

## D217

## シリカでの被覆を応用した PEFC 用炭素担持 Pt-Co ナノ粒子の調製

(九大院工)〇(学)平田 瑛子・(正)竹中 壮・(正)松根 英樹・(正)岸田 昌浩

【緒言】 水素エネルギー社会の実現に向け、固体高分子型燃料電池(PEFC)の早期実用化が求められている。PEFC の実用化に向け解決すべき技術課題は山積しているが、中でも電極触媒の開発は急務の課題である。現在 PEFC の電極触媒として、カソード、アノード共に炭素担持 Pt 触媒が利用されているが、PEFC の本格的な普及に向け、Pt 使用量の削減が求められている。しかし水素の酸化に比べ、酸素の還元反応速度は著しく遅いため、カソードでの Pt 使用量削減が困難となっている。そこで Pt の酸素還元活性向上を目的に、様々な金属種の添加効果が検討された。その結果、Co の添加により Pt の酸素還元活性が向上することが確認された。この Co 添加 Pt 触媒の酸素還元活性は、Pt と Co が合金を形成した際に向上する。合金化は通常、触媒を高温で処理することにより達成できるが、この際に合金の粒子径が増大するため、触媒活性が低下する問題がある。そこで高活性な Pt-Co 合金触媒を調製するには、触媒を高温で処理しても金属粒子をシンタリングさせない技術が必要となる。

我々はシリカで均一に被覆した炭素担持 Pt 触媒の電気化学的活性を検討している。この研究により、炭素担持 Pt 触媒を絶縁体のシリカで均一に被覆しても、その触媒活性が高く保持されることを見出している。本研究では炭素担持 Pt-Co 触媒のシリカでの被覆を試みた。この触媒の金属種はシリカで被覆されているため、高温で処理してもシンタリングせず、粒子径が小さく保持された Pt-Co 合金粒子が得られると考えられる。

【実験】 シリカ被覆炭素担持 Pt-Co 合金触媒はポリオール法により調製した。エチレングリコール溶媒中に塩化 Pt 酸と塩化 Co、水酸化ナトリウムを溶解させ、担体であるカーボンブラック(CB)を加えた後、160℃まで加熱した。得られた試料を、3-アミノプロピルトリエタキシランとテトラエタキシランの加水分解を利用して、シリカで被覆した。得られた試料を 350℃で水素により還元し、その後不活性ガス雰囲気下、700℃で加熱することにより、Pt と Co を合金化させた。触媒中の金属種のシンタリング耐性は、350℃での水素還元後の試料と、700℃で処理した試料の金属粒子径により評価した。

【結果と考察】 図1に700℃で処理したCB担持Pt-Co触媒(左図)およびシリカ被覆CB担持Pt-Co触媒(右図)のTEM像を示した。図には示していないが、350℃で水素により還元した触媒では、シリカ被覆、未被覆に関係なく、いずれのPt-Co触媒でも、直径1 nm程度の金属ナノ粒子がCB担体上に担持されていた。一方700℃で処

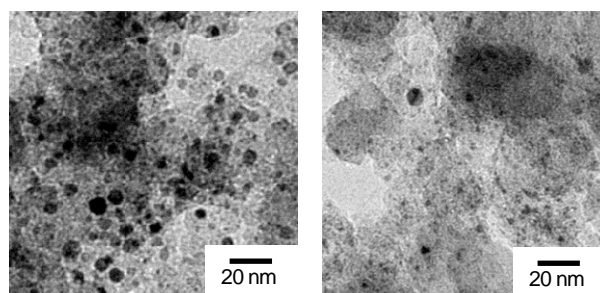


図 1. 700℃で処理した Pt-Co/CB 触媒(左)とシリカ被覆 Pt-Co/CB 触媒(右)の TEM 像。

理したシリカ未被覆の Pt-Co 触媒では、粒子径 5 nm 程度の金属粒子が確認できるのに対して、シリカ被覆 Pt-Co 触媒では金属粒子径は 1 nm 程度であり、700℃での加熱によっても金属粒子はシンタリングしないことが分かった。

図 2 には 700℃で処理した両触媒の Pt  $L_{3}$ -edge EXAFS スペクトル(フーリエ変換後)を示した。Pt-Co/CB のスペクトルでは、2.7 Å 付近にピークが存在し、そのピーク位置は Pt foil と一致するのに対して、シリカ被覆 Pt-Co ではピークはブロードであり、Pt foil より短い原子間距離のところにショルダーピークが見られる。この結果は、シリカ被覆触媒中の Pt-Co の合金化度は、シリカ未被覆触媒と比較して、高いことを示している。以上の結果より、炭素担持 Pt-Co をシリカで被覆することで、金属粒子をシンタリングさせることなく、Pt-Co 合金ナノ粒子を調製できることがわかった。

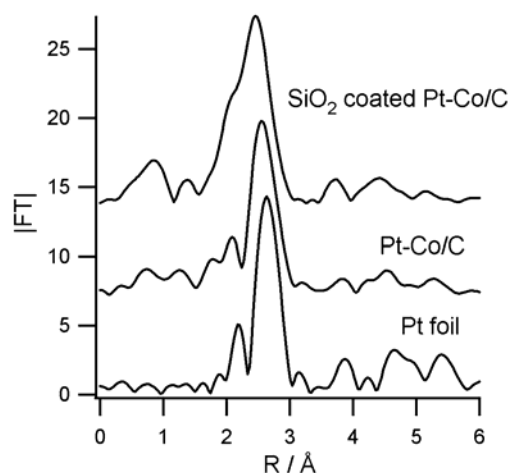


図 2. 700℃で処理した Pt-Co/CB 触媒とシリカ被覆 Pt-Co/CB 触媒の Pt  $L_{3}$ -edge EXAFS スペクトル。(Pt foil のスペクトル強度を半分にした。)

\* kishida@chem-eng.kyushu-u.ac.jp