

平成29年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「炭素繊維/グラフェン複合電極の技術開発」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 近畿経済産業局

補助事業者 株式会社インキュベーション・アライアンス

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
  - 1-2-1 研究組織及び管理体制
  - 1-2-2 管理員及び研究員
  - 1-2-3 アドバイザー
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論 ー炭素繊維/グラフェンの複合化電極の開発ー

- 2-1 ゲストタイプの炭素繊維/グラフェン基材の開発
- 2-2 炭素繊維/グラフェン基材を燃料電池用 GDL（ガス拡散電極）へ加工
- 2-3 ハイブリッド MEA の試作
  - 2-3-1 溶液法（浸漬法）
  - 2-3-2 スパッタ法
  - 2-3-3 電解析出法
  - 2-3-4 無電解メッキ法
  - 2-3-5 ナノ粒子担持法
- 2-4 炭素繊維/グラフェン基材、GDL、MEA の特性評価
- 2-5 固体電解質燃料電池の試作と特性評価
  - 2-5-1 実験方法
    - 2-5-1-1 白金を担持した遊離グラフェンとその耐久性
    - 2-5-1-2 燃料電池の試験として 80 °Cでの発電・耐久性試験
  - 2-5-2 結果と考察
    - 2-5-2-1 白金を担持した遊離グラフェンとその耐久性
    - 2-5-2-2 燃料電池の試験として 80 °Cでの発電・耐久性試験
- 2-6 グラフェンアロイの形成による Pt 触媒の代替
- 2-7 有機触媒系燃料電池電極への応用
  - 2-7-1 アスコルビン酸ービリルビンオキシダーゼ(BOD)系燃料電池
  - 2-7-2 電極構造の改良などの条件の最適化

第3章 全体総括

- 3-1 複数年の研究開発成果
- 3-2 研究開発後の課題・事業化展開

## 第 1 章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究は、固体高分子型燃料電池(PEFC)やバイオ燃料電池用の炭素繊維とグラフェンからなるガス拡散層(GDL)+触媒担持体の複合電極を開発し、燃料電池の触媒利用効率を大幅に向上(発電効率の向上、PEFC の場合は Pt 触媒の削減)する「グラフェン電極」を供給することを目的とする。

特に燃料電池は、近年市場化に向けて大きく進展しているが、Pt 触媒の利用効率を高めてその使用量を大幅に低減すること、触媒の脱落等による性能劣化を抑制することが強く求められている。車載用燃料電池として実用されている固体高分子型燃料電池(PEFC)において、触媒層とガス拡散層(GDL)の二層で構成された電極構造(MEA)がいずれも採用されている。触媒層では、一般に 10~50nm の一次粒子が連珠状に連なったカーボンブラック(炭素微粉末)が使用され、その表面に粒径 1~5 nm の Pt 微粒子を担持し、さらに高分子電解質膜を被覆している。触媒層において、高分子電解質膜を介して Pt 触媒表面での反応をいかに促進させるかがポイントであり、触媒反応に寄与できる反応面積を増大させ、触媒の利用効率を高めることも重要課題となっている。

従来技術において Pt の利用率が低い原因は、カーボンブラック自体の構造に起因する。カーボンブラックは微粉末の凝集体であり、各粒子の表面には無数の微細孔構造があるため、均一に Pt を担持することが難しい。山梨大学・燃料電池ナノ材料センターの内田らは、図 1-1-1 に示したように、二次凝集体中で高分子電解質により被覆されていない Pt、一次粒子の微細孔構造中に入り込んだ Pt が反応に関与しないとしている。このため、図 1-1-2 に示したように、実際に機能している Pt は適切な高分子電解質(均一な厚さ)で被覆された一部のものであり、最適条件にあるものは 20%程度しかないことを指摘している。

これに対し、グラフェンは二次元形状を有する多機能なカーボンの結晶であり、世界中で実用化に向けた研究開発が活発に行われている。提案者らは、世界に先駆けてグラフェンの大量合成に成功し、炭素繊維表面にグラフェンを密生させることにも成功している。本研究開発では、この技術を応用してグラフェン被覆炭素繊維で GDL 基材および MEA を構成することにより、下記に示したように従来の技術課題を解決する。

- ①カーボンブラック（超微粉）をグラフェン（ナノ二次元構造）に代替し触媒有効性を改善する。
- ②グラフェンによる表面積増大により触媒有効性、触媒利用率を改善する。
- ③結晶性の高いグラフェンを使用することにより触媒層の劣化を改善する。
- ④炭素繊維表面に独立したグラフェンを多数、放射状に密生させることにより、GDL、MEAに必要な基本特性を確保する

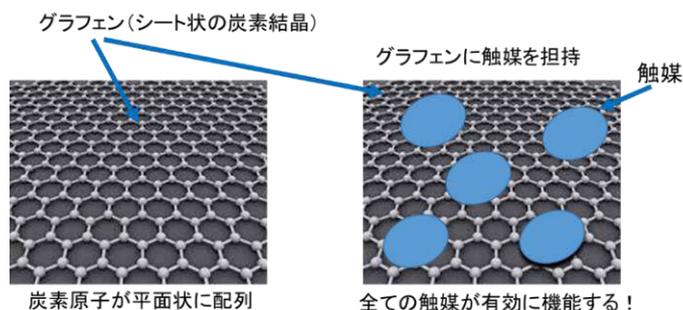


図 1-1-1 課題解決方法の模式図

同一の燃料電池性能を得るために必要な触媒量の比較

|              | 担持量 | 利用率 | 有効な触媒量 | 効果     |
|--------------|-----|-----|--------|--------|
| 従来のカーボンブラック系 | 200 | 20% | 40     |        |
| 本研究開発のグラフェン  | 50  | 80% | 40     | 使用量1/4 |

効率4倍!、触媒量1/4!

図 1-1-2 触媒有効利用による使用量低減の考え方（使用量は無次元）

本研究開発では、これらの基礎的な研究成果を活用し、有機系触媒でえられた成果を自動車用PEFCの無機系触媒（Pt）に応用するとともに、有機系触媒での更なる高性能化にも取り組む。

その結果、大項目として3項目、その中に中項目として8項目についてそれぞれ目標値を設定した。補助事業を進めたところ、5項目は目標を達成した。

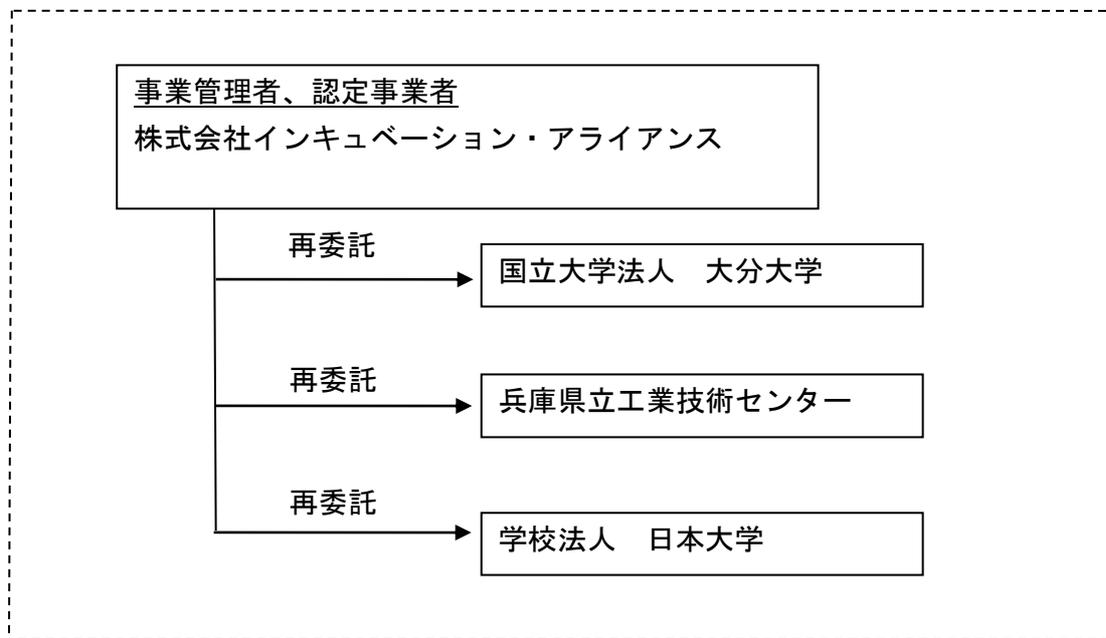
具体的には炭素繊維にグラフェンを複合化することができた。炭素繊維—グラフェン複合体にPtを担持することができ、ハイブリッドMEAを試作することができた。これを用いて特性評価や無機触媒系燃料電池電極による発電を行うことができた。さらにバイオ燃料電池としても作動することがわかった。3年目は炭素繊維—グラフェン複合体のみではなく、遊離グラフェンおよびグラフェンフラワーを用いても、同様の結果が得られ、MEA作製方法を従来と同じような手法でも可能であることが見いだせた。

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

(1) 研究組織及び管理体制

研究組織（全体）



**総括研究代表者（PL）**  
株式会社インキュベーション・アライアンス  
代表取締役 村松 一生

**副総括研究代表者（SL）**  
国立大学法人大分大学  
工学部教授 豊田 昌宏

1-2-2 管理員及び研究員

①管理員

| 氏名        | 所属・役職  | 実施内容（番号）    |
|-----------|--------|-------------|
| 山崎 博      | 業務室 室長 | 1年度、2年度     |
| メズィディッド奈那 | 業務室    | 1年度、2年度、3年度 |
| 秋山 里子     | 業務室    | 3年度         |

②研究員

| 氏名    | 所属・役職        | 実施内容（番号）    |
|-------|--------------|-------------|
| 村松 一生 | 代表取締役 兼 開発部長 | 1-1~3、2-1~2 |
| 須谷 康一 | 製造技術室 室長     | 1-1~3、2-1~2 |
| 細川 美里 | CS室 主幹       | 1-1~3       |
| 塩見 考弘 | 生産技術室 主幹     | 1-1~2、2-1   |

|                |          |             |
|----------------|----------|-------------|
| 長田 健文          | 製造技術室 主幹 | 1-1~4、2-1~2 |
| 住 寿人           | CS室 主幹   | 1-1~4       |
| 中田 真一          | 製造技術室    | 1-1、1-2     |
| 尾崎 怜弥          | 製造技術室    | 1-1、1-2     |
| コンセプト・<br>アーネル | 製造技術室    | 1-3         |
| 森田 浩太郎         | 開発室 主幹   | 1-3         |
| 松尾 博           | 開発室 主幹   | 1-1~3       |
| 芦田 彩子          | 開発室 主幹   | 1-1~4       |
| 西尾 茂生          | 製造部 主幹   | 1-1、1-2     |
| 青木 克志          | 開発室 主幹   | 1-1         |
| 明石 崇弘          | 開発室 主幹   | 1-1         |

## 【再委託先】※研究員のみ

国立大学法人 大分大学

| 氏名    | 所属・役職                       | 実施内容(番号) |
|-------|-----------------------------|----------|
| 豊田 昌宏 | 工学部 共創理工学科・応用化学コース<br>教授    | 2-1、2-2  |
| 新井 保彦 | 工学部 共創理工学科・応用化学コース<br>技術専門員 | 2-1、2-2  |
| 山香 浩子 | 工学部 共創理工学科・応用化学コース<br>技術補佐員 | 2-1、2-2  |

兵庫県立工業技術センター

| 氏名    | 所属・役職       | 実施内容(番号) |
|-------|-------------|----------|
| 福住 正文 | 技術企画部 主任研究員 | 1-3、1-4  |

学校法人 日本大学

| 氏名    | 所属・役職             | 実施内容(番号) |
|-------|-------------------|----------|
| 西岡 泰城 | 理工学部 精密機械工学科 特任教授 | 3-1、3-2  |
| 今井 郷充 | 理工学部 精密機械工学科 教授   | 3-1、3-2  |
| 田中 勝之 | 理工学部 精密機械工学科 准教授  | 3-1、3-2  |

1-2-3 アドバイザー

旭硝子株式会社

| 氏名   | 所属・役職      | 実施内容(番号) |
|------|------------|----------|
| 舟木 宙 | 事業開拓室 統括主幹 |          |

## 1-3 成果概要

| 研究テーマ               | サブテーマ                                    | 目標  | 報告内容   | 達成度  |
|---------------------|--|---|--|------|
| 【1】炭素繊維/グラフェンの複合化研究 | 【1-1】ゲストタイプの炭素繊維/グラフェン基材の開発              | グラフェンの密着強度 (24kHz×50W×1hrの超音波処理後の残存率): 95%以上<br>引張強度: 5Kgf/cm <sup>2</sup> 以上<br>電気伝導性: (縦) 0.1Ω・cm 以下<br>(横) 0.01Ω・cm 以下 | 従来の炭素繊維/グラフェン基材は、樹脂繊維を原料として繊維の炭素化とグラフェンの生成を同時並行でおこなうホストタイプの反応であるため、グラフェンの密着強度、炭素繊維自体の強度、電導性が低い。本研究開発では、予め炭化、黒鉛化された炭素繊維表面にグラフェンを被覆するゲストタイプの反応を検討した。その結果、各種炭素繊維基材について、グラフェンを成長させることができた。また、その密着強度 95%以上、強度 6kgf/cm <sup>2</sup> 、導電性として縦方向 0.08Ωcm、横方向の電気抵抗値 0.006Ωcm に改善することができた。 | 100% |
|                     | 【1-2】炭素繊維/グラフェン基材を燃料電池用 GDL (ガス拡散電極) へ加工 | 大形状化: 800mm 角<br>気体透過性: 500~3000 ml での制御  | 1-1の成果をもって、燃料電池用の GDL (ガス拡散電極) を炭素繊維/グラフェン基材に加工することが可能になった。また、その単位面積当たりのグラフェン量を制御する条件を見出した。大型化については、1年度目に 100×100 mmの大型化に成功し、2年度目には 130×230 mmの大型化にトライし、300×300 mmの条件を見出した。また、大型装置をもちいた場合、炭素繊維クロスをロール状にすることにより、800 mm角の大形状化が可能であることがわかった。ガス透過性に関しては、約 2000mlであることを確認した。          | 60%  |
|                     | 【1-3】ハイブリッド MEA の試作                      | 固体高分子型燃料電池における Pt 担持量: 0.1mg/cm <sup>2</sup> 以下   | GDL 化した炭素繊維/グラフェン基材について、グラフェンに均一に Pt 触媒を担持させる方法として、スパッタ法、溶液法、電解析出法、無電化メッキ法を検討した。その中で、溶液法においては、Pt 担持量を制御する方法を確立したが、担持粒子をナノ化することができなかった。スパッタ法については、詳細に検討を行い、ナノ粒子の微細化検討やコアシェルを目指した検討を行った。また、担持量を変化させることも可能であった。電解析出法では、炭素繊維/グラフェン基材上に、ナノ粒子を析出させることができたが、その量が少なく必要な担持量に及ばな           | 100% |

|                    |                                    |  |   |      |
|--------------------|------------------------------------|--|---|------|
|                    |                                    |  | かった。無電解メッキ法については、炭素繊維/グラフェン基材だけでなく、グラフェンフラワーや遊離グラフェンに Pt 担持することができた。Pt 触媒担持量については、0.1~1.0wt%で制御できるようになった。   |      |
|                    | 【1-4】ガス透過性基材（GDL）と燃料電池電極（MEA）の特性評価 | GDL、MEAの機械的、物理的特性を評価する手法確立   | 被覆炭素繊維/グラフェン基材のPt担持処理品について、FE-SEMなどの手法により精密観察を行うことができた。さらにCV測定により水系ECAを測定でき、開発を加速できた。また、ホウ素系化合物を用いたグラフェンアロイの作製では、ESCA、XPSなどを用いて、炭素繊維上に極微量に生成したグラフェンフラワーに似た生成物の同定を行った。   | 100% |
| 【2】無機触媒系燃料電池電極への応用 | 【2-1】固体電解質燃料電池の試作と特性評価             | 試作したMEAを使用して固体高分子型燃料電池を試作する<br>0.1mg/cm <sup>2</sup> 以下の触媒量で解放電圧：0.6V、出力密度：1.95W/cm <sup>2</sup> | スパッタ法や無電解メッキ法で白金担持した各種グラフェンについて、水系ECA、固体電解質燃料電池セルでの評価を行うことによって、ECSAの値を評価軸として発電することを確認できたことから、白金担持したグラフェンを用いて固体高分子型燃料電池を試作できた。また、その耐久性についても評価を行い、炭素繊維/グラフェン基材へのスパッタ法では約9倍にあがり、グラフェンフラワーへの無電化メッキによる白金担持処理品では、市販の触媒より2, 3倍の耐久性となった。また、現状では、@0.6Vで、0.151W/cm <sup>2</sup> 、644W/g-Ptを上回り、比較的高い電流密度でも高い出力密度が望めることが明らかとなった。 | 80%  |
|                    | 【2-2】グラフェンアロイの形成によるPt触媒の代替         | グラフェンへの窒素ドーブ：窒素比率を0.1~1.0%で制御可能にする。  | グラフェンのみで触媒効果を発現するように、グラフェンのエッジ部に窒素原子を導入し0.1~1.0wt%のアロイ化することを目標として、窒素中で炭素繊維/グラフェン基材を作製したところ、1wt%の窒素含有が外部分析によって認められたが、XPSによってグラフェンへのドーブでないことが明らかとなった。また、アルゴン中での作製では、SEM-EDXによってアルゴンが検出されることから化合物の作成は行うことができた。アルゴンに関しても、XPSからドーブでないことがわかった。その他、ホウ素系化合物を用いたグラフェンアロイの作製において  | 50%  |

|                    |                      |   |  |      |
|--------------------|----------------------|---|--|------|
|                    |                      |   | は、極微量の副生成物としてh-BNができることがわかり、グラフェンアロイを形成させることができた。  |      |
| 【3】有機触媒系燃料電池電極への応用 | 【3-1】グラフェンへの酵素の担持    | 酵素担持量：約3倍（対従来電極比）                                       | 従来法より3倍以上に酵素担持量を増加させることができた。さらに酵素修飾GFC電極の安定化技術の確立を目標として、酵素修飾したGFC電極をハイドロゲルで覆い、酵素の離脱や失活を抑えることができ、寿命の延長できる効果を確認した。   | 100% |
|                    | 【3-2】バイオ燃料電池の試作と特性評価 | バイオ燃料電池の試作<br>解放電圧：0.1V、出力密度：30 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> | 目標とする発電量30 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> を達成することができた。そこで3か月安定動作を目標として、新規な構造（カソードの一方の面を大気暴露とする）を有するバイオ燃料電池を試作し、その特性を評価し、安定することを見出した。また酵素修飾量の最適化、燃料濃度およびpHの最適化も行い、アスコルビン酸の水溶液を燃料とした場合、目標値をはるかに超える240 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> 以上の発電量を実現できた。また寿命は短くなるが配向剤の添加によりさらにこれを340 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> に向上させることができた。 | 100% |

## 1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社インキュベーション・アライアンス 取締役 梅谷 俊平  
 電話：078-651-1332 E-mail：umetani@incu-alliance.co.jp

## 第2章 本論 –炭素繊維/グラフェンの複合化電極の開発–

## 2-1 ゲストタイプの炭素繊維/グラフェン基材の開発

グラフェンはグラファイトを構成する基本構造でもあり、その表面はファンデアワールスカに富むため、相互および自的に接着、凝集しグラファイト化して安定化する傾向が強い。このため電極等を形成する場合に、グラフェンをスラリー化して塗布する工法を適用すると、スラリー中に良く分散させたとしても塗布工程、乾燥工程で、再凝集しグラファイト化してしまう（図 2-1-1 参照）。また、Cu、Niなどの基材に熱CVDでグラフェンを成膜する方法もあるが、この場合、グラフェンは基材表面に平行（エピタキシャル）に成長するため、有効なグラフェンの炭素エッジが発現しない、基材からグラフェンを剥離する処理が必要、等の問題点が生じる。また酸化グラフェンを使用して複合電極を構成する取り組みがおこなわれているが、酸化グラフェンではグラフェンの特性が消失しており、これを還元してグラフェン化するには1000℃近い高温下での水素処理などが必要である。

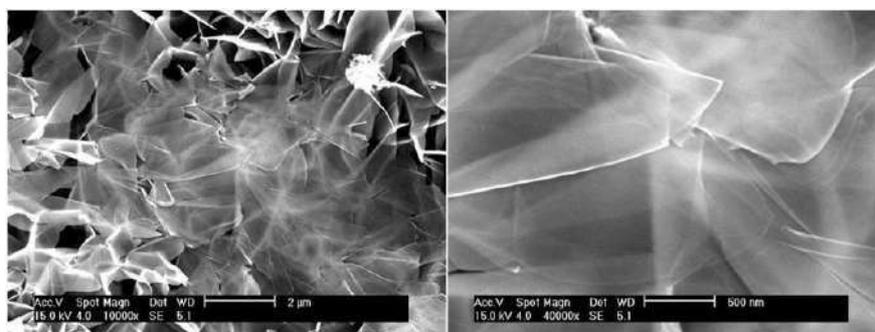


図 2-1-1 接着してグラファイト化したグラフェン（右は拡大写真）

本研究では新規なナノカーボン材料の大量合成方法である InALA 法（日本、米国、韓国、中国特許取得済）を用いる。従来のCVD法では、減圧下で原料ガスを外部から供給し、加熱した基板表面にナノカーボン等を生成させる。これに対して InALA 法では樹脂原料を容器中に装填し、ガス圧下で加熱処理する。加熱により原料から、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等のガスが生成し、樹脂原料の表面にナノカーボンがCVDにより同時多発的に生成する。ガス圧のシールド効果により、生成するナノカーボンは相互に接着、凝集することなくナノ構造を維持して成長するため、大型の処理装置を使用することによりナノカーボンを大量に合成することが可能である。図 2-1-2 に InALA 法と従来CVD法の比較を示した。

## 製造方法の概要

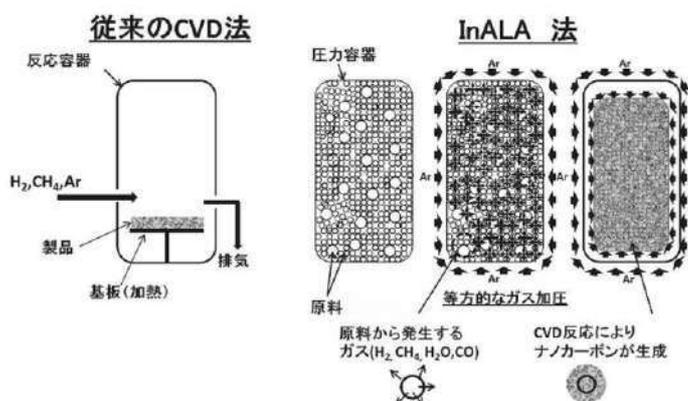
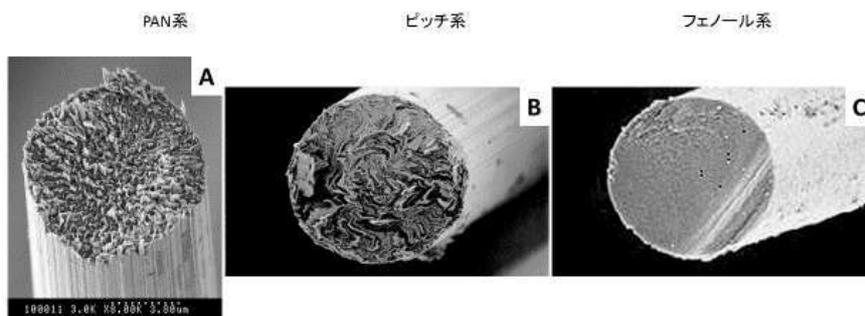


図 2-1-2 InALA法と従来CVD法の比較

このように(株)インキュベーション・アライアンスの特許技術である InALA 法を用い、炭素繊維へのグラフェン被覆に取り組んだ。

これまでに、フェノール樹脂繊維を使用して繊維の炭素繊維化と、繊維表面へのグラフェン被覆を同時におこなうホストタイプの反応を検討してきたが、本研究開発では炭素繊維を使用し、その表面にグラフェンを成長させるゲストタイプの反応を検討した。

炭素繊維のなかで、フェノール樹脂系、PAN（ポリアクリロニトリル）系、ピッチ系については、結晶性の違いや繊維径を含め種々の違いがあると推定される（図 2-1-3）。これらの炭素繊維について、それぞれゲスト方式でのグラフェン被覆処理検討を行った。



検討する炭素繊維の断面（代表図）  
A：PAN系；B：ピッチ系；C：フェノール系

図 2-1-3 各種炭素繊維の断面形状の比較

その結果、PAN系、ピッチ系、フェノール系のすべての炭素繊維で、ゲスト方式のグラフェンの被覆が確認できた（図 2-1-4～2-1-7）。



図 2-1-4 各炭素繊維のゲスト方式のグラフェン被覆

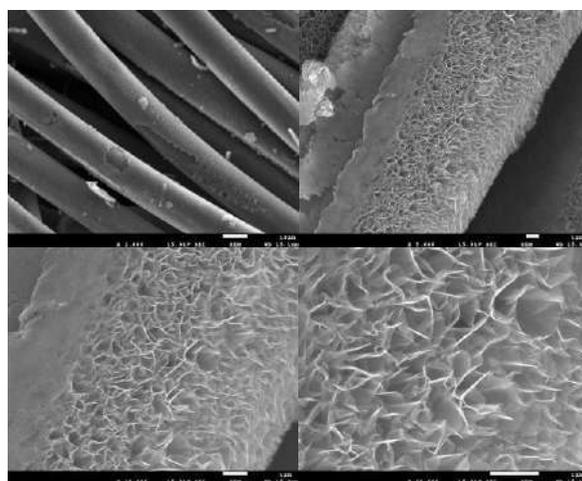


図 2-1-5 PAN 系炭素繊維のゲスト方式によるグラフェン被覆

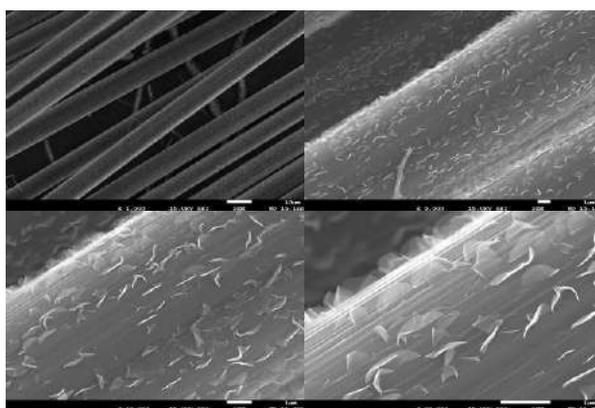


図 2-1-6 ピッチ系炭素繊維のゲスト方式によるグラフェン被覆

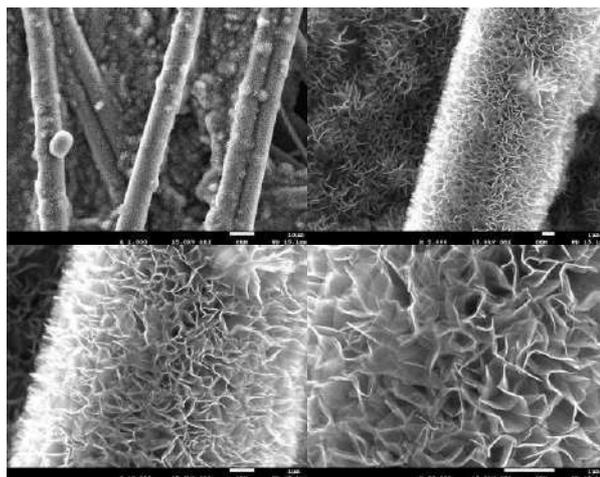


図 2-1-7 フェノール系炭素繊維のゲスト方式によるグラフェン被覆

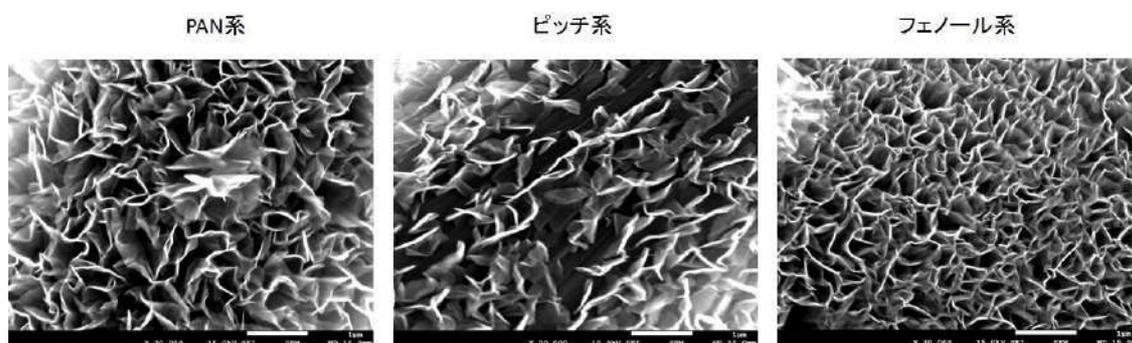
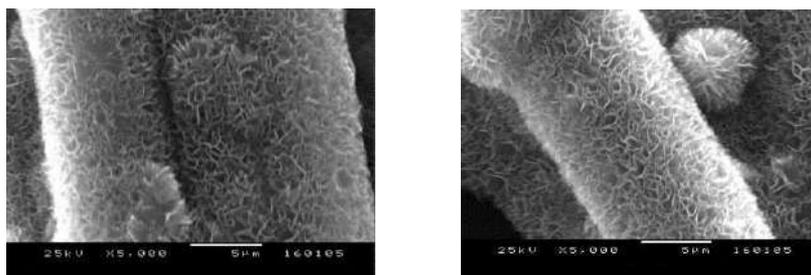


図 2-1-8 各炭素繊維のグラフェン成長の違い

また、炭素繊維ごとに高速 CVD 処理を追加検討していったところ、図 2-1-8 で示すとおり、フェノール系はランダムで密な状態、ピッチ系はかなり平面で粗な状態、そして、PAN 系はランダムでその中間の状態にグラフェンの成長がみられた。これらの炭素繊維ごとのグラフェンの成長の違いから、グラフェンは、炭素繊維表面の結晶子のエッジから成長していると推定した。

さらに、各炭素繊維の比較でピッチ系はグラフェンの成長が、遅いということから GDL 用の基材としては、PAN 系とフェノール系に絞って検討を行うこととした。

これらの炭素繊維/グラフェン基材について、アルコールに浸し、超音波出力 24W で 1hr 照射を行い、その前後のグラフェンの脱離状態を見た。図 2-1-9 に示したように、超音波照射による脱離はほぼなく、保持率 95%以上であることが認められた。GDL 用基材としての性能としては、縦方向  $0.08\Omega\text{cm}$ 、横方向  $0.006\Omega\text{cm}$  となっており、目標値を到達していた。また、引張り強度は計算値で  $6\text{kgf/cm}^2$  以上という結果となり、これも目標に達していた。



超音波処理前

超音波処理後

図 2-1-9 超音波処理による脱着試験

## 2-2 炭素繊維/グラフェン基材を燃料電池用 GDL（ガス拡散電極）へ加工（株式会社インキュベーション・アライアンス）

GDL で使用するために各種炭素繊維クロスについての、グラフェン被覆状態について細かく観察した。

フェノール系での検討については、これまでに開発してきたホストタイプに比べ、蔦状のグラフェンが多く発生することがあきらかとなった。SEM 観察結果を図 2-2-1、図 2-2-2 に示した。これは、グラフェン成長の核が炭素繊維クロスの結晶子以外にもあるためと推測できた。特に、ゲストタイプは外部からの炭素源量の供給によるグラフェンの成長のため、ホストタイプとはちがひ、微小な粒子も核となりうると推定できた。

フェノール系不織布 ホストタイプ

フェノール系不織布 ゲストタイプ

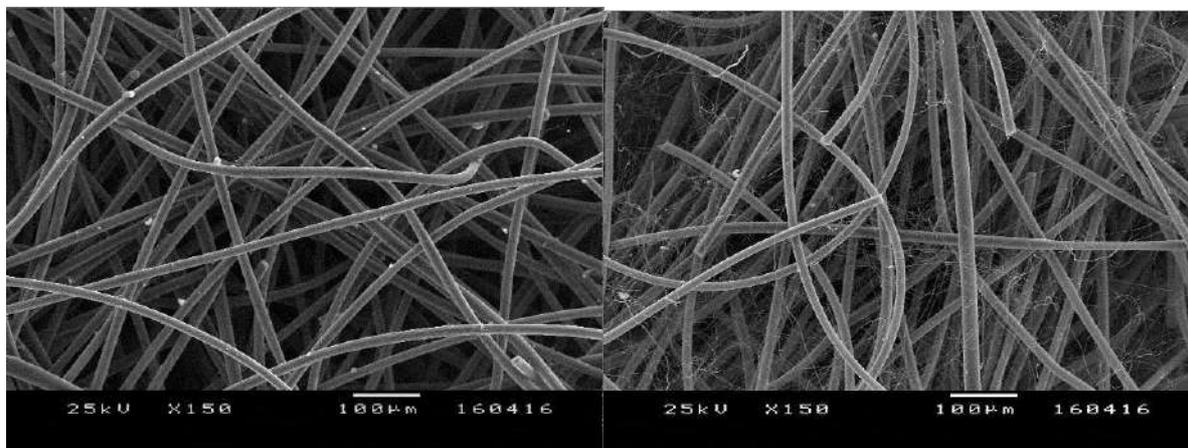


図 2-2-1 フェノール系不織布ホストタイプとゲストタイプの外観上の違い

フェノール系織布 ホストタイプ

フェノール系織布 ゲストタイプ

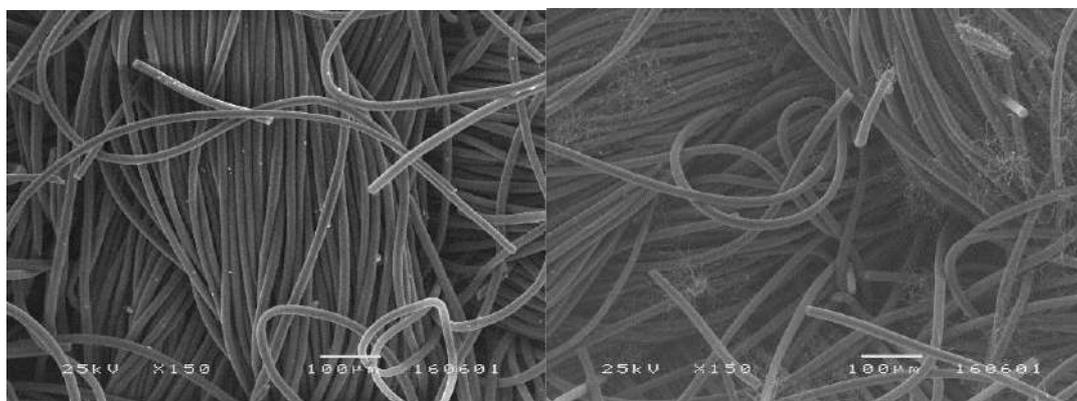


図 2-2-2 フェノール系織布ホストタイプとゲストタイプの外観上の違い

また、PAN 系炭素繊維クロスについても、詳細な確認を行ったところ、同じような蔦状のグラフェンが生成していた（図 2-2-3）。これは、過剰の炭素源量があると考えて、炭素繊維クロス/炭素源比を変更の検討を行った。その結果を図 2-2-4 に示した。蔦状のグラフェンは少なくなったが、グラフェンが成長していない部分ができる。

PAN 系炭素繊維のゲストタイプ

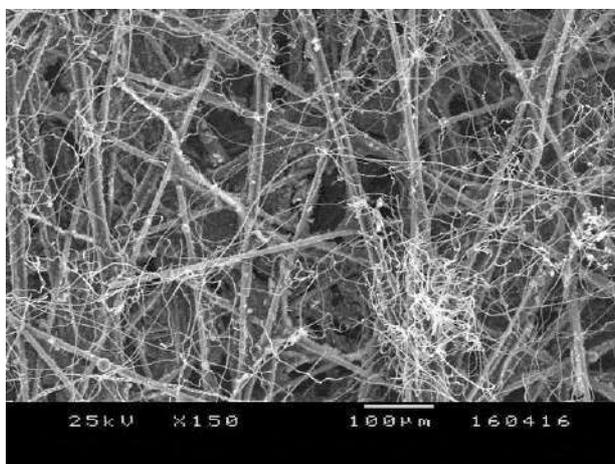


図 2-2-3 PAN 系炭素繊維のゲストタイプの外観

炭素繊維クロス/炭素源比をかえた  
PAN系炭素繊維のゲストタイプ外観

グラフェンの成長していない部分

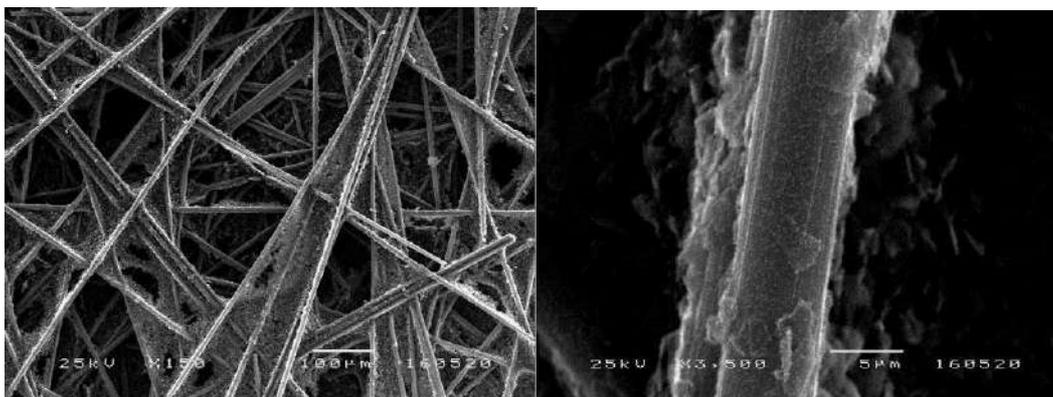


図 2-2-4 炭素繊維クロス/炭素源比をかえた PAN 系炭素繊維のゲストタイプ

これらから、炭素繊維クロス/炭素源比に最適値があると考えられたため、比率をかえて種々の検討を行った。また、他にも、炭素源の配置や、炭素繊維クロスの配置をかえるなどして検討をした結果、再現性良く蔦状のグラフェンの成長に関して制御ができるようになった（図 2-2-5、図 2-2-6）。

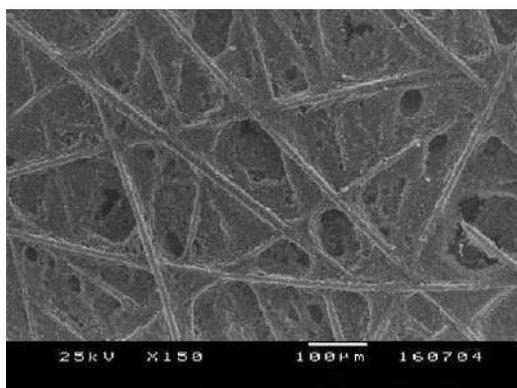


図 2-2-5 炭素繊維クロス/炭素源比をかえた PAN 系炭素繊維のゲストタイプ

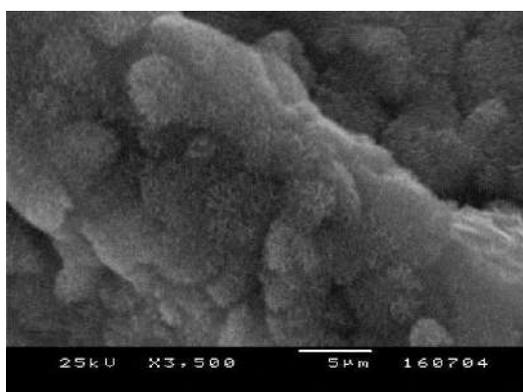


図 2-2-6 炭素繊維クロス/炭素源比をかえた PAN 系炭素繊維のゲストタイプ

GDL に最適なグラフェン被覆クロスを作るために InALA 法の温度、保持時間、炭素原量の条件を変更しつつ、PAN 系炭素繊維をもちいて、グラフェンの成長についての検討を行った。その結果の一覧を表 2-2-1 に示した。

表 2-2-1 PAN 系不織布を用いたモデル実験

| 処理前後の重量変化 |         | 1回目   |       |      | 2回目   |       |      | 平均   |
|-----------|---------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
|           |         | 処理前   | 処理後   | 比    | 処理前   | 処理後   | 比    | 比    |
| 温度条件      | A-50℃   | 0.161 | 0.217 | 1.35 | 0.157 | 0.224 | 1.43 | 1.39 |
|           | A °C    | 0.157 | 0.250 | 1.59 | 0.149 | 0.235 | 1.58 | 1.58 |
|           | A+50℃   | 0.158 | 0.263 | 1.66 | 0.155 | 0.250 | 1.61 | 1.64 |
| 保持時間      | B-1.0hr | 0.155 | 0.237 | 1.53 | 0.161 | 0.240 | 1.49 | 1.51 |
|           | B hr    | 0.158 | 0.263 | 1.66 | 0.155 | 0.250 | 1.61 | 1.64 |
|           | B+1.5hr | 0.159 | 0.289 | 1.82 | 0.164 | 0.294 | 1.79 | 1.81 |
| 炭素源量      | C-6g    | 0.158 | 0.263 | 1.66 | 0.155 | 0.250 | 1.61 | 1.64 |
|           | C g     | 0.166 | 0.306 | 1.84 | 0.165 | 0.322 | 1.95 | 1.90 |
|           | C+6g    | 0.155 | 0.299 | 1.93 | 0.153 | 0.306 | 2.00 | 1.96 |

各種の条件ごとに詳細に検討すると、温度条件に関しては図 2-2-7 に示した。最高到達温度が A-50℃から A+50℃に上がるにつれ、被覆処理前後の重量変化率が、1.39 倍から 1.59、1.64 倍に増加しているが、増加率自体は小さくなっていた。また、その条件でのグラフェンについて SEM 写真を図 2-2-8 に示した。そのグラフェンサイズに関しては、大きな差はみられなかった。

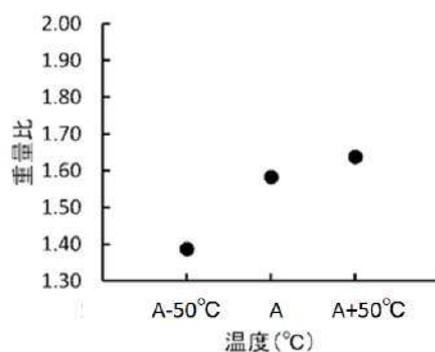


図 2-2-7 温度条件を変更した場合のグラフェン被覆炭素繊維/炭素繊維の重量比変化

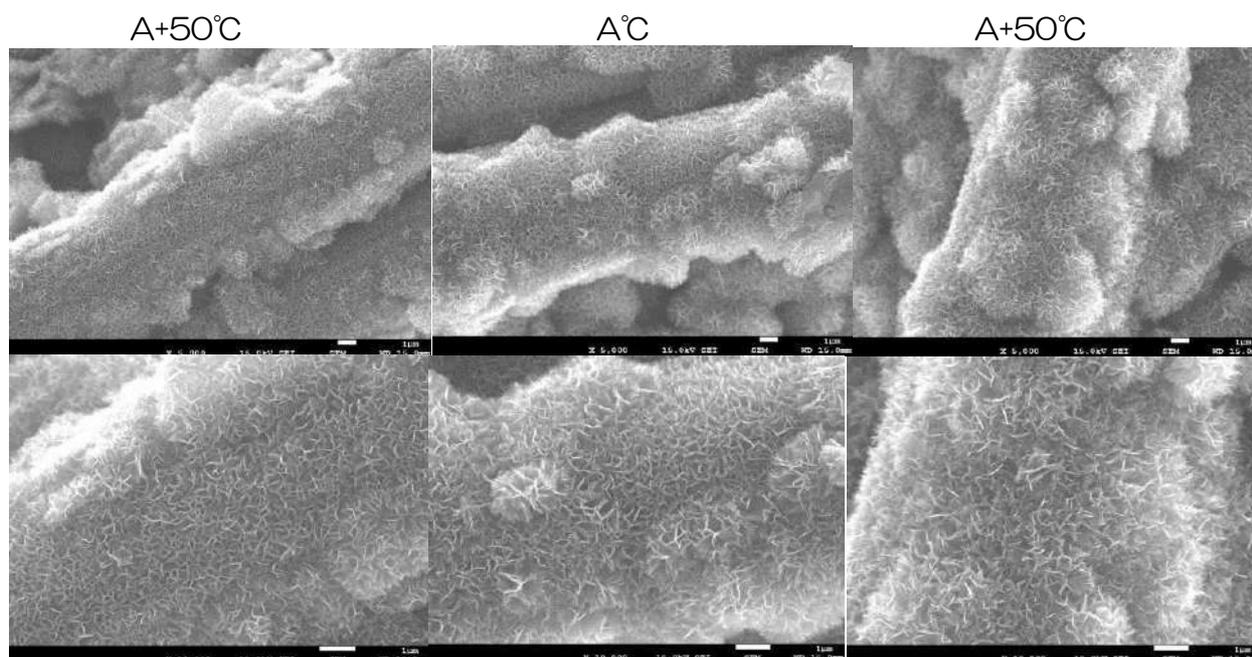


図 2-2-8 温度条件を変更した場合のグラフェンサイズの変化

次に、最高到達温度における保持時間について、B-1.0hr から B+1.5hr まで変更すると、図 2-2-9 のようなグラフが得られた。このグラフから、最高到達温度における保持時間については、重量比は 1.51 倍から 1.81 倍までほぼ直線的に増加する傾向が見られた。保持時間を増加することにより、グラフェンの成長をコントロールできることがわかった。また、その時のグラフェンについて SEM 写真を図 2-2-10 に示した。SEM 写真からグラフェン量は増加しているが、そのサイズは大きくなっていないことがわかった。

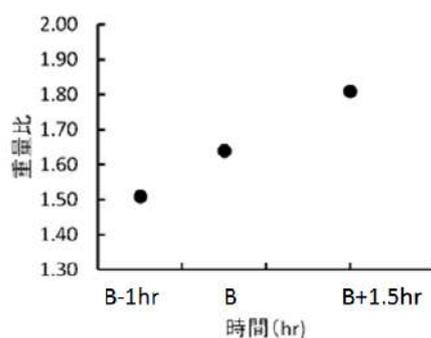


図 2-2-9 保持時間を変更した場合のグラフェン被覆炭素繊維/炭素繊維の重量比変化

保持時間 B-1.0hr

B hr

B+1.5hr

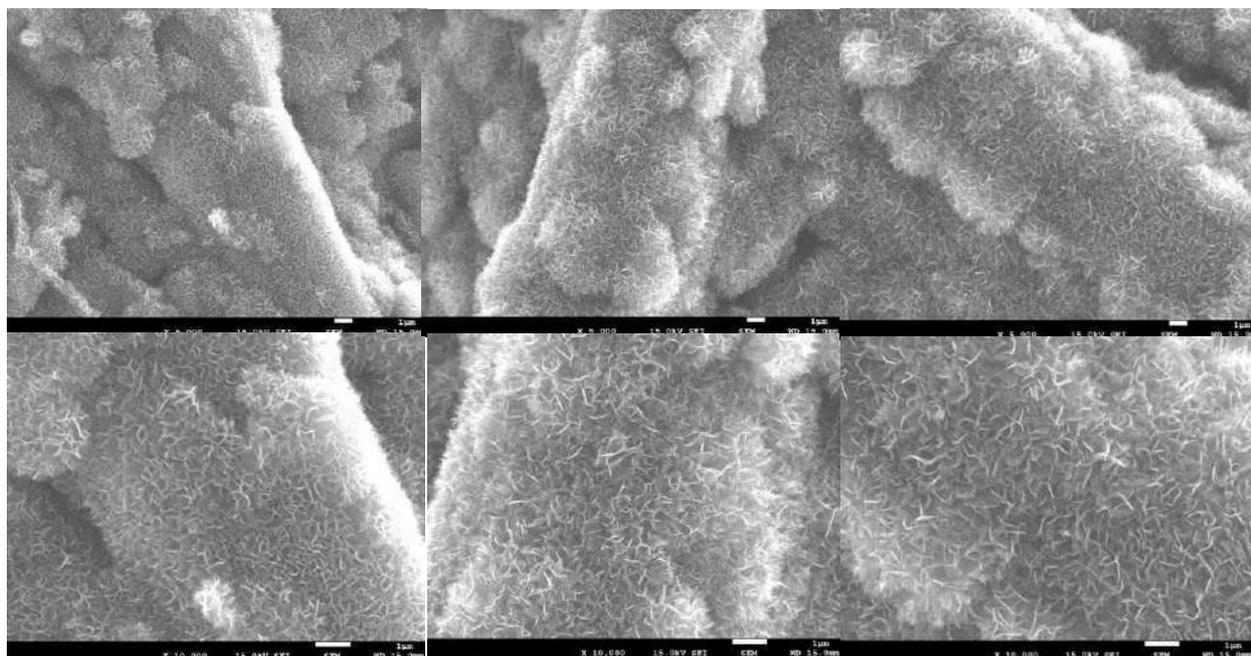


図 2-2-10 保持時間を変更した場合のグラフェンサイズの変化

炭素源量とグラフェン被覆量に関するグラフを図 2-2-11 に示した。グラフェンについての SEM 写真を図 2-2-12 に示した。図 2-2-11 のグラフのように、炭素源量を増やすことにより、グラフェン被覆量が最大 1.96 倍に増加した。さらに SEM 写真からグラフェンのサイズが大きくなっていることも確認できた。この時のグラフェンサイズは、最大約  $1.3\mu\text{m}$  であった。

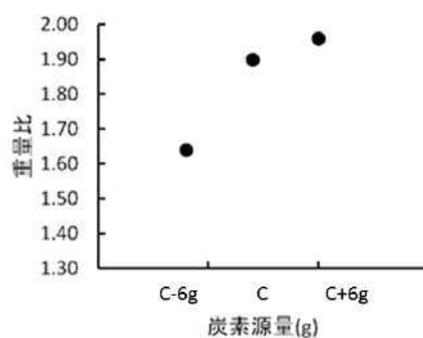


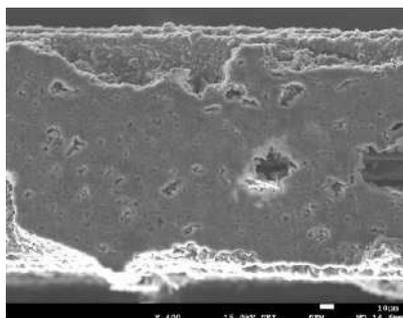
図 2-2-11 炭素源量を変更した場合のグラフェン被覆炭素繊維/炭素繊維の重量変化



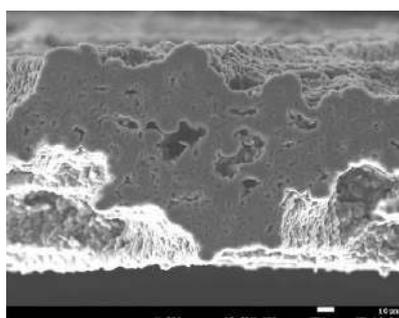
いるととがわかった。

下記にグラフェンサイズのちがう炭素繊維クロス断面図を図 2-2-13 に示した。この図からわかるようにグラフェンが大きく、被覆量が多くなるにつれ、PAN 系不織布の内部が密になっていることがわかった。これは、Pt 担持、電気抵抗や機械強度に関しては、プラス効果をもたらすと考えられた。

グラフェンサイズ 小



グラフェンサイズ 中



グラフェンサイズ 大

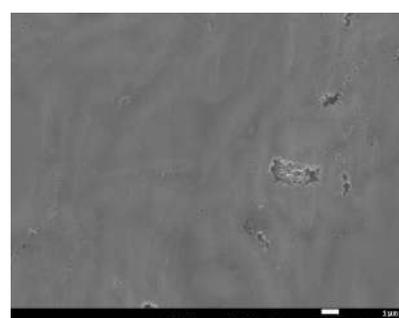
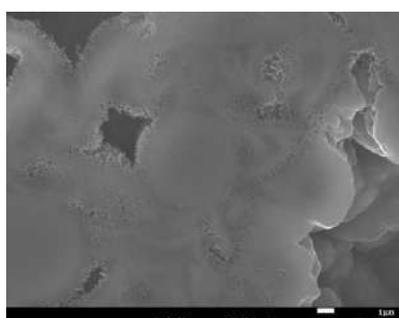
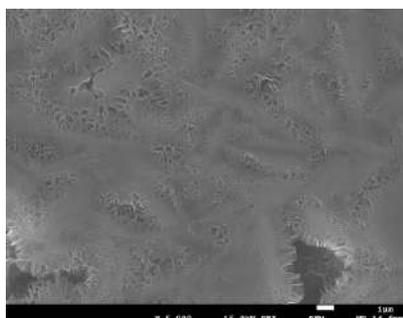
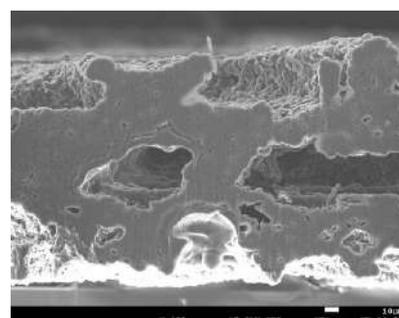


図 2-2-13 炭素繊維クロスにグラフェン被覆による内部状態の変化

このように最高到達温度・保持時間・炭素源量を変化させることにより、グラフェン被覆量、あるいはグラフェンサイズを作り分けることができるようになった。

1 年度目は中型 HIP 処理を実施することにより、100×100 mmの PAN 系不織布にグラフェンを被覆することができた。作製したサンプルの外観を図 2-2-14、その SEM 写真を図 2-2-15 に示した。このように中型 HIP 処理を行った場合でも、これまでと同様の GDL を作製することができた。また、ガス透過性は参考値として、1000ml 以上となった。



図 2-2-14 PAN 系炭素繊維クロス 100×100 mm

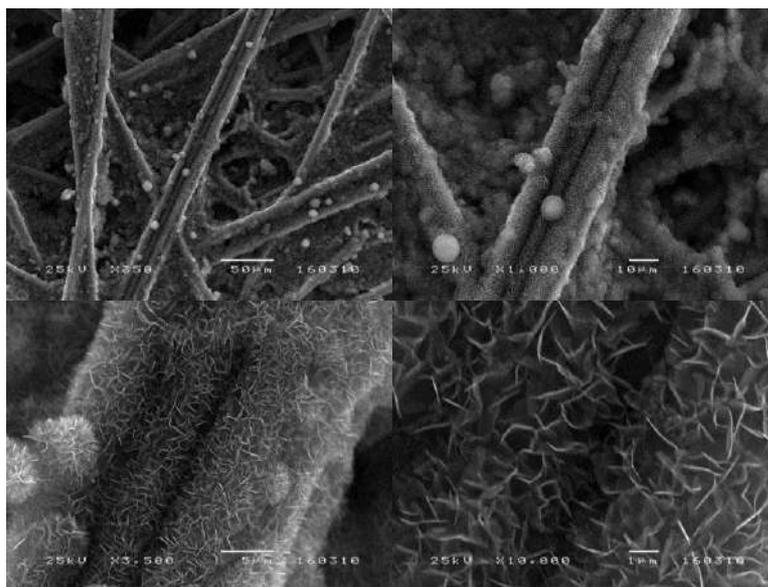


図 2-2-15 PAN 系炭素繊維クロス 100×100 mm の SEM 写真

2年度は、昨年度の結果を踏まえ、不織布をロール状にして設置することにより、230 mm × 130 mmサイズでの作成を行った。図 2-2-16 には処理前の炭素繊維の外観を、図 2-2-17 には得られたサンプルの外観を示した。

中型機処理前



図 2-2-16 中型機処理用炭素繊維クロス 230×130 mmの外観写真

中型機処理後

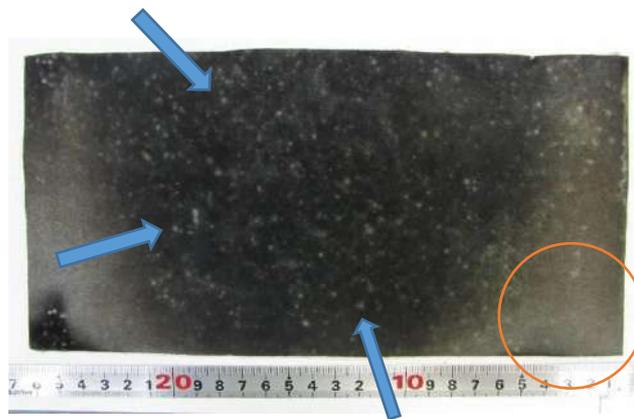


図 2-2-17 中型機処理後炭素繊維クロス 230×130 mmの外観写真

図 2-2-17 に示したように黒い部分と白い斑点の部分（矢印で示した）、グレーの部分（丸印で示した）が認められた。各部分についての SEM 観察結果を図 2-2-18 に拡大して示した。

黒い部分

白い斑点の部分

グレーの部分

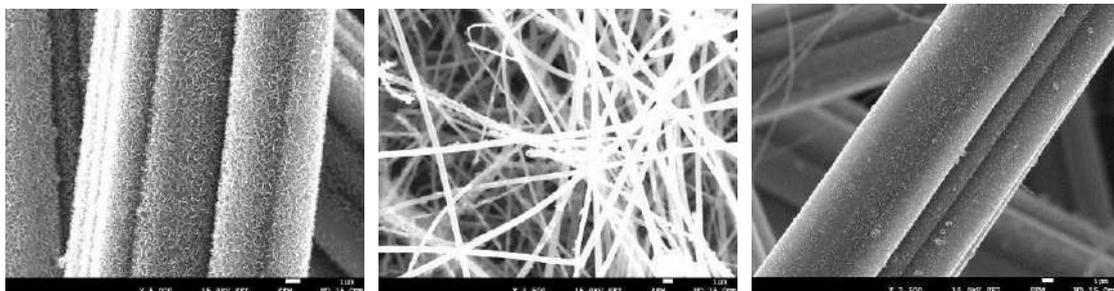


図 2-2-18 3つの外観上の違う部位の SEM 写真

黒い部分は、グラフェンが成長していることが確認できた。また、白い斑点の部分については、細い繊維状のものがみられた。このような場所による成長の違いについての原因を検討した。

検討の結果、これらは炭素源と炭素繊維の組み合わせによる競争反応の結果であると推察された。そのために、部分的に炭素源に近いところでは特に炭素ガスの供給が足りなくなったりもしくは過剰の水素の供給があり、グラフェンの成長が阻害されたグレーの部分ができる。また白い部分は、炭素源からの原料が過剰に供給されたため、蔦状のグラフェンが成長したと推定された。

この仮説にもとづいて、試験機内部の炭素源量および炭素源量/カーボンクロス比の最適化を行った結果、図 2-2-19、図 2-2-20 に示したように、外観上も綺麗なグラフェン被覆炭素繊維クロスを作製することができた。SEM 画像からも、蔦状のグラフェンも少なくなっており、炭素系ガス量の最適化が図られ、問題を解決し、大型化することができた。



図 2-2-19 中型機検証試験、外観写真

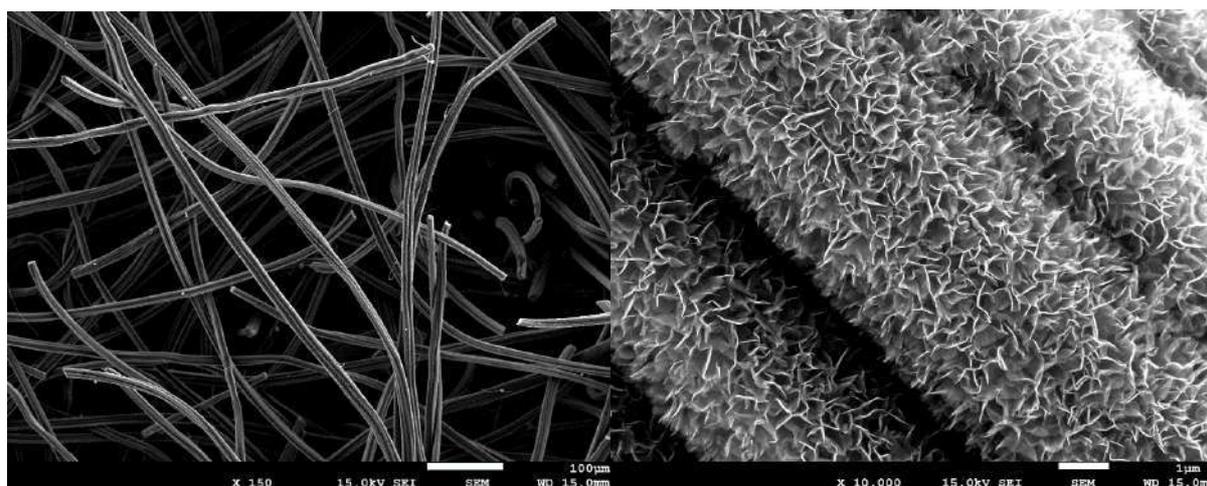


図 2-2-20 中型機検証試験、SEM 写真

また、800 mm角については、HIP 装置の形状等を勘案して、炭素繊維/グラフェン基材をロール状にすることにより、対応する条件を見出した。

### 2-3 ハイブリッド MEA の試作（株式会社インキュベーション・アライアンス、兵庫県立工業技術センター）

現在、固体高分子型燃料電池には、ケッチェンブラックに Pt 粒子を担持させた触媒インクが主として使用されている。この触媒インクは GDL（ガス拡散層）に塗布し MEA を形成している。本検討においては、このガス拡散層と触媒とに分離した構造を一体化し、ハイブリッド MEA として、炭素繊維/グラフェン基材への活用を検討した。

ここで、課題になるポイントとしては、炭素繊維/グラフェン基材に触媒となる Pt 粒子を担持させる方法である。通常、ケッチェンブラックへの Pt 粒子の担持は炭素結晶子間にされていると推定されている。それに対し、グラフェンおよび炭素繊維/グラフェン基材への担持に関しては、担持のポイントがグラフェン上と違うこと、それに伴い担持の方法が違ってしまふことが推定できる。したがって、炭素繊維/グラフェン基材への Pt 粒子の担持方法に関しては、ケッチェンブラックへの担持方法と違う方法をとる必要がある。また、炭素繊維/グラフェン基材の比表面積を  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  とした場合に、 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  担持に必要な厚さ  $0.4 \text{ nm}$ 、 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$  担持では  $1.9 \text{ nm}$  の厚さでの担持が必要となる。したがって、Pt を粒子状とした場合、 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$  では、 $2 \text{ nm}$  の粒子が炭素繊維/グラフェン基材表面に均一に担持されていることが理想の状態といえる。

グラフェンに Pt を担持させる方法を検討し、5つを選択した。それらの検討方法について概要をまとめた。

#### 1) 溶液法（浸漬法）

塩化白金酸溶液に、炭素繊維/グラフェン基材を含浸させ加熱乾燥することにより、グラフェン表面に塩化白金もしくは塩化白金酸水和物を析出させることにより担持させる方法である。この方法では、塩化白金を経由するために、焼成還元が必要である。

#### 2) スパッタ法

スパッタ法は、定法であるスパッタリングの方法を応用して、炭素繊維/グラフェン基材に Pt を担持する方法である。

#### 3) 電解析出法

電解析出法は、炭素繊維/グラフェン基材と Pt 電極との間に電圧を印加することにより、炭素繊維/グラフェン基材の表面に Pt 粒子を担持させる方法である。

#### 4) 無電解メッキ法

塩化白金酸等を用いて、溶液中に含まれる還元剤が電極上で酸化される際に遊離する電子によって、溶液中の金属イオンが金属皮膜として析出する自己触媒的なめっき法を用いて担持する方法である。

#### 5) ナノ粒子担持法

炭素繊維/グラフェン基材上に高分子を添着するなどし、担持ポイントを作製したのちに、Pt ナノ粒子を担持する方法である。

これらの各方法を用いて、Pt 担持を検討した。

### 2-3-1 溶液法（浸漬法）

溶液法として、ヘキサクロロ白金（IV）酸を含む溶液中に複合基材を浸漬した後、大気中で自然乾燥あるいは電気炉中で加熱乾燥させてから水素還元下で白金塩化物を白金ナノ粒子に還元させる方法を行った。結果として、図 2-3-1 と図 2-3-2 のように白金を担持することができた。黒い球形の物体について SEM-EDX 解析を行ったところ、図 2-3-3 のように Pt を検出することができた。このように SEM-EDX から、塩化白金酸の Pt への還元反応は確認できた。しかし、理論値  $0.7 \text{ mg/cm}^2$  の担持を行ったサンプルでの出力は非常に小さく、Pt 触媒としての効果を充分示していなかった。これについては、溶液法では、ナノスケールの粒子も生成しているが、ミクロンオーダーの粒子も混在していた。したがって、目標の Pt 担持量  $1.0 \text{ mg/cm}^2$  以下は達成したが、Pt サイズのバラツキが大きいことにより、目標の出力は得られない結果となったと推定された。

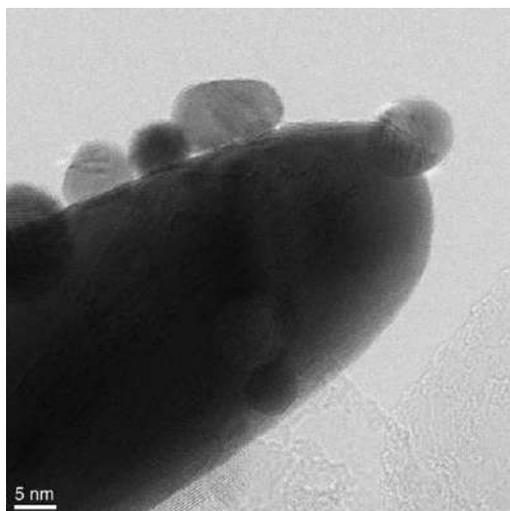


図 2-3-1 浸漬法により白金ナノ粒子が担持されたグラフェン被覆炭素繊維の TEM 画像 1

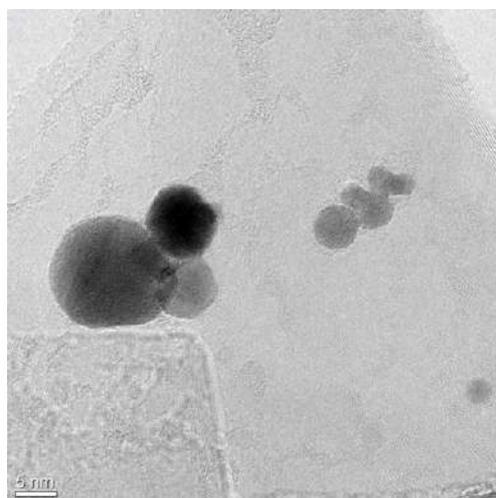


図 2-3-2 浸漬法により白金ナノ粒子が担持されたグラフェン被覆炭素繊維の TEM 画像 2

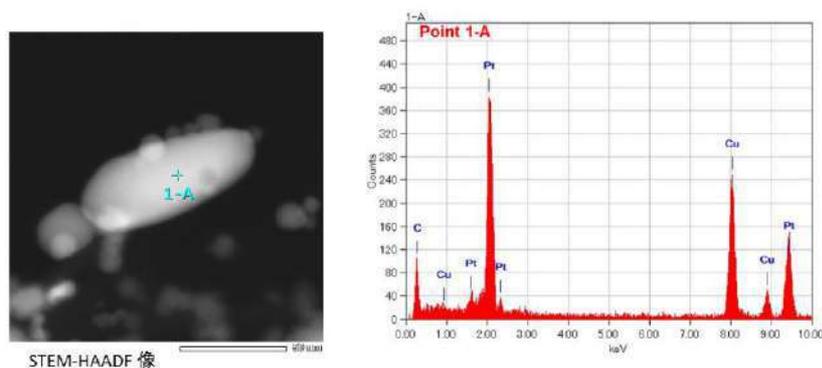


図 2-3-3 浸漬法により白金ナノ粒子が担持された炭素繊維/グラフェン基材の TEM 画像および同領域内の粒子の TEM-EDX による元素分析結果 (図 2-3-1 の領域)

### 2-3-2 スパッタ法 (兵庫県立工業技術センター)

スパッタリング装置を用いて炭素繊維/グラフェン基材へ Pt ナノ粒子を担持させるための成膜条件および作製した Pt 担持炭素繊維/グラフェン電極材料の電池特性について検討した。

炭素繊維 (PAN 系) /グラフェン上に Pt スパッタ成膜を行い、成膜温度や時間、スパッタ出力を検討することで、数 nm から 10 数 nm の微細な粒子状でかつ均一に Pt 粒子を形成させることに成功した。

図 2-3-4 に炭素繊維 (PAN 系) /グラフェン上に Pt スパッタを行った後の FE-SEM 写真を示した。図中左上の数値は均一な膜が形成された場合の厚さである。上記 C-V 測定結果から、Pt 担持の状態は粒子状ではなく面状に厚く形成している方が ECSA (電気化学的表面積) 値は大きくなるが、膜厚 2.5nm で Pt 担持量は 0.006mg で、担持量あたりに換算すると、それぞれ、 $191000\text{cm}^2$ 、 $486000\text{cm}^2$ 、 $600000\text{cm}^2$  となり、グラフェンを用いることやナノ粒子担持によりよい効果が期待されることがわかった。

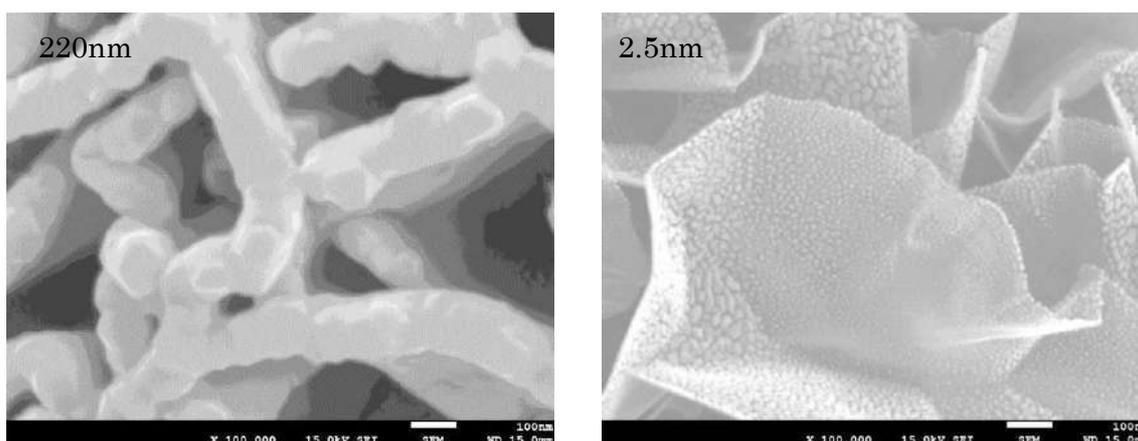


図 2-3-4 炭素繊維(PAN 系) /グラフェン上に Pt スパッタ後の FE-SEM 写真

理想的には数 nm の Pt 粒子が均一にグラフェン表面に担持していることが求められる。そこで Pt 粒子を高密度に担持させる手法について考える必要がある。しかしながら、平均膜厚として 40nm 以上の成膜を行うと、面状に成長することが確認されている。

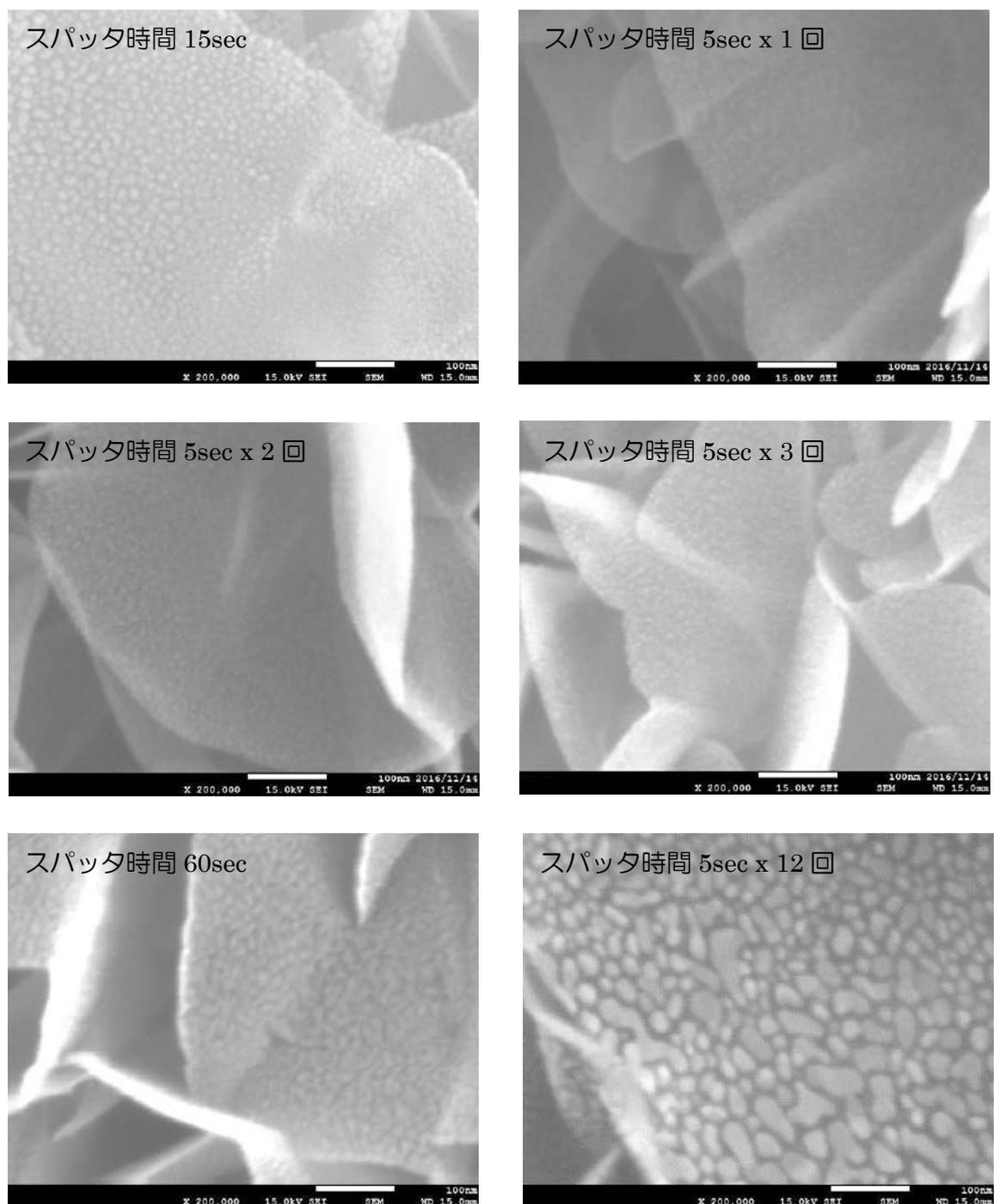


図 2-3-5 スパッタ回数と Pt 担持形成状態

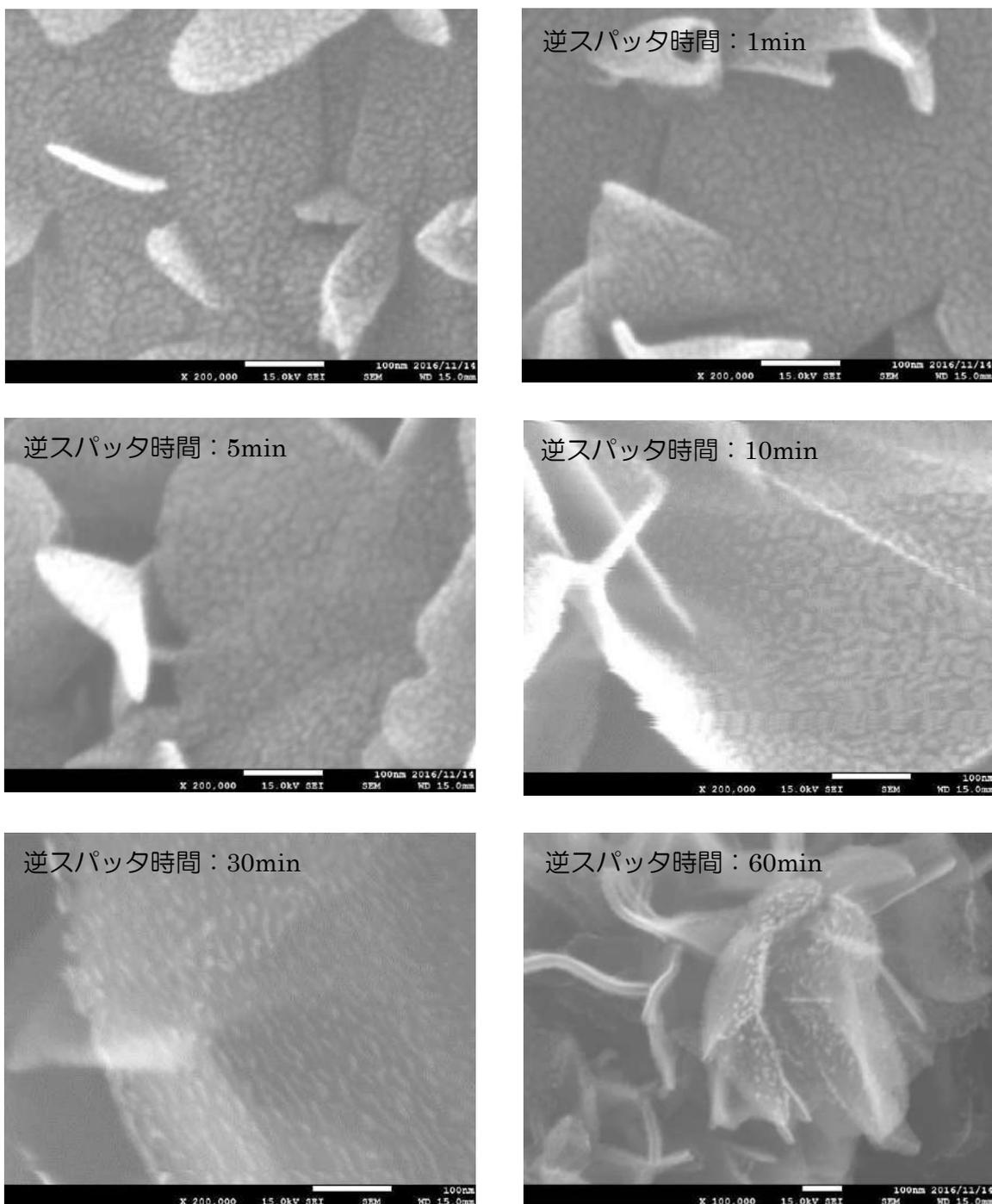


図 2-3-6 逆スパッタ時間と Pt 担持の状態変化

すなわち連続成膜では Pt 粒子同士が核を形成して面状に成長することになる。そこでパルス的なスパッタを行う、すなわち短時間の成膜を数回行うことで、担持量は同じであるが粒子が高密度に担持することが予想される。図 2-3-5 にスパッタ回数を変化させた時の Pt 担持状態の変化について示した。スパッタ回数を増加させると、粒子の成長が抑制され、高密度に形成していくことがわかった。スパッタ時間が 60sec では面状に成長していく。しかし、スパッタ時間は同じ 60sec でも不連続のスパッタを行うことでアイランド状に成長していくことがわかった。この手法を用いることでより少ない Pt 量で比表面積を多く稼げる可能性が考えられる。

次に、Pt を面状に成長させて、逆スパッタによって崩して粒子状に加工する手法について検討した。図 2-3-6 に逆スパッタ時間を変えて Pt 担持の状態変化について示した。逆スパッタ時のスパッタ出力は 100W である。逆スパッタ時間が 5 分までではほとんど変化しないが、30 分処理を行うと Pt 担持の状態が変化していることがわかった。粒子状ではないが面状とは異なっていた。さらに 60 分の処理では、グラフェンもダメージを受けて変形していることがわかった。

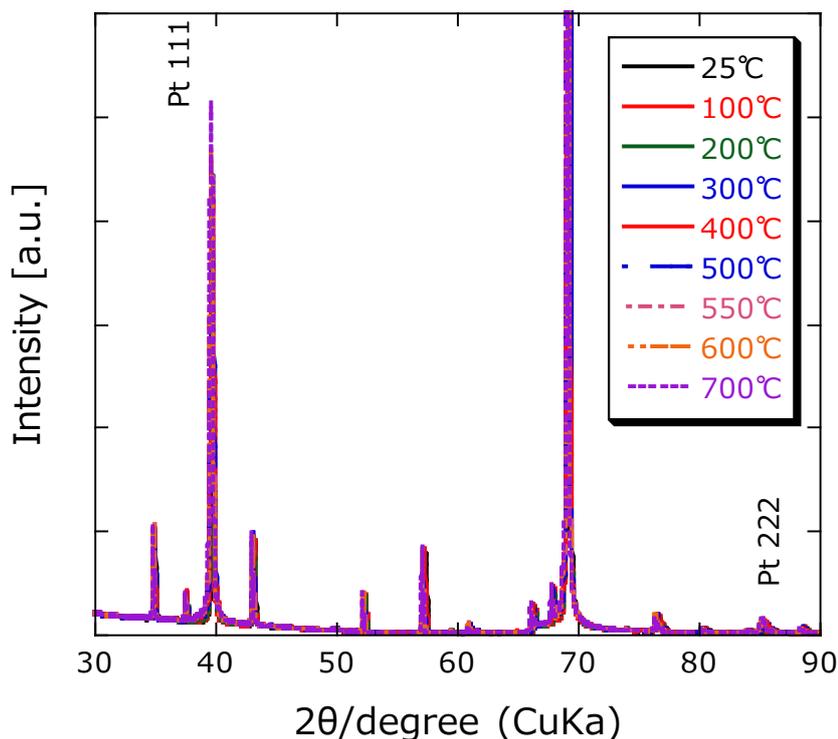


図 2-3-7 Si 基板上に成膜した Pt(130nm) の熱処理温度と結晶構造

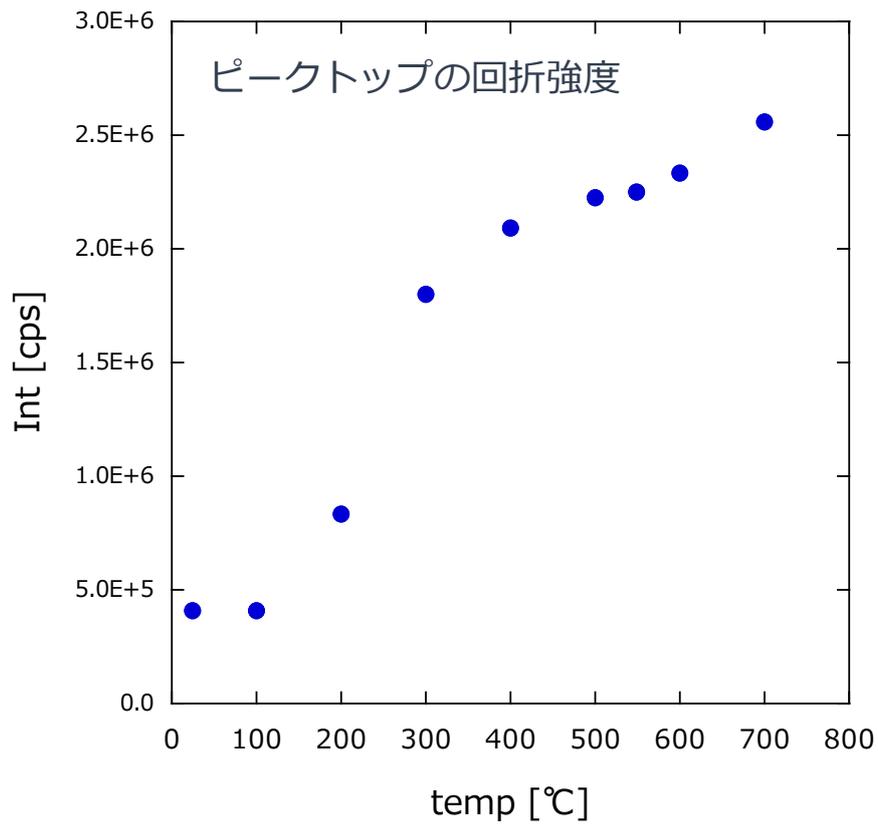
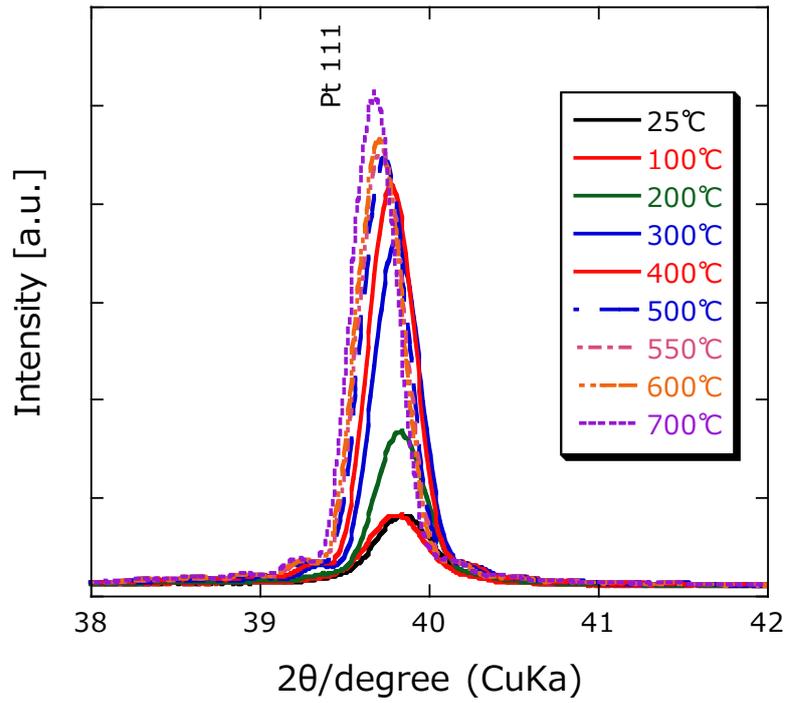


図 2-3-8 Si 基板の上に成膜した Pt(130nm) の熱処理温度と結晶構造  
 (上: Pt(111) の拡大、下: ピークトップの回折強度)

図 2-3-7、図 2-3-8 に Si 基板上に成膜した Pt(130nm)の熱処理温度と結晶構造を示した。熱処理温度が高くなると Pt(111)の X 線回折強度も大きくなっていくことがわかる。熱処理温度が 300°Cを越えると急激に結晶化が進むことがわかった。図 2-3-6 でアイランド状に成長させる場合のアイランドの直径の成長を抑制させるために、成膜時は基板温度を 550°Cに加熱しながら成膜を行っているが、どの程度の温度で結晶化させれば良いかの指針となることが考えられる。

これらの作製した Pt 担持炭素繊維／グラフェン電極の電気特性について評価を行った。

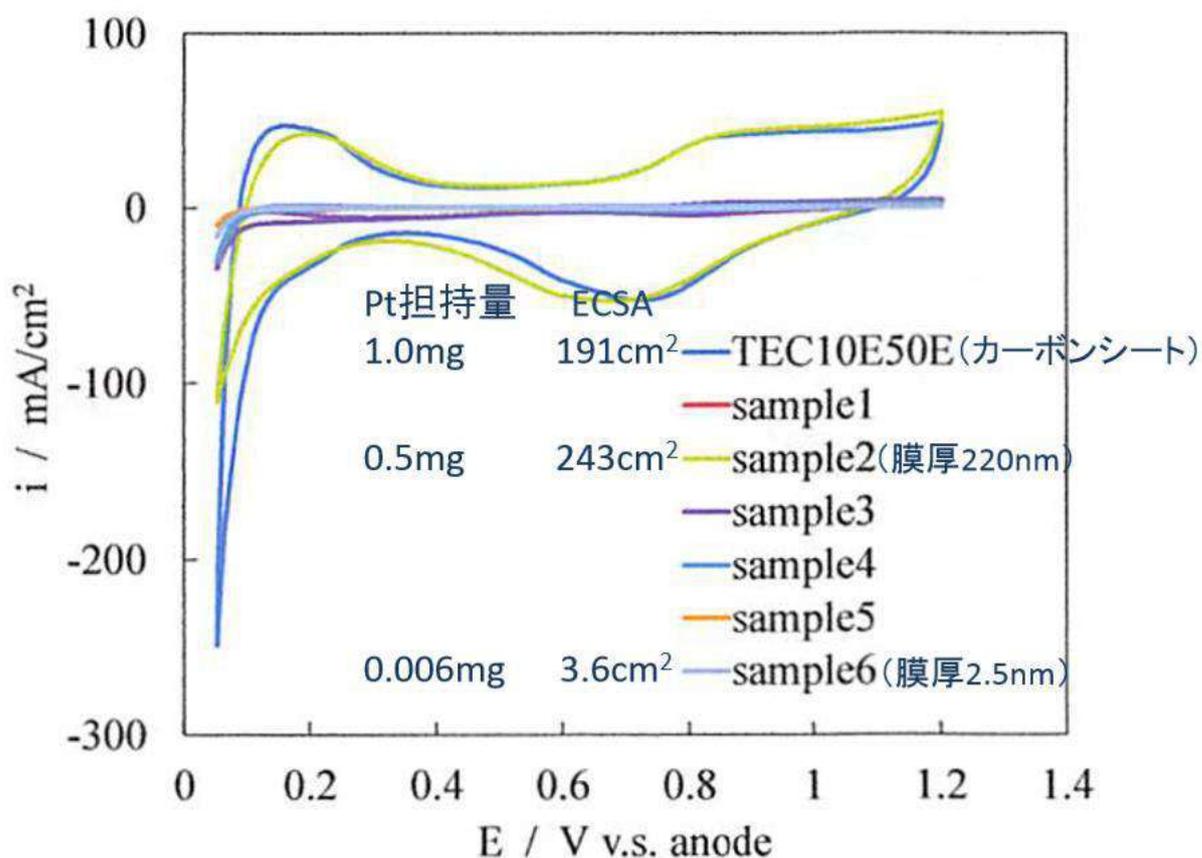


図 2-3-9 作製した Pt 担持炭素繊維／グラフェン電極のI-V 測定結果

図 2-3-9に Pt 担持炭素繊維／グラフェン電極材料の C-V 測定結果を示した。比較としてカーボンシートへ Pt 粒子を担持させた試料 (TEC10E50E) についても測定を行った。カーボンシート (TEC10E50E) と sample2 (膜厚 220nm) が同様のプロファイルを描いた。担持量はそれぞれ 1mg と 0.5mg でグラフェンを使用した場合の方が Pt を有効に利用していることがわかる。一方で sample6 (膜厚 2.5nm、0.006mg) では非常に小さくほとんど電流は流れていないことがわかる。これら C-V 測定結果から、ECSA (電気化学的に有効な触媒金属の表面積) を算出することができ、カーボンシートで 191cm<sup>2</sup>、

sample2 で  $243\text{cm}^2$ 、 sample6 で  $3.6\text{cm}^2$ であった。このように C-V 測定から白金の有効性を確認したところ、現行品と同等の性能を有する白金担持炭素繊維/グラフェン基材を得ることができた。

### 2-3-3 電解析出法

電解析出法の実験の方法としては、原理を図 2-3-10 に示した。作用極に Pt 電極をもちい対極に炭素繊維/グラフェン基材 (GFC) をもちいて、両極間に電圧を印加することにより GFC 表面に Pt 粒子を担持することを検討した。

【印加】 ポテンショ/ガルバノスタット (Bio-Logic社)

【条件】 クロノポテンシメトリー (CP) :  $300\text{mA} \times 5\text{hr}$ ,  $10\text{hr}$ ,  $100\text{mA} \times 2.5\text{hr}$

GFC電極面積:  $6\text{cm}^2$  ( $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ )

電解液:  $1\text{N HNO}_3$ 水溶液

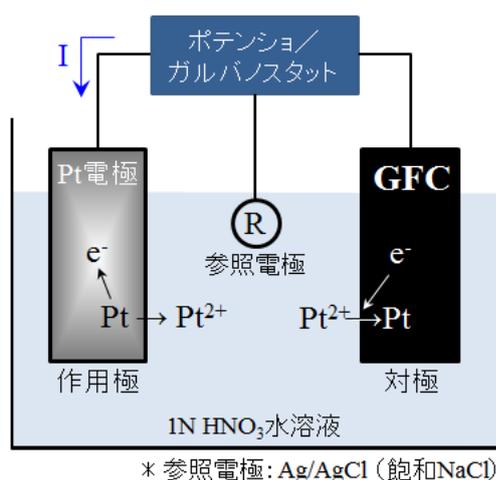


図 2-3-10 電解析出法による Pt 担持の基本的原理

電流値を  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  と  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$  と変化させて Pt の担持量を検討した。図 2-3-11 にグラフェンに担持した Pt の SEM 写真を示した。その結果、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$  と  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  では Pt を担持することができた。しかし Pt 粒子数は変化していなかった。 $100\text{mA}/\text{cm}^2$  では、Pt 粒子数が減少したが、いずれもサブミクロンオーダーの Pt 粒子の担持ができた。担持した粒子が Pt であるかを確認するために、EDX 分析を行った。その結果、Pt 粒子であることが確認できた (図 2-3-12)。Pt 担持量を直接測定するためにサンプルを王水で灰化させ、その溶液を ICP 発光分析することにより定量した。その結果、Pt 担持量は ICP 発光分析の結果、 $0.003\text{mg}/\text{cm}^2$  と非常に低い結果であった。

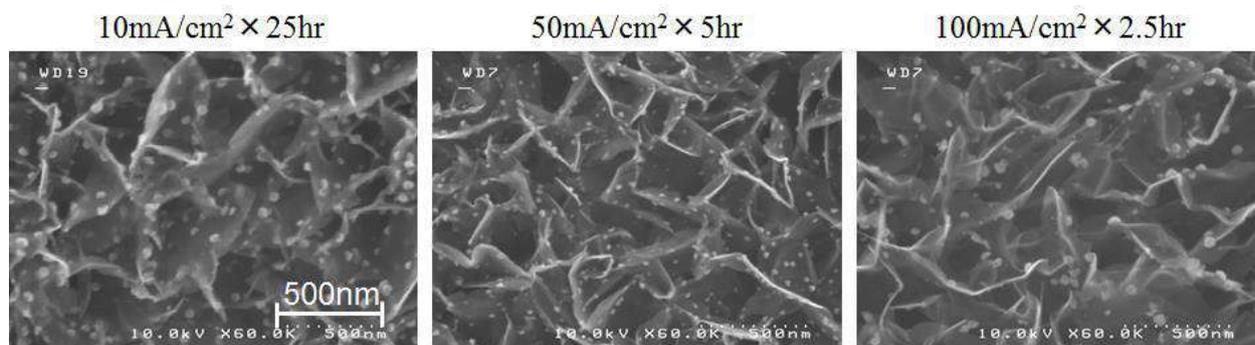


図 2-3-11 電解析出法による Pt 担持の SEM 画像

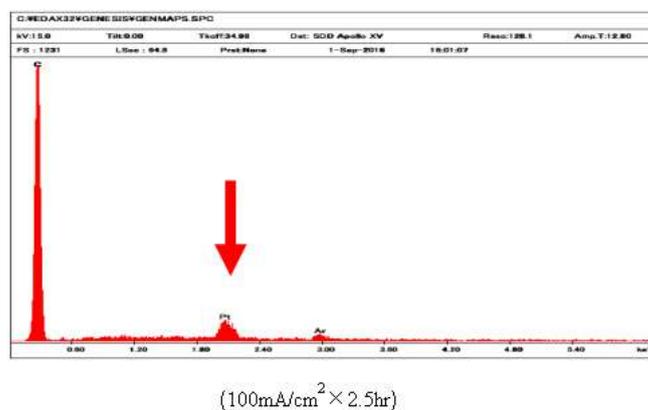


図 2-3-12 電解析出法による Pt 担持の EDX 分析

そこで、電解析出時の温度条件を変更し、Pt 粒子の析出サイト数が増やすことを試みた。結果、室温に対し、70°Cのほうが Pt 粒子の吸着サイトが増加していることがわかったが（図 2-3-13）、担持量としては、理論値 0.5 mg/cm<sup>2</sup>である 2nm に対して、少なすぎる結果となった。

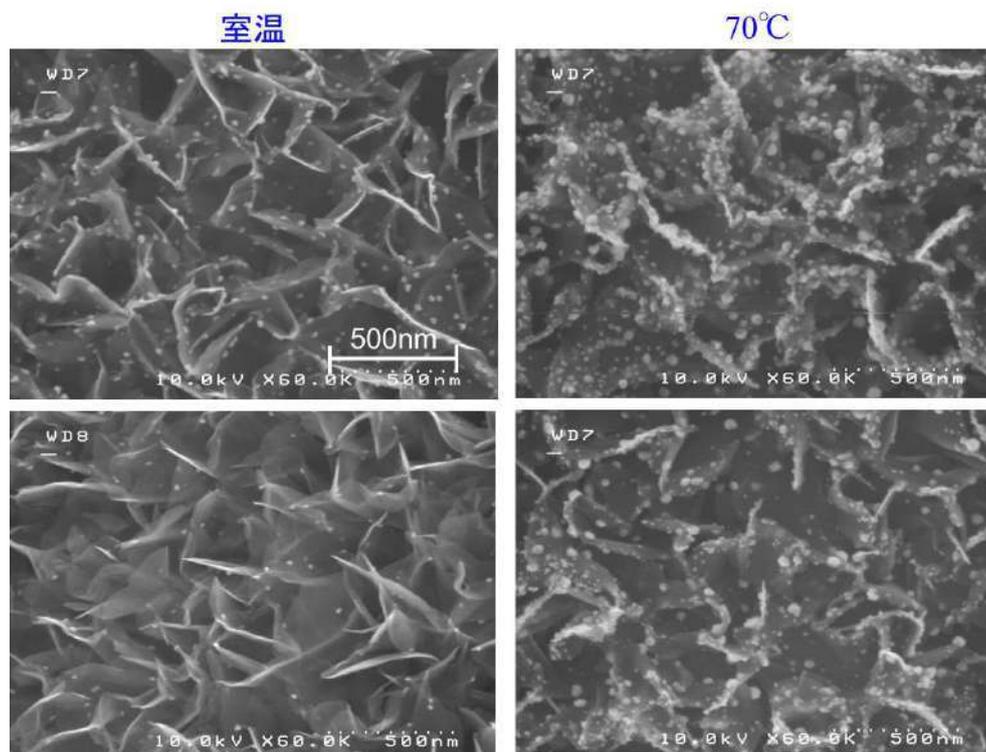


図 2-3-13 電解析出法による Pt 担持について温度条件変更した時の SEM 写真

そこで、吸着サイトを増やす方法として、炭素繊維/グラフェン基材（GFC）を部分的に酸処理し、酸処理グラフェンにする方法を検討した。図 2-3-14 に、酸処理の方法を示した。

### 酸化反応

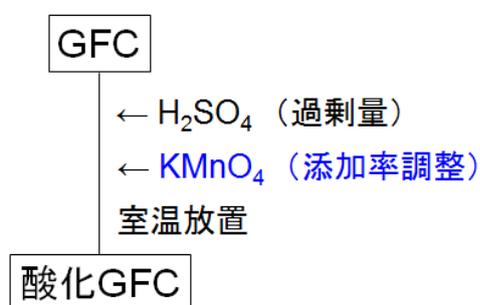
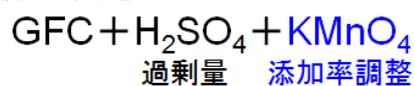


図 2-3-14 炭素繊維/グラフェン基材の酸処理方法

この酸処理によりできた酸化 GFC を用いて、電解析出法を検討したところ、図 2-3-15 のとおり析出サイトの増加が確認できたが、必要な担持量までには届かなかった。

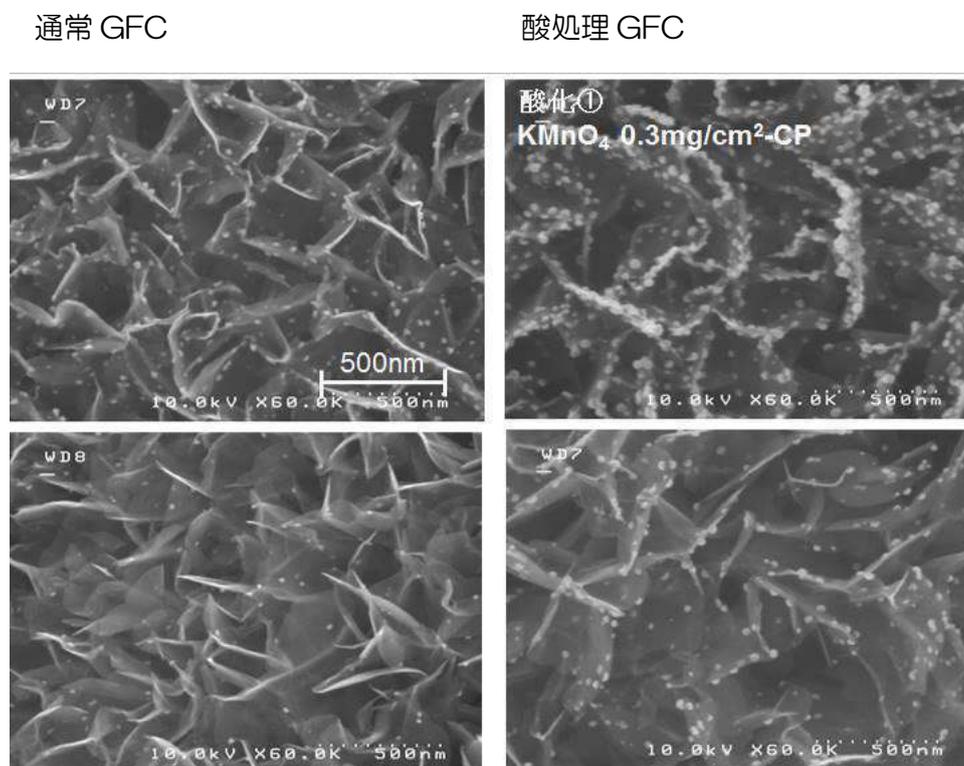


図 2-3-15 酸化炭素繊維/グラフェン基材をもちいた電解析出法の SEM 画像

#### 2-3-4 無電解メッキ法

無電解メッキによる白金の担持の検討を行った。図 2-3-16 に示した方法をベースとして検討を行った。

- ①混合  
 40mMクエン酸3Na            10ml  
 20mMH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O        5ml  
 イオン交換水                    50ml
- ②還流1hr×100°C
- ③浸漬1hr(シャーレ中)  
 水洗浄・IPA洗浄・乾燥
- ④80mM-アスコルビン酸        2ml  
 20mM-K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>                2ml  
 浸漬 1.5hr×50°C
- ⑤水洗浄・IPA洗浄・乾燥

図 2-3-16 無電解メッキ法による白金担持処方例

図 2-3-16 で示した塩化白金酸等の溶液を用いてメッキを行ったところ、炭素繊維/グラフェン基材全体が白くなった。サンプルの外観を図 2-3-17 に示した。



図 2-3-17 無電解メッキ法による白金担持外観

上記の無電解メッキ法による白金担持品の SEM 観察を行った。その結果を図 2-3-18 に示した。SEM 写真から明らかなように、白金メッキ層が大きくなり、グラフェン自体を覆い隠す状態の大過剰となっていた。この結果から、上記の量では炭素繊維/グラフェン基材の表面に対しメッキされていることがわかった。

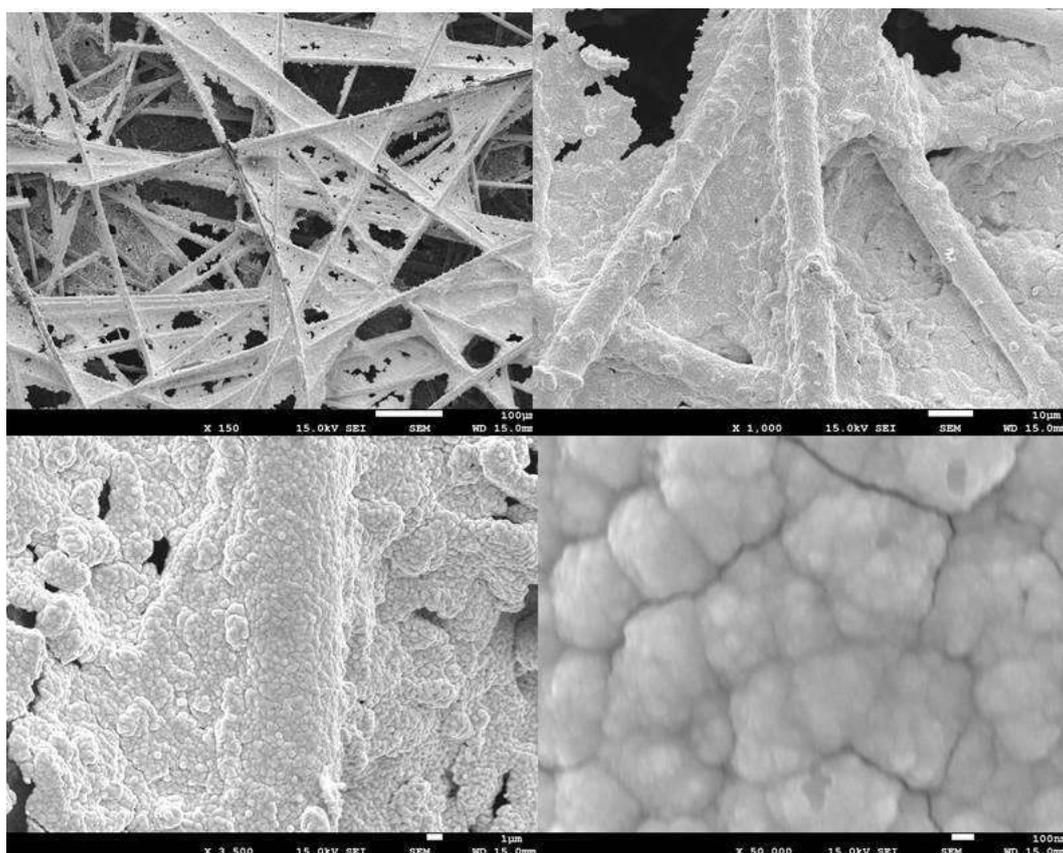
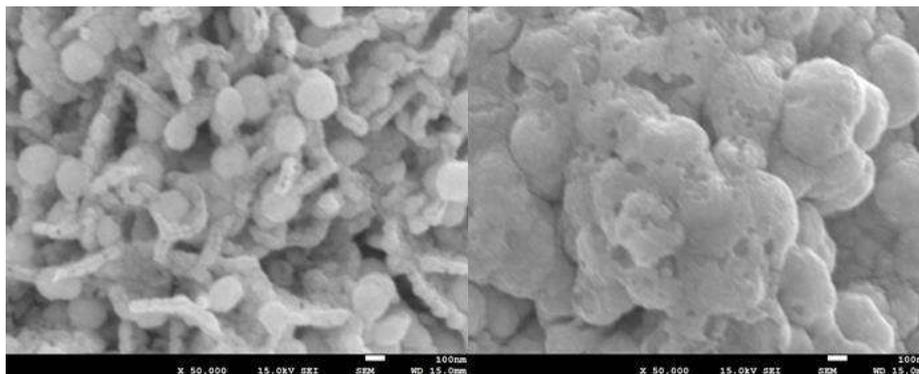


図 2-3-18 無電解メッキ法による過剰量の白金担持のSEM画像

そのため、塩化白金酸等の濃度を下げることによって、白金担持量のコントロールを行った。塩化白金酸等の濃度をコントロールしたことにより、処理前後の重量変化から求めた計算値から担持量を推定した。中濃度では  $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、低濃度では  $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ）について作成することができた。白金担持量をコントロールしたサンプルの結果を図 2-3-19 に示した。その結果、一面に白金が担持した状態から、グラフェン表面に担持された状態を得ることができた。これらの写真からわかるように、中濃度においても炭素繊維/グラフェン基材のグラフェンの部分に粒子または層状に担持されていることが確認できた。また、その担持は粒子径もしくは層として  $100\text{nm}$  以下であるとわかった。

中濃度



低濃度

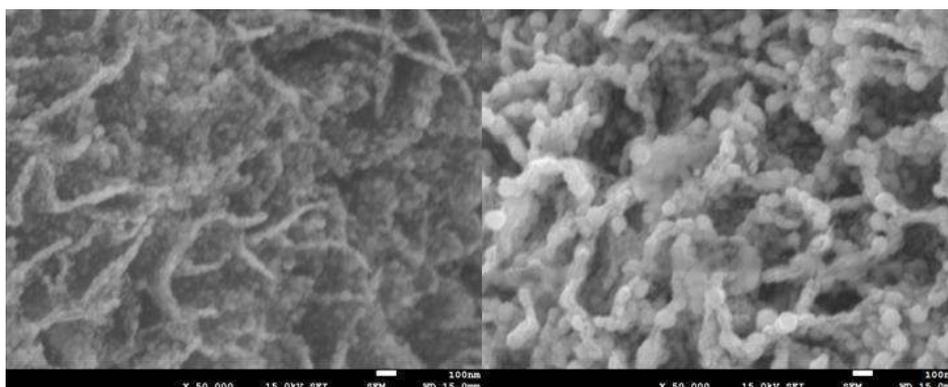


図 2-3-19 無電解メッキ法の条件変更により白金担持量をコントロールした場合の SEM 画像

スパッタ法とは違い、無電解メッキは溶液中で同時多発的に粒子の形成が進行すると思われる。これを確認するために、炭素繊維の奥の部分について SEM 観察を行い、白金の担持状態を確認した。その結果を図 2-3-20 に示した。繊維上でない奥まったところについては粒子径の細かい白金が担持されていることがわかった。

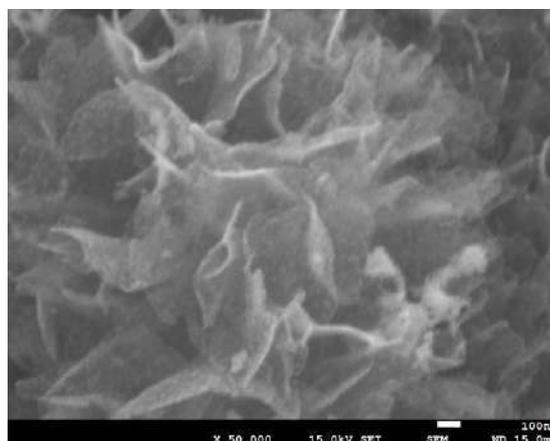


図 2-3-20 無電解メッキ法による白金担持の SEM 画像（奥側）

図 2-3-19 の中濃度のサンプルを用いて、電気化学表面積 (ECSA) の評価を行ったところ、図 2-3-21 に示すような CV 曲線を得ることができた。電解析出法と比較しても非常に大きな C-V 曲線となった。したがって、触媒として有効な白金担持が多くなされている有効な方法として考えられる。表面積を算出すると 2313  $\mu\text{W}$  であることがわかり、これは溶液法・スタッパ法に比較して 10 倍の ECSA であった。

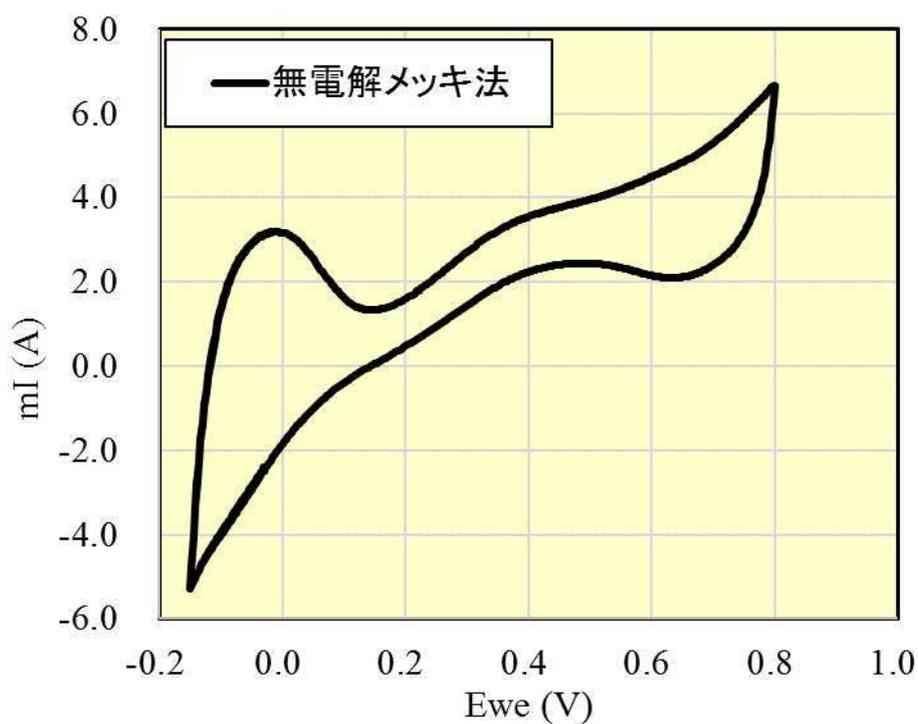


図 2-3-21 中濃度の溶液で担持したサンプルの CV 曲線

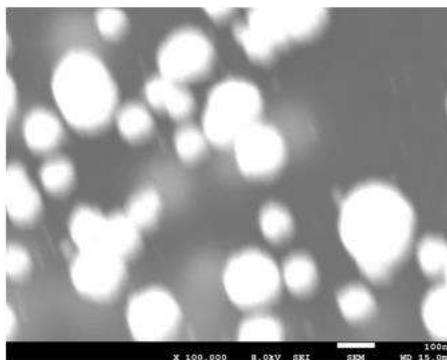
つづいて、遊離グラフェンについても白金担持処理をおこない、処方についての改良をした。改良点として、NaOH 添加による pH の変更などにより、下図 2-3-22 のように、CV 測定によるピーク面積 (mV) が大きくなり、粒子径については、図 2-3-23 で示すように、Pt 粒子径が小さくなった。これは図 2-3-24 でわかるように、約数 10~数 100nm であったものが、数 10nm 以下とすることができた。

## H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>をNaOHで中和と水系ECA(比率)

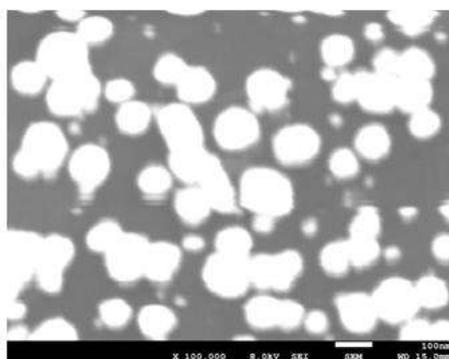
| Lot.                                 | 0605-1 | 0710-1 | 0710-3 | 0710-5 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 水溶液 | 1.0ml  |        |        |        |
| H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 水溶液 |        | 1.0ml  | 1.0ml  | 1.0ml  |
| NaOH水溶液                              |        |        | 1.0ml  | 2.0ml  |
| ピーク面積(mIV)                           | 315    | 293    | 263    | 384    |

図 2-3-22 NaOH 添加系によるpH 変更とその効果

Lot.0710-1 NaOHaq. なし



Lot.0710-3 NaOHaq. 1mL



Lot.0710-5 NaOHaq. 2mL

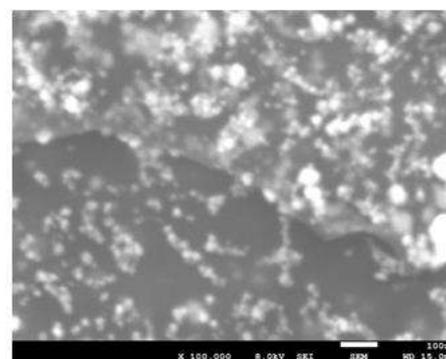


図 2-3-23 NaOH 添加系によるPt 粒子の状態変化

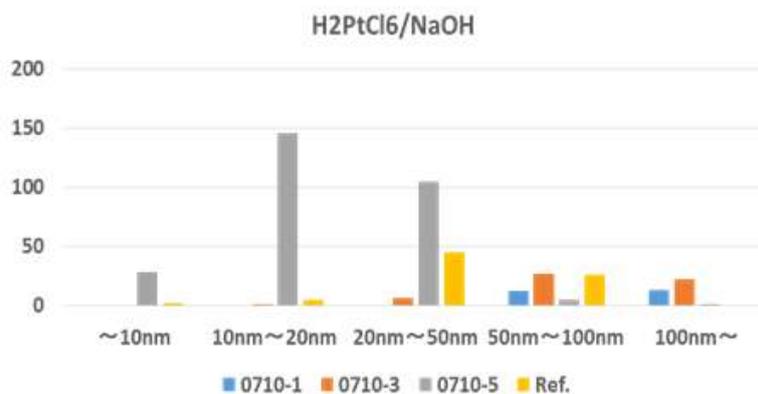


図 2-3-24 NaOH 添加系による Pt 粒子径の分布の変化

また、上記の処方を用いて、図 2-3-25 のようにグラフェンフラワーの白金担持処理品を得た。遊離グラフェンおよびグラフェンフラワーについては、大分大学でも白金担持を行い、発電評価を行った。

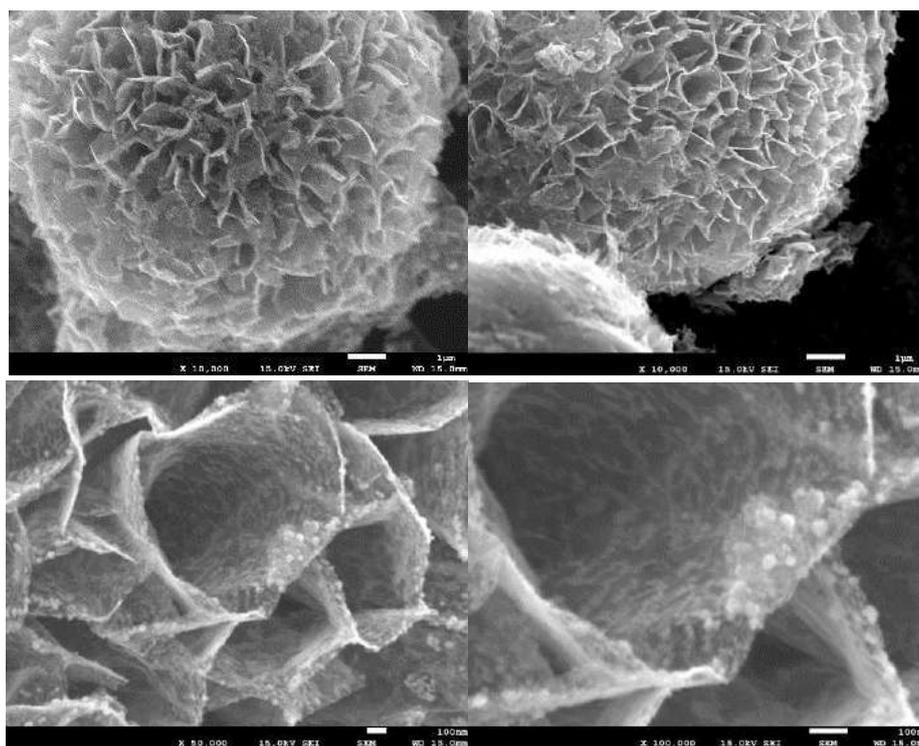


図 2-3-25 グラフェンフラワーへの Pt 担持処理

## 2-3-5 ナノ粒子担持法

ナノ粒子担持法は、ナノ粒子を合成するもしくは市販されているナノ粒子（例えば、PtPVP コロイド水溶液 田中貴金属製）を炭素繊維/グラフェン基材上に担持する方法である。予備試験として、炭素繊維/グラフェン基材 60 mm×50 mm に対して、白金含有量が 0.5 mg/cm<sup>2</sup> となるように PtPVP コロイド水溶液を採取し、水/2-プロパノール溶液で 1 g に希釈した液を、溶液法（浸漬法）と同様に 50 °C 保持したのちに 100 °C で乾燥を行った後に、つづいて焼成を行い、サンプルを得た。そのサンプルについて SEM 観察を行った。その結果を図 2-3-26 に示した。

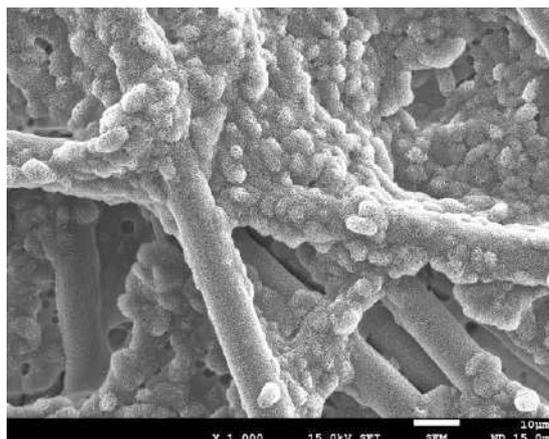


図 2-3-26 PtPVP コロイド水溶液によるナノ粒子担持法による白金担持の SEM 画像

SEM 写真からは炭素繊維に白金が担持されていることが認められた。その白金担持量を検討するために、CV により評価した。その結果を図 2-3-27 に示した。CV 測定では水素吸脱着のピークが他の担持方法に比べ非常に小さかった。

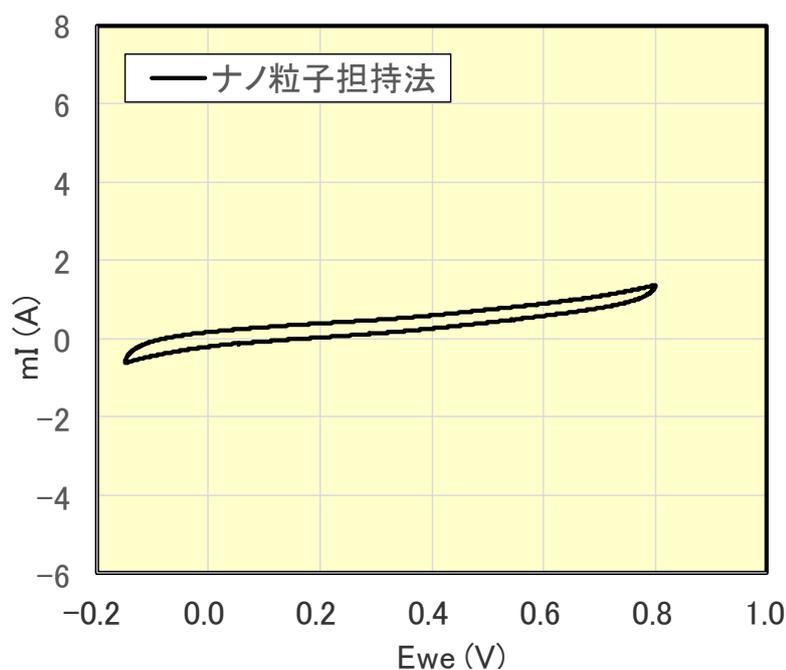


図 2-3-27 ナノ粒子担持法による白金担持の C-V 曲線

これは市販の白金コロイド粒子は、ポリビニルピロリドンで分散・安定化されており、平均粒子径が 50nm 程度の凝集体となっている。この凝集した粒子を解きほぐし、グラフェンとの結合させるためには、グラフェン上に、強力な吸着ポイントを作製する必要があり、そのためにグラフェン上に PDDA 処理やアクリル酸高分子などを添着させる工程を行ったが、この点が有効に働かなかったと思われた。

これまでの検討で、種々の方法を用いて白金担持をおこなってきたが、担持量については計算値や仕込み量からの推定値などであり、正確な測定を行われなかった。しかし、実測的に担持した白金量を求めることは重要である。そこで、無電解メッキ法による白金担持品について ICP 発光分光分析法による定量を行った。サンプルを磁性の坩堝中に投入し、王水と加熱することにより、炭素と白金を溶解させた。その溶液を用いて定量を行った。その結果、表 2-3-1 に示した。下記のように白金担持量が ICP 発光分析によって計測できた。

表 2-3-1 重量変化からの白金の推定値と ICP 発光分析により実測した白金担持量

|     | 重量変化からの白金量 (mg/cm <sup>2</sup> ) | ICP での白金量 (mg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|
| 中濃度 | 2.5                              | 2.1                             |
| 低濃度 | 0.55                             | 0.18                            |

この結果から、換算式を求めたところ

$$y = 0.9846x - 0.3615$$

となり、重量変化から白金担持量の推定が可能となった。

これまでの検討において、白金担持量については、溶液法やスパッタ法を用いて、目標値としての 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 以下にすることも可能であるとわかった。しかしながら、本来的には白金の触媒として有効な担持量を計測する必要があるが、実際の白金触媒有効量の計測のためには、燃料電池セルを組む必要があり、簡単にはスクリーニングが行えなかった。そのために、簡易的に白金触媒有効量の評価が行えるサイクリックボルタメトリー計測を応用して、簡易の ECA(電気化学的表面積)測定により評価できるかについて検討した。

ECA の計測方法としては、白金担持した炭素繊維/グラフェン基材をもちいて電極を作製する。その後、図 2-3-28 に示した条件にて、測定を行った。

【測定機器】

ポテンショ/ガルバノスタット(Bio-Logic社)

【条件】

サイクリックボルタメトリー(CV): -0.15V~0.80V(5cycle)

作用極: GFC(電極サイズ3mm×10mm),

対極: Pt,

参照電極: Ag/AgCl(飽和NaCl)

電解液: 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

図 2-3-28 ECSA(電気化学的表面積)の簡易測定法の条件

この条件にて、白金標準電極の水素イオン吸脱着ピークを確認した。その後、無電解メッキ法による白金担持処理品について、高濃度、中濃度および低濃度の試作品について測定を行った。結果を図 2-3-29 に示した。

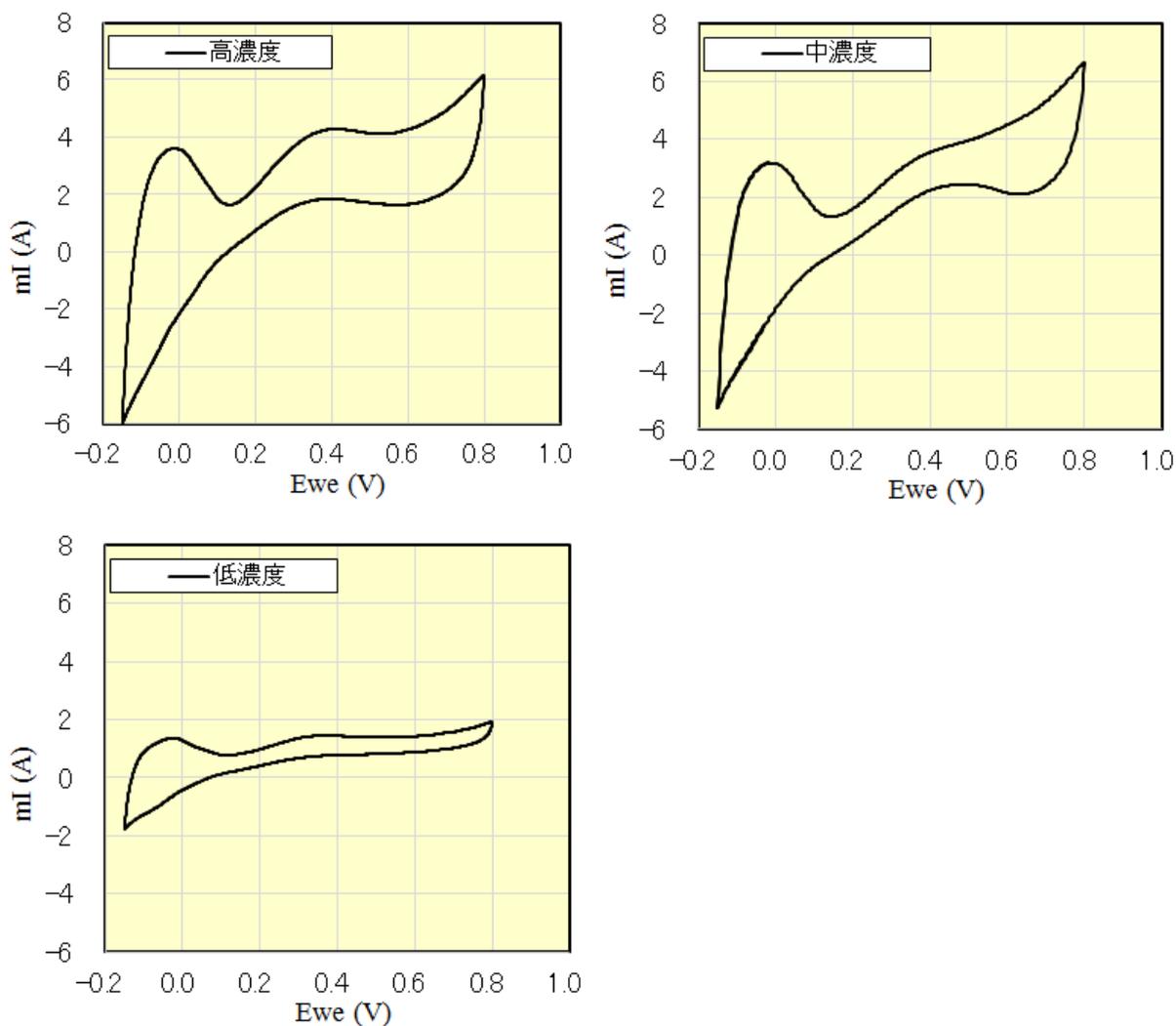


図 2-3-29 無電解メッキ法による白金担持の ECA(電気化学的表面积)簡易測定法による結果

上記の結果から、無電解メッキ法による白金担持については、中濃度と高濃度では ECA 評価では同程度であり、低濃度に比較して大きいものとなっていることがわかった。これにより、簡易評価によるスクリーニングが可能になった。そこで、これまでの担持方法について簡易評価を行った。

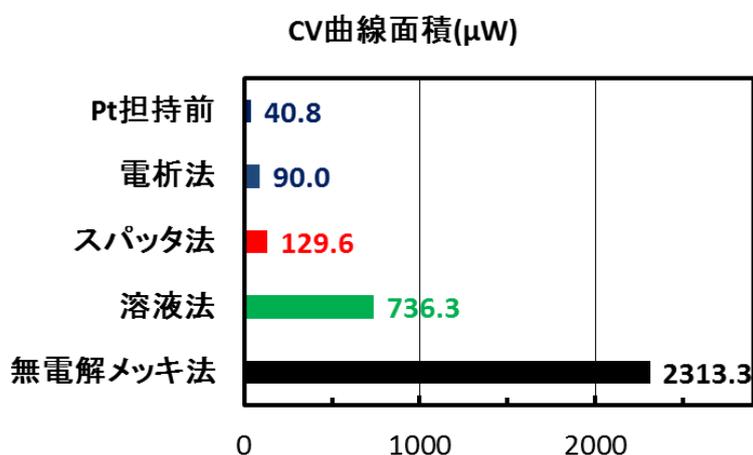
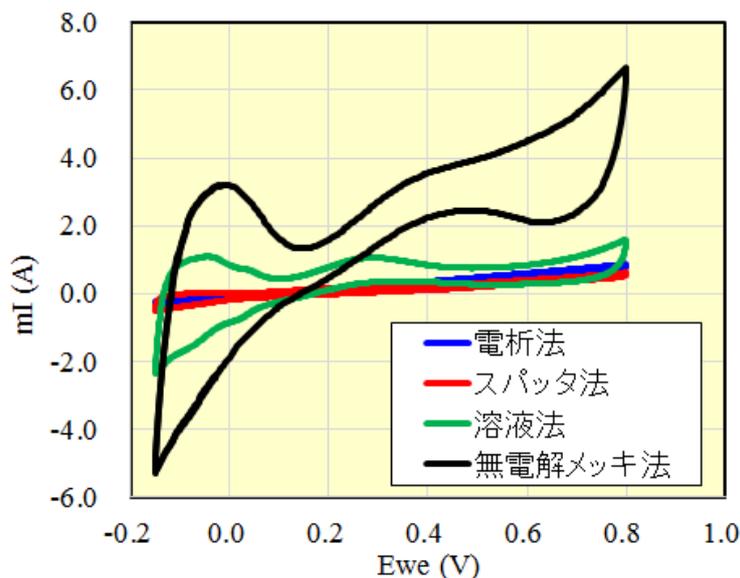


図 2-3-30 各種白金担持法の ECA(電気化学的表面積)簡易測定法による結果

図 2-3-30には ECSA の測定結果を示した。無電解メッキ法による白金担持が最も大きい ECSA を示し、それはスパッタ法と比較して、20 倍の違いがあることがわかった。このように、炭素繊維/グラフェン基材に対しての Pt の担持方法としては無電解メッキ法が優れていることがわかった。

#### 2-4 炭素繊維/グラフェン基材、GDL、MEA の特性評価 (兵庫県立工業技術センター)

2-1 から 2-2 においては、炭素繊維/グラフェン基材の開発から FE-SEM 観察などを行った。また、2-3 の Pt 担持処理については、FE-SEM-EDX により Pt 粒子の同定と観察を行った。CV 測定により水系 ECA を測定できるようになった。2-6 のホウ素系化合物を用いたグラフェンアロイの作製では、ESCA (図 2-4-1、図 2-4-2)、XPS などを用いて、炭素繊維上に極微量に生成したグラフェンフラワーに似た生成物の同定を行った。

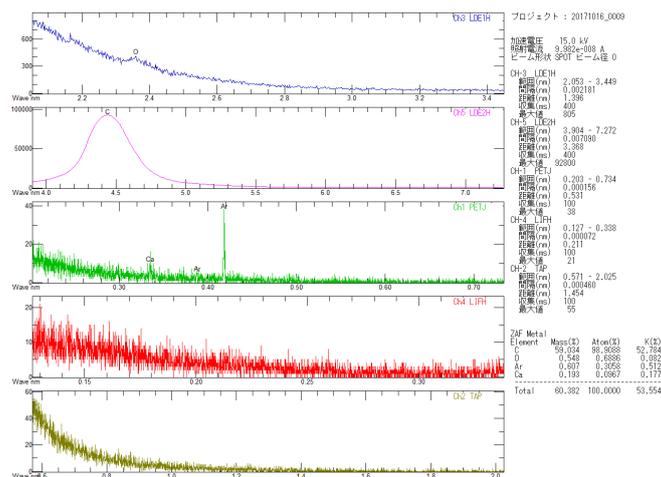


図 2-4-1 ESCA 測定によるホウ素などの同定（処理前）

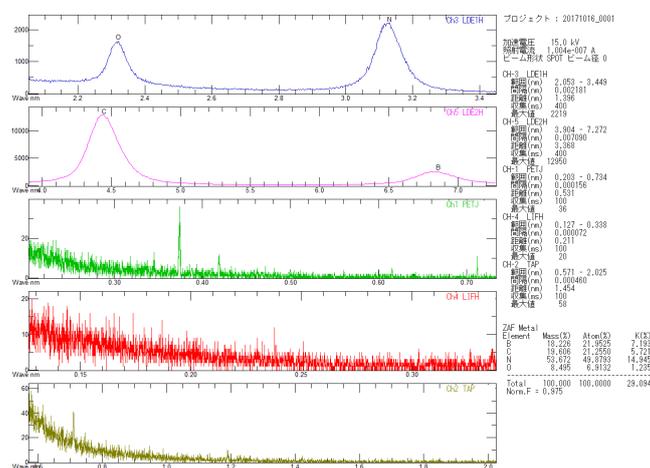


図 2-4-2 ESCA 測定によるホウ素などの同定（処理後）

## 2-5 固体電解質燃料電池の試作と特性評価

固体高分子型燃料電池 (PEFC) の電極には、白金担持カーボンが使用されているが白金の利用効率は低く、カーボンの酸化が起こるため触媒担体の耐久性は乏しい。そこで耐久性を向上させるための試料の一つとしてグラフェンが期待されている。グラフェンは炭素六角網面の 1 層と考えられ、導電性や結晶性が高く、また、耐久性にも優れている。これまで炭素繊維上にグラフェンを成長させた炭素繊維/グラフェン基材 (graphene cloth 以下 GC) にスパッタリングにより白金を担持したものは、同様の方法で白金を担持したカーボンペーパーよりも耐久性のあることを報告してきた。本研究では、様々な形状のグラフェンに、ホルムアルデヒド溶液中での還元法を用いることで PEFC 用電極を作製し、白金の利用効率と触媒担体の耐久性の向上を図った。

また、PEFC の電極の白金量を減らし、電極の耐久性を高めることは、PEFC の実用化を可能にするための重要な課題である。始動、停止、およびアイドリング中に起こる Pt 触媒

の劣化は、電池の劣化における主要な要因である。始動時には、カソード電位は約 1.5V まで上昇し、炭素担体を腐食する。PEFC に使用される白金担持炭素の炭素材は、結晶性が低いため、耐久性に乏しい。一方で、グラフェンは、高い結晶性を示すので、上記の問題を解決できると考えられる。この研究では、炭素繊維の表面に垂直に配向したグラフェンにより被覆されているグラフェン被覆カーボンペーパー（GC）を炭素担体として用いた。GC 上に Pt を担持して電極を作製し、耐久性試験を行った。

## 2-5-1 実験方法

### 2-5-1-1 白金を担持した遊離グラフェンとその耐久性

遊離グラフェンの粉末 0.3375 g を分散させた溶液に  $0.00467 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化白金酸水溶液  $0.075 \text{ dm}^3$  を加えてウォーターバスで  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  で加熱しながら 1 時間攪拌した。攪拌後の溶液に  $0.0725 \text{ mol dm}^{-3}$  ホルムアルデヒド水溶液  $0.030 \text{ dm}^3$  を電動ビュレットを用いて一定の速度で加えて 4 時間攪拌した。攪拌後に得られた生成物を吸引ろ過で洗浄し一晩乾燥させた。乾燥後に生成物をガラスチューブオーブンで  $\text{N}_2$  雰囲気下、 $120^\circ\text{C}$  で 6 時間加熱処理を行うことで白金を担持した遊離グラフェンを得た。白金を担持した遊離グラフェンの粉末 50 mg を 5 wt% Nafion 溶液  $4.46 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$ 、2-プロパノール  $8.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$ 、超純水  $2.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  の混合溶液中に分散させ、触媒インクとした。触媒インクを Ti 板上に  $1 \times 1 \text{ cm}$  になるように滴下し、乾燥させて電極を作製した。また比較試料として TEC10E50E(田中貴金属工業株式会社)を同様の方法で電極を作製した。起動停止耐久試験は作製した電極を作用極とし、電解液に  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸、参照電極に飽和 KCl 銀塩化銀参照電極、対極に炭素極を用いた三極セルにより行った。窒素バブリングしながら起動停止模擬サイクルを  $0.8 \sim 1.3 \text{ V}$  で 50000 サイクル行い、10000 サイクル程度の頻度で CV 測定を行った。CV の測定条件は電位範囲を  $-0.15 \text{ V} \sim 0.80 \text{ V}$ 、走査速度を  $50 \text{ mVs}^{-1}$  とした。白金の有効表面積 (ECSA) は得られた CV 曲線 3 サイクル目の  $-0.15 \text{ V} \sim 0.20 \text{ V}$  における電気二重層電流の値を差し引いた水素脱着の電気量から算出した。また、白金を担持した遊離グラフェンについて FE-SEM を用いてその形態を観察した。

### 2-5-1-2 燃料電池の試験として $80 \text{ }^\circ\text{C}$ での発電・耐久性試験

カーボンペーパー(CP)として SGL カーボン製 GDL-25AA を用いた。GC は、CP 上に垂直に規則正しくグラフェンが並んだカーボンペーパーであり、HIP 法を用いて作製された (図 2-5-1(a))。白金触媒は、マグネトロンスパッタ装置を用いて GC 上に白金スパッタした。電気化学的測定は、三極セルを用いて室温で行った。白金スパッタした GC を  $1 \times 1 \text{ cm}$  の正方形にカットし、作用電極として使用するためにチタンメッシュ上に圧着した。Pt 板および Ag|AgCl 電極をそれぞれカウンター電極および参照電極として使用し、 $50 \text{ mVs}^{-1}$  の走査速度で  $\text{N}_2$  飽和された  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  中でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。電気化学的表面积 (ECSA) は、水素吸着電気量より決定した。自動車の始動および停止をシミュレートする電位サイクルプロトコル(1)、 $0.8 \sim 1.3 \text{ V}$  (v.s. Ag|AgCl) のサイクルを、 $5 \times 10^4$  サイクルの間、2 秒ごとに 1 サイクルの割合で繰り返し、

## 【公開版】

定期的なサイクリックボルタモグラム (CV) から ECSA を決定した。比較として CP 上に白金をスパッタしたものについても同様に測定を行った。白金スパッタした GC をカソード電極として MEA を調製した。TEC10E50E (田中貴金属工業製) を水、2-プロパノールおよび 5 wt% ナフィオン溶液の混合物中に分散させ、この混合物を CP 上にキャストし、比較のためのカソード電極として MEA を調製した。燃料電池の試験としてアノードおよびカソードにそれぞれ飽和加湿の水素および窒素または酸素を供給し、80 °C で発電を行った。耐久性試験および ECSA 測定として三極セルと同じプロトコルを行った。

### 2-5-2 結果と考察

#### 2-5-2-1 白金を担持した遊離グラフェンとその耐久性

遊離グラフェンの SEM 画像を図 2-5-1 に示した。(a) は白金担持前の遊離グラフェン、(b) と (c) は白金担持した遊離グラフェンで、SEM 画像から平均 5.1 nm の白金粒子が担持されていることが確認された。図 2-5-2 に起動停止耐久性試験における ECSA の維持率とサイクル数の関係を示す。0 ~ 2000 サイクルでは電極表面がクリーニングされることで 2000 サイクル目まで ECSA は増加し、2000 サイクル目で電極の ECSA は、Pt/Graphene では 60.0 cm<sup>2</sup>、TEC10E50E では 97.9 cm<sup>2</sup> を示し最大となった。50000 サイクル後では Pt/Graphene の ECSA は 55.0 cm<sup>2</sup>、TEC10E50E では 56.8 cm<sup>2</sup> であり Pt/Graphene は ECSA の維持率が 90 % 以上の値を示しており、TEC10E50E よりも触媒担体の劣化が少なく高い耐久性を持つと考えられた。従って、Pt/Graphene 電極は PEFC 用電極として利用できることが示唆された。

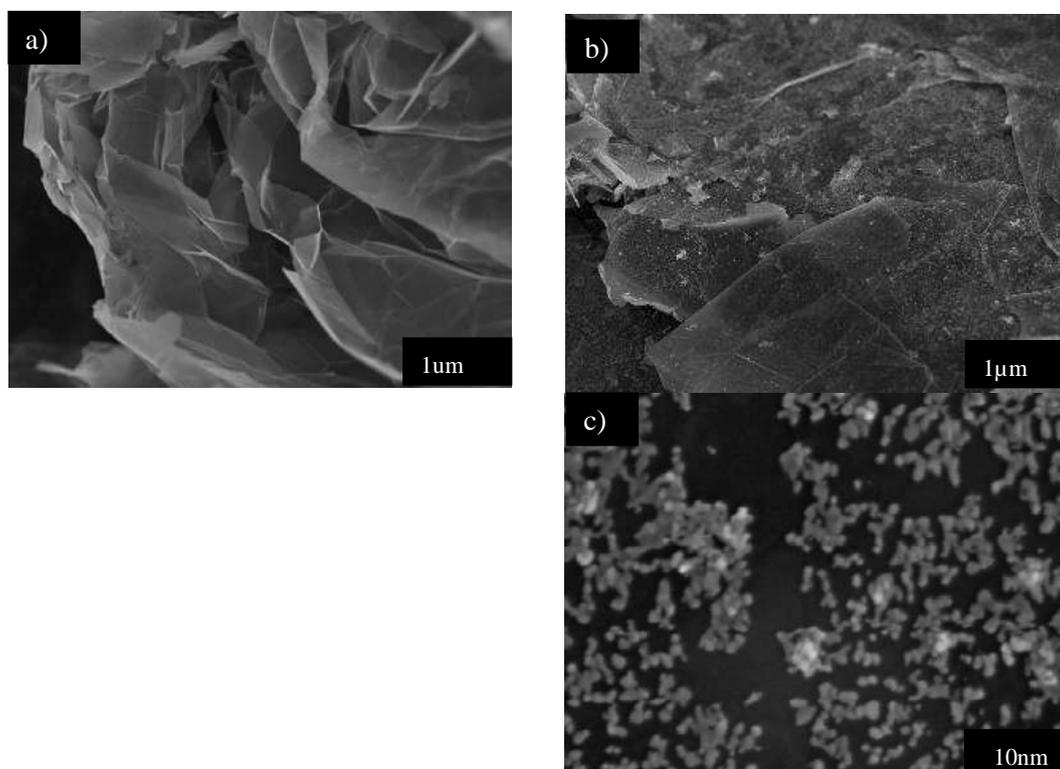


図 2-5-1 遊離グラフェンの構造 (a), 白金担持した遊離グラフェン (b) と (c)

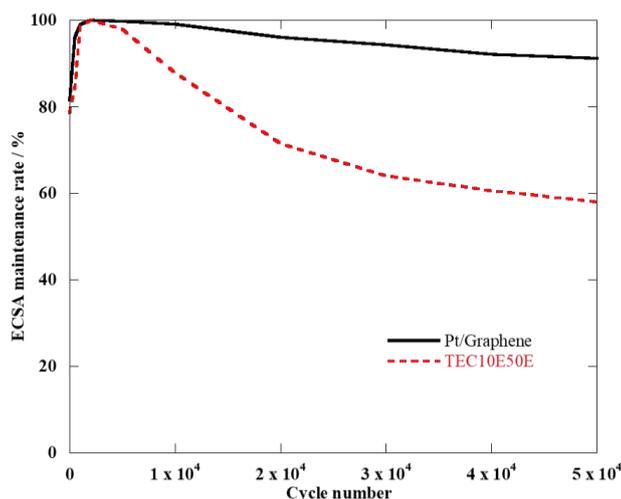


図 2-5-2 白金担持した遊離グラフェンと TEC10E50E の耐久試験における ECSA の変化

#### 2-5-2-2 燃料電池の試験として 80 °Cでの発電・耐久性試験

GC (グラフェン被覆カーボンペーパー) を図 2-5-3(a)に、白金をスパッタした GC の SEM 画像を図 2-5-3(b)に示した。白金スパッタ後も白金の薄膜に覆われているが、グラフェンが垂直に配列している形状が維持されていることが確認された。また、ECSA の値も白金をスパッタした CP と比較して高い値を示しており、GC が CP よりも大きな表面積を有していると推察された。白金スパッタした GC、CP の耐久性試験後の CV を図 2-5-4 にそれぞれ示した。CP の CV は、 $5 \times 10^4$  cycle 後に二重層容量が増大していることが認められ、ECSA 維持率も 60 %に低下した。一方で、GC の CV は、 $5 \times 10^4$  cycle 後もその矩形の変化が小さく、ECSA 維持率も 90 %を保っていた。また、耐久性試験後の電極は、CP の表面が剥離している一方、GC に表面の剥離は認められなかった。これらのことから、GC は、表面を数層のグラフェンに覆われることで、非常に高い酸化耐久性を有していると推察された。燃料電池セルでの耐久性試験において、ECSA 維持率が 50 %を下回ったサイクル数で比較すると、白金をスパッタした GC をカソードに用いた電極では、TEC10E50E をカソードに用いた電極と比較して 9 倍高い耐久性を示すことが認められた。

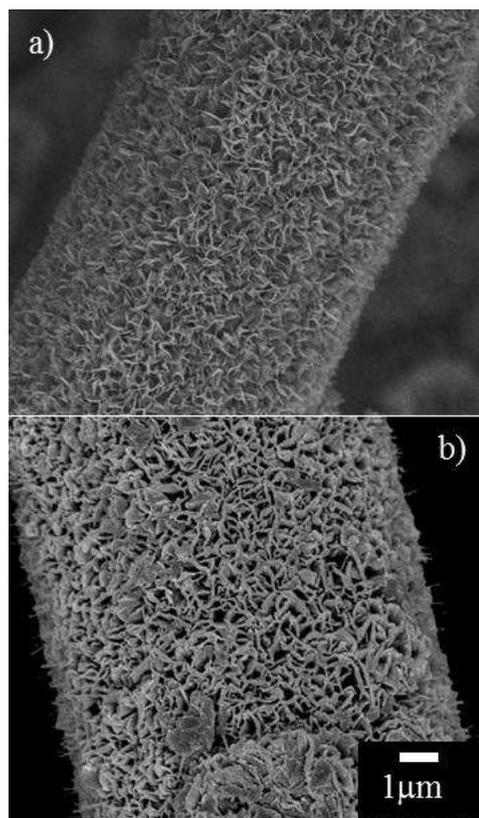


図 2-5-3 GC (a) と GC/Pt スパッタ後(b)の SEM 画像

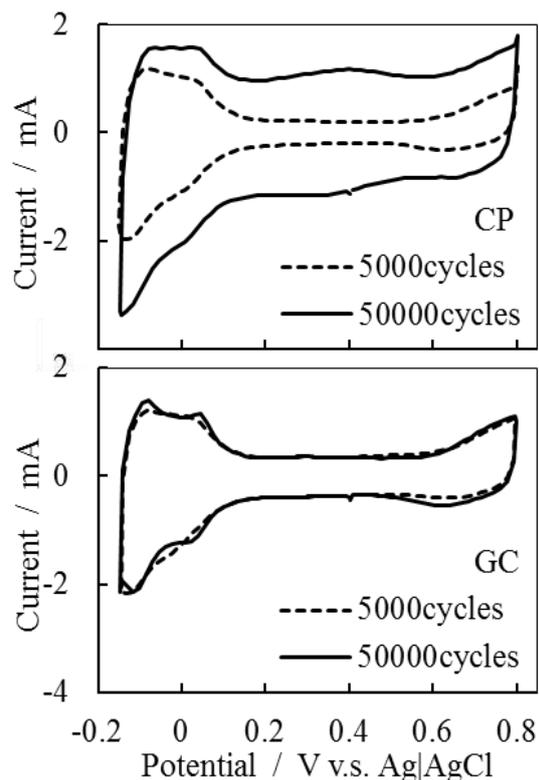


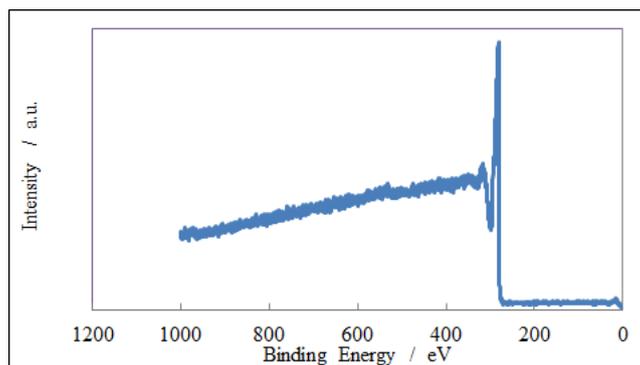
図 2-5-4 GC および CP へのスパッタ品の耐久試験前後の CV 曲線

## 2-6 グラフェンアロイの形成によるPt触媒の代替[国立大学法人大分大学, (株) インキュベーション・アライアンス]

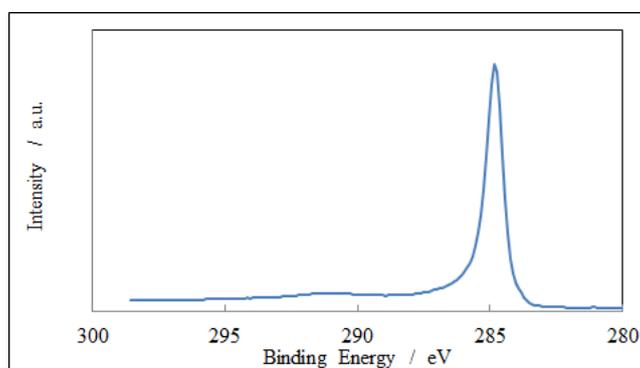
炭素繊維/グラフェン基材のグラフェンエッジに窒素をドーピングする方法としては、ドーピングに用いる窒素源として気体のものを使用することは、HIP 装置の機械的制約から窒素ガスしか使用できないため、窒素ガス中でのゲスト方式での試作検討を行った。その結果、窒素中での CVD 処理により炭素繊維クロスへのグラフェンの成長が確認できた。そこで不活性ガス融解法により窒素含有量の測定を行ったところ、1.6~1.8wt%になった。ここで、N の含有が確認できたので、XPS の測定を大分大学へ依頼した。

まず、基材となる炭素繊維の処理前の XPS 測定結果を図 2-6-1 に示した。つづいて処理後の XPS 測定結果を図 2-6-2 に示した。

(a) 全体図



(b) C 1s-Bond 部分の拡大



(c) N 1s-Bond 部分の拡大

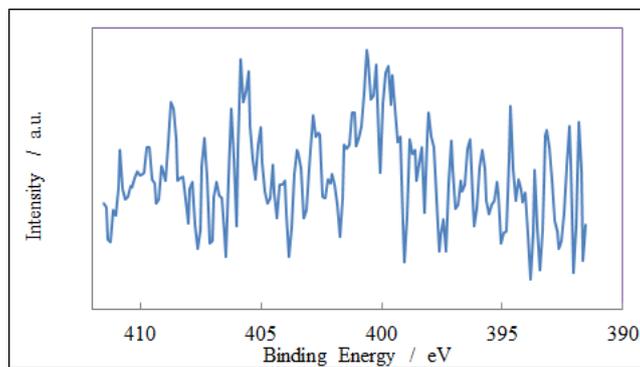
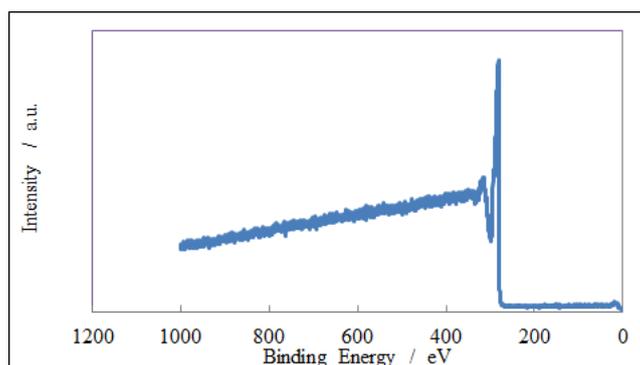
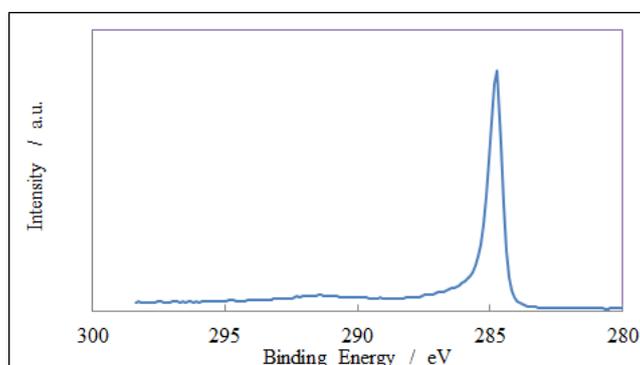


図 2-6-1 炭素繊維(基材)の処理前の XPS 測定結果

(a) 全体図



(b) C1s-Bond 部分の拡大



(c) N1s-Bond 部分の拡大

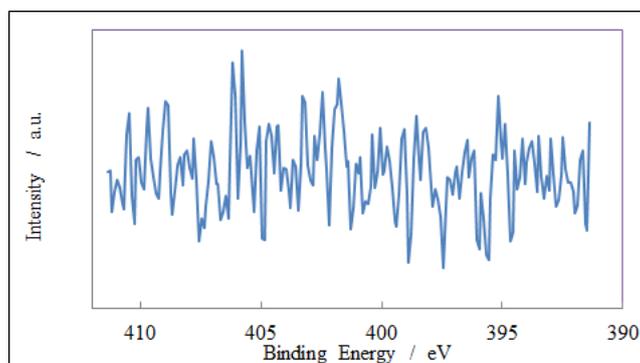
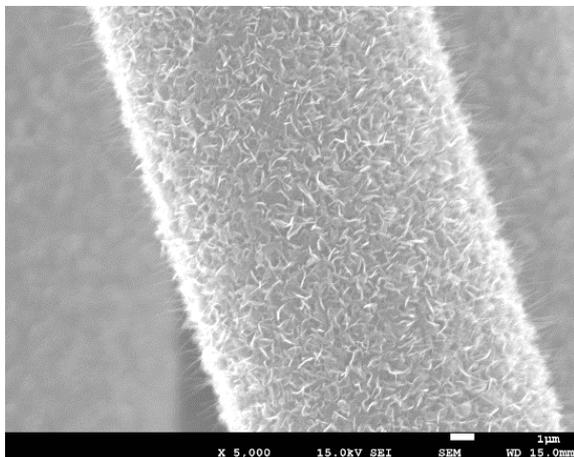


図 2-6-2 炭素繊維(基材)の処理後の XPS 測定結果

XPS 測定の結果、グラフェンへの窒素の導入はできていないことがわかった。次に Ar 中の試作では、SEM-EDX の観察結果から炭素繊維/グラフェン基材中に Ar が存在することが確認されている。しかし、Ar についてもグラフェンへのドーピングでないことが XPS から確認された。

そこで、様々に行われている異元素導入の方法を参考に、導電性があがるとされるホウ素の導入を検討した。ホウ素系化合物を用いた検討の結果、ホウ素はグラフェンの成長を阻害することが確認された（図 2-6-3）。

a) 通常の処理後



b) ホウ素系化合物を添加した系での処理後

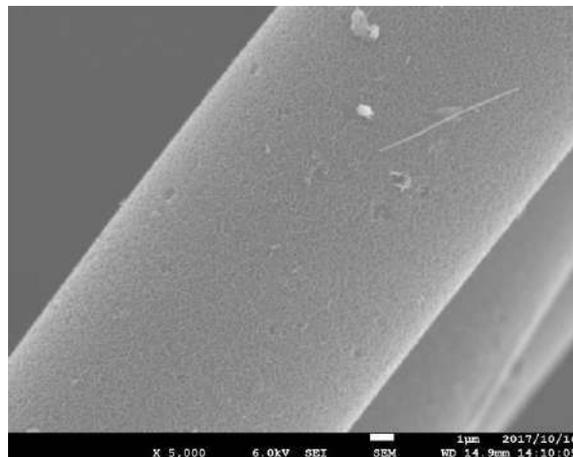


図 2-6-3 通常とホウ素系化合物を添加した系での処理後のグラフェン成長の SEM 画像

また、グラフェンフラワーでないが、炭素繊維から垂直に成長した副生成物の成長を確認した（図 2-6-4）。

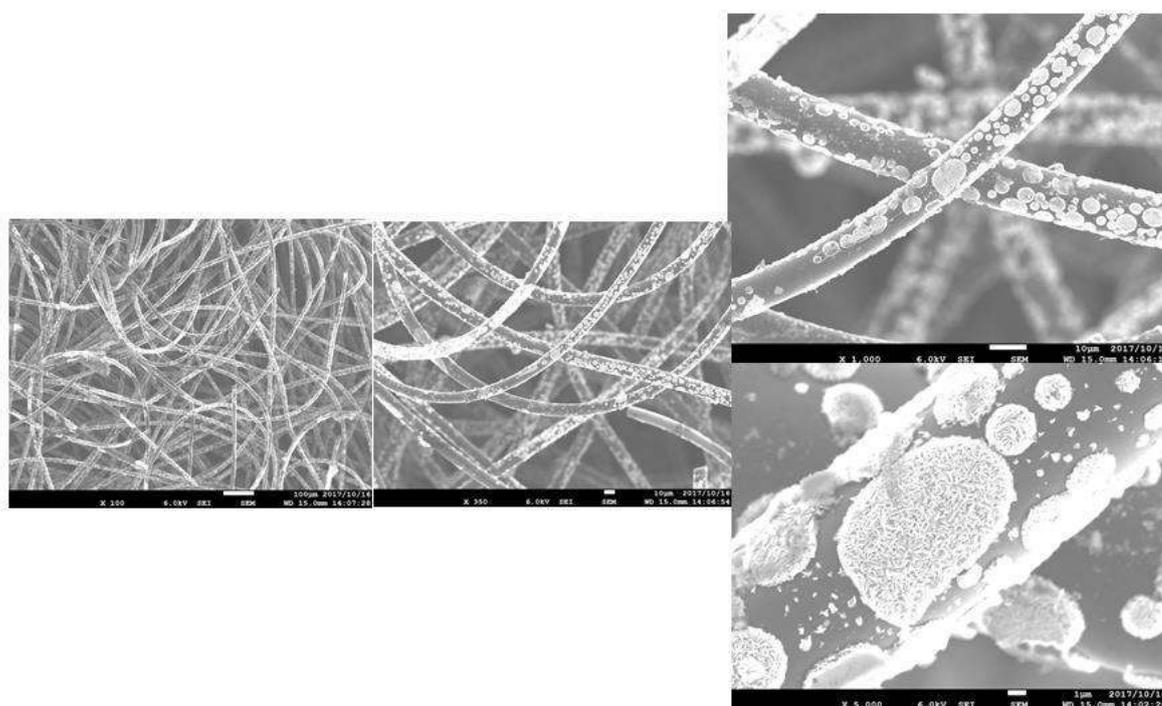


図 2-6-4 炭素繊維から垂直に成長した副生成物

この副生成物について、SEM-EDX（図 2-6-5）およびラマン分光分析（図 2-6-6）、XPS 分析（図 2-6-7）を行った。その結果、XPS データの帯電シフトを考慮すると、h-BN の副生として考えられた。

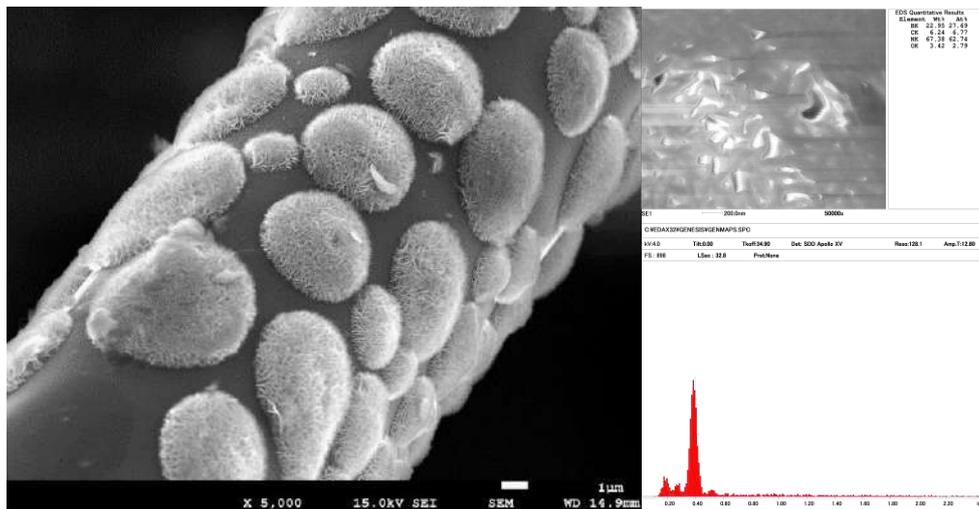


図 2-6-5 炭素繊維上の副生成物の SEM 画像と EDX 測定結果

炭素繊維/グラフェン基材のラマンスペクトル

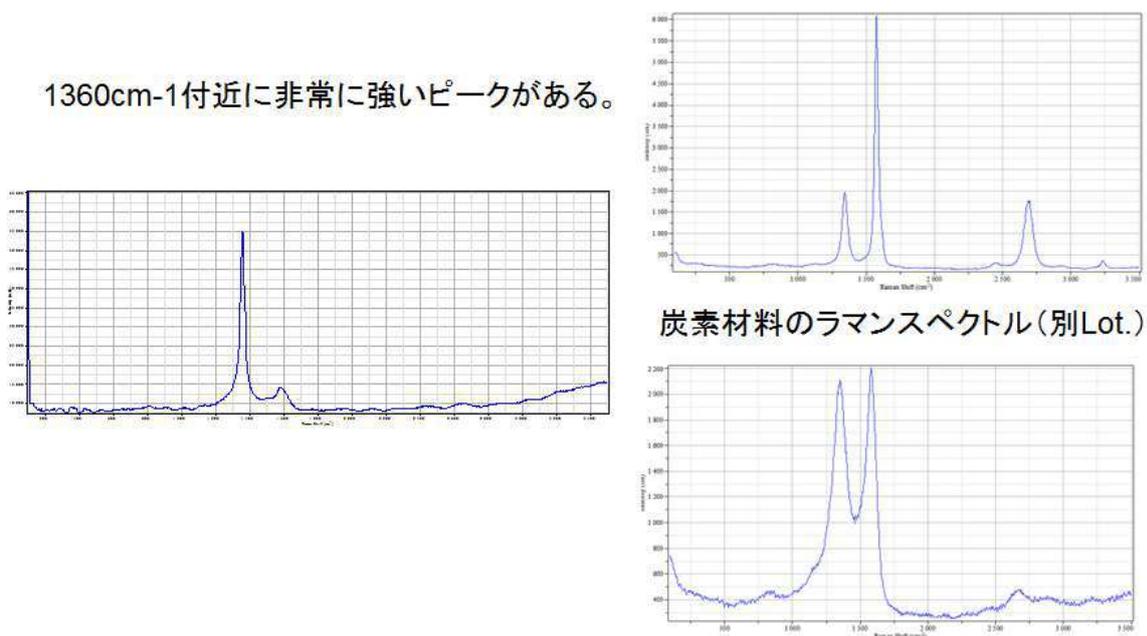


図 2-6-6 炭素繊維上の副生成物の Raman スペクトルと通常品の比較

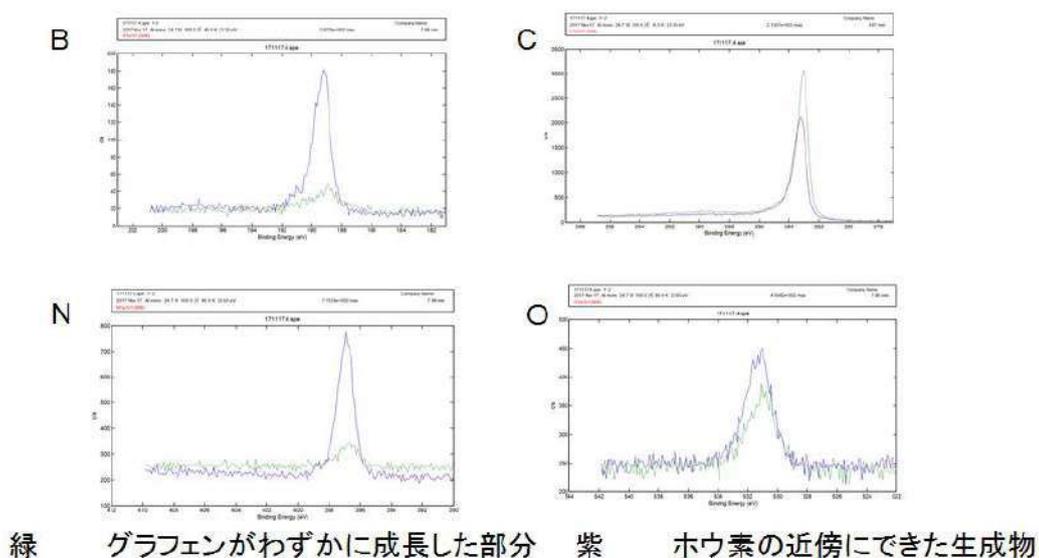


図 2-6-7 炭素繊維上の副生成物の XPS 測定結果

結果として、グラフェンへの窒素およびホウ素の導入はできなかったが、グラフェンフラワーに似た h-BN 被覆炭素繊維作製の可能性を見出した。

## 2-7 有機触媒系燃料電池電極への応用

グラフェン被覆炭素繊維をバイオ有機燃料電池の電極として用いた際には、国際会議で発表したように、発電量が従来の炭素繊維を電極材料に用いた場合に比べて、3倍以上の発電量を記録している。このことは、グラフェン被覆炭素繊維の表面のナノ構造が、より多くの酵素を吸着して酸化還元反応を加速していると考えている。ここでは、更に、この酵素の安定化技術の構築を目指した。

### 2-7-1 アスコルビン酸ーピリルピノキシダーゼ(BOD)系燃料電池

酵素を吸着させたグラフェン被覆炭素繊維電極を、流動するバイオ燃料の水溶液にさらした場合には、燃料電池の発電効率が電池の動作時間とともに、徐々に低下していきってしまうという問題がある。そこで、この問題を解決するために、以下の二つのアプローチを考えた。それらは、1) 酵素で修飾したグラフェン被覆炭素繊維の表面をある種の燃料を透過させるハイドロゲルを用いて覆って、酵素の離脱を抑制する、2) グラフェン被覆炭素繊維の電極を直接燃料の水溶液に晒すことなく発電する新しいバイオ燃料電池の構造を試作し、その特性を評価する。まず、2) について進展がみられたので下記に示した。

本研究にて作成した燃料電池のグラフェン被覆炭素繊維のアノード電極とカソード電極の面積はそれぞれ  $3 \times 10 \text{ mm}^2$  とした(図 2-7-1)。図 2-7-2 には、作成した燃料電池の電極

## 【公開版】

部の写真を示した。柔軟性のあるやわらかい電極を得ることができた。また、今回のバイオ燃料としては、人体の中はもとより果物などに大量に含まれているアスコルビン酸を燃料として研究を行った。

これまでのグルコースオキシダーゼ-ビリルビンオキシダーゼ(BOD)系ではアノードとカソードの両方で酵素が必要であったが、今回検討したアスコルビン酸-ビリルビンオキシダーゼ(BOD)系ではカソード電極のみ酵素を固定化させた。その模式図を図 2-7-3 に示した。アスコルビン酸は、酵素が存在していなくとも、グラフェン被覆炭素繊維の表面で十分の速度で酸化されるものと考えて酵素の塗布は行わなかった。一方、燃料中の酸素を還元するために、カソード電極にはビリルビンオキシダーゼ(BOD)と呼ばれる酸素を修飾し、燃料電池セルを構成した。そのさい、この BOD 酵素の離脱が懸念されたが、図 2-7-1 の燃料電池のカソードの片方の面は水分を通さないシリコンゴム(PDMS)で覆い、その一方の面をハイドロゲルとアノード電極で被覆した。この、構造によりアノードの酸化反応で発生した水素イオンのみが、カソード電極に到達する構造としつつ、BOD の離脱を防止した。

さらに酵素をカソードにのみ使用することによって、担持方法を簡便化しつつ、アノードからは離脱しない構造を構築することができ、新規なフレキシブル構造を有するバイオ燃料電池を試作することができた。

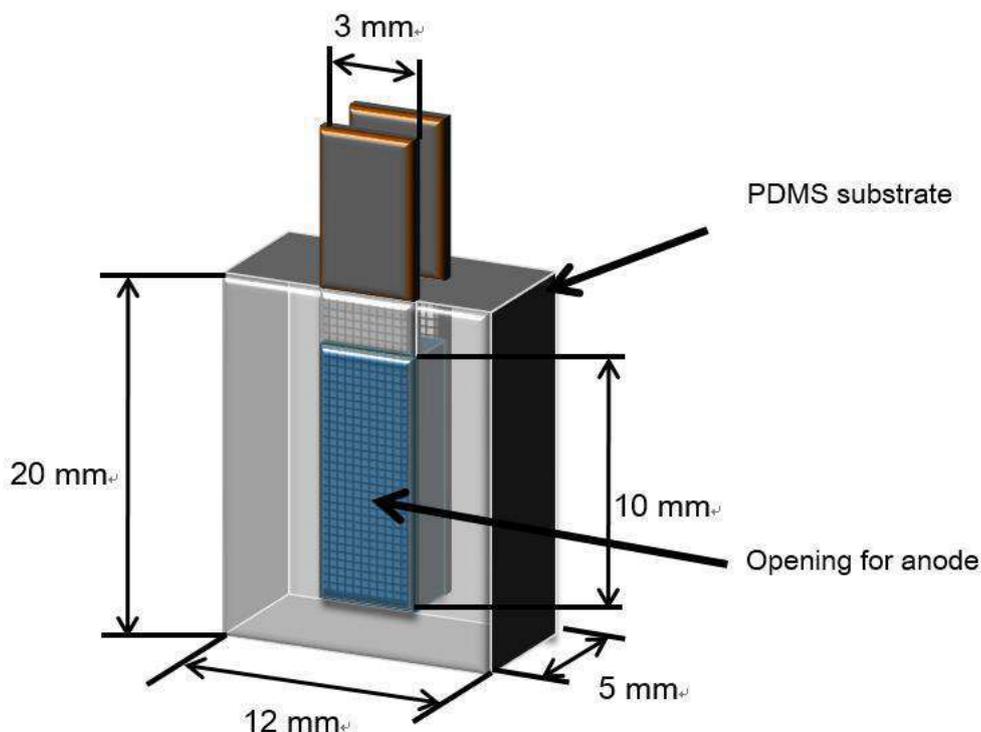


図 2-7-1 作成した燃料電池の電極構造



図 2-7-2 作成した燃料電池の電極部の写真

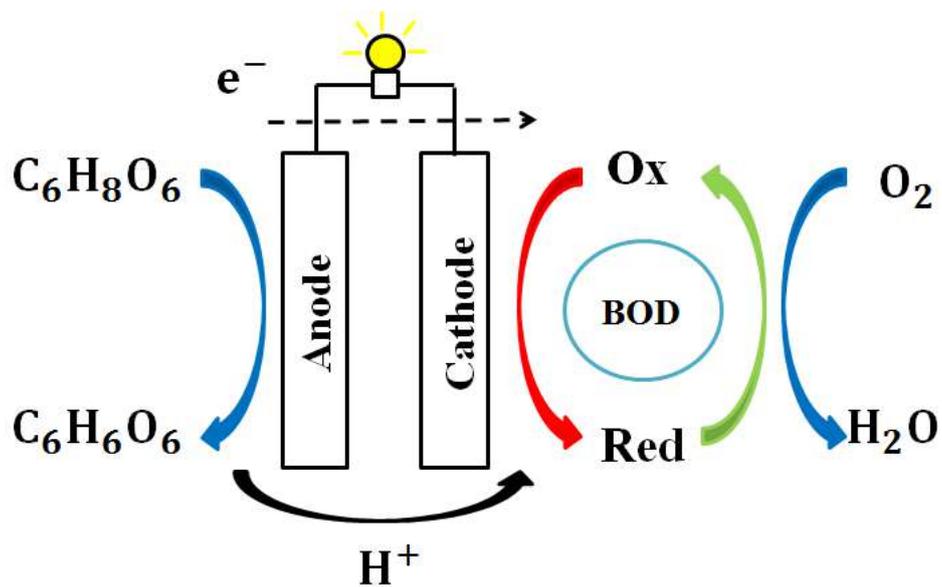


図 2-7-3 アノードとカソードによるバイオ燃料からの電子のやり取りの模式図

酵素を固定化したグラフェン被覆炭素繊維 (GCFC) または通常の炭素繊維 (CFC) を電極として使用した2種類のバイオ燃料電池の発電特性を、バイオ燃料中のアスコルビン酸燃水溶液の濃度が、50, 100, 200 mM のそれぞれについて比較して測定した。

図 2-7-4 には、グラフェン被覆炭素繊維 (GCFC) または通常の炭素繊維 (CFC) を電極としたバイオ燃料電池のアノード側の CV 曲線を、図 2-7-5 には同様にカソード側の CV 曲線を示した。その結果、アノード側ではアスコルビン酸の濃度が高くなるにつれて電流量が大きくなっており、燃料の濃度に依存することがわかった。しかし 100 mM から 200 mM へ増加した場合は電流量の伸びは高くなっておらず、飽和に近づいていることがわかった。カソード側でも反応は進んでいるが直接燃料が関与しないため、アノード側に比べ反応量は小さいことがわかった。

図 2-7-6 には、グラフェン被覆炭素繊維 (GCFC) または通常の炭素繊維 (CFC) を電極としたバイオ燃料電池の発電特性を比較して示した。その結果、CFC では発電量は  $0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  以下とほぼ発電することが行われていないが、GCFC 電極を持つ燃料電池では、アスコルビン酸の濃度が、50, 100, 200 mM と上昇するにつれて、最大の発電量は、20.1, 34.1,  $40.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  となった。この結果より、目標値の  $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  を達成することができた。また、GCFC 電極を持つ燃料電池の発電量は、CFC 電極を持つ燃料電池に比べて常に大きいことを確認した。

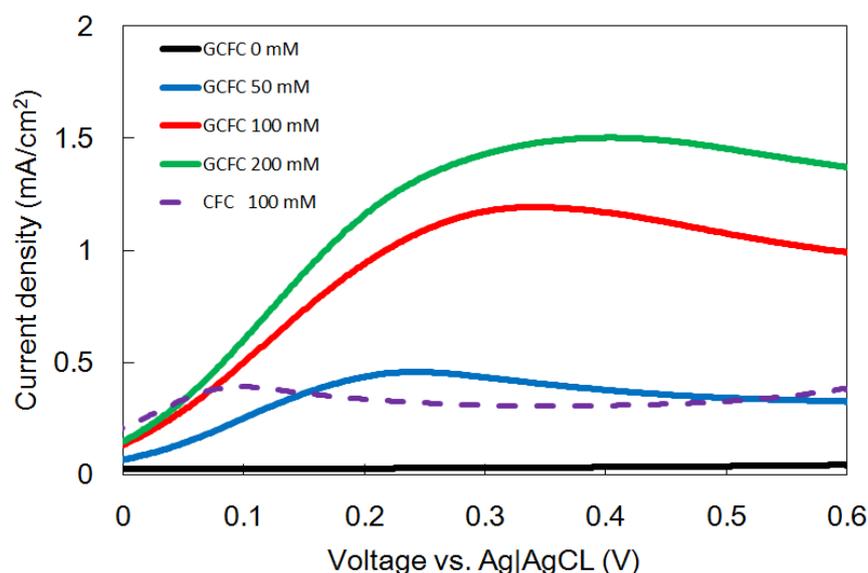


図 2-7-4 アスコルビン酸-ビリルビンオキシダーゼ (BOD) 系燃料電池のアノード側の CV 特性

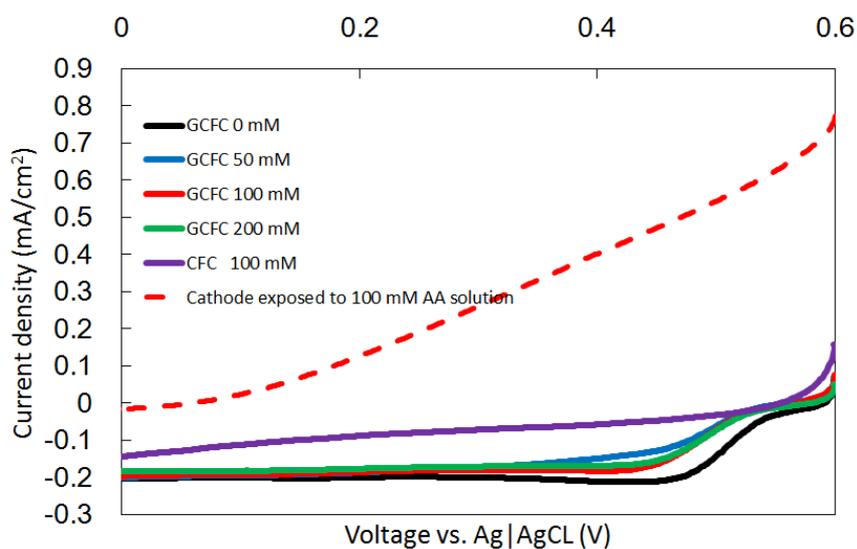


図 2-7-5 アスコルビン酸-チロシナーゼ(BOD)系燃料電池のカソード側のCV特性

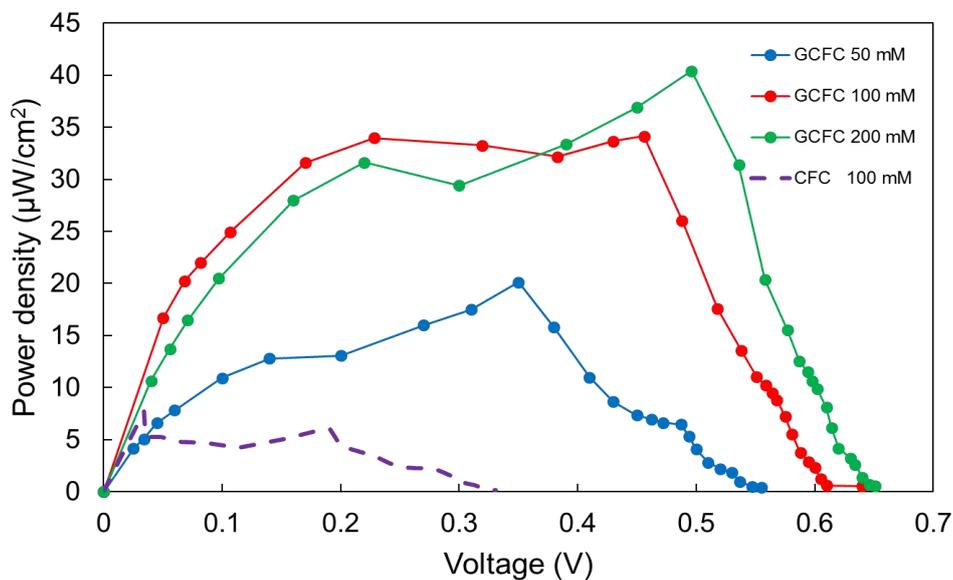


図 2-7-6 グラフェン被覆炭素繊維 (GCFC) または通常の炭素繊維(CFC) を電極としたバイオ燃料電池の発電特性の比較

## 2-7-2 電極構造の改良などの条件の最適化

さらなる発電量の向上を目指し、酵素の量や配向の最適化、失活の防止、カソードでの酸化作用促進のため十分な酸素を供給できる電極構造、およびこれらによる寿命の向上を目指し、次の方法を実施・評価した。1) 酵素で修飾したグラフェン被覆炭素繊維の表面をハイドロゲルにより覆って酵素の離脱を抑制し、かつアスコルビン酸を用いた場合にカソード側で酸化反応が生じないようにした、2) カソード側で酸素が十分に供給されないと発電量の低下や寿命の低下が生ずるので、カソード電極の片側を大気暴露構造とした、3) 酵素の離脱および還元反応の作用を促進するため、酵素と電極間の架橋剤の添加（酵素の安定化）や配向剤によって酵素が電極と電子の受け渡しを効率的に行えるように距離の低減を図った。以上の各項目で有効性が確認できた。以下に各項目の詳細を示した。

### （1）電極構造の改良と燃料条件の最適化

本研究にて作成した燃料電池の電極構造を図 2-7-7(a)に示した。電極の材料はグラフェン被覆炭素繊維であり、両電極の面積はいずれも  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  とした。燃料としてはアスコルビン酸を用い、カソード電極にはピリルビンオキシダーゼ(BOD)と呼ばれる酵素を修飾した（今までと同じ）。今までは両電極間はアスコルビン酸で満たされていたが、酵素の剥離やアスコルビン酸によるカソード側での酸化作用が出力や寿命の妨げと考えられたため、ハイドロゲル（アガロースゲル、 $\text{H}^+$ のみがカソード側に移動可能とする、厚さ約 2mm）を充填した。またカソード側で酸素の取り込みが継続的に行われ寿命を向上させる目的でカソードの一方の面を大気暴露とした。

出力向上に関してはアスコルビン酸の濃度および緩衝液のpHの最適化、カソードにおける酵素（BOD）の量の最適化を行った。アスコルビン酸の濃度を変えた場合のアノードのCV線図から、アスコルビン酸の濃度の最適値は約 100mM であることがわかった。なおCV線図はサイクリックボルタンモングラム(CV)法から得られ、燃料電池の電極を緩衝液中に浸漬し、緩衝液と電極に電位差を与えて、アノード電極からの電子の吸収電流とカソード電極からの電子の放出電流を測定するもので、電極の反応性を評価する主要な方法である。また干渉液の最適pHを調べるため、pHをパラメータとしてCV測定を行った結果、最適値は約5.0であることがわかった。従来は、pH=7.0 で行っていたが、pHの最適化は出力を向上させるための重要な因子であることがわかった。またBODの量については、CV線図から 50mMが最適値であり、これより多くても少なくとも還元電流の減少が確認された。

図 2-7-7 の電極構造において、アスコルビン酸の濃度を 100mM、緩衝液をpH5、BODの量を 50mMとした場合の燃料電池の出力を図 2-7-7(b)に示した。今までに比べ出力は約 1.5 倍の  $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  に向上させることができた。

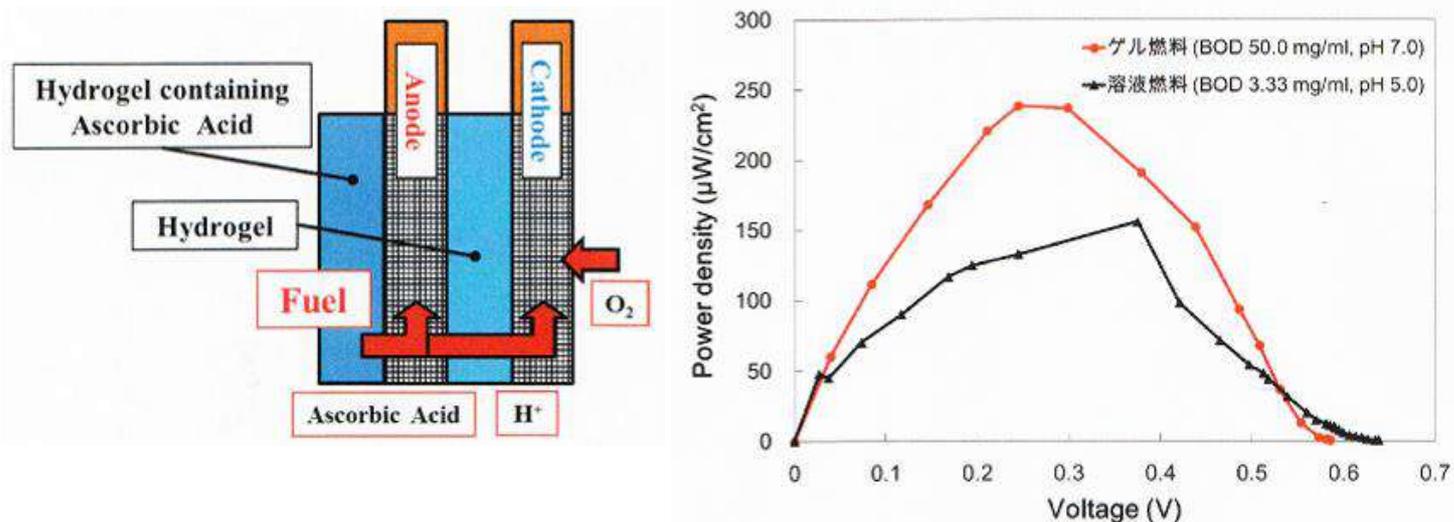


図 2-7-7 作成した燃料電池の電極構造(a)と燃料の最適化を行った場合の電力密度(b)

電極構造に関してはアノード、カソード間はハイドロゲルを充填し、カソードの一方の側を大気暴露構造とした(a)。また燃料の濃度(100mM)および緩衝液のpH(5.0)の最適化を行ない、従来の約1.5倍の出力となった(b)。

## (2) 界面電子伝達性の改善による出力性能の向上(酵素の架橋および配向)

グラファイト被覆炭素繊維(GCFC)の使用は電極の表面積を拡大させるための有効な手段であることは前年度の研究からわかったが、これとともに表面に一様に酵素が固定されかつ酵素から電極に電子の受け渡しが効率的に行える(受け渡し位置が電極面に近いこと)ことが重要である。しかしBODの場合、電極表面とこの受け渡し位置がかみ合わない傾向があるため電子伝達率は低くなる。これに関する過去の研究から、電極に酵素を架橋剤 1-Pyrenebutyric acid N-hydroxy-succinimide ester (PBSE) を用いて架橋した場合や、PBSE のほか酵素の配向剤 2, 5-Dimethyl-1-phenyl-1H-pyrrole-3-carbaldehyde (DPPC) を用いた場合に電子伝達効率が向上することが示されている。これらはカーボンナノチューブ(CNT)を電極とした場合であるが、本研究で使用している GCFC に適用し効果を調べた。酵素の架橋や配向を行った場合のCV線図を図2-7-8に示した。BODのみを使用した場合に比べ、DPPC および DPPC+PBSE を添加したものはピーク時の電流密度、還元開始電圧ともに向上し、GCFC 電極に対しても有効であることが確認できた。また架橋剤である PBSE は酵素の剥離防止(寿命の向上)にも有効であると考えられる。

DPPC+PBSE を添加した場合の電流密度を図2-7-9に示した。電流密度の最大値は約  $340 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  が得られ、これは(1)で行った GCFC 電極への酵素量の最適化(50mM)および大気暴露構造( $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )に比べ約1.4倍に向上した。

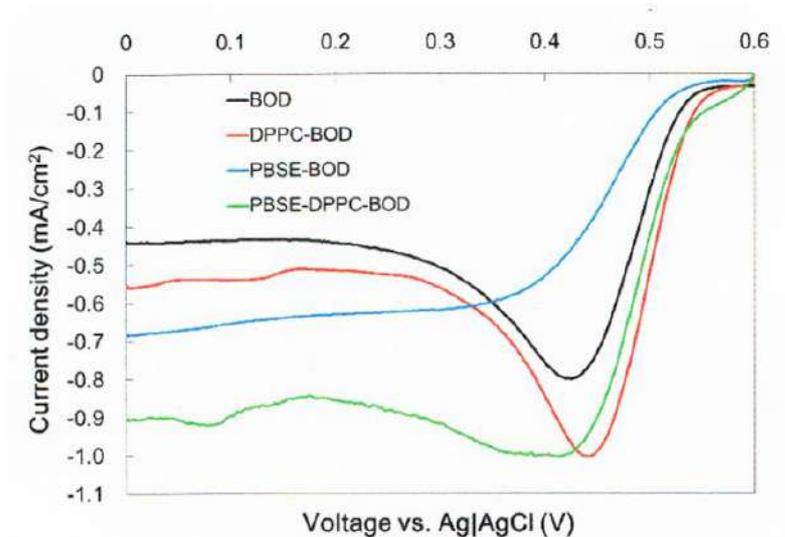


図 2-7-8 PBSE および DPPC+PBSE を添加した場合のCV線図

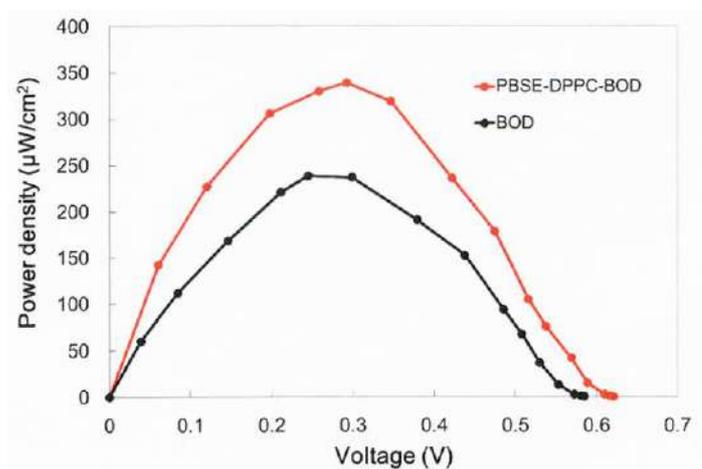


図 2-7-9 DPPC+PBSE を添加した場合の電流密度

## 最終章 全体総括

### 3-1 複数年の研究開発成果

炭素繊維/グラフェン複合繊維をゲスト方式で作成することができた。また INALA 法の条件を変更することにより、成長させるグラフェンの大きさをコントロールすることができた。成長させたグラフェンは炭素繊維に保持され、簡単にはがれることはなく、さらに炭素繊維/グラフェン複合繊維を大型化することが可能であった。

ハイブリッド MEA の試作として、炭素繊維/グラフェン複合繊維に Pt を担持することができた。その方法では無電解メッキが有効であり、最適化した結果、水系 ECA(電気化学的表面積)で 10 倍以上向上させることができた。また、炭素繊維/グラフェンのみではなく、遊離グラフェンについても同様に Pt を担持することが可能であった。

Pt を担持したハイブリッド MEA を用いて、固体高分子燃料電池を試作することができ、その特性を評価したところ、644W/g-Pt と発電できることがわかった。また市販の Pt 担持炭素では 1000 サイクルで劣化するのに対し、本試作品では 100000 サイクルまで極めて高い安定性を示した。よって、燃料電池のハイブリッド MEA として使用できることが判明した。

有機触媒系燃料電池への応用では、生体内で使用できるようにグルコース-アスコルビン酸系で酵素を担持することができ、酵素固定化法、燃料の濃度、pH の最適化を行うことにより、安定化し、その発電量は目標値である  $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  を大きく上回る  $340 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  を達成することができた。このように有機触媒系燃料電池への応用できることが判明し、炭素繊維/グラフェン複合繊維の有効性を見出すことができた。

### 3-2 研究開発後の課題・事業化展開

#### (1) 研究開発後の課題

初期の計画では新規なハイブリッド MEA を作製して、燃料電池に使用することを検討していたが、ナフィオン膜の固定や固液反応部分の有効な作製方法などのハードルが高く、最適化が進んでいない点が課題の一つであった。この課題は 3 年目に炭素繊維を遊離グラフェンおよびグラフェンフラワーに変更することによって、従来のカーボンブラックを用いた作製方法に置き換えることが可能であることから、技術的なハードルを下げるができています。どちらの方法も作成方法や濃度などに対して最適が完了していないため、出力密度がやや低い傾向がある。この点は補完研究で解決を進めていく。補完研究としては担持する Pt 粒子をさらに小さくし表面積を増加させることやグラフェンの体積当たりの枚数を増加させることを中心に進める。バイオ燃料電池では出力密度は目標を大きく向上することができたが、その反面、寿命が短くなってしまった。生体内で使用することを検討しているため、出力と寿命のバランスを取りつつ、さらに寿命を伸びる方向で最適化を進める必要がある。

#### (2) 想定している具体的なユーザー、マーケット及び市場規模等に対する効果

具体的なユーザーとしてはトヨタ、日産、ホンダ、GM、パナソニック、GS コアサ、SONY などを想定している。昨年度は、N プラス展、新機能材料展などでの内外の市場調査等を行い、前記のうち数社からのコンタクトがあり、技術説明などを行ってきた。

## 【公開版】

グラフェンに関する研究開発動向とマーケットに対する市場調査の方向性を探るため、2016年4月18日から22日にかけてイタリアで開催された Graphene2016 に出展した。その結果、グラフェンに関する様々な情報入手ができ、世界各国の研究者とのコンタクトがとれるようになった。そのなかで、NASA や Zapgocharger など多くの研究者、企業等への試料提出や NDA を結ぶなどの進捗がある。また、当初からの事業化計画上の主要ターゲット顧客である、トヨタ自動車、日産自動車、ホンダのほかに、多くのコンタクトが得られ、燃料電池、自動車用電池に関しては、特に日産自動車総合研究所 EV システム研究所とは、その後のミーティングにおいて燃料電池ガス拡散電極として、本研究開発の炭素繊維/グラフェン被覆基材を積極的に評価するとともに、研究開発に拘わるアライアンスを推進していくことで基本的な合意できた。

本研究の市場規模としては、2016 次世代自動車関連マテリアル総調査によれば、自動車用 GDL としてカーボンペーパーおよびカーボンクロスの販売数量は、平成 28 年見込みは 41,200 百万である。また、予測として平成 32 年に 569,460 百万、平成 37 年に 1,609,680 百万となっている。全世界規模で見ると、平成 32 年で 1,042,960 百万、平成 37 年に 5,440,900 百万の市場規模がある。したがって、自動車以外の用途を含むと非常に大規模は市場となる予測であり、たいへん有望市場である。

トヨタ自動車とは燃料電池向けのグラフェン GDL 評価に関して NDA の締結を行い、補助事業者で開発したサンプル、あるいは開発した技術を用いて先方より提供された炭素繊維にグラフェンを成長させたサンプルを作製することができた。作製した炭素繊維/グラフェン基材サンプルは 2015 年 12 月 4 日にトヨタ自動車へ無償で提供した。

日産自動車では 2015 年 11 月 12 日に先方より炭素繊維の提供を受けた。これに開発した技術を用いてグラフェンを成長させることができたため、炭素繊維/グラフェン基材サンプルを日産自動車へ 2015 年 12 月 10 日に無償サンプルとして提供を行った。日産自動車にて評価が行われたところ、電気抵抗が 1/2 に低減されおり、さらに共同で開発を進める結果となった。そのため、日産自動車とインキュベーション・アライアンスとの間で、2016 年 3 月 16 日付で秘密保持契約を締結した。その後、6 月に訪問し日産自動車への訪問を行い、事業の進捗等の打ち合わせをおこなった。

ノキアへも炭素繊維/グラフェン基材の無償サンプル供給を行った。ノキアでは燃料電池ではなく、リチウムイオン電池の電極としての検討が行われた。その結果、炭素繊維/グラフェン基材の有効性が確認できたため、論文発表を行うとの情報がもたらせた。

シンガポールの Nanyang Technological University へも炭素繊維/グラフェン基材について無償サンプル提供を行い、スーパーキャパシタの電極として従来に比較して優れたエネルギー密度が得られることが見いだされた。

また、NASA への試料の無償提供と、Zapgocharger 社との NDA 締結と試料の無償提供、LG-Chem 向けの試料の提供などを行っており現在評価中となっている。その他に、大阪大学桑畑研究室では多価イオン電極の開発を行っており、大阪市工業研究所の丸山氏とは、燃料電池関連情報交換を行った。

このように本事業で開発した手法やサンプルをエンドユーザに積極的に提供したところ、良好な結果が得られており、また、用途面での広がりもあり事業化へ向けて進展していると言える。

(3) 事業化見込み(目標となる時期・売上規模)

燃料電池車の市場への普及は平成 30 年度以降に本格化し、平成 32 年度に 5 万台/年間に到達することが目標とされている。市場が立ち上がる平成 32 年度を目標に、グラフェンGDLに高分子電解質膜を組み合わせた膜電極接合体であるグラフェンMEAを商品化する計画である。

グラフェンMEAの販売ターゲット顧客はトヨタ、日産、ホンダ、GM等の自動車メーカーおよびパナソニック、GSユアサ等の電池メーカーとし、平成 32 年度より有償サンプルを売上計上する計画である。平成 33 年度では自動車用燃料電池スタックで 100 個/年、平成 34 年度は試験的採用を含めて 700 個/年のグラフェンMEAを販売していく計画である。

販売価格については、スタック 1 個当たりのMEA必要量は  $25\text{m}^2$  とし、 $20,000$  円/ $\text{m}^2$  から順次価格を下げ、平成 34 年度で  $12,000$  円/ $\text{m}^2$  を設定した。平成 32 年度の売上として 20,000 千円、33 年度で 50,000 千円、34 年で 210,000 千円を目標としている。

(4) 事業化に至るまでの遂行方法や今後のスケジュール

燃料電池車の市場への普及は平成 30 年度以降に本格化し、平成 32 年度に 5 万台/年間に到達することが目標とされている。市場が立ち上がる平成 32 年度を目標に、グラフェンGDLに高分子電解質膜を組み合わせた膜電極接合体であるグラフェンMEAを商品化する計画である。

グラフェンMEAの販売ターゲット顧客はトヨタ、日産、ホンダ、GM等の自動車メーカーおよびパナソニック、GSユアサ等の電池メーカーとし、平成 32 年度より有償サンプルを売上計上する計画である。平成 33 年度で自動車用燃料電池スタックで 100 個/年、平成 34 年度は試験的採用を含めて 700 個/年のグラフェンMEAを販売していく予定である。また白金を担持した炭素繊維/グラフェン複合繊維もユニークな形状と大きな表面積、大きな電気化学的 surface area を有した材料であり、これについても商品化を進めている。