

報 文

白金担持カーボン-ポリイオンコンプレックスで構成された
電極触媒層の電気化学的キャラクタリゼーション川口 俊輔¹, 鎌田 雅也¹, 山田 明文¹, 梅田 実^{®1}Electrochemical characterization of Pt/C and a polyelectrolyte
complex-based catalyst layerSyunsuke KAWAGUCHI¹, Masaya KAMADA¹, Akifumi YAMADA¹ and Minoru UMEDA¹¹ Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 6 May 2004, Accepted 20 July 2004)

The electrocatalyst layer of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) formed a three-phase interface by using a mixture of Pt/C and a proton-conductive polymer. In the case where Nafion was used as a proton-conductive polymer, some extent of platinum particles of Pt/C were covered by a insulation property cluster of Nafion; therefor, an efficient formation of the three-phase interface was not achieved. In the present study, polyelectrolyte complex (PEC) was used with Pt/C instead of Nafion. PEC, which has a small cluster size, could be expected not to cover the Pt particle. An electrode catalyst layer consisting of the Pt/C and a PEC was prepared on an Au flag electrode. The platinum utilization efficiency was measured by cyclic voltammetry. As a result, it was found that the Pt surface area of the Pt/C-PEC was 1.5-times larger than that of Pt/C-Nafion.

Keywords : polyelectrolyte complex; Pt/C; electrocatalyst layer; Nafion; polymer electrolyte fuel cell.

1 緒 言

近年、内燃機関に代わるエネルギー源として、低環境負荷や発電効率の高さから燃料電池が次世代の電源として大きく注目されている。中でも固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) は、そのコンパクトかつ軽量の構造から、携帯機器用電源として期待を集めている¹⁾²⁾。

PEFC の心臓部は、プロトン伝導性を有する高分子膜と、白金系の触媒を使用した電極触媒層を有する膜-電極接合体 (membrane electrode assembly, MEA) であり、現在電極触媒層には白金担持カーボン (Pt/C) とプロトン伝導性のナフィオン樹脂とで構成された触媒層が主に使用さ

れている。Pt/C は、白金微粒子をカーボン担体上に分散させることで白金表面積を大きくできるため、高価な貴金属触媒の使用量を低減させることが可能となる。また、Pt/C とナフィオンの混合使用により、反応種 (水素ガス、酸素ガス、メタノール等)、電子、プロトンが同時に反応に関与できる三相界面の形成割合が増大した^{3)~5)}。

しかしながら、ナフィオンはテフロンに類似した主鎖が集まった疎水性領域と、イオン交換基を有する側鎖が集まった親水性領域から成る構造を持つため⁶⁾、Fig. 1 a に示すとおり、その疎水性領域に覆われてしまった白金微粒子は、三相界面を形成することができず反応に関与できない⁷⁾。そのため、電極触媒層の白金利用率は十分とはいえない。この改善策として、本論文では Fig. 1 b に示すような構成を提案する。すなわち Pt 微粒子よりも疎水性クラスタサイズの小さいプロトン伝導性高分子膜を採用し

¹ 長岡技術科学大学工学部: 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

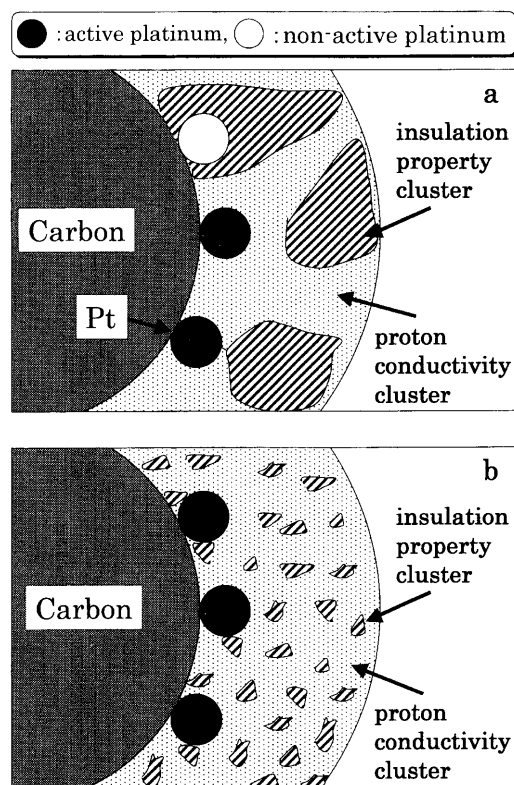


Fig. 1 Schematic illustrations of (a) a conventional Pt/C-Nafion-based electrode and (b) the proposed Pt/C-polyelectrolyte complex-based electrode for an efficient three-phase interface formation

Pt/Cに混合させることで、Pt微粒子はその疎水性クラスターに隠蔽されることなく、三相界面を形成できると考える。このような機能を持つ高分子材料として、ポリイオンコンプレックス膜(PEC)を採り上げる⁸⁾。しかし、一般にPECは強酸を含んだ溶媒にのみ溶解するため簡便に扱うことができない⁹⁾。触媒層を簡便に形成するためには、Pt/Cとプロトン伝導性高分子膜の溶液塗工が必要である。中性溶液からの溶液塗工が可能なPECとして、本研究室で開発したプレカーサー法を用いたPECを採用することができる¹⁰⁾。この方法によれば、ポリスチレンスルホン酸(PSS)水溶液とポリエチレンイミン水溶液から、Fig. 2に示すプロトン輸送性PEC膜を容易に形成することができる。製膜したPECは水に不溶で導電率が 9.0×10^{-2} S/cmあり、更に疎水性ユニットのサイズが非常に小さい。

本研究は、白金触媒利用率のより高い電極触媒層を作製することを目的としており、その方法としてPt/Cにナフィオン又はPECを混合させた電極触媒層を作製し、3電極式電気化学測定により、ナフィオン使用時とPEC使用時における白金利用率の解析・比較検討を行った。

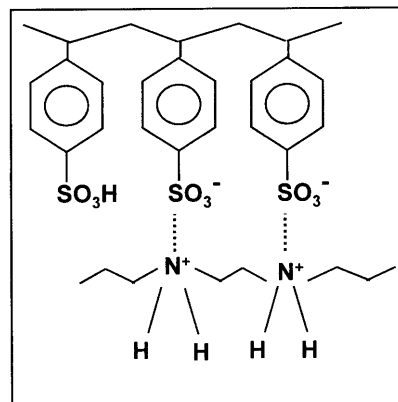


Fig. 2 Schematic structure of polyelectrolyte complex

2 実験方法

2.1 X線回折装置

実験に使用した白金粒子の粒径を得るために、Pt/C触媒のキャラクタリゼーションとして、粉末X線回折を行った。X線回折装置(X-ray diffractometer, XRD, ShimadzuXD-D1)を用い、X線源にCuK α 、発散スリット0.3°、X線入射角2°、管電流・管電圧はそれぞれ30 mA・40 kVにて解析を行った。

2.2 ポリイオンコンプレックス膜の作製

2.2.1 PSSNaのイオン交換 酸性ポリマーとして、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa、数平均分子量: 70000)を10 wt.%水溶液に調整し、イオン交換樹脂ビーズ(ムロマテテクノス製HCR-W2)を添加(重量比、PSSNa/イオン交換樹脂ビーズ=1/10)した。その液をホットスターラーにて約40℃、30分間かくはんした後、吸引濾過を行ってPSS水溶液を得た。

2.2.2 キャスト溶液 イオン交換により得られたPSS水溶液に、塩基性ポリマーとしてポリエチレンイミン(PEI、数平均分子量: 50000~100000)の10 wt.%水溶液を加え、モノマーユニット比(SS/EI)が2となるキャスト溶液を調製した。

2.2.3 触媒分散液 キャスト溶液とPt/C(20 wt.% Pt, Electrochem製)を任意の割合で混合し、アルコール水溶液(重量比、純水/メタノール/2-プロパノール=1/1/1)を加えた後、超音波洗浄器を用いて触媒微粒子を十分に分散させた。また、ナフィオン(5 wt.% Nafion, Du Pont製)を含んだ触媒分散液を作製する際、まず純水にてPt/Cを湿らせてからナフィオン溶液を加えた。その後、それぞれPEC(密度: 1.29 g/cm³)とナフィオン(密度: 2.1 g/cm³)を同体積量含んだPt/C分散液を作製

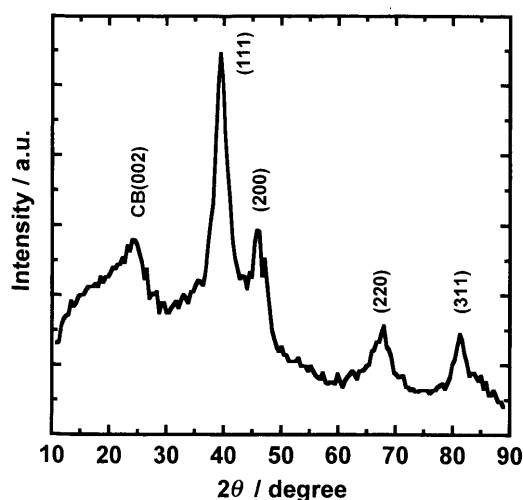


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Pt/C (20 wt.% Pt) powder

した。

2・3 電極の作製

直径 5 mm の円形金箔シートとリード線となる金線を、アセトンにて洗浄後、スポットウェルダを用いて溶接した。得られた金フラッグ電極（全表面積：0.40 cm²）を 3 M 硝酸に 1 昼夜浸漬し純水にて 3 回洗浄後、乾燥させ触媒分散液を塗布した。

金フラッグ電極上に触媒分散液を塗布する際、PEC・ナフィオン共にディップコート法を用いた。PEC を含んだ電極は自然乾燥後、0.5 M 硫酸により 1 分間の酸処理を行った。またナフィオンを含んだ電極は約 140℃ にて 30 分間真空乾燥後、酸処理を行った。

2・4 電気化学測定

測定は 3 電極式で行い、電位制御及び電流測定はポテンシオスタットを用いた。作用極に触媒層を塗布した金フラッグ電極を用い、参照電極には水銀・硫酸水銀電極、対極に白金線を使用した。電解液は、窒素にて 20 分以上バブリングを行い脱酸素した 0.5 M 硫酸を用い、大気圧・常温下にて測定を行った。

100 mV/s で 20 分間多重掃引した後、掃引速度を変化させ（2, 5, 10, 20, 50 mV/s）サイクリックボルタモグラムの測定した。得られたボルタモグラムから水素吸着波の電荷を計算し、白金表面積の算出に使用した。

3 結果と考察

3・1 Pt/C 触媒のキャラクタリゼーション

実験に使用した Pt/C の XRD 回折パターンを Fig. 3 に示す。2θ = 25° において現れたブロードなピークは、カ

ーボンブラックの六方晶構造の (002) 面に対応したものである。その他の XRD 回折パターンは、白金の面心立方格子（face centered cubic, f.c.c.）に起因する回折ピークであり、典型的な白金の回折パターンを示している¹¹⁾。高角度側からそれぞれ f.c.c の (111), (200), (220), (311) 面に対応している。(111) 面のピーク半値幅 $\beta_{1/2}$ を求め、以下に示す Scherrer の式 (1) より白金微粒子の粒径を算出した¹²⁾。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

K はシュラー定数 ($K = 0.9$)、 λ は CuK α 線波長、 $\beta_{1/2}$ は半値幅、 D_{hkl} は (hkl) に垂直な方向の結晶格子径である。XRD 回折パターンから得られた、実験に使用する白金微粒子の平均粒径は 6.74 nm である。この値は、後の白金利用率の計算に使用する。

3・2 電気化学特性

3・2・1 掃引速度依存性

乾燥後 Pt/C に対する高分子含有体積が同じになるように、PEC とナフィオンをそれぞれ含んだ触媒層塗工液から金フラッグ電極上に触媒層を形成し、サイクリックボルタモグラムの測定を行った。Pt/C-PEC 電極のボルタモグラムを Fig. 4 a に、Pt/C-ナフィオン電極のボルタモグラムを Fig. 4 b にそれぞれ示す。どちらも掃引速度 2 mV/s の結果である。Pt/C-PEC 及び Pt/C-ナフィオン電極の両者において、白金電極の示す典型的なボルタモグラムに近い形状が観測される¹³⁾。このボルタモグラムの斜線部面積から、水素吸着波の電荷 (Q_{ads})¹⁴⁾¹⁵⁾ 及び水素脱着波の電荷 (Q_{des}) を求め、その平均値 (Q) と式 (2) より白金表面積 (S_{Pt}) を算出した。

$$S_{Pt}(\text{cm}^2) = \frac{Q(\text{C})}{210 \times 10^{-6} (\text{C}/\text{cm}^2)} \quad (2)$$

電極触媒中の有効な S_{Pt} を正確に求めるため、掃引速度依存性について行った実験結果を Fig. 5 に示す。PEC, ナフィオンの両者において、掃引速度が遅くなるにつれて S_{Pt} が増大する傾向が見られた。また 5 mV/s 以下の掃引速度では、 S_{Pt} はほぼ一定であった。掃引速度を変化させてもボルタモグラムに変化がない場合、電極反応速度に対し膜中のプロトン拡散速度が十分であると言える。つまりこの掃引速度依存性が観測できる領域は、膜中でのプロトン拡散が影響しているものと考察される。掃引速度が遅い場合、プロトンが膜中の反応場である白金微粒子に到達する時間が十分にあるが、掃引速度が速い場合は、膜中のプロトン拡散移動が追いつかず白金微粒子まで到達できない

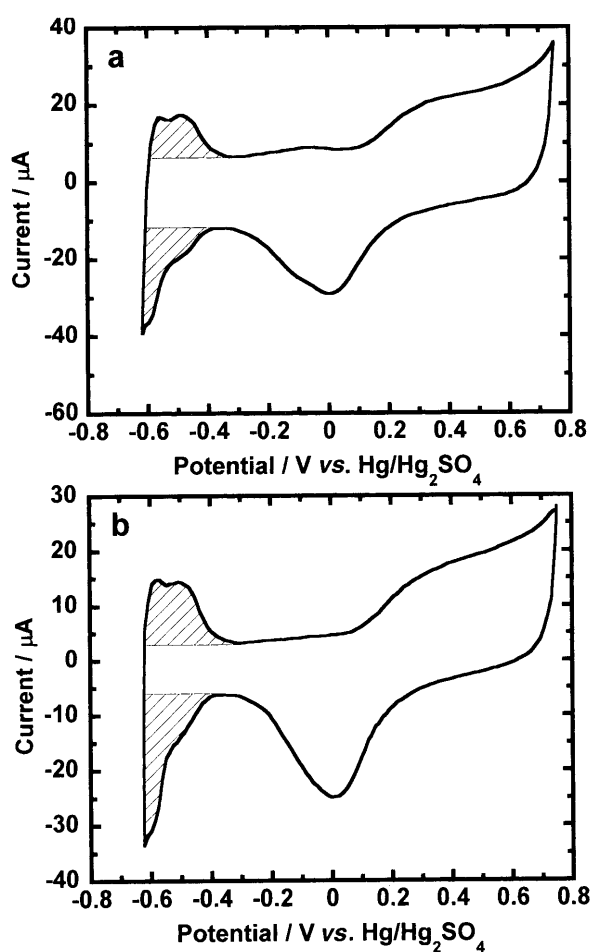


Fig. 4 Cyclic voltammograms at (a) Pt/C-polyelectrolyte complex/Au flag electrode. (b) Pt/C-Nafion/Au flag electrode in 0.5 M H_2SO_4

Scan rate: 2 mV/s

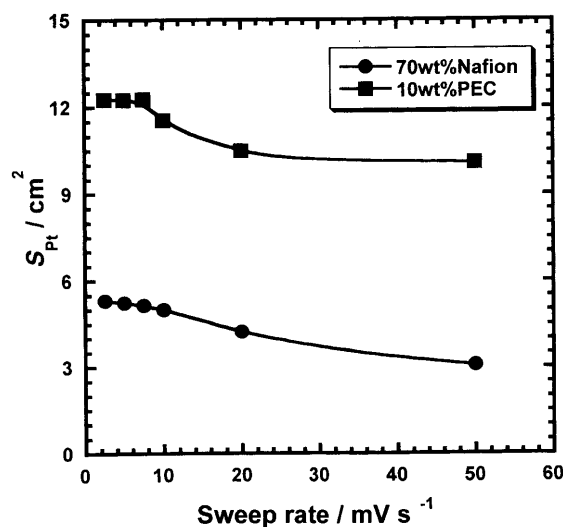


Fig. 5 Pt surface area dependence on potential sweep rate

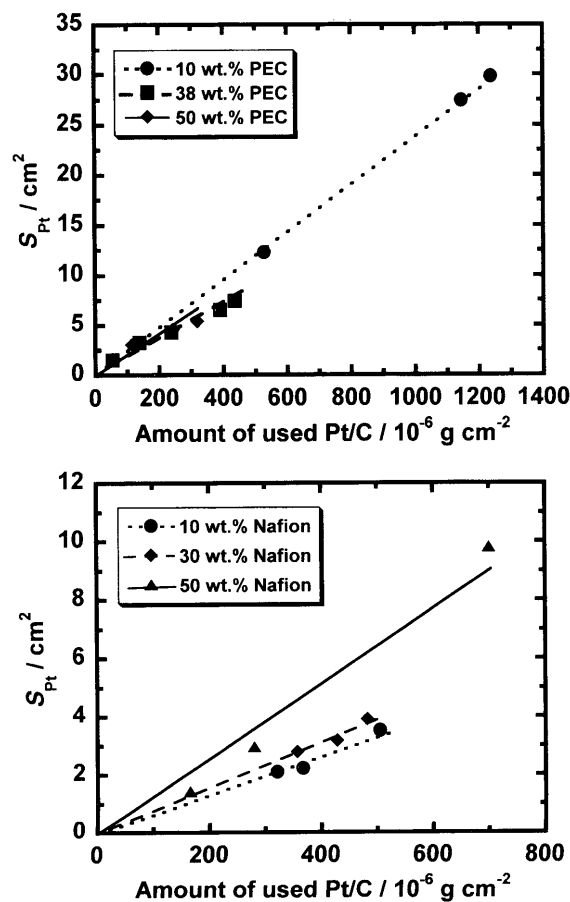


Fig. 6 Amount of deposited Pt/C vs. Pt surface area
Proton conductive polymer is a: PEC; b: Nafion

ものと推測される。これらを考慮し、以後の実験においてプロトン拡散の影響を最小限に抑えた状態で S_{Pt} を求めるため、掃引速度を 2 mV/s と定めた。

3・2・2 触媒とポリマーの比率の検討 触媒分散液中の触媒とポリマーの比率を調整し、Pt/C-PEC 電極と Pt/C-ナフィオン電極をそれぞれ作製した。また触媒層中のポリマーの比率は式(3)のように定義した。

$$\text{Polymer ratio (wt.\%)} = \frac{\text{Polymer mass (g)}}{\text{Polymer mass (g)} + \text{Pt/C(g)}} \times 100 \quad (3)$$

作製したそれぞれの作用極を使用し、3・2・1と同様にサイクリックボルタンメトリー測定を行った。得られたボルタモグラムから算出した S_{Pt} と Pt/C 量の関係を Fig. 6 に示す。Pt/C-PEC 電極の結果を Fig. 6 a に、Pt/C-ナフィオン電極の結果を Fig. 6 b にそれぞれ示す。PEC、ナフィオン両者において、いずれの場合もほぼ原点を通過する直線関係が得られる。もしも得られた結果が直線ではなく、ある Pt/C 量を境に S_{Pt} が一定になったとすれば、それは

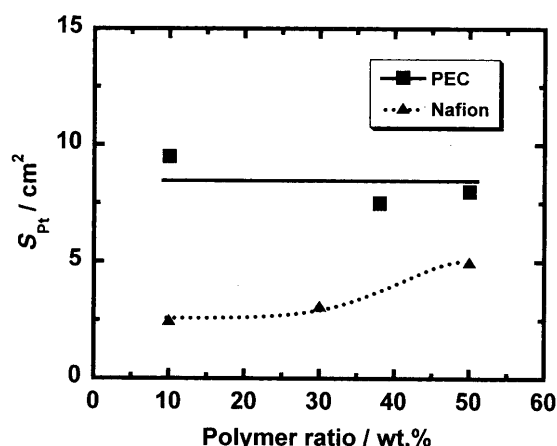


Fig. 7 Pt surface area dependence on polymer ratio

反応に関与できない白金触媒が存在することを意味する。しかし, Fig. 6 で直線関係が得られた結果は, 堆積した Pt/C 量に比例して反応場である S_{Pt} が増加したことを示し, 白金触媒層膜厚による隠蔽効果がないことを示している。

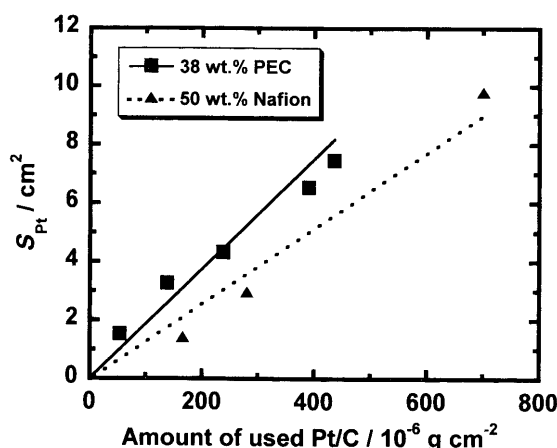
Fig. 6 において, Pt/C 堆積量が $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときの, ポリマー比率と S_{Pt} の関係を Fig. 7 に示す。PEC はポリマーの比率に影響されることなく, S_{Pt} がほぼ一定となった。この結果は, 膜内部で三相界面が常に一定量形成されていることを示している。一方, ナフィオンはポリマーの比率が高くなるにつれ S_{Pt} が増加する傾向が見られた。これはナフィオン含有量の増加に伴い, 膜内部に三相界面が多く形成された結果と考えられる³⁾。しかし, ナフィオンはポリマーが一定比率を超えると, その活性が低下することが報告されている³⁾。すなわち, Pt/C とポリマーの比率に最適値が存在することから, 三相界面の形成状態がポリマー比率により変化し, 触媒利用率に大きく影響を与えていると言える。

3・2・3 PEC とナフィオン使用時の白金表面積比較

Fig. 6 から, PEC (38 wt.%) と同体積のナフィオン使用量 (50 wt.%) 時の結果を比較するため, 各々の Pt/C 塗工量に対する S_{Pt} の関係を Fig. 8 に示す。一方, 白金の利用率の計算式を式 (4) に示す。

$$\text{白金利用率 (\%)} = \frac{S_{Pt} (\text{cm}^2)}{\text{見掛けの白金表面積の合計} (\text{cm}^2)} \times 100 \quad (4)$$

この式より両者の白金利用率を計算すると, PEC は 22.5%, ナフィオンは 15.0% である。ナフィオン使用時と比較して PEC 使用時は約 1.5 倍に白金表面積の増加が見られる。これは Pt/C-PEC 電極触媒層中では Fig. 1 に

Fig. 8 Amount of deposited Pt/C vs. Pt surface area
Used polymer: 38 wt.% PEC and 50 wt.% Nafion

示すように, 疎水性領域にて完全に隠蔽されてしまう白金微粒子が少ないものと推測される。つまり PEC の持つ疎水性領域は, ナフィオンのそれに比べ小さいと考えられる。

4 ま と め

Pt/C に疎水性クラスターサイズがナフィオンよりも小さいと考えられる PEC をプロトン伝導性高分子膜として採用することで, 燃料電池用電極触媒層中の白金利用率の向上を検討した。PEC を Pt/C 微粒子と混合させて電極触媒層を作製し, 電気化学測定により従来タイプのナフィオンと比較検討を行った。その結果, PEC と同体積量のナフィオンを電極触媒に使用した場合, PEC はナフィオンと比較して約 1.5 倍の白金表面積が増加することを見出した。

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (B)(2) (No. 16350098), 新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池要素技術等のプロジェクト」の助成を得て行われた。

文 献

- 1) H. P. Dhar: *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 237 (1993).
- 2) M. Jacoby: *Chem. Eng. News* (June, 1999).
- 3) E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi: *Electrochim. Acta*, **46**, 799 (2001).
- 4) A. Havranek, K. Klafki, K. Wippermann: Abstract of the 199th ESS Meeting, 87, Washington, March, 25-29 (2001).
- 5) R. C. Alkire, H. Gerisher, D. M. Kolb, C. W. Tobias: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Vol. 5, p. 231 (1997), (Wiley, New York).
- 6) Z. Ogumi, T. Kuroe, Z. Takehara: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2601 (1985).
- 7) 人見周二, 安田秀雄, 山地正矩: 第 40 回電池討論

- 会講演要旨集, p. 167 (1999).
- 8) H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Polyelectrolyte Complexes", p. 720 (1988), (Wiley-Interscience, New York).
- 9) H. Akahoshi, S. Toshima, K. Itaya: *J. Phys. Chem.*, **85**, 818 (1981).
- 10) 鎌田雅也, 梅田 実, 山田明文, 内田 勇: 表面技術, **54**, 198 (2003).
- 11) T. M. Kahmer, W. F. McClune, S. N. Kabekkodu, H. E. Clark: "Powder Diffraction File Alphabetical Indexes Inorganic Phases", p. 976 (1998).
- 12) 仁田勇監修: "X線結晶学" (上), (下), (1961), (丸善).
- 13) 古屋長一: "新編 電気化学測定法", 電気化学会編, p. 1 (1998), (電気化学会).
- 14) M. Watanabe, K. Makita, H. Usami, A. Motoo: *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 195 (1986).
- 15) A. J. Bard, L. R. Faulkner: "Electrochemical Methods", 2nd Ed., p. 166 (2001), (Wiley, New York).

要 旨

固体高分子形燃料電池用電極触媒層は、白金担持カーボン (Pt/C) とプロトン伝導性高分子の混合使用により三相界面を形成している。プロトン伝導膜としてナフィオンを使用した場合、ナフィオンの疎水性クラスターに覆われた白金微粒子は、三相界面を形成せず反応に関与できないため、電極触媒中の白金利用率は十分に高くはない。そこで、ナフィオンに代わるプロトン伝導膜として、ポリイオンコンプレックス膜 (PEC) を採用し Pt/C に混合させた。PEC は疎水性クラスターサイズが小さく白金微粒子を隠蔽しにくい^{べい}ため、白金の利用率がナフィオンよりも高くなると考えられる。本研究では金基盤電極上に Pt/C と PEC を混合させた電極触媒層を作製し、3 電極式電気化学測定により、Pt/C とナフィオンを用いた場合に対する白金利用率の比較検討を行った。その結果、ナフィオンと同体積の PEC を混合した電極では、ナフィオン混合時と比較して約 1.5 倍に白金表面積が増加することを見いだした。