

平成 21 年 6 月 21 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360370  
 研究課題名(和文) 帯電ナノ構造粒子の合成と静電沈着を利用した粒子配列制御による電極界面構造の構築  
 研究課題名(英文) Synthesis of nanostructured particles and design of electrode interface structure through control of their allay using electrostatic deposition

研究代表者  
 谷口 泉 (Taniguchi Izumi)  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号 00217126

## 研究成果の概要：

交流電源を用いた新規な静電噴霧沈着装置を開発し、操作条件を変化させて白金担持カーボンナノ構造粒子の合成を行った。合成実験は、エタノール溶液に塩化白金酸を溶解させ、さらに一次粒子径が 100nm 程度のカーボンプラックをその溶液に分散させて、原料溶液を調製した。この溶液をシリンジポンプにより金属製ノズルに定常的に供給し、金属ノズルには交流の高電圧が印加されて、その先端にコーンジェットを形成させて原料溶液をエアロゾル化させた。このエアロゾルを高温の電気炉を通すことにより白金担持カーボンナノ構造粒子の合成に成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2007 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：静電噴霧沈着法, ナノ構造粒子, 白金担持カーボン, 静電噴霧熱分解法, 電極触媒

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、低公害、低環境負荷、低騒音などのメリットから、各家庭での分散型発電や携帯発電装置、あるいは次世代電気自動車用のパワーユニットとしても大きな期待が寄せられている。しかしな

がら、その実用化に向けてはさらなる高効率化と低コスト化は必須条件であり、そのためには①電極触媒の高活性化、②電極と電解質膜間の界面構造の最適化および③貴金属触媒(Pt)使用量の低減という問題を解決しなければならない。

これまで多くの研究者によってPEFC用電極触媒に関する研究がなされており、導電性カーボンの表面により小さい貴金属触媒粒子を高分散させることで触媒活性を高められることが報告 (D. S. Stevens and J. R. Dahn, "Electrochemical Characterization of the Active Surface in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., 150, A770-A775 (2003)) されているが、シングルナノサイズの白金をカーボンに担持させたナノ構造微粒子の連続合成についてはこれまでに全く報告されていない。ところで、固体高分子型燃料電池の電極部分は、電極反応を行う触媒層とこの触媒層への反応ガスの供給と集電の役目をするガス拡散層で構成されている。これまで触媒層は白金担持カーボンと電解質を溶解させたアルコール溶液を混合ペースト状にし、ドクターブレード法等で電解質膜に塗布することで作製している。その後ガス拡散電極をその上に載せホットプレスすることで、電極-電解質膜接合体となる。しかしながら、この方法では、触媒相の厚みが最小でも20~30  $\mu\text{m}$ であるのに対して実際の電極反応に使用される領域はせいぜい5  $\mu\text{m}$ 程度であり、より触媒層を薄膜化すると共に、3次元構造にし、3相界面 (電極触媒-電解質-反応ガス) をできるだけ大きくできる技術の開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究は前述した背景のもとに、まず、エアロゾルプロセスを用いた超微粒子の合成法の一つである静電噴霧・熱分解法により、Pt 触媒を不均一核生成を利用してカーボン表面にシングルナノスケールで高分散させたナノ構造微粒子の連続合成を試みる。また、このナノ構造微粒子 (Pt 担持カーボン) が帯電している性質を利用し静電沈着により電解質膜に沈着させ、3次元フラクタル構造を有する多孔質薄膜 (図4参照) を電解質膜上に形成する。さらに、この膜表面にナフィオンが溶解している溶液を静電噴霧法により塗布することで、3次元での界面構造を構築し、発電特性に大きく影響を及ぼす3相界面 (電極触媒-電解質-反応ガス) を飛躍的に増加

させる。これにより貴金属触媒の使用量が少なく高性能な固体高分子型燃料電池の電極 (電解質膜-電極接合体) 製造技術の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

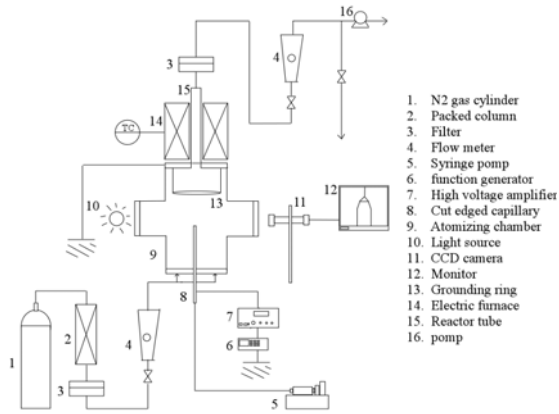
静電噴霧法は、原料 (例えば塩化白金酸) が溶解している溶液を金属製細管 (ノズル) に連続的に供給し、この金属製細管とアースされた対向電極との間に直流高電圧を印加することで、細管の先端に形成される液体の円錐状メニスカスに静電気力を加えてコーン状に歪めることにより液体を微粒化する方法である。この方法は、従来困難であったサブミクロンの単分散液滴を比較的容易に発生させることができる微粒化法である。従って、この方法で得られたミストは溶媒の蒸発によりナノサイズオーダーの荷電微粒子となり、さらに、ノズルと金属基板の間には電界が形成されるためにこの微粒子にクーロン力が働き、ターゲット (基板) に効率よく沈着することが知られている。なお、申請者の以前の研究成果から、数十ナノサイズの  $\text{TiO}_2$  を分散させたアルコール溶液をこの方法で噴霧し基板に沈着させると、3次元フラクタル構造を有する多孔質薄膜を合成できることが明らかとなっている。本研究では、この静電噴霧沈着法を用いて、白金担持カーボンナノ構造粒子の合成、およびこの粒子のナフィオン膜得の選択的堆積による三次元フラクタル構造を有する電極層の構築を目指す。なお、従来の静電噴霧沈着法では直流の高電圧電源を用いているが、本研究では交流電源を用いた新規な静電噴霧沈着装置を開発し、これを用いて電極触媒層の構築に用いる計画である。

## 4. 研究成果

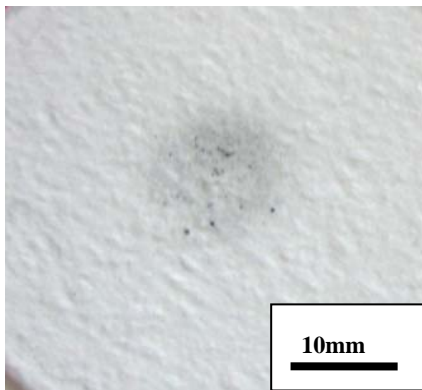
本研究では、平成18年度と19年度の2年間、[図1](#)に示すような交流高圧電源を用いた静電噴霧装置の開発を行い、最終的には直流高圧電源を用いた場合より、生成粒子の装置内への沈着損失の少ない新規噴霧熱分解装置の開発に成功した。[図2](#)に直流電源を用いて噴霧した場合(a)と交流電源を用いて噴霧した場合(b)の、粒子を捕集したフィルターの写真を示した。写真より明らかのように、交

流で噴霧した方が多くフィルターに捕集されていることがわかる。即ち、粒子の装置内への沈着損出が少ないということがわかる。

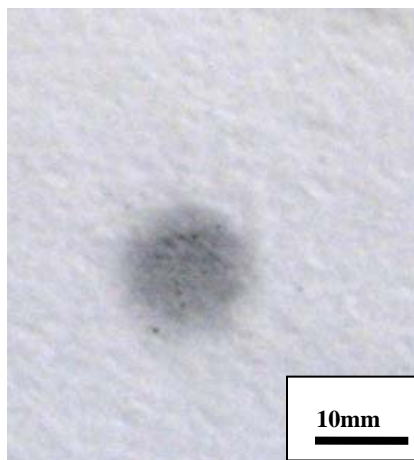
この装置を用いて、平成 19 年度と 20 年度に白金担持カーボンナノ構造粒子の合成を試みた。**図 3**はその結果の一例を示している。



**図 1** 新規静電噴霧沈着装置

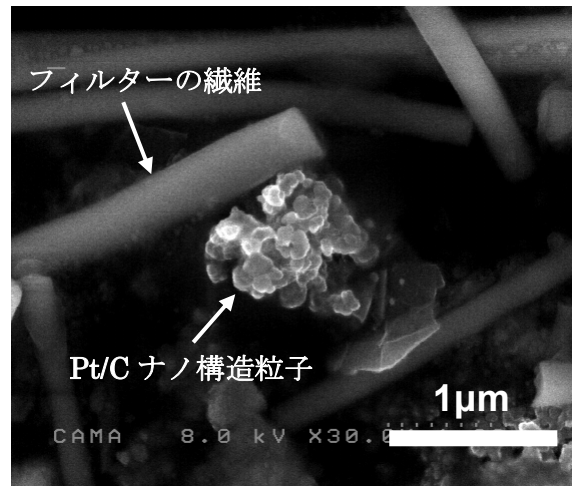


(a)直流噴霧



(b)交流噴霧

**図 2** 直流と交流静電噴霧の比較



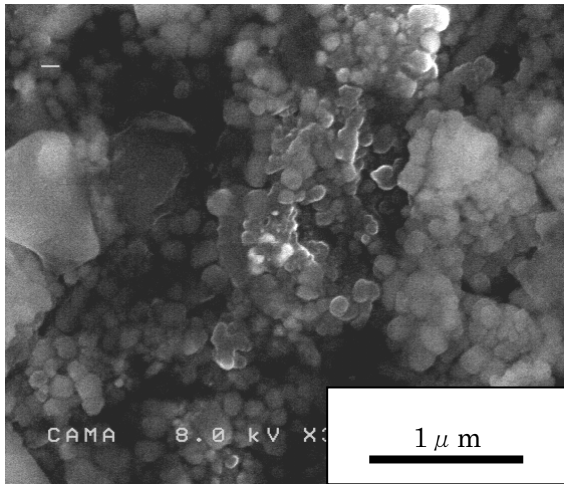
**図 3** 白金担持カーボンナノ構造粒子

実験条件は、塩化白金酸の濃度 0.01 mol/L、エタノールとブチルカルビトールの混合比 30 : 70、噴霧液流量が 10  $\mu$ L/min、反応器温度 800°Cである。

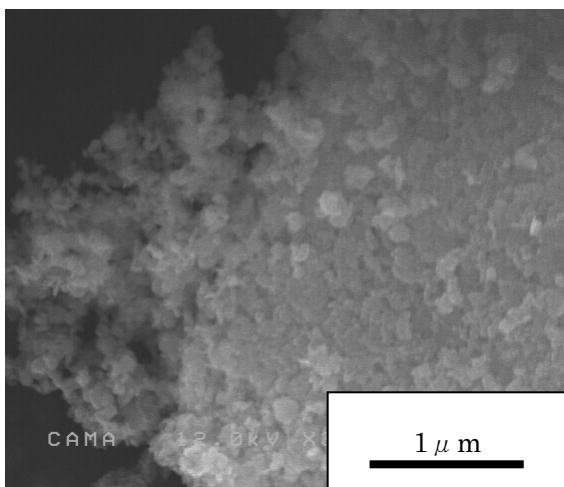
図から明らかなように、200~300nm 程度の粒子の凝集体が得られていることがわかる。

**図 4**には、溶液に分散させるカーボン量を変化させて、材料の合成を行った。他の実験条件は、図 3 の場合と同様です。図から明らかなように、カーボンの分散量が大きくなると凝集体の径も大きくなっている。

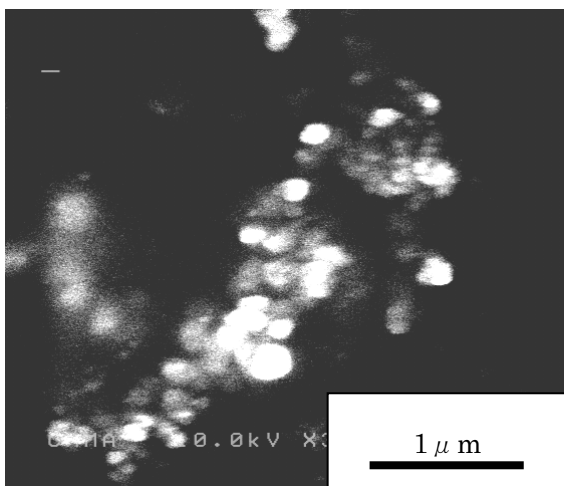
この様に、今回開発した装置で白金担持カーボンを合成することができた。今後は、これをナフィオン膜に沈着させる実験、およびその電気化学的特性についても検討を行っていく予定である。



(a) 50 g/L



(b) 5 g/L



(c) 0.5 g/L

図4 粒子形態とカーボン担持量の関係

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi Izumi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号 : 00217126

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし