

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360108

研究課題名(和文) 導電性と空隙を独立して制御可能な燃料電池電極の作製と電極内部の物質輸送特性の解析

研究課題名(英文) Fabrication of fuel cell electrodes that are capable of controlling conductivity and porosity and analysis of matter transport characteristic in the electrodes

研究代表者

須田 善行 (Suda, Yoshiyuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70301942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、直接メタノール型燃料電池(DMFC)の発電電力密度を従来比120%に向上する、という研究目的のもと、触媒担持体や撥水層材料を新規カーボンナノ材料に置き換えることに取り組んだ。4種類のカーボンナノ材料の触媒担持体としての特性を評価し、カーボンナノコイル(CNC)が最も優れた担持体であることを明らかにした。次いで、CNC担持Pt-Ru触媒を使用してDMFCの心臓部である膜電極接合体(MEA)を作製した。MEA内部の撥水層の材料としては市販のカーボンナノ材料であるVulcanが優れた特性を示した。こうして得られた知見により、本研究目的を達成することができた。

研究成果の概要(英文)：In this project, I aim to increase the electric power density of direct methanol fuel cells up to 120%, compared to that obtained before the project inception. I tried to use novel carbon nanomaterials including carbon nanocoil (CNC) for micro-porous layer (MPL) and catalyst support, respectively. Among the four-types of carbon nanomaterials used, CNC showed the highest performance as a catalyst support for the anode of DMFC. Consequently, the Pt-Ru-supported CNC was used in the anode catalyst layer of the DMFC. In the MPL, two carbon nanomaterials were compared. Vulcan, a commercially available carbon nanomaterial, resulted in higher power density. In the final year of the project, the objective was achieved.

研究分野：カーボンナノ材料の合成と応用

キーワード：直接メタノール型燃料電池 触媒 物質輸送 カーボンナノコイル カーボンナノバルーン

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は熱機関とは発電原理が異なり、火力発電や原子力発電よりも発電効率はずっと高い。直接メタノール型燃料電池(DMFC)は数ある燃料電池の中で液体燃料を使用できる。このため小型化が可能で、モバイル機器等への搭載を目指した研究開発が精力的に進められている。

DMFCの損失要因として、動的損失、電極抵抗、燃料クロスオーバー、物質輸送、電解質抵抗が挙げられ、出力電流が大きくなるほど発電効率は低下し、全体での発電効率は50%程度である。申請者らは従来から新奇カーボンナノ材料を触媒担持体や導電性改良材などとしてDMFCに適用する研究を進めてきた。そこで、電極抵抗、燃料クロスオーバー、物質輸送のそれぞれの点において損失低減に効果的な新奇カーボンナノ材料を組み合わせ、DMFCに適用し、DMFC効率をさらに向上させる研究を着想するに至った。

申請者らはカーボンナノコイル(CNC)をDMFCに適用させた実験結果をこれまでに電気化学会や電池討論会で発表してきたが、同様の研究を行っている研究グループは見られない。申請者の研究室ではアーク放電合成装置ならびに化学気相合成装置を開発し、1時間あたり1~2gのカーボンナノ材料を合成できる。このようにして、研究開始までにカーボンナノ材料の合成から燃料電池の作製まで一貫した研究体制を整えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、DMFCにおいてメタノール酸化や酸素還元を担う触媒の担持体となるカーボンナノ材料について、まず触媒担持能・電子伝導性・(集合した際の)空隙量/密度・撥水性/親水性、を制御できる材料をそれぞれ開発する。次いでこれらの材料を用いたDMFCを試作し、主として、燃料極(アノード)では電子伝導性の向上、空気極(カソード)では空気および水の物質輸送を向上させる。具体的には、電子伝導性については多層グラファイト構造を持つカーボンナノバルーン(CNB)、物質輸送についてはCNCを用いる。従来から触媒担持体として用いられてきたカーボンナノ材料をこれらの新奇材料で置き換える、または添加することによって、DMFCの性能(発電電力密度)を従来比120%に向上する。

### 3. 研究の方法

申請者の研究室では、CNC等の大量合成装置、触媒担持装置、DMFCセル、電子負荷の各装置が備わっており、合成したカーボンナノ材料からDMFCセルを試作し、その発電性能を評価することは可能であった。ただし、触媒活性の評価やDMFCセル内の詳細を分析す

る装置が不足していた。科学研究費を使用して、3電極セル、メタノール濃度計、ポテンシオガルバナスタット等の機器を新たに購入した。

具体的な実施内容として、カーボンナノ材料の合成、同材料の特性評価、還元法によるカーボンナノ材料上への触媒担持、触媒の電気化学測定、膜-電極接合体(MEA)の作製とDMFC発電性能の評価、MEA中への撥水層(MPL)の追加、にそれぞれ取り組んだ。実験方法の詳細は既に出版した論文に詳しく説明しているので、ここでは割愛する。

### 4. 研究成果

得られた実験結果は新規性が高く、論文・図書等で報告できた。以下にその概要をまとめる。さらに、研究開始時に掲げたDMFCの性能を「当初比120%」に向上させる目標も達成することができた。

#### 4.1. 合成したカーボンナノ材料の分析

球状粒子状(AcBとVulcan)および繊維状(CNCおよびVGCF-X)のカーボンナノ材料を合成もしくは入手し、まず走査型電子顕微鏡(SEM)でその微細構造を観察した。また、カーボンナノ材料の比表面積、ラマン分光法によって測定された $I_D/I_G$ 比、圧縮抵抗率、空隙率および示差熱分析温度をそれぞれ測定した。主な測定結果を表1にまとめた。

表1 カーボンナノ材料の特性

	AcB	Vulcan	CNC	VGCF-X
大きさ	直径: 50 nm	直径: 30 nm	繊維径: 300 nm コイル径: 1 μm コイル長: 10 μm	繊維径: 15 nm
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	153	237	115	270
$I_D/I_G$	1.3	1.1	1.1	0.38
圧縮抵抗率 ( $\cdot$ cm)	7.4	0.4	1.9	0.6
空隙率 (%)	13	12	18	23
DAT ピーク温度 ( $^{\circ}$ C)	312	484	501	509

VGCF-Xの $I_D/I_G$ 比はカーボンナノ材料の中で最も低く、その他のカーボンナノ材料は大体同じ程度であった。これは、AcB、VulcanおよびCNCのほとんどが非晶質炭素で構成されており、それらの $sp^2$ 領域サイズが同等であることを示している。VGCF-Xおよびその他のカーボンナノ材料との間の $I_D/I_G$ 比の差は圧縮抵抗率と関係があることが分かった。CNCの比表面積はVGCF-Xよりも低かった。Vulcanの抵抗率はカーボンナノ材料の中で最も低かった。

#### 4.2. カーボンナノ材料上へ担持した触媒の分析

X線回折(XRD)測定を実施したところ、全ての触媒において、Pt粒子の面心立方格子構造に由来するPt(1 1 1)、Pt(2 0 0)、Pt(2 2 0)およびPt(3 1 1)の回折ピークが確認された。デバイシェラーの式ならびに文献で提案された式を用いて、触媒微粒子粒径ならびに

Pt と Ru との合金化度 ( $Ru_{al}$ ) を評価した。30 wt.% の触媒担持量の CNC、VGCF-X、Vulcan、AcB に担持された PtRu 触媒粒子の  $Ru_{al}$  はそれぞれ 56%、29%、26%、21% であった。このことから、CNC と VGCF-X の金属触媒は Pt-Ru 合金が多く含まれていることがわかった。

さらに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて触媒を詳細に観察し、XRD 測定で得られた触媒微粒子の粒径とほぼ同様の粒径分布を得た。

#### 4.3. 触媒の電気化学測定

硫酸水溶液にて触媒のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を実施した。得られたサイクリックボルタモグラム (CV) 波形には、Pt 触媒への  $H^+$  の吸脱着に起因するピークが観測された。このピーク面積から電気化学活性表面積 (ECSA) を求めた。結果として、VGCF-X に担持された触媒粒子の ECSA が最も大きくなった。また、繊維状のカーボンナノ材料に担持した PtRu 触媒が粒子状のものに比べ大きくなる傾向にあることが確認できた。

次いで、硫酸とメタノールの混合溶液中にて触媒の CV 波形を測定し、触媒のメタノール酸化活性を評価した。順方向電位掃引時にメタノール酸化に関する電流密度のピークが 0.7 V 付近で、逆方向電位掃引時にメタノール酸化の反応中間体である一酸化炭素 (CO) の酸化に関する電流密度のピークが 0.4 V 付近でそれぞれ確認できた。本 MOR 測定においても電流密度が大きくなるカーボンナノ材料は繊維状カーボンナノ材料となる傾向があり、CNC や VGCF-X に担持された PtRu 触媒の触媒活性が高くなった。

#### 4.4. 撥水層を添加した DMFC 発電特性

MEA はアノード触媒層とカソード触媒層を電解質膜で挟んだ構造を持つ。アノード触媒層の外側に設けられたガス拡散層から DMFC の燃料であるメタノールが注入されるが、撥水層をガス拡散層とアノード触媒層との間に設けることで燃料の輸送が改善する。一般的に、MPL 内の炭素の含有量は DMFC の発電性能に重要な影響を及ぼす。そのため、本研究ではアノード MPL 内の炭素の含有量の最適化を実施した。

MPL の材料としては CNB と Vulcan を使用した。CNB はグラファイト殻からなる風船状のカーボンナノ材料であり、電気伝導性の高さが特長である。撥水層の CNB 重量を  $1 \text{ cm}^2$  あたり 1.0 から 2.0 mg まで変化させて MEA を作製した。いずれの MEA も撥水層なしの MEA よりも高い発電性能を示し、1.5 mg の CNB 撥水層による MEA は  $15.3 \text{ mW cm}^{-2}$  の発電電力密度を示した。だが、同じ重量の Vulcan を撥水層とした MEA の発電電力密度は  $22.8 \text{ mW cm}^{-2}$  となり、CNB よりも高い性能を示した。

DMFC において、アノード側でのメタノールの酸化からカソード側での酸素の還元反応

までの一連の電気化学反応を等価回路に置き換えることができる。EIS は燃料電池内部の化学反応を電気的な等価回路に置き換え詳細な解析をする測定である。EIS 測定より、CNB 含有量  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  を除いては、MPL なしと比較しアノード MPL を用いることで DMFC 中の内部抵抗および電荷移動抵抗を低減できることがわかった。

これらの結果から、適当な含有量を持つ CNB および Vulcan からできたアノード MPL を適用することにより、DMFC の導電性を改善することができ、発電性能の向上に成功した。さらに、表面の空隙の少ないアノード MPL を使用した場合に接触抵抗の低減が可能であることがわかった。

#### 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 14 件)

- (1) Y. Suda, Y. Shimizu, M. Ozaki, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Electrochemical properties of fuel cell catalysts loaded on carbon nanomaterials with different geometries, *Materials Today Communications*, 査読有, Vol.3, pp.96-103 (2015)  
DOI:10.1016/j.mtcomm.2015.02.003
- (2) Y. Shimizu, Y. Suda, H. Takikawa, H. Ue, K. Sshimizu, Y. Umeda, Effective utilization of carbon nanocoil-supported PtRu anode catalyst by applying anode microporous layer for improved direct methanol fuel cell performance, *Electrochemistry*, 査読有, Vol.83, pp.381-385 (2015)  
DOI:10.5796/electrochemistry.83.381
- (3) T. Yonemura, Y. Suda, H. Shima, Y. Nakamura, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Real-time deformation of carbon nanocoils under axial loading, *Carbon*, 査読有, Vol.83, pp.183-187 (2015)  
DOI:10.1016/j.carbon.2014.11.034
- (4) Y. Suda, K. Maruyama, T. Iida, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, High-Yield synthesis of helical carbon nanofibers using iron oxide fine powder as a catalyst, *Crystals*, 査読有, Vol.5, pp.47-60 (2015)  
DOI:10.3390/cryst5010047
- (5) Y. Suda, Y. Ishii, T. Miki, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, Improvement of carbon nanocoil purity achieved by supplying catalyst molecules from the vapor phase in chemical vapor deposition, *Journal of Materials*

- Research, 査読有, Vol. 29, pp.2179-2187 (2014)  
DOI:10.1557/jmr.2014.247
- (6) Y. Suda, S. Kaida, M. Ozaki, Y. Shimizu, Y. Okabe, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Use of carbon nanocoil as a catalyst support in direct methanol fuel cell, AIP Conf. Proc., 査読有, Vol.1585, pp.77-88 (2014)  
DOI:10.1063/1.4866623
- (7) Y. Okabe, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Improving the characteristic of electric double layer capacitors using oxidized carbon nanoballoon, Electrochimica Acta, 査読有, Vol.131, pp.207-213 (2014)  
DOI:10.1016/j.electacta.2014.01.141
- (8) K. Maruyama, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Improved mechanical properties of bucky paper achieved via the addition of carbon nanocoils, AIP Conference Proceedings, 査読有, Vol.1585, pp.89-96 (2014)  
DOI: 10.1063/1.4866624
- (9) S. L. Lim, Y. Suda, K. Takimoto, Y. Ishii, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Optimization of chemical vapor deposition for reducing the fiber diameter and number of graphene layers in multi-walled carbon nanocoils, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.52, p.11NL04 (2013)  
DOI:10.7567/JJAP.52.11NL04
- (10) Y. Suda, H. Takikawa, H. Tanoue, Plasma processing for carbon nanomaterials. Syntheses of nanostructures and their process control by numerical simulation of plasma Electronics and Communications in Japan, 査読無, Vol.96, pp.1-8 (2013)  
DOI: 10.1002/ecj.11504
- (11) Y. Suda, M. Ozaki, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, H. Muramoto, Supporting PtRu catalysts on various types of carbon nanomaterials for fuel cell applications, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.433, pp.1-12 (2013)  
DOI:10.1088/1742-6596/433/1/012008
- (12) T. Yonemura, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Torsion fracture of carbon nanocoils, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.112, p.084311 (2012)
- (13) Y. Sugioka, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Effects of dielectric barrier discharge treatment conditions on the uprightness of carbon nanofibers, IEEE Transactions of Plasma Science, 査読有, Vol.40, pp.1794-1800 (2012)
- (14) 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, カーボンナノ材料の創製のためのプラズマプロセッシング-ナノ構造の合成およびそのプロセス制御のためのモデリング手法-, 電気学会論文誌 A, 査読有, Vol.132, pp.421-427 (2012)
- 〔学会発表〕(計 58 件)
- (1) 水井康平, 大廣達郎, 須田善行, 針谷達, 滝川浩史, 植仁志, 直接メタノール型燃料電池における様々な燃料極触媒層を適用した膜電極接合体の性能評価, 電気化学会第 83 回大会, 2016.03.29-31, 大阪大学(大阪府・吹田市)
- (2) 大廣達郎, 水井康平, 須田善行, 針谷達, 滝川浩史, 植仁志, カーボンナノバルーンへの触媒担持および直接メタノール型燃料電池セルにおける触媒活性評価, 電気化学会第 83 回大会, 2016.03.29-31, 大阪大学(大阪府・吹田市)
- (3) 水井康平, 大廣達郎, 須田善行, 針谷達, 滝川浩史, 植仁志, 圧縮下における炭素ナノ材料の粉体電気導電率, 第 50 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016.2.19-22, 東京大学(東京都・文京区)
- (4) 須田善行, カーボンナノバルーンの合成と電気二重層キャパシタへの応用, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会, 2015.1.30, 秋保リゾートホテルクレセント(宮城県・仙台市)(招待講演)
- (5) 須田善行, カーボンナノ材料の電子材料応用, 南信州 CMC 活用研究会 2016.01.27, 南信州飯田産業センター(長野県・飯田市)(招待講演)
- (6) 須田善行, らせん状炭素繊維の機械・電気的特性測定, 名工大-中部産総研共同研究セミナー講演会, 2016.1.13, 名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)
- (7) Y. Suda, Development of Electric Double Layer Capacitor using Carbon Nanoballoon, 15th Workshop on Fine Particle Plasmas, 2014.10.16-17, 核融合科学研究所(岐阜県・土岐市)(Invited)
- (8) 大廣達郎, 水井康平, 清水慶明, 佐藤貴之, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志(東海カーボン), 燃料電池触媒層に用いるカーボンナノ材料の形状の違いによる触媒活性への影響, 平成 27 年度 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2015.09.17-18, 金沢大学(石川県・金沢市) 角間キャンパス
- (9) Y. Suda, Y. Nakamura, H. Hirofumi,

- H. Ue, H. Shima, Effect of graphitization treatment on electrical properties of single carbon nanocoil, NT15(The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes), 2015.06.28-07.03, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)
- (10) 須田善行, 滝川浩史, カーボンナノコイルの合成と機械特性評価, 日本ばね学会春季定例講演会, 2015.06.12, ウィンクあいち(愛知県・名古屋市)
- (11) Y. Suda, A. Mizutani, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Arc discharge synthesis of carbon nanoparticles and their modification for energy storage application, 2014 MRS Fall Meeting, 2014.11.30-12.5, Boston (U.S.A.)
- (12) 清水慶明, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, 直接メタノール型燃料電池触媒層に用いる Pt 触媒の炭素ナノ材料への担持および触媒活性評価, 2014 年電気化学秋季大会, 2014.09.27, 北海道大学(北海道・札幌市)
- (13) 清水慶明, 須田善行, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, 低圧化学気相成長法による多層カーボンナノコイルの細線化, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014.09.17-20, 北海道大学(北海道・札幌市)
- (14) T. Yonemura, Y. Suda, Measurement of electric resistance of a single carbon nanocoil, ICSS 2013 (International Conference on Small Science), Session: Carbon-based Nanomaterials V, 2013.12.15-18, Las Vegas (U.S.A.) (Invited)
- (15) H. Shima, Y. Suda, Synthesis of helical carbon nanofibers and their energy application, International conference on processing & manufacturing of advanced materials (THERMEC '2013), 2013.12.2-6, Las Vegas (U.S.A.) (Invited)
- (16) T. Yonemura, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Torsion fracture of carbon nanocoils, 2013 JSAP-MRS Joint symposia, 2013.09.16-20, 同志社(京都府・京都市)
- (17) 丸山皓司, 須田善行, 田上英人, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅田良人, カーボンナノコイルの高収率化に向けた合成条件の改善, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.09.16-20, 同志社(京都府・京都市)
- (18) 國本隆司, 米村泰一郎, 須田善行, 田上英人, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 梅

田良人, カーボンナノコイル単体の電気抵抗測定, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.09.16-20, 同志社(京都府・京都市)

- (19) 須田善行, らせん状炭素繊維の合成, 日本物理学会第68回年次大会, 2013.3.26-29, 広島大学(広島県・広島市)(招待講演)
- (20) 須田善行, 尾崎公洋, 田上英人, 滝川浩史, 植仁志, 清水一樹, 窒素ガス中アーク放電で合成した炭素微粒子の特性と応用, 電気学会プラズマ研究会, 2013.03.15-16, 茨城大学(茨城県・水戸市)
- (21) 尾崎公洋, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 植仁志, 清水一樹, 炭素担体への触媒担持条件の調整による酸化還元反応の比較, 第53回電池討論会, 2012.11.14-16, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市) ほか37件

〔図書〕(計1件)

Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, CRC Press, Arc Discharge Synthesis of Carbon Nanomaterials for Energy Device Application, CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology (2015), pp.19-30

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 電気二重層キャパシタならびに電極材料およびその製造方法

発明者: 須田善行, 水谷彰孝, 滝川浩史

権利者: 豊橋技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-247956

出願年月日: H26.12.8.

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.pes.ee.tut.ac.jp/enedev/>

## 6. 研究組織

研究代表者

須田 善行 (SUDA, Yoshiyuki)

豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70301942