

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04092

研究課題名（和文）パルスパワーによるナノカーボン表面改質技術の深化と固体高分子型燃料電池への展開

研究課題名（英文）Deeping of surface modification technology using pulsed power and its development for polymer electrolyte fuel cell

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） 3,400,000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等のナノカーボン材料の表面改質を行なった。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て出力特性試験を行なった。その結果、バリア放電により短時間に高濃度オゾンが生成され、ナノカーボン材料の表面改質をすることができた。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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パルスパワー技術は、電気エネルギーの有効利用として注目されており、様々な分野への応用が期待されており、本研究のパルスパワー技術によるナノカーボン材料の表面改質に関する成果は、ナノテクノロジーや材料分野などの異分野にも新たな知見を与えるものである。一方、固体高分子型燃料電池は、二酸化炭素を放出しないクリーンエネルギー源である。固体高分子型燃料電池への展開における研究成果として出力向上などの表面改質ナノカーボンの利用効果が得られたことは、環境やエネルギー問題とも関連した脱炭素社会や水素社会の実現に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Surface of nano carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs) and carbon nano horns (CNHs) were modified by ozone treatment using dielectric barrier discharge. The modified MWCNTs were used as electrodes material of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) and the output characteristics of PEFC were investigated. XPS measurements revealed that functional groups containing oxygen were introduced on the surface of nano carbon materials by the ozone treatment. The ozone-treated materials were used for the anode and/or cathode of PEFC. It was found that the output characteristic was extremely depended on the combination of electrodes material with and without ozone-treatment. Most highest output performance was obtained when the surface modified and the untreated carbon nano materials were used as the anode and cathode material, respectively. This result suggested that the use of ozone-treated nano carbon materials was effective for the improvement of output characteristic of 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 クリーンエネルギー

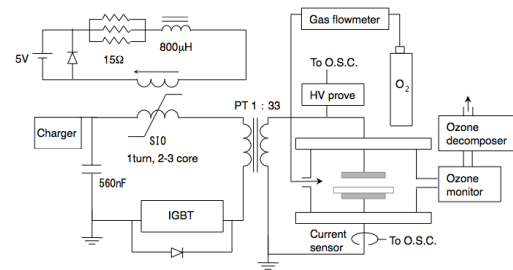
1. 研究開始当初の背景

ナノカーบอนは、半導体性や導電性等の電氣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บอน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分散しないため、応用上、解決すべき重要な問題がある。固体高分子型燃料電池電極材料としてナノカーบอนを利用する際には、固体高分子電解質溶液に分散させる必要があり、分散化(水溶化)技術が燃料電池の出力向上のためにも極めて重要である。

研究代表者らはこれまで科研費基盤研究 C(平成 24~26、27~29 年度)を得て、ナノカーบอน材料として主にカーボンナノチューブ(CNT)を用いて、パルスパワー技術による CNT の表面改質および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る出力特性試験を行なった。その結果、パルスパワー技術により CNT の表面改質が可能であり、溶液中での分散性も改善できることを示した。また、PEFC の電極(燃料極および空気極)材料として表面改質 CNT 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 表面官能基の結合状態や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。すなわち CNT 以外のナノカーボン材料についても効果が期待できる。

2. 研究の目的

電気エネルギーの有効利用として着目されているパルスパワー技術を用いてカーボンナノチューブ (CNT) だけでなくカーボンナノホーン (CNH)等のナノカーボン材料の表面改質を行うことにより高機能化し、クリーン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ことを目的としている。本研究の特徴は、パルスパワー技術によって水溶性ナノカーบอน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、ナノテクノロジーおよ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。



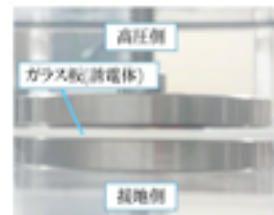
(a) 磁気パルス圧縮回路によるパルスパワー電源と放電リアクターの装置構成

3. 研究の方法

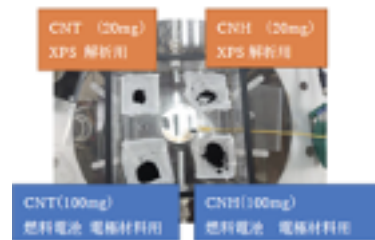
(1) パルスパワーによるナノカーボン表面改質

パルスパワーによるナノカーボン表面改質法を図 1 に示す。放電リアクターである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載せる。上部の円盤電極(高電圧側)に磁気パルス圧縮回路を利用したパルス電源より約 10kV のパルス高電圧を周波数 100Hz で繰り返し印加する。このときアクリル製容器の外部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、オゾンモニタを介してオゾン濃度の測定した後、オゾン分解器を通して大気中へ放出される。

ナノカーボンの表面改質を行うためナノカーボン材料として、多層カーボンナノチューブ (CNT : 直径 110-170nm、長さ 1.5μm) およびカーボ



(b) バリア放電電極系



(c) 放電リアクタに配置したナノカーボン

図 1 ナノカーボン材料の表面改質法

ンナノホーン(CNH:直径 2-5nm、長さ 40-50 μ m)を用いた。これらのナノカーボンを実験用容器内部に入れる。ナノカーボンは、バリア放電により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)。放電容器に流入する酸素ガスの流量は、1.0L/min とした。放電時間は、30、60、120 分とした。ナノカーボンの表面状態の分析には、X 線光電子分光装置 (XPS、島津製作所、ESCA-3400)を用いた。

(2) 表面改質ナノカーボンを用いた PEFC 出力特性試験

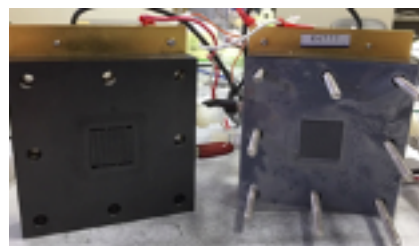
パルスパワーによるバリア放電で生成したオゾンにより表面改質したナノカーボンを PEFC の電極部分である膜電極接合体(MEA)の電極材料として利用した。MEA の作製には、比較的簡単な電極塗布法を用いた。エタノールで希釈した濃度 5wt%のナフィオン溶液中に白金とナノカーボンを懸濁し、超音波分散させて MEA 溶液を調合する。ガス拡散層として用いたカーボンペーパー(厚さ 280 μ m、2.5cm \times 2.5cm)をホットスターラー上に載せ、MEA 懸濁溶液を少量ずつ滴下し、テーパーで塗布して乾燥させる。このときのホットスターラーの設定温度は、100 $^{\circ}$ Cで、塗布した MEA 溶液が乾燥状態で 10mg 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 μ m、3.5cm \times 3.5cm)を挟み、ホットプレス器で熱圧着(130 $^{\circ}$ C、1 時間)することで MEA を作製する。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(図 2)。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。

4. 研究成果

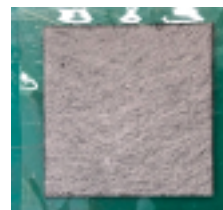
(1) パルスパワーによるナノカーボンの表面改質
図 3 に典型的なバリア放電の電圧および電流波形を示す。バリア放電電圧は最大約 10kV でパルス幅は約 1 μ s である。電圧が約 6kV のときにスパイク状のパルス電流が発生していることがわかる。これがバリア放電電流である。図 4 にバリア放電中に生成されたオゾン濃度の変化を示す。放電開始とともにオゾン濃度は増加し、約 5 分で 100ppm に達し、その後、徐々に増加して飽和する傾向を示した。

図 5 にオゾン処理後(放電時間 120 分)の CNT および CNH の水中での分散性を示す。超音波分散後、1 週間静置したときの結果である。オゾン処理していない CNT および CNH は、凝集して沈殿しているのに対して、オゾン処理した CNT および CNH は分散性を維持していることがわかる。従って、オゾンにより表面改質されていると考えられる。

図 6 に XPS による CNT および CNH の表面状態の分析結果を示す。炭素および酸素のそれぞれ C1s および O1s スペクトルより酸素の割合を示した



(a) PEFC 本体の構成



(b) 作製した MEA

図 2 PEFC 本体および作製した MEA

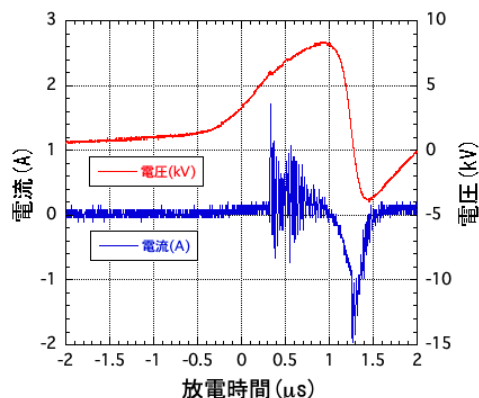


図 3 バリア放電の電圧・電流波形

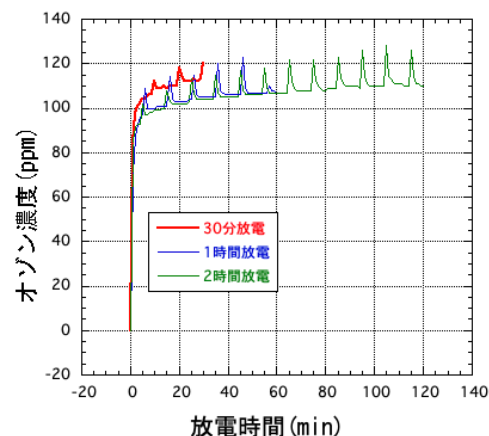


図 4 バリア放電中のオゾン濃度の変化

ものである。CNTは、未処理での酸素の割合に対して、バリア放電によるオゾン処理を行うことで酸素の割合が増加した。特に放電時間30分のとき約2.7倍増加した。酸素の割合が増加することは、表面に酸素を含む官能基が導入されたことを示している。一方、CNHの場合も未処理に対してバリア放電によるオゾン処理を行うことで酸素の割合が増加する傾向を示したが、CNTの方が表面改質の効果は大きいことがわかる。

図7にXPSの波形分離法を利用してCNTおよびCNHの表面官能基の同定を行なった結果を示す。どちらのナノカーボンの表面にも酸素を含む官能基として水溶液中での分散性を向上させる親水性官能基であるC-O、C=O、COOが導入されていることがわかった。

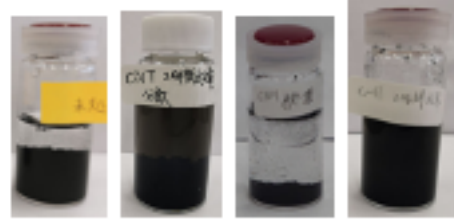
(2) 表面改質ナノカーボンを用いたPEFC出力特性試験

ナノカーボンの表面改質効果を検討するために図8に示すような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ナノカーボンを用いたMEAおよびType D：未処理のナノカーボンを用いたMEAの4種類を作製した。図9にCNT(30分放電)を用いたMEAによるPEFCの電圧-電流密度特性を示す。電流密度の増加に伴って電圧は低下するが、燃料極に表面改質したCNTを用いたType AとType Bは、未処理のCNTによるType Dよりも電圧低下が小さいことがわかる。また、図10に示す電力-電流密度特性より、Type AとType Bの最大電力がType Dよりも大きいことがわかる。特にType Aは、Type Dよりも最大電力が約2倍程度向上することがわかる。

また、電極系の交流インピーダンス測定を行った結果(Cole-Coleプロット)を図11に示す。交流インピーダンス測定では、半円を描くような測定結果が得られ、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。Type AとType Bの半円の大きさがType Dよりも小さいことがわかる。すなわち、表面改質したCNTを燃料極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。これらの電圧-電流密度特性、電力-電流密度特性および交流インピーダンス測定結果は、CNHを用いたMEAによるPEFCの出力特性でもほぼ同様な結果が得られた。

図12、13にCNTおよびCNHを用いたPEFCの最大出力と電極系組み合わせの関係を示す。どちらのナノカーボンもType AとType BがType Dよりも最大電力が大きくなり、さらに放電時間が長いほど最大出力も向上することがわかる。

以上の研究成果より、酸素雰囲気中のバリア放電により生成したオゾンによりCNTおよびCNHを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したCNTおよびCNH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。本研究結果より表面改質ナノカーボンのさらなる効果が期待される。



未処理 オゾン処理 未処理 オゾン処理

(a) CNT (b) CNH

図5 CNTとCNHの水分散性

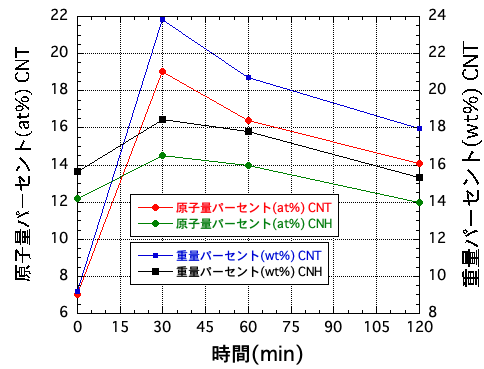
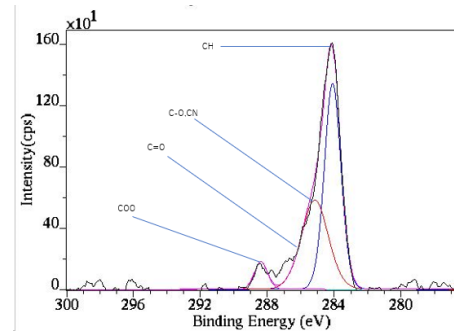
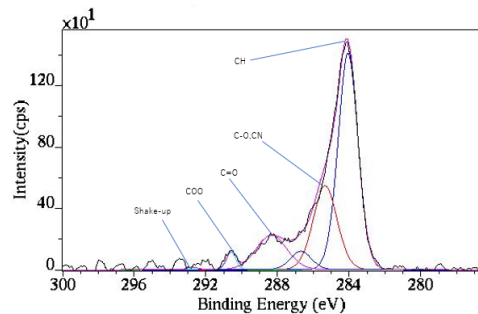


図6 XPSによるナノカーボン表面状態の

分析結果



(a) CNT



(b) CNH

図7 XPS波形分離法によるナノカーボンの表面官能基の同定

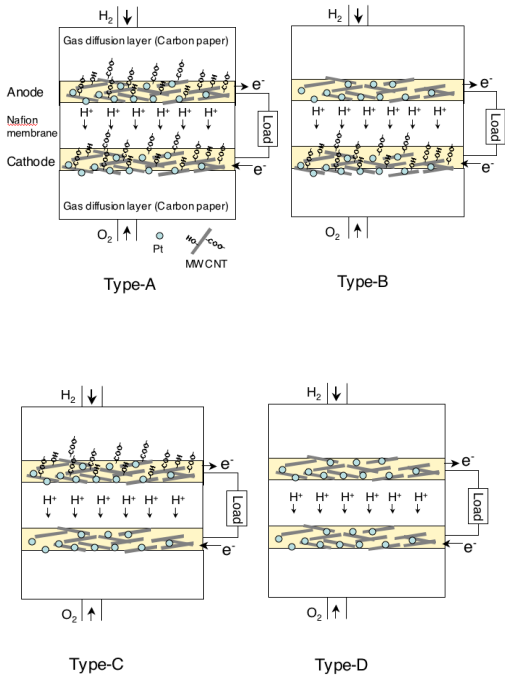


図 8 表面改質ナノカーボンを用いた MEA

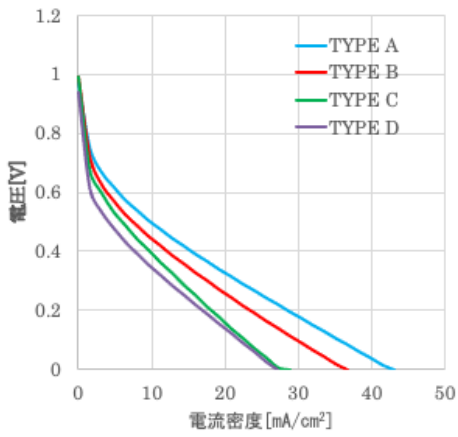


図 9 PEFC の電圧—電流密度特性 (CNT、30 分放電)

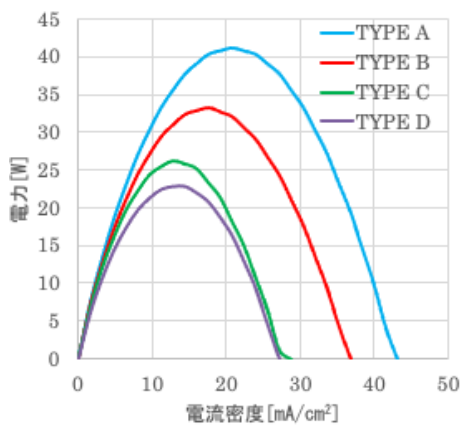


図 10 PEFC の電力—電流密度特性 (CNT、30 分放電)

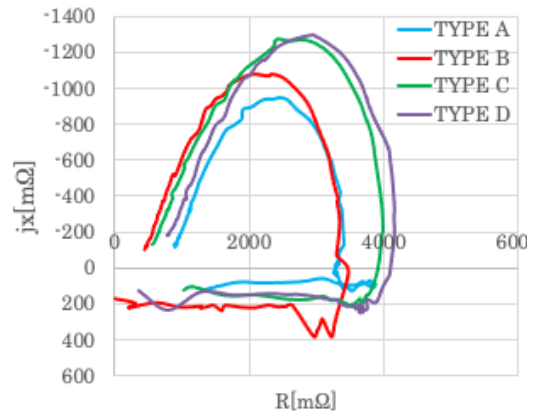


図 11 交流インピーダンス測定結果 (CNT、30 分放電)

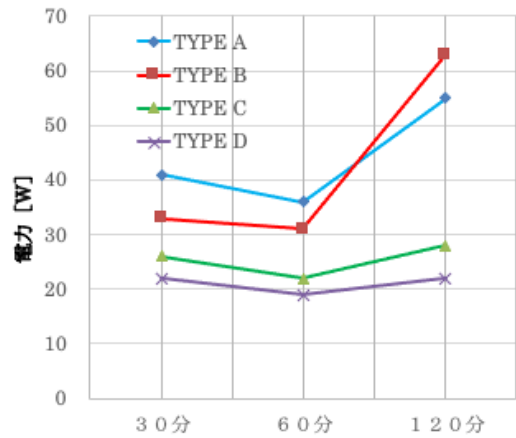


図 12 PEFC 最大電力と電極系組み合わせの関係 (CNT)

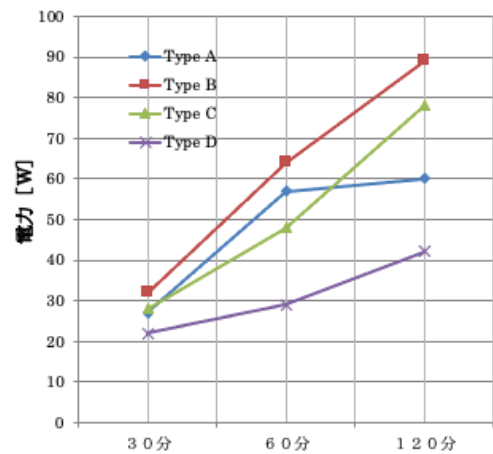


図 13 PEFC 最大電力と電極系組み合わせの関係 (CNH)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三輪 委弘、小路 勝樹、今坂 公宣
2. 発表標題 ナノカーボンの表面改質と固体高分子型燃料電池への応用
3. 学会等名 2019年度(第72回)電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪 委弘、小路 勝樹、今坂 公宣
2. 発表標題 プラズマ暴露法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
3. 学会等名 九州産業大学総合機器センター第10回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 麻生 義敬、齋藤 将織、猿渡 卓己、郭 禹森、今坂 公宣
2. 発表標題 バリア放電によるナノカーボン材料の表面改質
3. 学会等名 2020年度(第28回)電子情報通信学会九州支部学生会講演会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岸本 昌憲、前田 瑞貴、郭 禹森、今坂 公宣
2. 発表標題 表面改質ナノカーボンを用いた固体高分子型燃料電池
3. 学会等名 2020年度(第73回)電気・情報関係学会九州支部連合大会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州産業大学教員詳細情報 http://ras.kyusan-u.ac.jp/professor/0002960/profile.html 2020年度(第28回)電子情報通信学会九州支部学生会講演会で学生が学生会講演奨励賞を受賞した。 2020年度学生会講演奨励賞 受賞者リスト https://www.ieice.org/kyushu/2020年度学生会講演奨励賞%E3%80%80受賞者/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------