

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889053

研究課題名(和文) 微細構造制御による燃料電池触媒層内の物質輸送抵抗因子解明

研究課題名(英文) Investigation of mass transport resistance in catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cells by structure control

研究代表者

鈴木 崇弘 (Suzuki, Takahiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号：90711630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池触媒層の多孔質構造制御に向けて、触媒層の材料及びプロセスの観点から構造形成手法の検討を行った。従来基材のカーボンブラックと構造が全く異なるカーボンナノチューブを一定量添加することにより、従来型の触媒層と細孔径及び空隙率の異なる触媒層を形成することが可能となった。また、プロセスにおいて材料を分散した溶液を乾燥し多孔質構造を形成する過程で、乾燥速度を制御することにより空隙率が変化することを示した。これら細孔構造の異なる触媒層の性能を評価した結果、従来指摘されていた空隙率のみでなく、細孔径分布が物質輸送抵抗因子として性能に対して重要な影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Structure control of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells was conducted by material selection and fabrication process control. Two types of carbon nanotube (CNT) were used as additive material and the fabricated catalyst layers showed different porosity and pore size compared to a conventional catalyst layer. Large CNT as additive material resulted in smaller porosity of the catalyst layer. Small CNT resulted in smaller porosity and pore size. The drying rate was varied during drying formation from catalyst ink to the catalyst layer by controlling ambient temperature and humidity. A catalyst layer fabricated with lower drying rate showed smaller porosity while pore size was almost the same as the catalyst layer fabricated with higher drying rate. Performance evaluation of the catalyst layers indicated pore size affect the performance more significantly than porosity which have been suggested as an influencing factor to the performance.

研究分野：熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 触媒層 多孔質構造形成 カーボンブラック 多層カーボンナノチューブ 乾燥形成プロセス 細孔構造

1. 研究開始当初の背景

本研究で対象とする固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、他の電気化学デバイスと同様に、発電時に反応物質及び生成物質の輸送を伴う。特に、PEFC における電気化学反応サイトである触媒層は、カーボン、白金及びアイオノマーから構成され、ナノスケールの構造を有する多孔質層であり、内部で反応物質(電子、プロトン、酸素)及び生成物質(水)の輸送を担っている(図1)。これらの物質輸送は触媒層構造と密接に関係しており、それぞれの物質に対して適切な輸送パスを形成することが、PEFC の性能向上に不可欠である。しかし、触媒層は従来経験的作製手法に頼った開発が進められており、内部構造がどのような因子により決定され、またその構造が発電性能に対してどのように影響を及ぼすのかについては、未だに未解明な点が多い。中でも細孔は酸素と水分の輸送を担っており、以前より発電性能に対して影響を及ぼすことが示唆されている。しかし、これらの研究では細孔構造と共に、他の構造パラメーターが連動して変化しており、直接的な発電性能への影響因子の特定には至っていない。また、近年は触媒層内マイクロスケール輸送現象の解析が進められているが、触媒層単体または低電流密度運転時、すなわち生成水の影響が無視できるような条件での評価が中心である。しかし、今後のPEFC 高性能化に向けては高電流密度運転時、すなわち生成水の影響が無視できなくなる条件での評価が重要である。

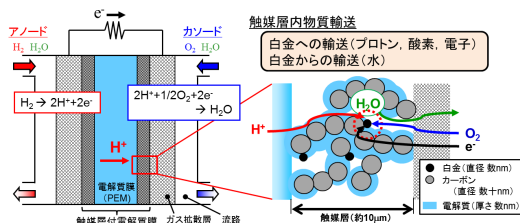


図 1. 固体高分子形燃料電池と触媒層の構造及び内部の物質輸送現象。

申請者はこれまでに、触媒層構造の形成と性能に着目し、形成プロセスと構造及び発電性能の関係を明らかにするための研究を進めてきた。具体的には、アイオノマー/カーボン比 (I/C)、空隙率、厚さ及び白金担持量を構造パラメーターとし、構造解析と性能試験より、これらを決定する構造形成因子の解明及び、これらが発電性能に及ぼす影響の評価を行った。この中で、プロトン伝導性向上のためにアイオノマー量を増やすことや、粒子間接触抵抗低減のために触媒層形成プロセスにおけるホットプレス圧力を高めることが空隙率低下につながる事が示され、またこの低空隙率化が発電性能低下を引き起こすことが示唆された。一方、高空隙率化に向けては、触媒層の骨格はカーボンが担って

おり、このカーボンの凝集構造が細孔の基本構造を決定していると考えられるが、その決定因子については明らかでない。

なお、申請者はこれまでに、白金担持カーボンと同種の非担持カーボンを混合することにより、細孔構造を変化させることなく白金担持量のみをパラメーターとした触媒層の形成を実現している。

以上の結果は、現状の触媒層形成において細孔構造が材料依存性の強い、極めて受動的なパラメーターであることを示している。この細孔構造を任意の形状に制御することは、内部の輸送抵抗因子の特定及び高性能触媒層の開発に向けて極めて重要である。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では触媒層細孔構造の決定因子及びこれが発電性能に及ぼす影響(物質輸送抵抗因子)を明らかにする。細孔構造を変化させるためには、従来のカーボン基材とは異なる形状の基材を混合することが有効であると考えられる。この混合基材としてはカーボンナノチューブ (CNT) が有力候補として挙げられる。そこで、申請者がこれまでに構造制御のために用いてきたカーボンブラック (CB) の一部を CNT に置き換えることで細孔構造を変化させる。

構造制御の因子としては、添加する CNT の形状と作製時の乾燥条件を考慮する。まず、作製プロセスを同一条件としたうえで、材料の形状が構造に及ぼす影響を明らかにする。その後、乾燥プロセスが構造に及ぼす影響を明らかにする。

また、得られた構造を特徴化し、発電性能試験を実施することで、PEFC 実運転状態において細孔構造(空隙率、細孔径)が性能に及ぼす影響(物質輸送抵抗因子)を明らかにする。

3. 研究の方法

まず触媒層構造制御のための研究を進めた。触媒層は図 2 に示すように分散、塗布、乾燥及び転写のプロセスを経て形成される。まず、材料分散のプロセスで配合する材料を変えて触媒層を形成した。すなわち、一定量の白金担持カーボンに加え、カーボンブラックと CNT を一定割合で混合した。ここで、材料の分散条件によって CNT の凝集による触媒層の不均一化が予想されたため、遠心攪拌と超音波分散を用い、材料混合に適した分散条件を検討した。これにより、触媒性能(白金量、白金粒子サイズ)を一定に保った上で、異なる多孔質構造を有する触媒層が形成されることが期待できる。ここで光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による構造の可視化、解析を行った。この際、微視的な構造にとどまらず、比較的大きなスケールでの材料の偏在などが生じていないかも確認を行った。また、窒素ガス吸着法による細孔径分布計測を実施し、CNT の形状が構造に及ぼす

影響を明らかにした。

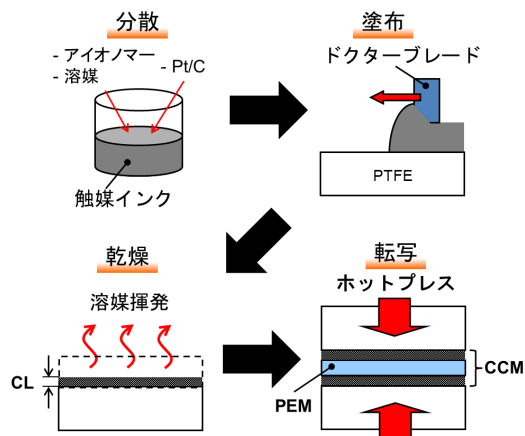


図 2. 触媒層作製プロセス.

続いて、構造形成プロセスのうち、細孔構造への影響が予想される乾燥工程に着目し、乾燥速度を変えて触媒層を形成し、同様の構造解析を行った。

また、それぞれ形成された触媒層について発電性能試験を実施し、細孔構造と発電性能の関係についても解析を行った。温調加湿装置を用いて供給ガスの相対湿度をパラメータとした性能試験を実施し生成水が性能に及ぼす影響を評価することにより、細孔構造と触媒層内の排水性（水分輸送）の関係についても検討を行った。

4. 研究成果

カーボンブラック (CB), 外径の細いカーボンナノチューブ (CNT1) 及び太いナノチューブ (CNT2) をそれぞれ混合して触媒層を作製した。ここで、インクの分散条件として全体の混合を促進する遠心撹拌を行った後に超音波分散を行うことでカーボンの凝集構造が崩れ均質な触媒層が形成されることを見出した。これら二つの分散手法を併用してそれぞれの触媒層を作製して光学顕微鏡で観察した結果、微小亀裂（マイクロクラック）の発生について大きな違いがみられた（図 3）。すなわち、従来型のカーボンブラック混合触媒層では多数の特徴的なマイクロクラックが形成されているのに対し（図 4）、特に CNT2 混合の場合にはほとんどマイクロクラックが発生していなかった。一方、CNT2 混合触媒層の表面を SEM で観察した結果、従来型では見られない直径が数百 nm 程度の比較的大きな細孔が多数形成されていることが分かった（図 5）。これは、カーボンブラックに対して大きな構造を有する CNT を混合することにより、乾燥形成時の材料凝集挙動が変化したためだと考えられる。さらにナノスケールでの細孔構造の定量的な評価のために、ガス吸着計測を実施した結果を図 6 に示す。この結果、CNT 混合触媒層においては空隙率が低下する傾向があることが示された。また、CNT1 では細孔径のメイ

ンピークが低細孔径側にシフトする一方、CNT2 では従来型とほぼ同程度のピークを有していることが示された。

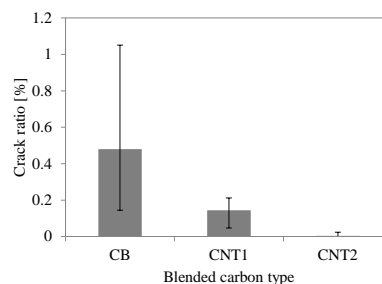


図 3. 混合触媒層のマイクロクラック割合.

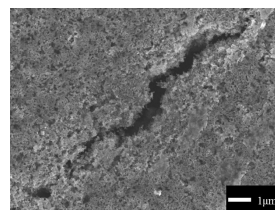


図 4. CB 混合触媒層のクラック構造.

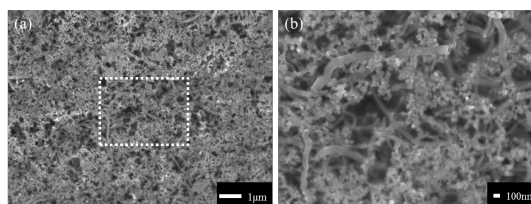


図 5. CNT2 混合触媒層の細孔構造.

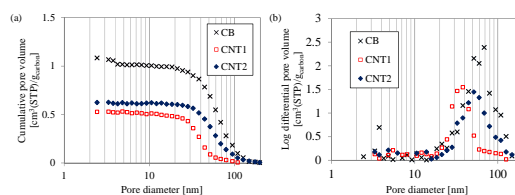


図 6. 混合触媒層の細孔径分布.

作製された三種類の触媒層を用いて発電性能試験を行った結果を図 7 に示す。供給ガスの加湿条件を 45 及び 90%RH に設定して試験を行った結果、特に高加湿条件で顕著な差がみられた。高電流密度での性能低下は、生成水量が増加し、凝集した水がガスの輸送を阻害することが原因として考えられている。CNT1 は空隙率が従来型に比べて低いことに加えて、細孔径が小さくなっていることが大きな性能低下につながったと予想される。CNT2 は CNT1 と同程度の空隙率であるが、細孔径は CB と同程度であり比較的大きいため、CB と CNT1 の中間の性能になったものと考えられる。

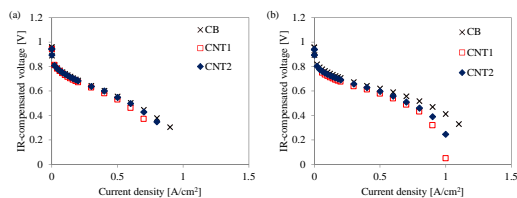


図 7 . 低加湿条件 (左) 及び高加湿条件 (右) における混合触媒層の発電性能 .

以上の結果より、従来から指摘のある触媒層空隙率のみでなく、細孔径が発電性能に対して顕著に影響していることが考えられる。更なる検証のため、触媒層構造形成プロセスの観点から、細孔構造の制御手法について検討を進めた。ここでは触媒インクから触媒層の多孔質構造を形成する乾燥プロセスに着目し、乾燥雰囲気温度及び湿度を制御することにより乾燥速度を変えて触媒層を形成した。40 乾燥、20 乾燥及び 20 加湿環境において乾燥形成した触媒層について、空隙率と細孔径分布を求めた結果をそれぞれ図 8 と図 9 に示す。20 加湿環境では乾燥速度が遅くなるが、形成される触媒層の空隙率がわずかに低下することが示された。一方、細孔径分布についてはいずれの触媒層でもほぼ同じ位置にピークが示された。空隙率低下については、乾燥時間が長くなることにより粒子間の液架橋力が長く働き、高密度パッキング化していることが予想されるが、空隙率低下時に細孔径の分布が維持されるメカニズムについては現状では未解明である。

これらの触媒層についても同様に発電性能試験を実施した (図 10) . すべての触媒層でほぼ同程度の性能を示しており、20 加湿環境での乾燥形成触媒層では空隙率の低下がみられたものの、発電性能に対しては有意に寄与していないことが分かった。

以上の材料混合及び形成プロセスからの触媒層細孔構造制御により、細孔径が発電性能に対して有意に寄与しており、従来から指摘のある空隙率よりもその影響が大きいことが示唆された。

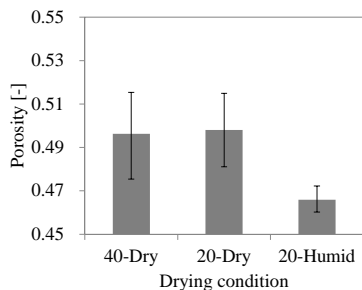


図 8 . 乾燥速度違い触媒層の空隙率 .

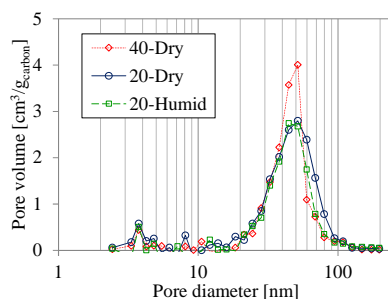


図 9 . 乾燥速度違い触媒層の細孔径分布 .

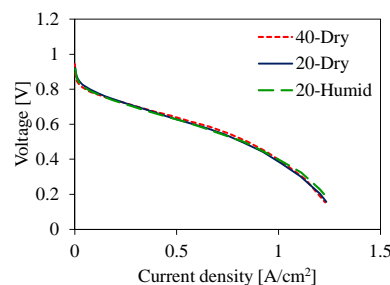


図 10 . 乾燥速度違い触媒層の発電性能 .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Takahiro Suzuki, Ryohei Hashizume, Masanori Hayase, Effect of blending carbon nanoparticles and nanotubes on the formation of porous structure and the performance of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers, Journal of Power Sources, 286, pp109-117 (2015).

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.119

[学会発表] (計 4 件)

Takahiro Suzuki, Ryohei Hashizume, Masanori Hayase, Structure formation and characterization of PEMFC catalyst layers blended with multi-walled carbon nanotubes, 226th ECS Meeting, Cancun (Mexico), 2014/10/5-10/9.

田中宏輝, 鈴木崇弘, 早瀬仁則, 固体高分子形燃料電池触媒層の乾燥形成時重量計測と性能評価, 2014 年度電気化学会秋季大会, 北海道大学高等教育推進機構 (北海道・札幌市), 2014/9/27-9/28.

鈴木崇弘, 田中宏輝, 早瀬仁則, PEFC 触媒層形成における触媒インク乾燥速度の影響, 日本機械学会 2014 年度年次大会, 東京電機大学東京千住キャンパス (東京都・足立区), 2014/9/7-9/10 .

鈴木崇弘, 橋詰良平, 早瀬仁則, カーボ

ンブラック・ナノチューブ混合による
PEFC 触媒層構造形成 第 51 回日本伝熱
シンポジウム, アクトシティ浜松・コン
グレスセンター (静岡県・浜松市),
2014/5/21-5/23 .

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 崇弘 (SUZUKI, Takahiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号 : 90711630