

O203

炭化水素系電解質ポリマーの粘弾性挙動に基づいた
燃料電池電極の構造制御と性能評価

(東工大資源研) ○(学)中島 達哉・(正)大橋 秀伯・(正)田巻 孝敬・(正)山口 猛央*

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、小型でも高効率な発電を行うことが出来るため、自動車用発電デバイスとして注目されている。しかし、基本構成部である MEA の電極作製に関しては、試行錯誤的に条件を決めており、電極構成材料から成る触媒ペースト調製条件の明確な指標が存在しない。そこで本研究では、指標の一つの候補として、ポリマー溶液中におけるポリマー鎖の絡み合いに着目した。

触媒反応が起こる一次粒子の三相界面 (触媒・ポリマー・燃料から成る界面) を増やすためには、触媒粒子凝集体の一次粒子間にポリマー鎖が入る必要がある。ポリマー鎖は溶液中で、濃度の違いにより絡み合っているか否かが変化するが、一次粒子間にポリマー鎖を導入するには、絡み合っていないポリマー溶液が適していると考えられる (Fig.1)。ポリマー溶液の粘弾性測定により、絡み合いの生じる濃度を求め、それを基に電極 (触媒ペースト) 作製条件を検討した。

今回使用する電解質ポリマーは、構造制御が容易な炭化水素系の中でも、実用化を考え耐熱性や耐水溶性に優れている芳香族炭化水素電解質ポリマーを使用した。

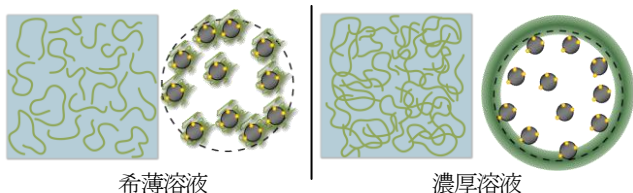


Fig.1 Model of polymer chain and three phase boundaries at dilute and concentrated solution

2. 実験

溶液粘弾性 既報^[1]に従い合成した芳香族炭化水素電解質ポリマー (SPES) を N,N-Dimethylacetamide (DMAc) に溶解させ、異なる濃度の溶液を調製した。粘弾性測定装置は ARES-G2 (TA Instruments Japan Inc.) を用い、ポリマー溶液の緩和時間の濃度依存性を測定した^[2]。

電極作製 粘弾性結果を基に、触媒ペーストに用いるポリマー溶液の濃度を決定し、触媒ペーストの調製を行った。導入比率は乾燥状態での重量比が Pt/C:Polymer:PTFE = 60:25:15 と、80:5:15 の 2 種類の導入比を作製した。

構造解析 水銀圧入法、SEM により作製した電極の構造解析を行った。

電池試験 Nafion 膜を用いて MEA を作製し、電池試験を行った。燃料は H₂(100ml/min)、O₂(500ml/min) でセル温度は 60°C、相対湿度は 90% とした。

3. 結果と考察

弾性と粘性の周波数依存性を確認し、それぞれの近似直線の交点から、緩和時間 τ_0 (s) を算出した。緩和時間の濃度依存性から、合成した SPES-DMAc 溶液においては約 7wt% 前後でポリマー鎖の絡み合いの有無が変化した (7wt% 以下: 絡み合い無し、7wt% 以上: 絡み合い有り)。この結果から、より差が明確になる 1wt% と 10wt% で触媒ペーストの調製を行った。

まず初めに、同じ SPES 導入量 (60:25:15) での比較を行った。1wt% の SPES 溶液を用いて作製した電極による MEA を SPES 1-25、10wt% の MEA を SPES 10-25、比較のために Nafion[®] 溶液で作製した MEA を Nafion と省略する。電池試験の結果を Fig.2-a, b に示した。電極構造に影響のされない低電流密度で比較すると (Fig.2-a)、SPES 1-25 は Nafion と同程度の性能が得られ、SPES 10-25 より効果的な三相界面が形成されていることが示唆された。以上より、ペースト調製時のポリマー溶液中ポリマー鎖の絡み合いの有無は、三相界面形成に影響を与えることが示唆された。

SEM や水銀圧入法により電極構造を確認したところ、今回作製した電極では、ポリマー導入量が多く、二次粒子表面へポリマーが堆積している構造が確認できた。Fig.2-b に示す SPES 1-25、SPES 10-25 電極による MEA での、高電流密度領域での性能低下は、酸素の拡散律速に起因すると考えられる。

酸素拡散律速を緩和させるために、SPES 導入量を減らした SPES 1-5 (80:5:15) の電極を用いて電池試験を行った。その結果 (Fig.2-b)、SPES 1-25 や SPES 10-25 で見られた高電流密度での酸素拡散律速による性能低下はほぼ見られなくなり、高い性能を維持したままであった。さら

に、絡み合いの無い 1wt% で作製したため、SPES 1-25 と同様に低電流密度においても高い性能であった。

絡み合いの有無によって三相界面の最適化をした上で、電解質ポリマー導入量を変化させることで、今後電極構造のさらなる最適化を行うことができることが示唆された。

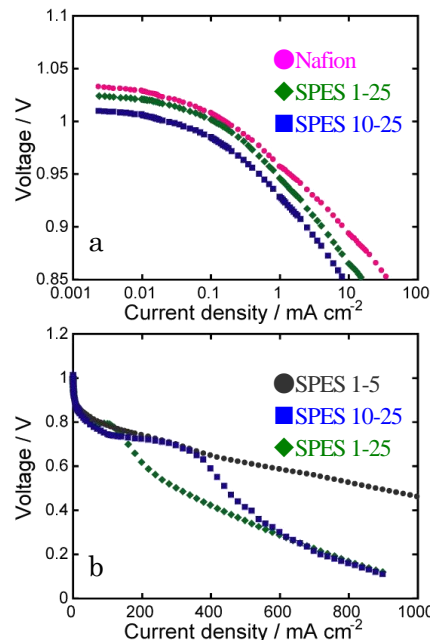


Fig.2 IV performance of MEA at 60 °C, 90% R.H.

Acknowledgment 粘弾性装置 ARES-G2 の測定に関して TA Instruments 社に感謝致します。FE-SEM 測定に関して、コベルコ科研社に感謝致します。

References [1] Y. S. Kim, J. E. McGrath et al., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **41** (22), 2816 (2003). [2] W. E. Krause, R. H. Colby et al., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **37** (24), 3429 (1999).

* Tel:045-924-5254, Fax:045-924-5253, E-mail:yamag@res.titech.ac.jp