

Study on novel preparation of carbon-based supports for improving the activity and durability of proton exchange fuel cells

サン, ミンキ

<https://hdl.handle.net/2324/7363842>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	SUNG Minki		
論 文 名	Study on novel preparation of carbon-based supports for improving the activity and durability of proton exchange fuel cells (固体高分子形燃料電池の高活性化および耐久性改善のための炭素系担体の新規調製に関する研究)		
論文調査委員	主 査 九州大学	教 授 尹 聖昊	
	副 査 //	准教授 中林 康治	
	// 九州大学大学院工学研究院	教 授 SAHA BIDYUT BARAN	

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

固体高分子型燃料電池 (Proton exchange fuel cell; PEFC) は、水素と酸素の電気化学反応を利用して発電する環境に優しく高効率なエネルギー発電デバイスである。PEFC の最も主要な構成要素である触媒は、白金 (Pt) を炭素系担体に担持して構成される。触媒の電気化学反応は PEFC の性能を左右するため、Pt 触媒の活性や寿命に影響する担体の性能が重要である。炭素系担体は、Pt 触媒を高分散させ、電荷移動を促進すると共に、耐酸化性を有し、長寿命を確保することが要求される。従来の PEFC では、導電性カーボンブラック (CB) が主に使われてきたが、CB の低い耐腐食性が原因で、触媒反応の際に容易に腐食され、性能低下の原因と知られている。特に、PEFC の始動および停止過程で発生する高電圧は、CB の腐食を加速させ、PEFC の寿命を縮める主要な原因と知られている。

本研究では、PEFC の触媒活性および耐久性を同時に向上させるため、(1) ナノドリル (Nano-drilling) 法を用いた CB の改質、(2) 新規触媒を用いる事による高い耐久性を有するカーボンナノファイバー (CNF) の合成、および (3) 改質 CB に対して CNF を混合しハイブリッド化することによって、Pt 触媒の高活性化と長寿命化を同時に確保できる炭素系触媒担体の開発を目的としている。ナノドリル法は炭素材にメソ孔を付与する新規手法であり、CB における比較的炭素化度が低い部分を選択的にガス化しメソ孔の導入ができる。さらに導入されたメソ孔は、Pt 触媒の分散性を向上させ、触媒の高活性にも貢献できると期待される。また、CB に対して高耐酸化性を有する CNF を混合することで、従来の CB 系担体の腐食による活性低下を克服することが期待できる。以下に、本研究によって得られた知見を記述する。

(1) 異なる特性を有する 2 種の市販 CB (CBA および CBB) を水蒸気によって活性化した後、ニッケル微粒子を CB 表面に担持してナノドリル処理を行い、CB に 3-5 nm サイズのメソ孔を選択的に形成させて改質している。改質 CB を用いて調製した Pt 触媒の電極は、導入されたメソ孔によって電気化学的活性表面積が増加すると共に、フルセル (Full cell: FC) テストにおいても活性と耐久性が共に向上したことを確認している。最も優れた耐久性を示したサンプルは、耐酸化性が 8.7%改善されている。

(2) 新規 CNF 合成触媒として Fe-Mn 系と Fe-Ni-Co/MgO 系触媒を用いて CNF の合成と特性評価を行った。Fe-Mn 系触媒の場合、2 本ナノファイブールの絡み合ったユニークな形態を持つ均一なチュー

ブラ CNF (TCNF) とプレートレット CNF (PCNF) を 500-580℃の低温調製に成功している。また、Fe-Ni-Co/MgO 系触媒の場合、600-630℃で平均 80 nm 程の繊維径の均一な PCNF とヘリングボーン CNF (HCNF) の高収率調製に成功している。この CNF 調製法の開発は、従来の方法より低温で高黒鉛化度の CNF が調製できるため、今後触媒の耐酸化性を向上するための効用が期待できることを記述している。

(3) 改質 CB (高比表面積) と CNF (高黒鉛化度) を組み合わせたハイブリッド炭素担体の開発について記述している。改質した 2 種の CBA および CBB に PCNF をそれぞれ 5%および 10%の重量比で混合することで、4 種類のハイブリッド担体を作製し、米国のエネルギー省のプロトコルに従って触媒担体の耐久性評価を FC テストで行った。その結果、ハイブリッド担体を用いた Membrane Electrode Assembly (MEA) は、改質 CB のみを用いた MEA よりも出力密度および耐久性が大幅に向上することを明らかにしている。1.6 A/cm² の電流密度による酸化劣化率の計算において、PCNF の無混合および 5%のハイブリッド触媒担体は完全に酸化劣化したことに対して PCNF を 10%混合した CBAa_10 触媒担体は 9.2%、CBBa_10 触媒担体は 23.0%の酸化劣化率を示し、PCNF をハイブリッド化したことで耐久性が大幅に向上したことを明らかにしている。ハイブリッド炭素担体を用いた MEA の高耐久性の試験では、CNF における繊維状の構造が触媒担体の骨格機能として作用し MEA の機械的強度を補強することを明らかにしている。また、CB よりも高い疎水性である CNF のハイブリット化によって発生水分の除去を促進すること、並びに CNF 表面のエッジ面の影響による Pt の高分散性も確認している。

以上要するに、本論文は、新規ナノドリル法を用いた CB の改質、高酸化性の CNF の合成および改質 CB と PCNF を混合しハイブリッド担体の新規開発に関する研究を行い、PEFC 用触媒の高活性化と高耐久性化に成功しており、炭素材料工学や燃料電池の実用化分野の発達に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位に値するものと認める。