

—触媒粒子及びアイオノマーの分散状態がPEFC性能に及ぼす影響—

(法政大院) ○森山 将平, 岸 倫人 (法政大) 森 隆昌

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されておらず, 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, TOMY) 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) 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 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, 加速度 400 G で沈降させたときの充填率, 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. アルコール濃度をパラメータとしたときのナフィオン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

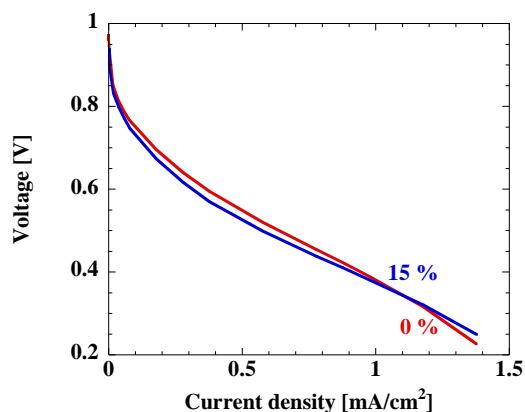


Fig.1 IV curves of power generation evaluation

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。

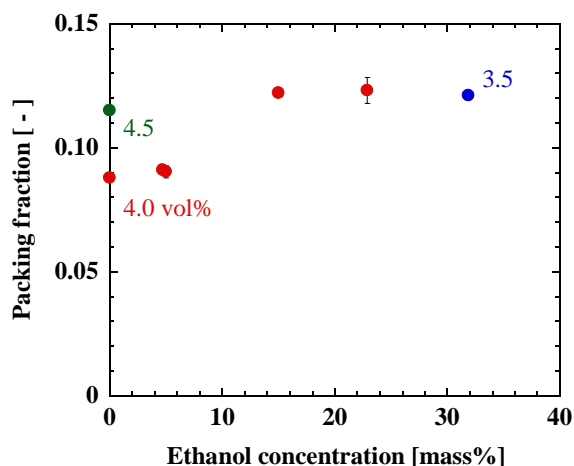


Fig.2 Final packing fraction of inks by sedimentation

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。

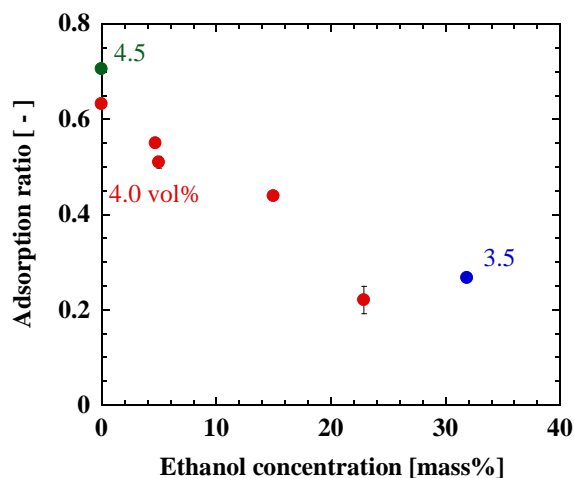


Fig.3 Adsorption ratio of ionomer to particle

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。

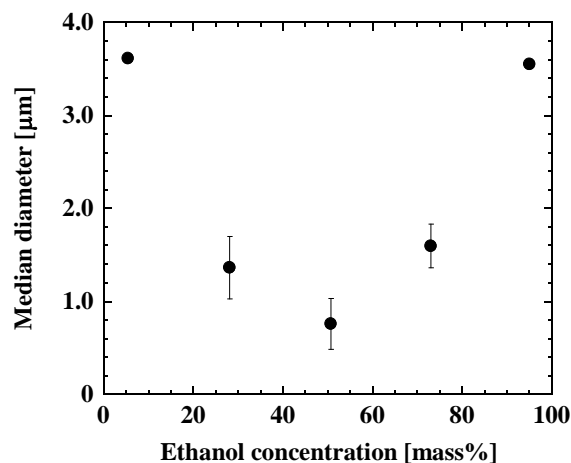


Fig.4 DLS measurement of Nafion solution

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。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