

MWCNT の表面改質と PEFC への応用

今坂 公宣 (九州産業大学 理工学部 電気工学科)

Kiminobu IMASAKA, Department of Electrical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Kyushu Sangyo University

1 はじめに

現在、エネルギー資源の枯渇化や温暖化など地球規模での環境問題が大きな問題となっている。その解決のためにクリーンエネルギーの導入と普及が求められている。クリーンエネルギーの一つに固体高分子型燃料電池(PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell)がある。PEFC は他の燃料電池と比較して発電効率が、作動温度が低い、小型・軽量であるなどの特徴があり、自動車や家庭用電源などに利用されている[1, 2]。

本研究では、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バリア放電によりオゾンを生じ、多層カーボンナノチューブ(MWCNT : Multi Walled Carbon Nano Tube)の表面改質を行い、表面改質した MWCNT を PEFC の電極材料として使用し、PEFC の出力特性について調査した。本稿では得られた主な成果の一例について紹介する。

2 PEFC の動作原理

図 1 に PEFC の構造図を示す。PEFC は、主に電極部分に相当する水素極、酸素極およびガス拡散層並びに固体高分子電解質膜で構成される。また、固体高分子電解質膜とガス拡散層を含む燃料極と酸素極の部分は膜電極接合体(MEA : Membrane Electrode Assembly)と呼ばれ PEFC の重要な要素の一つである。

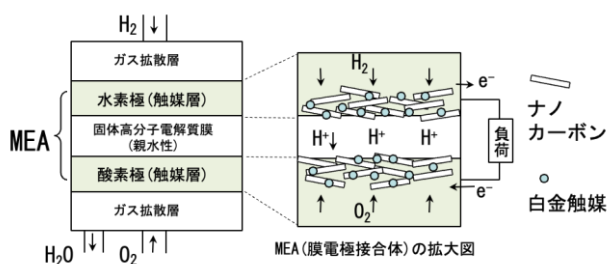


図1 PEFC の断面構造

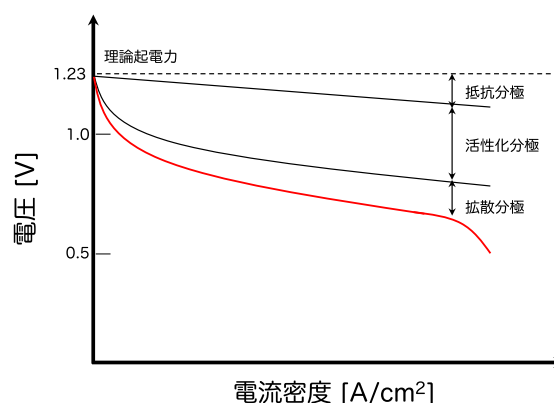


図2 PEFC の電圧-電流密度特性

水素極と酸素極には、白金(Pt)を担持したカーボンブラックや MWCNT などのナノカーボン材料が主に利用されている。ガス拡散層を通して水素極に水素を供給すると白金の触媒作用により水素イオンと電子が生成され、水素イオンは固体高分子電解質膜中を通過して酸素極へ移動し、電子は外部回路に接続された負荷を介して酸素極へ移動する。電子の移動で負荷に電流が流れることで電気エネルギーを取り出すことができる。他方の酸素極では、ガス拡散層を通して供給された酸素および水素イオンと電子の化学反応により水が生成され、外部へ排出される。二酸化炭素などの環境負荷となる物質が生成されないため、クリーンエネルギーとされる所以である。

一方、PEFC では作動時に生じる内部損失によって出力電圧が低下する傾向がある。図2にPEFCの電流密度の変化に対する出力電圧と内部損失の関係を示す。理論起電力(1.23V)に対する電圧低下を分極、その大きさを過電圧と呼ぶ。分極は主に抵抗分極、活性化分極、拡散分極(または濃度分極)の3種類に分類できる。抵抗分極は、電解質膜やガス拡散層などの抵抗による電圧低下(オーム損失)である。活性化分極は、水素極での水素の酸化反応および酸素極での酸素の還元反応の際に消費される活性化エネルギーによる損失に相当する電圧降下である。触媒は

活性化エネルギーの低減に寄与しているため、触媒の性能が重要となる。拡散分極は、電極で生成された水などによりガスの供給が妨げられ、ガスの拡散や反応が阻害されるために生じる電圧低下である[1, 2]。従って PEFC の出力向上のためには、これらの内部損失を低減することが重要となる。

3 実験装置および方法

3.1 MWCNT の表面改質

本来ナノカーบอนは疎水性を示すため、水などの溶媒中では凝集しやすい性質がある。そのためナノカーบอนを溶媒中に均一に分散させることが応用上、重要となり、MEA を作製する際にも考慮する必要がある。本研究では、CNT を溶媒中で均一分散させるためにナノカーบอนの表面に親水性の官能基を導入することを表面改質と定義し、表面改質法としてバリア放電により生成したオゾンを利用した。

図 3 に表面改質のための実験装置の構成図を示す。アクリル製の放電容器内にバリア放電用の電極を設置する。電極部分には、高電圧側と接地側にそれぞれステンレス製の円板電極を利用し、接地側の電極上に厚さ 1mm の円盤型ガラス板を載せる。電極間にパルス高電圧を印加すると高電圧側電極とガラス板の間で放電が発生する。この放電をバリア放電と呼ぶ。このとき、放電容器内に酸素を供給するとバリア放電によりオゾンが生成される。放電容器内にナノカーบอนを配置しておくことでオゾンによりナノカーบอนの表面が改質される。

ナノカーบอนとして MWCNT(直径 110~170 nm、長さ 5~9 μm)を用いた。バリア放電の電源として磁気パルス圧縮型パルスパワー電源を用いて周波数 100Hz、放電時間 30 分の条件下でオゾンを生じ、MWCNT の表面改質を行った。また、表面改質の状態を分析するために X 線光電子分析装置(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy、島津製作所、ESCA3400)を用いた。

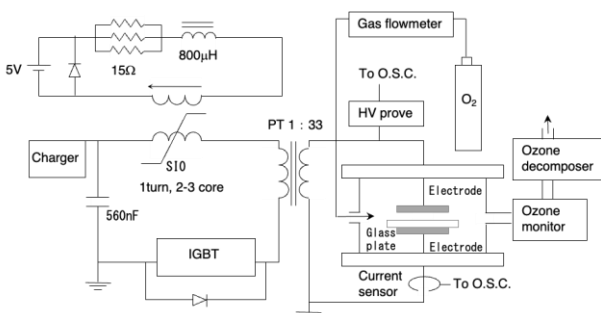


図 3 MWCNT の表面改質の実験装置図

3.2 MEA の作製と PEFC の構成

図 4 に MEA の作製プロセスを示す。所定量の MWCNT と白金触媒を濃度 5wt% のナフィオン溶液に調合して水素極および酸素極用の懸濁液を準備し、超音波分散後、バーコーターによる自動塗工装置(テスター産業株式会社製、PI-1210)を用いてガス拡散層用のカーボンペーパー(2.5cm×20cm、厚さ 280 μm)上に塗布する。複数回の塗布を行い、乾燥することでカーボンペーパー上に白金担持 MWCNT の触媒層が形成される。自動塗工装置を用いることで、一度に複数個の MEA 用の触媒層を作製できる利点がある。乾燥後のカーボンペーパーを 2.5cm×2.5cm のサイズにカットし、2 枚のカーボンペーパーで固体高分子電解質膜用のナフィオン膜(3.5cm×3.5cm、厚さ 270 μm)を挟み、ホットプレス器で熱圧着(130°C、60 分)することで MEA が完成する。なお、表面改質した MWCNT の効果を検討するために図 5 および以下に示す 4 種類(Type A~D)の MEA を作製した。

- Type A : 両電極に表面改質 MWCNT を使用
- Type B : 水素極に表面改質 MWCNT を使用
- Type C : 酸素極に表面改質 MWCNT を使用
- Type D : 表面改質していない MWCNT を使用

図 5 に実験装置の概略図を示す。4 種類の MEA をそれぞれ PEFC 本体(ElectroChem 社製、FC-05-02)の内部にセットする。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。出力特性の測定には、燃料電池用のインピーダンスメー

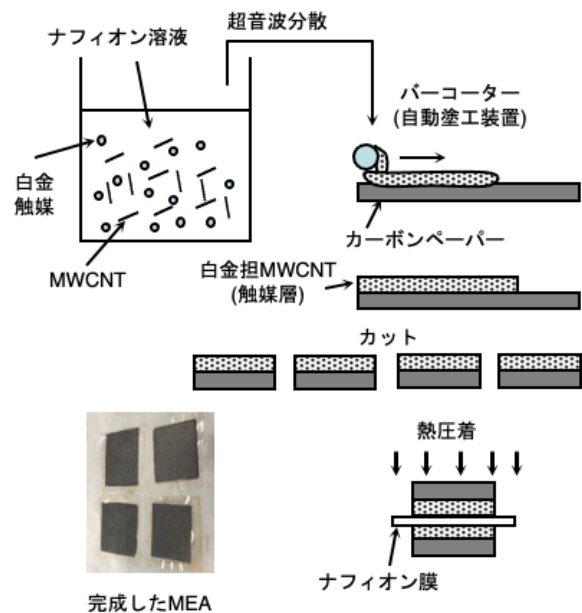


図 4 MEA の作製プロセス

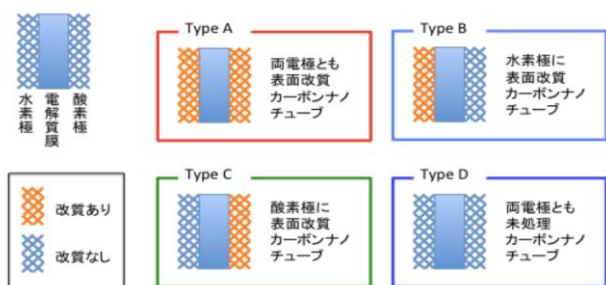


図5 MEAの種類(4種類)

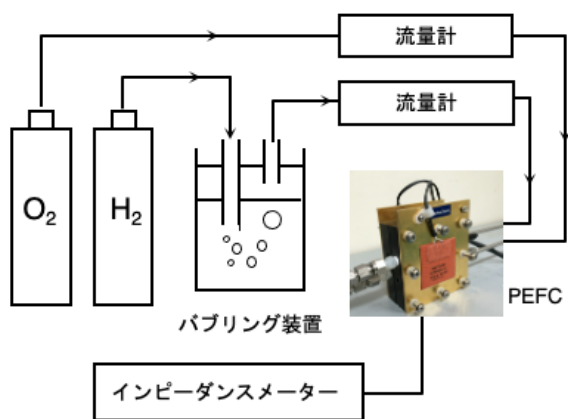


図6 PEFCの出力特性実験の装置構成

タ(菊水電子工業株式会社製、KFM2005)を用いた。また走査電子顕微鏡(SEM：Scanning Electron Microscope、日本電子株式会社、JSM6060)を用いてカーボンペーパー上のMWCNTを観察した。

4 実験結果および考察

4.1 MWCNTの表面改質

図7にパルス電源の出力電圧およびバリア放電の電流波形を示す。出力電圧のピーク値とパルス幅はそれぞれ約8kV、1.5msで、電圧が約6kVのときにバリア放電が開始した。バリア放電の電流波形はパルス状でピーク値が3A程度だった。バリア放電を30分行ったときのオゾン濃度の変化を図8に示す。放電開始後、5分程度でオゾン濃度が約90ppmに達した後、徐々に増加して約100ppm程度で飽和する傾向を示した。

バリア放電後にオゾン暴露されたMWCNTの表面状態をXPSで分析した結果を表1に示す。表1の上段がオゾン暴露前、下段がオゾン暴露後の炭素のC 1sスペクトルおよび酸素のO 1sのスペクトルより定量分析した結果である。オゾン暴露前の酸素の原子量の割合(Atomic Conc %)が2.15 at%であるのに対して、オゾン暴露後の酸素の原子量の割合が2.55

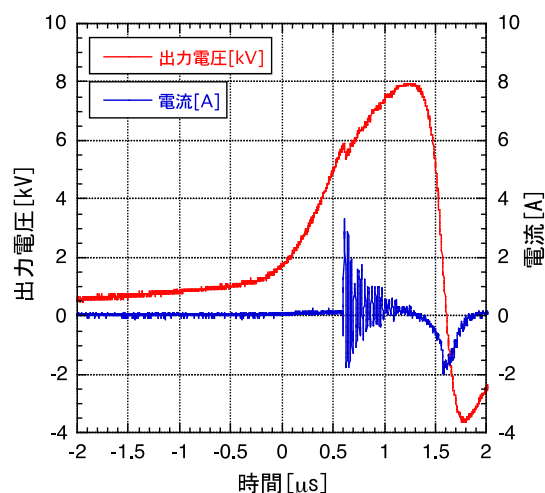


図7 バリア放電の電圧電流波形

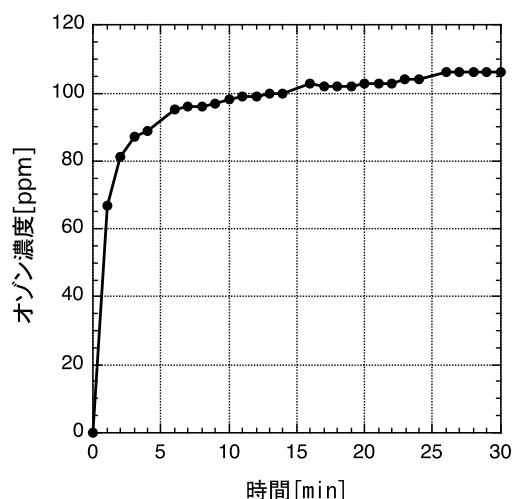


図8 放電容器内のオゾン濃度

at%に増加していることがわかる。このことは、オゾン暴露によってMWCNTの表面に酸素を含む官能基が導入されたことを示している。

表1 XPSによるMWCNTの表面分析結果
上段：オゾン暴露前、下段：オゾン暴露後

	Position BE (ev)	FWHM (ev)	Raw Area (cpsev)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
0 1s	533.000	3.007	7812.9	2.850	15.999	2.15	2.84
C 1s	284.500	1.644	84456.1	1.000	12.011	97.85	97.16

	Position BE (ev)	FWHM (ev)	Raw Area (cpsev)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
0 1s	532.500	2.216	7311.9	2.850	15.999	2.55	3.37
C 1s	285.500	1.751	97907.2	1.000	12.011	97.45	96.63

4.2 PEFC の出力特性

カーボンペーパー上に自動塗工装置を用いて塗布した MWCNT の SEM 像を図 9 に示す。カーボンペーパーの繊維上および細孔箇所に MWCNT が膜状に分布していることがわかる。膜状に分布することで電子の移動に寄与することができる。図 4 の MEA の作製プロセスで作製した図 5 の 4 種類の MEA (Type A ~ Type D) を用いてそれぞれの MEA における PEFC の出力特性試験の結果を図 10、11 に示す。図 10 は電圧-電流密度特性、図 11 は電力-電流密度特性の結果である。図 10 の Type A に示されるように表面改質した MWCNT を水素極および酸素極に使用することで未改質の場合の Type D よりも電流密度の上昇に伴う内部損失による電圧低下を低減できることがわかる。また、図 11 に示されるように Type A の場合の最大出力電力が Type D の場合よりも 1.3 倍ほど増加することがわかる。一方、Type

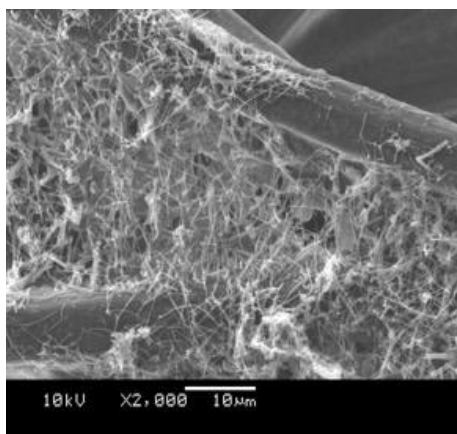


図 9 カーボンペーパー上の MWCNT

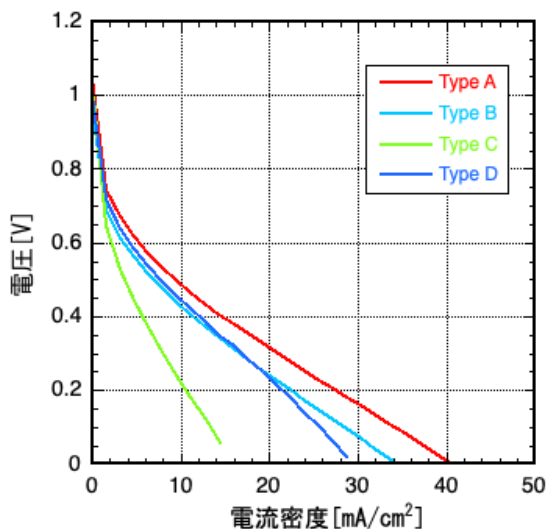


図 10 PEFC の電圧-電流密度特性

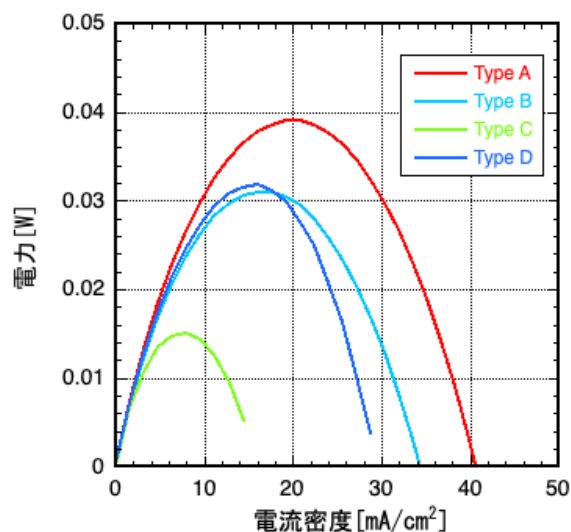


図 11 PEFC の電力-電流密度特性

B および Type C の場合には、それぞれ Type D と同程度の出力または低下した。

5 おわりに

酸素雰囲気中でのバリア放電によりオゾンを生じ、MWCNT の表面改質を行なった。その結果、MWCNT の酸素を含む官能基が導入されていることがわかった。また、自動塗工装置を用いてカーボンペーパー上への白金担持 MWCNT の触媒層の塗布を試みた。表面改質した MWCNT を PEFC の両電極に使用することで内部損失を低減でき、出力を向上することができることを示した。PEFC の出力特性における表面改質 MWCNT の効果や最適な電極構成の組み合わせなどについて検討する予定である。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 18K04092 の助成により実施された。記して謝意を表す。

参考文献

- [1] 燃料電池の技術、西川 尚男、東京電機大学出版局、2010 年。
- [2] 新エネルギー技術、菅原 和士、日本理工出版局、2009 年