

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760208

研究課題名（和文）

カーボンナノコイル上への触媒金属微粒子の高分散担持と高性能燃料電池開発

研究課題名（英文）

Use of carbon nanocoil as catalyst support for development of high-performance fuel cell

研究代表者

須田 善行（SUDA YOSHIYUKI）

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70301942

研究成果の概要（和文）：

本研究では、CNCを直接メタノール型燃料電池の燃料極もしくは空気極の触媒担持体として使用し、アークブラック（AcB）および Vulcan と性能を比較した。燃料極触媒として PtRu を担持した CNC（PtRu/CNC）は、PtRu/Vulcan とほぼ同様の動作電圧を示した。また、空気極触媒として Pt を担持した CNC（Pt/CNC）は Pt/Vulcan に比べ 1.2 倍の発電電力密度を示した。以上の結果から、CNC は燃料電池の触媒担持体として有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

When carbon nanocoils (CNCs) are used in fuel cell electrodes, the diffusion of fuel and gas, and the removal of reaction products, becomes considerably smoother. In this research project, I used CNC as an anode or cathode catalyst support material in direct methanol fuel cells (DMFCs). Other carbon nanoparticles, Arc-Black (AcB) and Vulcan, were also used as catalyst supports to compare with the CNCs. Compared with the catalyst layers of AcB and Vulcan, the catalyst layer of CNCs was confirmed to have several voids. As for the anode catalysts, the voltages of the PtRu/CNC and PtRu/Vulcan became almost the same at a high current density. As for the cathode catalysts, the power density of Pt/CNC was 1.2 times higher than that of Pt/Vulcan and 1.6 times higher than that of Pt/AcB. These results clearly show that CNC is a good catalyst support for fuel cell.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：カーボンナノコイル，直接メタノール型燃料電池，Pt/Ru 触媒，膜-電極接合体，化学気相合成法，ポリオール法

1. 研究開始当初の背景

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) は液体燃料を使用する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 は燃料極にてメタノール水溶液の酸化反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}$)、空気極にて酸素の還元反応 ($6\text{H}^+ + (3/2)\text{O}_2 + 6\text{e} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$) が生じ、 H^+ は電解質膜を透過し、電子は外部回路を流れることにより起電力が発生する。この燃料電池反応が生ずる場所は三相界面と呼ばれ、触媒金属を接点として電子伝導体である担持材料、燃料、電解質の三相が交わる。DMFC の高性能化には触媒金属が活性であることはもちろんのこと、燃料や空気、また H_2O 等の反応生成物が澱みなく拡散できることが求められる。このことにより重量あたりの触媒性能が向上し、希少金属である触媒金属の使用量低減、最終的には DMFC の実用化につながる。

カーボンナノ材料は：(1) 比表面積が大きい；(2) 多孔質；(3) 耐腐食性；(4) 高電気伝導性、等の特長を有し、燃料電池の触媒に求められる：(1) ナノサイズ；(2) 均一組成；(3) 高分散、を実現できる担持材料として研究が進められてきた。応募者らはアーク放電法により合成したアモルファスカーボン微粒子 (アークブラック、以下 AcB) を担持材料として DMFC の発電性能評価を行ってきた。発電性能をさらに向上させるべく触媒を担持していない別種のカーボンナノ材料を添加したところ、触媒金属重量あたりの最大出力電力密度 ($\text{W/g}\cdot\text{cm}^2$) がおよそ 1.5 倍に向上したという結果を得た。この電極内部を電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノ材料を添加することによって触媒担持 AcB が凝集することなく周囲に空隙が形成されており、これが出力の向上につながったと考えられる。

2. 研究の目的

研究背景に述べた予備研究を通して、3次元的らせん構造を持つカーボンナノ材料であるカーボンナノコイル (CNC, 図1) を触媒担持材料として用いることで、さらに高性能な DMFC 電極が開発できるのではないかとこの着想にたどり着いた。そこで本研究では、高性能燃料電池電極を開発することを研究目的とし、触媒金属の担持材料としてほとんど研究例のないカーボンナノコイル (CNC) を用いる。ナノ微粒子化した触媒金属を高分散させて CNC 表面に担持し、さらに CNC の表面形態や結晶構造を最適化する

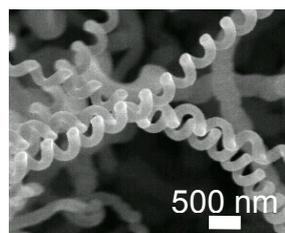


図1 CNC

ことで触媒の高活性化を実現する。CNC 特有のらせん構造を活かして燃料流体等の拡散を促進して拡散分極を低減するとともに、CNC 自体の電気伝導性や耐久性を高めることで燃料電池電極としてのトータルな高性能化を実現する。

3. 研究の方法

(1) CNC 上への触媒金属微粒子の高分散担持

CNC は直径 100 nm 程度のカーボンナノファイバがコイル径約 500 nm のコイルを成している。CNC は 2 元系触媒を成長起点とした熱化学気相堆積により合成されるが、応募者の研究室では大量合成装置を開発し、一度に数 g の CNC を合成可能である。まず、CNC 上へ Pt-Ru (燃料極用触媒) ならびに Pt (空気極用触媒) を微粒子化して担持する。触媒担持にはこれまで AcB 担持材料にて培ったコロイド法を用いる。触媒の担持前後の CNC について、透過型電子顕微鏡やラマン分光法等を用いて触媒の担持状態を詳細に分析する。

(2) CNC の表面形態や結晶構造の制御による CNC 上触媒担持条件の最適化

CNC の構造はアモルファスであり、表面の未飽和結合手の存在により触媒金属が担持されやすいと考えられるが、同時に電子伝導体としての電気伝導性や耐久性の観点における機械特性についても考慮する必要がある。これまでの応募者らの研究で、CNC は 2000°C 以上に加熱するとグラファイト構造が形成されること、また過酸化水素水溶液で還流処理することにより CNC が 2 ないし 3 分割し、表面積が増大することが分かった。これらの処理により、CNC が良好な電気伝導性を有しながら、かつ触媒金属を高分散に担持できるよう担持条件を最適化する。

(3) CNC 上に担持した高性能触媒を用いた燃料電池発電性能評価

触媒担持 CNC の最終的な性能評価として、実際に DMFC の電極として組み込んで、発電性能を評価する。従来のカーボン系担持材料を用いた場合より高出力電力密度を示し、か

つ触媒重量当たりの出力電力密度をこれまで通り維持しつつ触媒の使用量を減らすことを目標とする。CNC の 3次元構造は、ともすると DMFC 電極中の触媒充填率を低下させることが想定されるので、他のカーボンナノ材料の添加による充填率制御や CNC 上への触媒担持量の最適化を併せて進める。

4. 研究成果

(1) カーボンナノ材料の特性測定

本研究で使用した 3種類のカarbonナノ材料の諸特性を測定し、表 1 にまとめた。比表面積は、Vulcan, AcB, CNC の順に高くなり、かさ密度は、AcB, Vulcan, CNC の順に高くなった。CNC は他の 2つの微粒子状カーボンナノ材料 (AcB, Vulcan) に比べると比表面積が小さいが、かさ密度が低く、集積させて電極等を成型した際には内部に多くの空隙を持つことが分かった。これは CNC 自体の 3 次元的凹凸構造を活用できることを示している。また、カーボンナノ材料を圧縮させた際の抵抗率を測定したところ、AcB, CNC, Vulcan の順に高くなった。これは図 2 に示すラマンスペクトル中の G ピーク (~1580 cm⁻¹) 強度と D ピーク (~1360 cm⁻¹) 強度との比 (G/D) 比と相関が見られた。つまりグラファイト結晶性が高いことを示す高 G/D 比ほど電気抵抗率が低くなる結果が得られた。

表 1 カーボンナノ材料の諸特性

	比表面積 (m ² /g)	かさ密度 (g/cm ³)	圧縮電気抵抗率 (Ω·cm)
AcB	153	14.3	7.4
CNC	115	7.9	1.9
Vulcan	237	12.5	0.47

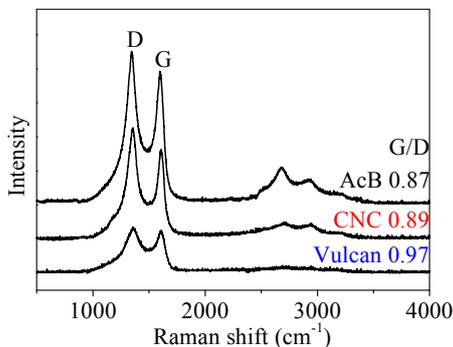


図 2 カーボンナノ材料のラマンスペクトルと G/D 比

(2) カーボンナノ材料への触媒担持

燃料極 (アノード) 用に PtRu 触媒, 空気

極 (カソード) 用に Pt 触媒をそれぞれカーボンナノ材料に担持した。透過型電子顕微鏡を用いた観察ならびに X 線回折測定によって、全てのカーボンナノ材料に直径数 nm の触媒微粒子が担持されたことが分かった。熱重量分析法によって、それぞれの担持量を測定した結果を表 2 に示す。PtRu の担持量については CNC のみ低くなったが、Pt 担持量はどのカーボンナノ材料も同様の結果となった。

表 2 PtRu および Pt 触媒の担持量

Catalyst	PtRu content (wt.%)	Catalyst	Pt content (wt.%)
PtRu/AcB	32.4	Pt/AcB	21.8
PtRu/CNC	19.9	Pt/CNC	22.4
PtRu/Vulcan	32.6	Pt/Vulcan	21.1

(3) 触媒活性の評価

3 電極セルを用いて、カーボンナノ材料上に担持した触媒の活性を評価した。図 3 に、1M H₂SO₄ + 1M CH₃OH 中でのアノード触媒 (PtRu) の電気化学測定結果を示す。順方向掃引時の 0.8 V, 逆方向掃引時の 0.5 V に見られる酸化ピークはメタノール酸化反応に

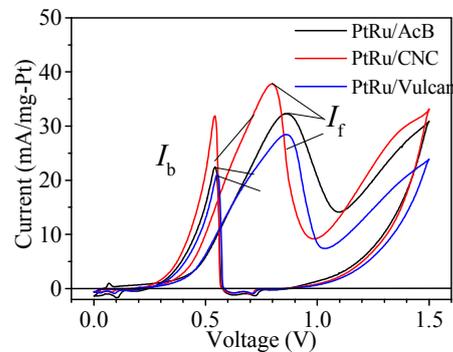
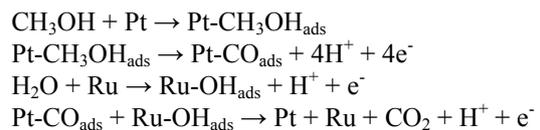


図 3 電気化学測定結果

起因している。PtRu 触媒表面におけるメタノール酸化過程は次のように表すことができる。



メタノール酸化過程で発生する CO は触媒表面に吸着し、三相界面の表面積を減少させる。ここで、図 3 における逆方向電流 (I_b) と順方向電流 (I_f) との比 (I_b/I_f) は CO 被毒に対する耐久性を表す。この比は PtRu/CNC にお

いて最も高くなり (0.84), 次いで PtRu/Vulcan (0.74), PtRu/AcB (0.69) となった。CNC に担持した触媒が CO 被毒に強いことが示された。

(4) 発電性能の評価

本研究で開発した触媒を用いて燃料電池セルとしての発電性能を評価した。電解質膜を燃料極触媒層と空気極触媒層とで挟んだ構造の膜-電極接合体 (MEA) を作製し、その MEA を燃料電池セルに搭載した。アノードに濃度 3% のメタノール燃料を流して発電した。図 4 (a) は空気極触媒を統一 (田中貴金属製) して燃料極触媒を変えた結果、図 4 (b) は同様に燃料極触媒を統一して空気極触媒を変えた結果である。これらの実験により、CNC は空気極触媒に用いた場合に高い発電性能を示すことが明らかとなった。CNC を燃料極触媒に用いた場合は、Vulcan 等比べて開放電圧 (無電流時の電圧) が低くなっており、CNC 自体が持つ空隙構造がメタノールクロスオーバー (メタノールが燃料極で酸化反応せず空気極側へ浸透する現象) を招いている可能性が示唆される。

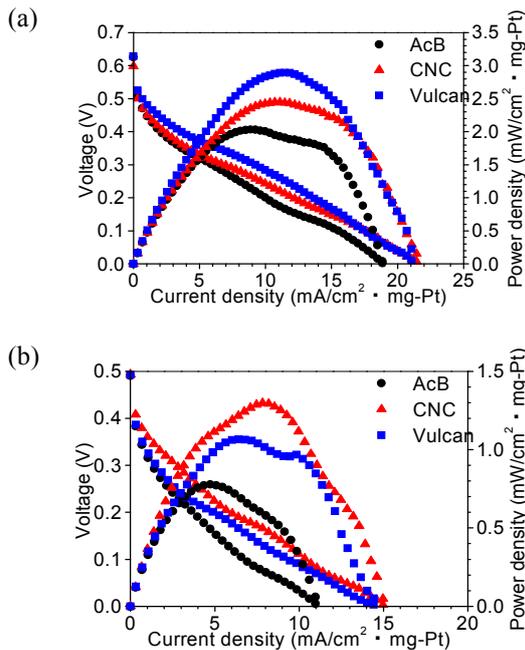


図 4 電気化学測定結果

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 13 件)

主なもの 6 件のみを記載

[1] Toshiyuki Sato, Yoshiyuki Suda, Hikaru Uruno, Hirofumi Takikawa, Hideto Tanoue,

Hitoshi Ue, Nobuyoshi Aoyagi, Takashi Okawa and Kazuki Shimizu, “Electrochemical properties of arc-black and carbon nano-balloon as super capacitor electrodes”, Journal of Physics: Conference Series, 352 (2012) 012032

[2] Siew Ling Lim, Kotaro Takimoto, Yuichi Ishii, Yoshiyuki Suda, Hideto Tanoue, Hirofumi Takikawa, Hitoshi Ue, Kazuki Shimizu and Yoshito Umeda, “Improvement of Growth Yield of Multi-Walled Carbon Nanocoils by Mesoporous Materials and Sn Amount”, Transactions of the MRS-Japan, 36 (3) (2011) 469-473

[3] Yushi Fukuda, Junichi Takayama, Norichika Asaoka, Yoshiyuki Suda, Hirotake Sugawara and Akihiro Murayama, “Remote Plasma Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes and Analysis of Plasma Effect”, IEEE Transactions on Plasma Science, 39 (11) (2011) 3133-3139

[4] Masashi Yokota, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, Hitoshi Ue, Kazuki Shimizu and Yoshito Umeda, “Structural analysis of multi-walled carbon nanocoils synthesized with Fe-Sn catalyst supported on zeolite”, The Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (3) (2011) 2344-2348

[5] Takashi Ikeda, Shota Kaida, Tosiya Satou, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke, Hitoshi Ue, Takashi Okawa, Nobuhiro Aoyagi, Kazuki Shimizu, “Preparation of Arc Black and Carbon Nano-Balloon by Arc Discharge and Their Application to Fuel Cell”, Japanese Journal of Applied Physics, 50 (1) (2011) 01AF13

[6] Masashi Yokota, Yuichiro Shinohara, Takahiro Kawabata, Kotaro Takimoto, Yoshiyuki Suda, Shinichiro Oke, Hirofumi Takikawa, Yohei Fujimura, Tatsuo Yamaura, Shigeo Itoh, Koji Miura and Masakatsu Morioki, “Splitting and flattening of helical carbon nanofibers by acid treatment”, The Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10 (6) (2010) 3910-3914

[学会発表] (計 104 件)

主なもの 11 件のみを記載

[1] Yoshiyuki Suda, Yuki Sugioka, Hirofumi Takikawa, Hideto Tanoue, “Comparison of Upright Carbon Nanotwists Treated by Plasma with Different Types of Gases”, 64th Annual Gaseous Electronics Conference, Nov 14-18,

2011, Salt Lake City, Utah, USA

[2] Yoshiyuki Suda, “Upright Helical Carbon Nanofibers Treated by Dielectric Barrier Discharge for Electronic Applications (Invited)”, BIT’s 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Oct 23-26, 2011, World EXPO Center, Dalian, China

[3] 甲斐田翔太, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 桶真一郎, 植仁志, 大川隆, 青柳伸宜, 清水一樹, “アークブラックとカーボンナノコイルとの燃料電池触媒担持体としての比較”, 2011年電気化学秋季大会, 2011.9.9-10, 朱鷺メッセ (新潟市)

[4] Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa and Hideto Tanoue, “Synthesis of helical carbon nanofibers and their electronics application (Invited)”, International Conference on Carbon Nanotechnology: Potential and Challenges, Dec 15-17, 2010, Indian Institute of Technology Kanpur, India

[5] Y. Suda, “Plasma processing for carbon nanomaterials and their device applications (Invited)”, 1st International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something (Plasas-1), May 15-16, 2010, Beijing, China

[6] 須田善行, “らせん状炭素繊維の合成と電子放出素子への応用 (招待講演)”, 平成 22 年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノバイオエレクトロニクス基礎研究」, 11.2.21-22, 東北大学 (仙台市)

[7] Y. Suda, Y. Sugioka, S.L. Lim, K. Takimoto, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, Y. Umeda, K. Shimizu, “Plasma treatment of helical carbon nanofibers for field emitter device application (Invited)”, 第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 10.12.20-22, 横浜市開港記念会館, 横浜情報文化センター (横浜市)

[8] 甲斐田翔太, 池田峻, 須田善行, 田上英人, 滝川浩史, 桶真一郎, 植仁志, 大川隆, 青柳伸宜, 清水一樹, “破碎したカーボンナノコイルを用いた燃料電池触媒層への空隙形成”, 第 51 回電池討論会, 10.11.9-11, 愛知県産業労働センター (名古屋市)

[9] 川畑貴博, 武藤浩行, 松田厚範, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 桶真一郎, 植仁志, 清水一樹, “カーボンナノコイルへの Pt 触媒の担持と直接メタノール型燃料電池への応用”, 第 51 回電池討論会, 10.11.9-11, 愛知県産

業労働センター (名古屋市)

[10] 甲斐田翔太, 池田峻, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 桶真一郎, 植仁志, 大川隆, 青柳伸宜, 清水一樹, “炭素ナノ粒子を添加したカーボンナノコイルを用いた燃料電池触媒層の形成”, 2010年電気化学秋季大会, 10.9.2-3, 神奈川工科大学 (厚木市)

[11] 川畑貴博, 武藤浩行, 松田厚範, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 桶真一郎, 植仁志, 梅田良人, 清水一樹, “カーボンナノコイルへの金属微粒子の担持と電池電極機能評価”, 2010年電気化学秋季大会, 10.9.2-3, 神奈川工科大学 (厚木市)

[図書] (計 1 件)

[1] Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takikawa and Hideto Tanoue (分担執筆 pp. 37-70), “Syntheses and Electronic Applications of Helical Carbon Nanofibers”, Carbon Nanotubes / Book 2, INTECH (2011)

[その他]

ホームページ等
<http://pes.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須田 善行 (SUDA YOSHIYUKI)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 70301942

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :