

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760690

研究課題名（和文） シングルサイト電極基板の創製およびPt単原子電極触媒の開発

研究課題名（英文） Investigation of Pt single-atom electrocatalyst on single-site electrode substrate

研究代表者

白仁田 沙代子 (SHIRONITA SAYOKO)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：90580994

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池における電極触媒のPt使用量削減を目指した新しいPt単原子電極触媒の開発を行った。その結果、次の成果が得られた。(i) Pt担持量がわずか0.6 wt%の低担持量電極の作製に成功した。(ii) 水素酸化反応におけるオンセット電位は、本研究で作製した電極はPt板と同程度であった。

研究成果の概要（英文）：New Pt single-atom electrocatalyst was investigated to reduce the amount used of Pt for polymer electrolyte fuel cells. As a result, (i) Low Pt loading electrode was successfully prepared only 0.6 wt% Pt. (ii) Onset potential of hydrogen oxidation reaction at obtained Pt electrode as large as that at Pt plate as a reference.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電極触媒，Pt単原子，Pt使用量削減

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池の本格的普及についてはコスト面が大きな課題となっており、電極触媒に使用されているPt使用量を低減させるための技術開発が急務である。Pt触媒は通常、カーボン担体上に担持されているため、Pt粒子サイズとPt粒子間距離を制御することは困難であり、これまで、単原子レベルで粒径および粒子間距離を制御した電極触媒材料の報告例はない。そこで、本研究課題では、異種金属種を組み込んだ基板材料を創製し、Pt単原子粒子サイズおよび粒子間距離を制御した新規電極触媒の調製を目指すこととした。

2. 研究の目的

本手法は、シングルサイト(Ti原子サイト)を電極基板材料に組み込み、Ptの析出サイトを

を制御した上で、Ptめっきを行うことを目指した。Ptを単原子粒子として析出させ、かつ析出粒子間の距離を制御し、電気化学的に評価することで、原子・分子レベルで電極表面を解明することができると考えられる。そこで本研究課題では、Ptを担持させた電極触媒材料を作製し、電気化学的な評価およびキャラクタリゼーションを行うことを目的とした。

3. 研究の方法

電極基板上にTi原子を含有したシリカ薄膜を作製し、その上にめっきによってPt粒子を担持した。具体的な方法としては、5 mmolのアミノプロピルトリエトキシシランと60 mmolのエタノールの混合溶液中に、5 mmolのチタンテトライソプロポキシドを加え3時間攪拌し、これを前駆体溶液とした。親水化

処理を行ったアンチモンドープ酸化スズ (ATO: ジオマテック) 基板に、ディップコート (引上げ速度: $100 \mu\text{m s}^{-1}$) により前駆体溶液を塗布した. 常温大気圧下で一晩指触乾燥させ, 673 K で 30 min 焼成した (以下, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$). 次に, Ar 飽和した 50 mmol dm^{-3} 塩化白金酸と 80 mmol dm^{-3} 塩酸のめっき溶液を用い, 作製した $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ を作用極, Pt 線を対極, Ag/AgCl を参照極とする三電極式により, $+0.2, +0.4, +0.6 \text{ V vs. NHE}$ の電位で 10 min 間めっきした. 電極面積は 0.283 cm^2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ の膜厚は $0.12 \mu\text{m}$ であった. 電気化学測定は電位規制法により, Ar と H_2 でそれぞれ飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中でバックグラウンドと水素酸化活性を, 掃引速度 $1, 10 \text{ mV s}^{-1}$ で測定した. 測定後, 電極電位は NHE に換算した.

別のアプローチとして, Ti 原子含有のシリカ粒子を作製し, Pt 光還元法により Pt 粒子を担持した. 具体的な方法としては, 0.01 mol のオルトケイ酸テトラエチルと Ti 量が $5, 10$ および 50% となるようにチタンテトライソプロポキシドをエタノールと混合し, 約 11 wt\% の塩酸を 3 cm^3 加え, 攪拌した. その後, 得られた固体を粉砕し, 673 K で 30 min 間空气中で焼成した. 得られた粉末を以下, Ti-SiO_2 と表記する. そして, 0.5 mmol dm^{-3} の塩化白金酸水溶液 2.5 cm^3 とエタノール 0.1 cm^3 の混合液に, Ti-SiO_2 粉末を 25 mg 加えて攪拌しながら, 紫外光照射 (UXM-500SX2, ウシオ電機) を 5 h 行った. その後, ろ過を行い, 333 K 減圧下で乾燥させた.

電気化学測定には, 粉体触媒を評価することができる多孔質マイクロ電極 (PME) を用いた. PME に作製した電極触媒を充填させ作用極とし, 対極には Pt 線, 参照極には Ag/Ag₂SO₄ を用い, 三電極式セルを構成した. バックグラウンド測定は, Ar 飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で, 水素酸化反応は, H_2 飽和した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で電位規制法により行った. 電位掃引速度は 1 または 10 mV s^{-1} とし, 測定後の電極電位は RHE に換算した. 作製した Pt/Ti-SiO₂ 触媒のキャラクタリゼーションとして, X 線光電子分光法, 誘導結合プラズマ測定および透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法測定を行った.

4. 研究成果

まず, Fig. 1 に $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ および, $+0.2, +0.4, +0.6 \text{ V vs. NHE}$ の電位で 10 min 間, Pt めっきした試料のバックグラウンドサイクリックボルタモグラム (BGCV) を示す. 比較のために示している Pt 板の CV と比較すると, 作製した試料の CV はプロトン吸脱着に由来するピークが観測されておらず, Pt 粒子が非常に小さくなっていることが考えられる. Pt めっきのオンセット電位付近である 0.6 V vs.

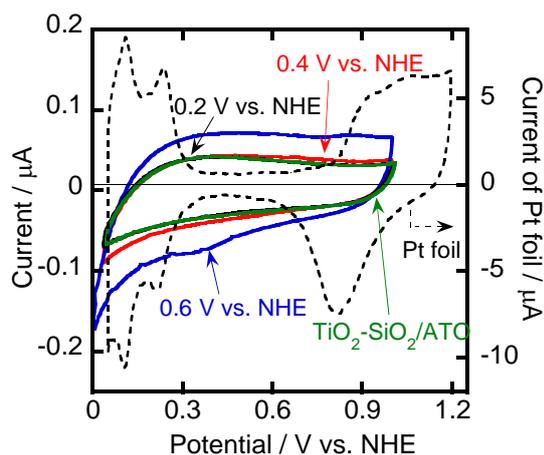


Fig. 1 $+0.2, +0.4, +0.6 \text{ V vs. NHE}$ の電位でそれぞれ 10 min 間の Pt めっきによって作製した Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ 電極と Pt めっき前の $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ および Pt 板を用いたバックグラウンドサイクリックボルタモグラム. Ar-飽和 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中にて, 掃引速度 10 mV s^{-1} で測定.

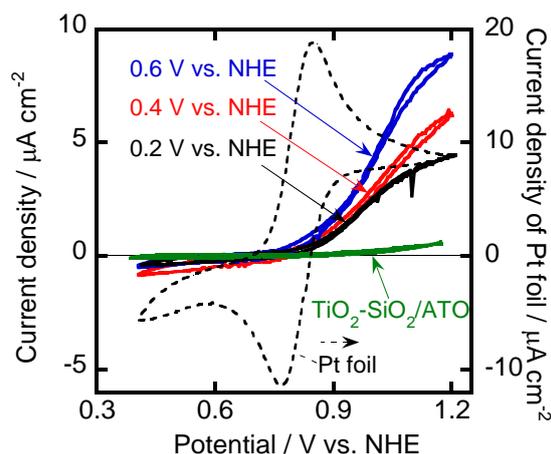


Fig. 2 $+0.2, +0.4, +0.6 \text{ V vs. NHE}$ の電位でそれぞれ 10 min 間の Pt めっきによって作製した Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ 電極と Pt めっき前の $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ATO}$ および Pt 板を用いた電子移動反応のボルタモグラム. $4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 溶液中にて, 掃引速度 10 mV s^{-1} で測定.

NHE でめっきした試料と, それよりも卑な電位でめっきした試料とでは, BGCV の電流値が異なっているため, Pt 粒子の形態が異なっていると考えられる.

次に, Fig. 2 にフェロシアンカリウムを用いて, 電極と電解液間の電子移動を比較した結果を示す. Pt めっき前ではほとんど電流が観測されていないが, Pt めっきすることで, 電流値が大きくなっていることがわかる. さらに, Pt めっき電位が貴なほど, 高電流が得られている. この反応のボルタモグラムも

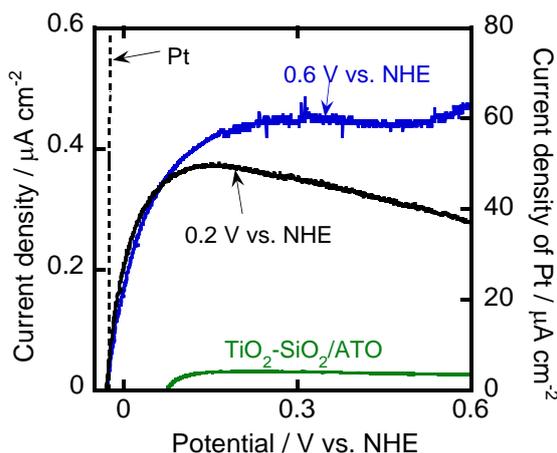


Fig. 3 +0.2, +0.6 V vs. NHE の電位でそれぞれ 10 min 間の Pt めっきによって作製した Pt/TiO₂-SiO₂/ATO 電極と Pt めっき前の TiO₂-SiO₂/ATO および Pt 板を用いた水素酸化反応のボルタモグラム. H₂-飽和 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 溶液中にて, 掃引速度 1 mV s⁻¹ で測定.

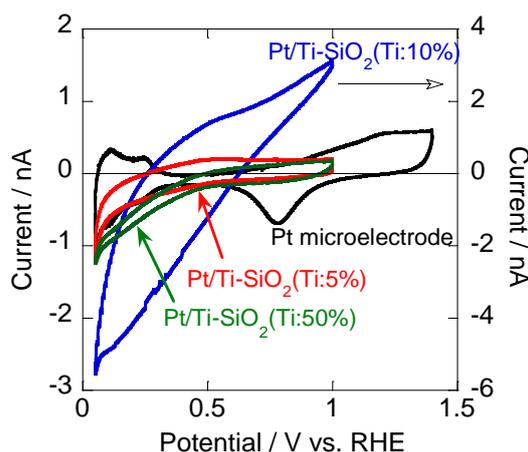


Fig. 4 Pt/Ti-SiO₂(Ti:5, 10, 50 wt%) と Pt 板のバックグラウンドサイクリックボルタモグラム. Ar₂-飽和 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 溶液中にて, 掃引速度 10 mV s⁻¹ で測定.

Pt 板の結果と比較すると, 異なる形状をしめしており, ヒステリシスが非常に小さくなっていることから, 物質移動が律速になっていることがわかる. つまり, この電極上の Pt はマイクロ電極に似た挙動を示していることから, マイクロサイズ以下の Pt 粒子が担持されていることが示唆される.

Fig. 3 には, Pt めっき前後の水素酸化活性を示している. Pt めっきをすることでオンセット電位は 0 V vs. NHE 付近となり, 作製した電極の水素酸化活性があることがわかる. 走査型電子顕微鏡観察では, Pt 粒子が観測することができなかったが, 誘導結合プラズマ測定からは Pt は検出された. つまり,

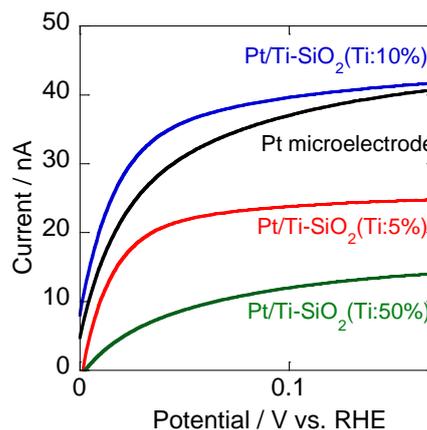


Fig. 5 Pt/Ti-SiO₂(Ti:5, 10, 50 wt%) と Pt マイクロ電極の水素酸化反応のボルタモグラム. H₂-飽和 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 溶液中にて, 掃引速度 1 mV s⁻¹ で測定.

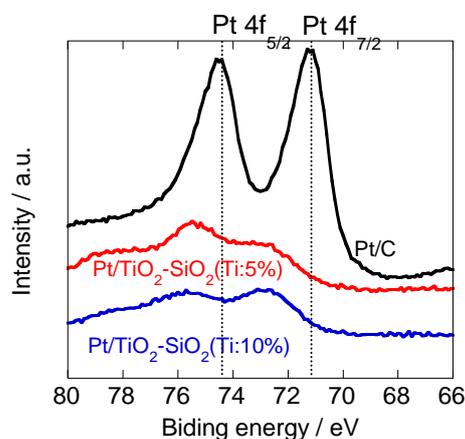


Fig. 6 Pt/Ti-SiO₂(Ti:5, 10 wt%) と Pt/C の X 線光電子分光法測定結果

ナノサイズ以下の粒子が担持されていると考えられる. このように非常に小さな Pt 粒子であっても水素酸化活性を示すということがわかった. これは, 電極触媒の研究において, 重要な知見が得られたことになる.

次に, 別のアプローチとして, Ti 原子含有のシリカ粒子を作製し, Pt 光還元法により Pt 粒子を担持した結果について述べる. Ti の含有量は 5, 10, 50 wt% になるように調製した. まず, Fig. 4 に PME に充填して測定した BGCV 結果を示す. ATO 上に作製した場合と同様に, 典型的な Pt 由来の CV 形状とは異なっていることがわかる. この試料においても Pt 粒子が小さいことが考えられる.

これらの触媒の水素酸化反応活性を評価した. Fig. 5 に示すように, Ti が多い 50 wt% が一番電流値が低く, 次に 5 wt% となった. 今回の条件下では, Ti10 wt% の触媒が Pt マイクロ電極よりも高い電流値を示し, 高い活性を有していることがわかった.

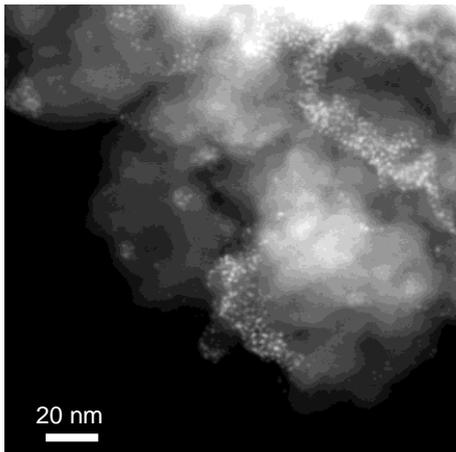


Fig. 7 Pt/TiO₂-SiO₂ (Ti:10%) 触媒の TEM 写真. 平均 Pt 粒子径:1.5 nm.

キャラクタリゼーションとして X 線光電子分光法測定, 誘導結合プラズマ測定および透過型電子顕微鏡観察を行った. Fig. 6 に示すように Pt/C 中の Pt 4f_{7/2} と 4f_{5/2} の Pt 結合エネルギーよりも作製した触媒のピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることがわかる. また, 強度も小さくなっていることがら, 触媒上の Pt は粒子径が小さく担持量が少ないことが示唆される. 最も水素酸化活性が高かった Ti10 wt%の触媒を誘導結合プラズマ測定に用いたところ Pt は 0.6 wt%担持されていることがわかった. Pt 粒子サイズも Fig. 7 に示すように平均粒子径が 1.5 nm 程度であり, 粒子径が小さくかつ高分散に Pt が担持されていることがわかった.

本研究課題では, 固体高分子形燃料電池の Pt 使用量削減を目指し, Pt 単原子粒子サイズおよび粒子間距離を制御した新規電極触媒の開発を行った. その結果, 非常に小さな粒子径かつ従来の 50 分の 1 という低 Pt 担持量にも関わらず, 水素酸化反応に対して高い活性を有することがわかった. 今回得られた知見は, 今後の Pt 電極触媒の Pt 使用量削減技術において大きく貢献できると考えられる.

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)

[学会発表] (計 6 件)

① Sayoko Shironita, Hiroshi Kuboyama, Weiqi Zhang, and Minoru Umeda, “Hydrogen electrooxidation at small amount Pt loading on TiO₂-SiO₂ thin film”, 64th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, September, 2013, Queretaro, Mexico.

② 白仁田 沙代子, 久保山 大空, Zhang Weiqi, 梅田 実, “TiO₂-SiO₂上に担持した微量 Pt 電極の水素酸化特性”, 電気化学会創立第 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 31 日, 仙台.

③ 白仁田 沙代子, Zhang Weiqi, 梅田 実, “水素酸化用として微量の Pt を担持した Pt/TiO₂-SiO₂触媒の開発”, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 15 日, 福岡.

④ 白仁田 沙代子, Zhang Weiqi, 梅田 実, “固体高分子形燃料電池アノード触媒としての Pt/TiO₂-SiO₂特性評価”, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 9 月 24 日, 福岡.

⑤ 白仁田 沙代子, Zhang Weiqi, 梅田 実, “微量の Pt を担持した Pt/Ti-SiO₂ 触媒による水素酸化”, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 30 日, 浜松.

⑥ 久保山 大空, 白仁田 沙代子, 梅田 実, “TiO₂-SiO₂ 薄膜上へのめっきによる Pt 微小電極の作製”, 2011 年電気化学秋季大会, 2011 年 9 月 11 日, 新潟.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白仁田 沙代子 (SHIRONITA SAYOKO)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号: 90580994