メカノケミカル法を用いた燃料電池用低白金触媒の開発

Development of Low-platinum Catalyst for Fuel Cells by Mechano-chemical Method

棟方 裕一^a, 田下 敬光^a, 金村 聖志^a, 近藤 光^b, 内藤 牧男^b

Hirokazu Munakata, Takamitsu Tashita, Kiyoshi Kanamura, Akira Kondo, Makio Naito

Received 9 December 2010; Accepted 3 February 2011

Mechano-chemical method was applied to develop a new composite catalyst consisting of tungsten carbide (WC) and platinum/carbon (Pt/C). The formation of Pt/C-WC composite particle was confirmed by TEM observation, in which we found that small Pt particles and thin carbon layer existed on the WC surface. The Pt/C-WC composite particle showed a similar catalytic activity with pristine Pt/C catalyst for hydrogen oxidation although the amount of Pt loading was about 1/4 of that for the Pt/C catalyst. This was confirmed in the fuel cell test as well as in the hydrogen adsorption/desorption behavior measured by cyclic voltammetry.

Keywords: Mechano-chemical method, Fuel cell, Low-platinum catalyst, Tungsten carbide

1. 緒 言

高効率なエネルギー変換デバイスとして燃料電池が注目されている^{1,2)}。既に我が国では家庭用あるいは携帯用の燃料電池が市販されているが、一般的な普及にはまだ至っていない。その主な理由は価格であり、燃料電池の普及における大きな課題となっている。現在実用化されている燃料電池は、固体高分子形 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) と呼ばれ、電解質にプロトン伝導性の高分子膜を用いたものである。室温付近の低温でも作動し、他の燃料電池に比べて小型で軽量である。しかしながら、低温で燃料電池の反応を円滑に行うためには、高活性な触媒が必要であり、白金を主とした高価な貴金属類が用いられている。燃料電池の低価格化には貴金属使用量の低減が不可欠であり、それを目的とした新しい触媒の研究開発

が活発に行われている^{3,4)}。白金を全く使用しない非白金触媒の研究開発が近年特に活発化してきているが、これらの触媒は安定性や耐久性においてまだ不十分な面が大きい。もちろん、究極的にはそのような触媒が必要であるが、燃料電池の普及という喫緊の課題に取り組む上で、少ない白金量で高い発電性能を得る、すなわち白金の質量活性の向上が現実的な近道と考えられる。

白金の質量活性を高める最も単純な方法は、白金粒子を微粒化し、単位質量あたりの比表面積を高めることである。しかしながら、微粒化に伴って凝集性も高まるため、通常はカーボンなどを担体に用い、白金-カーボン複合体 (Pt/C) として白金粒子の微粒化が図られる。そのような複合触媒の調製には、一般的に湿式法が用いられる。白金錯体や白金コロイドをカーボン上へ吸着させ、それを焼成して担持させる方法である。簡便な方法であるが、高温の熱過程を経るため、少なからず白金粒子の凝集が起こるという問題がある。この凝集は、担体材料の白金に対する親和性が乏しい場合に、より顕著となる。また、担体材料の種類によって白金触媒の活性が変化することが最近明らかにされてきているが^{5,6)}、湿式法ではそのような担体効果に着目した触媒開発に十分対応できない可能性

a 首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科
(〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1) TEL 042-677-2826
Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo
Metropolitan University
(1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan)

b 大阪大学 接合科学研究所
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1) TEL 06-6879-8660
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

Table 1 Mixing ratio and MCB condition for preparation of Pt/C-WC composite catalyst

Mixing ratio (Weight _{Pt/C} /Weight _{Pt/C+WC})	WC particle pretreatment	Preparation conditions of Pt/C-WC composite catalyst
0.18	MCB (dry process) 4000 rpm, 10 min	MCB (dry process)* 1st step : 3000 rpm, 3 min 2nd step : 3000 rpm, 7 min

*A half of total amount of Pt/C catalyst was processed in the 1st step, and then the last half was added and processed in the 2nd step.

がある。たとえば、熱処理により相変化を起こす材料の場合、目的とする白金-担体の組み合わせを実現するのは困難である。触媒の低白金化を進める上でナノレベルでのより精度の高い触媒設計が重要となってきたが、従来の湿式法だけでは不足であり、新たな手法の開発が必要といえる。

ナノ粒子の複合化や形状制御、あるいは表面改質といった粒子設計を容易に行うことができる手法にメカノケミカルボンディング (mechano-chemical bonding, MCB) がある^{7,8)}。固体粒子に圧縮力および剪断力などの力学的エネルギーを加えることにより、粒子同士の複合化を図る手法である。本技術の特徴は、粒子の複合構造と結合状態において、従来の複合法 (熱過程や化学反応によるもの) では見られない特徴的な結果が得られる点である。すなわち、新しい固体-固体界面 (触媒機能) を創製できる可能性がある。本研究では、MCB 技術を用い、白金と水素親和性に優れるタングステンカーバイド (WC) の複合化を検討した。また、複合粒子の触媒能とナノ構造の関係を詳細に調べ、低白金触媒の創製における MCB 技術の可能性を検証した。

2. 実験方法

2. 1 複合触媒の調製

Table 1 に示す条件で複合触媒を調製した。市販の白金担持カーボン触媒粒子 (Pt/C, Pt 含有量~46 wt %), および WC 粒子を用いた。Pt/C 粒子と WC 粒子の総質量に対して Pt/C 粒子の含有量が 18 wt % となるように各粒子を秤量した。WC 粒子については、MCB 処理装置として、摩砕式ミル (AMS-MINI, ホソカワミクロン㈱) を用いて、4000 rpm の速度で 10 分間粉砕する前処理を行った。この前処理は、WC 原料粒子中に 1 次粒子同士がネックを形成してできた凝集体があるために、それを解砕する目的で行ったものである。MCB 装置の容器に WC 粒子と秤量した半分の Pt/C 粒子を導入し、3000 rpm の速度で 3 分間複合化処理を行った。その後、残りの半分の Pt/C 粒

子を容器へ追加し、再度 3000 rpm の速度で 7 分間複合化処理を行い、Pt/C-WC 複合触媒を得た。Pt/C 粒子の半分量ずつの添加は、段階的な処理により、Pt/C 粒子と WC 粒子の効率的な複合化を狙ったものである。

2. 2 複合触媒の評価

得られた Pt/C-WC 複合触媒 100 mg を 5 wt % Nafion 溶液 (Sigma-Aldrich) 1 g, 2-プロパノール (和光純薬工業) 3 g, および超純水 (Mill-Q Gradient A10, Millipore) 0.5 g からなる混合溶液に超音波分散し、触媒インクを調製した。比較のため、Pt/C のみについても同様に触媒インクを調製した。各触媒インクをグラッシーカーボン電極 (BAS) 上へ塗布し乾燥後、0.5 mol/l 硫酸水溶液中でサイクリックボルタモグラム (ALS-760B, BAS) を測定した。測定温度を 30℃ とし、対極に白金メッシュ電極、参照極に可逆水素電極を用いた。また、電位掃引速度を 5 mV s⁻¹ とし、十分な定常状態に至った 40 サイクル目のボルタモグラムについて、触媒中の白金に起因する水素吸脱着ピークから白金触媒の質量活性を評価した⁹⁾。また、ホットプレス法により Nafion 117 膜 (Sigma-Aldrich) 上へ触媒インクを転写し、膜・電極接合体 (membrane electrode assembly, MEA) を作製した。Nafion 膜については、1 mol/l の硫酸水溶液中で 1 時間煮沸後、超純水で繰り返し洗浄し、膜中の不純物を除去したものをを用いた。ホットプレス条件を 130℃, 15.7 MPa とし、規定量の触媒インクが塗布された 2 枚のテフロン板で Nafion 膜を挟持した状態で 3 分間プレスすることで、触媒層を Nafion 膜上へ転写した。燃料極に調製した Pt/C-WC 複合触媒、酸素極に Pt/C 触媒を用いた。作製した MEA を市販の燃料電池用評価セル (東陽テクニカ) に導入し、東レ製カーボンペーパーを集電体およびガス拡散層として用いて単セル試験により、燃料電池特性を評価した。評価温度を 80℃ とし、135 ml min⁻¹ の流量で燃料極および酸素極へ 80% 加湿水素と乾燥酸素をそれぞれ供給した。また、触媒層中における Pt/C-WC 複合触媒の活性をサイクリックボ

Fig. 1 Typical TEM images of (a) Pt/C particles and (b) WC particles used in this study

Fig. 2 TEM image of Pt/C-WC composite catalyst prepared by MCB

Fig. 3 Surface morphology of Pt/C-WC composite catalyst observed by high-resolution TEM

ルタンメトリーにより評価した。

3. 結果および考察

3. 1 粒子の形態

Fig. 1 に、本研究で使用した Pt/C 粒子および WC 粒子の透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 観察像を示す。ここで観察した WC 粒子は、MCB 処理によって解砕されたものである。Pt/C 粒子においては、Pt 微粒子が 50 nm 程度の大きさを有するカーボン担体上に分散・堆積しており、各 Pt/C 粒子が数珠状のネットワーク構造を形成している様子が観察された。一方、WC 粒子は数 100 nm の大きさであり、平滑な表面を有する粒子であることが分かった。これらの粒子を MCB 処理によって複合化して調製した Pt/C-WC 複合触媒の TEM 観察像を **Fig. 2** に示す。Pt/C 粒子の数珠状ネットワーク構造の中に WC 粒子が分散して存在している様子が確認された。より高倍率で WC 粒子を観察すると、**Fig. 3** に示すように、WC 粒子表面に Pt 粒子が堆積している様子が観察された。本結果は、Pt/C 粒子と WC 粒子の間に MCB 処理によって圧縮応力や剪断応力が働き、Pt/C 粒子に含まれる Pt 微粒子が WC 粒子上へ接合されたことを示唆している。WC 粒子上における Pt 微粒子の担持状態は均一であり、凝集体の存在は確認

されなかった。さらに、WC 粒子表面上には、アモルファス状の被覆層が存在しており、これは Pt/C 粒子のカーボンに起因するものと考えられる。触媒粒子が機能するためには、燃料、プロトン、電子の三つの要素が触媒粒子へ十分に供給されることが条件となる。このような三つの要素が揃った界面は特に三相界面 (**Fig. 4**) と呼ばれ、PEFC に限らず、燃料電池の発電特性を決定する重要な設計因子となっている¹⁰⁾。WC 粒子自体は電子伝導性が低いため、電子伝導層として働くカーボン層の存在は、三相界面の形成に非常に効果的に働くと思われ。

Fig. 4 Schematic illustration of triple phase boundary

Fig. 5 Cyclic voltammograms (40th cycle) of Pt/C-WC composite catalyst (solid line) and conventional Pt/C catalyst (dashed line) on a glassy carbon electrode, measured at 5 mV s^{-1} and 30°C in $0.5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution

3. 2 Pt/C-WC 複合触媒の電気化学特性

Fig. 5 に、グラッシーカーボン電極上へ塗布した Pt/C-WC 複合触媒および Pt/C 触媒のサイクリックボルタモグラムを示す。白金質量に対して電流値を規格化し、白金の質量活性を比較した結果である。いずれの触媒においても 0.3 V vs. RHE より負の電位範囲において、白金上への水素の吸着および脱離に相当する電流ピーク（還元電流ピーク：吸着、酸化電流ピーク：脱離）が明確に観察された⁹⁾。**Fig. 5** のサイクリックボルタモグラムは、40 サイクル目の結果である。サイクル数の増加に伴うボルタモグラム形状の変化や、ピーク電流値の減少が確認されなかったことから、得られた Pt/C-WC 複合触媒は酸性雰囲気下において安定なことが示唆される。Pt/C 触媒に比べて、Pt/C-WC 複合触媒は大きな電流ピークを示し、複合化により白金の質量活性が大幅に向上していることが確認された。水素の脱離に相当する電流ピークの面積から、白金の質量活性を比較したところ、Pt/C-WC 複合触媒における白金の質量活性は従来の Pt/C 触媒の約 4 倍であった。本結果は、低白金触媒の創製に MCB 処理による粒子複合化が有効であり、かつ、大きな可能性を有していることを示唆している。また、ボルタモグラムの形状を詳細に比較すると、Pt/C-WC 触媒における水素の吸脱着ピークは、Pt/C に比べてより非対称な形をとっていることが分かる。さらに、カソード掃引における電流ピークがアノード掃引における電流ピークに比べて大きいことも特徴的である。吸脱着反応の場合、拡散の影響が少ないため、ボルタモグラ

Fig. 6 Polarization curves for MEAs using Pt/C-WC composite catalyst (circle symbols) and conventional Pt/C (square symbols) as the anode, measured at 80°C by feeding 80%-humidified H_2 gas and dry O_2 gas at 135 ml min^{-1} to the anode and cathode, respectively

ムにおけるピーク形状は、アノード掃引、カソード掃引において、より対称型となる¹¹⁾。Pt/C-WC 複合触媒における非対称なピーク形状は拡散の影響を示唆しており、水素に対して高い親和性を有する WC 担体から、WC 担体上の Pt 微粒子へ水素がスピルオーバーしている可能性がある。このような水素のスピルオーバー現象は、水素に対して高い親和性を有する材料において多数報告されている^{12~14)}。非常に興味深い現象であり、低白金アノード触媒の開発に有効な一つの方法と考えられる。

3. 3 燃料電池特性

高い触媒活性と耐久性は燃料電池触媒に求められる重要な特性であるが、そのような優れた特性を有する触媒粒子であっても、触媒インクの調製が困難な場合、実際の燃料電池へ適用することはできない。この点は触媒設計における重要な課題であり、比重の大きな材料を触媒担体を選択した場合に特に問題となりやすい。溶媒中における分散性を評価した結果、Pt/C-WC 複合触媒は Pt/C 触媒と同様に高い分散安定性を示した。WC 粒子自体が溶媒中で容易に沈降凝集したことから、Pt/C-WC 複合触媒の良好な分散性は、MCB 技術により WC 粒子の表面が改質された結果と考えられる。**Fig. 3** に示したように、実際、WC 粒子の表面には Pt 微粒子の他にカーボン層の存在が示唆され、これが良好な触媒インクの調製につながったものと考えられる。**Fig. 6** に、Pt/C-WC 複合触媒および Pt/C 触媒を燃料極に用いて作製した MEA の発電

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pt/C-WC composite catalyst (solid line) and conventional Pt/C catalyst (dashed line) as the anode in MEA, measured at 20 mV s⁻¹ and 80°C

特性を示す。燃料極における白金担持量はそれぞれ、Pt/C-WC 複合触媒で 0.06 mg_{Pt} cm⁻²、Pt/C 触媒で 0.22 mg_{Pt} cm⁻² である。また、酸素極に関してはいずれの MEA においても Pt/C 触媒を用いており、白金担持量は 0.5 mg_{Pt} cm⁻² である。起電力は共に約 1.0 V であり、電流密度の増加に伴ってセル電圧が減少した。Pt/C-WC 複合触媒を用いた MEA は、燃料極における白金担持量が Pt/C 触媒を用いた MEA の約 1/4 であるにもかかわらず、Pt/C 触媒と同等の特性を示した。本結果は、硫酸中における触媒粒子のサイクリックボルタモグラムから見積もられた触媒活性の向上 (Fig. 5) と一致しており、Pt/C-WC 複合触媒が燃料電池用アノード触媒として非常に優れていることを立証している。Fig. 7 の各 MEA のサイクリックボルタモグラムの比較においても、このことは明白である。Fig. 5 に示した触媒粒子のボルタモグラムと比べて、白金への水素吸脱着に由来する電流ピークが不明瞭になっているが、これは触媒層という複雑な構造体の中で触媒粒子の応答がばらつくためである。本来、優れた燃料電池特性を得るためには、使用する触媒粒子の特性に応じて触媒層の組成や構造を最適化する必要がある^{15, 16)}。Pt/C 触媒については最適構造となる

ように触媒層を形成したが、Pt/C-WC 複合触媒についてはそのような検討を行っていない。そのような状況においても約 1/4 の白金使用量で同等の発電特性が得られたことから、Pt/C-WC 複合触媒の特性は非常に優れていると推察できる。触媒層の最適化については今後行っていく予定であり、最終的な触媒層の構造も視野に入れながら触媒設計を行うことでより優れた低白金触媒の創製が可能と期待される。

4. 結 言

MCB 技術を応用した新しい触媒創製について検討を行った。本研究では、水素に対する親和性が高い WC 粒子を用い、燃料電池触媒として使用されている Pt/C 粒子との複合化を図った。その結果、次のような結論を得た。

- 1) MCB 処理により、WC 粒子の表面に Pt 微粒子が接合されることを TEM 観察から確認した。また、Pt/C 粒子のカーボン担体に由来すると考えられる数 nm のアモルファス状カーボン層が、WC 粒子の表面上に形成されていることが確認された。
- 2) 得られた Pt/C-WC 複合触媒を用いて調製した触媒インクは良好な分散安定性を示し、このインクを用いて作製した MEA は約 1/4 の白金使用量で従来の Pt/C 触媒を用いた MEA と同等の発電特性を示した。
- 3) 白金の質量活性の向上は、白金上への水素の吸脱着反応を利用したボルタノメトリー測定によっても確認された。

以上の結果より、MCB 処理は材料間の新しい接合を可能とする技術であり、低白金触媒の創製において有効なツールとなることが示された。Pt/C-WC 複合触媒で実現された高い白金質量活性を、WC 粒子と Pt 微粒子の複合状態、あるいは粒子形態からより詳細に考察することで、さらに優れた低白金触媒の創製が期待される。

References

- 1) Crabtree, G. W., M. S. Dresselhaus and M. V. Buchanan : "The hydrogen economy", *Phys. Today*, **57**, 39-44 (2004)
- 2) Perry, M. L. and T. F. Fuller : "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, S59-S67 (2002)
- 3) Litster, S. and G. McLean : "PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources*, **130**, 61-76 (2004)
- 4) Peng, Z. and H. Yang : "Designer platinum nanoparticles : Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property", *Nano Today*, **4**, 143-164 (2009)
- 5) Panagiotopoulou, P. and D. I. Kondarides : "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of

- noble metal catalysts for the water-gas shift reaction”, *Catal. Today*, **112**, 49-52 (2006)
- 6) Bernal, S., J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Pérez Omil and J. M. Pintado : “Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM : noble metal) catalysts”, *Catal. Today*, **50**, 175-206 (1999)
 - 7) Ohara, S., A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe and M. Naito : “Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles”, *Mater. Lett.*, **62**, 2957-2959 (2008)
 - 8) Sato, K., H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui and M. Naito : “Enhanced electrochemical activity and long-term stability of Ni-YSZ anode derived from NiO-YSZ interdispersed composite particles”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1119-1124 (2009)
 - 9) Ticianelli, E. A., C. R. Derouin and S. Srinivasan : “Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **251**, 275-295 (1988)
 - 10) Hayre, R. O., D. M. Barnett and F. B. Prinz : “The Triple Phase Boundary A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A439-A444 (2005)
 - 11) Bard, A. J. and L. R. Faulkner : “Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications”, pp.569-571, Wiley, New York (2001)
 - 12) Park, K. W., K. S. Ahn, Y. C. Nah, J. H. Choi and Y. E. Sung : “Electrocatalytic Enhancement of Methanol Oxidation at Pt-WO_x Nanophase Electrodes and In-Situ Observation of Hydrogen Spillover Using Electrochromism”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4352-4355 (2003)
 - 13) Harnisch, F., G. Sievers and U. Schröder : “Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions”, *Appl. Catal. B*, **89**, 455-458 (2009)
 - 14) Hara, Y., N. Minami, H. Matsumoto and H. Itagaki : “New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications”, *Appl. Catal. A*, **332**, 289-296 (2007)
 - 15) Munakata, H., T. Ishida and K. Kanamura : “Electrophoretic Deposition for Nanostructural Design of Catalyst Layers on Nafion Membrane”, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1368-B1372 (2007)
 - 16) Munakata, H., S. Omori and K. Kanamura : “Electrophoretic MEA Fabrication for High Performance DMFC”, *Key Eng. Mater.*, **412**, 249-252 (2009)