

PEFC 高性能化のための触媒層アイオノマ内ナノスケール酸素輸送抵抗特性解明

研究代表者 東京工業大学 工学院 機械系
准教授 伏信一慶

1. 緒言

PEFC を含む燃料電池の普及導入は、エネルギー変換効率向上を通じて地球温暖化・気候変動対策に資するばかりか、一次エネルギー源の多様化や新産業創出によるイノベーション実現など、従来技術にない多大な波及効果が期待出来るが、近年の内燃機関のエネルギー変換効率向上の流れにより、特に自動車用途においてその地球温暖化防止に係る優位性が魅力を減じているのも事実であり、PEFC のさらなる効率向上こそが大量普及を通じた地球温暖化防止等の幅広い波及効果をもたらす上で、現下の最重要課題の一つといえる。

PEFC に係る研究は世界的に大規模の資源投下を受け、ガス流路の mm スケールから、GDL などの μm スケール、電解質膜や触媒層の nm スケールと、マルチスケールでの検討が進み多くの現象が明らかになってきたが、未だ十分に明らかにされていないのが、触媒層内での触媒表面に存在するアイオノマレベルでの輸送・反応連成現象である。公開された論文も直近のものばかりで限定的であり、未解明の事実が多い。ところが、このアイオノマレベルでの酸素の輸送抵抗が大きな値を示すことが見えてきており、その値を評価することは、電池全体の性能向上のための急所となる部分であり、学術的なアプローチが喫緊の課題となっている。

こうした中、最近になって研究代表者などの少数のグループが独立に、新たな事実を発見・公表している(Kudo et al., Trans ECS, 2012, Suzuki et al., JPS, 2013, Umeda et al., Proc. PRTEC, 2016)。すなわち、アイオノマ内の酸素拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ は厚さによらず一定の値をとると考えられてきたが、実際に計測してみると、厚さ 1000 nm 程度を境にその値が変わることが見えてきた。これは従来の常識を覆す結果である。しかし研究代表者らを含む従来の計測がアイオノマ厚さ 50 nm 程度以上に限定されており、実際の電極触媒表面のアイオノマ厚さは数 nm とも言われることから、PEFC 高性能化のために、さらなる未解明の課題があることを浮き彫りにした。実際の研究代表者らの測定では、アイオノマとその周囲との界面での輸送抵抗も計測されることから、アイオノマの厚さの関数としてアイオノマ内と界面での輸送抵抗を調べなおす必要がある。

研究代表者らの発見(Umeda et al., 2016)を発展させ、酸素拡散係数と界面抵抗をアイオノマ薄膜の厚さの関数として実験的に計測し直し、このナノスケールでの酸素輸送抵抗の値と学理を整理し直すことを直接の研究目的とする。

そもそも、100 nm 程度以下のアイオノマ薄膜の作成・輸送特性計測はそれ自体がチャレンジであり、研究代表者らも様々な計測系を試した結果として、微小白金ディスク電極による計測を行っている。実際、薄いアイオノマをディスク電極上に塗布するのは困難を

極める。本研究では、新たにディスク電極をチャックで把持するタイプのスピニコータを学内技術職員の支援を得て新たに設計・製作し、厚さ 50 nm 程度のアイオノマ塗布を最初の目標とし、以後実物に近い 10 nm 程度へと薄くすることを目指す。また第 2 案として、薄膜化の効果は小さいと想定されるが、電極周囲にドーナツ状の拡張面を設置し、スピニコータ無しでの薄膜塗布も並行して試みる。微小電極周囲のメニスカスに膜厚計測には学内共通機器の分光エリプソメータ利用を想定する。

拡散係数と界面抵抗の分離計測は研究代表者らの既報に倣い、アイオノマを塗布した電極を作用極とする 3 電極系で拡散限界電流密度測定を行い、これより得られるアイオノマの総括酸素輸送抵抗を様々な厚さ範囲で線形近似することで、その領域における酸素拡散係数を勾配から、界面抵抗を切片からそれぞれ求める。以上の計測を温度、湿度などの条件を変えながら実施することで、厚さ 50 nm 程度以下のアイオノマ薄膜における酸素輸送特性を実験的に明らかにする。

また、このようなスケールでの酸素の分子スケールでの挙動理解については実験的な可視化が困難であることから、数値的な解析手法への期待が大きい。

以上を通じて、大きな課題となっているアイオノマ薄膜における酸素輸送の膜厚依存性を実験的に解明し、PEFC 高効率化の指針を与えることを目指す。

2. 実験

2. 1. 輸送抵抗の評価

測定には限界電流密度法を用いる。詳細は参考文献⁽¹⁾に譲るが、気相/アイオノマ界面での酸素流束とアイオノマ側の酸素濃度は

$$j_{O_2} = -k_{ion}(c_{eq} - c_{ion}), \quad c_{eq} = K_H P_{O_2}$$

アイオノマ内ではフィックの法則の成立を仮定する

$$j_{O_2} = -D \frac{c_{ion} - c_{Pt}}{x_0}$$

Pt 表面での酸素濃度を 0 とみなし、アイオノマ/Pt 界面での酸素流束は

$$j_{O_2} = -k_{Pt} c_{Pt}$$

酸素拡散限界電流と酸素流束には

$$i_{lim} = -nF j_{O_2}$$

の関係があり、最終的に拡散限界電流密度 i_{lim} とアイオノマ膜厚 x_0 には

$$\frac{P_{O_2}}{i_{lim}} = \frac{1}{nFDK_H} x_0 + \frac{1}{nFK_H} \left(\frac{1}{k_{ion}} + \frac{1}{k_{Pt}} \right)$$

図 1 にこれらの関係を模式的に表す。これより、勾配から膜内の輸送抵抗を、切片から界面での抵抗をそれぞれ求めることができる。

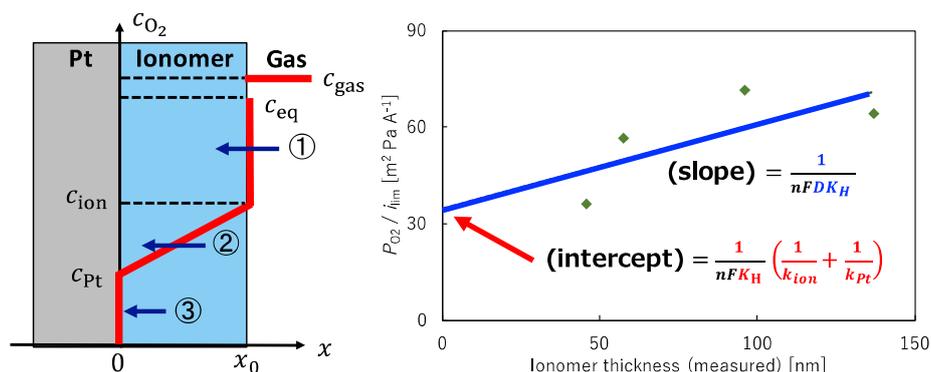


図1 アイオノマにおける酸素輸送抵抗分離計測の模式図

2. 2. モデル電極の作成

モデル電極は図2の要領で作成する。直径4 mmのガラス棒に直径10 μmの白金線が封入されたMPTE微小白金電極を用いた。エタノールと蒸留水で電極表面を軽く洗浄し、蒸留水を湿らせたアルミナ研磨用パッドに0.05 μm研磨用アルミナを滴下し、20分間研磨する。蒸留水で電極表面を洗浄し、研磨剤などを除去し、さらに湿らせたアルミナ用研磨パッドを別途使用し2分間研磨し、蒸留水で再度洗浄する。別途、電気化学的に電位を複数回掃引している。

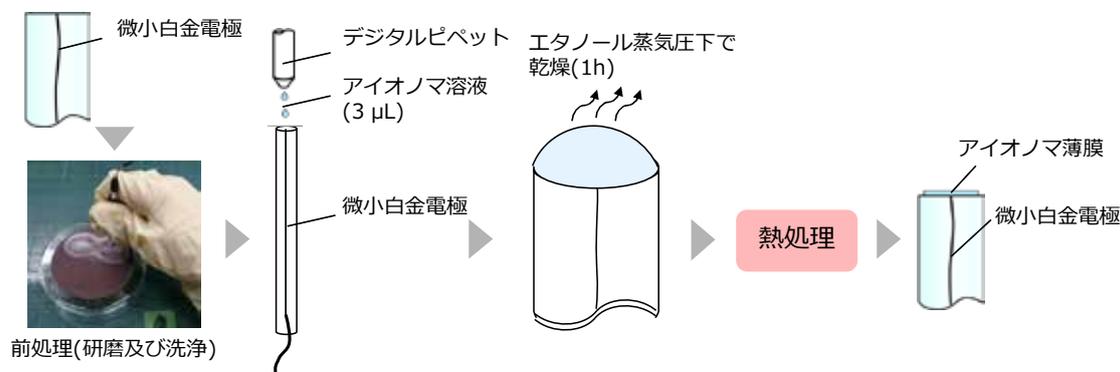


図2 電極上へのアイオノマ薄膜の形成

アイオノマ分散溶液をマイクロピペットで電極面に滴下し、常温のエタノール飽和蒸気圧下で1時間乾燥させ、熱処理を行った。図3のように、出来上がったアイオノマ薄膜表面の一部をカッターナイフで除去し、光学プロファイラで観察することで測定膜厚を得ている。Nafion DE520CSとSS700の2つのアイオノマ溶液に対して様々な膜厚のリキャストアイオノマ薄膜を微小白金電極上に形成する。それぞれスルホ基1 molあたりの当量重量(乾燥重量)を表すEW (equivalent weight)の値が異なる。

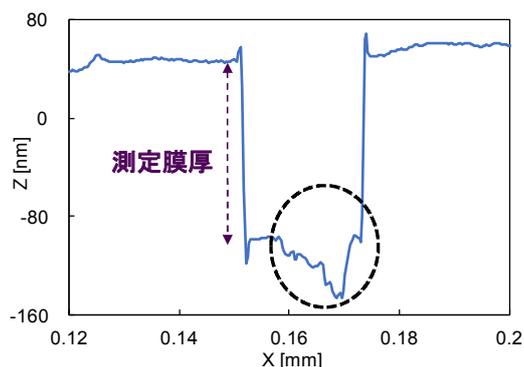


図 3 膜厚の測定

2. 3. 実験装置

図 4 にセルと実験装置の模式図を示す。セルは三電極系で構成し、作用極に微小白金電極、対極に 20mm×20mm の白金メッシュ、参照極に 10mm×10mm の白金メッシュをそれぞれ用いた。測定には北斗電工製 HZ-5000 を用い、測定データは PC に取り込み整理する。

供給ガスは水素、酸素を用い、CV 測定時には窒素も用いる。供給ガスはマスフローコントローラーで制御し、セル温度はヒーターで制御する。加湿量はバブラーで制御している。

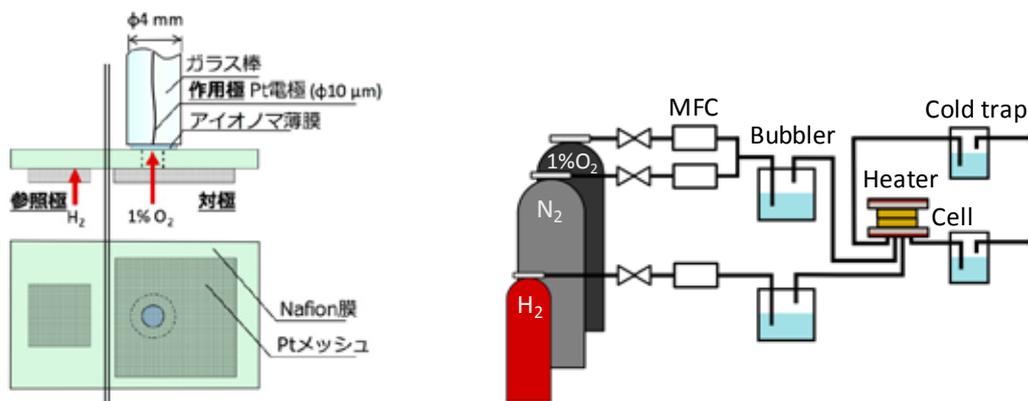


図 4 セルと実験装置

2. 4. 結果

Nafion DE520CS と SS700 の 2 つのアイオノマ溶液に対して様々な膜厚のリキャストアイオノマ薄膜を微小白金電極上に作成し、その拡散限界電流密度を測定膜厚ごとに測定した結果を図 5 に示す。これより、 P_{O_2}/i_{lim} と膜厚の間に線形の関係が得られることを確認できた。

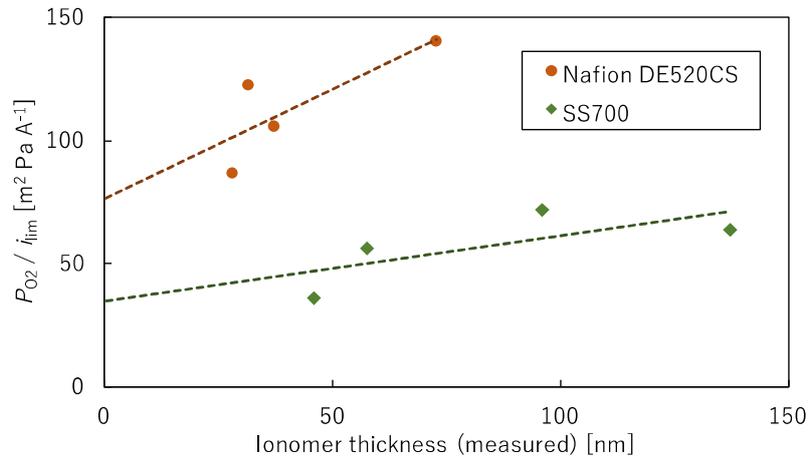


図 5 拡散限界電流密度と測定膜厚の関係 (40 °C、90%RH)

また、膜内の酸素透過抵抗率と界面での酸素透過抵抗を分離した結果を図 6 に示す。SS700 の場合において、酸素透過抵抗率及び界面の酸素透過抵抗共に Nafion DE520CS のものを下回るが、その差は界面の酸素透過抵抗において特に顕著に表れていることが読み取れる。これは、SS700 のアイオノマ内は Nafion DE520CS よりも親水性であるスルホ基が占めている割合が高く、同じ RH 条件下でも、局所的にアイオノマ薄膜内の含水量が増加したためであると考えられる。Kudo^② らによって、アイオノマ薄膜 (100 nm 未満) における酸素透過抵抗率及び界面の酸素透過抵抗は、RH の上昇に伴って減少すると報告されているが、これは、EW 値の違いがアイオノマ薄膜内部の含水量変化を引き起こし、それによって酸素輸送特性が向上したとする今回の考察を裏付けるものである。

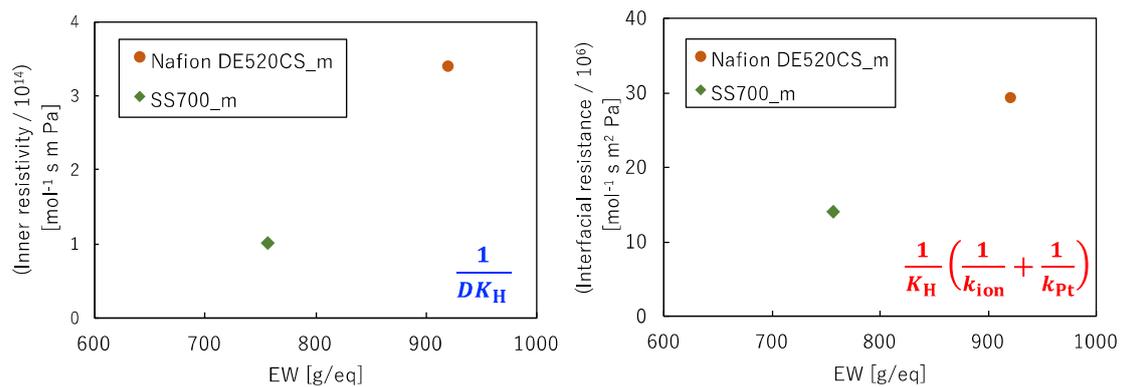


図 6 膜内と界面での酸素透過抵抗

以上の取り組みにより、厚さ 100 nm を切るアイオノマ薄膜について、その酸素輸送抵抗を評価する手法を開発し、2 例の EW の試料について評価を行なった。特に、従来考慮していなかった Pt 側の界面抵抗の考慮が膜厚依存性を考える上でも重要となる。現状、気相側と Pt 側の界面での抵抗を分離できないことが課題ではあるが、酸素輸送において

どこが律速しているかなどの重要な情報の評価がこれで可能になると考える。

3. 分子動力学解析

3. 1. 計算

特に膜内の分子拡散の様子を理解するには現状、有効な実験的手法がないことから、分子動力学法による数値計算が有効である。ここでは並列計算による大規模化を睨んでフリーでオープンソースの古典分子動力学計算ソフトである GROMACS を用いた。対象は Nafion を想定し、図 7 のような PFSA を計算対象とした。

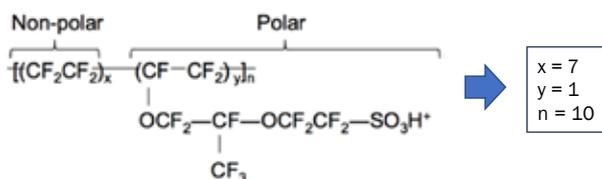


図 7 計算対象とした PFSA の化学式

図 8 に緩和計算で得られた構造の代表例を示す。計算領域には 24 本の高分子鎖、3 個の酸素分子と、 λ (含水量) = 3, 5, 8 に相当する水分子を考え、NPT 条件下での圧力と温度のスイングを 4 回与えたのち、NVT で一定時間置くことで緩和構造を得た。この際、複数種類の force field を試した結果として、密度[kg/m³]の相対誤差が最小となる (約-4.4 ~ -4.6%) AMBERGS において torsion と angle のパラメータをそれぞれ 1/8 ずつにセットすることとした。

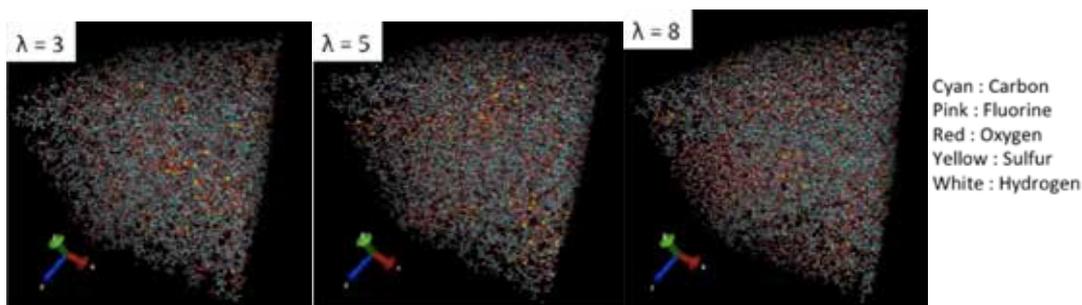


図 8 緩和構造

3. 2. 結果

図 9 は拡散係数の計算結果である。図のように実験結果をよく表現できていることがわかる。また既報^③で課題となっていた含水量 ($\lambda > 5$) とともに予測が乖離する課題も解決していることがわかる。

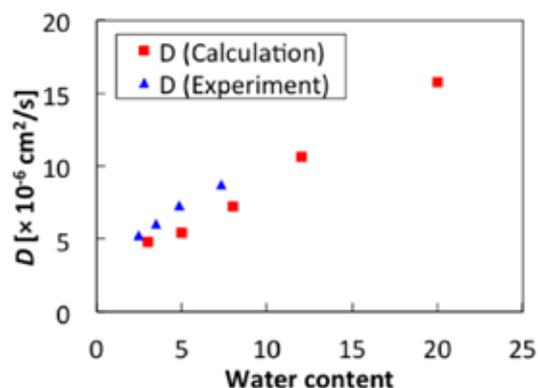


図9 拡散係数の比較

図10は温度に対する依存性を見たものである。アレニウスプロットにより得られる活性化エネルギーの値は概ね18~22の間にあり、これは、実験値(バルク水中の18、100%RHの膜中における23)の範囲に概ね収まり、計算の有効性が確認できる。

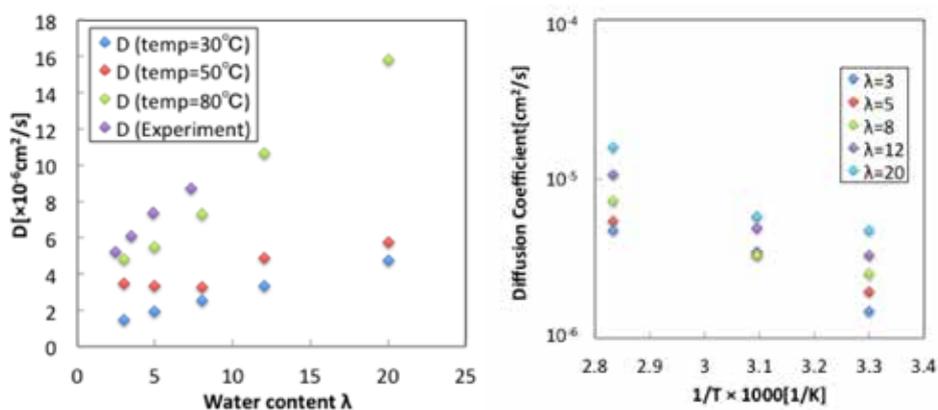


図10 温度依存性

以上により密度の相対誤差5%以内で、かつ、従来課題となっていた含水量に伴う拡散係数の乖離を解決した計算スキームをGROMACS上で構築することができ、これにより、微小白金電極を用いた実験的評価手法を検証する手段としての数値計算手法開発につながる重要な結果が得られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、公益財団法人JFE 21世紀財団より資金援助を受けた。関係者各位に深甚なる謝意を表す。

研究成果

- R. Nakano, S. Umeda, K. Fushinobu, Analysis of oxygen permeation characteristics in thin ionomer films for PEMFC cathode catalyst layer design, *in preparation*
- A. Kimura, M. Kato, H.D. Doan, K. Fushinobu, Oxygen transport prediction in the electrolyte membrane of PEMFC by using molecular dynamics simulation, Proc. ThermaComp2018 (Jul. 9-11, Bangalore, India), Paper No.137, 2018
- R. Nakano, T. Iguro, B. Kim, K. Fushinobu, Investigation of Transport-Reaction Phenomena in Multi-Layered PEFC Cathode Catalyst Layer, Proc. ASME IMECE 2017 (Nov. 3-9, Tampa, USA), IMECE2017-70830, 2017

参考文献

- (1) Umeda, Fushinobu et al., Analysis of oxygen transport properties in PEFC cathode catalyst layer, Proc. PRTEC 2016, Paper No. PRTEC-14702, 2016
- (2) K. Kudo, R. Jinnouchi, and Y. morimoto, Electrochimica Acta, 209, 682-690, 2016
- (3) M. Kato, A. Henry, S. Graham, H.D. Doan, K. Fushinobu, Molecular dynamics simulation of oxygen transport characteristics in the electrolyte membrane of PEMFC, International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow, 28(2), 286-296, 2018