

静電噴霧法により作製した DMFC 用触媒層の電極間距離の検討

日大生産工 ○江頭雅之, 関口航, 今関巧, 山田凌誠, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中西哲也

1 はじめに

直接メタノール形燃料電池(DMFC)は電極となる触媒層で化学反応を起こす。触媒層には、化学反応を促進させるために白金を投入する必要があるが、白金の利用率が低いいため大量に投入する必要がある、それによってコストが増加してしまう。白金の利用率は触媒層の表面積を増加させることで向上し、それに伴い DMFC の性能も向上すると言われている⁽¹⁾。そのため触媒層を作製する際、如何に表面積を増加させるかが重要になる。我々は多孔質な触媒層を作製する方法として、静電噴霧法を採用して研究を行っている^{(2),(3)}。静電噴霧法とは静電気を応用した微粒子生成技術であり、溶液の導電率や流量などを変化させることで生成される粒子径を制御できる。その中で本研究では噴霧装置の電極間距離に着目した。静電噴霧法で生成される微粒子は分裂をすることで、さらに微細になる。この分裂を起こすために電極間距離を増加させれば、より小さい液滴が堆積し表面積が増加すると考えている。

そこで、本研究では、静電噴霧法を用いてノズルと堆積基板間の距離を変化させること

で触媒層を作製し、DMFCの発電性能がどのように変化するのかを明らかにする。

2. 静電噴霧法による液滴分裂の原理

静電噴霧法によって粒子が分裂する過程を図1に示す。ノズルから放出された粒子には表面が帯電したことによるクーロン斥力と液体の表面張力が釣り合った状態で働く。しかし、生成される粒子は液体が蒸発によって縮小していき、ある体積に到達すると表面張力よりもクーロン斥力が上回り分裂をする⁽⁴⁾。この過程を堆積基板に到達するまで繰り返すため、ノズルと堆積基板の距離を増加させることで、より小さな粒子が付着し触媒層の表面積が増加すると考えられる。

3. 実験方法

3.1 溶液の作製⁽³⁾

燃料極側の触媒溶液は Pt-Ru/C 粉末(20% on Vulcan XC-72)と Nafion 溶液(Ardrich, 10 wt. % Nafion)中の固形分の重量比率が 1:1 になるよう混合し固形分の重量比率が全体の 1%になるよう 70%エタノールで希釈した。

空気極の溶液は Pt/C 粉末(20% on Vulcan XC-72)と Nafion 溶液 (Ardrich, 10 wt. % Nafion)中の固形分の重量比率が 1:1 になるよう混合し固形分の重量比率が全体の 1%になるよう 70%エタノールで希釈した。その後、それぞれの溶液に対して超音波攪拌を 3 時間行い、触媒溶液を得た。

3.2 触媒層の作製

図2に静電噴霧法による触媒層作製装置を示す。3.1で作製した燃料極側の触媒溶液をシリンジポンプ(CSP100, TERUMO)によってノズルに供給した。このとき流量を 0.5 mL/h とした。そして、ノズルと堆積基板間の距離を 30~50 mm の間で 10 mm ずつ変化させた。こ

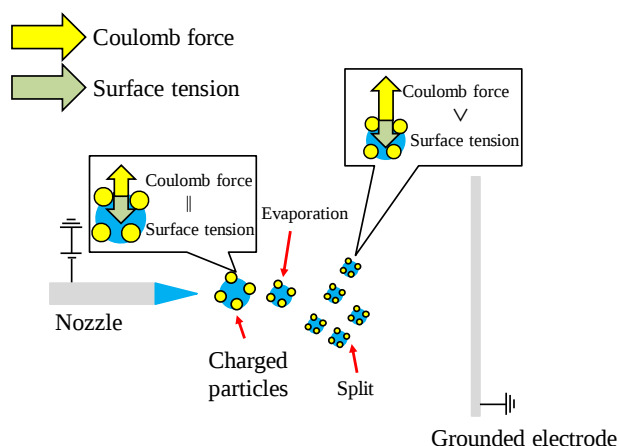


図1 静電噴霧法による微粒子の分裂過程

Examination of Electrode Distance of Catalyst Layer for DMFC
Fabricated by Electrostatic Spray
Masayuki EGASHIR, Koh SEKIGUCHI, Takumi IMAZEKI, Ryosei YAMADA,
Shota YAZAWA, Yusuke KUDO and Tetsuya NAKANISHI

のときノズルに印加する電圧はそれぞれの距離でコーンジェットモードが確認された-8.0 kV, -10.0 kV, -11.0 kV に設定した。この条件によって 20 mm×20 mm のカーボンペーパー(TGP-H-60, 東レ)に対して溶液を塗布した。塗布面積は電極間距離によって変化するため全ての試料で同量の触媒量が塗布されるように噴霧時間をそれぞれ調節した。そして静電噴霧法により触媒層を作製した後、走査型電子顕微鏡(VE-8800, キーエンス)により表面の観察を行った。

3.3 インピーダンス及び発電性能の評価

DMFC の組み立て時には電解質膜として Nafion117 を用いた。Nafion117 は組み立てる前に 0.5mol の硫酸に 12 時間以上浸してから使用した⁽³⁾。さらに DMFC を組み立てる際は全てのボルトを同じ力で固定できるようデジタルトルクレンチを用いて、ボルトの固定を行った。

作製した触媒層を用いて DMFC を組み立

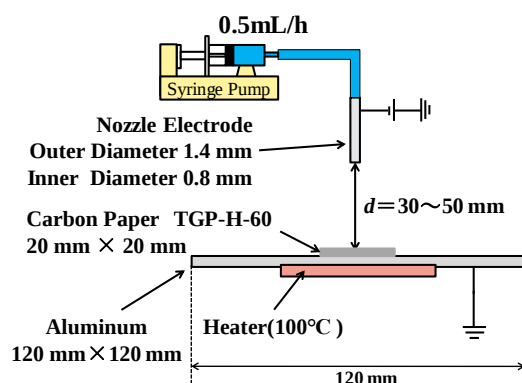


図2 触媒層作製装置

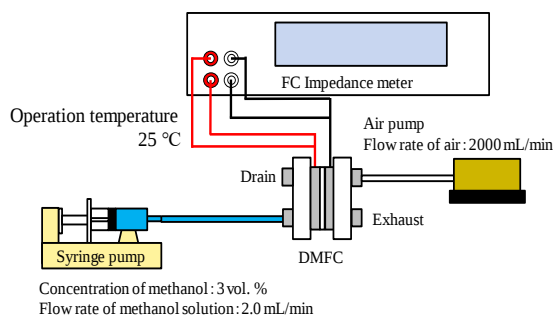


図3 DMFC 評価装置の概略図

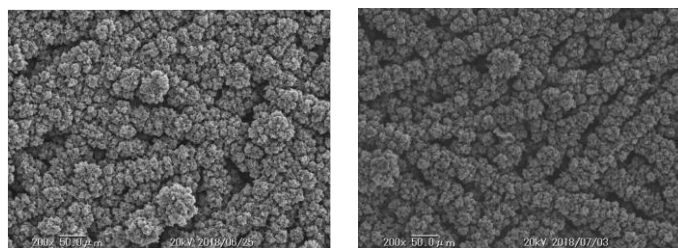
て発電性能試験および交流インピーダンス法によるインピーダンスの計測を行った。そのときの概略図を図3に示す。

DMFC の燃料極側には体積比率 3%になるよう純水で希釈したメタノール水溶液を流量 2.0 mL/min で供給し、空気極側には空気を流量 2000 mL/min で供給し DMFC を発電させた。このとき、DMFC は室温 25℃で運転した。その後 FC インピーダンスメーター(KFM2005, 菊水電子工業株式会社)を用いて発電性能試験および交流インピーダンス法によるインピーダンスの計測を行った。交流インピーダンス法の計測条件は負荷電流を 30 mA, 周波数範囲 0.03~10 kHz で行った。その後、FC インピーダンスメーターにより活性化損失 R_c を算出した。

4. 実験結果

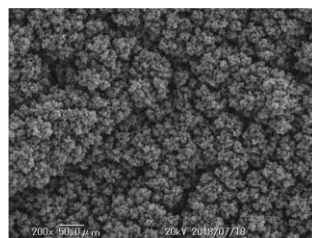
4.1 SEM による表面観察の結果

作製した触媒層の表面を SEM により倍率 200 倍で観察した結果を図4に示す。30mm で作製した試料と 40mm で作製した試料の触媒層表面を観察すると、40mm の方が多少細かいが、あまり形状に大きな変化は見られないことがわかる。このことから、30mm と 40mm では表面積の差は小さいと考えられる。



(a)30mm

(b)40mm



(c)50mm

図4 SEMによる表面の観察結果(倍率200)

一方 50mm で作製した触媒層の表面は 30mm や 40mm で作製したものよりも細かくなっていることがわかる。今回の条件では 50mm で作製した場合、30mm や 40mm で作製した場合よりも小さい液滴が堆積し表面が細かくなったのではないかと考えられる。このことから、今回作製した触媒層の中で 50mm が最も表面積が増加されているのではないかと考えられる。

4.2 活性化損失の算出結果

一般的な燃料電池の内部インピーダンスを等価回路として表現したものを図 5 に示す。 R_s は膜抵抗と呼ばれ燃料電池全体のオーム抵抗を示す。 R_c は活性化損失と呼ばれ化学反応の起こりやすさを抵抗として表したものである。 R_c は白金の利用率が向上すれば化学反応が促進されるため減少する。そのため表面積が増加すれば活性化損失 R_c も減少すると考えられる。 C_d は電気二重層容量と呼ばれ界面に電荷が付着した現象を表したものである。今回は触媒層の表面積に着目したため活性化損失 R_c を用いて白金の利用率について比較検討を行った。

電極間距離を変化させ触媒層を作製したときの活性化損失 R_c の変化を示したグラフを

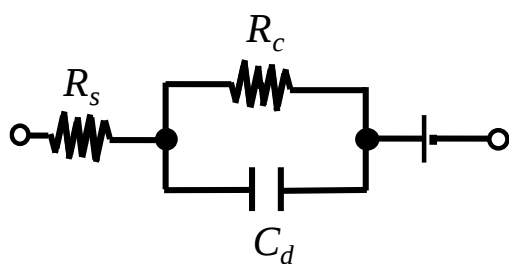


図 5 燃料電池の等価回路

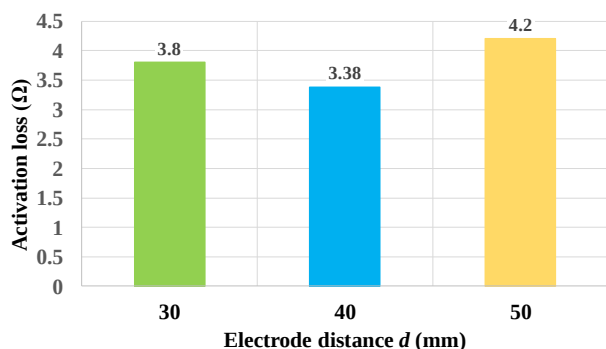


図 6 電極間距離と活性化損失の関係

図 6 に示す。この結果より、活性化損失 R_c は 40 mm で作製した触媒層が最も低い結果となった。この理由として以下のことが考えられる。

表面が細かくなることで白金の利用率が向上し活性化損失 R_c は小さくなるが^④、一方で表面が細かくなりすぎると反応面積が減少すると言われている^⑤。DMFC の触媒層中には白金を担持するための炭素担体、炭素に担持された白金、電解質膜と同じ材料の電解質材料で構成されている。カーボンペーパーに対して静電噴霧法により溶液を塗布したときの模式図を図 7 に示す。

触媒層では図 7 の拡大図のように触媒粒子と白金が物理的に接合している箇所があり、これが DMFC の反応面積となる。ここに燃料が触れると水素イオンと電子が生成され水素イオンは電解質材料を経路とし、電子は炭素担体および白金を経路として対向電極へと向かい酸素と反応し水を生成する。

しかし、電解質材料と白金が上手く接合されていないと水素イオンと電子の経路が確保されていないため、反応が行われなかったと考えられる。その結果、白金の利用率が低下し活性化損失 R_c が増加したと考える。そのため、今回 50mm で作製した触媒層の活性化損失 R_c が増大した原因として触媒層内の白金と電解質材料が上手く接合されないため白金の利用率が減少したと考えられる。

また、30mm と 40mm の活性化損失 R_c を比較すると 400mΩ 程度の差がある。この結果から 40mm で作製した触媒層の方が白金の利用率が良いのではないかと考える。

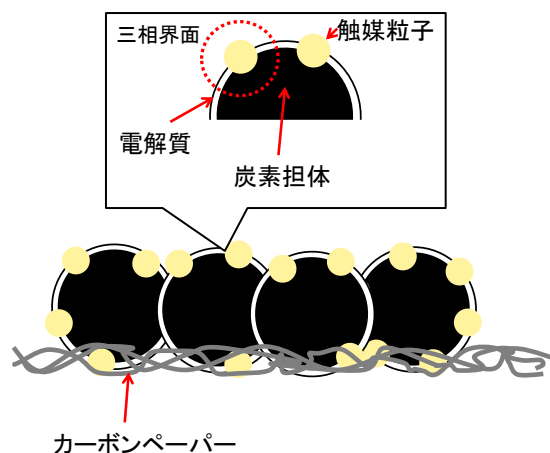


図 7 反応面積の概略図

以上の結果より、今回 40mm で作製した触媒層が最も白金と電解質が接合した領域が多く白金の利用率が最も高かったため活性化損失 R_c が低かったのではないかと考える。

4.3 発電性能試験結果

測定した I-P 特性を図 8 に示す。50 mm で作製した試料の発電性能が最も低く、40 mm で作製した試料の発電性能が最も高い結果となった。これは、40 mm で作製した電極は活性化損失 R_c が最も低かったためであると考えられる。40 mm で作製した触媒層は白金と電解質材料が接合している領域が多く、白金の利用率が高いため化学反応が起こりやすくなり、発電性能が高かったのではないかと考えられる。一方、50 mm で作製した触媒層は表面が細かすぎたため白金と電解質材料が接合する領域が減少し、結果として白金の利用率が低くなり I-P 特性も低くなったのではないかと考えられる。

5. まとめ

本研究では、電極間距離を変化させて静電噴霧法により DMFC の触媒層を作製した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 電極間距離を変化させて触媒層を作製した。その表面を電子顕微鏡で観察したところ 30mm と 40mm それぞれの電極間距離で作製した場合は表面に大きな違いが見られなかったが、50mm で作製した場合、表面が他の条件で作製したものよりも細かくなっていることがわかった。これは、蒸発や液滴の分裂によって他の条件よりも小さい液滴が堆積したためだと考えられる。これらの結果より、50mm で作製した触媒層が最も表面積が大きいのではないかと考えられる。
- (2) 作製した触媒層の内部インピーダンスを交流インピーダンス法により計測し、活性化損失 R_c を用いて白金の利用率について比較検討した。その結果、最も表面積が大きいと考えられる 50mm の活性化損失 R_c が大きかった。これは、表面積が増大しすぎたため触媒層内で白金と電解質材料の接合領域が減ったためだと考えられる。そのため、燃料から水素イオンと電子を生成し

にくくなったため、白金の利用率が減少したと考えられる。

- (3) 作製した触媒層を用いて DMFC の発電性能を評価した。その結果、40mm で作製した触媒層が最も発電性能が高かった。これは活性化損失 R_c が最も低かったことから、白金の利用率が最も高かったためだと考えられる。

以上の結果より、白金の利用率を増加させるには触媒層の表面積だけでなく、材料同士の接合についても検討する必要があることがわかった。

今後は、静電噴霧法によって生成する液滴径や表面積を定量的に評価する。それに加えサイクリックボルタメントリーを用いて反応面積と表面積の関係を明らかにする。

参考文献

- (1) James Larminie Andrew Dicks 共著 槌屋治紀 訳 解説 燃料電池システム pp.6-9, pp.60-65
- (2) 江頭雅之, 小林紀輝, 北岡徳大, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中西哲也 静電噴霧法を用いた DMFC 用触媒層の乾燥温度を変化させた時の性能の推移 静電気学会講演論文集 Vol.2017 pp.87-92(2017)
- (3) 江頭雅之, 小林紀輝, 北岡徳大, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中西哲也 静電噴霧法を用いた DMFC 用触媒層の乾燥温度と発電性能の関係 静電気学会誌 Vol.42 No.1 pp.34-39(2018)
- (4) M.Cloupeau, B.Prunet-Foch Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes Journal of Electrostatics (1990) Volume 25, Issue 2 pp.165-184
- (5) INOUE H, DAIGUJI H, HIHARA E “The Structure of Catalyst Layers and Cell Performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells” JSME Int J Ser B Vol.47 No.2 (2004) pp.228-234

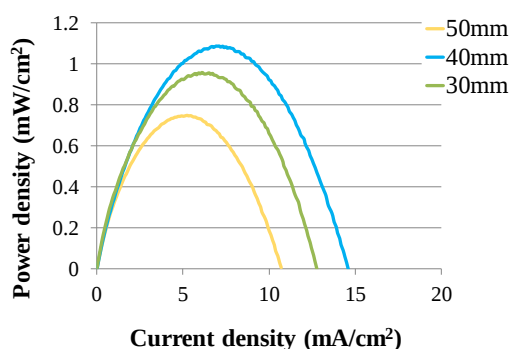


図 8 電極間距離と DMFC の I-P 特性の関係