

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成12年度採択研究代表者

太田 健一郎

(横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

「電気化学エネルギー変換の擬似三次元界面設計」

1. 研究実施の概要

固体高分子形燃料電池のカソード反応は酸素ガスの還元反応であり、この反応抵抗は大きく、実用化を妨げる大きな要因の一つとなっている。この反応抵抗を下げるために、高い酸素還元触媒能を持つ新しい電極材料の開発及び高触媒能材料を最も有効に利用する電極構造設計（擬似三次元ネットワークの構築）が重要である。本研究では固体高分子形燃料電池実用化のために、①高い酸素還元触媒能を持つ材料の開発、②触媒の微細化と電解質膜内へのミクروسケールの配置（擬似三次元ネットワークの構築）、③擬似三次元ネットワークとしての変換効率の総合的な評価を行うことを目的としている。

①において、(1)白金のpremonolayerが酸素還元反応に及ぼす影響、(2)白金の高活性化のための新規電極触媒作成法の検討、(3)非白金系として遷移金属炭化物の安定化などに関する研究を行った。その結果、(1)premonolayerは酸素還元反応を大きく阻害すること、(2)噴霧反応法により、高活性な触媒を均一に分散できること、(3)酸性電解液、高電位状態では不安定な遷移金属炭化物にタンタルやニオブなどのバルブメタルを添加し、耐食性を向上させ、かつ触媒能も保持されうることなどを明らかにした。今後は、非白金系の新規触媒として耐食性を高めた遷移金属炭化物におけるバルブメタルの役割、あるいは酸性電解質中で安定な Ta_2N_5 （窒化物）などのニューセラミックスの安定性及び酸素還元触媒能も検討する。

②において、熱緩和分散法およびアンダーポテンシャル析出法を導入し、その有効性を調べた。(a)熱緩和分散法では、塩化白金酸を酸化剤としてポリピロールの化学酸化重合を試み、白金が微細なナノ粒子として均一にポリピロール中へ析出することを明らかにした。今後はガス拡散電極への適用を試み、電子伝導およびイオン伝導を有する新規電極材料の調製を試みる。(b)アンダーポテンシャル析出法ではアルカンチオール単分子膜で被覆した電極へ、島状の金属単原子層を調製するという手法を確立し、酸素還元反応の挙動を明らかにした。今後は、金属の置換を試み、島状単原子層を形成できる金属の種類を拡張し、微小金属粒子による高効率な酸素還元反応を試みる。

③において、ポリピロールなど導電性高分子がナフィオン中で電子ネットワークを形成し、イオンと電子の混合伝導体となり、三次元ネットワークを形成する可能性を確認し

た。今後は、高分子電解質内への金属触媒と電子伝導ネットワークを導入する方法を検討し、反応場の擬似三次元化をはかる。

2. 研究実施内容

(1) 太田グループ 横浜国立大学

■酸素還元触媒電極材料設計の基礎的アプローチ

本研究では、(1) 現在触媒として用いられている白金について、電気二重層領域で生成するpremonolayerが酸素還元反応に及ぼす影響、(2) カーボン担体の化学的性質が白金の酸素還元触媒能に及ぼす影響、(3) 白金触媒能の高活性化に影響する要因に関する検討（新規電極触媒作成法「噴霧反応法」の評価を含む）、(4) 遷移金属酸化物と白金の相互作用が酸素還元触媒能に及ぼす影響、(5) 非白金系として遷移金属炭化物の探索とその安定化に関する研究を行った。ここでは、新しい試みである(5)について述べる。本研究では、白金代替触媒としてタングステン炭化物の可能性を検討した。WCは0.5V(vs. SHE)以上の電位で酸化され、特に0.8V以上では、W、Cともに酸化され、それぞれCO₂とWO₃になるため、安定なカソード電極触媒として利用できない。そこでWCの触媒活性を維持し、WCの耐食性を高めるため、バルブメタルとして知られているTaを添加し、耐食性を増すことを検討した。図1にN₂中でのWCとTa添加WC(W:Ta=3:1)のサイクリックボルタモグラムを示した。WCの場合、0.6V以上からW及びCの酸化によるアノード電流が観察されるが、Ta添加WCの場合、1.0Vまで大きなアノード電流は観察されない。これはTaの添加によって、WとCの酸化が抑えられたと考えられる。Taは酸性かつ酸化雰囲気下で、耐食性の高いタンタル酸化物(Ta₂O₅)を形成する。従って、電極最表面のW及びCは初期に活性溶解するが、その後速やかにTa₂O₅が電極表面に形成され、耐食性が増すと考えられる。次にTaの添加が酸素還元触媒能に及ぼす

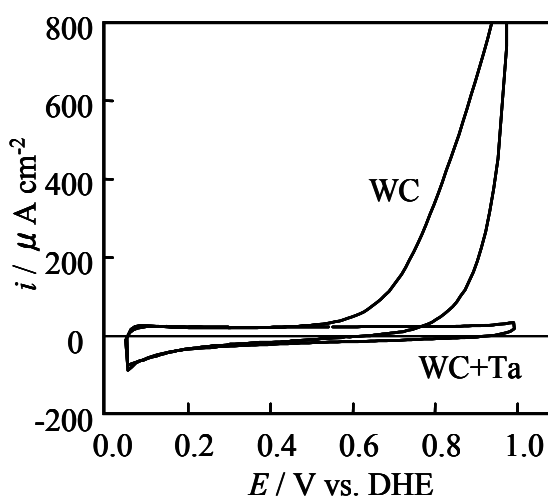


図1 WC及びTa添加WC電極のサイクリックボルタモグラム。
Nafion®117, scan rate=100mV/s, 30°C.

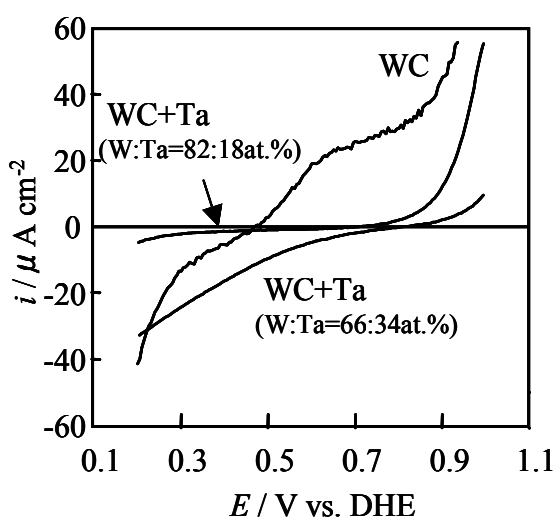


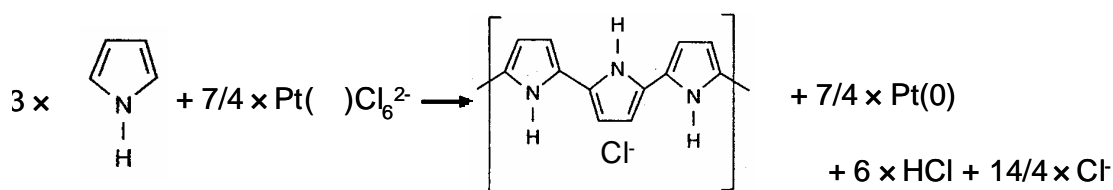
図2 WC及びTa添加WC電極の酸素雰囲気下における電流-電位曲線。
scan rate=5mV/s, 1.0 V-0.2V, 30°C.

影響について検討した。O₂雰囲気における電流-電位曲線を図2に示す。W:Ta=82:18at%の電極の場合、自然電位が上昇していることから耐食性は少し増しているが、触媒活性は低い。それに対して、Ta添加量を増加させたW:Ta=66:34at%の電極においては、0.8V程度から還元電流が観察され、酸素還元触媒能を持っていることがわかる。またさらにTa添加量を増加させた場合には、耐食性は向上するが、触媒活性は低下する。Ta₂O₅は電子伝導性が非常に低く、酸素還元に対する触媒活性は殆どないため、Ta添加量が多すぎるとWCが完全に被覆されたTa₂O₅電極になってしまうと考えられる。このことから、WCの反応活性点を完全には被覆しないが、耐食性を持つ程度には被覆することが必要であり、最適なTa添加量が存在すると考えられる。このようにTaを添加することにより、WCの触媒能を維持し、かつ耐食性を持つ新たなカソード電極触媒を設計することができた。

(2) 出来グループ 神戸大学

熱緩和分散法による触媒の微細化及び担体表面への分散技術

金属ナノ粒子はナノオーダーの粒子サイズを有し、いわゆる量子サイズ効果によりバルクとは異なるきわめて興味深い特性を示す。近年、その特性を生かした光学的、電気化学的デバイス、また、触媒材料など様々な分野への応用が期待されている。しかしながら、金属ナノ粒子は表面活性が非常に高くナノ粒子どうしの凝集が起こりやすい。そのため、通常のナノ粒子の合成は様々な保護剤、配位子等の存在下において行われ、複合体として合成することによりナノ粒子が安定に存在することができる。そこで本研究では、工業的にも有用な白金ナノ粒子と代表的な導電性高分子であるポリピロール(PPy)との複合体の合成を行った。酸化剤として塩化白金酸(H₂PtCl₆)を用いることで、重合の進行とPtイオンの還元が同時に起こり、白金ナノ粒子をポリピロール中に析出させる。反応は以下の式に従う。



上記の反応に従い、塩化白金酸を酸化剤として用いたポリピロールの重合が可能であることが明らかとなった。図3のように粒子径が50 nmから数百nmのポリピロールが集合体となって合成されていることがわかった。この集合体の大きさはピロールモノマーの添加量によって変化し、添加量が増加するに伴って集合体の大きさは小さくなり溶媒への分散性がよくなることが明

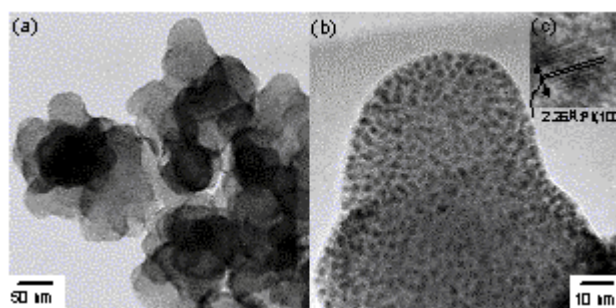


図3 (a)ポリピロール集合体及び(b)分散した白金のTEM写真

らかとなった。高分解能TEM観察の結果からポリピロール中に約2 nmの白金ナノ粒子がほぼ均一に分散していることが確認できた。格子面間隔を求めると約2.26ÅでありこれはPt(100)の面間隔に一致する。これより析出した白金ナノ粒子の多くは単結晶であることが示唆された。また、XPSによって白金の価数を調べるとほぼ0価の金属状態であることが確認できた。以上のことから、塩化白金酸を酸化剤として用いたポリピロールの化学酸化重合が可能であることが明らかとなった。また、白金イオンは重合過程において0価の金属状態まで還元され非常に微細かつ均一なナノ粒子として析出することが明らかとなった。白金ナノ粒子/ポリピロール複合体は電気化学デバイス、触媒材料への応用が期待される。

(3) 桑畑グループ 大阪大学

■アンダーポテンシャル法による電極触媒の調製

アルカンチオール自己集合単分子膜 (SAM) で被覆したAu(111)電極上に銀のアンダーポテンシャル析出 (UPD) を試みたところ、SAMの欠陥部位から析出が起こることによって島状のAg単原子層が形成し、還元反応時間とともに島の大きさが生長するという現象を見出した (図4)。UPD反応によって望むサイズにまでAgアイランドを生長させた後、電気化学的還元反応を行うことによって電極表面に吸着していたチオール分子を完全に除去した。このようにして調製した、アイランド状のAg単原子層を析出させたAu(111)電極を用いて、アルカリ水溶液中における酸素還元反応の挙動をボルタンメトリー法によって調査した。アルカリ水溶液中では、Au(111)電極は酸素を2電子還元して過酸化水素を発生するのに対し、Ag電極は4電子還元反応によって水にまで還元することができる。Ag単原子層アイランドを析出させた電極の場合、アイランドのサイズが大きくなるにつれて2電子から4電子還元反応へ移行するが、その割合はAgの被覆率に比例しない。すなわち、Agはある程度の大きさとなり、Agの金属としての特性をもたない限りは本来の触媒能を発現しないということを見出した。

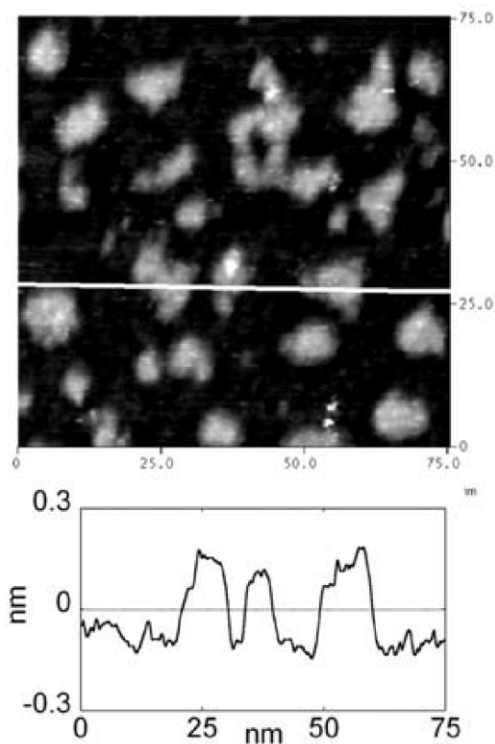


図4 アイランド状のAg単原子層を析出させたAg(111)|mica電極のSTM像と断面プロフィール。

3. 研究実施体制

太田グループ

- ①太田 健一郎 (横浜国立大学大学院工学研究院、教授)
- ②研究項目：触媒材料開発及びネットワーク化した触媒分散担体の電極化及び電極性能評価

出来グループ

①出来 成人（神戸大学工学部、教授）

②研究項目：熱緩和分散法による触媒の微細化及び担体表面への分散技術の研究開発
桑畑グループ

①桑畑 進（大阪大学大学院工学研究科、教授）

②研究項目：アンダーポテンシャル析出法による触媒調整と高分子電解質中の三次元構造化

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文発表

- S. Kuwabata, H. Tomiyori, “Lithium Polymer Batteries Fabricated with Use of Poly(methyl methacrylate) Gel Electrolyte and Composite of V_2O_5 and Polypyrrole,” *J. Electrochem. Soc.*, **149**(8), A988-A994 (2002).
- S. Kuwabata, M. Nakagawa, “Electrochemical Reduction of NO , NO_2^- , and NO_3^- using Prussian Blue Film-coated Electrode,” *Electrochemistry*, **70**(11), 147-151 (2002)
- A. Kongkanand, S. Kuwabata, “Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate,” *Electrochem. Commun.*, **5**(2), 133-137 (2003).
- S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya, K. Ota, “Analysis of the oxygen reduction on Pt microelectrode with various exchange capacity polymer electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(10), A1370-A1375 (2002).
- S. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, Fabrication and characterization of PAN-derived carbon thin films containing Au nanoparticles. *Thin Solid Film*, **408**, 58-63 (2002).
- H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, “Microstructure and electron transport properties of Au_xCo_{1-x} nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films”, *J. Mater. Chem.*, **12**(8), 2408-2411 (2002).

（2）特許出願

3件