

# 高活性な白金ナノ粒子触媒の開発と 電極触媒としての応用展開

白仁田 沙代子\*

## 1. はじめに

一般的に安定であると言われている Pt は、その特性のため総需要量の 32.5% が宝飾品用として使われている<sup>(1)</sup>。その一方で、粒子サイズを小さくしていくと表面特性が変化し、触媒として高い活性を有することから、自動車用排気ガス浄化触媒としては宝飾品用を超える 37.1% という高い割合を占めている。その他、化成品や医薬品の中間体、農薬合成などの産業用が 21.3% を占めている<sup>(1)</sup>。

この Pt を触媒として使用するには、Pt の比表面積が大きくなるようにナノ粒子化される。これまでに様々なナノ粒子に関する研究は多くなされている<sup>(2)</sup>。特に、Pt は上述した通り、高価かつ希少であるため、活性な Pt 金属表面の有効利用、Pt 使用量の削減技術の開発が必要不可欠である。そこで、Pt ナノ粒子を高分散状態で担持すること、低 Pt 量でも活性があることを目指し、紫外光にアクティブな担体材料を用いて Pt ナノ粒子を固定化し、さらに電極触媒としての展開を試みたので紹介する。

## 2. 単核 Ti 種上への Pt ナノ粒子の固定化

ここで紹介するのは、図 1 に示す Si 骨格で構成されるメソポーラスシリカ内に Ti 種を組み込んだ Ti 含有メソポーラスシリカ上に Pt ナノ粒子を固定化担持する手法である<sup>(3)(4)</sup>。ここで、Ti 種は単核でメソポーラスシリカの骨格内に組み込まれるよう Ti/Si が 0.01 の割合になるように調製し、規則的な細孔構造を有していることを XRD 測定により  $2\theta = 2^\circ$  付近にピークが観測されることで確認している。この

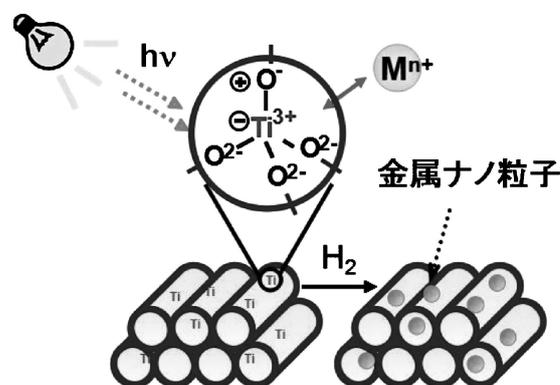


図 1 紫外光照射下における Ti 含有メソポーラスシリカ上への Pt ナノ粒子担持の概略図。

単核 Ti 種は紫外光照射下で、バルクの  $\text{TiO}_2$  とは異なる励起種を生成する。バルクの  $\text{TiO}_2$  に紫外光を照射すると、電子と正孔はそれぞれ空間的に離れたサイトに生成し、それぞれ還元反応と酸化反応に寄与する。一方、孤立した単核 Ti 種では、 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$  などの電荷移動型励起種を形成し、電子トラップサイト ( $\text{Ti}^{3+}$ ) と正孔トラップサイト ( $\text{O}^-$ ) が隣接した共存状態で反応に寄与する<sup>(5)</sup>。そのため、バルクとは異なる反応活性や反応選択性を示すことが知られている。また、この Ti 種は高分散状態で存在しており、Pt の固定化を Ti 種上で行うと Pt ナノ粒子も高分散状態で固定化されることが期待される。

まず、Ti 含有メソポーラスシリカの調製方法であるが、Ti 源にチタンテトライソプロポキシド、Si 源にオルトケイ酸テトラエチル、構造規制剤にドデシルアミンを用い加水分解

\* 長岡技術科学大学大学院工学研究科；助教(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)  
Development of High Active Pt Nanoparticle and Its Application as Electrocatalyst; Sayoko Shironita (Nagaoka University of Technology, Nagaoka)  
Keywords: *platinum, catalyst, nano particle, electrocatalyst*  
2017年3月24日受理[doi:10.2320/materia.56.508]

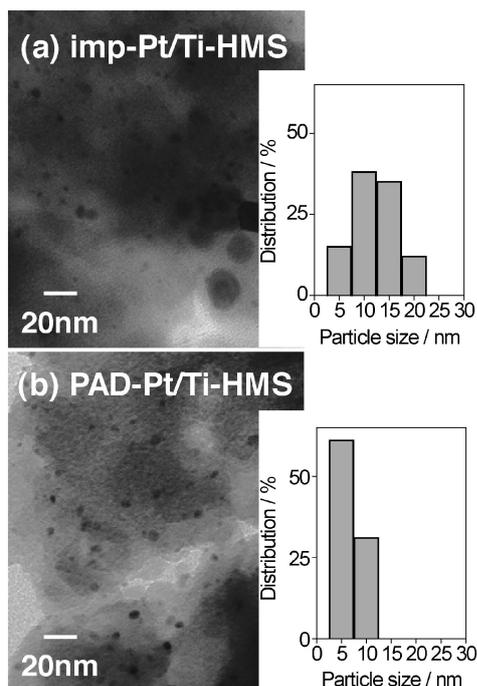


図2 (a)含浸法で調製した触媒(imp-Pt/Ti-HMS)と(b)紫外光照射下で調製した触媒(PAD-Pt/Ti-HMS)のTEM写真とPt粒子径のヒストグラム。

解反応により得られた沈殿物をろ過・乾燥・焼成した<sup>(6)</sup>。その後、Ptを含有する前駆体( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )水溶液中に調製したTi含有メソポーラスシリカ粉末を分散させ100 Wの高圧水銀ランプを用い、298 K紫外光照射下で攪拌するという簡易な方法(光支援析出法: PAD法)でPtナノ粒子を固定化担持した<sup>(3)(4)</sup>。

比較のために含浸法(imp)においてもPt粒子をTi含有メソポーラスシリカ上に担持した。Pt前駆体水溶液とTi含有メソポーラスシリカ粉末を混合し、減圧下で蒸発乾固させた。その後、383 Kで乾燥させ、水素流通(20 mL/min)下473 Kで1時間還元処理を行った。

これらの手法で調製したPtナノ粒子のTEM写真と写真より算出したPt粒子径のヒストグラムを図2にそれぞれ示す。含浸法で調製した方はPt粒子径が2-20 nmの粒子径を有しており、粒径分布が広がっていることがわかる。一方、紫外光照射下で調製したPt粒子は4 nm付近に狭い粒子径分布を有していることがわかる。粒子も高分散状態で固定化されている様子が見てとれる。

ここでこれらの調製したPtナノ粒子担持触媒を用いてCO酸化反応により触媒活性を評価した。条件は、触媒0.1 g、COガス濃度1%、バランスガスは空気とし、30 mL/minで流通させた。その結果を図3に示す。紫外光照射下で調製した触媒は、約400 Kで転化率100%に達している。一方、含浸法の触媒は反応を進める上でより高温で反応させる必要があることがわかる。よって、このCO酸化反応においてPt粒子の粒子径と分散度が重要であることがわかった。

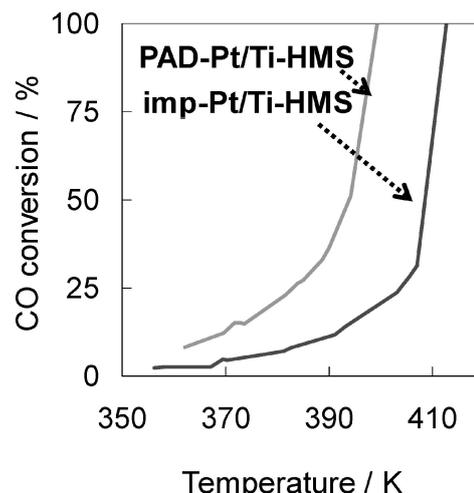


図3 含浸法で調製した触媒(imp-Pt/Ti-HMS)と紫外光照射下で調製した触媒(PAD-Pt/Ti-HMS)のCO酸化反応。

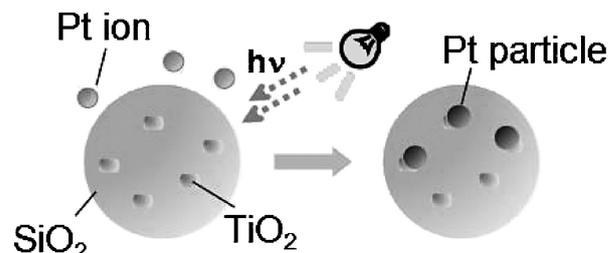


図4 紫外光照射下における $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 担体材料へのPtナノ粒子担持の概略図。

### 3. 燃料電池用の電極触媒のPt使用量削減

排気ガス浄化の自動車触媒以外にも、近年注目されているのは燃料電池用の電極触媒である。これにもPtナノ粒子は使用されている。併せて、このPt使用量の低減が燃料電池自体のコスト削減および本格的な普及に大きく関わってくると言っても過言ではない。希少金属であるPtの有効利用は世界的にも重要な課題でもある。そこで、上述の触媒調製法を電極触媒に応用展開し、図4に示すようにPt粒子の担持サイトを制御した系の電極触媒の作製を試みた<sup>(7)</sup>。

ここでは $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ の混合粒子( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ )を担体材料として用いた。Si源にはオルトケイ酸テトラエチル、Ti源にはチタンテトライソプロポキシドを用いた。 $\text{TiO}_2$ の含有量が5, 10, 50 mass%になるように加水分解法により303 Kで3時間攪拌し、ろ過後に乾燥させ、673 Kで30分間の焼成を行い $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 粉体とした。その後、Pt担持量が1 mass%となるようにPt前駆体( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )水溶液へ得られた $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 粉体を分散させ、紫外光照射下で5時間攪拌し、その後、ろ過・乾燥を行いPt/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 電極触媒とした。

得られた電極触媒は、粉体触媒を電気化学的に評価可能な多孔質マイクロ電極<sup>(8)</sup>に充填させ、電気化学測定を行った。

触媒を充填した多孔質マイクロ電極を作用極とし、対極には Pt コイル、参照極には Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた三電極セルにて評価した。電解液には 0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。

図 5 に不活性ガス(Ar)雰囲気下での電流—電位曲線を示す。比較のために市販の Pt 担持カーボン(Pt/C)粉体触媒のものも示す。Pt/C の曲線はバルクの Pt に特徴的なプロトンの吸着と脱離に由来するバタフライパターンが観測されている<sup>9)</sup>。一方、今回の Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 5, 10, 50 mass%) のいずれの電極触媒において Pt の特徴は得られて

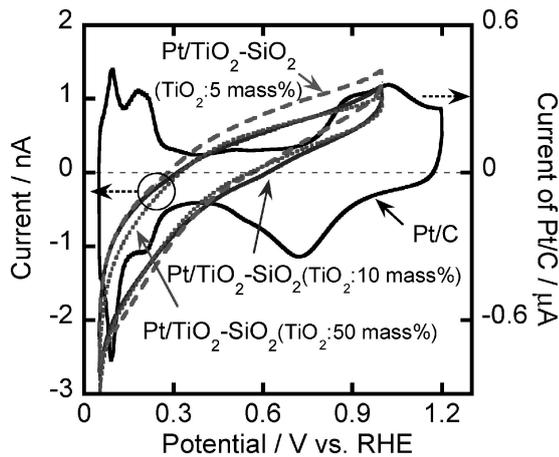


図 5 Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>:5, 10, 50 mass%) と Pt/C 電極触媒の電流—電位曲線。

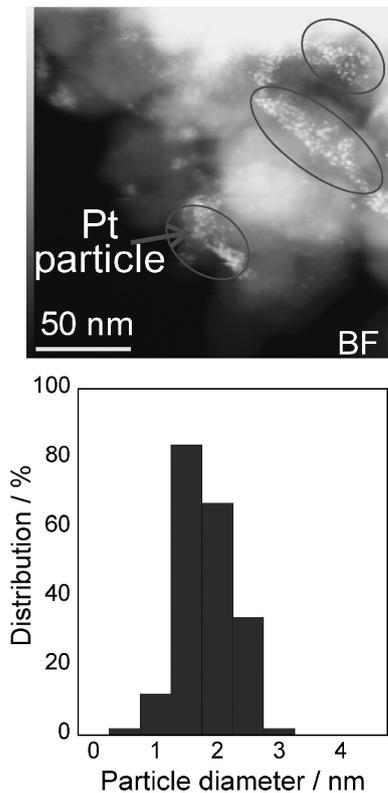


図 6 Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 10 mass%) の TEM 写真(上図)と Pt 粒子径のヒストグラム(下図)。

いない。つまり電流—電位曲線からは Pt ナノ粒子の担持の有無は確認できないことがわかる。これは担持量が少ないまたは Pt 粒子径が小さいためであると考えられる。そこで、TEM 観察および EDS 分析を行い、Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 10 mass%) の結果を図 6 に示す。小さな斑点部分とそれ以外の部分で、EDS 分析を行ったところ、斑点部分には Pt, Ti, Si, O の信号強度が、それ以外の部分では Ti, Si, O のみが検出され、確かに Pt が担持されていることが確認できた。また TEM 写真より Pt 粒子径を算出したところ 1.5 nm に平均粒径と非常に狭い粒径分布を有するヒストグラムが得られた。

次に、電極触媒の評価として燃料電池のアノード反応である水素酸化反応を行った。電解液には H<sub>2</sub> 飽和 0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用い、作用極には、それぞれ Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>:5, 10, 50 mass%) を多孔質マイクロ電極に充填させたものを使用した。その結果を図 7 の挿入図に示す。いずれの電極触媒においても酸化電流が観測されていることがわかる。中でも、Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 10 mass%) が一番多く電

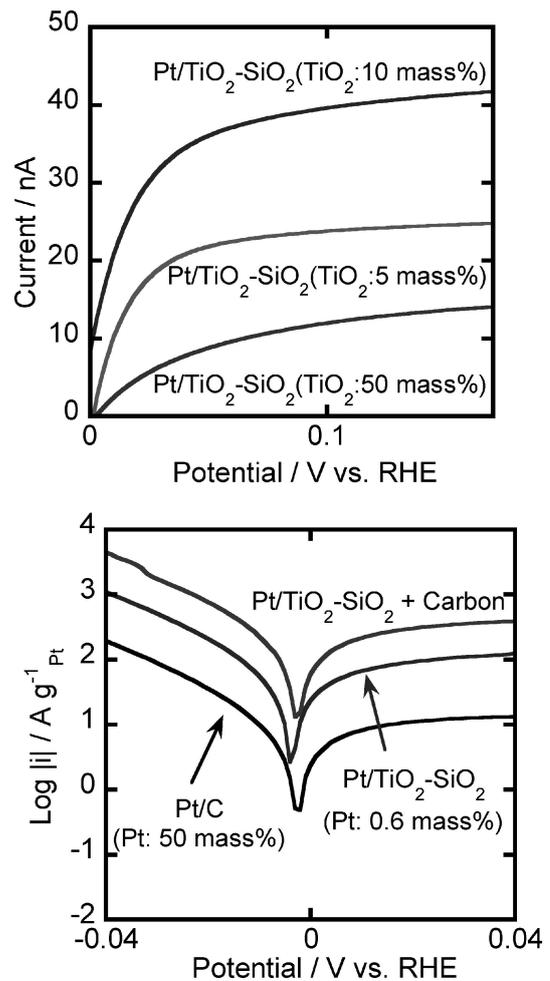


図 7 Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>:5, 10, 50 mass%) の水素酸化反応の電流—電位曲線(上図)と Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 10 mass%) と Pt/C および Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 10 mass%) + カーボンブラックの電流—電位曲線(下図)。

流が流れている．この触媒の Pt 担持量は ICP 分析により 0.6 mass% であることがわかった．そこで、市販の Pt/C と Pt 量 1 g 当たりで比較したところ図 7 より今回作製した電極触媒の方が多くの電流が流れていることがわかった．また、担持材料の導電性がカーボンブラックと比較すると劣るため、Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>:10 mass%) 粉末にカーボンブラックを物理的に添加し混合したものも水素酸化反応を行った．その結果、カーボンブラックを添加しないものよりもさらに高い電流を示すことがわかった．

#### 4. おわりに

今回、Pt ナノ粒子の簡易な担持手法と、電極触媒としての展開の可能性を報告した．さらなる研究展開としては繰り返し使用における寿命や耐久特性も重要である．また、高導電性を有する担体材料の開発、および安定性も必要である．限りある資源を有効に活用し、よりよい持続的可能なエネルギー社会への貢献につながる研究活動を続けていきたい．

最後に本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、大阪大学大学院工学研究科の山下弘巳教授、森浩亮准教授、大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センターの亀川孝特別講師の御指導、御助言を賜りました．また、長岡技術科学大学大学院工学研究科の梅田実教授の御指導、御助言および研究室学生のご協力を賜りました．ここに深く感謝の意を表します．

#### 文 献

- (1) A. Cowley: *Platinum 2013 Interim Review*, Johnson Matthey, (2013).
- (2) R. M. Rioux, H. Song, P. Yang and G. A. Somorjai: *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, Elsevier, (2008), 149–166.
- (3) S. Shironita, K. Mori, T. Shimizu, T. Ohmichi, N. Mimura and H. Yamashita: *Appl. Surf. Sci.*, **254**(2008), 7604–7607.
- (4) S. Shironita, K. Mori, T. Ohmichi, E. Taguchi, H. Mori and H. Yamashita: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**(2009), 557–561.
- (5) H. Yamashita and K. Mori: *Chem. Lett.*, **36**(2007), 348–353.
- (6) H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki and M. Anpo: *Topics in Catal.*, **18**(2002), 95–100.
- (7) W. Zhang, S. Shironita and M. Umeda: *Catal. Lett.*, **144**(2014), 112–116.
- (8) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi and I. Uchida: *Electrochim. Acta*, **48**(2003), 1367–1374.
- (9) A. J. Bard and L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, Wiley, (2000).



白仁田沙代子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2009年4月 日本学術振興会特別研究員  
 2009年9月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程  
 修了  
 2010年4月- 現職  
 専門分野：電気化学、触媒化学  
 ©高活性な金属表面を確保するための金属ナノ粒子化技術の開発と金属表面の劣化機構解明に従事。レアメタルの省資源化および水素エネルギー社会構築への貢献を目指した研究活動。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★