インターカレーション技術を用いた電極触媒担体の高性能化

Graphite intercalation compounds used for electrocatalyst support

塩山 洋*, 山田裕介, 上田 厚, 小林哲彦

Hiroshi Shioyama*, Yusuke Yamada, Atsushi Ueda and Tetsuhiko Kobayashi

Intercalation of metal chlorides into fine natural graphite flakes of 2×10^{-6} m in diameter was attempted. CuCl_2 was satisfactorily intercalated from the vapour phase. NiCl_2 and PdCl_2 were also intercalated from the liquid phase using chloroform solvent. The reduction products of obtained graphite intercalation compounds were used as carbon supports of the platinum electrocatalyst for the polymer electrolyte fuel cell. The oxygen reduction activity was evaluated and it can be seen that natural graphite flakes with the treatment using intercalation technique provide different level of activity from that of pristine natural graphite flakes.

KEYWORDS : Fuel cell, Electrocatalyst, Support, Intercalation, Metallic particle

1. はじめに

燃料電池発電技術は、発電効率が高く、燃料の多様化が図れ、環境適合性に優れるなどの長所をもつことから、新しい発電技術の1つとして期待されている¹⁾。特に固体高分子形燃料電池²⁾ (polymer electrolyte fuel cell : PEFC) は、小型軽量、常温作動で出力密度が高く、起動性に優れていることから、主に輸送機関用の動力源として注目を集めている。ところがPEFCの実用化・普及にあたっては、克服しなければならない技術的課題がいくつも存在し、その中でも電極触媒として使用している白金量の低減は大変重要である。

白金触媒の担体としては、通常カーボンブラックなどのカーボン材料が用いられている。用いるカーボンの種類を選択し、その上に担持した白金の活性を向上させる研究、換言すれば同じ活性を得るのに必要な白金量の低減を目指した研究は、近年さかに行われており、カーボンブラックの最適化³⁾⁻⁵⁾、活性炭やカーボンナノチューブなどの新しいカーボン担体使用の試み⁶⁾⁻¹³⁾などが知られている。

カソード側の白金触媒に関して述べると、白金の電気化学的酸素還元活性は、鉄などの遷移金属が共存すると向上することが知られている。ところがPEFCはナフィオンという強酸性の電解質を用いているために遷移金属の溶出が起り、例えば鉄を白金と合金化するなどの方法で溶出を抑制する試み¹⁴⁾がなされているが、根本的な解決に至っていない。

筆者らはこれまで、黒鉛の層間にインターカレーションした金属塩化物を還元することにより、黒鉛マトリックス中に金属微粒子

を調製する手法を研究してきた^{15), 16)}。この方法によって金属微粒子を黒鉛結晶子中に分散させたカーボンを担体として用いて、その表面に担持した燃料電池電極触媒である白金の活性向上を試みた。

2. 実験

2.1 カーボン担体の調製

ホスト黒鉛には、(株)エスイーシー製のSNOグレード高純度天然黒鉛粉末(平均粒径： 2×10^{-6} m)を用いた。塩化銅(CuCl_2)のインターカレーションは、2-バルブ法を用いて気相法により行った。すなわち、バイレックスガラス管中に約50mgの天然黒鉛と約500mgの無水 CuCl_2 を別の場所に入れ、排気して封じ切った後黒鉛側を505℃、 CuCl_2 側を500℃にして7日間熱処理した。得られた CuCl_2 -GICは、希塩酸で十分洗浄し未反応の付着 CuCl_2 を除去した後、10%の水素を含んだアルゴン気流中350℃で2時間処理することにより還元した。銅微粒子は黒鉛マトリックス中だけでなく黒鉛表面にも生成している可能性があるため、試料を希硫酸と希塩酸で繰り返し十分洗浄した。

気相法でのインターカレーションが困難な塩化ニッケル(NiCl_2)と塩化パラジウム(PdCl_2)は、液相法によってインターカレーションした。すなわち20mlのクロロホルムに200mgの黒鉛と1gの金属塩化物を入れ、500mgの一塩化ヨウ素を添加剤として室温で20日間処理することにより行った。インターカレーション後の処理や還元処理は、上述の CuCl_2 の場合と同様に行った。

2.2 作用電極の調製と電気化学評価

カーボン担体への白金担持は、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ を前駆体とし

* Corresponding Author, E-mail: Shioyama.h@aist.go.jp
産業技術総合研究所：〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology : 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

(平成17年1月7日受理, 平成17年3月2日採択)

て含浸法により行った。ここで前駆体から白金への還元は、10%の水素を含んだアルゴン気流中350℃で2時間処理することにより行った。カーボン担体上へ担持された白金の状態は、電界放出形走査電子顕微鏡(株日立ハイテクノロジー製 S-5000)によって観察した。電極触媒特性は、得られた触媒粉末をガラス状炭素上にナフィオン溶液で固定して作用電極とし、この作用電極を2500rpmで回転させながら、サイクリックボルタンメトリー測定により評価した。対極には白金を、参照極にはRHEをそれぞれ用いた。また電解液には0.1M過塩素酸水溶液を用いた。まずアルゴン置換した電解液中で水素吸脱着波を測定し、その電極反応に要した電流量から、作成した作用電極上の白金表面積を求めた。次に電解液を酸素置換した後、1.1V (vs. RHE) から0.1Vまで1mV/秒の速度で電位走査を行い、0.8Vでの電流量(i_{kin})を比較することによって活性を評価した。ここで拡散限界電流による補正を行うことにより、白金微粒子近傍での物質拡散の影響を考慮しているが、手順の詳細は例えば文献17)に記載されている。

3. 結果と考察

平均粒径 2×10^{-6} mの天然黒鉛粉末に、気相法により CuCl_2 を、液相法により NiCl_2 と PdCl_2 を、それぞれインターカレーションすることができる¹⁸⁾。Hooleyら¹⁹⁾は、粒径が約 2×10^{-6} mの天然黒鉛粉末に FeCl_3 をインターカレーションした場合、試料をとり出して洗浄すると FeCl_3 がほとんど層間に残らないことを報告している。 CuCl_2 の場合は気相法で第2ステージGICを得ることができたのは、 FeCl_3 に比べて融点の高い CuCl_2 は黒鉛層間での移動度も低く¹⁵⁾、したがって洗浄による層外への放出が起こりにくかったためと考えられる。また気相法で低ステージGICを合成することのできなかった NiCl_2 と PdCl_2 の場合も、液相法で合成した場合は生成物の粉末X線回折図形に黒鉛の回折線が認められないことから、インターカレーションできた金属塩化物の量は多いと思われる。これはコーインターカレーションされたクロロホルムが金属塩化物の層間での移動を抑制したためと考えられる。なおX線粉末図形より、生成物はK-THF-GIC²⁰⁾などと同様に層状構造をとるいくつかの相の混合された状態である¹⁸⁾と予想されるが、層間構造の詳細はいまだ明らかになっていない。

得られた第2ステージ CuCl_2 -GICと、 NiCl_2 -クロロホルム-GIC、 PdCl_2 -クロロホルム-GICを、350℃で水素還元した。得られた試料を希塩酸と希過塩素酸で十分洗浄することにより、未反応の金属塩化物と黒鉛の外に生成した金属を除去した後、粉末X線回折図形を測定した。Fig.1に示すように、金属微粒子が黒鉛マトリックス中に分散された試料が得られていることが確認できる。

このようにして得られた試料に白金微粒子を担持して、電極触媒を調製した。白金の状態を電界放出形走査電子顕微鏡によって観察したところ、いずれの試料上にも平均粒径3~5nmの白金が均一に分散していることがわかった。したがって担持した白金粒径がほぼ同じであることから、活性に与える白金粒径の影響²¹⁾を考慮する必要はない。また、筆者らによる報告¹⁰⁾、¹²⁾を含めて、白金触媒の酸素還元活性は担体として用いたカーボンの種類に依

Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of reduced products of CuCl_2 -GIC (a), PdCl_2 -chloroform-GIC (b) and NiCl_2 -chloroform-GIC (c).

Fig.2 An example of RDE cathodic scan measurement for a Pt/Cu-natural graphite catalyst in O_2 saturated 0.1 M HClO_4 solution.

存することが知られている¹³⁾。本報告の場合は、天然黒鉛粉末の黒鉛マトリックス中へインターカレーション技術により金属微粒子を分散させたものを担体として用いており、カーボンの組織構造はほぼ同じである。したがって酸素還元活性の違いを金属微粒子の有無やその金属の種類のみにもとづいて考察することができ

それぞれの電極触媒を用いて、0.1M過塩素酸中での酸素還元に対する活性評価を行った。Fig.2には例として、マトリックス中に銅微粒子が分散した天然黒鉛(Cu-natural graphite)を担体として調製した電極触媒の、陰極還元に対する電流-電位曲線を示す。0.8V (vs. RHE) での電流量(i_{kin})は、実測値(i_{obs})と拡散限界電流(i_{lim})より

Table 1 Activity of Pt catalysts supported by natural graphite flakes with and without the treatment using intercalation technique.

Support	Current density of oxygen reduction at 0.80V vs. RHE. (i_{kin}) mA/(Pt) cm ²
Carbon black XC-72 (control)	0.076
Pristine natural graphite (control)	0.094
Cu-natural graphite	0.226
CuCl ₂ -natural graphite	0.195
Ni-natural graphite	0.079
NiCl ₂ -natural graphite	0.142
Pd-natural graphite	0.002
PdCl ₂ -natural graphite	0.028

$$i_{kin} = \frac{i_{lim} \times i_{obs}}{i_{lim} - i_{obs}}$$

で求めることができる¹⁷⁾。

このようにして求めた、白金表面積当たりの i_{kin} を**Table 1**にまとめた。この表にはインターカレーション処理を施していない天然黒鉛を担体とした場合の値と、PEFC電極触媒の担体としてよく用いられているカーボンブラックXC-72を用いて得られる値も示した。いずれの数値も、それぞれの電極触媒を用いて作成した最低5つの作用電極で求めた値の平均である。さらにこの表には、例えばCuCl₂-natural graphiteという表記により、金属塩化物-GICに直接白金担持した場合の結果も示してある。しかしこの場合でも白金前駆体であるPt(NO₂)₂(NH₃)₂を還元処理する際には、同時に黒鉛層間で金属塩化物の還元反応も起こっており、白金担持前に還元処理を施した場合とほぼ同じものが得られていると考えられる。カーボンブラックXC-72を担体として用いた場合と比べて、天然黒鉛粉末を担体とした場合はわずかに活性向上が認められた。これは文献¹⁰⁾に示したとおりであるが、その天然黒鉛の黒鉛マトリックス中に銅微粒子が存在する場合は、さらに大幅に活性が向上していることがわかった。

これまで、酸素還元に対する電極触媒活性は、白金の代わりに白金-鉄合金¹⁴⁾や白金-銅合金²²⁾を用いた場合に向上することが知られている。合金化により触媒である白金の電子密度が減少し、酸素分子の解離反応を促進するためと考えられている。白金表面の電子密度減少は、XPS測定¹⁴⁾やXAFS測定²²⁾、第1原理分子動力学計算²²⁾などによって確認されている。本研究の場合も、黒鉛マトリックス中に存在する銅微粒子の効果によって、白金触媒表面の電子密度が影響を受け、高活性化につながったと考えられる。なお黒鉛マトリックス中に存在する金属微粒子がニッケルの場合は、もとの黒鉛のみの場合と比べてほぼ同じ活性であり、パラジウムの場合は活性が大幅に低下していた。白金微粒子に与える効果の違いによるものと思われるが、詳しい理由はまだわからない。

本研究の目的は燃料電池電極触媒に用いられる白金量の低減であるが、一方白金を使用しない電極触媒に関する研究も行われている²³⁾。その1つの流れに、カタラーゼの熱分解²⁴⁾や金属錯体

のドーピング²⁵⁾などの方法によって、酸素還元活性を賦与したカーボンを開発するという研究がある。本研究で得られた、黒鉛マトリックス中に銅微粒子を分散させた天然黒鉛は、白金触媒を用いない場合にはどの程度の酸素還元活性をもつかを確認した。**Fig.2**に示すように白金を担持した試料では、サイクリックボルタムメトリーによって貴電位から卑電位へと電位走査を行うと0.95V vs. RHEで酸素還元電流が流れ始める。しかし白金を担持しない場合は、天然黒鉛では0.4V vs. RHE、銅微粒子を分散させた天然黒鉛では0.5V vs. RHEで電流が流れ始めた。電流が流れ始める電位に銅微粒子の効果は認められたものの、白金担持されていない場合は本報告で活性を評価している0.8V vs. RHEにおいて還元電流はまったく流れなかった。したがって本報告で示した酸素還元活性の向上は白金触媒を介したものであって、銅微粒子がマトリックス中に存在していてもカーボン担体それ自体には0.8V vs. RHEでの酸素還元活性は認められなかった。

白金と遷移金属の合金をPEFC電極触媒として用いる場合、高分子電解質のナフィオンは強酸性であるため、遷移金属の溶出が懸念される。本研究の場合は、銅微粒子が黒鉛マトリックス中に分散しているため、酸による溶出に対する耐性が高いと考えられる。そこで i_{kin} を求める測定をした後、電極を0.1M過塩素酸中に1週間浸漬し、その後再び i_{kin} を測定した。その結果Cu-natural graphiteを担体とした場合は0.248mA/(Pt)cm²、CuCl₂-natural graphiteを担体とした場合は0.220mA/(Pt)cm²となり、いずれも活性低下は認められなかった。このことより遷移金属の溶出は起こっていないと推測できる。

4. おわりに

PEFC電極触媒の担体としては、通常XC-72などのカーボンブラックが使われている。本研究ではカーボンブラックの代わりに、インターカレーションの手法を用いて金属微粒子を黒鉛マトリックス中に分散させた天然黒鉛を担体に用いると、酸素還元に対する電極触媒活性に影響を与えることを見出した。特に金属微粒子が銅の場合は、活性が約2倍になる。また黒鉛マトリックス中の銅微粒子は酸性の電解質中へ溶出しなため、高活性が長期間継続した。高活性発現メカニズムの詳しい解明や、実際のPEFCセルへの適用などは今後の課題である。

謝 辞

本研究は、NEDOのプロジェクト(固体高分子形燃料電池要素技術開発など)の支援により行われた。

電極触媒活性評価に関してご教示いただいた、安田和明博士をはじめ、(独)産業技術総合研究所エビキタスエネルギー研究部門次世代燃料電池研究グループの皆様へ感謝します。

文 献

- 1) 宮崎義憲, 電池便覧 第3版(松田好晴, 竹原善一郎 編)(2001) pp.383-385, 丸善株.
- 2) 竹中啓恭, 電池便覧 第3版(松田好晴, 竹原善一郎 編)(2001) pp.392-407, 丸善株.

- 3) T. Tada, Handbook of fuel cells, Vol.3 (W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, eds.) (2003) pp.481-488, John Wiley and Sons Ltd, Sussex.
- 4) M. Uchida, H. Ohara and Y. Sugawara, *Matsuhita Technical Journal* **44** (1998) 467-476.
- 5) 高須芳雄, 炭素原料科学と材料設計IV, (CPC研究会編) (2002) pp.55-63.
- 6) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169-172.
- 7) W. Li, C. Ling, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun and Q. Xin, *Carbon* **40** (2002) 791-794.
- 8) G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fischer and C. R. Martin, *Nature* **393** (1995) 346-349.
- 9) J. Maruyama and I. Abe, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1443-1450.
- 10) 塩山 洋, 山田裕介, 上田 厚, 小林哲彦, 第30回炭素材料学会年会, 千葉, 2003.12.4-6, 3A09.
- 11) H. Shioyama, Y. Yamada, A. Ueda and T. Kobayashi, *Carbon* **41** (2003) 607-609.
- 12) 塩山 洋, 山田裕介, 上田 厚, 小林哲彦, 第31回炭素材料学会年会, 高知, 2004.12.1-3, 3A02.
- 13) 塩山 洋, 安田和明, *TANSO* **2003** [No.210] 236-242 [in Japanese].
- 14) T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **460** (1999) 258-262.
- 15) H. Shioyama and H. Sakakihara, *Nippon Kagaku Kaishi* **1996** 673-679 [in Japanese].
- 16) H. Shioyama, *Synth. Metals* **114** (2000) 1-15.
- 17) G. Tamizhmani, J. P. Dodelet and D. Guay, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 18-23.
- 18) H. Shioyama, Y. Yamada, A. Ueda and T. Kobayashi, International Symposium on Nanocarbons 2004, Nagano, 2004.11.15-18, PIII-45.
- 19) J. G. Hooley and R. N. Soniassy, *Carbon* **8** (1970) 191-196.
- 20) M. Nomine and L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.* **66** (1969) 1731-1741.
- 21) M. Watanabe, H. Sei and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **261** (1989) 375-387.
- 22) 岡崎 健, NEDO 燃料電池・水素技術開発成果報告会, 東京, 2004.7.22, #34.
- 23) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Applied Catalysis* **B56** (2005) 9-35.
- 24) 丸山 純, 安部郁夫, 第31回炭素材料学会年会, 高知, 2004.12.1-3, 3A04.
- 25) 古市敦哉, 尾崎純一, 大谷朝男, 第31回炭素材料学会年会, 高知, 2004.12.1-3, 2A07.