

機関番号：82110

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20612012

研究課題名 (和文) 燃料電池用三相親和性触媒層の量子ビームによる精密設計

研究課題名 (英文) Precise design of a three-interface catalyst layer by quantum beam technology for polymer electrolyte membrane fuel cells

研究代表者

陳 進華 (CHEN JINHUA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30370430

## 研究成果の概要 (和文)

金属イオン水溶液は放射線照射により高い還元性を持つ水和電子、プロトンラジカルを生成し、それが金属イオンを金属に還元させる。さらに、イソプロピルアルコールを添加することで、酸化水素ラジカルが捕捉され、放射線の還元能力がさらに高められる。本研究では、白金錯体、高分子電解質、炭素担体およびイソプロピルアルコールを含む燃料電池触媒層組成物を放射線照射することで、白金錯体が白金微粒子に還元され、炭素担体表面に担持できたため、燃料電池触媒層の簡便なプロセスを確立することができた。また、触媒層の作製条件および白金微粒子の担持量に及ぼす燃料電池性能への影響について検討し、炭素担体としてのカーボンブラックとカーボンチューブを配合することで、 $0.1 \text{ mg/cm}^2$  の超低白金担持量でも、最大エネルギー密度が  $0.6 \text{ W/cm}^2$  に達することが分かった。

## 研究成果の概要 (英文)

Under high-energy irradiation, the metal ions in aqueous solution were reduced to metal particles due to the high reduction ability of the generated hydrated electron and proton radicals from water. Furthermore, by addition of small amount of isopropanol to trap the hydroxyl peroxide radicals, the reduction ability of the metal ions could be largely enhanced. In this work, a mixture of platinum complexes, polymer electrolyte solution, carbon supports and isopropanol was irradiated by gamma rays, resulting in an ink-like mixture containing the reduced Pt particles loaded on the carbon supports. A simple method was established by coating the ink-like mixture onto a gas diffusion layer. In addition, by addition of carbon nanotube as part of the carbon supports, the catalyst ability was further enhanced, and a high maximum energy density of  $0.6 \text{ W/cm}^2$  was reached with an ultra-low platinum loading of about  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ .

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度	-	-	-
年度	-	-	-
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：燃料電池用触媒

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池自動車の普及には、白金の使用量を大幅に低減できる新たな技術が必要不可欠である。その白金を高効率で使用するためには、触媒となる白金微粒子(固相)が、その支持担体となる炭素材料の表面上に位置することで、燃料である水素(気相)と接触するとともに、白金上で生成したプロトン(H<sup>+</sup>)が移行する電解質高分子(液相)と接する、所謂、白金微粒子表面周辺の三相界面の形成がキーポイントになる。従来の燃料電池の触媒層は、白金微粒子を炭素担体表面へ含浸法等で担持し、次に、白金担持炭素と高分子電解質および高分子バインダーを混練したペーストをガス拡散層に塗布することで作製する。そのため、三相界面の形成は再現性に課題を残すこととなり、多くの場合、白金微粒子は三相界面に接することができず、その利用率の低下を招いている。従って、従来技術の延長上では、白金使用量の大幅な低減は困難である。

我々は、これまで放射線を利用して燃料電池用電解質膜の開発に従事してきた。これは、高分子フィルムに、放射線照射することでラジカルを生成させ、次にモノマーをグラフト重合することにより高分子グラフトフィルムを得ることができる。その後、スルホン化反応または加水分解を実施することで高導電性高分子電解質膜の開発に成功した。さらに、開発した電解質膜を用いて、燃料電池発電性能の評価を行うとともに、燃料電池各要素の研究を行ってきた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、グラフト表面改質法と放射線還元法を組み合わせることで、これまでの作製方法では実現できない高活性、且つ長寿命の白金触媒層を創製することにある。そこで、本研究では、このような三相親和性触媒層の構築を目指すために、放射線グラフト法を利用して電解質高分子鎖、導電性高分子鎖、及び疎水性高分子鎖を炭素担体表面にあらかじめ配列する。次に、白金錯体を電解質高分子鎖に結合し、放射線還元反応により白金微粒子を三相界面に固定することで、三相

親和性触媒層を構築することを試みた。

## 3. 研究の方法

高崎量子応用研究所コバルト照射施設及び第一号電子線加速器を利用して、放射線照射を行った。ガンマ線照射線量は 10 kGy/h、10~200 kGy で行った。電子線照射は、加速電圧 1 MV、加速電流 1 mA の条件下で行った。

放射線グラフトによる高分子電解質または高分子バインダーの炭素担体表面への導入プロセスを図 1 に示す。炭素担体としては、ナノサイズのカーボンブラック微粒子である高導電性ケッチンブラックを主成分とする。電子伝導性ネットワークの形成が期待できる多層カーボンナノチップなどの添加効果を検討する。高分子電解質及び高分子バインダーとしては、スルホン化ポリスチレン、ナフィオン、フッ素系高分子などを検討する。

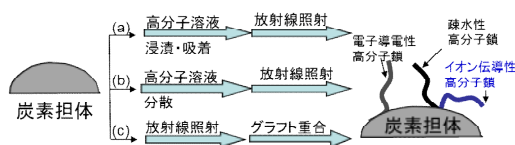


図 1. 炭素担体への高分子グラフト方法

放射線グラフト重合については、図 1 に示すように三つの方法を試みた。方法(a)は、高分子吸着-照射グラフトプロセスである。グラフト鎖となる高分子は、溶液中でその導入量を精密にコントロールして炭素担体に物理吸着させることができる。その後、放射線照射による高分子鎖と炭素担体との間で化学結合により、高分子グラフト型炭素担体が調製できる。方法(b)は、グラフト鎖となるモノマーと炭素担体を溶液中に共存させて放射線グラフト重合する同時照射法である。また、方法(c)は、予め炭素担体を放射線照射することで炭素担体表面にラジカルを生成させ、次にモノマー溶液中でグラフト重合を行う前照射法である。

放射線還元反応による白金微粒子の担持方法については、図 2 に示す。白金錯体イオンを炭素担体表面の高分子電解質にイオン交換され、次に放射線を照射することで、白金錯

体イオンが白金微粒子に還元され、炭素担体に担持される。白金錯体として、塩化白金化合物またはイミン化合物などを検討した。白金錯体の調製方法として、白金錯体のキレート構造、白金イオン濃度、温度、処理時間、またはアルコール添加効果を検討するとともに、照射における水溶液の組成、pH、吸収線量、線量率、及び照射温度などをパラメータとすることで、白金微粒子の三相界面での担持位置、粒子サイズ、および固定化強度の最適化を行った。

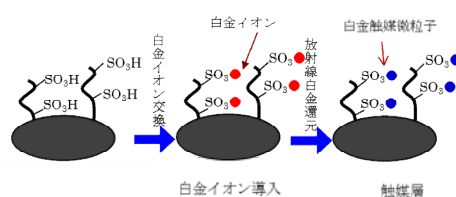


図2. 触媒層への白金微粒子の導入

また、放射線グラフトと放射線還元を同時に実現するために、触媒層組成に必要な高分子電解質、高分子バインダー、白金錯体、炭素担体などを用いて、インク状混合物を作製した。このインク状混合物を放射線照射することで、炭素担体に同時に上記高分子がグラフトされ、高分子グラフト鎖の中に還元された白金微粒子が固定される。

さらに、触媒層の作製工程を簡便化することを目的に、以上インク状混合物をガス拡散層であるカーボンペーパーの表面に塗布して、電子線加速器で照射することで高速度作製法を検討した。

作製した触媒つけ電極を用いて、膜・触媒電極接合体(MEA)を作製する。燃料電池単セルにおける開放電圧や電流・電圧特性を測定することで、三相親和性触媒層の実作動下での触媒性能を評価した。

炭素担体(カーボンブラックおよびカーボンナノチューブ)を、ナフィオン溶液に混ぜ、さらに、白金錯体を入れ、触媒層形成用組成物を調製した。この触媒層組成物をガンマ線照射後、カーボンペーパーへ塗布し、乾燥により燃料電池用電極とした。この電極を用いて、80℃での固体高分子型燃料電池性能評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 炭素担体への高分子グラフト鎖の導入

放射線による炭素担体への高分子グラフト鎖の導入は、図1に示すような三つの方法を試みた。方法(a)の高分子吸着-照射グラフトプロセスについては、炭層担体を高分子の水溶液中に80℃、24時間で分散して、その後分離・乾燥することで高分子吸着炭素担体を得た。次にガンマ線で500 kGy照射することで高分子グラフト炭素担体を得た。このように作製したナフィオングラフトカーボンブラック及びポリスチレンスルホン酸グラフトカーボンブラックは、水中に安定に分散できることが分かった。また、カーボンブラックへの高分子のグラフト率は、熱重量分析による測定したところ、カーボンブラックへの高分子の吸着量とグラフト率がほぼ一致していることから、高分子グラフト鎖の導入量を精密にコントロールすることに成功した。

さらに、分離・乾燥工程を省略して、炭素担体を高分子水溶液中に30 kGy以上で照射することで、同程度のグラフト率を得ることができた。

方法(b)のようなモノマーと炭素担体との同時照射法では、ポリスチレンスルホン酸のグラフト率が最大13%になった。また、方法(c)のような炭素担体の前照射法では、ポリスチレンスルホン酸のグラフト率は最大8%までであった。しかし、触媒層に要求されたイオン導電機能及びバインダー機能を実現するために、触媒層に高分子をさらに添加することが必要である。

##### (2) 白金錯体化合物の放射線還元

金属イオン水溶液は放射線照射により高い還元性を持つ水和電子、プロトンラジカルを生成し、それが金属イオンを金属に還元することが古くから知られている。しかし、白金錯体と水からなる0.01 M水溶液では、200 kGyまで放射線照射しても、白金は生成されなかった。これは、放射線照射による、高い還元性を持つ水和電子、プロトンラジカルを生成する同時に、高い酸化性を持つ水酸化ラジカルも生成されているため

である。そこで、白金錯体水溶液中に、水酸化ラジカルを捕捉できるイソプロピルアルコールを添加することを検討した。その結果 10 KGy ほどの低線量で、ガラス容器の底部に黒い沈殿物が生成することが分かった。生成した黒い沈殿物の X 線回折 (XRD) による分析で、これが白金微粒子であることが分かった。このような白金錯体の放射線還元スキームを図 3 のように考えた。

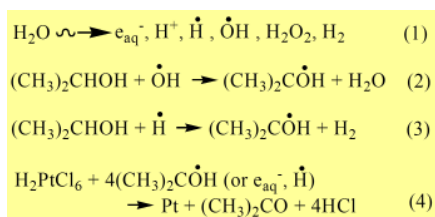


図 3. 白金錯体の放射線還元

また、白金微粒子の生成率と放射線照射線量との関係を表 1 に示した。照射線量が 20 kGy 以上になると、すべての塩化白金錯体は、ほぼ定量的に白金微粒子に還元されたことが分かった。

表 1 照射線量と白金の生成率の関係

照射線量 (KGy)	白金収量 (%)
5	-
10	43
20	98
35	100
75	100

(3) ガンマ線照射による触媒層の作製  
カーボンブラックへの高分子放射線グラフトと白金錯体の放射線還元の結果から、放射線グラフトと放射線還元を同時に起こさせる手法として、触媒層組成に必要な高分子グラフト炭素担体と白金微粒子を同時に、放射線照射することで、“その場”生成させた。具体的には、(1) 炭素担体であるカーボンブラックとカーボンナノチューブを高分子電解質であるナフィオン水溶液に分散し、高分子電解質を吸着させる；(2) 白金微粒子の前駆体である白金錯体を添加することで、白金イオンが炭素担体表面に吸着された高分子電解質とのイ

オン交換により、炭素担体表面に固定化する；(3) このように得られた混合体に水酸化ラジカル捕捉剤であるイソプロピルアルコールを添加し、分散した後、放射線で 30 kGy 照射することで、触媒インクを得る；(4) この触媒インクをガス拡散層であるカーボンペーパーへの塗布・乾燥することで、触媒層つけ燃料電池用電極を作製した。図 4 には、該触媒層の電子透過写真 (TEM) を示した。この写真から、カーボンブラック表面では、1 nm ほどの白金微粒子が均一に分布されていることが分かった。

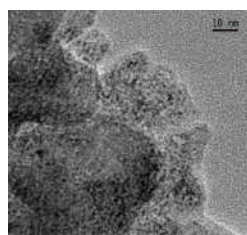


図 4. 作製した触媒層の TEM 写真

(4) 燃料電池への応用とその性能

作製した触媒層つけ電極 2 枚を高分子電解質膜であるファイオン膜 212 に挟んで、ホットプレスすることで高分子電解質膜・電極接合体 (MEA) を作製し、燃料電池単セルにセットして発電試験を行った。発電試験の条件として、セル温度が 80°C、100% 相対湿度で行った。その結果を図 5 に示した。

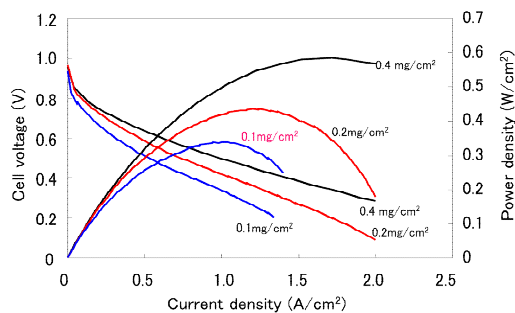


図 5. 燃料電池性能に及ぶ白金担持量の影響

図 5 には、それぞれ白金担持量が 0.1,

0.2 及び 0.4 mg/cm<sup>2</sup> の触媒層付け電極からなる MEA の燃料電池の電流－電圧特性（左縦軸）と電流－出力密度曲線（右縦軸）を示した。電池性能は白金担持量の増加とともに増加することが分かった。例えば、白金担持量が 0.4 mg/cm<sup>2</sup> の時、燃料電池は、1.5 A/cm<sup>2</sup> の高電流密度でも、電池電圧が 0.4 V であった。一方、白金担持量を四分の一に低減し、0.1 mg/cm<sup>2</sup> の超低白金担持量でも、燃料電池は 1.0A/cm<sup>2</sup> 以上の高電流密度で発電でき、その最大出力密度が 0.3 W/cm<sup>2</sup> 以上に達した。このことから、本研究で作製した触媒層は、超低白金担持量であっても、燃料電池に使用できることが分かった。

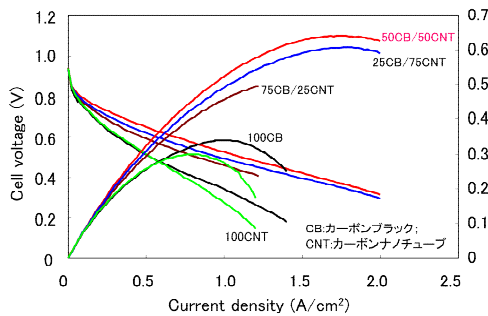


図 6. カーボンナノチューブ配合に及ぶ電池性能の影響。

また、超低白金担持量でも更なる電池性能の向上が期待できる高導電性、高比表面のカーボンナノチューブを炭素担体として検討した。図 6 は、炭素担体として、カーボンブラック (CB)、カーボンナノチューブ (CNT) 及びそれらの配合物 (75/25, 50/50, 25/75) に、白金担持量が 0.1 mg/cm<sup>2</sup> の時の燃料電池の性能を示した。

図 6 から、CB 単独 (100CB) または CNT 単独 (100CNT) の時、電池性能が低いことが分かった。また、CNT 単独使用で作製した触媒インクでは、CNT が繊維状であるため、分散性が低く、ガス拡散層であるカーボンペーパーへの塗布が均一にできなかった。そのような触媒層の不均一性及び触媒層と電解質膜の低接触性が燃料電池性能の低下の原因と考え

た。

一方、CB と CNT を配合することで、電池性能が大幅に向上したことが分かった。特に、CB と CNT を等分量で配合した時 (50CB/50CNT)、超低白金担持量 (0.1 mg/cm<sup>2</sup>) にもかかわらず、1.5 A/cm<sup>2</sup> の高電流密度で 0.4 V の電圧で発電ができ、出力密度は 0.6 W/cm<sup>2</sup> 以上に達した。これは、CB の粒子特性及び CNT の繊維特性を利用して、触媒層に高ガス拡散性と高電子導電性が付与できたと考えた。このことから、放射線グラフト及び放射線還元を融合し、さらに、カーボンブラックとカーボンナノチューブを配合することで、白金使用量が通常の 0.4 mg/cm<sup>2</sup> から 0.1 mg/cm<sup>2</sup> まで、1/4 に低減しても、燃料電池の出力が維持できることが分かった。

#### (5) 今後の展開

放射線グラフト及び放射線還元を融合することで、簡便な触媒層製造プロセスを開発した。今後、このような触媒層の製造条件を最適化することで、触媒層付け電極の量産化プロセスを確立する。また、本研究で得られた技術を触媒分野へ応用し、高分散性触媒とその担体の開発を行っていく。

#### 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)

[学会発表] (計 3 件)

1. 浅野雅春・陳進華・前川康成  
放射線還元による燃料電池用触媒の合成  
第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学、札幌市
2. 陳進華・浅野雅春・前川康成  
放射線還元による超低白金担持触媒の作製とその燃料電池性能  
日本化学会第 4 回関東支部大会、2010 年 8 月 30 日、筑波大学、つくば市
3. 陳進華・浅野雅春・前川康成  
放射線による触媒層の作製とその燃料電池特性

日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月  
27 日、近畿大学、大阪市

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

1. 名称：触媒層形成用組成物、及び、触媒層の製造方法

発明者：陳進華、浅野雅春、前川康成

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2011-042865 号

出願年月日：平成 23 年 2 月 28 日

国内外の別：国内

2. 名称：高分子形燃料電池用電極の製造方法及び、その高分子形燃料電池用電極の製造方法で作られた高分子形燃料電池用電極

発明者：陳進華、浅野雅春、前川康成

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2010-1574 号

出願年月日：平成 22 年 1 月 6 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

陳進華 (CHEN JINHUA)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30370430

(2)研究分担者

浅野 雅春 (ASANO MASAHARU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

量子ビーム応用研究部門・囑託

研究者番号：50370341