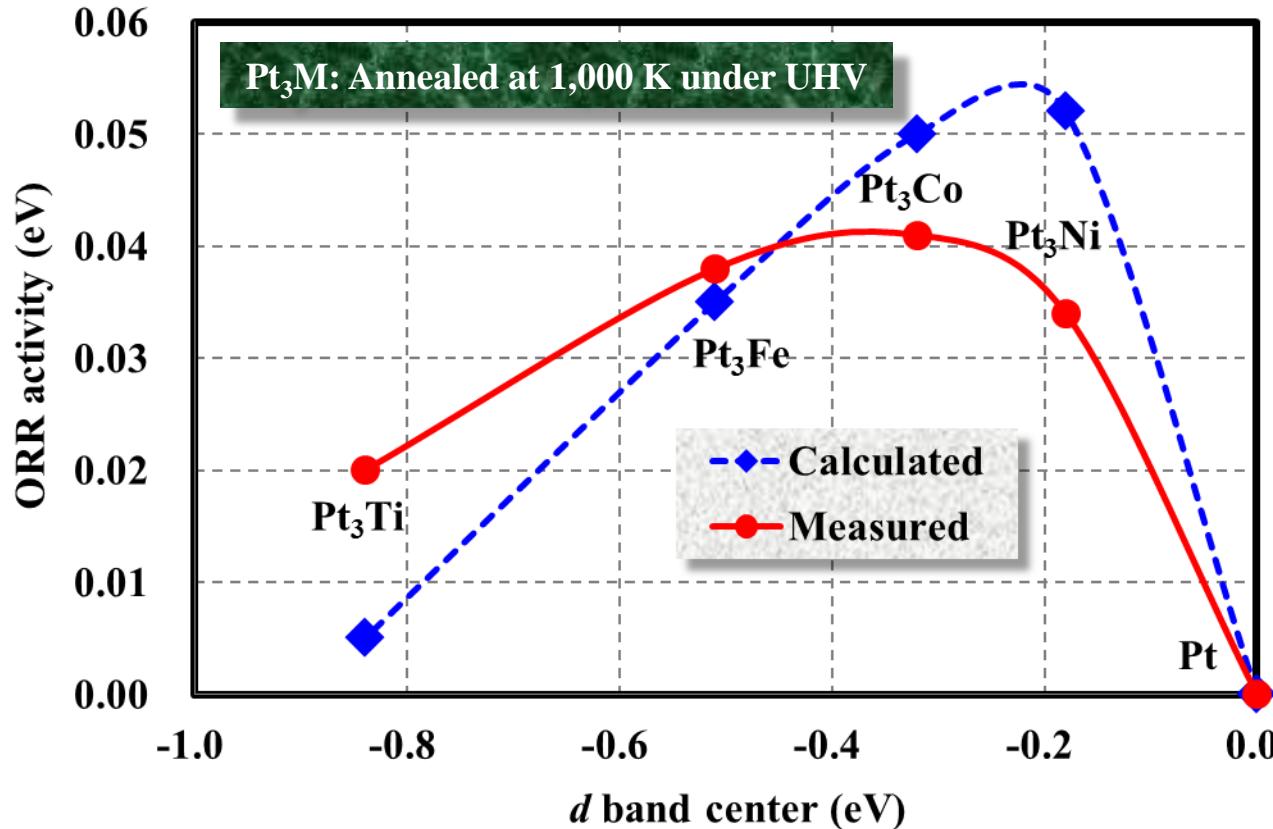


Fig. ORR activity *vs.* *d* band center of Pt skin layers formed on Pt₃M alloys*.

*V. Stamenkovic et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).



■ Cu Under Potential Deposition (Cu-UPD)

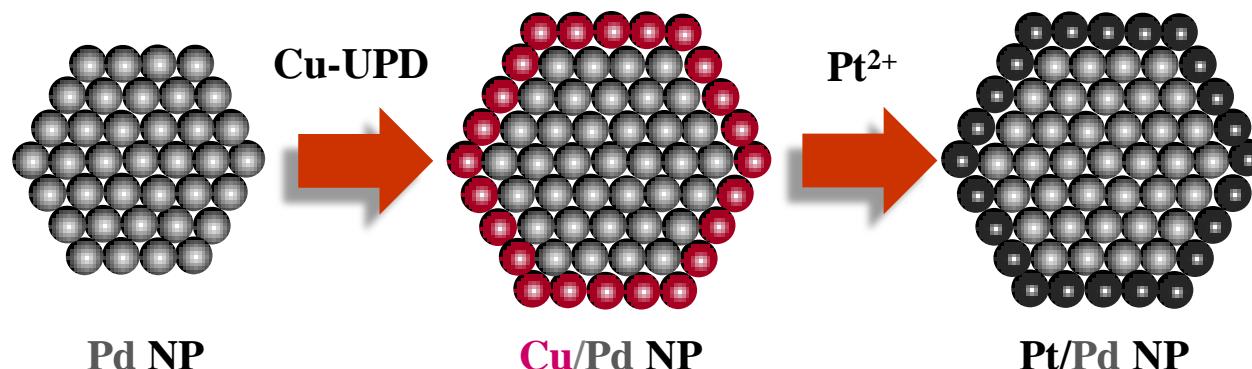
★ Cu²⁺の還元電位: 貴金属原子上 > Cu金属原子上

E (Cu²⁺) 0.29 V on Cu@pH~1, [Cu²⁺]:0.03 mol/l

E (Cu²⁺) 0.30 V on Pd, Pt and Au@pH~1, [Cu²⁺]:0.03 mol/l



pH~1, [Cu²⁺]: 0.03 mol/l 中, Pd/C触媒の電位を0.30 Vに保てば,
Cuのmonolayerが形成される.



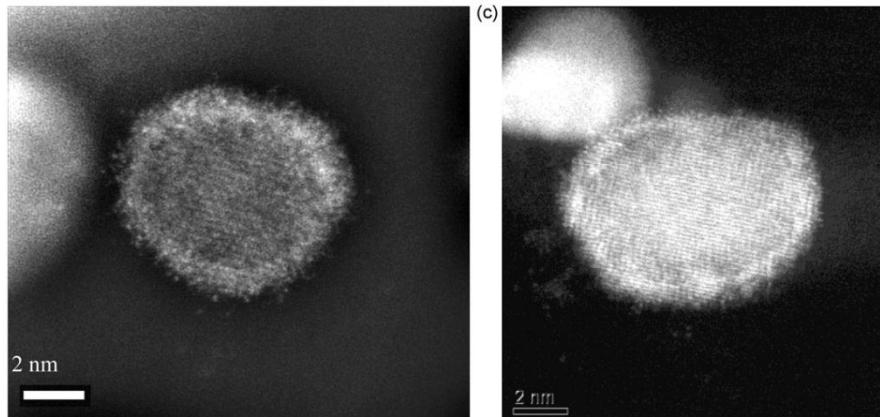


Fig. HAADF images of Pt_{ML}/Pd/C catalyst*.

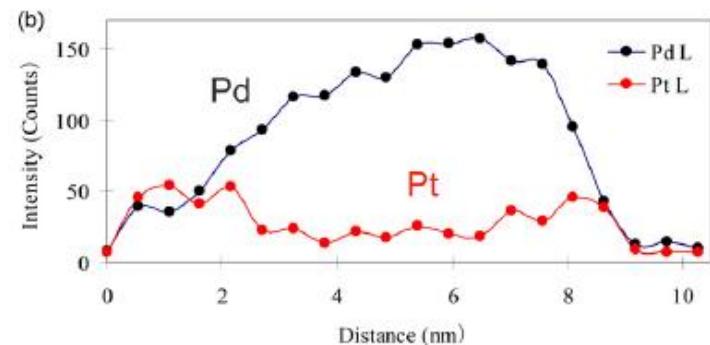
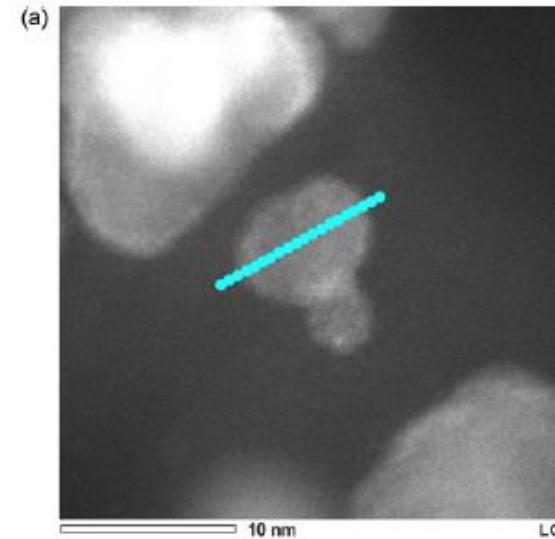


Fig. Line profile analysis of (a) Pt_{ML}/Pd/C NPs
(b) scanning EDS*.

*K. Sasaki et al., *Electrochim. Acta*, **55**, 2645 (2010).

**Table ORR activity of Pt/C and Pt_{ML}/Pd/C catalysts***

Catalyst	ORR mass activity (A/mg-Pt)
Pt/C	0.20
Pt _{ML} /Pd/C	0.57
DOE target (2015)	0.44

*K. Sasaki et al., *Electrochim. Acta*, **55**, 2645 (2010).

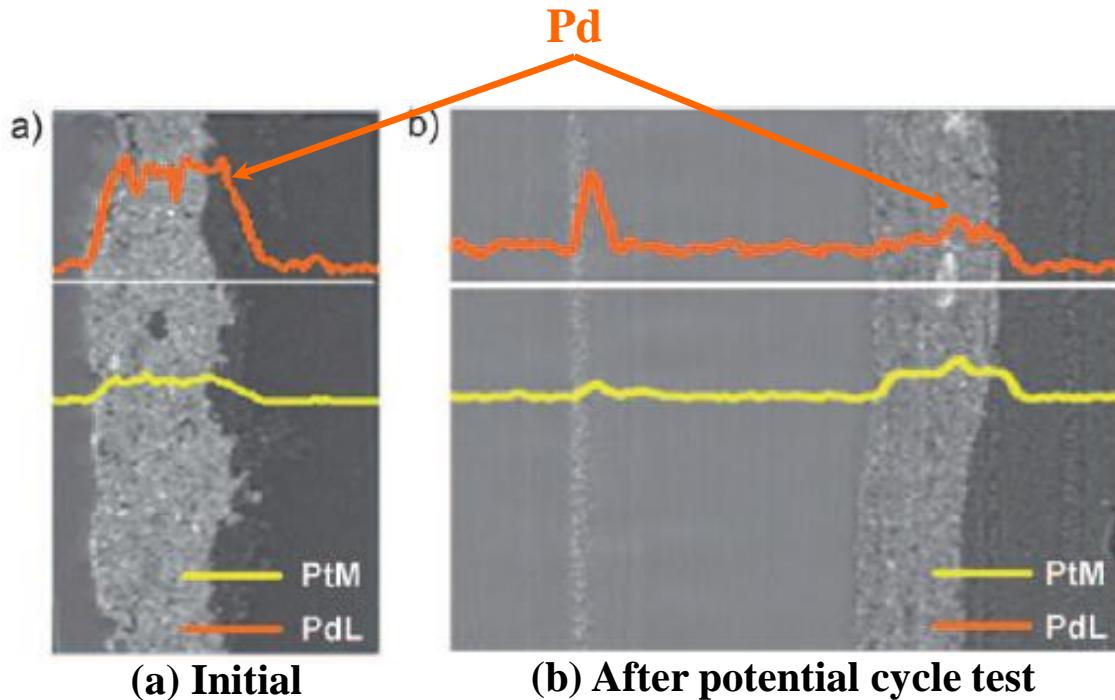


Fig. Cross-sectional analysis of the membrane electrode assembly (MEA)*.

*K. Sasaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8602 (2010).

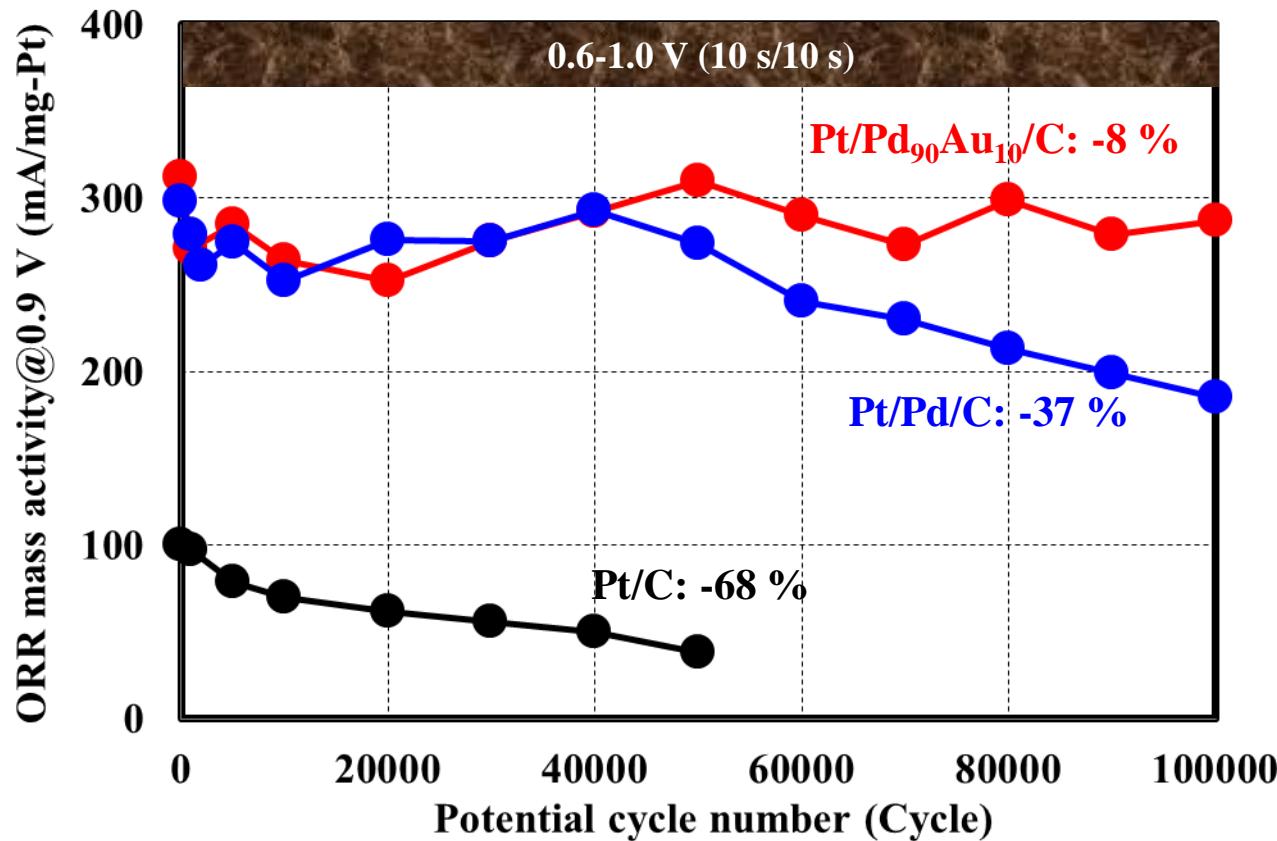


Fig. Durability of Pt/Pd/C and Pt/Pd₉₀Au₁₀/C catalysts*.

*K. Sasaki et al., 220th ECS Meeting, Abstract #1056, Boston (2011).



Al₂O₃担持Au-Pd, Ag-Pd触媒のCO浄化特性*

Doshisha University

Kyoto, Japan

★PdへのAuとAg添加がPdの金属状態維持

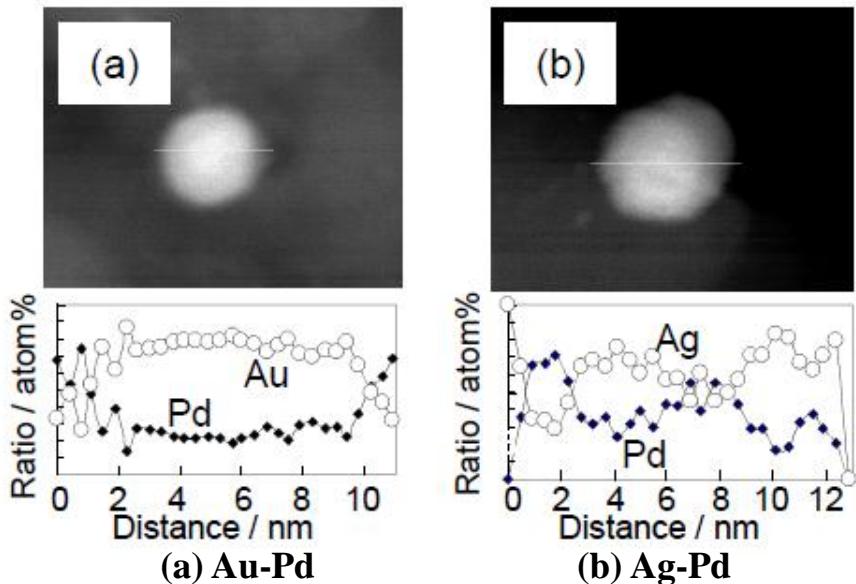


Fig. Al₂O₃担持Au-PdとAg-Pd粒子の
STEM-EDX分析結果

(CO 600 ppm, O₂ 10 vol.%, C₃H₆ 3150 ppm, CO₂ 10 vol.%, NO 200 ppm, H₂O 3 vol.%/N₂ balance)

*永田他, 第110回触媒討論会, 要旨 3E10, 福岡 (2012).

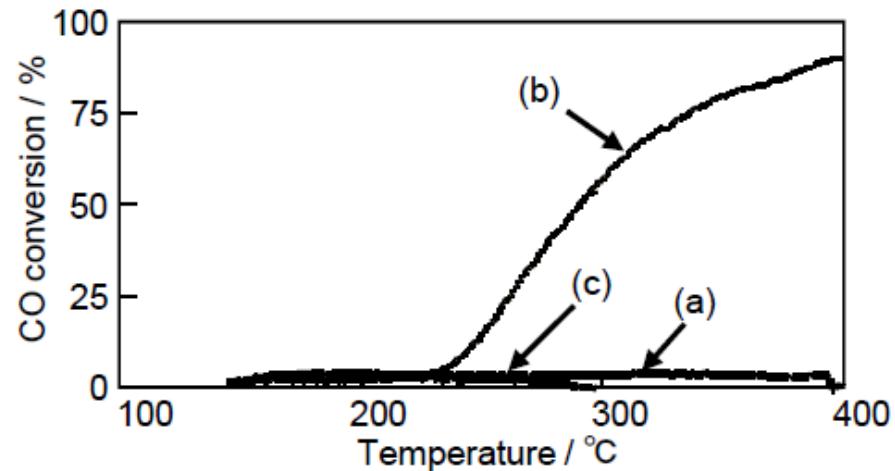


Fig. CO 浄化特性

(a) Au-Pd/ Al₂O₃, (b) Ag-Pd/ Al₂O₃, (c) Pd/ Al₂O₃

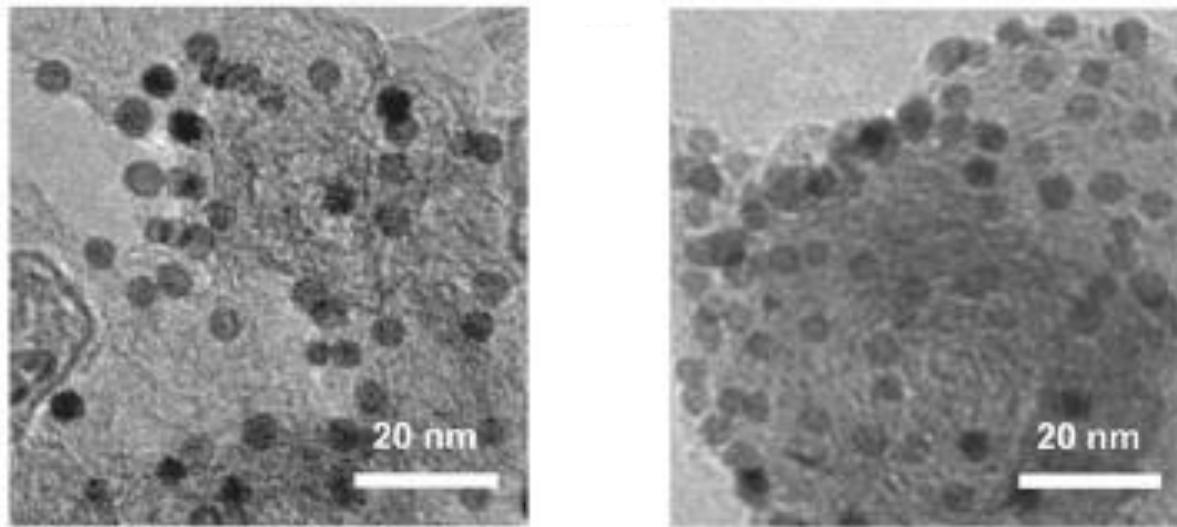


Fig. TEM image of PtNi/C.*

*C. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14396 (2011).

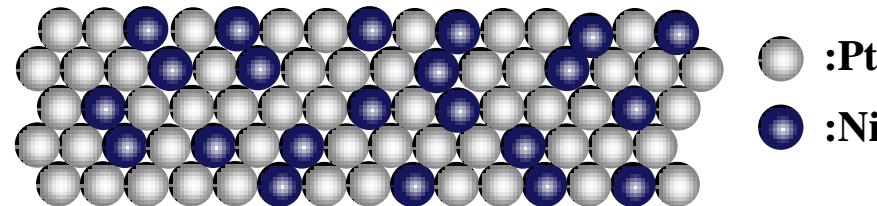


Fig. Cross sectional image of as-synthesized PtNi NP.

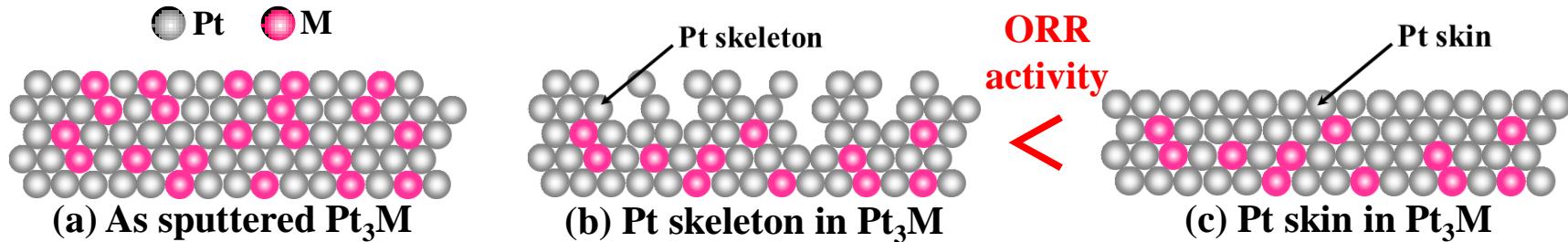


Fig. As sputtered, leached and annealed Pt₃M model catalyst.*

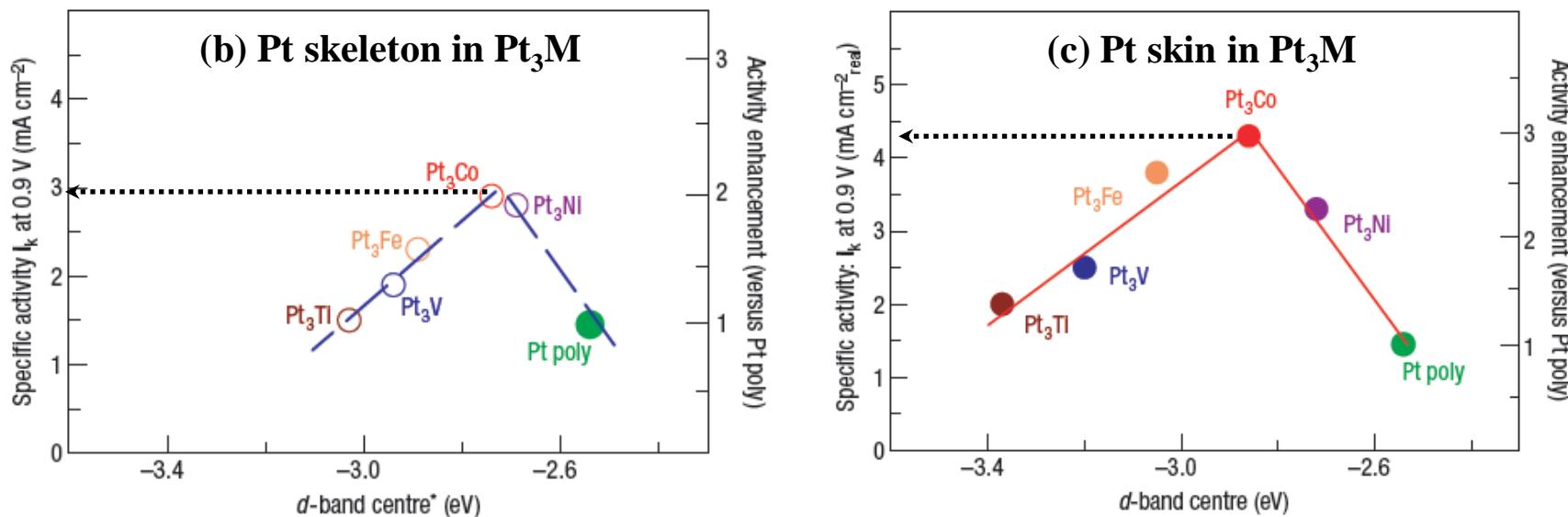


Fig. ORR activity vs. *d* band center of Pt₃M alloy catalysts.*

*V. R. Stamenkovic et al., *Nature Mat.*, **6**, 241 (2007).

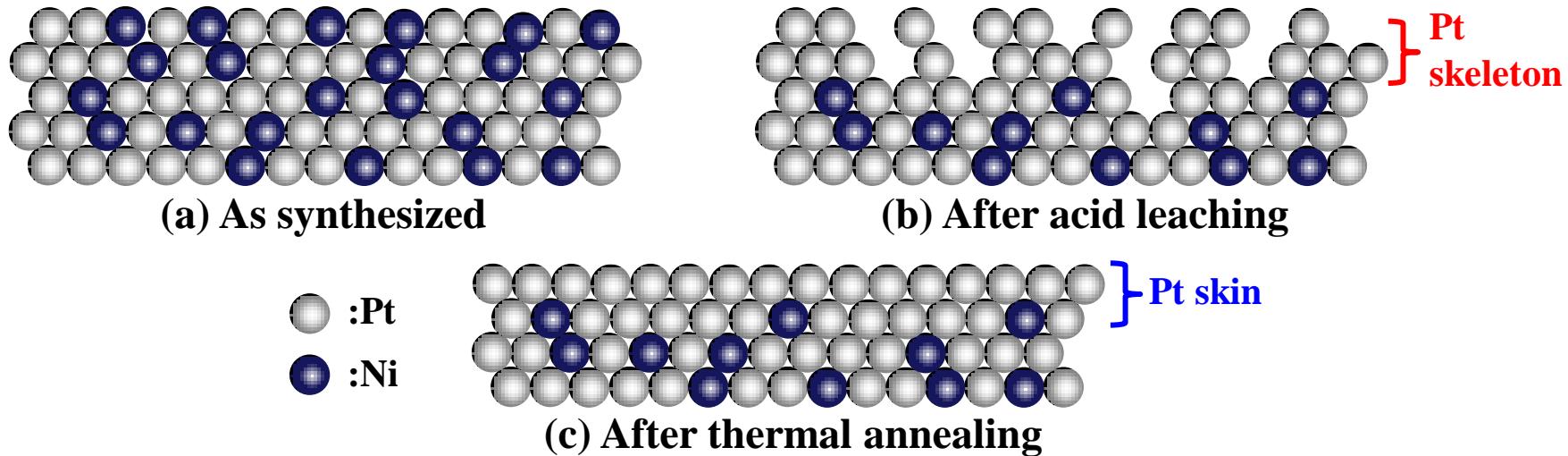


Fig. Change in surface atomic configuration of PtNi*.



*C. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14396 (2011).

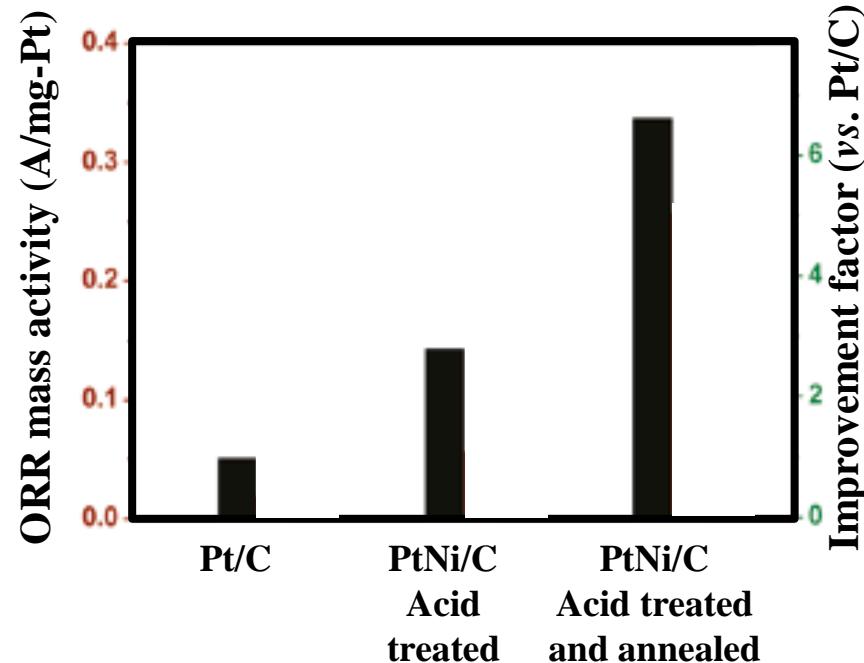
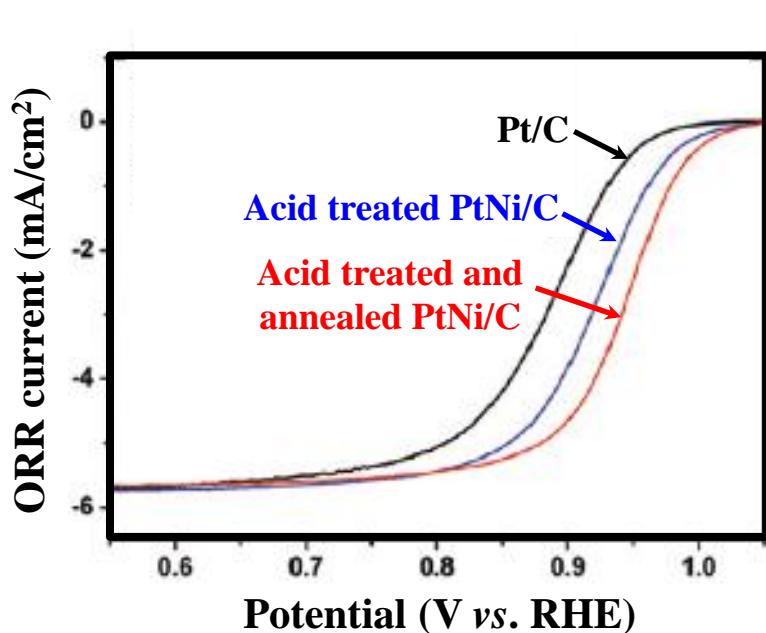


Fig. ORR activity of PtNi/C*.

C. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14396 (2011).

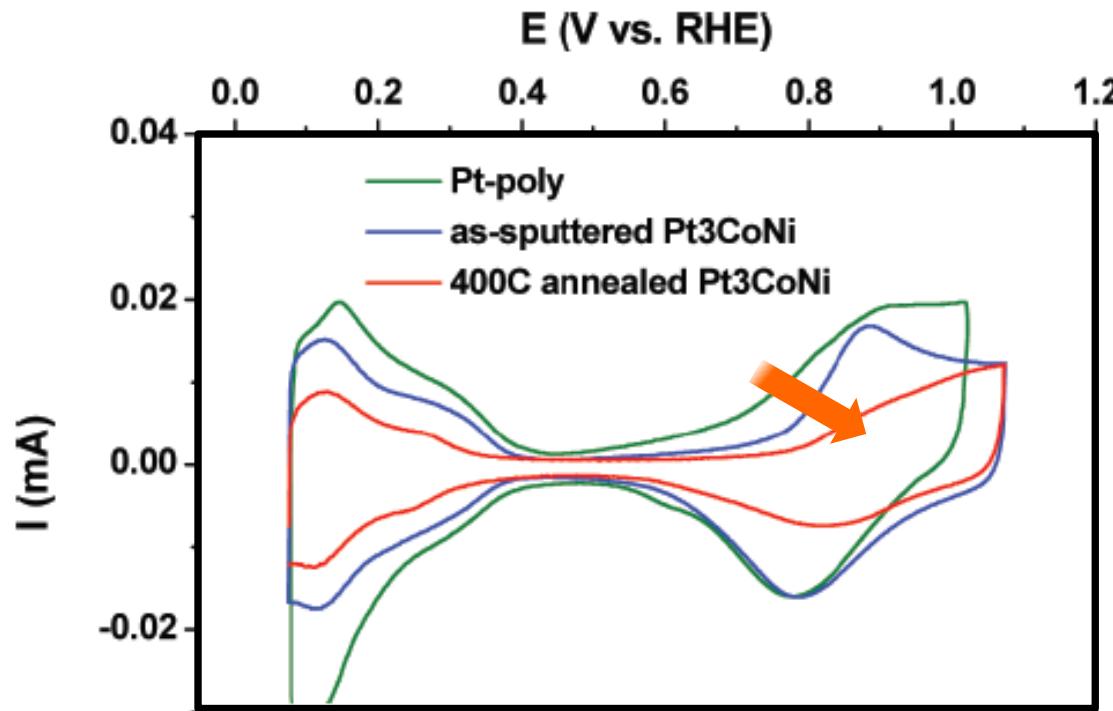


Fig. CVs of Pt₃(CoNi) NPs*.

C. Wang et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1668 (2012).

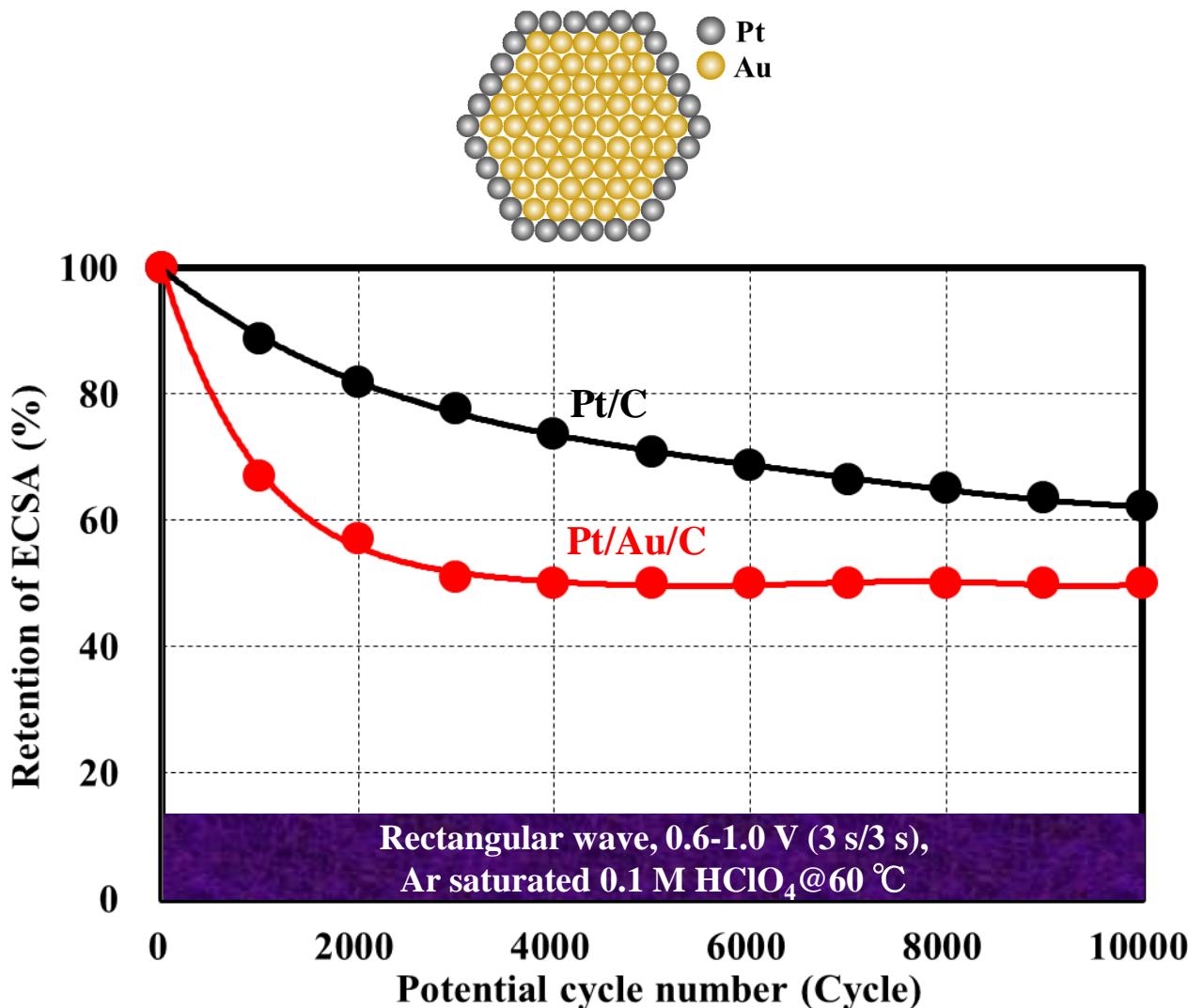


Fig. Durability of Pt/Au/C and Pt/C catalysts.

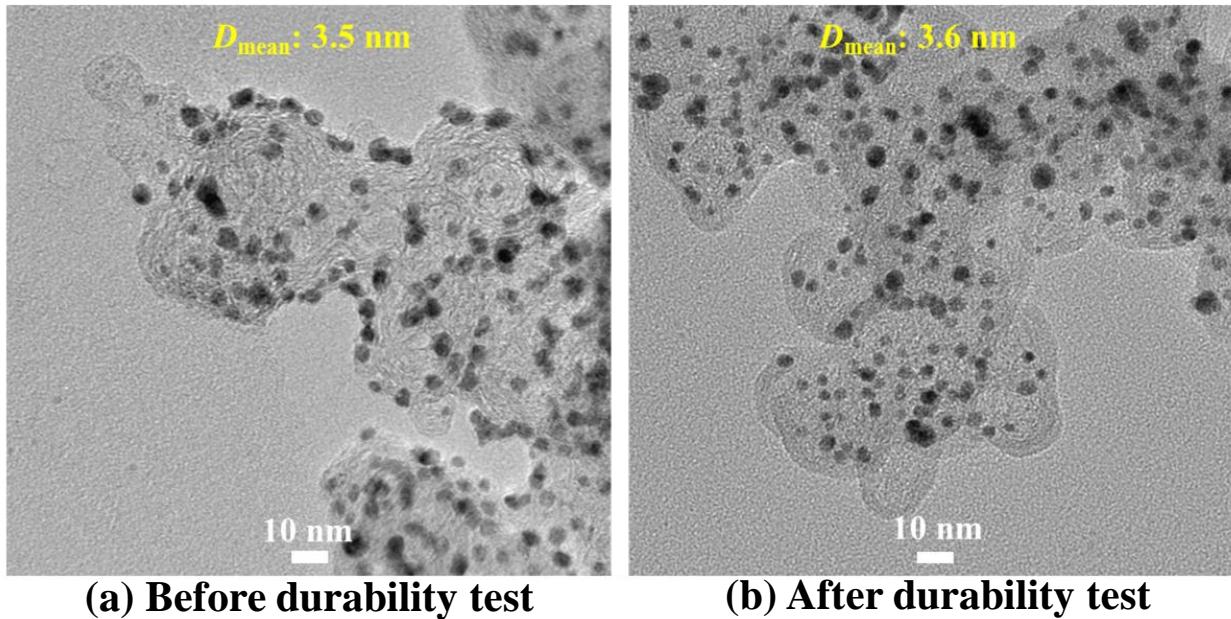


Fig. TEM images of Pt/Au/C catalysts before and after durability test.

Table Compositional analysis of Pt/Au/C with XRF

Pt/Au/C	Composition (at.%)	
	Au	Pt
Before durability test	49	51
After durability test	48	52

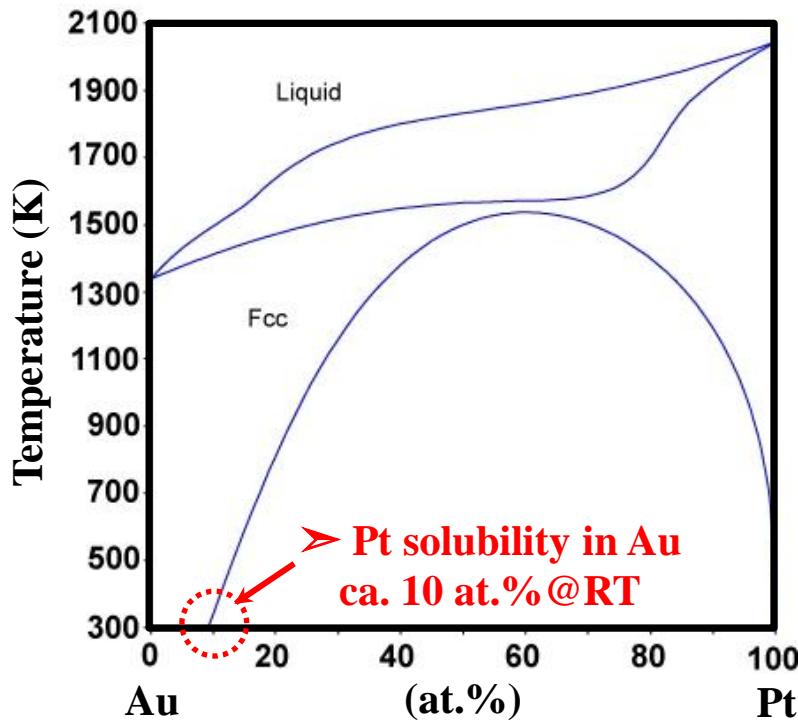


Fig. Au-Pt binary phase diagram.

Before & after durability test

- Little change in particle size
- Little change in composition

Decrease of ECSA in
Pt/Au/C catalyst

★Solid solution formation of Pt
with Au core

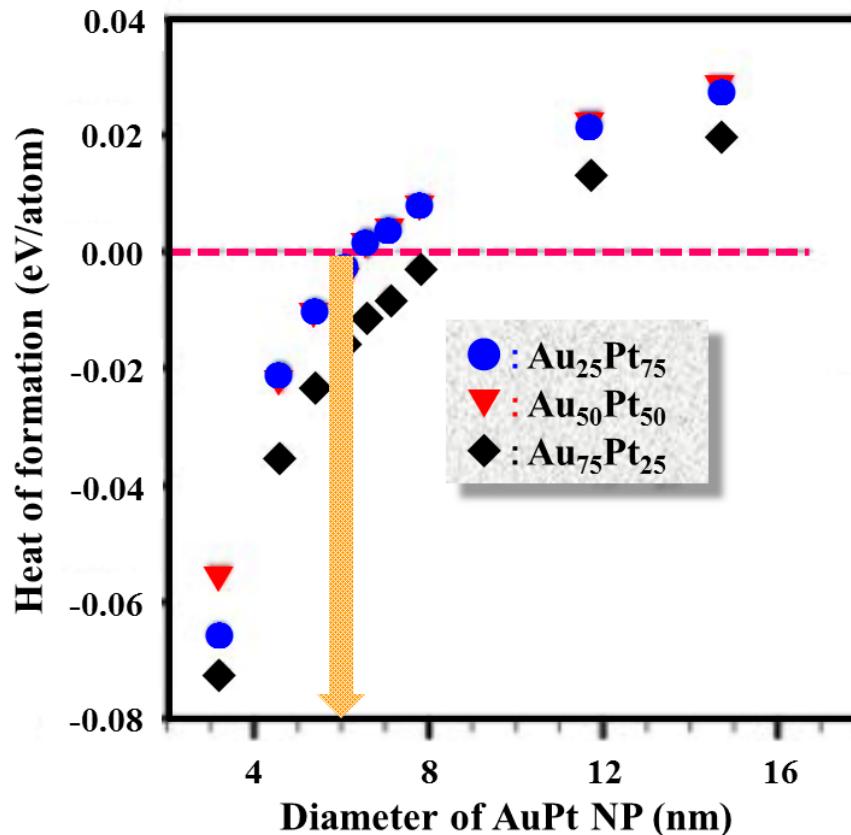


Fig. Calculated heat of formation for Au-Pt solid solution*.

*S. Xiao et al., *Eur. Phys. J. B*, **54**, 479 (2006). B. N. Wanjala et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 4012 (2011).



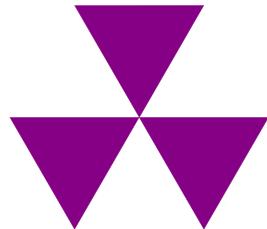
☆ORR活性向上

⇒ $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}$, $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{PtM}$ (M: Ni, Co)

☆耐久性向上

⇒ Pt_{ML} の安定性+コア材料の安定性

- ・Ptとコア材料の表面エネルギー差
- ・Ptとの固溶体形成度合い
- ・コア材料の還元電位
- ・粒子径



Doshisha University, Kyoto, Japan

ご清聴、有難うございました.

E-mail: hdaimon@mail.doshisha.ac.jp