

新炭素系ナノ材料を用いたPEFC用電極の開発

稲本 将史* 焼田 裕之* 宇津木 晃大**¹ 岸 雄大**¹ 白石 美佳**¹ 安藤 寿浩**¹
蒲生西谷 美香**²

Development of Electrodes for PEFC Using New Carbon-Based Nanomaterials

INAMOTO Masashi*¹, YAKITA Hiroyuki*¹, UTSUKI Kota**¹, KISHI Yudai**¹,
SHIRAISHI Mika**¹, ANDO Toshihiro**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。PEFCに用いられる電極は出力特性の向上が求められているが、長年の研究から従来の電極構造では著しい性能向上が難しいとも言われている。そこで本研究では新しい電極の作製を試みた。カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面にPt微粒子を担持することを試みた電極を作製し、30mA/cm² (0.7V時) の出力特性を得た。

キーワード：PEFC，白金担持触媒，ナノカーボン

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。燃料電池はいくつかの原理に分けられるが、PEFCは高いエネルギー効率、水だけの排出なのでクリーンエネルギーであること、小型化が可能であるなどの特徴を有する。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燃料電池車（FCV）の駆

動源として利用することである。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、FCVの普及も始まった。また、埼玉県内で燃料電池バスの運用も開始されている²⁾。

燃料電池でも固体酸化物型燃料電池（SOFC）や熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）では高温・高圧にすることによって触媒なしで発電できるが、PEFCが発電するためには白金（Pt）触媒を必要とする。FCVのコストを下げるためにもPt使用量の低減が求められている。

また、PEFCは高出力化も求められており、それには触媒及び触媒を担持する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Pt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

* 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

たナノ炭素材料である⁴⁾。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⁵⁾。

我々はPEFCの高出力化・低コスト化を解決するために、繊維状ナノ炭素を活用した新規なPEFC用電極の開発を目標としている。これまでに我々は繊維状ナノ炭素へのPt担持に関する検討とその電気化学特性評価を行ってきた⁶⁻⁸⁾。本研究では、カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面にPt微粒子を担持した電極を作製し、その電極の出力特性と電極の表面観察を行った。

2 実験方法

2.1 電極のI-V特性の評価

電極（ガス拡散層）に用いられるカーボンペーパー（TGP-H-060、東レ社製）を各溶液に含浸して乾燥させ、繊維状ナノ炭素核を担持した。管状電気炉を用いてメタンガスを通気しながら加熱し、カーボンペーパー表面に繊維状ナノ炭素を形成した。その電極をPt溶液中で還元処理してPt微粒子を繊維状ナノ炭素表面に担持した。

作製した電極を2×2cmで切り出し、5wt%ナフィオン分散液（シグマアルドリッチ社製）を滴下して乾燥した。試験に供した電極の白金担持率は3水準で、それぞれ7.3%、17.8%、44.5%となった。Pt担持率はカーボンペーパー上に形成した繊維状ナノ炭素の重量に対して担持したPtの重量で示した。

出力特性の比較用の電極としてTEC10E50E（田中貴金属社製）の塗布電極を作製した。触媒、蒸留水、5wt%ナフィオン分散液を遊星ボールミルで200rpm、50min混合分散してインクを作製し、カーボンペーパーの片面にインクを塗工した。塗工

電極は60°C大気雰囲気乾燥した。

膜-電極接合体（MEA）の形成は、電極 | 電解質膜 | 電極の順に重ね、熱プレスは130°C、0.85tで5分間行った後に180度回転させて2分間行った。電極サイズは2×2cm、電解質膜にはNR-212（シグマアルドリッチ社製）を用いた。

出力特性評価は燃料電池評価システム（MiniTest3000、東陽テクニカ社製）を用いて、セル温度80°C100%RH、H₂ガス2L/minおよび空気1L/minの条件で行った。電流は0.001A、0.002A、0.008A、0.016A、0.024A、0.04A、0.08A、0.2A、0.3A、0.4Aを5分ずつ印加した。

3 結果および考察

3.1 電極のI-V特性の評価

各種電極のI-V曲線を図1に示した。開回路電圧はPt担持率が高い方が優位であり、Pt7.3%のときに0.85V、Pt17.8%のときに0.90V、Pt44.5%のときに0.92Vであった。Pt7.3%は他の電極と比較すると大きな傾きで電圧降下した。酸素ガスが供給される側の電極（空気極）は煩雑な反応過程であることが知られている（酸素還元反応）。Pt担持量が少ないために、比較的低い印加電流に対しても酸素還元反応が追い付かず、大きな電圧降下が起こったと推測された。

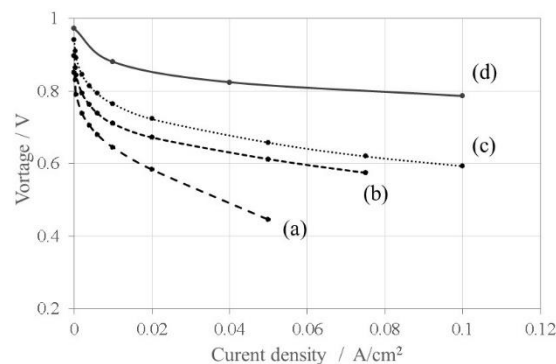


図1 各種電極のI-V曲線

(a) Pt7.3%、(b) Pt17.8%、(c) Pt44.5%、(d) TEC10E50E塗布電極

I-V特性はPt7.3<Pt17.8%<Pt44.5%の順に高くなり、Pt担持率が高いほどI-V特性が高くなる結果が得られた。I-V特性は印加した電流に対して高い電圧を保持するほど高い特性を有することを示す。Pt担持率が高いことで酸素還元反応時の抵抗が小さくなったと推測される。しかしながらPt44.5%であっても、TEC10E50E (Pt47.6%) の塗布電極と比較するとやや低い出力特性を示す結果となった。

図2(b)にはPt44.5%の電極のSEM像を示した。カーボンペーパーの繊維の表面に繊維状ナノ炭素が形成され、その繊維状ナノ炭素表面にPt微粒子が担持されていることがわかった。Pt微粒子は数nm程度で担持されている。内田らの報告によれば、Pt粒子を小さく均一に制御することがPt活性と耐久性を高めることを明らかにしている⁹⁾。

図2(a)は低倍率のSEM像を示した。カーボンペーパーの繊維の表面にPt微粒子の2次粒子が散見された。図2(b)から繊維状ナノ炭素の表面にPt微粒子が担持されていることが確認できたが、一部

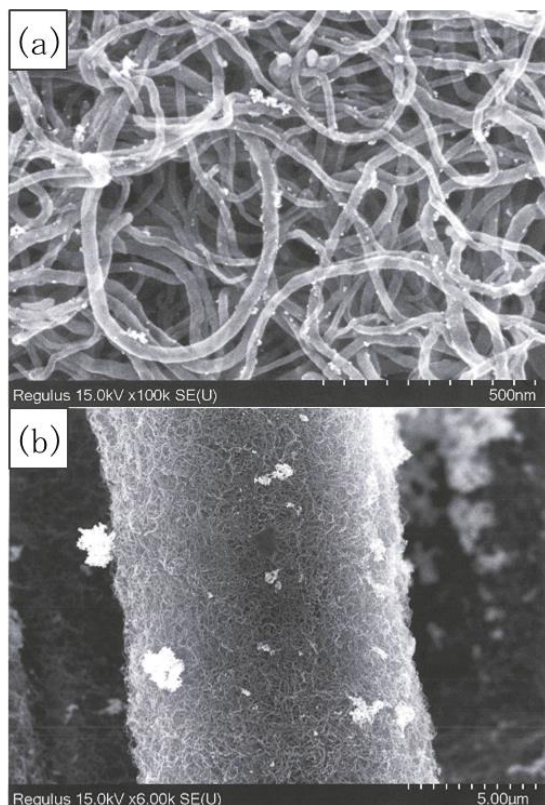


図 2 SEM 像

の Pt は還元処理による析出時に凝集してしまったと推測される。2次粒子となって析出した Pt は酸素還元反応に寄与していないと考えられる。したがって、実際に酸素還元反応に寄与している Pt は担持した Pt 量よりも少ないと推測され、TEC10E50E 塗布電極に対して作製した電極の I-V 特性が低くなった要因と考えられる。

今回はカーボンペーパーの繊維表面に繊維状ナノ炭素材料を形成し、その繊維状ナノ炭素表面に Pt 微粒子を担持させた電極の作製ができた。TEC10E50E よりはやや低い結果となったが、電極として I-V 特性が確認できた。Pt 微粒子を析出させる工程を改善し、Pt 粒子の凝集を抑制した電極を作製したい。

4 まとめ

本研究では PEFC の高出力化・低コスト化を解決するために、繊維状ナノ炭素を活用した新規な PEFC 用電極の開発を試みた。それによって以下の結論を得た。

(1) 新規電極の作製

カーボンペーパーに繊維状ナノ炭素を形成し、その表面に Pt 微粒子を担持した新規な電極が作製できた。

(2) 出力特性

Pt 担持率 44.5%の電極は 30mA/cm² (0.7V 時) の出力特性を得た。

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, vol. 12, no. 111, pp.56 (2008).
- 2) 埼玉県 HP, <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0503/energy/suiso/fcbus.html> (accessed 2023.10.16).
- 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, no. 210, p236 (2003).
- 4) Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda, Akira Yamashita, Masahiro Okamoto, Yoichi Sato, “A

- novel spherical carbon”, *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 1, pp. 221 (2008).
- 5) 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*, no. 213, pp. 447 (2016).
 - 6) Mika Shiraishi, Masashi Inamoto, Kiyoharu Nakagawa, Toshihiro Ando, Mikka Nishitani-Gamo, “Effect of fine structure and pore volume in the Marimo-like carbon cathode material on the oxygen reduction reaction for the polymer electrolyte fuel cell”, *SN Applied Sciences*, vol. 5, no. 69 (2023).
 - 7) Mika Shiraishi, 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 Catalyst”, *INTERFINISH2020*, P-G2-008.
 - 8) 稲本将史, 荻野倭子, 白石美佳, 蒲生西谷美香, “新炭素系ナノ材料を用いた PEFC 用電極の開発”, *埼玉県産業技術総合センター研究報告*, vol. 20, (2022).
 - 9) Hiroshi Yano, Masahiro Watanabe, Akihiro Iiyama, “Hiroyuki Uchida, Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells”, *Nano Energy*, vol. 29, no. 323 (2016).