

## ペット樹脂由来燃料電池用カソード触媒の開発

庄山昌志\*, 橋本典嗣\*, 中野征孝\*\*

### Development of Polyethylene-Terephthalate-Derived Pt-free Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Masashi SHOYAMA, Noritsugu HASHIMOTO and Seiko NAKANO

Pt-less carbon-based cathode catalyst for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) was successfully fabricated from poly ethylene terephthalate (PET) resin as a raw material. Oxygen reduction reaction of the catalyst was observed at 1.02V and cell property of 0.3V @ 1.0A/cm<sup>2</sup> was achieved at 300kPa with O<sub>2</sub> gas.

Key words: PEFC, Cathode Catalyst, PET Resin, Oxygen Reduction Reaction

#### 1. はじめに

近年, 家庭用燃料電池の急速な拡大と燃料電池自動車 (FCV) が 2015 年に発売が予定されていることから, 水素・燃料電池分野への注目が高まっている. その一方で, 現在, 燃料電池の本格的普及・商業化に向けた最大の課題は大幅なコスト削減であり, 白金系貴金属触媒材料の低コスト化が重要課題の一つとなっている.

一般的に燃料電池 1kW あたり 1g 程度の白金(Pt)触媒が必要とされており, 現在その出力は 70kW~100kW 前後であるため, FCV 一台当たり数十~100g 程度の Pt が必要となる<sup>1)</sup>. これは, FCV1 台あたり Pt 触媒だけで数十万円のコストが必要なことを示している. 一方, Pt の推定埋蔵量は 39,000t であり<sup>2)</sup>, これは約 4 億台分の FCV にしか相当しない. 現在, 世界には約 10 億台の自動車が存在しており, 現在の Pt 使用量では埋蔵量の全てを FCV に用いたとしても, 世界中の自動車の約 40%しか FCV 化できないのが現状とされている. そのため, 現在世界中で, 燃料電池用触媒の低白金化, もしくは白金代替触媒の研究開発が進められている.

\* 窯業研究室

\*\* エムアンドエス研究開発株式会社

現在, 固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用非白金系触媒の開発は大きく 2 種類の材料が検討されている. 太田らは, 4,5 族酸化物をベースとした非貴金属酸素還元触媒の開発を進めており, Ta や Zr 系酸窒化物が高い触媒活性を示すことを報告している<sup>3-5)</sup>. 一方, 尾崎らは, フェノール樹脂やポリイミド樹脂を原料としたカーボンアロイ触媒の合成を報告しており, カーボン中に Fe 元素及び窒素を多く含む触媒が高い触媒活性を示すことを報告している<sup>6-9)</sup>.

PEFC 用カソード触媒として, 中野は従来のフェノールやポリイミドよりも安価で簡便な方法で触媒合成が可能な技術として, ペット樹脂を原料としたポリトリアジンテレフタルアミドを用いたカーボン系触媒を開発した<sup>10,11)</sup>. 本物質は特異なハニカムナノ構造を有し, その焼成炭化物は窒素を多く含有するため, 触媒性能の高性能化が期待できる. そこで, 本研究では, このペット樹脂由来のカソード触媒を作製し, その性能を検証した.

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 触媒合成

触媒原料は, ポリトリアジンテレフタルアミド樹

脂(図1)の環構造中にフタロシアン金属錯体(図2)が含まれるように化学的に混合を行った。

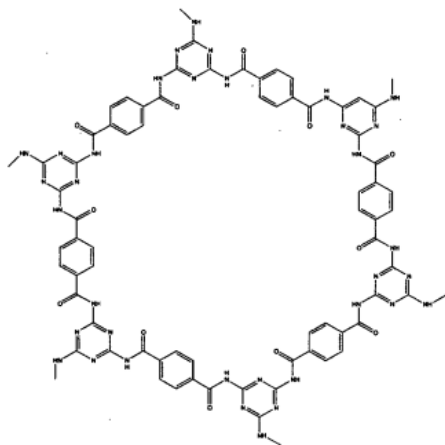


図1 ポリトリアジンテレフタルアミド樹脂の構造

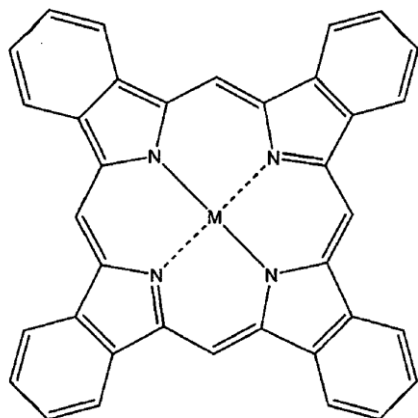


図2 フタロシアン金属錯体 (Mは  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  及び  $\text{Ni}^{2+}$ )

ポリトリアジンテレフタルアミド樹脂は、中野が先に発明したポリアルキレンテレフタレート樹脂<sup>10)</sup>(ポリエチレンテレフタレート樹脂(ペット)等)とメラミンをカルボン酸活性剤の存在下で、ハロゲン化炭化水素溶媒又は非プロトン性極性溶媒中でポリエステルアミド置換反応することによって得られる。下記に調合の具体例を示す。

メラミン(和光純薬社製、試薬特級) 8.8g (0.07mol)、オルトジクロロベンゼン(和光純薬社製、試薬特級) 100g、亜リン酸トリフェニル(和光純薬社製、試薬特級) 4.0g、トルエン(和光純薬社製、試薬特級) 2.0gを、容量300mLの攪拌機付き金属製反応器に投入し、 $150^{\circ}\text{C}$ 、20時間、窒素ガス(1L/分)を流入させて系中の水分をトルエン共沸物として除去した。

次に、 $130^{\circ}\text{C}$ 、5時間、熱風乾燥させたポリエチレンテレフタレート(三菱化学社製、ノバペットGM700Z、含水量57ppm) 20.2g (0.105mol、メラミンに対して1.5mol比)を投入、0.4MPaの窒素ガス下、副生するエチレングリコールを反応系外に除去しつつ、 $250^{\circ}\text{C}$ で25時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却、ろ過した。ろ過物をおよそ1Lのアセトンで洗浄、 $120^{\circ}\text{C}$ 、24時間、真空乾燥して16gの黄色い粉末生成物であるポリトリアジンテレフタルアミド樹脂を得た。

その後、得られたポリトリアジンテレフタルアミド樹脂10gと鉄フタロシアン(和光純薬製) 6.7gを混合することによりポリトリアジンテレフタルアミド樹脂組成物を得た。得られたポリトリアジンテレフタルアミド組成物は、窒素ガス下で $600^{\circ}\text{C}$ ~ $1000^{\circ}\text{C}$ 、0.5時間~5時間焼成することによりペット樹脂由来カーボン触媒とした。

## 2. 2 触媒評価

三電極式電気化学セルおよび回転電極式化学セル(RDE)を用いたサイクリックボルタメトリにより、酸素還元電位( $E_{\text{orr}}$ )および各電位における質量活性(A/g)の評価を行った。

触媒インクは、上記で得られたペット樹脂由来カーボン触媒10mg、1プロパノール:水=1:1混合溶液1mL、ナフィオン(0.5wt%)溶液33.3 $\mu\text{L}$ を混合後、10分間超音波による均一化を行った。得られた触媒インクはカーボン電極上に20 $\mu\text{L}$ (10 $\mu\text{L}$ ×2回)滴下し、 $55^{\circ}\text{C}$ 、窒素雰囲気中で乾燥を行うことにより評価用試料とした。

セルの参照電極にはPtを用い、電解液には $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.1mol/L)、対極にはカーボンペーパーを用いた。また、走査電位幅は0.05V~1.2V、走査速度は5mV/secとした。酸素還元開始電位( $E_{\text{orr}}$ )は、0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の酸素還元電流が流れた電圧とした。また、RDEにおける回転数は、100, 400, 900, 1600, 2500rpmとし、それぞれにおける酸素還元電流を

測定した。

### 2. 3 セル発電評価

得られたペット樹脂由来カーボン触媒を用いてセル発電を行った。発電膜 (MEA) の作製およびセル発電評価については、大同大学に依頼した。作製した MEA は、セル面積  $1\text{cm}^2$ 、カソード側に今回のカーボン系触媒を用い、担持量を  $1\sim 3\text{mg}/\text{cm}^2$  とした。この際、電解質には通常のナフイオン膜 (NR212) を、またアノードの触媒には田中貴金属製の Pt 触媒 (TEC10E50E) を用い、Pt 担持量を  $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$  とした。

また、セル発電条件としては、セル温度  $80^\circ\text{C}$ 、燃料加湿温度  $80^\circ\text{C}$ 、アノード燃料は水素を用い、カソード燃料は空気または酸素とした。この際、大気圧から  $300\text{kPa}$  までの範囲で加圧測定も実施した。

### 3. 結果と考察

本研究で合成したペット樹脂由来カーボン触媒の 3 電極法による酸素還元電位 ( $E_{\text{orr}}$ ) の測定結果を図 3 に示す。

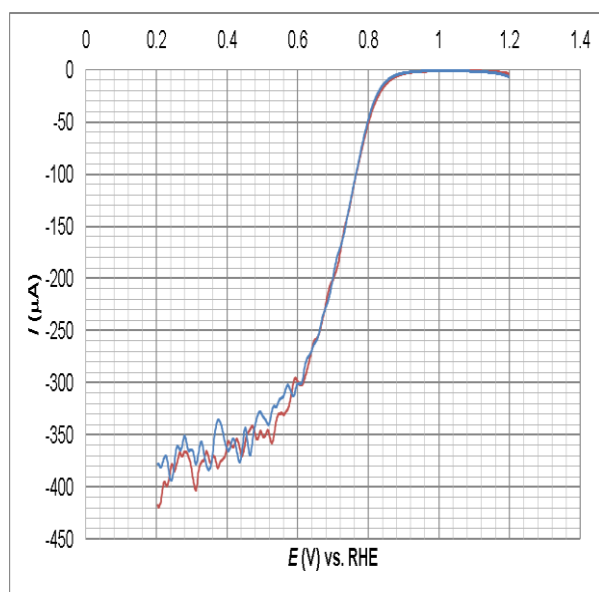


図 3 電気化学セルによる酸素還元電位 ( $E_{\text{orr}}$ ) の測定結果

$E_{\text{orr}}$  は、最高値で  $1.02\text{V}$  を達成し、ほぼ白金触媒と同等の開始電位を示すことが確認された。尾崎らによると、カーボン系触媒の活性は、カーボン中の窒素の含有量と相関があることが報告されてい

る<sup>6-8)</sup>。本研究における出発物質であるポリトリアジンテレフタルアミドは、図 1 にあるような特異なハニカムナノ構造を有し、その焼成炭化物は窒素を多く含有するため、本研究で使用した触媒原料 (ポリトリアジンテレフタルアミド) 中の窒素が触媒活性の高活性化に有効に作用したと考えられる。

図 4 に同試料の回転電極法 (RDE) による酸素還元電流の測定結果を示す。この際、サンプルの質量は、同径のカーボンロッドに同量の触媒インクを乗せることにより、試料の質量を測定し規格化した。その結果、電極の回転数が増加するにつれ還元電流値が大きくなることが確認され、最大で約  $8\text{A}/\text{g}$  の還元電流が確認されものの、 $0.9\sim 0.8\text{V}$  などの高電位における還元電流は  $0.1\sim 0.2\text{A}/\text{g}$  前後にとどまった。これは、非白金触媒としては標準的な質量活性であるものの、Pt 触媒に比べて  $1/10$  以下の電流値であり、今後のさらなる改善が必要である。

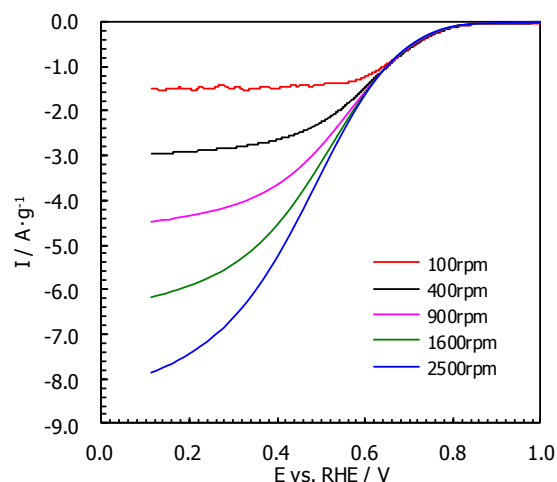


図 4 RDE 法による酸素還元電流の測定結果

図 5 にセルの IV 特性を示す。常圧下では、空気燃料の場合に  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$  の負荷まで、さらに  $\text{O}_2$  条件下でも  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$  の負荷までしか電流を取り出すことが出来なかったが、カソード側を  $\text{O}_2$ 、 $300\text{kPa}$  の加圧条件とすることにより、負荷  $1.0\text{A}/\text{cm}^2$  時に  $0.3\text{V}$  以上の電圧を示した。この結果より、本研究で合成したカーボン系触媒は、カソード触媒として非常に高いポテンシャルを有していることが明らかとなった。

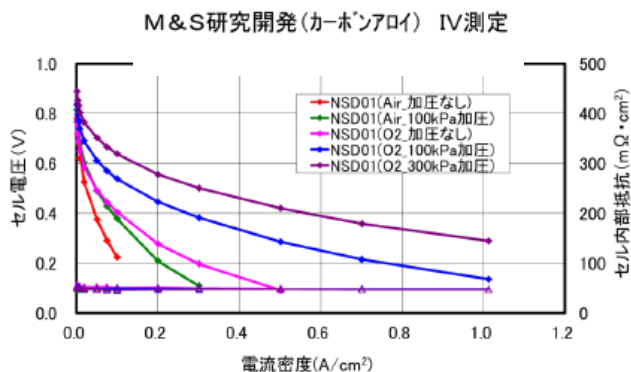


図5 合成したカーボン触媒を用いたセルのIV特性

以上の結果をPt系触媒と比較すると、E<sub>orr</sub>はほぼPt触媒と肩を並べるところまで性能が向上したものの、酸素還元電流についてはPt触媒には及ばないことが明らかとなった。この原因の一つとしては、本研究で合成した触媒粉末自体の電気抵抗が高いということが考えられる。そのため、本触媒に適合する導電材料の導入を必要があると思われる。

また、セル発電においては常圧下での活性化過電圧が大きく、今後は触媒層における導電性の改良（適合するイオノマーの導入、導電性材料の導入）が必要になるとと思われる。

#### 4. 結論

ペット樹脂誘導体であるポリトリアジンテレフタルアミド樹脂を原料としたPEFC用Pt代替触媒の合成に成功した。得られたペット樹脂由来カーボン触媒のE<sub>orr</sub>は1.0V以上、セルの発電特性は0.3V@1.0A/cm<sup>2</sup> (O<sub>2</sub>, 300kPa時)を示し、高いポテンシャルを有することが明らかとなった。今後は、触媒の導電性を改良していく必要がある。

#### 謝辞

セル特性の評価は、大同大学にて実施されたものである。ここに記して深謝する。

#### 参考文献

- 1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010  
([http://www.nedo.go.jp/activities/FF\\_00518.html](http://www.nedo.go.jp/activities/FF_00518.html))
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁, 平成17年度燃料電池用白金族金属需要動向調査報告書, p.273 (2006)
- 3) K.Ota et al., Electrochemistry, 78, 970 (2010)
- 4) A.Ishihara et al., Electrochim.Acta, 55, 7581 (2010)
- 5) M.Shoyama et al.: "Synthesis of Ta-oxide based nano-sized cathode catalyston highly ordered meso-porous carbon for PEM fuel cells", ECS Transactions, 25 (1) 1903-1908 (2009)
- 6) 尾崎純一ほか: "燃料電池用電極及びその製造方法", 特開 2004-362802
- 7) M.Chokai et al., J.Power Sources, 195, 5947(2010)
- 8) 豊開真之ほか: "炭素触媒及び炭素触媒の製造法", 特開 2011-230099
- 9) 難波江裕太ほか: "ポリイミドから調整する非白金カソード触媒", 第20回燃料電池シンポジウム予稿集, A10, p.33-34 (2013).
- 10) 中野征孝: "ポリトリアジンテレフタルアミド及びその製造法", 特開 2011-168692
- 11) 中野征孝: "ポリトリアジンテレフタルアミド樹脂炭化物及びその製造法", 特開 2013-212970