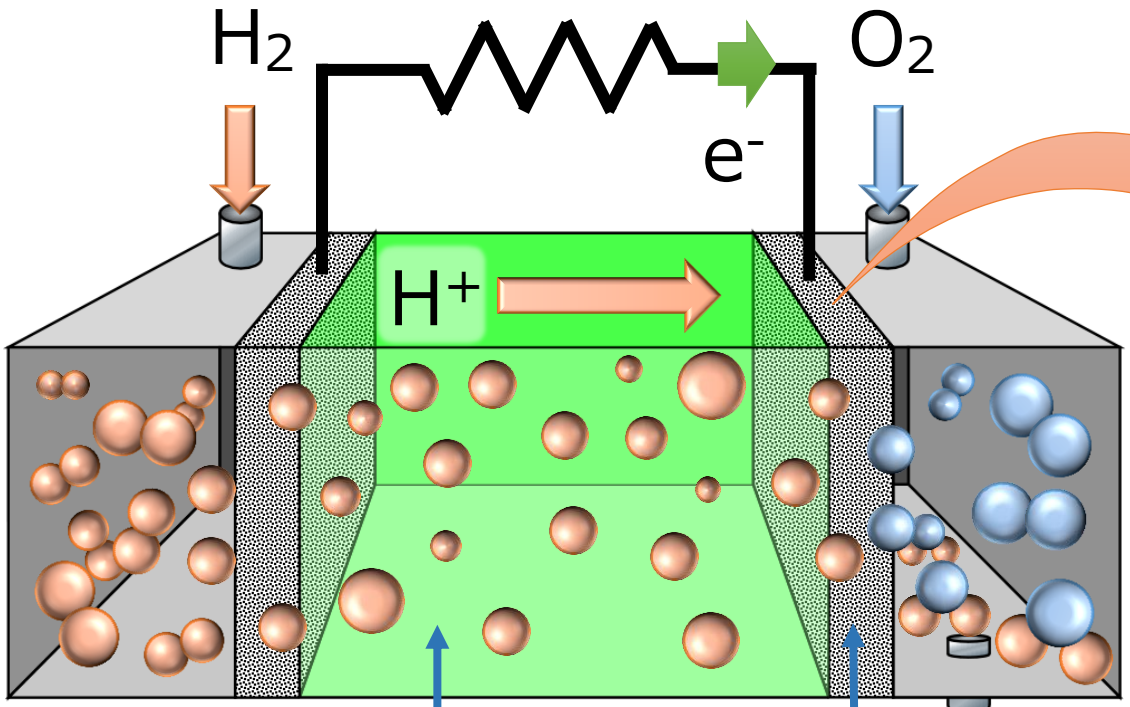
マリモカーボンを用いた固体高分子形燃料電池触媒の合成と性能評価

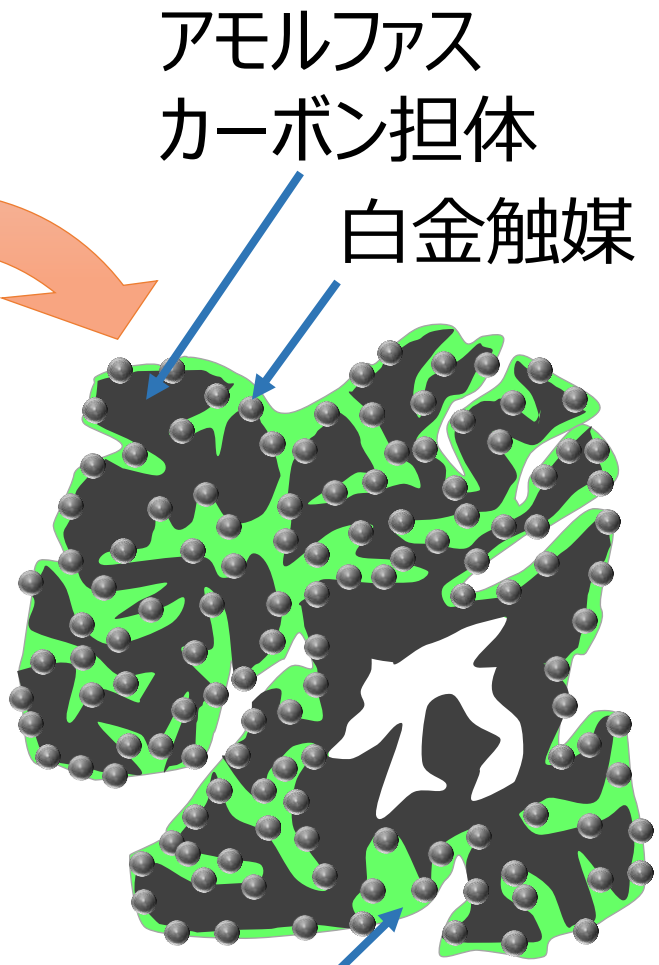
茨城大学
工学部　生体分子機能工学科

江口 美佳

- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- Pt担持マリモカーボンの調製
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性

PEFC (Polymer Electerolyte Fuel Cell)





アノード：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

カソード：$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O$

現在の触媒の問題点

- 多孔質が凝集している構造

Pt触媒 ： 7割が不活性

燃料ガス ： 隙間が狭く拡散が阻害

安定性 ： 熱・電気・酸で容易に崩壊

Fig. 担持されたPtの活性状態

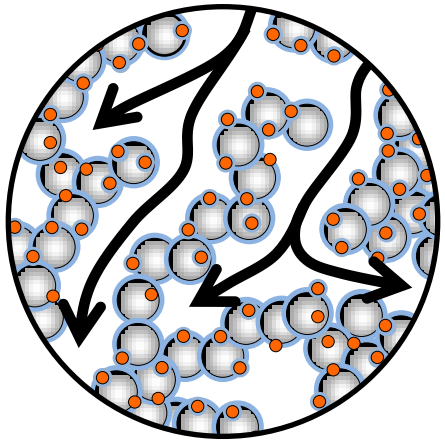
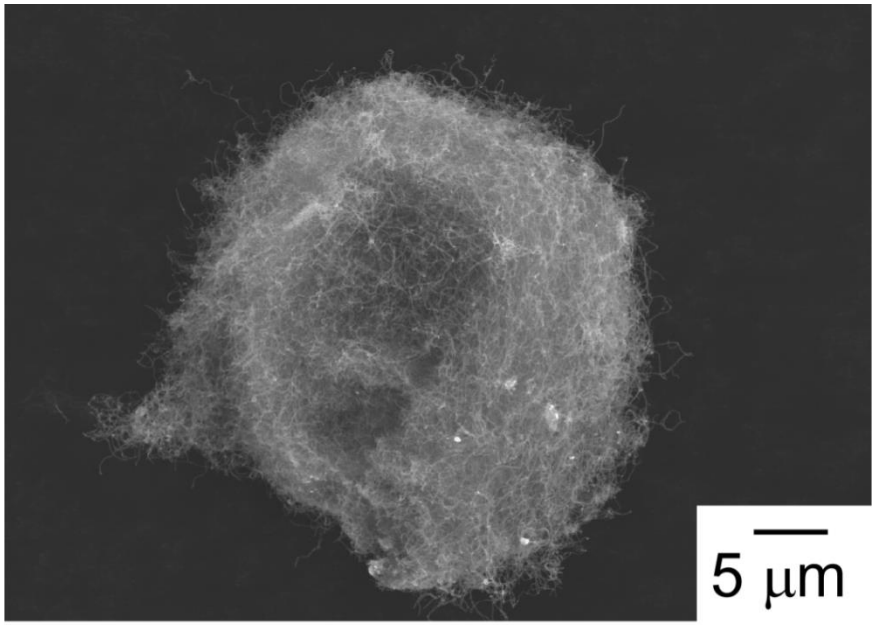


Fig. 触媒層内部でのガス拡散性

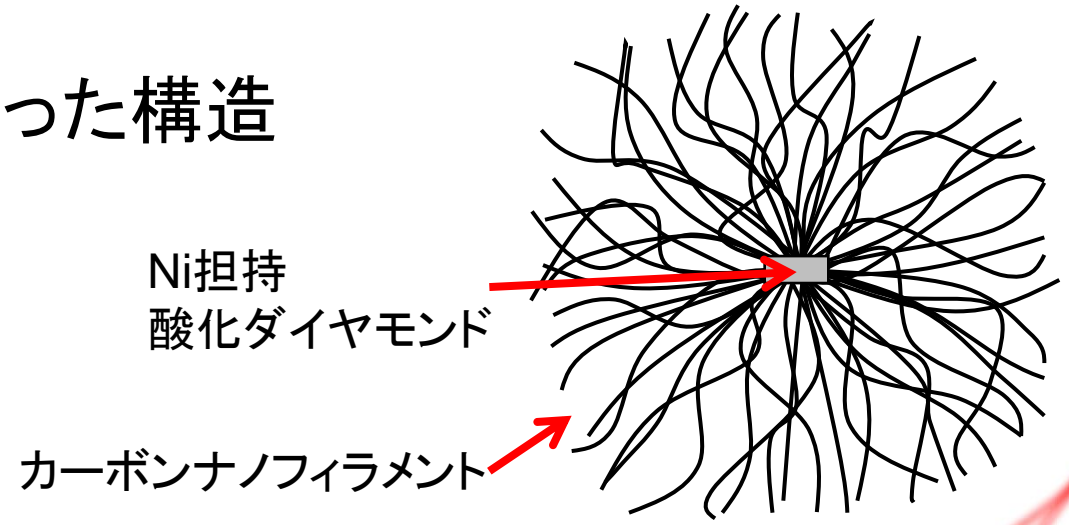
Table 主な触媒金属の市場価格と埋蔵量

	価格（円/g）	地殻内存在量（ppm）
Pt	3510	0.01
Pd	2303	0.01
Ni	1.23	76
Co	3.38	26

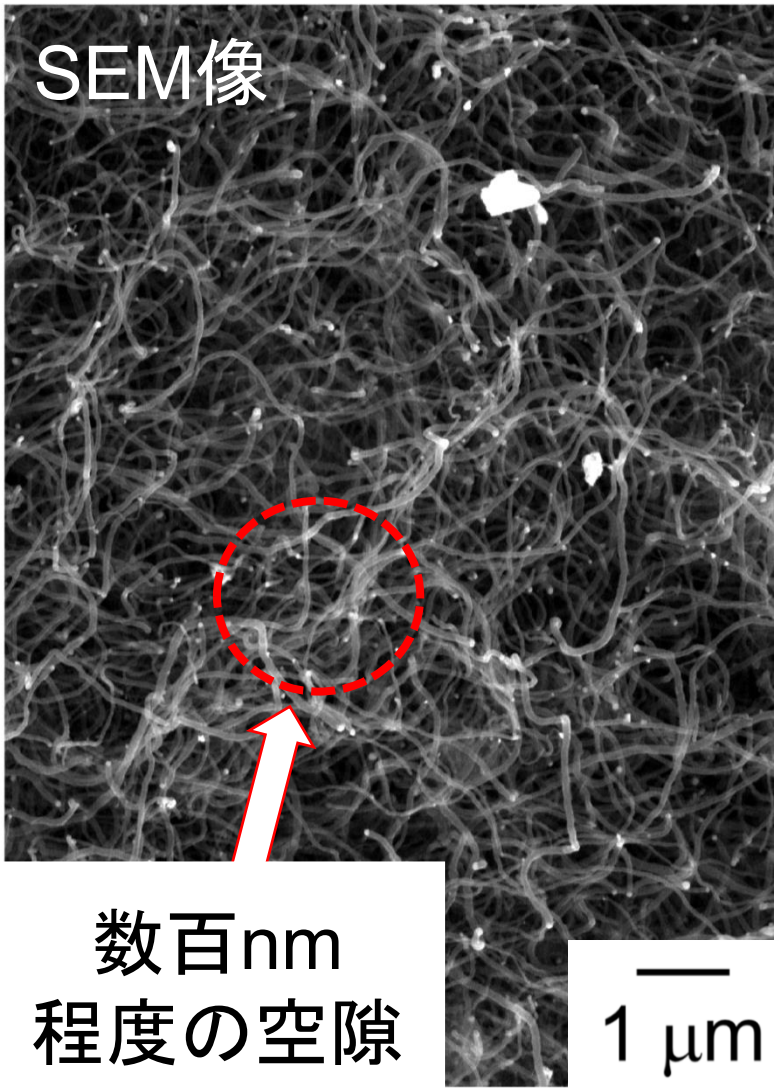
球状炭素繊維：マリモカーボン



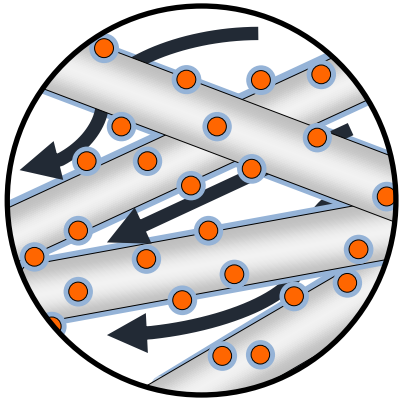
- 共通点
  - ー繊維が絡まりあった構造
  - ー球状の形態



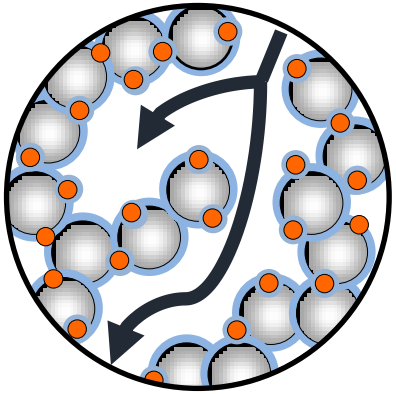
マリモカーボン表面の拡大像



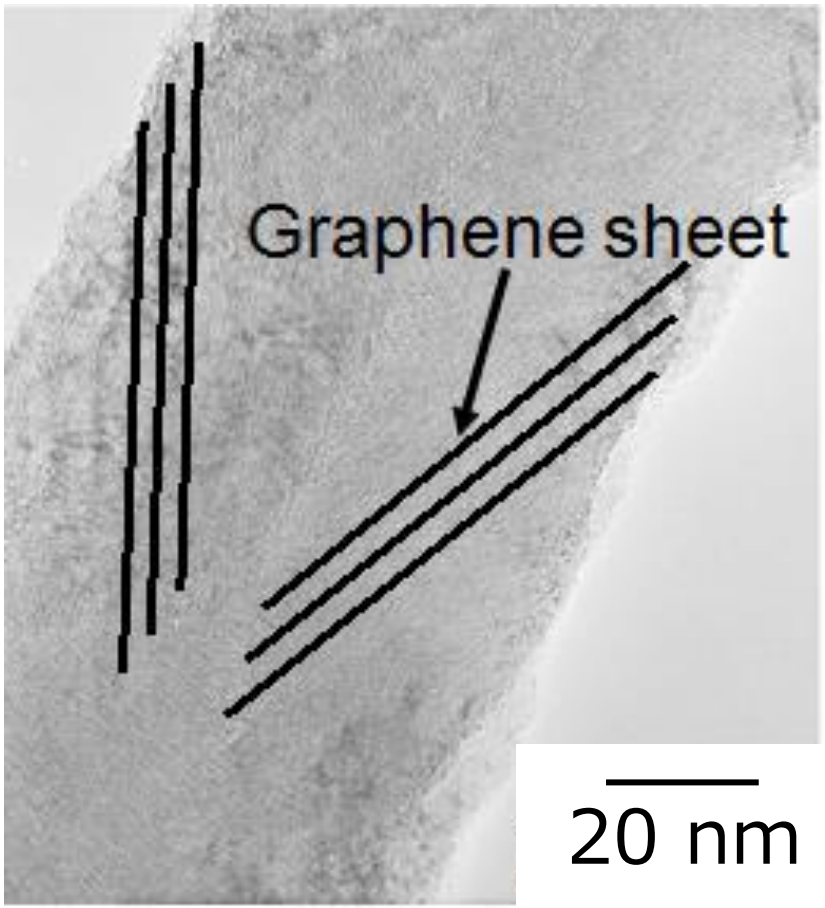
マリモカーボン

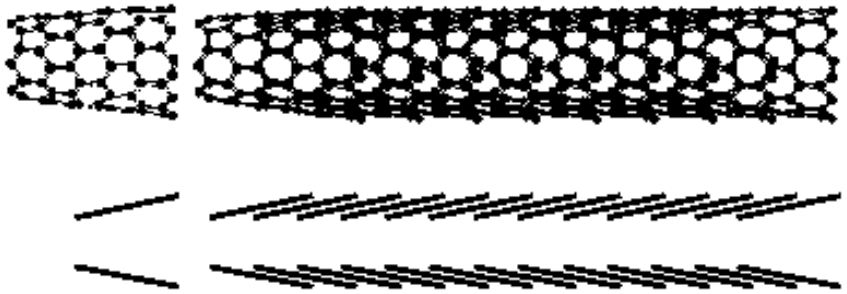


アモルファスカーボン

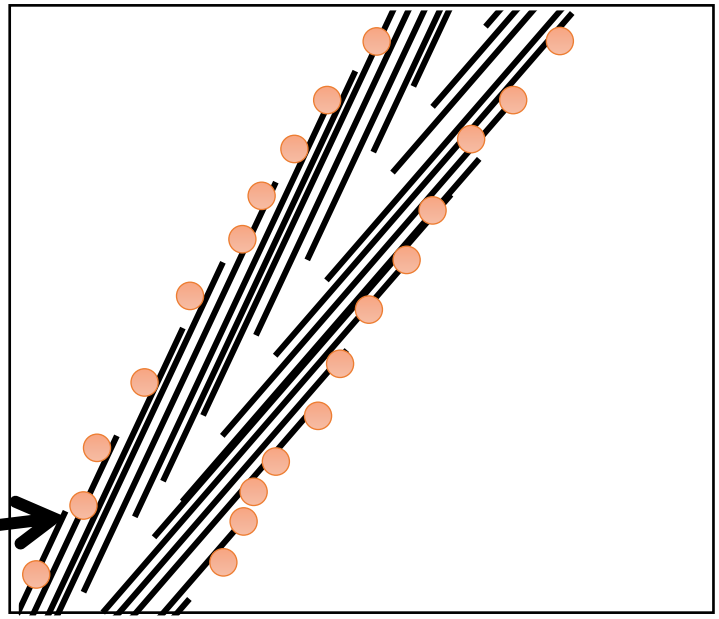


マリモカーボンを構成するCNF





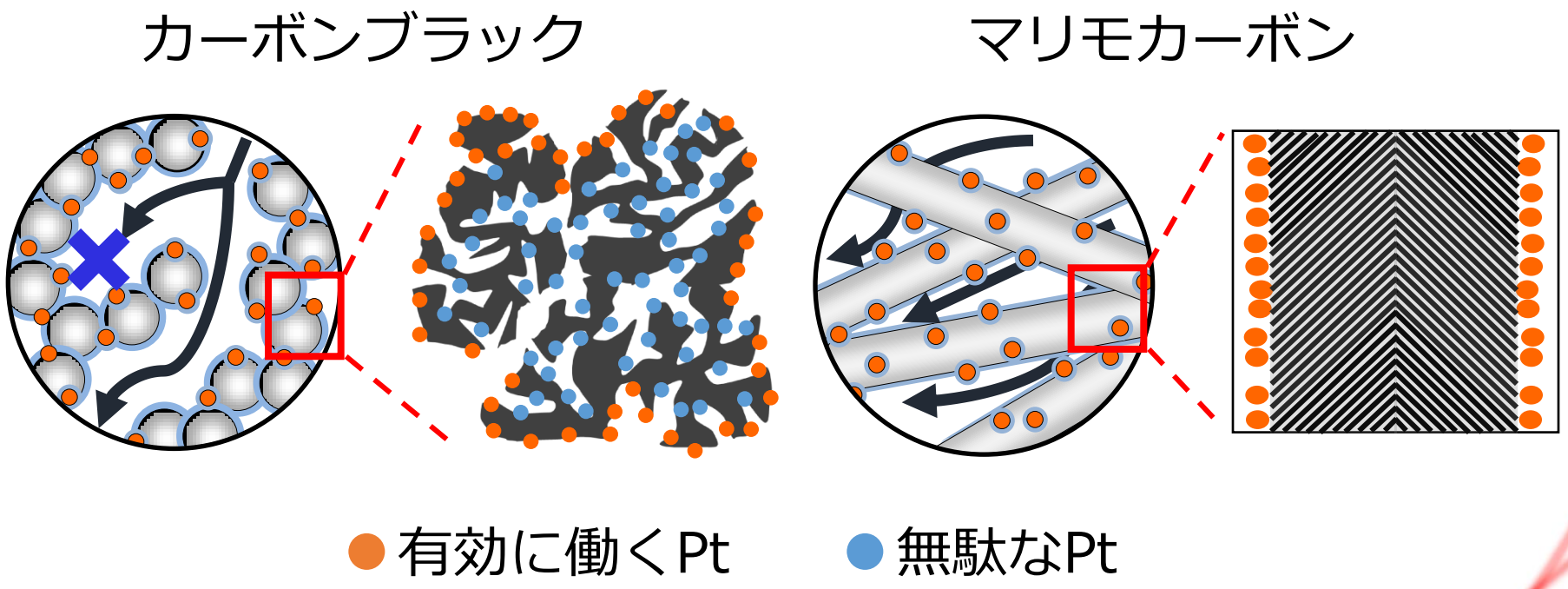
Pt担持



Pt微粒子

触媒担体としてのマリモカーボン

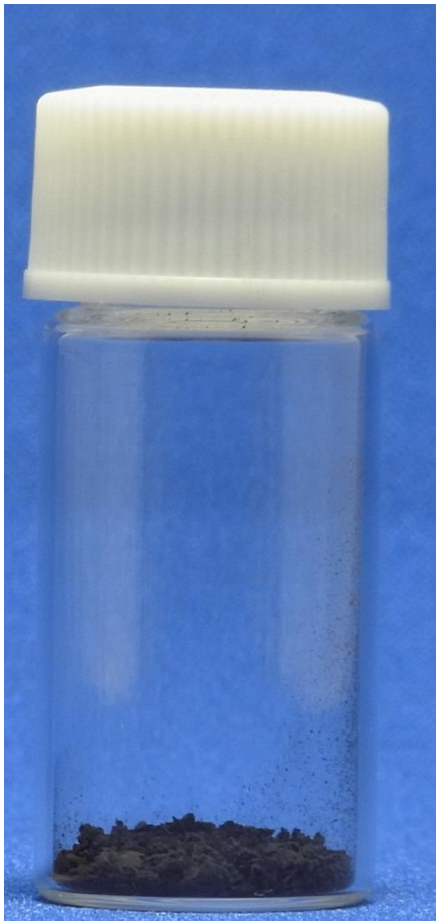
- ガス・生成水の優れた拡散性
- 担持したPtの高効率利用
- 表面処理無しでのPtの高分散担持



マリモカーボンのかさ密度

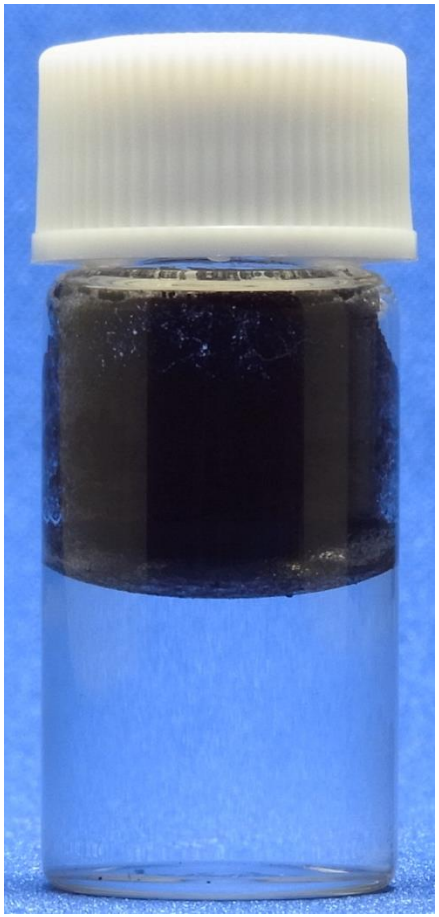
同じ100 mgのカーボン材料

カーボンブラック

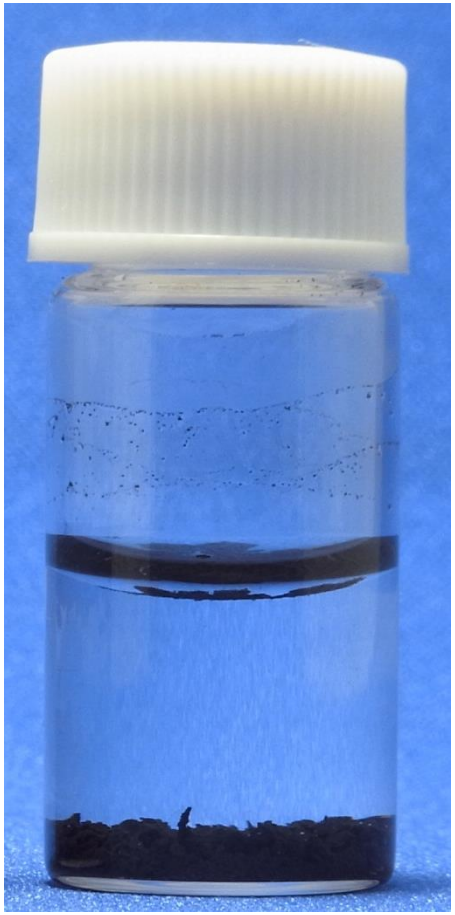


マリモカーボン

マリモカーボンは水に馴染みやすい



カーボンブラック

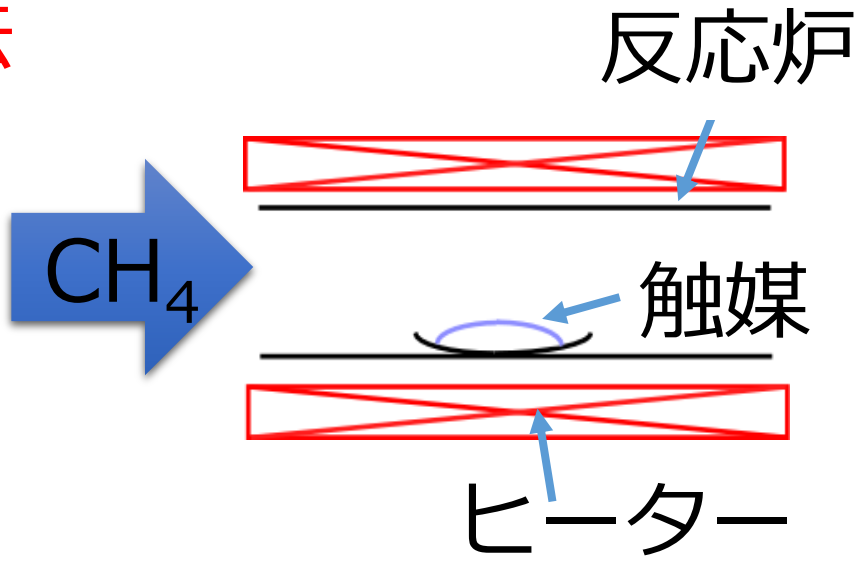


マリモカーボン

- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- Pt担持マリモカーボンの調製
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性

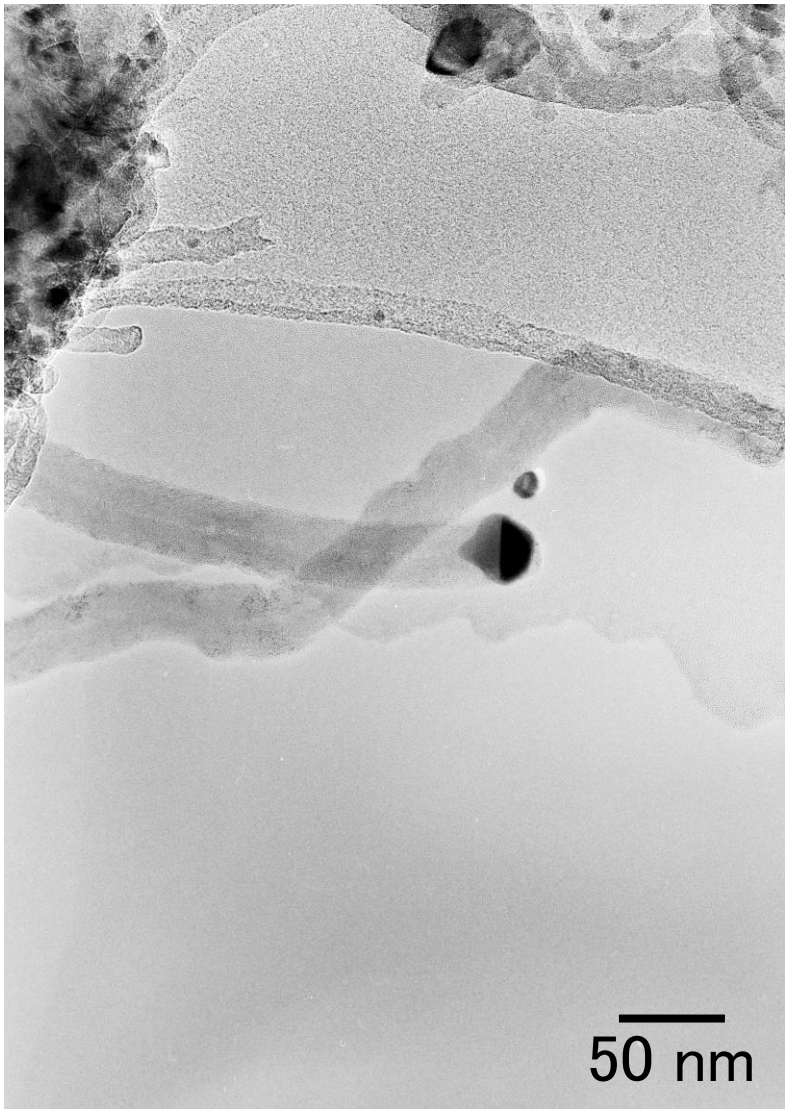
マリモカーボンの合成方法

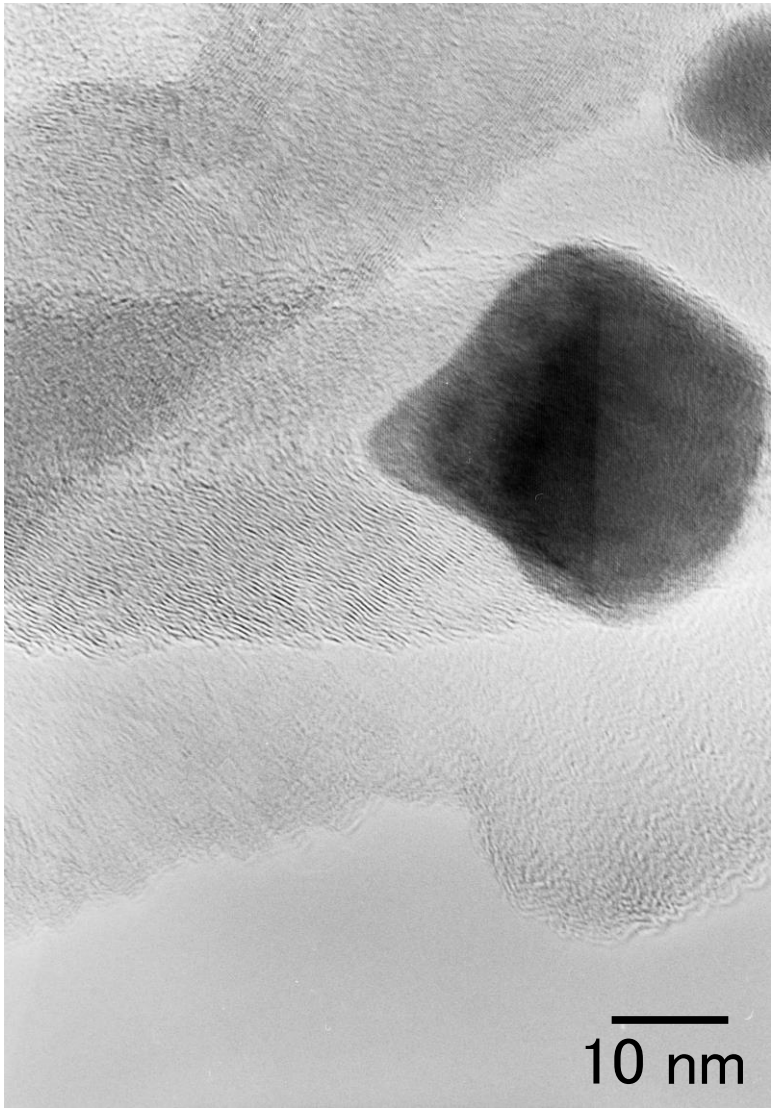
化学気相蒸着法：CVD法



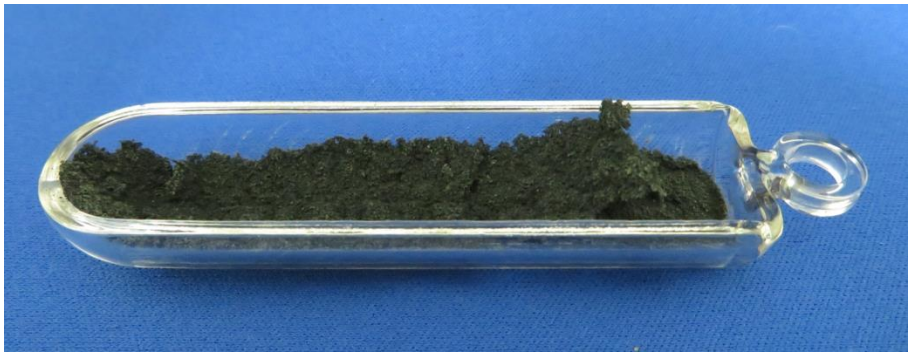
触媒	Ni/酸化ダイヤモンド
反応温度	550 ˚C
反応ガス	CH_4
ガス流量	30 SCCM
合成時間	3 hours

マリモカーボン繊維先端のNi触媒

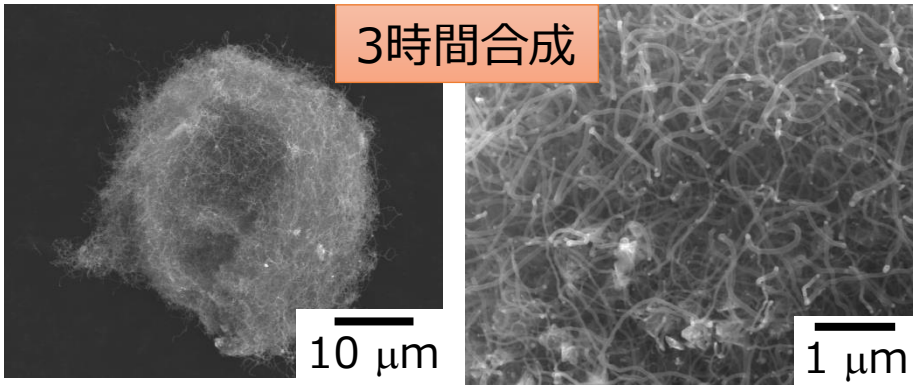




マリモカーボンのふるい分け

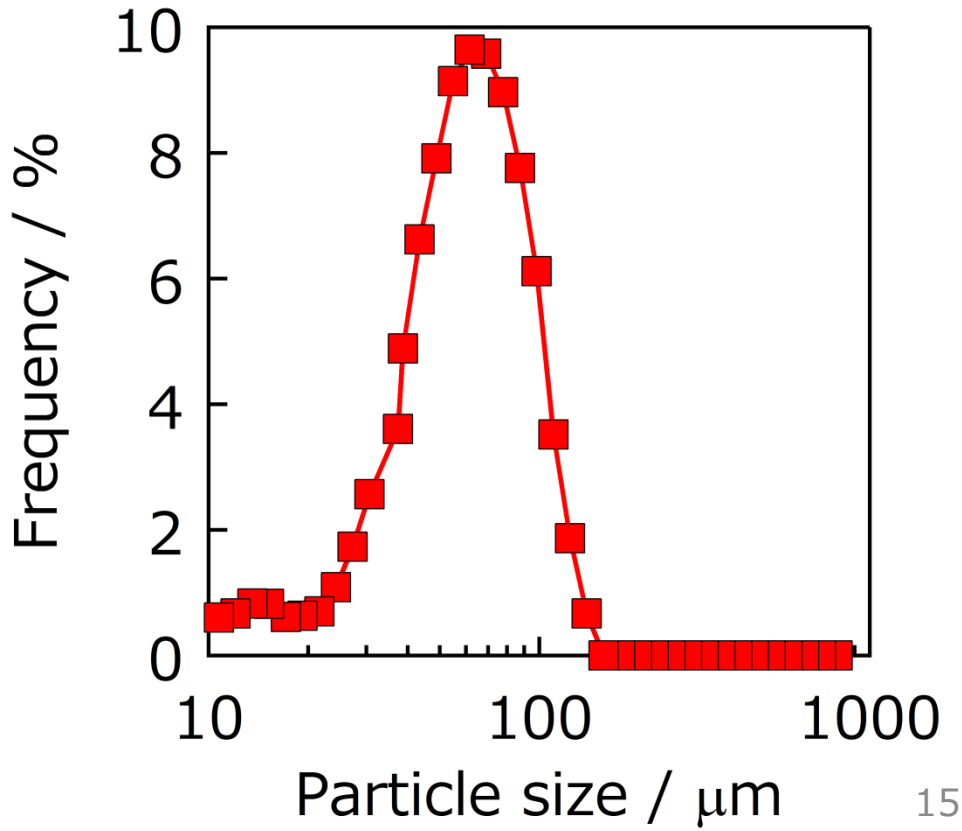


マリモカーボン粒子サイズ



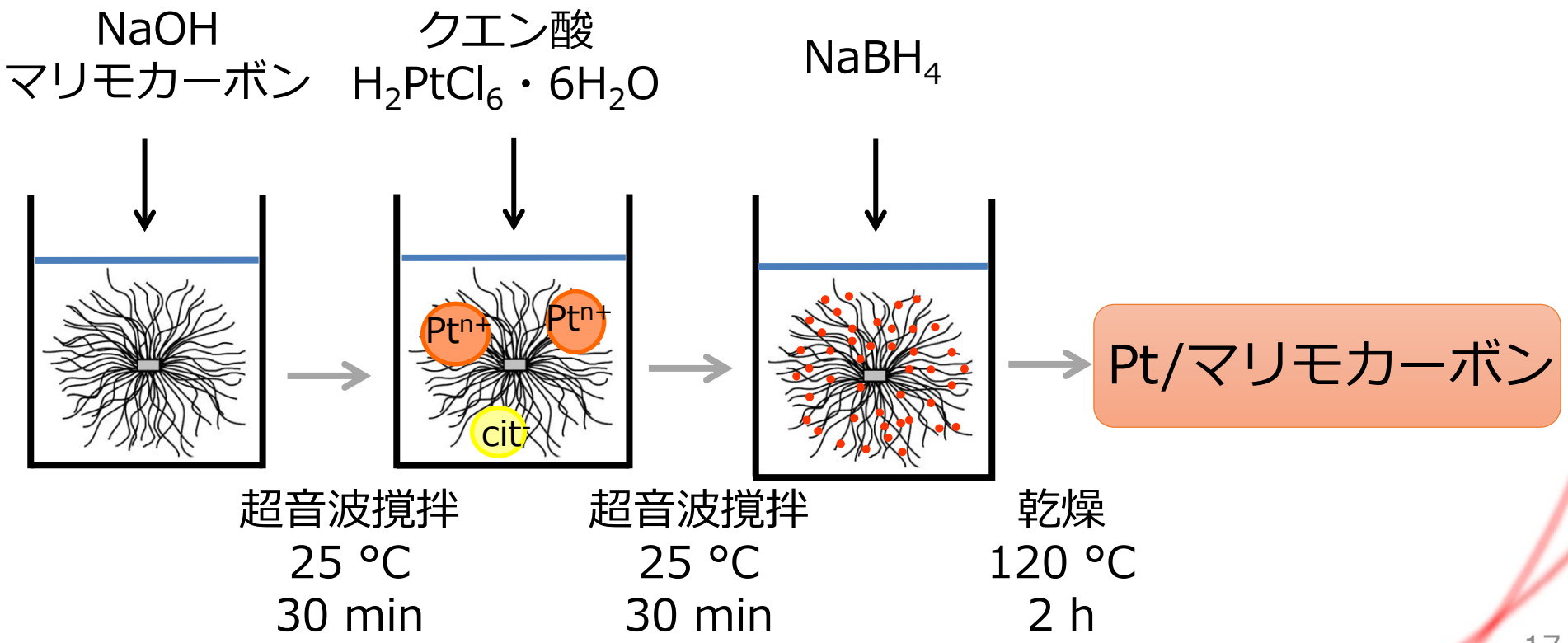
・250 μm以下を選別
・5 minの超音波照射

➡ 平均粒子径 ・・・ 42.7 μm

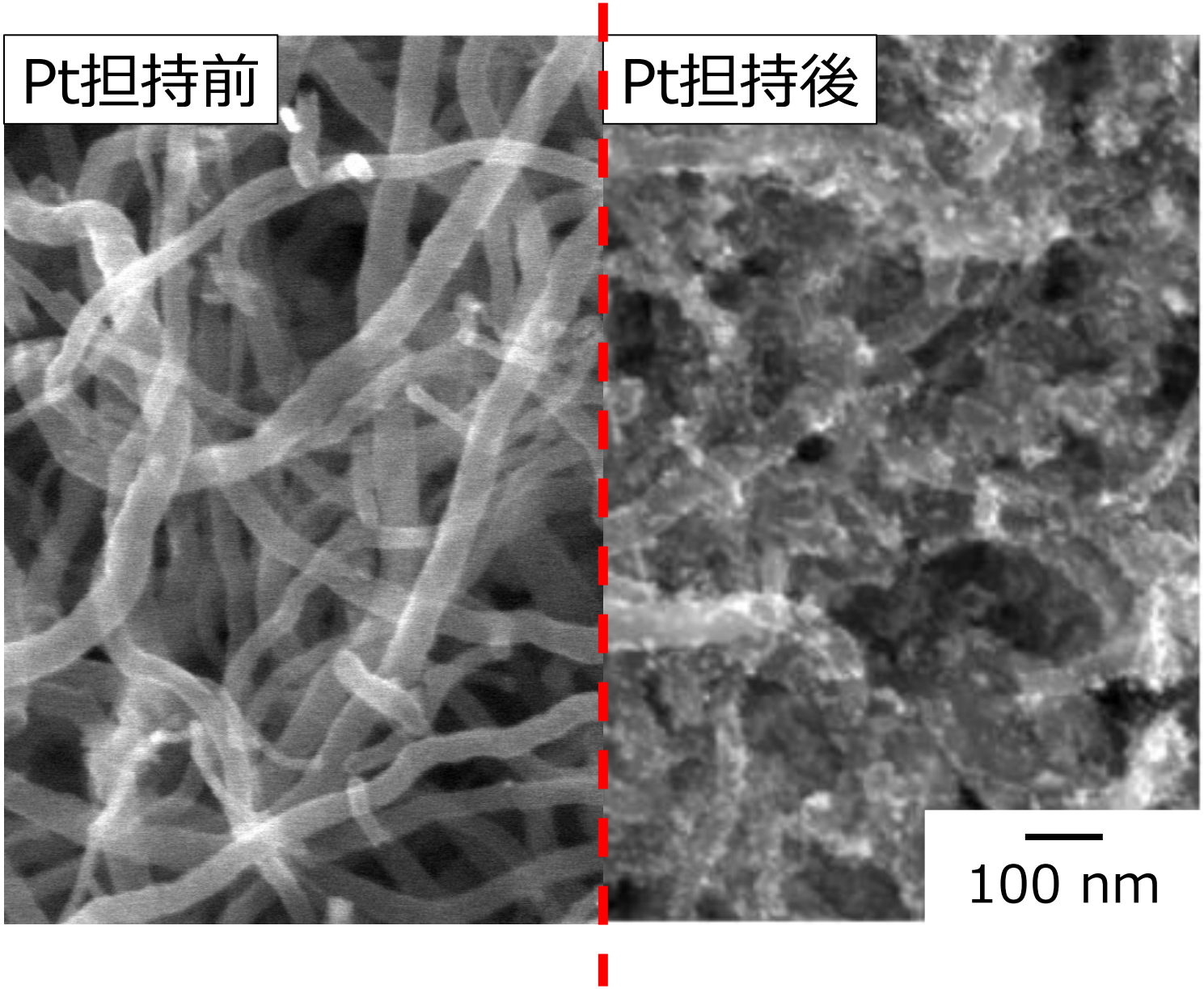


- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- **Pt担持マリモカーボンの調製**
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性

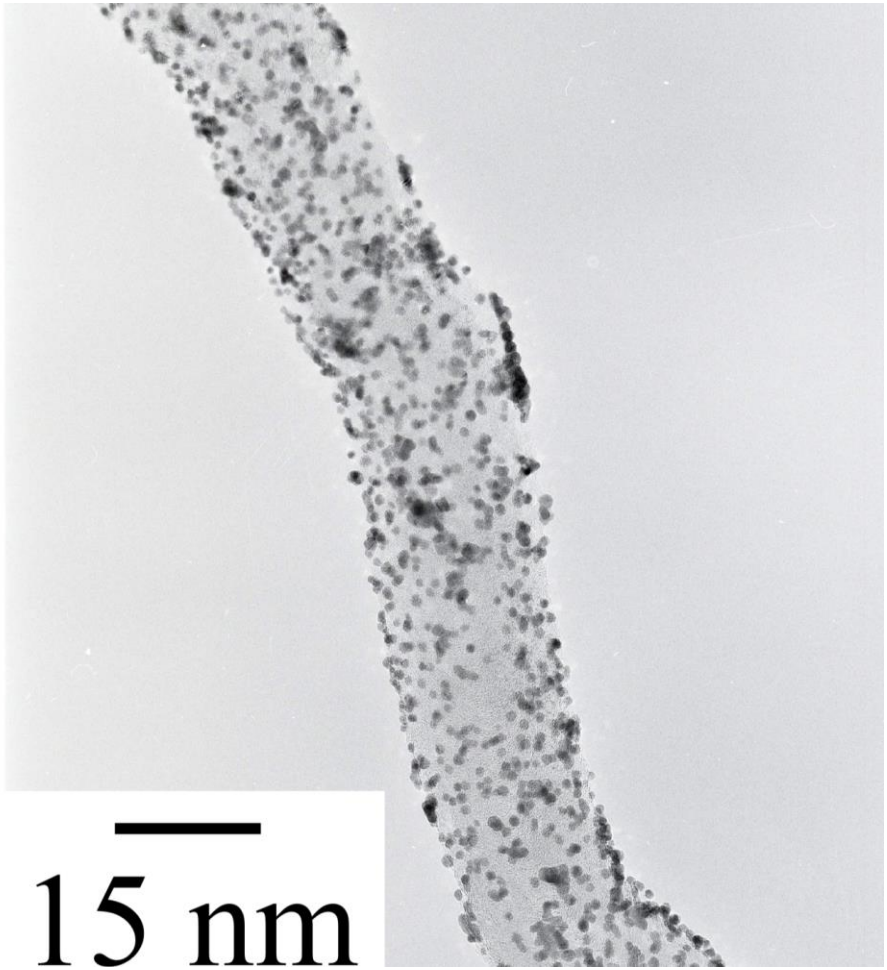
Pt担持　～金属ナノコロイド溶液法～



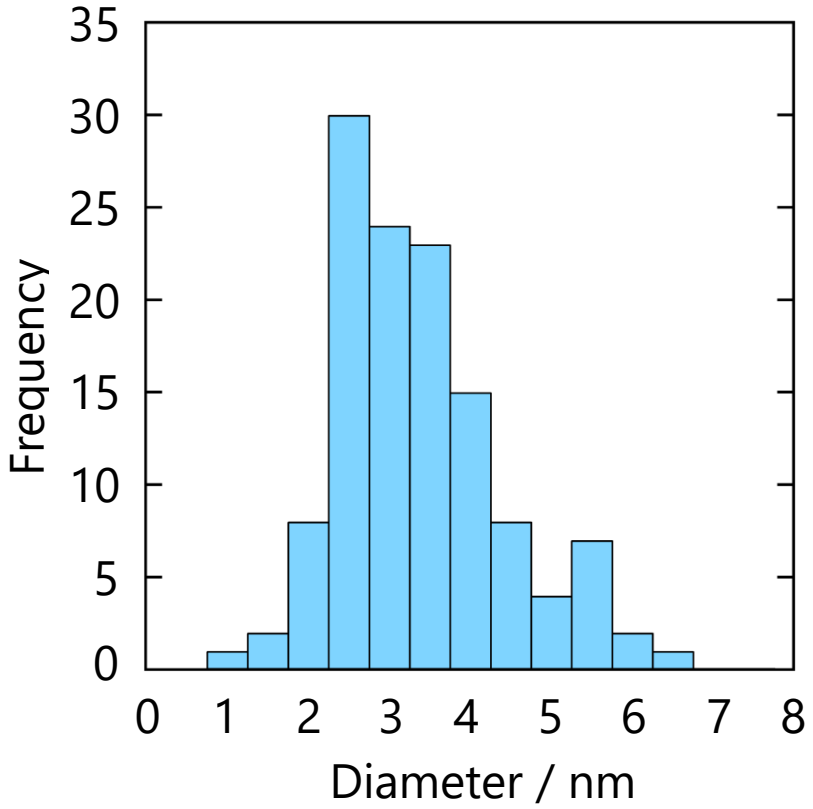
Pt/マリモカーボンのSEM像



平均Pt粒径：3.4 nm

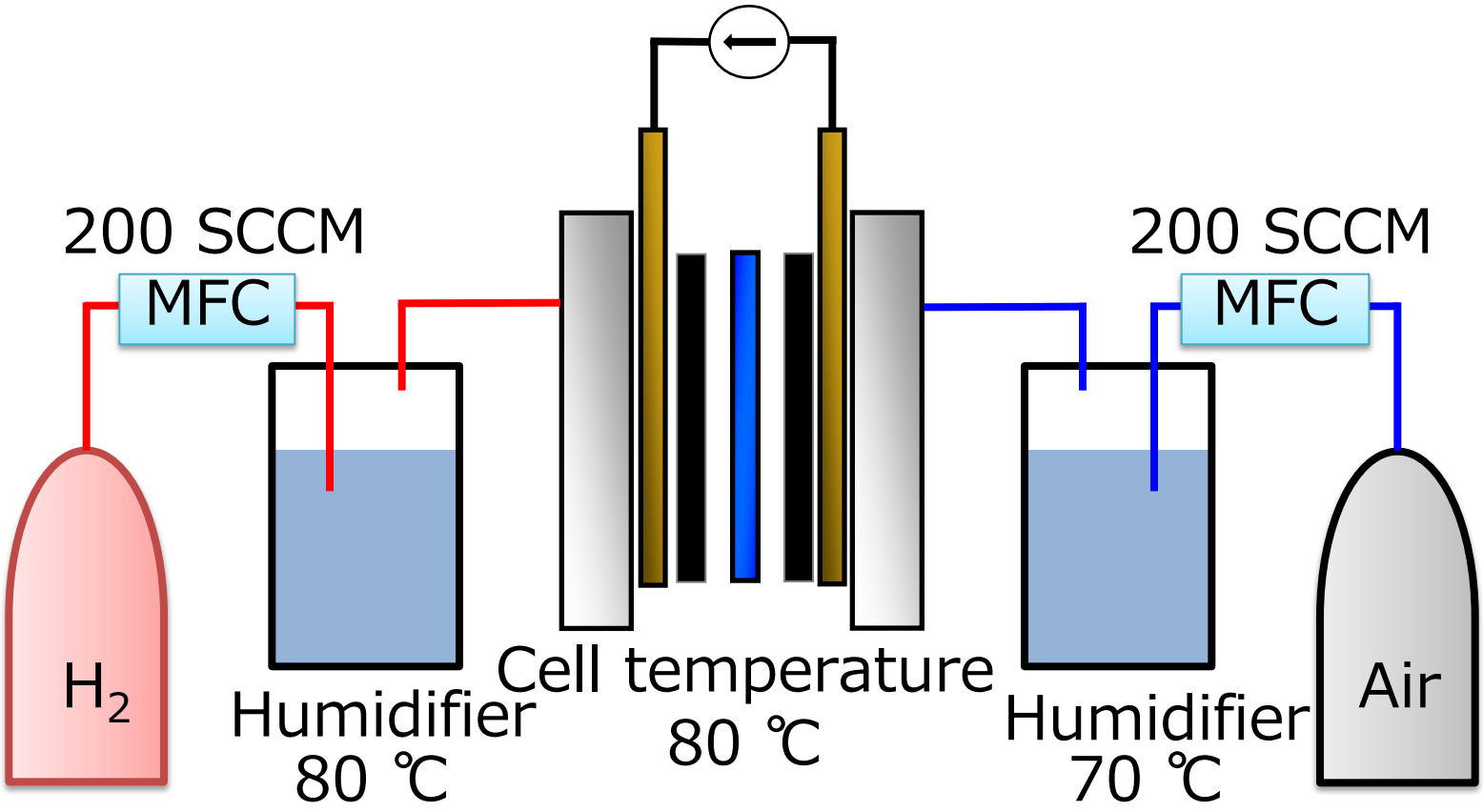


高分散・均一なPt微粒子



- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- Pt担持マリモカーボンの調製
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性

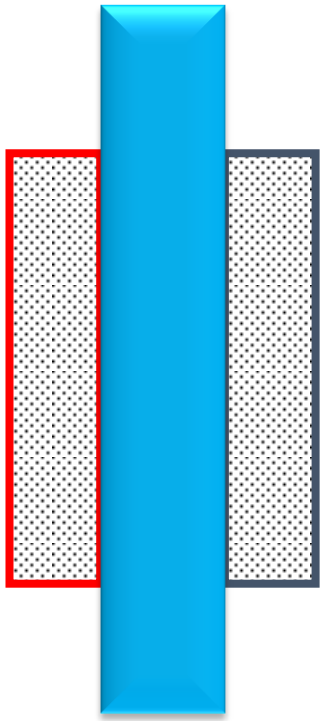
I-V測定方法


200 SCCM
MFC
200 SCCM
MFC
H_2
Humidifier
80 ℃
Cell temperature
80 ℃
Humidifier
70 ℃
Air

MEAの作製条件

アノード

Pt / カーボンブラック
Nafion添加量：25.6 wt%

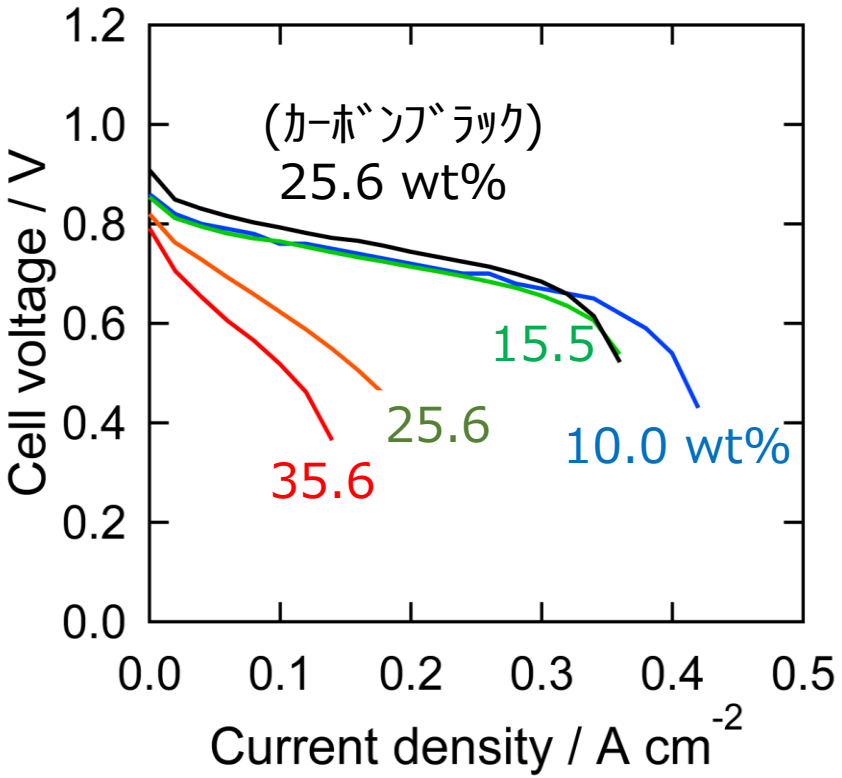


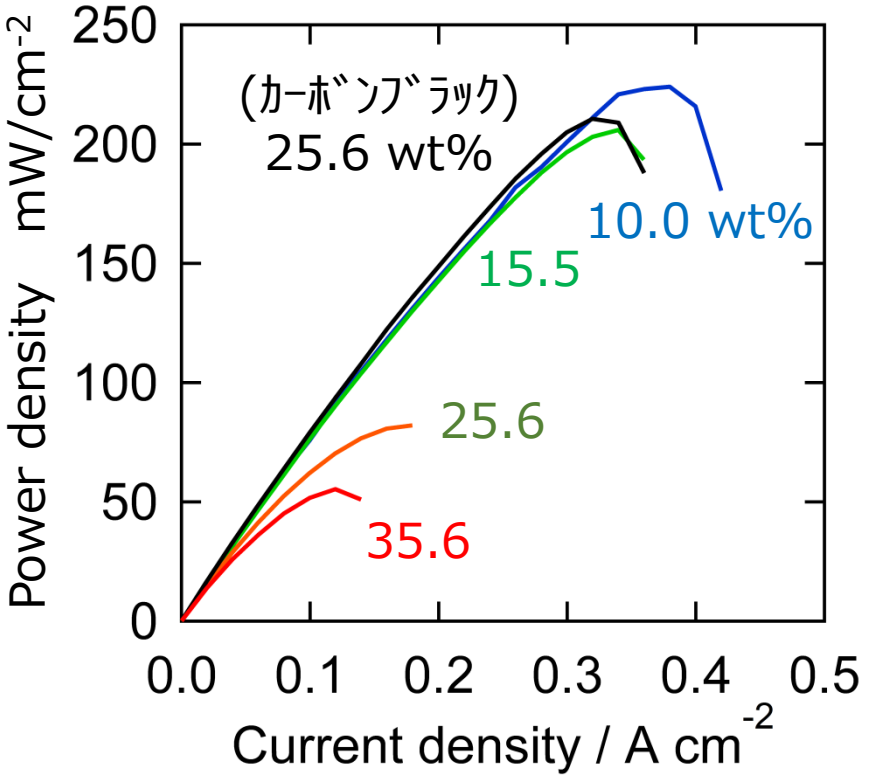
カソード

Pt / マリモカーボン
Nafion量：35.6 wt%
25.6 wt%
15.5 wt%
10.0 wt%

触媒　：　0.2 mg_{Pt} cm^{-2}　20 wt%
イオノマー　：　Nafion
電解質膜　：　Nafion 212
電極面積　：　5 cm × 5 cm (25 cm^2)

発電性能のNafion量依存性

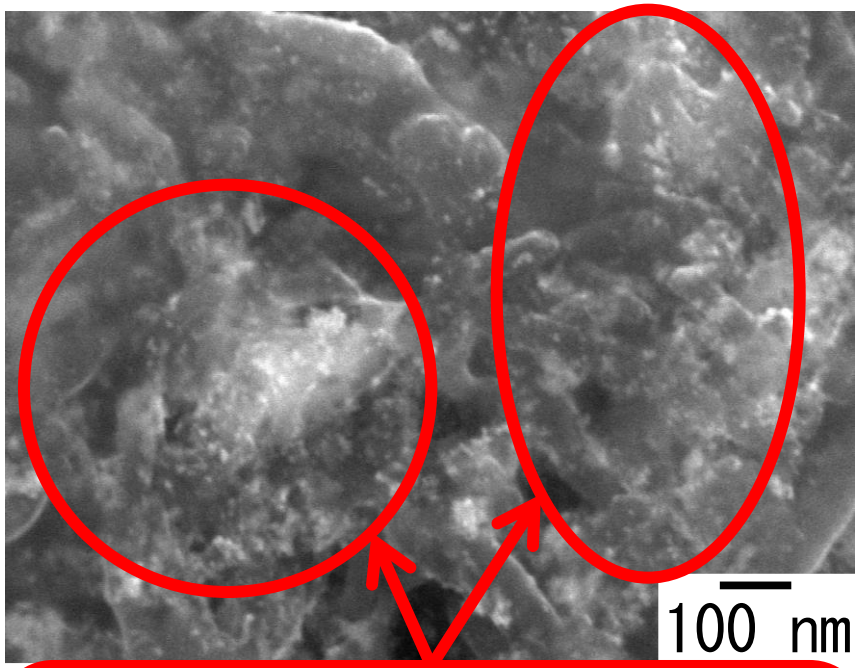




wt%	最大電流密度 mA cm^{-2}	セル抵抗 mΩ cm^{-2}	最大出力密度 mW cm^{-2}
35.6	139.7	2.20	55.3
25.6	179.6	1.70	82.1
15.5	359.6	0.48	205.9
10.0	419.7	0.48	224.1

Nafion添加量による触媒層構造

25.6 wt% (過剰Nafion)



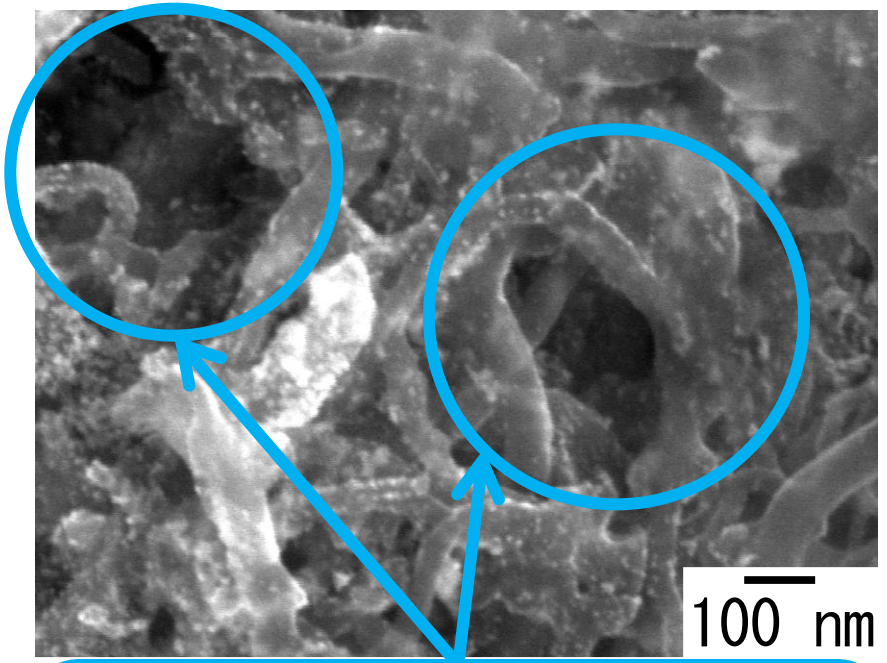
ガス拡散, 生成水排出の阻害

↓

セル性能の低下

Nafion過多部分70 %

10.0 wt% (適量Nafion)

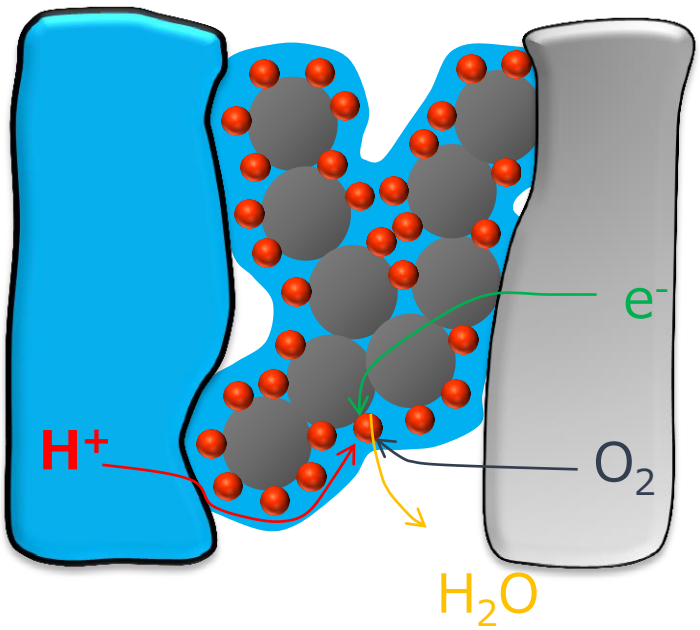


- 良好なガス拡散性
- Nafion被覆による三相界面の形成

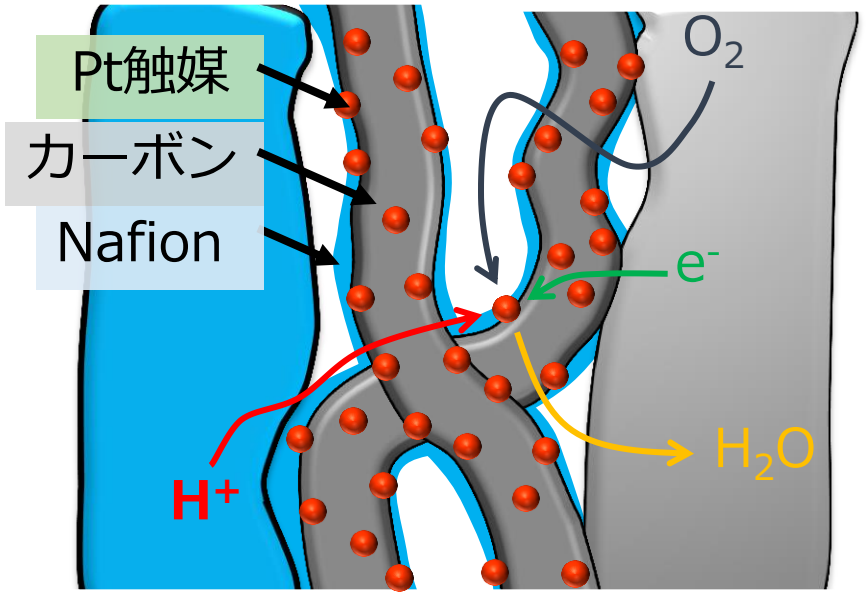
Nafion過多なし

触媒層モデル

- 多孔質カーボン
  PtがNafionに埋まる

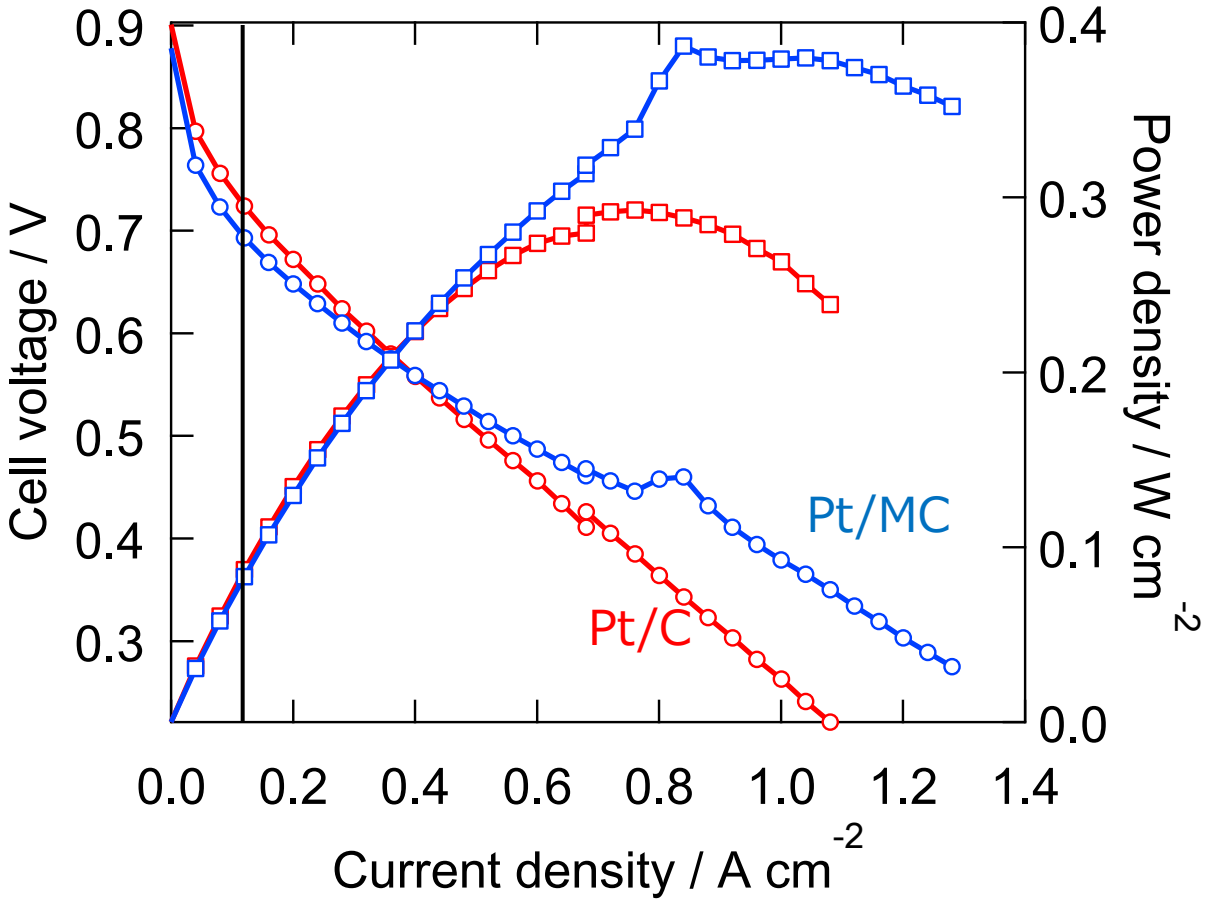


- マリモカーボン
  Nafionは薄く覆うだけ



- 供給ガス拡散性・生成水排出性に優れる
- 担持したPtの高効率利用

発電性能



Pt/MC		Pt/C	
質量活性	41.93 Ag^{-1}	質量活性	83.91 Ag^{-1}
面積比活性	58.82 μA $cm^{-2}Pt$	面積比活性	76.86 μA $cm^{-2}Pt$

- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- Pt担持マリモカーボンの調製
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性

ハーフセルによる電気化学測定

- リニアスイープボルタンメトリー(LSV)

電極を回転させ，
電解液に対流を生じさせる

↓

電解液中の酸素を連続的
に反応させる

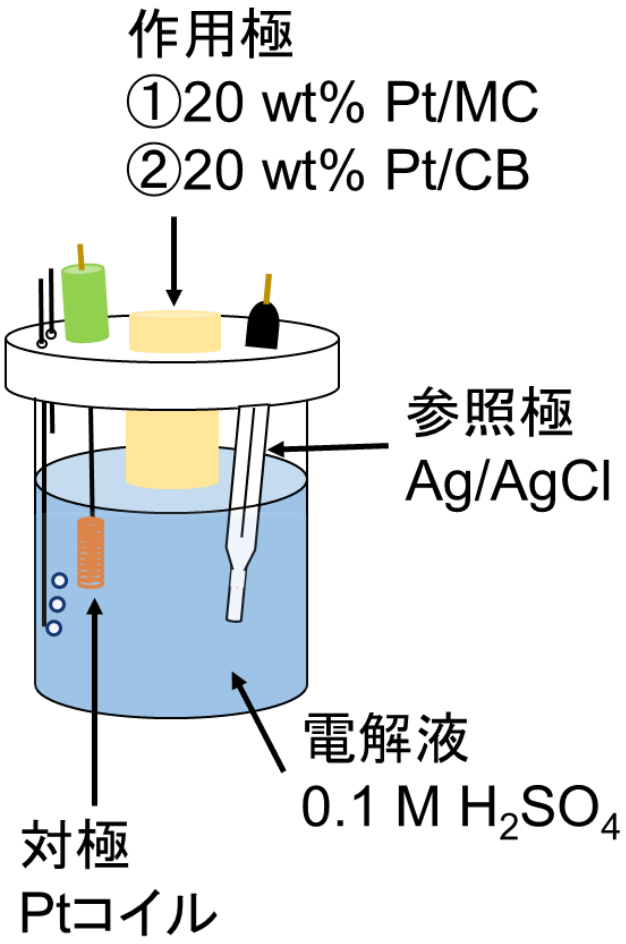
↓

律速環境下での
酸素還元反応量を測定

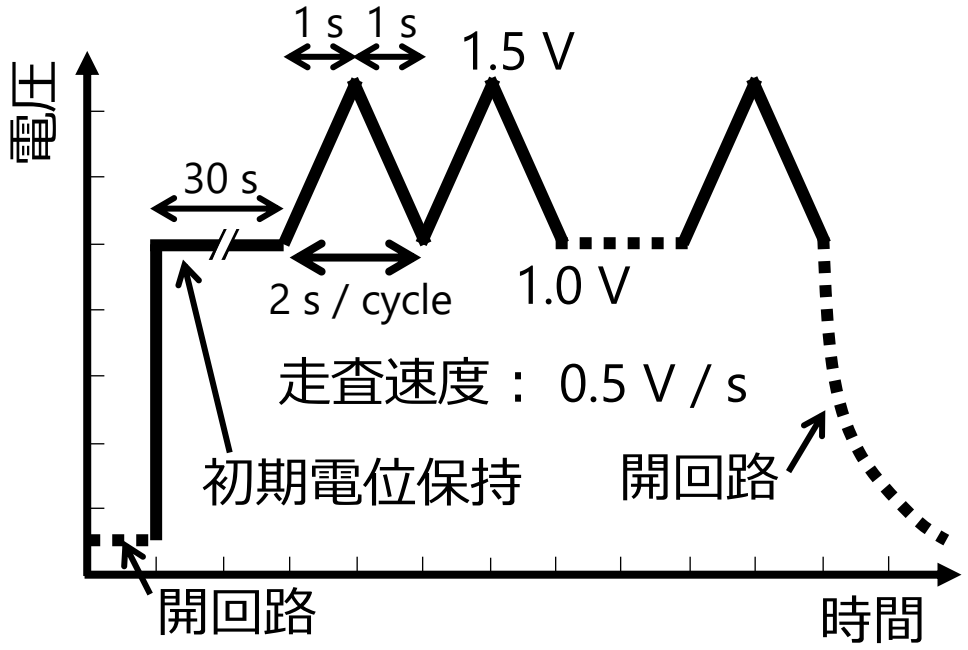
↓

評価内容

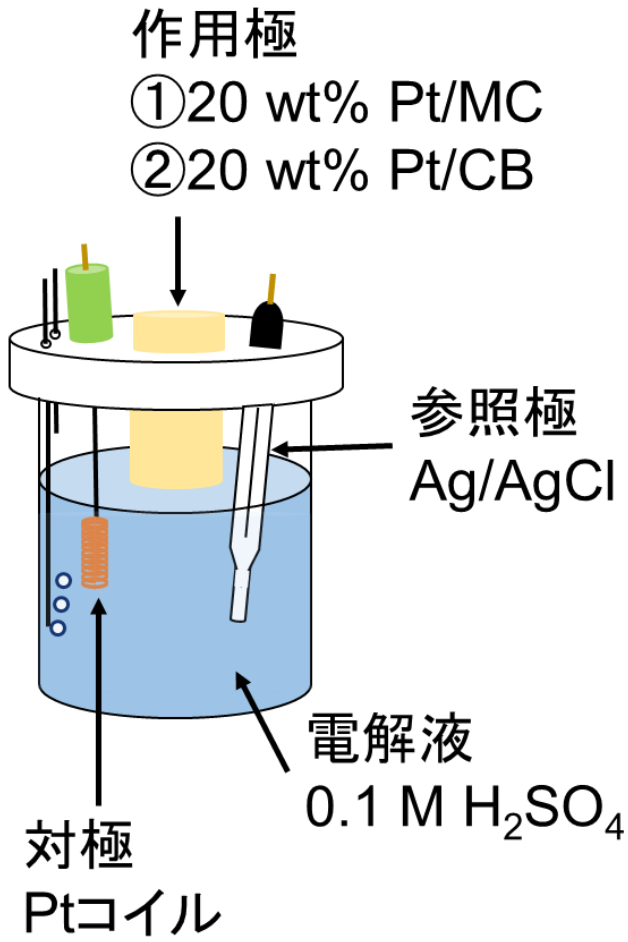
拡散限界電流密度



ハーフセルによる触媒寿命評価

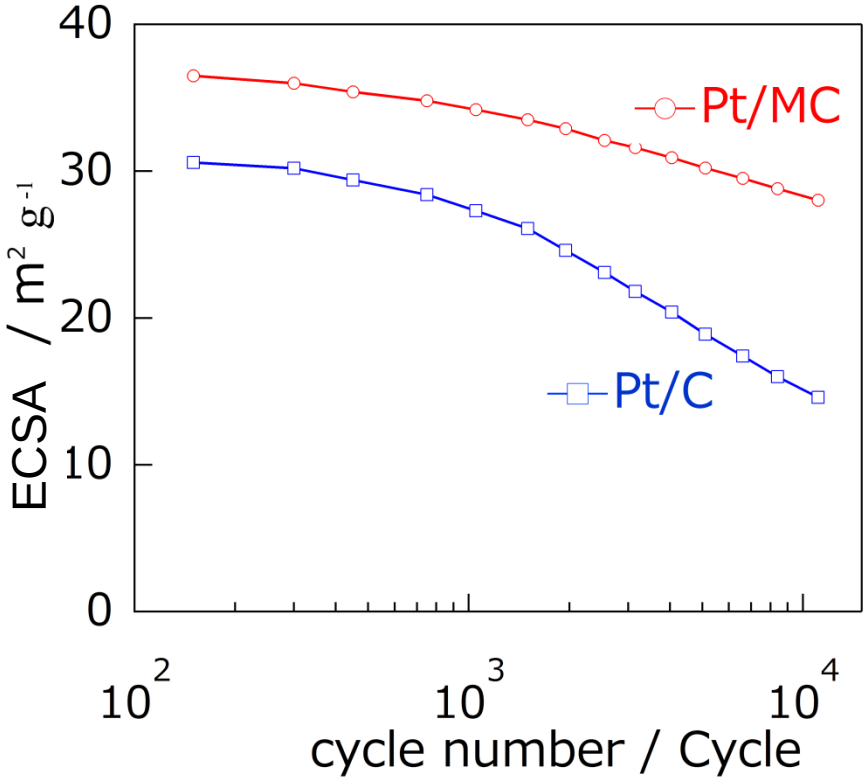


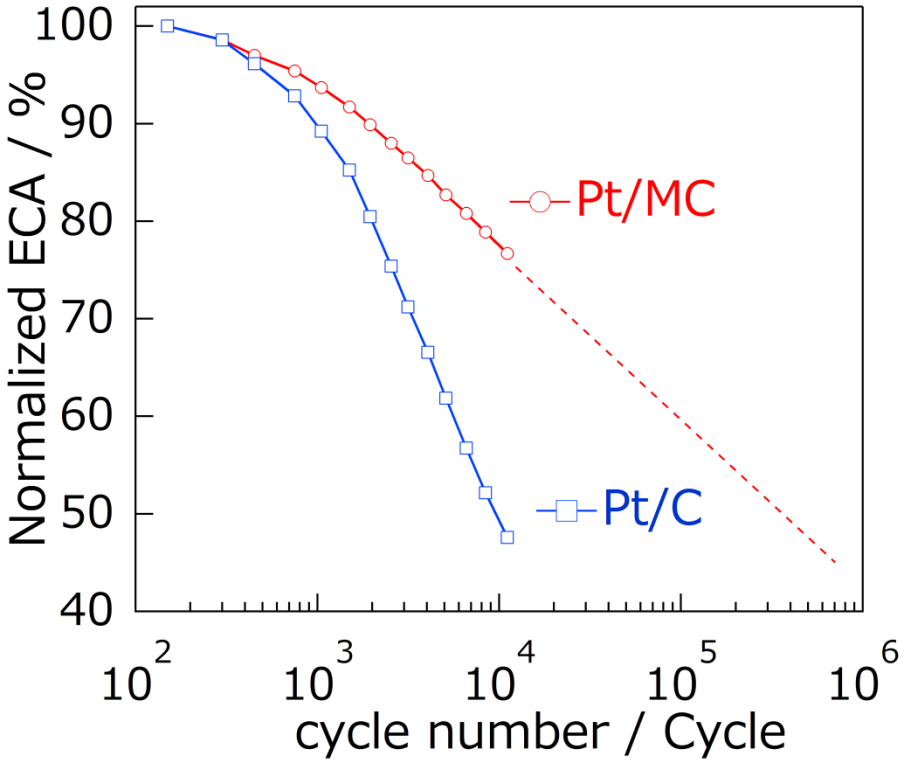
温度	25 °C
電解液	0.1 M $HClO_4$
溶存ガス	N_2飽和
走査速度	500 mV s^{-1}
走査範囲	1.0 – 1.5 V vs. RHE



ハーフセルでの触媒耐久性

Pt電気化学的有効比表面積：ECSA





- 半減期
  - Pt/MC ： 約60万サイクル（計算値）
  - Pt/C ：約1万サイクル（実測値）

結言

マリモカーボンの使用により

- 劣化耐久性(ECSA，発電性能)

  カーボンブラック　＜　マリモカーボン

  繊維状炭素の高い熱的・電気化学的安定性

- 発電性能

  Pt/C　＜　Pt/MC

  触媒層内でのガス及び生成水の効果的分散

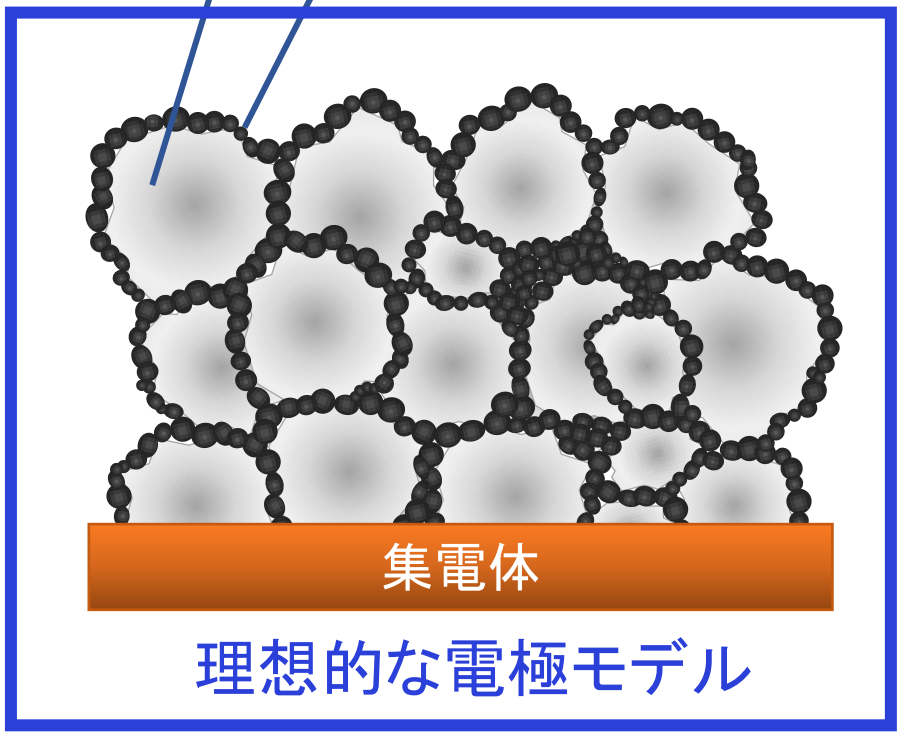
- マリモカーボンの紹介
- マリモカーボンの合成
- Pt担持マリモカーボンの調製
- マリモカーボンによる触媒層構造の検討
- Pt担持マリモカーボンの耐久性
- マリモカーボン研究の新たな展開

リチウムイオン電池への応用

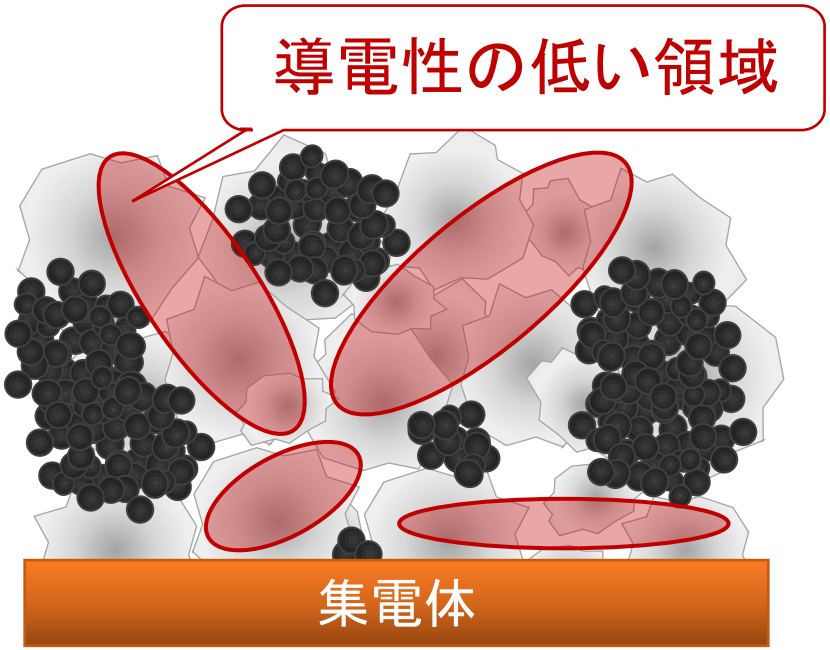
カーボンの分散性

活物質：Li^+イオンを収容（金属酸化物）

導電剤：導電性の向上（カーボン）



理想的な電極モデル

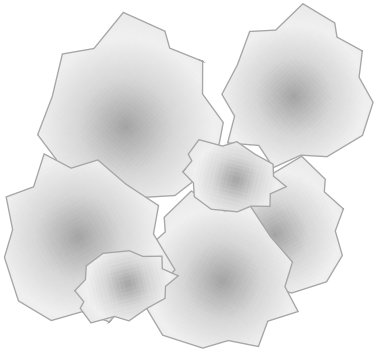


実際の電極モデル

- 活物質とカーボンが均一に分散
- カーボン同士が接触

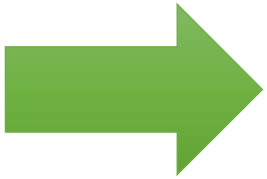
目的： 溶液法による複合体の合成

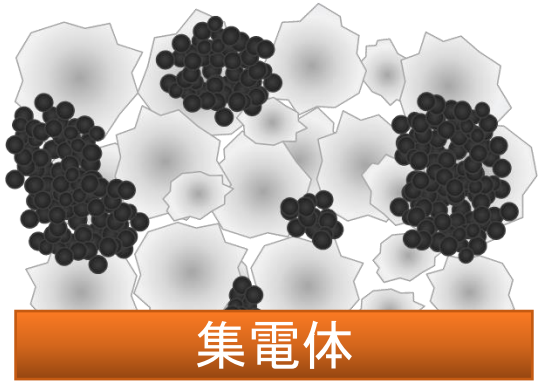
■ 物理的な混合



TiO_2(活物質)

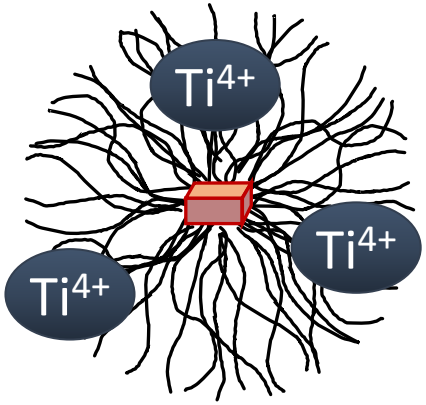
アセチレンブラック(導電剤)





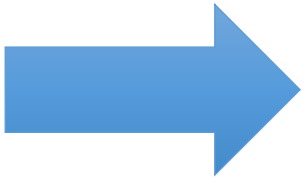
分散性 ×

■ 化学的な混合

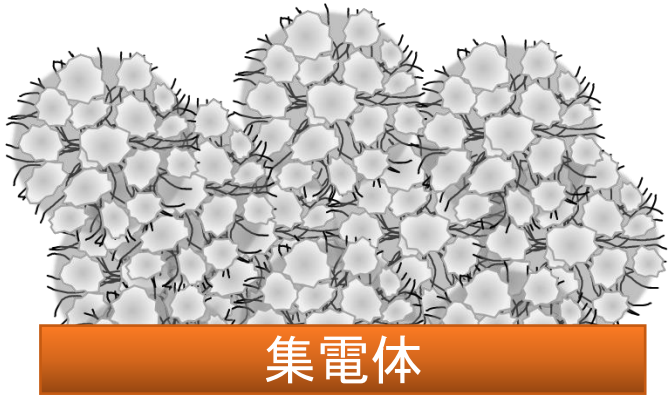


マリモカーボン

水熱合成

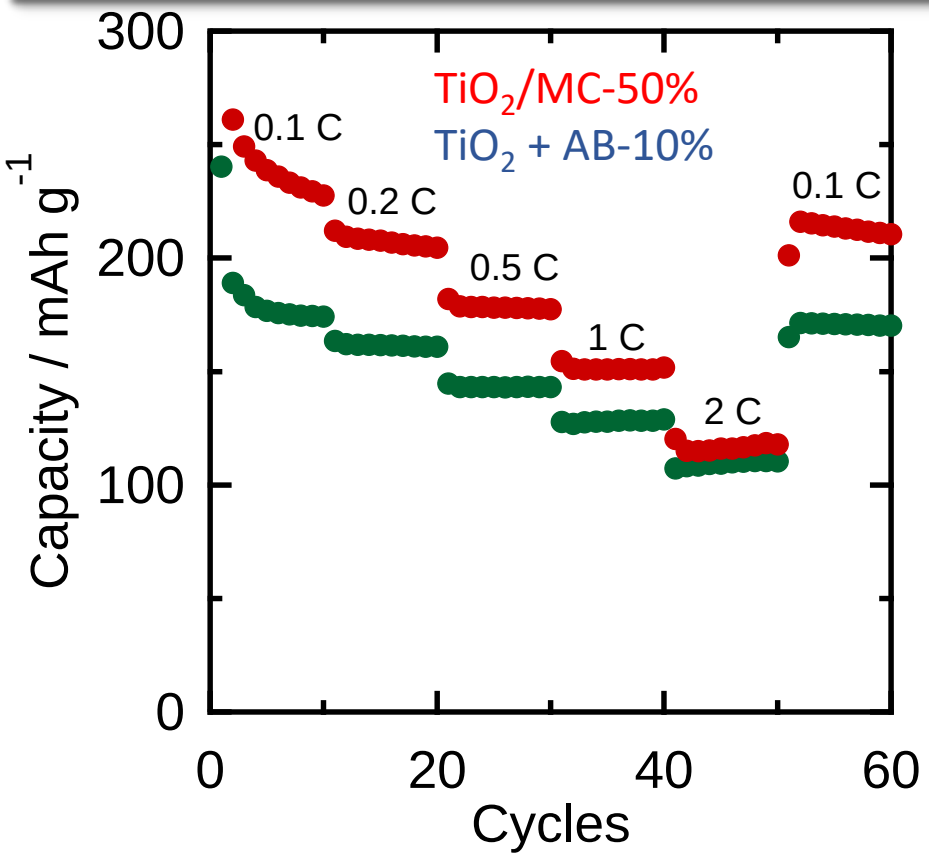


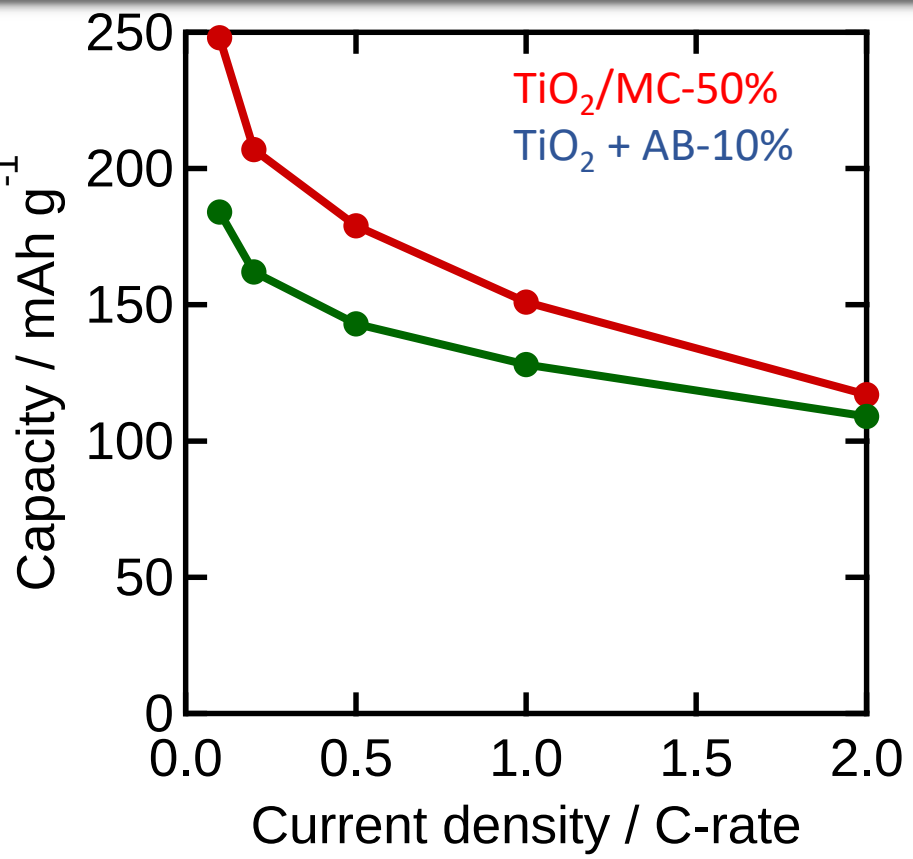
炭素繊維間に
TiO_2析出



分散性〇

市販導電剤より高い容量





電極	平均容量 (mAh g^{-1})		容量維持率 (%; 2-60 cycles)	
TiO_2/MC-50%	186	(-)	81	(-)
TiO_2+AB-10%	149	(-20%)	90	(+11%)