

交換容量の異なるイオン交換膜上での水素の電極反応

神谷 信行, 井上 祐一, 元平 直文, 太田 健一郎

横浜国立大学工学部物質工学科

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Hydrogen Reactions at a Pt Microelectrode attached to Polymer Electrolytes of different Equivalent Weight

Nobuyuki KAMIYA, Yuichi INOUE, Naobumi MOTOHIRA and Ken-ichiro OTA

Yokohama National University, Department of Energy and Safety Engineering

79-5 Tokiwadai, hodogaya-ku, yokohama 240-8501

The hydrogen oxidation reaction has been studied between 30 and 70°C by means of a Pt microelectrode attached to polymer electrolytes of different equivalent weight value. Diffusion coefficients and concentration were obtained by the chronoamperometry and the Cottrell equation. The limiting current and the diffusion coefficient increased with increase of the cell temperature. On the other hand, the solubility of hydrogen decreased with increase of temperature. It was found that the diffusion coefficient is one order higher than that of oxygen. No large difference in hydrogen overpotential, hydrogen diffusion and hydrogen dissolution was observed for the membranes of different equivalent weight.

Key words: polymer electrolytes, hydrogen oxidation, equivalent weight, chronoamperometry, diffusion coefficient

1. 緒言

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、高い効率と出力密度が期待され、定置用あるいは可搬用電源として開発が進んでいる。PEFC は作動温度が常温から 80°C 程度と低いため、電極反応はいろいろな影響を受けやすい。たとえば、電極がわずかでも被毒を受けると電池性能は著しく低下する。また、たとえ被毒を受けなくても電極反応が十分に速く進行しないとこの過程が律速になり、システムがうまく機能しなくなる。このように電極触媒は最も重要な要因の一つであるが、電池性能を左右する要因は他にもいくつかある。PEFC の他にない大きな特徴は固体電解質を使っていることである。電解質としての役目は他の燃料電池の場合と同じであるが、固体であることから漏液の心配はないものの、液性の電解質に比べてイオンの移動は遅く、導電性は低い。そのため、膜厚をできるだけ薄くするなどの工夫がな

されているが、薄くすれば反応ガスの拡散が起こったり、強度が低下するなどの問題が起こる。また膜中の水素イオンの移動には水分の移動も伴うので、水分管理は膜そのものの特性以外に考慮しなくてはならない点である。さらに、膜の導電性を左右するものにイオン交換容量がある。単位重量あたりの高分子鎖中に何個のイオン交換基が存在するかを示したものである。この逆数は equivalent weight, EW として表される。

本研究では、PEFC の負極反応である水素酸化反応について、種々の交換容量を有するイオン交換膜と、Pt 微小電極を用いて電気化学測定を行い、様々な角度から比較検討を行った。

2. 実験

作用極には 0.3 mm φ の Pt 線をガラスに封入した電極を用いた。その底面を #400~2000 のエメ

リー紙で研磨し、平滑な Pt 微小円盤電極とした。その電極表面に polymer 溶液を塗布、高温乾燥させることで polymer 被覆電極を作製した。この作用極と対極である Pt メッシュ（作用極に対して十分な面積を有する）とで、電解質膜を挟み込み、先端にひずみゲージ式荷重変換器を備えたマイクロメーターヘッドで、作用極を押し込み一定の荷重を加えることで、電極界面に十分な接触を与え、接触圧力を制御した。参照極としては、Dynamic Hydrogen Electrode (DHE) を作用極側から膜に押しつけて用いた。実験に用いた膜は、Nafion(r)117 (EW = 1100, 膜厚=200 μ m)、Aciplex (r) S-1004 (EW = 950, 100 μ m)、Aciplex(r) S-1104 (EW=1050, 100 μ m) で、各電解質膜は前処理を行ったあと、交換容量 (EW) および含水率を測定し、膜物性を確認した上で実験に用いた[1]。セルは恒温槽内に入れ、設定温度に保ち、熱電対をセル内に挿入することで温度を検出した。実験に用いた装置図を図 1 に示す。

反応ガスは、セル温度+10 $^{\circ}$ Cに設定された水のカラムを通過させることで加湿させ、セル内に 80 ml/min のガス流量で供給した。

測定は、定常分極法を中心に、サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリーの非定常法を併用して行った。なお各種測定前には、界面の清

浄化および電極表面の活性化を図るために、0.07~1.52 V (vs. RHE)の間を 1000 mV/s で掃引を行った。

3. 結果および考察

はじめにイオン交換膜上での酸素、水素の酸化還元挙動を調べた。

図 2 に Aciplex S-1004 上での窒素、酸素および水素雰囲気における CV 図を示す。窒素雰囲気下では水素の吸脱着の形状が少し崩れているが、硫酸溶液中のものと同様である。それに対して水素ガス雰囲気下では 1.2V 以下で水素の酸化反応による電流値の上昇が見られた。窒素雰囲気下の値を差し引いた電流値は電位に関係なく、ほぼ一定で、0.6mA/cm² 程度の限界電流値が現れていることがわかる。一方、酸素還元電流値は 1V 以下で見られ、この場合も酸素還元電流値から窒素の電流値を差し引くと、一定の限界電流値が得られた。

図 3 に Aciplex S-1004 を用いたときの水素酸化のクロノアンペロメトリーを示す。半無限拡散の条件が成立する平面電極を用いたときにはクロノアンペロメトリーによって得られた電流(限界電流 I_d)と時間 t には Cottrell の関係が成り立つが、ここで用いた円盤電極の場合は電極面に垂直な方面からだけ

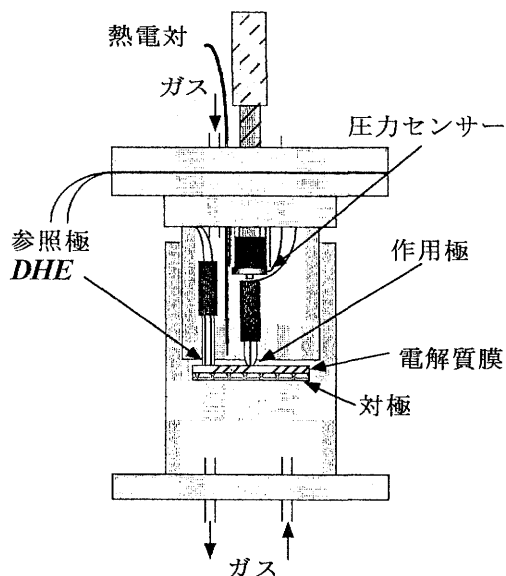


図 1 接触圧力制御型電解セルの構造

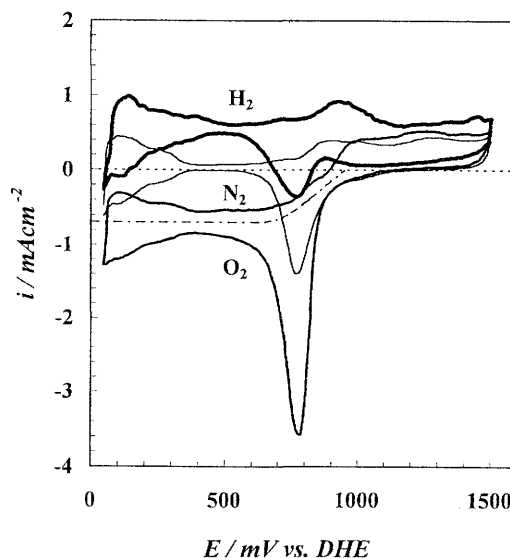


図 2 水素、酸素のサイクリックボルタモトリー、走査速度=0.1 V/s

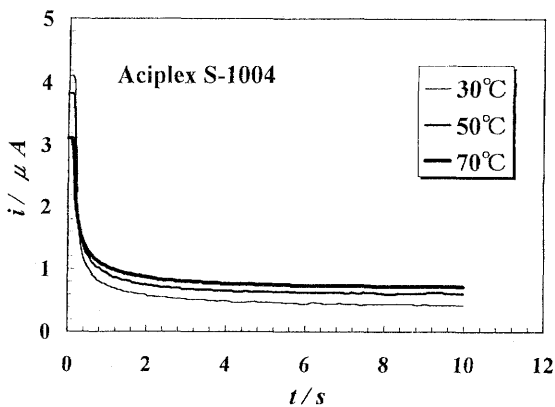


図3 水素のクロノアンペロメトリー

でなく、電極の周囲からも物質の拡散が起こる。したがって、限界電流 I_d は Cottrell 式で表される値よりも大きくなり、近似式として

$$I_d = nF\pi r_d Dc [1 + r_d (Dt)^{-1/2} + 0.2732 \exp \{-0.3911r_d (Dt)^{-1/2}\}] \quad (1)$$

が使われている[2,3]。ここで r_d は円盤電極の半径、 D は拡散係数、 c は溶解度である。

微小円盤電極を用いたときには対数項が小さくなるので3項目が無視でき、

$$I_d = A + Bt^{1/2} \quad (2)$$

で表すことができる。A,B は定数でそれぞれ

$$A = nF\pi r_d Dc \quad (3)$$

$$B = nF\pi^{1/2} r_d D^{1/2} c \quad (4)$$

であり、 I_d と $t^{-1/2}$ のプロットにおける直線の傾きと切片がそれぞれ B,A としてなり、これらから拡散係数 D と溶解度 c が計算される。

図 4, 5 にクロノアンペロメトリーの解析結果から得られた水素の拡散係数 D と溶解度 c を EW の関数として示す。拡散係数は温度の上昇とともに大きくなり、また EW が大きくなるにつれて、小さくなるのがわかった。これに対して水素の溶解

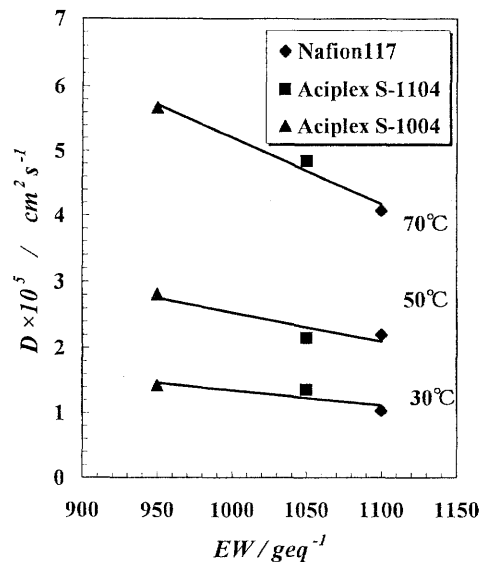


図4 水素の拡散係数のEW依存性

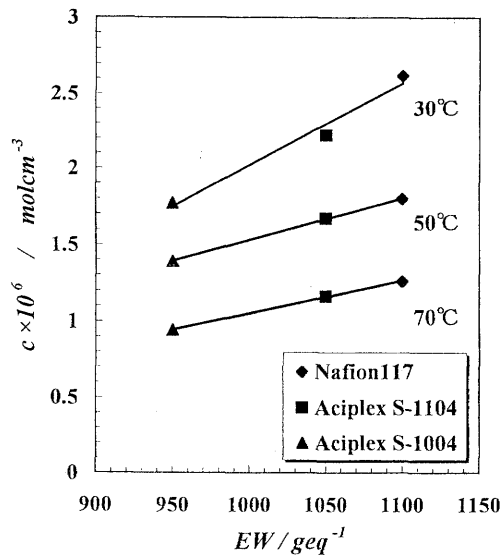


図5 水素の溶解度のEW依存性

表1 水素の拡散係数、溶解度および浸透度と温度、EW の関係

Electrolyte	Aciplex® S-1004			Aciplex® S-1104			Nafion® 117		
	950			1050			1100		
EW/geq ⁻¹									
Temperature °C	Dc × 10 ¹¹	D × 10 ⁵	c × 10 ⁶	Dc × 10 ¹¹	D × 10 ⁵	c × 10 ⁶	Dc × 10 ¹¹	D × 10 ⁵	c × 10 ⁶
30	2.51	1.42	1.77	2.51	1.35	2.22	2.68	1.03	2.62
50	3.91	2.81	1.39	3.60	2.15	1.67	3.96	2.20	1.80
70	5.35	5.67	0.94	5.60	4.84	1.16	5.13	4.07	1.26

$D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$, c / molcm^{-3} , $Dc / \text{mols}^{-1}\text{cm}^{-2}$

表2 種々の膜中における水素の拡散に対する熱化学的なデータ

membranes	EW	ΔH_s° kJ mol ⁻¹	ΔS_s° J Kmol ⁻¹	$\Delta G_{S,25^\circ C}^\circ$ kJ mol ⁻¹
Nafion®117	1100	-15.74	-158.7	31.59
Aciplex®S-1104	1050	-14.06	-154.5	31.99
Aciplex®S-1004	950	-13.53	-154.5	32.53

度は EW の増大とともに大きくなることがわかった。伝導性のもとになるスルホン基が親水性であるのに対して CF₃-CF₂-結合の部分は疎水性であり、EW の増大は疎水性の部分が増えることであり、疎水性の部分親水性の部分よりも水素の溶解性が大きいことを示唆しているものと思われる。

表1にクロノアンペロメトリーの結果から得られた水素の拡散係数および溶解度を示す。各電解質について温度上昇に対する傾向は一致しており、拡散係数は増大するが、溶解度は減少する。このことから、溶解熱が負であるものと推定している。浸透度 De については、温度上昇とともに増加した。交換容量の違いについては、低温域で値の多少のばらつきがみられるが、あまり大きな違いは見られなかった。したがって、交換容量による水素の拡散性・溶解性への影響は小さいと考えられる。さらにこの結果についてアレニウスプロットを行い、溶解のギブスエネルギーを算出したところ表2のようになり、交換容量の違いによる大きな変化はみられなかった。

また、いままでに酸素について報告されている値

と比較する[4,5]と、水素の方が拡散係数は一桁ほど値が大きく、溶解度に関しては反対に一桁ほど小さくなっている。さらに、浸透度に関しては大きな値を示し、水素の方が電解質膜に対して、高い浸透性を示すことが分かった。

つぎに Nafion(r)、Aciplex(r) を用いたときの 30°Cにおける水素酸化の定常分極曲線を図6に示す。これより低電流密度域での過電圧は、Aciplex(r) S-1104、Nafion(r)117、Aciplex(r) S-1004の順に、大きくなっていることが分かる。この差は温度を上昇させに従って小さくなった。このようなことから、EW の大きいものほど過電圧が小さくなるということが考えられるが、これについては更なる検討が必要であろう。

また、温度の上昇に伴い、限界電流の増大が見られた。これは、クロノアンペロメトリーの *i-t* データや拡散係数が増大していることとも一致した結果である。

4. 結論

Pt/高分子膜界面における水素酸化反応特性を、温度、イオン交換容量の関数として観察した。水素酸化反応は、電解質膜の交換容量の違いにはあまり影響することなく、ほぼ一定の反応挙動が得られることが分かった。電解質中の水素の拡散係数は EW の増加とともに減少し、逆に溶解度は大きくなった。また、温度の上昇に伴い、拡散係数は増加、溶解度は減少傾向にあり、これまでに報告されている酸素の結果と定性的に一致している。

また、過電圧に関しては、交換容量の高い膜を用いた方が低くなるという傾向が観察されたが、これについては更なる研究・検討が必要である。

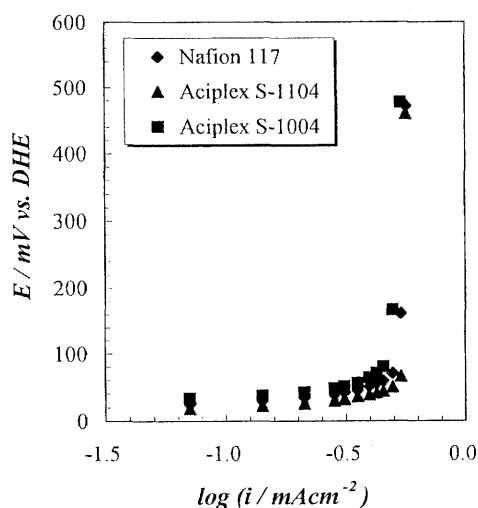


図6 水素酸化の定常分極曲線

5. 謝 辞

本研究を行うに当たり、試料の御提供と御助言を賜りました旭化成工業(株)基礎研究所の脇添雅信, 村田博両氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) A. V. Anantaraman and C. L. Gardner, *J. Electroanal. Chem.*, 414, 115-120 (1996).
- 2) 山田明文, *電気化学*, 61, 1068-1072 (1993).
- 3) 池田温子, *電気化学*, 60, 693-697 (1992).
- 4) A. Parthasarathy, S. Srinivasan and A. John Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2530-2537, (1992).
- 5) Felix N. Buchi, M. Wakizoe and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 927-932 (1996).