

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05966

研究課題名(和文)パルスパワー創製表面改質ナノカーボンを用いた固体高分子型燃料電池の出力向上技術

研究課題名(英文)Improvement of output characteristics of polymer electrolyte fuel cell using surface modified nano carbon by pulsed power technology

研究代表者

今坂 公宣 (IMASAKA, Kiminobu)

九州産業大学・理工学部・教授

研究者番号：40264072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：大電力を瞬間的に発生するパルスパワー技術を用いたバリア放電によって生成したオゾンを利用して、カーボンナノチューブやケッチェンブラック等のナノカーボン材料の表面改質を行うとともに、表面改質したナノカーボン材料を固体高分子型燃料電池の電極材料として用いた。その結果、酸素中のバリア放電により短時間に高濃度オゾンが生成され、効率的に表面改質できることがわかった。さらに、燃料電池の電極材料として利用することにより、燃料電池の出力を向上できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Surface of nano materials such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by ozone treatment using dielectric barrier discharge in oxygen atmosphere. The modified MWCNTs were used as electrodes material of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) and the output characteristics of PEFC were investigated. FTIR and XPS measurements revealed that functional groups of carboxylate ion were introduced on the MWCNTs surface by the ozone treatment. The ozone-treated MWCNTs were used for the anode and/or cathode of the PEFC. It was found that the output characteristic was extremely depended on the combination of electrodes material with and without ozone-treated MWCNTs. Most highest output performance was obtained when the surface modified and the untreated MWCNTs were used as the anode and chathode material, respectively. This result suggested that the use of ozone-treated MWCNTs was able to improve the output characteristic of the PEFC.

研究分野：パルスパワー工学

キーワード：パルスパワー 表面改質 ナノカーボン 固体高分子型燃料電池 ナノテクノロジー

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるナノカーボンは、半導体性や導電性等の電気的性質に優れているため、複合材料におけるフィラー材や電子デバイスの電気材料、電気エネルギー分野における燃料電池電極材料等として極めて有力な材料である。しかし、ナノカーボンは本来疎水性であるため、液体中では凝集体を形成しやすく、応用上、解決すべき重要な問題がある。

研究代表者らはこれまで科学研究費補助金基盤研究 C(平成 24-26 年度)を得てパルスパワー技術により表面改質した CNT を固体高分子型燃料電池(PEFC)の電極材料として用いることにより出力向上に成功し、表面改質 CNT と電極(燃料極および空気極)との組み合わせの選択によって出力特性が変化することを明らかにした。このことは、CNT の表面官能基の帯電状態と PEFC で用いられている白金触媒によって解離された燃料である水素の水素イオンおよび電子との相互作用が出力特性に影響することを示唆している。すなわち、CNT 表面官能基の帯電状態(極性や帯電量等)及び電極との組み合わせ等を制御することにより、固体高分子型燃料電池の出力を更に向上できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、パルスパワー技術を用いて CNT 等のナノカーボンの表面改質を行うことにより高機能化し、自然エネルギーとして注目されている固体高分子型燃料電池の電極材料として応用する。本研究の特徴は、パルスパワー放電によって水溶性ナノカーボンを創製することであり、固体高分子型燃料電池の動作特性における効果を検討する。これらのパルスパワー、ナノテクノロジー及び燃料電池の異分野間の複合的研究により固体高分子型燃料電池の更なる出力向上を達成することを目的とする。

### 3. 研究の方法

PEFC の電極部分である膜電極接合体(MEA)中では、白金の触媒作用による水素ガスの解離や水素イオンと電子の移動などの物理的、化学的現象が生じており、PEFC の出力特性に影響する最も重要な部分である。MEA は比較的簡便な電極塗布法で作製した。エタノール(5.4mL)で希釈した濃度 5wt%のナフィオン溶液(0.6mL)中に白金(30mg)とナノカーボン(54mg)を懸濁し、超音波分散させて MEA 溶液を調合する。ガス拡散層として用いたカーボンペーパー(厚さ 280  $\mu\text{m}$ 、2.5cm $\times$ 2.5cm)をホットスターラー上に乗せ、MEA 溶液を少量ずつ滴下し、テーパーで塗布して乾燥させる。このときのホットスターラーの設定温度は 140 $^{\circ}\text{C}$ で、塗布した MEA 溶液が乾燥状態で 15mg になるまで繰り返すことでカーボンペーパー上に白金担持 CNT 電極を作製する。塗布量は電子天秤で調整した。同様にし

て 2 枚の電極(燃料極と空気極)を作製し、これらの電極間に固体高分子電解質膜として用いたナフィオン膜(厚さ 127  $\mu\text{m}$ 、3.5cm $\times$ 3.5cm)を挟み、ホットプレス器で熱圧着(140 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間)することで MEA を作製する。ナノカーボンには、多層 CNT(MWCNT)と予め白金担持されたカーボンブラック並びにケッチェンブラックを用いた。作製した MEA を PEFC 本体の内部にセットすることで PEFC を構成する。水素および酸素を 100mL/min の流量で供給し、PEFC の出力特性試験を行った。なお、水素はナフィオン膜の湿潤のために水中にバブリングして供給した。PEFC の出力およびインピーダンスは電気化学測定器(KIKISUI ELECTRONICS Co., KFM2005)を用いて測定した。

本研究におけるナノカーボンの表面改質法を図 1 に示す。ナノカーボンの表面改質を効率的に行うためにバリア放電リアクタを作製した。アクリル製容器の内部にステンレス製の円盤電極系を設置し、下部の円盤電極(接地側)の表面に厚さ 1mm の誘電体の円盤ガラス板を乗せる。上部の円盤電極(高電圧側)に自作したパルス電源より約 10kV のパルス高電圧を 100Hz で繰り返し印加する。アクリル製容器の側面より酸素ガスを流入すると上部の円盤電極とガラス板のギャップ間でバリア放電が発生し、オゾンが生成される。生成されたオゾンはオゾンモニタによりオゾン濃度が測定された後、オゾン分解器を介して大気中へ放出される。酸素ガスの流量は、0.5 および 1.0L/min とした。また、生成オゾン濃度の比較のため、酸素ガスを流入せずに大気中でも同様にバリア放電を行った。放電時間は何れも 30 分とした。表面改質を行うためにアクリル製容器の内部にナノカーボンを入れる。ナノカーボンは、生成したオゾンとの相互作用により表面改質される(オゾン暴露法)。これらの実験条件下で表面改質

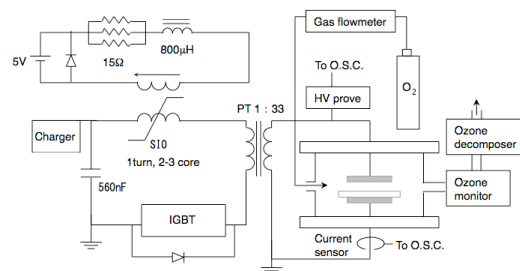


図 1 表面改質用バリア放電リアクタ

したナノカーボンを用いて MEA を作製した。MWCNT の表面状態の分析には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、JASCO、FT/IT-430) および X 線光電子分光装置 (XPS、島津製作所、ESCA-3400) を用いた。

#### 4. 研究成果

得られた主な研究成果を以下にまとめる。

##### (1) ナノカーボンの表面改質

図 2 にバリア放電の出力電圧および電流波形を示す。酸素ガスの流量が 0.5L/min のときの結果である。パルス電圧は最大 10kV 程度でパルス幅は約 1 $\mu$ s である。電圧が約 5kV のときにスパイク状のパルス電流が発生していることがわかる。これがバリア放電電流である。なお、電圧および電流波形 1.0L/min および大気中のときもほぼ同様であった。図 3 に生成オゾン濃度の変化を示す。酸素ガス流量が 0.5、1.0L/min および大気中の何れの場合も放電後、約 3 分でほぼ最大濃度に達し、その後、飽和した。このとき、酸素ガス流量が 1.0L/min のときの最大オゾン濃度は約 150ppm で、大気中の場合 (約 50ppm) の約 3 倍であることがわかる。放電容器を作製する以前は大気中アーク放電を利用してオゾンを生じていた。その際のオゾン濃度は数 ppm であった。すなわち作製した放電容器を用いることで高濃度オゾンを生じさせるようになった。

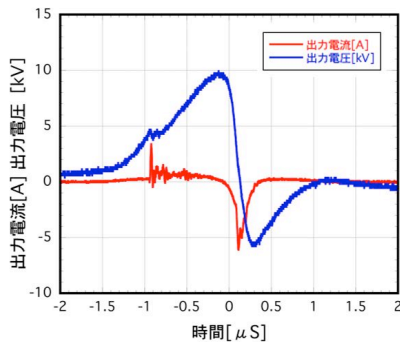


図 2 バリア放電の電圧、電流波形

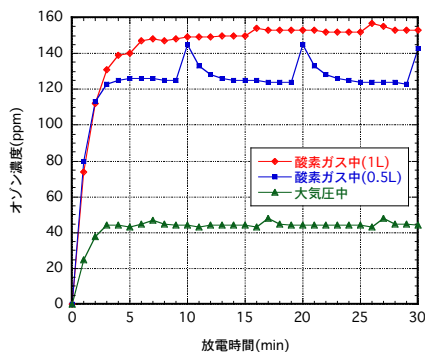


図 3 生成オゾン濃度の変化

図 4 に FT-IR による MWCNT の表面分析結果を示す。1350-1650 $\text{cm}^{-1}$  付近に吸収スペクトルが検出された。これらはカルボキシレートイオン (-COO) に起因した官能基によるものであることが知られている。図 5 に表面改質の有無による MWCNT の水中での分散性の結果を示す。超音波分散後、35 時間静置したときの結果である。表面改質してない MWCNT は、凝集して沈殿しているのに対して、表面改質した MWCNT は分散性を維持していることがわかる。従って、オゾンにより MWCNT が表面改質されていると考えられる。しかし、FT-IR では表面改質の状態を定量的に評価することが困難であったため、XPS を用いて炭素と酸素の定量評価を行った。表 1 に XPS による分析結果を示す。C1s と O1s のスペクトルよりそれぞれ炭素と酸素の割合を示したものである。未処理の MWCNT の酸素の割合が 0.58wt% であるのに対して表面改質後は酸素の割合が増加していることがわかる。酸素ガス流量が 1.0L/min のときには、未処理の場合の約 3 倍の 3.23wt% に増加した。このことは、オゾン濃度の増加に伴って MWCNT の表面により多くのカルボキシレートイオンが導入されていることを示唆している。

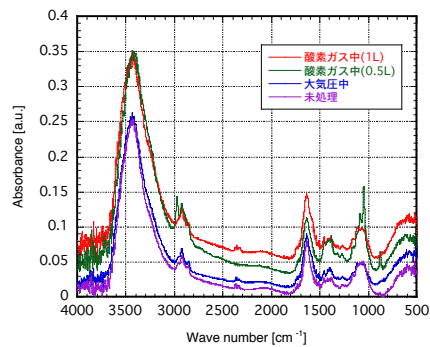


図 4 FT-IR による表面分析結果

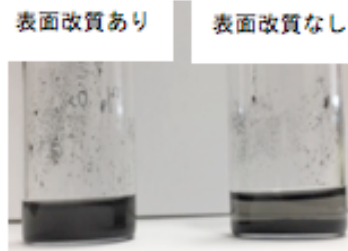


図 5 表面改質 MWCNT の分散性

表 1 XPS による MWCNT 表面状態の分析結果

	未処理	酸素 (1.0L/min)	酸素 (0.5L/min)	大気中
C 原子 [%]	99.42	96.77	97.38	98.16
O 原子 [%]	0.58	3.23	2.74	2.44

(2) 表面改質 MWCNT を用いた PEFC 出力特性

表面改質の効果を検討するために図 6 に示す Type A : 燃料極と空気極の両電極、Type B : 空気極のみ、Type C : 燃料極のみに表面改質 MWCNT を用いた MEA、Type D : 未処理 MWCNT を用いた MEA の 4 種類を作製した。図 7 に PEFC の出力特性を示す。特徴的な実験結果として、電圧電流特性で大気中および酸素雰囲気中で表面改質した MWCNT を燃料極のみに用いることにより何れの場合も電流密度が増加することがわかった。特に酸素流量 0.5L/min で表面改質した MWCNT を燃料極に用いると電流密度が大気中の場合よりも 2 倍程度の  $130\text{mA}/\text{cm}^2$  に増加した。また、電極系の交流インピーダンス測定を行った結果を図 8 のコールコールプロット図に示す。半円の大きさは電極表面での電子の授受に伴う反応抵抗(活性化抵抗)に対応し、PEFC の電圧降下の要因の一つである。半円の大きさが小さいほど電圧降下が小さく出力特性がよいことを示している。すなわち、表面改質 MWCNT を燃料極のみに用いることで出力特性の向上が可能であることを示唆している。

また、MWCNT 以外のナノカーボン材料として形状が球形でサイズが異なるカーボンブラックとケッチェンブラックを新たに用いて酸素雰囲気中でのバリア放電を利用してオゾンを生じ、表面改質を行った。さらに、アミノ基導入を目的として窒素とアルゴンの混合ガス中でのバリア放電を利用して MWCNT の表面改質を行った(気層プラズマ暴露法)。表面改質したナノカーボンを PEFC の電極材料として利用した。PEFC 出力特性における表面改質の効果を検討するために燃料電池電極として両電極、酸素極、水素極に表面改質ナノカーボンを用いた電極および比較のために未表面改質ナノカーボンを

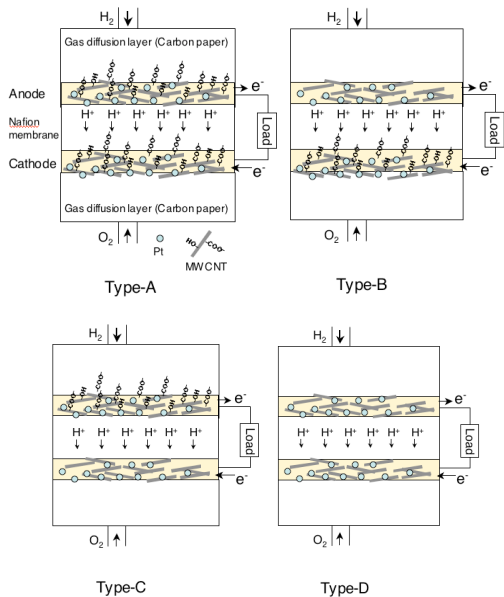
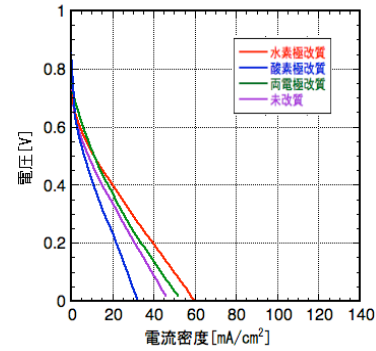
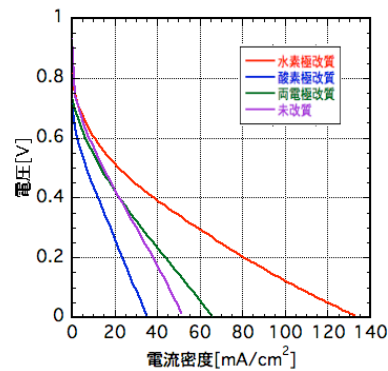


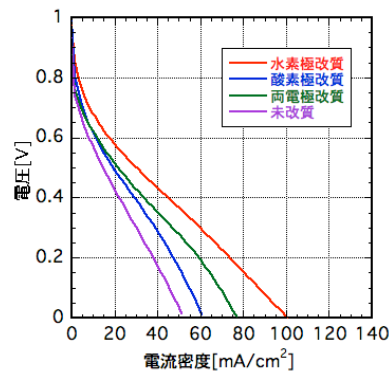
図 6 表面改質 CNT を用いた MEA



(a) 大気中



(b) 酸素流量 0.5L/min

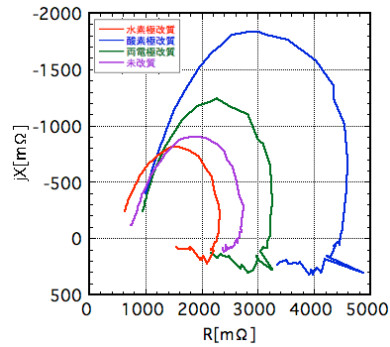


(c) 酸素流量 1.0L/min

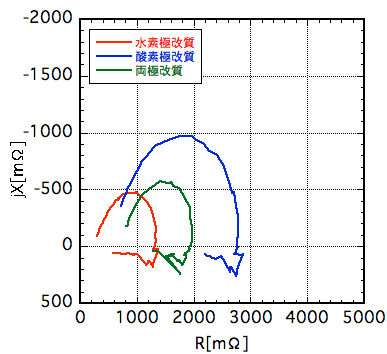
図 7 PEFC の出力特性

いた電極の合計 4 種類(図 6)をそれぞれ作製し、PEFC の出力特性を調査した。その結果、オゾン暴露法では両電極に表面改質したケッチェンブラックを用いることで PEFC の出力電力を CNT の約 3 倍、カーボンブラックの約 1.5 倍に向上できることがわかった。一方、気層プラズマ暴露法では表面改質することで出力電力は低下した。

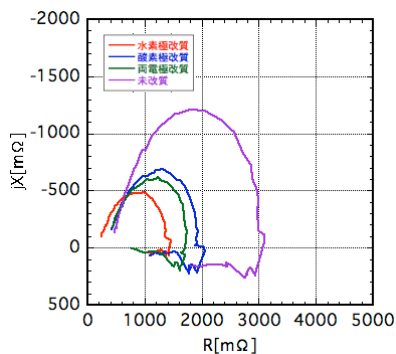
以上の研究成果より、酸素雰囲気中バリア放電により生成したオゾンにより MWCNT を表面改質することで大気中よりも効率よく表面改質できることがわかった。また、燃料極のみに表面改質 MWCNT を用いることにより出力特性を向上することができることがわかった。さらに、オゾン暴露法によるケッチェ



(a) 大気中



(b) 酸素流量 0.5L/min



(c) 酸素流量 1.0L/min

図 8 Cole-Cole プロット

ンブラックを両電極に用いることが効果的であることがわかった。本研究結果をもとに表面改質 MWCNT の効果をさらに検討する予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K. Imasaka, T. Uchikawa and S. Arakaki, Surface modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Ozone generated by Dielectric Barrier Discharge and its Application to Polymer Electrolyte Fuel Cell, Abstract of 15th International Union of

[学会発表] (計 6 件)

- ① 宇都宮剛輝、新垣 翔太、今坂 公宣、表面改質カーボンナノチューブを用いた固体高分子型燃料電池の出力特性、平成 29 年度九州パワーアカデミーフォーラム、2017
- ② 新垣 翔太、今坂 公宣、酸素雰囲気中バリア放電によるカーボンナノチューブの表面改質と固体高分子型燃料電池への応用、平成 29 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会(第 70 回連合大会)、2017
- ③ K. Imasaka, T. Uchikawa and S. Arakaki, Surface modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Ozone generated by Dielectric Barrier Discharge and its Application to Polymer Electrolyte Fuel Cell, 15th International Union of Materials Research Societies The 15th Int. Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), 2017
- ④ 今坂 公宣、パルスパワー技術の材料分野への応用、平成 27 年度九州パワーアカデミーシンポジウム(小規模エネルギー資源の活用に関連する技術や社会基盤の現状と今後の課題)、2016
- ⑤ 松雪 聡史、内川 稔浩、今坂 公宣、表面改質カーボンナノチューブを用いた固体高分子型燃料電池のインピーダンス解析、平成 27 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会(第 68 回連合大会)、2015
- ⑥ 内川 稔浩、松雪 聡史、今坂 公宣、表面改質カーボンナノチューブを用いた固体高分子型燃料電池のインピーダンス測定、平成 27 年度電気・情報関係学会九州支部連合大会(第 68 回連合大会)、2015

[その他]

ホームページ

<http://ras.kyusan-u.ac.jp/professor/0002960/profile.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

今坂 公宣 (IMASAKA Kiminobu)

九州産業大学・理工学部電気工学科・教授

研究者番号：40264072

(2) 連携研究者

末廣 純也 (SUEHIRO Junya)

九州大学・大学院システム情報科学研究所・教授

研究者番号：70206382