

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350067

研究課題名(和文) 燃料電池カソード極の高性能化のための逆ミセル法による合金系触媒担持カーボンの合成

研究課題名(英文) Preparation of alloy catalyst by reverse micelle method for the improvement in cathode electrode performance of polymer electrolyte fuel cells

研究代表者

酒井 剛 (SAKAI GO)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：40284567

研究成果の概要(和文): 逆ミセルが形成するナノサイズの水相を反応場として、鉄(Fe)およびCuを用いてPt-Fe系およびPt-Cu系合金担持カーボンの調製を行い、電気化学的酸素還元活性を評価するとともに、膜電極接合体(MEA)を作製し燃料電池の特性を調べた。どちらの系でも酸素還元活性を向上でき、Pt量の低減が可能であることが示唆された。得られた試料をカソード材料に用いてMEAを作製し発電特性を調べたところ比較的高い値を示し、Pt量の低減に有効な触媒系が構築できることがわかった。

研究成果の概要(英文): The highly dispersed nanoparticles of Pt-Fe and Pt-Cu electrocatalysts on carbon supports were prepared by reverse micelle method. It was found that their electrocatalytic activities for oxygen reduction reaction were fairly high compared with commercially available standard samples. The membrane electrode assembly (MEA) showed improved fuel cell performance when these electrocatalysts were used as cathode electrode.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	10,200,000	3,060,000	13,260,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：機能触媒

## 1. 研究開始当初の背景

## 固体高分子型燃料電池カソード極の触媒開発の現状

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、アノード極の水素の酸化反応( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ )およびカソード(空気極)で起こる酸素の4電子還元反応( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ )を利用する発電デバイスであり、次世代の省エネルギー型発電装置として期待されているが、作動温度が80~100℃と比較的低いため、カソード極で起こる酸素の4電子還元反応( $O_2 + 4H^+ + 4e^-$ )

$H_2O$ )の速度が遅く、触媒活性の高い白金(Pt)を用いた場合でも通常300mV以上の活性化過電圧があり、発電効率を大幅に低下させる主因となっている。特に、燃料に水素を用いるPEFCの場合、アノード極での酸化反応( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ )に対する活性化過電圧はそれほど大きくないため、カソード極の高性能化が実用化に向けた課題である。プロトン導電体であるイオン導電性高分子を電解質とするPEFCでは、アノードおよびカソードに用いられる電極触媒が強酸性条件下でも溶解しな

いことが必要であり、この条件で高い触媒活性を示す元素は、今のところ白金に限られる。

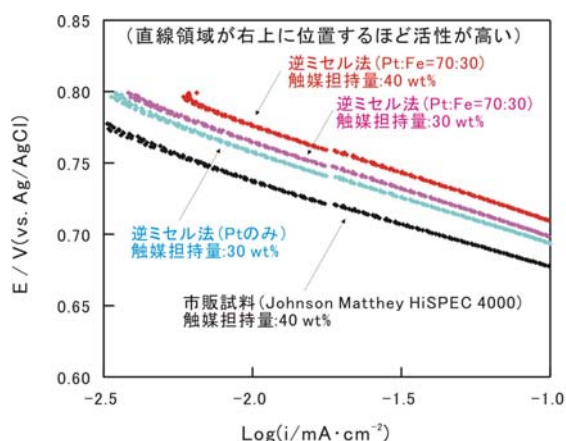


図2 逆ミセル法で調製したPt-Fe系電極触媒担持カーボンの酸素還元ターフェルプロット(市販触媒との比較)

これまで、白金を数 nm まで微粒子化してカーボンに担持すれば、PEFC 用電極触媒として高い性能を示すことが報告されている。しかし、一般的な白金担持カーボン(Pt/C)の調製ではカーボンを含む白金塩水溶液中に還元剤を添加するため、還元剤添加時にその周囲で白金塩が還元され白金微粒子の凝集が起こりやすく、比表面積が低下することにより活性が低下する傾向がある。

一方、有機相中に溶解させた界面活性剤により高分散で存在し得る逆ミセルを利用すれば、Pt 粒子の凝集を抑えた高性能触媒を合成できる可能性がある。

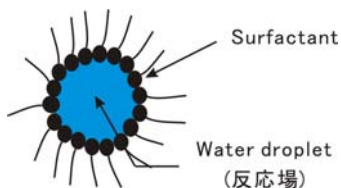


図1 逆ミセル構造

### 逆ミセル法の原理と単分散貴金属微粒子の創製

有機溶媒中に少量の水と適量の界面活性剤が存在すると、界面活性剤の親水基が水側に、疎水基が有機溶媒中に配向し、図1に示すようなナノサイズの Water droplet を形成する。逆ミセル法では、これを反応場として分散性に優れたナノ粒子を合成できる。

#### これまでの研究と着想に至った経緯

当研究グループは、白金のナノ構造を制御したグループ状白金担持カーボンが高い酸素還元活性を示すことを見出している。一方、急速な加水分解により均一な微粒子が調製できることが報告されている逆均一沈殿法を基に、均一急速還元法を考案し、この方法で調製した Pt-Ir/C の酸素還元活性が市販試

料に匹敵する比較的高い酸素還元活性を示すことを見出した。

我々のグループは、貴金属塩の急速還元と合金化が高活性電極触媒の開発に有効であるとの知見を基に、逆ミセル法に着目し検討を進めたところ、図2(ターフェルプロット:直線領域が右上にあるほど高活性であることを示す)に示すように、ある条件では逆ミセル法で得られた Pt/C が市販の燃料電池用電極触媒よりも高い酸素還元活性を示すことを見出した。特に、鉄(Fe)との合金化で活性を向上でき、白金使用量の低減が可能になることを見出した(図2)。

## 2. 研究の目的

一般的な Pt/C 調製では、白金塩を溶解した水溶液中にカーボンを分散させてそこに還元剤を添加する。しかしながら、還元剤添加時にその周囲で白金塩が還元され白金粒子の凝集が起こりやすい。研究代表者はこれまで、逆ミセル法を用いて酸素還元活性が高いペロブスカイト型酸化物触媒の合成にも成功しており、貴金属のナノ構造を制御して酸素還元活性を向上できることを実証した経験を活かして以下の取り組みを行った。

すなわち、本研究では、酸素の4電子還元反応を触媒する高活性な電極触媒の開発を目的として、比較的安定な微粒子分散系を調製でき、ナノサイズの超微粒子が得られる逆ミセル法を用いて、Pt-Fe系およびPt-Cu系触媒担持カーボンを合成し、その構造や酸素還元活性を明らかにすることともに、膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly; MEA)を作製して燃料電池の発電特性を評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究目的の項で述べたように、Pt-Fe系およびPt-Cu系触媒担持カーボンを逆ミセル法で合成する。具体的には、有機相にシクロヘキサン、界面活性剤にポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテルを用い、水と界面活性剤のモル比(Rw値)を変化させて、逆ミセル径を変化させて触媒担持カーボンを合成し、触媒の粒径とRw値との関係を明らかにする。さらに、PtとFeおよびPtとCuの混合比率を変化させて、最も効果的にPt量が低減できる(活性が高い)触媒混合比を決定する。また、得られたFe系およびCu系の触媒が合金化しているかについて検討した。

## 4. 研究成果

Pt-Fe系

逆ミセルが形成するナノサイズの水相を反応場として、白金(Pt)との合金化で触媒活性の向上が報告されている鉄(Fe)を用いて Pt-Fe 合金担持カーボン(Pt-Fe/C)の調製を行い、電気化学的酸素還元活性を評価するとともに、膜電極接合体(MEA)を作製し燃料電池の特性を調べた。逆ミセル形成用の界面活性剤および有機相として、当初ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテル(NP-5)とシクロヘキサンを用いPt-Fe/Cの調製を行ったところ、逆ミセル径を決定するパラメータである水と界面活性剤のモル比( $R_w$  値)が  $R_w=6$ 、触媒担持量が 40wt%、Pt:Fe=7:3 で最も高い酸素還元活性を示し(図3)、得られた触媒は合金化していることが示唆された。また、これらの試料をカソード極に用いて MEA を作製したところ、市販試料を用いた場合と同等の出力密度と開回路電圧を示すことがわかった(図4)。測定温度は 70℃、カソード極の触媒量は共に  $0.60\text{mg}/\text{cm}^2$  とした。定置

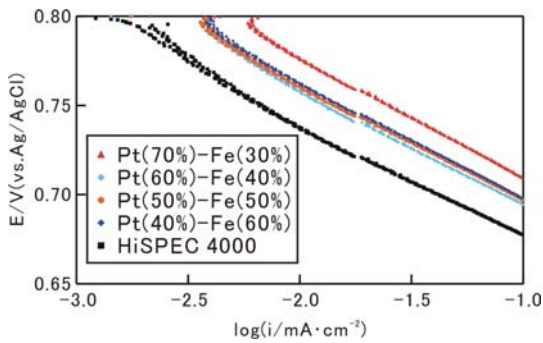


図3 種々の Pt/Fe モル比で調製した Pt-Fe/C 試料と市販試料の酸素還元ターフェルプロット

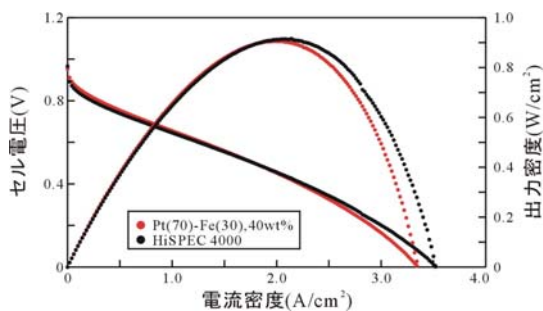


図4 Pt:Fe=7:3 試料と市販試料をカソード極に用いた MEA の I-V、I-P 特性

用および移動用電源として利用される  $0.3 \sim 1.0\text{A}/\text{cm}^2$  の低電流密度領域のセル電圧は、市

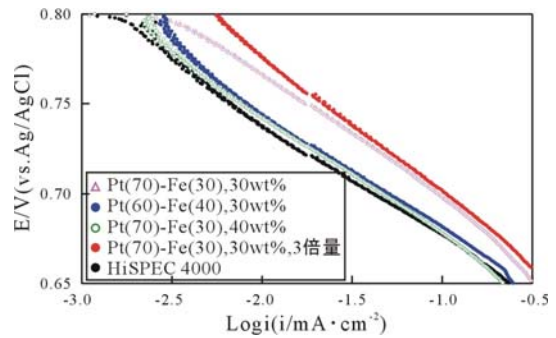


図5 種々の Pt/Fe モル比で調製した Pt-Fe/C 試料と市販試料の酸素還元ターフェルプロット

販の触媒を用いた場合よりも合成した Pt-Fe/C を用いた場合に高い値を示すことがわかった。また、最高出力密度は市販試料が  $915\text{mW}/\text{cm}^2$  であるのに対して Pt-Fe/C 試料では  $905\text{mW}/\text{cm}^2$  とほぼ同等の値を示し、高活性触媒であることが明らかとなった。

しかしながら、NP-5 の環境ホルモンとしての影響が懸念され始めて入手できなくなったため、一般的な界面活性剤であるジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム(AOT)を用い、有機相としてはより安定な逆ミセルを形成すると考えられるデカンを用いて Pt-Fe/C の調製を行った。酸素還元活性を  $+0.75\text{V}$  (vs. Ag/AgCl) における電流密度で比較した場合、デカン+AOT 逆ミセル溶液から調製した Pt-Fe/C は市販試料に比べ約 2 倍の値を示すことが明らかとなった。CV による測定結果を図5に示す。いずれの混合比でも Pt と Fe の合金化試料は、市販試料に比べて高い活性を示した。その中で、Pt:Fe=7:3 試料は他の混合比に比べ倍近い酸素還元電流値を示した。また、全ての合金化試料において市販試料より高い活性を示したことから、第二成分である Fe によって活性が向上することがわかった。

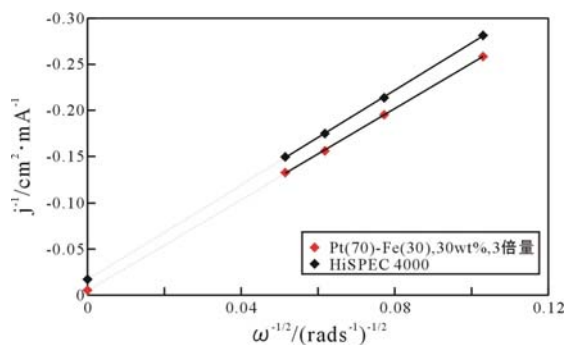


図6 Pt:Fe=7:3 試料と市販試料の RDE 測定における Levich-Koutecky プロット



Pt:Fe=7:3、金属担持量 30wt%、3 倍量合成試料を用いて、RDE 測定から得られた各回転数における 0V の酸素還元電流値を用い、これらの逆数を回転数の平方根の逆数に対してプロットした Levich-Koutecky プロットを図 6 に示す。これらプロットを外挿することにより得られる交換電流密度は市販試料で  $-59.94\text{mA}/\text{cm}^2$ 、Pt-Fe/C で  $-202.96\text{mA}/\text{cm}^2$  と市販試料にくらべ電流密度は約 4 倍となり、高活性な触媒であることがわかった。そこで、デカン+AOT 系で得られた試料をカソード材料に用いて MEA を作製し発電特性を調べた。触媒は、パルススプレー法により Nafion 膜

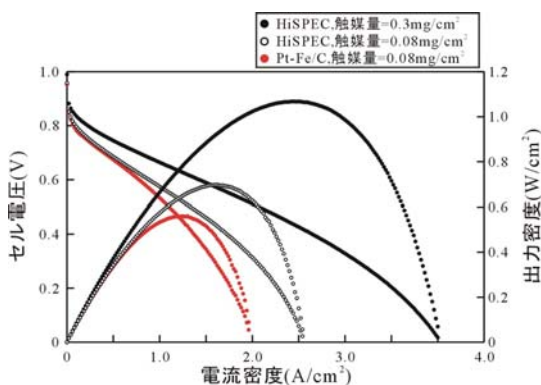


図 7 Pt:Fe=7:3 試料と触媒量の異なる市販試料をカソード極に用いた MEA の I-V、I-P 特性

に直接塗布した。また、Nafion212 を用い測定温度 70 で行った。触媒量は、本来の目的である Pt 量を削減する観点から、Pt-Fe/C、市販試料ともに  $0.08\text{mg}/\text{cm}^2$  と通常の MEA に用いる触媒量に比べ約 87% (Pt 量約 91%) 削減し測定を行った。その結果をカソードの触媒量を  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  として作製した MEA の結果とあわせて図 7 に示す。Pt-Fe/C と市販試料を  $0.08\text{mg}/\text{cm}^2$  の触媒量で作製した MEA はともに  $0.95\text{V}$  の開回路電圧を示した。しかし、出力密度は市販試料  $=691\text{mW}/\text{cm}^2$ 、Pt-Fe/C  $=561\text{mW}/\text{cm}^2$  と市販試料にはおおよばなかった。ただし、I-V 特性を解析して求めた活性化過電圧はほぼ同じ値を示し、Pt-Fe/C 試料が高活性触媒であることがわかった。

また、以前の手法であるスクリーンプリント法を用いた場合、触媒量が  $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$  で市販試料の最高出力密度が  $915\text{mW}/\text{cm}^2$  であるのに対して、パルススプレー法を用いた場合は最高出力密度が  $1.07\text{W}/\text{cm}^2$  に向上し、触媒量は  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  に半減できることが分かった。 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  の触媒量で作製した MEA を基準とすると Pt-Fe/C 試料では、触媒量が 73% 削減されていることになり、白金量としては約 81% 削減しているが、出力密度は比較的高い

値を示すことが確認された。

#### Pt-Cu 系

本系では、逆ミセルが形成するナノサイズの水相を反応場として、Pt-Cu 合金担持カーボン (Pt-Cu/C) の調製を行い、電気化学的酸素還元活性を評価した。逆ミセル形成用の界面活性剤には、アニオン性の界面活性剤であるジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (AOT) を用いた。油相としてデカンを用い AOT が形成する逆ミセルを反応場として調製した Pt-Cu/C 試料は合金化することが示唆された。図 8 に、Pt-Cu/C 系試料の酸素還元電流値の対数と電位との関係を示したターフェルプロットを市販試料 (Johnson Matthey 製 HiSPEC4000) と比較して示す。これより Pt-Cu/C (モル比 Pt:Cu=9:1, 8:2) は市販試料よりやや高い酸素還元活性を示すことがわかった。ただし、Pt-Cu 担持カーボンは酸素還元反応に対する初期特性は高いものの、CV 測定を繰り返し行うと酸素還元活性が低下する傾向を示した。さらに Pt-Cu/C を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製した場合、開回路電圧は高いものの電圧が急激に低下する現象がみられた。図 9 に硫酸処理前後の

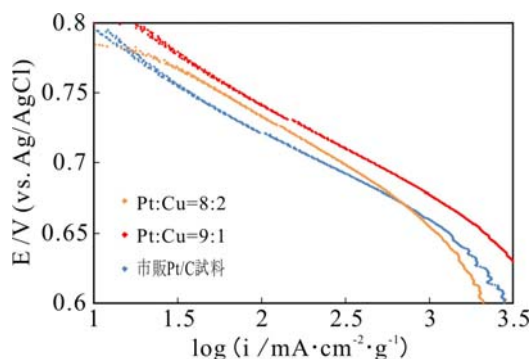


図 8 Pt-Cu/C の酸素還元ターフェルプロット

Pt-Cu/C (モル比 Pt:Cu=5:5) をカソードに用

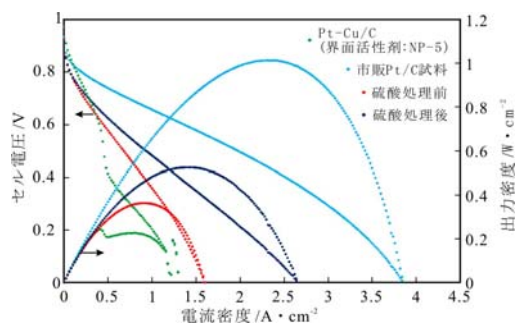


図 9 Pt-Cu/C (モル比 Pt:Cu=5:5) の I-V、I-P 特性

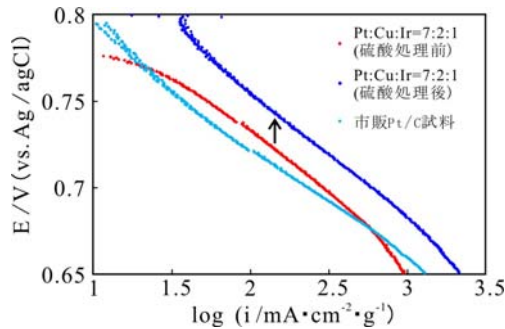


図 10 硫酸処理前後の Pt-Cu-Ir/C の酸素還元ターフェルプロット

いた MEA の特性を市販試料および Pt-Cu/C (モル比 Pt:Cu=5:5、界面活性剤: NP-5) を用いた MEA の結果と比較して示す。触媒量は硫酸処理前 Pt-Cu /C で 0.30mg/cm<sup>2</sup>、硫酸処理後 Pt-Cu /C で 0.30mg/cm<sup>2</sup>、市販試料で 0.26mg/cm<sup>2</sup> とした。開回路電圧は硫酸処理前 Pt-Cu /C で 0.93V、硫酸処理後 Pt-Cu /C で 0.92V、市販試料で 0.93V を示した。また、最大出力密度は、硫酸処理前 Pt-Cu /C で 362mW/cm<sup>2</sup>、硫酸処理後 Pt-Cu /C で 524mW/cm<sup>2</sup>、市販試料で 1013mW/cm<sup>2</sup> となった。NP-5 を用いて調製した Pt-Cu/C では市販試料を上回る開回路電圧を示したものの、電流密度が 0.5A/cm<sup>2</sup> の付近で急激に電圧が降下した。本研究で調製した Pt-Cu/C は比較的安定な発電特性を示し、急激な電圧降下は見られなかった。また、硫酸処理前の Pt-Cu/C を用いた MEA

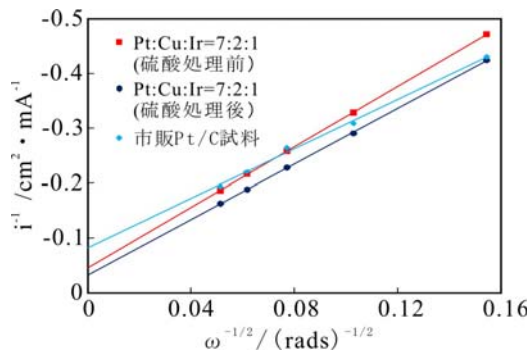


図 11 Pt-Cu-Ir/C の Levich-Koutecky プロット

は、硫酸処理後の Pt-Cu/C を用いた MEA と比較して高い開回路電圧が得られたが、負荷電流の上昇による電圧降下が著しく、最大出力密度も低下した。この場合も Cu が酸性雰囲気下において不安定であるため、2 価のイオンとして溶解し、活性が低下したのではないかと考えられる。

次に、Ir を導入した Pt-Cu-Ir/C 系について検討を行った。Pt-Cu-Ir/C 系試料のターフ

エルプロットを図 10 に示す。このように硫酸処理前の Pt-Cu-Ir/C (モル比 Pt:Cu:Ir=7:2:1) は市販試料より高い酸素還元活性を示すことがわかった。また、硫酸処理によって一部の Cu を溶出させることで酸素還元電流値が増大することがわかった。原子吸光分析法により硫酸処理により溶出した Cu の量を定量した結果、硫酸処理前の Pt-Cu-Ir/C (モル比 Pt:Cu:Ir=5:4:1) に含まれる Cu の 28.1% が硫酸溶液中に溶出していることがわかった。これより、硫酸処理によって完全に Cu を取り除くことは難しいが、一部の Cu が溶出することで、見かけ上の表面積が増加し、活性を向上できると考えられる。CV 測定の結果、最も酸素還元活性が高い硫酸処理前後の Pt-Cu-Ir/C (モル比 Pt:Cu:Ir=7:2:1) を用いて、RDE 測定から得られた各回転数における 0V の酸素還元電流値を用い、これらの逆数を回転数の平方根の逆数に対してプロットした Levich-Koutecky プロットを図 11 に示す。これらのプロット

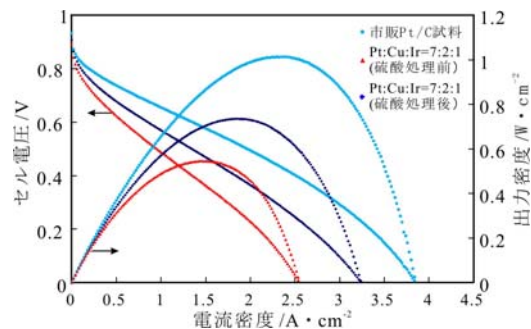


図 12 Pt-Cu-Ir/C (Pt:Cu:Ir=7:2:1) の I-V、I-P 特性

を外挿することにより得られる交換電流密度は市販試料で 12.33mA/cm<sup>2</sup>、硫酸処理前の Pt-Cu-Ir/C で 22.37mA/cm<sup>2</sup>、硫酸処理後の Pt-Cu-Ir/C で 31.47mA/cm<sup>2</sup> と市販試料と比較して高い電流密度を示し、高活性な触媒であることがわかった。図 12 に硫酸処理前後の Pt-Cu-Ir/C (モル比 Pt:Cu:Ir=7:2:1) をカソードに用いた MEA の特性を市販試料を用いた MEA の結果と比較して示す。触媒量は硫酸処理前 Pt-Cu-Ir/C で 0.22mg/cm<sup>2</sup>、硫酸処理後 Pt-Cu-Ir/C で 0.26mg/cm<sup>2</sup>、市販試料で 0.26mg/cm<sup>2</sup> として、測定温度 70 °C で測定した。その結果、開回路電圧は硫酸処理前 Pt-Cu-Ir/C で 0.89V、硫酸処理後 Pt-Cu-Ir/C で 0.91V、市販試料で 0.93V を示した。また、最大出力密度は硫酸処理前 Pt-Cu-Ir/C で 546mW/cm<sup>2</sup>、硫酸処理後 Pt-Cu-Ir/C で 735mW/cm<sup>2</sup>、市販試料で 1013mW/cm<sup>2</sup> と硫酸処理後の Pt-Cu-Ir/C は硫酸処理前の

Pt-Cu-Ir/Cと比較して高い値を示した。ただし、市販試料にはおよばなかった。また、逆ミセル法で調製したPt-Cu/Cと比較して初期特性はやや低下するものの、高い発電特性が得られることがわかった。このことから、Irを加え、三元系触媒にすることで触媒の安定性を改善でき、酸処理によってCuを溶出させることで酸素還元活性を向上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)

[雑誌論文](計1件)

Tsuyoshi Kijima, Yu Nagatomo, Hirokatsu Takemoto, Masafumi Uota, Daisuke Fujikawa, Yuzo Sekiya, Teppei Kishishita, Keisuke Shimoda, Takumi Yoshimura, Hideya Kawasaki, Go Sakai, "Synthesis of Nanohole-Structured Single-Crystalline Platinum Nanosheets Using Surfactant-Liquid-Crystals and Their Electrochemical Characterization", *Advanced Functional Materials*, 19, 545-553 (2009).

[学会発表](計15件)

大堀将平、塚崎孝規、藤谷美里、酒井 剛、  
"Nafion分子共存逆ミセル内での白金塩の還元によるPt/Cの合成と酸素還元活性", 2010日本化学会西日本大会(2010年11月)

藤井英昭、塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"逆ミセル法で調製したPt-Fe合金担持カーボンの酸素還元活性評価とMEA特性", 第104回触媒討論会(2009年9月)

藤谷美里、塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"Pt-CuおよびPt-Cu-Ir系合金触媒担持カーボンの合成と酸素還元活性の評価", 第104回触媒討論会(2009年9月)

林 祐一、大山晃生、下田真実、竹本博賢、酒井 剛、木島 剛、  
"複合界面活性剤系液晶を鋳型とする白金架橋ナノワイヤ担持カーボンの合成と電気化学特性", 第104回触媒討論会(2009年9月)

森雄一郎、井出慎一、境健太郎、竹本博賢、酒井 剛、木島 剛、  
"白金フタロシアニンの焼成と電気化学特性の検討", 第46回化学関連支部合同九州大会(2009年7月)

林 祐一、魚田将史、大山晃生、岸下哲平、下田真実、竹本博賢、酒井 剛、木島 剛、  
"複合界面活性剤鋳型法による白金架橋ナノワイヤ担持カーボンの合成と電気化学特性", 第46回化学関連支部合

同九州大会(2009年7月)

大堀将平、塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"エチレングリコール含有逆ミセルからのPt/Cの合成と評価", 第46回化学関連支部合同九州大会(2009年7月)

塚崎孝規、藤井英昭、酒井 剛、木島 剛、  
"逆ミセル法で調製したPt-Fe系担持カーボンのカソード特性", 第46回化学関連支部合同九州大会(2009年7月)

藤谷美里、塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"逆ミセル法によるPt-CuおよびPt-Cu-Ir系合金触媒担持カーボンの合成", 第46回化学関連支部合同九州大会(2009年7月)

塚崎孝規、藤谷美里、酒井 剛、木島 剛、  
"PEFCカソード用Pt-FeおよびPt-Cu系合金担持カーボンの合成と評価", 2008日本化学会西日本大会(2008年11月)

井出慎一、魚田将史、林 祐一、竹本博賢、酒井 剛、木島 剛、  
"白金担持カーボンの電気化学特性に対する担体効果の検討", 第45回化学関連支部合同九州大会(2008年7月)

田井惇也、酒井 剛、木島 剛、  
"酸化スズマイクロ構造体を用いたPt-SnO<sub>2</sub>/Cの合成とメタノール酸化活性", 第45回化学関連支部合同九州大会(2008年7月)

塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"逆ミセル法によるPt-Fe合金担持カーボンの合成と電気化学的酸素還元活性", 第45回化学関連支部合同九州大会(2008年7月)

藤谷美里、塚崎孝規、酒井 剛、木島 剛、  
"逆ミセル法によるPt-Cu系合金担持カーボンの合成とカソード特性", 第45回化学関連支部合同九州大会(2008年7月)

竹本博賢、魚田将史、藤川大輔、岸下哲平、下田真実、川崎英也、酒井 剛、木島 剛、  
"ナノホールを有する白金ナノシート合成と構造・電気化学特性の評価", ナノ学会第6回大会(2008年5月)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

酒井 剛(SAKAI GO)  
宮崎大学・工学部・准教授  
研究者番号: 40284567

##### (2)研究分担者

木島 剛(KIJIMA TSUYOSHI)  
宮崎大学・工学部・教授  
研究者番号: 90040451

##### (3)連携研究者

研究者番号: