

(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

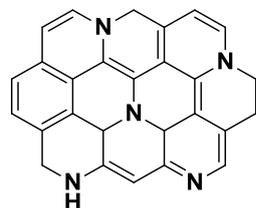
芳香族ポリマーである窒素含有ポリベンズイミダゾール(PyPBI)が多層カーボンナノチューブ(MWNT)をラッピングすることを見出し、さらに白金を担持することで燃料電池触媒になることを報告した[1-3]。最近、この複合体(MWNT/PyPBI)を600 °Cで焼成した複合体が酸素還元活性を有することを見出した。活性中心の同定をX線吸収測定により行う。

(English)

We found the pyridine containing polybenzimidazole (PyPBI) wrapped multi-walled carbon nanotubes (MWNT) 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MWNT/PyPBI複合体においてPyPBI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PyPBI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。最近窒素のX線吸収スペクトル測定(XAS)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。また、原料がグラファイトに変化したか検証するために、C_{1s}電子のXAS測定により評価が行われている。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)

・ C_{1s} 電子の XAS 測定 (Fig.1) (Carbon tape を使用すると、Carbon tape の C_{1s} 電子の遷移も測定される可能性があるため、Indium 基板にサンプルを埋め込み測定を行う)

サンプル台の表面に Indium 基板を貼り付け、その上にサンプル MWNT、600°C 焼成 MWNT/PyPBI 複合体、600°C・700°C・800°C・900°C 焼成 MWNT/PyPBI/Co 複合体を担持させ、X 線吸収スペクトル測定を行った。

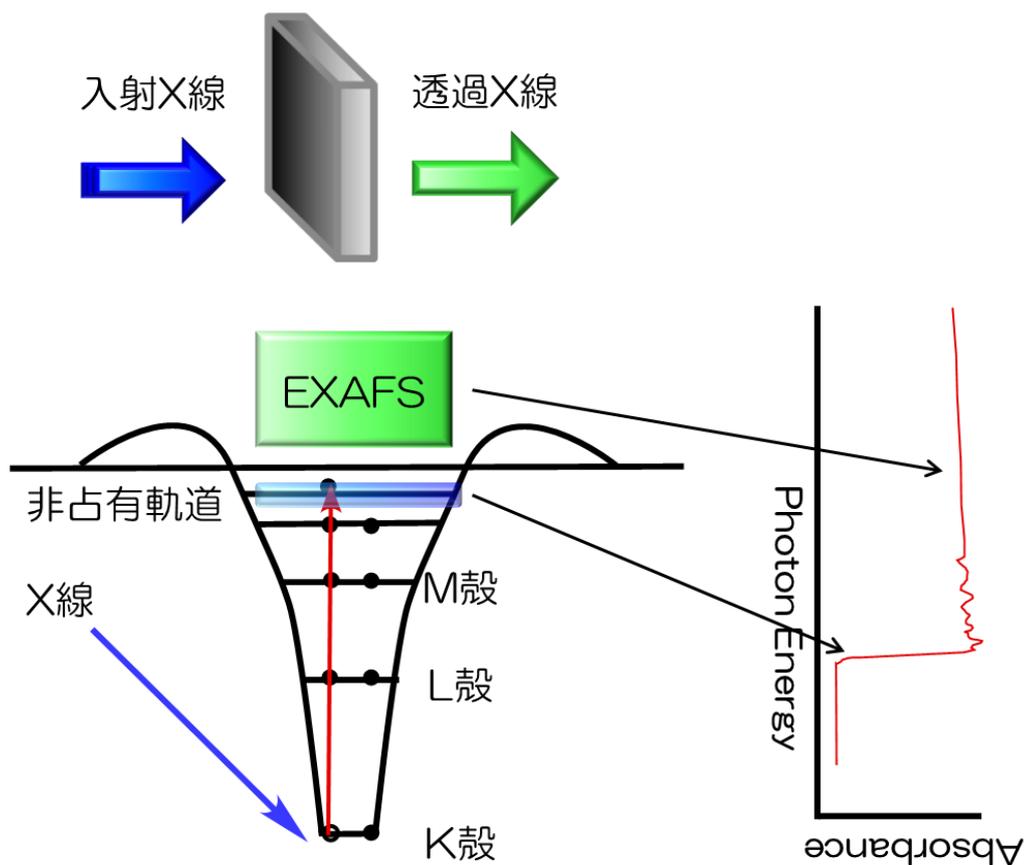


Fig. 1 Principle of X-ray absorption spectroscopy.

4. 実験結果と考察

C_{1s} 電子の XAS 測定結果

遷移先の C_{2p} 非占有軌道のエネルギーの違いから、吸収スペクトルは主に Π^* と σ^* 遷移に別れて観測される (Fig. 2)。全サンプルから Π^* 遷移 (285 eV) このピークは sp^2 炭素の遷移である。 σ^* 遷移 (291 eV) で観測され、これはグラファイトに特徴的なものとなる。どのサンプルからも観測され、PyPBI が炭素化した割合は解析できなかった。他のピークに関しては今後文献調査し、解析する予定である。今回の測定ではどれもグラファイトに特徴的な σ^* 遷移 (291 eV) が観測されたが、これは MWNT のグラファイトの部分が観測されているのではないかと考えられる。そこで、PyPBI/Co を炭素化したものの測定を行う必要があると考えられる。

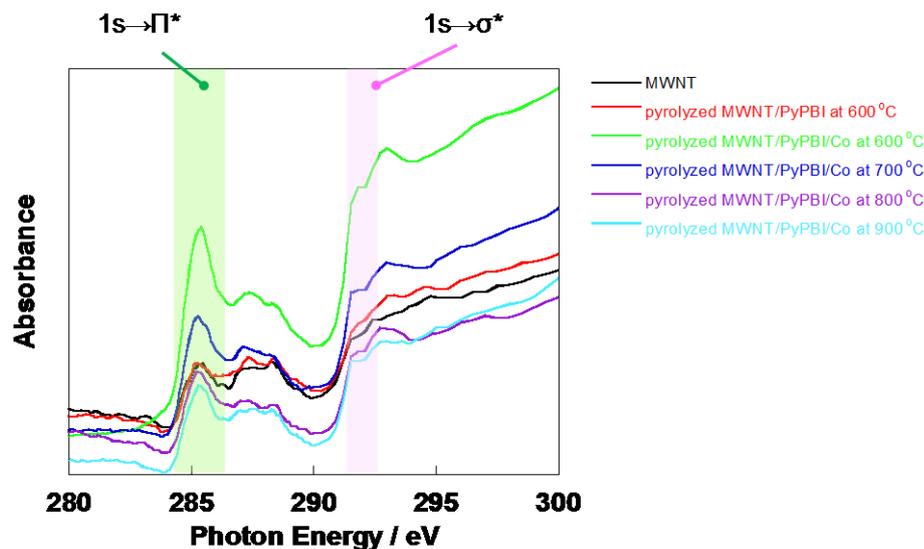


Fig. 16 C_{1s} XAS spectra of MWNT (black line), pyrolyzed MWNT/PyPBI at 600 °C (red line), pyrolyzed MWNT/PyPBI/Co (600 °C: green line, 700 °C: blue line, 800 °C: purple line, 900 °C: aqua line)

5. 今後の課題：

PyPBI/Co を炭素化したものの C_{1s} 電子の XAS 測定を行う必要があると考えられる。また、触媒活性にグラファイト化の進行が影響を与えているのか検証するために、再焼成した MWNT/PyPBI/Co の C_{1s} 電子の XAS 測定も行いたい。

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