

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760127
 研究課題名（和文） PEM 燃料電池における触媒高効率利用のための電極 3 相界面モデル構築と数値解析

研究課題名（英文） Numerical Analysis of Electrode Catalyst Layer in PEMFC Using Three-phase Boundary Model for Pt High Utilization

研究代表者

田部 豊 (TABE YUTAKA)
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80374578

研究成果の概要：白金の高効率利用に適した触媒層を明らかにすることを目的として、3相界面モデルおよび触媒層モデルを作成し解析を行った。さらに異なる高分子電解質を用いて模擬触媒層を作成し簡易実験を行った。これより、高分子電解質量、空隙率などの触媒層構造が電池性能に及ぼす影響を定量的に明らかにするとともに、高分子電解質中への酸素の溶解度上昇が電池性能向上に著しく寄与し、少ない白金担持量でも高い電池性能を得られる可能性があることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：エネルギー工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池、白金触媒、高効率利用、3相界面、物質移動

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は、次世代の自動車等の移動動力用電源、民生用の定置型分散電源、携帯電話・ノートパソコン向けのマイクロ電源として期待されているものの、その実用化に当たっては未だ重要な課題が残されている。中でも最も本質的かつ深刻な問題に、電極触媒として多量の白金を使用することが挙げられる。白金使用量低減を目的として代替触媒および白金合金触媒に関する研究が盛んに行われているが、白金に代わる触媒

の開発までには至っていない。一方、白金利用率向上に向けた研究もいくつ報告されているが、十分な特性を得られているものは少ない。これは、反応に寄与する白金触媒が、電子の移動できるカーボン担体/水素イオン(および反応ガス)の移動できる高分子電解質/反応ガスが移動できる空孔の3相界面という複雑な構造部分に限られているためである。このため、理想的な電極触媒構造を実現し高効率で白金触媒を利用することは、白金使用量の大幅低減に繋がると考えら

れる。しかしながら、白金高効率利用のアプローチは試行錯誤的な電極触媒層の作製方法の開発、ならびにその構造と特性との関係の定性的な考察がほとんどであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、白金触媒高効率利用のための電極構造を明らかにするために、電極触媒層モデルを構築するとともに、開発したモデルを用いた解析により、電極触媒層構造と白金利用率の関係を定量的に明らかにし、さらに白金高効率利用のための電極触媒層構造の指針を得ることである。

3. 研究の方法

(1) モデルの概要 本研究では、3相界面モデルを図 1(a)のようなカーボンアグロメレートの周りを均一な厚みの高分子電解質が覆っている構造とした。カーボンアグロメレートとは、直径 50nm 程度のカーボン粒子と高分子電解質による直径 1 μ m 程度の二次粒子である。本モデルでは触媒層空孔の酸素は一定の割合で高分子電解質に溶解、高分子電解質中を拡散してカーボンアグロメレート表面の白金触媒に到達するとしている。作成した3相界面モデルを基に図 1(b)のような触媒層モデルを作成した。高分子膜とカソード触媒層との境界を原点とし、z 軸を触媒層とガス拡散層(GDL)の厚さ方向としている。単位体積当りの触媒層に均一に含まれるとした3相界面モデル(図 1(a))の個数 n_{CP} を用いて3相界面モデルの表面積、カソード触媒層反応面積を算出することにより、触媒層を z 軸方向のみで表現している。

カソード側過電圧に比べアノード側過電圧は十分小さいため、本研究では次の条件で

カソード触媒層内の現象を解析した。

- ・触媒層内と GDL 内は等温・等圧・定常
- ・カーボン内の電位は一定
- ・発電反応による生成水は全て気体

(2) モデルの定式化 CHISAKA らの解析モデル⁽¹⁾を参考にし、電流密度と過電圧の計算モデルを作成した。触媒層内プロトン電流密度 i_{H^+} は発生する電流と酸素消費のバランスより(1)式、過電圧 η はプロトン電流密度と高分子電解質の有効プロトン電導度 κ_{eff} より(2)式、高分子電解質中と触媒層空孔の酸素濃度比 γ は(3)式で表される。

$$\frac{di_{H^+}}{dz} = 4Fn_{CP}S_e J \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{i_{H^+}}{\kappa_{eff}} \quad (2) \quad \gamma = \frac{C_{O_2}^S}{C_{O_2}^G} \quad (3)$$

また、3相界面モデル半径方向の酸素拡散流束 J は、フィックの法則に従うと考えられる高分子内酸素拡散速度と反応面での酸素還元反応速度より(4)式で与えた。

$$J = \left(-\frac{r_e \delta_p}{(r_e + \delta_p) D_{O_2}^p C_{O_2}^S} - \frac{1}{C_{O_2}^S k_s} \right)^{-1} \quad (4)$$

(4)式の右辺括弧内第一項目は高分子電解質中の半径方向酸素拡散に関する抵抗を表しており(以下、拡散項と表記)、右辺括弧内第二項目はカーボン表面での酸素還元反応に関する抵抗を表している(以下、反応項と表記)。ここで、単位面積当たりの反応速度定数 k_s は簡略化された Butler-Volmer の式(5)を用いた。

$$k_s = \frac{A_1 i_0^{ref}}{4F C_{O_2}^{S,ref}} \exp\left(-\frac{2.303\eta}{b}\right) \quad (5)$$

各パラメータはファラデー定数 F 、カーボンアグロメレートの表面積 S_e 、触媒層空孔との境界での高分子電解質中の酸素濃度 $C_{O_2}^S$ 、高分子電解質との境界での触媒層空孔中酸素濃度 $C_{O_2}^G$ 、カーボンアグロメレート半径 $r_e = 500$ (nm)、高分子電解質厚さ δ_p 、高分子内の酸素拡散係数 $D_{O_2}^p = 6.22 \times 10^{-10}$ (m^2/s)、反応サイトとカーボンアグロメレートとの面積比 A_1 、標準酸素濃度での交換電流密度 $i_0^{ref} = 1.096 \times 10^{-6}$ (A/cm^2)、高分子電解質中の標準酸素濃度 $C_{O_2}^{S,ref} = 4.92$ (mol/m^3)、ターフェル勾配 $b = 0.11376$ (V)である。 $i_{H^+}(z)$ 及び $\eta(z)$ は $z = \delta$ での η の境界条件を与えることによって求めた。

反応による酸素消費と生成水の物質量の

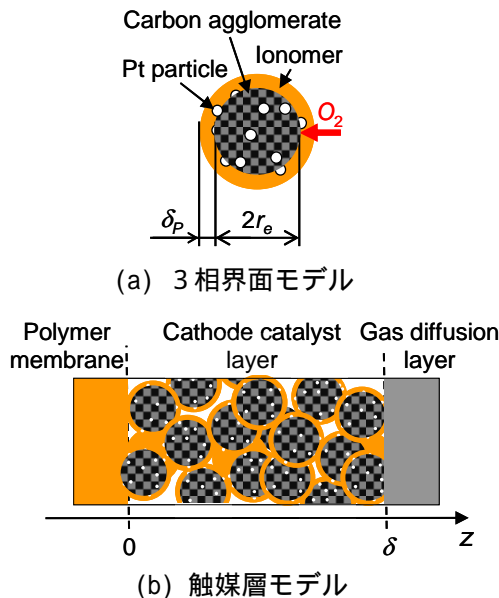


図 1 モデルの概略図

差から、触媒層内空孔では高分子膜から GDL 方向へ移流が発生する。移流速度 v は(6)式、移流を含めた触媒層内空孔での酸素と水の化学種保存式は(7)式で表される。

$$\varepsilon_{CL} C^g \nabla v = \dot{\omega}_{O_2} + \dot{\omega}_{H_2O} \quad (6)$$

$$\varepsilon_{CL} \nabla (C_i^g v) = D_i^{eff,g} \Delta C_i^g + \dot{\omega}_i \quad (7)$$

各パラメータは触媒層空隙率 ε_{CL} 、触媒層内空孔のガスモル濃度 C^g 、酸素の消費量 $\dot{\omega}_{O_2}$ 、水の生成量 $\dot{\omega}_{H_2O}$ 、成分 i の触媒層内空孔の濃度 C_i^g 、触媒層内の成分 i の有効拡散係数 $D_i^{eff,g}$ である。

高分子の有効プロトン電導度と触媒層空孔内のガスの有効拡散係数は、WANG ら⁽²⁾と GOSTICK ら⁽³⁾の解析モデルから(8)式、(9)式でそれぞれ与えた。

$$\kappa^{eff} = \frac{\kappa}{\tau_{CL}^p} = \kappa \left[(1 - \varepsilon_{CL}) \left\{ 1 - \left(\frac{r_e}{r_e + \delta_p} \right)^3 \right\} \right]^{1.5} \quad (8)$$

$$D_i^{eff,g} = D_{0,i}^g \frac{\varepsilon_{CL}}{\tau_{CL}^g} = D_{0,i}^g \varepsilon_{CL}^{1.5} \quad (9)$$

各パラメータは高分子のプロトン電導度 κ 、触媒層内のプロトン屈曲度 τ_{CL}^p 、成分 i の拡散係数 $D_{0,i}^g$ 、触媒層内気相の屈曲度 τ_{CL}^g である。

参考文献

- (1) M. Chisaka et al., *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1304-1308.
- (2) G. Wang et al., *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6367-6377.
- (3) J. T. Gostick et al., *J. Power Source* 162 (2006) 228-238.

4. 研究成果

(1) モデルによる基本特性評価 触媒層厚さ $\delta = 10$ (nm)、白金触媒直径を 3 (nm)、白金担持量を 0.4 (mg/cm²) とし、明記しない場合は標準条件として高分子電解質厚さ $\delta_p = 70$ (nm)、濃度比 $\gamma = 0.093$ を用いて解析を行った結果を示す。また、流路内を相対湿度 80% の空気とし、GDL での濃度変化も考慮に入れている。

境界条件として $\eta(\delta) = -0.5, -0.6$ (V) を用いた場合の触媒層 z 軸方向の過電圧、電流密度分布を図 2 に示す。境界条件 $\eta(\delta)$ を低くする、すなわち過電圧の絶対値を大きくすることで電流密度が高くなっていることがわかる。また、電流密度が高くなることで過電圧の変化が大きくなり、 $z=0$ おける過電圧低下も大きくなっている。以後は、 $z=0$ での η, i_{H_2} を用いて分極特性を評価する。

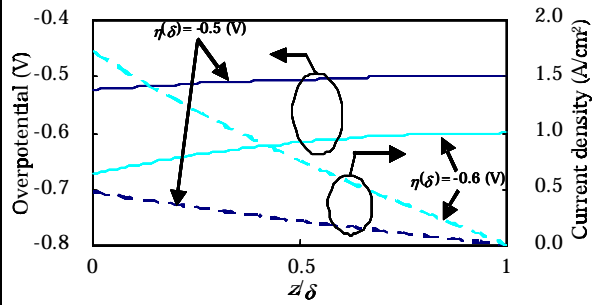


図 2 触媒層内の過電圧、電流密度分布

(2) 触媒層構造の影響 種々の構造影響の評価を行ったが、ここではその一例として高分子電解質厚さの影響について説明する。高分子電解質厚さ δ_p を 10nm から 90nm まで変化させたときの分極特性を図 3 に示す。高分子電解質厚さを薄くしていくと高電流密度で過電圧が急低下する電流密度が高くなっていく。特に 10nm では中電流密度での分極曲線の傾きが大きく、高電流密度でも過電圧はゆるやかに低下している。ここでの支配因子を調べるために、それぞれの高分子電解質厚さに対して $\eta(0) = -0.70$ (V) となる条件での過電圧、拡散項の触媒層 z 軸方向分布を図 4 に示す。高分子電解質厚さ 10nm は標準条件である 70nm より電流密度は低くなるにも関わらず、電流が流れることによって生じる触媒層内での過電圧分布が大きくなっている。

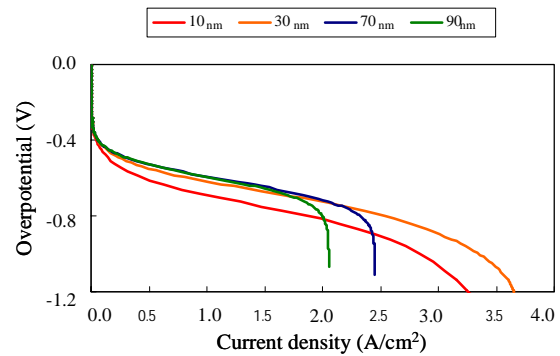


図 3 高分子電解質膜厚さの影響

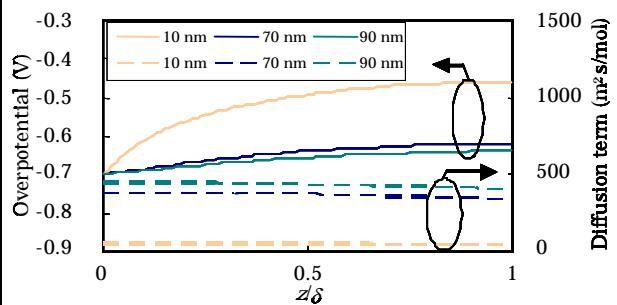


図 4 過電圧と拡散項の分布

これは、高分子電解質が薄くなったことで、(8)式で表される有効プロトン電導度が小さくなったためである。一方、高分子電解質を薄くしていくと拡散項が小さくなっている。拡散項が小さくなったことで、高電流密度での過電圧が急低下する電流密度が高くなり、特に 10nm では高分子電解質中の酸素拡散による影響があらわれる前に、電流が流れることによって過電圧が落ちきったと考えられる。

(3) 白金触媒低減のための方策 種々の解析結果から、高分子電解質を介した反応サイトへの酸素供給が電池性能に強く影響を及ぼすことがわかった。そこで、酸素濃度比 γ を変化させ解析を行った結果が図 5 の分極特性である。濃度比を大きくしていくと全ての電流密度領域で過電圧が小さくなり性能が向上している。これは、濃度比を高くすることで高分子電解質中酸素濃度 $C_{O_2}^s$ が高くなり、(4)式の拡散項・反応項共に小さくなるためである。これによって反応による過電圧低下が支配的な低電流密度領域、および拡散による過電圧低下が支配的な高電流密度領域の両方で電池性能が向上する。図 5 には、酸素濃度比 γ を標準条件の 0.093 とし、白金使用量を 2 倍の $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ にして行った結果を併せて示しており、酸素濃度比の上昇、すなわち溶解度の上昇が電池性能に大きく影響を及ぼすことがわかる。以上より、高分子電解質中の溶解度を上昇させることができれば、大幅な白金低減が可能であると考えられる。

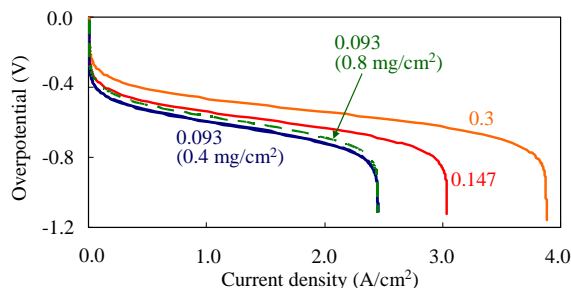


図 5 酸素濃度比 γ の影響

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)

[学会発表](計 2 件)

田部豊、他 3 名、白金高効率利用のための固体高分子形燃料電池 3 相界面モデルに関する研究、日本機械学会 2008 年度年次大会、2008. 8. 5、横浜国立大学(横浜)

Tabé, Y.、他 3 名、Analysis of Electrode Catalyst Layer Using Three-phase Boundary Model for Pt High Utilization in PEMFC、The 7th KSME-JASME Thermal and Fluid Engineering Conference、2008. 10. 16、Kaderu 2.7 (Sapporo)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田部 豊 (TABE YUTAKA)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：8 0 3 7 4 5 7 8

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし