

「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ロスケールの配置（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については、次のような観点から、酸素還元触媒の探索を行ってきた。すなわち、(1)現在触媒として用いられている白金について、白金表面の時間変化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化合物の探索とその安定化である。特に、新規白金代替触媒としてタンタルナイトライド・オキシナイトライドについては、カソード雰囲気下での安定性を確認した。さらに、 $TaO_{0.92}N_{1.05}$ 触媒（窒素含有量7wt%）は酸素還元触媒能を持つことを明らかにした。これは新規非白金系触媒として遷移金属オキシナイトライドが可能性を持つことを示唆している。また、②について、熱分散緩和法を用いたPtナノ粒子とポリピロール複合体の新規合成法として、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を試み、白金イオンは0価の金属状態まで還元され非常に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とした。また、③について、ポリピロール及びポリアニリンなどの導電性高分子を光触媒として利用し、光照射によって高分子粉末表面に白金微粒子を析出させることにより、ほぼ全ての白金を三相帯に存在させることができた。このような手法により高効率な擬似三次元界面の設計指針が得られた。

2. 研究実施内容

2.1 電極材料設計の基礎的アプローチ

[目的] 酸素還元反応の活性を高めるためには、まず高活性な触媒の開発が重要である。そこで、本チームでは次のような観点から、酸素還元触媒の探索を行ってきた。すなわち、(1) 現在触媒として用いられている白金について、白金表面の時間変化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化合物の探索とその安定化である。ここでは、新しい試みである(5)について述べる。

従来から白金代替触媒として様々な材料が研究されているが、ナイトライド・オキシナイトライド系材料は新規触媒として一つの有力な候補である。近年、可視光応答型の光触媒としてTiON¹⁾やTaON²⁾が注目を浴びている。しかし、PEFCのカソード極は酸性かつ酸化雰囲気という激しい腐食環境におかれるため、その安定性が重要な問題であり、カソードへの利用に関する試みは少ない。そこで本研究では、白金代替触媒としてタンタルナイトライド・オキシナイトライドの可能性を検討した。

[実験方法] タンタル窒化物 (TaO_xN_y および Ta_3N_5) は Ta_2O_5 粉末を $850^\circ C$ 、 NH_3 雰囲気中で窒化して作製した。 NH_3 ガス分圧と反応時間により窒素含有量を制御した。作製した触媒をグラッシカーボンに一定量 ($0.8 mg cm^{-2}$) 塗布したものを電極とした。電気化学測定は三電極式セルを用いて $0.1 M$ 硫酸水溶液中 $30^\circ C$ 下で行った。電流密度は幾何面積あたりとした。試料はXRDで構造解析し、組成は微量有機元素分析法 (LECO社製CHNS-932型) を用いて分析した。また試料の表面分析はX線光電子分光法 (XPS) で行った。

[結果及び考察] 試料 (TaO_xN_y 及び Ta_3N_5) 及び Ta_2O_5 粉末のXRDを図1に示す。 Ta_2O_5 を NH_3 流量 $20 cm^3 min^{-1}$ で窒化した試料は黄色粉末

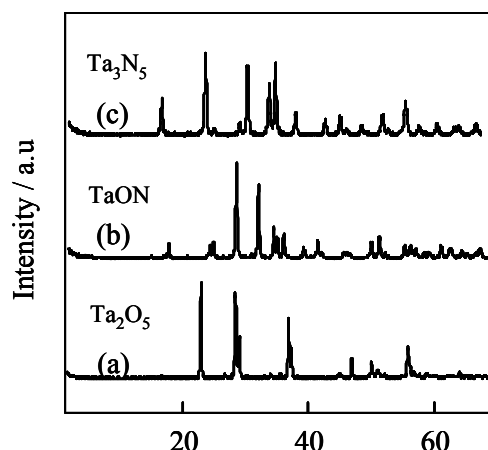


図1 XRDパターン (a) Ta_2O_5 ; (b) NH_3 流量 $20 cm^3 min^{-1}$ での試料; (c) NH_3 流量 $1000 cm^3 min^{-1}$ での試料。

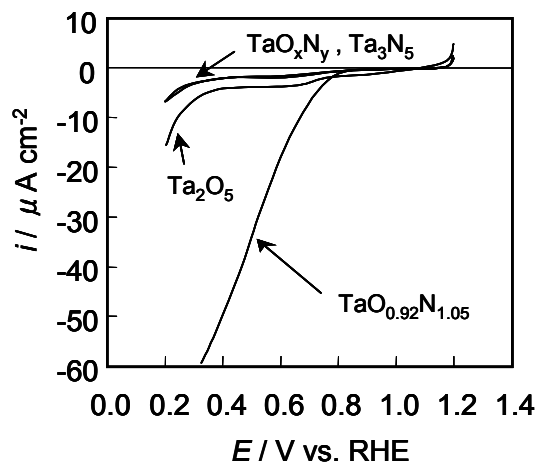


図2 酸素雰囲気下での電流-電位曲線。電位走査範囲: $0.05 - 1.2 V vs. RHE$, 電位走査速度: $5 mV s^{-1}$, 温度: $30^\circ C$

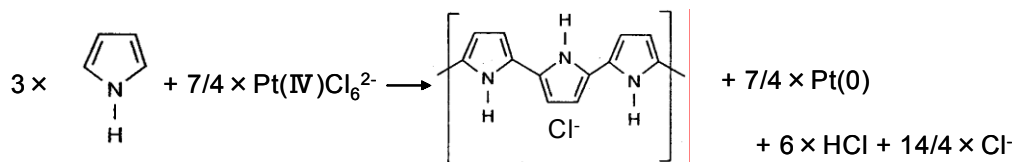
となり、 $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の場合は赤色粉末となった。XRDの結果は、それぞれ β -TaON及び Ta_2N_6 と一致した。XRDパターンに不純物は観察されず、微量有機元素分析により試料の組成はそれぞれ $\text{TaO}_{1.3}\text{N}_{0.8}$ 及び $\text{Ta}_3\text{O}_{0.3}\text{N}_{4.8}$ であることがわかった。このことは、作製したTaON及び Ta_3N_5 が非化学量論化合物であり、欠陥を持つことを意味している。タンタル窒化物 (TaO_xN_y 及び Ta_3N_5) の窒素雰囲気でのCyclic Voltamograms (CV) は数回の電位走査後に定常状態となり、0.1M硫酸水溶液中で高い安定性を示した。図2は O_2 雰囲気でのSlow Scan Voltamograms (SSV) である。 Ta_3N_5 、 TaO_xN_y ($x/y = 0.94/1.04, 0.89/1.09, 0.61/1.26$) 及び Ta_2O_5 では基板のグラッシーカーボンと同等或いはそれ以下であり、有意なタンタル化合物の効果は確認できなかった。しかし、 $\text{TaO}_{0.92}\text{N}_{1.05}$ 触媒 (窒素含有量7 wt%) からは大きな還元電流が得られた。 N_2 雰囲気での同様の測定では還元電流が得られないことから、この化合物は酸素還元触媒活性があると考えられ、今後PEFCカソードとしての適用性を検討する必要がある。

2.2 触媒の微細化と電解質膜へのマイクロスケールの配置 (擬似三次元ネットワークの構築)

(a) 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

[目的] 金属ナノ粒子は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。この特性を活かすことにより、ナノ粒子サイズの場合、バルクでは得られない組成を有する合金粒子を合成することが可能である。一方、金属ナノ粒子は表面活性が非常に高くナノ粒子同士の凝集が起りやすい。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でナノ粒子が安定に存在する。そこで、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結果について報告する。

[実験方法] イオン交換水25mlに塩化白金酸(H_2PtCl_6)を溶解させ、そこへ所定量のピロールモノマー(モル比: $R=[\text{H}_2\text{PtCl}_6]/[\text{Py}]=0.1, 0.3, 0.6, 1.5$)を攪拌させながら添加した。酸化剤として塩化白金酸(H_2PtCl_6)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、白金ナノ粒子がポリピロール中に析出する。反応は以下の式に従う。



24時間反応後、生成したPPy/Pt複合体を遠心分離し、イオン交換水で精製を行った。この精製作業を数回繰り返した後、室温にて真空乾燥したものを試料とした。

[結果及び考察] ポリピロールの重合を確認するために、FT-IR測定を行ったところ、1210 および925 cm^{-1} 付近にbipolarron band に帰属される吸収が認められた。これによ

り、ポリピロールが形成され、また酸化状態で存在することから、塩化白金酸を酸化剤として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

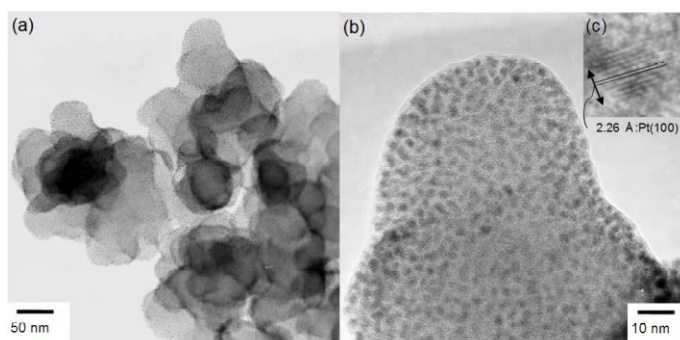


図3 Pt/ポリピロールコンポジットのTEM写真 $R = 0.6$.

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、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。

(b) 導電性高分子を用いた擬似三次元ネットワーク形成

[目的] PEFCの触媒層は、白金粒子を析出させた炭素粉末と高分子電解質を混合することによって調製されている。この触媒層の中に擬似三次元界面の形成に、現状の方法は必ずしも最適ではない。すなわち、白金粒子は層内にランダムに存在するため、三相帯に位置しない白金粒子は燃料電池の反応に関与せず無駄になる。この現状を打破するためにはドラステックな触媒層設計が必要となり、そのひとつとして炭素粉末の代わりに導電性高分子を導電性マトリクスとして用いることを提案した。導電性高分子は半導体特性を有していることは良く知られている。一方、TiO₂などの半導体粉末材料は光感受性を有しており、光照射によって物質の酸化および還元反応を行う「半導体光触媒」として機能する。そこで、導電性高分子を光触媒として利用し、光照射によって高分子粉末表面に白金微粒子を析出させることを考えた。すなわち、光照射によって価電子帯の電子が伝導帯へ励起される。価電子帯から電子が抜けることで生じた正孔は適当な正孔補足剤によって消費し、励起電子で白金錯体を還元するというものである。

[実験方法] 導電性高分子として、ポリピロールとポリアニリンを使用した。これらの粉末をナフィオン溶液に分散し、それをグラスカーボン電極表面に塗布し、乾燥することによってナフィオン/導電性高分子複合膜を被覆した電極を調製した。これを、塩化白金酸 (H₂PtCl₆) とアスコルビン酸 (正孔補足剤) とを溶解した1 M HCl水溶液に入れ、500 W キセノンランプ光 ($\lambda > 360$ nm) を照射した。析出した白金量は蛍光X線により定

量した。また、調製した電極による酸素還元反応は、酸素を飽和した0.5 M H₂SO₄中で評価した。

[結果と考察] ナフィオンと導電性高分子の重量比が50:50の膜について白金の光析出を試み、析出白金量を定量してそれを光照射時間に対してプロットした(図4)。ポリピロール、ポリアニリンともに白金の析出が見られ光照射時間に対して増加したが、ポリアニリンへの析出速度の方がポリピロールのそれよりはるかに速いものであった。すなわち、ポリアニリンの方が半導体光触媒としての能力が高いことを示している。高分子被覆カーボン電極ならびにそれへ白金を光析出させた電極を用いて酸素還元挙動をサイクリックボルタンメトリーで調べた。結果を図5に示す。白金を析出させていない電極は酸素還元電流が観察されないのに対し、白金を析出させた膜では酸素還元電流が観察された。ポリアニリンを用いた電極においては、ポリアニリンのレドックス反応における酸化ピークが完全に消失しており、この結果は導電性高分子が高分子膜中で導電性マトリクスとして機能していることを示している。回転電極により酸素還元触媒能を定量的に評価したところ、本研究で用いた電極で43 μg cm⁻²の白金を析出させた電極の触媒能は、カーボン粉末電極に100 mg cm⁻²程度の白金を析出させたものと同程度であった。光析出の場合、塩化白金酸が到達する部分のみに白金が析出するので、結果的にはほぼ全ての白金が三相帯に存在し、触媒として有効に使われていることを示唆している。

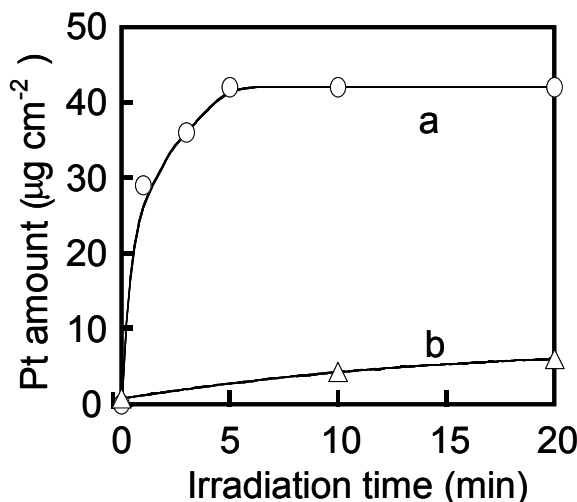


図4 ポリアニリン-ナフィオン複合膜(a)とポリピロール-ナフィオン複合膜(b)への光照射時間と白金析出量との関係

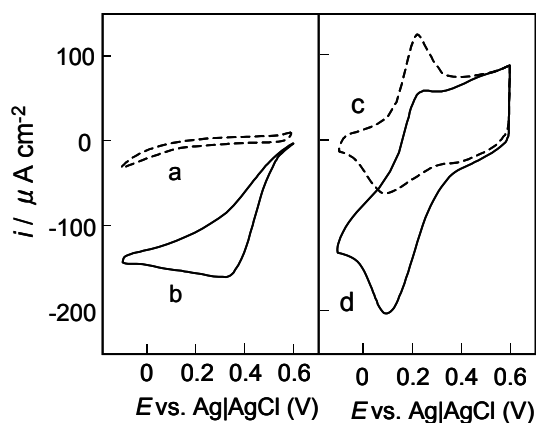


図5 ポリピロール-ナフィオン複合膜(a)、ポリアニリン-ナフィオン複合膜(c)、ならびにそれぞれに白金を光析出させたもの(b), (d)を、酸素を飽和した0.5 M H₂SO₄水溶液に浸漬させて測定したサイクリックボルタモグラム

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 (原著論文) 発表

- A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, Exergy analysis of methanol reforming polymer electrolyte fuel cell, *J. Power. Sources*, 126, 34-40 (2004).
- 堀部哲史, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, タングステン酸化物を電析させた白金上での酸素還元反応, *水素エネルギーシステム*, 28, 37-41 (2003).
- K Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, Effect of the Recast Temperature of Recast Nafion® on the Diffusion and Solubility of Oxygen for PEFC Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A639-A645 (2004).
- K Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, Stability and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in WC+Ta catalyst, *Electrochim. Acta*, 49, 3479-3485 (2004).
- 藤井光貴, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 物質循環から考える水素エネルギー社会, *水素エネルギーシステム*, 28, 42-46 (2003).
- O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium, *Electrochem. Commun.*, 6, 105-109 (2004).
- A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell using methanol, *Fuel cell Science, Engineering and Technology*, 301 (2003).
- K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, Study on Morphological Properties and Mass Transport Parameters of ORR in Recast Ion Exchange Polymer Electrolyte Membranes, *Fuel cell Science, Engineering and Technology*, 241 (2003).
- S. Deki, H. Nishikawa and M. Mizuhata, Fabrication of functional Pt nanoparticles dispersed in conductive polymer, *Proceeding of Advanced*

Materials for Fuel Cells and Batteries, (2003/10).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：6件）