

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360350

研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池用電極触媒のシリカ被覆による性能向上要因の反応工学的解明

研究課題名(英文) Kinetic Study on Superior Performance of Silica-Coated Cathode Catalysts for PEFC

研究代表者

岸田 昌浩 (Kishida, Masahiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60243903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円、(間接経費) 3,810,000円

研究成果の概要(和文)：PEFCのカソード触媒として極めて高い耐久性を示すシリカ被覆白金触媒において、シリカ被覆構造を制御した触媒を調製し、シリカ被覆層中の物質移動について考察するとともに、優れた耐久性の原因について検討した。シリカ被覆層の微細構造の制御を試みた結果、シリカ源を種々変えることで、シリカ層中の物質移動速度が律速にならず、高活性と高耐久性を備えた触媒を調製できることが示された。シリカ被覆触媒の高耐久性の原因は明らかにならなかったが、金属表面とシリカ層の相互作用やシリカの帯電性が高耐久性に寄与している可能性を指摘した。また、シリカ被覆技術を用いて著しく高い耐久性を示すPd-Co触媒を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have reported that supported Pt catalysts covered with silica layer showed extremely high durability for the cathode in PEFC, but the layer might limit reaction rate due to slow mass transfer within the silica layer. In this work we studied on the mass transfer in silica layer and on the reason for the superior durability of the coated catalyst. The structure of silica layer was successfully controlled by changing coating condition. The silica layer prepared using methyltriethoxysilane has larger pore size and exhibited both the high activity and high durability. The reason why the coating catalysts show high durability could not be revealed, but the interaction between metal surface and silica layer, or positive charge of silica layer might suppress the dissolution of Pt species during reaction. Finally, it was also found that the coated Pd-Co catalysts showed extremely high durability for the cathode in PEFC, as compared with uncoated catalysts.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：固体高分子形燃料電池 カソード電極触媒 シリカ被覆 耐久性向上 物質移動 速度解析

1. 研究開始当初の背景

当時より、水素エネルギー社会の実現に向けて燃料電池の研究が盛んに行われるようになってきている。燃料電池は、リチウムイオン電池等の2次電池との併用など様々な活用法が検討されているが、どのような利用法においても燃料電池自体の性能を向上させることが必要不可欠である。燃料電池の中でも、スタートアップが早く小型化が可能な固体高分子型燃料電池 (PEFC) の早期の実用化が期待されている。しかし、PEFCは実用上の様々な課題が山積しており、中でもPEFCの電極触媒として利用される炭素担持白金 (Pt) カソード触媒の劣化は最も重要な課題の1つである。特に、発電のON-OFF時に起こるPtの溶出現象は、Ptと他金属を合金化するなど様々な対策技術が国内外で盛んに研究されてきたが、決定的な改善手法は見出されずにいた。

2. 研究の目的

上記背景で述べた問題に対して、申請者らは炭素 (カーボンナノチューブなど) 担持Ptカソード触媒をナノスケール厚さのシリカ層で被覆するという世界初のユニークな方法によって、実験室レベルでは電極活性を低下させることなく耐久性 (Ptの溶出を抑制) を飛躍的に向上させることに成功した。しかし、この手法には不明な現象が多く、実用化に向けて学術的に解決しなければならない課題が多く残されていた。特に、カソードでPtの溶出をシリカ被覆層が抑制しているにもかかわらず、反応原料である酸素とプロトンは、シリカ層を容易に透過できるのかは全く不明であった。そこで本研究では、申請者のユニークな手法で起こっている未知の現象を学術的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究においては、シリカ被覆した燃料電池電極触媒 (=シリカ被覆Pt触媒) におけるシリカ被覆層中の物質移動速度を調べることが極めて重要である。Ptの溶出も含めて、電極周囲で起こっているほとんどの現象にシリカ層中の物質移動が関わっているからである。しかし、その前に触媒の微細構造を制御しておく必要がある。そこで本研究では大きく分けて2つの検討を行った。一つは、シリカ被覆触媒の構造を制御することである。二つ目は、構造が制御された触媒を用いて、物質移動および燃料電池の電極活性を評価することである。両者を総合的に解析することで、シリカ被覆による電極触媒性能向上の原因を明らかにしようとした。ただし、結果的に物質移動速度を定量評価には至らなかった。

触媒の調製法は次の通りである。触媒担体には主にカーボンナノチューブを用い、ジニトロジアンミン白金、塩化パラジウム、ある

いは塩化コバルトなどの金属塩水溶液に担体を含浸し、80°Cでドライアップした後、一晚真空乾燥し、さらに水素気流中250-350°Cで還元することにより調製した。

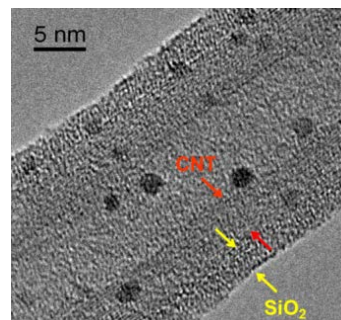
触媒のシリカ被覆は、上記触媒調製手順における真空乾燥後あるいは水素還元後の触媒を水中に分散させ、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) およびテトラエトキシシラン (TEOS) を逐次的に加え、50-60°C、1-2時間の加水分解・縮合反応させることで行った。シリカ被覆処理後、必要に応じて水素還元 (250-350°C) を行った。

各触媒の酸素還元 (ORR) 活性および耐久性は、0.1 M HClO₄ を電解質溶液とした三電極式電気化学セルを用い、回転ディスク電極法 (RDE) により評価した。触媒の耐久性試験では、触媒の電位を0.05~1.20 V (vs. RHE) 間で繰り返し走査することで行った。

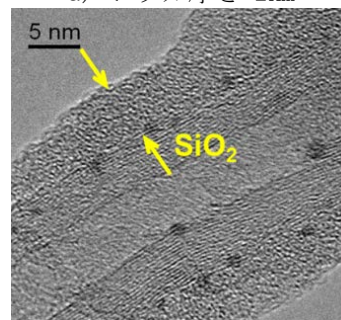
4. 研究成果

4. 1 シリカ被覆層の構造制御

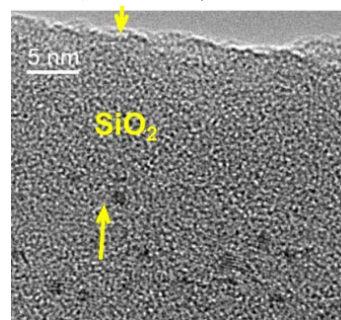
シリカ被覆層の厚さ、細孔径および空隙率を制御するために、シリカ被覆層の原料であ



a) シリカ厚さ 2nm



b) シリカ厚さ 5nm

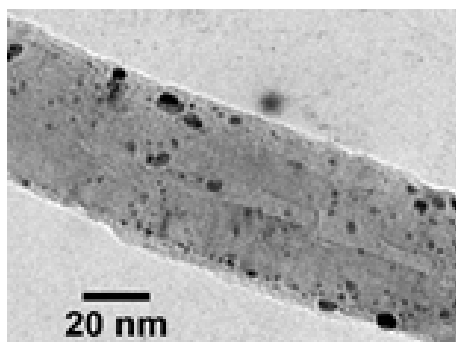


c) シリカ厚さ 20nm

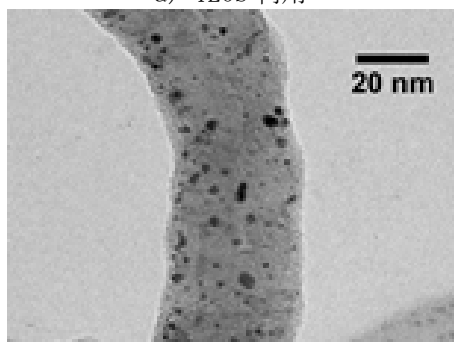
図1 TEOS添加量を変えてシリカ被覆したPt/CNT触媒のTEM像

るシリコンアルコキッド (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) の添加量および各アルコキッドの添加比を変化させて Pt 触媒のシリカ被覆を行った。その結果、図 1 に示すように、均一な厚さのシリカ被覆層を 2nm~50nm の範囲の厚さで制御することができた。

さらに、シリコンアルコキッドの種類とその加水分解条件を変えることで、シリカ細孔径および空隙率を変化させる検討を行った。図 2 に TEOS の代わりにメチルトリエトキシシラン (MTEOS) を用いてシリカ被覆した試料の TEM 像を図 2 に示す。



a) TEOS 利用



b) MTEOS 利用

図 2 TEOS あるいは MTEOS を用いてシリカ被覆した Pt/CNT 触媒の TEM 像

TEM 像からはシリカ被覆層の違いがほとんど認められなかった。そこでシリカ細孔径分布を測定したところ、測定の実験性が非常に悪かったが、繰り返し測定した結果、図 3 のようにシリカ細孔は 5Å にピークがある分布を有していることがわかった。同時に、TEOS の代わりに MTEOS を用いてもシリカの細孔径および分布にはほとんど影響しないことがわかった。しかし、シリカ被覆層中の細孔径は微小に変化したとしても、物質移動には影響を及ぼすはずである。

そこで、本触媒を用いて直鎖アルコールの電気的酸化反応を行い、反応速度からシリカ被覆層中のアルコールの物質移動速度を分析できないか検討した。図 4 にメタノール、エタノール、プロパノールを原料に用いた場合の反応活性を示す。図 4 では TEOS で被覆した触媒の反応活性を 1 とした時の MTEOS 被覆触媒の活性を示している。メタノール酸化

反応では両触媒の活性に違いはないが、アルコールの炭素数が大きくなるにつれて両触媒の活性の相違が大きくなった。これは、エタノール以上の大きさの反応ではシリカ被覆層中の物質移動が反応速度に影響しており、MTEOS で被覆した触媒の方が物質移動速度が大きいことを示している。すなわち、MTEOS で被覆すると TEOS で被覆する場合よりも細孔径が大きくなったことを示している。

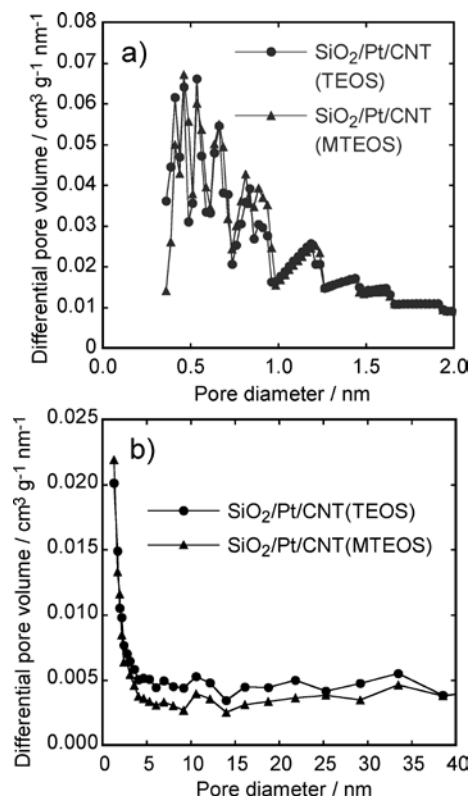


図 3 TEOS あるいは MTEOS を用いてシリカ被覆した Pt/CNT 触媒の細孔径分布

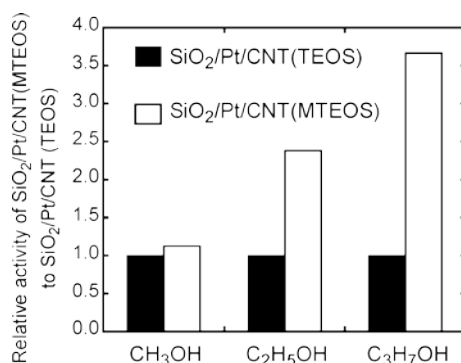


図 4 TEOS, MTEOS を用いてシリカ被覆した Pt/CNT 触媒上でのアルコール酸化活性

次に、これらの触媒の電極性能を比較した (図 5)。TEOS を用いて被覆した触媒は未被覆の触媒と比較して CV の水素吸脱着ピークが小さくなり、また分極曲線でも 0.9V での電流値が小さかった。それに対して、MTEOS で被覆した触媒は、CV と分極曲線のいずれに

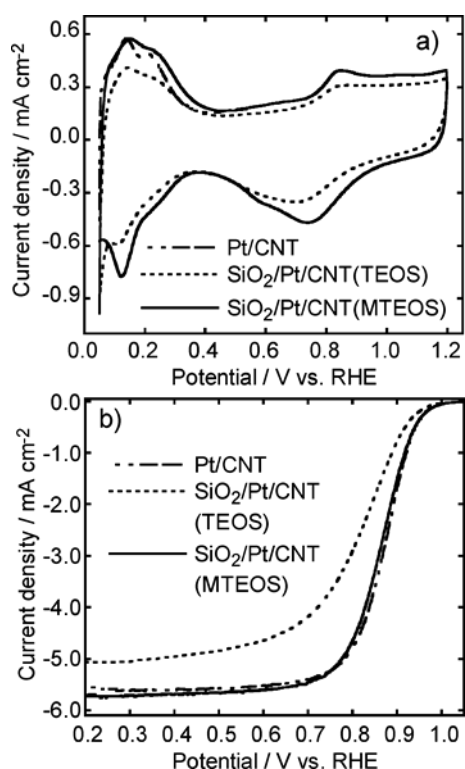


図5 TEOS, MTEOS を用いてシリカ被覆した Pt/CNT 触媒の CV と分極曲線

においても未被覆触媒と同様の性能を示した。それにもかかわらず、MTEOS で被覆した触媒は、TEOS で被覆した触媒同様に極めて高い耐久性を示した。したがって、シリカ被覆されたカソード電極触媒では、プロトンあるいは酸素の物質移動速度が抑制されて、発電特性に影響を及ぼしていたが、シリカ被覆層の細孔径を大きくすることで耐久性を損なうことなく、物質移動速度を高め、未被覆と同程度の触媒活性が得られることが示された。

4. 2 シリカ被覆触媒の高い耐久性の要因

PEFC カソードに用いられる Pt 触媒は電位変動サイクルの増加に伴って ECSA (電気化学的表面积) が減少し、触媒活性が低下する。その主要因は、Pt のシンタリングおよび Pt の溶出である。シリカ被覆によってシンタリングが物理的に抑制されることは容易に理解でき、実際、本研究室におけるこれまでの研究から実証もされている。しかし、シリカ被覆層が白金の溶出を抑制できるメカニズムは全くわかっていない。そこで本研究では、シリカ被覆した金属粒子からの金属イオンの溶出速度の定量評価を試みた。ところが、何度もチャレンジしたものの、シリカ被覆した触媒からの金属溶出量を再現性良く測定することはできなかった。その原因として王水などの強い酸によるシリカ被覆層の構造変化を考えていたが、カソードにおける酸性条件で安定した活性が得られることと矛盾する。少なくとも、シリカ被覆した触媒を酸に浸しても、金属があまり溶出してこないこ

とが示唆された。例えば、酸で溶解させることが容易な Ni を担持した触媒をシリカ被覆し、希硝酸に浸したが、溶出量は非常に少なかった。フッ酸でシリカを溶解させた後に金属を溶解させると仕込み通りの金属が検出された。したがって、この相違は、金属表面とシリカ被覆層の界面において相互作用が存在する、またシリカ層が帯電することによって金属イオンの溶出を防ぐ障壁になっているのではないかと考えている。

その結果と比較するため、金属錯体をシリカで被覆し、その金属錯体のシリカ被覆層からの溶出速度を定量評価することにした。その結果の 1 例を図 6 に示す。

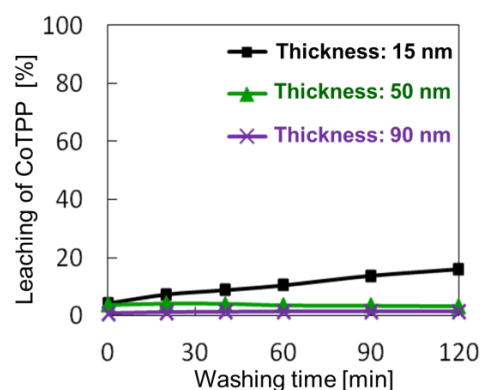


図6 厚さの異なるシリカ層で被覆した試料からの CoTPP の溶出挙動 (トルエン中)

これはテトラフェニルポルフィリンコバルト(II) (CoTPP と略記) をシリカで被覆し、110°C のトルエン中に CoTPP が溶出する挙動を調べたものである。金属と異なり CoTPP は非常に溶出しやすく、この図のように、シリカ層の厚さを 50nm 以上もの厚さにしてようやく溶出しなくなった。すなわち、疎水性の金属錯体は被覆しても非常に溶出しやすことがわかった。以上の結果を総合すると、金属粒子とシリカ被覆層との界面において (弱い) 相互作用が生じて、金属が溶出しにくい状態になっていること、あるいは酸性条件下でシリカ層が正に帯電することが金属イオンの物質移動を阻害していることが、シリカ被覆触媒の金属溶出抑制に寄与していると考えている。

4. 3 Pd-Co 触媒のシリカ被覆

Pt よりも溶出しやすい Pd を取りあげて、シリカ被覆および酸への金属溶出実験を行った。しかし前述の通り、酸への金属溶出実験では金属の溶出が起こりにくいことがわかった。Pd-Co 触媒は非 Pt 系触媒として重要視されている触媒であるため、本研究で得られた成果を総合的に活用して、Pd-Co 触媒の性能向上に関する検討を行った。

図 7 は、耐久性試験中における Pd/CNT, Pd-Co/CNT およびシリカで被覆された Pd-Co/CNT (図中は SiO₂ 含有量で表示) の ORR

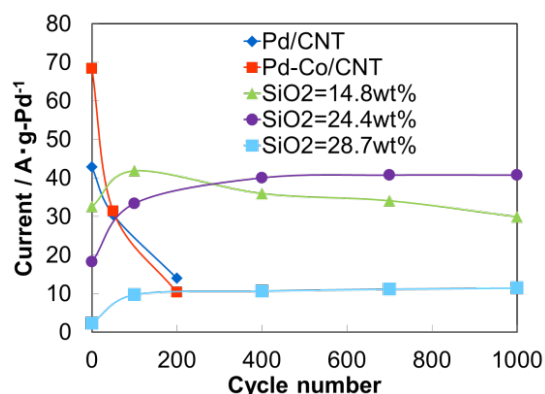


図7 耐久性試験中の Pd/CNT, Pd-Co/CNT, SiO₂/Pd-Co/CNT 触媒の ORR 活性の変化

活性の変化を示したものである。Co/(Pd+Co)モル比は 0.25 である。電位変動による耐久性試験初期に Pd-Co/CNT は、Pd/CNT に比べ高い ORR 活性を示したが、電位変動サイクル数の増加に伴い、両触媒ともに急激に失活した。一方、SiO₂/Pd-Co/CNT (シリカ含有量 14.8wt% および 24.4wt%) は耐久性試験初期では未被覆触媒より ORR 活性が低いものの、電位変動を 200 サイクル繰り返すまで活性が向上した後、1000 サイクルまで安定した活性を示した。すなわち、Pd-Co/CNT をシリカで被覆することで高い ORR 活性と優れた耐久性を達成した。SiO₂/Pd-Co/CNT では、溶解した金属種がシリカ層外部に溶出しないため SiO₂/Pd-Co/CNT は高い耐久性を示したと考えられる。実際、耐久評価後の触媒を TEM 観察したところ、図 8 に示すように、Pd-Co/CNT 触媒では金属粒子が全く認められなかったが、SiO₂/Pd-Co/CNT では初期と同様の金属粒子が観察された。このようにシリカ被覆層が Pd および Co 粒子の溶出を抑制していることが示された。

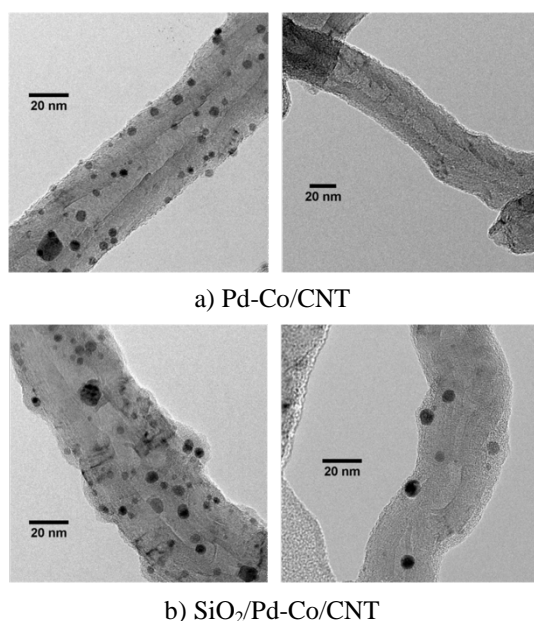


図8 耐久性前後の触媒の TEM 像

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)
(シリカ被覆関係として)

Kyoso Masuda, Hideki Matsune, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida
Synthesis of Silica-Coated AgCl Nanoparticles in Aqueous Polyvinylpyrrolidone Solution
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, DOI: :10.1246/bcsj.20130327

[学会発表] (計 3件)

1) Hiroyuki MIYATA, Sakae TAKENAKA, Hideki MATSUNE, Masahiro KISHIDA
Activity and Durability of Silica-Coated Pd-Co Cathode Catalysts for PEFC, 2013 Joint of Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference
2013.11.8-9, Kumamoto City Auditorium

2) Hiroyuki MIYATA, Sakae TAKENAKA, Hideki MATSUNE, Masahiro KISHIDA
Catalytic Activity and Durability of Silica-Coated Pd-Co Cathode Catalysts Supported on Carbon Black, The 26th International Symposium on Chemical Engineering
2013.12.6-8, BEXCO in Busan, Korea

3) Hiroyuki MIYATA, Sakae TAKENAKA, Tomoharu TSUKAMOTO, Hideki MATSUNE, Masahiro KISHIDA
Modification of Silica-Coated Pd/CNT Cathode Catalysts for PEFC with Co, International Conference Hydrogen Production I CH2P-2014
2014.2.2-5, Kyushu university

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田昌浩 (Masahiro KISHIDA)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 60243903

以上