フッ素アニオン置換 C12A7 を触媒とした固体高分子形燃料電池発電特性

Characteristics of polymer electrolyte fuel cells with C12A7:F^- catalysts

東洋大院理工　°廣嶋一哉，百瀬達輝，手塚崇晃，和田昇

Toyo Univ.　°Kazuya Hiroshima, Tatsuki Momose, Tetsuka Takaaki, Noboru Wada

E-mail: nwada@toyo.jp

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、一般的に両極側に酸素還元活性が十分な白金触媒を用いて発電するが、白金は希少価値が高いため、安価で容易に生成可能な白金代替材料が求められている。その一つとして、化学的にも熱的にも安定なハロゲンアニオンを包摂した $12CaO・7Al_2O_3$（C12A7）があげられる [1]。本研究では、C12A7 のケージ内に F^- や e^-を包接してフッ素アニオン置換量を調節することで白金代替触媒としての機能をどれ程発電能力に活かせるのかを調査した。

フッ素アニオン置換 C12A7 粉末結晶（C12A7:F^-）の生成方法は、通常 $CaCO_3$、Al_2O_3 および CaF_2 を 11:7:1 としたモル比で混成し生成できる。しかし、今回はアニオン置換量を変化させて電気伝導性による触媒機能を調査するため、予め C12A7 を生成してから CaF_2 を C12A7 粉末量に応じたモル比量分を混合し、空気中に 800℃で 4 時間（4h800℃）焼成させた。この時、CaF_2 のモル比は本来 11:7:1 の割合の中の 1 に値するところを比較のため 0.5、1、2mol の 3 種類で行いケージ内に F^-がそれぞれ単位胞当たり 2、4、8 個と包摂されるように配合した（それぞれ A、B、C 粉末とする）。その後、最も発電に寄与した B 粉末のみ電気伝導性向上のため金属カルシウムと混ざらないように石英管に入れて真空にし、72h800℃で焼成させた（D 粉末とする）。また、B 粉末のアニーリング処理を行うため窒素雰囲気下（流量 100ml/min）48h1200℃で焼成させた（E 粉末とする）。D 粉末の色は白色から黒色に変化したが、これはエレクトラド化を示唆する。MEA 膜は全てカソード側に田中貴金属工業から入手した白金担持カーボン触媒、アノード側に生成した粉末とカーボンブラックとの重量配合比を 4:1（0.15g）とした触媒を用い、その間にナフィオン膜を挟み熱圧着（10min、150℃、5MPa）し作成した。触媒膜の面積は 20×20 mm^2 で、水素ガス流量は 7 cc/min で測定を行った。

以下の Fig.1、2 は、ソースメータを用いて燃料電池に加わる電圧を変化させながら電流に対する電圧・電力をプロットしたグラフである。Fig.1 より 3 種類の CaF_2 のモル比を変えた C12A7:F^-の発電特性では、F^-置換量が最大で最も発電に寄与すると考えられていた C 粉末がグラフから解放端電圧が高く触媒活性は十分であるが最も低い発電力となってしまった。この原因は CaF_2 の Ca が余った分だけ CaO を生成し妨げてしまったと考えられる。一方で、B 粉末が最も発電に寄与し最大電力は白金触媒の約 1/8 倍となり、更に D 粉末は約 1/3 倍まで到達した。また、Fig.2 より D 粉末をカソード側に用いた場合は動作電圧がかなり低くなるが開放端電圧は 0.85V 以上と高く触媒活性を維持する結果となったが、E 粉末は 1200℃焼成のため F^-がケージ外へ抜ける脱フッ素反応が起こり触媒活性が劣ってしまう結果となった。比較のため通常の C12A7 エレクトライド（F 粉末）と比べるとエレクトライド化していない B 粉末の時点で触媒活性に差があることがわかる。以上のことから、触媒機能には C12A7 ケージ内に包摂されている F^-と e^-が大きく貢献していると推測される。

参考文献
1. 廣嶋他, 応物 2019 秋, 19a-PA1-5, 2019.

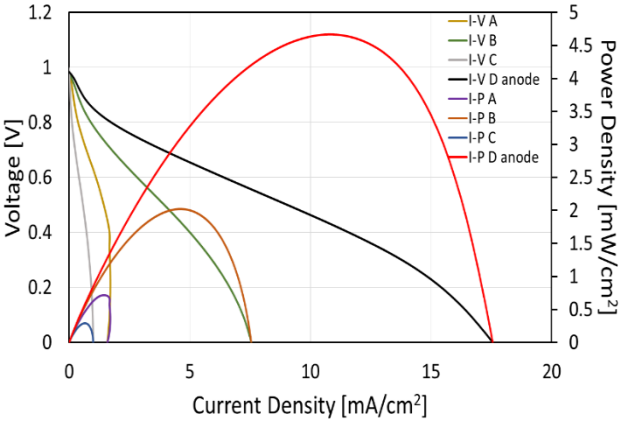

Fig. 1　Current Density vs. Voltage and Power Density measured from the fuel cells composed of C12A7:F^- anode and Pt cathode electrodes.
A : C12A7+CaF_2(0.5mol)、 B : C12A7+CaF_2(1mol)、
C : C12A7+CaF_2(2mol)、 D anode : 燃料電池のアノード極にエレクトライド化させた B 粉末を使用
一般的な白金触媒を同条件で使用した場合の最大電力は、約 16 [mW / cm^2]であった。

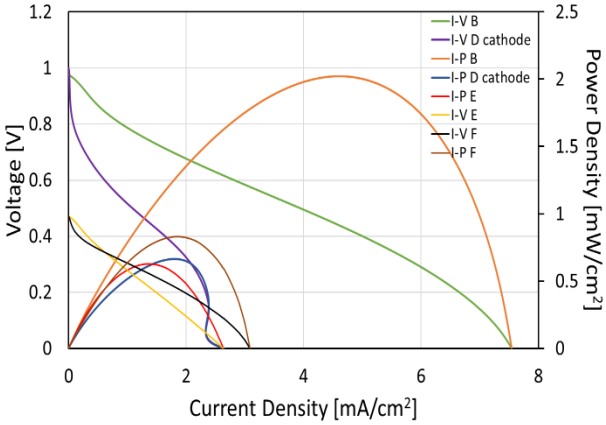

Fig. 2　Current Density vs. Voltage and Power Density measured from the fuel cells.
B : C12A7+CaF_2(1mol)　（アノード極に使用）
D cathode : 燃料電池のカソード極にエレクトライド化させた B 粉末を使用
E : 窒素雰囲気下焼成させた B 粉末（アノード極に使用）
F : 通常の C12A7 エレクトライド
（焼成条件は C12A7:F^-と同条件）（アノード極に使用）

© 2020年 応用物理学会