

金属酸化物担持白金系金属間化合物の 燃料電池用電極触媒への適用

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

固体高分子型燃料電池の空気極は Pt が電極触媒として用いられているが、Pt を用いた場合においても、高い過電圧を必要とし、一酸化炭素などによる被毒が原因で触媒活性が低下するなどの問題が残っている。我々は金属間化合物を燃料極側の電極触媒として適用することにより、触媒活性とその活性の安定性が大きく向上することを報告してきた^{1,2)}。これは従来の合金では電気化学的に溶解してしまう金属を用いても、金属間化合物化することによって安定した二元系触媒を形成することができることにより、目的の反応に適した触媒表面、電子状態の形成が行えているためと考えている。本研究では、酸素極側の電極触媒（酸素還元(ORR)触媒）に着目し、触媒表面の結晶構造、電子状態を変化させることによって、酸素還元反応の触媒活性がどのように変化するかについて検討した。

2. 実験

当該材料(Pt₃Ti/carbon black(CB,Vulcan-72R), PtPb/CB, PtPb/TiO₂, Pt₃Nb/CB)のナノ粒子(NPs)の合成は、すべて Schlenk line を用いて、室温、不活性雰囲気下で行った。前駆体として Pt(COD)Cl₂, H₂PtCl₆, Ti (THF)₂Cl₄, Pb(CH₃COO)₂を用いた。それぞれの前駆体を溶媒中で担持体のカーボンブラック及び金属酸化物と還元処理を施すことによって、担持ナノ粒子触媒を得た。さらに Pt₃Ti NPs においては、合成されたサンプルを異なった温度(300~900 °C)でアニール処理を施すことにより、原子秩序性の異なった NPs を得た。電極触媒活性の評価は、直径 5 mm のグラッシーカーボン電極上に Nafion を用いて NPs/CB あるいは NPs/TiO₂ を固定し、電気化学的処理を行った後酸素飽和 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中において、2000 rpm, 10 mVs⁻¹ の条件を用いて回転電極ボルタンメトリーを行った。

3. 結果及び考察

3.1 Pt-Ti-NPs の結晶構造と ORR 活性の関係

Fig. 1 に合成した Pt₃Ti/CB および各温度でアニール処理を施した触媒の XRD 測定結果を示す。Pt₃Ti において fcc 構造に起因するそれぞれのピークが観察され、40° 付近においてアニール温度の上昇に伴いピークが増加していることが観察された。これら (111)面のピークは Pt の fcc タイプの結晶形においても観察されるが、XPS の結果から(Fig. 2)、Pt₃Ti 及び Pt のバルク材料の 3d ピークを比較すると、ピークシフトが生じており、合成したアニール前後の Pt₃Ti/CB は Pt₃Ti のバルク材料と完全に一致していることが観察された。この結果より、Pt と Ti のナノ粒子は合金状態であることが考えられる。また Fig. 3 に得られた Pt₃Ti/CB のアニール前後の TEM 像を示

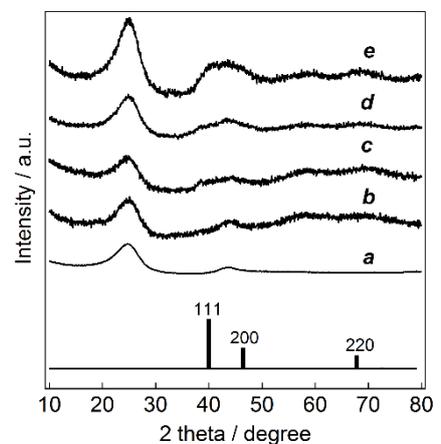


Fig. 1 XRD 測定結果(a)カーボン(b) Pt₃Ti/CB および各温度(c)300 (d)500 及び(e) 900 °C でアニール処理を施した Pt₃Ti/CB.

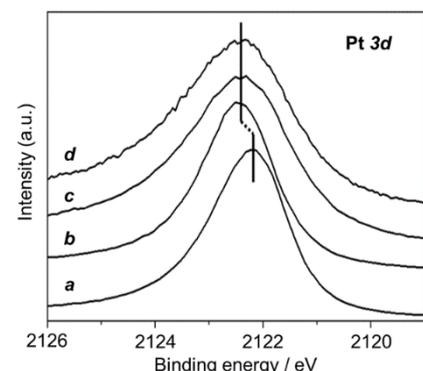


Fig. 2 (a)Pt (バルク), (b)Pt₃Ti 金属間化合物 (バルク) (c)未処理 Pt₃Ti/CB 及び(d) Pt₃Ti/CB900 °C でアニール処理),の XPS 測定結果(Pt 3d).

す。Pt₃Ti ナノ粒子はカーボン上で高分散しておりアニール処理を施していない触媒と 900 ° C アニール処理を施した触媒において粒子径の変化がほとんど観察されなかった(Fig. 3-(a, c) 挿入図)。これは粒子径や分散度が変化することなく Pt と Ti の結晶化度合いのみが向上したことが示唆される。また HR-TEM 像から、900 ° C における Pt₃Ti ナノ粒子においてはアニール前では観察されなかったファセット構造が観察された(Fig. 2D)。さらに観察される格子像から Fast-Fourier transformation (FFT) により得られた逆格子像においても Pt₃Ti における fcc 構造特有のスポットが観察された。さらに 900 ° C における Pt₃Ti ではスポットがより鮮明に観察されたことからアニール処理を施した Pt₃Ti は結晶化度合いが進行していると考えられる。Fig. 4 に各温度における Pt₃Ti 触媒の ORR 活性測定結果を示す。ORR 活性において各温度すべての Pt₃Ti/CB は従来法で得られる Pt/CB よりも Onset Potential が高い結果が観測された。また Pt₃Ti/CB においてアニールを行わなかった Pt₃Ti が最も高く、結晶化の度合いが高くなると活性が低下する挙動が観察された。この理由は HR-TEM 像から結晶化の度合いが大きくなるに従って、(111)と(001)面が NPs 表面に露出し、この面の触媒活性が低いことによると考察した。

3.2 担持体及び触媒の ORR 活性の最適化と安定化

Fig. 5 に Pt/TiO₂ 及び PtPb/TiO₂ の XRD 測定結果を示す。得られたそれぞれの触媒は Pt 及び金属間化合物の PtPb の標準ピークと完全に一致していることが観察された。この結果より PtPb における Pt と Pb は金属間化合物化していることが確認できた。Fig. 6 にそれぞれの触媒の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO₂ を用いた ORR に関する Onset Potential が 0.66 V 付近から観察されているが、Pt/TiO₂ の場合には 0.49 V 付近となっており、PtPb/TiO₂ において ORR が促進されている結果が観察された。Fig. 6 に Pt/CB, Pt/TiO₂, PtPb/TiO₂ を用いて ORR 活性を測定した時の還元電流値が観察される電位(Onset potential)の電位サイクルに対する変化及び TiO₂ 担持触媒の half-wave potentials に対応する電流値を示す。電位サイクルを繰り返した場合、従来法の Pt/CB は Onset Potential が大きく低下し、性能の劣化を示しているが、TiO₂ を担持体に用いた場合、Onset Potential の低下は観察されなかった(Fig. 7-a)。また half-wave potentials に対する電流値においてもこの挙動は観察され、Pt/CB はサイクル掃引に従って劣化が観察された(Fig. 7-b)。この現象を確認するために 500 サイクル掃引前後の TEM 像による NPs の形態観察を行った。Pt/CB の場合、電位サイクルを重ねた後のナノ粒子は粒子径が大幅に増加していることが観察されカーボン上で凝集していることが観察された。このことから Pt の表面積が粒子の増加に伴い減少していることによって、触媒活性が劣化したと考えられる。一方、Pt/TiO₂, PtPb/TiO₂ の場合ではサイクル掃引の前後においてナノ粒子の凝集はほとんど観察されず、TiO₂ が

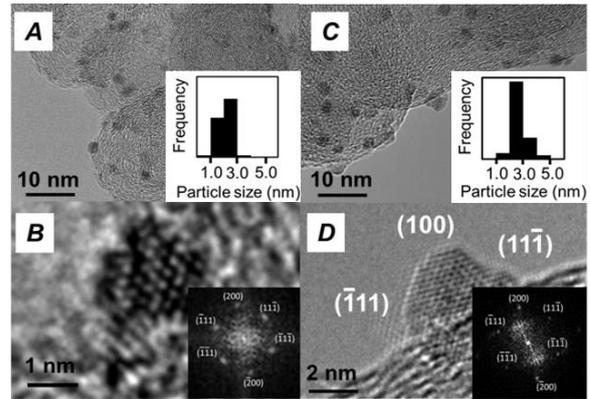


Fig. 3 合成した Pt₃Ti/CB (a)及び 600 °C (b), 900 °C(c) でアニール処理した Pt₃Ti/CB サンプルの TEM 像および粒子径分布. (d): 900 °C でアニール処理した Pt₃Ti/CB サンプルの高倍率 TEM 像.

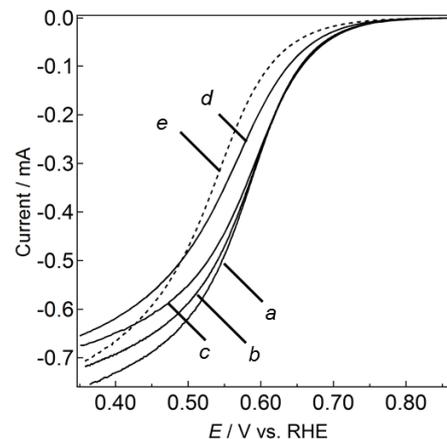


Fig. 4 (a) Pt/CB, 合成した (b) Pt₃Ti/CB 及び各温度((c) 300 (d) 500 及び (e) 900 °C)で処理した Pt₃Ti/CB の ORR 活性に関するボルタモグラム.

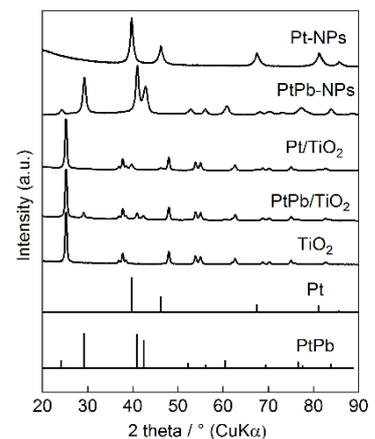


Fig. 5 合成した各触媒の X 線回折結果.

NP の凝集を防ぐ効果を持っていることを見出すことができた。これは金属酸化物と触媒ナノ粒子が強い相互作用により吸着していると考えられ、担持体の影響で触媒活性や安定性が大幅に向上したものと考えられる。また触媒及び担持体の最適化を行った ORR 活性評価を Fig. 8 に示す。すべての触媒は従来法で得られる Pt/CB よりも Onset potential が高い結果が観測された。PtPb/Nb₂O₅ においては高電位側での活性は高かったが、低電位側では Nb₂O₅ の電気伝導性が低いため活性が低くなったと考えられる。また最も活性が高かった触媒は Pt₃Ti/TiO₂ であり、触媒と担体を最適化することにより ORR 活性を最大限発現させることに成功した。

文献

- 1) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo, and H.D. Abruña, J. Electrochem. Soc., 155, B148 (2008).
- 2) H. Abe, F. Matsumoto et al, J. Am. Chem. Soc., 130, 5452 (2008).
- 3) P.C. Jennings, B.G. Pollet and R.L. Johnston, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 3134 (2012).

その他の関連文献

- Futoshi Matsumoto, Ethanol and Methanol Oxidation Activity of PtPb, PtBi, and PtBi₂ Intermetallic Compounds in Alkaline Media, Electrochemistry, 80(3), 132-138 (2012).
- Govindachetty Saravanan, Kazuya Nanba, Genki Kobayashi, and Futoshi Matsumoto, Leaching Tolerance of Anodic Pt-based Intermetallic Catalysts for Formic Acid Oxidation, Electrochimica Acta, 99, 15-21 (2013).
- Takao Gunji, Govindachetty Saravanan, Toyokazu Tanabe, Takashi Tsuda, Masahiro, Miyauchi, Genki Kobayashi, Hideki Abe and Futoshi Matsumoto, Long-term Stable Oxygen-Reduction Performance of Titania-supported PtPb Nanoparticles, Catalysis Science and Technology, 4, 1436-1445, (2014).
- Takao Gunji, Takashi Tsuda, Arockiam John Jeevagan, Masanari Hashimoto, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi, Govindachetty Saravanan, Hideki Abe, Futoshi Matsumoto, Visible Light Induced Decomposition of Organic Compounds on WO₃ Loaded PtPb Cocatalysts, Catalysis Communications, 56, 96-100 (2014).
- Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Arockiam John Jeevagan, Sho Usui, Takashi Tsuda, Shingo Kaneko, Govindachetty Saravanan, Hideki Abe, Futoshi Matsumoto, Facile Route for the Preparation of Ordered Intermetallic Pt₃Pb-PtPb Core-Shell Nanoparticles and Its Enhanced Activity for Alkaline Methanol and Ethanol Oxidation, J. Power Sources, 273, 990-998(2014).
- Takao Gunji, Keisuke Sakai, Yukiko Suzuki, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe and Futoshi Matsumoto, Enhanced Oxygen Reduction Reaction on PtPb Ordered Intermetallic Nanoparticle/TiO₂/Carbon Black in Acidic Aqueous Solutions, Catalysis Communications, 61, 1-5 (2015).

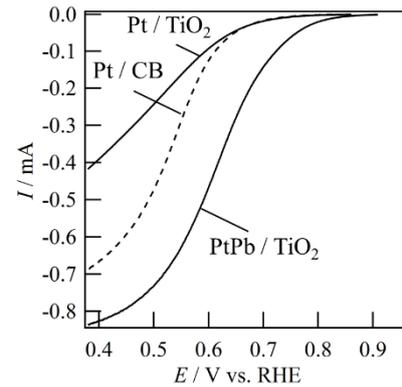


Fig. 6 Pt/CB, Pt/TiO₂ 及び PtPb/TiO₂ の ORR 活性に関するボルタモグラム。

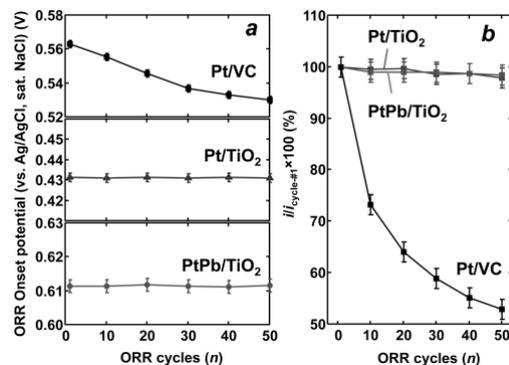


Fig. 7 (a) Pt / CB, Pt / TiO₂ 及び PtPb/TiO₂ におけるポテンシャルサイクルに伴う Onset Potential 及び(b)電流値の変化。

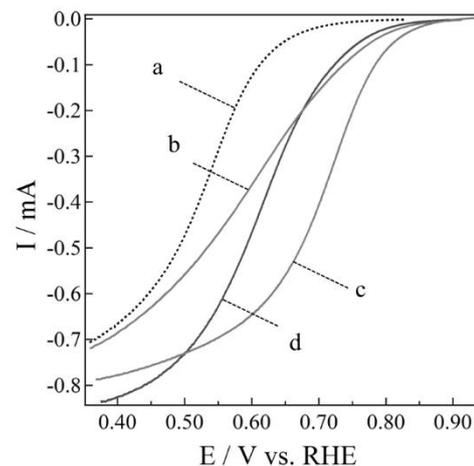


Fig. 8 (a)Pt/CB, (b)PtPb/Nb₂O₅,(c)PtPb/TiO₂ 及び Pt₃Ti/TiO₂ の ORR 活性に関するボルタモグラム。