

## SiC スポンジを集電極に用いたバイオ燃料電池

金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁

工学部 生命工学科  
(2019年7月24日受理)

Biofuel Cells Using SiC Sponges for Current Collectors

by

Keiichi KANETO, Mao NISHIKAWA and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering,  
Faculty of Engineering

### Abstract

In this research, the performances of ascorbic acid fuel cells equipped with SiC sponge serving as the anode current collectors have been studied. The results were compared to that of cells equipped with a more commonly used carbon sheet. The anode catalysts were carbon black (Vulcan XC-72) and Pt-black. These catalytic materials were mixed with conducting polymers of PEDOT\*PSS to enhance the catalytic activity. Pt black was also used as catalyst at the cathode. The open circuit cell voltage using SiC sponge and Vulcan was 0.61 V, and the maximum output power was 3.2 mW/cm<sup>2</sup>, which was comparable to that obtained using carbon sheet and Vulcan (3.6 mW/cm<sup>2</sup>). The results obtained using various combinations of catalysts and current collectors were discussed in order to evaluate if the use of the SiC sponge offers an advantage in terms of the cell performances.

キーワード ; バイオ燃料電池、シリコンカーバイド、集電極、導電性高分子、PEDOT\*PSS、アスコルビン酸

Keyword ; Biofuel Cell, SiC sponge, Current Collector, Conducting Polymer, PEDOT\*PSS, Ascorbic Acid

## 1. はじめに

燃料電池はクリーンなエネルギー源として開発が進められている。水素燃料電池は、高出力な電源として宇宙船、自動車に実用化され、また、都市ガスを水素に改質したエネファームとして広く利用されている。一方、バイオマスのグルコース、アルコール燃料電池も実用化されているが、高出力化および高効率化に課題が残っている。各種の糖質、有機酸、セルロースなども、燃料電池として期待されているが、まだ効率が低い。

燃料電池の高出力化と高効率化のカギは、触媒と集電極の表面積を如何に大きくするかにかかっている。また、触媒活性は燃料によって異なり、白金は水素を始めアルコール、グルコースなど多くの燃料に対して高い触媒活性を示すが、必ずしも万能ではない<sup>14)</sup>。例えば、アスコルビン酸、L-Ascorbic Acid (AsA : ビタミンC) には炭素微粒子<sup>1)</sup>、尿素にはNiあるいはCo微粒子などが白金より高い触媒活性を示す<sup>46)</sup>。また、燃料を触媒表面へ速やかに輸送し、生成された電子(e<sup>-</sup>)を効率よく電極に集め、反応生成物を排除するメディエータ(あるいは拡散層)も重要な要素である。

これまで我々は、直接燃料としてAsA、クエン酸、レモン果汁、グルコース、アルコールおよび尿素等のバイオ燃料に対し、様々な触媒、メディエータおよび集電極を用いた燃料電池(セル)の高出力化に関する研究を行ってきた<sup>26)</sup>。目的の一つは、各種のバイオ燃料に対して、貴金属に代わる安価な触媒を探すことである。

触媒には、白金黒(Pt-B)およびメディエータとしても働く導電性高分子、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)\*ポリスチレンスルホン酸(PEDOT\*PSS)、ポリピロール(PPy)、ポリアニリン(PAN)を用いた<sup>26)</sup>。集電極にはカーボン不織布シート(C-sheet)、CuNi織布およびNi、ステンレス(SUS)メッシュ(Mesh)などを用いた。特に、触媒をPEDOT\*PSS混練して得られる電極材料が高い出力を示すことを見出した<sup>24)</sup>。これらのセルは、燃料と酸素を自然拡散によって供給する受動的なセルである。

最近、多孔質のシリコンカーバイド(SiC sponge)が開発され、高い耐熱性から炉材、触媒担持体、高温断熱材、ろ過フィルターなどの用途が提案されている。このSiCスポンジは実効表面積が大きく導電性も高いので、燃料電池の触媒・集電極としての機能に興味を持たれる。更に、炭素と同様に不活性であるため、長い寿命が期待できる。

本研究ノートでは、SiCスポンジを集電極に用いたバイオ燃料電池の出力特性について調べ、C-sheetを集電極に

用いた出力特性と比較して、その高出力化の可能性について検討を行った。バイオ燃料としては反応スキームがシンプルなAsAを用いた。即ち、AsAは貴金属およびカーボンブラックなど様々な触媒において、プロトン(H<sup>+</sup>)2個と電子(e<sup>-</sup>)2個を放出し、デヒドロアスコルビン酸のみが生成されることが知られている<sup>1)</sup>。セル構造において、燃料を循環し酸素極に空気をブローする能動的(アクティブ)機能を付加して高出力化を図った。バイオ燃料電池の構造、原理、出力特性の測定および解析方法については前報<sup>23)</sup>に詳細に述べているので、本稿では省略する。

## 2. バイオ燃料電池の作製

今回作製したセルの構造をFig.1に示す。燃料を循環および空気をブローできるように、Fuel InletとAir Inletの亚克力(PMMA)パイプ(外径3mm)をセルの蓋に取り付けた。セル本体は厚さ3.0mm、一辺30mmのポリカーボネートの蓋板で、コアラミネート(Core Laminates)を挟む構造とした。フッ素ゴムパッキン(Rubber Packing)により燃料極をシールした。コアラミネートはアノード材料(Anode Materials)とカソード材料(Cathode Materials)でカチオン交換膜(Cation Exchange Membrane; Nafion 117)を挟んだ。電極(Electrode)にはステンレスメッシュ(SUS316 #200mesh)を用い、燃料と空気がコアラミネート部に浸透できるようにした。

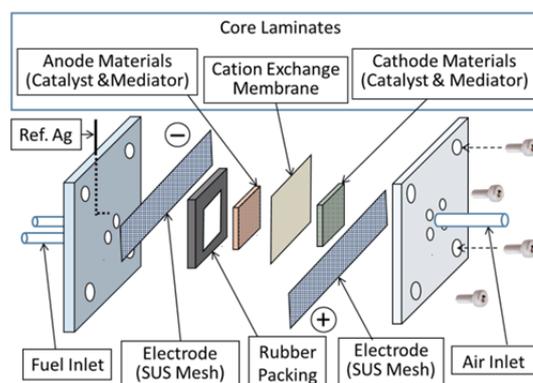


Fig. 1 Structure of handmade biofuel cell.

アノード材料の集電極(Current collector or Mediator)には $10 \times 10 \times 2.7 \text{ mm}^3$ のSiCあるいは $5.0 \times 5.0 \times 0.19 \text{ mm}^3$ のカーボンシート(C-sheet, 東レTGP-H-060)を用いた。アノード触媒は、炭素粉末(Fuel Cell Earth; Vulcan XC-72)および白金黒の粉末(Pt-B, Johnson Matthey; HISPECT 1000)を用いた。粉末の触媒とPEDOT\*PSS(約1%のコロイド分散水溶液)を混練してペースト状にし、C-sheetある

いはSiCに塗布した。即ち、VulcanとPEDOT\*PSSを混練(@)してC-sheetに塗布(^)して得られるアノード材料をC-sheet^Vulcan@PEDOT\*PSSと表記する。これに約5%のジメチルスルホキシド(DMSO)を加え一緒に混練することによって固化し、基板上で乾燥させると均質な自立フィルムが得られる。この混練液をSiCスポンジに浸漬して、SiC^Vulcan@PEDOT\*PSSのアノード材料を用意した。

カソード触媒はPt-Bを直接C-sheetに塗布しNafionに重ね、Nafion/Pt-B^C-sheetとした。また、Pt-B@PEDOT\*PSSをSiCに塗布したカソード材料も作製し、SiCのカソード集電極としての特性も調べた。

Fig.2 (a)はSiCスポンジの外観写真で、(b)はSiCにVulcan@PEDOT\*PSSを塗布したもの、(c)はC-sheetである。Fig.2 (d)はSiCの40倍電子顕微鏡(SEM)写真である。SiCの空孔率は68.8%、テスターで測定した対角間の2端子抵抗値はで2~3Ω、一方、C-sheetは1~1.5Ωであった。これらの抵抗値には、テスター端子との接触抵抗も含まれる。

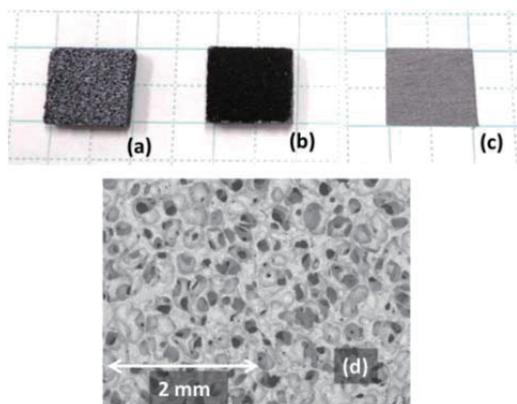


Fig.2 Photographs of (a) bare SiC, (b) SiC coated with Vulcan@PEDOT\*PSS, (c) C-sheet and (d) SEM picture of SiC sponge.

Fig.3は集電極に(a)SiCスポンジおよび(b)C-Sheetを用いたセルの外観図を示す。SiCの集電極は厚さ2.7mmであるため、コアラミネートとパッキンが厚くなっており、一方、C-sheetの厚さは約0.2mmであるため薄い。Fig.2(c)は燃料を循環(手前側)および空気をブローするためのパイプと測定用のリード線を接続した写真である。上部の緑色のクリップは銀線の参照電極である。

燃料の循環による出力増加は、触媒材料のモルフォロジーに依存するが、約2 ml/minの循環によって出力は数倍以上増加することが判った。一方、空気のブロー(100~200 ml/min)による出力変化は、カソードの反応速度、即ち、電流によって多少増加するが、今回の実験の電流

範囲では顕著な違いは見られなかった。乾燥した空気より加湿した空気の方が、プロトンの移動が安定し、出力は僅かに増加することが判った。

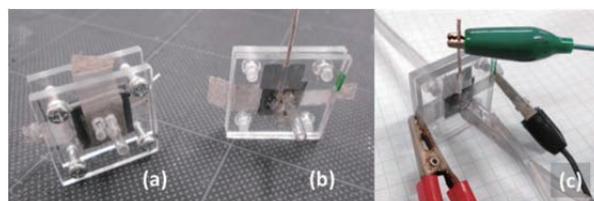


Fig.3 Biofuel cells for mediators (a) SiC and (b) C-sheet, (c) the cell connected with lead clips and tubes for fuel circulation (front) and air blow.

### 3. 出力特性

Fig.4にVulcan@PEDOT\*PSSをアノード材料、Pt-Bをカソード材料とした0.5M AsA燃料電池の典型的な出力特性(Polarization Curve)を示す。この出力特性は、セルに負荷抵抗を直結し、抵抗値を∞から10Ωまで変化させ、電流値*I* (mA/cm<sup>2</sup>)に対するセル電圧*E<sub>cell</sub>* (V)と出力*P* (mW/cm<sup>2</sup>)をプロットしたものである。また、銀の参照電極に対する燃料極の電位*E<sub>fuel</sub>* (V)および酸素極の電位*E<sub>air</sub>* (V)もプロットした。*E<sub>fuel</sub>* (V)および*E<sub>air</sub>* (V)の電流依存性から、いずれの電極で電圧降下が大きく起こるかが判断できる。Fig.4の場合、燃料極での分極が大きいことが判る。

*P*は(1)式に示す電流*I*の2次関数で近似できる<sup>2)</sup>。

$$P = -rI^2 + E_0I \quad (1)$$

但し、*r*はセルの内部抵抗(Ω)、*E<sub>0</sub>*は起電力(V)である。Fig.4の実線から*r*=6Ωおよび*E<sub>0</sub>*=0.36Vが得られた。

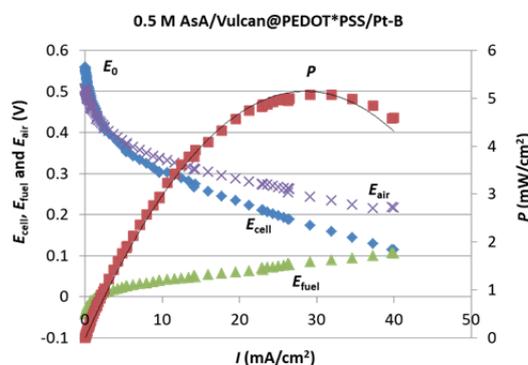


Fig.4 Typical polarization curve of 0.5 M AsA fuel cell for anode materials of Vulcan@PEDOT\*PSS and cathode materials of Pt-B^C-sheet.

Fig.4 に示す出力特性から、無負荷のセル電圧  $E_0$ 、最大出力  $P_{max}$ 、およびそのときのセル電圧  $E_{max}$  などの出力パラメータを求めることができる<sup>23)</sup>。各種のアノード材料およびカソード材料の組み合わせにおける出力パラメータを Table 1 に示す。これらを判りやすく比較した棒グラフを Fig.5 に示す。Fig.5 の○数字は Table 1 の○数字に対応する。

Table 1. Performances of 0.5 M AsA fuel cells for various anode and cathode materials.

Anode Materials	Cathode Materials	$E_0$ (V)	$P_{max}$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$E_{max}$ (V)
①C-sheet (alone)	Pt-B^C-sheet	0.54	1.6	0.15
C-sheet^Vulcan	Pt-B^C-sheet	0.58	3.7	0.18
②C-sheet^Vulcan@PEDOT^PSS	Pt-B^C-sheet	0.53	3.6	0.16
③Vulcan@PEDOT^PSS	Pt-B^C-sheet	0.56	5.1	0.17
④Pt-B@PEDOT^PSS	Pt-B^C-sheet	0.53	4.6	0.19
⑤SiC (alone)	Pt-B^C-sheet	0.68	0.17	0.33
⑥SiC^Vulcan@PEDOT^PSS	Pt-B^C-sheet	0.61	3.2	0.19
⑦SiC^Pt-B@PEDOT^PSS	Pt-B^C-sheet	0.47	1.4	0.17
⑧C-sheet^Vulcan	Pt-B@PEDOT^PSS^SiC	0.60	1.8	0.24
SiC^Pt-B@PEDOT^PSS	Pt-B@PEDOT^PSS^SiC	0.49	0.39	0.17

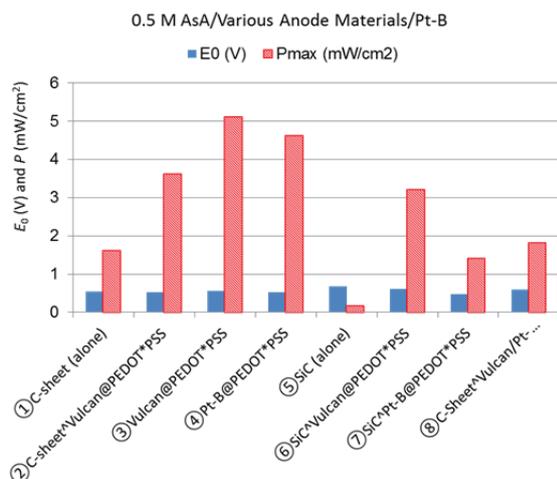


Fig.5 Cell performances for 0.5 M AsA fuel cells with various anode and cathode materials, numbers in circle correspond to those in Table 1.

#### 4. 考察

AsA は食品の酸化防止剤に利用されるように、酸素などの存在下で自発的に酸化することから、表面積の大きいカーボンブラックの方が、貴金属触媒より大きい出力が得られることが報告されている<sup>1)</sup>。C-sheet のみでも、Table 1 および Fig.5 の①に示すように、1.6 mW/cm<sup>2</sup>の出力が得られた。一方、SiC スポンジでは⑤に示すように、0.17 mW/cm<sup>2</sup>で C-sheet より約一桁小さい。これは、表面積だけの違いだけでなく、AsA への触媒活性にもよると考えられる。

Vulcan@PEDOT^PSS の C-sheet と SiC スポンジにおけるアノード材料特性は、Table 1 および Fig.5 の②と⑥を比較して判るように、ほぼ同じ出力が得られた。興味ある結果として、Vulcan あるいは Pt-B と PEDOT^PSS の自立フィルムによるアノード材料は、Fig.5③および④に示すように高い出力を示す。また、SiC スポンジはカソードの集電極としても Table 1 の⑧および最下段に示すように、利用できることが判った。カソード材料はプロトン移動においてナフィオンと密着している必要があるため、SiC スポンジはカソード集電極として有利でない。

C-sheet のみをアノード材料とした場合の出力①は、前回報告<sup>1)</sup>した 0.058 mW/cm<sup>2</sup>の約 30 倍である。更に、今回 AsA を用いたセルの出力は、これまで我々が報告してきた値より概ね 3~4 倍大きい。セル構造に違いはあるが、大きな増加は燃料の循環によるものと思われる。

#### 5. 結言

燃料電池の集電極として、SiC スポンジを用いてアスコルビン酸の燃料電池の出力特性を測定し、カーボンシートの結果と比較した。SiC スポンジが多孔質で不活性な性質から、特異な特性が期待されたが、予想通りの結果であった。SiC の特徴である耐高温性、耐薬品性など特殊な条件では、その特質が発揮できると思われる。とりわけ、拡散層として利用されている炭素繊維は、優れた集電極である。

今回得られた出力は、先行研究の最大値<sup>1)</sup>のおおよそ半分である。セルの構造においてまだ改良の余地があるようで、今後、その課題を解決すると共に、更に最適化を行う。

謝辞 PEDOT^PSS は山梨大学奥崎秀典教授から提供して頂いた。SiC スポンジは株式会社伏見製作所の提供による。また、本研究の一部は科研費 (16K06280) の補助によることを付記し、謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) Naoko FUJIWARA, Shin-ichi YAMAZAKI, Kazuki YASUDA, "Research and Development on Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells" J. Japan Petroleum Institute, Vol.54, No.4 (2011) pp237-247.
- 2) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁「導電性高分子が触媒するバイオ燃料電池」Memoirs of Osaka Institute of Technology, Vol.62, No2 (2017) pp. 3-24.

- 3) Keiichi Kaneto, Mao Nishikawa, Sadahito Uto,  
“Characterization of Catalytic Conducting Polymer  
Electrodes in Biofuel Cell”, MRS Advances, Published  
online: 01 March 2018, pp. 1235-1241.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2018.240>
- 4) Sadahito UTO, Mao NISHIKAWA and Keiichi KANETO,  
“Biofuel Power Cells Using Conducting Polymer  
Catalyst”, Memoirs of Osaka Institute of Technology,  
Vol.63, No. 1 (2018) pp.1-6.
- 5) Keiichi Kaneto, Mao Nishikawa, Sadahito Uto and  
Toshiyuki Osawa, “Direct Urea Fuel Cells Based on CuNi  
Plated Cloth as Anode Catalyst” Chemistry Letters, Vol.47,  
No.10 (2018) pp. 1285-1287.
- 6) Keiichi Kaneto, Mao Nishikawa and Sadahito Uto, “Direct  
urea fuel cells based on CuNi-plated polymer cloth as  
anode catalyst”, MRS communications, Published online:  
29 January 2019, pp. 88-91,  
<https://doi.org/10.1557/mrc.2018.235>.