法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-22

固体高分子形燃料電池におけるスラリー特性が 発電性能に及ぼす影響

森山, 将平 / MoriYAMA, Shohei

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
58
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2017-03-31
(URL)
https://doi.org/10.15002/00014151

固体高分子形燃料電池におけるスラリー特性が発電性能に及ぼす影響

EFFECT OF SLURRY PREPARATION CONDITIONS ON PEFC GENERATION PERFORMANCE

森山将平
Shohei MORIYAMA
指導教員　森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The catalyst layer of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is fabricated by drying a slurry containing of Pt-C particles and ionomer. The properties of PEFC strongly depend on the microstructure of the catalyst layer. In order to control its microstructure, it is very important to optimize the slurry preparation conditions, because the particle dispersion and flocculation state in the slurry should be determined the microstructure fabricated by coating and drying of the ratio of ethanol to water in slurry. Therefore, the effects of slurry properties on the microstructure of PEFC electrode were discussed. The medium was changed to control the slurry properties. The flow curve and centrifugal sedimentation behavior were investigated. The adsorbed amount of ionomer to Pt-C particles was also measured. In addition, the fuel cell performance was measured changing the measuring condition. It was found that the adsorbed amount of ionomer drastically decreased with an increase in the ethanol ratio, resulting in well dispersion of Pt-C particles. It was also shown that the ionomer size was changed by the ratio of the ethanol to water in medium. This result indicates that the ionomer network structure is well formed for the slurry with less or without ethanol.

Key Words *: slurry, ionomer, adsorption, microstructure, catalyst layer*

1. 緒言

固体高分子型燃料電池（PEFC）の電極触媒層は，触媒粒子である白金カーボンと高分子ポリマーであるアイオノマーから構成されている．白金は酸化還元反応の触媒であり，またカーボンは電子の，アイオノマーはプロトンの，細孔はガス及び生成水の輸送をそれぞれ担うため，微細構造を制御することが重要である．いずれの輸送パスが十分に形成されていなくても，物質輸送が阻害されセル内の抵抗が大きくなり，過電圧が上昇する．触媒層構造が発電性能に重要な影響を及ぼすことは既往の研究でも示唆されている．

触媒層の作製プロセスは，水やアルコールを用いた溶媒に粒子及びアイオノマーを加えて触媒スラリーを調製し，シートに塗布・乾燥することで作製される．したがって，触媒層の適切な微構造制御のために，プロセスの最適化以上にスラリー中の粒子及びアイオノマーの分散凝集評価・制御が重要である．しかし，それぞれの分散状態が触媒層構造に及ぼす影響は明らかにされておらず，発電性能の向上指針が十分に解明されていないのが現状である．

そこで本研究では，スラリーの溶媒組成を変化させることで触媒層構造を制御し，スラリー特性と発電性能を比較した．電圧降下の要因を明らかにし，それと密接な関係があるスラリー評価指針を明らかにすることで，性能向上を目指す最適なスラリー設計指針を確立することを目的とする．

2. 実験

2.1 触媒層の作製

樹脂製容器に白金カーボン（29 wt%Pt，TKK）を秤量し，アイオノマーとして 10 wt%Nafion 分散液（DE1021, DuPont），水，エタノールを加え，混錬機（公転 2000 rpm, 自転 800 rpm，THINKY）で 15 min 混錬することでスラリーを調製した．溶媒のエタノール濃度をパラメータ（0, 5, 15, 23 mass%）とし，カーボンに対するアイオノマー添加量の質量比率を示す I/C を 1.0，粒子濃度を 4.0 vol%一定とした．

次に，ドクターブレード法により，PTFE シートにスラ

リーを塗布した後，常温で 1 h 乾燥させた．塗膜中の白金の目付量が 0.15 mg/cm^2 となるようにブレードのギャップは 120 µm，移動の速度は 0.60 m/min とした．

2.2 発電性能試験

2.1 で作製した触媒層をナフィオン膜（NR211, DuPont）にホットプレスし，触媒層とナフィオン膜が一体となった CCM を作製した．CCM の両面にガス拡散層を担う GDL（カーボンペーパー，SGL25BCH）を装着した．活性面積は 10 cm^2，セル温度 80 ℃，相対湿度 RH40, 100 として，一方に水素，もう一方に空気（O_2 濃度 10 %）を供給し，発電を行った．

2.3 スラリー特性評価

2.1 で調製したスラリーについて，回転粘度計を用いて流動曲線を測定し，遠心加速度 400 G で粒子を沈降させたときのカーボンの充填率，及びアイオノマー吸着量を測定した．また，エタノールを用いて，アルコール濃度をパラメータとしてアイオノマー溶液を濃度 4 mass%で調製し，動的光散乱法による DLS でアイオノマーの大きさを測定した．

3. 結果と考察

3.1 発電性能試験

Fig.1 に電流-電圧曲線を示す．アルコール濃度の増加に伴い，抵抗過電圧が増大する一方，濃度過電圧は減少した．すなわち，アルコール添加によりイオン伝導の抵抗は大きくなるが，ガス拡散は効率的になることがわかった．また，高加湿条件での電圧降下の差が顕著になることから，カソードでの生成水によるガス輸送の阻害が性能に大きく関与することがわかった．

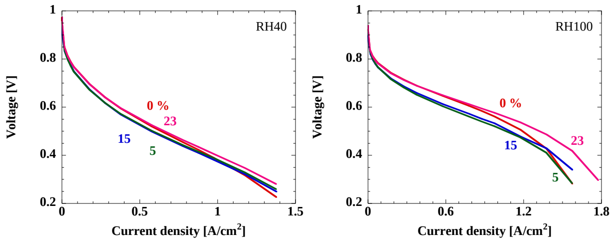

Fig.1 I-V curves of power generation evaluation

3.2 スラリー特性評価

Fig.2 にカーボンの充填率及びアイオノマーの吸着量を示す．アルコール濃度の増加に伴い，充填率は僅かながら上昇し，一方で吸着量は減少することがわかった．**Fig.3** に DLS で測定したアイオノマーのメジアン径を示す．0～25 mass%の範囲で，アルコール添加によりナフィオンのメジアン径は小さくなることがわかった．スラリー特性評価から，水系溶媒ではアイオノマーのネットワークは十分に形成されるが，スラリー中に大きな塊として存在し，かつ吸着量も大きいことから，アイオノマーが細孔を塞ぐとともに吸着層厚さが大きくなることで，ガス及び水の輸送を阻害したと考えられる．

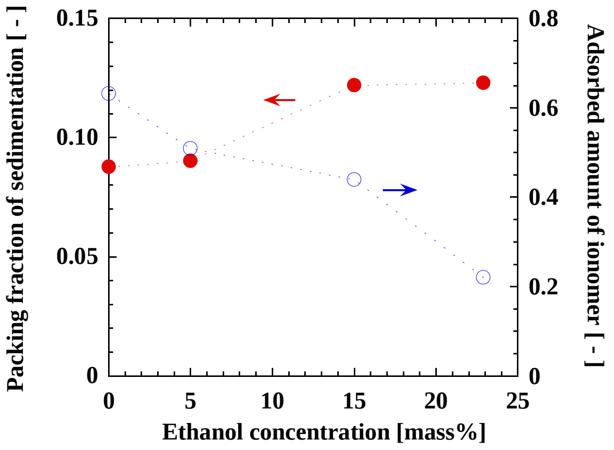

Fig.2 Packing fraction and adsorbed amount of slurry

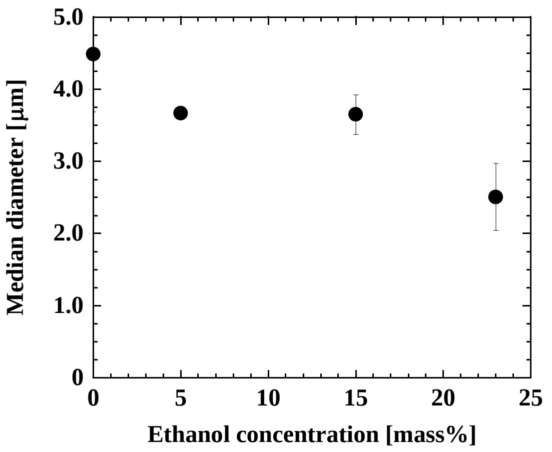

Fig.3 Median diameter of ionomer solution by DLS method

4. 結言

スラリー調製に使用する溶媒のアルコール濃度を増加させることで，カーボンとアイオノマーは共に分散し，カーボンへのアイオノマーの吸着量は減少することがわかった．発電性能では，触媒層全体でアイオノマーがネットワークを形成し，物質移動の抵抗にならない細孔を有することが重要であることがわかった．したがって，アイオノマーが良分散の溶媒条件で吸着量を上昇することができれば，発電性能のさらなる向上に期待できることが示唆された．