

高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功

～ 世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現 ～

報道発表資料

2016.12.19

信州大学 繊維学部



信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所



高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功 ～世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現～

平成 28 年 12 月 19 日

国立大学法人 信州大学

【概要】

- 1) 国立大学法人 信州大学（学長：濱田州博）は、コアシェル構造^{*1}を持つナノシート^{*2}触媒の合成に成功し、燃料電池で最大の問題とされている白金触媒の高活性化と高耐久化を実現しました。この結果は、燃料電池の本格普及に欠かせない**白金触媒の使用量を 1 / 10 以下**にするという産業界の目標に大きく貢献できると期待できます。この研究成果は、繊維学部（学部長：下坂 誠）および環境・エネルギー材料科学研究所（所長：手嶋勝弥）の杉本 渉教授および滝本大裕大学院生（信州大学大学院総合工学系研究科）らによって得られたものです。
- 2) 家庭用や自動車用燃料電池は高効率でクリーンなエネルギーを生むデバイスとして本格普及が進みつつあります。一方で、燃料電池には多量の白金が触媒として用いられていることから、燃料電池の低価格化の足かせとなっており、触媒の高活性化と高耐久化による使用量の大幅削減が課題となっています。現在は直径が 2～4 nm の合金^{*3} ナノ粒子が実用的に用いられ、研究段階ではコアシェル構造^{*1}のナノ粒子触媒が開発されています。しかしながら、さらなる性能向上は難しく、新しい概念の触媒開発が望まれていました。
- 3) このたび、従来のナノ粒子触媒よりも比表面積が 2 倍高い（**コア貴金属の使用量が 1 / 2**）、信州大学が独自開発した単原子層厚の金属ルテニウム（Ru）ナノシート^{*4}をコアに用い、白金で数層覆った Ru@Pt コアシェル構造のナノシート触媒を合成しました。この新構造触媒は酸素極にも燃料極にも標準的な触媒よりも高い性能を示します。例えば酸素（カソード）極では従来の白金触媒よりも酸素還元反応に対して**4～5 倍高い活性と 2 倍の耐久性**を示します。また、家庭用燃料電池エネファームに用いられる微量の不純物を含む改質水素燃料でも**水素酸化反応活性は 2 倍高く**、ほとんど劣化しません（従来品の活性維持率は 74%に対して開発触媒は 99%の維持率）。これらをあわせることで**白金の使用量を 1 / 10 以下に低減**できると期待できます。さらなる構造や組成の最適化を通じた性能向上と、量産可能な簡便な合成を検討することで、実用に近づく展開が期待されます。
- 4) 本研究成果は NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業^{*5}における研究課題「カソード高機能化に資する相界面設計」（リーダー：竹中 壮（同志社大学教授））ならびに「高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出」（リーダー：飯山明裕（山梨大学教授））の一環として得られました。なお、本成果は触媒の専門誌である Journal of Catalysis 誌オンライン版に 12 月 10 日に掲載されました。

1. 今回開発したコアシェルナノシート触媒

新構造のコアシェルナノシート触媒は、単原子厚のルテニウム (Ru) ナノシートに数原子相当の厚みからなる白金 (Pt) を被覆した Ru@Pt コアシェルナノシートです (図 1)。コアシェルとはコア (核) となる成分にシェル (殻) となる成分を被覆した構造であり、従来は粒子状のものが主流でした (図中 A)。今回開発したコアシェルナノシート触媒は信州大学が独自に開発した金属ルテニウムナノシートをコア成分として用い、その表面に白金を 1 原子ずつ電気化学的に析出させています。この方法により、単～数原子層相当の白金原子を被覆した Ru@Pt コアシェルナノシートの合成に成功しました。

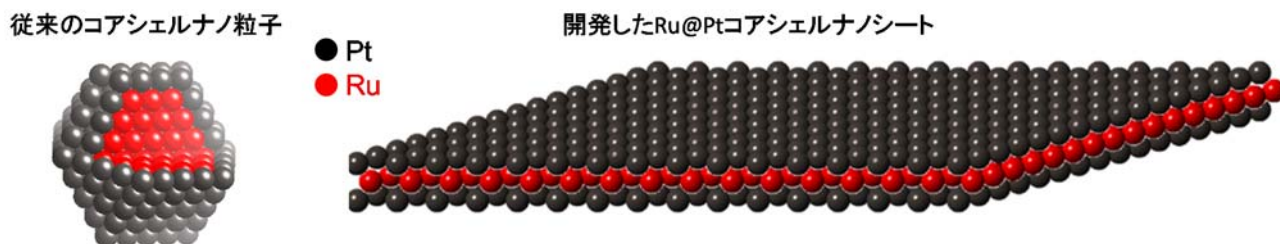


図 1. 新開発 Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の合成過程の模式図。

2. 新構造コアシェルナノシート触媒の性能 (従来研究との比較)

カソード触媒としての有用性：炭素を担体として用い、1 原子層のルテニウムナノシートコアに約 3 原子層 (3ML) 相当の白金を被覆したコアシェルナノシート触媒 (Ru@Pt3 (ns)/C) は標準的な白金ナノ粒子を炭素に担持した市販の Pt/C 触媒と比較した場合、比表面積は約 2 倍、初期の活性は 4～5 倍高いことがわかりました。加えて、過酷な負荷変動耐久試験や繰り返し起動停止耐久性試験に対する触媒活性の維持率は開発したコアシェル触媒の方が高く、劣化が抑制されています。これらのことから今回開発した材料は燃料電池自動車のカソード触媒として従来触媒と比較して大きな優位性を有していると考えられます。

アノード触媒としての有用性：約 2 原子層 (2ML) 相当の白金を被覆したコアシェルナノシート触媒 (Ru@Pt2ML(ns)/C) は一般的に用いられる市販の炭素担持 PtRu ナノ粒子触媒 (PtRu/C) と比較して比表面積および純 H₂ 中での水素酸化活性は約 2 倍高いことがわかりました。さらに、被毒種である一酸化炭素を含む水素 (300 ppm CO/H₂) を燃料とした場合でも、標準的な PtRu/C よりも初期活性が高く、耐久試験後も活性を 99%維持し、ほとんど劣化しない (標準的な PtRu/C は 73%まで低下) ことが示されました。

全体としての有用性：今回開発に成功した触媒をカソードとアノードの両方で従来触媒の代わりにもちいることで、白金の使用量を 1/10 以下に低減できると期待できます。

3. 研究の背景 (開発のモチベーション)

低炭素社会、水素エネルギー社会の実現に向けて、燃料電池自動車や家庭用燃料電池エネファームの本格普及が世の中の高い要望を受けて進展しています。現在の燃料電池には白金触媒が多量に用いられており、活性と耐久性の向上による低白金化が求められています。酸素極 (酸素還元反応が起こるカソード触媒層) および燃料極 (水素酸化反応が起こるアノード触媒層) には、炭素に担持した直径が 2～4 nm 程度の Pt (白金) あるいは PtCo (白金コバルト) や PtRu (白金ルテニウム) 合金ナノ粒子が用い

られています。燃料電池の低価格化に向けては劇的な活性と耐久性の向上が必要ですが、すでに理論的な限界に近く、抜本的な白金使用量の低減には新しい概念に基づいたナノ触媒の開発が必要です。

このような背景のもと、「ナノ粒子はこれ以上小さくできない上に、ナノ粒子の表面原子は不安定で耐久性が低い」という課題を解決するべく、新構造のナノシート触媒の開発に取り組みました。今回開発したコアシェルナノシート触媒はナノシートの表面積効果と高い安定性を引き出すために、まずは金属ルテニウムの単原子層ナノシートを合成し、その上に電気化学的置換析出法を利用して白金原子を1層ずつ成長させました。これにより、中心がルテニウム、表面が単～5層程度の白金からなるコアシェル構造のナノシート触媒の合成に成功しました。比表面積が高く、酸素の還元反応に対して極めて高い性能を示すことからカソード触媒層にも適用可能です。また、水素酸化活性ならびに一酸化炭素に対する被毒耐性に優れることから、改質水素を燃料とする家庭用燃料電池エネファームなどのアノード触媒として優れた性能を有します。

4. 今後の展開

今回は、開発したナノシート触媒は新規触媒の構造を明確にすることと、高性能化の科学的な原因究明を優先しました。そのため、合成量も少なく、また最適化された構造となっておりません。構造が最適化され、アノード触媒およびカソード触媒として適用された場合、現在の市販触媒よりも1/20の白金量で同程度の性能を見通せます。量産化に対応できるようにプロセス設計により実用化に近付き、次世代型燃料電池の開発目標である貴金属使用量を1台あたり数g程度まで低減させる技術、さらに商用車への適用拡大を見据え、燃料電池スタックの耐久性を現行の10倍程度に向上させる技として展開してまいります。

発表論文

- 論文名: Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet for Fuel Cell Electrocatalysts with High Activity and Durability
(燃料電池触媒として高活性を示すルテニウムコアー白金シェルナノシート)
- 雑誌名: Journal of Catalysis, vol. 345, pp. 207-215 (2017).
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.026>)
- 著者: Daisuke Takimoto, Tomohiro Ohnishi, Jeerapat Nutariya, Zhongrong Shen, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Arnaud Demortière, Adrien Boulineau, Wataru Sugimoto*

【付記】

本研究は、大西智弘（信州大学繊維学部 博士研究員）、Jeerapat Nutariya（タイ王国 Ubon Ratchatani 大学）、Zhongrong Shen（信州大学繊維学部 特任助教）、綾戸勇輔（信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 助教）、望月 大（信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 准教授）、Arnaud Demortière（フランス CNRS）、Adrien Boulineau（フランス Grenoble 大学）らと共同で行われました。

1) コアシェル構造

粒子の内部（コア）と表面（殻，シェル）の成分が異なる構造の総称。白金などの貴金属の利用率を高めるために、表面のみに希少な元素を配置し、内部にはより安価な成分の材料が用いられる。場合によってはコア材料によってシェル成分の性質を変えることができ、触媒活性を高めることができる。コバルト（Co），ニッケル（Ni），鉄（Fe）などの安価な元素あるいは金やパラジウムなどの元素が安定なコア元素として検討されている。燃料電池作動条件下で価格と安定性，活性と耐久性のバランスを考慮することが重要である。

2) ナノシート

二次元的に広がった板状結晶のことで、酸化物，カルコゲン化物，炭素（グラフェン）などがあり，近年は金属ナノシートにも注目が集まっている。ナノ粒子と比較して安定性が高い，比表面積が大きい，薄膜形成や多孔化が容易などといった特徴がある。また，3次元的なバルク（塊状体）や1次元のナノ粒子と違った2次元ナノ材料に起因する特異性が生まれることが多い。

3) 合金

2種類以上の金属が混ざり合った金属のこと。適切に設計することでそれぞれの金属の性質をうまく組み合わせて新規な機能や高機能化ができる。家庭用燃料電池の場合，アノード触媒にはPt触媒の被毒種であるCOの酸化活性が高いRuを合金化させたPtRu合金ナノ粒子が用いられる。酸素を還元するカソード触媒にPtCo合金ナノ粒子が使われている。

4) 金属ルテニウムナノシート

ナノシートの一種で，1原子厚のルテニウム（Ru）が数100 nmにわたり二次元的に広がった材料である。グラフェンの炭素がRuに置き換わった物質とみなすことができる。ナノシートの中でもグラフェンと並んで最も薄い物質のひとつであり，金属ナノシート類の中では世界最薄である。2013年に信州大学が初めて合成に成功した。

5) NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構が平成27年度から開始した事業。固体高分子形燃料電池（PEFC）の社会への本格実装に向けて，高効率・高耐久・低コストの燃料電池システムの実現に資する基盤技術開発，大量生産可能な生産プロセス化に資する実用化技術開発等を総合的に推進し，PEFCの大量普及に必要な要素技術を確立することを目指す。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立大学法人信州大学 繊維学部／環境・エネルギー材料科学研究所 教授

杉本 渉 (すぎもと わたる)

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

E-mail: wsugi@shinshu-u.ac.jp

TEL: 0268-21-5455, 0268-21-5452

Web: <http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/department/mce/ECenergy/index.html>

(報道担当)

信州大学繊維学部庶務グループ

藤澤 みどり

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

TEL: 0268-21-5307, FAX: 0268-21-5318

信州大学繊維学部研究支援・会計グループ

大坪 梓

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

TEL: 0268-21-5307, FAX: 0268-21-5318