

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550174

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池のイオノマー中の酸素拡散挙動の解明

研究課題名（英文） Oxygen mass transport across ionomer in polymer electrolyte fuel cells

研究代表者

稲葉 稔 (MINORU INABA)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80243046

研究成果の概要（和文）：

固体高分子形燃料電池の電解質膜および触媒層中のイオノマーの酸素物質移動挙動を微小電極を用いる電気化学的手法で解析した。炭化水素系電解質膜中の酸素透過率は、ペルフルオロスルホン酸系電解質膜よりもかなり低く、イオノマーとして用いるには酸素透過率の向上が必要である。また、膜厚 500 nm 未満のイオノマー薄膜を介する酸素物質移動では、気相からイオノマー薄膜への酸素溶解過程が律速であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Oxygen mass transport across membranes and ionomer thin films was investigated by electrochemical methods using platinum microelectrodes. The oxygen permeability in hydrocarbon membranes was much lower than that in perfluorinated membrane. Hence an improvement of oxygen permeability is important for hydrocarbon-based ionomers. It was also found that the rate-determining step in oxygen permeation across ionomer thin films of thickness thinner than 500 nm is the rate of oxygen dissolution at the ionomer/gas interface.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 平成 21 年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 平成 22 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 平成 23 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、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として、DuPont 社製の Nafion® に代表される、ペルフルオロスルホン酸系電解質膜 (PFSA) が用いられている (図 1)。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。電解質膜は、燃料極と空気極間のイオン伝導を担うとともに、燃料と空気との混合を防ぐ機能を有している。しかし、ポリマー材料である電解質膜は、完全にはガスの交互拡散を防ぐことはできず、空気極から膜を介して透過した酸素が燃料極で還元される際に過酸化水素が生成し、電解質膜の分解が起こることが知られている。従って、

電解質膜を介するガスの透過性はできるだけ低くすることが望ましい。

一方、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。触媒層中では、ガス（水素および酸素）は気相からこのイオノマー薄膜中（厚さ数百 nm 以下）に溶解、拡散して触媒上で反応を受けると考えられ、触媒の活性を向上させるためには、この三相界面の部分に添加する電解質膜材料のガス透過性は高い方が好ましい。

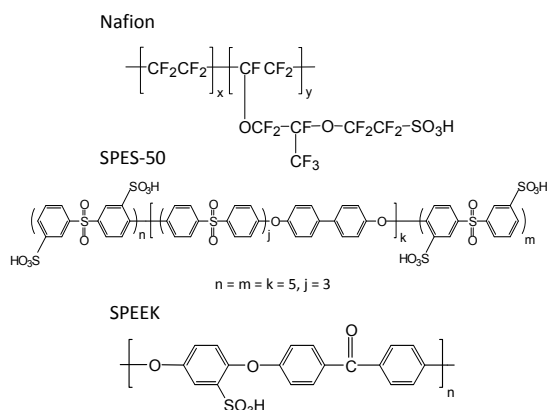


図 1 Nafion, SPES-50, SPEEK の化学構造。

また、近年 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。図 1 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、PFSA 膜に代わる低コスト、高温作動電解質膜材料として注目を集めている。これらの炭化水素系電解質膜に関しても、プロトン伝導特性に加え、さまざまな PEFC 運転条件下での種々の電解質膜中の反応ガス（水素、酸素）のガス透過性を解明することは、PEFC の性能向上や耐久性向上を目指した新規炭化水素系電解質材料開発にとってその開発指針を与えるものとしてきわめて重要である。

2. 研究の目的

上述のように、電解質膜およびイオノマーのガス透過性に関しては相反する特性が要求されることになり、電解質膜、イオノマーの設計には、作動温度、湿度など様々な運転条件下での電解質膜のガス透過性を正確に評価することは重要な課題である。そこで、本研究では様々な物質移動パラメーターを同時に測定可能な微小電極法を用いて、PFSA および炭化水素系電解質膜および PFSA イオノマー薄膜を介する酸素物質移動挙動の解

析を行った。

電解質膜内の酸素物質移動挙動の解析には、物質移動の指標となる拡散係数 D 、溶解度 C 、および透過係数 $P (= D \times C)$ を同時に測定できることが好ましい。そこで、本研究ではこれらのパラメーターを同時に測定可能な微小電極を用いるポテンシャルステップクロノアンペロメトリー (PSCA) 法によって、電解質膜中の酸素の拡散性を評価した。PFSA、BPSH、SPEEK のような化学的構造の異なる様々な電解質膜を用いて、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した。

一方、膜厚の薄いイオノマー中の酸素物質移動挙動の解析には、上記の PSCA 法を用いることができないため、イオノマー薄膜を介する酸素拡散限界電流を微小電極を用いて電気化学的に測定した。これらの結果を電解質膜の化学的構造、含水率変化に伴う微細構造変化などに関連づけ、高性能触媒層作製方法や、電解質膜に適した低酸素透過性膜、イオノマーに適した高酸素透過性膜設計への指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電解質膜中の酸素透過挙動の解析

市販の Nafion® 117 膜 (IEC = 0.91 meq g⁻¹、厚さ: 175 μm)、炭化水素系膜 (SPES-50 (IEC = 1.60 meq g⁻¹、厚さ: 30 μm) および SPEEK (IEC = 1.87 meq g⁻¹、厚さ: 30 μm)) を試料として用い、図 2 に示す測定セル (1) を用いて、微小白金電極 (直径: 100 μm) によりポテンシャルステップクロノアンペロメトリー (PSCA) 法により、種々の温度 (30~60°C、相対湿度 (RH) 90% 固定) および湿度 (RH 50~90%、温度 50°C 固定) で酸素還元反応電流を解析した。

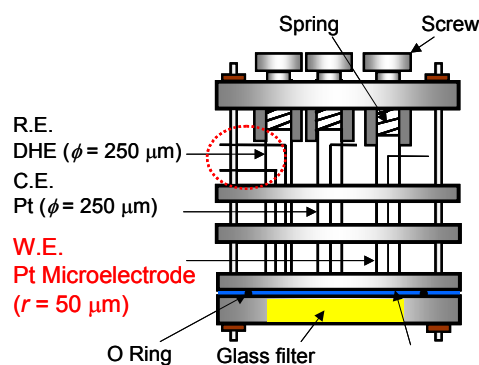


図 2 電気化学測定セル (1)。

微小電極を用いる PSCA 法では、理論的に電流値 $I(t)$ と時間 t の関係は (1) 式のように表される。

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \pi mFDcR \quad (1)$$

ここで、 n は反応関与電子数（酸素還元の場合には 4）、 A は電極面積、 r は微小電極の半径である。 $I(t)$ を $t^{1/2}$ に対してプロットすると、直線関係が得られ、その傾き A および y 切片 B は(2)式で示される。

$$A = nFAD^{1/2}C/\pi^{1/2}, \quad B = \pi nFDCr \quad (2)$$

実験的に得られた A と B 式を連立させ、同時に拡散係数 D 、溶解度 C 、透過係数 P を求めた。

(2) イオノマー中の酸素透過挙動の解析

触媒層中のイオノマーのモデルとして、Nafion[®]溶液 (Aldrich, 5%) をエタノールで希釈し、この Nafion[®]溶液を直径 8 mm のガラス棒に封入した Pt 微小電極(直径 100 μm)上にキャストし、150 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥させた。膜厚は、0.5~22.5 μm とした。

作製した試験電極、および図 3 に示す測定セル (2) を用いて、空气中でサイクリックボルタメトリーを行い、種々の温度 (30~60 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 60% 固定) で酸素還元電流の限界電流を測定した。

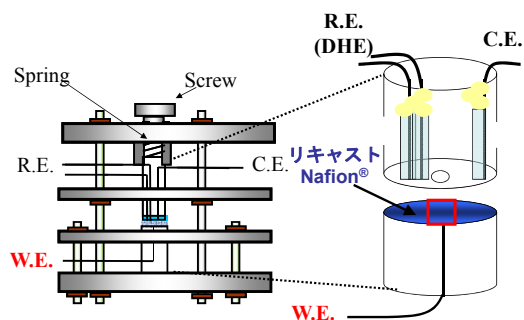


図 3 電気化学測定セル (2).

本測定では、イオノマー薄膜の膜厚が薄いため、薄膜を介する酸素のフラックスが大きく、気相から膜表面への酸素溶解速度も考慮する必要がある。そこで、気相/膜界面上の酸素溶解速度 (kC_{eq}) とし、 C_{eq} は平衡酸素濃度、 C_s は表面酸素濃度、 k は酸素溶解速度定数、 d は Nafion[®]膜厚とすると、定常状態では、Fick の法則により求められるイオノマー中の酸素流束 ($-DC_s/d$) と、気相からイオノマー表面への酸素溶解速度 ($-k(C_{eq} - C_s)$) とが等しい。これらの関係から C_s を消去し、酸素流束を電流に変換すると、(3) 式が得られる。

$$\frac{1}{I_{lim}} = \frac{1}{4FDC_{eq}}d + \frac{1}{4FC_{eq}k} \quad (3)$$

(3) 式は、酸素拡散係数 (D) および溶解度 (C) が膜厚に依存せず、一定値である場合に成り立つ。この関係を用いて、イオノマー薄膜を介した酸素物質移動挙動の解析を行っ

た。

4. 研究成果

(1) 電解質膜中の酸素透過挙動の解析

① 温度の影響

加湿空気雰囲気 (RH 90%) における Nafion[®]117 の $|I|$ vs. $t^{1/2}$ プロットの温度依存性を図 4 に示す。いずれの温度でも時間範囲 0.5 - 5.0 秒で明確な線形関係が得られた。この時間範囲での線形関係をフィッティングした際の切片 A と勾配 B を用いて、(2)式により、各温度での酸素拡散係数 (D) および酸素溶解度 (C) を同時に算出した。SPES-50、SPEEK でも同様の直線性が得られた。

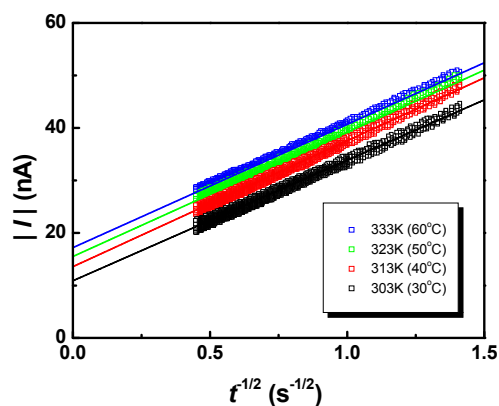


図 4 PSCA による I vs. $t^{1/2}$ プロット(Nafion 117、相対湿度 90%、温度 30~60 $^{\circ}\text{C}$).

加湿空気雰囲気 (RH 90%) における Nafion[®]117、SPES-50 および SPEEK の酸素拡散係数 (D) と酸素溶解度 (C^0) の温度依存性をそれぞれ図 5 に示す。測定は加湿空気雰囲気で行ったが、溶解度 (C^0) は酸素分圧 1 atm の値に換算してある。すべての電解質膜で、温度の上昇とともに D は増加、一方、 C^0 は減少した。これらは、温度の上昇に伴う分子および高分子鎖セグメントの運動性の増大に起因しているものと考えられる。

芳香族炭化水素系電解質膜の D と C^0 は、ともに Nafion[®]117 に比べて低く、1/2 以下の値であった。このことは、Nafion[®]117 と芳香族炭化水素系電解質膜 SPES-50、SPEEK が持つ微視的構造の相違により説明される。

Nafion[®]膜の微視的構造は、疎水性パーフルオロカーボン領域と親水性イオンクラスター領域との間に、疎水性の強いアモルファス領域が存在し、この領域では水素と酸素の溶解度が高く、Nafion[®]膜内のガス拡散パスとなるとされている。SPES-50 と SPEEK 膜の酸素拡散メカニズムは未だ完全には明らかにされていないが、この芳香族炭化水素系電解質膜の低い D は、芳香族主鎖を持つ SPES-50 と SPEEK の膜構造が、フレキシブルな長側鎖を持つ Nafion[®]117 よりもリジッドである

ことに起因しているものと考えられる。一方、SPES-50 と SPEEK の RH 90%での含水率 (体積分率) はともに Nafion[®]117 に比べて高く、1.5 倍以上である。したがって、この芳香族炭化水素系電解質膜の低い C^0 は、疎水性領域に比べて酸素溶解度の低い親水性イオンクラスター領域の体積分率が大きいことに主に起因しているものと考えられる。

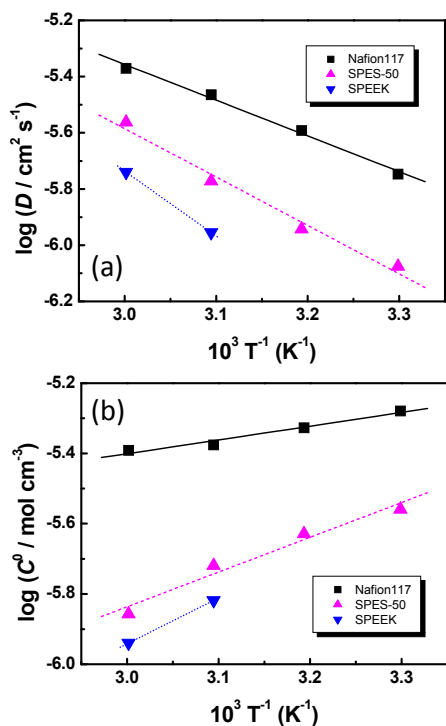


図5 Nafion[®]117、SPES-50、SPEEK の(a)酸素拡散係数 (D) と(b)酸素溶解度 (C^0) の温度依存性(RH = 90%)。

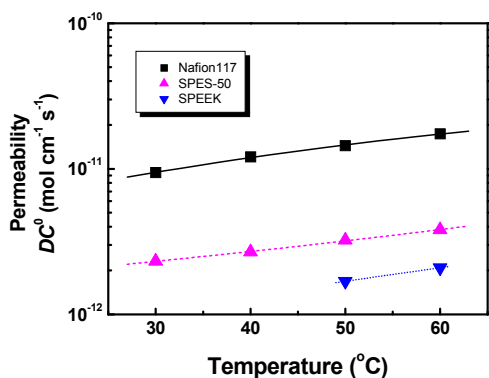


図6 Nafion[®]117、SPES-50、SPEEK の酸素透過率 (DC^0)の温度依存性(RH = 90%)。

RH 90%、酸素分圧 $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での Nafion[®]117、SPES-50 および SPEEK の酸素透過率 (DC^0) を図6に示す。酸素透過率は、酸 D と C^0 の積として定義される。すべての電解質膜で、温度の上昇とともに酸素透過率は増加した。これは、図5に示したように温度の

上昇に伴う D の増大が支配的であることに起因しているものと考えられる。

RH 90%での芳香族炭化水素系電解質膜の酸素透過率は、いずれの温度でも Nafion[®]117 よりも低く、SPES-50 では Nafion[®]117 の $1/4$ 以下、SPEEK では Nafion[®]117 の $1/8$ 以下であった。これは、芳香族炭化水素系電解質膜中の酸素拡散性と酸素溶解性の両方が、Nafion[®]117 に比べ劣るためであることが、図5の結果より示される。

②相対湿度の影響

50°C 、加湿空気雰囲気 (RH 50 - 95%) における Nafion[®]117 および SPES-50 の D と C^0 の RH 依存性を図7に示す。SPEEK の場合は、ガス透過量が極端に小さく、本手法による測定限界を超えており、 D と C が分離できなかった。両電解質膜で、RH の上昇とともに酸素拡散係数 D は増加し、 C^0 は減少した。さらに、両電解質膜において RH > 70% で D は急激に増加した。このことは、RH の変化に伴う含水率の変化と良く一致しており、電解質膜中の酸素ガス透過挙動の変化は、含水率に強く依存するものと考えられる。

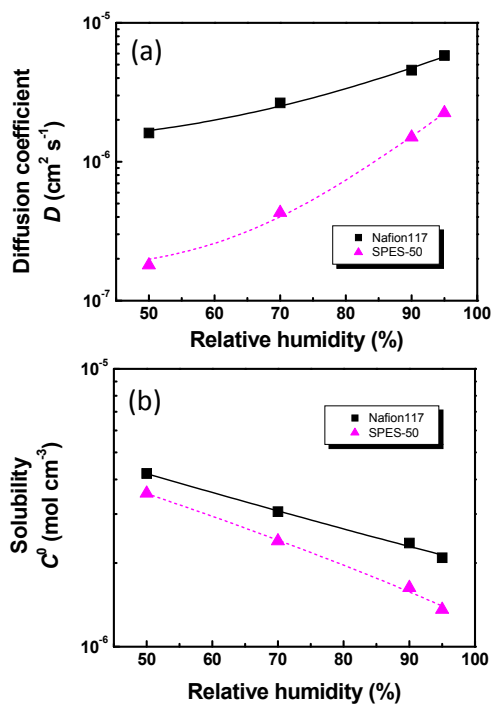


図7 Nafion[®]117、SPES-50 の(a)酸素拡散係数 (D) と(b)酸素溶解度 (C^0) の RH 依存性 (50°C)。

PEFC 電解質膜において、親水性イオンクラスター中に取り込まれた水が可塑剤として作用することはよく知られている。従って、RH の上昇に伴う含水率の増大により、電解質膜のフレキシビリティが増し、その結果

として、RH の上昇とともに酸素拡散性が向上したものと考えられる。一方で、RH の上昇による含水率の増大により、疎水性領域に比べて酸素溶解度の小さい親水性イオンクラスター領域の体積分率が增大するため、RH の上昇とともに酸素溶解性が低下したものと考えられる。

測定したすべての RH 条件で、SPES-50 の D および C^0 はともに Nafion®117 に比べて低く、特に D は RH \leq 70% で著しく低下した。Nafion® が持つフレキシブルな長側鎖は、低含水状態でさえ Nafion® 膜内での水のネットワークの構築に利点がある。従って、このフレキシブルな長側鎖によって、低 RH 条件 (RH = 50、70%) でも Nafion®117 膜内の水のネットワークの連結により酸素拡散パスの連結が保持され、その結果として、Nafion®117 では RH \leq 70% での酸素拡散性の急激な低下が、SPES-50 に比べて抑えられているものと考えられる。

50°C、加湿空気雰囲気 (RH 50 - 95%) における PSCA より得られた Nafion®117 および SPES-50 の酸素透過率 (DC^0)、およびサイクリックボルタモグラムの限界電流より得られた SPEEK の酸素透過率の RH 依存性を図 8 に示す。すべての電解質膜で、RH の上昇とともに酸素透過率は増加した。これは、図 7 で示されたように、RH の上昇に伴う D の増大が支配的であるためであると考えられる。

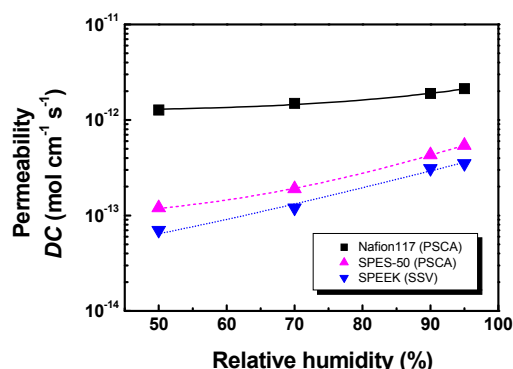


図 8 Nafion®117、SPES-50、SPEEK の酸素透過率 (DC^0) の RH 依存性。

すべての RH 条件で、芳香族炭化水素系電解質膜の酸素透過率は Nafion®117 よりも低く、高 RH (RH = 95、90%) において、SPES-50 は Nafion®117 の 1/4 以下、SPEEK は Nafion®117 の 1/6 以下であり、温度依存性試験での知見と良い一致を示した。しかしながら、芳香族炭化水素系電解質膜の酸素透過率は、Nafion®117 に比べて RH \leq 70% で著しく低下し、SPES-50 では Nafion®117 の 1/8 - 1/10 以下、SPEEK では Nafion®117 の 1/12 - 1/18 以下であった。これは、芳香族炭化水素系電解質膜中の酸素拡散性が、RH \leq 70% の領域で

著しく低下するためであると考えられる。

これらの結果より、SPES-50 や SPEEK 膜は、酸素のクロスオーバーによって引き起こされる膜劣化速度を低減する効果があり、PEFC 電解質膜に求められる性質としては有利であることを意味する。一方で、この低い酸素透過率は、カソード触媒層中の三相界面での酸素ガスの補給を抑制することになる。芳香族炭化水素系電解質を触媒層内のイオノマーとして用いるためには、化学構造や親/疎水性領域の相分離構造の制御等により、酸素拡散性と酸素溶解性のさらなる向上が必要である。

(2) イオノマー中の酸素透過挙動の解析

① 酸素透過における律速過程の特定

加湿空気雰囲気 (30–60°C、RH60%) 下で測定したサイクリックボルタモグラムの限界電流より求めた種々の膜厚の Nafion® リキャスト膜の酸素透過率 (DC^0) の結果を図 9 に示す。膜厚 17.7 μm のリキャスト膜の酸素透過率 (DC^0) の場合 (図 9 の範囲外)、図 7 に示した Nafion®117 の酸素透過率と同等であることがわかった。一方、図 9 に示す膜厚 10 μm 以下では、膜厚が薄くなるにつれて、リキャスト膜の酸素透過率が著しく低下することがわかった。

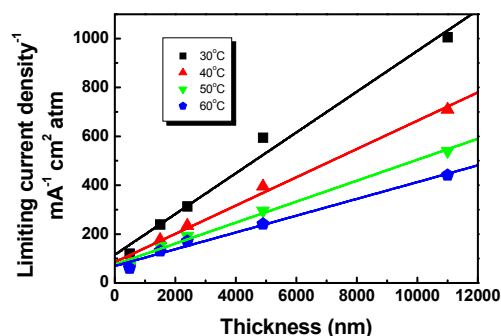


図 9 Nafion リキャスト薄膜を介する酸素透過限界電流値の逆数と膜厚の関係 (30–60°C、RH60%)。

リキャスト膜では膜厚が薄いため、酸素拡散フラックスが大きくなる。そのため、薄膜内の酸素拡散に加え、気相から膜表面への酸素溶解速度も考慮する必要がある。図 9 に示すように、膜厚 0.5 - 17.7 μm の間で明確な線形関係が得られ、酸素溶解速度を考慮に入れた(3) 式の適用が妥当であることがわかる。すなわち、膜厚の薄いイオノマーでは気相/膜界面上において酸素溶解抵抗が存在すること示唆された。

② 温度の影響

図 9 のデータより、リキャスト膜上での酸素流束 (DC_{eq}/d) および酸素溶解速度 (kC_{eq})

の温度依存性の結果を図 10 に示す。ここで、酸素流束 (DC_{eq}/d) の値は、膜厚 d を 250 nm、500 nm、1000 nm であると仮定し、算出した。

酸素溶解速度 (kC_{eq}) が酸素流束 (DC^0/d) よりも小さくなるのは、膜厚が約 500 nm 以下であることが確認でき、このとき拡散層が膜厚を超過し、酸素溶解が酸素輸送律速になると考えられる。実際のカソード触媒層中のアイオノマーの膜厚は、500 nm 以下であるため、触媒層中の酸素物質移動は、気相中からアイオノマー薄膜中への酸素溶解速度が律速であり、さらには出力を向上させるためには、酸素の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。一つの方法として、酸素が膜表面上により溶け込み易くするには、膜表面上の親水性イオンクラスター領域を増やし、可塑化を進み易くすることが重要であると考えられる。

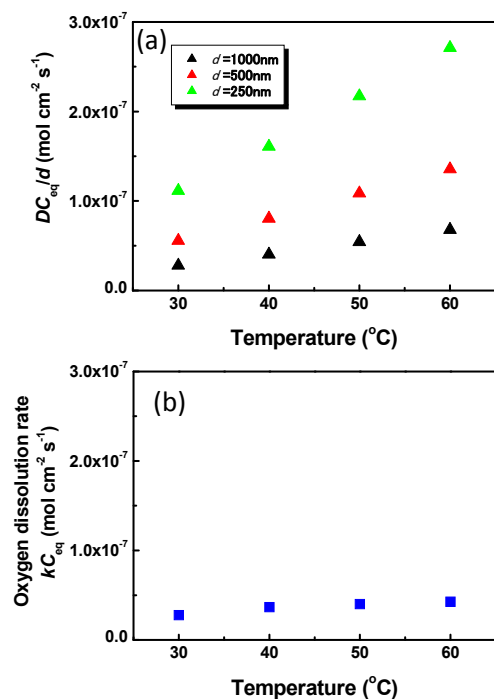


図 10 Nafion リキャスト薄膜を介する(a)酸素流束 (DC_{eq}/d) および(b)酸素溶解速度 (kC_{eq}) の温度依存性 (30–60°C、RH60%)。

Nafion[®] のようなパーフルオロスルホン酸 (PFSA) 系電解質膜は分子設計が難しく、膜表面上のモルフォロジーを変化させることは難しい。しかし、エンジニアリングプラスチック材料をベースとした芳香族炭化水素系電解質膜は比較的容易に分子設計が可能であり、膜表面上の親水性イオンクラスター領域を増やし、更に酸素溶解速度 (kC_{eq}) を高めることができる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① M. Inaba, “Durability of Electrocatalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, ECS Transactions, 査読有り, Vol. 25, No. 1, 2009, pp. 573-581.

〔学会発表〕 (計 2 件)

- ① 岡田寛之, 齋藤守弘, 田坂明政, 稲葉 稔, 「微小電極を用いた高分子薄膜中の酸素透過率測定」, 第 51 回電池討論会, 平成 22 年 10 月 11 日, ウィンク愛知 (名古屋).
- ② H. Okada, Y. Takamura, A. Tasaka and M. Inaba, “Oxygen Permeation in Nafion and Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes”, The 216th Meeting of The Electrochemical Society, 平成 21 年 10 月 6 日, ウィーン国際会議場 (オーストリア).

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲葉 稔 (MINORU INABA)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号：80243046