

静電技術を用いたグルコース燃料電池の電極作製技術

大重 真彦*, 馬場 淑行*, 高岩 将太*, 津田 裕太*, 福田 泰基*,
高橋 俊介*^{***}, 川上 友則**¹, 桂 進司*¹

(2016年4月25日受付; 2016年8月5日受理)

Preparation of a Direct Glucose Fuel Cell Electrode by Electrostatic Methods

Masahiko OSHIGE*, Yoshiyuki BABA*, Shota TAKAIWA*, Yuta TSUDA*, Yasuki FUKUDA*,
Shunsuke TAKAHASHI*^{***}, Tomonori KAWAKAMI**¹ and Shinji KATSURA*¹

(Received April 25, 2016; Accepted August 5, 2016)

In this study, preparation methods such as the electro spraying method, the electrostatic flocking method and the pipetting method for the catalyst layer (anode) in glucose fuel cell were investigated. The maximum power densities of the glucose fuel cells were measured for evaluating glucose oxidation activity of the catalyst layers. As a result of the measurements, the maximum power density of the fuel cell prepared by the electro spraying method achieved 0.40 mW/cm², and it was about 2 times higher than those by the other methods.

1. はじめに

バイオマスの利用は、枯渇が予想されている石炭や石油などの化石燃料に依存した社会システムから脱却する手段の一つとして期待されている。本研究グループでは、木質系バイオマス由来のセルロースを糖化した際に得られる有機化合物の一つである糖類（特にグルコース）に着目している。グルコースは、触媒として金や白金等のレアメタルナノ粒子、反応条件をアルカリ性にするにより酸化される¹⁻⁶⁾。この反応を利用した燃料電池はグルコース燃料電池とよばれ⁴⁻⁶⁾、石油やアルコール等の既存の燃料を利用しない新たな発電システムとして注目されている。しかし、このグルコース燃料電池の実用化の最大の課題は、電池の電極性能をいかに向上させるかとなっている。

グルコース燃料電池の電極として使用されている金や白金ナノ粒子をはじめとする金属ナノ粒子の調製法にはコロイド法⁷⁻⁹⁾やレーザーアブレーション法¹⁰⁻¹³⁾が報告されている。本研究では、粒径サイズコントロールが可能で非接触でナノ粒子を生成するため不純物が混入し難いレーザーアブレーション法で調製した白金ナノ粒子を使用し、さらに静電気力を用いて高性能のグルコース燃料電池用アノード電極を作製することにより、高性能な燃料電池を実現することを目指した。そのために、まず、この白金ナノ粒子を材料として、従来の電極作製法⁴⁻⁶⁾で作製したグルコース燃料電池用アノード電極の反応条件を最適化した。その後、アノード電極性能を向上させるための電極作製法として、高電界内における静電気力を用いた電極作製法を開発することにより出力の向上を試みた。

静電気力を用いた電極作製法として、本研究では静電植毛法¹⁴⁾と静電塗布法（静電塗装法、静電スプレー法¹⁵⁾の2種類の方法を適用し、検討を行った。静電植毛法では、白金担持カーボン粉末を帯電させ、電極基板上に静電気を利用して付着させた後、導電性のある結着剤を塗布することにより静電植毛した粉末を電極基板上に結着させた。静電塗布法では、導電性のある結着剤を含む溶剤に分散させた白金担持カーボンペーストを帯電させ、液滴同士をクーロン反発力により微粒子化させてスプレー状に噴射させた。これらの2つの電極作製法と、従来用いられていた電極作製法での出力を比較検討すること

キーワード：グルコース燃料電池，触媒，静電植毛，静電塗布

* 群馬大学大学院理工学府環境創生部門
(〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

Department of Environmental Engineering Science,
Graduate School of Science and Technology, Gunma
University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515,
Japan

** 浜松ナノテクノロジー株式会社
(〒433-8112 静岡県浜松市北区初生町 1384)
Hamamatsu Nano Technology Inc., 1384 Hatsuoi-cho,
Kita-ku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 433-8112, Japan

*** 日本学術振興会特別研究員 DC2

¹ katsura@gunma-u.ac.jp

により、作製法の違いが電極性能に与える影響について実験を行った。

2. 実験方法・手順

2.1 グルコース燃料電池の構造

本研究で使用したグルコース燃料電池は図1のように設計し、アクリル板の間にシリコンシートを挟むことで燃料の漏れを防ぐ構造とした。燃料としてD(+)-グルコース（以下、グルコースと略、和光純薬 049-31165）を1.0 M NaOH 30 mL 中に混合した溶液を使用し、アノード電極側に設置した。本研究で作製した電極は、白金ナノ粒子（浜松ナノテクノロジー 0.1wt%Pt 水分散液、分散剤なし、平均粒径 10 nm）を導電性がある微粒状カーボンブラックである ValcanXC72R（CABOT 1497396、平均粒径 30 nm）に担持させることにより作製した（白金担持カーボン）。この白金担持カーボンと電極の基板となるカーボンクロスを強固に結着させ、かつ、導電性を高めるナフィオン分散溶液（Wako 323-87422）を添加し、超音波処理した。このペースト状の白金担持カーボンをカーボンクロス（東陽テクニカ EC-CC1-060）に塗布し、乾燥させることにより白金担持電極を作製した。イオン交換膜には一価陽イオン選択透過性をもつ特殊膜 CIMS（アストム C-1704）を用い、カソード電極側は大気開放状態とした。

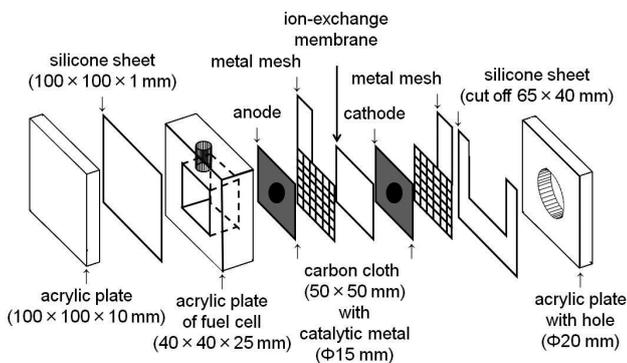


図1 グルコース燃料電池の構造
Fig.1 Structure of glucose fuel cell.

2.2 高電圧発生装置

静電植毛法及び静電塗布法による電極作製には高電圧が要求されることを想定し、スライドトランス（東京理工舎 Y0577）の出力をネオン変圧器（LECIP L608818F）の1次側に接続し、2次側の高電圧出力を倍電圧整流回路により直流化することにより、定格出力 40 kV の直流高電圧発生装置を作製した。この回路のコンデンサとしては耐圧 10 kV の 1 nF コンデンサを4つ直列に接続し、耐圧 40 kV、250 pF のコンデンサとして使用した（図2）。

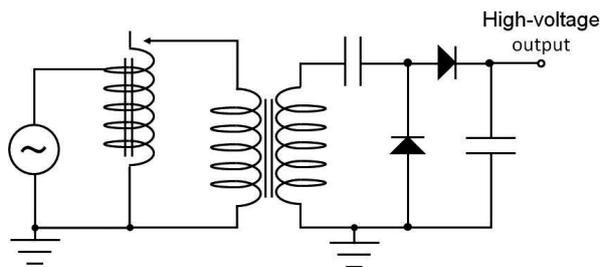


図2 高電圧発生装置
Fig.2 High-voltage transformer assembly.

2.3 電極作製

本研究で使用したアノード電極の材料となる白金担持カーボンのカーボンクロスへの塗布方法として、(1) ピペット法（従来法）、(2) 静電植毛法、(3) 静電塗布法の3種類を採用し、それらの方法により作製した電極を比較検討した。本実験ではアノード電極の触媒活性評価を行うことが目的であるため、カソード電極は従来法であるピペット法により作製した電極を用いた。各種電極作製方法の詳細について、以下に説明する。

2.3.1 ピペット法によるアノード電極・カソード電極作製およびグルコース燃料電池の条件検討

1.5 mL マイクロチューブに、白金ナノ粒子の割合が10wt%になるように微粒状カーボン ValcanXC72R と混合（10wt% Pt/C）した後、遠心分離（3000×g、1分、室温）を行った。上澄みはすべて破棄し、白金担持カーボン沈殿物とした。この白金担持カーボン沈殿物に10%ナフィオン分散溶液 80 μL およびガラスピース（アズワン BZ-1）を4粒加えた後に超音波洗浄機（アズワン ASU-2D）を用いて超音波分散処理を水温 25℃で20分間行った。超音波処理は、機器内の水温が30℃以上に上昇しないように水冷しながら行った。この溶液をピペット法用の白金担持カーボンペースト（10wt% Pt/C）とした。この白金担持カーボンペーストをマイクロピペットにより全て回収した。カーボンクロス上に直径 15 mm にくりぬいたシリコンシートを被せ、分取した白金担持カーボンペーストを直径 15 mm の範囲に全量塗布し、一晩、室温で乾燥させた。

このピペット法で作製した電極をアノードおよびカソードで使用し、燃料となるグルコース濃度および燃料槽の攪拌の有無、集電板の素材、イオン交換膜の使用前処理の有無による影響について検討を行った。この時に得られた反応条件を基に、他法で作製した電極を用いたグルコース燃料電池出力を比較した。

2.3.2 静電植毛法によるアノード電極作製

静電植毛装置にはポリプロピレン製容器（130×130×

60 mm) を使用した. アルミテープを容器の蓋の内側と容器の底に貼り付けることで電極として用いた (図3). 電極間の距離を 60 mm とし, 調製した白金担持カーボンが全て植毛されるまで平均印加電圧 10~12 kV (リップル ± 2 kV) で印加した (約 10 秒).

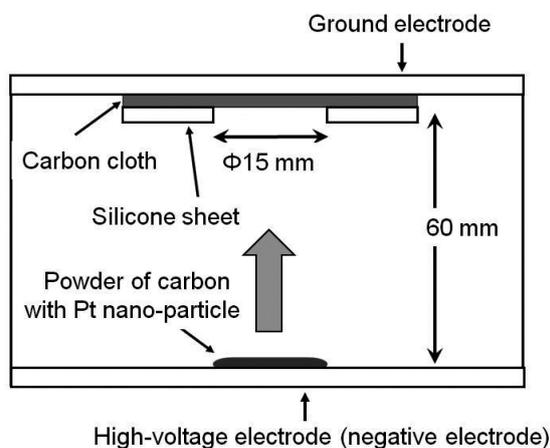


図3 静電植毛装置の概略図
Fig.3 Outline of electrostatic flocking apparatus.

静電植毛に使用した白金担持カーボンは, ピペット法と同様に調製した白金担持カーボン沈殿物を 37℃ に設定した定温乾燥機 (アズワン ON-300) 内で一晩乾燥させた後, 乳鉢によって粉末化した. この白金担持カーボン粉末 (代表的粒径 0.5 μm) をポリプロピレン製容器の底に設置したアルミテープ電極の中心に乗せ, 高電圧印加により上部アルミテープ電極に貼付したカーボンクロスに静電植毛を行った. カーボンクロスにはあらかじめ直径 15 mm にくりぬいたシリコンシートでマスクした. カーボンクロス上に静電植毛した白金担持カーボン粉末の上から 10% ナフィオン分散溶液 80 μL を塗布し, 一晩, 室温で乾燥させた.

2.3.3 静電塗布法 (静電塗装法, 静電スプレー法) によるアノード電極作製

静電塗布装置はポリプロピレン製容器 (80×80×100 mm) を使用した. 穴を開けたポリプロピレン製容器の上部にアルミ製ノズルを通し, 容器の底にアルミテープを貼り付けることにより電極とした (図4). また, シリンジポンプ (アズワン株式会社 DR-2) への高電圧印加を防ぐために, 金属ノズルと 1.0 mL 容ガラス製シリンジ (ハミルトン 1001LTN) はシリコンチューブ (アズワン 9-869-01, 内径×外径: 0.5 × 1 mm) で接続した. さらに, 局所的な塗布を行うことを目的としてアクリルパイプ (テックジャム SAN7182, 内径×外径: 15 × 19 mm) を設置した.

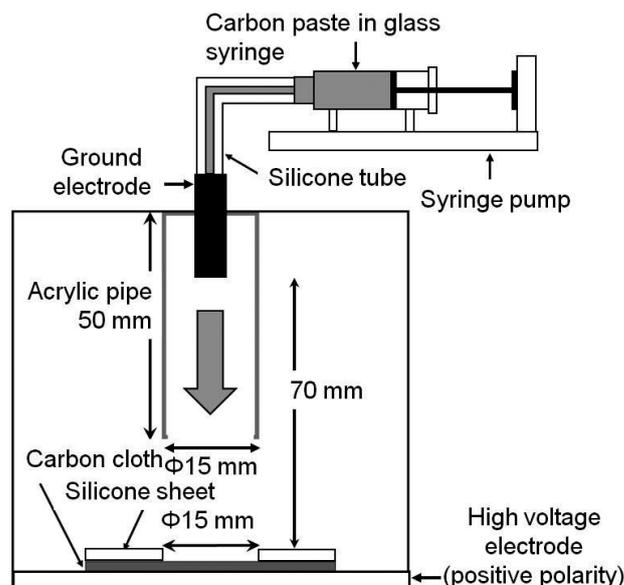


図4 静電塗布装置の概略図
Fig.4 Outline of electrostatic spraying apparatus.

静電塗布に使用した白金担持カーボンは, ピペット法と同様に調製した白金担持カーボン沈殿に 10% ナフィオン分散溶液 80 μL および 70% エタノール 150 μL を加え, さらにガラスビーズを 4 粒加えた後に超音波洗浄機 (アズワン ASU-2D) を用いて超音波分散処理を水温 25℃ で 20 分間行い, 超音波処理は機器内の水温が 30℃ 以上に上昇しないように氷冷しつつ行った. この溶液を白金担持カーボンペーストとした. このペーストをシリンジで吸い取り, シリンジポンプ (アズワン DR-2) に設置した. また下部電極に貼付したカーボンクロスに直径 1.5 cm にくりぬいたシリコンシートを被せ, 静電塗布を行った. 実験条件として電極間の距離を 70 mm, アクリルパイプの長さを 50 mm とした. シリンジポンプによって流量 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ に設定し, すべての白金担持カーボンペーストが排出されるまで平均電圧 10~12 kV (リップル ± 2 kV) で印加した後, 一晩, 室温で乾燥させた.

2.4 燃料電池の出力測定装置

燃料電池の出力測定においては, オペアンプとトランジスタを組み合わせることで負荷電流制御を可能にした可変負荷装置 (自作) を用いて負荷電流を制御しながら PC 接続オシロスコープ (PicoScope, pico Technology PicoScope4424, 4ch 入力モデル) により電池出力電圧および電流を測定した. 測定は, 燃料であるグルコース溶液を添加後, 出力が安定状態になった 15 分後から無負荷状態を起点にして, 電流増加速度を 6.8 mA/s として測定を行った. この測定は燃料電池の基本的な性能評価方法であり, 電流電圧 (I-V) 特性と呼ばれる. 燃料電

池から得られた電圧と電流を各々縦軸と横軸にしてグラフに示すことで燃料電池の I-V 特性を表す。一般的に、電流値が増加するに従って電圧値は低下する。この理由は、燃料電池内部での燃料の拡散律速や単純な電気抵抗により電流の制限が生じた結果、電圧が低下する結果を得ることとなる。

2.5 電極表面の観察

ピペット法と静電塗布法で調製したアノード電極で得られる出力の違いを調査するため、白金担持カーボンを塗布した電極表面の観察を行った。観察は、何も塗布をしていないカーボンクロス、ピペット法、静電植毛法および静電塗布法で調製した電極表面を観察した。観察・撮影にはマイクロSCOPE・デジタル顕微鏡（上海問屋 DN-MS003）を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 ピペット法により作製したアノード電極によるグルコース燃料電池の出力および条件

ピペット法により作製したアノード電極を用いて、燃料となるグルコース濃度および燃料の攪拌の有無、イオン交換膜の使用前処理の有無、集電板の素材の検討を行った。

燃料となるグルコースの濃度は 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 M で出力測定し、集電板は Ag メッシュ（ニラコ 408042）を用いた。各々の濃度での最大出力密度は、0.055, 0.059, 0.11, 0.21, 0.20 mW/cm^2 となった。また、これらの結果は、燃料槽の攪拌の有無やイオン交換膜の 3% 過酸化水素水（ナカライテスク 18411-25）、1.0 M 硫酸（和光純薬 198-09355）および超純水による不純物除去のための洗浄処理の影響は受けず、各々のグルコース濃度での最大出力密度は上記と同様の結果となった（データ略）。次に、集電板の素材として Ag メッシュ、Ni メッシュ（ニラコ 318040）、Ti メッシュ（ニラコ 458020）を検討した。アノード電極に白金ナノ粒子が塗布されていないカーボンクロスを使用した反応条件では、どの集電板を用いても出力は 0 V であることを確認した（データ略）。次に、ピペット法により作製したアノード電極と各種集電板を使用した出力測定結果は、最大出力密度は Ag メッシュでは 0.21, Ni メッシュでは 0.08, Ti メッシュでは 0.04 mW/cm^2 となった。

以上の結果より以降の出力測定は、グルコース濃度は 1.0M, 燃料槽の攪拌は無し、イオン交換膜の前処理は無し、集電板は Ag メッシュを用いることで以降の実験を行った。この反応条件でのグルコース燃料電池の出力データを図 5 に示す。

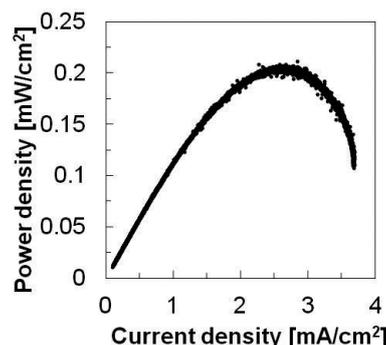


図 5 ピペット法で作製したアノード電極を使用したグルコース燃料電池の出力特性
Fig.5 Performance of glucose fuel cell. Anode: pipetting method, Cathode: pipetting method.

3.2 静電植毛法により作製したアノード電極を用いたグルコース燃料電池の出力結果

静電植毛法により作製したアノード電極を用いた燃料電池の出力結果を図 6 に示す。ピペット法により作製した電極の出力との比較を行うことにより、静電植毛法による電極作製法が電極性能に与える影響について評価した。

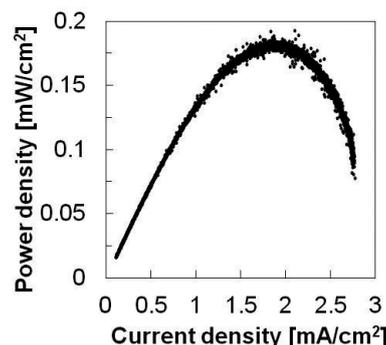


図 6 静電植毛法で作製したアノード電極を使用したグルコース燃料電池の出力特性
Fig.6 Performance of glucose fuel cell. Anode: electrostatic flocking method, Cathode: pipetting method.

静電植毛法により作製したアノード電極を用いたグルコース燃料電池の開回路電圧は 640 mV となった。可変負荷制御装置により負荷を変動させたところ、最大出力密度は電流密度が 1.9 mA/cm^2 の時、0.19 mW/cm^2 となった（図 6）。この結果は、ピペット法により作製した電極を用いた出力結果（図 5）と比較をすると、有意差はなかった。この結果より、静電植毛法を利用した電極作製によって電極性能は向上しないと判断した。電極性能が向上しなかった理由としては、白金担持カーボン粉末を静電植毛した後、カーボンクロスと結着させるためにナフィオン分散液を塗布したためと考えられる。静電植毛により緻密に形成された白金担持カーボン粉末層の上

からナフィオン分散液を滴下したため、白金担持カーボン粉末が凝集し、表面積の減少による触媒表面が減少したのではないかと推測する。また、乾燥させた白金担持カーボンの乳鉢による粉碎工程も理由として考えられる。白金担持カーボンを乾燥させることにより一つの塊となった白金担持カーボンを乳鉢で粉末にしたが、白金担持カーボンを電極材料に適した微細粉末にできていない可能性がある。その場合には、飛散前の段階で電極材料が凝集している状態となっているために、静電気力によって均一に植毛させてもその部分でグルコースの拡散律速が起こっていると考えられる。

3.3 静電塗布法により作製したアノード電極を用いたグルコース燃料電池の出力結果

静電塗布法により作製したアノード電極を用いた燃料電池の出力結果を図7に示す。ピペット法により作製した電極の出力との比較を行うことにより、静電塗布法による触媒層の調製が電極性能に与える影響について評価した。

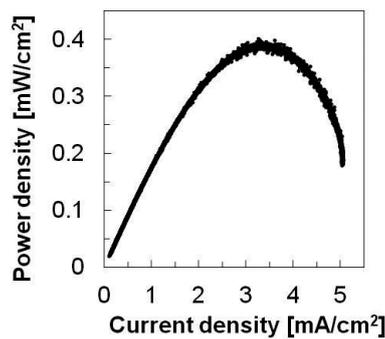


図7 静電塗布法で作製したアノード電極を使用したグルコース燃料電池の出力特性
Fig.7 Performance of glucose fuel cell. Anode: electrospaying method, Cathode: pipetting method.

静電塗布法により作製したアノード電極を用いたグルコース燃料電池の開回路電圧は 880 mV となった。可変負荷制御装置により負荷を変動させたところ、最大出力密度は電流密度が 3.3 mA/cm² の時、0.40 mW/cm² となった (図7)。以上の結果から、ピペット法および静電植毛法により作製した電極触媒の燃料電池と比較すると、約2倍の出力をもたらした (図8)。作製した電極は、白金含有量 10wt% (9.0 mg ValcanXC72R + 1.0 mg 白金ナノ粒子) を全て塗布することにより作製した電極であるため静電塗布法による電極作製法が電極性能の向上をもたらしたと考えられ、本研究の目的である電極性能を向上させるための電極作製法を開発することに成功したといえる。

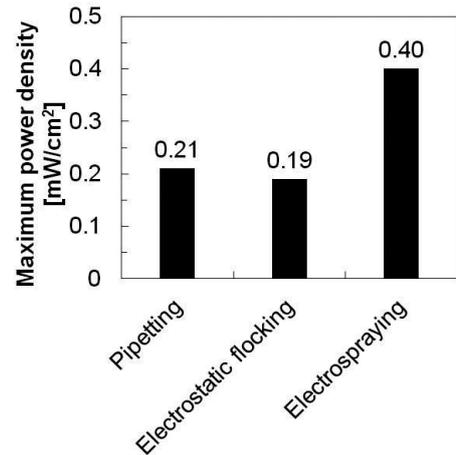


図8 ピペット法、静電植毛法、静電塗布法で作製したアノード電極を使用した時のグルコース燃料電池の最大出力密度

Fig.8 Performance of glucose fuel cell. Anode: pipetting, electrostatic flocking or electrospaying method, Cathode: pipetting method.

3.4 各種方法で調製したアノード電極表面観察

カーボンクロスへの白金担持カーボンの塗布法の違いと得られた最大出力密度との違いを調べるために、何も塗布していないカーボンクロス表面、ピペット法により塗布した電極表面、静電植毛法および静電塗布法により塗布した電極表面の顕微鏡観察を行った (図9)。何も処理をしていないカーボンクロスではカーボン繊維の光沢が観察された (図9A)。一方、ピペット法 (図9B)、静電植毛法 (図9C)、静電塗布法 (図9D) により白金

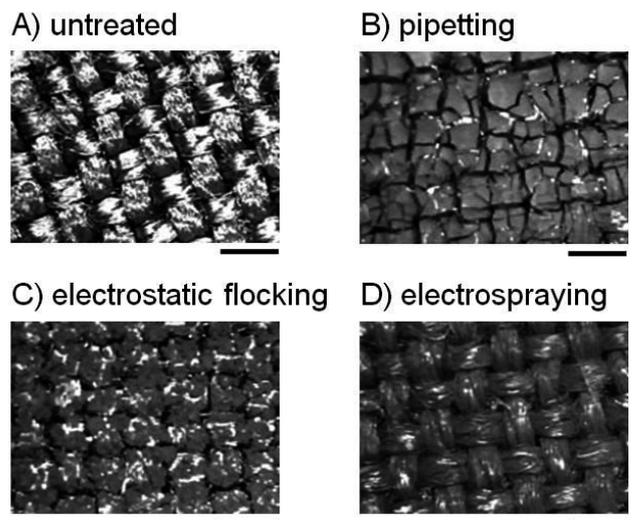


図9 各種方法で作製したアノード電極表面の観察結果
A: 何も処理をしていないカーボンクロス, B: ピペット法で作製した電極表面, C: 静電植毛法で作製した電極表面, D: 静電塗布法で作製した電極表面. スケールバー = 1 mm
Fig.9 Anode surface observations of glucose fuel cell. A: untreated, B: pipetting, C: electrostatic flocking D: electrospaying method. Scale bar = 1 mm.

担持カーボンが塗布されている電極表面は、白金担持カーボンが塗布されているためカーボン繊維の光沢が失われていることを確認した。さらに、ピペット法 (図9B) や静電植毛法 (図9C) により調製した電極と静電塗布法 (図9D) で調製した電極の表面像を比較すると、ピペット法や静電植毛法では白金担持カーボンの塗布ムラやひび割れが多かった。その一方で、静電塗布法で調製した電極では、ほぼ均一に白金担持カーボンが塗布されていることを確認した。これらの結果より、カーボンクロスへの白金担持カーボンの塗布のされ方の違いが出力へ影響を与えていると考えられる。

4. 結言

電極作製法に着目し、電極性能を向上させるための高電界内における静電気力を用いた電極作製法を開発した。電極材料の散布が固体でのみ可能な静電植毛法においては電極性能の向上は見られなかった。しかし、液体を帯電させスプレー状に噴射する静電塗布法をアノード電極作製に用いることにより、グルコース燃料電池の出力向上を実現することができた。ピペット法、静電植毛法、静電塗布法を用いて、白金含有量 10wt% (9.0 mg VulcanXC72R + 1.0 mg 白金ナノ粒子) のカーボンペーストをカーボンクロスに塗布させることにより、電極を作製し、これらの電極を用いたグルコース燃料電池の最大出力密度を測定した。その結果、ピペット法では 0.20 mW/cm^2 、静電植毛法では 0.19 mW/cm^2 、静電塗布法では 0.40 mW/cm^2 となった。このように静電塗布法で作製した電極とピペット法および静電植毛法で作製した電極では、電極面積あたりの出力密度が約2倍となった。これらの実験で使用した白金量は同量であることから白金利用率が向上したことを意味している。したがって、静電塗布法を用いた電極作製方法を開発したことによって、電極性能を向上させる触媒層を生み出すことに成功したといえる。また、白金担持カーボンに塗布のされ方の違いが出力へ影響を与えている可能性があることを確認した。以上のことから、比較的均一に白金担持カーボンを塗布することが可能な静電塗布法を用いた電極作製方法は、電極性能の向上につながる方法の一つとなると考える。今後、静電塗布法の空気極 (カソード電極) 作製への利用等の反応条件の検討を行うことにより、グルコース燃料電池のさらなる出力向上が可能になると考える。

参考文献

- 1) A. Guiseppi-Elie, C. Lei, R. H. Baughman: Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes. *Nanotechnology*, **13** (2002) 559
- 2) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi: Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. *Electrochemistry Communications*, **7** (2005) 189
- 3) 谷口功: バイオ電気化学の実際—バイオセンサ・バイオ電池の実用展開—, 池田篤治, p. 260, シーエムシー出版 (2007)
- 4) S. Kerzenmacher, J. Ducreé, R. Zengerle, F. von Stettena: Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells. *Journal of Power Sources*, **182** (2008) 1
- 5) D. Basu and S. Basu: A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 5775
- 6) J. Chen, C. X. Zhao, M. M. Zhi, K. Wang, L. Deng, G. Xu: Alkaline direct oxidation glucose fuel cell system using silver/nickel foams as electrodes. *Electrochimica Acta*, **66** (2012) 133
- 7) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed: Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science*, **272** (1996) 1924
- 8) A. Henglein: Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O_2 , CCl_4 , and Some Metal Ions. *Chemistry of Materials*, **10** (1998) 444
- 9) L. M. Liz-Marzán: Nanometals: Formation and color. *Materials today*, **7** (2004) 26
- 10) J.P. Abid, A.W. Wark, P.F. Brevet, H.H. Girault: Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. *Chemical Communications*, **7** (2002) 792
- 11) V. Amendola and M. Meneghetti: Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (2009) 3805
- 12) Z. Yan, R. Bao, D. B. Chrisey: Excimer laser ablation of a Pt target in water: the observation of hollow particles. *Nanotechnology*, **21** (2010) 145609
- 13) R. Morvarid, G. Mahmood, D. Davoud: Thermo optical properties of Ag nanoparticles produced by pulsed laser ablation. *Optical and Quantum Electronics*, **47** (2015) 3729
- 14) 浅野和俊: 新版静電気ハンドブック, 田嶋泰幸, p. 774, オーム社 (1998)
- 15) 浅野和俊: 新版静電気ハンドブック, 田嶋泰幸, p. 743, オーム社 (1998)