

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 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：23360359

研究課題名(和文) シリカでの被覆を応用した燃料電池用 Pt アノード触媒の CO 被毒耐性向上

研究課題名(英文) Improvement in CO tolerance of Pt anode catalysts by coverage with silica layers

研究代表者

竹中 壮 (Takenaka, Sakae)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10302936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000 円、(間接経費) 4,200,000 円

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て Pt アノード触媒の CO 被毒耐性向上が求められている。本研究では炭素担持 Pt 触媒のシリカ層での被覆を応用し、Pt 触媒の CO 被毒耐性向上を試みた。Pt 触媒を厚さ 4, 6 および 8 nm 程度のシリカ層で被覆したところ、Pt の CO 被毒耐性が改善され、またシリカ層厚さが厚くなるにつれ CO 耐性は向上した。Pt とシリカ層との化学的な相互作用により Pt の CO 耐性が改善されたと考えられる。また Pt 触媒の電極作用を修飾するために、様々な金属酸化物での被覆を試みた。その結果、前もってシリカ単原子層を Pt 触媒に析出させることで、種々の金属酸化物で Pt 触媒を被覆することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Pt anode catalysts with high tolerance to CO have been required for commercialization of polymer-electrolyte fuel cells. In the present study, carbon-supported Pt anode catalysts were covered with silica layers to improve CO tolerance of Pt catalysts. Silica-coated Pt catalysts showed high tolerance to CO and their CO tolerance was gradually improved with the thickness of silica layers. The interaction between Pt and silica resulted in the improvement of CO tolerance. In addition, Pt catalysts were covered with various types of metal oxides in order to modify their catalytic performance. Pt catalysts could be uniformly covered with various metal oxides by utilizing very thin silica layers on the Pt catalysts.

研究分野：工学

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：燃料電池 Pt アノード触媒 CO 被毒 シリカ被覆

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 (PEFC) の本格的普及が期待されている。PEFC はアノードで水素の酸化 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)、カソードで酸素の還元 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) が進行することで発電するが、これらの反応の速度を向上させるために、両極で炭素担持 Pt 触媒が利用されている。また PEFC の燃料である水素は、メタンに代表される低級炭化水素の水蒸気改質と、それらに続く CO の水性ガスシフト反応により製造することが想定されている。しかしこれらの方法で製造された水素燃料中には、Pt 触媒の毒物質として作用する CO が含まれている。このため改質で得られた水素燃料を PEFC アノードに供給するには、CO を 10 ppm 程度まで除去しなければならない。水素燃料中の CO 除去は、水素中に微量の空気を混入させ、酸素による CO の CO_2 への酸化による方法が検討されている。この方法により CO を深度除去できるものの、改質器が大型化し、高価になる問題がある。また PEFC を自動車に利用する場合、PEFC システムの小型化が必須であるため、CO 除去を自動車上で行うことはできない。以上のことから、CO で被毒されないアノード触媒の開発が求められている。

これまでに CO 被毒耐性を有する PEFC 用アノード触媒の開発が活発に行われ、Pt と遷移金属を合金化した触媒、特に Pt-Ru 合金触媒が優れた CO 被毒耐性を有することが報告されている。しかし Ru は高価であるため、PEFC の本格的普及に向け、より安価な触媒の開発が求められる。また PEFC アノード触媒は酸性の固体高分子電解質と接触するため、触媒には耐酸性が必要である。しかし Pt-Ru 触媒中の Ru 種は酸性条件下で溶解-溶出し、Pt-Ru 触媒の CO 被毒耐性は PEFC 作動時間の延長に伴って低下する問題もある。そこで CO 被毒耐性に加え、より安価で優れた耐久性を有するアノード触媒の開発が求められている。

2. 研究の目的

我々は、厚さ数ナノメートルのシリカ層で被覆された炭素担持 Pt 触媒を PEFC カソードに応用している。現行の PEFC では炭素担持 Pt カソード触媒が利用されているが、カソード触媒は酸性、高い正電位、酸素雰囲気、高温などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子の凝集および Pt の溶解-再析出により Pt 粒子径が増大し、その結果触媒活性が低下する問題がある。一方我々が開発したシリカ被覆 Pt 触媒をカソードに用いた場合、Pt 粒子はシリカ層で被覆されているため、Pt 粒子の炭素担体上での移動が抑制され、またシリカ層により溶解した Pt 種の触媒外部への溶出が抑制される。したがってシリカ被覆 Pt カソード触媒は優れた耐久性を示す。

本研究では、我々が独自に開発したシリカ

被覆 Pt 触媒を PEFC アノードに利用した。Pt とシリカとの化学的な相互作用により、Pt の CO 被毒耐性が向上することが期待される。また Pt 触媒を被覆するシリカ層は、PEFC アノード条件で極めて安定であり、安価であるという特長をもつ。本研究では、シリカで被覆された Pt 触媒の水素酸化活性および CO 被毒耐性を評価した。また炭素担持 Pt 触媒のシリカ以外の金属酸化物での被覆方法を開発するとともに、それらの電極触媒作用を評価した。

3. 研究の方法

(1) 炭素担持 Pt 触媒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 (APTES) とテトラエトキシシラン (TEOS) の逐次的な加水分解により行った。炭素担持 Pt 触媒を水中に分散し、APTES を添加し 30 分間、60°C で攪拌した後、TEOS を添加し 90 分間攪拌した。試料を遠心分離により回収後、水素雰囲気下、350°C で処理した。なお本研究では炭素担体としてカーボンナノチューブ (CNT) を利用した。以下では CNT 担持 Pt 触媒を Pt/CNT、シリカ被覆 Pt/CNT を $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ と表記した。 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ 中のシリカ層厚さを変化させる場合には、シリカ被覆時に使用する TEOS 量を変化させた。

各種 Pt 触媒の CO 被毒耐性は PEFC 単セルでの発電特性により評価した。PEFC 単セルのカソードにカーボンブラック担持 Pt (Pt/CB) 触媒を、アノードに Pt/CNT あるいは $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ を用いた。セル温度を 80°C にし、カソードに酸素、アノードに純水素 (以下 H_2) あるいは CO を 100 ppm 含む水素 (以下、 CO/H_2) を供給し、分極曲線を測定した。ただし両極に供給するガスは 80°C で加湿した。

(2) 各種金属酸化物で被覆された Pt/CNT の調製では、APTES と被覆したい金属酸化物の金属アルコキシドの加水分解を利用した。Pt/CNT を水中に分散し、APTES を添加した後、金属アルコキシドを添加し、攪拌することで Pt/CNT 上に金属酸化物を析出させた。最後に得られた試料を、水素気流中、350°C で処理した。

各種金属酸化物で被覆された Pt/CNT の電極触媒作用はメタノールの酸化により評価した。グラッシーカーボン上に各 Pt 触媒を塗布し、これを作用極とした。作用極を 0.1 M HClO_4 電解質中に浸漬し、電解質中に不活性ガスをバブリングすることで脱気し、作用極の電極電位を 0.3 V (対可逆水素電極) に固定しながらメタノールを電解質中に加えた。この後、電極電位を変動させることでメタノールの酸化を行った。

4. 研究成果

(1) 図 1 には Pt/CNT および異なる TEOS 量

で調製した SiO₂/Pt/CNT の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示した. Pt/CNT の TEM 写真では, 直径 50 nm 程度の CNT 上に直径 2~3 nm 程度の Pt 粒子が担持されていることが確認できる. なお Pt の担持量は 13 wt% であった. 図 1 中に示した SiO₂/Pt/CNT で, b, c, d の順に TEOS 量を増加させたが, これら SiO₂/Pt/CNT 中のシリカ量はそれぞれ 23, 32, 42 wt% であった. いずれの SiO₂/Pt/CNT の TEM 写真でも Pt 粒子が CNT 上に担持されており, それら Pt の粒子径は Pt/CNT 上のものと同程度であった. またいずれの SiO₂/Pt/CNT でも Pt 粒子と CNT 表面がシリカ層で均一に被覆されているように見える. またシリカ層の厚さはシリカ担持量の増加に伴って厚くなっており, シリカ担持量 23, 32 および 42 wt% の SiO₂/Pt/CNT のシリカ層厚さは, それぞれ 4, 6 および 8 nm 程度であった. このように SiO₂/Pt/CNT 調製時の TEOS 添加量により, SiO₂/Pt/CNT 中のシリカ層厚さを制御できる.

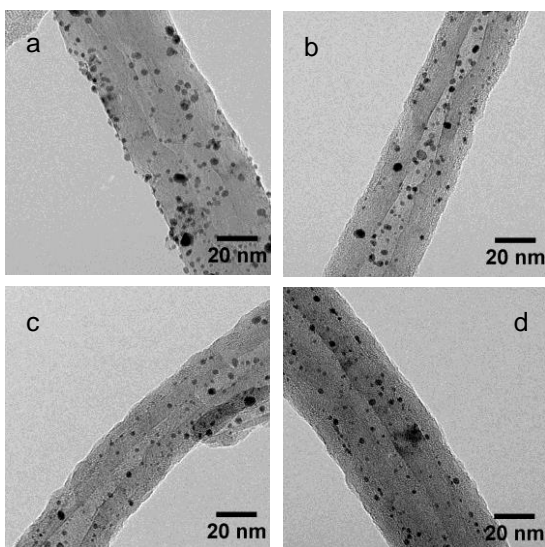
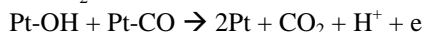
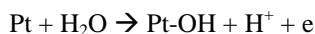


図 1. Pt/CNT (a) および SiO₂/Pt/CNT (c-d) の TEM 写真.

図 2 には, カソードに Pt/CB, アノードに Pt/CNT あるいは SiO₂/Pt/CNT を利用した単セルに純水素 (H₂) 燃料を供給した場合の分極曲線 (A) と CO/H₂ 燃料を供給した場合の分極曲線 (B) を示した. 純水素を燃料として供給した場合には, いずれの単セルも同様の分極曲線を示した. Pt 触媒上では, 水素の酸化に比べ, 酸素の還元反応速度は著しく遅いため, 純水素燃料を供給した場合の PEFC の発電特性はカソードの反応速度で決まる. このため純水素燃料を供給した場合には, 今回作成したどの単セルを用いても同様の発電特性が得られたと考えられる. 一方 CO/H₂ をアノードに供給した場合には, 純水素を供給した場合と比較して発電特性は大きく低下した. これは Pt 触媒表面に CO が強く吸着したため, 水素酸化の活性点が失われたため

である. CO/H₂ 供給時の発電特性の低下の程度は, アノードに用いた触媒の種類に強く依存した. Pt/CNT をシリカ層で被覆した触媒をアノードに用いた方が CO/H₂ 供給時の発電特性は高く, また SiO₂/Pt/CNT 中のシリカ担持量の増加 (シリカ層厚さの増加) に伴って, 発電特性は高くなった. 以上の結果より, Pt/CNT をシリカ層で被覆すると Pt の CO 被毒耐性が改善され, またシリカ層厚さが厚くなると CO 被毒耐性が高くなるといえる. Pt 上での CO の酸化は, 以下の反応式により進行する.



Pt を被覆するシリカ層は親水性が高いため, SiO₂/Pt/CNT 中の Pt 粒子表面の水の濃度は, Pt/CNT のそれより高いと考えられる. これにより Pt-OH の生成が促進され, その結果, シリカでの被覆により Pt の CO 耐性が向上したと考えられる.

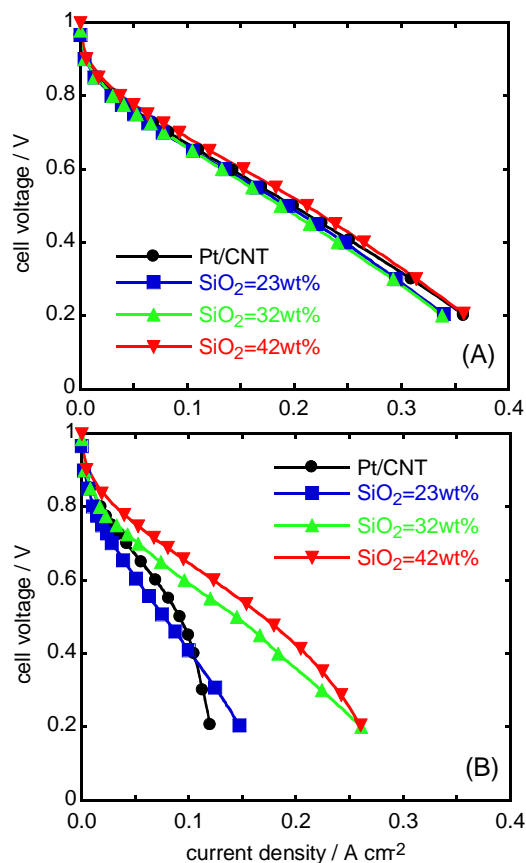


図 2. 各種単セルの発電特性. (A) アノードに純水素を供給した時の分極曲線, (B) アノードに CO/H₂ を供給した時の分極曲線.

(2) 図 3 には, 各種金属酸化物で被覆された Pt/CNT の TEM 写真を示した. Pt/CNT の金属酸化物での被覆では, Pt/CNT を分散させた水溶液に金属アルコキシドを加え, それらを加水分解することで行った. 図 3 (a) は Ta アルコキシドを加水分解することを得た

試料の TEM 写真であるが、この調製法では Pt/CNT 上にタンタル酸化物は析出しなかった。これは加水分解により生成したタンタル酸化物と Pt/CNT 表面との相互作用が弱いと思われる。そこで Pt/CNT 上に APTES を吸着させ、これにより極めて薄いシリカ層を Pt/CNT 上に析出させ、その後 Ta アルコキシドの加水分解により Pt/CNT 上にタンタル酸化物を析出させた。これにより得られた試料の TEM 写真を図 3 (b) に示したが、Pt/CNT 表面がタンタル酸化物層で均一に被覆されていることが分かる。同様の方法でニオブ酸化物 (図 3 (c)) およびジルコニウム酸化物 (図 3 (d)) を Pt/CNT 上に析出させたところ、いずれの場合も Pt/CNT 表面を均一に金属酸化物で被覆することができた。図には示していないが、Pt/CNT 表面に APTES を吸着させた試料の TEM 写真を測定したところ、その表面にシリカ層は確認できなかった。しかしこの試料の元素マッピングを行ったところ、Pt/CNT 表面に均一にシリカが存在していることが分かった。Pt/CNT に APTES を吸着させることで単原子層厚さのシリカ層が生成し、このシリカ層と金属酸化物が強く相互作用した結果、本法により Pt/CNT 表面を均一に金属酸化物で被覆できたと考えている。

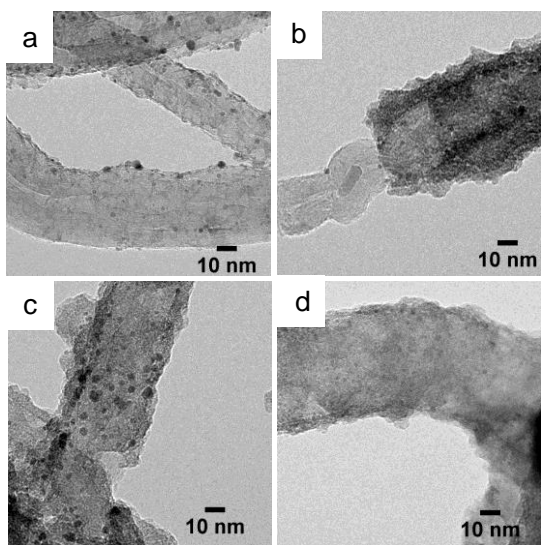


図 3. 各種金属酸化物で被覆された Pt/CNT の TEM 写真. APTES で修飾していない Pt/CNT 上に Ta_2O_5 を析出 (a); APTES で修飾した Pt/CNT 上に Ta_2O_5 を析出 (b); Nb_2O_5 を析出 (c); ZrO_2 を析出 (d).

図 3 に示した金属酸化物被覆 Pt/CNT では Pt 粒子が金属酸化物で被覆されているため、両者の化学的な相互作用の結果、Pt の触媒作用が変化していると予想される。これにより Pt の CO 被毒耐性が向上していることも期待される。そこで各種金属酸化物で被覆された Pt/CNT を作用極として用いて、0.1 M HClO_4 電解質中でメタノールの酸化を行った。Pt 上でのメタノールの酸化では CO が中間体として生成するため、メタノールの酸化は Pt 触媒

の CO 被毒耐性に関する知見が得られると思われる。図 4 には、各種 Pt 触媒上でのメタノール酸化の結果を示した。この実験では電極電位を 0.3 から 1.20 V まで走査し、その後 1.20 から 0.05 V まで走査した。電位を 0.3 から 1.20 V に走査する際に、いずれの Pt 触媒上でも 0.8 V 付近にピーク電流 (I_f) が見られ、電位を 1.20 V から折り返した際には 0.7 V 付近にピーク電流 (I_b) が確認された。前者は Pt 上でのメタノールの酸化によるピーク電流であり、後者はメタノールの酸化に際し Pt 上に吸着した反応中間体 (CO など) の酸化によるピーク電流である。高い CO 被毒耐性を示した $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ と Pt/CNT の結果を比較すると、両者ともほぼ同じ電位からメタノールの酸化が開始しているが、両者で I_f と I_b の比が異なっており、 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ の I_f/I_b 比が高いことが分かる。この結果は、シリカでの被覆により Pt 上でのアルコールの完全酸化が促進されたことを示している。一方 ZrO_2 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 で被覆された Pt/CNT 上では、より低い電位でもメタノールの酸化による電流が大きいことが分かる。これはこれらの金属酸化物で Pt を被覆することでメタノールの酸化が促進されたことを示している。また各 Pt 触媒上でのメタノール酸化における I_f/I_b を比べると、Pt/CNT で 0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ で 1.2、 $\text{ZrO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ で 1.1、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}/\text{CNT}$ で 1.0、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Pt}/\text{CNT}$ で 0.9 となった。この結果は、いずれの金属酸化物により Pt を被覆しても、Pt のメタノールの完全酸化活性が向上していることを示している。このように Pt を被覆する金属酸化物の種類により Pt の電気化学的触媒活性を修飾することができる。今後はこれら金属酸化物被覆 Pt 触媒の CO 被毒耐性を明らかにし、優れたアノード触媒を開発する予定である。

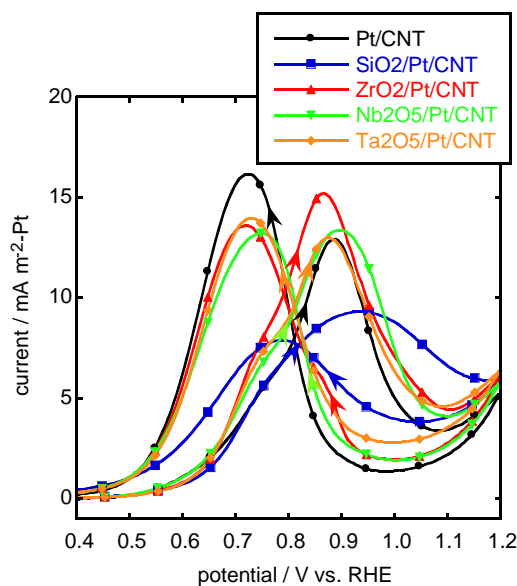


図 4. 各種 Pt 触媒上でのメタノールの酸化.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

1. Sakae Takenaka and Masahiro Kishida, Functinalzation of carbon nanotube-supported precious metal catalysts by coverage with metal oxide layers, *Catal. Survey from Asia*, vol. 17, p.71-p.84 (2013).
（査読あり）

〔学会発表〕（計 3 件）

1. 三上大輔, 松根英樹, 竹中 壮, 岸田昌浩, シリカ被覆 Pt アノード触媒の CO 被毒耐性向上機構の検討, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 19 日, 秋田大学 (秋田市).
2. 竹中 壮, 金属酸化物層での被覆によるカーボンナノチューブ担持貴金属ナノ粒子触媒の高機能化, 平成 24 年度 触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会 “ナノ構造触媒講演会 2012”, 2012 年 11 月 9 日, 京都テルサ (京都市).
3. 竹中 壮, 金属酸化物層での被覆による担持金属触媒の高機能化, 第 50 回触媒研究懇談会, 2012 年 8 月 2 日, 安芸グランドホテル (広島県廿日市市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 壮 (TAKENAKA SAKAE)

研究者番号 : 10302936