

「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 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、(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酸化ジルコニウムについては、カソード雰囲気下での安定性を確認した。さらに、スパッタで作製した触媒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サイドも可能性を持つことを示唆している。また、②について、Ptナノ粒子とカーボン複合体の新規合成法として、ポリアクリロニトリルにPt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>溶液を含浸させポリアクリロニトリルにAr気流中で焼成することにより、PANは800℃で炭化し、その中で白金イオンは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にした。また、③について、導電性高分子のポリアニリン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た。この手法をさらに発展させ、イオン伝導体と電子伝導体の界面において、触媒層をどのように最適に配置するかに関しての新たな知見を得た。

## 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)に関して、白金族の仕事関数と酸素還元反応の相関を調べ、仕事関数が表面状態に影響を与え、それがさらに酸素還元触媒能を支配していることを明らかにした。(2)に関して、従来知られている粒子サイズ効果に続く因子として担体炭素の効果(炭素効果)が存在する可能性があることを示した。(3)に関して、噴霧反応法を電極触媒調整に応用し、従来法での触媒よりも活性の高い白金微粒子触媒の作製を可能とした。特に噴霧反応法を用いて調整した酸化スズ担持白金触媒は、従来のカーボン担持白金触媒の約2倍の活性を示した。(4)に関して、白金触媒能のさらなる高活性化を狙い酸化スズや酸化エルビウムなどとの相互作用を利用した。特に酸化スズ担持白金は触媒活性が向上することを見出した。次に、新しい試みである(5)について詳しく述べる。本年度は新たに、遷移金属酸化物の酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )に注目し、酸性電解質中で広い電位範囲における安定性及び酸素還元触媒能について検討した。

[実験方法] 酸化ジルコニウム電極触媒をスパッタ法にて、直径5.2mmのグラッシーカーボン端面に付着した。 $1 \times 10^{-3}$  Pa以下に真空引きした後、Arガスで $3.0 \times 10^{-1}$  Paとして、印加電力150Wでスパッタした。水晶振動式膜圧計を用いて、ジルコニウム酸化物皮膜の厚さをおよそ20nmとした。ジルコニウムと酸素の表面および内部の組成比は、XPSにより同定した。電気化学測定には三極式セルを用いた。作製した電極を、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸溶液中、 $30^\circ\text{C}$ 、窒素雰囲気及び酸素雰囲気におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)及びスロースキャカンボルタンメトリー(SSV)で分極し、電流-電位曲線で評価した。参照電極には同濃度硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。対極は平滑な白金線を用いた。電流密度の表示は幾何面積当たりとした。

[結果及び考察] 図1に窒素雰囲気、電位0.05Vから1.2Vの間で $100 \text{ mV s}^{-1}$ の電位走査したときの酸化ジルコニウム電極の電流-電位曲線を示す。電位走査を繰り返しても、形状に変化はなく、CV上では硫酸溶液中で電気化学的に安定であることがわかった。図2に、走査速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ での窒素雰囲気および酸素雰囲気での電位走査により得られる電流-電位曲線を示す。酸素雰囲気では、約0.85Vから窒素雰囲気より大きい還元電流が得られた。これは酸素還元反応に対して触媒活性があることを示す。これは従来知られていない新しい事実である。図3に、電気化学測定した後の電極の表面およびバルクの酸素のXPSスペクトルを示す。バルクでは531.63eVが見られる。一方、表面では異なる結合状態にある二つのピークが存在する。これは、表面では酸素の結合が異なることを示しており、今後詳細な検討が必要である。

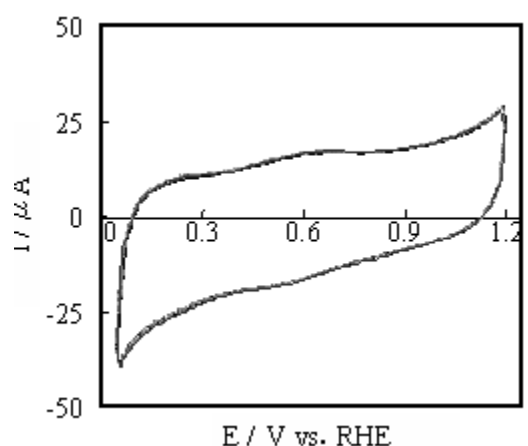


Fig.1 Cyclic voltammogram of  $ZrO_2$  under  $N_2$  atmosphere. Scan rate:  $100\text{mV s}^{-1}$

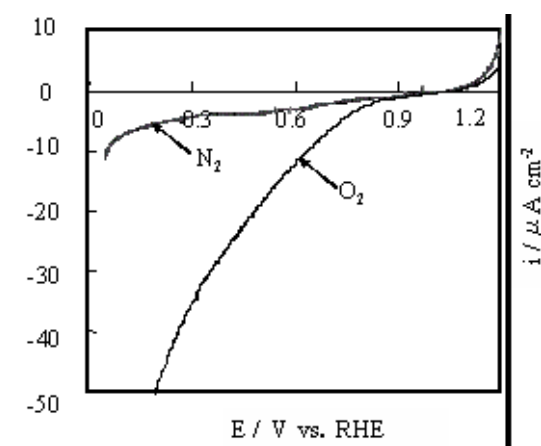


Fig.2 Slow scan voltammogram of  $ZrO_2$  under  $N_2$  and  $O_2$  atmosphere. Scan rate:  $1\text{mV s}^{-1}$

## 2.2 触媒の微細化と電解質膜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)

(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こりやすい。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。これまで、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い、白金を高分散できること及び高分散した白金粒子が酸素還元触媒能を持つことは確認した。そこで、本年度はさらに新しい白金/高分子コンポジットを作製するために、ポリアクリロニトリルを用いた白金の高分散コンポジットの作製を試みた。

[実験方法] ポリアクリロニトリル(PAN)を基板に蒸着させる。そして、 $230^\circ\text{C}$ にて保持し、蒸着膜を安定化させる。その後、蒸着膜に $Pt(NH_3)_6Cl_4$ 溶液を含浸させ、白金錯体PAN中に白金錯体を取り込む。Ar気流中 $400\sim 800^\circ\text{C}$ で熱還元すると、PANが炭化し、Pt/C

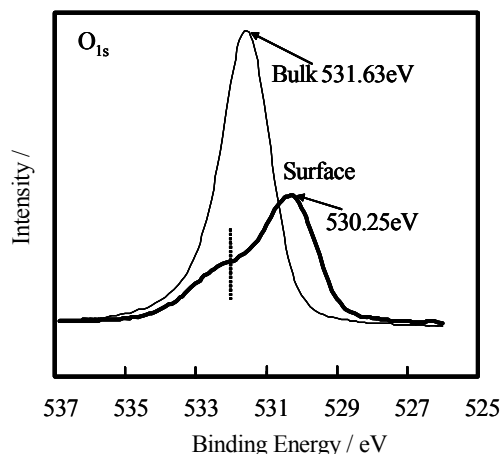


Fig.3 X-ray photoelectron spectra for zirconium oxide after electrochemical measurements.

コンポジットが作製される。このときの熱処理温度が白金の粒子径に及ぼす影響を調べた。

[結果及び考察] Ar気流中でのマトリックス構造の変化を調べるためにFT-IR測定を行ったところ、230°Cの熱処理においてすでにラダーポリマーの存在が確認でき、400°C以上では芳香環化合物の形成が確認された。また、マトリックスにおけるグラファイト構造の形成を確認するために、ラマンシフトの測定を行った。その結果、800°Cまでの焼成によりグラファイト構造が形成されることが明らかとなった。また、PANのみで焼成した場合と、白金を含浸させたPANを焼成した場合には、Pt/PAN系の方がグラファイト化が進んでおり、Ptがグラファイト化に対する触媒作用を有していることが明らかとなった。図4に焼成温度を400~800°Cまで変化させたときのTEM像を示す。図から明らかのように、400°Cでは白金の平均粒子径が1.39nmという微細な白金微粒子が均一に高分散されていることがわかる。600°Cでは白金の平均粒子径は2.49nmに増加し、800°Cではさらに3.21nmまで増加する。以上のことから、ポリアクリロニトリルにPt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>溶液を含浸させポリアクリロニトリルにAr気流中で焼成することにより、PANは炭化し、その中で白金イオンは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。

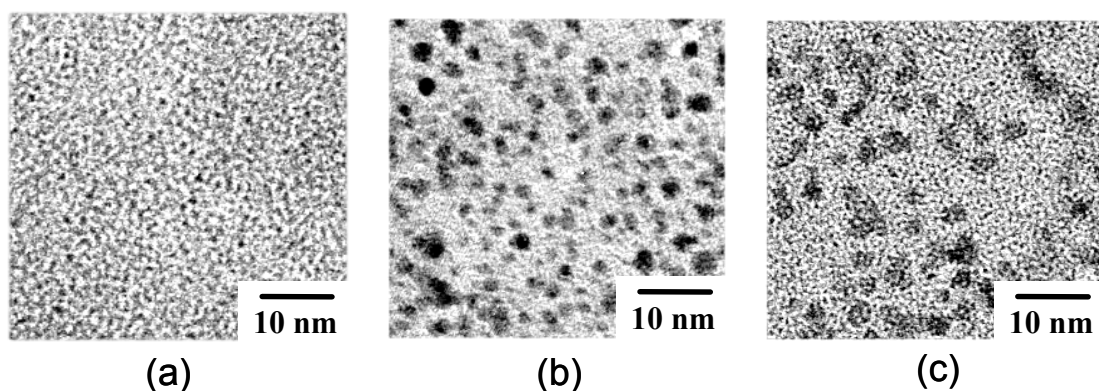


Fig.4 TEM images. Heat treatment temperature: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C

#### (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ッ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、TiO<sub>2</sub>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。これまでの研究により、ポリアニリンが高分子膜中で導電性マトリクスとして機能することを明らかにした。さらに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 $43 \mu\text{g cm}^{-2}$ 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 $100 \text{mg cm}^{-2}$ 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。そこで、実際に燃料電池セルを組み、光照射時間が発電特性に与える影響や白金析出層の最適化を検討した。

[実験方法] 導電性高分子として、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、それをグラッシー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( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )とアスコルビン酸(正孔補足剤)とを溶解した $1 \text{ M HCl}$ 水溶液に入れ、 $500 \text{ W}$ キセノンランプ光( $\lambda > 360 \text{ nm}$ )を照射した。析出した白金量は蛍光X線により定量した。 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $226 \text{ MPa}$ , 2分間の条件でホットプレスし、カソード側の膜電極接合体Pt-Photodeposited PANを作製した。

アノード側の白金担持量は $156 \mu\text{g cm}^{-2}$ である。光照射面をNafion膜側とカーボンペーパー側に変化させ、いずれの場合に白金がより有効に働くかを調べた。また光照射時間を変化させ、発電特性に与える影響についても検討した。

[結果と考察] 図5に白金を析出させる側が発電特性に与える影響及び光照射時間の影響を示す。(a)は光照射面がナフィオン膜側にある場合、(b)は光照射面がカーボンペーパー側にある場合である。いずれの場合も、光照射時間の増加とともに発電特

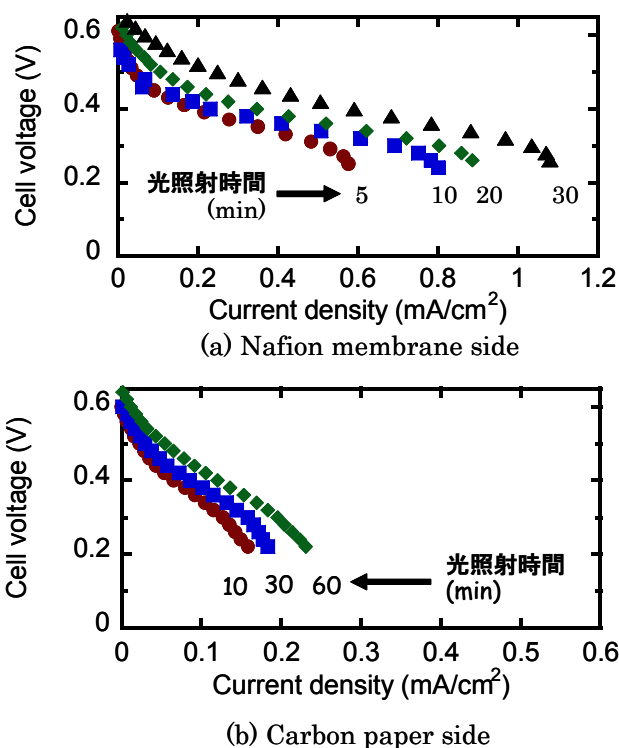


Fig.5 Cell performance of PAN/Pt composite.

性の向上がみられる。しかし、(a)と(b)を比較すると、明らかに電解質のナフィオン膜側に光照射し、白金を析出させたセルの方が、発電特性がはるかに優れている。触媒層の場所はイオン伝導と電子伝導の兼ね合い、さらに反応物の供給と生成物の除去の兼ね合いで最適化が決定されることが考えられるが、一般に電子伝導よりもイオン伝導の方が抵抗が大きく、その影響を受けやすい。また、酸素還元反応では反応物である酸素が触媒表面まで拡散する必要がある。これら全ての兼ね合いにより、触媒層はイオン伝導体であるナフィオン側に存在する方が電池の抵抗成分を軽減させることになり、発電特性を向上させたものと考えられる。本手法を用いることにより、擬似三次元界面の設計指針として、触媒層とイオン伝導体および電子伝導体の配置の最適化に関する情報を得ることが可能となった。しかし、具体的にNafion膜からどの距離まで離れた白金が有効に働くのかなどより詳細については今後さらなる検討が必要である。

### 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. Deki, H. Nishikawa and M. Mizuhata, Fabrication of Pt nanoparticles-Polypyrrole composite for electrocatalyst, *Electrochemistry*, 72, 415-417 (2004).
- A. Kongkanand and S. Kuwabata, Preparation of Pt monolayer islands using self-assembles monolayer technique, *Electrochemistry*, 72, 412-414 (2004).
- 河野和隆, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 電気化学的・光学的手法を用いた白金酸化物の酸素還元に対する定量的検討, *水素エネルギーシステム*, 29, 2, 30-35 (2004).
- 笹谷悠子, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 常温溶融塩を用いた中温

作動形PEFCの検討, 水素エネルギーシステム, 29, 1, 26-32 (2004).

- 村岡将史, 劉岩, 水谷衣津子, 石原顕光, 光島重徳, 太田健一郎, 神谷信行, 燃料電池の直接形燃料としてのジメチルエーテル電極反応に関する研究, 水素エネルギーシステム, 29, 1, 51-56 (2004).
- 藤井光貴, 石原顕光, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 水素エネルギーシステムが及ぼす水循環への影響, エネルギー・資源, 26, 134-138 (2005).
- A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, Tantalum Oxynitride for a Novel Cathode of PEFC, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 8, A201-A203 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数 : 2 件 (CREST研究期間累積件数 : 7 件)