

# カーボンナノウォールの表面状態が 燃料電池応用における電気化学的耐久性能に及ぼす効果の解明

Elucidation on effects of surface state of carbon nanowalls on  
electrochemical durability for fuel cell application

名大院工<sup>1</sup>、名城大理工<sup>2</sup>、名大未来社会創造機構<sup>3</sup>

○今井 駿<sup>1</sup>、近藤 博基<sup>1</sup>、石川 健治<sup>1</sup>、平松 美根男<sup>2</sup>、関根 誠<sup>1</sup>、堀 勝<sup>3</sup>

Nagoya Univ. Eng.<sup>1</sup>, Meijo Univ.<sup>2</sup>, Nagoya Univ. Inst. Innovation for Future Society<sup>3</sup>

°Imai Shun<sup>1</sup>, Hiroki Kondo<sup>1</sup>, Kenji Ishikawa<sup>1</sup>, Mineo Hiramatsu<sup>2</sup>, Makoto Sekine<sup>1</sup>, Masaru Hori<sup>3</sup>

E-mail: [imai.shiyun@c.mbox.nagoya-u.ac.jp](mailto:imai.shiyun@c.mbox.nagoya-u.ac.jp)

**1. はじめに：**一般的に、固体高分子形燃料電池（PEFC）の電極触媒層にはカーボン材料の一種であるカーボンプラック（CB）と白金（Pt）微粒子の複合材料が用いられている。しかし、CBの結晶性の低さに起因する耐久性能の劣化や Pt 触媒が高価であるなどの問題が、PEFC の実用化を妨げている。近年、CB に比べて化学的に強靱なナノグラフェン材料の触媒電極担体への応用が検討されている<sup>[1]</sup>。そこで我々は、比表面積が大きく、化学的、物理的に強固な構造を有するカーボンナノウォール（CNWs）に着目した。超臨界流体有機金属化学堆積（SCF-MOCFD）法により、CNWsの表面全体に  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以上の高密度な Pt ナノ微粒子を担持することに成功しており<sup>[2]</sup>、また  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  プラズマを用いて成長させた CNWs（以下  $\text{CH}_4\text{-CNWs}$ ）が 20,000 サイクルの高電位サイクル試験でもほとんど劣化せず、高い耐久性能を有することを見出している。しかし、CNWs における高耐久性能の発現要因は十分に明らかになっていない。本研究では、CNWs の表面状態を変化させ、耐久性能に対する影響を明らかにしたので報告する。

**2. 実験内容：**ラジカル注入型プラズマ化学気相堆積（RI-PECVD）装置を用い、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$  プラズマによって Ti 基板の上に CNWs を成長した。120℃に加熱した過酸化水素溶液（濃度 30%）を用いて CNWs 表面の過酸化水素処理を 20 分間行った。その後、SCF-MOCFD 装置を用いて Pt ナノ微粒子を CNWs 表面に高密度に担持し、三電極式の高電位サイクル試験によって Pt 表面積を計測し、Pt を担持した CNWs の評価を行った。

**3. 結果と考察：**Fig. 1 は、過酸化水素処理前後の CNWs のラマンスペクトルであり、処理の有無で変化は見られなかった。Fig. 2 は過酸化水素処理、未処理の Pt 担持  $\text{CH}_4\text{-CNWs}$  の白金有効表面積（ECSA）のサイクル試験結果である。過酸化水素処理した場合の ECSA は 0 から 1,000 サイクルで増加するものの、その後徐々に減少した。4,000 サイクル後は ECSA が急激に減少し Pt のピークが観測されなくなった。発表では、表面の化学結合状態や劣化前後のインピーダンス解析の結果を示し、高い耐久性能を示す機構について考察する。

[1] T. Matsumoto, *et al.*, Chem. Commun. 7 (2004) 840. [2] M. Hiramatsu, M Hori, J. Nanosci. Nanotechnol. 10 (2010) 4023.

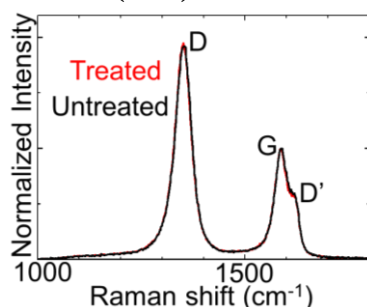


Fig. 1 Raman spectra of  $\text{H}_2\text{O}_2$  treated and untreated  $\text{CH}_4\text{-CNWs}$ .

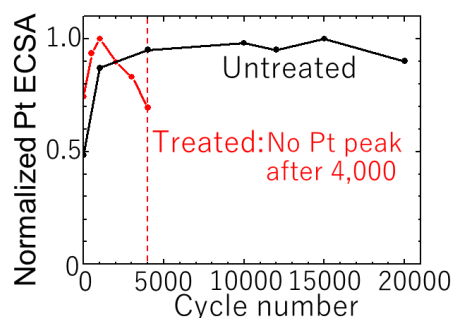


Fig. 2 Change in ECSA of  $\text{H}_2\text{O}_2$  treated Pt-supported  $\text{CH}_4\text{-CNWs}$  during potential cycle tests.