

沈殿重合によるポリイミド微粒子の合成と燃料電池触媒への展開

難波江裕太¹, 永田信輔¹, 早川晃鏡¹, 丹羽秀治², 原田慈久², 尾嶋正治²,
磯田綾乃³, 松永温³, 田中和久³, 青木努³

(¹東京工業大学, ²東京大学, ³東芝燃料電池システム株式会社)

無水ピロメリット酸と 1,3,5-トリス (4-アミノフェニル)ベンゼンを, 適切な分散剤の存在下で沈殿重合法に供することにより, 粒径が 60 nm 程度のポリイミドの合成に成功した. これを多段熱処理法に供したところ, 微粒子の形状を維持したまま炭素化することができた. この試料を固体高分子形燃料電池のカソード触媒として用いたところ, 1.0 A cm⁻²の電流密度で 0.45 V の電池電圧 (80 °C, カソードガス: Air 0.2 MPa) を観測した.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池の実用化において, 電極触媒に用いられている白金のコスト, および希少性が, 本格普及の妨げになっており, 白金使用量の大幅低減を可能とする触媒が, 切望されている. 我々の研究グループはポリイミドの微粒子を前駆体とした, カーボン系カソード触媒の開発に注力している^{1,2)}.

本研究では, 無水ピロメリット酸(PMDA)と 1,3,5-トリス (4-アミノフェニル)ベンゼン(TAPB)を, 適切な分散剤の存在下で沈殿重合法に供することにより, 粒径が 100 nm を下回るポリイミドの合成を試みた. さらにこれを多段熱処理法³⁾に供し, 固体高分子形燃料電池(PEFC)の非白金触媒として評価した.

2. 実験

ポリイミドの微粒子は Fig. 1 に示すルートで合成した. 鉄錯体は, 鉄重量がポリイミドに対して 2 wt% となるように添加した. PMDA と (4-アミノフェニル)エーテル(ODA) をアセトン中で沈殿重合し, これを熱処理することによりポリイミド微粒子を得た. またさらなる微粒子化を指向して, ODA を TAPB に置き換え, さらに適切な分散剤の存在下で沈殿重合を施した⁴⁾.

上記のようにして得たポリイミド微粒子を, 多段熱処理法³⁾で炭素化した. まず窒素気流下 600 °C で熱処理し, 一段処理とした. これを酸洗浄後にアンモニア雰囲気下 800 °C で熱処理し, 再度酸処理を行った後に, アンモニア雰囲気下 1000 °C で熱処理をした.

得られた試料の組成は CHN 元素分析(Perkin Elmer 2400-II), および電子線プローブマイクロアナライザ (JEOL JXA-8100) によって決定した. 形状については, 走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi S5500)によって観察した. 比表面積と細孔容積は窒素吸着 (Bel Japan Belsorp-mini II)によって測定した. N 種の状態は X 線光電子分光(XPS, JEOL JPS-9010MC)によって解析した. Fe 種の状態は, Spring-8 で測定した X 線吸収端近傍構造(XANES, Proposal Nos. 2012A1823, 2012B1947, 2014B1659)によって解析した.

作製した試料をカソード触媒として用いて膜電極接合体(MEA)を作製し, 単セル試験を行った. アノード触媒には PtRu/C 触媒, 電解質膜には Nafion NR211 を用いた. アノードに 80 °C 加湿の水素 (全圧 0.2 MPa), カソードに 80 °C 加湿の酸素もしくは空気 (全圧 0.2 MPa) を供給し, 80 °C で測定を行った.

3. 結果と考察

Fig. 1 に、作製したポリイミド微粒子の炭素化前後の FE-SEM 写真を示した。PMDA と ODA から得たポリイミド微粒子の粒子径は、約 100 nm であった。これに対し、PMDA と TAPB から分散剤を添加して作製したポリイミド微粒子は、約 60 nm の粒子径を示した。これらのポリイミドに多段熱処理を施したところ、微粒子の形状を維持したまま炭素化することに成功した。得られた炭素化物の元素分析、および窒素吸着の結果を Table 1 に示した。類似した組成、細孔構造で、粒子径がことなる触媒粉末が得られたことが明らかとなった。Fig. 2 に XPS と XANES の測定結果を示した。N 種はピリジン型窒素(398.5 eV)やグラファイト型窒素(401.2 eV)など、複数の窒素種が存在していることが明らかとなった⁵⁾。Fe 種は、大部分が金属鉄やカーバイドなどクラスター化した化学種として帰属されたが、一部窒素が配位した FeN_x 構造として帰属された。

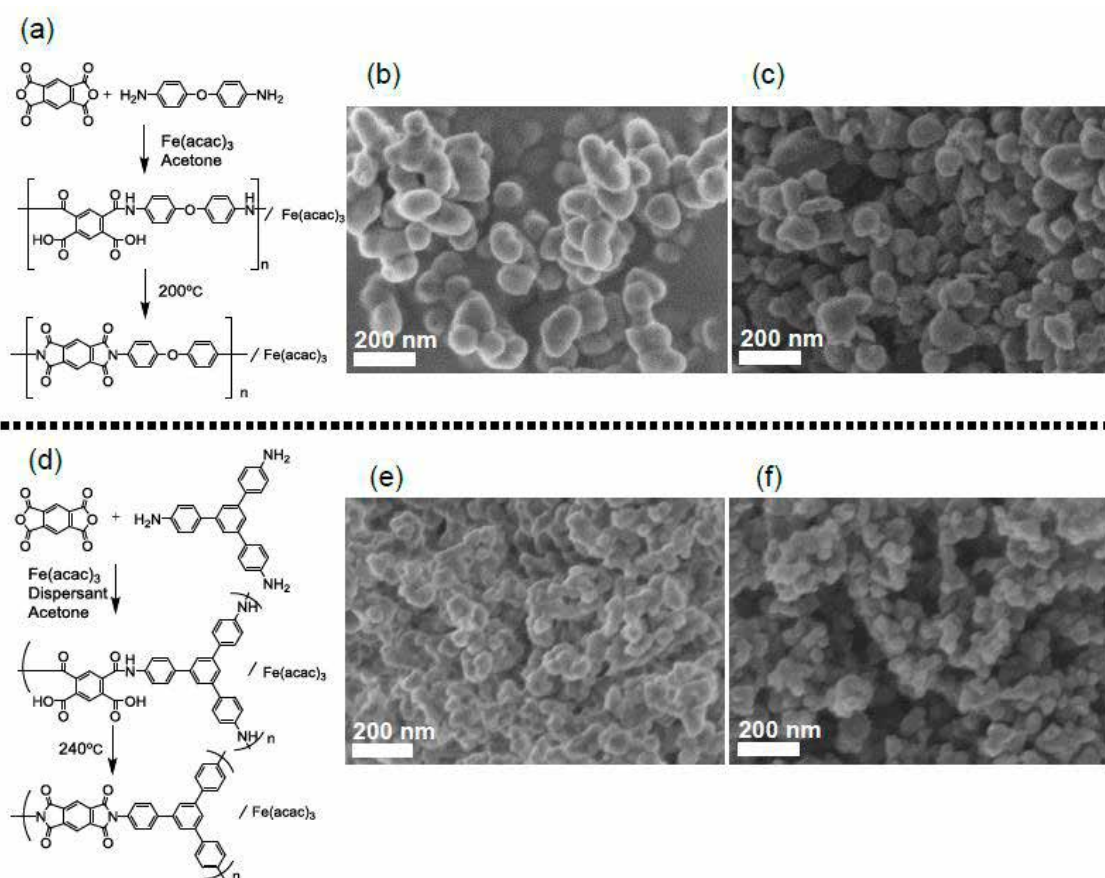


Figure 1. (a) Synthetic route for the polyimide and FE-SEM images of the polyimide particles (b) before and (c) after carbonization to produce Fe/PI(100)-1000-III-NH₃. (d) Synthetic route for the polyimide and FE-SEM images of the polyimide particles (e) before and (f) after carbonization to produce Fe/PI(60)-1000-III-NH₃.

Table 1. Elemental composition and specific surface area of the polyimide derived catalysts

Sample name	Elemental analysis (wt%)			EPMA (wt%)	Specific surface area (m ² /g)		Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)
	C	H	N	Fe	A _{BET}	A _{meso}	
Fe/PI(100)-1000-III-NH ₃	84.0	1.2	2.6	1.1	1200	202	1.18
Fe/PI(60)-1000-III-NH ₃	91.3	trace	3.0	1.5	1217	233	1.34

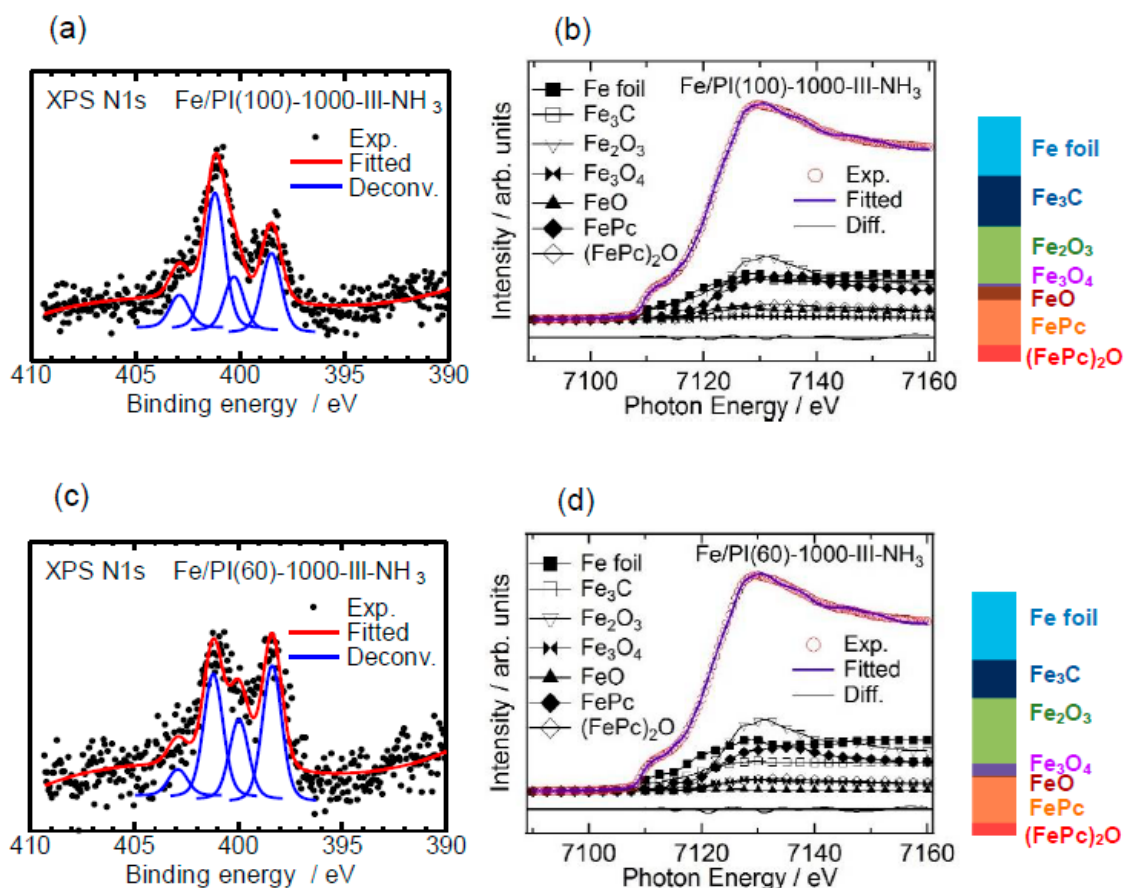


Figure 2. (a) N 1s XPS spectrum with deconvoluted curves and (b) Fe K-edge XANES spectrum with reference spectra weighted by their contribution to Fe/PI(100)-1000-III-NH₃. (c) N 1s XPS and (d) Fe K-edge XANES spectra for Fe/PI(60)-1000-III-NH₃. The bar graphs on the right provide visual representations of the relative compositions.

Fig. 3 に作製した触媒を用いて行った単セル試験の結果を示す。純酸素を導入した 1-V 測定では、1 A cm⁻² の電流密度において、約 0.6 V の電池電圧を示した。空気を導入した測定では、同条件で 0.32 V (100 nm) と 0.46 V (60 nm) の電池電圧が観測され、粒子径が小さい触媒のほうが、高い出力を示すことが明らかとなった。これは微粒子化によって触媒層中の酸素分子の輸送が改善されたためであると考えられる。この空気での測定結果は、既報⁶⁾に比べて優れており、本触媒が極めて高活性であることを示している。Fig. 4 に耐久性試験の結果を示す。確かに出力が徐々に低下するが、600 h 以上の連続運転を実証した。また、粒子径が小さい触媒の方が、若干優れた耐久性を示した。これはカソード触媒層中での過酸化水素の副生が、微粒子化によって抑制されたためであると考えられる。

4. 結論

PMDA と TAPB を前駆体として、粒子径が 60 nm 程度のカーボン径カソード触媒を作製することに成功し、この触媒は PEFC の単セル試験において極めて高い性能を示した。

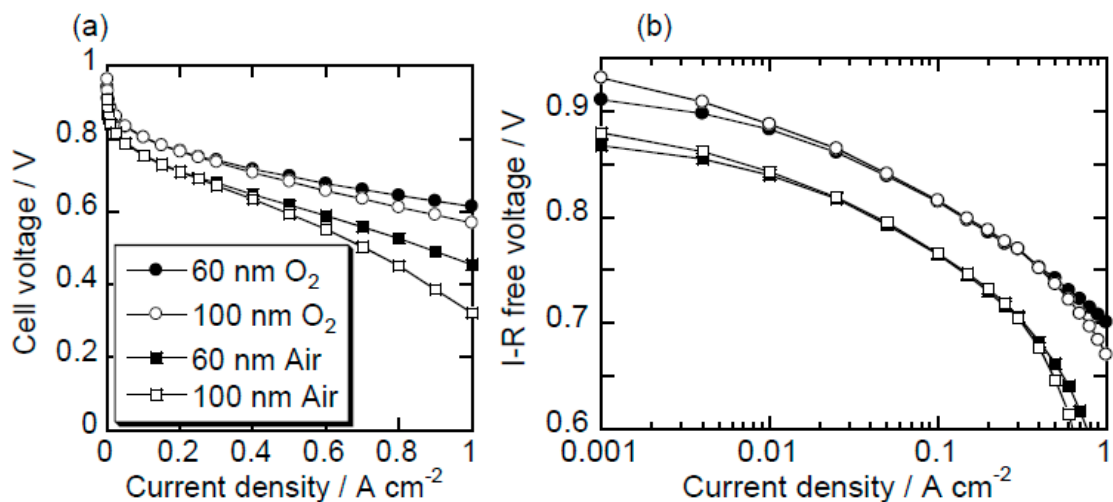


Figure 3. (a) I - V performance curves under 0.2 MPa air atmosphere and (b) Tafel plots of the I - V curves with the Fe/PI(100)-1000-III-NH₃ and Fe/PI(60)-1000-III-NH₃ cathode catalysts. Anode: PtRu/C catalyst with 0.4 mg-PtRu cm⁻² loading, humidified H₂ at 80 °C. Cathode: 4 mg cm⁻² catalyst loading, pure or balanced O₂ (humidified) at 80 °C. Electrolyte: Nafion NR211. T : = 80 °C.

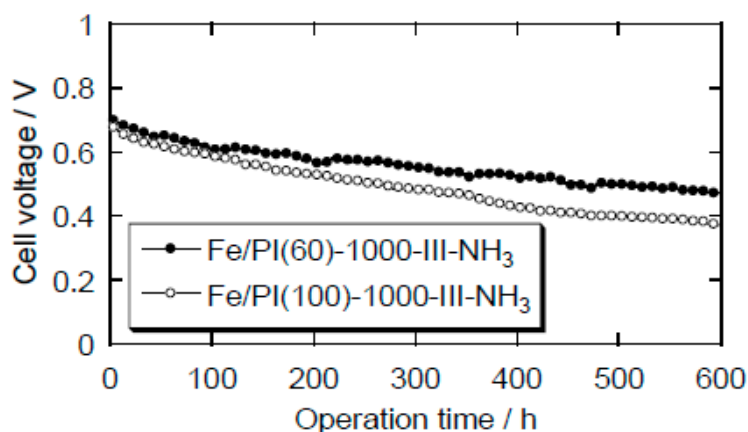


Figure 4. Cell voltage stability curves at 0.2 A cm⁻² with air as the cathode gas. The conditions were the same as those detailed in Fig. 3.

参考文献

- 1) M. Chokai, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M. Kakimoto, S. Miyata, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24, 241 (2011).
- 2) Y. Nabae, Y. Kuang, M. Chokai, T. Ichihara, A. Isoda, T. Hayakawa, T. Aoki, *J. Mater. Chem. A.*, 2, 11561 (2014).
- 3) Y. Nabae, M. Sonoda, C. Yamauchi., Y. Hosaka, A. Isoda, T. Aoki, *Catal. Sci. Technol.*, 4, 1400 (2014).
- 4) Y. Nabae et al., *Sci. Rep.*, 6, 23276 (2016).
- 5) E. Raymundo-Pinero et al., *Carbon*, 40, 597 (2002).
- 6) J. Shui, C. Chen, L. Grabstanowicz, D. Zhao, and D.-J. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 112, 10629 (2015).

謝辞：本研究は NEDO の委託を受けて実施した。