



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



講演：

炭素ナノ素材を活用した燃料電池用電極触媒の開発
と高性能化 (第26回フロンティア技術検討会講演録：
水素エネルギー社会の実現に向けて)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-06-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田邊, 博義 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008945

講演Ⅳ:「炭素ナノ素材を活用した燃料電池用電極触媒の開発と高性能化」

室蘭工業大学 暮らし環境系領域・応用化学ユニット
准教授 田邊 博義

燃料電池には多くの利点があります。燃料電池は使用する電解質によって分類されていますが、ここで話したいのは、固体高分子形の燃料電池です。普及の拡大のためには、高性能・長寿命化とさらに低コスト化が課題となりま

す。

私たちの研究室で行っているのは、一つは、FCで電流を生み出す場を形成している触媒材料の開発と触媒側界面での動作機構の解明です。もう一つは、固体高分子形電解質膜側界面の設計です。現状のFCが持つ大きな課題の一つが、水管理システムが必須ということです。酸素ガスと水素ガスだけをもってきて、それで発電できるかというと、発電はできません。現状のパーフルオロスルホン酸系固体高分子膜は、ガスの加湿で初めて動作します。水

管理システムの必要ない電極触媒/電解質界面系を構築するためには、どうしたらいいか研究をしています。

現状のパーフルオロスルホン酸系固体高分子形 FC の最高温度条件は、程度の差はありますが、電解質膜が耐えられる温度、80℃くらいまでです。それ以上になると特性が完全に落ちてしまう。高性能化のためにはそれ以上の温度で発電する必要がある。そうするとどんな利点があるかと言うと、反応速度が上がる。反応速度が上がると電流を大量に取り出せるということになります。また、触媒としての白金が不要、あるいはその使用の大幅な低減化が可能になります。白金は車の触媒だけに使われるのではありません、装飾品にも医薬品にも必要ですし、他の環境浄化用触媒と言ったものにも使用する必要があります。作動温度を高くできると、反応には白金触媒の使用量の低減化が可能となり、高純度な水素を使わなくても、多少CO等の不純物が入っていても効率的に動作させることができます。また、反応によって生起する水が電極触媒界面に貯まってしまうというフラッドイング、ドライアウト、凍結などのいろいろな問題をクリアできます。

研究室では、炭素ナノ材料を使って研究を実施していますが、炭素ナノ材料を設計するところから初めています。単層CNT、多層CNT、グラフェン(G)、高機能化カーボンブラック(CB)をつかって、FC用の電極触媒とします。炭素というのは、もともと水を弾くものですから、それを濡れるようにして高性能な触媒用インクをつくらなければなりません。

その他、分散液を利用するとセンサーを作製することも出来ます。作製したセンサーによる金属材料での水素イオン濃度の局所分布図です。さらには、バイオ燃料電池用の電極触媒にも使用しています。

FCには酸素極と水素極とがありますが、酸素極で起こる酸素還元反応には、大きな電圧、要するに大きなエネルギーが必要です。酸素を還元する場合、一般には、酸素を還元してそのまま水になるわけではありません。直接水までいかずに、その中間体である過酸化水素種というのが出来てしまいます。これは強い酸化力をもっており、触媒活性および界面特性の劣化を招くことになります。

(酸素還元反応は、反応過電圧が非常に大きい。エネルギー変換効率の大幅な低下を招く。高い電気化学的触媒作用による4電子反応で進行する触媒系を開発したい。4電子反応だと高い効率を達成でき、触媒毒を生じない。)

そのためには、反応電子数の増加、Onset Potentialの向上(アノード側へのシフト)、活性化支配電流の向上、交換電流密度の増加、有効電極面積の増加が必要要件となります。有効電極面積の増加というのは、幾何学的面積ではなく、実際にどれだけ働いているかという面積で、これを定量的に把握する必要があります。これを増加させ、先に述べた諸々の条件を満たす金属を使わない触媒材料の開発が、FCの開発・高性能化を考える大きな柱の一つと言えます。もう1つは、無加湿、中温域で作動する電解質膜です。だいたい100℃から200℃くらいの間で、働く固体高分子形電解質膜。それを用いて、MEA(膜電極接合体)を作製します。研究室での燃料電池の開発は先程述べたような金属を使わない、Metal-Free触媒を使った水管理システムがいらぬ無加湿中温作動型固体高分子形FCを目指して研究を実施しています。

電解質膜については、パーフルオロスルホン酸系固体高分子膜をデュボン社、旭化成と旭硝子がつくっていますが、FC用だけでなく電解用などにも使用され、実用化されています。これを次世代型FCの電解質膜に使用すると、前

にもお話ししたとおり、加湿、冷却等の水管理システムが必ず必要なため無加湿・中温では使用できずさらに白金系の触媒が必要となります。それらが装置を大きく複雑にしています。使用する燃料の水素ガスにも条件があります。こちらは、パーフルオロスルホン酸系膜と異なる最近研究されている膜です。いわゆる無加湿・中温動作が可能な固体高分子形電解質膜です。リン酸をドーブし導電性を持たせて使用します。膜の動作温度は、約100℃以上でも可能です。リン酸の沸点は150℃強くらいですから、それ以上になるとリン酸が漏出していきます。そうすると導電性能が低下してしまうので、それを防ぎ、導電性を最大限に維持できるような工夫が必要となります。このような問題を解決することにより、反応速度は上がり、より大きな電流を取り出すことができます。また、動作温度をより高くできるため燃料には多少の不純物が含まれていてもよく、燃料選択の自由度が上がります。最大のメリットは白金の支配から脱出できると言うことです。

CNTやG等の炭素ナノ材料は、その表面にいろんな官能基を持っています。それらの官能基とリン酸あるいはリン酸基含有化合物で炭素ナノ材料を修飾し、リン酸ドーブ固体高分子形電解質とコンポジット化することにより合目的な高性能な膜を設計しています。

Meta l-Free酸素電極触媒は、結局炭素を触媒のベースにしています。炭素をベースにする理由は、炭素は化学的に安定で、導電性が良好で、界面での電子移動速度が速く、その結果、電極反応速度を向上させることができます。例えば、CNTやGなどを利用して電極触媒を設計すればこれらの素材は反応サイトが露出しているので触媒表面の利用効率が上がります。白金や他の金属の代替なしで高性能な触媒をつくるのが可能になります。

研究で着目している炭素ナノ素材は、G-NR/CNT、G-NR/CB等です。G-NRは、グラフェンナノリボンの略で、CNTの側壁部を一部開裂させ作製したものです。これを他の炭素ナノ素材とコンポジット化して触媒を設計します。

CBはCNTやGに比べて付加価値が低く見られがちですが、CNTやGと同様にいろいろな表面修飾による高性能化ができます。CBを酸化して、表面上にナノリボン、ウォール状のものを形成してGと反応させます。その後、窒素ドーブによる高性能化を行っています。アンモニアガスで処理するのが一番簡単ですが、含窒素導電性高分子あるいは含窒素自己集積型化合物で所定の炭素ナノ素材を被覆し、それらを処理する方法です。どのサイトにドーブされた窒素が一番有効なのかを把握するため、窒素のドーブ法について検討しています。

窒素をドーブした触媒に他の非金属酸化物や非金属物質をコンポジット化して高性能化を図る研究も実施しています。これらのナノコンポジット触媒をFCに適用するためには、合成したコンポジット触媒粉を高分散したインクに仕上げる必要があります。インク化は、なかなか難しく1つのテーマになるくらいです。インクを用いた試験電極を調製した後、電子移動速度を測定し分類します。次に、実際にFCを構築し、特性を評価します。FCの+極では酸素還元反応が、一極では、水素の酸化反応が起こります。どちらかの反応速度の遅いほうで特性が律速、支配されてしまいます(酸-水素FCでは酸素極)。従って、律速側の電極触媒側界面および電解質側界面に着目する必要があります。

FCの特性を支配する酸素極触媒に研究している炭素ナノ素材のSEM像の説明。(CNT、G-NR/CNT、G-NR/CB等)

G-NR/炭素ナノ材料はバイオ燃料電池系にも有効で、こ

これはその模式図です。燃料にはグルコースを使用します。触媒の調製法は、MWCNTの部分的酸化処理によりG-NRを側壁部に形成し、遠心分離器で分級して所望のG-NR/MWCNTを分離します。そのようにして分級したものを分散インクに調製し、これまでと同様に電極化しそれぞれの特性を調べています。

これは、G-NR/CBとGとのコンポジット触媒設計のモードイスク電極法(RRDE)を使って定量的に評価しています。普通、4電子反応と2電子反応過程がまざっているため、反応電子数が3.5とか3.8とかの値になります。ここに一例を示しています。金属を使っていないG-NR/CBとGをアンモニアガスで処理した電極触媒系で現在、3.7くらいの値を達成しています。ちなみに、白金系はこのような値を示します。

CNTのうちで、配向性CNTは有効です。長さや太さが揃っているため、試験材料の作製には最適です。

これらの作製した触媒をMEA化してFCに組み込みます。MEAは、電解質、触媒層、MPL層をもったガス拡散層のカーボンペーパーの順に配置したものをホットプレスして作製します。これは片面だけを模式化して書いたものです。FCのカソード側およびアノード側に所定のガスを所定流量でそれぞれ流し発電します。この時得られた発電特性とMEA作製における化学的・物理的条件との関係を定量的に把握しMEAを評価しています。

PBI電解質膜は先に説明したように大変優れた特性を持っています。しかし、リン酸をドーピングして使用するため動作温度が上がり過ぎると漏出してしまふという致命的な欠点があります。それを防ぐのに2つの方法で研究を実施しています。一つは、リン酸を単純に閉じ込める方法、リ

図です。まず、CBは先ほどのものを使用し、酸化処理によりG-NR/CBとし、インク、分散液にします。これとある種のGを利用してコンポジット電極、直接4電子還元による酸素還元反応を達成する触媒づくりを目指しています。

触媒の評価は、まず、CV特性を測定し、次に、反応機構を、つまり、過酸化水素を経由する機構か、あるいは直接4電子還元で水まで進行する反応かを回転リングデン酸と無機物質とのコンポジットをつくる方法です。もうひとつは、炭素ナノ素材を所定の官能基で修飾しPBIとコンポジット化させて所望の固体高分子形電解質膜を設計する方法です。研究室で行っている方法を簡単に紹介します。

合成したPBI粉を、有機溶媒に溶解させたものです。これと所定の修飾を施した炭素ナノ素材とをコンポジット化した電解質溶液を膜化してMEAに仕上げます。また、電解質調製溶液として、PBIとイオン液体をコンポジット化したものについても研究を行っています。特性の一例です。分極をし始めると起電力は低下しますが、比較的大きな電流を取り出せています。電力特性のピーク値をもたらす電流値のところで運転するのが、最適な電力ということになります。

いま、興味深く検討しているのは、リン酸やホスホン酸基で修飾したナノ素材やそれらの官能基をもった化合物とPBIとをコンポジット化あるいは共重合した電解質膜です。これらは、特徴ある有効な特性を示すことを見出しています。以上のように、私たちは電極触媒側界面、電解質側界面からメタルフリーな無加湿中温作動型FCの開発を行っています。以上です。