

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：37102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560355

研究課題名(和文)パルスパワーによるハイブリッドナノカーボンの創製と固体高分子型燃料電池への応用

研究課題名(英文) Fabrication of hybrid nano-carbon using pulsed power technology and its application to polymer electrolyte fuel cell

研究代表者

今坂 公宣 (IMASAKA, Kiminobu)

九州産業大学・工学部・准教授

研究者番号：40264072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：新しい電力技術であるパルスパワー技術、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性能向上を目的として研究を行った。その結果、パルスパワー技術により表面処理したナノ材料であるカーボンナノチューブを固体高分子型燃料電池の電極材料として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を示唆した。

研究成果の概要(英文)：Surface of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by ozone generated by pulsed arc discharge in atmospheric air. It was found by FT-IR measurement that functional groups such as carboxylate ion and hydroxy group were introduced at the MWCNT surface by the ozone treatment. The modified MWCNTs supported by platinum (Pt) nanoparticles were used as electrode material of a membrane electrode assembly (MEA) in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). Output cell voltage and current characteristics of PEFC were investigated and it was revealed that the output characteristic was improved by using the ozone treated MWCNT as the anode electrode material in MEA.

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 カーボンナノチューブ 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

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ルタ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、応用上、解決すべき重要な問題がある。

一方、近年の環境及び電気エネルギー問題に関して、太陽光発電や燃料電池等の自然エネルギーを利用した新しい電気エネルギー源が注目されている。燃料電池の一つに固体高分子型燃料電池(PEFC)がある。固体高分子型燃料電池は他の燃料電池と比較して、発電効率が高い、動作温度が低い、小型軽量であるなどの特徴がある。PEFCでは、燃料となる水素を水素イオンと電子に解離するための金属触媒を担持したカーボン電極が用いられる。このカーボン電極には、触媒効率を高めるために多孔質で表面積の大きな炭素微粒子やさらに表面積の大きいナノカーボンが用いられている。さらにカーボン電極と接する固体高分子電解質膜には親水性があるため水分を含む水素の供給により PEFC の性能が向上することが知られている。

2. 研究の目的

本研究ではパルスパワーを用いて水溶化したカーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノホーン等のナノカーบอนを自然エネルギーとして注目されている PEFC の電極材料として応用する。本研究の特徴は、パルスパワー技術を用いた親水性官能基を持つ水溶性ナノカーบอนを用いることであり PEFC の動作特性における効果を検討する。さらに PEFC に必要な白金触媒をパルスパワーを用いて水溶性ナノカーボン表面に修飾させる技術 (ハイブリッドナノカーบอนの創製技術) を開発する。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、PEFC の性能向上を達成することを目的とする。

3. 研究の方法

PEFC は、燃料極(アノード)、固体高分子電解質膜、空気極(カソード)およびガス拡散層で構成される。燃料極、固体高分子電解質膜および空気極部分は膜電極接合体(MEA)と呼ばれる。ガス拡散層を通して燃料極へ水素を供給し、空気極へ空気または酸素を供給する。燃料極(水素極)と空気極は、白金(Pt)を担持したカーボンブラックやCNTなどのカーボン微粒子で構成される。燃料極では白金の触媒作用により水素が解離してさらに水素イオンと電子が生成される。このとき、水素イオンは固体高分子電解質膜中を通して空気極へ移動し、電子は負荷を介して空気極へ移動する。この電子の移動で外部回路に電流が流れることにより電気エネルギーを取り出す

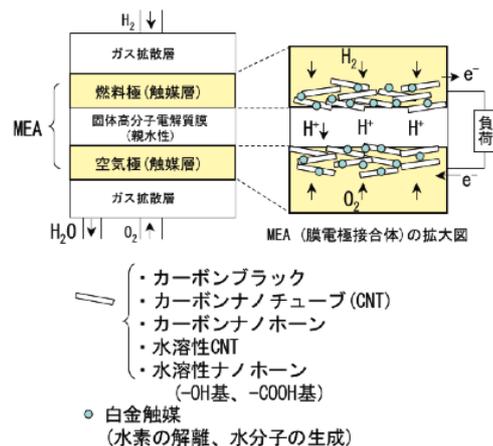


図1 固体高分子型燃料電池の原理図

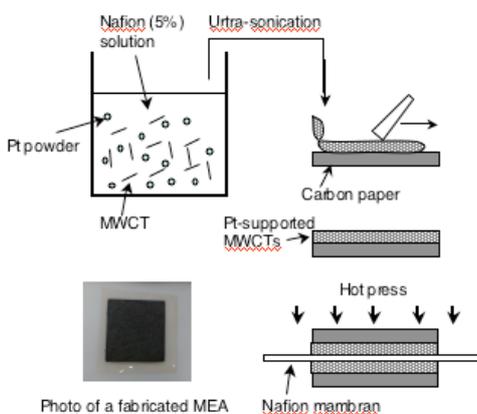


図2 膜電極接合体(MEA)の作製方法

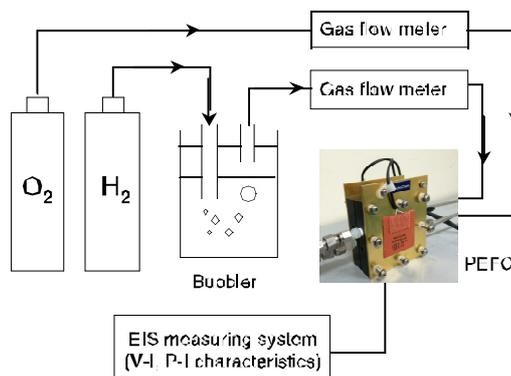


図3 PEFC の動作特性試験

ことができる。空気極では固体高分子電解質膜中および負荷を移動した水素イオンと電子が結合して水が生成され外部へ排出される(図1)。

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 の作製法には幾つかの方法があるが、本

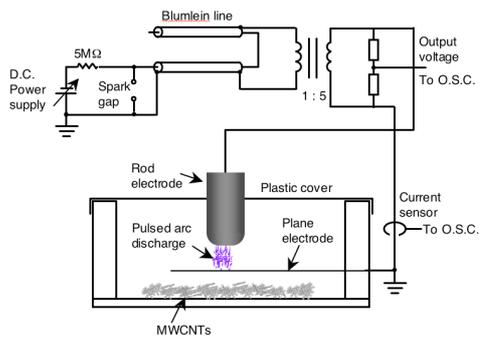


図4 パルスパワーによるCNT表面改質法

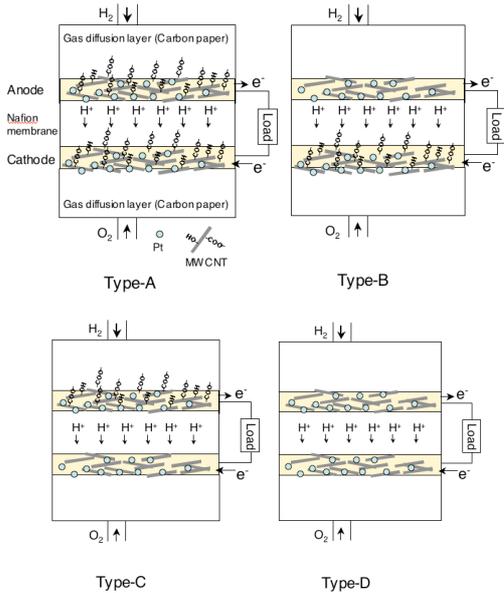


図5 表面改質CNTを用いたMEA

研究では比較的簡便な電極塗布法を用いて作製し、PEFC出力特性を比較検討した。電極塗布法の概略図を図2に示す。ナフィオン溶液(2mL)中に白金(10mg)とCNT(18mg)を懸濁し、超音波分散器で分散させる。この分散溶液をカーボンペーパー(ガス拡散層)上に滴下する(200mg)。テーパーで塗布して自然乾燥させることにより、カーボンペーパー上に白金担持CNT電極を作製する。同様にして2枚の電極(燃料極と空気極)を作製し、電極間に厚さ127 $\mu\text{m}$ のナフィオン膜(固体高分子電解質膜)を挟み、ホットプレス器で熱圧着することでMEAを作製する。その両側を絶縁体で挟み込むことでPEFCが完成する。使用した白金の粒径は50nm程度でナノカーボン材料として外径110-170nm、長さ5-9 $\mu\text{m}$ の多層CNTを用いた。ナフィオン溶液の濃度は5%である。水素および酸素を10mL/minの流量で供給した。水素はナフィオン膜の湿潤のためにバブリング装置を通して供給した。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(図3)。

一方、CNTは本来疎水性であるため、水や親水性液体中では凝集体を形成し易い。その

ためCNTを水や親水性液体中で均一分散(水溶化、可溶化)させることが応用上極めて重要であり、MEAの作製でも考慮する必要がある。本研究では、大気中パルスパワー放電によりオゾンを生成し、オゾンの酸化力によってCNTの表面に親水性官能基を導入することにより多層CNTの表面改質を行った。本技術は、他の物理的および化学的な表面改質法と比較して「分散剤が一切不要」、「簡便な処理法」、「長期間安定な分散性の維持」などの特徴を有する。

本技術によるCNTの表面改質法を図4に示す。パルスパワー電源にはブルームライン線路を用いたパルス圧縮回路を用いた。ブルームライン線路には同軸ケーブル(30m、特性インピーダンス50 $\Omega$ )を用いた。ブルームライン線路を所定の電圧に充電後、スパークギャップスイッチを動作させることによりブルームライン線路により正極性のパルス電圧が負荷に転送される。負荷は、アクリル製容器内の大気中に設置した棒対平板電極で構成され、平板電極の下方に多層CNT(30mg)を配置した。これは電極間でのパルスアーク放電による多層CNTへの直接的な影響を防ぐためである。パルスアーク放電によってオゾンが生成され多層CNTの表面が改質される。ブルームライン線路の充電電圧は-13kVで、繰り返し放電時間を5、10、15分として実験を行った。これらの実験条件下で多層CNTの表面改質を行い、PEFCの出力特性への効果を検討するために4種類のMEAを作製した(図5)。図5のType-Aでは水素極と酸素極の両方に表面改質多層CNTを用いた。Type-BとType-Cではそれぞれ酸素極または水素極に表面改質多層CNTを用いた。Type-Dでは、比較のために表面改質を行ってない多層CNTを用いた。多層CNT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。また走査型電子顕微鏡(SEM、日立ハイテクノロジース、MiniSEM TM3000)によりMEAの観察および元素分析を行った。

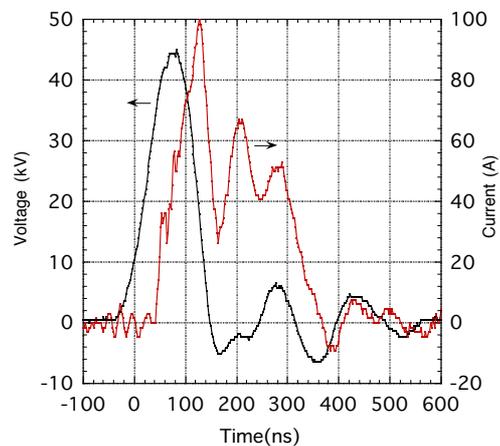


図6 パルスアーク放電の電圧、電流波形

#### 4. 研究成果

得られた主な研究成果を以下にまとめる。

(1) 大気中パルスアーク放電により多層 CNT の表面改質を行った。このときのパルスアーク放電の電圧および電流のピーク値はそれぞれ 46kV、100A 程度であった(図 6)。FT-IR および XPS による表面分析の結果(図 7、図 8)、多層 CNT の表面にカルボキシレートイオン(-COO<sup>-</sup>)が導入されたことがわかった。図 7 の 1650cm<sup>-1</sup>の吸収スペクトルがカルボキシレートイオンの官能基に対応し、放電時間の増加に伴って増加することがわかった。また、図 8 の XPS 分析によりカルボキシレートイオンの CNT 表面への導入によって酸素量が増加していることがわかる。これは大気中パルスアーク放電により生成したオゾンによる多層 CNT の表面の酸化によるものである。また、放電時間の増加とともにカルボキシレートイオンの導入量も増加した。カルボキシレートイオンは、親水性を呈示するため、ナフィオン溶液中に白金および多層 CNT を懸濁して分散させる際に均一分散が可能となり、より均一性の高い MEA を作製できると考えられる。

(2) 作製した MEA の水素極と酸素極の表面を SEM により観察した結果、カーボンペーパー

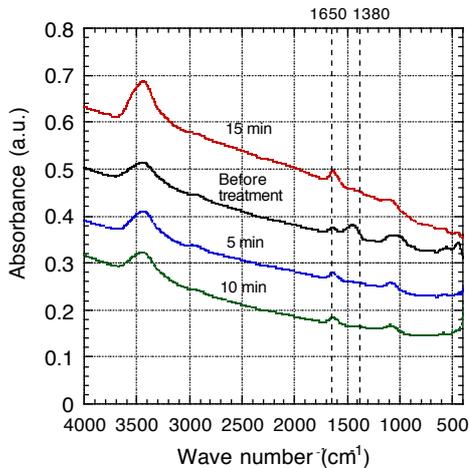


図 7 多層 CNT の FT-IR スペクトル分析

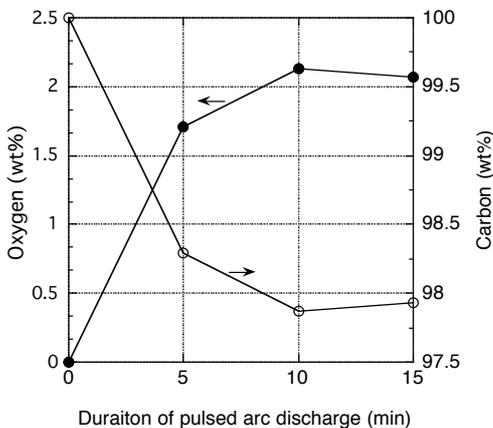
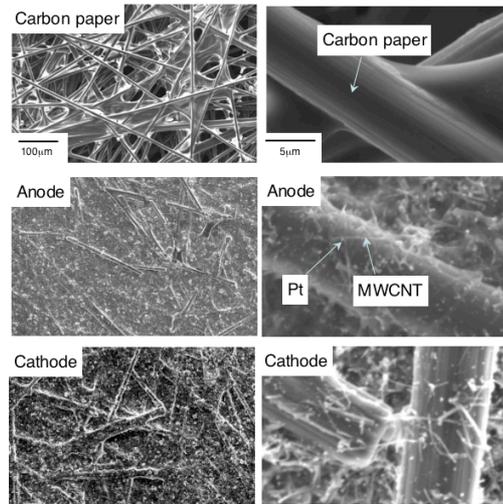


図 8 多層 CNT の XPS 分析

上に白金が担持された多層 CNT が分散して電極を構成していることがわかった(図 9)。

(3) 燃料電池インピーダンスメータを用いて PEFC の出力特性における表面改質 CNT の効果についての検討を行った。PEFC 出力特性における表面改質 CNT の効果を検討するために電極材料として大気中パルスアーク放電によりオゾンを生じて CNT の表面改質を行い、両電極、酸素極、水素極に用いて MEA を作製した。比較のため未表面改質の CNT も MEA 電極材料として用いた。作製した MEA を用いて PEFC の出力特性を調査した(図 10)。その結果、水素極に表面改質 CNT を用いて酸素極には未表面改質の CNT を用いることが出力向上のために最も効果的であることがわかった(図 10 の Type-C)。また水素極に表面改質 CNT を用いることにより、未表面改質の CNT を用いた MEA の出力に対して約 1.3 倍の最大電力を得ることができた(図 11)。さらにこれらの MEA のインピーダンス測定により水素極に表面改質 CNT を用いることで内部抵抗と静電容量が小さくなることが明らかになった(図 12)。オゾンによる表面改質で



(a) 低倍率 (b) 高倍率

図 9 水素極と酸素極表面の SEM 像

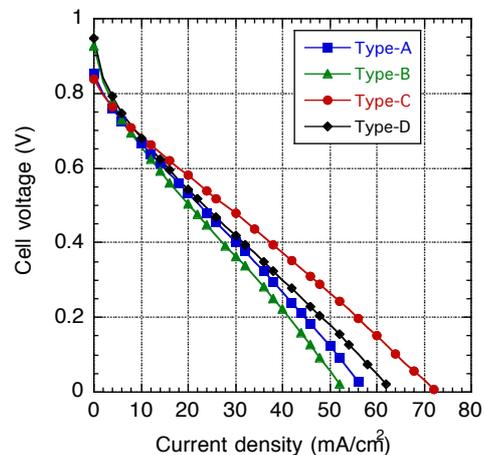


図 10 PEFC の電圧-電流特性

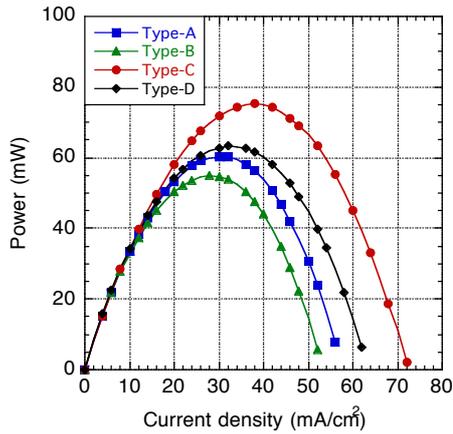


図 11 PEFC の出力特性

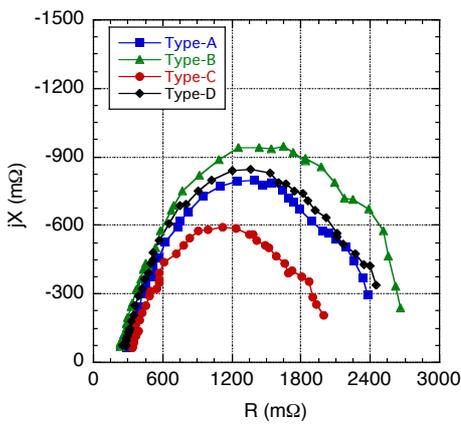


図 12 PEFC のインピーダンス測定結果

CNT の表面には負に帯電したカルボキシレートイオンが導入されるため、水素極でのカルボキシレートイオンと水素イオンとの相互作用が出力向上に繋がったと考えられる。

以上の研究成果より、本研究によりパルスパワー技術を用いて CNT の表面改質を行い、白金担持水溶性 CNT を PEFC の電極材料として利用することにより出力特性の向上が可能となることを明らかにした。

### 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 1 件)

- ① K. Imasaka, M. Terayama, S. Matsuyuki, T. Uchikawa, A. Hatanaka, T. Yamashita and J. Suehiro, Characteristics of polymer electrolyte fuel cell using surface modified carbon nanotubes by ozone produced by pulsed arc discharge, Proc. 5th Euro-Asian Pulsed Power Conference (EAPPC2014), 査読有、印刷中

〔学会発表〕(計 5 件)

- ①松雪 聡史、寺山 三千彦、内川 稔浩、畠中 啓充、山下 智彦、今坂 公宣、末廣 純

也、表面改質カーボンナノチューブを用いた膜電極接合体の作製、平成 26 年度(第 67 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会、平成 26 年 9 月 19 日、鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

- ②寺山 三千彦、松雪 聡史、内川 稔浩、畠中 啓充、山下 智彦、今坂 公宣、末廣 純也、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動作特性、平成 26 年度(第 67 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会平成 26 年 9 月 19 日、鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

- ③K. Imasaka, M. Terayama, S. Matsuyuki, T. Uchikawa, A. Hatanaka, T. Yamashita and J. Suehiro, Characteristics of polymer electrolyte fuel cell using surface modified carbon nanotubes by ozone produced by pulsed arc discharge, 5th Euro-Asian Pulsed Power Conference (EAPPC2014), 10 Sep. 2014, Kumamoto University (Kumamoto city)

- ④K. Imasaka, M. Terayama, H. Zenpuki, Y. Tateishi, Fabrication of polymer electrolyte fuel cell using ozone-treated carbon nanotubes by pulsed arc discharge in air, International Union of Materials Research Societies Int. Conf. in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), 28 Aug. 2014, Fukuoka University (Fukuoka city)

- ⑤寺山 三千彦、今坂 公宣、末廣 純也、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開発、平成 25 年度(第 66 回)電気関係学会九州支部連合大会、平成 25 年 9 月 25 日、熊本大学(熊本県熊本市)

〔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・工学部電気情報工学科・准教授

研究者番号：40264072

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 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