

# Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> を触媒とした固体高分子形燃料電池の発電特性

## Characteristics of polymer electrolyte fuel cells with Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> catalysts

東洋大院理工 °廣嶋一哉, 百瀬達輝, 和田昇

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

E-mail: [nwada@toyo.jp](mailto:nwada@toyo.jp)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、触媒として一般的に両極側に白金を用いて発電する燃料電池であるが、白金は希少金属で埋蔵量に限りがあるので、安価かつ簡単に入手可能な白金代替触媒が求められている。その一つとして、化学的にも熱的にも安定でありハロゲンアニオンを包摂した 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) があげられる<sup>1</sup>。本研究では、C12A7 の骨格にある Al<sup>3+</sup>の一部を Si<sup>4+</sup>に置換してケージ中にある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。

Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> 粉末結晶の生成方法は、CaCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>および CaCl<sub>2</sub>を x=0.85、1.70、2.55、3.40 としてモル比を割り出して混合し、空气中で 1150°C で 2 時間焼成し (2h1150°C) 室温まで急冷して Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> を得た (as-is)。その後、試料と金属カルシウムが混ざらないように石英管に入れて真空にし、24h800°C で焼成した。試料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 1:1 とした触媒を用い、その間にナフィオン膜を挟み熱圧着 (3min、150°C、5MPa) し作成した。触媒膜の面積は 20x20 mm<sup>2</sup> で、水素ガス流量は 7 cc/min で測定を行った。尚、生成した触媒をカソード側に用いると一応発電はするが解放端電圧が 0.5 V 以下と劣化が進行してしまった。

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。as-is 触媒をカソード側で使用した場合、Cl 置換量に関係なくどれも解放端電圧が約 0.98V と一定で大きな値を持ち、Cl 置換量の増大に伴い発電量が増える。さらに真空中で焼成させたサンプルでは、as-is サンプルと同様の傾向が見られるが、比較すると一様に電流密度の増大が見られた。結晶ケージ内の Cl<sup>-</sup>アニオンの量や、他のアニオンの存在 (O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> など) が Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> 粉末結晶の触媒作用に大きな影響をもたらしていると考えられる。

### 参考文献

1. 廣嶋他, 応物 2019 秋, 19a-PA1-5, 2019.

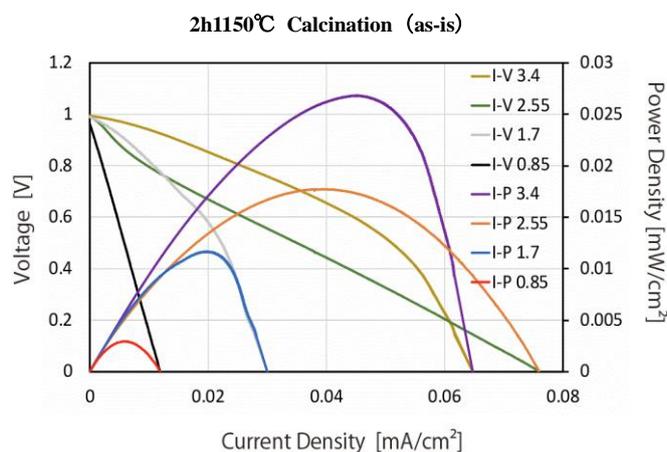


Fig. 1 Current Density vs. Voltage and Power Density measured from fuel cells composed of Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> anode and Pt cathode electrodes, where x=0.85, 1.70, 2.55 and 3.40. The Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> catalysts were made by calcining for 2 hours at 1150°C in air. The measurements were done using a source meter. The maximum power found when platinum was used as a catalyst for the anode electrode under the same conditions was about 1.6 [mW/cm<sup>2</sup>] in our measurements.

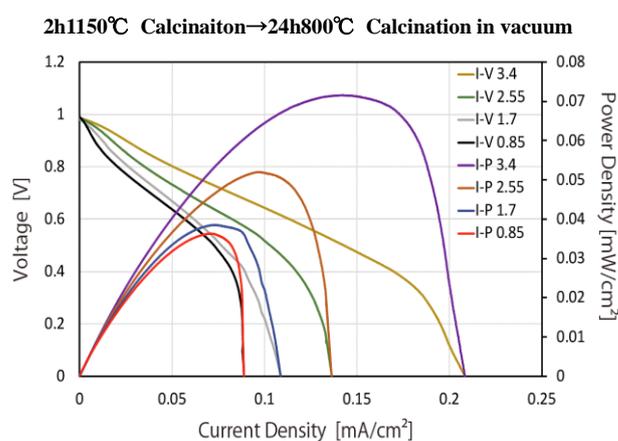


Fig. 2 Current Density vs. Voltage and Power Density measured from fuel cells composed of Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> anode and Pt cathode electrodes, where x=0.85, 1.70, 2.55 and 3.40. The Ca<sub>12</sub>Al<sub>14-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2+x</sub> catalysts were made by further calcining the as-is samples for 24 hours at 800°C. The calcination in vacuum caused a color change from white to black, implying that the anion molecules like O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> or such in the host cages may be replaced with electrons (electride).