科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年5月10日現在

機関番号: 17102 研究種目:基盤研究 研究期間:2008~2010 課題番号:20360365	2 (B) 0	
研究課題名(和文)	高活性および高耐久性を有するシリカ被覆白金電極触媒の開発	
研究課題名(英文)	Development of highly active and durable Pt catalysts covered with silica	
研究代表者 竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE) 九州大学・大学院工学研究院・准教授 研究者番号:10302936		

研究成果の概要(和文):

固体高分子形燃料電池の本格的普及に向け, Pt カソード触媒の耐久性向上が望まれる.カ ソード触媒は酸性,高い正電位,酸素雰囲気などの厳しい条件にさらされるため,Pt 粒子 の凝集, Pt の溶解-再析出による粒子径成長により失活する. そこで Pt 触媒の耐久性向 上を目的に、Pt 触媒をナノスケールのシリカで被覆したところ、Pt の電極活性を損なう ことなく、耐久性を著しく改善することに成功した.またシリカでの被覆法を応用するこ とで、高活性および高耐久性を有する Pt - Co 合金触媒を開発することに成功した.

研究成果の概要(英文):

Pt catalysts at cathode in polymer electrolyte fuel cells (PEFC) are deactivated due to the aggregation of Pt metal particles and the dissolution and subsequent deposition of Pt metal, because the Pt catalysts should work under very severe conditions such as low pH, highly positive potential and oxygen atmosphere. We covered carbon-supported Pt catalysts with silica layers a few nanometers thick in order to improve the durability of Pt metal under the cathode conditions. The Pt catalysts covered with silica showed high activity and excellent durability for the oxygen reduction reaction. In addition, the coverage with silica can be applied to the development of highly active and durable Pt-Co alloy catalysts.

			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	11, 200, 000	3, 360, 000	14, 560, 000
2009年度	1, 800, 000	540, 000	2, 340, 000
2010年度	1, 700, 000	510, 000	2, 210, 000
総計	14, 700, 000	4, 410, 000	19, 110, 000

交付決定額

研究分野:触媒化学

科研費の分科・細目 : プロセス工学・触媒・資源化学プロセス キーワード:固体高分子形燃料電池,Ptカソード触媒,耐久性,シリカ被覆,Pt-Co合金触媒

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向け, 固体高 分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) の本格的普及が期待されてい る. PEFC では、アノードで水素の酸化、カ ソードで酸素の還元が進行することで発電

され、これらの反応を促進するために両極で 炭素担持 Pt 触媒が利用されている. アノー ドでの水素の酸化に比較して, カソードでの 酸素の還元の反応速度は遅いため、カソード で多量の Pt が利用されている. Pt は高価で あるため、PEFC の普及に向け、カソードで

の Pt 使用量低減が望まれている. しかし PEFC 用カソード触媒は,酸性,酸素的雰囲 気、高い正電位、高温などの厳しい条件にさ らされるため, Pt 粒子のシンタリングおよび Ptの溶解―再析出による Pt 粒子径成長によ り、Pt カソード触媒は失活する. このため PEFC カソードでの Pt 使用量低減は困難と なっている. Pt カソード触媒の失活を抑制す るために、炭素担体の物理的、化学的特性を 修飾し, これにより Pt のシンタリング耐性 が改善されることが報告されている. しかし この方法では Pt の溶解-再析出による Pt 触 媒の失活は抑制できない. PEFC カソード条 件下では、Pt 粒子のシンタリングと Pt の溶 解―再析出は同時に進行するため、これらを 同時に抑制できる方法が望まれる.

PEFC カソード触媒中の Pt 使用量を低減 することを目的に, Pt 系合金触媒の開発も進 められている. Co, Fe に代表される遷移金 属を Pt に添加し、これらを合金化させるこ とで Pt の酸素還元活性が向上するため、Pt 系合金触媒を PEFC カソードに利用すれば, Pt 使用量を低減できる. しかし PEFC カソ ード条件下では、Ptに添加した遷移金属種も 溶解するため、Pt系合金触媒の耐久性は低い. また合金触媒は、通常、炭素担体上に2種の 金属を担持し、これらを高温で処理すること で調製される. 高温での処理により合金化度 は向上するが、この際に合金粒子はシンタリ ングするため、触媒活性の向上はあまり期待 できない. したがって Pt 系合金触媒を PEFC カソードに利用するには、金属種の溶出を抑 制するとともに, 触媒調製時の Pt 系合金の シンタリングも抑制しなければならない.

我々は PEFC 用炭素担持 Pt カソード触媒 を厚さ数ナノメートルのシリカ層で被覆す ることで、Ptの耐久性が著しく改善されるこ とを見出している. Pt 触媒を被覆するシリカ 層が Pt のシンタリングおよび Pt の溶出を抑 制するため、シリカ被覆炭素担持 Pt 触媒は 優れた耐久性を示すと考えている.

2. 研究の目的

先に示したように,我々は炭素担持 Pt カ ソード触媒をシリカで被覆することで Pt の 耐久性が改善されることを見出している.Pt を被覆するシリカ層が Pt のシンタリングお よび溶解した Pt 種の溶出を抑制するため, シリカ被覆 Pt 触媒は高い耐久性を示したと 考えられる.しかしシリカは絶縁体であるた め,シリカでの被覆により Pt の電極活性が 低下することが予想される.そこで本研究で は,炭素担持 Pt 触媒を被覆するシリカ層の 厚さや緻密さが,Ptの電極活性,耐久性に与 える影響を検討し,その結果を基にシリカ被 覆炭素担持 Pt カソード触媒の最適化を行っ た.また本研究では,シリカでの被覆法を Pt 系合金触媒に応用した. Pt 系合金触媒をシリ カ層で被覆することで,触媒調製時に合金粒 子のシンタリングが抑制されると考えられ る.またシリカでの被覆により, PEFC カソ ード条件下での Pt 系合金触媒からの金属種 の溶出が抑制できると考えた.

3. 研究の方法

シリカ被覆炭素担持 Pt 触媒のシリカ層の 物理的・化学的性質が電極作用,耐久性に与 える影響を調べる目的で,厚さ,緻密さなど が異なるシリカ層で被覆された炭素担持 Pt 触媒を調製した.炭素担体としてはカーボン ナノチューブ(CNT)を用いた.CNT 担持 Pt 触媒(Pt/CNT)のシリカでの被覆は,3-ア ミノプロピルトリエトキシシランとテトラ エトキシシランの逐次的な加水分解により 行った.Pt/CNTを被覆するシリカ層の厚さを 調整する際には,テトラエトキシシランの濃 度を変化させた.またシリカ層の緻密さを制 御する際には,シリカ被覆 Pt/CNT

(SiO₂/Pt/CNT)を異なる温度で処理した.高 温でSiO₂/Pt/CNTを処理することで、シリカ の脱水・縮重合が進行するため、シリカ層が 緻密になると考えられる.

カーボンブラック担持 Pt-Co (Pt-Co/CB) はポリオール法で調製した.エチレングリコ ール中に塩化 Pt 酸と硝酸 Co を溶解させ,こ こに CB を分散させ、130℃まで加熱した.こ こで得られた試料をシリカで被覆する際に は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン とテトラエトキシシランの逐次的な加水分 解を利用した.最後に Pt と Co の合金化を促 進するために、触媒試料を水素-アルゴン混 合ガス中で 700℃まで加熱した.

Pt 系触媒の電極作用および耐久性は, 三電 極式電気化学セルを用いて評価した. 触媒試 料を 0.1 M HC104 電解質中に浸漬し, 電解質 中を窒素でバブリングした. その後 Pt 系触 媒のサイクリックボルタモグラム (CV) を測 定し, この結果を基に各触媒の電極作用, 耐 久性を評価した.

Pt 系触媒の形状は透過型電子顕微鏡(TEM) 像により評価した.また触媒中の金属種の構 造は,粉末X線回折(XRD)により評価した.

4. 研究成果

図1には、Pt/CNT および異なるシリカ量の SiO₂/Pt/CNT の TEM 像を示した.Pt/CNT の TEM 像では、CNT 上に直径 2~3 nm の Pt 粒子が担 持されていることが分かる.一方いずれの SiO₂/Pt/CNT でも Pt 粒子が CNT 上に担持され ており、Pt 粒子径は Pt/CNT 上の Pt 粒子に比 ベ小さく、またそれらはシリカで被覆されて いることがわかる.SiO₂/Pt/CNT の調製では、 Pt 前駆体を CNT 上に担持し、それらをシリカ で被覆後に Pt 前駆体を水素により金属 Pt に



図1 Pt/CNT (a), SiO₂/Pt/CNT (2 nm) (b), SiO₂/Pt/CNT (6 nm) (c) および SiO₂/Pt/ CNT (10 nm) (d)の TEM 像.

還元している. SiO₂/Pt/CNT では Pt 粒子がシ リカで被覆されていたために,水素での還元 時に Pt 粒子がシンタリングしなかった結果, SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子径が小さかったと考 えられる. また図 1 (b), (c), (d)に示した SiO₂/Pt/CNT 中のシリカ量はそれぞれ 26,45, 54 wt%であり,そのときシリカ層厚さはそれ ぞれ 2,6,10 nm であった.以下では試料名 の後ろにシリカ層厚さを明記した.

Pt/CNT および Si0₂/Pt/CNT の電極活性およ び耐久性を調べるために,三電極式電気化学 セルを用い,触媒の電位を 0.05~1.20 V (vs. RHE) 間で繰り返し変動し,その後 CV を測定 した.得られた CV の Pt 上での水素の脱離に よるピーク面積から各 Pt 触媒の電気化学的 活 性 表 面 積 (Electrochemically active surface area; ECSA)を見積もった.その結 果を図 2 に示した.耐久性試験初期の Pt/CNT の ECSA は 68 m² g-Pt⁻¹であったが,電位変動



図 2 耐久性試験中における各 Pt 触媒の ECSA の変化.

サイクル数の増加に伴って徐々に減少し, 1000 サイクル後には 8 m² g-Pt⁻¹まで減少し た. この結果は, 耐久性試験中に Pt/CNT 中 の Pt 粒子は、凝集および溶解―再析出によ り Pt 粒子径が成長していることを示してい る. 一方 SiO₂/Pt/CNT (2 nm)では, 耐久性試 験開始直後の ECSA は 138 m² g-Pt⁻¹となり, Pt/CNT より極めて大きかった. これは Pt/CNT に比較して SiO₂/Pt/CNT (2 nm)の Pt 粒子が 小さかったためと思われる. しかし電位変動 サイクル数の増加に伴って SiO₂/Pt/CNT (2 nm)の ECSA は速やかに減少し, 1000 サイクル 後には 22 m² g-Pt⁻¹まで減少した. したがっ て厚さ2 nm 程度のシリカ層では Pt の溶解― 再析出による Pt 粒子径成長を抑制できない と考えられる. SiO₅/Pt/CNT (6 nm)の ECSA は、 耐久性試験初期に 65 m² g-Pt⁻¹であったが, 電位変動を 100 サイクル行うことで 80 m² g-Pt⁻¹まで増加し、その後の電位変動サイク ル数の増加につれ徐々に減少した.しかし 1000 サイクル後でも SiO₂/Pt/CNT (6 nm)の ECSA は 58 m² g-Pt⁻¹と高く保持されており, シリカでの被覆により Pt の耐久性が改善さ れたといえる. また SiO₂/Pt/CNT (10 nm)の ECSAは耐久性試験開始初期から400サイクル までで 39 から 55 m² g-Pt⁻¹まで増加し,その 後も ECSA の低下は確認できなかった.以上 の結果より、6 nm 以上の厚さのシリカ層で Pt/CNT を被覆すれば Pt/CNT の耐久性を改善 できると結論できる.



図 3 耐久性試験中における各 Pt 触媒の ECSA の変化.

SiO₂/Pt/CNT 中のシリカ層の緻密さとPtの 電極活性および耐久性の関係を明らかにす るために,SiO₂/Pt/CNT (6 nm)を 623K,873K および 1073K で処理した.図 3 には異なる温 度で処理した SiO₂/Pt/CNT (6 nm)の耐久性試 験中の CV から求めた ECSA の変化を示した. 623 K で処理した SiO₂/Pt/CNT (6 nm)の ECSA は,耐久性試験初期に高かったものの,電位 変動サイクル数の増加に伴って速やかに減 少し,1000サイクル後にはECSAが半減した. 一方 873 K で処理した SiO₉/Pt/CNT では, 耐 久性試験初期に ECSA が 65 から 80 m² g-Pt⁻¹ まで増加し, その後サイクル数の増加に伴っ て徐々に減少した. しかし 1000 サイクル後 でも ECSA は 60 m² g-Pt⁻¹程度あり, 873 K で 処理されたシリカ層でも Pt の耐久性を改善 できることが分かる. さらに SiO₉/Pt/CNT の 処理温度を 1073 K まで高くすると, 耐久性 試験初期での ECSA は低下するものの, 電位 変動サイクル数の増加に伴って ECSA が徐々 に増加し, 1000 サイクル後には 62 m² g-Pt⁻¹ まで増加した.以上の結果から,SiO₂/Pt/CNT をより高温で処理すると Pt の耐久性が改善 されるといえる. より緻密なシリカ層で Pt を被覆することで Pt の耐久性が改善された と考えられる.

以上の結果より, Pt 触媒を被覆するシリカ 層厚さは6 nm 程度が適当であり, さらによ り高温で処理したシリカ層が Pt の耐久性向 上に適していると結論できる.



図 4 Pt-Co/CB (a)および SiO₂/Pt-Co/CB (b)の TEM 像.

次にシリカでの被覆法をPt-Co合金触媒に 応用した.図4にはカーボンブラック担持 Pt-Co(Pt-Co/CB) およびシリカ被覆 Pt-Co/CB (SiO₉/Pt-Co/CB)のTEM像を示した.これら の触媒は合金化度を向上するために 700℃で 処理した. Pt-Co/CB の TEM 像では, 2~3 nm 程度の金属粒子が確認できるが、4 nm 以上の 金属粒子も数多く確認できた.一方 SiO₂/Pt-Co/CB の TEM 像では, ほとんどの金 属粒子の粒子径は 2~3 nm であった. したが って Pt-Co/CB をシリカで被覆すると,700℃ で処理中の金属粒子のシンタリングが抑制 できるといえる. さらにこれらの Pt-Co 触媒 の金属種の合金化度を見積もるために, Pt-Co/CB および SiO₂/Pt-Co/CB の XRD パター ンを測定した.その結果を図 5 に示した. Pt/CBの XRD パターンでは、面心立方構造の 金属 Pt の回折線が 40 および 47 度付近に確 認できる.一方 Pt-Co/CB および SiO₂/Pt-Co /CBの XRD パターンでも Pt/CB と同様に 2本 の回折線が確認できるが、Pt/CB に比較して 高角度側に回折線が存在した.よっていずれ の Pt-Co 触媒でも Pt 中に Co 原子が固溶して いるといえる. また Pt-Co/CB に比較して

SiO₂/Pt-Co/CB のピーク位置は高角度側に位置し、またピークの半値幅は大きいことが分かる.したがって Pt-Co/CB に比較して、SiO₂/Pt-Co/CB 中の Pt-Co 合金の合金化度は高く、また結晶子径は小さいと考えられる.



図5 Pt/CB,Pt-Co/CBおよびSiO₂/Pt-Co/CB の XRD パターン.

図 6 には, 耐久性試験中の Pt-Co/CB およ びSiO₂/Pt-Co/CBのCVから見積もった各触媒 の ECSA の変化を示した. 耐久性試験では触 媒の電位を 0.5~1.0 V 間で変動した. CNT 担 体は酸化耐性が高いものの, CB 担体は 1.0 V 以上の電位で速やかに酸化劣化する. そこで 耐久性試験中の担体の酸化劣化による触媒 失活への寄与を少なくするために、ここでは 0.5~1.0V間での電位変動により耐久性試験 とした. Pt-Co/CB では, 耐久性試験初期に ECSA が 65 m² g-Pt⁻¹であったが, 電位変動サ イクル数の増加に伴って ECSA が減少し,6000 サイクル後には 30 m² g-Pt⁻¹まで低下した. 一方耐久性試験初期のSiO₂/Pt-Co/CBのECSA は59 m² g-Pt⁻¹であり, Pt-Co/CB に比較して ECSA は小さかったものの、電位変動による ECSA の低下はわずかであり, 6000 サイクル



図6 耐久性試験中における各Pt系触媒の ECSAの変化.

後でもECSAは50 m² g-Pt⁻¹に保持されていた. この結果から,シリカでの被覆により Pt 系 合金でも触媒失活が抑制できるといえる.

Pt-Co/CBおよびSiO₂/Pt-Co/CB触媒の酸素 還元活性を評価するために、これらの触媒を PEFC 単セルのカソードに利用し、単セルの発 電特性を評価した.図7にはPt/CB, Pt-Co/CB および SiO₉/Pt-Co/CB をカソードに利用した 単セルの分極曲線を示した. Pt-Co/CB をカソ ードに利用した単セルの発電特性は、Pt/CB をカソードに利用した単セルに比較して低 かった.先に示したように、Pt-Co/CB上の金 属粒子は激しくシンタリングしており、また 金属種の合金化度も低い. これにより Pt-Co/CBの酸素還元活性は、Pt/CBの活性に 比較して低かったと考えられる.一方 SiO₂/Pt-Co/CB をカソードに利用した単セル は、Pt/CB を利用した単セルより高い発電特 性を示した. SiO₉/Pt-Co/CB 中の Pt-Co の合 金化度は高く, 粒子径が小さいため, SiO₂/Pt-Co/CB は高い酸素還元活性を示した と考えられる.



図 7 Pt/CB, Pt-Co/CB および SiO₂/Pt-Co/CB 触媒をカソードに利用した PEFC 単セルの分極曲線.

さらにPt-Co/CBおよびSi0₂/Pt-Co/CBの耐 久性を PEFC 単セルにより評価した.単セル のカソードに窒素,アノードに水素を流した 状態でセル電位を 0.5~1.0 V 間で繰り返し 変動し,その後カソードに酸素,アノードに 水素を供給して単セルの分極曲線を測定し た.図8には耐久性試験中の各単セルのセル 電位 0.7 V での Pt 単位重量あたりの電流密 度を示した.Pt-Co/CBをカソードに利用した 単セルでは,耐久性試験初期に 50 mA cm⁻² g-Pt⁻¹であったが,電位変動サイクル数の増 加に伴って徐々に減少し,2500 サイクル後に は 30 mA cm⁻² g-Pt⁻¹まで低下した.一方 Si0₂/Pt-Co/CB を利用した単セルでは, Pt-Co/CB を用いた単セルより耐久性試験初 期に高い発電特性を示し、耐久性試験中に SiO₂/Pt-Co/CB の酸素還元活性は高く保持さ れた.このSiO₂/Pt-Co/CB 触媒は,現行のPEFC で利用されるPt/CB より高い酸素還元活性と 優れた耐久性を示している.このように, Pt/CB に Co を添加することでPt の酸素還元 活性が向上し,それらをシリカで被覆すると PEFC カソード条件での耐久性が改善される. この結果からSiO₂/Pt-Co/CBをPEFCカソード に利用するとPEFC カソード中のPt 使用量を 低減できるといえる.



図 8 耐久性試験中における各 Pt 系触 媒の酸素還元活性の変化.

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5件)

- H. Matsumori, <u>S. Takenaka</u>, H. Matsune and M. Kishida, Excellent durability of carbon-supported Pt cathode catalysts covered with silica layers, ECS trans., 25, 689-696 (2009).
- ② H. Matsumori, <u>S. Takenaka</u>, H. Matsune and M. Kishida, Preparation of carbon-nanotube-supported Pt catalysts covered with silica layers; Application to cathode catalysts for PEFC, Appl. Catal. A:Gen., 373, 176-185 (2010).
- ③ <u>S. Takenaka</u>, A. Hirata, H. Matsune and M. Kishida, Preparation of Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction; Promotion of Pt-Co alloy formation by coverage with silica, Chem. Lett., 39, 458-459 (2010).
- ④ <u>S. Takenaka</u>, A. Hirata, E. Tanabe, H. Matsune and M. Kishida, Preparation of supported Pt-Co alloy nanoparticle

catalysts for the oxygen reduction reaction by coverage with silica, J. Catal., 274, 228-238 (2010).

(5) <u>S. Takenaka</u> and M. Kishida, Improvement in catalytic performance of carbon nanotube-supported metal nanoparticles by coverage with silica layers, J. Jpn. Petrol. Inst., 54, 80-89 (2011).

〔学会発表〕(計11件)

- 松森裕史,松根英樹,<u>竹中</u>壮,岸田昌浩, PEFC 用炭素担持 Pt カソード触媒のシリカ被覆による高耐久性化,第102回触媒討論会(名古屋市,名古屋大学)2008年9月26日.
- 平田瑛子, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, シリカ被覆を利用した炭素担持 Pt 系合金ナノ粒子の調製, 化学工学会 第74年会(横浜市, 横浜国立大学) 2009年3月18日.
- ③ 松森裕史,松根英樹,竹中 壮,岸田昌浩,シリカ被覆による PEFC カソード用炭素担持 Pt 触媒の耐久性向上;シリカ被覆法の最適化,電気化学会第76回大会(京都市,京都大学)2009年3月29日.
- ④ 松森裕史,松根英樹,竹中 壮,岸田昌浩,PEFC 用シリカ被覆炭素担持 Pt 触媒の電気化学的活性及び耐久性に与える効果,第103 回触媒討論会(さいたま市,埼玉大学)2009 年 3 月 30 日.
- ⑤ 松森裕史, 竹中 壮, 松根英樹, 岸田昌浩, PEFC 用炭素担持 Pt カソード触媒のシリカ被覆による耐久性向上-炭素担体の検討, 第 104 回触媒討論会(宮崎市, 宮崎大学) 2009 年 9 月 30 日.
- ⑥ <u>Sakae Takenaka</u>, Development of highly durable Pt catalysts for PEFC; Coverage of the catalysts with silica layers, Asian Internatinal Symposium-Green sustainable chemistry (招待講 演) (大阪市,近畿大学) 2010 年 3 月 28 日.
- ⑦ H. Matsumori, <u>S. Takenaka</u>, H. Matsune, M. Kishida, Improved durability of carbon-supported Pt catalysts for cathode in PEFC by coverage with silica; Application of carbon black to support for Pt, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6) (札幌 市, 札幌コンベンションセンター) 2010 年7月22日.
- 8 竹中 壮,平田瑛子,松根英樹,岸田昌浩,PEFC 用炭素担持 Pt-Co 合金触媒のシリカ被覆による高活性化,化学工学会第42 回秋季大会(京都市,同志社大学),

2010年9月8日.

- ⑨ 竹中 壮,シリカ被覆による炭素担持 Pt 触媒の高機能化,平成 22 年度燃料電池関 連触媒研究会 第3回新電極シンポジウム(招待講演)(伊東市,山喜旅館)2010 年9月10日.
- <u>竹中 壮</u>,平田瑛子,松根英樹,岸田昌浩,シリカでの被覆を応用した PEFC 用Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の調製,第 106 回触媒討論会(甲府市,山梨大学),2010 年9月15日.
- 竹中 壮, 固体高分子形燃料電池用金属 ナノ粒子触媒のキャラクタリゼーション, 触媒学会 第 20 回キャラクタリゼーション ョン講習会(招待講演)(大分市,大分大 学)2010年10月15日.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕 〇出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等

6. 研究組織

- (1)研究代表者
 竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE)
 九州大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号:10302936
- (2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし