

「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

(横浜国立大学工学部 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

○研究のねらい

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いため、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は、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する。

○これまでの研究の概要、成果

① 電極材料設計の基礎的アプローチ

白金をベースとし、タングステン酸化物を被覆した電極を用い、白金との相互作用が酸素還元触媒能に与える影響、及びカーボン担体の化学的性質が酸素還元触媒能に及ぼす影響について研究を行い、 WO_x を被覆した Pt- WO_x 電極の酸素還元触媒能は Pt と比較して向上することを確認した。

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)

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

ナフィオンをマトリクスとした高分子・金属微粒子複合体における金超微粒子の分散現象について、熱処理に伴うプラズモン共鳴吸収の変化などを認めた。このことからマトリクス中へ金超微粒子が、熱処理により分散挙動を行うことを明らかとした。

(b) アンダーポテンシャル析出法

アルカンチオール単分子膜で被覆した電極への金属のアンダーポテンシャル析出により、島状の金属単原子層を調製することができた。

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

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。

○今後の見通し

① 電極材料設計の基礎的アプローチ

新規触媒材料として白金をベースとし、それに種々の遷移金属系酸化物を被覆した材料を作製し、被覆厚さ、被覆方法が酸素還元触媒能に与える影響について研究を進める。また遷移金属類の炭化物、窒化物などニューセラミックスを含む新規材料を探索、作製し、その酸素還元触媒能を調査する。

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

金属の分散手法をほぼ確立させたことを受け、触媒のガス電気化学反応に対する有効性を評価する。特に多孔性カーボン基材状に高分子膜を展開し、金属を蒸着し、それを熱することによって蒸着金属がナノ粒子化して高分子膜中に分散したものを電極として用い、擬似三次元化した三相帯の設計を目指す。

(b) アンダーポテンシャル析出法

確立した手法を基に種々の微小金属粒子を作製し、高効率な酸素還元反応電極の調製を試みる。

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

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、次の2つの観点から、PEFC のカソード触媒に関する基礎的検討を行った。まず①新規触媒探索として、白金に導電性金属酸化物である酸化タングステンを添加した場合の酸素還元反応へ及ぼす影響、次に②白金担持カーボン担体の化学的性質が白金の触媒能に及ぼす影響の検討である。

① 白金/酸化タングステン電極の酸素還元触媒能に関する検討

電解メッキにより作製した Pt-WO_x 電極の 25℃ 1.0mol/dm³H₂SO₄、O₂ 中での擬似定常分極(1mV/s)の結果を Fig.1 に示す。Pt-WO_x 電極を分極した H₂SO₄ 中には微量のタングステン種が溶解している。Fig.1 中”Pt in fresh H₂SO₄”はタングステン種が溶解していない H₂SO₄ 中での、Pt 単味の分極挙動である。両者の比較より、タングステン種の溶解していない硫

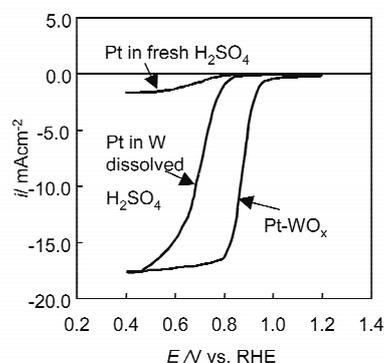


Fig.1 Pt及びPt-Wox 電極の分極曲線. 1.0mol/dm³ H₂SO₄, 25°C, O₂飽和.

酸溶液中での Pt 電極に比べて、タングステン種の溶解している溶液中の Pt-WO_x 電極の方が、酸素還元電流値は飛躍的に増大する。この理由を調べるために、微量のタングステン種の溶解した溶液中で、Pt 単電極で擬似定常分極を行った。これが Fig.1 中の "Pt in W dissolved H₂SO₄" である。タングステン種を含まない硫酸溶液に比べて、還元電流が増大しており、溶存タングステン種が酸素還元触媒能を向上させていると考えられる。しかし、同じ溶液中での Pt-WO_x 電極と比較すると、Pt-WO_x 電極の方が 0.8V で約 20 倍程度電流値が大きい。この原因は現在検討中である。

② カーボンの化学的性質が白金に及ぼす影響の検討

スパッタを用いて粒径のほぼ等しい黒鉛質及び非黒鉛質カーボン表面に Pt をつけ、Pt の平均厚さを制御した。スパッタした面をナフィオン膜に接触させ、膜上での酸素還元触媒能を検討した。Fig.2 に、25°C、O₂ 中 0.8V vs.RHE における酸素還元の実面積あたりの電流密度と Pt 平均厚さの関係を示す。実面積は N₂ 中での CV より求めた。いずれの場合も 7nm 付近でピークが見られ、その電流値はほぼ等しい。ピークの存在は、Pt の触媒活性が最も増大する Pt 平均厚さが存在することを意味する。この挙動には、炭素の黒鉛化度による明確な違いは見られなかった。

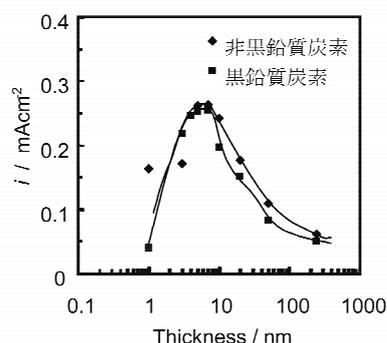


Fig.2 0.8Vにおける実面積あたりの酸素還元電流密度とPtの平均厚さの関係。

(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～Nafion 膜中への金属微粒子分散挙動について

本研究の主たる目的である、電極用金属触媒の極限有効利用を考えた微粒子高分散化に向けて、微小触媒の新規調製法として、熱緩和分散法の導入を試みた。

Nafion 薄膜中に金属微粒子を分散させた複合薄膜の作製を試みた。5wt%Nafion 溶液をメタノールで希釈し、スピコート法によってガラス基板上に Nafion 薄膜を作成した。この Nafion 薄膜に質量膜厚換算法にて膜厚をモニタリングしながら金を蒸着し、試料とした。この試料を 150°Cで任意の時間、加熱処理を行い、加熱処理前後で Au 超微粒子の形態および分散状態の変化について、XPS,TEM,VIS,AFM による観察を行った。

XPS による金の深さ方向分布については、加熱処理に伴い表面の Au 量が減少するとともに、内部では金属の拡散による Au 量の増加が認められた。この内部への移動に伴う、金のプラズモン共鳴吸収の長波長側へのシフトも

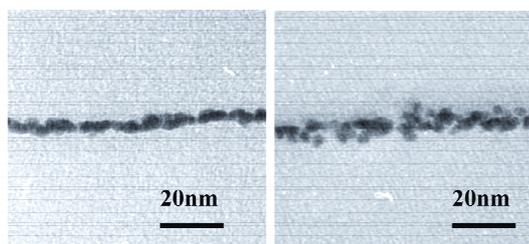


Fig.3 Nafion表面に蒸着された金ナノ粒子の分散挙動。左:蒸着直後、右:150°C,3時間加熱処理後。

認められ、金超微粒子が、分散挙動を示していることが明らかとなった。Fig.3 に示す断面 TEM の観察により、蒸着された Au 粒子は互いに分離し、Au 超微粒子が Nafion 分子に被覆された状態で存在することが明らかとなった。

(3) 桑畑グループ 大阪大学

■導電性高分子による高分子電解質の電子ネットワーク化

ポリピロロールやポリアニリンなどの導電性高分子は、高分子自身は正電荷を帯びており、その電荷補償のために電解質アニオンがドーピングされる。また、負電荷を有する高分子との複合体も容易に形成されることが知られている。そこで、ナフィオンを電解質に用いた場合、それへ複合化させた導電性高分子が、酸素還元反応における電子ネットワークとして機能するか否かを調べた。

5 wt%のナフィオン(Nf)を分散させたアルコール溶液、ポリピロロール(PPy)粉末、Pt ブラック粉末をイソプロパノールへ入れ、NfとPPyは1 wt%に、Pt ブラックは0.2 wt%になるようにした。その溶液をグラッシーカーボン電極表面に塗布することにより、Nf-PPy-Pt 複合体電極を調製した。調製した電極は、Fig.4 に示すように酸素還元反応に対して明確な触媒作用を示した。いっぽう、PPyが存在しない複合体電極も調製して同様の実験を行ったところ、酸素還元電流は全く観測されなかった。これらの結果より、PPyはNf中で、Nfとともにプロトン-電子混合ネットワークを形成し、Ptブラック上での酸素還元反応を効率的に進行させることが明らかとなった。PPyの代わりにポリアニリンを用いても、同様の結果が得られた。

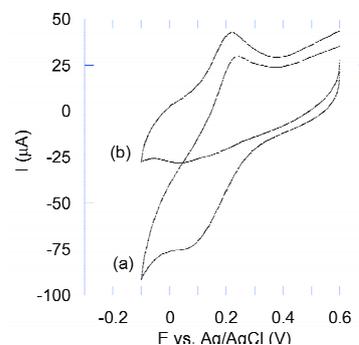


Fig.4 Nf-PPy-Pt 複合体電極の0.5MH₂SO₄ 水溶液中におけるサイクリックボルタモグラム。dE/dt=50mV s⁻¹。(a)O₂飽和時、(b)N₂飽和時。

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. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- N. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, "Preparation and characterization of metal nano-particles dispersed in polyacrylonitrile thin film." *Scripta Materialia*, 44(8-9), 1879-1882. (2001).
- H. Munakata and S. Kuwabata, "Detection of Difference in Acidity Between Arrayed Carboxy Groups and the Groups Dissolved in Solution by Reductive Desorption of a Self-assembled Monolayer of Carboxy-terminated Thiols." *Chem. Commun.*, 2001, 1338-1339 (2001).
- 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, 59-63 (2002).
- S. Kuwabata and M. Tomiyori, "Rechargeable Lithium Battery Cells Fabricated with Use of Poly(methyl methacrylate) Gel Electrolyte and Composite of V₂O₅ and Polypyrrole.", *J. Electrochem. Soc.*, in press (2002).
- S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya and K. Ota, "Analysis of the oxygen reduction on Pt microelectrode with various exchange capacity polymer electrolytes." *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- K. Ota and S. Mitsushima, "O₂ reduction on the Pt/Polymer electrolyte Interface", Fuel Cell Handbook Vol. II: Fuel Cell Electrocatalysis, Wiley, Prof. Wolf Vielstich ed. 共著
近刊.

(2) 特許出願

なし