

## 研究論文

## カーボンナノファイバーを利用した燃料電池用高性能空気極の開発

犬飼直樹\*1

## Development of High-performance Air Electrode for Fuel Cell Using Carbon Nanofiber

Naoki INUKAI\*1

Industrial Research Center\*1

当センターで開発した白金担持カーボンナノファイバー(CNF)を固体高分子形燃料電池(PEFC)の空気極として応用するための検討を行った。空気極作製工程におけるスラリー組成等を最適化することにより、発電性能の向上を目指した。その結果、最適化した条件で作製した空気極は、白金担持カーボンブラック(CB)から作製した空気極を上回る発電性能を示した。

## 1. はじめに

PEFC は、起動時間が短い、作動温度が低いなどの特徴を有しており、自動車用燃料電池や家庭用燃料電池として実用化されている。しかし、本格普及期といわれる 2030 年頃に必要とされる発電性能には達しておらず、さらなる高性能化が必要である。

PEFC の発電時には燃料極で水素酸化反応、空気極で酸素還元反応がそれぞれ進行する。一般的な PEFC では酸素還元反応は水素酸化反応に比べて反応速度が遅いため、発電性能は主に空気極の性能に大きく影響される。空気極は、白金などの触媒とこれを担持する CB などの触媒担体が使用されている。触媒担体には、①触媒を高分散担持させるための大きい比表面積、②高い電気伝導性、③燃料ガスを触媒表面に輸送するための高いガス拡散性、④PEFC 作動環境での高い化学的耐久性などが求められる。

当センターでは、電界紡糸法により CNF を作製し、これに触媒を担持して PEFC 用空気極に応用する研究を行ってきた<sup>1)</sup>。特に、CNF の作製条件や触媒担持方法を最適化することにより、触媒が高分散担持され、高い電気伝導性、高い化学的耐久性をもつ CNF を開発した<sup>2)</sup>。一方、開発した CNF から PEFC 用空気極を作製する工程については十分な検討を行っていない。この工程では、CNF と導電性樹脂の混合スラリーを調製し、これを塗工・乾燥する。その際の諸条件により空気極の構造が大きく変わり、最終的な PEFC の発電性能に大きく影響を及ぼす。

そこで本研究は、この工程における諸条件を最適化することにより、高性能な CNF 空気極を開発することを

目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 CNF の作製

CNF の作製工程を図 1 に示す。ポリアクリロニトリル(PAN)をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、シリカナノ粒子を加え紡糸液とした。電界紡糸装置((株)メック製、NANON-03)を用いて紡糸を行い、前駆体 NF を作製した。空气中 300℃で 3 時間(耐炎化)、窒素中 600℃で 90 分(炭化)の熱処理を行い、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してシリカナノ粒子を除去した。その後、窒素中 1800℃で 1 時間(黒鉛化)の熱処理を行い、CNF を得た。

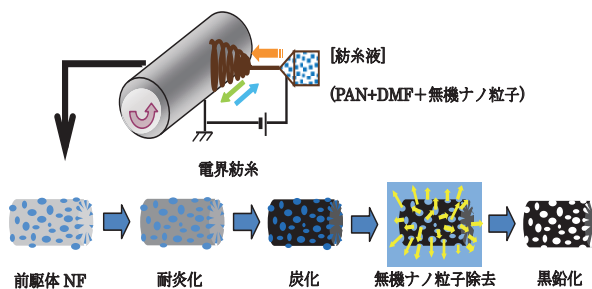


図 1 CNF 作製工程

## 2.2 CNF への白金担持

白金源としてヘキサヒドロキソ白金酸ジエタノールアミン溶液を用い、白金担持率が 33wt%となるように CNF を混合した。酢酸およびギ酸を加え白金を還元後、洗浄・乾燥を行い、白金担持 CNF を得た。白金担持率は、熱重量分析装置((株)リガク製、Thermoplus TG8120)により、空气中 600℃まで加熱した時の残渣

\*1 産業技術センター 化学材料室

を金属白金とし、その重量から求めた。CNF の繊維径、白金の粒径および分散状態は、走査電子顕微鏡 (SEM)(日本電子(株)製、JSM-6510A)および透過型電子顕微鏡 (TEM)(日本電子(株)製、JEM-2100F)を用いた観察により評価した。

### 2.3 空気極の作製

図 2 に示す工程により空気極の作製および接合を行った。まず、白金担持 CNF に水、プロトン導電性樹脂 (富士フィルム和光純薬(株)製、20%ナフィオン分散溶液 DE2020)、イソプロピルアルコール(IPA)を加え、超音波ホモジナイザーによりスラリーを調製した。次に、調製したスラリーをテフロンシートに塗工・乾燥し、空気極を作製した。作製した空気極は、SEM により観察した。最後に、作製した空気極と市販の白金担持 CB を用いて作製した燃料極の間に電解質膜 (Dupont 製、NafionNR211)を挿み、熱プレスにより接合した。本研究では、スラリー調製時の溶媒組成の影響、導電性樹脂混合比率の影響、接合時のプレス圧の影響について検討した。溶媒組成の影響は、水と IPA の比率を変更することで調べた。また、導電性樹脂混合比率の影響は白金担持 CNF の重量(C)とプロトン導電性樹脂の重量(I)の比率 I/C を変更することで調べた。それぞれの詳細な作製条件を表 1 に示す。

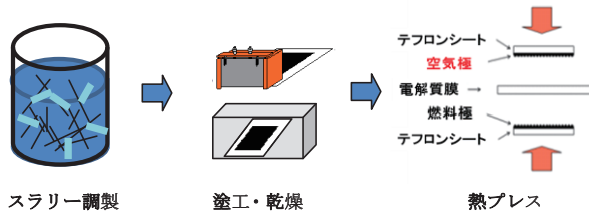


図 2 空気極作製および接合工程

表 1 空気極作製および接合条件

検討項目	溶媒組成	導電性樹脂	接合条件
水/IPA	0.2~0.7	0.4	
I/C	1.5	1.0~2.0	1.5
超音波処理時間(h)	2		
塗工速度(mm/sec)	10		
乾燥温度(°C)	105		
乾燥時間(h)	2		
プレス温度(°C)	140		
プレス圧(MPa)	5	0.5~20	

### 2.4 発電性能試験

作製したサンプルおよびガス拡散層(SGL 製、GDL-

28BC)を燃料電池単セルに組み込み、燃料電池評価装置 ((株)東陽テクニカ製、AutoPEM)で発電性能試験を実施した。電流を変化させた時の電圧測定 (IV 測定)および電流遮断法による内部抵抗測定を行った。測定は、セル温度 80°Cでアノードに加湿した水素、カソードに加湿した空気を流して実施した。得られた結果から「セル評価解析プロトコル」<sup>3)</sup>の「2. I-V 測定方法と過電圧分離解析方法」に準拠し、過電圧分離解析を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 白金担持 CNF の顕微鏡観察結果および白金担持率

電子顕微鏡観察結果(左:SEM、右:TEM)を図 3 に示す。CNF の繊維径は約 100nm であり、3~4nm の白金粒子が高分散担持していることを確認した。また、熱重量分析の結果から、白金担持率は 33.4wt%であった。

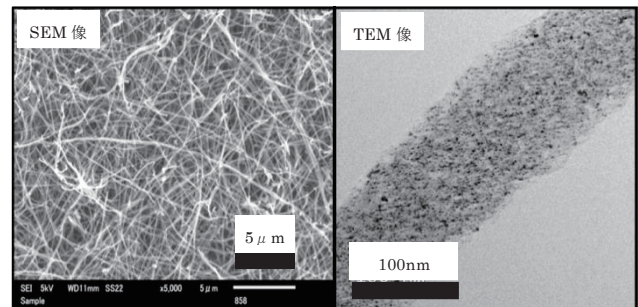


図 3 電子顕微鏡観察結果

### 3.2 溶媒組成が発電性能に及ぼす影響

図 4 に溶媒組成の異なる条件で作成した試料の SEM 観察結果、図 5(a)に IV 測定結果、図 5(b)に過電圧分離解析結果(濃度過電圧)をそれぞれ示す。図 4 では、それぞれの条件で繊維間の空隙に明瞭な違いは見られなかった。図 5(a)から、水/IPA=0.4 が最も高い発電性能を示した。また、図 5(b)から濃度過電圧は水/IPA=0.4 のとき大きく低減した。濃度過電圧は触媒表面の反応物の濃度低下に起因する過電圧であり、水/IPA=0.4 は他の条件に比べて反応物であるプロトンおよび酸素ガスが触媒表面に届きやすいため、濃度過電圧が低減し、高い発電性能を示したと考えられる。反応物は繊維間空隙および導電性樹脂中を拡散し、触媒表面に到達する。繊維間空隙に違いが見られなかったことから、導電性樹脂中の反応物の拡散に差があったものと推察される。すなわち、発電性能には SEM で観察できる巨視的な構造ではなく、さらに微視的な構造が影響していると考えられる。水/IPA=0.4 は CNF と導電性樹脂の分散に適した溶媒組成のため、CNF への導電性樹脂の被覆状態が良好となり、反応物の導電性樹脂中の拡散性が向上したと考えられる。

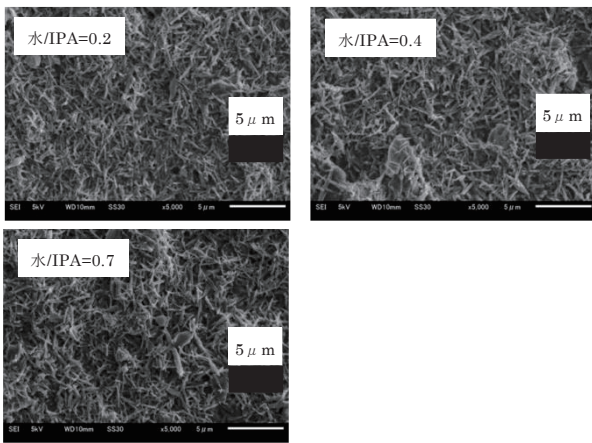
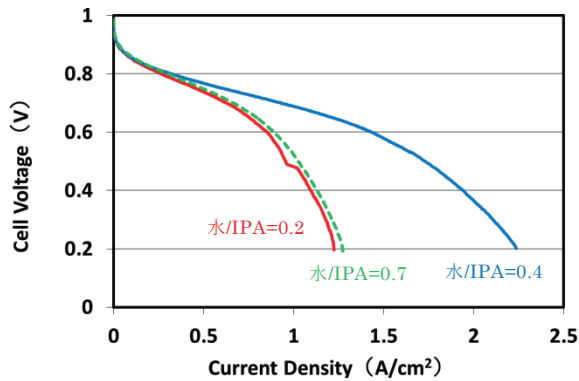
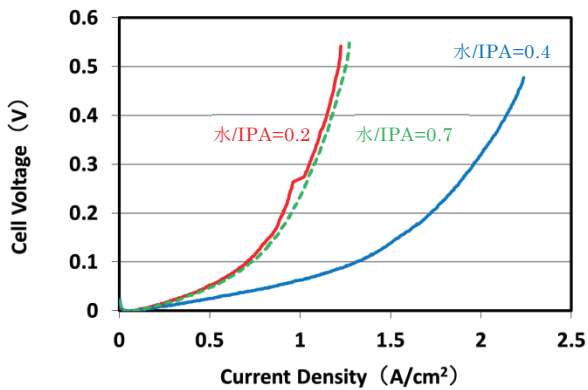


図4 SEM観察結果



(a) IV測定結果



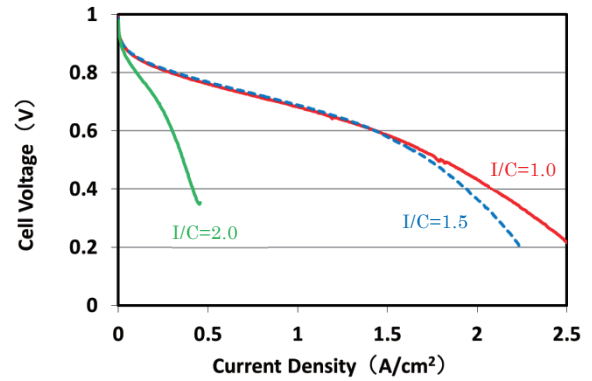
(b) 過電圧分離解析結果(活性化過電圧)

図5 溶媒組成が発電性能に及ぼす影響

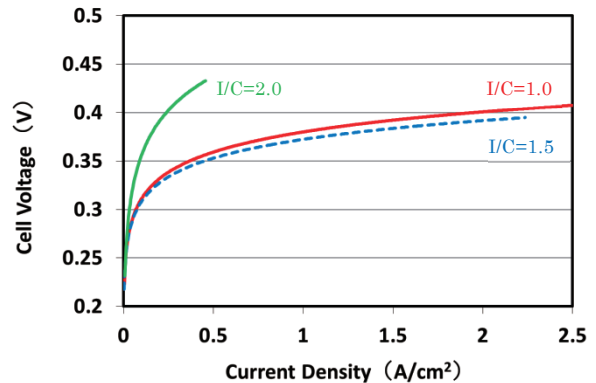
### 3.3 導電性樹脂混合比率が発電性能に及ぼす影響

図6(a)に導電性樹脂混合比率が異なる試料のIV測定結果、図6(b)に過電圧分離解析結果(活性化過電圧)、図6(c)に過電圧分離解析結果(濃度過電圧)を示す。図6(a)から、 $I/C=1.0$ が最も高い発電性能を示した。また、図6(b)から活性化過電圧は $I/C=1.5$ が最も低減し、 $I/C=2.0$ は大きく増加した。活性化過電圧は触媒上での化学反応速度に起因する過電圧であり、 $I/C=1.5$ は $I/C=1.0$ より導電性樹脂で覆われた触媒の面積が多いた

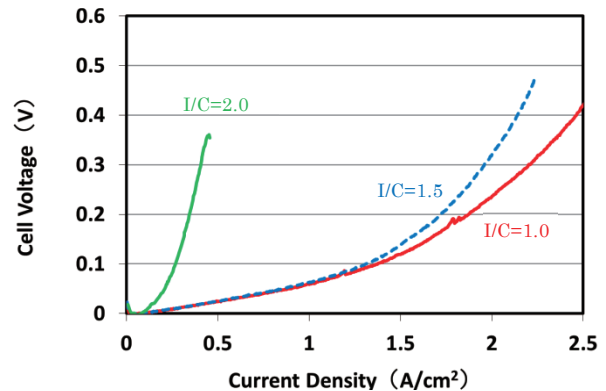
め反応速度が速いと考えられる。一方、 $I/C=2.0$ は過剰な導電性樹脂により、触媒に被毒等の悪影響を及ぼしたと考えられる。図6(c)より濃度過電圧は $I/C=1.0$ が最も低減し、 $I/C=2.0$ は大きく増加した。 $I/C=1.0$ は触媒表面の導電性樹脂が薄く、燃料ガスが触媒に届きやすいと考えられる。一方、 $I/C=2.0$ は導電性樹脂が厚く、燃料ガスが触媒に届きにくいと考えられる。



(a) IV測定結果



(b) 過電圧分離解析結果(活性化過電圧)



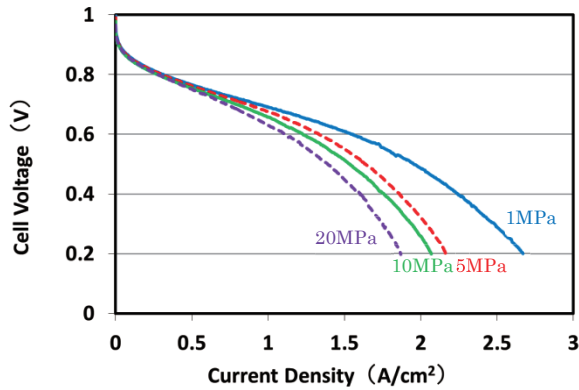
(c) 過電圧分離解析結果(濃度過電圧)

図6 導電性樹脂混合比率が発電性能に及ぼす影響

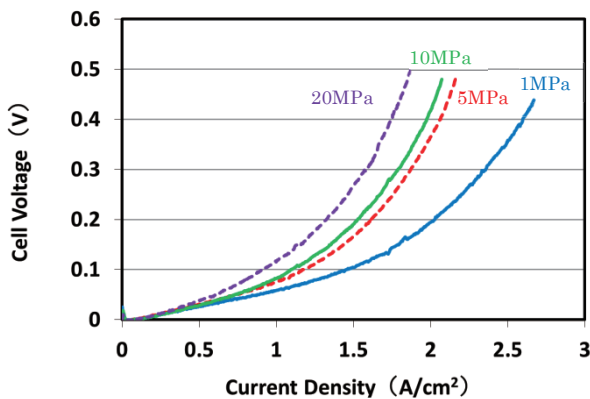
### 3.4 接合条件が発電性能に及ぼす影響

図7(a)にプレス圧の異なる条件で作製した試料のIV測定結果、図7(b)に過電圧分離解析結果(濃度過電圧)を示す。プレス圧0.5MPaでは、圧力が低すぎて接合ができず、発電試験を行うことができなかった。図7(a)

から発電性能はプレス圧に依存し、1MPaとした時が最も高性能になった。また、濃度過電圧はプレス圧1MPaの場合に最も低減した。プレス圧1MPaは燃料ガスが触媒表面に届きやすいため、濃度過電圧が低減し高い発電性能を示したと考えられる。この要因として、プレス圧が低いほど空気極内のガス拡散パスが潰されずに残るため、ガスが触媒表面に届きやすと考えられる。



(a) IV 測定結果



(b) 過電圧分離解析結果(濃度過電圧)

図7 接合条件が発電性能に及ぼす影響

### 3.5 白金担持CBとの比較

上述で最も高い発電性能を示した条件(溶媒組成:水/IPA=0.4、導電性樹脂混合比率:I/C=1.0、接合条件:1MPa)でCNF空気極を作製し発電性能試験を実施した。比較として、市販の白金担持CBから作製した空気極の発電性能試験を実施した。作製条件は、スラリー調製にビーズ式ホモジナイザーを用い、それ以外は全てCNF空気極と同条件とした。IV測定結果を図8に示す。CNF空気極は、CB空気極よりも高い発電性能を示した。この要因として、①CNFに白金粒子が高分散担持されている、②CNFの導電性が高い、③CNF空気極は燃料ガスが触媒表面に届きやすい構造であることが考えられる。

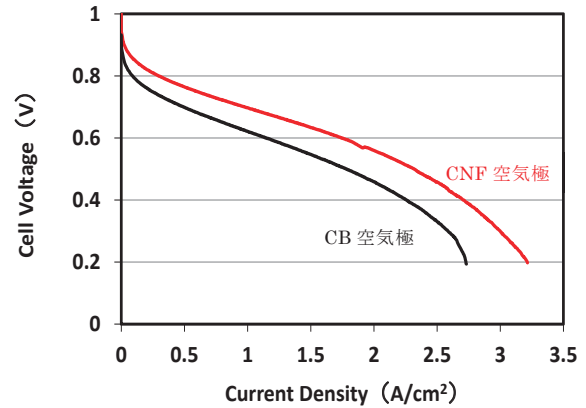


図8 IV 測定結果

## 4. 結び

CNF空気極の作製条件を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 溶媒組成は、水/IPA=0.4が最も高い発電性能を示した。
- (2) 導電性樹脂混合比率は、I/C=1.0が最も高い発電性能を示した。
- (3) 電解質膜と空気極の接合条件は、プレス圧1MPaが最も高い発電性能を示した。

## 謝辞

本研究の実施に当たって、白金担持CNFの作製は三河繊維技術センターの行木主任研究員、小林主任研究員(現産業科学技術課)、TEM観察は共同研究支援部の杉本主任研究員にご協力いただきました。

## 付記

本研究は、公益財団法人内藤科学技術振興財団2019年度研究助成により実施した。

## 文献

- 1) 行木啓記, 小林孝行, 金山賢治, 犬飼直樹, 鈴木正史, 梅田隼史, 室田修男: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 144(2016)
- 2) 特許第6572416号: 導電性ナノファイバ部材、燃料電池用部材、燃料電池、及び導電性ナノファイバ部材の製造方法
- 3) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「セル評価解析の共通基盤技術」『セル評価解析プロトコル』(2014-12)