

電気化学ナノ空間に特有な現象とその計測

(FC-Cubic¹,産総研²,名工大³) ○八木一三^{1,2}、林 灯³、君島堅一¹、野村 芳¹、太田鳴海¹

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒についての研究開発では、カソード触媒に重点が置かれている。その理由としては、PEFC におけるエネルギーロスの大部分を占めるものが、酸素還元反応 (ORR) の活性化過電圧に依るという点であり、耐久性の面からも酸化雰囲気にも晒されるカソード触媒の劣化が著しいことも挙げられる。また、反応中に水が生じるカソード触媒層では、生成した水の排出が滞ると、フラッドイングが起り、物質移動抵抗が大きくなってしまいうため、水管理も重要な研究課題である。技術研究組合 FC-Cubic・触媒研究グループでは、一貫してカソード触媒における ORR 機構の解明と触媒性能向上を目指して研究を実施している。特に後者に関しては、従来、触媒を担持したカーボンブラック (CB) 粉体をナフィオンアイオノマーと混練して形成する触媒層 (ガス拡散電極) における現象を理解するためのモデル触媒担体として、ナノ構造を規制したカーボン担体材料を開発し、様々な検討を行っている。メソポーラス材料は、その粒子内部にメソ細孔を有し、大きな表面積を確保できるため、設計次第では有用なガス拡散電極材料になると考えられる。特にメソポーラスカーボン (MC) は導電性が高く、疎水性の薄い壁で仕切られたチャンネルを有しており、水管理にも有用であろう。しかしながら、初期の研究では、メソポーラスシリカ (MSi) を鋳型として合成された転写材料を対象としており、細孔径が 2~4 nm と制限され、触媒金属ナノ粒子やナフィオンアイオノマーの分散体のサイズと同等もしくはそれ以下の空間しか利用できず、メソ細孔内に三相界面を構築することが難しかった。そこで、我々は界面活性剤を鋳型とするソフトテンプレート法により約 10 nm の細孔を有する MC 担体を合成し、メソ細孔内に白金ナノ粒子を高分散担持する方法を確立した。得られた Pt/MC 触媒 (図 1) をカーボンロッド電極表面に固定し、薄膜を形成することで、Pt/MC モデル触媒の電気化学特性や電極触媒能を評価する過程で、ナノ空間に特有な現象を見出した。

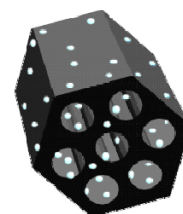


図 1 Pt/MC 触媒

【実験方法】

合成した MC 担体は、鋳型として用いる界面活性剤のサイズによってポア径やポア構造を制御できるが、主として直径 8 nm 程度のポアが 3次元構造を形成しているものを用いた。触媒担持は、含浸法を用いているが、溶媒と白金前駆体、そして担持する際の担体の状態を選定することで平均粒径や分布を制御できるようになってきている。例えば、塩化白金酸を前駆体とし、アセトン溶媒で含浸すると、触媒断面を暗視野 STEM により観察した像 (図 2) に示すように、ポア内外に平均粒径 1.3 nm の Pt ナノ粒子を担持できている。電気化学評価は、カーボンロッド電極上に一定の Pt 量になるように触媒を固定した後、アイオノマーとしてナフィオン分散液をキャストすることによって調製した。このようにして調製した試料電極の ORR 活性を回転ディスク電極法により評価した。チャンネル内へのナフィオンの浸入長は、メソ細孔を有するカーボン自立膜を試料として *ex situ* XPS による深さ方向分析により評価した。

【結果および考察】

MCを担体とすることで、いくつかの興味深い結果が得られている[1-5]が、特に重要と考えられるのは、アイオノマーであるナフィオンのメソ細孔内への浸透性が、電極触媒活性を大きく左右することであろう。ナフィオン添加時の分散溶媒を変えると、明確な活性の差が観測される。この事実は、メソ細孔へのナフィオンの浸透深さにより、反応に寄与できるメソ細孔内のPtナノ粒子数が制御されていることを示唆している。実際、メソ細孔へのナフィオン浸入長を実験的に評価するために、MC自立膜や、同等のメソ細孔を有するカーボンエアロゲル自立膜を合成することも進め、XPS深さ分析により、ナフィオン浸入長が分散媒に強く依存することを明らかにしている。また、メソ細孔内に十分にナフィオンを浸透できた系では、水素発生は促進されるにもかかわらず、酸素発生が抑制されることもわかってきた。メソ細孔壁とナフィオン主鎖がいずれも疎水性であることから、メソ細孔内に存在できる水の活量が制限されたために、構造由来の反応選択性が発現したと考えることもできる。これについては、メソ細孔内に存在する水の状態を評価することが急務であろう。このような特性がナノ反応空間のサイズに依存するのか、空間の環境が影響するのかは定かではないため、サイズや組成の異なるメソポーラス材料における評価も必要と考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *Electrochim. Acta*, **53**, 6117-6125 (2008)
- [2] A. Hayashi, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *Chem. Lett.*, **38** (4), 346-347 (2009)
- [3] A. Hayashi, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **113** (28), 12149-12153 (2009)
- [4] K. Kimijima, A. Hayashi and I. Yagi, *Chem. Comm.*, 5809-5811 (2008)
- [5] I. Yagi, A. Hayashi, K. Kimijima, H. Notsu, N. Ohta and A. Yamaguchi, *Electrochemistry*, **78** (2), 105-113 (2010) [Headline Article]

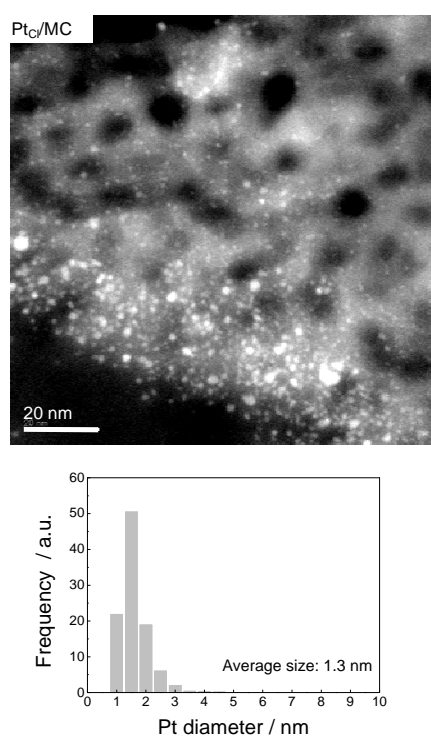


図2 MC担体に塩化白金酸を前駆体としてPt担持を行った試料の断面暗視野STEM像(a)とその粒径分布(b)。暗視野STEMの場合、白い輝点がPt粒子に、薄いグレー部分がカーボン壁に、そして暗い部分がポアに、それぞれ対応する。