

触媒粒子及びアイオノマーの分散状態が固体高分子形燃料電池の発電性能に及ぼす影響

Effect of dispersion of catalyst particles and ionomer on PEFC performance

森山将平¹, 森隆昌^{2*}, 岸倫人^{1,3}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻

²法政大学生命科学部環境応用化学科

³日産自動車株式会社

Shohei Moriyama¹, Takamasa Mori^{2*}, Michito Kishi^{1,3}

¹Graduate School of Science and Engineering, Major in Applied Chemistry, Hosei University

²Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University

³Nissan Motor Corporation, Limited

*Corresponding Author: tmori@hosei.ac.jp

Abstract

The catalyst layer of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is fabricated by drying the slurry consisting of Pt-C particles and ionomer. The properties of PEFC strongly depend on the microstructure of the catalyst layer. In order to control the microstructure, it is very important to optimize the slurry preparation conditions, because the particle dispersion and flocculation state in the slurry should be determined its microstructure fabricated by coating and drying of the slurry. Therefore the effects of slurry properties on the microstructure of PEFC electrode were discussed. The ethanol to water ratio of the medium was changed to control the slurry properties. The flow curve and centrifugal sedimentation behavior were investigated. The adsorbed amount of ionomer to Pt-C particles was also measured. In addition, the fuel cell performance was measured changing the measuring condition. It was found that the adsorbed amount of ionomer drastically decreased with an increase in the ethanol to water ratio, resulting in well dispersion of Pt-C particles. It was also shown that the ionomer size was changed by the ratio of the ethanol to water in medium. This result indicates that the ionomer network structure well formed for the slurry with less or without ethanol.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒層は白金カーボンをはじめとした触媒粒子, アイオノマーから構成されており, ナノスケールの細孔を有している. 白金は酸化還元反応の触媒であり, またカーボンは電子の, アイオノマーはプロトンの, 細孔はガス及び生成水の輸送を担うため, これらを適切に配置することが重要である. それぞれの輸送パスが十分に形成されていない場合, 物質輸送が阻害され PEFC 内の抵抗が大きくなり, 過電圧が上昇する. 触媒層構造が発電性能に重要な影響を及ぼすことは既往の研究でも示唆されている.

触媒層は, 水やアルコールを用いた溶媒に粒子及びアイオノマーを加えてインクを調製し, シートに塗布・乾燥することで作製される. したがって, 触媒層の粒子集合状態はインク中の溶質が分散していれば密に, 凝集していれば疎な構造となるのが一般的である. したがって, 触媒層の適切な微構造制御のために, インク中における粒子及びアイオノマー

の分散評価・制御が重要である. しかし, それぞれの分散状態が触媒層構造に及ぼす影響は明らかになっておらず, 結果として触媒層構造と発電性能の相関も十分に解明されていないのが現状である.

そこで本研究では, インクの溶媒組成を変化させることで触媒層構造を制御し, 発電性能に与える影響を明らかにすることを試みた. インクの評価結果と発電性能を比較することで, 最適なインク設計指針を明らかにすることを目的とする.

2. 実験

2.1 触媒層の作製

樹脂製容器に白金カーボン (29 wt%Pt, TKK) を秤量し, 10 wt%Nafion 分散液 (DE1021, DuPont), 水, エタノールを加え, 混練機 (公転 2000 rpm, 自転 800 rpm, THINKY) で 15 分間混練することでインクを調製した. エタノール濃度をパラメータ (0, 5, 15, 23 mass%) とし, I/C を 1.0, 固形分濃度を 4.0 vol%一定とした.

次に、ドクターブレード法により、PTFEシートにインクを塗布した後、常温で1時間乾燥させた。ただし、白金の目付量が 0.15 mg/cm^2 となるようにブレードのギャップは $120 \mu\text{m}$ 、移動の速度は 0.60 m/min とした。

2.2 発電性能試験

乾燥したインクをナフィオン膜 (NR211, DuPont) にホットプレスし、CCMを作製した。CCMの両面にGDL (SGL25BCH) を装着した。活性面積は 10 cm^2 、セル温度 80°C 、相対湿度をRH40および100として、一方に水素、もう一方に空気 (O_2 濃度10%) を供給し、発電を行った。発電性能は電流一定時の電圧を計測することで評価した。

2.3 インク特性評価

2.1で調製したインクは、回転粘度計を用いて流動曲線を測定し、重力加速度 400 G で粒子を沈降させたときのカーボンの充填率、及びアイオノマー吸着量を測定した。

2.4 溶媒中のアイオノマー存在状態

樹脂製容器に、Nafion分散液 (DE1021)、水、エタノールを加え、15分間混練した。エタノール濃度をパラメータとしたときのアイオノマーの大きさを動的光散乱法 (DLS) により測定した。

3. 結果

3.1 発電性能試験

Fig.1に電流密度を変化させたときのセルの電圧を示す。相対湿度RH40および100のときの結果をそれぞれ(a)、(b)とした。活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧はそれぞれ、カソード内の酸化還元反応における電荷の移動抵抗、プロトンや電子輸送に伴い発生する導電抵抗の増大、及び反応場における反応物質の濃度低下に起因している。

エタノール濃度15%と比較して水系(0%)の場合は、中電流密度域(0.5 mA/cm^2 付近)では電圧降下は低減される一方、高電流密度域(1 mA/cm^2 以降)では電圧降下が著しく大きくなることがわかった。したがって、溶媒が水の場合はアイオノマーの連続性が上昇したことで空隙が小さくなり、イオン伝導の抵抗は小さいが、ガス拡散の抵抗は大きくなっていると考えられる。また、発電条件が高加湿の場合には、生成水によって細孔が塞がれると考えられるため、濃度過電圧の増加が顕著となった。

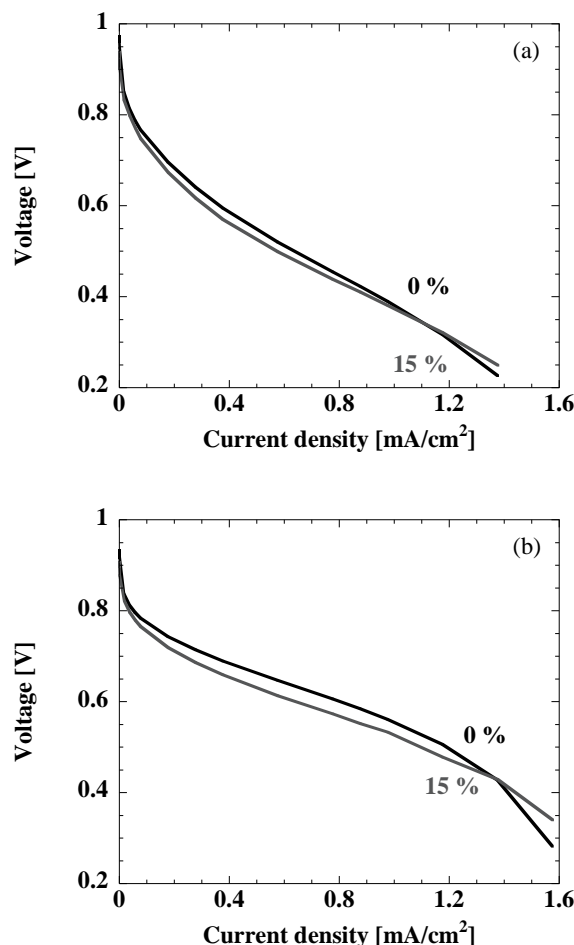


Fig.1 IV curves of power generation evaluation (a)RH40, (b)RH100

3.2 カーボン充填率

Fig.2に溶媒のエタノール濃度を変化させたときのカーボンの充填率を示す。エタノール濃度を高くするとわずかに充填性が向上したが、全サンプルで10%程度と大きな差は見られなかった。エタノールは一般的にカーボンの分散のために添加するが、アイオノマー存在下ではほとんど影響しないことが分かった。

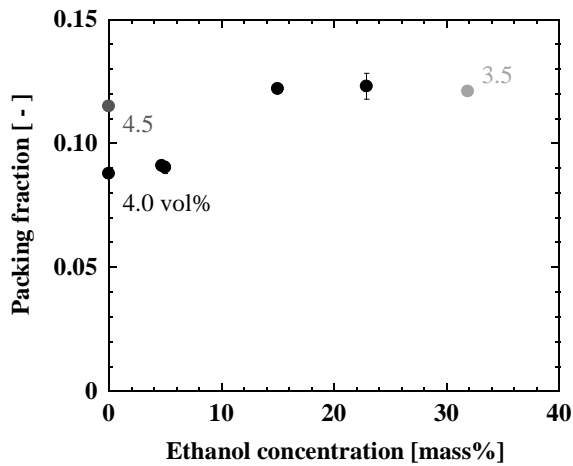


Fig.2 Final packing fraction of inks by sedimentation

3.3 アイオノマー吸着量

Fig.3に溶媒のエタノール濃度を変化させたときのアイオノマーの吸着量を示す。エタノール濃度の上昇に伴い、吸着量が減少した。疎水性の強いカーボンとアイオノマーの疎水性相互作用による吸着であると考えられ、水リッチな溶媒ではアイオノマーが触媒層内全体でネットワークを形成していると考えられる。

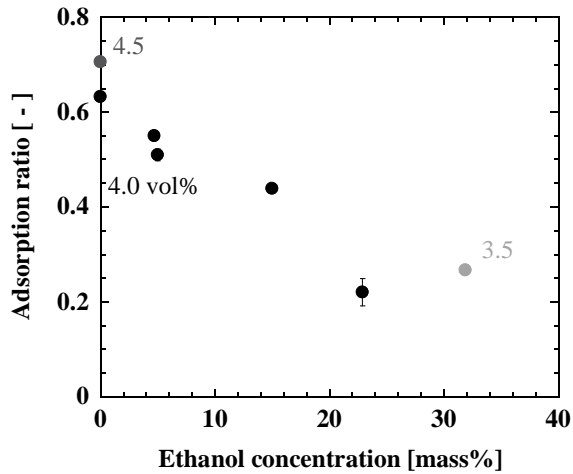


Fig.3 Adsorption ratio of ionomer to particle

3.4 アイオノマー存在状態

Fig.4に溶媒エタノール濃度を変化させたときのアイオノマーのメジアン径を示す。エタノール濃度が50 mass%でアイオノマー大きさの極小値を持つことが分かった。水系の場合では、疎水性を示す主鎖同士が絡み合い塊状で存在する一方、エタノールを添加するとナフィオンは分散され、紐状となり分散していると考えられる。したがって、水リッチな溶媒

ではアイオノマーは膨潤かつ凝集し、構造形成をしていると考えられる。

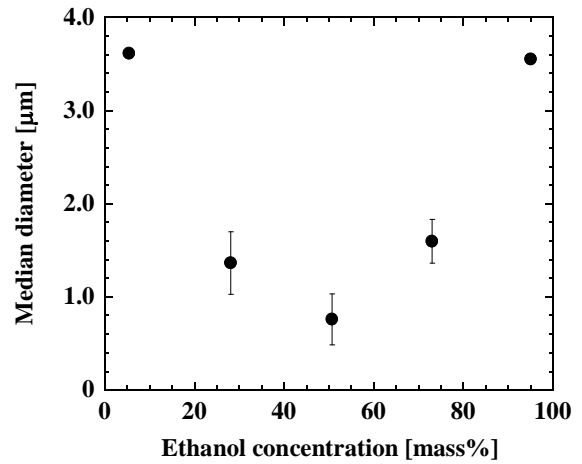


Fig.4 DLS measurement of Nafion solution

4. 結言

溶媒アルコール濃度を変化させることでアイオノマーの吸着量と存在状態を制御することが可能であり、インク特性と触媒層構造との関係が明らかとなった。また、カーボンの充填性はアイオノマー存在下では、ほとんど変化がないことが分かった。

発電性能では、水リッチな溶媒でアイオノマーが構造形成されるため、プロトン輸送は効率的に起こるが、細孔が塞がれるためガスの輸送抵抗が大きくなったと考えられる。したがって、アイオノマーの吸着量が大きく、サイズが小さい条件であれば性能の向上が期待される。

参考文献

- [1] Jian Xie, et al, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 7404-7412
- [2] Takahiro Suzuki, et al, *International Journal of Hydrogen Energy* **36** (2011)12361-12369
- [3] Gen Inoue, et al, *Journal of Power Sources* **327** (2016) 1-10