

福長 博

目的別テーマ：ナノ構造を制御した機能性金属酸化物の合成と応用

研究テーマ

17-1-17：ナノサイズチタニアを用いた直接メタノール燃料電池用電極の開発

ABSTRACT

Nanostructured titania was investigated for direct methanol fuel cell (DMFC) anode. Nanostructured titania was prepared by pH swing method. The prepared titania was mixed with carbon supported Pt-Ru catalyst using mortar. The obtained catalyst was observed by SEM, and its size was below several tens of nanometers. An anode catalyst layer was prepared using this catalyst, and it was hot pressed to the electrolyte polymer together with the cathode. The performance of the cell was measured using methanol as fuel and oxygen as oxidant gas. The obtained performance was not as high as expected. It was observed from the SEM image that the titania particle covered the Pt-Ru/C. It was considered that the mass transfer process was hindered by the titania particles. The effect of titania addition to the anode layer was also measured. The addition of titania improved the performance at low current density. Best performance was obtained when 8% of titania was added to the layer. More addition decreased the performance at high current density due to the hindering of mass transfer.

研究目的

直接メタノール形燃料電池 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) は、改質器が不要なことから小型で可搬性にすぐれ、携帯用、車載用電源など次世代の発電システムとして期待されている。しかし、現在の DMFC は電極反応速度が遅いため過電圧が大きく、十分な発電性能が得られていない。DMFC のアノードでは、Pt-Ru の合金を担持したカーボン (Pt-Ru/C) が電極触媒として一般に用いられている。アノードにおける電気化学反応の律速過程は Pt に吸着した CO が Ru に吸着した OH 基によって酸化される反応である。そこで触媒層中により多くの OH 基を保持させることを考えた。そのための材料としてチタニアに注目し、ナノ構造を持つチタニアを電極に添加することで電極性能の向上を目指した。

5年間の研究内容と成果

ナノ構造を持つチタニアの作製は pH スイング法を用いて行った。作製したチタニアゾルは乳鉢を用いて市販の Pt-Ru/C と混合することで担持し、電極触媒とした。触媒の焼成温度は、Ti(OH)₄ の OH 基の一部を残すことで反応に有効に働くのでは無いかと考えて 350℃で行った。作製した触媒を SEM により観察した画像を図 1 に示す。比較のため担持前の Pt-Ru/C 触媒の画像も合わせて示す。画像を比較すると、担持した TiO₂ は直径数〜数十 nm でありナノ構造を持つ電極触媒となっていることが確認できた。

この触媒を用いてアノード触媒層を作製し、カソードの触媒層とともに電解質膜にホットプレスにより圧着して電池とした。作製した電池を用い、燃料としてメタノールを、酸化剤として酸素を用い、発電特性を測定した。電流密度-電圧特性を図 2 に示す。電池の最大電流密度は小さく、期待された性能は得られなかった。図 1 に示した SEM に観察されるように、得られたチタニア粒子は Pt-Ru/C を完全に被覆していることが分かる。そのために、物質移動が阻害され、電極性能が低かった可能性が考えられる。また、焼成温度が 350℃と比較的高温であったため、Pt-Ru がチタニア担持過程において劣化した可能性も考えられる。

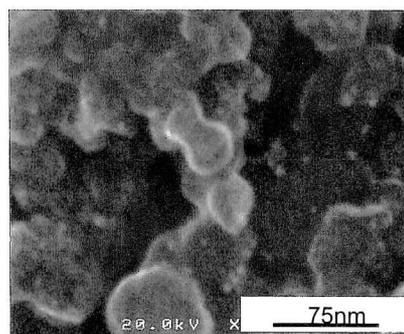
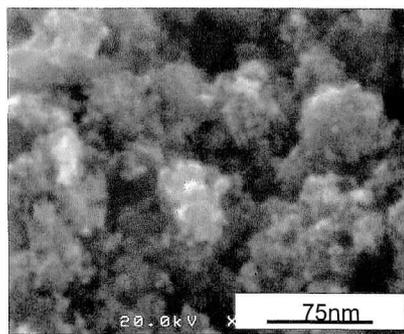


図 1 (上)チタニア担持 Pt-Ru/C 触媒(下) Pt-Ru/C 触媒

アノード触媒層中への TiO_2 の添加効果を調べた。 TiO_2 の添加はアノード触媒層の作製時に分散させた TiO_2 を層と層の間にスピンコーティングを用いて層状に行なった。触媒層中の TiO_2 添加量の影響を明らかにするため、一定量の触媒に対する TiO_2 の添加量を 8、12、16wt% と異なるようにアノードを作製した。これを TiO_2 無添加のアノードと比較した。作製したそれぞれのアノードを用いて MEA を作製した。発電実験は作動温度 80℃、アノードにはメタノール 20M を、カソードには酸素を湿度 100% になるように加湿しながら供給し、電流電圧、アノード分極、カソード分極、交流インピーダンス測定を行なった。

アノード分極特性の TiO_2 添加量に対する依存性を示したものを図 2 に示す。また低電流密度領域の分極特性を拡大したものを同時に示す。図から分かるように、最も性能の高かったものは TiO_2 を 8% 添加したものであり、無添加の電極よりも高性能であった。一方、12% および 16% 添加したものは無添加のものよりも性能が低くなった。しかし、低電流密度を拡大したものを見ると、 TiO_2 を添加したものはいずれも、無添加のものよりも性能が高くなっていることが分かる。低電流密度の立ち上がりは、おもに電気化学的酸化反応に起因する分極であるため、 TiO_2 を添加することで反応が促進されたと思われる。一方、高電流密度の分極は物質移動に起因するものであるため、 TiO_2 添加量の多いものでは物質移動が阻害されて、全体の電極性能としては低くなってしまったものと思われる。

このように TiO_2 添加により、反応速度の向上が確認された。今後、更なる性能の向上のためにはミクロ、およびマクロな電極構造の最適化が必要となると思われる。

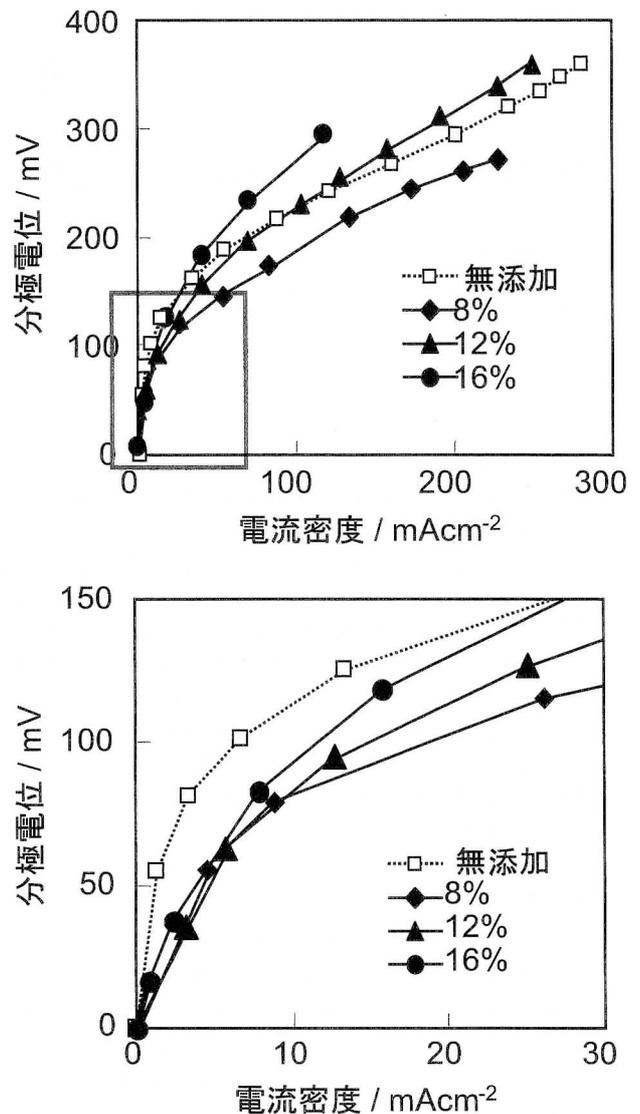


図 2 DMFC アノードの電流密度-分極特性の TiO_2 添加量依存性 (上) 全電流密度領域 (下) 低電流密度領域の拡大図