平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「金属担持触媒製造のための新しいめっき技術

および担持触媒ペースト」

研究開発成果等報告書

平成25年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社 キャンパスクリエイト

第1章	研究開発の概要1
1 - 1	研究開発の背景・研究目的及び目標1
1 - 2	研究体制 3
1 - 2	2-1 研究組織(全体)
1 - 2	2-2 管理体制3
1 - 2	2-3 管理員及び研究員4
1 - 2	2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名5
1 - 2	2-5 他からの指導・協力者6
1 - 3	成果概要
1 - 4	当該研究開発の連絡窓口8
第2章	本論
[1]	マイクロ波液中プラズマ装置の改良9
[1-1]	電極の改良及び材料の自動供給方法の開発9
[1-2]	マイクロ波電源の最適化9
[2]	最適な生成条件の探査11
[2-1]	塩化白金酸より生成した白金担持カーボン(化合物イオン還元法)11
[2-2]	白金電極より生成した白金担持カーボン12
[3]	市場動向と川下企業との折衝、協力企業へのサンプル配布及び評価14
[4]	実証試験および企業化14
第3章	総括
公開特詞	午
参考及(	び引用文献

#### 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究開発は、燃料電池電極に使用される金属担持触媒において、白金等希少金属の 使用量削減のためのめっき技術の改良及び向上並びに当該白金等希少金属に代替する材 料によるめっき技術の開発を目的とする。マイクロ波液中プラズマを用いためっき法に よる金属担持触媒製造の実用化に向けてプロセス、マイクロ波液中プラズマ装置の開発 課題について、以下のように解決を図る。

高い触媒活性を得るため、2nmクラスの白金粒子で粒度分布 10%以下、担持率(カーボン上)50w%以上のカーボン担持触媒を作り、従来品と同等又はそれ以上の変換効率を得る。白金代替又は白金合金の触媒作用を持つ金属触媒を製作する。これらの試作した試料の担持触媒としての性能評価を行うとともに、川下企業等にサンプルを提供して評価を受ける。

実験機に対し、10 倍の生産能力(100g/h)を持つプロトタイプ機を開発する。これにより、金属担持触媒の製造及び評価を行い、燃料電池用触媒及び燃料電池製造業者へサンプル供給を行う。

また、プロトタイプ機に対し、さらに5倍以上の生産能力(500g/h)を持つ実用機を開発する。

#### 【従来技術・類似技術の動向】

本開発で目標としている燃料電池用カーボン担持触媒ペーストを作成する際には、ほ とんどの場合、まずはカーボン担持触媒粉を製造し、それを適切な分散媒に分散させて 作製する。この分散作業はいずれの場合においてもほぼ同じであるため、カーボン担持 触媒を製造する過程についてのみ比較・検討した。

化学還元法では、金属塩溶液にカーボン材料を含浸させ、そのスラリーに還元剤を投入して金属イオンを対応する金属ナノ粒子にして担持させる。粒子径制御などには pH 調整によって対応する。本手法では、最終的に不純物となる金属塩のカウンターイオンが存在するため、触媒表面の清浄性が低くなり、洗浄のために多くの溶媒(水)が必要となる。また、大過剰の還元剤の投入が一般的であって、その酸化体は不純物である。これも、しつこい洗浄を必要とする要因の一つである。このように化学還元法は大量の廃液処理という環境負荷が大きい手法である。また、バッチで製造されることが一般であり、工程もやや複雑であることが否めない。

直流パルスプラズマ法(ソリューションプラズマ)は、溶液中でプラズマを発生させる 技術であるが、化学還元を直流プラズマで進行させるため、化学還元法と同様な欠点(環 境負荷など)を持つ。また、化学還元法よりも生成速度が高いことが報告されているが、 加えられるエネルギー密度が希薄であり電力効率は上げられない点で大量・高速合成に 不利となっている。

レーザーアブレーションは、高出力のレーザーを使用するため、人間に対する危険度 が高いという大きな欠点があるほか、スループットも低い点において工業的生産に向か ない。また装置も高価、大型となる。

以上、従来技術・類似技術について記述したが、具体化している 2 つの問題を同時に 解決出来たものは存在しない。そこで当社が有しているマイクロ波液中プラズマ技術を 用いて、金属担持触媒の開発における問題を解決することを提案した。 本研究開発においてはめっき技術として、主に液中で金属ワイヤからマイクロ波液中プ ラズマで直接金属原子を蒸発させ、液に分散あるいは基板に固着させた担持物へ付着させ る、マイクロ波液中プラズマめっき法を用いた。

マイクロ波液中プラズマめっき法は、周波数 2.45GHz、平均電力 1.5kW のマイクロ波パル スをリアクタ内の電極へ供給し、電極近傍の純水中にプラズマを発生させる。このプラズ マにより電極材料が蒸発し、純水によって急激に冷却されてナノ粒子が生成する。純水に 担体となりうるカーボンブラックを分散させ白金ナノ粒子を製造した場合、白金がこれら に担持される。この方法を電極金属蒸発生成法と呼ぶことにする。

本マイクロ波プラズマめっき法には、もう一つ、金属担持物生成法がある。これは溶媒 に金属塩を溶かし、これをプラズマによって還元し、金属ナノ粒子を得る方法である。こ の方法は、白金など貴金属の場合は、還元剤が不要な点で、化学還元法より優れており、 同様な手法による直流プラズマ法よりも生成速度が高いと考えられる。ここでは、この方 法を金属イオン化学還元法と呼ぶことにする。

本研究開発では、こうして得られる白金担持触媒の品質向上に着手した。担体上のナノ 粒子の状態はプラズマに支配されるため、プラズマの最適化を本年度中に達成することを 目的とした。また、本めっき技術で連続製造を行うためには、材料を電極として連続供給 する必要があるため、長時間使用が可能な改良及び自動化プロセスの開発を行った。

以上の通り、リアクタ及び電源設計の最適化、白金系担持触媒製造法の探索、材料の連続 供給方法の改良により、メンテナンス間隔、製造物の制御性、連続運転時間を改善した製造 装置ならびに本めっき技術を確立しているところである。

# 1-2 研究体制

# 1-2-1 研究組織(全体)



1-2-2 管理体制

①事業管理機関

[株式会社キャンパスクリエイト]

(業務管理者:代表取締役)



## ② 再委託先

[アリオス株式会社]





# [国立大学法人北海道大学]



## 1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】株式会社キャンパスクリエイト

(管理員)

	氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
角田	智子	技術移転部	[5]
		産学官連携コーディネータ	
佐藤	公俊	技術移転部	[5]
		ゼネラルマネージャ	
菊地	直美	技術移転部	[5]
伊藤	正昭	技術移転部	[5]
		産学官連携コーディネータ	

## 【再委託先】

(研究員)

アリオス株式会社

	氏名	所属・役職	実施内容(番号)
佐藤	進	開発部 部長	$[1] \sim [4]$
塚本	宏樹	開発部	$[1] \sim [4]$
森	邦彦	開発部	$[1] \sim [3]$

松木	涩去	<b>胆 欢</b> 如	$\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} \xrightarrow{2} \begin{bmatrix} 2 \end{bmatrix}$
位平	休辛	用先司	

国立大学法人北海道大学大学院工学研究院

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
米澤徹	教授	$[1] \sim [3]$

備考 実施内容(番号)は、成果概要の番号を示す。

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

株式会社キャンパスクリエイト

(経理担当者)総務部 グループリーダー 川崎 和美(業務管理者)代表取締役 安田 耕平

## (再委託先)

アリオス株式会社			
(経理担当者)	総務部長	有屋田	京子
(業務管理者)	代表取締役	有屋田	修

国立大学法人北海道大学

- (経理担当者) 工学系事務部経理課外部資金担当 小田桐 誠
- (業務管理者) 大学院工学研究院教授 米澤 徹

1-2-5 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員				
氏名	所属・役職	備考		
佐藤 進	アリオス株式会社 開発部長	委 PL		
森 邦彦	アリオス株式会社 開発部	委 SL (H22)		
松本 深幸	アリオス株式会社 開発部			
塚本 宏樹	アリオス株式会社 開発部	委 SL(H23,24)		
米澤 徹	国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院 教授			
長谷川 敦司	国立大学法人上越教育大学 准教授	アドバイザー		
小堀 良浩	JX日鉱日石エネルギー株式会社	アドバイザー		
	エグゼクティブリサーチャー			
辻 剛志	国立大学法人九州大学 先導物質科学研究所	アドバイザー		
佐藤 公俊	株式会社キャンパスクリエイト 技術移転部			
	ゼネラルマネージャ			
角田 智子	株式会社キャンパスクリエイト 技術移転部			
	産学官連携コーディネータ			

1-3 成果概要

達成状況は、下記の通りである。

【1】マイクロ波液中プラズマ装置の改良

【1-1】 電極の改良及び材料の自動供給方法の開発

本研究開発で用いるマイクロ波液中プラズマは、大気圧下で液中にプラズマを発生させ、 金属担持触媒を生成するものである。この目的に適合するように装置を改良した。

- 1. 電極金属蒸発生成法においては、材料は金属棒となる。この金属棒を自動的に繰り出して供給する装置を開発した。
- 2. 装置の寿命をおよそ3カ月に延ばした。本研究開発前は、数時間~1日であった。
- 3. その他、マイクロ波供給効率、コンタミネーション低減など量産化に必要な要素を実現した。

【1-2】 マイクロ波電源の最適化

マイクロ波発生は電子レンジのそれと同様に、周波数 2.45GHz のマグネトロン真空管を 用いた。これを駆動する電源は、定常電力による駆動、パルス駆動併用可能な電源である。 結果的に、マイクロ波液中プラズマ源の状態を電源にフォードバックすることにより、プ ロセスの安定化、生成量の増大が可能であることを見出した。

【2】 最適な生成条件の探査

前述したように金属担持触媒の生成方法は2つある。すなわち、

- 金属イオン化学還元法 金属塩を溶かした溶液を作り、金属塩をプラズマにより還元し、金属ナノ粒子を得て、 カーボンに担持させる。
- 2. 電極金属蒸発生成法 大気圧下の熱プラズマであり、電極先端は極めて高温となる。電極を触媒金属で作成 し、プラズマの熱を使い蒸発させ、ナノ粒子を作り、カーボンに担持させる。 これらの結果について結果を要約する。

【2-1】 塩化白金酸より生成した白金担持カーボン(化合物イオン還元法)

化学還元法は、白金ナノ粒子の製造速度 2g/h を得られた。粒径約 2nm±1nm の白金ナノ粒子が得られた。諸処の理由から、マイクロ波液中プラズマによる白金担持触媒の生成法としては、【2-2】電極金属蒸発生成法が有力と考えられる。

【2-2】白金電極より生成した白金担持カーボン(電極金属蒸発生成法)

研究中に数µm粗大粒子の発生が発見された。粗大粒子の問題を製造プロセスの改良によって解決し、3±1nm、6±2nmなど粒径の揃った白金担持触媒を作成し、燃料電池を組み立て、特性を評価した。その結果、比較参考品より2.5倍以上担持率が低いにも関わらず、ほぼ同等の性能を得た。白金ナノ粒子のTEM像からは、高温生成に伴う特徴的な多角形形状が多数見られ、高活性、高耐久触媒としての適用可能性が見いだされた。また、高温TEMの結果より、高温において凝集しにくい事がわかっている。このように、マイクロ波液中プラズマによる蒸発生成法プロセスは、従来の製造手法よりも高品質な白金担持触媒が得られる可能性があることを見いだした。

本蒸発生成法による粒子生成速度は 0.02g/h となり、目標に到達しなかった。一方で、 マイクロ波液中プラズマによる化学還元法では、一基あたり 2g/h 以上の生成速度を得てお り、当初は、この結果の延長で、本蒸発生成法の生成速度も予想できると考えていたが、 本研究開発により全く異なることがわかった。マイクロ波液中プラズマにより、バルクの 白金金属から直に白金担持触媒を生成したのは、我々のグループが最初であると考えられ る。なお、生成速度の向上については、本プロセスが蒸気圧などの物理現象に依存するこ とがわかっているので、補完研究により、電極面積を広げる、あるいは当初の予定通り並 列運転を行うなどして、当初の目標を目指していく。

【3】市場動向と川下企業との折衝、協力企業へのサンプル配布及び評価 1社に対し供給し、2社よりサンプル供給依頼を受けた。

【4】実証試験および企業化

大気圧下で使用するマイクロ波液中プラズマ源は、その特性から大型化することが難し いので、金属担持触媒を量産化するためには、パイプラインに多数配置する必要がある。 この用途を考慮して、常にコストを意識し、パイプラインに多数配置できるよう形状を考 慮し、研究開発した。

【5】プロジェクトの管理・運営(株式会社キャンパスクリエイト) 事業管理団体として、プロジェクトの管理運営を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口事務的な連絡窓口

株式会社キャンパスクリエイト 産学官連携コーディネータ 角田 智子 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1 電気通信大学産学官連携センター TEL:042-490-5736 FAX:042-490-5727 http://www.campuscreate.com/ mail: <u>tsunoda@campuscreate.com</u>

技術的な連絡窓口

アリオス株式会社 開発部 佐藤 進 〒196-0021 東京都昭島市武蔵野 3-2-20 TEL 042-546-4811 FAX 042-546-4814 http://www.arios.co.jp/ mail: <u>ssato@arios.co.jp</u> 第2章 本論

【1】 マイクロ波液中プラズマ装置の改良

【1-1】 電極の改良及び材料の自動供給方法の開発

本研究開発で改良されたマイクロ波液中プラズマ装置の構成及び外観を図 1-1、図 1-2 に 示す。図 1-1(a)は、マグネトロンを定常電力ならびに任意のパルス周波数で駆動するための 電源であり、その構成を示す。図 1-1(b)は装置全体の外観であり、左より電源、マグネトロ ン、そして右端がマイクロ波液中プラズマ源とリアクタである。図 1-2 において、装置は、 左上から横にマグネトロン、パワーメータ、スリースタブチューナー、液中プラズマ源の 構成。左下は、100Hz 断続のマグネトロン用電源(現在は不使用)である。右の画像において、 ビーカーの下に見える金属製の容器は恒温槽である。

動作の概要を説明する。マイクロ波電源において、マグネトロンのアノード電圧を発生 させ、マイクロ波発生部にあるマグネトロンへ印加し、周波数 2.45GHz、数 kW のマイクロ 波パルスを作り出す。パルス間隔は、信号発生器によって任意に変更可能である。マイク ロ波は導波管(パワーメータ、スリースタブチューナ)を通り、リアクタ内の電極へ供給され る。図 1-3 にマイクロ波プラズマ源およびリアクタの断面を示す。電極金属蒸発生成法と金 属イオン還元法によって、中心電極の構造および液の構成が異なるが、マイクロ波の印加 方法ならびにプラズマの発生方法は同一である。すなわち、マイクロ波は導波管より同軸 導波管変換器により同軸管に供給され、テーパー状に細くすることにより、電界強度を増 加させて、プラズマを生成している。電極金属蒸発生成法では、内部導体の中に材料とな る金属棒を挿入し液中に突き出し、その先端にプラズマを発生させる。それ以外の電極な らびに金属イオン還元生成法においては、電極は主にタングステンを使用している。リア クタ内は純水あるいは溶液が満たされており、マイクロ波電力により電極先端でプラズマ が発生する。このプラズマにより電極材料が蒸発し、液によって急激に冷却され、ナノ粒 子となる。純水にカーボンブラックなどの担体となりうる物質を混入した場合、白金がこ れらに担持されることを確認している。

電極金属蒸発生成法においては、材料を電極として連続供給する繰り出し機構を設ける ことにより、金属イオン還元生成法においては、溶液を循環させることにより連続製造が 可能である。

電極金属蒸発生成法において、材料となるのは、直径 3mm の白金棒である。本装置では、 この材料を電極の中心を貫通させて供給する。この 3mm 金属棒を自動供給する装置を開発 した。マイクロ波プラズマ源は、マイクロ波の伝送効率、冷却、材料の自動供給などを考 慮し、直径で約 2 倍に大型化した。また、溶媒として水溶液を対象とした場合、マイクロ 波帯では、そのインピーダンスは著しく低いのでインピーダンス整合するようテーパー付 同軸管を採用するなど、電力効率の向上にも配慮した。実験は汎用実験器具であるビーカ ーを使い実験できるように上面から下向きにプラズマ源を取り付けた。この状態では、条 件によってはマイクロ波漏洩が生じるが、法律に定める漏えい量の限度内である。無論の ことであるが、安全のため、電波吸収体を用いた別途防護シールドを用意した。

マイクロ波液中プラズマ源は、大気圧下でのプラズマであるため、通常は熱プラズマと なる。そのため、極めて高温状態となり、タングステンすら蒸発する。そのため、プラズ マ源を構成する材料の損耗が激しく、これが装置の寿命やメンテナンスインターバルの律 速条件となっていた。本研究開発では、デザインを一新するとともに、製造実験でのフィ ードバックを繰り返しながら、結果的に部品の交換寿命を約3カ月に延ばした。

### 【1-2】 マイクロ波電源の最適化

マイクロ波発生は電子レンジのそれと同様に、周波数 2.45GHz のマグネトロン真空管を 用いた。これを駆動する電源は、定常電力による駆動、パルス駆動併用可能な電源である。 結果的に、マイクロ波液中プラズマ源の状態を電源にフィードバックすることにより、プ ロセスの安定化、生成量の増大が可能であることを見出した。



(a) 電源の構成

(b)装置外観





図 1-2 装置正面(左)および液中プラズマ源を拡大したプラズマ放電の様子



図 1-3 マイクロ波液中プラズマ源およびリアクタの断面

#### 【2】 最適な生成条件の探査

本研究開発で用いるマイクロ波液中プラズマは、大気圧下で液中にプラズマを発生させ、 金属担持触媒を生成するものである。前述したように金属担持触媒の生成方法は2つある。

1. 金属イオン化学還元法

金属塩を溶かした溶液を作り、金属塩をプラズマにより還元し、金属ナノ粒子を 得て、カーボンに担持させる。

2. 電極金属蒸発生成法

大気圧下の熱プラズマであり、電極先端は極めて高温となる。電極を触媒金属で 作成し、プラズマの熱を使い蒸発させ、ナノ粒子を作り、カーボンに担持させる。

化学還元法は、白金ナノ粒子の製造速度 2g/h を得られた。蒸発生成法では、0.02g/h で あったが、高温生成に伴う特徴的な多角形形状が多数見られ、高活性、高耐久触媒として の適用可能性が見いだされた。また、高温 TEM の結果より、高温において凝集しにくい事 がわかっている。このように、マイクロ波液中プラズマによる蒸発生成法プロセスは、従 来の製造手法よりも高品質な白金担持触媒が得られる可能性があることを見いだした。

【2-1】 塩化白金酸より生成した白金担持カーボン(化合物イオン還元法)

結果を、図 2-1 に示す。粒径約 2nm±1nm の白金ナノ粒子が得られた。プラズマ処理時間 と白金担持密度には正の相関があり、長いほど担持密度が上がる。実験結果においては飽 和を示すのに 30 分以上の時間が必要であった。また、図中の右に示すように、白金には偏 在が見られた。

いくつかの理由から、マイクロ波液中プラズマによる白金担持触媒の生成法としては、 以降に示す電極金属蒸発法が有力と考えられる。



図 2-1 化合物イオン還元法により生成した白金担持カーボン

【2-2】 白金電極より生成した白金担持カーボン 本製法においては、純水溶媒における白金粗大粒 子発生、タングステン等の混入など、様々な問題が 生じたが、製造プロセスの改良によって解決できた ので、溶媒である純水にカーボンブラックを混濁さ せて、白金担持触媒の直接生成を試みた。これは、 すなわち、原材料として、白金金属、カーボンブラ ック、純水のみを用いて白金担持触媒を一工程だけ で製造することを意味する。

放電の安定性、部品寿命、不純物の混入などを検 討し試行錯誤を繰り返し、最も性能が良かった図 2-2のような電極形状で実験を行うこととした。こ



図 2-2 最終的な電極形状

の図では、同軸構造の内部導体と対向する電極のみを示している。内部導体の先端は、周囲はタングステンで作成し、中央から白金棒を突き出す。GND リングはアルミナで作成し、対向電極として白金棒を横から突き出し、これら白金棒を対向させて放電させる形状になっている。これらの構造により、コンタミネーションを著しく減少させることができた。

a. プラズマ生成白金触媒の燃料電池単セル評価(酸素 IV 特性)

最適化した工程(超高圧分散ケッチェンブラック、クエン酸水溶液濃度 0.2mM)で白金担 持カーボンの試作を行った。その結果を図 2-3 にまとめる。最適化工程で生成した白金担 持カーボンは粗大粒子が少なく、平均白金粒子径は 5.7nm、白金重量比は 23wt%であった。

高温生成に伴い白金ナノ粒子が特徴ある多角形形状をしていることが確認できたので、 試作した白金担持カーボンの TEM 像より、白金粒子形状に対する分布について整理した。 結果を図2-4にまとめる。試作した白金担持カーボンの白金粒子の65%が六角形状を示した。 これらが(100)で構成される立方体由来であるならば、高い触媒活性を示すと考えられる。 純水中での白金ナノ粒子製造の結果と比較してみると、六角形状が構成比で2倍に増加し ていることがわかる。こうした変化が生じた理由について詳細な検討が必要であるが、ク エン酸あるいはカーボンブラックの添加により、結晶性が向上したとも考えられる。

液中プラズマ生成触媒の燃料電池評価を行い、T 社製白金 60wt%市販触媒の結果と比較した。プラズマ生成触媒を用いて MEA を作製し、燃料電池単セル評価を行った。結果を図 2-5 に示す。市販触媒とは白金密度が異なるため、触媒層の厚さが市販触媒と同じになるようにカソード電極を作製した(図 2-5 右図参照、ガス拡散性能を固定にするため)。白金担持量による性能差が生じるため、電流密度を白金重量あたりに整理してプロットした。T 社市販触媒よりもやや低いが、遜色ない性能を示した。

b. プラズマ生成白金触媒の触媒活性

液中プラズマ生成触媒の燃料電池評価を行い、電気化学的白金表面積・電極活性につい てT社製白金 60wt%市販触媒と比較した。結果を図 2-6 に示す。プラズマ生成触媒は酸素面 積活性が高く、セル温度に対する白金表面積の低下が殆どみられないことが判明した<sup>1)2)</sup>。 この要因として、サイクリックボルタモグラムから(100)が突出していることから、担持 された白金粒子が高活性である(100)で構成されること、また結晶化が進んでいる上に粒 子径が他よりも大きいことから燃料電池運転に伴う白金の凝集が生じにくいことがあげら れる。これは、高温プラズマ中で生成された触媒の特色を示す結果で、高耐久・高活性触 媒への応用が期待される。



図 2-3 電極金属蒸発生成法によって製造された白金担持カーボンの生成条件、TEM 像、粒径分布ならびに SEM 像





図 2-5 プラズマ生成白金触媒の燃料電池単セル評価(酸素 IV 特性)



【3】 市場動向と川下企業との折衝、協力企業へのサンプル配布及び評価 サンプル供給を1社に行い、他の2社についてサンプル供給希望を頂いた。

また、大手企業の燃料電池開発担当の方がサンプル供給の希望で来社された際に情報収集をおこなった。

【4】 実証試験および企業化

大気圧下で使用するマイクロ波液中プラズマ源は、その特性から大型化することが難し いので、金属担持触媒を量産化するためには、パイプラインに多数配置する必要がある。 この用途を考慮して、常にコストを意識し、パイプラインに多数配置できるよう形状を考 慮し開発を進めた。

一つのパイプラインに複数のマイクロ波液中プラズマを搭載可能であることを実証する ために、疑似パイプラインを製作した。設計にあたりコンセプトを下記のようにした。

- 1. プラズマが管壁に及ぼす影響などから内径は極端に細くしないほうがよいと考えられる。そこで、85mmとした。
- 最適な溶媒の流速は、遅くなることが予想されるので、両端をレデューサーで絞り 25mmとし、NWフランジを経由して1/4インチ管で循環させることとした。これとは 別に攪拌のために旋回流が必要となる可能性があるが、その発生機構は別に検討する。
- 3. 並列動作の確認のため、2 基のマイクロ波液中プラズマ源を取り付けられるようにした。
- 4. プラズマ観察用にビューポートを取り付けた。

疑似パイプラインのコンセプト図を図 4-1(a)に示す。パイプラインに多数配置すること により、量産性を確保する。マイクロ波プラズマ源は、それぞれ別の機能を持たせること も可能であり、後流に表面処理用のプラズマ源を配置することも考えられる。また、イン ラインで製品の品質を検査するため、各種計測器を取り付け、自動化することも可能であ ろう。完成した疑似パイプラインの画像を(b)、(c)に示す。(b)はマイクロ波液中プラズマ 源取り付けポートであり、片方はブランクフランジで閉じてある。(c)はビューポートであ る。



(a) コンセプト図 パイプラインに多数配置して量産性を確保



(b) マイクロ波液中プラズマ源取り付けポート



(c) ビューポート図 4-1 疑似パイプライン

第3章 総括

本研究開発では、マイクロ波液中プラズマによる金属担持触媒製造を目指した。到達点 として、白金担持触媒の外販先を確保するところまでは至らなかったが、以下のことが達 成でき、今後の方向性として確認できている。

白金担持触媒については、結果として、2~5nmの間で、約±2nmの粒径の揃ったナノ粒 子および金属担持触媒を得た。燃料電池セルなどの試作結果から、実用的な金属担持触媒 であることが確認できた。

液中プラズマによるナノ粒子の造粒過程は、結果的には、蒸気圧によって律速されることを明らかにした。このことから、大量生産を目指すためには、大容量のマイクロ波液中 プラズマを作る必要があることがわかった。

マイクロ波液中プラズマ装置に関しては、様々な改良が実施され、結果的に実験機とし て、外販可能な状態になった。また、その応用として、おそらく世界で初めて、マイクロ 波液中プラズマの実用評価として、白金担持触媒を作成し、性能評価を行った。その結果、 燃料電池の性能としては、参考比較品と同等の性能が得られたこと、その解析結果から、 高い触媒能が示唆され、これにより市販品よりも優位な性能が期待された事などが見いだ せた。

#### 公開特許

特開 2010-121193、特開 2010-188228、特開 2011-056428、特開 2011-058064 特開 2012-177178\*

\*は、本サポインで申請した特許、他1件を出願中

### 参考及び引用文献

- 1. Jingyi Chen et al, Nano Today 4 81-95 (2009)
- 2. Minoru Inaba et al., Electrochimica Acta 52 1632-1638 (2006)