

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550195  
 研究課題名（和文） 導電性高分子による白金系金属ナノ粒子の電気化学的安定性発現機構の解明  
 研究課題名（英文） Electrochemical stabilization of platinum metal nanoparticles by the conductive polymer matrix  
 研究代表者  
 水畑 穰 (MIZUHATA MINORU)  
 神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：10283871

研究成果の概要:本研究では PEFC カソードにおける Pt/PPy on C の耐久性の評価を目的とし、膜-電極接合体(MEA)に Pt/PPy on C を用い、Pt on C 系での結果と比較を行った。初期においては、Pt, Pt/PPy いずれも電極の活性が認められたが、1000 回掃引において活性の低下が認められ、10000 回後には Pt のみ担持した場合殆ど Pt による活性は認められなくなっていた。一方、Pt/PPy の場合は白金/ポリピロールコンポジットにおける電極活性は保持されていることが明らかとなった。次に Pt の溶出状態について検討するため、カソード側 MEA 界面における断面 TEM 観察を行った。これより、Pt/PPy on C は Pt on C に比較し Nafion 膜中に溶出・再析出した Pt は殆ど観察されなかった。Pt/PPy on C は Pt on C に比較し Pt の凝集が抑制されていることが確認された。以上の結果より、実際の発電条件においても Pt/PPy on C は Pt の Nafion 膜中への溶出防止が可能であり、さらに Pt 微粒子の凝集抑制効果を有することが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

金属微粒子を高分子中に分散する技術は、金属ナノ粒子のペースト化や保存法の1つとして長年研究が進められてきた。電子回路におけるメタライジングや近年では高分子マトリックス中における量子ドット作製により、あらたな非線形光学材料への展開が期

待されているところである。金属ナノ粒子と高分子とが複合化し、機能する材料として注目されているものの1つに、固体高分子形燃料電池のガス拡散電極があげられる。一般的なガス拡散電極の構成は、白金系貴金属ナノ粒子をカーボン等の担体上に分散させ、反応界面の生成のためにイオン伝導性高分子を

付着させる。この金属・高分子・ガス拡散経路が有効に機能することによってナノ粒子化され、高比表面積を有する高活性な電極触媒が構築される。

この金属触媒は非常に活性である反面、電気化学的挙動に非常に忠実に機能するため、単に供給ガスを反応に寄与させるだけでなく、自らが反応し、触媒機能の低下に及ぶことが知られるようになった。金属ナノ粒子の反応性は、触媒粒子の比表面積、担体との接合性、凝集の程度に依存するが、例えば、電位走査を行うことによって、高電位では貴金属であっても酸化が生じ、高分子膜中に溶解・再析出が起こることによって、触媒として機能しなくなるためである。

我々は、この金属微粒子の合成方法として、従来の水素や溶液法による還元ではなく「電子伝導性ポリマー」の酸化重合反応を利用し、次式により白金系金属を還元する手法を見いだした。

この手法を電極への担持方法として展開したケースについては、すでに触媒粒子分散抑制効果に関する研究 (NEDO, 平成 17-18 年度実施) として、すぐれた凝集抑制効果を見いだしている (特願 2005-373455, M. Mizuhata et al., *ECS Transactions*, 印刷中)。本来、白金の酸化は非常に高い電位で生じており、白金が溶出するような電位では、導電性高分子も安定な重合状態を保つことが困難であり分解が進行すると考えられる。それにもかかわらず、10000 回に及ぶ電位走査後においても、非常に高い耐久性を有しており、この高分子および金属ナノ粒子の安定性がいかなる条件によって付与されるのかは非常に興味深い対象であると言える。導電性高分子および金属ナノ粒子は、現在、電気化学のみならず、センシング・分子認識の分野でもニーズが高い。そのような現状の中、これらのコンポジット化した金属と導電性高分子間の相互作用についての検討を行うという着想を得た。現在、電極性能のみを注視した材料評価にとどまっており、その反応機構や金属・ポリマー間の相互作用に関する知見は得られていない。国内外における電極触媒に関する研究は、様々な電気化学デバイスについて広く行われており、触媒活性の発現に関する金属物性についても盛んに研究成果が報告されている。しかしながら、動的な挙動に関する触媒の挙動は、耐久性の観点から一部行われているものの、材料面からの考察は殆どなされていない。これらの金属触媒の動的挙動は、本申請の関連分野である燃料電池にターゲットを絞った研究においても、その挙動についての現象論的説明が加えられているケースにとどまっており、新たな材料開発への指針となる材料面からの検討は殆ど見られなかった。

一方、これらの金属ナノ粒子／高分子コンポジットにおける金属は非常に高い分散性を有しており、従来から検討されている金属／ポリマーコンポジット系において見られる金属分散性の向上に向けた解決法の 1 つとなると期待される。この方法から反応条件をコントロールすることによって、低分子量導電性高分子とのコンポジット化を行うことによって、金属の導電ペースト剤の新たな調製方法への展開も期待できる。

## 2. 研究の目的

1. において述べたように、本研究に至る経緯は、導電性高分子と白金ナノ粒子とのコンポジット化による白金ナノ粒子の溶解再析出の抑制効果が実験レベルで認められたことにより、金属と高分子との相互作用によって、金属ナノ粒子の形状が安定化され保持される現象が見いだされているという予備的な検討に基づいている。この機構を解明する上で、本来、電気化学的に高電位において酸化しやすい状態におかれた金属および高分子が比較的安定な状態で保持される要因について検討し、一般的な金属・高分子コンポジットにおける凝集安定性に寄与しうる知見を得て、金属ナノ粒子に関する集合体としての物性およびハンドリングに関する状態制御についての検討を行う。その目的のために、

本研究においては、

1. 金属の還元状態と導電性高分子の構造との相関
2. 金属微粒子還元時における導電性高分子の安定性および金属ナノ粒子・担体との相互作用の解明
3. 導電性高分子および金属ナノ粒子の電気化学的応答と状態観察を研究項目とした。

## 3. 研究の方法

(1) 金属の還元状態と導電性高分子の構造との相関

ポリピロールなどの導電性高分子の酸化重合を行う場合、用いる金属イオンの還元過程によって、様々な量論比による反応が進行するとともに、残存する金属イオンの価数も分布を生じる。白金／ポリピロールコンポジットにおいては、予備的白金錯体に Pt(II), Pt(IV) のいずれのイオンを有する錯体を用いても酸化重合は進行するが、ポリアニリンの場合には、Pt(II) では殆ど反応が進行しない等の、ポリマーと金属間の電荷移動と重合プロセスに関する知見については未解明な部分が多い。本項目においては、種々の白金系金属錯体による  $\pi$  共役系導電性高分子の酸化重合を通して、モノマー分子との関連を

見だし、反応における金属還元・析出過程についてのポテンシャルの面からの考察を行う。また、高分解能 TEM-EDX および XPS によってコンポジットの電荷状態について、検討し、反応における電荷移動の推移について検討する。

上記の金属ナノ粒子の調製にあたっては、白金粒子だけではなく、耐 CO 触媒として機能する Ru, Ir 等の白金系金属との合金、あるいは、触媒活性の向上を図ることが可能な Fe, Co 等の遷移金属との合金について検討を行う。高分子の酸化重合の際には、Fe(III) → Fe(II) の還元においても重合が進行するため、合金系触媒における金属の電荷状態の変化についても検討する。

## (2) 金属微粒子還元時における導電性高分子の安定性および金属ナノ粒子・担体との相互作用の解明

炭素担体の表面酸化を施すことにより、高分子が担体表面に吸着し、還元によって得られた金属ナノ粒子を保持する。高分子は重合時に静電的に正に帯電しており、クーロン相互作用により、担体表面に安定に存在している。しかしながら、電位走査を要する電気化学デバイスとしての利用を想定した場合、その高分子と担体および金属との相互作用に関する知見を与えることは、コンポジットの安定性を考慮する上で重要である。

### ・金属・ポリマー間相互作用に関する解明

高分子相は一般的には剛直かつ難溶性として知られている  $\pi$  電子共役系ポリマーであるが、本方法は量論的に少量かつ必要十分な高分子の重合にとどまること、また、高分子重合の反応サイトが限定されていることから比較的分子量にとどまっていることが予想され、予備的検討によれば、溶媒への溶解も可能である。

### ・金属ナノ粒子と担体との相互作用

金属ナノ粒子の生成は、本手法とは異なる水素還元法や水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>3</sub>) 溶液による溶液還元による還元も可能であるが、担体上の金属微粒子の保護がなされていないため、凝集や金属拡散が進行し、金属ナノ粒子の安定度は低い。ポリマー重合系における金属ナノ粒子は、ポリマー鎖との相互作用のために安定に分散することが予想されるが、反面、担体との相互作用が低下すると、十分な電子伝導性が得られない可能性がある。

ここでは、高分子と金属ナノ粒子を溶媒中に再溶解し、その際の金属-高分子間相互作用についてラマン分光法を行い、1において測定を行った XPS 測定の知見ともあわせて、金属・ポリマー・担体間相互作用について検討を行う。

## (3) 導電性高分子および金属ナノ粒子の電気化学的応答と状態観察

白金ナノ粒子が有する触媒活性は、触媒粒子が有する有効面積による解析の他、酸素還元波による実際の電池作動を想定した活性評価が有効である。とくに、本系は白金の拡散・酸化還元による溶解再析出機構と密接に関係する。予備的な検討によれば、図 2 (b) に示すように、白金のみをカーボンに担持した場合は、活性が著しく低下する。また、ピロールは分解電位が 0.6V vs SHE にあり、単独で存在している場合は、分解が進行していることがわかる。これらの結果に対して、図 2(a) に示すように、白金とポリピロールとをコンポジット化すると、活性を保った状態で、酸素還元波が得られる。この点については、現象に関する再現性は十分に得られているものの、現時点では不明な点が多く、この機構について電気化学的応答と状態との相関を検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 金属の還元状態と導電性高分子の構造との相関

燃料電池の長寿命化を図る上での具体的な指針が必要とされている現状においては、白金代替もしくは使用量提言に結びつく材料の提案が急務であると言える。我々は、白金/ポリピロールコンポジットを中心に、白金微粒子の拡散の抑制効果について検討を行い、材料面の評価において、 $\pi$  共役系導電性高分子が白金の溶解再析出の抑制に寄与することを見出し、耐久性の向上を図る可能性を有する結果を得た。

セルの初期特性については、Pt/PPyコンポジット系電極についてPt担持量とセル性能との相関について検討するとともに、Pt/C系電極との比較を行った。膜/電極接合体(MEA)の初期性能については対Pt/C電極の1/4程度の活性を目標とする。また、単極評価と同様の電位走査による白金の溶解再析出試験を行った。評価においては、主に、水素酸化およびCO酸化に関する活性評価を行った。Pt/PPyコンポジットについては、従来の手法と同様、酸化処理を施したカーボンにイオン交換法によりPtイオンを添加し、ポリピロールの重合と同時に Ptを還元させ、ナノ粒子を電極上に分散させた。また、比較のため、ポリピロールを重合することなく、担持された白金イオンを水素ガスにより触媒とした。3. 得られた触媒をカーボン電極上に展開し、ナフイオン溶液を含浸させたものを電極とした。この電極を硫酸 0.5 mol/l溶液中にて 200mV/minにて 0-1.1V vs Ag/AgClを 10000 回

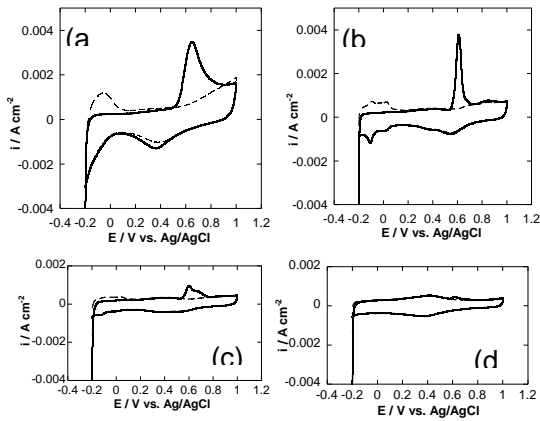


Fig.1. Variations of CV curves for H<sub>2</sub> oxidation(break lines) and CO stripping responses(Solid lines) for (a)-(c) Pt/PPy/C composite and (d) Pt/C electrode. Number of sweep: (a), initial, (b) 1000, (c) and (d) 10000. Sweep rate on durability test: 200mV/sec, on measurement 10mV/sec in 0.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.

まで電位走査し、その間にO<sub>2</sub>気流下およびCO気流下におけるサイクリックボルタモグラム(CV)を随時測定し、電極の活性について、それぞれ水素酸化および、CO酸化について測定した。これらの電極活性について得られたCV曲線をFig. 1 に示した。初期においては、Pt, Pt/PPyいずれも電極の活性が認められたが、1000回掃引において活性の低下が認められ、10000回後にはPtのみ担持した場合殆どPtによる活性は認められなくなっていた。従来の白金溶出量の測定においても、殆どの白金粒子が凝集または溶出により残存していないことが明らかとなっており、このことを裏付ける結果となった。一方、Pt/PPyの場合はFig. 1cにみられるように、白金/ポリピロールコンポジットにおける電極活性は保持されていることが明らかとなった。

## (2) 金属微粒子還元時における導電性高分子の安定性および金属ナノ粒子・担体との相互作用の解明

試験セルにて 2500cycle (0.1-0.8V vs. NHE, 掃引速度 20mV/s)の条件で CV 測定を行った。この結果、Pt/PPy on C は CV 測定前後で 0.2V 付近に見られる Pt 金属表面の水素脱着に由来する電流ピークの変化が Pt on C に比較して少ないことから、Pt/PPy on C は Pt on C に比較し Pt の溶出が抑制されていると考えられる。次に Pt の溶出状態について検討するため、カソード側 MEA 界面における断面 TEM 観察を行なった ( Fig. 1 (a, b) )。これより、Pt/PPy on C は Pt on C に比較し Nafion 膜中に溶出・再析出した Pt は殆ど観察されなかった。これは CV 測定の結果と一致するものである。さらに高倍率で観察を行

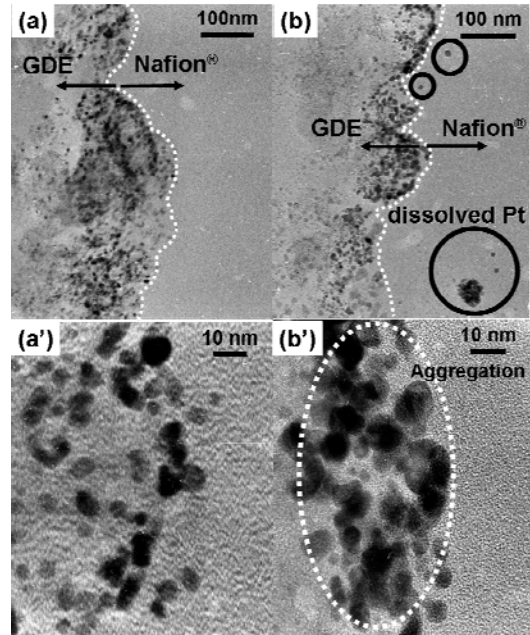


Fig. 1 Cross-sectional TEM images of interface between membrane and electrode for (a) Pt/ PPy on C, (b)Pt on C, and each high resolution image is shown below for (a') Pt/PPy on C, (b') Pt on C systems.

なった結果、Pt/PPy on C はPt on C に比較し Pt の凝集が抑制されていることが確認された(Fig. 1 (a' , b' ) )。以上の結果より、実際の発電条件においても Pt/PPy on C は Pt の Nafion 膜中への溶出防止が可能であり、さらに Pt 微粒子の凝集抑制効果を有することが明らかとなった。

## (3) 導電性高分子および金属ナノ粒子の電気化学的応答と状態観察

(2))において認められる白金の溶出について、白金をジチゾンにより錯体化し、Pt(II)の存在を確認したところ、Pt/PPy 系については白金の溶出が認められたが Pt(II)の存在は認められず、白金含有コンポジットの物理的劣化による白金の脱離が優先することが明らかとなった。Pt/C における白金の溶出の際には Pt(II)イオンが認められる事から、白金ナノ粒子が酸化されず、そのままの状態でコンポジット中に存在していることが示唆される結果を得た。

## 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 1 件)

①Minoru Mizuhata, Masako Oga, Shigehito Deki, "Preparation of

Pt/Electro-conductive polymer loaded carbon composite for improvement of electrode durability for fuel cells”, ECS Transactions, 6 (25), 75-83, (2008) 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

①水畑 穰, Pt/PPy担持カーボンの膜電極接合体(MEA)への適用, 電気化学会第76回大会, 2009年3月29日, 京都

②水畑 穰, 白金/導電性高分子コンポジット系ガス拡散電極による白金触媒の耐久性向上, 日本化学会第89春季年会 2009年3月26日, 千葉

③Minoru Mizuhata, “Design of catalytic layer of PEFC and the effect on inhibition of catalyst particle dispersion into polymer electrolyte membrane”, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYBRID MATERIALS 2009), 2009年3月17日, Tours

④出来成人, “燃料電池と材料化学”, 化学工学会 水素・燃料電池システム研究会, 平成20年度第2回定例会, 2009年1月19日, 神戸

⑤宮地良和, “ポリアニリン/白金担持カーボンコンポジットの劣化特性評価”, 2008年第3回関西電気化学研究会, 2008年12月13日, 京都

⑥ Shigehito Deki, “Fabrication and Electrochemical Properties of Pt/PPy on Carbon Composite for Gas Diffusion Electrode”, The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008年9月7日, Seville

⑦水畑 穰, “燃料電池電極の耐久性向上を目的とした白金/導電性高分子コンポジットの調製”, 日本化学会第88春季年, 2008/03/26, 東京

⑧出来成人, “導電性高分子層による白金触媒溶出抑制効果-”, FCH基盤技術懇談会第40回定例懇談会, 2008/03/10, 大阪

⑨水畑 穰, “ナノ空間を反応場とする材料合成とXPSを用いる分析方法-PEFCの触媒設計条件を中心に-”, 2007JEOL-EPMA・表面分析ユーザーズミーティング, 2007/10/12, 吹田

⑩ Shigehito Deki, “Novel Fabrication Process of Polymer/ Metal Nanoparticle Composite for Electrode Materials”, 3rd International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites (Nanoworkshop 2007 in Kobe), 2007/10/05, 神戸

⑪ Masako Oga, “Synthesis of Pt/Ppy on Carbon Composite and Electrochemical Properties for PEFC”, 3rd International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites (Nano-workshop 2007 in Kobe) 2007/10/04, 神戸

⑫ Minoru Mizuhata, “Preparation of Pt/Electroconductive Polymer Loaded Carbon Composite for Improvement of Electrode Durability for PEFCs, 211th Meeting of The Electrochemical Society, 2007/05/07, シカゴ

## 6. 研究組織 (1) 研究代表者

水畑 穰 (MIZUHATA MINORU)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 10283871

## (2) 研究分担者

出来成人 (DEKI SHIGEHITO)  
神戸大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10101065

## (3) 連携研究者

なし