

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K04010

研究課題名（和文）固体高分子型燃料電池におけるパルスパワー創製表面改質ナノカーボンの効果

研究課題名（英文）Effects of surface modified nano carbon materials by pulsed power on 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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：電気エネルギーの有効利用として注目されているパルスパワー技術を用いた酸素雰囲気中のバリア放電により生成したオゾンを利用してカーボンナノチューブやナノホーンなどのナノカーボンの表面改質を行なった。さらに表面改質したナノカーボンを固体高分子型燃料電池の電極材料として用いて動作特性試験を行なった。その結果、バリア放電の周波数を制御することでオゾン濃度の調整や短時間でのナノカーボンの表面改質が可能であることを示唆した。さらに、燃料電池の水素極または水素極と酸素極の両方の電極材料として利用することで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

電気エネルギーの有効利用として注目されているパルスパワー技術は様々な分野への応用が期待されている。パルスパワー技術を用いたオゾン生成やオゾンによるナノカーボン材料の表面改質技術に関する研究成果は、電気エネルギー分野だけでなくナノテクノロジーや材料分野等にも新たな知見を与えられられる。また、固体高分子型燃料電池はクリーンエネルギーとして期待されている電気エネルギー源である。表面改質ナノカーボンを燃料電池の電極材料として利用することで燃料電池の出力を向上できたことは表面改質ナノカーボンの効果を示しており、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）：We used ozone generated by dielectric barrier discharge in an oxygen atmosphere, a pulse power technology receiving attention for its efficient use of electrical energy, to modify the surfaces of nano-carbons such as carbon nanotubes(CNHs) and nano-horns(CNHs). Furthermore, we investigated the output characteristics of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) using the surface-modified nano-carbons as electrode materials for PEFC. The results suggest that adjusting the frequency of barrier discharge allows for the control of ozone concentration and enables surface modification of nano-carbons in a short time. Additionally, we revealed that using the surface-modified nano-carbons as electrode materials for the hydrogen electrode or both the hydrogen and the oxygen electrode can improve the output 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 オゾン 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 官能基

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体性や導電性等の電気的性質に優れているナノカーบอนは、電子デバイスの材料や複合材料におけるフィラー材、電気エネルギー分野における燃料電池の電極材料等として期待されている材料である。しかし、本来疎水性の性質を持つナノカーบอนは、水などの液体中では凝集して均一に分散しないため、応用上の解決すべき重要な課題の一つである。ナノカーบอนを固体高分子型燃料電池の電極材料として利用する際には、固体高分子電解質溶液に分散させる必要があり、燃料電池の電極作製に関しても分散化技術が重要となる。

研究代表者はこれまで科学研究費補助金基盤研究 C(平成 24~26、27~29、30~令和 2 年度)を得て、主にカーボンナノチューブ(CNT)やカーボンナノホーン(CNH)などのナノカーบอนを用いて、パルスパワー技術によるナノカーบอนの表面改質および表面改質したナノカーบอนを固体高分子型燃料電池(PEFC)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、パルスパワー技術によって CNT や CNH を親水性に表面改質することが可能であり、溶液中の分散性も改善できることを示した。また、PEFC の電極材料として表面改質 CNT を利用する場合に燃料極および酸素極との組み合わせの選択によって PEFC の出力特性が変化することを明らかにした。このことは、CNT や CNH の表面改質によって導入された表面官能基の種類や結合状態、電極との組み合わせなどを制御することにより、固体高分子型燃料電池の動作特性を改善できる可能性があることを示唆している。

### 2. 研究の目的

これまでの研究成果を基盤としたパルスパワー技術によるナノカーบอนの表面改質技術をさらに効率化し、固体高分子型燃料電池の出力向上を目指すとともに固体高分子型燃料電池の動作特性における表面改質ナノカーบอนの効果を検討することを主な目的としている。本研究のポイントは、パルスパワー技術による表面改質時間の短縮と官能基導入の制御および燃料電池用電極材料としての表面改質ナノカーบอนの効果の検討である。また、本研究の特徴として PEFC の電極部分に用いられる固体高分子電解質膜には親水性があるため、電解質膜と界面を接する電極材料に親水性官能基を導入したナノカーบอนを用いることで凝集を防ぐことができる利点がある。

### 3. 研究の方法

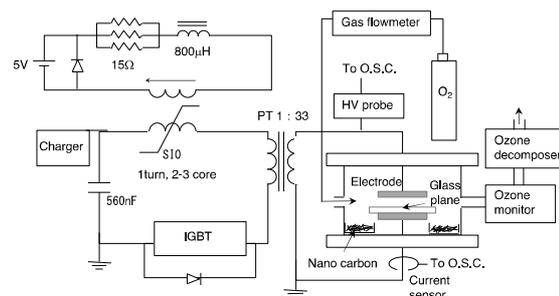
#### (1) ナノカーบอนの表面改質

本研究におけるナノカーบอนの表面改質とは、表面改質用の放電容器内に酸素ガスを流入し、パルスパワー電源を用いてバリア放電を発生させてオゾンを生じ、オゾンがナノカーบอนの表面と反応することで酸素を含む官能基を導入することである。

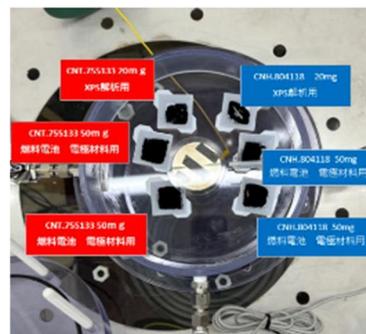
図 1 に実験装置の構成図を示す。アクリル製の放電容器の内部に 2 個の円盤電極を設置し、下部の円盤電極(接地側)の表面に円盤状ガラス板(厚さ 1mm)を載せる。上部の円盤電極(高電圧側)に磁気パルス圧縮回路を利用したパルスパワー電源よりパルス高電圧を繰り返し印加する。このとき放電容器の外部より酸素ガスを流入すると上部の円盤電極とガラス板の間でバリア放電が発生し、オゾンが生成される。生成されたオゾンはオゾンモニタを介してオゾン濃度を測定した後、オゾン分解器を通して大気中へ放出される。

ナノカーบอนとして多層カーボンナノチューブ(MWCNT: 直径 9.5nm、長さ 1.5 μm)およびカーボンナノホーン(CNH: 直径 2-5nm)を用いた。これらのナノカーบอนを放電容器の内部に入れる。その際に表面状態の分析用と PEFC の電極材料用に分けて配置した。

実験条件として、パルス高電圧の周波数を 50、100、500Hz、放電時間は 30 分とした。また、放電容器への酸素ガスの流量は、1.0L/min とした。



(a) ナノカーบอนの表面改質のための実験装置



(b) 放電容器内部に配置したナノカーบอน

図 1 ナノカーบอนの表面改質法

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) 膜電極接合体(MEA)の作製および PEFC の出力特性試験法

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。PEFC の出力特性におけるナノカーボンの表面改質効果を検討するために図 2 に示す 4 種類の MEA を作製した。Type A は燃料極と空気極の両電極、Type B は燃料極のみ、Type C は酸素極のみに表面改質ナノカーボンを用いた MEA で、Type D は両電極に表面改質していないナノカーボンを用いた MEA である。

濃度 5wt% のナフィオン溶液中に所定量の白金触媒とナノカーボン(MWCNT または CNH) 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 $\mu$ m、2.5cm $\times$ 2.5cm)をホットスターラー上に載せ、MEA 懸濁液を滴下し、テーパーで塗布して 100 $^{\circ}$ C で乾燥させる。塗布した MEA 溶液が乾燥状態で 20mg 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ナノカーボンの燃料極と酸素極を作製する。これら 2 枚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 $\mu$ m、3.5cm $\times$ 3.5cm)を挟み、ホットプレス器で熱圧着(130 $^{\circ}$ C、10 分)することで MEA が完成する。

完成した MEA を PEFC 本体の内部にセットすることで PEFC を構成する。図 3 に出力特性試験の実験装置図を示す。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。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を電気化学測定器 (KIKISUI ELECTRONICS Co. KFM2005)を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### (1) ナノカーボンの表面改質

図 4 にバリア放電時の印加電圧および電流波形を示す。印加したパルス電圧のパルス幅は約 1 $\mu$ s で、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 5 に周波数 50、100 および 500Hz でのバリア放電中に生成されたオゾン濃度を示す。周波数 50Hz では放電開始後の約 5 分で 50ppm 程度、100Hz では 125ppm 程度、500Hz では 200ppm 程度に達し、その後飽和する傾向を示した。

バリア放電で生成したオゾンにより放電容器内に配置したナノカーボンがオゾンに暴露されたため、ナノカーボンの表面状態が変化することが考えられる。そこで XPS を用いて CNT および CNH の表面状態を分析した結果を図 6 に示す。酸素の O 1s スペクトルより酸素の割合を示したものである。CNT の場合、50Hz のときにオゾン暴露していない未処理(周波数=0 Hz)の酸素の割合が低下したが、その後、周波数の増加に伴って酸素の割合も増加した。CNH の場合にも周波数の増加とともに酸素の割合も増加した。このことは、CNT と CNH の表面に酸素を含む官能基が導

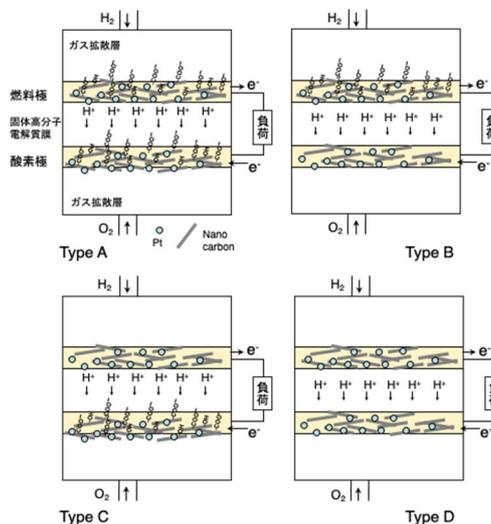


図 2 作製した 4 種類の MEA

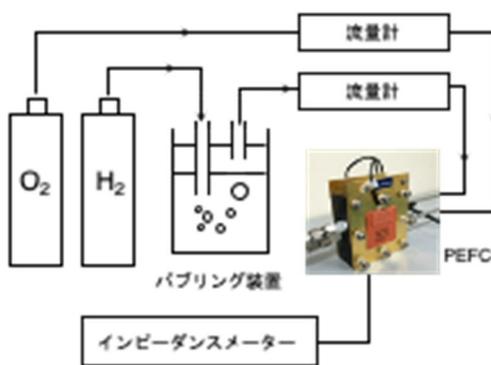


図 3 PEFC の出力特性試験の実験装置

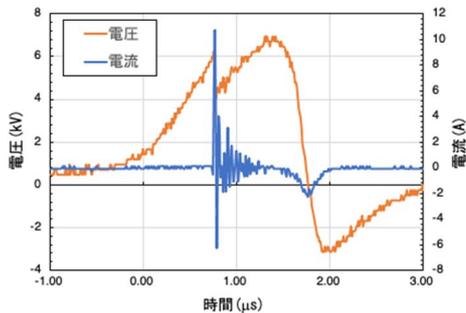


図4 バリア放電の印加電圧・電流波形

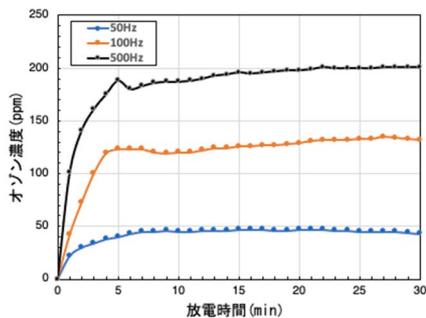


図5 バリア放電中のオゾン濃度の変化

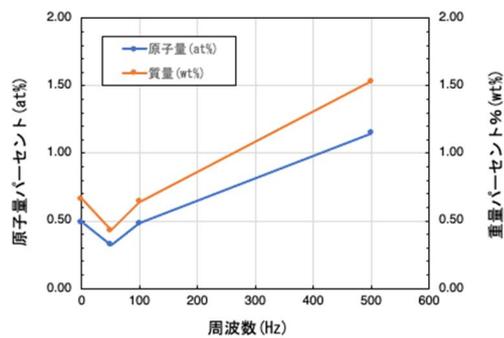
入したことを示唆している。

図7にCNTおよびCNHのC 1s スペクトルの波形分離による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。

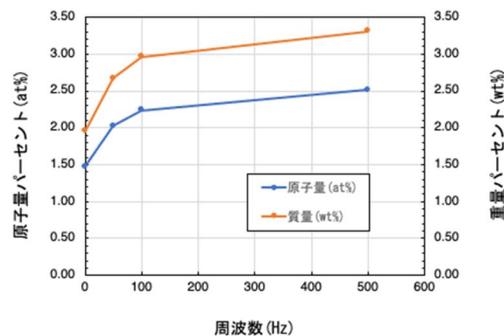
(2) 表面改質ナノカーボンを用いたPEFC出力特性試験

バリア放電によるオゾン暴露により表面改質したナノカーボンを用いて図2に示した4種類のMEAを作製し、PEFC出力特性試験を行った。一例として、バリア放電周波数100Hzのオゾン暴露によるCNTおよびCNHのMEAを用いたときのPEFCの電圧-電流密度特性を図8に示す。オゾン暴露していないナノカーボンを用いたType DのMEAに対して、オゾン暴露した場合のナノカーボンによるMEA(Type A~ Type C)の場合、電流密度の上昇に伴う電圧低下が低減されていることがわかる。このことは、MEAの内部損失を低減できていることを示唆している。またこのときの出力電力と電流密度との関係を図9に示す。CNTおよびCNHのどちらの場合もオゾン暴露したナノカーボンによるMEA(Type A~C)での出力電力がType Dよりも向上していることがわかる。

また、CNTによるMEA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10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る。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~ Type C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

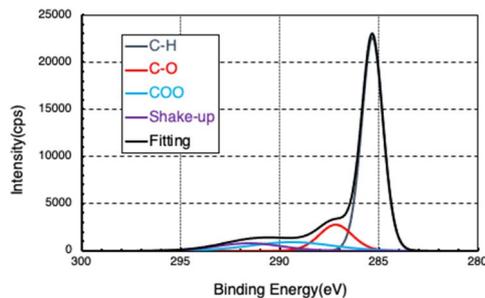


(a) CNT

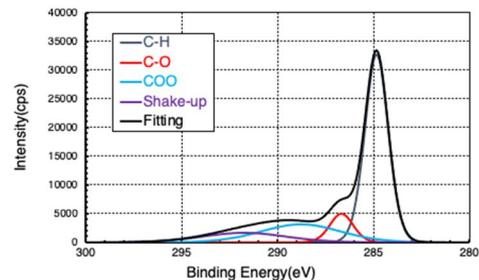


(b) CNH

図6 CNTおよびCNHの表面上の酸素の割合

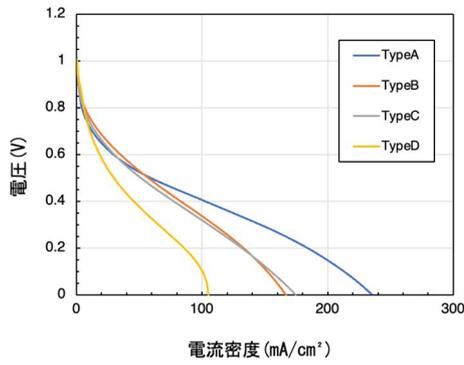


(a) CNT

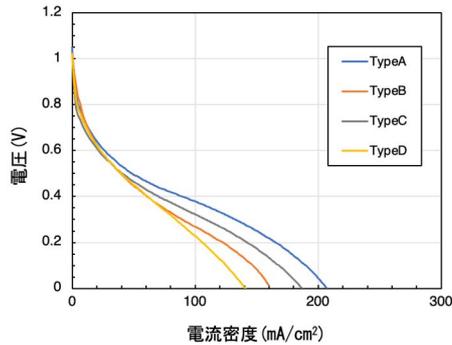


(b) CNH

図7 C 1s スペクトルの波形分離

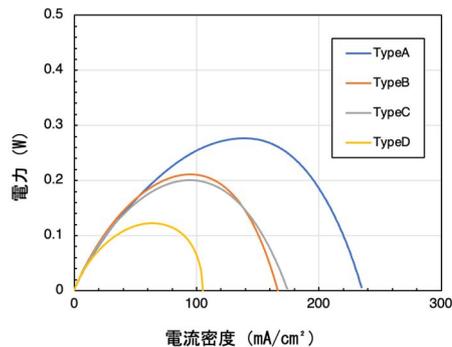


(a) CNT

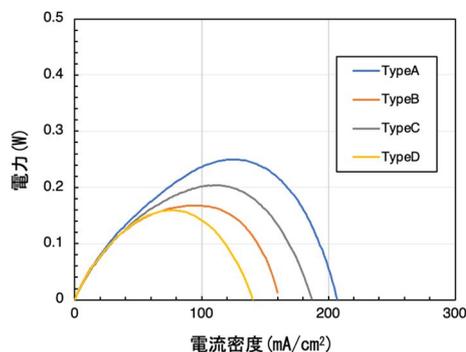


(b) CNH

図 8 PEFC の電圧—電流密度特性  
(バリア放電 100Hz)



(a) CNT



(b) CNH

図 9 PEFC の出力電力—電流密度特性  
(バリア放電 100Hz)

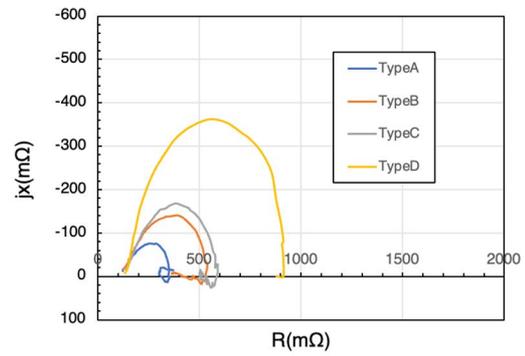


図 10 交流インピーダンス測定結果  
(CNT、バリア放電 100Hz)

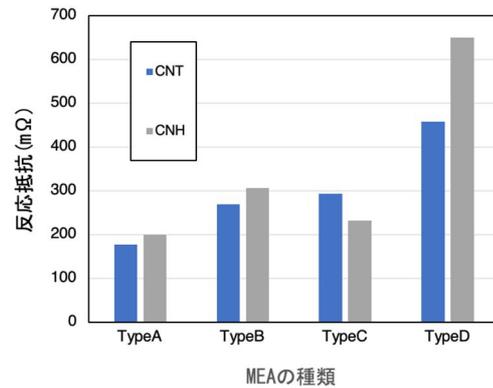


図 11 反応抵抗の比較  
(バリア放電 100Hz)

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。図 11 に CNT と CNH の MEA における反応抵抗の比較を示す。両者とも Type D に対して Type A～Type C での反応抵抗が低減されていることがわかる。反応抵抗値としては、CNT の方が CNH の場合よりも小さくなる傾向を示した。

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の測定結果は、バリア放電周波数が 50Hz と 500Hz の場合もほぼ同様な傾向が得られた。

以上の研究成果より、CNT および CNH を酸素雰囲気中のバリア放電により生成したオゾンに暴露による表面改質で、それぞれの表面に酸素を含む官能基を導入できることがわかった。また、表面改質した CNT および CNH を用いて MEA を作成することにより PEFC 出力特性を向上することができることを示した。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。一方、課題として放電周波数とオゾン濃度の関係や最適な MEA の種類、出力特性における MEA 内部の物理的なメカニズムの解明などについて検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐伯 凌河、今坂 公宣
2. 発表標題 バリア放電によるオゾン生成とナノカーボンの表面改質
3. 学会等名 2023年度電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------