

新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発

稲本将史* 荻野倭子* 白石美佳***¹ 蒲生西谷美香***²

Development of Electrodes for PEFC Using New Carbon-based Nanomaterials

INAMOTO Masashi*, OGINO Wako*, SHIRAISHI Mika***¹, NISHITANI-GAMO Mikka***²

抄録

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は水素を活用したエネルギー循環社会の中心的な発電装置として期待されているが、中でも PEFC の触媒及び電極の開発が最重要課題となっている。PEFC 用の新規な電極の提案に向けて、繊維状ナノ炭素材料 (マリモカーボン) を担体材料に用いることを検討した。マリモカーボンへの白金担持に関する検討とその電気化学特性評価を行ったところ、以下の結論を得た。(1)マリモカーボン形成時に Cu を添加することによるマリモカーボン形成制御の可能性がみえた(2)白金担持率の制御の可能性がみえた(3)Ni8Cu2 が高い触媒性能を示した。

キーワード：PEFC，白金触媒用担体，マリモカーボン，繊維状ナノ炭素材料

1 はじめに

地球温暖化や環境汚染問題の対策として化石燃料から再生可能エネルギーへの転換が求められており、中でも水素を活用したエネルギー循環 (水素循環型社会) は二酸化炭素排出量を大きく低減できると考えられている。固体高分子形燃料電池 (PEFC) はその水素循環型社会の根幹の発電装置として期待される¹⁾。

燃料電池は水素と酸素の電気化学反応から発電する装置である。電解質の違いから大きく4種類に分けられるが、その中でPEFCは高いエネルギー効率、水だけの排出 (クリーンエネルギー)、小型化可能といった特徴を有する。現状のPEFCの主な用途は家庭用コージェネレーションシステムへの組み込みと自動車の駆動源である。家庭用コージェネレーションシステムの普及は順調であり、燃料電池車 (FCV) の普及も徐々に始まっている。また、県内で燃料電池バスの運用も開始された²⁾。

PEFCは高出力化と低コスト化が求められており、それには触媒及び電極の開発が最重要課題として挙げられる。電極を形成する炭素担体は白金量の低減や表面積、利用率に影響するため、PEFCの性能を左右する³⁾。蒲生らが開発してきた繊維状ナノ炭素材料 (以下マリモカーボン) は、ナノメートルオーダーのグラフェン構造が制御されてできた繊維状ナノ炭素がダイヤモンド微粒子を中心に無数に成長し、ミクロンオーダーの二次粒子を構成してできたナノ炭素材料である^{4,5)}。ナノ炭素材料でありながら、カーボンナノチューブやカーボンブラックとは異なり、飛散しづらく取り扱いが容易で操作性に優れ、そのため他の材料との複合化も容易な特徴を有する。さらに、オールカーボン材料のため軽量で、ナノ構造による高比表面積、導電性および熱伝導性を有する機能性材料である。この形状と特性がPEFCの白金触媒の担体に適応できると考えられる⁶⁾。

我々はPEFCの高出力化・低コスト化を解決するために、マリモカーボンを活用した新規なPEFC用電極の開発を目標としている。本報告では、その前段階としてマリ

* 化学技術担当

***¹ 東洋大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻

***² 東洋大学 理工学部 応用化学科

モカーボンを担体に用いた場合の触媒活性について検討した。

2 実験方法

2.1 マリモカーボンへの白金担持

マリモカーボンの原料は2種類用意した。いずれも酸化ダイヤモンドを主成分とし、5wt%のニッケルを加えたもの (Ni10) と、4wt%ニッケル-1wt%銅を加えたもの (Ni8Cu2) とした。管状炉を用いて、反応ガスをメタン、温度を 590~600°C、反応時間は3時間でマリモカーボンを形成した。

水酸化ナトリウム水溶液にマリモカーボンを添加して5分間の超音波分散を行った。クエン酸とヘキサクロロ白金酸を加えて5分間の超音波分散を行った後に、水素化ホウ素ナトリウムを添加し、5分間の超音波分散を行った。その後、遠心分離して80°Cで乾燥して、マリモカーボンにPtを担持した触媒を得た。本実験操作は馬場らの報告を参考にした⁷⁾。

2.2 白金担持マリモカーボンの電気化学測定

触媒 10 mg と、水：プロパノール(19:6) 溶液 800 μ l と、5wt%ナフィオン分散液 (シグマアルドリッチ社製) 32 μ l をスクリー管瓶に加え、15分間超音波分散を行ってスラリーを作製した。得られたスラリーを白金リング付きグラスカーボン電極 (ϕ 5mm) に 5.04 μ l を複数回に分けて塗布し、常温、窒素雰囲気中で15分間乾燥したものを電極とした。

各触媒の酸素還元活性評価は、回転リングディスク電極装置 (北斗電工社製) を用いて行った。参照極にはカロメル電極 (SCE)、対極には白金ワイヤーを用いた。0.1M 過塩素酸水溶液に窒素ガスを15分間バブリングしてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定した。はじめに、電極回転速度 500rpm、掃引速度 50mV/s、掃引範囲-0.05V~0.85V で10サイクル掃引して電極表面を活性化した。その後、掃引速度 10mV/s で掃引してブランクとした。続けて酸素ガスを15分間バブリン

グして同様に CV 測定した。

3 結果及び考察

3.1 マリモカーボンへの白金担持

図1にはマリモカーボン形成後のSEM像を示した。Ni10は触媒を末端に1本の繊維が成長した。触媒粒子を末端に炭素繊維が成長することが分かっている。繊維の径は80nm程度であり、その繊維が絡まった状態であった。Cuを添加することにより、触媒から4~5本の繊維が成長した。マリモカーボンの形成時にNi触媒だけでなくCu触媒も添加することによって、触媒から成長する炭素繊維の数が増えた。

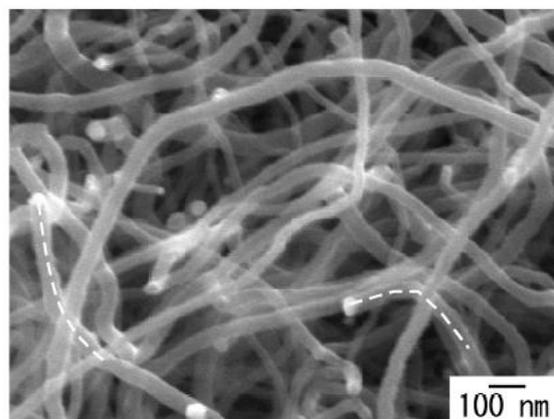


図1 SEM像 (Ni10)⁸⁾

図2はマリモカーボンに白金担持の操作後の炭素繊維表面のTEM像を示した。図2(a)は超音波分散無しのときの炭素繊維表面を示した。炭素材料の表面に白金粒子 (黒色の粒子) が付着している様子がみられた。白金粒子は凝集している部分 (中央付近) や全く付着していない部分 (左側) がみられた。図2(b)及び(c)はNi10及びNi8Cu2の超音波分散したときの炭素繊維表面のTEM像を示した。これらは炭素繊維表面に白金粒子が分散していた。炭素繊維表面に白金粒子を分散させることに超音波分散が効果的であると考えられる。

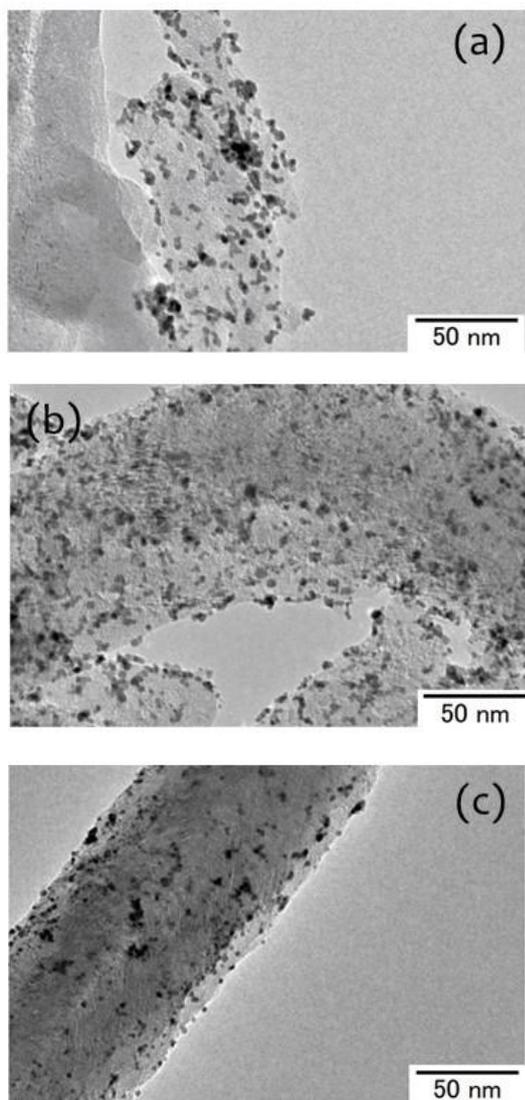


図2 TEM像(a)Ni8Cu2(超音波分散無し)(b)Ni10(超音波分散5min)、(c)Ni8Cu2(超音波分散5min)

3.2 白金担持マリモカーボンの電気化学測定

図3は-0.4V~0.4Vで負電位方向へ走査したサイクリックボルタモグラムを示した。このボルタモグラムは酸素ガス通気下のサイクリックボルタモグラムから窒素ガス通気下のサイクリックボルタモグラムを引いた値を示した。Ni10とNi8Cu2を比較すると、Ni8Cu2の方が高電位から還元電流が流れ始め、同等の電流密度で一定値を示した。サイクリックボルタンメトリーでは還元反応速度が還元ピークに影響することが知られており、反応速度が低いと還元電位が負電位側へシフトしていくことが知られている⁹⁾。測定結果からNi8Cu2

の方がNi10よりも還元反応速度が速く、酸素還元活性が高いことが分かった。また、還元反応開始後に曲線が低下する傾きもNi8Cu2の方が大きくなった。白金触媒の表面状態が異なることによって酸素還元過程の中間反応が異なることや、担体表面の状態が異なることによる抵抗の違いなど、還元反応速度に差異が現れる要因はいくつか考えられる。本実験のサイクリックボルタモグラムだけでこれらの要因を解明することは困難であり、1つずつ検討していき報告したい。

回転ディスクを用いた測定法において、電流密度の値は電極面積と回転数と測定環境に起因して収束する。どちらも-3.8V付近に収束したが、それらは触媒としての性能差ではなく、測定条件に大きく影響されて近い値に収束していった。

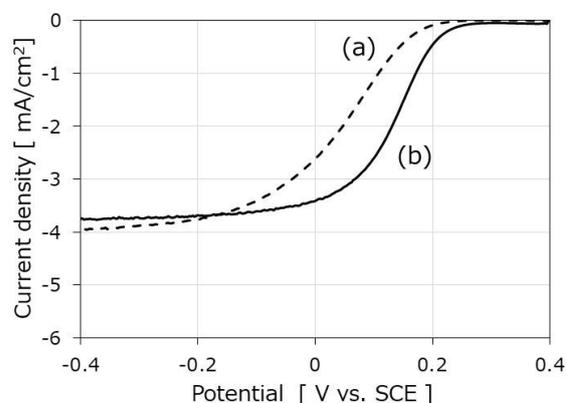


図3 電気化学測定結果(a)Ni10、(b)Ni8Cu2

4 まとめ

マリモカーボンへの白金担持に関する検討と白金担持マリモカーボンの電気化学的評価を行ったところ以下の結論を得た。

- (1) Cu添加によるマリモカーボン制御の可能性がみえた。
- (2) 白金担持率の制御の可能性がみえた。
- (3) Ni8Cu2が高い触媒性能を示した。

Cuを添加することによってマリモカーボンの形成や表面の状態が変化させて触媒性能が向上する結果は得られたが、その原理はまだ明らかにできていない。その原理解明を進めることで更なる触媒性能向上にもつながると考えられる。

また、本実験結果からマリモカーボンには既存の炭素担体に替わる可能性を有していることがわかった。マリモカーボンは電極を作製したときにその構造的な特徴が活かされる。今後、マリモカーボンを用いた新規な電極を作製し、その発電特性の評価も合わせて報告したい。

Catalyst, INTERFINISH2020, P-G2-008

- 9) 岡島武義, チュートリアル電気化学測定法 ; 第4回電気化学測定法の基礎 (1), *Electrochemistry*, **81**, 1 (2013) 665

参考文献

- 1) 村田誠, 固体高分子形燃料電池用ガス拡散層『SIGRACET HyAmp』の開発, 日本機械学会, **12**, 111 (2008) 56
- 2) 埼玉県 HP, <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0503/energy/suiso/fcbus.html>
- 3) 塩山洋, 安田和明, 固体高分子形燃料電池用電極触媒のための炭素材料, *炭素*, **210** (2003) 236
- 4) Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda, Akira Yamashita, Masahiro Okamoto, Yoichi Sato, A novel spherical carbon, *Journal of Materials Science*, **44**, 1 (2008) 221
- 5) Toshihiro Ando, Kiyoharu Nakagawa, Mikka Gamo, Hirokazu Oda, U.S.Patent **11**, 597, 361 (2008)
- 6) Koki Baba, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Mika Eguchi, Durable Marimo-like carbon support for Platinum nanoparticle catalyst in polymer electrolyte fuel cell, *ELECTROCHIMICA ACTA*, **213** (2016) 447
- 7) Koki Baba, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Mika Eguchi, Preparation of catalyst for polymer electrolyte fuel cell using the Marimo-like carbon, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **42**, 2 (2017) 51
- 8) Mika Shiraiishi, Masashi Inamoto, Kiyoharu Nakagawa, Toshihiro Ando, Mikka Nishitani-Gamo, Thin-film Preparation of the Rotating Ring-disk Electrode for Oxygen Reduction Measurements of the Pt/Marimo-like Carbon