

研究論文

大気圧プラズマ処理を用いた固体高分子形 燃料電池用コアシェル型電極層の開発

鈴木正史*¹、村上英司*²、梅田隼史*³

Development of Core-Shell Type Electrode Layer for Polymer Electrode Fuel Cell Using Atmospheric-Pressure Plasma Processing

Masashi SUZUKI*¹, Eiji MURAKAMI*² and Junji UMEDA*³Industrial Research Center *¹⁻³

固体高分子形燃料電池の電極層は、一般的に、白金担持カーボン触媒と高分子電解質の複合化したものが用いられている。しかし、電極層作製方法の違いは、白金の利用率に影響を与え、発電性能が大きく異なるなど、固体高分子形燃料電池の本格普及に向けて大きな課題となっている。そこで本研究では、大気圧プラズマ処理技術を用い、白金担持カーボン触媒の表面に低分子の電解質を付与する方法を検討した。FT-IR 分析の結果、カーボン表面にスルホン基を有することを確認した。また、低分子電解質として、3-トリヒドロキシシリル-1-プロパンスルホン酸を用いて発電試験を行った結果、最大出力密度が $465\text{W}/\text{cm}^2$ となり、市販されている高分子電解質を用いた場合に比べて高い性能を有することが明らかとなった。

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、環境に優しい次世代エネルギーシステムとして期待されている。特に、燃料電池自動車が昨年度販売されたことから、関心の高い次世代電池の一つとして注目されている。しかし、PEFCの本格普及のためには、さらなる低コスト化・発電性能向上・高信頼性化を図る研究開発が求められている。

PEFCは、膜・電極接合体 (MEA) において電気化学的反応が行われる。電極層は、白金担持カーボン触媒 (Pt/C) と高分子電解質の複合体であり、その状態によって大きく発電性能が変化する。具体的には、**図1**に示す電気化学反応場である電解質 (液・固相)、白金 (固相)、反応ガス (気相) の接点である三相界面の面積が大きく影響する¹⁾。一般的に、この電極層は、高分子電解質を含む溶液中にPt/Cを分散し、溶媒を除去して作製されている。しかし、この手法で得られる三相界面の面積が理論値より小さいことや、作製工程中に起因する電極層中の電解質の均一性および再現性が低いことがPEFC発電性能向上の課題となっている。

そこで本研究では、Pt/C表面に低分子の電解質を付与したコアシェル型の電極層を作製し、三相界面の面積増大に伴う発電性能の向上を試みた。**図2**に開発したコア

シェル型電極層の模式図を示す。大気圧プラズマ処理によりPt/Cの表面に水酸基等の官能基を付与し、さらに、電解質の機能を有する低分子化合物が結合したコアシェル型が形成されている。この新規電極層は、コアであるPt/C表面に電解質がシェルとして形成されているため、白金近傍に、より多くの電解質を付与することが可能であり、三相界面の面積増加が期待できる。

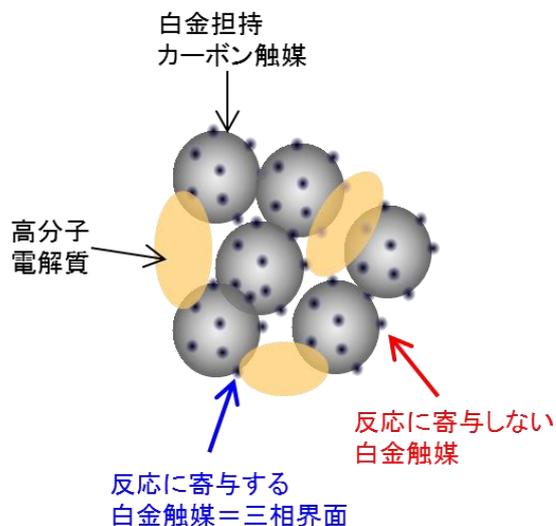


図1 従来法による電極層模式図

*1 産業技術センター 自動車・機械技術室 *2 産業技術センター 自動車・機械技術室 (現企画連携部企画室)
*3 産業技術センター 化学材料室

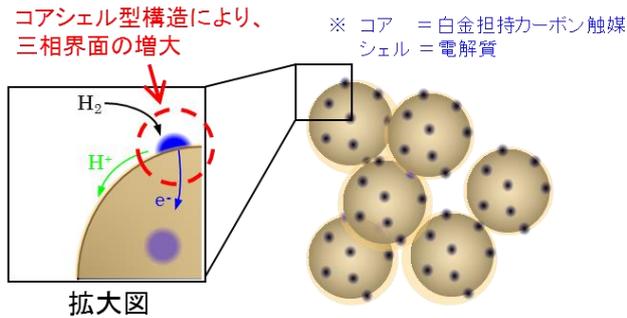


図2 コアシェル型電極層の模式図

2. 実験方法

2.1 カーボン粉体への大気圧プラズマ処理方法の検討

PEFC用触媒の担体に利用されている、ケッチェンブラック (EC600J) を原料として、大気圧プラズマ処理方法の検討を行った。

大気圧プラズマ処理装置 (富士機械製造株式会社FPC20-N2) から圧縮気体が吹き出すため、固定していないカーボン粉体を置くと、飛散し、十分なプラズマ処理および試料回収を行うことが出来ない。そこで、図3のような方法を用いて、強力に吸引しながら粉体を固定する方法を検討した。

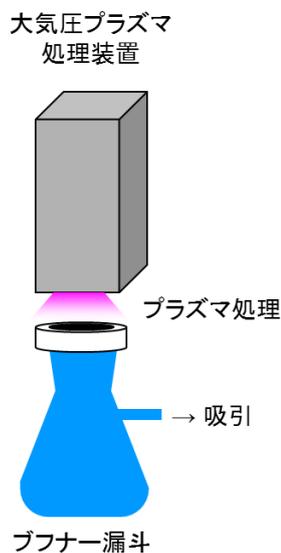


図3 粉体へのプラズマ処理方法

ブフナー漏斗に平滑なガラスフィルタを取り付け、その上に、メンブレンフィルター (細孔 $<0.45\ \mu\text{m}$) を乗せた。ブフナー漏斗の吸引口から、 $1\text{m}^3/\text{min}$ の流量で吸引しながら、ケッチェンブラック 10mg をメンブレンフィルター上に固定した。大気圧プラズマ処理部と試料間の距離を 1mm とし、大気圧プラズマ処理を行った (時間: $0\sim 10$ 秒間、ガス流量: $5.0\text{L}/\text{min}$ 、ガス種: 窒素 99.5% 、

空気 0.5%)。

各処理時間の試料の接触角を、接触角計 (協和界面科学(株)DropMaster-501) により測定した ($N\geq 5$ /条件)。

2.2 白金担持カーボン触媒への大気圧プラズマ処理

固体高分子形燃料電池用触媒の担体に利用されている白金担持カーボン触媒 (NE Chem Cat 50wt%白金担持) を原料とし 2.1 節と同様の方法で大気圧プラズマ処理を施した。処理時間は 5 秒とした。

2.3 大気圧プラズマ処理によるコアシェル型電極の作製

スルホン基を有するコアシェル型電極を形成するための低分子化合物として、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (TBAS) (図4)、3-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム (MESNA) (図5)、および3-トリヒドロキシシリル-1-プロパンスルホン酸 (THSPS) (図6) の三種類を用いた。それぞれ $10\text{wt}\%$ の水溶液に調整後、使用した。

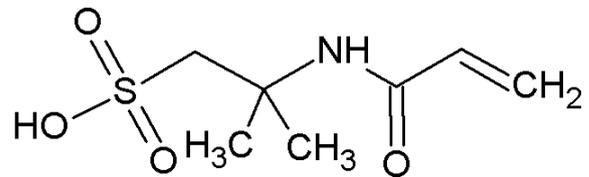


図4 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (TBAS)

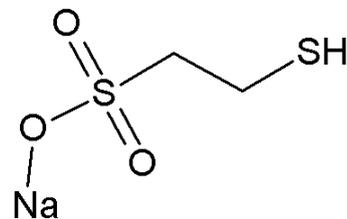


図5 3-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム (MESNA)

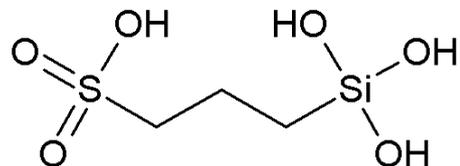


図6 3-トリヒドロキシシリル-1-プロパンスルホン酸 (THSPS)

大気圧プラズマ処理によって親水化し、白金担持カーボン触媒に上記水溶液を 1mL 吹き付け、再び同様な方法で、大気圧プラズマ処理を 10 秒行った。得られたコアシェル型電極を、それぞれ Pt/C-TBAS、Pt/C-MESNA、

Pt/C-THSPS とする。各試料を用いて FT-IR 分析を行った。

2.4 コアシェル型電極層を用いた燃料電池発電試験

前節で作製したコアシェル型電極を用いて、膜-電極接合体 (MEA) を作製した。作製工程は以下の通りである。5cm² のガス拡散層 (東レ TGP-H090) 上に、ケッチェンブラックを気相塗布し、さらにその上に、白金担持量が 0.5mg/cm² となるように各コアシェル型電極を気相塗布し、コアシェル型電極層を作製した。得られたコアシェル型電極層を 2 枚用い、電解質膜 (デュポン NR212) を挟んだ状態で、ホットプレス (150°C、3 分、5.0MPa) することにより MEA を作製した。

得られた各 MEA を用いて、発電試験を行った (セル温度: 80°C、ガス流量: アノード (水素) 1.0L/min、カソード (空気) 2.5L/min)。

3. 実験結果及び考察

3.1 大気圧プラズマ処理方法の検討

大気圧プラズマ処理時間が、カーボン粉体の接触角に与える影響について調べた結果を図 7 に示す。

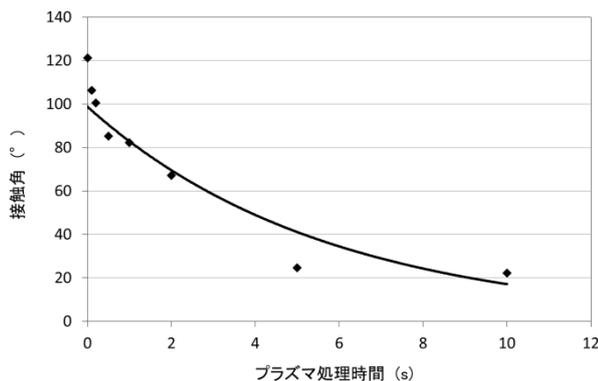


図 7 大気圧プラズマ処理時間によるカーボン粉体の接触角の変化

接触角が約 120° であった未処理のカーボン粉体は、大気圧プラズマ処理時間とともに、接触角が低下した。プラズマ処理時間 5 秒および 10 秒処理では接触角が約 20° であることが分かった。この結果、本処理を 5 秒間行うことによって、カーボン粉体の表面の親水化が可能であることが分かった。

3.2 コアシェル型電極の化学組成評価

2.4 節において得られたコアシェル型電極 (Pt/C-THSPS) を有機溶媒にて未反応物の除去および乾燥を行った後、FT-IR 測定を行った結果を図 8 に示す。比較のため、白金担持カーボン触媒のみ (Pt/C)、原料である THSPS 水溶液の FT-IR 測定も行った。

図 8 から、THSPS 水溶液の場合、スルホン基特有

の吸収が 1,000~1,300cm⁻¹ に見られた。この吸収は、Pt/C-THSPS でも、確認することができた。コア部である Pt/C にはこの吸収が見られないことから、大気圧プラズマ処理によって、Pt/C 表面に電解質成分である THSPS がシェルとして付与されていることが示された。Pt/C-TBAS、および Pt/C-MESNA も同様にスルホン基特有の吸収が 1,000~1,300cm⁻¹ に見られた。

以上の結果、大気圧プラズマ処理によって、Pt/C 表面に THSPS などの低分子電解質が付与されていることが明らかとなった。

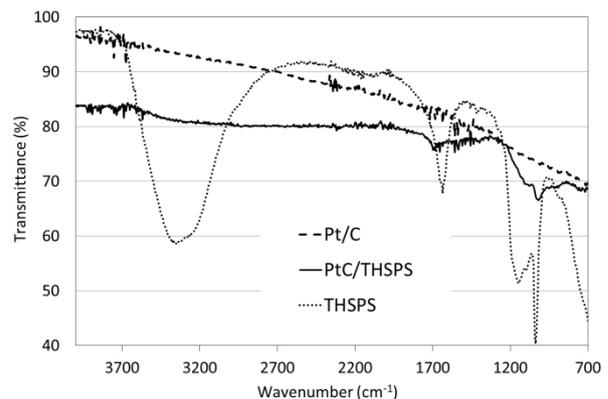


図 8 FT-IR の分析結果

3.3 コアシェル型電極層を用いた燃料電池発電試験

2.4 節によって作製した、Pt/C-TBAS、Pt/C-MESNA、Pt/C-THSPS を用いた MEA の発電試験結果を、図 9 に示す。発電性能の比較のため、電解質を加えない場合 (Pt/C) と、市販されている高分子電解質を加えた場合 (Pt/C-Naf) の発電試験の結果を図 10 に示す。なお、Pt/C-Naf は、Pt/C-THSPS 中のスルホン基を等量となるように調整し、MEA を作製した。

図 9 および図 10 から、電解質を加えていない Pt/C は、最大電流密度が約 0.4A/cm² (0.2V 時) であった。これに対し、Pt/C-MESNA は、急激な電圧降下が生じ、最も性能が悪い結果であった。一方、Pt/C-TBAS、Pt/C-THSPS は、それぞれ最大電流密度が約 0.55 A/cm² (0.2V 時)、約 0.8A/cm² (0.2V 時) と、Pt/C より性能が良いことが分かった。しかし、市販されている高分子電解質を加えた Pt/C-Naf は、最大電流密度が約 1.05 A/cm² (0.2V 時) であり、本研究において作製したコアシェル型電極の性能より高いことが分かった。

一般的に、チオール基は、金属表面への反応性を有することが報告されており²⁾、チオール基を含む MESNA を用いた場合、白金担持カーボン触媒の白金部分に MESNA が結合していると考えられる。この結果、水素および酸素が白金表面に接触することを阻害し、発電性

能が低下したと考えられる。また、Pt/C-TBAS や、Pt/C-THSPS では、白金表面への反応が見られず、発電性能が Pt/C に比べて向上したと考えられる。しかし、本処理によって作製したシェル構造は、カーボン表面に、単分子膜が形成されていると考えられる。従って、市販されている高分子電解質の様な、プロトン伝導パスを形成することが難しいため、Pt/C-Naf に比べて発電性能が低下したと考えられる。

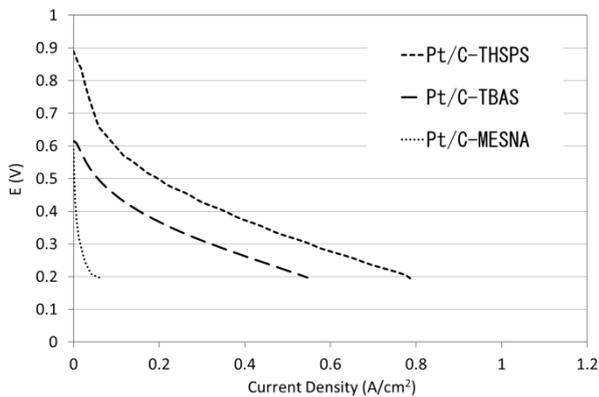


図9 各種コアシェル型電極層の燃料電池発電試験

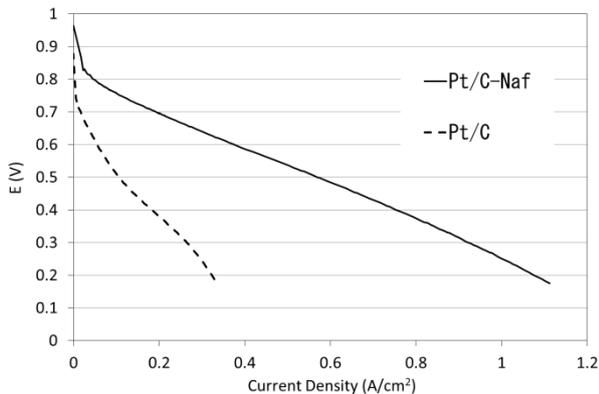


図10 市販電解質を用いた燃料電池発電試験

そこで、低分子電解質の添加量の影響を調べるため添加量を変えた MEA を作製した。これまでの結果、最も良好な性能を示した THSPS を用い、基準の Pt/C-THSPS に対し、0.5 倍量 THSPS を加えた電極層 (Pt/C-THSPS × 0.5)、10 倍量加えた電極層 (Pt/C-THSPS × 10) を使用した。その発電試験の結果を、図 11 に示す。

図 11 の結果、THSPS の添加量を増やすことで発電

性能の向上が見られた。Pt/C-THSPS × 10 は、最大電流密度は約 1.58 A/cm² (0.2V 時)、最大出力密度は 465 mW/cm² であった。これは、市販されている高分子電解質に対して約 1.5 倍の性能向上であった。

また、Pt/C-THSPS × 10 は、低電流密度域における電圧降下が大幅に軽減している。具体的には、開回路電圧と電流密度 0.1 A/cm² における電圧との差は、0.337 V (Pt/C-THSPS × 0.5)、0.323 V (Pt/C-THSPS × 1.0)、0.185 V (Pt/C-THSPS × 10) であった。これは、触媒の活性化過電圧に起因する電圧降下が抑制された結果である。

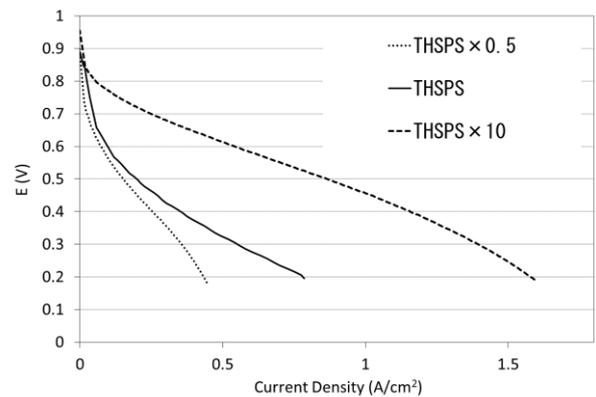


図11 電解質の添加量の違いによる燃料電池発電試験

4. 結び

本研究によって作製した電極層は、市販されている高分子電解質を用いた場合よりも高い発電性能を有することが明らかとなった。今後、実用化に向けて、ペースト状のインクを作製する必要がある。そのためには、大気圧プラズマ処理を用いて、より効率的な表面改質を行う必要があると考えられる。

付記

本研究は、内藤科学技術振興財団研究助成金（大気圧プラズマ処理を用いた燃料電池用コアシェル型電極層の開発）において得られた成果の一部である。

文献

- 1) Wei Dai, Haijang Wang, et al : *Int.J.Hydrogen Energy*, **34**, 9461(2009)
- 2) R.G.Nuzzo, D.L.Allara : *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 4481(1983)