

(様式第4号)

実施課題名 カーボンナノチューブ複合体からなる燃料電池触媒の研究

English Developments of Fuel Cell Electrocatalyst
using Carbon Nanotube Composite

著者氏名 藤ヶ谷 剛彦

English Fujigaya Tsuyohiko

著者所属 九州大学大学院応用化学部門

English Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Kyushu University,

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

芳香族ポリマーであるポリベンズイミダゾール(PBI)がカーボンナノチューブ(CNT)をラッピングすることを見出し、さらに白金を担持することで燃料電池触媒になることを報告した[1-3]。最近、この複合体(CNT/PBI)を 600 °C で焼成した複合体が酸素還元活性を有することを見出した。活性中心の同定をX線吸収測定により行う。

(English)

We found the polybenzimidazole (PBI) wrapped carbon nanotubes (CNT) and the obtained composite (CNT/PBI) showed high oxygen reduction activity after calcinated at 600 °C. Mechanism as well as the center of the catalytic activity were explored by means of X-ray absorption spectroscopy.

2. 背景と研究目的：

600 °C で焼成した CNT/PBI において PBI は炭化していると考えられる。窒素原子を含むグラファイトが酸素還元活性を示すことが最近報告されており、我々の系においても窒素原子を有する PBI が炭化することで類似の構造体ができていると推測している。窒素含有グラファイトにおいて活性サイトは窒素周りの炭素であろうといわれているが詳細はいまだにわかっていない。最近窒素 XAFS を測定することで窒素環境と触媒活性の相関が論じられている。そこで同様の実験を我々の複合体で行い、それらの報告との対比から活性サイトの謎に迫ることを目的としている。

「類似の構造体」

左図のような構造の繰り返し構造が多層カーボンナノチューブ外周に張り付いた構造が生成していると予想される。総重量のうちの窒素の含有量は1%程度と予想される。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

MWNT/PyPBI, MWNT/PyPBI/Co, 550 °C・600 °C・700 °C・800 °C焼成MWNT/PyPBI/Coをサンプルとして、X線吸収スペクトル測定 (図1) を行った。測定法は、サンプルホルダーにカーボンテープを貼り、その上にサンプルを接着させた。測定範囲は395-420 eVであり、Nの1s→ π^* の遷移を観測した。そのことにより、Nの化学種の同定を行った。

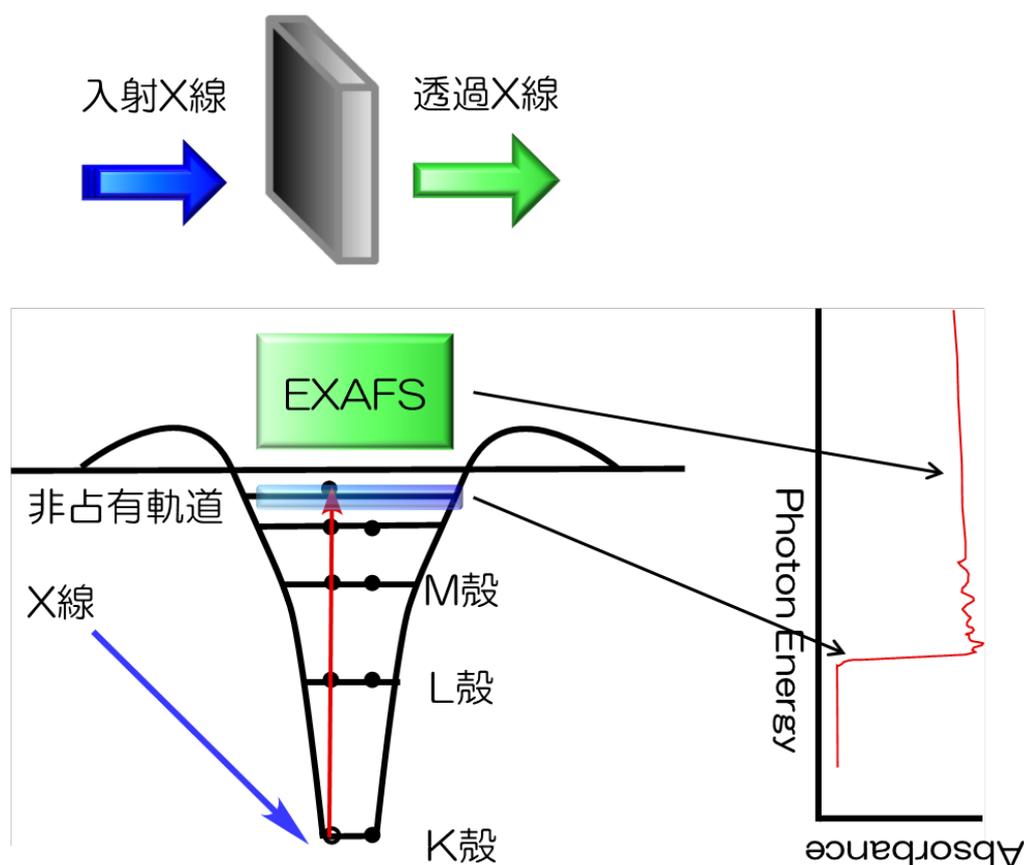


図1 X線吸収スペクトル測定の原理

4. 実験結果と考察

芳香族ポリマーであるポリベンズイミダゾール (PyPBI) がカーボンナノチューブ (CNT) をラッピングすることを見出した。最近、この複合体 (CNT/PyPBI) に Co を配位させ、600 °C・700 °C・800 °C で焼成した。この中で、600 °C で焼成した複合体が最も高い酸素還元活性を有することを見出した。前回、九州シンクロトロン の 県有ビームライン を使用し、軟 X 線吸収スペクトル測定により、焼成前・焼成後の焼成温度の違いによる N の結合種の変化を評価した。398.7 eV 付近のピークは-C=N-C の π^* -に由来するピーク、401.0 eV 付近のピークは-N-H の σ^* 由来するピークであると考えられる。600 °C・700 °C・800 °C 焼成 MWNT/PyPBI/Co 複合体では新たなピーク (-C≡N の π^* に由来) が観測された。酸素還元触媒活性は 600 °C 焼成 MWNT/PyPBI/Co 複合体から現れたことから、-C≡N が酸素還元触媒活性サイトになっていることが示唆される。

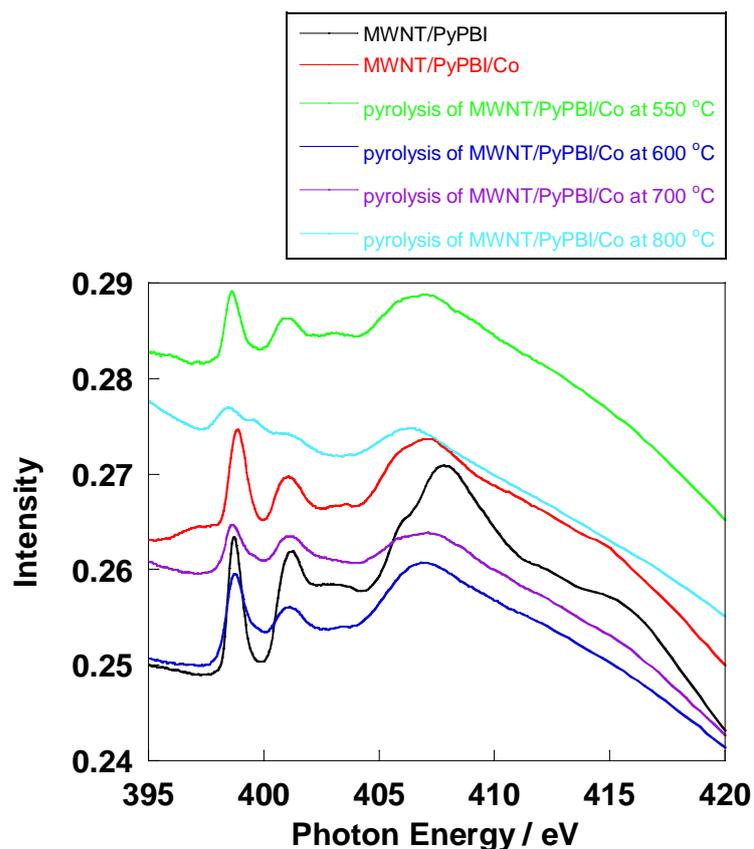


図2 焼成 MWNT/PyPBI/Co 複合体の X 線吸収スペクトル

5. 今後の課題：

次回は、C の $1s \rightarrow \Pi^*$ の遷移を観測することで、焼成 MWNT/PyPBI/Co 複合体の表面にグラファイトができているかどうか確認する予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

1. “ボトムアップアプローチによるカーボンナノチューブ電極触媒の設計”
藤ヶ谷剛彦、中嶋直敏、
九州大学中央分析センター報告、27, 7-16 (2009).
2. “Design of an assembly of pyridine-containing polybenzimidazole, carbon nanotubes and Pt nanoparticles for a fuel cell electrocatalyst with a high electrochemically active surface area”
T. Fujigaya, M. Okamoto, and N. Nakashima *Carbon* 47, 3227-3232 (2009).
3. “Design of an Assembly of Polybenzimidazole, Carbon Nanotubes and Pt Nanoparticles for a Fuel Cell Electrocatalyst with an Ideal Interfacial Nanostructure”
M. Okamoto, T. Fujigaya, and N. Nakashima *Small* 5, 735-740 (2009).

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・カーボンナノチューブ
- ・カーボンアロイ
- ・X 線吸収スペクトル測定