

酸処理により親水性を付与した熱処理白金触媒の評価

松谷耕一・早川勝一郎・海江田武・中島仁・多田智之

田中貴金属工業株式会社

〒254-0076 神奈川県平塚市新町2-73

The Evaluation of Heat-treated Platinum Catalyst added Hydrophilicity by Acid treatment

Koichi Matsutani, Katsuichiro Hayakawa, Takeshi Kaieda, Hitoshi Nkamajima, Tomoyuki Tada

TANAKA Kikinzoku Kogyo K.K.

2-73, Shinmachi, Hiratsuka, Kanagawa

Heat-treated Pt catalysts followed by the acid treatment to introduce the surface functional groups on the support material were prepared by applying high temperature heat-treatment and repetition treatment with strong acid solution onto the Pt catalyst. The amount of the surface functional groups were evaluated by Boehm method. Heat-treated and acid treated Pt catalyst could show better I-V performance than heat-treated catalyst because it contains much surface functional groups on the surface of the support material. Heat-treated and acid treated Pt catalyst could also show good stability against potential sweep.

Keywords: Heat-treatment, Acid treatment, Surface functional groups, Potential sweep (cycling), Stability

1. 緒言

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は2009年から家庭用燃料電池 (エネファーム) が上市され、実用化の段階に入ってきている。自動車用燃料電池も2015年前後からの上市が予定されており、実用化間近となっている。しかしながら今後のコストダウンや耐久性の向上のためには多くのバリエーションをクリアする必要があるため、一層のブレイクスルーが期待されている。

PEFCのカソードに使用される触媒は主に白金または白金コバルト合金に代表される白金合金が用いられている。白金は非常に耐久性の高い金属として知られているが、過酷な条件にさらされるPEFCでの使用においてはその限りではない。特にカソードにおいては負荷の変動により白金が高分子電解質中に溶出する現象が多く、研究者により報告されている[1]、[2]、[3]、[4]。

田中貴金属工業では白金あるいは白金合金触媒の耐久性向上のための開発を長年行ってきた。耐久性の

向上は2つのアプローチから行っており、一つは白金や白金合金すなわち触媒金属成分の耐久性向上のアプローチであり、もうひとつはカーボンすなわち担体成分の耐久性向上のアプローチである。

前者アプローチの一つの成果としてカソード用高温熱処理触媒のシリーズを開発した。本触媒は主に負荷変動による白金溶出挙動を抑えることを目的とした触媒であり、負荷変動を模擬した試験によりその耐久性の向上が確認されている[5]。

本論文では高温熱処理触媒のシリーズの中から特に高温熱処理を施した白金触媒の挙動について紹介する。高温熱処理白金触媒は高温での処理を行うが故、通常の触媒とその挙動や物性はかなり異なる。高温での熱処理によりカーボン表面の官能基量が著しく減少するため濡れ性が悪くなりMEAでの測定時には初期特性が出にくいという特徴がある[6]。このような特徴を改善すべく酸処理によりカーボン上に官能基を導入した。他のグループの研究によるとカーボン担体上に含酸素官能基を

導入すると電極触媒活性が向上することが確認されているため、初期特性の向上には官能基の導入が大きく期待できると考えられる[7]。

本論文ではその挙動について紹介する。

2. 実験

2.1. 高温熱処理白金触媒の調整

白金溶液として、白金濃度4.6wt%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液を1,000 g (白金含有量：46g) にケッチェンブラック EC (BET比表面積：800m²/g) を46g浸漬させ攪拌後、還元剤として100%エタノールを540ml添加した。この溶液を沸点(約95°C)で2時間、攪拌、混合し、白金を炭素微粉末に担持させた。そして、濾過、洗浄、乾燥後白金触媒とした。

2.2. 白金触媒への熱処理

上記作製した白金触媒に対して耐久性向上のために熱処理を行なった。熱処理は、雰囲気をコントロールできる赤外線イメージ炉を用いて還元雰囲気中で、1時間、900°Cに保持することにより行なった。

2.3. 熱処理白金触媒への酸処理

上記工程により熱処理した白金触媒に対し、酸処理を行なった。(酸処理/熱処理白金触媒と記載)

酸処理は、1.0mol/Lの硝酸水溶液中にて70°Cにて2時間処理した後、濾過・洗浄し乾燥した。

2.4. 触媒カーボン上の酸性官能基測定

作製した触媒の酸性官能基量の定量はBoehm法を用いて行った。[8]あらかじめ湯洗しておいた触媒をその中に含まれているカーボン量が0.25gになるように秤量し100mlのビーカーに入れた。55mlのイオン交換水をビーカーに入れ10分間の攪拌後2分間の超音波分散処理を行った。

上記ビーカーを窒素ガスでパージされたグローブボックスに入れ、ビーカー中にテフロンチューブを差し込み窒素で10分間バブリングし脱気した。一定量の0.1Mアルカリ溶液を投入し1時間攪拌の後濾過をした。ろ液を0.1MHCL溶液で逆滴定し官能基量を定量した。上記逆滴定は3種類のアルカリ溶液(NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃)を用いた場合にそれぞれに対して行い、それぞれのアルカリ強度に応じた酸性官能基量の定量を行った。表1に各アルカリで定量できる酸性官能基を示す。

表1 用いたアルカリ種と定量できる官能基

アルカリ	定量できる酸性官能基		
NaOH	Carboxyl	Lactone	Phenoric
Na ₂ CO ₃	Carboxyl	Lactone	
NaHCO ₃	Carboxyl		

2.5. 熱処理白金触媒および酸処理した熱処理白金触媒の特性評価

2.5.1. 性能試験用触媒層の作製

以上の作製方法により作製した酸処理した熱処理白金触媒について空気極を作製した。空気極は、ナフィオン® (DE521, Dupont) の5%溶液をスプレードライにより作製した樹脂粉末0.5 g と触媒0.8 g とをジルコニアポットに入れ、1-プロパノール/n-プロパノールの混合水溶液11ml加えた。これを遊星ボールミルにて50分間粉碎・混合し、触媒ペーストを作製した。そして、カーボンペーパー (TGP-H-120, 東レ) にカーボンとFEP (FEP120J, 三井デュポンフロケミカル) を混合した撥水層、さらにカーボンとナフィオンとを表層へコーティングして作製した親水層を塗布して作製したガス拡散層上に触媒ペーストを塗布した。触媒インクを塗布したガス拡散層を窒素雰囲気中で100°Cで30分間乾燥させた後、130°C, 20kg/cm²で1分間ホットプレスした。本操作を繰り返し最終的にガス拡散層上の白金量が0.5mg/cm²になるようにインク塗布量を調節した。

2.5.2. 発電特性評価

図1に発電試験装置の模式図を示す。MEAによる発電特性評価(初期特性評価)は以下の手順により行った。

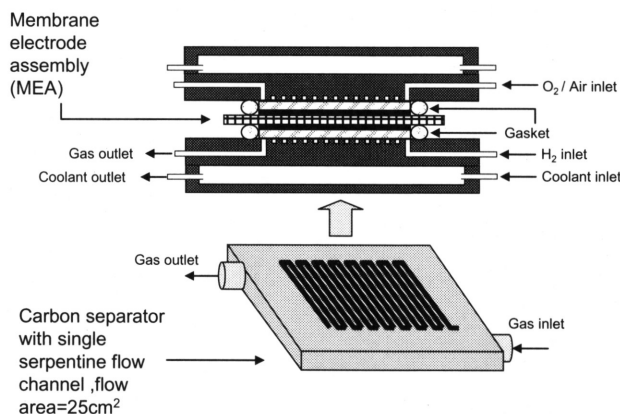


図1. Schematic image of single cell apparatus

上記で作製した電極と電解質膜としてナフィオン膜 (NRE212CS, DuPont) をシングルサーペンタイン流路付きカーボンセパレーター (有効面積25cm²) で締め付けてシングルセルとした。セル温度80°Cの条件で水素/酸素 (水素流量: 1,000 ml/min、フル加湿、酸素流量: 1000 ml/min、ドライ) を用いて十分に発電を繰り返して性能が安定した後、I-V特性を取得した。

2.5.3 電位掃引試験による耐久性評価

耐久性の評価は以下の手順により行った。上記初期発電特性評価が終了したセルに対して、以下の条件で電位掃引試験を行い、試験前後のI-V特性の比較を行った。

(1) Slow potential sweep

650mV-1050mVの電位範囲の三角波をポテンショスタットを用いてカソードに40mV/secの掃引速度で24時間与えた (3600cycles)。その後I-V特性を取得した。

(2) Fast potential sweep

650mV-1050mVの電位範囲の三角波をポテンショスタットを用いて100mV/secの掃引速度で24時間与えた (10800cycles)。その後I-V特性を取得した。

(3) Fast potential sweep (繰り返し)

繰り返しの電位掃引試験は(2)と同様の条件で行った。

上記で得られた初期特性、(1)、(2)および(3)で測定したI-V特性のセル電圧の変化から耐久性の比較を行った。

3. 結果と考察

3.1. 作製した触媒の物性値

表2に作製した熱処理白金触媒および酸処理/熱処理白金触媒の物性値を示す。高温での熱処理により白金の粒子径は約4.5 nmと熱処理前の白金粒子径 (2.5 nm) よりも大きくなっている。熱処理および熱処理後の酸処理は

表2 熱処理白金触媒および酸処理/熱処理白金触媒の物性値

触媒品種	Pt loading wt%	Particle size nm	Pt surface area m ² /g-Pt	Catalyst surface area m ² /g-Cat
熱処理白金触媒	50.5	4.5	75	395
酸処理/熱処理白金触媒	49.0	4.4	77	394

同一ロットの白金触媒に対して行ったため白金比表面積および触媒比表面積に関して差は見られなかった。しかしながら白金担持率は酸処理/熱処理白金触媒のほうがやや低くなっている。これは酸処理により官能基が導入されたため相対的に白金比率が低下したことによると思われる。

3.2. 作製した触媒の酸性官能基量測定

熱処理白金触媒および酸処理/熱処理白金触媒の酸性官能基量を図2に示す。比較として熱処理を行う前の白金触媒 (白金触媒) の酸性官能基量も同表に示す。図中の値は白金触媒の官能基量との相対値という形で記した。処理の進行順序としては白金触媒、熱処理白金触媒そして酸処理/熱処理白金触媒の順となるので、図2から白金担持後には表面に存在していた酸性官能基が高温での熱処理によって大幅に減少し、その後の酸処理によってほぼ元の量まで回復していることがわかる。

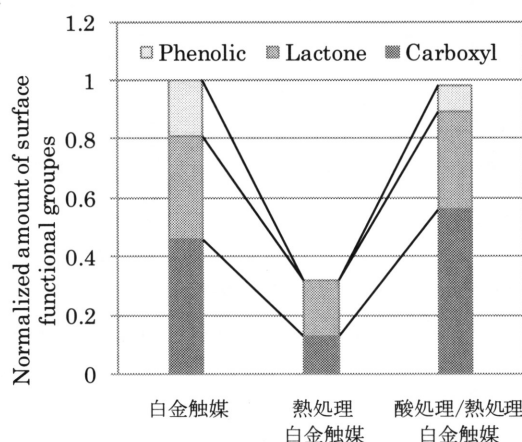


図2. 白金触媒の官能基総量を1.00としたときの各触媒の官能基量比較

3.3. 作製した触媒の初期特性評価

図3に熱処理白金触媒および酸処理/熱処理白金触媒の初期特性評価結果を示す。ほぼ全ての電流密度領域にお

いて酸処理/熱処理白金触媒のセル電圧は熱処理白金触媒のセル電圧と比較して高くなっている。図4は図1の電流密度0.5A/cm²のセル電圧を抜き出したものである。この図からも酸処理/熱処理白金触媒のセル電圧 (0.778V) は熱処理白金触媒のセル電圧(0.759V)よりも高い値を示していることが分かる。初期特性測定時の前処理 (エイジング) は十分に行っていると考えられるため、これらの結果から酸処理により官能基導入された触媒は濡れ性が改善され、結果として高いセル電圧を得ることができると考えられる。

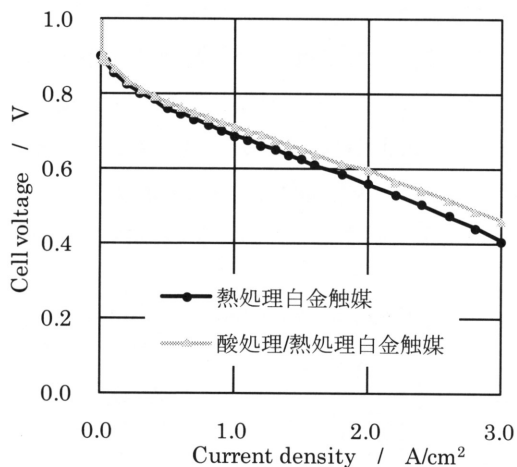


図3. シングルセルでの初期特性評価

Cell temperature : 80°C, Humidify condition : H₂/O₂ = 90°C/dry,
Flow rate : H₂/O₂ = 1,000/1,000 ml/min, Gas pressure : ambient

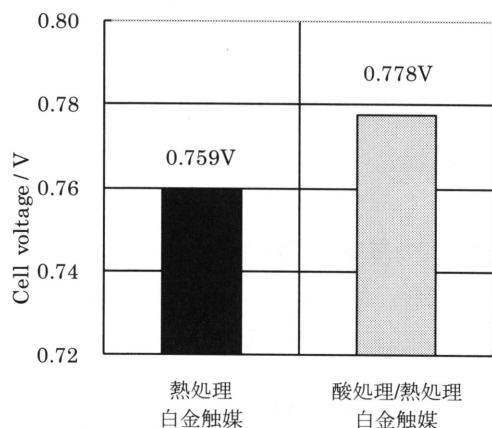


図4. 電流密度0.5A/cm²におけるセル電圧比較

Cell temperature : 80°C, Humidify condition : H₂/O₂ = 90°C /dry, Flow rate : H₂/O₂ = 1,000/1,000 ml/min, Gas pressure : ambient

3.4. 電位掃引試験による白金の耐久性評価

図5に熱処理白金触媒および図6に酸処理/熱処理白金

触媒の電位掃引試験結果を示す。比較として熱処理を加えていない触媒 (白金触媒) の電位掃引試験結果を示す (図7)。前述のように熱処理白金触媒は熱処理を加えていない触媒 (白金触媒) と比較して電位掃引 (負荷変動) に対して高い耐性を示す。図5及び図6と図7からの比較からも明らかなように熱処理を加えた触媒では繰り返しの掃引後においてもセル電圧の低下はほとんど見られない。図Bは酸処理/熱処理白金触媒の電位掃引試験結果である。図からも明らかなように官能基導入された触媒を用いた場合で熱処理を加えた触媒は電位掃引 (負荷変動) 後においてもセル電圧の低下はほとんど見られない。これらのことから触媒への酸性官能基の導入は負荷変動に対する耐性を損なわずに初期特性を向上させる効果があることが分かった。

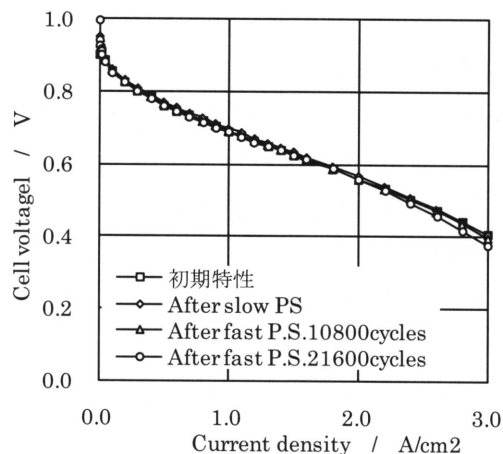


図5. 熱処理白金触媒の電位掃引前後のI-V特性

Cell temperature : 80°C, Humidify condition : H₂/O₂ = 90°C/dry,
Flow rate : H₂/O₂ = 1000/1000sccm, Gas pressure : ambient

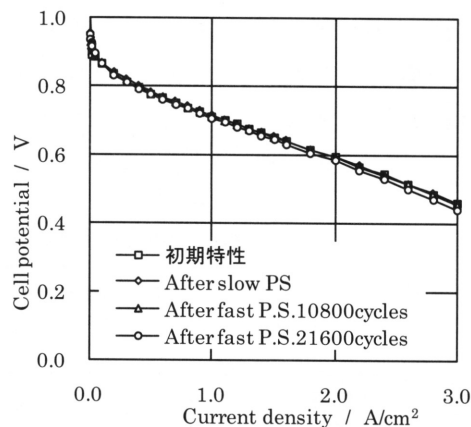


図6. 酸処理/熱処理白金触媒の電位掃引前後のI-V特性

Cell temperature : 80°C, Humidify condition : H₂/O₂ = 90°C/dry,
Flow rate : H₂/O₂ = 1000/1000sccm, Gas pressure : ambient

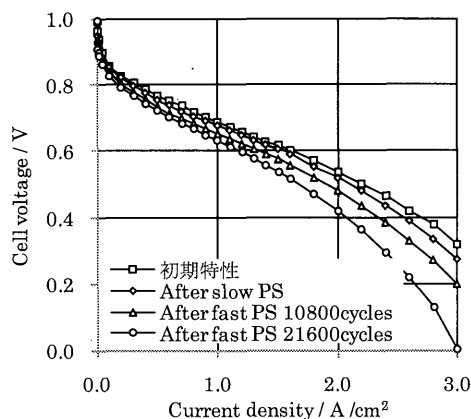


図7. 白金触媒の電位掃引前後のI-V特性 (参考値)

Cell temperature : 80°C, Humidify condition : H₂/O₂=90°C/dry,
Flow rate : H₂/O₂=1000/1000sccm, Gas pressure : ambient

4. まとめ

高温熱処理を施した触媒に複数回の酸処理を与えることでカーボン上に官能基を付与することができた。アルカリ添加後の逆滴定からもとめた酸性官能基量の測定結果によると、酸処理で付与した酸性官能基量は非加熱触媒（白金触媒とほぼ同量であった。熱処理により熱処理白金触媒を作製する際に、還元雰囲気下での加熱処理のため酸性官能基量は1/3程度に減少するが、酸処理により酸性官能基数が増加することが分かった。

発電試験において酸処理/熱処理白金触媒の性能は熱処理白金触媒の性能よりも高いものが得られた。両者の物性値はほぼ同等であり、十分な前処理を経ていることを考慮すると官能基量の影響が強く関連していると思われる。酸性官能基により触媒の濡れ性が向上しておりそれにより触媒近傍に水分が保持されたことにより特性が向上したものと考えられるが、その効果を分離するためにはさらなる詳細な調査が必要である。

耐久性試験では熱処理白金触媒も酸処理/熱処理白金触媒もどちらも電位掃引（負荷変動）試験に対して高い耐久性を示した。耐久性試験においては表面官能基の耐久性に与える影響は認められなかった。しかしながら他のモードの耐久性試験での耐久性の結果は得られていない。田沼らによるとOCV運転時に表面官能基の多い触媒を用いたときにはフッ素イオン放出量（FRR）が増加するが、化学処理でカルボキシル基を安定化するとフッ素イオン放出量は減少させることができるという報告がある[9][10]。すなわちある種の官能基は過酸化水素生成量を

増加させ、電解質膜に顕著なダメージを与えるということである。従って今後は濡れ性を増加させ、同時に電解質膜にダメージを与えないような官能基の導入等を継続して検討していく必要がある。

参考文献

1. K. Kinoshita, J. T. Lundquist, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **48**, 157 (1973).
2. T. Patterson, *AIChE Spring National Meeting Proceedings* p313(2002)
3. R. M. Darling and J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1523.
4. P. Yu, M. Pemberton, and P. Plasse, *J. Power Sources*, **144**, 11 (2005).
5. Koichi Matsutani, K. Hayakawa, T. Tada, *Precious Metals Review*,
6. K. Hayakawa, T. Tada, *Fuel cell seminar*
7. H. Shioyama, M. Shao, Y. Miwa, Y. Yamada, A. Ueda, T. Kobayashi,
8. H. P. Boehm, *Adv. Catal* 1996, **16**, 1996
9. T. Tanuma, S. Terazono, *Chem. Lett*, **35**, **12**, 2006
10. T. Tanuma, S. Terazono, *J. Power Sources*, **181**, 287-291, 2008