

固体高分子形燃料電池を用いたフッ素置換 C12A7:F⁻の触媒性能の評価

Evaluation of catalytic performance of fluorine-substituted C12A7:F⁻ using polymer electrolyte fuel cell

東洋大院理工¹, 東京高専² ○百瀬 達輝¹, 廣嶋 一哉¹, 城石 英伸², 和田 昇¹,

Toyo Univ.¹, Tokyo Coll.² ○Tatsuki Momose¹, Kazuya Hiroshima¹, Nobuhide Shiroishi², Noboru Wada¹

E-mail: nwada@toyo.jp

マイエナイト C12A7(12CaO・7Al₂O₃)は石灰とアルミナの化合物で、アルミナセメントの構成成分の一つとして知られている。内径 0.4nm 程度の籠状の骨格が面を共有して繋がった構造をとり、単位格子内の 12 個のケージのうち、2 つに酸素イオンを内包している。

本研究では白金代替触媒の探求を目的とし、酸素イオンをフッ素イオンで置換した C12A7:F⁻について、固体高分子形燃料電池を用いた発電特性およびサイクリックボルタンメトリーにより触媒性能の評価をおこなった。

従来フッ素置換 C12A7:F⁻は、炭酸カルシウム、酸化アルミニウムおよびフッ化カルシウムを、モル比 11 : 7 : 1 の割合で混合焼成することで得られる^{1,2}。今回はフッ素イオン置換量を変化させるため、予め炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを混合攪拌し、空气中 48 時間 1350℃で焼成し、C12A7:O²⁻を生成した。得られた C12A7:O²⁻を上記モル比の 11:7 として、フッ化カルシウムのモル比を 1、1.5、2 の割合で変化させて混合し、空气中 4 時間 800℃の条件で焼成することで、単位格子内の 12 個のケージのうち、最大 4 個のフッ素イオンを置換した C12A7:F⁻を生成した。これらをそれぞれ金属カルシウムと混ざらないように石英管内に真空封入し、72 時間 800℃で焼成することで黒色のエレクトライド粉末を得た。各サンプルとカーボンブラックの重量比を 4:1 とした触媒をアノード極側、白金担持カーボン触媒をカソード極側に用いて、その間にナフィオン膜を挟み、3 分間 150℃5MPa の条件で熱圧着し MEA を作製した。これらを固体高分子形燃料電池に組み込み、ソースメータで電圧を変化させながら発電特性を調べた。触媒膜の面積は 20×20 mm²

で、水素ガス流量は 7 cc/min で測定を行った。また各サンプルをサイクリックボルタンメトリーにより、1.2V-0.05V-1.2V の電位変動で測定を行った。

Fig. 1 は生成した各サンプルのボルタモグラムを示す。ボルタモグラムの上部を見ると、フッ素の含有量が 1 倍量の C12A7:F⁻サンプルのピークが最も高く、水素酸化活性が高いと考えられる。下部では 2 倍量のサンプルのピークが最も高く、酸素還元活性が高いと思われる。また、2 倍量のサンプルのみ、0.8V 付近にピークが見られ、C12A7:F⁻触媒に由来している可能性がある。ただしフッ化カルシウム量の増加に伴い、余分な酸化カルシウムが生成するため、除去方法やデータの補正について検討を行う必要がある。

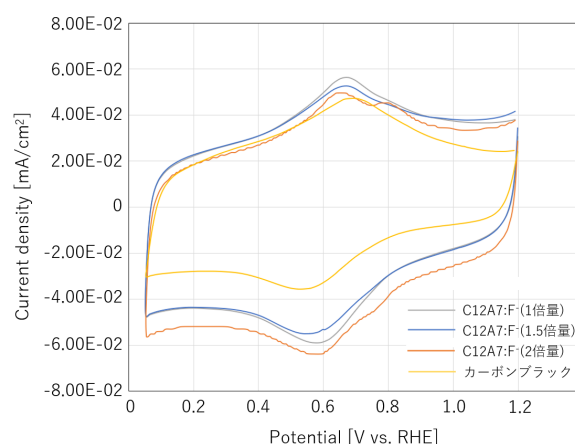


Fig. 1 各サンプルにおけるボルタモグラム
カーボンブラックについては、他のサンプルと分量を合わせるため、強度を 1/5 とした

参考文献

1. 百瀬他, 応物 2019 秋, 19a-PAI-5, 2019.
2. 百瀬他, 応物 2020 秋, 8a-Z22-13, 2020.