

ナノスケール構造を考慮した PEFC 触媒層内物質輸送・反応解析

Mass Transport and Reaction Analysis in Catalyst Layer of PEFC Considering Nanoscale Structures

- 小林光一, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: kobayashi@nanoint.ifs.tohoku.ac.jp
 馬淵拓哉, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: mabuchi@tohoku.ac.jp
 井上元, 九州大, 福岡県福岡市西区元岡 744, E-mail: ginoue@chem-eng.kyushu.ac.jp
 徳増崇, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp
 Koichi Kobayashi, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577, Japan
 Takuya Mabuchi, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577, Japan
 Gen Inoue, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395, Japan
 Takashi Tokumasu, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577, Japan

To improve cell performances of polymer electrolyte fuel cells, knowledge of the relationship between the structure and the cell performances of catalyst layer is required because structure of catalyst layer influences on mass transport which is one of the factors that lowers cell performances. In this study, the mass transport and the chemical reactions are calculated in the three-dimensional catalyst layer model. The information about the dependence of proton conductivity on the thickness of ionomer thin films that calculated by molecular dynamics simulation was introduced to the mass transport calculation as a correction term. The results suggest that nanoscale structures have a large influence on the cell performance.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は環境問題が取り沙汰される中でクリーンな電源として注目され、盛んに研究が行われてきた。特に PEFC の普及に向け、低コスト化や単位セルあたりの出力向上は重要な課題となっている。出力向上のために PEFC 内部の構造を最適化することは不可欠であるが、PEFC 内部にはナノスケールからマイクロスケールオーダーの微細な構造を持っていることが知られており、これらの微細な構造と電池性能の相関を解明することは高出力な PEFC 設計のために効果的であると考えられる。特にカソード側触媒層は高プロトン伝導性、高酸素輸送性、高電気伝導性が求められるため、それらを満たすために構造最適化が重要となる。一般的な PEFC の触媒層はカーボンブラック上に白金触媒が担持され、それらをアイオノマー薄膜が覆った構造を持っている。アイオノマー薄膜はカーボンブラック同士を繋げるバインダーとしての役割と、電解質膜から白金触媒までのプロトン伝導経路としての役割を持つ。触媒層設計においてアイオノマー/カーボン重量比 (Ionomer/Carbon weight ratio: I/C) を上げることでプロトン伝導性が向上する傾向にあるが、空隙率が下がるために高酸素輸送性を確保するのが難しくなる。そのため、I/C を変化させた時の構造と性能の相関を解析することで高酸素輸送性と高プロトン伝導性を両立する最適構造に対して有益な情報が得られると考えられる。

先行研究としては、Inoue らがメゾスケールの 3D 触媒層モデルを用いた数値計算を行い、触媒層構造とプロトン輸送について解析を行っており、カーボンブラックの形状やアイオノマーのコーティングモデルによって有効プロトン伝導度が異なるという結果を示している⁽¹⁾。また、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 計算を用いた先行研究によって、触媒層内のアイオノマー薄膜におけるプロトン輸送に関して解析が行われており、アイオノマーの膜厚を 4 nm ~ 10 nm まで変化させ、プロトン自己拡散係数を計算することにより、低湿度条件では膜厚 7 nm においてプロトンの自己拡散係数が最大となることが報告されている⁽²⁾。

本研究では Inoue らによって開発された 3D 触媒層モデルを用いて輸送・反応計算を実施し、触媒層構造と電池性能に関して解

析を行った。また、触媒層内のプロトン輸送に着目し、MD 計算によって得られた、アイオノマーのナノスケール構造とプロトン輸送特性の相関をメゾスケールの輸送計算に実装することで、ナノスケール構造が触媒層性能に与える影響について解析した。

2. 計算手法

2. 1 3D 触媒層モデル構築

Fig.1 に示すように担持カーボン、白金触媒、およびアイオノマー薄膜から構成される触媒層モデルを構築した⁽³⁾。まず系内に凝集構造を考慮したカーボン 2 次粒子を設定空隙率となるまで充填し、触媒層の炭素骨格を得た。次にカーボン表面に白金粒子を設定した白金/カーボン重量比 (Platinum/Carbon weight ratio: Pt/C) となるまで配置した。最後に設定 I/C となるまでアイオノマー薄膜を分布させ、触媒層モデルを作成した。本講演で着目するアイオノマー薄膜の膜厚は I/C とアイオノマー分布モデルによって大きな影響を受けるため、重要である。本研究ではアイオノマー薄膜の分布モデルとして、同一曲率半径モデルを用いた。これはアイオノマーが表面張力によってメニスカスカーブを描いて分布する様子を再現するためのモデルである。分布モデルの概要を Fig. 2 に示す。作成した触媒層構造内の空隙に仮想球を配置し、配置できなかった領域をアイオノマーで埋める。この手法により小さな隙間からアイオノマーが埋まっていき、アイオノマー薄膜が描く曲線の曲率半径はどこをとっても一様となる。さらに本モデルではアイオノマー薄膜の最低膜厚が 4nm 程度となるという報告から、膜厚が 4nm 以下となるアイオノマー端部をカットしている⁽⁴⁾。

Table 1 Conditions of catalyst layer models

計算系サイズ	0.4×0.4×5.0	μm ³
空隙率	0.65	-
Pt/C	0.45	-
I/C	0.25, 0.5, 1.0	-
カーボン 1 次粒径	30	nm
白金粒径	2	nm

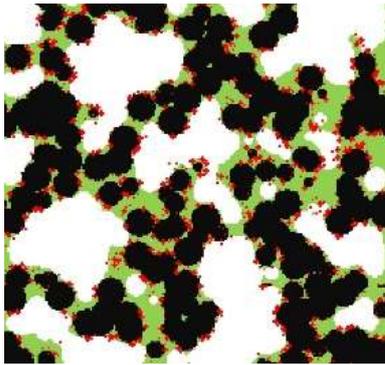


Fig. 1 Cross section of the calculation system. Black, red, and green area shows carbon black, Pt particle, and ionomer thin film respectively

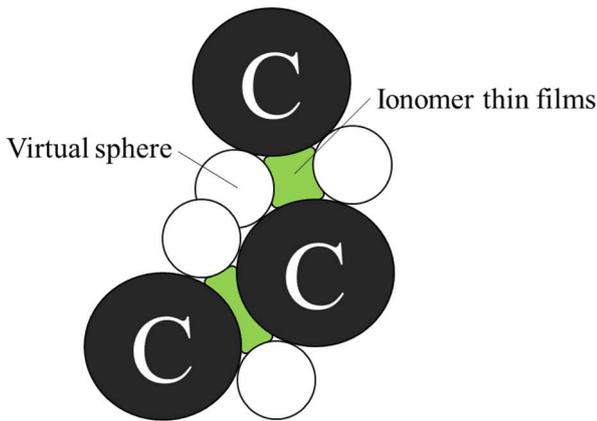


Fig. 2 Schematic of ionomer coating model. This model considering the meniscus curve and the minimum thickness of ionomer thin films.

2. 2 輸送・反応計算

触媒層内における物質輸送と化学反応を取り扱うために、作製した触媒層 3D モデルを 1 辺 20nm のブロックに分け、ブロック内の空隙率、細孔系、屈曲度といったメソスケールの構造因子を計算した。これらを用い、各反応種における有効拡散係数を導出し、隣接ブロック間で輸送計算を行った⁶⁾。酸素、水蒸気の拡散は Fick の法則、プロトンおよび電子伝導は Ohm の法則に従うとした。本研究では局所有効プロトン伝導度の計算に MD 計算によって求めた膜厚依存性を補正項の形で導入している。

まず、有効プロトン伝導度 $\sigma_{H^+}^{eff}$ は Nafion のプロトン伝導度 σ_{H^+} とアイオノマー体積割合 ε 、屈曲度 τ を用いて以下の式で計算した。

$$\sigma_{H^+}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \sigma_{H^+} \quad [1]$$

σ_{H^+} の計算には Nafion バルク膜の実験値に基づいた Springer の式⁶⁾と、MD 計算から求めた補正項 $\sigma_{H^+}^c$ を用いた。

$$\sigma_{H^+} = \sigma_{H^+}^{Springer} \sigma_{H^+}^c \quad [2]$$

$$\sigma_{H^+}^{Springer} = (0.514\lambda - 0.326) \times \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad [3]$$

$$\sigma_{H^+}^c = \begin{cases} 1.007 + 0.592 \exp(-\exp z + z + 1) & (h > 4.0 \text{ nm}), \\ z = \frac{7-h}{1.575} & \\ 0 & (h < 4.0 \text{ nm}). \end{cases} \quad [4]$$

T は温度、 λ は膜の含水率、 h はアイオノマー薄膜である。Fig. 3 に $\lambda=4$ における補正項を考慮した場合とそうでない場合のプロトン伝導度を示す。

また、化学反応の計算には Butler-Volmer 式を用いて計算し、セル温度 80°C、相対湿度 42% の条件で輸送反応計算を実施した。

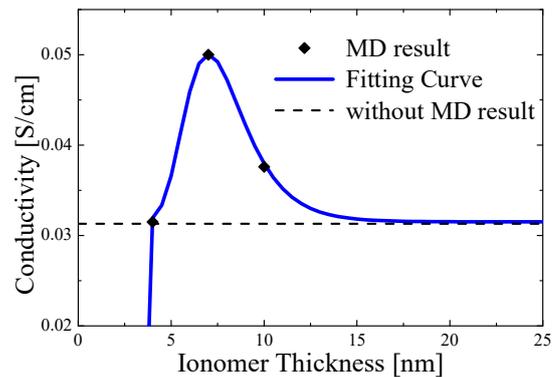


Fig. 3 Comparison between the proton conductivity with and without considering the correction term.

3. 結果と考察

Fig. 4 にアイオノマー薄膜の膜厚分布を示す。膜厚依存性を導入するうえで、モデルにおける膜厚分布を調べることは重要である。Fig. 4 からどの I/C 条件においても数 nm に膜厚分布のピークを持つことがわかる。これは Lopez らの報告とも一致しており、同一曲率半径モデルを用いることでアイオノマー分布の傾向を表現できていることを示している⁴⁾。しかし、アイオノマーの最低膜厚が 4nm 程度であるという報告に対し、本モデルでは 10 ~ 30% のアイオノマー薄膜が 4nm 以下の膜として存在している。アイオノマーモデル作成時に端部をカットすることで、4nm 以下のアイオノマー領域を制限しているが、今後さらに実験値へ膜厚分布を近づける改良が必要であると言える。このとき、Coarse-Grained モデルを用いた MD 計算によるアイオノマーインクの凝集過程に関する研究⁷⁾からの知見を導入し、アイオノマー分布のメカニズムを考慮したモデルを作成することが有効であると考えられる。

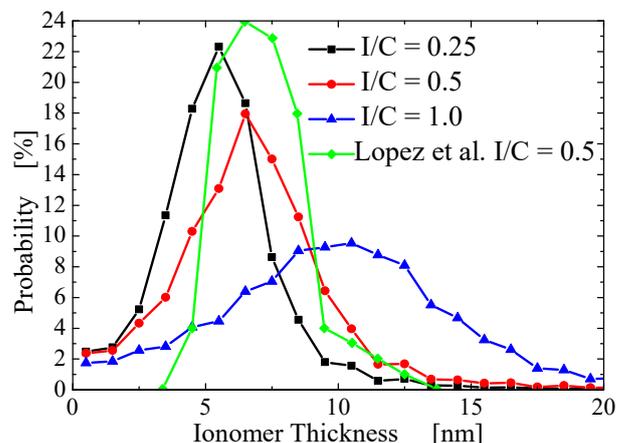


Fig. 4 Ionomer thickness distribution with different I/C.

Fig. 5 に I/C を 0.25, 0.5, 1.0 と変化させたときの I-V 曲線を示す. I/C が高くなることで出力電圧が高くなっていることが確認できる. 一般にはアイオノマー量が増えることで酸素輸送には不利な一方, プロトン輸送に有利な構造が作られることから, 相対湿度 42% の低湿度環境ではプロトン輸送抵抗が支配的となり, I/C を上げることで性能向上が見込まれることを示唆している. また, MD 計算結果を考慮したことで, I/C による出力電圧の変化がより顕著に現れていることがわかる. これはナノスケールの現象を考慮したことで, プロトン輸送抵抗の寄与度が上昇したことを示しており, ナノスケールの構造が触媒層の性能に大きな影響を与える可能性を示唆している.

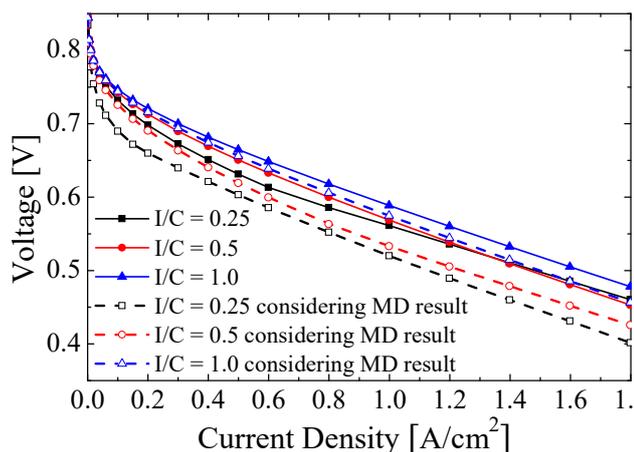


Fig. 5 IV curve with different I/C. Solid lines and dotted lines show the result when considering and without considering the correction term respectively.

4. 結論

本研究では PEFC のカソード側触媒層においてナノスケール構造が触媒層性能に与える影響について解析するため, 3D 触媒層モデルにおける物質輸送・反応計算に MD 計算から求めたアイオノマーの膜厚依存性を導入した. 構築した触媒層モデルのアイオノマー膜厚分布から現モデルを用いても分布傾向を捉えることができるが, より詳細な解析のためには改良が必要であるということまた, 輸送・反応計算からナノスケール現象を考慮することでプロトン輸送抵抗の寄与度が上昇し, ナノスケールの構造が触媒層性能に大きな影響を与える可能性があることがわかった. 今後はアイオノマー分布の改良や, よりプロトン輸送に焦点を当てた解析を実施し, 触媒層内のナノ構造とプロトン輸送の相関を明らかにすることが課題である.

謝辞

本研究の一部は NEDO (独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) および日本学術振興会 (JSPS KAKENHI Grant Number 18H01364) の助成のもと行われました. また本研究の計算には, 東北大学流体科学研究所の次世代融合研究システムを使用しました. 関係各位に厚く謝意を評します.

参考文献

- (1) Inoue, G., Ohnishi, T., So, M., Park, K., Ono, M., and Tsuge, Y., *J. Power Sources*, **439** (2019), 227060.
- (2) Kobayashi, K., Mabuchi, T., Inoue, G., and Tokumasu, T., *ECS Trans.*, **86** (2018), pp. 469-474.
- (3) Ishikawa, H., Sugawara, Y., Inoue, G., and Kawase, M., *J. Power Sources*, **374** (2018), pp. 196-204.

- (4) Lopez-Haro, M., Guétaz, L., Printemps, T., et al., *Nat. Commun.* **5** (2014), 5229.
- (5) Inoue, G., Ishibe, N., Matsukuma, Y., and Minemoto, M., *ECS Trans.*, **50** (2013), pp. 461-468.
- (6) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), pp. 2334-2342.
- (7) Mabuchi, T. and Tokumasu, T., *ECS Trans.*, **80** (2017), pp. 577-581.