

ナノ粒子担体作製技術に関する研究

電子技術課 坂井雄一、角田龍則*

1. 緒言

近年、貴金属ナノ粒子材料を中心にさまざまな種類のナノマテリアルが開発されており、酸化物についてもナノ粒子が開発されている。酸化物材料は、機能的電子材料としての側面もあり、貴金属ナノ材料とは異なった応用展開が期待できる。たとえば、酸化物ナノ粒子へ金属ナノ粒子を担持することで、従来の酸化物粉末よりも表面積の大きな触媒担体を得ることができ、ガスセンサや燃料電池用の触媒としての応用が期待できる。今回、酸化物ナノ粒子へのナノ微粒子の担持と燃料電池用触媒としての応用について検討した。

2. 実験方法

酸化物微粒子として平均粒子径が30nmの市販のITO微粒子 (NanoTek[®]、シーアイ化成) を用いた。Ptレジネート溶液もしくはPtコロイド液への含浸法で酸化物微粒子へのPtナノ粒子の担持を試みた。Ptレジネート溶液は、市販のPtレジネート粉末を溶剤に溶解させた液を使用し、酸化物微粒子を含浸させ、170℃で乾燥したのち、300℃で焼成した。Ptコロイド液は塩化白金酸を出発原料として調整、酸化物微粒子を含浸させたのち、ろ過、洗浄を行い、130℃で乾燥した。作製した担体はTEM観察およびXRD、EPMA、XPSによる分析を行った。XPSはC1sによるキャリブレーションを行った。

作製した担体を溶媒に分散したのち、カーボンペーパーに塗布、乾燥することで、燃料電池用の触媒つきのガス拡散層とした。比較試料として、市販のPt担持カーボン粉末(C-Pt)とNafion[®]溶液、溶剤、水からペーストを調整し、カーボンペーパーに塗布、乾燥することで、触媒つきのガス拡散層を作製した。Pt量はいずれも0.6mg/cm²とし、作製した試料は、市販の固体高分子形燃料電池の簡易セルのカソードに組み込み、電気特性を測定した。

3. 実験結果

仕込み組成でPt量20wt%として作製した粉末試料についてEPMAによりPt量を評価したところ、レジネート溶液、コロイド液から作製した試料について、それぞれ、18.6、19.8wt%であった。図1(a)にレジネート溶液、図1(b)にコロイド液を用いて作製したPt担持酸化物微粒子のTEM像を示す。レジネート溶液から作製した試料は、数から10nm程度のPtの微粒子が20-40nm程度の酸化物微粒子周辺に凝集した構造となった。Pt微粒子が担持されている酸化物微粒子と担持されていない酸化物微粒子が混在していた。一方でコロ

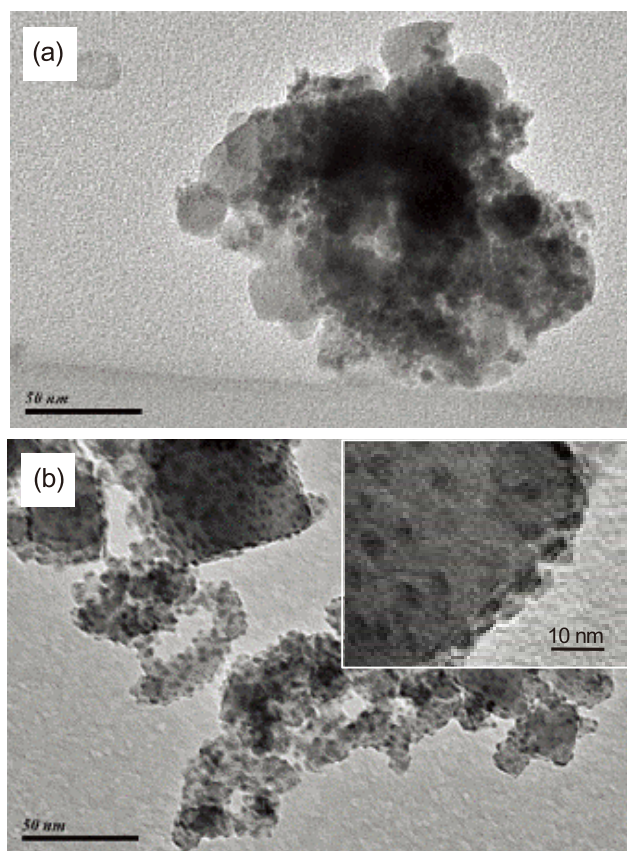


Fig. 1 TEM images of Pt loaded oxides prepared using (a) organo-metallic solution (OM) and (b) colloidal Pt.

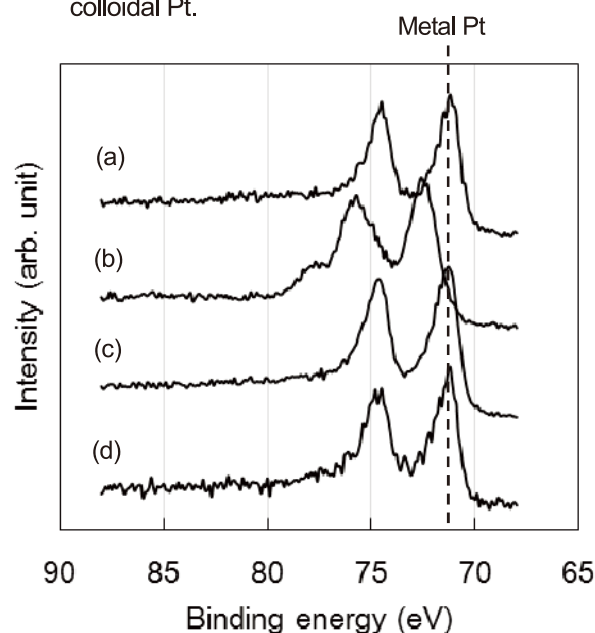


Fig. 2 XPS narrow spectra for Pt 4f orbit of Pt loaded oxides prepared using (a) OM, (b) colloidal Pt and (c) colloidal Pt with reduction treatment and (d) conventional C-Pt powder.

*現 商工企画課

イド液から作製した試料は、5-6nm 程度の Pt 微粒子がいずれの酸化物微粒子にも均一に分散担持された構造となった。作製した Pt 担持酸化物について XPS 測定を行った。図 2(a) はレジネート液から作製した Pt 担持酸化物、(b)はコロイド液から作製した Pt 担持酸化物、(c)はコロイド液から作製した Pt 担持酸化物を還元処理した粒子、(d)は市販の Pt 担持カーボン触媒について Pt4f 軌道のナロースペクトルを測定した結果を示す。レジネート液から作製した試料や市販の Pt 触媒はバルクの金属 Pt と同じ位置にピークが見られたが、コロイド液から作製した試料は数 eV 高エネルギー側にシフトした。Pt ナノ粒子では粒径が 5nm より小さくなると、電子構造の変化から高エネルギー側にピークがシフトすることが知られているが、¹⁾今回作製した Pt 粒子は TEM 観察より、5-6nm 程度であることから Pt 粒子の微細化の影響ではなく、酸素等との結合によるシフトと考えられた。そこで、水素雰囲気下で熱処理を行ったところ、図 2(c)に見られるとおり、金属 Pt の位置へとピーク位置がシフトした。得られた担体を TEM 観察したところ、Pt の粒子径は図 1(b)とほぼ同じであった。

作製した担体を固体高分子形燃料電池の簡易セルに組み込み、酸素ガス、水素ガスを流し、40℃で電気特性を測定した。表 1 に開放電圧(OCP)を示す。試作した担体を用いたセルの開放電圧は一般的な Pt 担持カーボンよりも小さな値となった。これは、作製した担体は酸化物ベースであり、導電率がカーボンよりも小さく、電圧降下が発生したためと考えられる。コロイド液から作製した担体を還元することで開放電圧は増加していることから、Pt や担体の還元が抵抗値の低下に有効であるものと考えられた。IV 測定の結果を図 3 に

示す。コロイド液から作製した試料は Pt 触媒を担持した酸化物、レジネート液から作製した担体、いずれも、カーボンなしで燃料電池として動作することが確認されたが、標準的な Pt を担持したカーボンほどの特性は得られなかった。担持する酸化物の種類、導電助剤などを検討することでさらに特性が向上するものと期待される。

Table I Open circuit potential (OCP) of prepared cell.

Sample	OM	Colloid	Reduced	C-Pt
OCP (V)	0.83	0.64	0.82	0.94

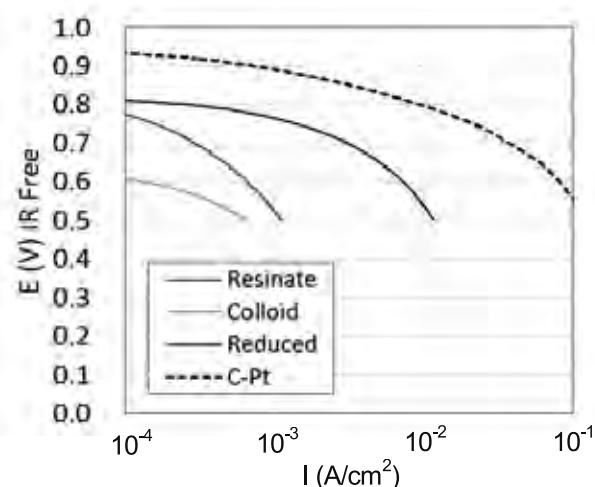


Fig. 3 Polarization curves of prepared cell.

参考文献

- 1) Y. Takasu *et al.*: *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 2595.

キーワード：ナノ粒子、触媒、燃料電池

Preparation of Nanoparticles-loaded Oxides

Toyama Industrial Technology Center; Yuichi SAKAI and Tatsunori KAKUDA

Nanoparticles-loaded oxides can be applied to catalysts of gas sensors or polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In this study, Pt nanoparticles-loaded nano-sized oxides were prepared. And then, the prepared oxides were applied to cathode catalysts of PEFCs. Pt organo-metallic (OM) solution or colloidal Pt solution were used as impregnation solution for oxides. Particle size of loaded Pt particles prepared using Pt OM solution was approximately 10nm. The prepared Pt particles using Pt OM solution were aggregated. Particle size of the loaded Pt particles prepared using colloidal Pt solution was approximately 5 nm. The dispersion of the loaded Pt particles was uniform. Binding energy obtained from Pt 4f XPS spectrum of loaded Pt onto oxides prepared using colloidal Pt solution was higher than that of metal Pt. The binding energy became equal to that of metal Pt by reduction treatment. Prepared Pt nanoparticles-loaded oxides were applied to cathode catalysts of PEFCs. It was confirmed that the prepared Pt nanoparticles-loaded oxides act as catalysts of PEFCs by measuring polarization curves. Output power of the PEFCs using prepared oxides were lower than that of the PEFCs using conventional C-Pt catalysts.