

研究論文

高結晶性カーボンナノファイバーへの白金ナノ粒子担持

行木啓記*1、小林孝行*1、金山賢治*1、犬飼直樹*2、鈴木正史*2、
梅田隼史*3、室田修男*4

Examination of Pt Nano-particle Supporting Process
on High-crystallized Carbon Nano-fiber

Hirofumi NAMEKI*1, Takayuki KOBAYASHI*1, Kenji KANAYAMA*1,
Naoki INUKAI*2, Masashi SUZUKI*2, Junji UMEDA*3 and Nobuo MUROTA*4

Mikawa Textile Research Center*1 Industrial Research Center*2*3 Deputy Director*4

クリーンなエネルギー源として期待される燃料電池の高性能化、高耐久性を図るには、高結晶化されたカーボンナノファイバー（カーボン NF）を担体として用いた電極材料の開発が一つの手段である。本研究では、この材料開発の一つの段階として、高結晶化カーボン NF 表面への白金ナノ粒子の担持を検討した。前駆体を担体表面のみで析出させる選択析出法で担持を行うと、液相還元法より一層低い担持率ではあったものの、粒子の分散状態は極めて良好であった。現状のカーボン NF への白金担持には、選択析出法がより適していることが示された。なお、この選択析出法により作製した白金担持カーボン NF の燃料電池特性は、市販品に近い性能を示した。

1. はじめに

燃料電池は、水素と酸素との化学反応により電気エネルギーを取り出し、排出されるのは水のみであることから、低炭素化社会の実現に寄与できるクリーンなエネルギー源として期待されている。

燃料電池では、電池の化学反応の触媒として主に白金が用いられており、その白金微粒子をカーボン担体に担持させた複合粒子を電極材料の触媒として使用している。通常カーボン担体は粒子状のカーボンブラックが使用されているが、担体粒子同士の凝集が起りやすく、

- ・一部の白金微粒子が埋没し反応に寄与できない
- ・反応の原料である空気の供給、また生成物の水の排出効率が低下、触媒反応の効率が低下する。

などの課題がある。

これを解決するための一つの手段として、カーボン担体の形状を凝集の起りやすい粒子状でなく繊維状とすることが挙げられる。繊維状のカーボンの一つであるカーボンナノファイバー（カーボン NF）は、径が数 100nm のカーボン繊維の集合体である。カーボン NF は他のナノ材料と同様、ナノレベルサイズが故の特異な性質を有し、各方面への応用が期待されている。そのため、当センターにおいてもこれに注目し、電界紡糸法による作製法を検討、各種用途展開を視野においた研究開発を行い、その成果を報告してきた^{1)~3)}。

カーボン NF を燃料電池触媒担体に利用した場合については以下の効果が期待できる。①数 100nm の繊維の集合体であることから導電パスが確保され導電性が向上する。②不織布状に繊維が折り重なっており十分な空隙が確保されているため、物質移動に必要な経路を制御できる。③NF 表面に白金を担持することにより埋没する白金量を低減できる。

以上により、カーボン NF 白金触媒を用いることにより、白金使用量の低減、また物質移動の促進による高性能化が期待でき、上記現状の燃料電池の技術的課題を克服しうると考えられる。

なお、このようにカーボン NF を触媒担体として利用する場合、導電性を確保するため高結晶化させる必要性がある。カーボンの結晶化度が高いと白金粒子による腐食がされにくくなるため高耐久性が期待されるが、一方で粒子の足掛かりとなる活性点が少ないため担持されにくくなるという欠点も生ずる。このような高結晶化カーボンに対する担持法については、これまで幾つか報告されている^{4)~7)}。これらによれば、高結晶化カーボンと白金どちらにも密着性の良い導電性化合物をバインダーとして利用する方法⁵⁾や、カーボン表面を酸化することで白金担持の足場となる活性点を生成させる方法^{4,6,7)}などにより担持率の向上がなされている。これらの結果は、カーボンが高結晶化されていることで、燃料電池性能の

*1 三河繊維技術センター 製品開発室 *2 産業技術センター 自動車・機械技術室（現化学材料室）

*3 産業技術センター 化学材料室 *4 あいち産業科学技術総合センター 副所長（現尾張繊維技術センター長）

耐久性が向上したとも報告されている。

本研究では、カーボン NF の燃料電池電極材料への応用を目指す上で重要な課題である、高結晶状態にあるカーボン NF へ白金を良好に担持する方法について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 カーボン NF の作製

原料としてポリアクリロニトリル (PAN) の 7%ジメチルホルムアミド溶液を紡糸液とし、(株)メック製電界紡糸装置 NANON-03 を用い、PAN のナノファイバシート (NF) を作製した。得られた NF を空气中 400°C で 2 時間処理し耐炭化させた後、還元雰囲気下 2100°C で 1 時間処理し炭素化・高結晶化させ、目的とするカーボン NF を得た。このカーボン NF の平均繊維径は 140nm であった。また、結晶化度はラマン分光により測定された D-バンドピーク強度 I_D 及び G-バンドピーク強度 I_G の強度比 $R=I_D/I_G$ が一つの指標とされ、その値が小さいほど高結晶性とされる⁷⁾。これについては、通常のカーボンブラック (CB) が 4.0 で、本カーボン NF においては $R=2.3$ であり、本カーボン NF 試料では CB より高結晶化された状態であることが示された。

2.2 カーボン NF への白金ナノ粒子担持

これについては、溶液中で白金ナノ粒子を生成させ担持させる液相還元法⁸⁾、および東北大のグループにより報告されている選択析出法⁹⁾で行った。

液相還元法では、所定の濃度のヘキサクロリド白金 (IV) 酸六水和物溶液 20mL にカーボン NF の分散性向上および還元剤としてのエタノールを 10mL 加え総量 30mL とした溶液に、pH7-8 となるよう 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液を滴下した。その溶液にフレーク化させたカーボン NF20mg を投入した。その後溶液を 90°C まで加熱し、pH 一定を保つよう適宜水酸化ナトリウムを加え、3 時間反応させた。反応後処理溶液を濾過し、分別した処理カーボン NF を蒸留水 200mL へ再投入・洗浄し、それを 3 回繰り返した。さらに、水 20mL とエタノール 2.5mL との混合溶液にホルムアルデヒド 37% 溶液 1mL を加え、そこへ処理カーボン NF を投入し 60°C で 1 時間反応させ還元処理を行った。処理後のカーボン NF は、前述に述べた十分な洗浄操作を行った後、50°C で 12 時間乾燥させた。

選択析出法は主として担体が酸化物の場合に用いられているが、まずナノ粒子前駆体を担体へ吸着させ、その後の処理によりナノ粒子を析出させている。担体活性点に吸着した前駆体が核となるため、より分散状態が均一になると報告されている⁹⁾。選択析出法による白金担

持はシリカ、アルミナなどの酸化物担体への担持が報告されているが、この場合では溶液中で還元処理を行わず中性~塩基性条件でヒドロキソ白金錯体を生成させている⁹⁾。そのため、溶媒についてエタノールを混合せず水のみを用いること以外は、液相還元法と同様の条件で行った。なお、溶媒として水のみを用いていることから、高結晶化状態のカーボン NF では濡れ性が悪かった。そのため、選択析出法では表面処理を行ったカーボン NF のみを用いた。

担持率の向上を目的とした高結晶状態カーボン NF 表面処理は、白金担持を行う前の段階でカーボン NF を酸処理¹⁰⁾することで行った。濃硝酸 (濃度 61%) 1g、濃硫酸 (濃度 98%) 4g、および水 4.6g を混合し、カーボン NF40mg をその混合溶液へ投入し、90°C まで加熱し 3 時間反応させた。その後カーボン NF を濾別し、洗浄液の pH 変化がなくなるまで十分な洗浄を繰り返し行った後、80°C で 12 時間乾燥させた。

2.3 白金ナノ粒子担持カーボン NF の各種評価

複合粒子中の白金担持率については、熱重量分析 ((株)リガク製 Thermoplus TG8120) により、試料を空气中 600°C まで加熱した時の残渣を金属白金とし、その重量から求めた。また粒子の分散状態については主として電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) ((株)日立テクノロジー製 SU-70) を用いた直接観察により評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 各種カーボン NF 担体への白金担持

まず、標準試料としてのカーボンブラック (CB) とカーボン NF、さらに表面処理を行った本研究のカーボン NF をそれぞれ担持処理し、担持量を比較した。結果を表 1 に示す。表には仕込んだ白金原料化合物がどの程度反応・担持されたかを示すため、仕込んだ担持量 (以下仕込量率とする。ここでの場合は全て担持されたとする

表 1 各種カーボン担体に対する担持結果
(仕込量率 : 50%)

試料 No.	担体	担持法	担持率 (%)	吸着率 (%)
# 1	CB (標準試料)	液相還元	49.8	99.6
# 2	カーボン NF (表面未処理)	液相還元	33.3	66.6
# 3	カーボン NF (表面処理)	液相還元	46.8	93.6
# 4	カーボン NF (表面処理)	選択析出	9.4	18.8

と、担持率 50%となるように原料白金化合物溶液の濃度を調整した。) に対しての実際の担持量の割合を吸着率として示した。

標準試料のカーボンブラックを用い液相還元法で担持処理を行うと、担持率はほぼ 50%で吸着率としてはほぼ 100%であった。すなわち、本研究で行った液相還元法では定量的に白金粒子が生成し、生成した粒子はほぼ全てカーボンブラック担体に吸着されたと考えられる。

これに対し、表面処理を行っていないカーボン NF で同様の液相還元法にて処理を行うと、担持率 33%で吸着率として 66%程度となり、カーボンブラックと比べてかなり低い値となった。本研究で行った液相還元法での白金粒子生成が定量的であることを考慮すれば、この結果は、カーボン NF 表面が高結晶化されてため粒子吸着性が低いことを反映していると考えられる。

一方、表面処理を行ったカーボン NF での液相還元法での担持処理では、担持率 46.8%、吸着率 93.6%とカーボンブラックに迫る値となり、未処理の場合よりも飛躍的に向上した。これは従来の報告でも示されているとおり^{4,6,7)}、酸処理によりカーボン NF 表面の粒子吸着性が向上、それに伴って担持率が向上したことによるものと考えられる。

ただし、同じ表面処理カーボン NF でも、選択析出法では担持率 9.4%、吸着率 18.8%と液相還元法よりもかなり小さい値となった。

3.2 白金担持処理における仕込量率と担持率

ここでは、表面処理を行っていないカーボン NF を用い、液相還元法により担持を行った。その結果を図 1 に示す。図中の直線は仕込んだ白金原料がすべて粒子となり担持された場合の値、吸着率 100%の場合を示す。仕込量率を増やすと担持率も増加したが、図中示した直線よりも低い値となった。これは仕込量率の大小に係わらず吸着率が 100%よりも小さく、生成した粒子の一部が担持されなかったことを示す。

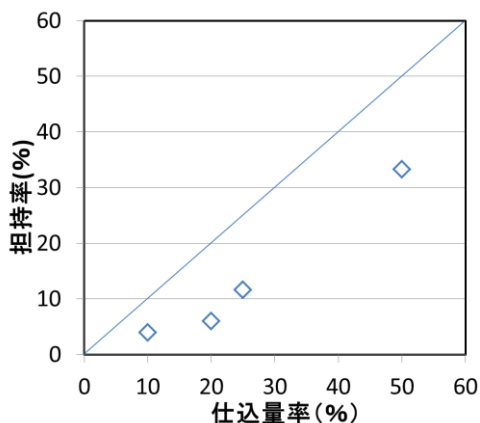


図 1 液相還元法で表面未処理カーボンを担持処理した場合の、仕込量率と担持率

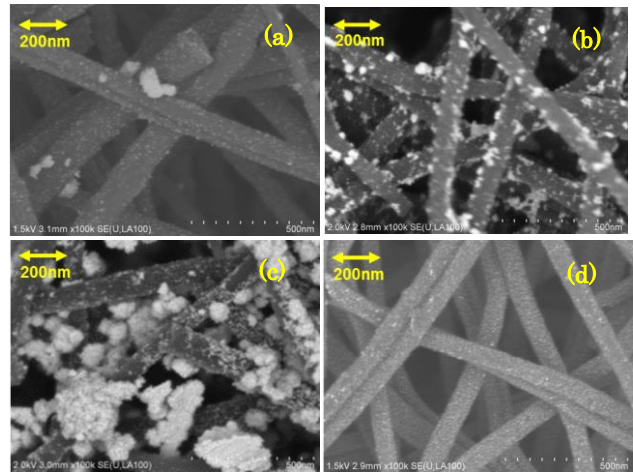


図 2 各種白金担持カーボン NF の SEM 像
(a)試料#2 担持率 6.0%, (b)試料#2 担持率 33.3%
(c)試料#3 担持率 46.8%, (d)試料#4 担持率 9.4%

3.3 担持状態の評価

これら白金担持試料について、電子顕微鏡により担持状態を観察した。図 2 (a)~(d)に、各種担持カーボン NF 試料の電子顕微鏡像 (以下 SEM 像とする) を示す。(b)、(c)および(d)は、それぞれ表 1 の試料番号#2、#3 および #4 に対応する。(a)については処理条件やカーボン NF について試料番号#2 と基本的に同じではあるが、仕込量率を 50%から 20%と少なくすることで、実際の担持率を 6.0%とした試料である (図 1 参照)。

図 2 (a)の場合、凝集粒子も若干存在するが、微細な白金粒子が一次粒子としてカーボン NF に比較的均一に分散した状態が観察された。一方担持率が多い(b)では、細かな一次粒子の分散状態は(a)と同じであったが、所々で著しい凝集による粒子の肥大化が観察された。これは、(a)から(b)へと仕込量率を増やすと、それに伴い数の増えた白金粒子は新たにカーボン NF 表面に吸着・担持されるのではなく、元から担持されている白金粒子に吸着、凝集し、実際の担持率の増大に寄与したと考えられる。

図 2 (b)と(c)では、後者の方が細かな一次粒子の付着度も密にはなっており、表面処理による活性点の増加も示唆された。ただし凝集状態もより著しく、これらの結果として 46.8%と大きな担持率になったと考えられる。

以上の結果より、液相還元法にてカーボン NF へ担持された白金粒子には、

- ・カーボン NF 表面に直接吸着、担持された粒子
- ・先にカーボン NF 表面に担持された粒子に吸着、凝集状態となった粒子

の 2 つのタイプがあり、それらの合計が粒子担持率、すなわちカーボン NF 試料の見掛けの吸着性能となって表れたと考えられる。

一方、図2(d)の選択析出法による試料では、担持率こそ低かったが極めて良好な分散状態が観察された。選択析出法では、ヘキサクロリド白金(IV)酸が配位子交換反応によりヒドロキシ化され、担体表面の活性点に直接析出するとしている⁹⁾。本研究でも同様な析出機構によると考えられ、溶液中に白金などの粒子が生成していないため凝集が起こらず、結果として高分散が実現できたと考えられる。ただし析出しない白金成分は未反応物として溶液中に存在し担持に関与しないため、それが吸着率の低さの原因と考えられる。

この選択析出法での吸着率の低さはカーボンNF表面の活性点の少なさに対応すると考えられ、液相還元法で粒子凝集が起こりやすいことも対応している。

以上の液相還元法と選択析出法を比較すると、現状では酸化処理を行ったカーボンNFでも表面での活性点数が少ないと考えられることから、均一分散には選択析出法が適していると思われる。しかし、液相還元法では仕込んだ原料が効率良く使用される利点もある。カーボンNF側の活性点を増やす、具体的には表面処理条件の最適化や比表面積の向上などを行えば、液相還元法でもより均一な担持が行えると考えられる。

3.4 電池性能の評価

電池特性は、最も白金の分散状態が良好な、選択析出法により担持を行った試料について行った。燃料電池特性の評価結果を図3に示す。性能は市販品には及ばなかったものの、それに近い性能を示した。ここでのカーボンNFの白金担持率は9.4%であり、市販品触媒の担持率の40-50%と比較するとかなり小さい。カーボンNFの担持率を向上させることにより電池性能の向上も図られると考えられるが、そのためには前述のとおりカーボンNF表面での白金担持活性点を増やすことが根本的解決と考えられる。

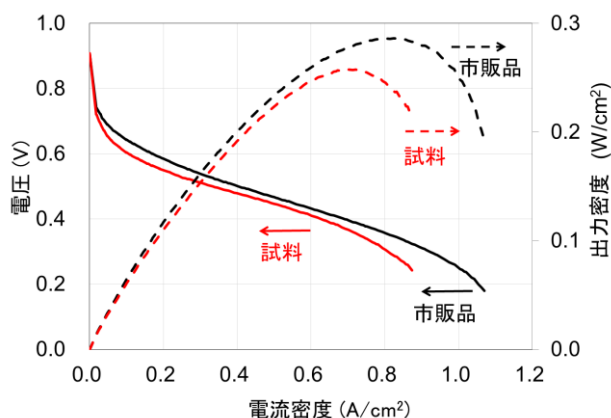


図3 選択析出法により得られた白金担持カーボンNFの燃料電池特性

4. 結び

クリーンなエネルギー源として期待される燃料電池の高性能化、高耐久性を図るには、高結晶化されたカーボンナノファイバー(カーボンNF)を担体として用いた電極材料の開発が一つの手段である。本研究では、この材料開発の一つの段階として、高結晶化カーボンNF表面への白金ナノ粒子の担持を検討した。通常の液相還元法で担持を行うと、現在用いられているカーボンブラック担体では生成した粒子が全て吸着されたのに対し、カーボンNFでは完全には吸着されなかった。さらにカーボンNFの場合では担体表面上での著しい粒子凝集も観察された。一方、前駆体を担体表面のみで析出させる選択析出法で担持を行うと、液相還元法より一層低い担持率ではあったものの、粒子の分散状態は極めて良好であった。この選択析出法で得た白金担持カーボンNFは、市販品に近い電池性能を示した。

今後、上記結果を基にさらに良好な担持状態を実現できる条件を見出し、最終的にはカーボンNFを利用した新規燃料電池触媒材料の開発を目指すこととする。

謝辞

試料の電子顕微鏡観察でご協力いただいた、共同研究支援部 杉本貴紀氏および吉田陽子氏に感謝します。

付記

本研究は、JST 研究成果展開事業スーパークラスタープログラムで実施した成果の一部である。

文献

- 1) 佐藤, 橋村, 島上: 愛知県産業技術研究所研究報告, **7**, 140(2008)
- 2) 佐藤, 田中, 深谷, 島上: 愛知県産業技術研究所研究報告, **8**, 140(2009)
- 3) 浅野, 中田, 佐藤: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 114(2012)
- 4) 特開平8-162133
- 5) M. R. Berber, T. Fujigaya, K. Sasaki, N. Nakashima: *Scientific Reports*, **3**, Article number 1764(2013)
- 6) S. Takenaka, A. Iga, K. Park, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida: *Appl. Catal. A: Gen.*, **450**, 211(2013)
- 7) 特開2015-204216
- 8) 「触媒の設計・反応制御 事例集」, p11, 技術情報協会
- 9) Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu: *Catalysis Today*, **132**, 81(2007)
- 10) 特開2013-83034