

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007 ～ 2008
 課題番号：19750127
 研究課題名（和文） 遷移金属ナノ微粒子担持フラーレンハイブリッド型燃料電池触媒の創製
 研究課題名（英文） Fabrication of hybrid electrocatalyst for fuel cell, consisting of transition metal nanoparticles and fullerene materials
 研究代表者
 葛目 陽義 (KUZUME AKIYOSHI)
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
 研究者番号：20445456

研究成果の概要：

燃料電池用触媒としてのナノ構造型白金触媒について、カーボンナノチューブなどの各種炭素担体に直接水素バブリング法を用いて合成し、担持した白金ナノ微粒子の粒子径や形状、炭素担体の種類による触媒活性への影響、白金ナノ微粒子の物性評価および触媒としての最適化を行った。そのことで市販触媒よりも約 5 倍の出力を示す触媒の創製に成功し、理論的原理を解明することで白金担持量について約 22%にまで軽減することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	0	1,000,000
2008 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,300,000	90,000	1,390,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は発電効率の高さとエコロジーの観点から最適なエネルギー変換装置として期待されている。その中でも固体高分子型燃料電池 (PEFC) は低温動作が可能で、安価な材料である水素やメタノール、天然ガスなどを燃料として発電を行う為、無公害自動車、家庭用発電システム、医療機器などの分野に幅広い応用が可能であり、世界的に最も開発競争が繰り広げられている燃料電池である。その PEFC の一種である直接メタノール型燃料電池 (DMFC) は理論エネルギー密度が高く、

小型化が可能のため、携帯電話などの移動体通信用の電源としても期待されている。しかしその普及にはセルの製作コストや電気出力に関連した障害が残っている。とくにメタノール酸化触媒として用いる白金はコスト増大の原因の一つである。コストダウンにむけて、より少ない白金量でより高い出力を出すために触媒金属の粒径を小さくし表面積を増大させ、結果的に触媒表面の活性点を増加させることが出来る。

白金微粒子の粒径が 2 nm 程度になるとメタノール酸化活性が向上することが知られて

いる。さらに活性を向上させるために白金微粒子を高分散させる必要があるが、微粒子は表面活性が非常に大きく相互作用し、凝集して失活する。そこで白金微粒子を高表面積カーボンブラック (CB) やカーボン・ナノチューブ (CNTs) 上に分散させた触媒の合成・研究が数多くなされている。しかしカーボン担体の粒径や形状の触媒活性への影響などの詳細についての決定的な報告は未だなされていない。Tsaiらはカーボン・ナノチューブに白金を電析して5~8 nmの金属微粒子修飾CNTsを合成し、メタノール酸化反応の触媒活性が飛躍的に上昇したことを近年報告している。これは燃料電池内の触媒層と電解質間に存在する物理的ギャップを減少することでプロトン移動および電子移動への障害を軽減したためと報告している。つまり白金触媒を担持する炭素素材のサイズ及び構造をコントロールすることで著しい触媒活性の向上が期待される。DMFCにおける白金触媒の形状に関する研究は国内外で数多くなされており、カーボン担体自体に注目した研究も数多くなされている。カーボンナノチューブは長い π 電子共役ネットワークによる電子アクセプターや半導体材料、光触媒機能を持たせた機能性材料や非線形光学材料などへ応用例があげられる。

2. 研究の目的

本研究ではメタノール酸化触媒として、カーボン素材分子を担体として白金ナノ微粒子を吸着させた新規触媒の開発を研究目的として提案するものである。燃料電池内のアノード電極における白金触媒ではメタノール酸化反応で生じる一酸化炭素による白金表面の被毒作用も指摘されている。そこで近年、耐CO被毒触媒効果があるルテニウムを混合した白金・ルテニウム二元触媒を用いることで、一元白金触媒に比べて10倍のメタノール酸化能力を持つことが報告されている。しかし製作コストの増大を伴うため、そのデメリットを克服するために、より安価で耐CO被毒効果において高性能を示す非貴金属触媒の開発が求められている。そこで本研究では燃料電池の心臓部である触媒として、Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, などの遷移金属を無電解めっきあるいは水素バブリングによる湿式直接還元法をもちいて白金ナノ微粒子触媒に導入することで、ナノ構造型白金電極触媒と新規自浄機能CO選択酸化触媒をハイブリッドした、より安価で本格的実用性のある新規ハイブリッド型ナノ構造電極触媒を開発することを第二の研究目的とする。遷移金属表面におけるメタノール酸化反応での電気化学的挙動に関する研究は長年国内外で行われてきており、とくに近年にいたっては単結晶表面を用いたメタノール酸化反応の研究がDMFC開発への最重要基礎研究項目であるこ

とから活発に進められている。以上より当該研究目的はこれらの基礎研究結果をもとにハイブリッド型ナノ構造電極触媒の開発をすすめ、炭素分子を炭素担持素材として導入することで、コスト面および発電効率面で既存の触媒よりも高性能で、かつ新規機能性ナノ材料として優れた研究を推し進めるフィージビリティのある研究である。

3. 研究の方法

炭素担体に白金およびその他の遷移金属を修飾するが、技術的方法論として微粒子成長法を用いる。つまり遷移金属錯体を還元することで炭素担体上へ直接、核生成—微粒子成長反応を行い、ナノ微粒子を修飾させる方法である。具体的には水素バブリングによる直接還元法を用いた。本方法の利点は反応ステップが一段階で合成後の精製も簡便であり、再現性が比較的高い点にある。生成物の分析・構造解析は透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、反射型赤外分光装置、粉末X線回折法 (XRD) を用いた。カーボンナノチューブ分子としてはシングル、ダブル、マルチウォールのもの (市販) を用いて使用した。

4. 研究成果

(1) 炭素担体や白金ナノ微粒子の粒子径、形状の触媒活性への影響についての詳細な理解

炭素担体として Valcan XC-72R (VC)、 C_{60} 、シングルウォール・カーボンナノチューブ (SW-CNT)、ダブルウォール・カーボンナノチューブ (DW-CNT)、マルチウォール・カーボンナノチューブ (MW-CNT) を前処理として熱 Ar 処理を行い、白金担持量を 25, 10, 5, 3, 1 wt% と変化させて直接水素還元法により合成した。各触媒は透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、表面 X 線回折 (XRD)、サイクリック・ボルタメトリー (CV)、赤外反射吸収分光法 (IRAS) を用いて物性評価を行った。比較として市販白金触媒 (田中貴金属 Pt45.8wt%CB) についても各評価測定をおこなった。

TEM測定よりVCを担体とした触媒は平均粒子径が1.7-3.0 nm、SW-CNTでは2.1-2.8 nm、DW-CNTでは2.2-2.5 nm、MW-CNTでは2.1-3.9 nm、 C_{60} では1.0-4.5 nmとそれぞれ触媒が得られた。その中でもVCおよび C_{60} を担体とし

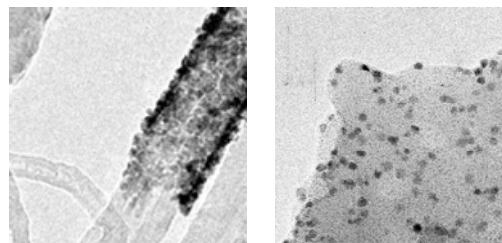


図1. MW-CNTおよび C_{60} 担体に吸着したPtナノ微粒子触媒のTEM像

た触媒では Pt が高分散しており、触媒活性の高い触媒が合成できたことが示唆された (図 1)。しかし各種 CNT を用いた場合、Pt ナノ微粒子は粒子径は保ちつつも、CNT 表面の限られた場所に凝集をしていることが示された。

SEM 測定では MW-CNT に 1wt% の Pt ナノ微粒子を吸着させた触媒サンプルを測定した (図 2)。CNT は絡み合った状態で分散は全くしていないが、CNT 表面に Pt ナノ微粒子が凝集しつつも吸着している状態を観察することに成功した。Pt ナノ微粒子の粒子径は 2–5nm と観測された。さらに SEM 画像より Pt ナノ微粒子は CNT の節や折れ目などの物理的欠陥部位に吸着していることが示された。CNT については各種の前処理を行うことで化学的に特異部位を作成してから Pt ナノ微粒子を吸着させ、触媒活性比較が行われてきた。しかし今回の高分解能 SEM 測定により、初めて化学的ではなく、物理的欠陥部位に Pt ナノ微粒子が特異的に吸着し、触媒活性を示すことを示した。

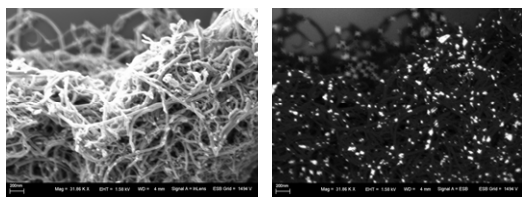


図 2. MW-CNT に 1wt% の Pt ナノ微粒子を吸着させた触媒の SEM および ESB 像

XRD 測定を合成した各種触媒について観測した。2θ = 25° 付近にグラファイト (002) 由来のシグナルが現れる。39.9°、46.4°、67.8° 付近に Pt 由来の回折ピークが現れた。それぞれ Pt の (111)、(200)、(220) のピークを示す。これは白金結晶の面心立方格子 (FCC) 構造が示すピークにほぼ一致し、白金が FCC 構造で存在していることを示す。XRD においてはサンプルに含まれる金属粒子の結晶性が高いほどピーク強度が大きく現れる。2θ = 37–43° の XRD について詳細に測定した。回折ピークの 2θ 値を利用して Bragg の式より Pt の (111) 面間隔を算出し、隣接 Pt 原子間距離を導出した。VC に担持した Pt 含有量 1、5、10、25 wt% の合成触媒 および市販触媒 (45.8 wt%) について 2.768、2.775、2.772、2.776、2.782 (Å) と求めた。触媒中の Pt 含有量の減少に伴い 2θ 値が高角度側にシフトし、隣接白金原子間距離が減少していることが示された。Pt バルク結晶での原子間距離は 2.78 Å であり、市販触媒はほぼ同じ値を示している。本研究で合成した触媒はバルク結晶よりも小さい原子間距離の値を示した。

粒子径が小さくなると相対的に粒子の表面に存在する Pt 原子の割合が増加する。内部にある Pt 原子が周囲の 12 原子によって取り囲まれているのに対して、表面にある原子は隣接原子数が少なく、結果として内部に向かう引力作用を受け、表面原子が内部に収縮する。つまり、表面エネルギーが増大し、表面に存在する Pt 原子同士の原子間距離が短くなると考えられる。同様の原子間距離の減少が各種 CNT においても観測された。

電気化学測定である CV を用いて、水素吸着・脱離に由来する電荷量を CV より算出することで Pt の実際の表面積を求めることができる。触媒中に含まれる Pt の単位質量あたりの表面積は Pt の担持量の減少に伴い増大し、Pt 1 wt% 触媒で最も大きくなっており、これは Pt が超微粒子化して表面積が増大したことに由来すると考えられる。

反射赤外吸収測定 (IRAS) を用いて触媒各種に CO を吸着させて CO 伸縮振動を観察した。市販触媒ではバルク結晶と同様に On-Top 吸着した CO が 2052cm⁻¹ に観測された (図 3)。

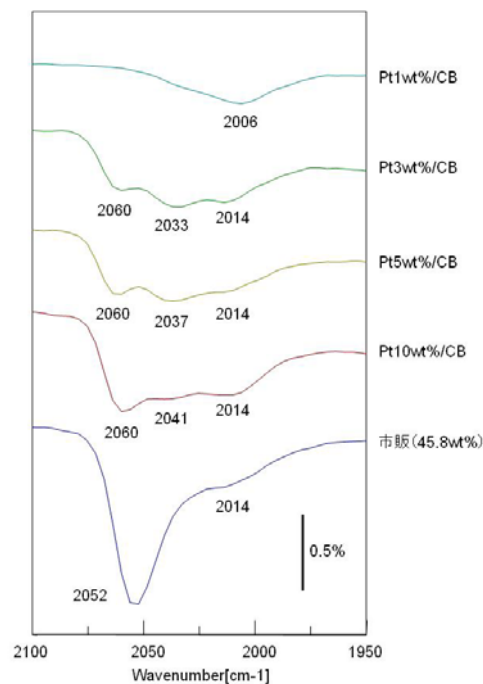


図 3. CO を吸着させた VC 担持 Pt 触媒の IRAS スペクトル

Pt 含有量が減少するに伴い低波数シフトし、1 wt% 触媒では 2006cm⁻¹ にブロードなピークが観測された。白金担持量が減少するにつれて、白金に吸着した CO の伸縮振動のピークが低波数シフトするのは、白金担持量が減少することで白金の結晶構造がひずみ、体積が幻想することで相対的に電子密度が増大し、そのため Pt から CO への電子供与が増大、つまり CO 結合が弱まることに由来する。これは XRD、CV の結果と合致する。

VC や各種 CNT に担持した Pt 触媒の物性について解析を行い、Pt 担持量が最小の場合に炭素担体に関係なく、粒子径が小さくなり、結晶構造がひずむことで電子密度が増加することが示された。Pt 触媒の電子密度が増大することで触媒活性に影響を与えることが期待される。

(2) フラーレン分子を担体とした場合の触媒活性への影響

炭素担体の素材による影響を比較するために、Pt 1 wt%担持触媒について水素-酸素型燃料電池触媒の特性評価を行い(図4)、電流-電位曲線から最大出力値を導出した。VC, SW-CNT, DW-CNT, MW-CNT, C₆₀ 各種での触媒の最大出力値はそれぞれ、0.30, 0.03, 0.16, 0.30, <0.01 Wcm⁻²であった。VC および MW-CNT を炭素素材とした場合に燃料電池出力が高く、CNT については MW-, DW-, SW-とうすくなるに従って出力が減少した。さらに C₆₀ に

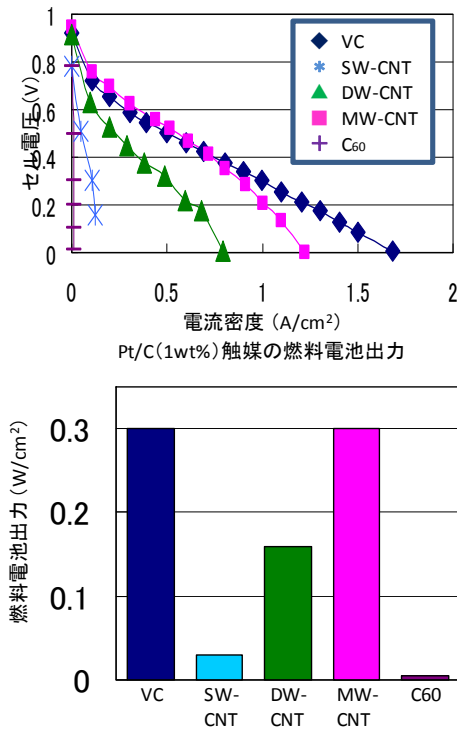


図4. 炭素担体による燃料電池出力への影響

至っては電池出力が得られず、触媒炭素担体として不適であることが示された。これは炭素担体の電気伝導率の減少に比例しており、C₆₀ については電気伝導性の欠如から、触媒反応で生成した電子が電極に伝導しなかったため燃料電池出力が得られなかったと考えられる。研究課題ではフラーレン分子を担体とした触媒の創製を目指したが、電気伝導性の高いCNTを利用して、さらなる触媒の創製を継続することとした。そこで最も燃料電池出力測定で 0.30 Wcm⁻² と観測された MW-CNT を使用して各種触媒開発を続行した。

MW-CNT に Pt 担持量を 1, 3, 5, 10, 45.8 wt% と変化させたときの燃料電池出力への影響を調査した。電池出力は Pt 担持量増加にしたがって、0.30, 0.53, 0.59, 0.88 W cm⁻² と得られた(図5)。市販触媒と同等の燃料電池出力を 10wt%触媒で実現し、白金含有量を 22%までカットすることに成功した。

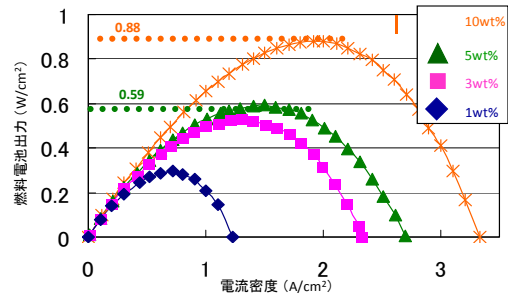


図5. MW-CNT を用いて白金担持量変化に対する燃料電池出力への影響について

さらに白金含有量あたりの電池出力値は Pt 10wt%, 5wt%, 3wt%, 1wt%と減少するに従って 0.09, 0.12, 0.16, 0.30 Wcm⁻²g⁻¹ と増加し、市販触媒 (45.8 wt%, 0.78 Wcm⁻²) 白金担持量あたりの燃料電池出力値 (17mWcm⁻²g⁻¹) と比較して、最大で約 18 倍以上の燃料電池の出力に成功した。

水素-酸素型燃料電池用触媒の開発について、多くの研究がなされており、炭素担体、白金含有量、合成方法、使用金属の合成、金属ナノ微粒子の結晶構造・界面構造、前処理方法など様々な視点からの合成・比較が実施されてきた。今回は電気伝導性の高いCNTを利用し、合成過程で不純物の影響が化学的に皆無に近い状況で合成したことで、白金触媒の物性と触媒活性の関連を明確に示し、最適化することで市販触媒よりも白金含有量を 22% (78%カット) にすることに成功し、その触媒能の高さを化学的物性測定を用いることで実証した。合成では量販されている MW-CNT に直接水素還元法を用いることで合成したため、合成プロセスを簡便化、つまりコストパフォーマンスの高い創製プロセスを明示した。

(3) 異種遷移金属を白金ナノ微粒子に導入することによる触媒活性の発現を見出す

貴金属である Pt 含有量を減少させながら、触媒活性を保持する触媒を創製するにあたり、直接水素バブリング法をもちいて、錫、鉛、亜鉛およびルテニウムを 50 : 50 の比率で Pt と混合し、VC に 10wt%になるよう吸着させた触媒を合成した、水素-酸素型燃料電池触媒能をそれぞれ測定した。

最高出力値は Pt-Zn 触媒にて最も高く、0.71 Wcm⁻² を記録した(図6)。Pt のみでの触媒では 0.88 Wcm⁻² であったため、Pt のみでの触

媒に匹敵する触媒創製にはいたらなかったが、8割の出力発現を達成した。

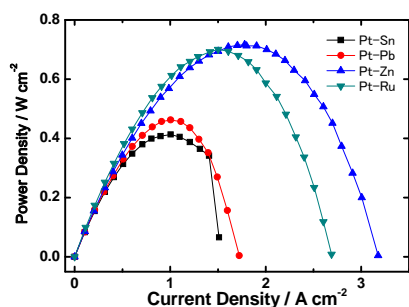


図6 Pt-M(Sn, Pb, Zn, Ru)二元触媒の水素-酸素型燃料電池触媒活性評価

(4) 結言

白金ナノ微粒子の形状を制御するために各種炭素担体（フラーレン、バルカン炭素粉末、各種カーボンナノチューブ）についての前処理方法や白金担持量を変化させ、それぞれ直接水素バブリング法により触媒を合成し、白金ナノ微粒子触媒の炭素担体や粒子径、粒子状の触媒活性への影響について検証をおこない、触媒の物性評価と共に燃料電池触媒活性評価を行った。炭素担体としてバルカン炭素粉末およびマルチ-ウォール-カーボンナノチューブが高触媒活性を示し、白金担持量について市販触媒と比較して21.8%に含有量を減少しても同等の発電効率を示すことを見出した。さらに白金ナノ微粒子の粒子径を減少させることで、バルクでは説明できない触媒活性を示すことを見出した。フラーレンでは電気伝導性の問題から実際に有効な触媒生成には至らなかったが、マルチ-ウォール-カーボンナノチューブを用いることで問題を解決した。白金ナノ微粒子の粒子径、粒子形状のみならず炭素担体による影響について総合的な最適化を達成した。最後に燃料電池触媒として当該合成方法によって二元触媒系で検証した結果、亜鉛-白金系混合触媒での高触媒能発現に成功し、触媒創製にあたらしい視点を見出した。

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2件)

- ① H. Takahashi, A. Kuzume, M. Ito, "Water at interface" *J. Environmental Sciences*, 21, S7-S12 (2009) 査読有
- ② A. Kuzume, Y. Mochiduki, T. Tsuchida, M. Ito, "Methanol oxidation on Pt (111)-OH surface" *Physical Chemistry*

Chemical Physics, 10, 2175-2179 (2008) 査読有

[学会発表] (計3件)

- ① 2008年9月8日 59th Annual Meeting on International Society of Electrochemistry (Sevilla, Spain), A. Kuzume, M. Ito "Methanol oxidation on Pt-O/OH surface"
- ② 2008年3月31日 電気化学会75回大会(山梨・山梨大学) "フローセル型in situ IRASによる白金電極上におけるメタノール酸化過程の解明" 葛目陽義、土田徹勇起、伊藤正時
- ③ 2008年3月27日 日本化学会第88春季年会(東京・立教大) "水素酸素型燃料電池用触媒の炭素担体による出力への影響" 葛目陽義、高瀬雄希、伊藤正時

[図書] (計1件)

- ① A. Kuzume, M. Ito "Spectroscopic Studies of Molecular Processes on Electrocatalysts" *Molecular Catalysts for Energy Conversion* (Ed. T. Okada, M. Kaneko), Springer-Verlag, Berlin, page365-392, 2008

7. 研究組織

(1) 研究代表者

葛目 陽義 (KUZUME AKIYOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：20445456

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし