

水素－酸素型燃料電池触媒の白金ナノ微粒子の結晶構造 Crystal structure of Pt nanoparticle modified carbon catalyst for a hydrogen-oxygen style fuel cell

葛目 陽義^a, 加藤 健一^b
Akiyoshi Kuzume^a, Kenichi Kato^b

^a慶応義塾大学理工学部, ^b理化学研究所

^a Faculty of Science and Technology, the University of Keio, ^b RIKEN

水素－酸素型燃料電池の触媒として独自の直接水素バブリング法によって合成した白金ナノ微粒子担持炭素触媒の電池出力に対して、白金ナノ微粒子の結晶構造や担体である炭素素材による影響について議論した。大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使って表面回折を行った結果、カーボンナノチューブ上に吸着した白金ナノ微粒子は粒径が 5.1nm と大きく、バルク金属と同様の結晶構造を示したのに対し、カーボンブラック上に吸着した白金ナノ微粒子は粒径が 2nm 以下で、バルク金属とは異なる結晶構造を示すクラスター相に相転移し、特異的な高電池出力を示した。

Pt nanoparticle modified carbon catalysts for a hydrogen-oxygen type fuel cell have been prepared by a direct hydrogen bubbling method and the dependence of its catalytic properties on the crystal structure of the Pt nanoparticles and the carbon materials employed were discussed. Surface diffraction measurements carried out at the SPring8 (beam line BL02B2) showed typical fcc diffraction profile for a Pt/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) catalyst (core diameter of 5.1 nm), while no diffraction signal were observed for a Pt/carbon black (CB) catalyst (core diameter of 1.8 nm). The maximum power output from the fuel cell measurements of Pt/CB was twice as that of Pt/MWCNTs, suggesting the phase transition of Pt nanoparticles on CB, from solid phase to cluster phase, derives high performance of the fuel cell.

キーワード：燃料電池、白金ナノ微粒子触媒、粉末回折

背景と研究目的： 燃料電池は発電効率の高さとエコロジーの観点から最適なエネルギー変換装置として期待されている。その中でも固体高分子型燃料電池 (PEFC) は低温動作が可能で、安価な材料である水素やメタノール、天然ガスなどを燃料として発電を行う為、無公害自動車、家庭用発電システム、医療機器などの分野に幅広い応用が可能であり、世界的に最も開発競争が繰り広げられている燃料電池である。しかしその普及にはセルの製作コストや電気出力に関連した技術的な障害が残っている。とくに触媒として用いる白金はコスト増大の原因の一つである。コストダウンにむけて、より少ない白金含有量でより高い出力を出すために、触媒金属の粒径を小さくすることが提案されている。これは金属ナノ微粒子がバルク金属とは異なる物性を示すためであり、その要因として表面原子密度が増大することや界面結晶構造においてステップ、エッジ、キンクなどの反応活性部位の割合が増大するなどの物理的要因と、表面原子密度の増加に伴う表面エネルギーの増加や、隣接原子間距離の短縮に伴い電子密度が増加

し反応活性が増大する電的要因が考えられる。そこで触媒活性を向上させるために白金微粒子を微小 (粒径 2 nm 以下) に合成し高分散させる必要があるが、微粒子だけでは表面活性が非常に大きく相互作用し、凝集して失活する。そこで白金微粒子を高表面積カーボンブラック (CB) やカーボンナノチューブ (CNTs) 上に分散させ、安定化した触媒の合成・研究が数多くなされている [1-5]。しかしカーボン担体の粒径や形状の触媒活性への影響などの詳細についての決定的な報告は未だなされていない。Tsai らは [6] カーボンナノチューブに白金を電析して 5 ~ 8 nm の金属微粒子修飾 CNTs を合成し、メタノール酸化反応の触媒活性が飛躍的に上昇したことを近年報告している。これは燃料電池内の触媒層と電解質間に存在する物理的ギャップを減少することでプロトン移動および電子移動への障害を軽減したためと報告している。つまり白金触媒を担持する炭素素材のサイズ及び構造をコントロールすることで著しい触媒活性の向上が期待されることが示された。

本研究に先立ち水素－酸素型燃料電池用触媒

として独自の直接水素バブリング法を用いて白金ナノ微粒子を炭素担体上に高分散に安定吸着させることに成功した。白金ナノ微粒子の粒径分布は小さく、担体上に高分散させることで燃料電池触媒としてハイパフォーマンスが期待される。そこで本研究課題では直接水素バブリング法で合成した白金ナノ微粒子の触媒活性を調べる上で、その結晶構造の解析を行うことで、燃料電池出力性能のメカニズムを解明する手がかりとする。

実験： 白金ナノ微粒子を担持する炭素素材としてカーボンブラック (CB) およびカーボンナノチューブ (Multi-walled Carbon Nanotubes: MWCNT) を用い、直接水素バブリング法により白金含有量1 wt%の触媒を合成した。TEM画像から合成した白金ナノ微粒子の平均粒径はそれぞれ $r_{CB} = 1.8 \text{ nm}$ (Fig. 1a), $r_{MWCNT} = 5.1 \text{ nm}$ (Fig. 1b)と求められた。これはMWCNT表面への微粒子の吸着速度がCBに対して低いため白金微粒子の粒径が大きくなったと考えられる。高エネルギー放射光粉末回折測定は高輝度光科学研究センター (SPring8)ビームラインBL02B2において波長 1.00204 nm (CeO_2 標準サンプル測定により算出)に設定して行った。

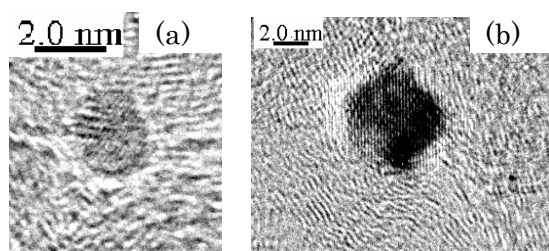


Fig. 1. TEM image of Pt nanoparticles adsorbed on (a) a carbon black and (b) a multi-walled carbon nanotubes.

結果、および、考察： MWCNT を炭素担体とした触媒ではバルク白金同様の fcc 構造に由来する回折像が得られた (Fig. 2)。白金ナノ微粒子における隣接白金原子間距離は、MWCNT を担体としたときは 2.762 nm と計算でき、バルク白金と比較して平均 0.5% 隣接白金間距離が短縮された。これはナノ微粒子化することによる表面エネルギー増加による影響である。それに対し、CB を炭素担体とした触媒ではバルク白金の fcc 構造に由来する強い回折像は得られず、担体のカーボンブラックにオーバーラップされた回折像のみが観測された。CB に吸着している白金ナノ微粒子がもはやバルク金属とは結晶構造が異なり、固相から周期構造のないクラスター相へ相転移したことが示唆される。そのため詳細なる構造解析

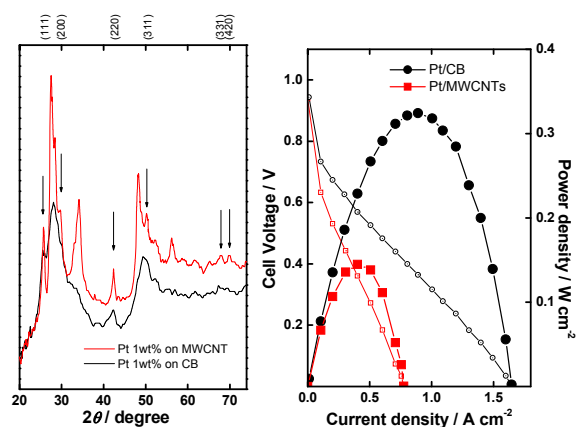


Fig. 2. Surface diffraction profiles and plots of cell potential and power density vs. current density for Pt nanoparticle modified carbon catalysts.

は非常に困難である。

両触媒に対して燃料電池出力測定を水素および酸素流量 1 L/min 、セル温度 80°C で行った。MWCNT 触媒では 0.15 W/cm^2 、CB 触媒では 0.33 W/cm^2 と最大出力値が得られ、白金含有量に対する最大出力値は市販触媒 (Pt: 45.8 wt\% , FC output: 0.88 W/cm^2) と比較して 7.8 倍、 17 倍と高出力が得られた (Fig. 2)。

CB 触媒はバルク白金 (fcc) 由来のシグナルが得られず、平均粒径が 2 nm を下回ることから、クラスター相へ相転移したことに伴う物理的、電子的要因による特異的な触媒活性が発現したと考えられる。しかし MWCNT 触媒の活性向上は白金ナノ微粒子の特異物性に起因するのではなく、MWCNT の電気伝導性が優れていることに起因すると考えられる [6]。

今後の課題： 今後はクラスター相に相転移した白金ナノ微粒子の構造解析を進めることで結晶構造による触媒能への影響を解明すると同時に、相転移した白金ナノ微粒子を MWCNT 上に高分散に担持させることで、燃料電池触媒としての高性能触媒の開発を進めていく。

参考文献

- 1) G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 19960-19966
- 2) T. Matsumoto et al. *Catalysis Today* **90** (2004) 277-281.
- 3) H. Tang et al. *Carbon* **42** (2004) 191-197.
- 4) J.E. Huang, D.J. Guo, Y.G. Yao, H.L. Li, *J. Electroanal. Chem.* **577** (2005) 93-97.
- 5) A. Kongkanand, K. Vinodgopal, S. Kuwabata, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 16185-16188.
- 6) M.C. Tsai, T.K. Yeh, C.H. Tsai, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1445-1452.