

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410253

研究課題名(和文) 燃料電池触媒層のイオノマー中の酸素物質移動挙動の解明

研究課題名(英文) Analysis of Oxygen Mass Transport across Ionomer of Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layer

研究代表者

稲葉 稔 (INABA, Minoru)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80243046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(PEFC)の高電流密度運転時には酸素輸送律速過程を明らかにするために、白金微小モデル電極を用いる限界電流法を適用し、電解質イオノマーを介した酸素物質移動挙動の解析を行った。いずれの温度(30-80℃)、湿度(RH 30-80%)においても、気相/イオノマー界面での酸素溶解速度が律速となることが明らかになった。PEFCの2A/cm²以上の高電流密度運転を達成するためには、気相/イオノマー界面の酸素溶解速度を向上させる必要があることが示された。

研究成果の概要(英文)：It is important to clarify the rate-determining step of oxygen mass transport in the porous electrode of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In this study, elementary steps of oxygen transport were analyzed using a model Pt microelectrode and the limiting current method. In the temperature (30-80 degrees C) and relative humidity (30-80%) ranges tested in this study, the oxygen dissolution rate across the gas/ionomer interface was the rate-determining step. It was shown that an improvement of the oxygen dissolution rate is needed to enable PEFCs to be operated at current densities higher than 2 A/cm².

研究分野：電気化学、工業無機化学

キーワード：燃料電池 酸素還元反応 イオン交換膜 酸素透過 微小電極 酸素透過速度 酸素溶解速度 イオノマー

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は小型で高効率という特徴を持ち、自動車用、定置用コジェネレーションシステムへの応用が期待されており、実用化に向けて急速に研究開発が進められている。しかし、実用化に向けてはコストの飛躍的低減が不可欠であると考えられている。このためには、触媒として用いられている白金の活性を上げ、白金触媒量の低減を行うとともに、高電流密度化によるPEFC スタックサイズの小型化が有効であると考えられている。

PEFC においては、燃料極、空気極間のプロトン伝導性を担う高分子電解質膜は PEFC のキーマテリアルの一つである。現在、PEFC では DuPont 社製の Nafion[®] に代表される、パーフルオロスルホン酸系電解質(PFSA)膜が用いられている。これらの PFSA 膜は高いプロトン伝導性を有することに加え、熱的、化学的安定性が高いことが特徴である。この電解質材料は電解質膜として用いられるだけでなく、燃料極、空気極の触媒層中に添加され(イオノマーとよぶ)、触媒層中のイオン伝導度を担うという役割を持つ。触媒層中では電解質材料が白金触媒上をごく薄く覆う構造(三相界面とよばれる)を有していると考えられており、ガス(水素および酸素)は気相からこの電解質薄膜中に溶解、拡散して触媒上で反応を受けると考えられている。近年、触媒使用量の低減および高電流密度化に伴い、空気極の酸素物質移動の影響が現れ、触媒層中のイオノマーを介した酸素物質移動が律速となる可能性が示されている^①。

2. 研究の目的

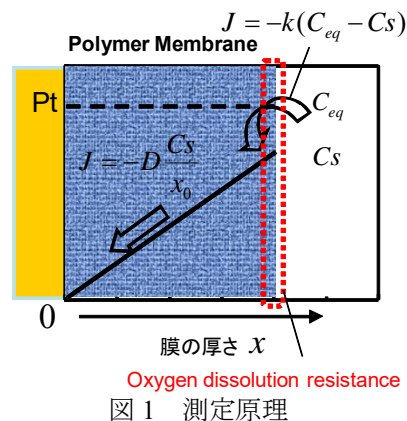
我々は、平成 21-23 年度の科研費による研究で白金微小電極を用いる PFSA 膜中の酸素の拡散係数および溶解度を測定する手法を開発し、それらの温度、湿度依存性を解析した。その結果から、触媒層中に添加されるイオノマーの膜厚は数十から数百オングストローム程度と考えられており、PFSA 膜中の酸素の拡散係数および溶解度を考えると、2A/cm² 程度の高電流密度を十分に維持できる酸素透過性を有することが示されている。一方、PEFC 電極中でのイオノマー薄膜を介した酸素の物質移動過程を考えると、単に膜中の拡散だけでなく、触媒層ポアの気相中からイオノマーへの酸素溶解(収着)過程を考慮する必要がある。この酸素溶解過程が有限な速度をもつとすると、イオノマー中の酸素拡散過程が十分に速くても、触媒上に 2A/cm² 程度の高電流密度を維持できる十分な酸素を供給できないことになる。そこで、本研究では平成 21-23 年度に開発した白金微小電極を用いる電気化学的手法をさらに発展させ、数百オングストロームから数ミクロンのイオノマー薄膜を介した酸素物質移動挙動を解析する手法を開発する。得られた結果を、表面での酸素溶解速度と薄膜中の酸素透過

速度に分離し、それらの膜厚依存性を明らかにする。また、様々な温度、湿度での測定を通して、酸素溶解速度および酸素透過速度の温度、湿度依存性を明らかにし、PFSA 膜の構造変化との関連性を明確にするとともに、PEFC の高電流密度運転を可能とする運転条件への指針を得る。

3. 研究の方法

平成 21-23 年度にかけて、白金微小電極を用いた電気化学的ポテンシャルステップ法による PFSA 膜の酸素物質移動挙動の解析法を開発した。開発した手法は、得られた応答から PFSA 膜中の酸素溶解度と拡散係数を同時に求められることを特徴とするが、時定数の関係で膜厚 30 μm 以上の厚膜が必要であり、触媒層中のイオノマーの厚みである数十～数百オングストロームの厚みの薄膜には適用ができない。

本研究では、同じく白金微小電極を用いるが、限界電流法を用いてイオノマー薄膜中の酸素物質移動を解析する。限界電流法による解析原理を図 1 に示す。



イオノマーを介した酸素物質移動の素過程を気相/膜表面の酸素溶解過程(速度係数 k) および膜中の酸素拡散過程(拡散係数 D) とすると、白金微小電極への限界電流密度 I_{lim} は、表面酸素濃度 C_s 、平衡酸素濃度 C_{eq} 、および膜厚 x を用いて、

$$\frac{1}{I_{lim}} = \frac{1}{4FD C_{eq}} x + \frac{1}{4FC_{eq} k} \quad (1)$$

と表すことができることが知られている^②。第 1 項がイオノマー薄膜中の酸素拡散速度、第 2 項が薄膜表面での酸素溶解速度を示す。種々の膜厚を有する PFSA 薄膜を用いることで、酸素透過係数 DC_{eq} および酸素溶解速度 kC_{eq} の算出が可能となる。この関係を用いて、イオノマー薄膜中の律速過程を推定する。平成 25 年度は、市販の Nafion 溶液を用いて、PFSA 薄膜を作製し、温度や相対湿度の変化に伴う酸素の物質移動挙動の変化を解析する。得られた結果より、イオノマーの化学的構造、含水率変化に伴う微細構造変化などと関連づけ、PFSA 膜中の酸素拡散機構の詳細

を明らかにした。

平成 25 年以降は、炭化水素系電解質である BPSH、SPEEK のイオノマー溶液を入手し、同様の手法で酸素物質移動挙動を解析し、化学的構造の違いによる酸素拡散機構の変化を明らかにする。さらに、イオノマーの成膜条件や前処理条件などの影響を明らかにする。これらの結果をもとに、これらのイオノマーを用いる高電流密度化に向けた課題を明らかにした。また、イオノマー/電極界面における酸素移動速度に関しても考察を加えた。

4. 研究成果

(1) Nafion[®] 薄膜中の酸素透過挙動解析

PFSA 膜として広く用いられている Nafion[®] 中の酸素の律速過程を解明するために、白金微小電極を用いて酸素透過挙動の解析を行った。解析に用いた白金微小電極およびセルを図 2 に示す。直径 8 mm のガラスセル内に 4 本の白金線が封入されており、白金の直径が 100 μm の白金線を作用電極 (W.E.) として用いた。Nafion[®] 溶液を適量 WE の表面全体にキャストした。これを常温で 6 時間自然乾燥させた。膜の機械的強度を高め、測定中にガラスセルからの膜の剥離を防ぐために、さらに 60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥させ、Nafion[®] 薄膜を形成した。残り 3 本の白金線の直径は 250 μm であり、2 本は動的水素電極 (DHE) として、残りの 1 本は対極 (C.E.) として用いた。Nafion[®] 薄膜の厚みは触針式段差計(ミットヨ、Surftest SJ-400)を用いて測定した。

酸素拡散限界電流の測定は 0.08 - 1.5 V vs. DHE の範囲で電位走査速度 50 mV s^{-1} でサイクリックボルタモグラムを得て、水素吸脱着波の影響が少ない 0.4 V vs. DHE における電流値の平均値を拡散限界電流値 (I_{lim}) として採用した。

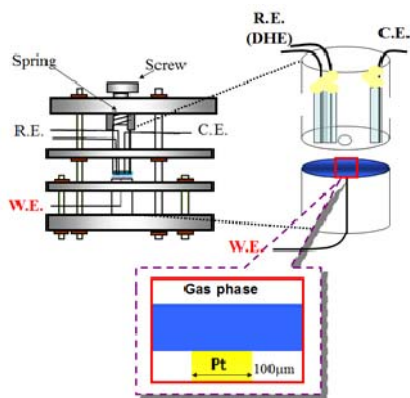


図 2 白金微小電極及び測定セル。

図 3 に相対湿度(RH) 60%における 30~80 $^{\circ}\text{C}$ の典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。Nafion[®]膜厚は 1.11 μm である。白金特有の水素吸脱着波(0.05 - 0.4 V)、酸化皮膜の生成(0.8V <)および酸化皮膜の還元(0.6 - 1.0 V)のピークを確認することができた。

0.9 V より卑な電位で酸素還元反応(ORR)電流が確認され、さらに電位を下げると ORR 電流が一定値に近づいており、酸素移動律速による拡散限界電流が観測された。また、温度が高いほど拡散限界電流は大きくなることわかる。測定には空気を用いているため、観測された拡散限界電流値は、酸素分圧の違いによる影響を排除するために、各温湿度における酸素分圧によって除して酸素分圧 1 気圧に規格化した。

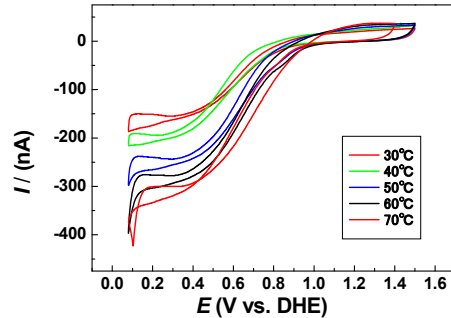


図 3 相対湿度(RH) 60%における白金微小電極のサイクリックボルタモグラム。

60% RH における種々の膜厚の Nafion[®] で被覆された白金微小電極の拡散限界電流密度の逆数 $|I_{\text{lim}}|^{-1}$ と膜厚 d の関係を図 4 に示す。膜厚の減少に伴い、 $|I_{\text{lim}}|^{-1}$ が減少していることが確認できる。(1)式より、この膜厚依存性の直線の傾きからイオノマー内部の酸素透過抵抗($1/DC_{\text{eq}}^0$)を得ることができ、また、切片から気相/イオノマー界面に起因する酸素溶解抵抗($1/kC_{\text{eq}}^0$)を得ることができ。

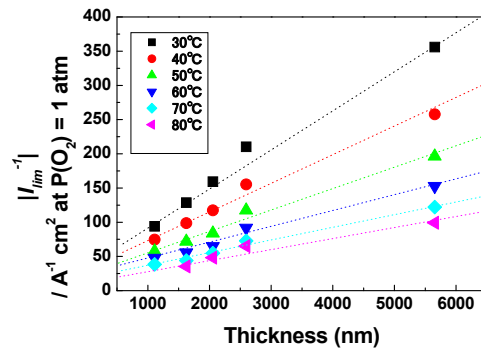


図 4 RH 60%、種々の温度での白金微小電極上での酸素還元反応に対する $|I_{\text{lim}}|^{-1} - d$ プロット。

図 4 より得られた膜中の酸素透過速度 DC_{eq}^0/d および気相/膜界面の酸素溶解速度 kC_{eq}^0 の温度依存性を図 5 に示す。 DC_{eq}^0/d は膜厚 d を指定しないと求まらないため、250、500、1000 nm であると仮定した。温度増加に伴い DC_{eq}^0/d および kC_{eq}^0 はともに増加することがわかった。特に DC_{eq}^0/d は温度増加に伴いその速度は著しく増加した。一方、 kC_{eq}^0 は DC_{eq}^0/d に比べて、その増加傾向は緩やかであった。この理由として酸素透過は主に高分子

鎖の振動によって決まるためと考えられる。Nafion[®]は側鎖の影響により、もともと膜の柔軟性が高く、温度増加によりその膜の柔軟性はさらに向上したため、その速度の増加は顕著に現れたと考えられる。一方、溶解度は溶解熱の大きさによって決まる。溶解熱が大きいほど溶解度の温度依存性は大きくなるが、上記の結果より Nafion[®]の溶解熱が低いため温度増加による影響が少なかったと考えられる。

また、各温度で kC_{eq}^0 は膜厚を 500 nm 以下と仮定した DC_{eq}^0/d よりも小さく、気相/イオノマー界面での酸素溶解速度が膜内部での酸素輸送よりも遅いことがわかった。実際のイオノマーの膜厚は数 nm であるため、膜厚を 10 nm と仮定した場合にはその差は二桁ほど異なる結果となった。つまり、実際の PEFC の電極内ではイオノマーへの酸素溶解速度が酸素輸送律速となることを示している。

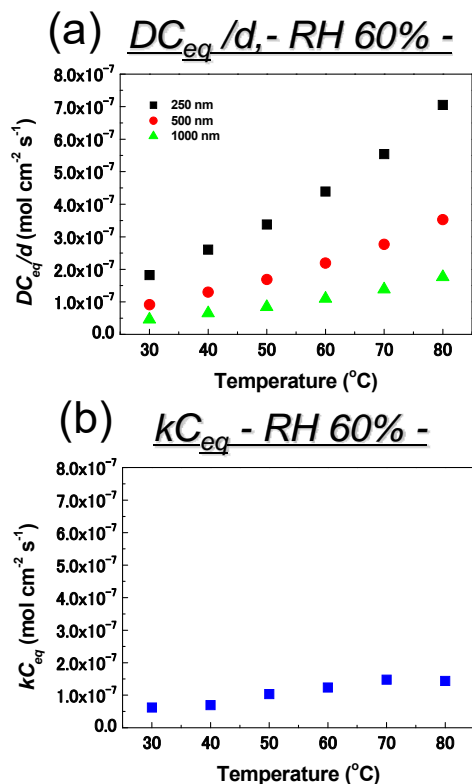


図 5 (a)イオノマー薄膜中の酸素透過速度 DC_{eq}^0/d および(b)気相/イオノマー界面の酸素溶解速度 kC_{eq}^0 の温度依存性. RH60%一定。

図 6 に 60°C で測定した DC_{eq}^0/d および kC_{eq}^0 の湿度依存性を示す。湿度の増加とともに DC_{eq}^0/d および kC_{eq}^0 は増加することがわかるが、いずれの湿度においても DC_{eq}^0/d は kC_{eq}^0 よりも大きく、イオノマーへの酸素溶解速度が酸素輸送律速となることを示している。

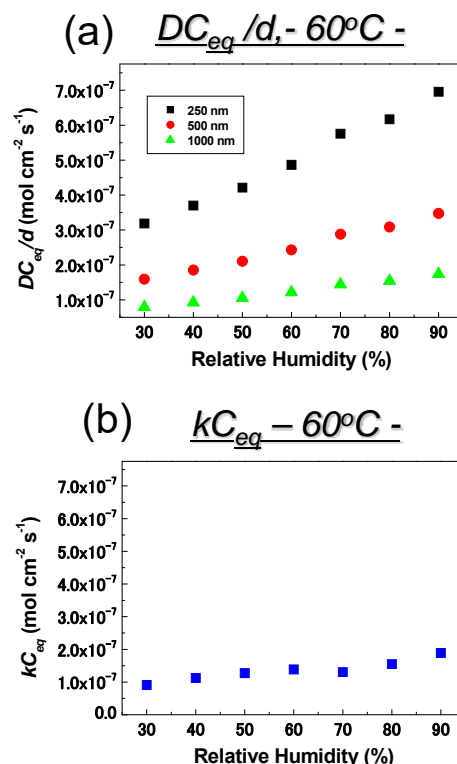


図 6 (a)膜中の酸素透過速度 DC_{eq}^0/d および (b)気相/膜界面の酸素溶解速度 kC_{eq}^0 の湿度依存性. 温度 60°C 一定。

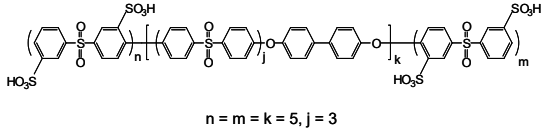
(2)炭化水素系電解質薄膜中の酸素透過挙動解析

近年、高温作動化と低コスト化を狙って、PFSA 膜に代わる炭化水素系電解質膜の開発が進められている。なかでも、図 7 に示すスルホン化ポリアリレンエーテルスルホン (BPSH)、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン (S-PEEK) は、高温・高加湿条件下で PFSA 膜に匹敵する高プロトン伝導性、高い耐熱性・耐酸化性を有し、低コスト、高温作動電解質膜材料として注目を集めている。これら炭化水素系膜では、PFSA 膜とはマイクロ構造が異なり、たとえば PFSA 膜と比較して含水率が高いなどの特徴を持つ。従って、表面での酸素溶解速度は PFSA 膜よりも高くなる可能性を有し、むしろ高電流密度特性が向上させる可能性もある。そこで、開発した手法を用いてこれらの炭化水素系イオノマー薄膜の酸素溶解速度、酸素透過速度を測定し、これらのイオノマーを用いる高電流密度化の可能性を(1)で開発した手法で明らかにした。

80 % RH における Nafion[®], SPEEK および BPSH-50 の酸素透過度 (DC_{eq}^0) の温度依存性を図 8(a) に示す。温度の上昇に伴い、酸素透過度 (DC_{eq}^0) は増加し、Nafion[®] > BPSH-50 > SPEEK の順に大きかった。また、Nafion[®] の DC_{eq}^0 と比べ、BPSH-50 は 1/4 以下、SPEEK では 1/12 以下であることがわかった。RH 80 % における Nafion[®], SPEEK および BPSH-50 の酸素溶解速度 (kC_{eq}^0) の温度依存性

を図 8(b)に示す。温度の上昇に伴い、SPEEKを除き、 kC_{eq}^0 は増加する傾向にあると考えられる。また、Nafion®の DC_{eq}^0 と比べ、BPSH-50およびSPEEKは1/6以下であることがわかった。

BPSH



SPEEK

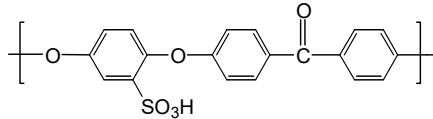


図 7 BPSH と SPEEK の化学構造

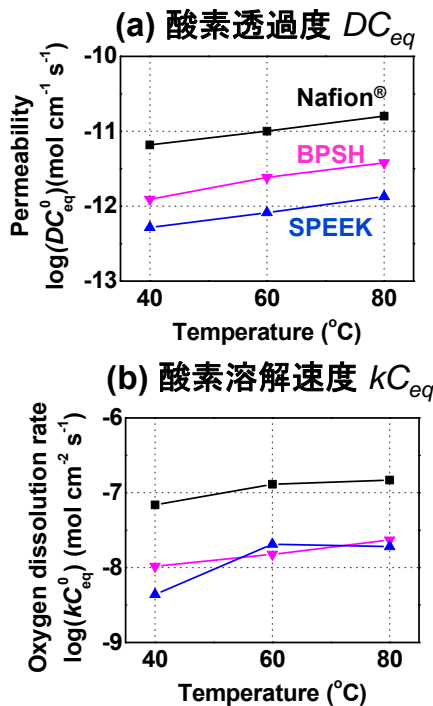


図 8 Nafion®, SPEEK および BPSH-50 の(a)酸素透過度(DC_{eq}^0)および(b)酸素溶解速度(kC_{eq}^0)の温度依存性. RH 80%.

炭化水素系電解質である SPEEK および BPSH-50 ではいずれも PFSA 膜である Nafion®より DC_{eq}^0 および kC_{eq}^0 よりも小さく、また図 5 及び 6 と同様な解析からは、Nafion®と同様に PEFC の電極内ではイオノマーへの酸素溶解速度が酸素輸送律速となることが示された。

(3)イオノマー／電極界面における酸素移動速度の影響

これまでの解析では、気相/イオノマー界面のみを考慮して解析を行ってきたが、界面は電解質/Pt 界面にも存在する。イオノマー/Pt 界面の酸素移動抵抗の有無はこれまで明らかにされておらず、イオノマー/Pt 界面の酸素

移動抵抗の解析を目的とした。仮にイオノマー/Pt 界面に酸素移動抵抗が存在する場合、その抵抗はイオノマーと Pt が接している面積に反比例すると考えられる。そこで、Pt 微小電極上に白金黒を電析させることで電気化学的表面積(ECSA)を増大させ、イオノマー／電極界面における酸素移動速度に及ぼす影響を明らかにした。

Pt 微小電極への白金黒の電析は、0.021 M の K_2PtCl_6 溶液に浸漬し、電流密度 0.25 A cm^{-2} で所定の時間電析させることで行った。白金黒を析出させた後、これまでと同様に種々の厚みの Nafion®薄膜を形成した。

図 8 に白金黒を析出させた電極と未析出の電極の硫酸中でのサイクリックボルタモグラムを示す。水素吸脱着波および酸化物被膜生成・還元のピークは白金黒を析出させた電極では大きくなり、水素吸脱着派の面積から求めた電気化学的表面積(ECSA)は 6.1 倍に増加していることがわかる。

図 9 に RH80%、種々の温度で測定した白金黒付、なしの白金微小電極上での限界電流密度の逆数 $|I_{lim}^{-1}|$ の膜厚依存性を示す。実験誤差によりプロットに多少のばらつきは見られるが、白金黒を電析していても $|I_{lim}^{-1}|$ は同程度の値を示していることがわかる。 $|I_{lim}^{-1}|$ の膜厚依存性が得られたため、各温度において(1)式に適用することにより、その傾きから酸素透過度(DC_{eq}^0)を、その切片から酸素溶解速度(kC_{eq}^0)を得た。その逆数から求めた酸素透過抵抗(d/DC_{eq}^0)と酸素溶解抵抗($1/kC_{eq}^0$)を結果を表 1 に示す(イオノマーの膜厚は 10 nm と仮定した)。白金黒あり、なしで比較してもその差はわずかなものであり、実験誤差の範囲内であると思われる。Nafion®の酸素透過抵抗(d/DC_{eq}^0)および酸素溶解抵抗($1/kC_{eq}^0$)は、白金微小電極の ECSA が増加したにもかかわらず、ほとんど変化がみられなかった。そのため、イオノマー/白金界面に酸素輸送律速は存在しないと考えられる。これより、実際の PEFC のイオノマー中において酸素輸送を律しているのは、イオノマー内部やイオノマー/白金界面ではなく、気相/イオノマー界面であると示唆された。

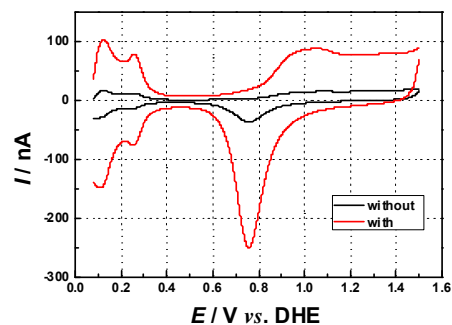


図 9 硫酸中での白金黒付き、なし白金微小電極のサイクリックボルタモグラム。

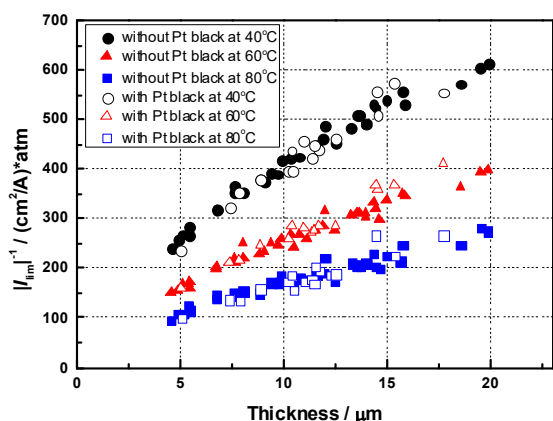


図 10 RH 80%、種々の温度での白金黒付き、なし白金微小電極上での酸素還元反応に対する $|I_{lim}|^{-1}$ - d プロット。

表 1 白金黒付き、なし白金微小電極上での酸素透過抵抗(d/DC_{eq}^0)および酸素溶解抵抗($1/kC_{eq}^0$)。

Pt black	Temperature (°C)	d/DC_{eq} 10^4 ($cm^2 s mol^{-1}$)	$1/kC_{eq}$ 10^7 ($cm^2 s mol^{-1}$)
with	40	8.95	6.56
	60	6.29	3.79
	80	3.79	2.66
without	40	8.73	6.94
	60	5.90	3.77
	80	3.94	2.58

以上の結果より、PEFC の運転条件下では電極中のイオノマーを介した酸素輸送を律しているのは、イオノマー内部やイオノマー／白金界面ではなく、気相／イオノマー界面であると示唆された。従って、さらに高密度運転を可能にするためには気相／イオノマー界面での酸素溶解速度を向上させる必要があることが明らかになった。本研究でも、Nafion[®]と炭化水素系電解質の比較で明らかになったように、酸素拡散速度と酸素溶解速度には相関性があり、よりフレキシブルな高分子鎖を有する電解質をイオノマーとして用いることにより、酸素溶解速度を向上させることができると考えている。

<引用文献>

- ①T. Mashio, et al., *ECS Trans.*, **11** (1), (2007) 529.
- ②K. Kudo, et al., *ECS Trans.*, **33** (1), (2010) 1495.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ①稲葉 稔、“燃料電池が切り開く水素エネ

ルギー社会”、テクノシンポジウムなら 2016、奈良県産業振興総合センター (奈良、奈良)、2015/08/27.

②稲葉 稔、“燃料電池が切り開く水素エネルギー社会”、電気化学会関西支部 奈良地区講演会、奈良高等専門学校 (奈良、郡山)、2015/06/30.

③Katsuya Ino, Atsushi Oda, Hideo Daimon, Takayuki Doi, and Minoru Inaba, “Oxygen Diffusion and Dissolution Rates in Sulfonated Polyetheretherketone Copolymer Thin Film Electrolyte Formed on Pt Microelectrode”, The 226th Meeting of The Electrochemical Society, Inc., Cancun, Mexico, 2014/10/07.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

https://kenkyudb.doshisha.ac.jp/rd/html/japanese/researchersHtml/102009/102009_Researcher.html

1

6. 研究組織

(1)研究代表者

稲葉 稔 (INABA, Minoru)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80243046

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし