

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760489  
 研究課題名(和文) 燃料電池用高活性カソード触媒の設計と評価  
 研究課題名(英文) Synthesis and investigation of high activity cathode catalyst for PEFC  
 研究代表者  
 矢野 啓 (Yano Hiroshi)  
 山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・特任助教  
 研究者番号：70402021

研究成果の概要：燃料電池用高分散合金触媒の合成は、通常高温(～800℃)熱処理による合金化が主流である。しかし、この手法では、①、一粒子ごとの金属組成が不均一になること、②、熱処理による粒子の凝集を導き、これらが電極触媒劣化の原因の一つとして懸念されている。そこで本研究では、高温熱処理を必要とせず、任意な金属組成、粒子サイズが制御可能なナノカプセル法によって合成した合金触媒の酸素還元活性および耐久性評価を行った。

合成した触媒は組成の異なるPt<sub>3</sub>Co/C、Pt<sub>2</sub>Co/C、PtCo/C及びPtCr/Cの4触媒であり、いずれも平均粒子径は約2nmである。

耐久試験は70℃、空気雰囲気中の0.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で触媒を浸漬攪拌することで、触媒の形状、組成変化等を観察することで評価した。浸漬時間は24h及び312hとした。耐久試験後の粒径分布を測定し、試験前と比較した結果、初期値から24h後にはPtCo/Cでは約1nm増大が確認された。Ptの割合が増加するほど粒径増加は抑制された。試験後の溶液をICP測定によって分析し、溶解金属量を見積もった。耐久試験前のCo含有量(atom%)は、PtCo/Cで46.5、Pt<sub>2</sub>Co/Cで33.6、Pt<sub>3</sub>Co/Cで24.8であった。浸漬時間24h後にはそれぞれ20.2、19.6、18.4atom%、312h後には17.3、51.7、14.5atom%であった。またPt<sub>3</sub>Co/CのORR比活性は純Pt/C触媒の2.3倍、質量活性は3倍となり、高耐久性を有する低Pt触媒調製の指針を得ることができた。このことは燃料電池のコスト削減と実用化に向けた耐久性の観点で非常に有意義な情報となる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	240,000	3,440,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 / 構造・機能材料

キーワード：燃料電池材料、電極触媒

## 1. 研究開始当初の背景

これまで本研究室では、スクリーニング試験として Pt と第二成分(Fe や Ni など)を合金化した平板電極で、酸素還元触媒活性が向上することを見出してきた。このような触媒を実用触媒とするためには、任意の組成の Pt 合金をカーボン担体に高分散させる方法の開発が重要な課題である。しかし、従来の合成法では、出発原料組成からのずれが大きくなることや、粒径によって組成が不均一になる場合が多く、任意組成の Pt 合金を高分散する決定的な方法がなかった。そこで本研究では、極めて均一な粒径で任意組成の合金触媒をナノカプセル法によって調整し、種々の合金触媒活性を評価した。

## 2. 研究の目的

PEFC 用高活性カソード合金触媒を合成し、その真の活性と安定性を明らかにする。高温、酸性電解質、約 1 V の高電位で、安定で適度な ORR 活性を有する白金、その電子構造を制御する遷移金属を含む合金組成を調査する。そのために合金組成を正確に制御可能なナノカプセル法を適用する。合金組成・構造を変数として種々の触媒を合成し、酸素還元活性をマルチチャンネルフロー二重電極セル(M-CFDE)法により最適条件を見出す。また、耐性試験や種々のキャラクタリゼーションにより高耐性触媒の調製指針をたてる。

## 3. 研究の方法

### (1)、触媒調製

Pt<sub>x</sub>Co (X = 1, 2, 3) 合金触媒合成をナノカプセル法によって行う。Pt(acac)<sub>2</sub> 及び Co(acac)<sub>3</sub> 錯体を Pt/Co 比が所定値となるように 1,2-ヘキサデカンジオールとジフェニルエーテルの混合溶液に添加した後、安定化剤としてオレイン酸(OAC)とオレイルアミン(OAM)を、担体単体にカーボン(ケッチェンブラック)を、還元剤として LiBEt<sub>3</sub>H を添加して窒素雰囲気下で 20 分間還元し、カーボン担体に触媒を担持した。濾過後、230°C で 4 時間熱処理を行うことで残存する有機試薬および溶媒を除去した。

### (2)、活性試験

調製した触媒の酸素還元活性をマルチチャンネルフロー二重電極法により評価する。

### (3)、耐性試験

酸性溶液中において攪拌溶解試験を行い、溶出した金属成分と量を検討した。また、耐性試験後の TEM 観察も行った。

## 4. 研究成果

### (1) Pt 合金触媒の調製

図 1 に合成した Pt<sub>x</sub>Co/C (X=1, 2, 3) 触媒の STEM 像と粒径分布を示す。組成に関わらず、粒径分布幅は非常に狭く、粒径が制御できていることが分かった。また、カーボン担体上に PtCo 粒子が高分散できていることが明らかである。

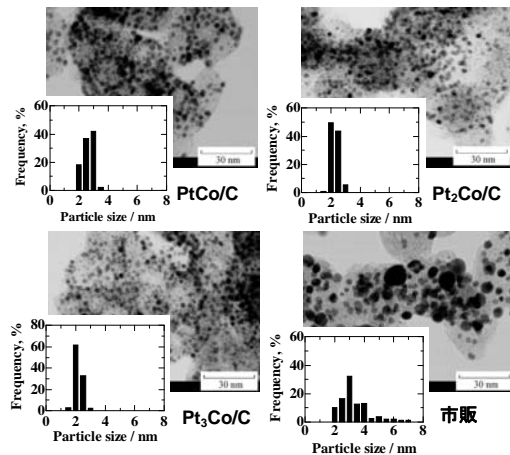


図 1 Pt<sub>x</sub>Co/C(50wt%金属担持率)の STEM 像

図 2 には PtCr 触媒の STEM 像と粒径分布を示している。こちらも先の Pt<sub>x</sub>Co と同様に粒径が均一で、分散状態が非常に良い。以上のことから、合金組成、合金構成に関係なく、ナノカプセル法をもちいることで、均一な合金粒子が単分散できることが明らかになった。

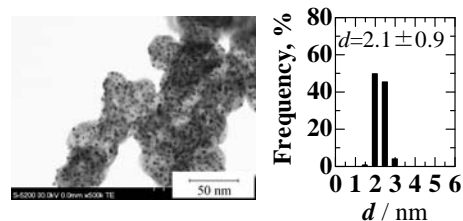


図 2 PtCr/C(50wt%金属担持率)の STEM 像

図 3 には触媒合成直後の粉末の XRD パターンを示す。各触媒とも fcc 構造の Pt 類似ピークのみが確認され、Co 固有や酸化物に起因するピークは見られていない。また、各ピークは純 Pt よりも高角度側にシフトしていることが明である。図 4 には (111), (200), (220), (311) のピークから求めた格子定数の平均値を Co 濃度に対してプロットしている。これより、Pt<sub>x</sub>Co 粒子は fcc-固溶合金であることが明らかになった。

合成した触媒の ORR 活性を M-CFDE 法によ

って評価した。

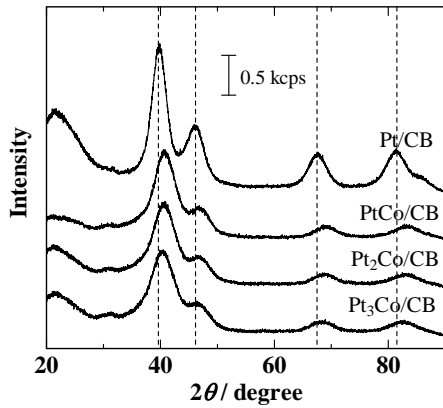


図3 Pt<sub>x</sub>Co/CB粉末のXRDパターン

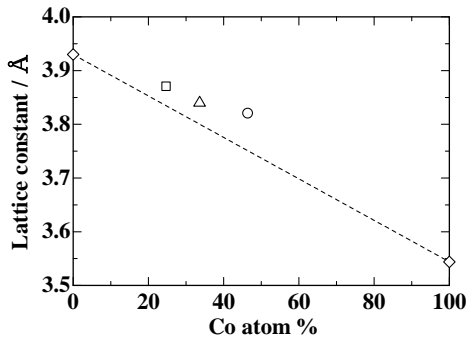


図4 格子定数とCo濃度の関係

## (2) ORR 活性評価

図5に今回使用したマルチチャンネルフロー二重電極(M-CFDE)セルの概略図を示す。チャンネル内に平行に設置した作用電極4つと、それぞれに対応した検出電極を下流側に配置している。このように設計したM-CFDEセルでは、4つの触媒を同じ溶液中で、同時に評価することが可能となる。また、反応系内は閉鎖系であるために、酸素濃度の制御が可能であり、燃料電池作動温度(80℃付近)の測定が可能となる。

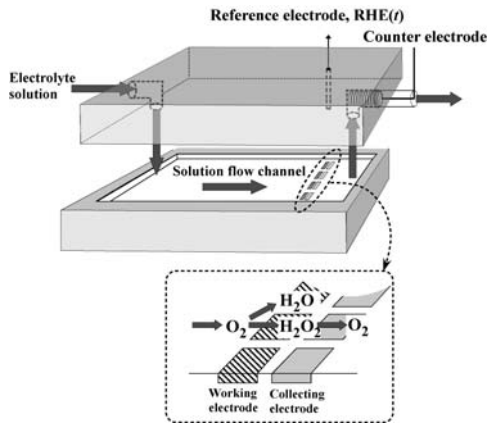


図5 M-CFDEセルの概略図

図6にはM-CFDEセルによって取得したORRボルタモグラムより算出した、活性面積あたりのORRの速度定数のアレニウスプロットを示している。Pt<sub>x</sub>Co系では、Ptの組成比が大きくなるほど活性が増大し、Pt<sub>3</sub>Co/C触媒でその比活性は2.2倍、質量活性は3.0倍と見積もられた。また、温度に対しても最も高い耐性を有し、80℃まで活性の維持が確認された。一方、Co濃度が高いPtCo/Cでは、比活性が1.5倍となり、Pt<sub>3</sub>Coより小さい値となった。さらに、温度依存は60℃付近で活性が減少し、Ptのそれと同等となった。これはCo溶出によってPtCo表面のPtスキン層が厚くなり、Ptライクな表面状態になったためと考えられる。

さらに、PtCrでは低温側での比活性が1.5倍程度であり、60℃以上でCrの溶解によるORR活性の低下が確認された。このように、合金組成はORR活性に対し非常に重要な要因となる。つまり、通常回転ディスクリング電極(RRDE)法などで評価されている触媒活性は、温度が低い範囲での初期活性を測定しているにすぎない。一方、本研究で考案したM-CFDE法では測定温度域が広く、実セルに近い条件での真の触媒活性評価が可能となる。このことは、今後の触媒設計指針・評価・耐久性を見極める上で、非常に有用な情報となる。

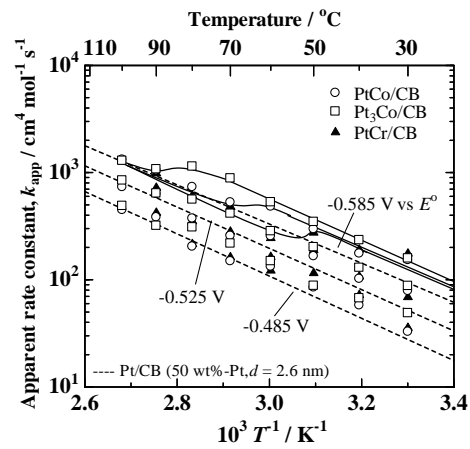


図6 ORR速度定数のアレニウスプロット

図7には各温度でORRを測定した後に取得したPt<sub>x</sub>Co/C電極のサイクリックボルタモグラム(CV)とその水素脱離電気量から算出したPt活性比表面積( $S_{Pt}$ )を示している。いずれの触媒も温度と共に $S_{Pt}$ は減少している。PtCo/C, Pt<sub>2</sub>Co/C触媒ではおよそ60℃以上から $S_{Pt}$ の減少が顕著となり、100℃では3~4割程度の減少が確認された。一方で、Pt<sub>3</sub>Coでは80℃付近までほとんど一定値を保ち、100℃においても、100 m<sup>2</sup>/g以上を維持できている。

図8にはPtCr電極によるCVと $S_{Pt}$ の変化を測定温度に対してプロットしている。PtCr電極

では50°C以上で $S_{Pt}$ の減少が顕著である。また、CVの水素脱離波形から、50°C以上でPt特有の水素脱離ピークが現れていることが分かった。つまりこのことは、50°C以上でCrの溶解が加速されていることを示す。

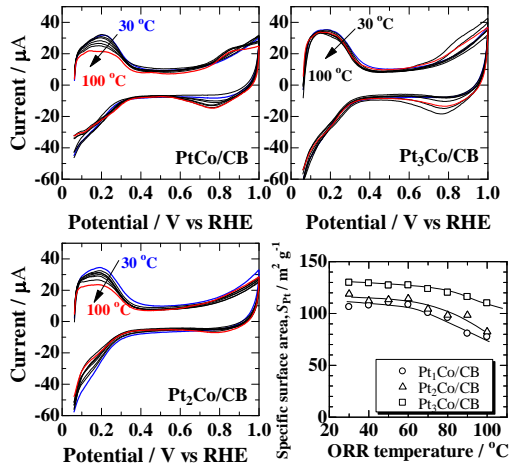


図7 Pt<sub>x</sub>Co/CBによる各温度でのORR測定後のCVと $S_{Pt}$ の変化との関係

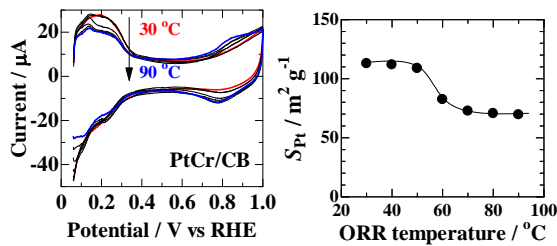


図8 PtCr/CBによる各温度でのORR測定後のCVと $S_{Pt}$ の変化との関係

### (3) 耐久性試験

耐久試験は70°C、空気雰囲気中の0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で触媒を浸漬攪拌することで、触媒の形状、組成変化等を観察することで評価した。浸漬時間は24h及び312hとした。

図9に耐久試験後の粒径と組成の関係を示す。PtCo、Pt<sub>2</sub>CoではCoの溶解が大きく、粒子サイズの粗大化も確認された。一方でPt<sub>3</sub>Coでは最もCo溶解が抑制された。また、試験後の溶液をICP測定によって分析し、溶解金属量を見積もった。耐久試験前のCo含有量(atom%)は、PtCo/Cで46.5、Pt<sub>2</sub>Co/Cで33.6、Pt<sub>3</sub>Co/CBで24.8であった。浸漬時間24h後にはそれぞれ20.2、19.6、18.4 atom%、312h後には17.3、51.7、14.5 atom%であった。

また、全組成の触媒において、図10のXRDパターンから、合金は固溶体を維持しており、高い耐久性を有することが明らかとなった。特にPt<sub>3</sub>Co/C触媒が最も耐久性に優れている

ことが明らかとなった。以上の結果より、高耐久性を有する低Pt触媒調製の指針を得ることができた。このことは燃料電池のコスト削減と実用化に向けた耐久性の観点で非常に有意義な情報となると考える。

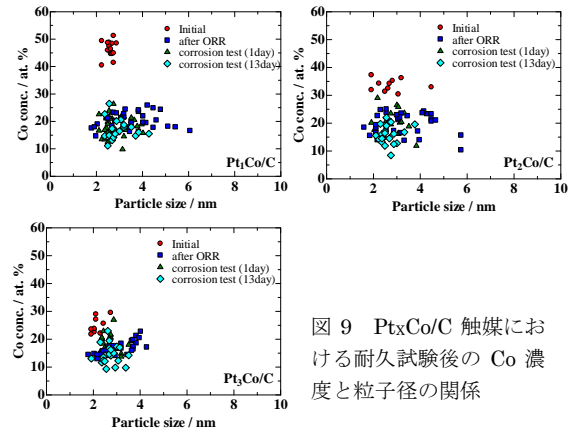


図9 Pt<sub>x</sub>Co/C触媒における耐久試験後のCo濃度と粒子径の関係

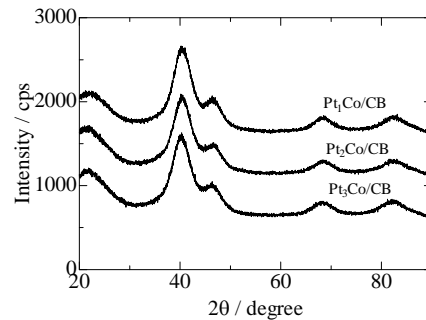


図10 耐久試験後のPt<sub>x</sub>Co/C粉末のXRDパターン

## 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)

### (1) 雑誌論文 (計1件)

(1) Hiroshi Yano, Jung Min Song, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, 「Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Carbon-Supported Pt<sub>x</sub>Co (X=1, 2, and 3) Alloy Catalysts Prepared by the Nanocapsule Method」, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8372-8380, 2008、査読有

### (2) 学会発表 (計1件)

(1) H. Yano, J. Sakamoto, K. Okaya, M. Uchida, H. Uchida, and M. Watanabe, 「Temperature Dependence of Oxygen Reduction Activity at Carbon-Supported Pt Alloy Catalysts Prepared by the Nanocapsule Method」, PRIME 2008, 2008 Oct. 12-17, Honolulu, Hawaii.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 啓 (Yano Hiroshi)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・特任助教

研究者番号：70402021