

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17918

研究課題名(和文)三次元規則構造体の創製と高機能化による新規触媒担体の開発

研究課題名(英文) Development of new electrocatalyst using a three dimensional ordered structure as the catalyst support

研究代表者

才田 隆広 (Saida, Takahiro)

名城大学・理工学部・助教

研究者番号：90710905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：現在、固体高分子形燃料電池用電極触媒には、触媒粒子であるPtの利用率と耐久性の向上が検討課題として挙げられている。そこで、本研究では、物質拡散性に優れた球形の規則構造体に着目し、Pt利用率の向上を試み、触媒耐久性を向上させるために表面官能基が少ないグラファイトオキシド(GO)を構造体壁として利用した。触媒担体として用いる規則構造体の合成は、球状の高分子材料表面にLayer by Layer法を用いてGOを積層することにより行った。触媒であるPt粒子は、含浸法により合成したGO被覆球状構造体に担持した。その結果、球状構造体状に5-10 nmのPt粒子を担持した新規触媒を合成した。

研究成果の概要(英文)：In the electrocatalyst of polymer electrolyte fuel cell, low Pt utilization and durability is recognized as the problem to be solved to wide-spread commercialization. We focused on an ordered structure, which has low resistance of substance diffusion, as catalyst support in order to increase the Pt utilization. To enhance catalyst durability, additionally, a graphene oxide (GO) which less functional group on surface was employed as a wall of sphere structure. A polymer sphere as the core structure was covered by GO using by Layer by Layer method. Pt nano-particles were support to GO covering sphere by impregnation method.

研究分野：電極触媒

キーワード：規則構造体 触媒担体 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格普及に向けて、電極触媒である白金ナノ粒子の利用率の増加と触媒耐久性の向上が検討課題となっている。現在、PEFCの発電性能を十分に得るために触媒である白金ナノ粒子は、高比表面積な活性炭に担持されて使用されている。

高比表面積な活性炭を触媒担体に使用することで、白金ナノ粒子の高担持率かつ高分散担持を実現している。高比表面積な活性炭は、メソ孔やミクロ孔が3次元的に複雑に組み合わさった細孔構造を有している。加えて、表面に多くの官能基やダングリングボンドも有している。触媒ナノ粒子を担持する上で、この複雑な細孔構造が生み出す高い表面積と担体表面の表面官能基は、非常に有用に利用されている。一方で、PEFC発電時における触媒層での状況においては、触媒作製時の利点が大きな欠点となる。具体的には、複雑な細孔構造は物質拡散抵抗を増加させ、反応に参与しない埋没した触媒粒子やフラッシングを生じ、結果として白金利用率を低下させる。また、表面官能基は担体腐食を誘発し触媒耐久性を低下させる。このため、白金利用率と触媒耐久性の向上には、物質拡散抵抗の低下と活性炭の黒鉛化が対応策として挙げられる。しかし、これらは触媒粒径の増加を促し、触媒活性の低下を招く。

本研究では、白金利用率の向上を目指し、触媒担体として規則構造体に着目し、触媒担体の高耐久性を実現するためにグラファイトオキシサイド(GO)を使用した。規則構造体は、細孔径が均一であることから、物質拡散に優れた材料として知られているが、メソ孔からなる多孔体材料は、系外からメソ孔への反応物の拡散が滞ってしまい、マクロ孔からなる多孔体は、表面積が低下し活性サイト量が減少してしまう。表面積を確保し、系外からの反応物の供給を円滑に行うには、通常メソ孔・マクロ孔からなる階層構造を構築する必要がある。

他方、GOを還元した還元性グラファイトオキシサイド(rGO)に白金ナノ粒子を担持したPt/rGO触媒は、既に多くの研究者らによって報告されている。Pt/rGO触媒の大きな特徴として、担持されるPt粒子径が比較的に小さいことが挙げられる。

そこで、我々は、マクロ孔を有する規則構造に直接触媒ナノ粒子を高分散担持することが出来れば、必ずしも単純なメソ・マクロ構造体である必要性がないと考え、直径が約1 μmの球状構造の表面に白金ナノ粒子を高分散担持することを目指した。このとき、球状構造体の構造体壁をGOとすることで、明確なメソ孔を有していない構造体においてもPt粒子を高分散担持が可能であると考えた。また、約1 μmの球状構造体に数nmのPt粒子を担持するため、反応ガスなどの物質拡散に優れ、Pt利用率の向上も見込める。加

えて、GOをPt錯体と同時に還元することで、表面官能基量が減少し、通常の活性炭よりも高い触媒耐久性を示すことも期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、約1 μmの球状構造体表面にGOを積層した触媒担体を合成し、その後触媒であるPtナノ粒子が高分散担持された新規構造体触媒の創製を目的とする。合成した触媒の形態は、SEMやTEMにより評価し、酸素還元活性は、回転電極を用いて評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1)GO壁を持つ球状構造体の合成

本研究では、球状構造体のコア材として球形のポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)を用いた。PMMA粒子へのGOの被覆は、Layer by Layer (LbL)法により行った。このとき、ポリカチオンとしてポリビニル/ポリ酢酸ビニル共重合体を用いた。ここで、GOサイズは、合成過程で原料黒鉛の平均サイズ(3.7 μm, ~14 μm<sup>2</sup>)から縮小していると予想される。このため、PMMA粒子の平均粒子が1.5 μm(~7.1 μm<sup>2</sup>)であるが、積層回数1回ではPMMA上をGOが完全に被覆できないと考えた。そこで、本研究では、PMMA粒子へのGOを完全に被覆するため被覆回数を5回とした。以下、GO被覆PMMAをGO-sphereと表記する。GO-sphereの形態をSEMで確認し、PMMA粒子へのGOの被覆状況をラマン分光法により評価した。加えてGO再積層体の有無をXRDおよびSEM像から判断した。

#### (2)GO-sphereへのPtナノ粒子の担持

GO-sphereへのPtナノ粒子の担持は、含浸法により行った。簡単に合成手順を下記に記す。まず、GO-sphereとPt錯体をエタノール中に分散させ、60~80℃にて含浸乾固を行った。その後、再度分散媒中にPt錯体/GO-sphereを分散させ、還元剤を用いて、比較的低温での還元条件下にてPt錯体の還元を行った。合成した触媒を以下では、Pt/GO-sphereと表記する。また、比較として活性炭であるケッチェンブラックを担体としたPt/KBも同様の手法にて合成した。

合成した電極触媒は、回転電極法により評価した。この時、電解液に60℃の0.1 M HClO<sub>4</sub>、対極にcarbon fiber、参照極にAg/AgClを用いた。電気化学的活性表面積(ECSA)は、サイクリックボルタモグラム(CV)の水素吸着波の電荷量から210 μC cm<sup>-2</sup>を用いて算出したリニアスイープボルタモグラム(LSV)は、回転数を変化させながら酸素飽和した電解液中にて0.05 Vから1.2 V vs. RHEまで10 mV s<sup>-1</sup>の走査速度で掃引することで得た。担体由来の二重層電流など酸素還元反応に関係の無い電流成分を差し引くために、酸素飽和した電解液中にてLSV測定を行い、バックグラウンド電流とした。酸素

還元活性は、回転数毎に酸素飽和下の LSV 電流からバックグラウンド電流を差し引き、得られた電流値から Koutecky-Levich プロットを作成することで、0.9 V, 0.85 V, 0.8 V vs. RHE における酸素還元活性を算出した。

Pt/GO-sphere の結晶構造および形態を XRD と SEM によりそれぞれ評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) GO 壁を持つ球状構造体の合成

PMMA 上における GO の LbL 積層回数が増加するにつれて、PMMA 由来のラマンピークが減少し、GO 由来の G バンドおよび D バンドピークが増加した。このため、PMMA 上に GO が積層されていると考えられる。5 回 LbL を繰り返した後の GO-sphere の XRD パターンは、コア材として用いた PMMA に由来するピークのみが観察され、GO 再積層体に起因する回折ピークは観察されなかった。また、GO-sphere の SEM 像(図 1)からも GO だけからなる明らかな再積層体は、確認されなかった。

以上、より GO-sphere は、球形を維持し、その表面で GO が任意の回数で積層されていると考えられる。

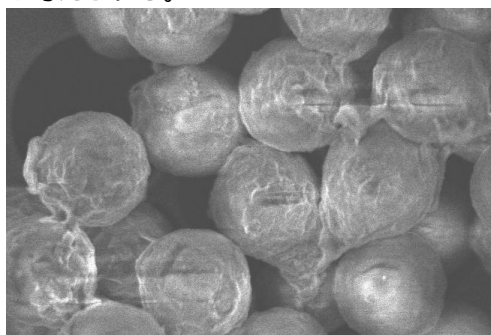


図 1. GO 被覆 PMMA 粒子 (GO-sphere) の SEM 像。

##### (2) GO-sphere への Pt ナノ粒子の担持

含浸法にて GO-sphere に担持した Pt 粒子は、XRD ピークから結晶子サイズを算出すると約 6.5 nm であった。また、同条件にて調製した Pt/KB の結晶子サイズも約 5 nm であった。したがって、合成した Pt/GO-sphere は、ケッチェンブラックに担持した際よりも僅かに大きい粒径の Pt 粒子が担持されていると考えられる。実際に FE-SEM により、得られた Pt/GO-sphere を観察したところ、5 nm ~ 10 nm の粒子が観察された。また、Pt 粒子の担持後の担体である GO-sphere も形状が崩れている部分も確認されたが、概ね球形を維持していた(図 2)。

加えて、XPS 測定から、Pt 粒子担持後の GO-sphere の表面は、官能基が外れた還元体であることが示された。このため、Pt 錯体の還元操作時に、GO-sphere を構成している GO も還元されていると考えられる。

Pt/GO-sphere と Pt/KB の CV および LSV を図 3 および図 4 にそれぞれ示す。

水素吸着波から算出した ECSA は、

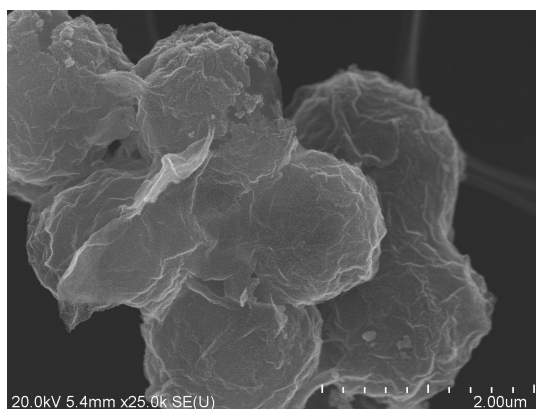


図 2. Pt 担持 GO-sphere (Pt/GO-sphere) の SEM 像。

Pt/GO-sphere が約  $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、Pt/KB が約  $61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と大幅な違いが観察された。さらに、Pt 質量当たりの酸素還元活性を両触媒で比較すると、Pt/GO-sphere が一桁程度も Pt/KB よりも低いことが示された。一方で、触媒の質的活性を表す Pt 面積比活性は、質量活性よりも両触媒間の差が小さかった。また、得られた Pt 面積当たりの限界電流は、

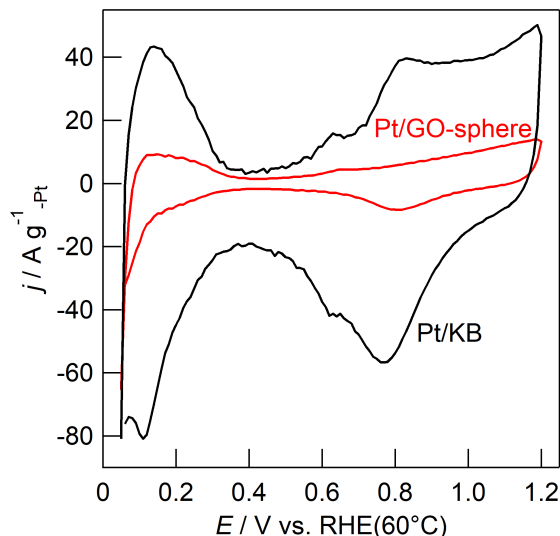


図 3. Pt/GO-sphere と Pt/KB のサイクリックボルタモグラム。

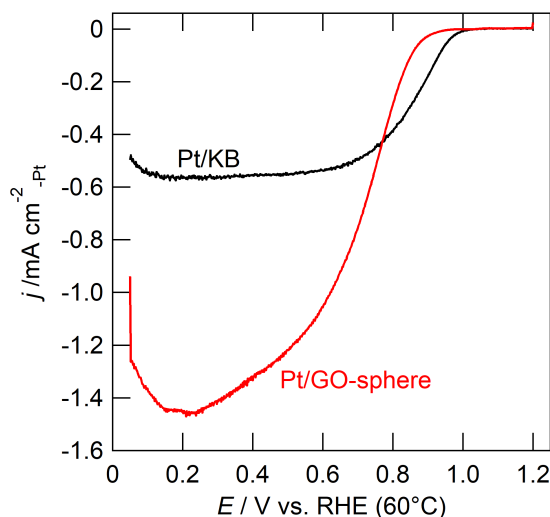


図 4. Pt/GO-sphere と Pt/KB のリニアスイープボルタモグラム。

Pt/GO-sphereの方が高かった(図4)。更にPt/GO-sphereでは、明確な限界電流が観察されなかった。以上より、本研究では、球形構造体を担体としたPt/GO-sphere触媒を合成したが、その酸素還元活性は、従来のPt/KBよりも圧倒的に低かった。

Pt/GO-sphereは、SEM像およびXRDから担体上にPtナノ粒子が担持されているにも関わらず低い酸素還元活性を示した。加えて、ECSAは、約 $13\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ とPtナノ粒子を球形と仮定した場合の理論値( $40\sim 56\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )とも大きく異なる。また、拡散限界電流が観察されないLSV形状は、回転電極上の活性点密度が低い場合に観察される。以上より、Pt/GO-sphereには、電気化学的に使用されていないPtナノ粒子が多数存在すると予想される。そこで、AFMによりPMMAに被覆しているGOサイズを確認したところ、約 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ と予想よりも大幅に小さいサイズであった。このため、PMMA上を完全にGOで覆うことが出来ず、GO-sphere間において電子伝導パスの断裂が生じていたと考えられる。結果として、この電子伝導パスの断裂がPt利用率の低下を招き、低い酸素還元活性を招いたと考えられる。

酸素還元活性を向上させ、当初計画の新規触媒を合成するために、今後、PMMAへのGOの被覆率を増加させる試みを行っていく。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

- 1) Takahiro Saida, Takahiro Kogiso, Takahiro Maruyama, "Synthesis of Carbon Composite Spheres from Graphene Oxide" *Chemistry Letters*, **45**, 330-332 (2016). (査読有)  
DOI:<http://doi.org/10.1246/cl.151088>

〔学会発表〕(計 3件)

- 1) Kan Sakakibara, Takahiro Saida, "Preparation of Pt/Carbon-Sphere As Cathode Catalyst of PEFC", PRiME2016, #Z01-4013, Hawaii convention center, Hawaii, USA, 2nd-7th Oct. (2016).
- 2) Kan Sakakibara, Takahiro Kogiso, Takahiro Saida, "Preparation and Characterization of the Different Size of Carbon Spheres", 5th International Conference on Advanced Capacitors, 2P-02, Otsu, Japan, May 23-27, (2016).
- 3) Takahiro Kogiso, Takahiro Saida, Takahiro Maruyama, "Development of Ordered Structural Carbon Composed from The Graphene Oxide" The Sixteenth International Conference on

the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya University, Nagoya, June 29-July 3, P376 (2015).

〔図書〕(計 0件)  
該当なし

〔産業財産権〕  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

才田 隆広 (TAKAHIRO SAIDA)

名城大学・理工学部・助教

研究者番号：90710905

##### (2)研究分担者

該当なし