

研究報告書

「金属酸化物層での被覆を利用した電極触媒の高機能化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 竹中 壮

1. 研究のねらい

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 はアノードでの水素の酸化とカソードでの酸素の還元により発電するが、これらの反応を促進するために両極で炭素担持 Pt 触媒が利用されている。水素の酸化に比較して、酸素の還元(ORR)の反応速度は著しく遅いため、カソードで多量の Pt を使用しなければならない。Pt は高価であるため、PEFC の本格的普及には Pt 使用量低減が必要である。しかし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、炭素担体上で Pt 粒子は凝集する。また小さな Pt 粒子から Pt カチオンが溶解し、それらがより大きな Pt 粒子に再析出する。このためカソード条件で触媒中の Pt 粒子の粒子径は増大し、触媒活性が低下する。よってカソードでの Pt 使用量低減は難しい。我々はこれまでにカーボンナノチューブ担持 Pt(Pt/CNT)カソード触媒をシリカ層で被覆することで、Pt 触媒の耐久性を改善することに成功している。シリカ層での被覆により担体上での Pt 粒子の移動が抑制されると共に、溶解したカチオン性 Pt 種がシリカ層外部に溶出しないため、シリカ被覆 Pt カソード触媒は優れた耐久性を示すと考えている。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の ORR 活性が若干低下する問題がある。またシリカでの被覆法を実用化するには、現行のカーボンブラック担持 Pt(Pt/CB)触媒への適用を検討する必要がある。そこで本研究では、Pt を被覆するシリカ層の細孔構造や親・疎水性などの物理的・化学的特性を最適化することで、高活性と高耐久性が両立したシリカ被覆 Pt/CNT の開発を試みた。またここで最適化したシリカ被覆法を市販の Pt/CB 触媒に応用した。さらに本研究では Pd 系触媒にシリカでの被覆法を適用した。Pd は Pt に比べ安価であり、Pt と同様に ORR 活性を示すものの、PEFC カソード条件で速やかに溶解・溶出するため、Pd をカソード触媒の活性成分として利用することは難しい。一方我々が開発したシリカでの被覆法を応用すれば、カソード条件での Pd の溶出抑制も期待できる。そこで本研究では、Pd 触媒をシリカ層で被覆し、高活性・高耐久性を有する非 Pt 系カソード触媒の開発も試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格的普及に向け、Pt カソード触媒の耐久性向上が強く求められている。Pt カソード触媒は酸性、高い電位、酸素雰囲気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-再析出により失活する。そこで我々は Pt 触媒を厚さ数 nm のシリカ層で被覆することで、Pt 触媒の耐久性向上に成功している。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の活性が少し低下することが問題であった。これまでシリカ層はテトラエトキシ

シラン(TEOS)の加水分解により調製したが、本研究では TEOS の加水分解時に細孔生成のテンプレートとして作用すると考えられる $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$ を添加した。また TEOS の代わりにメチルトリエトキシシラン(MTEOS)を利用しシリカ被覆を行った。その結果、 $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$ を添加して調製したシリカ被覆 Pt 触媒は、未添加で調製したシリカ被覆触媒に比べ、触媒活性に優れ、かつ耐久性も高かった。 $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$ テンプレートにより生成したシリカ層内の細孔が酸素や生成水の拡散パスとして作用した結果、高活性になったと考えられる。一方 MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒も、TEOS から調製した触媒より高い触媒活性と優れた耐久性を示した。MTEOS から調製したシリカ層は、TEOS から調製したものに比べ、より大きな細孔を有し、またより疎水性であった。大きな細孔は物質拡散の促進に寄与し、疎水性は生成水の排出を促進した結果、MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒は高い活性と優れた耐久性を示したと結論した。また MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒を実際の PEFC 単セルに用いても高い触媒活性を示しことから、本触媒の実用化が期待される。さらに本研究では、シリカでの被覆法を利用して高活性かつ高耐久性を有する Pd 系触媒の開発を行った。まず Pd 触媒の高活性化を目的に助触媒添加効果を検討した結果、Pd 触媒に Co を添加しそれらを合金化させた Pd-Co 触媒は Pd 触媒より 2 倍高い ORR 活性を示した。また PEFC カソード条件で Pd-Co 触媒は金属種の溶出により直ちに失活したが、シリカ層で被覆することにより Pd-Co 触媒の耐久性を改善することに成功した。シリカでの被覆法はカソード触媒の非 Pt 化にも貢献できる技術であると期待している。

(2) 詳細

研究テーマ A「高活性・高耐久性を有するシリカ被覆 Pt 触媒開発のためのシリカ層の最適化」

私はこれまでに、シリカ層で被覆することでカーボンナノチューブ担持 Pt(Pt/CNT)カソード触媒の耐久性は改善されるものの、ORR 活性が若干低下することを見出している。シリカ被覆 Pt 触媒上での ORR ではシリカ層中を酸素、プロトン、生成水が拡散するが、シリカ層内での物質拡散速度が遅いため、シリカ被覆により触媒活性が低下したことが予想される。そこで Pt/CNT を被覆するシリカ層の細孔構造と親・疎水性に注目し、それらがシリカ被覆 Pt 触媒の ORR 活性および耐久性に与える影響を検討した。これまでシリカ被覆 Pt 触媒は 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調製した。以下ではこの触媒を $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ と表記した。シリカ層内に細孔構造を発達させるために、APTES と TEOS の加水分解中に細孔のテンプレートとして $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{16}\text{-NH}_2$ を添加した。以下ではこれにより得た触媒を $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$ と表記した。またシリカ層を疎水性にするために、TEOS の代わりにメチルトリエトキシシラン(MTEOS)を使用

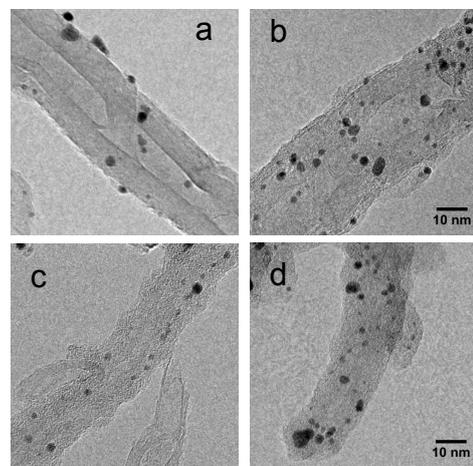


Fig. 1 Pt/CNT(a), $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ (b), $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$ (c) および $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ (d) の TEM 像。Si 担持量はいずれも 10 wt%。

した。MTEOS中の $\text{CH}_3\text{-Si}$ は加水分解しないためシリカ中に CH_3 基が存在し、その結果シリカ層は疎水性になると考えた。Fig. 1には各Pt触媒のTEM像を示した。Pt/CNT(Pt担持量=15 wt%)ではCNT表面に直径2~3 nm程度のPt粒子が担持されていることが分かる。一方いずれのシリカ被覆Pt触媒でもPt/CNTとほぼ同じサイズのPt粒子がCNT上に担持されており、それらは厚さ1~2 nm程度のシリカ層で被覆されていた。Fig. 1に示したTEM像からはシリカ層の構造に違いは見られなかった。Fig. 2には耐久性試験中における各Pt触媒のORR活性(0.9 VでのORRの電流値)の変化を示した。なお触媒活性は回転ディスク電極法(三電極式電気化学セル, 0.1 M HClO_4 電解質)により測定した。また耐久性試験として、電極電位を0.05~1.2 V間で繰り返し変動し、その後ORR活性を測定した。まずFig. 2の初期活性から、いずれのシリカ被覆Pt/CNTもORR活性を示していることが分かる。しかしシリカでの被覆によりPt/CNTの触媒活性は低下した。一方耐久性試験中のORR活性変化に注目すると、Pt/CNTの活性は電位変動により速やかに低下した。一方いずれのシリカ被覆Pt触媒でも600サイクル程度までORR活性が向上し、その後高く保持された。さらに $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$ と $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ は $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ より高い活性を示した。このように、シリカ被覆時に $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$ テンプレートを利用する、あるいはMTEOSを利用することでシリカ被覆Pt触媒のORR活性は改善される。

現行のPEFCではカーボンブラック(CB)上に直径2~3 nmのPt粒子が高密度に担持された触媒が利用されている。シリカでの被覆法を実用化技術に近づけるには、Pt/CBへの適用が不可欠である。そこで田中貴金属社製Pt/CB(TEC10E50E)をシリカで被覆した。Fig. 3には耐久性試験中の各Pt触媒のORR活性変化を示した。なお測定は回転ディスク電極法(三電極式電気化学セル)で行った。また耐久性試験として電極電位を0.6~1.0 V間で変動させた。市販のPt触媒をシリカで被覆してもORR活性は高く保持されており、シリカでの被覆によりPt/CBの耐久性は改善されていることが分かる。特に $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CB}$ は優れた耐久性を示した。このようにシリカでの被覆法は市販のPt/CBに対しても有効である。さらにシリカ被覆Pt/CBの触媒活性を膜電極接合体(MEA)により評価した。Fig. 4には各Pt触媒をカソードに

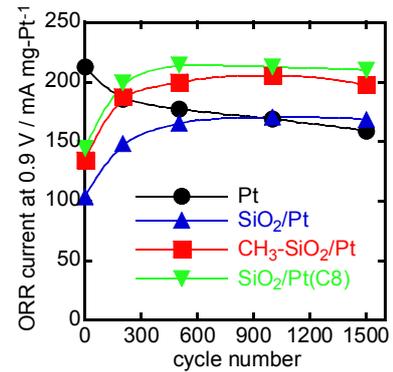


Fig. 2 耐久性試験中における各Pt触媒のORR活性変化。

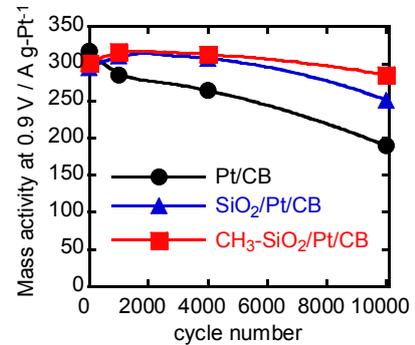


Fig. 3 耐久性試験中の各Pt触媒のORR活性変化。

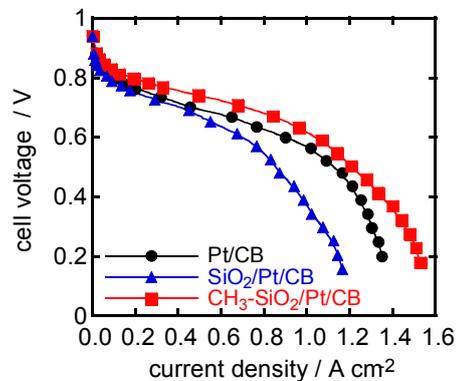


Fig. 4 各Pt触媒をカソードに利用した単セルの発電特性。

利用した PEFC 単セルの分極曲線を示した。SiO₂/Pt/CB をカソードに利用した単セルの発電特性は Pt/CB を用いたものより低かったものの、CH₃-SiO₂/Pt/CB の活性は Pt/CB と同程度であった。MTEOS から調製したシリカ層はより大きな細孔を有しているため物質拡散性に優れ、また疎水性であるため生成水が速やかに排出された結果、高い ORR 活性を示したと考えられる。このようにシリカでの被覆法は市販の Pt/CB にも応用可能である。

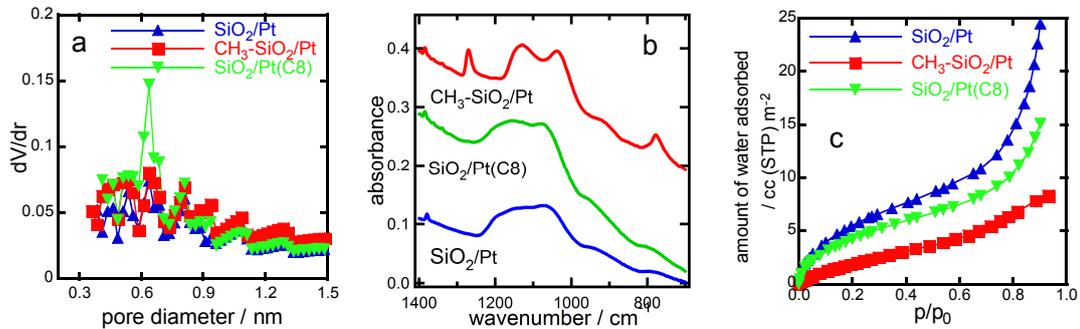


Fig. 5 各種 Pt 触媒のマイクロ孔径分布(a), FT-IR スペクトル(b), および水蒸気吸着における吸着等温線(c).

テーマ B「高活性・高耐久性を示したシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層のキャラクタリゼーション」

Fig. 5a には N₂ 吸着により見積もった各種シリカ被覆 Pt/CNT のマイクロ孔径分布を示した。SiO₂/Pt/CNT と CH₃-SiO₂/Pt/CNT で分布の違いは見られなかったものの、SiO₂/Pt/CNT (C8) では直径 0.6 nm あたりに細孔が見られた。NH₂-C₈H₁₆-NH₂ がテンプレートとして作用しシリカ層内に細孔が生成したと考えられる。また Fig. 5b には各種シリカ被覆 Pt/CNT の FT-IR スペクトルを示した。SiO₂/Pt/CNT と SiO₂/Pt/CNT(C8)では 1080 と 1180 cm⁻¹ あたりに酸素 4 員環から成るシロキサンリング ((SiO)₄) によるピークが見られたのに対して、CH₃-SiO₂/Pt/CNT では 1000 と 1150 cm⁻¹ あたりに酸素 6 員環から成るシロキサンリング ((SiO)₆) によるピークが現れた。このシロキサンリングは細孔に相当し、(SiO)₄ に比較して (SiO)₆ の方がリング径、すなわち細孔径が大きい。よって MTEOS から調製したシリカは TEOS からのものに比べ、大きな細孔を有しているといえる。さらに Fig. 5c には各 Pt 触媒上での水蒸気吸着における吸着等温線を示した。SiO₂/Pt/CNT と SiO₂/Pt/CNT(C8)は同程度の水蒸気吸着量であったが、これらに比べ CH₃-SiO₂/Pt/CNT 上では水蒸気吸着量が著しく少ない。よって CH₃-SiO₂/Pt/CNT のシリカ層の疎水性は高いといえる。以上示した結果より、SiO₂/Pt/CNT(C8)のシリカ層はより大きな細孔を有し、また CH₃-SiO₂/Pt/CNT のシリカ層は大きな細孔を有していることに加え、疎水性であるため、高い ORR 活性を示したと考えられる。

テーマ C「シリカでの被覆法を利用した高活性・高耐久性 Pd 系触媒の開発」

Pd 触媒は Pt と同様に高い ORR 活性を示し、また助触媒の添加により Pd の ORR 活性が向上することが知られている。しかし Pd は Pt よりも速やかに溶解・溶出するため、

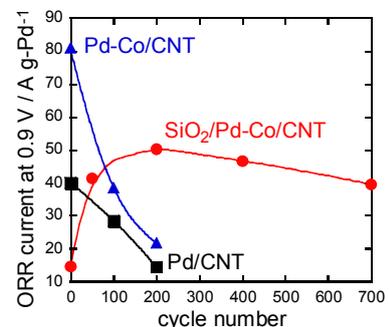


Fig. 6 耐久性試験中 (0.05 ~ 1.20 V で電位変動)における各 Pd 触媒の ORR 活性変化。

PEFC カソードに利用することは難しい。そこで本研究では Pd 触媒の高活性化を目的に、各種金属種(V, Fe, Co, Ni, Cu)を添加した Pd 触媒を調製し、それらの ORR 活性を評価した。その結果、Co を添加した Pd 触媒(Pd-Co)が高い ORR 活性を示すことが分かった。Fig. 6 には耐久性試験中における各 Pd 触媒の ORR 活性の変化を示した。Pd-Co 触媒の初期活性は Pd 触媒の 2 倍程度であるが、どちらの触媒も速やかに失活した。そこで Pd-Co 触媒をシリカ層で被覆すると、Pd-Co 触媒の耐久性は著しく改善された。このようにシリカでの被覆法は Pt 以外の金属種の溶出も抑制できるため、カソード触媒の非 Pt 化に貢献できると考えている。

3. 今後の展開

本研究ではシリカ層の細孔構造および親・疎水性を最適化することによりシリカ被覆 Pt 触媒の ORR 活性を損なうことなく、それらの耐久性を改善することに成功した。ただし本研究での触媒活性および耐久性の評価の多くは、過塩素酸水溶液電解質中での三電極式電気化学セル(ハーフセル)を用いた。実際の PEFC において、触媒は膜電極接合体(MEA)で使用されるため、MEA を利用して触媒活性・耐久性を評価する必要があると考えている。その理由は現行の Pt 触媒とシリカ被覆 Pt 触媒では活性点周りの環境が大きく違うところにある。Pt カソード触媒上で ORR が進行するには、Pt に酸素、プロトン、電子が供給されなければならない。電子は炭素担体から、プロトンは Pt 触媒に添加した固体高分子電解質(アイオノマー)から供給される。したがって Pt 表面の多くはアイオノマーに覆われ、さらにアイオノマーにより親水性になった Pt 表面は生成水で覆われる。これにより Pt 表面にガス状酸素は供給されず、アイオノマーや生成水に溶解した酸素が Pt に供給されることになる。このため現行の Pt 触媒では酸素供給が律速となっている。一方シリカ被覆 Pt 触媒では Pt 表面がシリカ層で覆われているため、Pt 表面とアイオノマーは接触しない。しかしシリカ被覆 Pt 触媒は MEA 内で ORR 活性を示すことから、シリカ層を通じて Pt 表面にプロトンが供給されると考えられる。したがってシリカ被覆 Pt 触媒では MEA 内でのアイオノマー添加量を低減することができる。また Pt を被覆するシリカ層は細孔構造を有している。これらの理由から MEA 内のシリカ被覆 Pt 触媒の Pt 表面にはガス状の酸素が供給される可能性がある。さらにシリカ層を疎水性にすることで Pt 周りの生成水の排出も促成できる可能性がある。このような理由からシリカ被覆 Pt 触媒と未被覆触媒の触媒作用の違いは、MEA を利用した場合に顕著になると考えている。今後は MEA を利用してシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を評価し、これらの知見を基に MEA 内で高活性・高耐久性を示す触媒を開発する予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

私はさきがけ研究を開始する前に、シリカ層で被覆することで PEFC 用 Pt カソード触媒の耐久性向上に成功していた。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の触媒活性が低下する問題があった。そこでさきがけ研究では Pt を被覆するシリカ層の化学的・物理的特性に注目し、シリカ被覆 Pt 触媒の活性および耐久性の最適化を試みた。その結果、シリカ層の細孔構造および親・疎水性を最適化することでシリカ被覆 Pt 触媒の触媒活性を低下させることなく、耐久性

を改善することに成功した。PEFC 用カソード触媒の耐久性向上に関する研究は世界中の研究者が行っているにも拘わらず、有効な方法が見つかっていない。シリカでの被覆法は PEFC の本格的普及に向けたカソード触媒開発に貢献できる技術であると考え、さきがけ研究で得られた成果や研究開発方針を利用することで NEDO のプロジェクトが採択され、今後もシリカでの被覆法の実用化を推進する予定である。また本研究の内容は学術的にも興味深いと考えている。本研究では絶縁体で被覆された金属触媒が電極活性を示すことを実証したが、このような触媒の研究は本さきがけ研究以外に行われていない。電極表面を金属酸化物層で被覆することで、被覆層の化学的・物理的特性に応じた反応場を電極表面に構築できるため、本法は新規電極触媒の設計法として利用できると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究では、燃料電池のPt(白金)触媒等の表面を厚み数ナノオーダーのシリカ構造により網掛けすることで、その触媒特性を下げることなく耐久性を高めることを目指してきました。固体高分子型燃料電池触媒について上記のシリカ構造網掛けを施し、その細孔モデル及び細孔制御の手法、細孔の化学活性の制御方法等を開発し、触媒活性を低下させることなく耐久性の改善に成功しており、エネルギー高効率利用への寄与という当領域の趣旨においても、高く評価できます。これは、シリカ構造の網掛けにより被覆された金属触媒が高い電極触媒活性を示すことを実証しており、今後の種々の触媒研究に対して多くの知見を与えるものと考えています。

しかし残念ながら、当さきがけ研究では、プロセス開発中心が研究となっており、科学的な考察による現象解明には至っていません。科学的な現象解明は実用化にあたって重要な要素であり、今後は NEDO プロジェクト等において実用化を推進する過程で、この科学的な解明を進めるとともに、企業との連携を強め、実用化につなげることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Takenaka, T. Tsukamoto, H. Matsune and M. Kishida, Carbon nanotube-supported Pd-Co catalysts covered with silica layers as active and stable cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, Catalysis Science & Technology, (selected as Hot Papers), 2013, Vol. 3, pp. 2723-2731.

2. S. Takenaka, H. Miyamoto, Y. Utsunomiya, H. Matsune and M. Kishida, Catalytic activity of highly durable Pt/CNT catalysts covered with hydrophobic silica layers for the oxygen reduction reaction in PEFCs, Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol.118, pp.774-783.

3. S. Takenaka, T. Miyazaki, H. Matsune and M. Kishida, Highly active and durable silica-coated Pt cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells: Control of micropore structures in silica layers, Catalysis Science & Technology, 2015, Vol. 5, pp. 1133-1142.

4. S. Takenaka, D. Mikami, E. Tanabe, H. Matsune and M. Kishida, Modification of carbon nanotube surfaces with precious metal and transition metal oxide nanoparticles using thin silica layers, Applied Catalysis A: General, 2015, Vol. 492, pp. 60–67.

5. S. Takenaka, S. Miyake, S. Uwai, H. Matsune and M. Kishida, Preparation of metal oxide nanofilms using graphene oxide as a template, Journal of Physical Chemistry C, 2015, Vol. 119, pp. 12445–12454.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

依頼講演: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”, 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(京都府京都市).

依頼講演:竹中 壮, “金属酸化物とナノスケール炭素から成る高機能触媒”, 第 35 回触媒学会若手会, 平成 26 年 8 月 7 日, 熱川ハイツ(静岡県賀茂郡東伊豆町).

依頼講演:竹中 壮, “金属酸化物層を利用したナノスケール炭素の高機能化”, 岡山大学異分野融合研究育成支援事業 シンポジウム, 酸化グラフェン—無機・有機・高分子複合材料の合成と用途開拓, 平成 26 年 8 月 18 日, 岡山大学(岡山県岡山市).

依頼講演:竹中 壮, “金属酸化物層を利用した 高機能触媒の設計”, 愛媛大学工学部 平成 27 年度応用化学科 セミナー, 平成 27 年 7 月 17 日, 愛媛大学(愛媛県松山市).

依頼講演:竹中 壮, “シリカーPt 界面設計による Pt カソード触媒の高機能化”, 第 8 回親電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 平成 27 年 10 月 23 日, 東レ総合研修センター(静岡県三島市).

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	京都大学 井上先生	共同研究	Pt 触媒の MEA 作成法を指導していただくと共に, シリカ被覆 Pt 触媒の MEA での評価法を検討した.
企業	自動車会社	情報交換	非公開
領域内	首都大学東京 金村先生・棟方先生	実験指導	シリカ被覆 Pt 触媒の Pt 表面の評価法を教授していただいた.

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本領域の研究会や領域会議では理学から工学、また物理、化学、機械など様々な分野で活躍される先生方がおられるため、通常の学会では指摘されない点を指導していただくことができた。さきがけ研究に参加する前には実行できなかった研究もスタートでき、研究の進展に大きく役立った。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本領域では民間企業に所属される先生方にも指導していただくことができ、民間企業の立場から実用化に向けて企業が注目している基礎研究や、実用化を促進する実験データの種類などを具体的に指導していただくことができた。また領域におられる先生方には、大学での研究のあり方に関して詳しく指導していただき、今後の研究の進め方に対して大きな影響を受け、大変感謝している。