

研究論文

液中プラズマ法による燃料電池電極用

白金／カーボン複合ナノ粒子の合成

行木啓記*¹、阿部祥忠*¹、濱口裕昭*²、吉元昭二*²、光松正人*³Synthesis of Platinum/Carbon Hybrid Nano-Particle for Fuel Cell
by Solution Plasma ProcessingHirofumi NAMEKI*¹, Yoshitada ABE*¹, Hiroaki HAMAGUCHI*²,
Shoji YOSHIMOTO*² and Masato MITSUMATSU*³Industrial Research Center*^{1~3}

液中プラズマ法により、燃料電池電極材料としての白金／カーボン複合ナノ粒子の合成法開発を行った。従来、カーボン粒子は有機溶媒のみの系での合成が報告されていたが、本研究では水-有機溶媒系に白金電極でプラズマ放電を行うことで、目的複合体の合成を試みた。アンモニア添加溶液のプラズマ処理より得られた試料は、3~5nmの微細な白金ナノ粒子がカーボン上に均一に分散しており、電池電極材料として要求される基本的性状を満たしていた。また白金担持率は約70%で、一般的な電池電極材料よりもかなり多かった。発電試験においては最大電流密度が17mA/cm²と低かったが、電極作製時の凝集を抑制することでさらなる発電性能の向上が図られると考えられた。

1. はじめに

ナノ技術を駆使した材料は、通常材料にはない特異な性質を有することから、新材料として産業界への応用が進んできた。愛知県の基幹産業である自動車産業分野においても、ナノ材料を利用した触媒や電池電極材料などの研究開発が盛んに行われている。

今回の研究では、「液中プラズマ法」が有効に活用できる燃料電池電極ナノ材料として、白金／カーボン複合材料をターゲットとして選択した。この白金／カーボン複合ナノ粒子は、主として溶液法等により合成されている。しかし、このような溶液系の化学反応を利用する方法においては、反応速度が緩慢で生産性が低いため、より効率的な反応を利用した合成法の開発が課題となる。ナノ粒子合成法の一つである液中プラズマ法は、高エネルギー源であるプラズマを物質密度の高い溶液中で発生させていることから、効率的な反応が期待できる¹⁾。そのため、基礎学術分野のみならず産業界からも注目されつつあり、各種ナノ粒子合成、製造に関して研究開発が取組まれてきた。これまで、当センターでも液中プラズマ法によるナノ粒子合成について報告を行ってきた²⁾³⁾。

本研究のターゲットである白金／カーボン複合ナノ粒子について、この液中プラズマ法を利用する合成法に関

しては、白金塩水溶液中でプラズマ処理する合成法が報告されているが⁴⁾、この方法ではカーボンナノ粒子の合成および白金の複合化の2段階を要している。著者らは、液中プラズマ法を合成手段として用いるが、これとは全くの別の方法として、電極に白金を用い溶液中にカーボンの原料となる物質を溶解させてプラズマ処理を行うことで、目的とする複合体を1段階で合成することとした。この一段階合成は溶液法などの従来法でも例がなく、液中プラズマ法における効率的な反応とも相まって、多大な合理化をもたらすことができる。その結果として、現在ナノ粒子の産業利用の大きな壁となっている高価格を引き下げることが可能となり、関連産業の発展に幅広く貢献できる。

担体となるカーボンナノ粒子の合成法については、トルエンの液中プラズマ処理が報告されている⁵⁾。この方法は有機溶媒中での処理であるが、産業応用を前提とした場合、取り扱いの容易な水系で合成を行うことが望ましい。よって本研究では、トルエンを炭素源とした水含有系、すなわち水とトルエンを含む混合溶液を原料溶液とした。以上により設定された合成条件により得られた複合体試料については、燃料電池電極材料としての応用を考慮し、発電性能等の評価を行った。

*1 産業技術センター 環境材料室 *2 産業技術センター 化学材料室

*3 産業技術センター 環境材料室 (現常滑窯業技術センター 三河窯業試験場)

2. 実験方法

2.1 複合ナノ粒子合成

合成に用いたナノ粒子装置構成を図1に示す。図中に示す電源でパルス状の高電圧を発生、それにより溶液中に対向させた2本の電極間にプラズマを生成させ粒子合成を行った。合成時の出力のパルス電圧は2kV、パルス幅は2 μ s、繰り返し周波数は20 kHzとした。

粒子合成については、トルエンと水のどちらとも混合する溶媒としてエタノールを選択し、それらの混合溶液にプラズマ放電処理を行うこととした。その場合、用いている反応容器の溶液容量(180mL)で、出来るだけ多くの水を添加できるような組成、トルエン 30mL、エタノール 105mL、水 45mLの割合とした。

液中プラズマでは、溶液のpH条件により発生するラジカル種が異なる¹⁾。それにより、同一原料を用いた場合でもpH条件の相違により異なる化合物が生成することが考えられる。そこで、本研究では、溶液のpH調整用として塩酸あるいはアンモニアを用いた。(濃度:7.0 $\times 10^{-2}$ mol/dm³)

2.2 複合ナノ粒子評価

・X線回折(XRD)測定

測定は、溶液を遠心分離して得られた固形成分を120 $^{\circ}$ Cにて乾燥処理を行い、残留溶媒を除去したのについて行った。装置はRINT-2200 Ultima+(リガク株)を用い、線源はCu-K α 、出力40 kV-40 mA、走査速度2 $^{\circ}$ /minとした。

・熱重量分析

常温にて真空処理を行って十分に乾燥し溶媒を除去した固形分離成分について、TA-60WS システム(株島津製作所)を用い、20mL/minの割合で空気を流し、10 $^{\circ}$ C/minの昇温速度条件で測定を行った。

・透過型電子顕微鏡観察(TEM)

電界放出型透過電子顕微鏡JEM-2100F(日本電子株)を用い、溶液試料を測定用グリッドに滴下、乾燥させ観

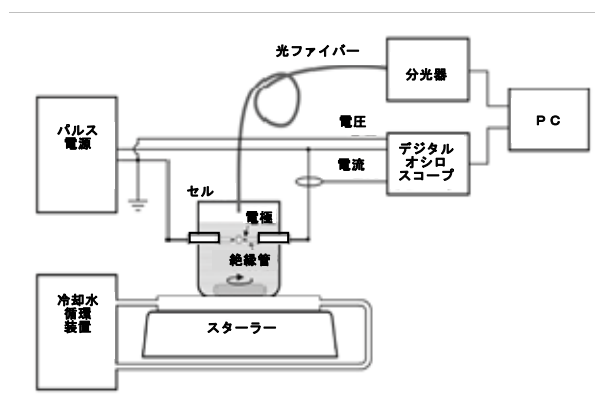


図1 液中プラズマ法ナノ粒子合成装置構成

察を行った。

・電池性能評価(発電性能試験)

試料7.0mgに対し、白金/カーボンとナフィオンの重量比が3:1となるよう、5%ナフィオン分散溶液46mgを加えた。超音波で10分間分散した後、メタノールを188mL加え、再度、超音波で10分間分散処理を行った。この触媒ペーストを、テフロンシート上に50mm \times 100mmの大きさに均一に塗り、自然乾燥にて溶媒を除去した。このテフロンシートを2枚(50mm \times 50mm)に切り分け、触媒層とした。電解質膜(デュボン社NRE212)の両側に触媒層をのせ、ホットプレス(150 $^{\circ}$ C、5.0MPa、3min.)を行った。放冷後、テフロンシートを取り除き、ガス拡散層(東レ株 TGP)を挟み、膜-電極接合体(MEA)を作製した(図2)。このMEAを固体高分子形燃料電池標準単セル(ElectroChem 5cm²)に組み込み、発電試験(セル温度:80 $^{\circ}$ C、反応ガス:水素1.0L/min.(アノード)、空気2.5L/min.(カソード))を行った。

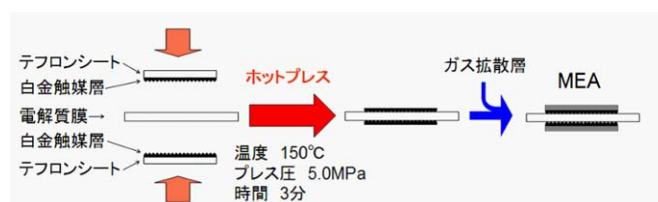


図2 膜-電極作製工程

3. 実験結果及び考察

塩酸添加溶液、アンモニア添加溶液共に、プラズマ放電処理を15分間行くと、処理前は透明溶液であったものが墨汁様状態となった。図3にアンモニア添加条件で

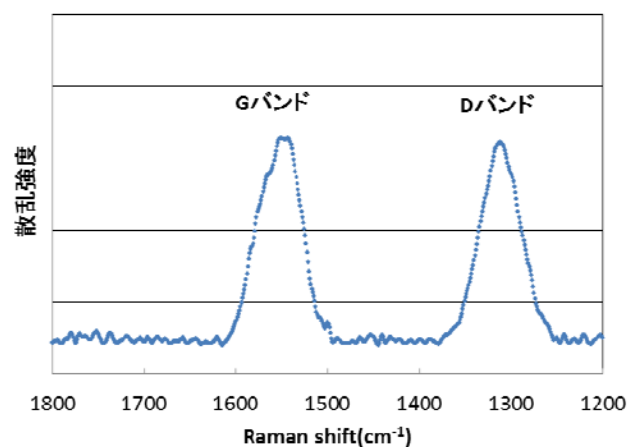


図3 トルエン/水/エタノール溶液(アンモニア添加)

プラズマ処理生成物のラマンスペクトル

処理した場合の、黒色生成物のラマンスペクトル分析結果を示す。1550 cm^{-1} 付近にカーボンの G バンドと推定される散乱ピークが認められ、黒色沈殿がカーボン系物質と同定された。なお、塩酸添加の場合でも同様にカーボン系物質の生成が認められた。

図4に、アンモニア添加溶液をプラズマ処理後に遠心分離を行い、沈殿を乾燥後、得られた固形物の X 線回折パターンを示す。回折パターンの解析の結果、結晶相としては金属白金に相当するピークのみが検出された。なお、塩酸添加試料でもほとんど同じパターンを示した。すなわち、塩酸、アンモニアどちらを添加した場合でも、結晶相として金属白金のみの生成が示された。

図5(a)および(b)に、塩酸添加溶液のプラズマ処理から得られた試料、およびアンモニア添加溶液のプラズマ処理から得られた試料の TEM 観察像を示す。(a)の場合、薄いコントラストの大きな粒子の上に 5nm 程度のコントラストの濃い小さな粒子（黒く細かな点状が個々の粒子、矢印1）が集まっている部分、およびそれよりやや大きい 10~20nm 程度の粒子（矢印2）が集まっている部分が観察された。ラマン分光および XRD の結果よりカーボンおよび白金粒子が主成分として生成しているとすれば、このコントラストの濃い小さな粒子は白金粒子

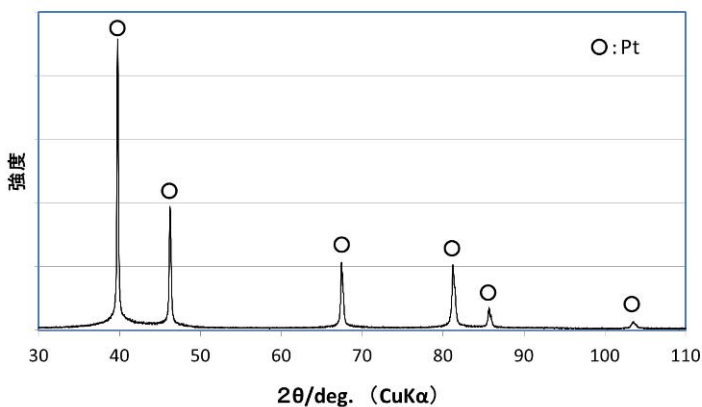
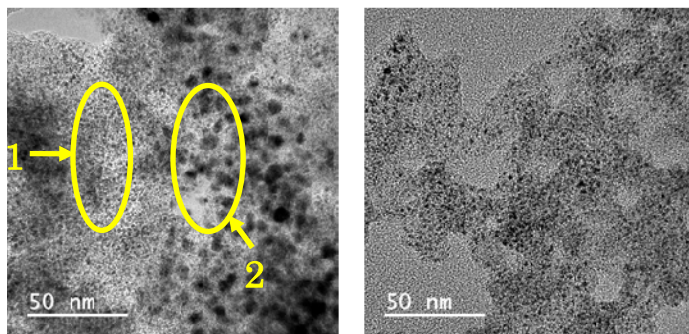


図4 アンモニア添加溶液処理、反応後固形物 X 線回折パターン



(a) 塩酸添加溶液処理 (b) アンモニア添加溶液処理

図5 複合化試料 TEM 観察像

であり、コントラストの薄く大きな粒子はカーボンの粒子であると考えられる。一方、(b)のアンモニア添加試料も同じような構造が観察され、薄いコントラストのカーボン粒子の上に白金粒子が付着している状態が観察された。(b)の場合、観察された白金の粒径は 3~5nm 程度で、(a)の場合のような 10~20nm の比較的大きな粒子はほとんど観察されなかった。

このことは、塩酸添加で合成した白金粒子の粒度分布は比較的大きく、一方アンモニア添加の場合は狭い分布となっていることを示す。このような添加物の相違による生成ナノ粒子の状態への影響は、銀ナノ粒子合成の場合でも見られた³⁾。

応用先である燃料電池の電極材料として考慮した場合、白金の粒径は一般的には 1~5nm である⁶⁾⁷⁾。本研究での合成試料においては、塩酸添加試料では平均粒径がこれよりやや大きくその粒度分布も広いが、アンモニア添加試料ではほぼ合致した。すなわち後者の方法は、電極材料として要求される基本的性状（粒径、分散度）を有する試料を得る合成法として、十分かつ適切であることも示された。

図6に、アンモニア添加条件で得られた複合粒子の熱重量分析の結果を示す。温度の上昇に伴い約 170°C から減量が始まり、約 270°C および約 380°C での段階的な分解による減量（矢印）を経た後、450°C 付近より高温では重量はほぼ一定となる（分解終了点）。酸化雰囲気での加熱状態であるからこの減量はカーボンの段階的な分解によるもので、分解終了点よりも高温側の最終的な残渣は白金金属と考えられる。よってこの残渣の量と初期試料重量より複合体の白金担持量を算出でき、その値は 71%であった。通常の電池電極における白金担持量は 50~60%程度であり⁸⁾、本試料ではそれよりもかなり多い。通常、この複合体合成で白金担持量を増やすと白金の凝集が問題となるが、本研究では図5(b)のとおり、5nm 以下の粒子が良好な状態で分散している。すなわち従来の

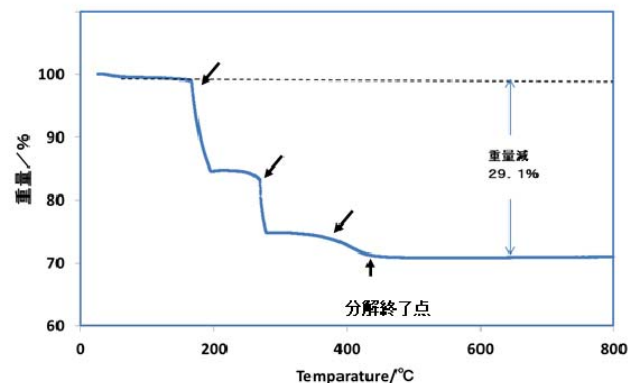


図6 白金/カーボン複合体の熱重量分析曲線

方法では困難であった白金の高担持量と高分散状態の両立が、本合成方法では可能であることも示された。このことは、同時に粒子生成・複合化を行えることと合わせ、白金／カーボン複合粒子合成法における、本方法の技術的な優位性である。

図7に、アンモニア添加条件下で得られた複合粒子の、発電性能の指標が得られる電流密度—電圧曲線測定の結果を示す。常圧における発電では、開回路電圧 (0A) が0.45Vと市販触媒 (エヌ・イー・ケムキャット製 白金担持カーボン 50%) を用いた場合 (0.95V) に比べて約半分であった。また、最大電流は約80mAであった。一方、反応ガス (水素、および空気の酸素) の反応性を高めるために、1気圧の背圧を加えて試験を行った結果、

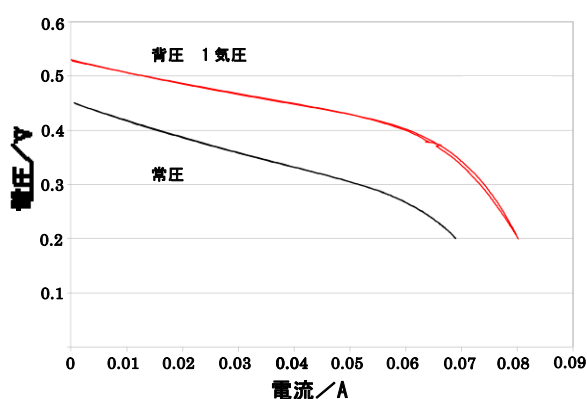


図7 複合粒子試料、電流—電圧曲線

開回路電圧が0.53V、最大電流が約85mAと向上した(単位面積換算した最大電流密度: 17mA/cm²)。ただ、これは通常の白金／カーボン系の性能と比較すると⁸⁾、まだ低い値である。

発電性能に影響する電池の抵抗損失は様々な要因があるが⁹⁾、本試料の白金／カーボン複合体の状態は、白金粒径は5nm以下、担持量も多く高分散であることから、それ自体に原因があるとは考えにくい。従って、その原因としては、電極を作製する時の複合ナノ粒子粉末の電解質膜塗布時の凝集によって、触媒層に含まれる白金触媒の有効利用率が低くなったことが推定される。電解質膜上に複合粒子が均一に分散していないと、導電パスの不完全性やガス拡散への影響により、内部ロスが大きくなるとされている。

そのようなことから、溶媒の選択、乾燥方法の最適化により電極作製時に電解質膜に凝集しないよう塗布することで、性能の向上が図れると考えられる。

4. 結び

液中プラズマを用い電極溶出と塩分解を組み合わせ、従来にはないナノ粒子生成と複合化を同時に行う方

法により、白金／カーボン複合ナノ粒子の合成を試みた。従来、液中プラズマ法でのカーボンナノ粒子合成では有機溶媒系のみでの条件下であったが、本研究ではより産業利用への応用を考慮して、水を含む系により合成を行った。得られた試料については、X線回折および透過型電子顕微鏡観察により、目的とする複合ナノ粒子の生成を確認した。これは、高効率である液中プラズマ法を用いて粒子合成・複合化を一段階で行った方法で目的複合ナノ粒子を得ており、二段階以上が必ず必要であった従来の合成法を大幅に合理化した新規合成法が確立できたこととなる。

また本方法において、アンモニア添加溶液から得られた試料については、白金の粒径は3~5nm程度と十分に小さく粒径も比較的揃っていて、電池電極用として要求される基本的な性状を満たしていた。また熱重量分析から得られた白金担持率は約70%であり、既存の複合粒子よりも高い値であった。これは本研究で得られた試料が、従来困難であった白金の高担持率と高分散状態とを同時に実現できたことも示す。さらに本複合試料について発電性能試験を行い、やや市販品よりも低いものの電池としての性能を確認できた。複合体試料そのものの性状(粒径および粒度分布)は既存材料と同等であるから、電極作製時の凝集を抑制することでさらなる発電性能の向上が図られると考えられた。

付記

本研究は、平成24年度愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業(公益財団法人 科学技術交流財団)で実施した成果の一部である。

文献

- 1) 齋藤, 稗田, Miron, 高井: 表面技術, **58**, 810(2007)
- 2) 行木, 野本, 中西: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 12(2011)
- 3) 行木, 中西: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38(2012)
- 4) 市野, 齊藤, 高井: 第119回表面技術協会講演大会講演要旨集, P70(2009)
- 5) 是津, 西村: 東海広域ナノテクものづくりクラスター事業 基礎教育セミナー テキスト集, P179, 公益財団法人 科学技術交流財団
- 6) K. Kinoshita: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 845 (1990)
- 7) Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami: *Electrochem. Commun.*, **2**, 671(2000)
- 8) 多田: マテリアルインテグレーション, **17**, 42(2004)
- 9) 太田: *GS Yuasa Technical Report*, **2**, 1 (2005)