

研究ノート

液中プラズマ法により合成した複合ナノ粒子の 燃料電池用触媒への応用

阿部祥忠*1、村井崇章*1、行木啓記*1、鈴木正史*2、濱口裕昭*3、杉本貴紀*4

Application to Fuel Cell Catalyst of Hybrid Nano-Particle by Solution Plasma Processing

Yoshitada ABE*1, Takaaki MURAI*1, Hirofumi NAMEKI*1, Masashi SUZUKI*2,
Hirohisa HAMAGUCHI*3 and Takanori SUGIMOTO*4

Industrial Research Center*1*2*3 Research Support Department*4

液中プラズマ法により合成した白金/アルミナ複合ナノ粒子について、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用触媒として発電試験 (電流電圧特性評価) を行ったところ、導電性付与剤を混合することで、担体に導電性を持たない白金/アルミナ複合ナノ粒子でも、発電することを確認できた。また、負荷応答模擬耐久試験より、添加する導電性付与剤の種類によって、触媒の耐久性に違いが見られることが分かった。

1. はじめに

現在、固体高分子形燃料電池 (PEFC) に使用されている触媒は、一般的に白金/カーボン触媒である。しかし、電位サイクル試験を行った結果、発電時の負荷変動によって、白金の溶出・凝集 (シンタリング) が起き、発電性能が低下することが問題となっている。そこで、本研究では、白金の溶出や凝集を抑制することを目的に、カーボン代替担体として、触媒安定性が高い白金/アルミナ触媒を液中プラズマ法により合成し、カーボン粒子または導電性高分子を加えることで導電性を付与させ、PEFC 用触媒へ応用することについて検討した。

2. 実験方法

2.1 PEFC 用白金/アルミナ複合ナノ粒子の合成

液中プラズマ法による白金/アルミナ複合ナノ粒子の合成は、既報¹⁾に従った。但し、パルス幅は $2\mu\text{s}$ 、繰り返し周波数は 15 kHz に設定し、プラズマ放電時間は 1 時間とした。また、反応溶液の温度上昇によるアーク放電への移行を防ぐため、冷水を用いて、溶液温度を約 50°C に制御して反応を行った。

合成した試料の確認には、X 線回折: XRD (理学電機 (株)製 RINT Ultima) を用いた。線源には $\text{Cu-K}\alpha$ を用い、 $40\text{kV-}40\text{mA}$ 、走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で測定を行った。合成した試料の観察には、透過型電子顕微鏡: TEM (日本電子 (株)製 JEM-2100F) を用いた。

2.2 PEFC 用電極層の発電試験と耐久試験

2.1 によって得られた白金/アルミナ複合ナノ粒子に導

電性を付与するために、カーボン粒子 (ライオン (株)製 ケッチェンブラック K600) 又は導電性高分子 (Sigma-Aldrich 社製 PEDOT-PSS 1.3wt%) と電解質分散液 (和光純薬工業 (株)製 Nafion 分散溶液 5%) を、同時に白金/アルミナ複合ナノ粒子に添加した。合成した複合ナノ粒子 36mg に対し、カーボン粒子 12mg を添加した試料 (Sample A) と、カーボン粒子 12mg と導電性高分子 12mg を添加した試料 (Sample B) の 2 種類を作製した。また、分散媒が含まれる Sample B のみ超音波分散処理を行った。次に、Sample A、B 共に、電解質分散液 318mg を添加し、超音波分散処理を行った。なお、Sample B に関しては、分散媒を 80°C で 24 時間加熱除去した後に、電解質分散液を添加した。さらに、Sample A、B 共に、メタノール $1800\mu\text{L}$ を添加し、超音波分散処理を行うことで、触媒ペーストを作製した。

次に、作製した触媒ペーストを $1/3$ ずつ分け、テフロンシート上 ($5\times 8\text{cm}$) にそれぞれ塗布し、常温で溶媒を乾燥させた。このテフロンシートを 2 枚 ($50\text{mm}\times 50\text{mm}$) で計 6 枚に切り分け、触媒層とした。電解質膜 (デュポン社製 NRE121-CS) に触媒層を転写させるため、切り出した 2 枚の触媒層/テフロンシートの間で電解質膜を挟み、ホットプレス (150°C 5MPa 3min) を行った。放冷後、テフロンシートを剥がし、上記転写を 3 回繰り返し、触媒層を 3 層とした。転写後、 5cm^2 のガス拡散層 (東レ (株)製 TGP-H-090) を挟み、膜-電極複合体 (MEA) を作成した。

作製した MEA を燃料電池標準単セル (Electrochem

*1 産業技術センター 環境材料室 *2 産業技術センター 自動車・機械技術室 *3 産業技術センター 化学材料室
*4 共同研究支援部 計測分析室

社製 EFC-05-02) に組み込み、燃料電池制御装置 (チノ一社製 FC5100series) を用いてガス流量、温湿度の制御を行った。発電試験 (電流-電圧測定) は、燃料電池評価装置 (オートラボ社製 PGSTAT302) を用いて行い、セル温度 80°C、相対湿度 100%、反応ガスとしてアノード側に水素 (1.0L/min)、カソード側に空気 (2.5L/min) を供給して行った。また、セル温度 80°C、相対湿度 100%、反応ガスとしてアノード側に水素 (0.1L/min)、カソード側に窒素 (0.25L/min) を供給し、**図 1** の条件下で、発電時の負荷変動による触媒耐久性を評価した。

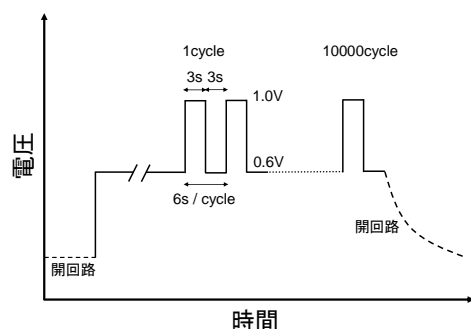


図 1 負荷応答模擬耐久試験

3. 実験結果及び考察

3.1 PEFC 用白金/アルミナ複合ナノ粒子の合成

2.1 で合成した複合化試料の XRD の結果と TEM 観察の結果を、**図 2** と **図 3** にそれぞれ示す。

XRD の結果から、白金、 γ -アルミナ相が検出されていることが確認できた。また、TEM 像より色差のある 2 種類の粒子が集合した状態が観察される。エネルギー分散型元素分析 (EDS) 二次元マッピングより、大きな薄い粒子がアルミナ (γ -アルミナ) で、小さな濃い粒子が白金であることは既知である¹⁾。このことから、目的とした複合ナノ粒子の合成が確認された。

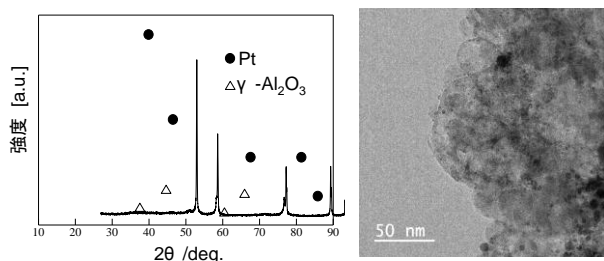


図 2 複合化試料 XRD 図 3 複合化試料 TEM 像

3.2 PEFC 用電極層の発電試験と耐久試験

2.2 で作製した白金/アルミナ複合ナノ粒子を用いて作製した MEA を用いて、負荷応答模擬耐久試験前後の発電試験を行った結果を、**図 4** に示す。

耐久試験前の発電試験の結果から、Sample A、B 共に発電性能を有することが確認できた。このことから、導

電性を持たない白金/アルミナ複合ナノ粒子でも導電性付与剤を添加することで、PEFC 用触媒として機能することが明らかとなった。しかし、導電性付与剤として導電性高分子とカーボン粒子を添加した Sample B では、カーボン粒子のみを添加した Sample A と比較し、発電性能が低下する結果となった。今回用いた導電性付与剤の添加量では、発電試験において、導電性高分子を添加せずカーボン粒子のみを用いたほうが性能は高い結果となることが分かった。

また、耐久試験後の発電試験の結果から、導電性付与剤としてカーボン粒子と導電性高分子を添加した Sample B では、耐久試験前後の発電性能に変化は見られなかったため、導電性高分子を添加することで、負荷変動による触媒の劣化が抑制できる可能性を示唆している。

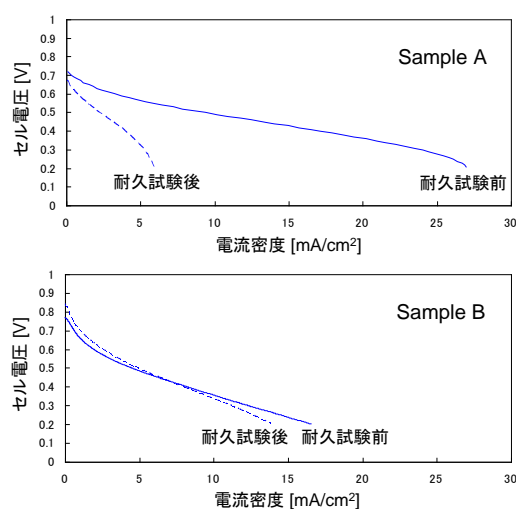


図 4 発電試験 (耐久試験前後)

4. 結び

液中プラズマ法により合成した白金/アルミナ複合ナノ粒子は、PEFC 用触媒として応用できることが分かった。また、添加した導電性付与剤の種類によって、発電性能や負荷変動による触媒の耐久性に違いが出るということが明らかとなった。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成 24 年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発にて実施した内容の一部である。

文献

- 1) 行木, 阿部: あいち産業科学技術総合センター報告, 1, 36-37(2012)