

[研究論文] エタノール燃料電池の電力密度と空気極用カーボン特性
の関係 ——分析電子顕微鏡システム利用研究成果、
その XXIII (3) ——

雨宮和馬¹・丹羽紘一²・伊熊泰郎²

1 応用化学科 4 年生

2 応用化学科

Relation between power density and characteristics of carbon in electrode of ethanol
fuel cells ——Research works accomplished by using Electron Microscope
System : XXIII(3)——

Kazuma AMEMIYA, Koichi NIWA, Yasuro IKUMA

Abstract

Ethanol fuel cells with Pt-deposited carbon in cathode electrode were fabricated. The effect of carbon on the power density of the cells was studied to find which characteristic of carbon is the factor for obtaining good ethanol fuel cells. Carbon particle's size and shape did not affect the power density of the cells. However, the specific surface area and the electrical resistivity of the carbon particle were found to be the important factors.

Keywords: Ethanol fuel cells, Carbon in electrode, Surface area

1. はじめに

高分子電解質膜を用いる燃料電池(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)¹⁾は通常、気体水素を燃料とする。一方、この PEMFCs の燃料としてメタノールを用いる DMFC²⁾ (direct methanol fuel cells)やエタノールを用いる DEFC³⁾ (direct ethanol fuel cells)も燃料の扱いやすさなどの理由で魅力的な燃料電池である。しかし、DMFCやDEFCは電極の劣化などに起因する電力低下が大きな課題である。したがって、電極の働きなどを理解するのは重要であるが、過去の論文では燃料極(アノード、Pt/Ruの比率やカーボンとの関係)の研究が主体²⁾である。空気極(カソード、Ptとカーボン)の研究も電極用触媒を作製・販売している Johnson-Matthey や田中貴金属では行われていると思えるが、その結果は公表されていない。つまり、過去の論文には、空気極触媒におけるカーボンの影響に関するものはない。そこで、本研究では、エタノール燃料電池の空気極(カソード)触媒に用いるカーボンのどの特性が電力密度に強く影響するかを調べることを目的とした。具体的には、空気極用触媒として数種類のカーボンを選択し、それに Pt を付着させた。燃料極は一種類

に固定して MEA (membrane electrode assembly) を作製し、燃料電池を組み立てた。その燃料電池の電力密度の時間変化(durability)を調べた。

2. 実験方法

カーボンの性質やカーボンの種類などを考慮し、カーボンを3種類選択した。本研究で用いたカーボンの性質を表1に示す。これらはメーカーが呈示している値である。これらのカーボンを用いて空気極 Pt 触媒を次のように調整した。塩化白金(IV)酸六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (関東化学、特級)に蒸留水を加え、原液濃度 4×10^{-4} mol/L の塩化白金酸(H_2PtCl_6)水溶液を作った。各種カーボンを1g電子天秤で測り、エタノール30mlと共にナス型フラスコに入れた。塩化白金酸水溶液を適量測り、蒸留水30 mlの中に入れ、それを先程のナス型フラスコに入れた。ここで用いた塩化白金酸水溶液の量は、各種カーボンに対して最終的に白金が0 wt %, 1.7 wt %, あるいは15 wt %になるようにした。ホットプレートスターラーを80℃に設定し、ナス型フラスコをその上にセットして三時間還流した。この還流時、 H_2PtCl_6 がPtに還元される反応が起こった。これを吸引ろ過したところ、廃液は無色透明

であった。シリカゲルを乾燥剤としたデシケーター内で3日間自然乾燥させた。

表 1. 本研究で用いた各種カーボンの特性

カーボンの種類	カーボンブラック	ケッチェンブラック	高純度グラファイト
メーカー	三菱化学(株)	ライオン(株)	日本カーボン(株)
電気抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	0.6	3.9	0.00003
粒子径 (nm)	23	34	2000
比表面積 (m^2g^{-1})	132	1270	5~10

次に空気極ペーストを作製した。その方法は以下の通りである。ボールミルポットに空気極 Pt 触媒 1 g、蒸留水 4.2 g を入れスパチュラで攪拌しペースト状にした。その後、Nafion 20%溶液 3.08 g、1-プロパノール、2-プロパノールと HD ボールを入れ、フタをしてボールミルを一日以上行い空気極用ペーストを作製した。

燃料極ペーストは次のように作製した。ボールミルポットに Pt-Ru 触媒粉末(田中貴金属、TEC-61E54 Pt-Ru54% 担持)を 1 g、蒸留水 4 g を入れスパチュラで触媒粉末が水を吸収して全体的に固まりになる程度まで攪拌しペースト状にした。その後、Nafion 20%溶液 2.2 g、1-プロパノール、2-プロパノールと HD ボールを入れた後、フタをしてボールミルを一日以上行い燃料極用ペーストを作製した。

得られた 2 種類のペーストをカーボンペーパーにスプレーガンで片面塗布した。これを 100℃で一時間乾燥させた後、Nafion 115 膜の両側に電極を置き、150℃、60 kg/cm² の条件で 3 分間ホットプレスした。以上の作業で作製した電極 2 つを用いて燃料電池を組み立てた。

作製した燃料電池を循環式燃料電池とし、電流・電圧を測定した。燃料電池に電流計を直列に接続し、これに並列に電圧計と抵抗を繋いだ。また燃料電池には循環用ポンプを接続しビーカーに入れた燃料 100 mL を循環させた。循環速度は約 10.0 mL/min であった。得られた電流・電圧の値から電力を求め、その値を触媒塗布面積(本実験では全て 7.84 cm²)で割ることで電力密度を求めた。

カーボンの微細構造評価には日本電子製 JEM-2000EX 透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧 100 kV の条件で観察した。

3. 結果と考察

空気極に Pt を担持しないカーボンを用いたエタノール

燃料電池では、電力密度は 0.004 mW/cm² 以下、Pt 1.7 wt % 担持のカーボンを用いても 0.02 mW/cm² 以下と電力密度が低すぎ、電力密度が時間と共に低下した。したがって、Pt なしのデータや Pt 1.7 wt % 担持のデータは以下の議論には使わない。空気極に Pt 触媒 15wt% 担持各種カーボンを使用したエタノール燃料電池の電力測定結果を図 1 に示す。これらの測定には負荷として 10 Ω の抵抗を使用した。Pt 15wt% 担持各種カーボンでは、超高純度グラファイトよりカーボンブラックの方が電力密度が高く出ている。その理由としてカーボンブラックの比表面積が超高純度グラファイトより大きく、多くの白金が担持されたからだと予想できる。Pt 1.7 wt % と比べて Pt 15 wt % では塩化白金酸の量を 10 倍近く増やしたが、電力密度は 1.5 倍くらいにしかならなかった。

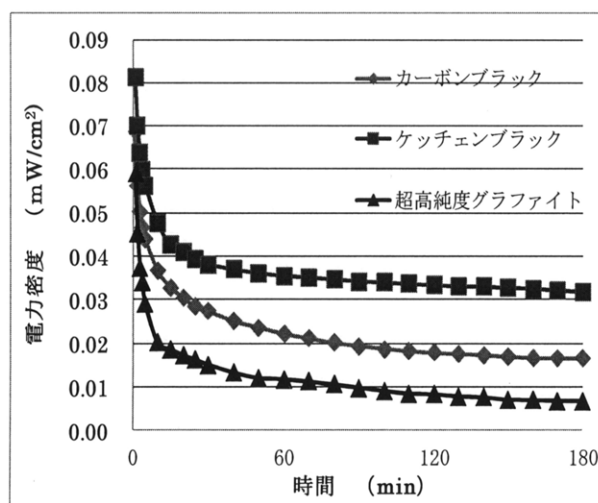


図 1. 空気極に表 1 の異なるカーボンを用いたエタノール燃料電池の電力密度と稼働時間の関係。これらのカーボンには 15 wt % の Pt を担持した。

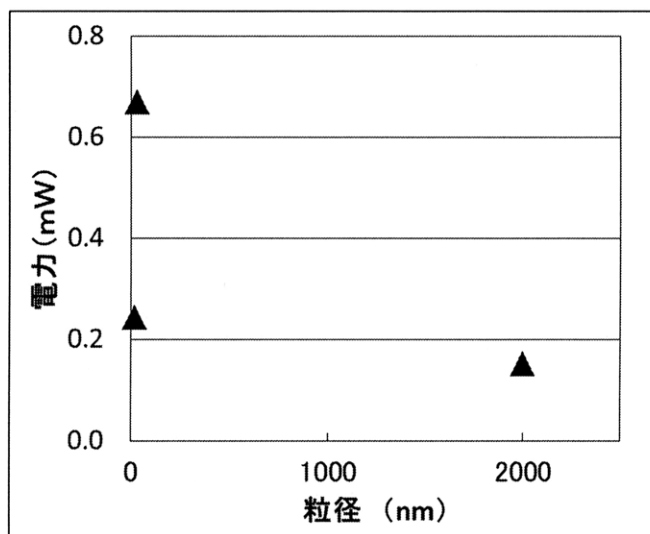
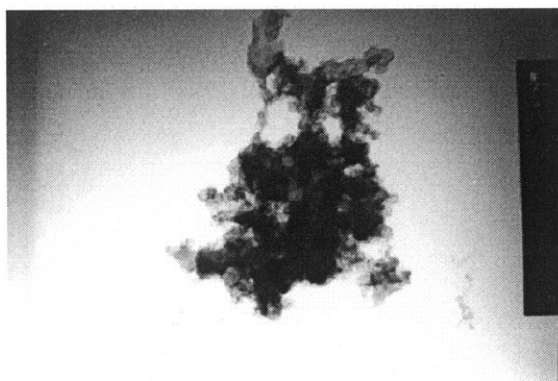
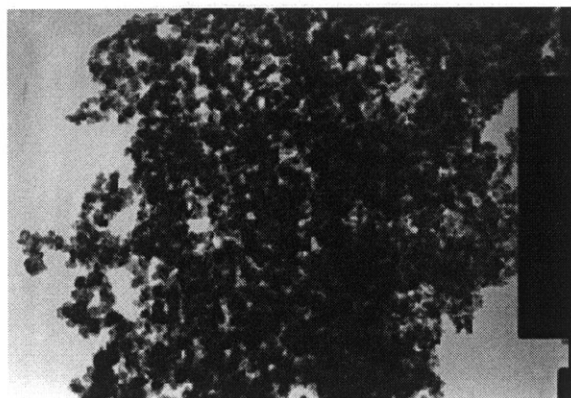


図 2. 電力とカーボンの粒子径の関係。この図の電力は図 1 の 180 分の値に対応し、粒子径は表 1 の値を用いた。

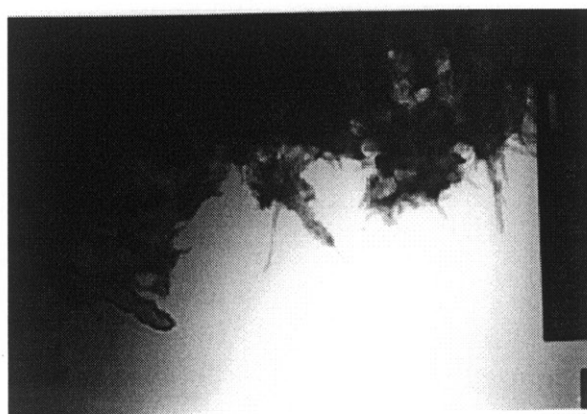
各種カーボンの粒子径と電力の関係を図2に示す。これらの電力は図1の180分の値に対応する。ケッチェンブラックとカーボンブラックでは粒子径があまり変わらないが電力にばらつきがあり、図に規則性が見られないことから、粒子径は燃料電池の性能にあまり関係しないことがわかる。



(a) 高純度グラファイト $\text{---} = 2 \mu\text{m}$



(b) カーボンブラック $\text{---} = 200 \text{ nm}$



(c) ケッチェンブラック $\text{---} = 100 \text{ nm}$

図3. 各種カーボンのTEM写真。100 kVの加速電圧で観察した。

表1に示した粒子径はあくまで平均値であり、粒子の形状や粒子径分布については未知である。そこで、これらのカーボンをTEMで観察した。その結果を図3に示す。高純

度グラファイトは比較的大きく、球に近い粒子から出来ている。粒径はそろっているが、幾分凝集がある。図1(a)のスケールと比較しても粒子径が2000 nmであること(表1)と整合性がある。カーボンブラック(b)は高純度グラファイトよりもかなり細かいが、球に近い粒子から出来ている。粒径はそろっているが、凝集もある。一方、ケッチェンブラックは表1によるとカーボンブラックと同じような粒子径であるが、図3(c)に示すとおり、細長い粒子から成り立っている。中には非常にほそい粒子もあり、粒径はそろっていない。つまり、粒径に広い分布がある。図2に示すとおり、燃料電池の電力とカーボンの粒径に相関がないのは当然のことと思われる。

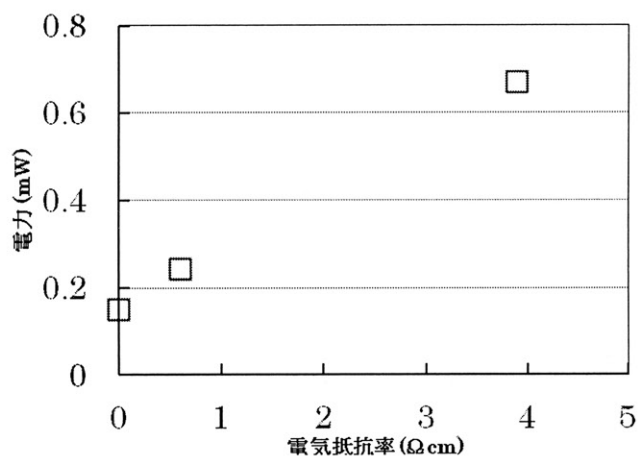


図4. 電力とカーボンの電気抵抗率の関係。この図の電力は図1の180分の値に対応し、電気抵抗率は表1の値を用いた。

各種カーボンの電気抵抗率と電力の関係を図4に示す。これらの電力は図1の180分の値に対応する。電気抵抗率が小さい超高純度グラファイトは、一番電力が低く、電気抵抗率が高いケッチェンブラックは、電力が高いことがわかる。これらの結果からカーボンの電気抵抗率は、燃料電池の電力に強く関係することがわかる。

燃料電池に使用した各種カーボンの比表面積と電力の関係を図5に示す。これらの電力は図1の180分の値に対応する。比表面積が一番小さい超高純度グラファイトが一番電力が出なかった。二番目に比表面積が大きいカーボンブラックは、電力が二番目に出た。一番比表面積が大きいケッチェンブラックは、一番電力が出た。カーボンの比表面積が大きくなるにつれて電力が規則的に大きくなっているの、比表面積が燃料電池の性能に関係することがわかる。

表1でカーボンブラックとケッチェンブラックの粒子径がほぼ同じであるにもかかわらず、ケッチェンブラックの比表面積が10倍以上大きいことを示した。その理由を図3から判断すると、ケッチェンブラックの形が不揃いであり、広い分布をしていることが考えられる。さらに、粒子

表面にナノオーダーの気孔があることも予想される。その高比表面積がエタノールの分解反応をおこす場所を提供していると考えられる。なお、電気抵抗率が大きい方が電極用カーボンとして良いとの結果は予想に反する。この理由については今後、検討する必要がある。

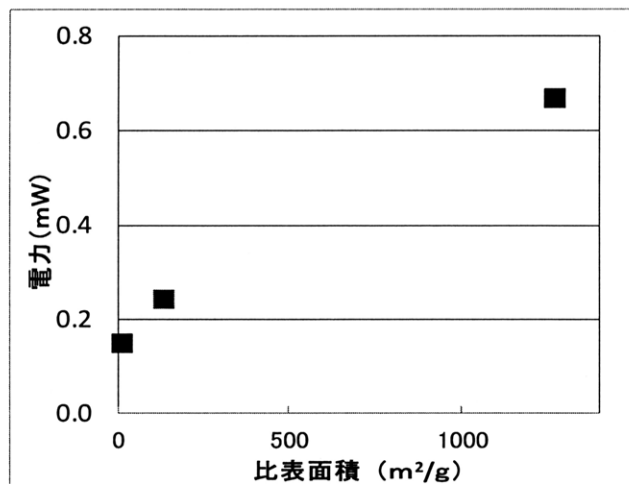


図5. 電力とカーボンの比表面積の関係。この図の電力は図1の180分の値に対応し、比表面積は表1の値を用いた。

4. まとめ

空気極(カソード)に用いるカーボンの種類を変えてエタノール燃料電池を作製し、その電力密度を測定した。その結果をカーボンの特長と比較したところ、カーボンの粒子径や粒子の形は性能に関係ないが、比表面積や電気抵抗率が強く関係していることが明らかとなった。

文献

- [1] 内田裕之、池田宏之助、岩倉千秋、高須芳雄、「固体高分子形燃料電池のすべて(電子とイオンの機能化学シリーズ vol. 4)」、エヌ・ティー・エス (2003).
- [2] B. L. Garcia and J. W. Weidner, "Review of direct methanol fuel cells," *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 40 (Eds., R. E. White, C. G. Vayenas, and M. E. Gamboa-Aldeco), 229-284 (2007).
- [3] K. Taneda, Y. Yamazaki, "Study of direct type ethanol fuel cells: Analysis of anode products and effect of acetaldehyde," *Electrochimica Acta*, 52, 1627-1631 (2006).