

白金微粒子担持カーボンナノウォールの耐久性能および劣化機構の解明

Elucidation of durability and degradation mechanism of Pt nanoparticles-supported carbon nanowalls

○今井 駿¹、近藤 博基¹、石川 健治¹、平松 美根男²、関根 誠¹、堀 勝¹

(1. 名大院工、2. 名城大理工)

○Imai Shun¹, Hiroki Kondo¹, Kenji Ishikawa¹, Mineo Hiramatsu², Makoto Sekine¹, Masaru Hori¹

(1.Nagoya Univ., 2.Meijo Univ.)

E-mail: imai.shiyun@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに：固体高分子形燃料電池（PEFC）は車載用電源として、二酸化炭素排出量の低減に寄与することが期待されている。一般的な PEFC の電極触媒層には、カーボン材料の一種であるカーボンブラック（CB）と白金（Pt）微粒子との複合材料が利用されているが、ネットワーク構造の複雑さに起因する触媒利用効率の低さや、発電に伴う性能劣化、Pt 触媒の値段の高さなどの問題が、PEFC の実用化を妨げている。近年、CB に比べて化学的に強靱な素材であるカーボンナノチューブやナノグラフェンなどのカーボンナノ材料を、PEFC 用の触媒電極担体へ応用することが検討されている^[1]。これに対して我々は、比表面積が大きく、化学的、物理的に強固な構造を有するカーボンナノウォール（CNWs）に着目し、超臨界流体有機金属化学堆積（SCF-MOCVD）法を用いることで、CNWs の表面全体に 10^{13} cm^{-2} 以上の高密度な Pt ナノ微粒子を担持することに成功している^[2]。また、同材料が 10000 サイクル以上の高電位サイクル試験でも劣化しない、高い耐久性を有することを見出している。今回、Pt ナノ微粒子を担持した CNWs の PEFC 電極触媒担持体としての耐久性能と劣化機構について、更に詳しく解析したので報告する。

2. 実験内容：ラジカル注入型プラズマ化学気相堆積（RI-PECVD）装置を用い、 CH_4/H_2 プラズマによって Ti 基板上に CNWs を成長し、SCF-MOCVD 装置を用いて Pt ナノ微粒子を CNWs 表面に高密度に担持した。その後、三電極式の電極を用いた高電位サイクル試験によって各サイクル数における Pt 表面積を評価し、Pt を担持した CNWs の耐久性能の評価を行った。

3. 結果と考察：Fig. 1 は、高電位サイクル試験を行ったときの CNWs 表面の Pt 表面積の変化を示した図である。12000 サイクルまで Pt 表面積は減少することがないが、13000 サイクルで Pt 表面積が急激に減少していることを確認した。Fig.2 はサイクル開始前と 15000 サイクル後の CNWs 表面の TEM 像である。サイクル開始前の Pt 微粒子粒径が 1 nm から 2 nm であるのに対し、15000 サイクル後の Pt 微粒子粒径は 2 nm から 8.5 nm となっており、粒径が増大していることを確認した。発表では、Pt を担持した CNWs の劣化過程や、CNWs の結晶性との相関についても考察する。

[1] T. Matsumoto, *et al.* Chem. Commun. 7 (2004) 840. [2] M. Hiramatsu, M Hori J. Nanosci. Nanotechnol. 10 (2010) 4023.

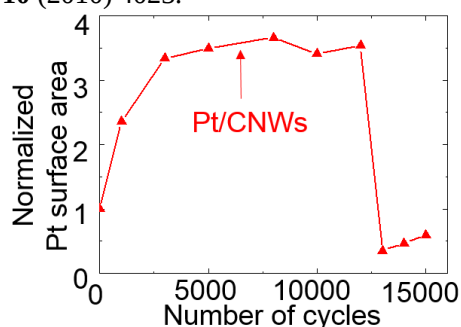


Fig. 1 Normalized Pt surface area supported on CNWs.

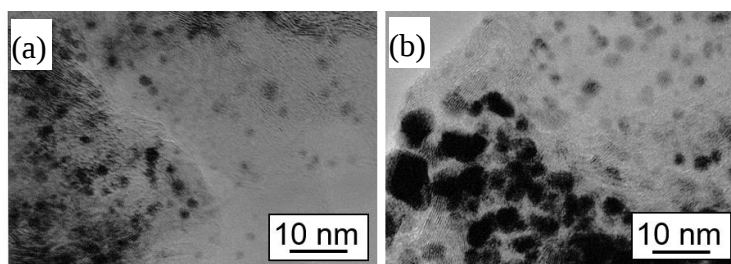


Fig. 2 TEM images of CNWs with Pt nanoparticles supported (a) before starting cycles and (b) after 15000 cycles.