

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-155233

(P2019-155233A)

(43) 公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/89 (2006.01)	BO1J 23/89 M	4G169
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 35/02 H	5H018
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1M	5H126
HO1M 4/90 (2006.01)	HO1M 4/90 M	
HO1M 4/86 (2006.01)	HO1M 4/86 B	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-42276 (P2018-42276)
 (22) 出願日 平成30年3月8日 (2018.3.8)

新規性喪失の例外適用申請有り

(出願人による申告) 平成29年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、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、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号

(74) 代理人 100117226
 弁理士 吉村 俊一

(72) 発明者 滝本 大裕
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

(72) 発明者 杉本 渉
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

(72) 発明者 望月 大
 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立
 大学法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

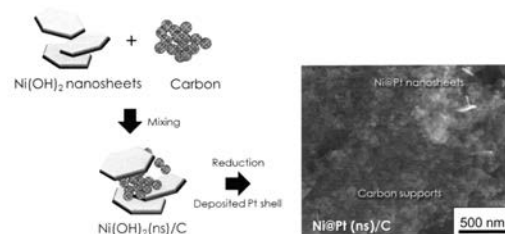
(54) 【発明の名称】 ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高いORR活性を有し、低コストで高耐久が期待でき、例えば固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能なニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造が炭素に担持された触媒であって、前記ニッケルナノシートが厚さ0.7nm~2nmの範囲内であるニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒により上記課題を解決する。このニッケルナノシートは、水酸化ニッケルナノシートを還元させて得られたものであることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造が炭素に担持された触媒であって、前記ニッケルナノシートが厚さ 0.7 nm ~ 2 nm の範囲内である、ことを特徴とするニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒。

【請求項 2】

前記ニッケルナノシートが、水酸化ニッケルナノシートを還元させて得られたものである、請求項 1 に記載のニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒。

【請求項 3】

水酸化ニッケルナノシートを準備する工程と、前記水酸化ニッケルナノシートを還元してニッケルナノシートを形成する工程と、前記ニッケルナノシート上に置換析出により白金シェルを形成する工程と、を有する、ことを特徴とするニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造が炭素に担持された触媒であって、高い酸素還元反応 (ORR) 活性を有する低コストで高耐久が期待でき、例えば固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能なニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒、及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、環境負荷の小さい発電システムとして、固体高分子形燃料電池 (PEFC という) が注目されている。PEFC は低温作動であるため、起動・停止が容易であるが、反応速度が遅いので活性の高い触媒を使用する必要がある。通常、PEFC にはカーボンブラック担体に白金微粒子を高分散担持させた白金担持カーボン触媒 (「Pt/C 触媒」と表す) が用いられる。しかし、白金は高価で資源量も少ないため、白金量の低減が求められている。酸素還元活性を高めるために、従来は、白金を微粒子化することで比表面積を高めていたが、粒径が小さいと表面エネルギーが大きくなるため、凝集や溶解が起こりやすくなり、耐久性が低下するという難点がある。

30

【0003】

こうした課題に対し、異種金属の微粒子に数原子層の白金 (Pt) を被覆させた白金コアシェル触媒は、白金量を減らしながら高い活性を示すため注目されている。白金コアシェル触媒として、例えば特許文献 1 には、燃料電池において酸素還元反応の触媒として用いるのに適した白金コアシェル触媒を、簡単な工程で大量に製造することができる方法が提案されている。また、特許文献 2 には、燃料電池の単セルの高性能化を達成可能なコアシェル触媒、及び、該コアシェル触媒の製造方法が提案されている。こうしたコアシェル触媒は、白金以外の金属コアを数モノレイヤーの白金シェルで被覆した構造であり、白金利用率を格段に向上できるという利点がある。しかし、カソードにかかる高電圧や低 pH といった過酷な雰囲気では、薄いシェルを構成する白金が溶解して金属コアが表面に曝されて溶出することがあり、触媒性能が低下するおそれがあった。

40

【0004】

ナノシートは、大きな比表面積を有するとともに、2 次元的にバルクの性質を有し且つ平均配位数も高いことからナノ粒子よりも安定であり、これまでに種々のナノシートが報告されている。例えば特許文献 3 には、金属 Ru ナノシートをコアに用いた Ru コア/P

50

tシェル型ナノシートをカーボンに担持した触媒が提案されている。このRuコア/Ptシェル型ナノシート触媒は、高活性かつ高耐久性を有するが、RuはPtと比較して低価格ではあるものの、Ruの埋蔵量は必ずしも多くない。また、高活性化については、さらに向上させることが要請されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-212666号公報

【特許文献2】WO2015/029602A1

【特許文献3】特開2017-127799号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高いORR活性を有し、低コストで高耐久が期待でき、例えば固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能なニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒、及びその製造方法を提供することにある。なお、本願でいう「ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒」は、ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造体が炭素に担持された触媒をいう。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒は、ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造体が炭素に担持された触媒であって、前記ニッケルナノシートが厚さ0.7nm~2nmの範囲内である、ことを特徴とする。

【0008】

この発明によれば、ニッケルナノシートが厚さ0.7nm~2nmの範囲内と極めて薄く、そうした薄いニッケルナノシートに白金がシェルとして設けられているので、大きな比表面積を有するとともに、安定で低コストのコアシェル構造型触媒として期待できる。また、金属ニッケルからなるナノシートであるので、2次元的にバルクの性質を有し、耐久性にも優れており、カソードにかかる高電圧や低pHといった過酷な雰囲気でも、安定した触媒性能を発揮できることが期待できる。

30

【0009】

本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒において、前記ニッケルナノシートが、水酸化ニッケルナノシートを還元して得られたものである。この発明によれば、水酸化ニッケルナノシートを還元することにより、安定したニッケルナノシートを得ることができる。

【0010】

本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒の製造方法は、水酸化ニッケルナノシートを準備する工程と、前記水酸化ニッケルナノシートを還元してニッケルナノシートを形成する工程と、前記ニッケルナノシート上に置換析出により白金シェルを形成する工程と、を有する、ことを特徴とする。

40

【0011】

この発明によれば、水酸化ニッケルナノシートを還元して容易にニッケルナノシートを形成し、さらにそのニッケルナノシート上に容易に白金シェルを形成することができるので、低コストで高耐久が期待でき、高いORR活性を有するニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒を効率的な量産手段での製造が期待できる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高いORR活性を有し、低コストで高耐久が期待でき、例えば固体高分子形燃料電池等の低白金触媒電極の量産化への適用が可能なニッケル白金コアシェルナ

50

ノシート構造型触媒、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒の製造方法を説明する模式図である。

【図2】遠心分離で分離したNi(OH)₂ナノシートのAFM像及び高さプロファイルである。

【図3】水素還元後のNi(OH)₂ナノシートのAFM像及び高さプロファイルであり、(a)は300、(b)は350である。

【図4】(a)Ni₉ns/C、(b)Ni(OH)₂ns/CのXRDパターンである。

【図5】白金修飾後のNi₉ns/CのFE-SEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法について詳しく説明する。なお、本発明の範囲は、以下の実施例の記載内容のみに限定されない。

【0015】

[ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法]

本発明に係るニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒は、図1に示すように、ニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造が炭素に担持された触媒であって、前記ニッケルナノシートが厚さ0.7nm~2nmの範囲内である。このニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒は、水酸化ニッケルナノシートを準備する工程と、前記水酸化ニッケルナノシートを還元してニッケルナノシートを形成する工程と、前記ニッケルナノシート上に置換析出により白金シェルを形成する工程と、を有する方法で製造される。

【0016】

得られたニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒は、ニッケルナノシートが厚さ0.7nm~2nmの範囲内と極めて薄く、そうした薄いニッケルナノシートに白金がシェルとして設けられているので、大きな比表面積を有するとともに、安定で低コストのコアシェル構造型触媒として期待できる。また、金属ニッケルからなるナノシートであるので、2次元的にバルクの性質を有し、耐久性にも優れており、カソードにかかる高電圧や低pHといった過酷な雰囲気でも、安定した触媒性能を発揮できることが期待できる。

【0017】

以下、ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒について、その具体的な実施例に基づいて説明する。

【0018】

(水酸化ニッケルナノシートの準備)

水酸化ニッケルナノシートは、層状水酸化ニッケルを剥離して得られる。この層状水酸化ニッケルの製造方法は特に限定されないが、一例を示せば、出発物質として0.5M硝酸ニッケル六水和物水溶液2mL、1Mヘキサメチレンテトラミン(HMT)水溶液6mL、0.25Mドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液20mLを、100mLテフロン(登録商標)容器内で混合し、超純水を加えて全量を50mLとし、その後、水熱処理(120、24時間)を行って得た反応生成物を遠心分離(2000rpm、30分)にて固体粉末を回収する。その粉末に超純水とエタノールを順に加え、穏やかにシェーキングし、遠心分離(2000rpm、30分)で再び上澄みに可溶性成分を除去する洗浄を行う。この洗浄を3回繰り返して未反応物を除去し、得られた沈殿を乾燥(ドラフト内、8時間以上)して、層状水酸化ニッケルを得る。得られた層状水酸化ニッケルは、透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子株式会社、JEM-2010F)での観察結果より、六方晶系の層状構造を形成していることを確認した。

【0019】

10

20

30

40

50

得られた層状水酸化ニッケルから、以下のA～Dの手順で水酸化ニッケルナノシート ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート) を合成する。

【0020】

A) 三角フラスコ (50 mL) に層状水酸化ニッケル粉末 (50 mg) とホルムアミド (50 mL) を加え、ウォーターバス内で40℃に維持する。三角フラスコを一日に一度、一回転させることで沈殿を浮遊させて剥離を促進させる。B) 4日後、2000 rpmの遠心分離 (30分) で沈殿した未剥離の層状水酸化ニッケルを除去する。C) 得られた上澄みを10000 rpmの遠心分離を30分間行うことで、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートを沈殿に、不純物を上澄みに分離する。D) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートの沈殿を再分散させるため、ホルムアミドを加えて40℃で一日間加熱することにより、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートコロイドを得る。なお、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートコロイドの濃度は、スクリー管に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートコロイドを入れ、真空乾燥 (120℃、12時間) 後の質量変化を測定することで求めたところ、およそ0.8 g/Lであった。

10

【0021】

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートは、上記のように、層状水酸化ニッケルを剥離して得られる。得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートのTEM観察結果より、横幅が約760 nmの六角形のシート状物質を観察でき、さらに、図2に示すように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートのAFM像及び高さプロファイルより、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートの厚さは 0.77 ± 0.16 nm ($N=30$) となっているのが確認できた。

20

【0022】

($\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート/Cの合成)

次に、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート/Cを、以下のA～Dの手順で作製する。なお、以下では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートがケッチェンブラック (カーボン) に対して50 mass %になるように作製した。

【0023】

A) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートの分散媒にも使用したホルムアミド30 mLにカーボンを加え、超音波処理を2時間行う。B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートを破壊しないために、ガラス棒で静かに撹拌しながら、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートが50 mass %になるように $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートコロイドを滴下する。C) その後、遠心分離 (10000 rpm、30分) を行い、沈殿を回収する。得られた沈殿に超純水を加え、静かにシェーキングした後に遠心分離を行ってホルムアミドを除去する。この洗浄操作を3回繰り返す。D) 最終的に得られた沈殿を乾燥 (60℃、8時間以上) し、乳鉢で軽く粉碎して $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ns/C粉末を得る。

30

【0024】

($\text{Ni}(\text{OH})_2$ nsの還元)

還元は、化学還元法でも水素還元法でもよく、特に限定されない。化学還元法は、一例として、例えば100 mLテフロン (登録商標) ビーカー内にエチレングリコール (36 mL) 及び水酸化ナトリウム (1 g) を入れ、ウォーターバスで60℃に保持しながら撹拌することで水酸化ナトリウムを溶解させる。その後、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート/C粉末を加え、乾燥庫内でソルボサーマル処理 (160℃、5 min、12時間) を行う。反応後のサンプルを遠沈管に移し、12000 rpmで30分間遠心分離を行い、上澄みをスポイトで除去する。その後、沈殿に超純水又はエタノールを加え、10000 rpmで30分間の遠心分離を上澄みが中性になるまで行う。得られた沈殿物を60℃で8時間以上真空乾燥を行い、 Ni ナノシート/C粉末を得る。

40

【0025】

水素還元法は、一例として、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ns/Cをアルミナボートに載せ、環状炉に設置する。炉内の空気を窒素で40分間置換した後、水素で40分間置換する。その後、室温から5 minで目的温度 (300℃又は350℃) まで昇温し、水素フロー下 (200 mL/min) で8時間保持する。その後、室温になるまで自然冷却することにより、試料を回収する。

50

【0026】

図3は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートをSi基板上に添加し、300 と350 で8時間の水素還元 (H_2 : 100%) によって、 $\text{Ni ns} / \text{Si}$ を作製したもののAFM像及び高さプロファイルである。AFM (原子間力顕微鏡) 像は、ブルカー・エイックスエス株式会社のMulti mode 8で観察した。図3(a)より、300 で水素還元を行うと、 $0.83 \pm 0.15 \text{ nm}$ の厚さを有する表面の凹凸が少ないシート形態を維持していた。図3(b)の350 の場合ではシート形態を維持していない粒子状のものも一部観察されたが、 $1.86 \pm 0.65 \text{ nm}$ の厚さのシート状物質も見られ、いずれの場合もシート形態を維持していることが分かった。

【0027】

図4は、上記した化学還元処理前の $\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ ns} / \text{C}$ と、化学還元処理後の $\text{Ni ns} / \text{C}$ のXRDパターンである。化学還元処理後の $\text{Ni ns} / \text{C}$ には、 $d = 0.20 \text{ nm}$ と 0.18 nm の金属Niに起因する比較的鋭いピークが確認された。こうしたことから、化学還元によって $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{ns}) / \text{C}$ は還元されてNiナノシートが得られていることを確認した。なお、X線回折(XRD)は、株式会社リガク、RINT2500で評価した。

【0028】

(ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒の合成)

$\text{Ni}(\text{ns}) / \text{C}$ 粉末及び $0.1 \text{ mM K}_2 \text{ PtCl}_4$ 水溶液を100 mLスクリー管に入れ、160 rpmで振とうを5時間行い、超純水(500 mL)を用いて吸引ろ過洗浄を行う。その後、60 で8時間以上の真空乾燥を行うことにより、厚さ $0.7 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ の範囲内のニッケルナノシートをコアとし、白金をシェルとしたニッケル白金コアシェルナノシート構造が炭素に担持されたニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒(「 $\text{Ni} @ \text{Pt}(\text{ns}) / \text{C}$ 」と略記することがある。)を得ることができる。

【0029】

このニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒の合成では、Ptの修飾は、Ni表面にPtを被覆できる置換めっきで行うことができる。置換めっきは、貴な電極電位を持つ金属イオンを含むめっき液に卑な電極電位を持つ金属を浸漬すると、金属が溶解しその際に放出される電子によって溶液中の金属イオンが還元され、卑な金属の表面に析出する反応である。一例としては、超純水中に $\text{K}_2 \text{ PtCl}_4$ を溶解させて Pt^{2+} を解離させためっき液(例えば $0.1 \text{ M K}_2 \text{ PtCl}_4$ 水溶液)を準備し、そこにNiナノシートを浸漬することで、Niナノシート表面にPtを被覆した。置換めっきは、原理上NiとPtが1:1で置換するため、PtはNiナノシートの表面にモノレイヤー又は複数の原子層(2層又は3層等)で被覆しコアシェル構造を形成する。

【0030】

図5は、Pt修飾後の $\text{Ni}(\text{ns}) / \text{C}$ のFE-SEM像である。Pt修飾後でもシート状物質を観察でき、カーボン担体上での置換めっき後もシート形態を維持することが分かった。なお、FE-SEM像は、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM、株式会社日立ハイテクノロジーズ、S-5000)で観察した。

【0031】

以上の結果より、得られたニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒は、ニッケルナノシートが厚さ $0.7 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ の範囲内と極めて薄く、そうした薄いニッケルナノシートに白金がシェルとして設けられているので、大きな比表面積を有するとともに、安定で低コストのコアシェル構造型触媒として期待できる。また、金属ニッケルからなるナノシートであるので、2次元的にバルクの性質を有し、耐久性にも優れており、カソードにかかる高電圧や低pHといった過酷な雰囲気でも、安定した触媒性能を発揮できることが期待できる。

10

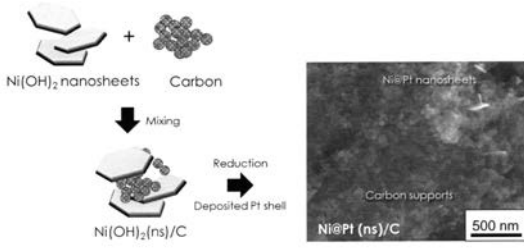
20

30

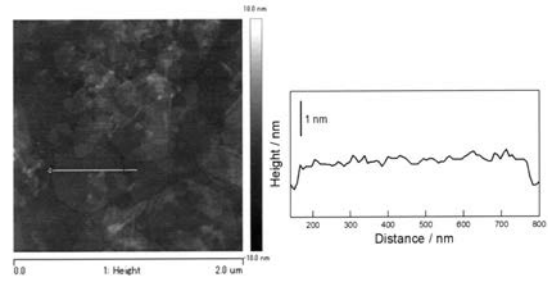
40

50

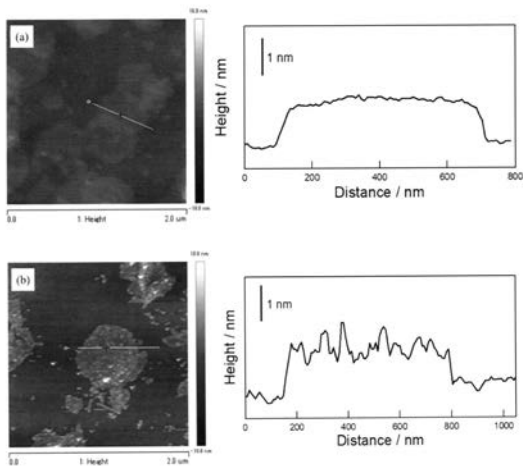
【 図 1 】



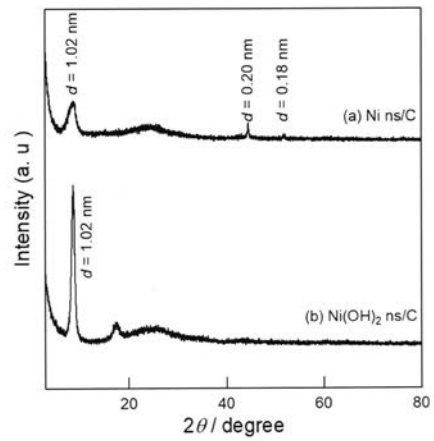
【 図 2 】



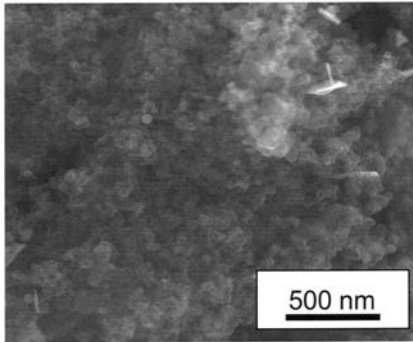
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I								テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/10	(2016.01)	H 0 1 M	4/86							M
			H 0 1 M	8/10						1 0 1	

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA11 BA08B BB02A BB02B BC68A BC68B BC75A BC75B CC32
DA05 EA11 EB19 EE01 FA02 FB15 FB21 FB44 FB46
5H018 AA06 BB00 BB01 BB05 BB06 BB11 BB12 BB17 DD08 EE03
EE04 EE05 EE08 EE11 HH03
5H126 BB06