

カーボンナノチューブ高機能ナノシステムデザイン -新しいエネルギー材料創成-

中嶋 直敏

九州大学大学院工学研究院、WPI-I2CNER

燃料電池は水素やメタン、アルコール等の水素源と空気などの酸素源を燃料とし、電気を取り出す発電機である。「燃料電池は反応の結果生じるのは水のみ」というクリーンさとエネルギー密度の高さから、次世代電源の一つとして期待されている。現在はカーボンブラック (CB) が導電性触媒担持体として用いられているが、私たちは、CBの代わりに、CBより様々な利点を持つカーボンナノチューブを用いている。極く最近、高分子酸でコートした加湿無しで駆動する新しいタイプの高温度PEFCを開発し、これが超高耐久性を示すことを見出した。加湿なしで100°C以上でも発電できる中/高温型 PEFC において、液体酸の漏出による劣化を抑制することは重要である。私たちは、液体酸 (リン酸) に替えて高分子固体状の酸を用いた。すなわち、ベースとなる高分子に固体状の酸をブレンドした膜を高分子膜として電極間に挟んだ。この固体状の酸は高分子主鎖に酸基が側鎖として高密度に結合した構造をしており、隣り合う酸基でバケツリレーのように水素イオンを運搬することができる。作製した新規電極触媒 (図1) を、高分子膜と組み合わせたMEAを作製して燃料電池特性を調べたところ、40万回の繰り返しに耐える超高耐久性PEFCであることがわかった¹⁻²⁾。

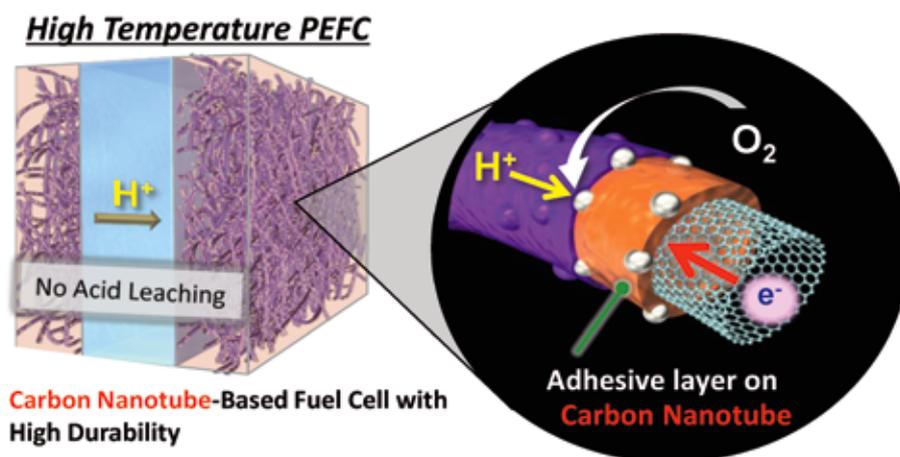


図1. 新規開発した超高耐久性を示す燃料電池触媒の構造

文献

1. T. Fujigaya, N. Nakashima, "Fuel Cell Electrocatalyst Using Polybenzimidazole-Modified Carbon Nanotubes As Support Materials", *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1666-1681.
2. M. R. Berber, T. Fujigaya, K. Sasak, N. Nakashima, "Remarkably Durable High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Poly(vinylphosphonic acid)-doped Polybenzimidazole" *Scientific Reports*, **2013**, 3, Art. No. 1764.



**カーボンナノチューブ高機能ナノシステムデザイン
 —新しいエネルギー材料創製—**

**Naotoshi Nakashima
 (中嶋 直敏)**

Dept. Applied Chemistry (応用化学),
 Kyushu University (九州大学) &
 WPI-ICNER, Kyushu University &
 JST-CREST



カーボンナノチューブの特性

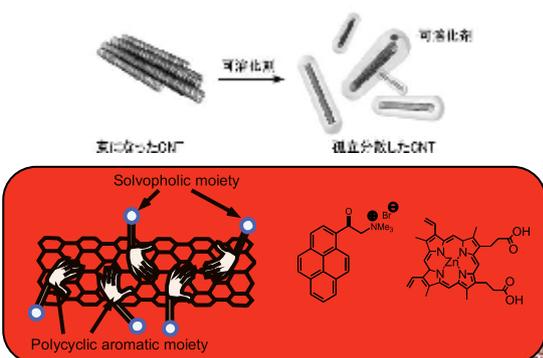
	SWNT	MWNT	References
Tensile strength [GPa]	10-100	11-63	1.3 (Steel)
Young modulus [TPa]	0.6-3.4	0.3-1.3	0.2 (Steel)
Current density [A/cm ²]	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸ (Copper)
Thermal conductivity [W/mK]	3500	3000-	420 (Silver)

Density [cm³/g] = 1.0 - 1.3

Many proposed applications



1. カーボンナノチューブ可溶化のコンセプトの提示 (2002, 2003)



Bundles of CNTs → Solubilizing agent → Dispersed individual CNTs

Solvophobic moiety
 Polycyclic aromatic moiety

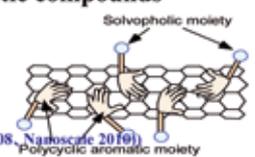


可溶化の戦略

Our strategy to solubilize SWNTs

Using polycyclic aromatic compounds

- Pyrene compounds (Chem. Lett. 2002, Chem. Eur. J. 2006)
- Porphyrin compounds (Chem. Phys. Lett. 2003)
- Polyimide (Chem. Phys. Lett., 2006)
- ds-DNA or RNA (Chem. Lett. 2003, Chem. Phys. Lett. 2006, Chem. Eur. J. 2008, Nanoscale 2010)
- Polyphenol (Chem. Lett. 2007)
- PBI (Adv. Func. Mater. 2008, J. Mat. Chem. 2011, Adv. Func. Mater. 2011)





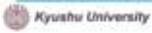
CNTs: Remarkable Properties

Extended π -Conjugation

Strength
 ▶ Reinforced material
 ▶ Nano-Fiber
 ▶ AFM probe

Conductivity
 ▶ Conductive Film
 ▶ FET
 ▶ Sensor
 ▶ Electron emitter

Small Bandgap
 ▶ Optical device
 ▶ Fluorophore



Our current work: Fundamental & Applications

Soluble CNTs

Basic
 Thermodynamics
 Electronic States
 Nano structure

Bottom up
 Chirality
 Post ITO
 Fuel Cell
 DOS

Top down
 Actuator
 Cell culture
 ACS Nano, 2011
 CNT patterning
 Adv. Mater. v2, 2008, Adv. Func. Mater. 2009





研究成果

- ・従来の燃料電池と比較し、耐久性において**100倍**の向上を達成
- ・加湿なし条件で発電温度を**100度以上**へ拡張することに成功
- ・大幅な低コスト化への寄与が期待

Kyushu University

For Future Low-Carbon Society

What are the next generation fuel cells?

For Future Low-Carbon Society

Fuel Cell Electrocatalyst
(*Polymer Electrolyte FC, PEFC*) with High Performance

- Non (low) Pt
- Non (low) humid
- Middle temperature (100–200 °C)
- Durability

Kyushu University

Type of Fuel Cell

1. *PEFC (polymer electrolyte: acid-type)*
2. *AFC (polymer electrolyte: alkaline type)*
3. SOFC (solid oxide)
4. PAFC (phosphoric acid)
5. MCFC (molten carbonate)

中温型燃料電池の構造と問題点

Kyushu University

戦略

液体酸から固体状の酸へ

リン酸ドーピング法 (従来法)

水素イオンの移動

発電に必須

漏出の原因

リン酸

高分子化酸型 (本研究)

高分子鎖

水素イオンの受け渡し

ポリビニルホスホン酸 (PVPA)

連結された酸を用いることで漏出防止

Kyushu University iCNER

高分子化酸ドーピング電解質膜の導入

通常はリン酸

電解質膜

高分子化酸含浸

ポリベンズイミダゾール

発電

水素イオンの供給なし

電極触媒層にも水素イオンの通り道の構築が必要

Kyushu University iCNER

Solution 1

CB

CNT

CT as a carbon support material

- Electrochemical durability
- Electron conductivity
- Smooth surface
- Scaffold for gas path

Ideal material for catalyst support

Kyushu University iCNER

Solution 2

$$-(CF_2CF_2)_x-(CF_2CF_2)_y-$$

$$\begin{matrix} O \\ | \\ CF_2-CF_2 \\ | \\ O \\ | \\ CF_2-CF_2 \\ | \\ O \\ | \\ CF_2-CF_2 \\ | \\ SO_3H \end{matrix}$$

Nafion

$$-(\text{Benzimidazole})_n-$$

Polybenzimidazole: PBI

Imidazole

Proton hopping

Non-water-assisted

Works at 100-200°C under non-humid

- eliminate CO poisoning
- increase catalytic activity
- smooth water removal

Post Nafion

Kyushu University iCNER

Polybenzimidazole (PBI)

2,2'-bis(4-aminophenyl)propane

2,2',5,5'-tetrakis(4-aminophenyl)terephthalic acid

PBI

Transparent, flexible and homogenous

15μm

18μm

20μm

22μm

25μm

28μm

Kyushu University iCNER

Polybenzimidazole

Proton conduction: over 100 (with acid doping)

Polybenzimidazole: PBI

Sonication

Dispersant

CNT/PBI

Use of PBI as polymer electrolyte for fuel cell

Kyushu University iCNER

