日大生産工

# 1 はじめに

近年、水素エネルギーを用いた燃料電池に注目が集まっている.燃料電池の種類の一つに水素ではなくメタノールを用いて発電を行う直接メタノール形燃料電池(Direct methanol fuel cell: DMFC)がある.DMFCは発電を行う際、水素貯蔵技術や改質器を用いないためポータブル用電源としての活躍が期待されている<sup>(1)</sup>.

DMFC の発電性能は触媒層の表面積を増加させる と向上すると言われている<sup>(2)</sup>. 触媒層の表面積を増加 させる方法の一つとして静電噴霧法により触媒層を 作製する研究がなされている<sup>(3)-(10)</sup>. 静電噴霧法を用 いて触媒層を作製した例として、高分子膜である Nafion 膜に塗布した例<sup>(3)</sup>とカーボンペーパーやカー ボンクロスといったガス拡散層基材に塗布した例 <sup>(4)-(10)</sup>がある.静電噴霧法とは溶液に高電圧を印加す ることで溶液を微粒子状にし塗布する方法である <sup>(11),(12)</sup>.静電噴霧法は噴霧を行いながら塗布対象とな る堆積基板を熱して溶液を常時乾燥させる.しかし、 触媒層作製時の乾燥温度を変化させた時の DMFC の 発電性能がどのように変化していくかについて詳し く調べられていない.

本研究ではガス拡散層基材であるカーボンペーパ ーに対して静電噴霧法を用いて燃料極側の触媒材料 の塗布を行った.その際の乾燥温度を変化させた. その後、作製した触媒層を用いて DMFC の発電性能 を測定し評価した.

# 2 実験方法

### 2.1 触媒溶液の作製

燃料極側に用いた溶液はPt-Ru/C粉末(20% on Vulcan XC-72)とNafion溶液(Aldrich, 10 wt.% Nafion)中の固形 分の重量比率が1:1になるよう混合し,固形分の重量が 全体の1%になるよう70%エタノール水溶液で希釈し たものを用いた.空気極側に用いた溶液はPt/C粉末 (20% on Vulcan XC-72)とNafion溶液(Aldrich, 10 wt.% Nafion)中の固形分の重量比率が1:1になるよう混合し, 固形分の重量が全体の1%になるよう70%エタノール 水溶液で希釈したものを用いた.その後、燃料極・空 気極用の溶液共に超音波撹拌を3時間行い触媒溶液を 得た.

		日大生産	工(院)	○江頭	雅之
矢澤	翔大	工藤	祐輔	中西	哲也

2.2 静電噴霧法による燃料極側触媒層の作製

静電噴霧法により、燃料極側の触媒材料の塗布を行った.静電噴霧法によりカーボンペーパーに対して触 媒材料を噴霧するための装置をFig.1に示す.本装置は 溶液を噴射するためのノズル電極,溶液をノズル電極 に供給するためのシリンジポンプ(TERUMO, CSP-100), 堆積基板となる20 mm × 20 mmのカーボンペーパー(東 レ,TGP-H-60 5% Wet proofing),接地電極となる120 mm × 120 mmのアルミ板,溶液に電圧を印加するため の直流高圧電源,アルミ板を加熱するためのヒーター, ヒーターの温度を制御するための温度調節器(アズワ ン株式会社, EC-II)から構成される.

静電噴霧法により燃料極側の触媒溶液をカーボンペ ーパーに対して塗布を行い燃料極側の触媒層を作製し た.この時の噴霧条件としてノズル電極に印加する電 圧は-8.0 kV,ノズル電極先端とアルミ板の距離を30 mm,ノズル電極に流す触媒溶液の流量を0.5 mLhと した.用いたノズル電極の内径は0.8 mm、外径は1.4 mmとした.ヒーターの温度は温度センサ(三和電気計 器株式会社,T-300PC)とデジタルマルチメーター(三和 電気計器株式会社,PC20)を用いて計測した.さらに温 度調節器により温度が一定なるように制御し、アルミ 板の温度は120 ℃ ~ 40 ℃まで20 ℃ずつそれぞれ変 化させた.静電噴霧時の室内の温度はエアコンを用い て20 ℃になるように制御した.静電噴霧による燃料極



Fig.1 Experimental setup for electrostatic spray

Investigation of Drying Temperature when Fabrication of Catalyst Layer for DMFC by Electrostatic Spray

Masayuki EGASHIRA, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO and Tetsuya NAKANISHI

側の触媒溶液の塗布は3.5時間行った.これは、カーボ ンペーパーに塗布された白金量が約1 mgになるよう作 製するためである.燃料極側の試料を作製した後、走 査型電子顕微鏡(キーエンス, VE-7800)により表面の観 察を行った.

#### 2.3空気極側の触媒層作製

空気極側の触媒層の作製は2.1節に示す空気極側の 触媒溶液を用いて行った.空気極側の触媒層の作製は 燃料極と同様に20 mm × 20 mmのカーボンペーパーに 対してハケ塗りによって塗布を行った.ハケ塗りによ る空気極側の触媒層の作製手順はスポイトにより空気 極側の触媒溶液をカーボンペーパーに垂らし、ハケを 用いて溶液をカーボンペーパー全体に引き伸ばしヒー ター(Thermo Fisher scientific, HPA1914B)によって 110 ℃で乾燥させ、その後自然冷却させた.この手順 を触媒溶液中のPt/CとNafionの合計の重さが40 mgにな るよう繰り返し行った.

#### 2.4 DMFCの発電性能評価

組み立てた DMFC を用いて Cole-Cole プロットお よび発電性能を評価した. DMFC の性能評価装置の 概略図を Fig.2 に示す. 燃料極側にはシリンジポンプ (TERUMO, CSP-100)を用いて体積比率3%になるよ う希釈したメタノール水溶液を流量2.0 mL/min で供 給した. 空気極側にはエアポンプを用いて空気を流 量2000 mL/min で供給し DMFC を発電させた. そし て、発電させた DMFC の Cole-Cole プロットおよび発 電性能を FC インピーダンスメーター(菊水電子工業, KFM2005)を用いて測定した。Cole-Cole プロットは負荷 電流を40 mA として、周波数範囲を10 kHz ~ 0.03 Hz まで周波数を変化させて測定を行った. この時、DMFC の運転温度は25 ℃で運転を行った.

## 3 実験結果

#### 3.1 表面の観察

静電噴霧法により燃料極側の触媒層の作製をし、走 査型電子顕微鏡を用いて 200 倍の倍率で表面観察を行 った結果をFig.3 に示す。Fig.3 の(a) ~ (e)の画像は120 ℃、 100 ℃、80 ℃、60 ℃、40 ℃とそれぞれの乾燥温度で 作製した試料を示している.作製した試料の表面をそれ ぞれ比較してみると、120 ℃の乾燥温度で作製した試料 は表面に微粒子が堆積していることが分かる.そして、 120 ℃よりも低い乾燥温度で作製した触媒層の表面を 見てみると、徐々に堆積している粒子が大きくなり 40 ℃で作製した触媒層の表面は微粒子状に塗布されて いないことが分かる.このことから、乾燥温度が上昇す るにつれ触媒層の表面積が増加していると考えられる. これは、乾燥温度が高いほど触媒溶液中の溶媒が早く乾 き微粒子状に塗布されたためだと考えられる.静電噴霧 により生成された微粒子状の溶液は、堆積基板であるカ ーボンペーパーに付着した時は溶液中に溶媒が残留しており、ヒーターによる熱で溶液中の溶媒を蒸発させている。そのため、乾燥温度が高いほど塗布された粒子中の溶媒が早く揮発し溶液が粒子状に堆積していると考えられる。反対に乾燥温度が低い場合、塗布された溶液中の溶媒が揮発するのに時間がかかってしまう。それにより、溶液同士が凝集を起こし粒子の形状を保てず平らな形状で堆積してしまうのだと考えられる。このことから静電噴霧法により触媒層を作製する場合、作製時の乾燥温度が高い方が表面積が増加しやすいと考えられる。



Flow rate of methanol solution: 2.0 mL/min

Fig.2 Schematic of evaluation apparatus for performance of DMFC







(d) 60 °C



Fig.3 SEM images of anode when the drying temperature was changed

— 308 —

3.2 Cole-Cole プロットによる作製した触媒層の評価

FC インピーダンスメーターにより Cole-Cole プロットを測定し作製した触媒層の評価を行った. Cole-Cole プロットとは複素平面上に交流インピーダンス法を用いて周波数を変化させた時のインピーダンススペクトルを表している. 燃料電池の Cole-Cole プロットは一般的に半円で描かれ、Cole-Cole プロットの位置や大きさによって作製した触媒層のインピーダンスを評価し電気回路としてモデル化できる. 燃料電池の等価回路をFig.4 に示す.  $R_s$ は膜抵抗と呼ばれ化学反応を起こす際に消費されるエネルギー損失を表す.  $C_d$ は電気二重層容量と呼ばれ触媒と電解質の間に電荷が付着する現象を表す<sup>(2)</sup>. Cole-Cole プロットの半円の位置は膜抵抗  $R_s$ が大きくなるほど右にシフトし Cole-Cole プロットの半円の大きさは  $R_c$ と  $C_d$ の積を示している.

測定した Cole-Cole プロットを Fig.5 に示す. 120  $^{\circ}$  ~40  $^{\circ}$  Cの乾燥温度で作製した触媒層を用いた DMFC の Cole-Cole プロットを比較すると作製時の乾燥温度 が低くなるにつれて半円の位置が右にシフトしている のが分かる.これは堆積基板の乾燥温度が低い場合、粒子状に堆積せず空間をあまり含まなくなるため膜厚が 薄くなるためと考えられる.そのため、同じ力で DMFC として固定してもイオン交換膜と密着しづらくなる.よって、作製時の乾燥温度が低くなると膜抵抗  $R_s$ が増加 すると考えられる.反対に作製時の乾燥温度が高いと触 媒溶液が粒子状に堆積し空間を多く含むので触媒層が 厚くなると考えられる.触媒層が厚くなると DMFC として組み立てた際、厚みがある分イオン交換膜と密着し やすくなり膜抵抗  $R_s$ が減少したと考えられる.

また、100 ℃の乾燥温度で作製した触媒層の半円が 一番小さいことが分かる.半円が小さいということは乾 燥温度 100 ℃で作製した触媒層を用いた場合、活性化 損失 Rcが小さいことを意味する。活性化損失 Rcは触媒 層の表面積が増加することで低下すると言われている <sup>(2)</sup>. このことから、100 ℃の乾燥温度で作製した触媒層 の表面積は 80 ℃~40 ℃の乾燥温度で作製した触媒層 の表面積よりも高いと考えられる.しかし、120 ℃の乾 燥温度で作製した触媒層のCole-Coleプロットは100 ℃ の乾燥温度で作製した触媒層よりも大きい.この要因と して二つのことが考えられる.1 つ目は触媒層中の Nafion の劣化である. Cole-Cole プロットの半円は電極 が劣化することにより増大すると言われている.従って、 120 ℃の乾燥温度で触媒層を作製した場合、触媒層中の 電解質である Nafion が熱によって劣化したのではない かと考えられる.二つ目の要因は塗布する際にPt-Ru/C と Nafion が分散しすぎて実際に発電に寄与する面積が 形成できなかったのではないかと考えられる.燃料電池 は触媒層の表面で電解質・触媒・燃料の3つが接する点

である三相界面を形成し水素イオンを生成する<sup>(2)</sup>. その ため、白金触媒と電解質となる Nafion が接しなければ メタノール燃料から水素イオンを生成できない. 従って、 三相界面が減少することで白金がメタノールから水素 イオンを生成できず活性化損失 *R*<sub>c</sub>が増加し Cole-Cole プロットの半円が大きくなったと考えられる. 120 ℃の 乾燥温度で作製した触媒層が三相界面を形成できない 理由として、乾燥温度を高くすることでノズルと接地電 極の空間が温められ静電噴霧で生成された粒子が熱に より速くレイリー限界に到達するようになり材料が分 散してしまい結果として三相界面の形成を妨げたので はないかと考えられる.

### 3.3 I-P 特性の試験結果

FC インピーダンスメーターにより作製した触媒層の 発電性能の測定を行った.測定した DMFC の発電性能 を Fig.6 に示す. Fig.6 より、100 ℃~40 ℃までの発電性 能を比較すると、Cole-Cole プロットでの結果で比較し たときと同じように堆積基板の乾燥温度が高くなるに つれて発電性能が向上していることが分かる.これは 3.1 節の表面観察の結果と 3.2 節の Cole-Cole プロット の結果と矛盾せず、これらの結果から乾燥温度が高いほ ど触媒層の表面積が増加していると考えられる.しかし、



Fig.4 Equivalent circuit of DMFC



Fig.5 Result of Cole-Cole plot



Fig.6 Result of IP characteristic

3.2 節の Cole-Cole プロットの時と同じように 120 ℃の 乾燥温度で作製した触媒層は 100 ℃で作製した触媒層 の発電性能よりも下回る結果となった. これは、3.2 節 と同様に熱によって触媒層中の Nafion が劣化してしま い発電性能が低下してしまったか、静電噴霧法により生 成された粒子が分散しすぎてしまい三相界面を形成で きず発電性能が低下してしまったと考えられる.

4 まとめ

本研究では静電噴霧法により堆積基板の乾燥温度を 変化させて DMFC 用の触媒層を作製した.得られた知 見を以下に示す.

- (1) 堆積基板の乾燥温度を変化させて触媒層を作製し SEM により表面の観察を行った.その結果、乾燥 温度が高くなるにつれ表面に堆積している粒子が 細かくなっている様子が観察できた.これは触媒 溶液が堆積基板に塗布された際乾燥温度が高いほ ど早く溶媒が揮発し溶液が粒子状に堆積されてい ったためだと考えられる.堆積基板の乾燥温度が 低い場合は溶媒の揮発が遅くなり塗布された溶液 同士が凝集し表面が粒子状に堆積しなかったと考 えられる.
- (2) それぞれの乾燥温度で作製した触媒層を DMFC として運転し Cole-Cole プロットおよび発電性能を 測定した.その結果、乾燥温度 100 ℃~40 ℃の範囲では乾燥温度が高くなるにつれて Cole-Cole Plotの半円が小さくなっていった.このことから、乾燥温度が高くなるにつれて触媒層の表面積が増加し、活性化損失 R<sub>c</sub>が減少したと考えられる.しかし、乾燥温度 120 ℃で触媒層を作製した場合 100 ℃で作製した触媒層よりも Cole-Cole Plot の半円が大きくなった.これは堆積基板の乾燥温度を高く設定した場合、触媒層中の Nafion が劣化したか噴霧された粒子が分散しすぎてしまい三相界面

の形成を妨げたと考えられる.

以上の結果より、静電噴霧法を用いて DMFC 用の触媒 層を作製する場合、堆積基板の乾燥温度が 100 ℃より も高い場合発電性能が低下することが分かった.今後は 120 ℃の乾燥温度で作製した場合、性能が低下してしま う要因の検討を行う.また、表面積を定量的に測定する ことで、今回得られた発電性能の傾向と基板の乾燥温度 を変化させた時の表面積の増加傾向を比較し今回の実 験結果の妥当性を検討する.

## 参考文献

- 内藤勝之 モバイル機器用ダイレクトメタノー ル形燃料電池 高温学会誌 (2009) Vol.35 No.5 page245-249
- 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.64-65
- A.M. Chaparro, P.Ferreira-Aparicio, M.A.Folgado, A.J. Martin, L.DAZA Ctalyst layers for proton exchange membrane fuel cell prepared by electrospray deposition on Nafion membrane Journal of Power Sources (2011) Volume 196 Issue 9 pp.4200-4208
- MARTIN S.,GARCIA-YABARRA P.L.,CASTILLO J.I. Electrospray deposition of catalyst layers with ultla-low Pt loadings for PEM fuel cell cathodes Journal of Power Sources (2010) Vol.195 Issue 9 pp.2443-2449
- 5) MARTIN S.,GARCIA-YABARRA P.L.,CASTILLO J.I. High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying International Journal of Hydrogen Energy (2010) Volume 35 Issue 19 Pages10446-10451
- 6) S.Martin, B.Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, J.L.Castillo Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electro spray method Journal of Power Sources (2013) Volume229 pp.179-184
- B.Martinez-Vazquez, D.G.Sanchez, J.L.Castillo, K.A.Friedrich, P.L.Garcia Ybarra Scaling up and characterization of ultralow-loading MEAs made up by electrospray International Journal of Hydrogen Energy (2015) Volume 40 Issue 15 pp.5384-5389
- A.M. Chaparro, M.A. Folgado, P.Ferreira-Aparicio, A.J.Martin, I. Alonso-Alvarez, and Daza Properties of Catalyst Layers for PEMFC Electrodes Prepared Electrospray Deposition Journal of Electrochemical Society(2010) Vol.157 Issue 7 pp.B993-B999
- BENITEZ R.,SOLER J., DAZA L. Novel method for preparation of PEMFC electrospray technique Journal of Power Sources (2005) Vol.151 pp.108-113
- A.M. Chaparro, B.Gallardo, M.A.Folgado, A.J. Martin, L.DAZA PEMFC electrode preparation by electrospray :Optimization of catalyst load and ionomer content Catalyst Today (2009), Volume 143, Issue3-4 pp.237-241
- LENGORO I W,奥山喜久夫 静電噴霧法による液 滴およびイオンの発生 紛体工学誌(2000), Vol.37, No.10, pp.753-760
- M.Cloupeau, B.Prunet-Foch Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes Journal of Electrostatics (1990) Volume 25, Issue 2 pp.165-184