

機関番号：37301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20350089

研究課題名（和文）

『ナノカーボン混合ドット触媒層によるPEFCの触媒量大幅低減等に関する研究』

研究課題名（英文）

『A Study for Intensive Decrease of the Amount of Pt/c Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) by using Dot Matrix or Porous Nano-Carbon』

研究代表者

山邊 時雄 (TOKIO YAMABE)

長崎総合科学大学 新技術創成研究所 教授

研究者番号：80025965

研究成果の概要（和文）： 固体高分子型燃料電池(PEFC)として「ドット状(水玉模様)」に触媒層を形成させたり、リチウムイオン電池電極用に我々が開発した「新規ナノカーボン(PPhS)」を従来の触媒層に混合して触媒層の白金量を減らしたり、さらには含窒素 PPhS(PPhS-N)を用いることにより、全く白金を用いない酸素極として使用することによっても電極としての活性のあることを見いだした。

研究成果の概要（英文）： We evaluated V-I characteristics on fuel cell performance by using dot matrix catalyst layer with or without PPhS and we also found that the N-containing PPhS was effective for ORR.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：電池

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題等により化石燃料を使わない固体高分子型燃料電池(PEFC)の実用化が急がれているが、限られた高価な資源である白金を用いる「白金触媒」の使用量をいかに低減させるかということは、実用化に向けた緊急の課題であった。(1)その一つの方法として、従来広く用いられている拡散層の上に全面かつ一様に触媒層を形成させたものではなく、半導体技術に見られる「ドット状(水玉模様)」に触媒層を形成させたものを使用することによって、全面触媒層の時とほぼ同

じ特性を維持しながら白金の使用量を大幅に低減させることを予測させる我々独自の予備的実験結果があった。(2)(1)を踏まえ、さらにリチウムイオン電池電極用に我々が開発した「新規ナノカーボン(PPhS)」を従来の触媒層に混合して触媒層の白金量を減らしたり、これをドット状にすることにより、一層の触媒量の低減化の可能性が推測されていた。

2. 研究の目的

(1) ドット状触媒層形成による白金触媒量の

大幅低減化

この課題の解決に向けて申請者らは、白金の使用量を大幅に低減させる一つの方法として、従来のように拡散層（カーボンペーパー）の上に触媒を一様に塗布するのではなく、スクリーン印刷技術を用いて（図1）のようにドット状（水玉模様）に塗布することによって、「V-I 特性」を維持したまま、どこまで大幅に白金触媒量を低減化できるかを明らかにする。

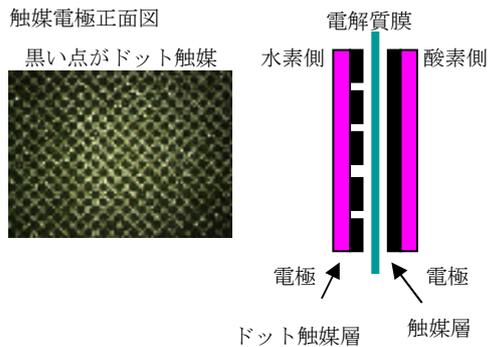
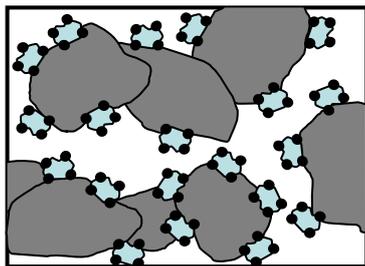


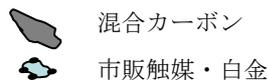
図1 触媒電極正面図

(2)新規ナノカーボン混合による白金触媒量の大幅低減化

白金触媒量を低減させる別の方法として、特殊な「白金非担持ナノカーボン」を白金触媒層と混合し、白金を分散させることが考えられる。この方法によっても電気的特性の低下がみられなければ、その低減化の効果があることになる。通常、白金担持カーボンは直径百ナノオーダーの極めて小さい粒子である。そこに直径が大きなナノカーボンを混合させれば、（図2）のように小さな白金担持カーボンは、大きなナノカーボンの表面に分散することが考えられる。この効果について検討する。



(図2) 多孔質触媒層の概念図



3. 研究の方法

研究目的を達成するための具体的研究方

法としては以下の4項目に要約される。

- (1) ドットの大きさ（表面積、厚さ）およびドット密度（面積占有率）を変えることによる電気的特性を最大にする条件を決定する。
- (2) 新規ナノカーボンを混合した触媒層のドット化による白金触媒量のさらなる低減化とその最適条件の探索によって白金使用量を現時点の数分の1程度の低減を目指す。
- (3) 白金担持カーボンにナノカーボン（PPhS）を混入した場合、白金がナノカーボン側に拡散する理由として、PPhSの水素末端部分と白金との結合力が相当強いことがあげられる。このことを量子化学的手法で明らかにする。

4. 研究成果

(1) PEFCの電極触媒層をドットにした場合の「V-I 特性」

図3はPEFCの電極触媒層をドットにした場合の「V-I特性」を、ドットではない通常の全面塗布の場合の「V-I特性」と比較したものである。

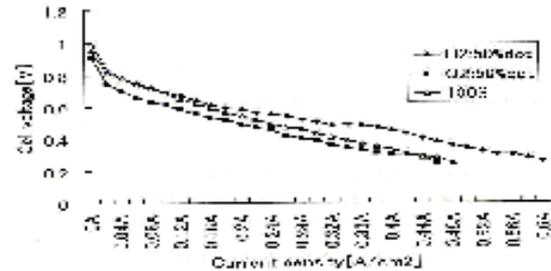


図3 ドット触媒層を水素側と酸素側に置いた場合の「V-I特性」の比較（「20線」50%ドットの場合）

電極をドットにする場合、水素側電極のみをドットにする場合、酸素側電極のみをドットにする場合、及び水素側、酸素側両方ともドットにする場合の3つの方法があるが、図3は水素側のみの場合と酸素側のみの場合について行った結果である。なお、図3のドットは「20線50%」の場合である。

図3から水素側電極のみをドットにした場合の「V-I特性」が最も優れており、次に通常の全面塗布の場合、さらに若干悪い酸素側電極のみの場合であることがわかる。従って今後、電極をドットにする場合は水素側電極のみをドットにすることにした。

水素側電極のみをドットにすることによって、「V-I特性」を低下させることなく、むしろ向上させ、しかもPtの使用量を25%低減させることがわかった。

(2) PPhSを市販の触媒に混ぜた場合のPEFCの「V-I特性」

図4は市販の電極触媒にPPhSを混ぜた場合と混ぜない場合のPEFCの「V-I特性」を比較したものである。横軸は電流密度で、縦軸は負荷電圧である。パラメータは電極触媒へのPPhSの混入割合（重量比）である。

図の0%はPPhSを混入しなかった場合であ

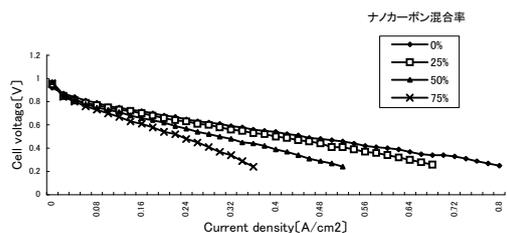


図4 混合ナノカーボンの混合割合を変えた時の多孔質触媒層をもつPEFCの「V-I特性」

るが、それと比較して25%ではほとんど変わらず、50%混入で若干「V-I特性」が低下する程度であることがわかる。

即ち市販の電極触媒の使用量を約半分にし、その代わりに本学で作成した PPhS を同量混ぜても PEFC の「V-I 特性」は殆ど低下しないことがわかった。

(3) PPhSを混合した上で電極をドットにした場合のPEFCの「V-I特性」

(2)で、電極触媒にPPhSを混合してPtの使用量を低減させようことを述べたが、それに(1)で述べた水素側電極をドットにすることによりPtの使用量をさらに低減させる実験を行った。結果を図5で示す。

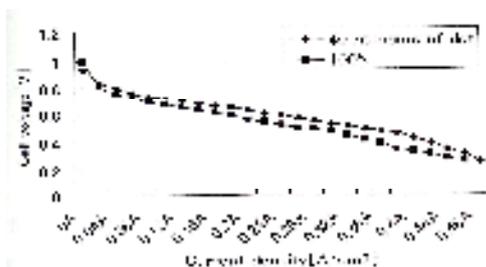


図5 多孔質触媒でドット状触媒層を形成した場合の「V-I特性」

図5は電極触媒にPPhSを混合した上で「40線50%」のドットにした場合の「V-I特性」であり、一方「100%」はPPhSを混ぜず市販触媒を全面塗布した場合の結果である。

図5から、電極触媒にPPhSを混合し、水素側電極をドットにしてPtの使用量を大幅に低減させても「V-I特性」は低下しないか、むしろ向上していることがわかる。この場合、計算上、Ptの使用量は市販触媒と比較して62.5%低減していることになる。

(4) PPhSを混合した場合の電極触媒層の効果

PPhSをPEFCの市販の電極触媒に約50%程度混合してもPEFCの「V-I特性」がほとんど低下しないことから、PPhSが高価な電極触媒の使用量を低減させる可能性があることについて述べた。以下、この理由について考察する。

図2はPPhSを電極触媒に混合した場合の

触媒層の概念図である。前述のようにPPhSは数 μm から数十 μm 程度の大きさの粒子であり、一方市販の電極触媒は数十から数百nmの大きさのカーボンブラックに数nmのPt微粒子が担持されたものである。従ってPPhSを市販の触媒に混ぜて電極を構成すれば、図2のように大きなPPhSの粒子の周りにカーボンブラックがくっつき、この表面にPt粒子がくっついているという形になるであろう。

PPhSの間には大きなすき間があるので、水素はこのすき間を通して流れ、多くのPt粒子が水素の酸化に有効に活用されることになる。

一方PPhSがない場合を考えてみると、小さなカーボンブラック粒子同士がすき間なくくっつきあって、水素が通るすき間が少なくなり水素の酸化に活用されないPtが多く存在することになるものと思われる。

(5) 白金使用量の低減効果

燃料電池としての電気的性能を維持しつつ、かつ、どこまでPtの使用量を低減させようかということが、各研究機関が努力している研究目標の一つである。それによると0.1から0.2 [mg/cm^2] が目標になっているようである。

そこで我々が行った実験で、電極触媒にPPhSを25%混合し、しかも電極をドットにした場合のPtの使用量を測定してみた。ドットの面積占有率を50%とし、線数を「20線」、「40線」及び「50線」と変えて比較してみた。

測定は、まず触媒を塗布する前のカーボンペーパーの重さを測定しておき、その上にドット触媒層を形成し、乾燥機の中で8時間乾燥した後再度重さを測定する。この両者の重さの差からPPhS、カーボンブラック、及び電解質成分の重さを差し引き、電極面積で割ったものである。

比較の意味でドットにしなかった場合のPtの使用量も測定した。結果を図6で示す。

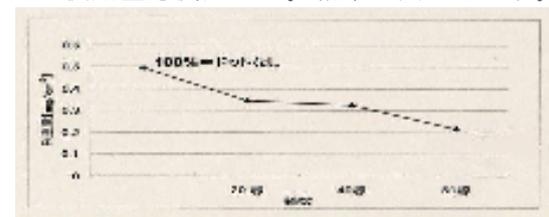


図6 白金触媒使用量の大幅低減(PPhS25%混合ドット触媒層形成の場合)

図6よりドットにしなかった場合のPtの使用量が0.49 [mg/cm^2]であったものが、「20線」ドットにすることにより0.34 [mg/cm^2]に減少していることがわかる。また線数が大きくなるに従ってPtの使用量が小さくなり、「50線」の場合には0.21 [mg/cm^2]まで減少していることがわかる。

ドットの面積占有率は50%と同じである

のに線数が大きくなるとPtの使用量が減少するのは、ドットの形状が変化するためと思われる。スクリーン印刷技術を用いてドットを形成しているために、ドットの線数が小さい時はドットの形状が円柱状であるのに対し、ドットの線数が大きくなると一つのドットが細くなるために円柱状から円錐状に変わっていくためと思われる。

(6) 含窒素PPhSを酸素電極に用いた場合の「V-I特性」

PEFCの酸素側電極は、電解質膜を通過してきた水素イオンと外部回路を通過してきた電子と供給酸素とにより還元作用を行わせるためのものであり、必ずしも白金の存在がなくても可能であることが示唆されてきた。もしこれが可能であれば、白金の使用量をさらに低減させることが出来る。

我々はPPhSに窒素を導入することによりこれが可能になるものと考え、「ニカラック」

(MW-30、化学式C₄N₆H₆)を混合して焼成した含窒素PPhS(図7)を電極触媒として用いて「V-I特性」及び「W-I特性」を測定した。結果を図8で示す。ここでPPhSとニカラックの重量比は6:4である。

横軸は電流、縦軸左側目盛りは電圧Vを示し右目盛りは電力Wを示している。赤線が電圧、黒線が電力を示す。

図8より出力電圧は僅かではあるが、確かに白金がなくても電力を取り出すことが出来ることを示している。

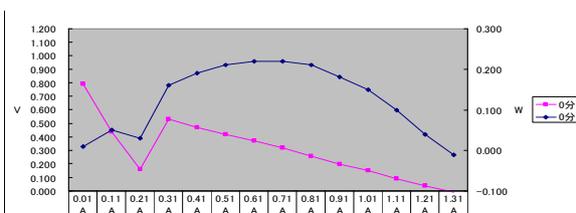


図8 PPhS-N混合カーボン電極の「V-I特性」

(7) 有限サイズグラフェンの白金分散効果と安定化に関する量子化学的考慮

大規模密度汎関数法計算により、ナノメートルサイズ水素分子が燃料電池の触媒サポート材料として作用する可能性を示唆した。現在、燃料電池の負極の触媒として白金が用いられている。この触媒反応は、水素分子の水素水素結合が解裂することで開始される。この燃料電池の性能に関する問題点は、隣り合う白金クラスターが融合し触媒活性が失われることである。この触媒失活を防ぐ方法として、グラファイトと白金との相互作用を強めることが挙げられる。これを達成

するため、本研究ではナノメートルサイズ水素分子が燃料電池の触媒サポート材料として作用する可能性を示唆した。現在、燃料電池の負極の触媒として白金が用いられている。この触媒反応は、水素分子の水素水素結合が解裂することで開始される。この燃料電池の性能に関する問題点は、隣り合う白金クラスターが融合し触媒活性が失われることである。この触媒失活を防ぐ方法として、グラファイトと白金との相互作用を強めることが挙げられる。これを達成

するため、本研究ではナノメートルサイズ水素分子が燃料電池の触媒サポート材料として作用する可能性を示唆した。現在、燃料電池の負極の触媒として白金が用いられている。この触媒反応は、水素分子の水素水素結合が解裂することで開始される。この燃料電池の性能に関する問題点は、隣り合う白金クラスターが融合し触媒活性が失われることである。この触媒失活を防ぐ方法として、グラファイトと白金との相互作用を強めることが挙げられる。これを達成

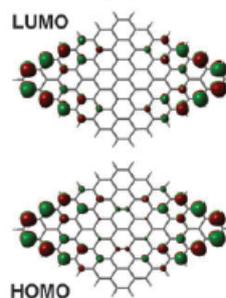


図9 ナノサイズ水素分子のフロンティア軌道

このフロンティア軌道の局在化は、炭素表面上での白金クラスターの安定性にも影響を与える。実際、小さな白金クラスター (Pt₅ および Pt₆ クラスター) は炭素表面の中央に結合するよりも端に結合したほうが安定で、その結合エネルギーの差は 5.4 ~ 26.4 kcal/mol であった。特に図10に示す構造は、端の効果により白金クラスターとの結合が安定化され、小さな HOMO-LUMO ギャップも保持された。

この構造 (Pt₆-C₉₆H₂₆) において白金上での水素分子活性化反応の追跡を行った。その結果、この触媒反応は活性点によらず自発的に進行することが分かった。特に、活性点が C₉₆H₂₆ 表面に近い場合、その活性化エネルギーは、Pt₆ 単体そのものよりも低くなることが分かった。この結果は、グラフェン担持は水素分

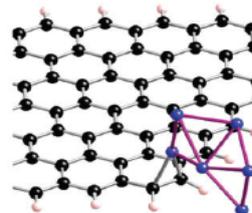


図10 C₉₆H₂₆ とその端に Pt₆ が結合した最適化構造

子活性化を妨げるのではなく、むしろ促進する効果を有することを意味する。以上の結果、有限サイズグラフェンが燃料電池触媒サポート材料として、有望な候補であることが明らかにした。

(8) ナノメートルサイズグラフェンのエッジ構造を利用した酸素分子活性化

上述のナノメートルサイズハイδροグラフェンは小さなHOMO-LUMOギャップを有する。このため、HOMO に二つの電子が占有するよりも、HOMO および LUMO にそれぞれ一つずつ電子が占有するほうがエネルギー的に有利である可能性がある。この場合、ハイδροグラフェンは不対電子を有するため、これを利用した高い触媒活性が期待される。そこで本研究では、ナノメートルサイズハイδροグラフェンが酸素分子を活性化できるかについて密度汎関数法計算を行った。ここで酸素分子活性化に焦点を当てた理由は、燃料電池の正極触媒反応の第一ステップがそれであり、近年、白金触媒を用いない代替触媒として炭素材料もしくは窒素置換炭素材料が注目を集めているためである。

これらの背景を踏まえ、ナノメートルサイズハイδροグラフェンおよび窒素置換ハイδροグラフェンの電子状態についての知見を得た。その結果、ハイδροグラフェンの基底状態はスピン三重項状態であることがわかった。この時、スピン密度はジグザグ端に局在している。このスピン密度分布はフロンティアの軌道パターンから理解される。次に、このハイδροグラフェンの一つまたは二つの炭素原子を窒素原子に置換した場合、その置換グラフェンに磁性が出現するかを調べた。密度汎関数法計算の結果、エネルギー的に有利な置換サイトは比較的ジグザグ端に近いことがわかった。これら窒素一置換ハイδροグラフェンおよび窒素二置換ハイδροグラフェンの最安定構造の基底状態は、それぞれスピン二重項状態および三重項状態であった。この時、窒素置換グラフェンのスピン密度もジグザグ端に局在していた。しかしそのスピン密度分布は $C_{96}H_{26}$ のものと多少異なっていた。この差異は、フロンティア軌道パターンが窒素置換で変調されることに起因する。上記の結果は、ハイδροグラフェンおよび窒素置換ハイδροグラフェンのジグザグ端はラジカル性を有することを意味する。このためハイδροグラフェンは酸素分子を捕捉し、 $O=O$ 結合を活性化する可能性がある。

以上の結果は、ナノメートルサイズグラフェンは燃料電池正極における触媒反応の第一ステップである酸素分子活性化を行ううえで有効であり、白金触媒の代替触媒として働くことを示唆したものである。

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 7 件)

1. H. Kobayashi, T. Nakazono, S. Miyazaki, T. Miura, N. Takeuchi, and T. Yamabe “DFT Study of Oxygen Reduction Reaction on N-substituted Carbon Electrodes. Adsorption,” IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering, 印刷中, 2011 (査読あり).
2. 小林久芳, 中藪智哉, 三浦俊子, 竹内信行, 山邊時雄, “酸素還元反応の可逆電位の電極による比較: クラスターモデル DFT 計算による解析,” 触媒, 52 巻, 2011 (査読あり).
3. T. Yumura, H. Kobayashi, and T. Yamabe, “Roles of Quarternary Nitrogen Impurities of Nanometer-size Hydro-Graphene in Oxygen Bindings,” J. Chem. Phys., **133**, 104703, 2010 (査読あり).
4. S. Ishikawa and T. Yamabe, “A Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Li, Be, Na, and Mg Atoms Attached to Aromatic Hydrocarbons,” Applied Phys., **99**, 29-37, 2010 (査読あり).
5. K. Yumura, K. Kimura, H. Kobayashi, R. Tanaka, N. Okumura, and T. Yamabe, “The Use of Nanometer-sized Hydrographene Species as Support Material for Fuel Cell Electrode Catalysts: A Theoretical Proposal,” Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 8275-8284, 2009 (査読あり).
6. H. Kobayashi, T. Miura, N. Takeuchi, and T. Yamabe, “A Cluster Model DFT Study for Oxygen Reduction Reactions,” Chem. Lett., **38**, 342-343, 2009 (査読あり).

[学会発表] (計 10 件)

1. 中藪智哉, 三浦俊子, 竹内信行, 山邊時雄, 小林久芳, 2010 年 12 月, “DFT Study on the Mechanism of Oxygen Reduction on Carbon Alloy Electrodes,” Pacificchem 2011, Sheraton Hotel (Honolulu, Hawaii).
2. 中藪智哉, 宮崎聡一, 三浦俊子, 竹内信行, 山邊時雄, 小林久芳, 2010 年 9 月, “含窒素炭素電極による酸素還元反応機構の解析,” 第 106 回触媒討論会 A, 山梨大学(甲府市).
3. 宮崎聡一, 中藪智哉, 三浦俊子, 竹内信行, 山邊時雄, 小林久芳, 2010 年 9 月, “新規電極材料としての含窒素炭素化合物への酸素分子吸着の DFT 計算,” 第 106 回触媒討論会 A, 山梨大学(甲府市).
4. T. Yumura, K. Kimura, H. Kobayashi, R. Tanaka, N. Okumura, and T. Yamabe, 2010 年 7 月, “Use of Nanometer-size Hydrographene Species for Support Material for Fuel Cell Electrode Catalysts: Theoretical Proposal,” International Conference on Synthetic Metals 2010, 国立京都国際会館(京都市).

5. 中藪智哉、三浦俊子、竹内信行、山邊時雄、小林久芳、2010年3月、“含窒素炭素電極の酸素還元反応に関するクラスターモデル、第105回触媒討論会、京都市。
6. 田中僚、杉田勝、奥村典男、山邊時雄、2009年11月、“固体高分子型燃料電池(PEFC)のドット状及びナノカーボンを用いた多孔質触媒形成による触媒量低減に関する研究、”第50回電池討論会、京都。
7. 小林久芳、中藪智哉、三浦俊子、竹内信行、山邊時雄、2009年10月、“水素発生反応および酸素還元反応のクラスターモデル DFT 計算：電極金属間の比較、”日本表面科学学術講演会、東京。
8. 小林久芳、中藪智哉、川田曜士、竹内信行、山邊時雄、2009年9月、“水素発生反応、酸素還元反応の金属依存性に関するクラスターモデル DFT 計算、”第104回触媒討論会、宮崎。
9. 湯村尚史、木村圭介、小林久芳、田中僚、奥村典男、山邊時雄、2009年9月、“有限サイズグラフェンの燃料電池触媒サポート原料への応用：計算科学からの視点、”分子科学討論会 2009、名古屋。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：燃料電池触媒担持体及び燃料電池
発明者：杉田勝、山邊時雄、范軼昌、石井俊雄、
八戸翔一郎

権利者：

種類：特許

番号：

出願年月日：平成23年6月23日

国内外の別：

○取得状況(計◇件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山邊 時雄 (TOKIO YAMABE)

長崎総合科学大学・新技術創成研究所・
教授

研究者番号：80025965

(2) 研究分担者

奥村 典男 (NORIO OKUMYRA)

長崎総合科学大学・新技術創成研究所・
客員教授

研究者番号：80086412

吉野 勝美 (TATSUMI YOSHINO)

長崎総合科学大学・新技術創成研究所・
客員教授

研究者番号：70029205

小林 久芳 (HISAYOSHI KOBAYASHI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教
授

研究者番号：40128690

藤井 光廣 (MITSUHIRO FUJII)

長崎総合科学大学・新技術創成研究所・
客員教授

研究者番号：90086455

(3) 連携研究者

湯村 尚史 (TAKASHI YUMURA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・
助教

研究者番号：80452374