

Affects of Catalyst-Ink Dispersion and the Solvent on Electrodes in Hydrogen Fuel Cells

Maito TANABE^{*1}Yuuki KOSHINO^{*1}Ryuki TSUJI^{*1}Hisaki GYOTEN^{*2,*3}Seigo ITO^{*4‡}

水素燃料電池電極作製用触媒インク調合における溶媒と分散性の効果

田鍋 舞斗¹小篠 悠起¹辻 流輝¹行天 久朗^{2,*3}伊藤 省吾^{4‡}

Abstract

This study discloses a technique to fabricate a highly reproducible and high performance membrane electrode assembly (MEA) of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). In this study, we optimized (1) the concentration of catalyst ink, (2) the mixing ratio of water and ethanol as solvents, (3) the dispersion method of catalyst ink, and (4) the aging effect at low temperature (5 °C) in order to fabricate MEAs with high reproducibility using the doctor blade and transfer method. As a result, it was confirmed that the concentration of catalyst ink affects the film quality, and the solvent ratio affects the film thickness. The dispersion of the catalyst ink was improved by the combination of a mechanical mixer and an ultrasonic horn homogenizer as confirmed by dynamic light scattering. The power generation efficiency of the hydrogen fuel cell using the catalyst ink in the MEA was improved. The combination of these techniques enables the fabrication of MEAs with a high quality and reproducibility.

Keywords: Polymer electrolyte fuel cell, Membrane electrode assembly (MEA), Catalyst ink, Dispersion method

キーワード：固体高分子形燃料電池，電極膜接合体 (MEA)，触媒インク，分散方法

1. はじめに

持続可能なエネルギーシステムの構築は、環境問題の解決において重要な課題の一つである。そのようなエネルギーシステムの構築において、エネルギー貯蔵と輸送において優れた水素の利活用は重要な要素であると考えられる¹⁾。水素燃料電池は、水素を電気に変換する為に用いる重要なデバイスである。特に、固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は、比較的低温で動作する上に軽量であるため、自家用車やバス、トラック、鉄道といったモビリティ分野への活用が活発に行われている²⁾。このPEFCの普及においてはコストと耐久性が障害となっており、これらの問題の解決に向けて触媒と燃料電池セルの研究が行われている。しかし、新しく合成した触媒を燃料電

池セルで評価する為には技術的な要因が大きく、その要因を理解する事が燃料電池セルを用いた新規研究開発において非常に重要であると考えられる。

燃料電池セルを作製評価する為の大きな技術的要因の一つとして、膜電極接合体 (MEA, membrane electrode assembly) の作製が挙げられる。一般的にMEAは固体高分子膜に白金とカーボンからなる触媒インクを、数 μm から数十 μm の厚さの多孔質層として堆積させて作製される。MEAはアノード側での水素酸化反応 (hydrogen oxidation reaction: HOR) と、カソード側での酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) が起こる箇所であり、触媒の各種反応に対する活性と、反応物質である各種ガスと、ORRにより発生する水の拡散により発電効率が左右される。従って、MEAはPEFCの発電効率を左右し、そのMEAの作製方法は重要な要素である。そのMEAの作製は様々な方法で行われており、ポリマーフィルム上にコートした触媒イ

*1 Graduate School of Engineering, University of Hyogo

*2 Specially-Appointed Professor, Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University

*3 Specially-Appointed Professor, Institute for Research Promotion and Collaboration

*4 Professor, University of Hyogo (2167, Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan) ‡ e-mail: itou@eng.u-hyogo.ac.jp

Received: December 6, 2022, Accepted: January 23, 2023

*1 兵庫県立大学大学院 工学研究科

*2 大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター 特任教授

*3 兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 特任教授

*4 兵庫県立大学大学院 工学研究科 教授 (〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167) ‡ e-mail: itou@eng.u-hyogo.ac.jp

(原稿受付: 2022年12月6日, 受理日: 2023年1月23日)

ンク層を転写する方法^{3,4)}やスプレーを用いて触媒インクを固体高分子膜に触媒層を直接堆積させる方法⁵⁻⁷⁾、ガス拡散層に触媒インクを塗布する方法等で作製が行われている^{7,8)}。そのMEAを中心に、ガス拡散層(GDL, gas diffusion layer)とセパレータで単セルが構成され、幾つかの単セルを重ねる事でPEFCスタックは構成されている。

本研究において、PEFCスタックの改良を目指してMEAの作製に着手を行ってきたが、MEAの作製は技術的な要因が大きく、その作製は容易ではない事を理解した。特にMEA作製時に触媒層にき裂の発生や、作製したMEAの発電効率が非常に低いという問題が発生した。そこで本研究では、触媒インクの分散性を制御することでこれらの問題を解決し、触媒層の作製手法の最適化を行うことでMEAの作製方法を確立することを目的とした。特に本研究ではドクターブレード法と転写法を組み合わせた方法でMEAの作製を提案する。この方法は、非常に容易であり、再現が良い方法であるため、試料の調整段階において良し悪しを作業者の技量に左右されにくい^{9,10)}。この作製手法の最適化において、[1] 触媒インクの濃度、[2] 溶媒である水とエタノールの混合比率、[3] 触媒インクの分散方法、[4] 低温中(5°C)でのエイジングの効果の検討、を実施した。これらの検討により、触媒層のき裂が無くなり、膜厚を増やすことが出来、発電効率を大きく向上することに成功した。この結果は触媒インクの分散の影響を大きく受けていることが各種の測定により示唆された。それによって、少量の触媒粉末で、容易にMEAの作製が可能となる結果が得られ、今後の燃料電池セルを用いた研究の促進に、寄与出来るものと考えている。

2. 実験方法

本研究でのMEAの作製は、「触媒インクの作製」と「ポリマーフィルム上への触媒層の形成」、「固体高分子膜への触媒層の転写」の3つの工程により行った。(Fig. 1a)MEAの作製において使用した材料は、白金カーボン担持触媒(Pt/C, TEC10E50E, 田中貴金属工業株式会社)、エタノール(関東化学株式会社)、20 wt%ナフィオン分散液(Sigma-Aldrich)、固体高分子膜(Nafion™NR211, Chemours)、ガス拡散層(GDL-28BC, SGL Carbon)である。

MEAの作製は以下の手順により行った。まず、触媒インクの作製を行った。20 mgのPt/C粉末に蒸留水、エタノール、53.8 µlのナフィオン分散液の順番で加えた。蒸留水とエタノールの量は結果と考察の項で述べる。ナフィオン分散液の量は、Pt/Cに含まれるカーボンとナフィオン分散液に含まれる固形分の量が1:1となる量とした。次いで、超音波ホーンホモジナイザー(UX-050, 三井電気精機株式会社)とメカニカルミキサー(T 10 basic ULTRA-TURRAX®, IKA)、磁気攪拌および超音波バス(YOUKAI-KUN USS-1, 株式会社日本精機製作所)を使用することで触媒を分散させ、触媒インクを得た。装置の使用時間については結果と

考察の項で述べる。触媒層の形成は、ポリマーフィルム上に一辺1.2 cmの正方形の穴を開けた厚さ約60 µmのテープをマスクとして重ね、そこにドクターブレード法で触媒インクをコーティングした。(Fig. 1b)ドクターブレード後、触媒インクを室温で乾燥させ、一辺1 cmの正方形に整えることでポリマーフィルムに堆積された触媒層を得た。触媒層の固体高分子膜への転写は、固体高分子膜を触媒層付きポリマーフィルム、シリコンラバーシート、金属板で挟み、ホットプレス(H300-01, ASONE)で加熱と加圧することにより行った。ホットプレスの使用条件は137°C, 2MPaとし、1分間で裏返し、合計で2分間の加熱と加圧を行った。以上の操作によりMEAを得た。(Fig. 1c)

作製したMEAはJARI標準セル(英和株式会社)と電気化学装置(HZ-7000, 北斗電工株式会社)を用いた2極式で評価を行った。電極は作製したMEAを使用し、セパレータは電極面積1 cm²用の平行流路を使用した。導入ガスは、アノードは水素ガス、カソードは79:21の窒素と酸素の混合ガスを使用し、セル内の湿度が100%となるようにガスの加熱と加湿をした。また、測定時のセルの温度は80°Cとなるようにヒーターで加熱して電気化学測定を行った。電気化学測定による評価は、上記条件を整えたセルを5 mA/sの速度で掃引し、I-V曲線を得た。MEAの断面状態の観察は走査型電子顕微鏡(JSM-6510, JEOL)を用いて行った。インクの分散の評価は動的光散乱法(nanoSAQLA, 大塚電子)を用いてその粒径を測定した。

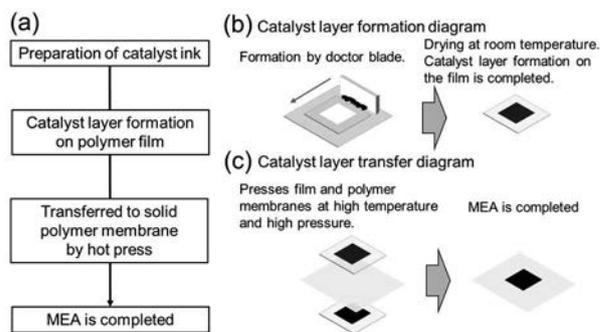


Fig. 1 (a)Block diagram of MEA fabrication procedure
(b)Experimental schematic diagram in catalyst layer formation
(c)Experimental schematic diagram in catalyst layer transfer

3. 結果と考察

再現性の高いMEAの作製方法の確立にあたり、(1) 触媒インクの濃度、(2) 溶媒である水とエタノールの混合比率、(3) 触媒インクの分散方法、(4) 低温中(5°C)でのエイジングの効果の検討を行った。以下の各セクションにて、それぞれの検討項目の結果と考察を示す。

3.1 触媒インクの濃度の最適化

ここでは、文献¹¹⁾に従って、MEAの片面の白金量が0.3

mg/cm²となるように設定した (Pt: C: nafion = 46.8 : 53.2 : 53.2 (w/w/w)より, 触媒層重量が 1.0 mg/cm² のとき, 白金量は 0.3 mg/cm²となる). この項での触媒インクの作製は, 超音波ホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用して作製した. 触媒インクの濃度変化時の触媒層の重量測定において, 水を 100 μ l に固定してエタノールの量を変化させた場合 (Fig. 2 a) と, エタノールを 100 μ l に固定して水の量を変化させた場合 (Fig. 2 b) の 2 種類の重量測定を行った. 水を固定して, エタノールの量を 125, 130, 140, 150, 160 μ l に変化させたときの触媒層の平均重量はそれぞれ, 0.92, 0.73, 1.0, 0.78, 0.67 mg であった. (Fig. 2a) 次に, エタノールを固定して水の量を 125, 130, 140, 150, 160 μ l に変化させたときの触媒層の平均重量は, それぞれ 0.77, 0.75, 1.0, 0.83, 0.65 mg であった. (Fig. 2b) これらより, 水とエタノールの比率によらず水とエタノールの合計量が 240 μ l のときに, 触媒層の重量が最大となり, 唯一目標の重量である 1.0 mg を満たすことが確認された. インクの作製の際に用いる溶媒量が 240 μ l 以外の場合で重量が減少する理由はインクの粘度の低下に原因があると考えられる. まず, 溶媒量の合計が 240 μ l よりも多い場合は, インクの濃度が希薄になることで, インクの粘度が低下すると考えられる. 次に, 溶媒量の合計が 240 μ l よりも少ない場合は, インクの濃度が濃くなり, 触媒インクの作製の際のインクの分散が十分に行われなくなることで, インクの均一性が損なわれ, インクの粘度が低下すると考えられる. これらの粘度の低下により, ドクターブレード法による触媒層形成の際に, 触媒層の膜厚が薄くなり重量が低下したと考えられる. 以上より, 触媒に対する最適な溶媒量は, 触媒粉 20 mg に対し溶媒の合計量 (=水+エタノール) は 240 μ l であるという結果が得られた. 水とエタノールの比率に関しては次の項目で検討した.

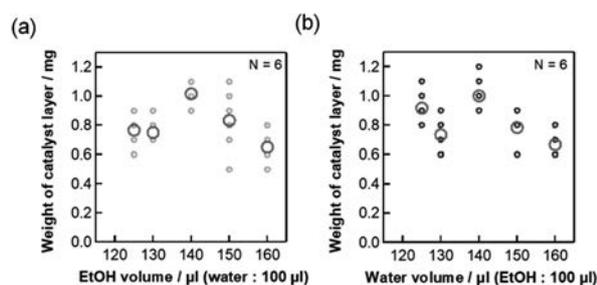


Fig. 2 (a) Catalyst layer weights measured when water is fixed in 100 μ l and the amount of ethanol is changed
(b) Catalyst layer weights measured when ethanol is fixed in 100 μ l and the amount of water is changed

3.2 溶媒である水とエタノールの混合比率の最適化

触媒インクの溶媒 (=水+エタノール) 比率を変化させて作製した MEA の SEM 断面画像観察と水素燃料電池の動作確認を行った. MEA の作製に用いる触媒インクは, 溶媒の合計量を 240 μ l とし, 超音波ホーンホモジナイザーと

メカニカルミキサーを併用して作製した. 溶媒の比率は水:エタノール混合比率がそれぞれ 100:140, 140:100, 120:120 とした. 作製した MEA の断面図の観察結果をそれぞれ Fig. 3a, 3b, 3c に示す. 混合比率が 100:140, 140:100, 120:120 の MEA のそれぞれの膜厚は, 9.8 μ m, 7.4 μ m, 10.7 μ m であった. 混合比率が 140:100 の MEA は 120:120 の MEA と比較して 3.3 μ m 薄くなった. 混合比率が 100:140 の MEA は, 120:120 の MEA と比較して膜厚に大きな差は見られなかった. 断面観察によって得られた膜厚から, 100:140, 140:100 および 120:120 の MEA の触媒層の密度は, それぞれ 1.0 g/cm³, 1.4 g/cm³ および 0.9 g/cm³ であった. つまり, 水:エタノール混合比率が 120:120 の触媒膜が最も密度が低く, 内部に気体および水が拡散可能な微細空隙をより多く有るものと推察される. 逆に, 水:エタノール混合比率が 140:100 の触媒膜は密度が高いために内部空隙が少なく, 緻密に触媒インクの固形分が詰められている.

これらの MEA を使用して水素燃料電池を作製した場合, 混合比率を 120:120 で作製した MEA が最も発電効率が良好であった (Fig. 3d). 1 A/cm² 以下の低電流密度領域に関しては, エタノールが少ない「water: EtOH = 140:100」の MEA の発生電圧が低くなった. 低電流密度領域は活性化過電圧が支配的であり, 主に触媒の性能と白金ナノ粒子の電気化学表面積 (electrochemical surface area: ECSA) の影響が大きいことが知られている¹²⁾. 本研究で作製した全ての MEA は同じ触媒を用いていることから, 有効な白金 ECSA の大きさが発電効率に影響を与えていると考えられる. 140:100 の MEA においては, 120:120 と 100:140 の MEA と比較して, より触媒層の密度が高いため, 空隙が減少することで, 電気化学的白金有効表面積が低下し, 発生電圧が低下したと考えられる.

また 1 A/cm² 以上の高電流密度領域では, 水:エタノール混合比率を 100:140 で作製した MEA は, 120:120 の MEA と比較して電圧の降下が確認され, 140:100 と同程度まで減少した. PEFC では電流密度が大きくなる時の電圧降下は抵抗過電圧と濃度過電圧が支配的であり, 各反応物質の輸送によるエネルギーの損失が影響を与える事が知られている¹³⁾. よって, 100:140 の MEA においては, プロトンや酸素分子, 水の輸送が 120:120 の MEA と比較して上手く行われず, 電圧降下の要因になっていると推測される. また, 100:140 の MEA と 120:120 の MEA の触媒層の密度に大きな差が無いため, 空隙も同様に大きな差が存在しないと推測される. よって, この時の電圧降下の要因は空隙を経路とする酸素や水ではなく, アイオノマーにより輸送されるプロトンの影響である可能性が考えられる. この実験により, 触媒インクの溶媒の最適な比率は, 水とエタノールの溶媒比率が 1:1 であるという結果が得られた.

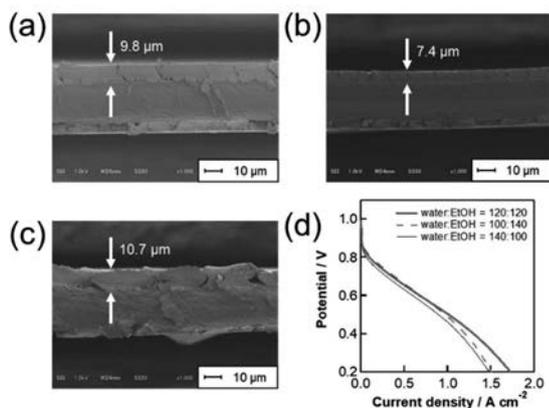


Fig. 3 Cross-sectional observation of MEAs made with each ratio of ink by SEM (a)MEA prepared with water-ethanol ink at 100:140 (b)MEA prepared with water-ethanol ink at 140:100 (c)MEA prepared with water-ethanol ink at 120:120 (d)Electrochemical measurements of each MEA prepared with each ink

3.3 触媒インクの分散方法の検討

分散方法の異なる触媒インクとそのインクを用いたMEAを準備し、動的光散乱法(DLS, Dynamic light scattering)による粒径測定と電気化学測定結果の比較をした。検討に用いた触媒インクは水：エタノール混合比率を120:120とした。インクの分散方法として本研究では、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサー、磁気攪拌および超音波バスの3種類の分散機器を利用した。触媒インクは、超音波ホーンホモジナイザーの超音波振動3秒間を10サイクル使用したインク、超音波ホーンホモジナイザーの超音波振動3秒間とメカニカルミキサーの攪拌3秒間を交互に5サイクル使用したインク、磁気攪拌および超音波バスを20分間使用したインクを準備した。まず、それぞれのインクに対し、DLSを用いた粒径測定を実施した。また、それぞれのインクにエタノールを加えることで、DLSでの測定を可能とした。

各サンプルのDLSによる測定結果をFig. 4aに示す。超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用、超音波ホーンホモジナイザーのみを使用、磁気攪拌および超音波バスのみを使用した各サンプルの平均粒子径は、それぞれ180.4 nm, 195.5 nm および 204.9 nmであった。この結果より、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用した場合に、インク内の触媒粉末が最も細かく分散することが確認された。

次に、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーの併用と、超音波ホーンホモジナイザーのみを使用したインクを用いてMEAを作製し、それぞれのMEAの電気化学測定を実施した(Fig. 4b)。超音波ホーンホモジナイザーのみを用いて作製したMEAは、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用して作製したMEAと

比較して低電流密度領域において発電効率が低下する結果が得られた。この結果は触媒層の細孔形状の影響であると推測される。それに対して超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用して作製したMEAは、超音波ホーンホモジナイザーのみを使用して作製したMEAと比較して、触媒層の細孔数が向上し、それに伴う白金有効表面積の増加により、発電効率が向上したと考えられる。この細孔数の向上は、DLSの粒子径測定の結果より、触媒インクの分散性の向上によってもたらされたと考えられる。以上より、本研究における最適な触媒インクの分散方法は、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーを併用する方法がより良いと考察した。

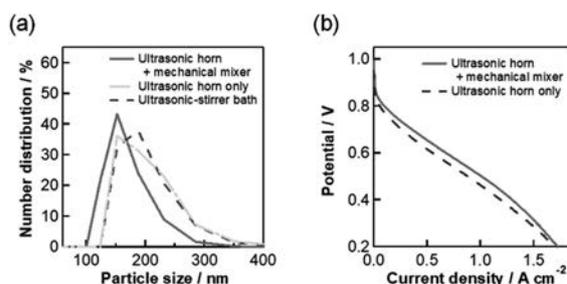


Fig. 4 (a) Results of particle size measurements using DLS for samples with inks prepared by each dispersion method (b) Electrochemical measurement results of MEA prepared using only an ultrasonic horn homogenizer and MEA prepared using both an ultrasonic horn homogenizer and a mechanical mixer

3.4 低温中(5°C)での触媒インクのエイジングの検討

ここでは、冷所を用いたエイジングの効果の検討の結果を示す。エイジングは、分散後のインクを冷蔵庫(5°C)にて一晩静置して行った。エイジングに用いた触媒インクは水：エタノール混合比率を120:120とし、超音波ホーンホモジナイザーとメカニカルミキサーの併用により準備した。エイジング前後のインクを使用して作製したMEAの電気化学測定の結果をFig. 5に示す。エイジング後のインクを使用したMEAは、エイジング前のインクを使用したMEAと比較して、低電流密度領域では発電効率が低下したものの、高電流密度領域において電圧降下の影響が小さくなったことが確認された。この違いはエイジングによりアイオノマーが、触媒粉末となじむことで生じたと考えられる。高電流密度領域については、エイジングによりアイオノマーが触媒になじむことで、プロトンの輸送が容易になり電圧降下が緩やかになったと推測される。しかし、低電流密度領域においては、エイジング前と比較して触媒表面のアイオノマーが厚く堆積し、触媒へ輸送される酸素量が低下したため、発電効率が低下したと推測される。

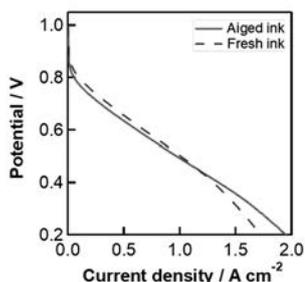


Fig. 5 Electrochemical measurements of MEA prepared with ink before and after aging.

4. 結論

本研究では上記の通り、PEFCの心臓部であるMEAの作製において(1)触媒インクの濃度、(2)溶媒である水とエタノールの混合比率、(3)触媒インクの分散方法、(4)低温中(5℃)でのエイジング効果についてそれぞれの最適化を検討した。それら最適化をする前のMEAの写真(Fig. 6a)と最適化した後の写真(Fig. 6b)を示す。上記最適化を全くしない状態のMEAは、触媒層にき裂が発生し、発電効率も非常に低かったが、上記最適化を実施することで、発電効率の大幅な改善に成功した(Fig. 6c)。

以上から、触媒インク中の固形分の分散性が触媒層の膜質に大きく影響を及ぼし、水素燃料電池セルでの発電にも大きな影響を与えることが判明した。この研究結果は、溶媒と分散機器の変更により、MEAの性能をさらに向上させることが可能であることを示唆している。また、本研究におけるMEAの作製は、触媒量が20mgという少量で作製が可能であり、作製工程も容易である。本研究が、MEAを用いた燃料電池セルの研究開始の一助になれば幸いである。

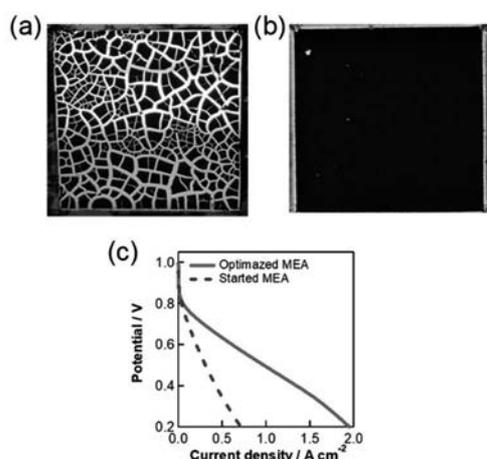


Fig. 6 (a) Cracked catalyst layer prepared before this study (b) Catalyst layer after this study (c) Electrochemical measurement results of each MEA prepared before and after this study

参考文献

- 1) M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.*, **116** (6), 3594–3657 (2016).
- 2) B. C. H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, **414**, 345–352 (2001).
- 3) P. Toudret, J. F. Blachot, M. Heitzmann, P. A. Jacques, *MDPI*, **11** (6), 669 (2021).
- 4) W. Wang, S. Chen, J. Li, W. Wang, Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, **40** (13), 4649–4658 (2015).
- 5) J. Choi, Y. Jun Lee, D. Park, H. Jeong, S. Shin, Highly durable fuel cell catalysts using crosslinkable block copolymer-based carbon supports with ultralow Pt loadings, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 4921–4929 (2020).
- 6) Y. H. Cho, J. Kim, S. J. Yoo, T. Y. Jeon, M. Ahn, Enhancement of polymer electrolyte membrane fuel cell performance by boiling a membrane electrode assembly in sulfuric acid solution, *J. Power Sources*, **195**, 5952–5956, (2010).
- 7) H. Liang, H. Su, B. G. Pollet, V. Linkov, S. Pasupathi, Membrane electrode assembly with enhanced platinum utilization for high temperature proton exchange membrane fuel cell prepared by catalyst coating membrane method, *J. Power Sources*, **266** (15), 107–113 (2014).
- 8) X. Liu, J. Chen, G. Liu, L. Zhang, H. Zhang, Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts, *J. Power Sources*, **195**, 4098–4103 (2010).
- 9) G. Bender, T. A. Zawodzinski, A. P. Saab, Fabrication of high precision PEFC membrane electrode assemblies, *J. Power Sources*, **124**, 114–117 (2003).
- 10) I. S. Park, W. Li, A. Manthiram, Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells, *J. Power Sources*, **195**, 7078–7082 (2010).
- 11) 学校法人 大同学園, 学校法人 立命館, 国立大学法人 東京工業大学, 一般財団法人 日本自動車研究所, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発基盤技術開発 「セル評価解析の共通基盤技術」 (accessed Nov. 28 2022), <https://www.nedo.go.jp/content/100537904.pdf>
- 12) H. NAKAYAMA, M. KATO, M. HORI, Fuel Cell System and Evaluation Method, *表面技術*, **58** (3), 146 (2007).
- 13) S. TSUSHIMA, S. HIRAI, Fundamentals of Fuel Cells, *高温学会誌*, **35** (5), 224–230 (2009).