東海大学紀要工学部
vol.52,No2,2012,pp.83-90

極少量触媒燃料電池によるMEAの開発および性能評価

藤岡　竜大郎[*1]　陳　之立[*2]

Performance Evaluation and Development of MEA in Very Small Quantity of Catalyst

by

Ryutaro FUJIOKA[*1]and Zhili CHEN[*2]

(Received on Sep. 30, 2012 and accepted on Dec. 20, 2012)

Abstract

It is important to make the catalyst layer of Membrane Electrode Assembly (MEA) thin to decrease platinum loading of the Polymer electrolyte fuel cell (PEFC). For traditional spray methods, the catalyst layer cannot be applied thinly and uniformly on MEA because a lot of aggregates are formed in catalyst ink. In this study, inside structure and composition of the aggregates were investigated, and a comparison was made between catalyst layers applied with traditional spray methods and the powdery catalyst dispersion method proposed by the authors. The mechanism of aggregate formation and how to prevent it were clarified. It was shown that there were possibilities of catalyst loading reduction and performance improvements by both of the two methods.

Keywords: Fuel Cell, System Technology, Development, I-V Performance, Catalyst Layer, MEA

1. 研究背景

固体高分子型燃料電池(PEFC) の膜電極接合体(MEA)の形成方法は白金使用量の低減，出力および耐久性の向上への影響は大きいので，数多くの研究報告がなされている．

MEA作製の手法としてスプレー塗布法[(1)]，スクリーン印刷法[(2)]，デカール法[(3)]などは一般的に使われている．これらの塗布法の共通点として，触媒を電解質などと混合し，触媒インクと呼ばれるペースト状に調合して塗布することである．触媒インクはMEAの工業的量産に適しているが，塗布時に触媒の凝集体が生成され，触媒の均一塗布や触媒層厚さを薄くするのは難しいので塗布量（白金使用量）の低減は困難である．

一方で近年，スパッタリング法，EPD法[(4)]など真空蒸着や電気化学的手法でナノレベル厚さの触媒層の形成が研究されている．しかし，これらは作製手法が複雑で特殊な設備や装置が必要なため量産性が悪い．

筆者らは触媒インクを調合せずに，白金担持カーボン触媒を粉体のままNafion膜の上に分散し，Nafionでコーティングする方法(粉体塗布法)を提案した[(5)]．この手法は均一で凝集体のない薄い触媒層が形成でき，従来の手法と比べて触媒量が大幅に低減できる．

本研究では透過型電子顕微鏡(TEM)や電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて，スプレー塗布MEAと粉体塗布MEAの内部構造を明らかにした．また，凝集体の低減によるスプレー塗布MEAの触媒使用量低減と性能向上の可能性を確認し，Nafion割合がスプレー塗布MEAと粉体塗布MEAの性能に対する影響検討した．

*1　工学研究科機械工学専攻修士課程
*2　工学部動力機械工学科教授

2. 実験装置および実験条件

2.1　実験装置

試験用セルはJARIの標準セルを改造し，5cm^{2}の反応面積のMEAに適用させた．加湿はバブリング方式を採用した．PEFCのセル電圧，電流密度，出力密度を求めるための電流電圧特性測定（I-V 測定）は，電圧を横河電機株式会社製デジタル電圧計 755501，電流は横河電機株式会社製アナログ電流計 201137，インピーダンス測定(EIS)法に株式会社チノー社製周波数応答アナライザFC-210Fを使用した．(図1)

2.2　実験条件

I-V 試験における供給ガスおよび流量はアノード H_2，カソード O_2 で，セル温度および加湿器温度を 80℃一定とした．

EIS法は，I-V 測定と同様の燃料および供給量で負荷電流を 1.0A，重畳電流 100mA，周波数 10mHz～100kHz に設定した．また EIS 法で得られたナイキスト線図に対して，株式会社チノー社製 PC ソフトウェア FCImpedance2 を用いて，カーブフィッティングを行い，オーミック抵抗 R_{oh} および電荷移動抵抗 R_{ct} を定量化した．

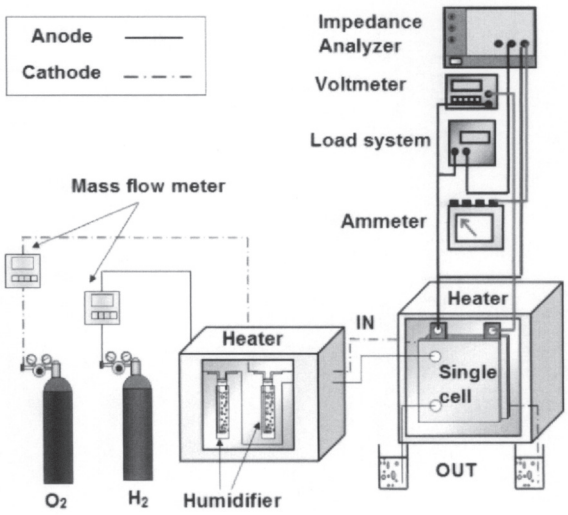


Fig.1　Experiment apparatus

3. 実験結果および考察

スプレー塗布法および粉体塗布法は，触媒をエヌ・イーケムキャット株式会社製 50%Pt/カーボン，電解質膜はデュポン株式会社製の Nafion117 を用いた．

触媒インクは，白金担持カーボン，蒸留水，電解質を規定量調合し攪拌を行い作成する．電解質膜の初期重量を計測し，塗布後に再計量し，差分を塗布量として目標値まで塗布する．スプレー塗布法塗布手順を図 2 に示す．

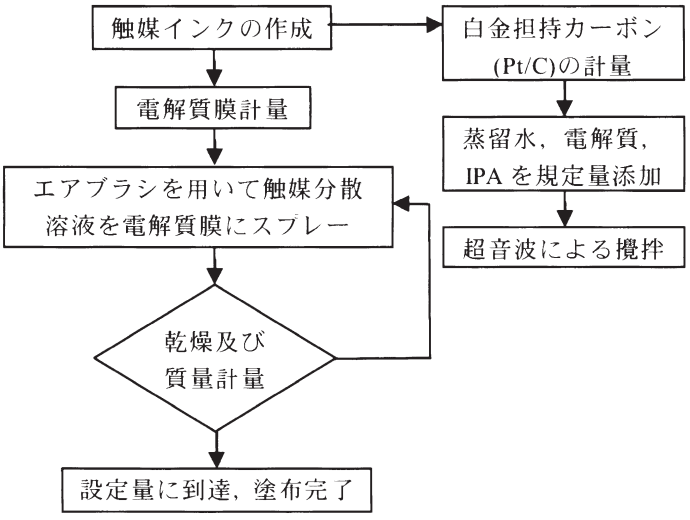


Fig.2　Fabrication sequence of spray method

3.1　スプレー塗布法の触媒層の特徴と性能

凝集体内部の構造を解明するため，スプレー塗布法で電解質膜に極少量の触媒を塗布し，集束イオンビーム(FIB)を用いて MEA の触媒層断面を加工し，触媒層構造を観察した．図 3 にスプレー塗布 MEA の TEM で観察した SE 画像を示す．(a)が凝集体内部，(b)が凝集体表面，(c)が凝集体でない場所内部，(d)が凝集体でない場所表面である．(凝集体および凝集体でない所は図 10a を参考されたい)．

凝集体には触媒が敷き詰めており，表面の触媒が Nafion に包まれているが内部の触媒に Nafion はほとんど存在しない様子が観察できる．一方，凝集体でない所は表面と内部のほとんどは Nafion で，カーボン担持触媒は少ない．また，EPMA を用いて同じサンプルを観察した画像を図 4 に示す．ターゲット元素は触媒を構成する白金(Pt)，炭素(C)，Nafion の主成分であるフッ素(F)の 3 つを設定し，TME 観察とほぼ同じような結果が得られた．すなわち，凝集体は触媒が多く，Nafion が少ない，凝集体でない部分はその逆である．この結果より，触媒インクを調合するときに触媒と Nafion が完全に混合していないことが推定できる．

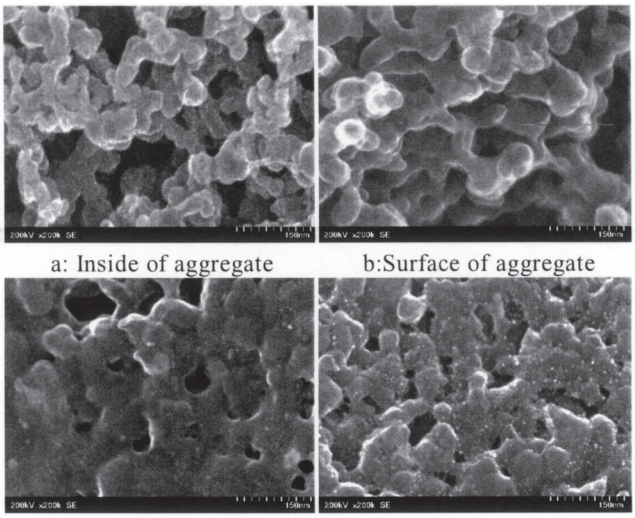


Fig.3　A comparison between surface and inside structures of aggregates and the places where there is no aggregate by spray method (SEM image)

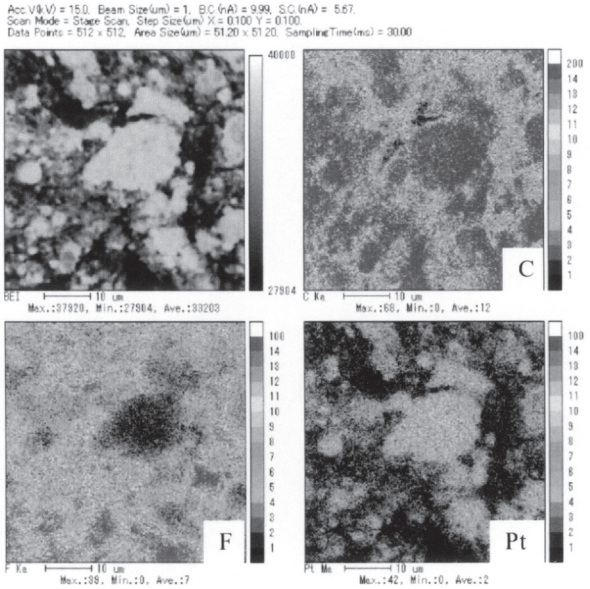


Fig.4　Composition distribution of catalyst layer by spay method (EPMA image)

凝集体の生成は触媒インクを調合する際の蒸留水の表面張力によるものと考え，調合時にイソプロピルアルコール(IPA)を添加し，撹拌時間を 15 分から 60 分に延長した．IPA 添加の触媒溶液の作製方法を図 5 に示す．図 6 に従来の

触媒インクによるスプレー塗布触媒層(a)とIPA添加したスプレー塗布触媒層(b)の比較SEM画像を示す.

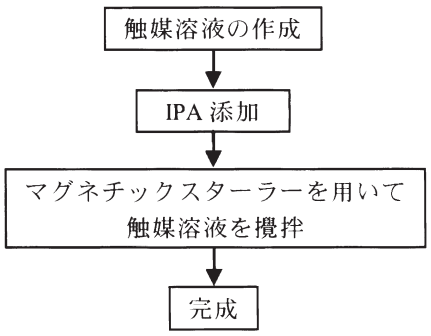
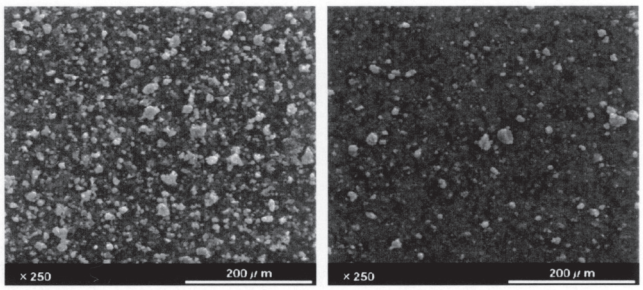


Fig.5　Fabrication sequence of IPA addition



a: without IPA　　b: with IPA

Fig.6　The effect of IPA addition on reducing aggregates (SEM image)

図6より，IPAの添加により凝集体の数と大きさが大幅に低減したことが確認できる．性能を確認するため，表1に示すMEAを作成し，I-V測定を行った。また，Nafionの割合の影響を確認するために従来の Nafion 割合を半減したMEAも作成し試験した．I-V測定の結果を図7に，EIS測定の結果を図8，また，オーミック抵抗 R_{oh} および電化移動抵抗 R_{ct} を定量化するためのカーブフィッティング結果を表2に示す．

図7，図8および表2より，IPAを添加したMEAの性能の大幅な向上が確認できる．特に，EIS 測定より，オーミック抵抗 R_{oh} は変わらないが，電化移動抵抗 R_{ct} が IPA を添加することにより大幅に減少した．これは凝集体の減少が触媒の三相界面の拡大を示唆する．また，Nafion 濃度を下げると性能が低下したのは，集合体の中に少しでも多くのNafionが浸透するために，Nafionが多めに必要するためと考える．このことは次節の粉体塗布法 MEA と対比して述べる．

Table.1　Specification of MEA by spray method

	Pt Quantity	Nafion ratio	IPA	Stir time
Spray,Nafion ratio 20%	0.1mg Pt/cm^2	20%	Without IPA	15min
Spray,Nafion ratio 40%	0.12mg Pt/cm^2	40%		
Spray,Nafion ratio 40% IPA	0.1mg Pt/cm^2		With IPA	60min

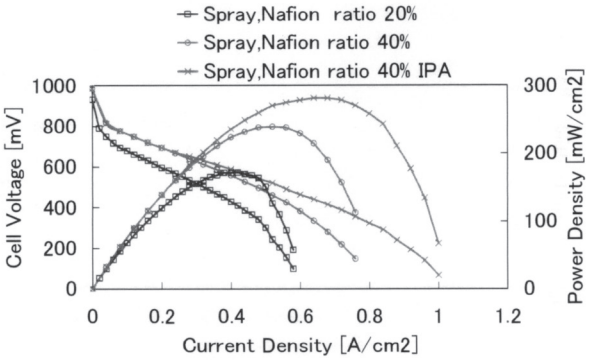


Fig.7　Performance comparison between spray methods with IPA and without IPA

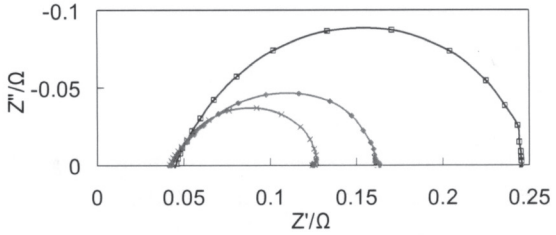


Fig.8　Nyquist diagram comparison between spray methods with IPA and without IPA

Table.2　Result of impedance fitting of spray method

	R_{oh}[Ω]	R_{ct}[Ω]
Spray,Nafion ratio 20%	0.049	0.189
Spray,Nafion ratio 40%	0.047	0.113
Spray,Nafion ratio 40% IPA	0.043	0.081

3.2　粉体塗布法

MEA作成過程の凝集体発生を回避するため，筆者らは触媒を粉末状のまま塗布する粉体塗布法[6]を考案した．粉体塗布法は電解質膜に粉末状の白金担持カーボン触媒を分散させ，Nafion溶液でコーティングするプロセスを繰り返すことによってMEAを作成する手法である．図9に粉体触媒塗布法の塗布手順を示す．

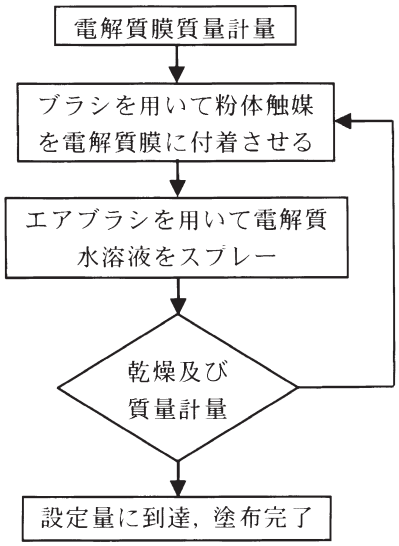


Fig.9　Fabrication sequence of powdery method

図 10 に塗布量 0.1mgPt/cm^2 粉体塗布 MEA の触媒層表面(b)の SEM 画像を，図 11 に FIB で加工した触媒層断面の SEM 画像をスプレー塗布 MEA(a)と対比して示す．スプレー塗布法は凝集体が発生したことが確認できる(図 10a)．そのため，塗布量を従来の 1/10 にあたる極少量の 0.1mg/cm^2 まで減らすと触媒層が電解質膜表面を全面的に覆うことができなくなり，触媒層の凝集体と凝集体の間に電解質膜が露出して触媒層が途切れている部分が存在する(図 11a)．これは前述したスプレー塗布 MEA の性能低下のもう一つの理由であると考える．一方，粉体塗布法は凝集体がなく，塗布量が極限に減少しても均一な触媒層を形成している(図 10b，図 11b)．

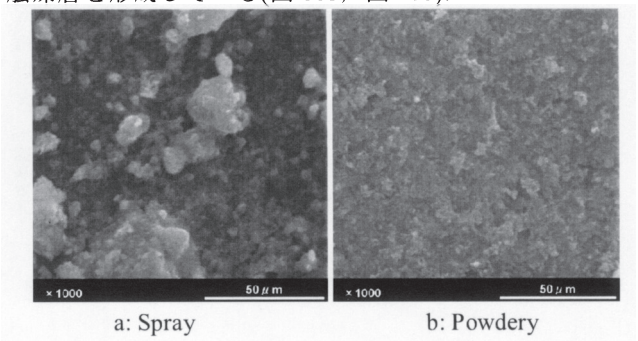


Fig.10　A comparison between aggregates on surface of spray and powdery methods (SEM image)

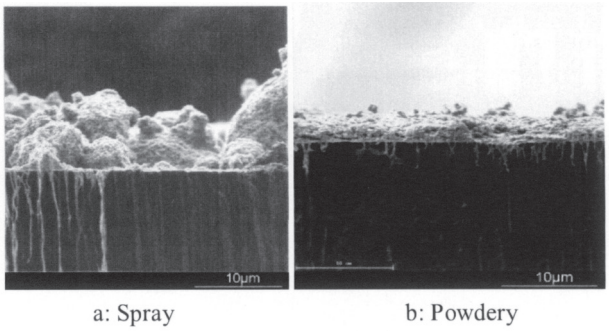


Fig.11　A comparison between sections of catalyst layer by spray and powdery methods (SEM image)

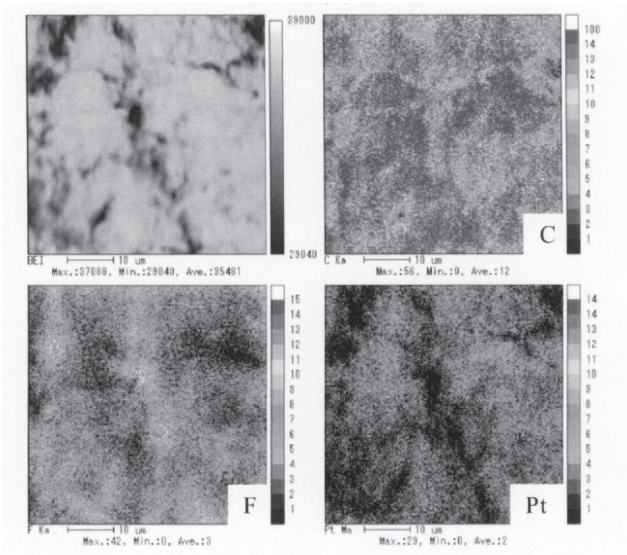


Fig.12　Composition distribution of catalyst layer by Powdery method (EPMA image)

図 12 に粉体塗布 MEA の EPMA 画像を示す．図 4 に示したスプレー塗布 MEA の結果と比べると，触媒および Nafion の分布は顕著に均一になったことが確認できる．図 13 に Nafion 割合 20%と 40％の粉体塗布 MEA の触媒層および比較のために 20%のスプレー塗布 MEA の TEM で観察した SE 画像を示す．a が Nafion 割合 20%内部，b が Nafion 割合 20％表面，c が Nafion 割合 40%内部，d が Nafion 割合 40％表面，e が Nafion 割合 20%のスプレー塗布 MEA 内部，f が Nafion 割合 20%のスプレー塗布表面を示す．

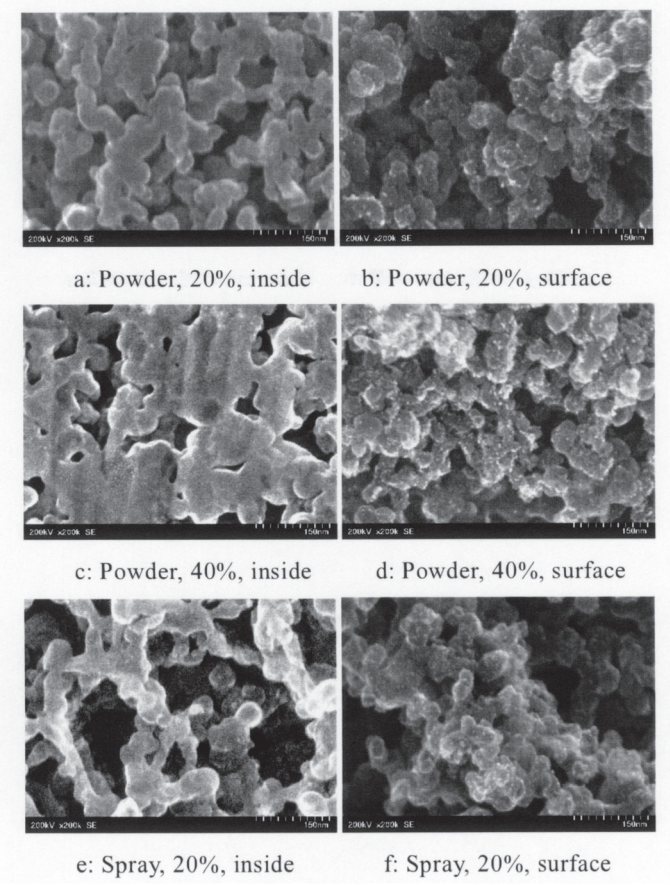


Fig.13　A comparison between surface and inside structures of 20% and 40% Nafion ratio by Spray and powdery method (SEM image)

粉体塗布 MEA 触媒層の表面と内部ともに白金担持カーボンが Nafion に包まれていることが確認できる．一方，Nafion 割合 40％の場合，触媒層内部の空隙がほとんど存在せず Nafion によって充満されている．このような構造はガスや水の輸送に不利だと思われる．一方，Nafion 割合 20%スプレー塗布 MEA は空隙が多くガスや水の輸送には有利だが，凝集体内部まで Nafion が浸透せず三相界面の減少やプロトンの輸送に不利だと思われる．

スプレー塗布 MEA の Nafion 割合の適切値は 40％前後とされているが，それは上述のように Nafion の多くが触媒層の表面に分布しているからである．粉体塗布 MEA は触媒と Nafion の分布が均一なため，触媒層構造から判断すると 20%前後が適量であろう．また，Nafion20%の粉体塗布 MEA の触媒層は図 3 の a に示した Nafion40%のスプレー触媒層の凝集体の内部よりも緻密であることが確認できる．粉体塗布法を用いて作成した MEA の諸元を表 3 に示す．図 14

に I-V 測定の結果を，図 15 は EIS 測定の結果を，表 4 にはオーミック抵抗 R_{oh} および電化移動抵抗 R_{ct} を定量化するためのカーブフィッティング結果を示す．また，スプレー塗布 MEA の性能と対比するため，図 7，8 に示したスプレー塗布 MEA の性能も併記した．

Table.3　Specification of MEA by spray and powdery methods

	Pt Quantity	Nafion ratio
Spray,Nafion ratio 20%	0.1mgPt/cm^2	20%
Spray,Nafion ratio 40%	0.12mgPt/cm^2	40%
Powdery,Nafion ratio 20%	0.1mgPt/cm^2	20%
Powdery,Nafion ratio 40%		40%

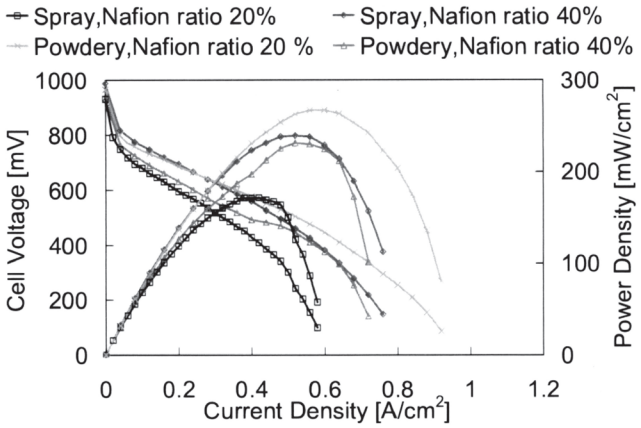


Fig.14　A comparison between performances of 20% and 40% Nafion ratio

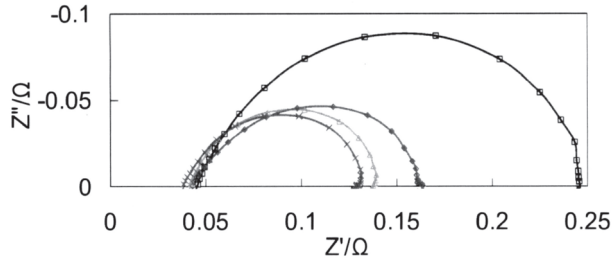


Fig.15　A comparison between Nyquist diagram of 20% and 40% Nafion ratio

Table.4　Result of impedance fittings of spray and powdery methods

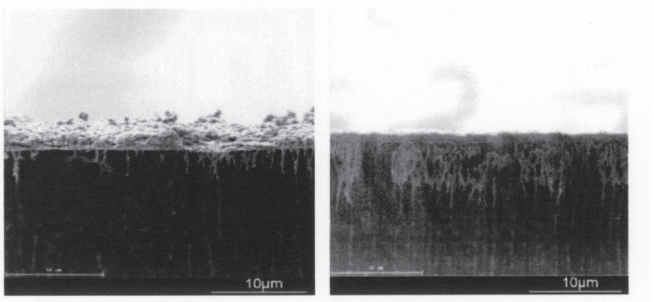
	R_{oh}[Ω]	R_{ct}[Ω]
Spray Nafion ratio 20%	0.049	0.189
Spray Nafion ratio 40%	0.047	0.113
Powdery Nafion ratio 20%	0.040	0.089
Powdery Nafion ratio 40%	0.043	0.093

図 14 から以下の結果が確認できる．粉体塗布 MEA に凝集体はないので，粉体塗布 MEA はスプレー塗布 MEA より性能が良い．粉体塗布 MEA の内部構造はスプレー塗布 MEA より緻密であるため，適切な Nafion 割合がスプレー塗布 MEA より低いので Nafion 割合を少なくするとスプレー塗布 MEA の性能は低下するが，粉体塗布 MEA の性能は増加する．また，図 14 と図 7 を比べると，IPA 添加による凝集体が低減したスプレー塗布 MEA の性能は粉体塗布 MEA よりもよい．これは理由が不明だが，スプレー塗布 MEA の塗布量が僅かに多かったからと考えられる．

図 15 および表 4 から，粉体塗布 MEA の表面が均一で凹凸の少ないので，オーミック抵抗 R_{oh} が小さいなどが確認できる．一方，Nafion20％と Nafion40％の粉体塗布 MEA の電荷移動抵抗 R_{ct} がほぼ同じである．これは粉体塗布 MEA にとって Nafion の割合が 20%で十分であることを示唆する．

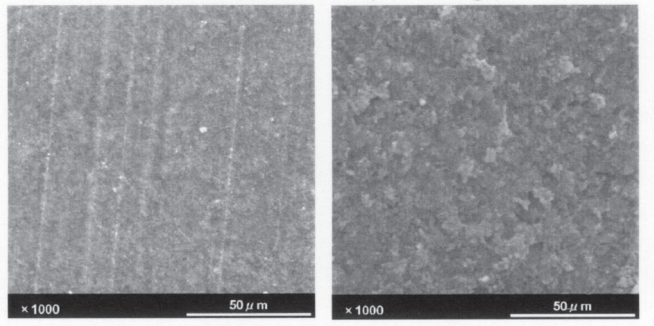
3.3　ホットプレスの影響

粉体塗布法は図 12 や図 13 に示すように触媒と Nafion の分布が均一且つ密であり，ホットプレス(HP)を行わなくても従来の MEA 作製手法以上の I-V 結果が得られた．しかし，スプレー法等の従来の MEA 作製手法においてホットプレス(HP)工程が必須なため，本研究では粉体塗布 MEA にも HP を実施し，その影響を調べた．図 16 に HP を行っていない塗布量 0.1mgPt/cm^2 粉体塗布 MEA(a)と HP を行った MEA(b)の触媒層表面の SEM 画像を，図 17 に FIB で加工した触媒層断面の SEM 画像を，図 18 に TEM で観察した SE 画像を示す．HP の条件は 130℃，8MPa で 3 分間に設定しホットプレスマシンを用いて行った．図 16 および図 17 より，HP を行った粉体塗布 MEA の触媒層表面構造が HP を行っていない粉体塗布 MEA に比べ，表面はなめらかになり，厚みも 2 μm 以下となっている．一方，図 18 に示すように，HP を実施した場合，触媒層内部の構造はわずかに緻密になっているが，大きな変化はなかった．すなわち，HP によって触媒層の厚さの減少は緻密さの増加によるのもではなく，表面の凹凸をなくしたことは主因だと考えられる．



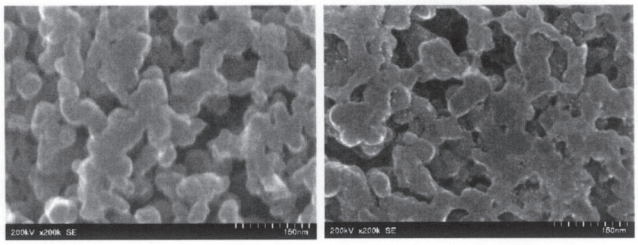
a: Without Hot Press　　b: With Hot Press

Fig.16　A comparison between surface of Without Hot Press and With Hot Press　(SEM image)



a: Without Hot Press　　b: With Hot Press

Fig.17　A comparison between sections of catalyst layer by Without Hot Press and With Hot Press　(SEM image)



a: Without Hot Press　　b:With Hot Press

Fig.18　A comparison between surface and inside structures of Without Hot Press and With Hot Press　(SEM image)

図 16 および図 17 より，HP を行った粉体塗布 MEA の触媒層表面構造が HP を行っていない粉体塗布 MEA に比べ，表面はなめらかになり，厚みも半分程度の 2μm 以下となっている．一方，図 18 に示すように，HP を実施した場合，触媒層内部の構造はわずかに緻密になっているが，大きな変化はなかった．すなわち，HP によって触媒層の厚さの減少は緻密さの増加によるのもではなく，表面の凹凸をなくしたことは主因だと考えられる．

図 19 および図 20 にそれぞれ I-V および EIS 分析結果に対する HP の影響を示す．また，表 5 には EIS 分析結果のカーブフィッティング結果を示す．なお，実験装置の都合で，性能に対する HP の影響は Nafion40％の場合のみ確認した。

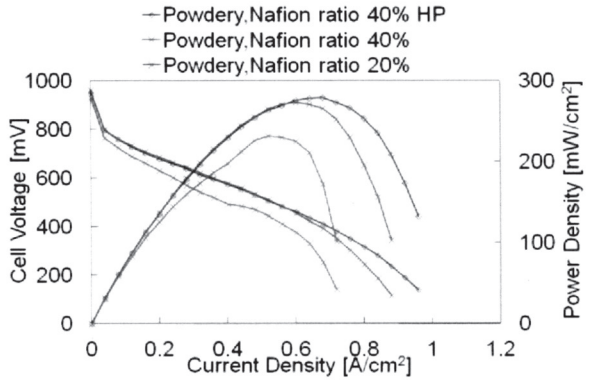


Fig.19　A comparison between performances of Without Hot Press and With Hot Press

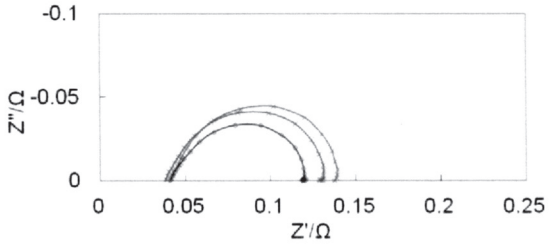


Fig.20　A comparison between Nyquist diagram of Without Hot Press and With Hot Press

Table.5　Result of impedance fittings of Without Hot Press and With Hot Press

	R_{oh}[Ω]	R_{ct}[Ω]
Powdery,Nafion ratio 20%	0.040	0.089
Powdery,Nafion ratio 40%	0.043	0.093
Powdery,Nafion ratio 40% HP	0.043	0.076

図 19 より，HP によって粉体塗布 MEA は最大出力密度が向上した．また，図 20 および表 5 より，HP した場合の最大出力密度の向上は電荷移動抵抗の減少と触媒層が薄くなる事による効果であると考える．

4.　結論

1. スプレー塗布 MEA に凝集体を発生するが IPA 添加と撹拌強化によって低減できる．
2. 凝集体内部には Nafion がほとんど存在しておらず，凝集体でない部分に触媒はほとんどなく，Nafion が多い．
3. 凝集体を低減したスプレー塗布 MEA は触媒塗布量が極少ない場合でも，性能は粉体塗布 MEA と同等である。
4. スプレー塗布と粉体塗布 MEA の Nafion 割合適量値は異なり，粉体塗布 MEA の方が少ない．
5. ホットプレスを実施した場合，粉体塗布法 MEA の触媒表面がなめらかになり，触媒層厚さを薄くなるが，内部構造はほとんど変化しない。
6. 粉体塗布 MEA の出力がホットプレスによって向上した。

参考文献

[1]OKUDE Keiichi, 他 4 名, Premixed Compression Ignition Combustion for Simultaneous Reduction of NO_X and Soot in Diesel Engine, SAE transactions, Vol.113, p.1002-1013 (2004)
[2]山田裕之，他 3 名：予混合圧縮着火過程における高温燃焼発生メカニズム，日本機械学会論文集(B 編), Vol.72, No.721，p.211-217 (2006)
[3]伊藤貴之，他 4 名：ディーゼル噴霧火炎内のすす生成に関する化学反応論的解析，日本機械学会論文集(B 編), Vol.71，No.701，p.288-294 (2005)
[4]R.J.Kee，F.M.Rupley，J.A.Miller，Sandia Report，SAND87-8215B，UC-4(1994)
[5]A.E.Lutz,他 2 名, Sandia Report, SAND87-8248, UC-401(1995)
[6]R.J.Kee,他 2 名, Sandia Report, SAND89-8009B, UC-706 (1995)
[7]H.J.Curran,他 4 名, Combustion and Flame, p.114-149(1998)
[8]H.J.Curran,他 6 名, A Wide Range Modeling Study of Dimenthyl Ether Oxidation,UCRL-JC-127071, p.1-20(1997)
[9]小山崇,他 2 名,日本機械学会論文集(B 編), Vol.67, No.657, p.165-171 (2001)

著者紹介

陳　之立（CHEN ZHILI）

東海大学工学部動力機械工学科教授
中国西安交通大学動力機械工程系内燃機関専攻卒業，長崎大学海洋生産工学研究科海洋資源学専攻博士課程修了。博士（工学）
日本機械学会，自動車技術会会員
主な研究分野はエンジンおよび燃料電池のエネルギー変換効率向上に関連した基礎および応用的研究である。最近, エンジンにおいては高膨張比ミラーサイクルディーゼルエンジンの研究，バイオディーゼル燃料のスス生成メカニズムの研究，燃料電池においては拡散層ガスおよび水輸送やフラッディングの研究，白金触媒低減の研究をそれぞれ展開している。また，エンジンと燃料電池のハイブリッドシステムに関する研究もスタートした。