アルカリ型酸素-水素燃料電池の LaNi_5 水素極の多孔性膜特性

金 木 則 明・原 弘
島 田 浩 次・城 本 義 光

室蘭工業大学 化学工学科*

アノード電極は LaNi_5 をテフロン分散液でコーティングした薄膜を電解液側に、テフロンと活性炭の薄膜をガス側に圧着配置した多孔性二重構造になっている。電極特性は作製工程のホットプレス温度、ホットプレス圧力、テフロン割合によって大きく影響された。電極特性の検討はガス側膜を水素の透過、液側膜を水の浸透実験によって行った。水素透過実験から透過係数と電流密度の間には相関関係は得られなかったが、浸透実験からは液浸透速度と電流密度の間に相関関係があることを示した。また、液浸透速度は電極内細孔径と接触角で表されることを示した。

緒 言

低温型の酸素-水素燃料電池に関する研究は古くから行われている。従来触媒には白金、パラジウムなどの貴金属やラネーニッケルがほとんどであり、上記の触媒は性能の点では非常に優れているが、経済性や製造工程が複雑であるという点で問題があり、それに代わる安価で高性能な触媒を見いだす研究がさかんに行われている^{1,2)}。

一方、電極構造に関する研究は電極細孔の大きさ、水素反応によって生じた水の処理方法、細孔内の反応物質の挙動などの触媒機能を十分に発揮させるために必要な問題を対象としているが、電極細孔内での現象が複雑なために触媒の研究に比べてあまり顧みられていないのが現状である。

本研究では比較的安価で製造工程が簡単な LaNi_5 を水素極の触媒に選択し、電極特性に及ぼす電極膜について検討を加えた。水素極は LaNi_5 をテフロンでコーティングした薄膜を液側に、テフロンと活性炭の薄膜をガス側に配置した二重構造になっている。電極特性は電極膜の作製条件によって大きく影響されるので、ガス側の膜を水素ガスの透過、液側の膜を水の浸透測定によって電極膜特性を評価した。膜特性の評価から得られた結果について報告する。

1. 実 験

1・1 電極作製法

電極は液側とガス側の膜からなる二重層構造電極であり Fig. 1 に示した方法で作製した。液側の膜はアルゴン雰囲気中でアーク溶融して作った LaNi_5 を 325 メッシュに微粉砕したものに市販のテフロンディスパージョ

ン (ダイキン D-1) を重量比 0.067~0.33 の割合でペースト状に混合し、60 メッシュの銅網に塗布して作製した。一方ガス側の膜はテフロンパウダー (ダイキン M-31) と活性炭を重量比 0.33~2.67 の割合でロール混合、粉碎し、50 Kg/cm² のプレス圧で成形した。さらに、これら両側の電極を 50~500 Kg/cm² の圧力、200~350°C の温度でホットプレスし、1枚の電極に圧着成形した。ホットプレスの方法は予熱を2分間かけて所定の温度にし、所要の圧力を3分間かけて成形した。また上記方法で作った電極を水素気流中 200°C 約5時間熱処理した。この処理を活性化処理と称する。作製した電極の直径は5cm、厚さ2mmの円板形である。

1・2 電極電位の測定

水素極の電位は60°C、6N-KOH溶液中で自作のAg酸素極を対極として塩橋を介しAg-AgCl 照合電極に対して通常の定電流法で測定した。その測定装置を Fig. 2 に示した。水素および酸素ガスは1気圧、40 ml/min で両極の電池セルのガス室にそれぞれ流し実験を行った。用いた電極の有効反応面積は7cm² である。電極の分極特性に及ぼす液側、ガス側膜の影響を検討するために本実験のすべての電極性能は限界電流に近い過電圧 $\eta = 0.25\text{V}$ の時の電流密度で評価した。なお代表的な分極特性を Fig. 3 に示したが、図より限界電流近傍までは過電圧と電流密度は比例関係にあった。

1・3 水素ガス透過率の測定

ガス側の膜の水素透過の測定は Fig. 4(a) に示す装置で行った。測定はセルにガス側の膜だけをセットした後、水素ガスを 0.1~8.0 cm³/sec の流量、20~300 mmHg/cm² の圧力でセルに流し、圧力損失を測定し、Darcy の透過係数からガス側電極膜を評価した。なお、透過係数の測定に用いた膜は所定の温度圧力で成形したガス側膜を用いている。またガス側膜の分極特性に及ぼす影響を

* 〒050 室蘭市水元町 27-1

Fig. 1 Process diagram of electrode

Fig. 2 Experimental apparatus

検討するために用いた電極は、ガス側膜に LaNi_5 に対するテフロンディスパージョンの重量比 0.1 の液側膜を所定の実験条件で圧着成形して作った。

1・4 水浸透速度の測定

液側の膜の水の浸透測定装置は Fig. 4(b) に示す装置で行った。図より、セルにセットされた電極の上面は水と接し、下面は大気開放されている。セルおよび毛細管を満水にし、約 3 時間で膜は十分湿潤に達する。湿潤後コックを閉じて毛細管中の水の減少速度を測定する。この減少速度を水の浸透速度とした。なお測定温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ であり、実験は恒温恒湿中で行った。なお浸透速度の測定条件を設定するためにセルと毛細管を満水にしてから、直ちに測定を開始し 50 時間まで測定したが得られた浸透速度は一定であった。実験は恒温恒湿中で行う必要があるためセルと毛細管を満水にしてから約 3

Fig. 3 Relation between over voltage and current density

(a) H₂ permeability measurement apparatus

(b) Water penetration measurement apparatus
Fig. 4 Experiment apparatus

時間静置させて浸透速度を測定し、3 時間観測した。

2. 実験結果と考察

2・1 ガス側膜と水素ガス透過について

電極反応は液側の多孔性膜内で行われているが、反応は液膜と電解液の近傍で行われるのが好ましいので液側膜はできるだけ薄くする必要があり、本実験では約 0.4 mm 位の厚さになっている。そのため膜に大きな細孔や亀裂がある場合膜を通して電解液がガス室にたまり反応帯へのガス供給を著しく阻害する。この液流出を防止するために液側膜にさらに液防止のガス側膜を圧着させた。したがって、ガス側膜は液流出防止と共に液側膜にガスを十分供給できなければならない。そこで、ガス側膜の水素ガス透過性について膜の作製条件であるホットプレス温度 T 、ホットプレス圧 P および活性炭に対するテフロン重量比 F に対して検討を加えた。その結果を Fig. 5 に示した。縦軸は Darcy の透過係数

Fig. 5 Relation between H_2 permeability and producing condition

Fig. 6 Relation between H_2 permeability and current density

$k = \mu l u / \Delta P g_c$ から求めている。図より、多少のバラツキはあるが透過係数 k と作製条件との間には次の相関が認められた。

$$k \propto T^{-2.7} P^{-1} F^{-1.0} \quad (1)$$

式から、ガス側膜の透過係数 k は作製条件のホットプレス温度 T に最も影響されることを示している。

Fig. 6 は水素ガス透過係数 k と過電圧 0.25 V 時の電流密度の関係を示している。図より、電流密度はガス透過係数 k が 10^{-12} cm^2 以上では電流密度はほぼ一定になっていて、ガス透過係数にほとんど影響されていない。したがって、 k が 10^{-12} cm^2 以上の作製条件では水素ガスがガス側膜を透過して十分に反応帯に供給されるものと考えられる。なお、ホットプレス温度が 573°K, 623°K の電極でガス透過係数 k が 10^{-12} cm^2 以上でも電流密度が低下しているのは 2・2 の 1) で後述するがテフロン軟化による液側膜の細孔のつぶれによってことがポロシメータによって観測された。Fig. 7 には液側電極膜の添加テフロン量とホットプレス温度の差による細孔径の変化を示す。図より、同じ電極膜作製条件（プレス温度 523°K, プレス圧 100 Kg/cm²）でもテフロン添加量が多くなると 0.1 ~ 1 μm 程度の細孔がつぶれて小さな細孔に変化したことを示している。また、プレス温度 623°K

Fig. 7 Relation between pore volume and pore radius

Fig. 8 Relation between water penetration velocity and producing condition

では 0.1 μ 以下と 0.5 μ 以上の細孔がつぶれ、細孔容積の減少がみられる。

2・2 液側膜と水の浸透速度について

1) 実験結果 Fig. 8 は液側膜の水の浸透速度と膜作製条件の関係を示している。図より、浸透速度と膜作製条件の間には次の相関関係

$$\left. \begin{aligned} \dot{V} &\propto T^{-3} P^{-0.18} F^{-1} (T=473 \sim 523^\circ\text{K}) \\ \dot{V} &\propto T^{-3} P^{-0.5} F^{-1} (T=573 \sim 623^\circ\text{K}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

で整理される。Eq. (2) より、ホットプレス温度が高い範囲で圧力の影響は多少大きくなり液側膜もガス側膜同様温度の影響が大きいことを示している。ここでホットプレスの温度範囲の違いによる相関関係の違いは電極の結着剤として用いたテフロンの融点が 635°K 付近にあるため、融点付近で膜をプレスした場合、膜内の細孔に影響を及ぼしたものと思われる。

2) 考察 多孔性電極膜を透過する液は細孔内で内圧と平衡し湿潤状態になる。細孔内の含浸液は電極内に存在する種々の大きさの細孔内の毛細管圧の差によって移動する。すなわち、本実験では電極細孔内の微細な毛細管内のポテンシャルの差によって生ずる液の細孔から細孔への移動速度を電極細孔内への液浸透速度とみなしている。一方燃料電池のアノード電極細孔内反応面では、水素原子と水酸基イオンは平衡状態にある。反応の進行とともに細孔内の反応面近傍の水酸基イオンは消費

される。反応によって生成した水は反応熱によって一部は反応面から水素ガス側に蒸発するが残りの部分は細孔内の電解液を希釈する。そのため細孔内電極反応面近傍では、水酸基イオンの濃度分布を生ずる。

水酸基イオンの反応面への供給は、反応面近傍に生じている濃度勾配層から反応面までの水酸基イオンの移動と、沖合から濃度勾配層までの液の移動に基づいている。反応速度が大きくなるにつれ、すなわち、反応面での水酸基イオンの消費が大きくなるにつれ、水酸基イオンの消費に液の移動による濃度勾配層への水酸基イオンの供給が追従できなくなれば、反応面近傍に生じている濃度勾配層は大きくなる。したがって、反応面への水酸基イオンの拡散抵抗も大きくなっていく。

電極細孔内を移動する液の速度は電極内に存在する細孔の大きさ、形、材質によって大きく影響される。そこで本実験では液の移動速度に影響を及ぼすと考えられる移動抵抗を液浸透速度の実験を介して検討を試みた。本実験ではこの移動抵抗を均一な微細円管群の膜と実際に作製された膜の細孔の大きさや形によって生ずる液浸透速度の比較によって求めた。ここで、均一な微細円管群の膜の浸透速度は実際には求められないので、以下に示す簡単な仮定に基づいて求めている。均一な微細円管のモデルを Fig. 9 に示した。半径 R 、長さ L の円管中を z 方向に水が v_z の速度で移動する場合の運動方程式は

$$-\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right\} + \rho g = 0 \quad (3)$$

である。ここで、膜の厚みは実際には非常に薄いので、円管内軸方向の圧力分布を単純に

$$P(z) = - \left(\frac{P_0 - P_L}{R} \right) z \quad (4)$$

で表した。ここで、円管入口近傍 $z=0$ で $P=P_L$ 、円管出口 $z=L$ で $P=P_0$ とした。さらに本実験で用いた膜の構成材を考慮して均一な微細テフロン壁の円管内に含浸している液移動の駆動力を

$$P_0 - P_L = \frac{2\sigma \cos \theta}{L} \quad (5)$$

とすれば、液は Eq. (5) の毛細管圧の差によって微細な円管内を移動すると仮定する。

境界条件を

$$\left. \begin{array}{ll} \text{B.C.I} & r=0 \quad \tau_{rz}=0 \\ \text{B.C.II} & r=R \quad v_z=0 \end{array} \right\}$$

とし、Eq. (3) を解けば

$$v_z = \left(\frac{P_0 - P_L}{LR} + \rho g \right) \frac{R^2}{4\mu} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (6)$$

となり、平均移動速度 $\bar{v}_z$ は

$$\bar{v}_z = \frac{1}{8\mu L} (2\sigma \cos \theta \cdot R + \rho g LR^2) \quad (7)$$

Fig. 9 Diagram of micro-cylinder

である。ここで、 V_0 を電極体積、 V_1 を電極の細孔容積、 ϵ を電極の空孔率とし、簡単にするために細孔径分布を無視して電極の細孔が n 個の均一な微細円管で成り立っているとした場合、細孔容積 V_1 は

$$V_1 = n\pi R^2 L = \epsilon V_0 \quad (8)$$

になる。円筒管の任意の点での微小長さ dx に対する均一な微小円管の体積 dV_1 の比は

$$\frac{n\pi R^2 L}{n\pi R^2 dx} = \frac{V_1}{dV_1} \quad (9)$$

となり、その時間微分は

$$\frac{dV_1}{dt} = \frac{V_1}{L} \frac{dx}{dt} = \frac{\epsilon V_0}{L} \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

の関係で表される。ここで、Eq. (10) の均一微細円管群から構成される膜の液移動量 dV_1/dt を実際の電極膜内の移動量 dV_1'/dt とすれば、均一な円管内を移動する速度 dx/dt も実際の膜内を移動する場合の速度に補正する必要がある。そこで Eq. (10) の dx/dt を補正係数 γ で補正すれば、Eq. (10) は

$$\frac{dV_1'}{dt} = \frac{\epsilon V_0}{L} \frac{d(\gamma x)}{dt} = \frac{\epsilon \gamma V_0}{L} \frac{dx}{dt} \quad (11)$$

となる。ここで $dx/dt \equiv \bar{v}_z$ 、 $K \equiv \epsilon \gamma$ 、 $dV_1'/dt \equiv \dot{V}_0$ とすれば

$$K = \frac{L \dot{V}_0}{V_0 \bar{v}_z} = \frac{L \dot{V}_0}{A L \bar{v}_z} = \frac{\dot{V}}{\bar{v}_z}, \quad \dot{V} \equiv \frac{\dot{V}_0}{A} \quad (12)$$

と書き換えることができる。 K は実際の電極内を移動する浸透速度と均一な微細円管を移動する速度の比で表され、液移動抵抗の指標とみなされる。Eq. (12) はまた Eq. (7) より

$$K = \frac{\dot{V}}{\bar{v}_z} = \frac{8\mu L \dot{V}}{2\sigma \cos \theta \cdot R + \rho g LR^2} \quad (13)$$

となり、 K はぬれ角および細孔径 R で評価できる。

均一な微細円管群から構成されている電極膜の浸透速度は、細孔半径 $R = 4 \times 10^{-6}$ cm、 $\cos \theta = 0.001$ として Eq. (7) より計算し、 2.7×10^{-5} cm/sec の値を得た。一方、本実験の浸透速度の実測値は $3 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ cm/sec の範囲にあった。この作製条件では Eq. (13) の K の値はほぼ 0.01~0.08 の範囲の値になる。したがってこのような作製条件で作られた電極膜内の移動速度は仮定

計算値のほぼ $1/100 \sim 1/10$ であった. Fig. 8 の右側の縦軸に K の値を示した.

Fig. 10 は水の浸透速度 $\dot{V}$ と過電圧 0.25 V の電流密度の関係を示している。図より、多少のバラツキはあるが電流密度と水の浸透速度の間に相関関係が得られた。そこで、浸透速度と電流密度の関係を次のように考察した。溶液中のイオンの移動に対し、オームの法則が成立するとすれば、過電圧 η と電流密度 I は

$$\frac{\eta}{I} = S\delta \quad (14)$$

で表される。ここで、水酸基イオンの濃度差によって生じた過電圧 η と反応界面近傍の濃度勾配の厚さ δ を表しており、 S はイオンの比抵抗である。イオンの比抵抗と物質移動係数 k' の間には

$$S = \frac{K'}{k'} \quad (15)$$

の関係がある。反応律速が水酸基イオンの細孔内反応面への拡散であれば、物質移動係数 k' が前述した浸透速

度と対応しているとした場合に Eq. (15) はまた

$$\frac{\eta}{I} = \frac{K''}{\dot{V}} \quad (16)$$

Eq. (16) によって表される。したがって、Eq. (16) において η を小さくし、 I を大きくするためには物質移動係数 k' に対応している浸透速度 $\dot{V}$ を大きくする必要がある。浸透速度を大きくすることは Eq. (13) で示した移動抵抗の指標である K と均一円管移動速度 $\bar{v}_s$ を大きくすることに対応している。そこで、均一な微細円管の速度に及ぼす円管径 R と接触角 $\cos \theta$ の影響を検討するために、Eq. (7) の関係から求めた結果を Fig. 11 に示した。図より、均一な円管を移動する速度 $\bar{v}_s$ は R と $\cos \theta$ の増大と共に増大している。したがって R と $\cos \theta$ を大きくさえすれば円管移動速度 $\bar{v}_s$ は増大するが実際にはぬれによる触媒の劣化や触媒有効面積などを考慮しなければならないので、 R と $\cos \theta$ の値には最適を示す制限値が存在するものと思われる。本実験での電極の平均細孔径 R はポロシメータの測定より約 $400\text{\AA}$ 位であった。また、ぬれ角 θ もほぼ 90° に近い値を得た。

結 語

アノード電極はLaNi₅をテフロン分散液でコーティングした薄膜を電解液側に、テフロンと活性炭の薄膜をガス側に圧着配置した多孔性二重構造になっている。電極特性は作製工程のホットプレス温度、ホットプレス圧力、テフロンの割合によって大きく影響された。電極特性の検討はガス側膜を水素の透過、液側膜を水の浸透実験によって行った。水素透過実験から透過係数と電流密度の間には相関関係は得られなかったが、浸透実験からは液浸透速度と電流密度の間に相関関係があることが示された。過電圧を小さくして電流密度を大きくすることは液浸透速度の大きい電極を作製することであり、そのためには液浸透速度を大きくする因子である電極膜内の細孔径と接触角を検討する必要があることを示した。

Nomenclature

A	= area of electrode	[cm ²]
F	= ratio of teflon and metal or active carbon	[—]
I	= current density	[A/cm ²]
K	= ratio of $\dot{V}/\bar{v}$	[—]
K', K''	= constant	[Ω-cm ³ /sec]
k	= Darcy's permeability coefficient	[cm ²]
k'	= mass transfer coefficient	[cm/sec]
L	= length of micro-cylinder	[cm]
l	= thickness of electrode	[cm]
n	= number of pore	[—]
P	= hot pressure	[Kg/cm ²]
P_0	= atmosphere pressure	[dyne/cm ²]
P_r	= capillary pressure of pore	[dyne/cm ²]

R	= radius of micro-cylinder	[cm]	θ	= contact angle	[deg]
S	= resistivity	[Ω -cm]	μ	= viscosity of hydrogen	[g/cm $\cdot$ sec]
T	= hot press temperature	[$^{\circ}$ K]	ρ	= density of liquid	[g/cm 3]
u	= hydrogen permeation velocity	[cm/sec]	σ	= surface tension	[dyne/cm]
V_1	= volume of pore	[cm 3]	δ	= thickness of concentration boundary layer	[cm]
V_0	= volume of electrode	[cm 3]	τ	= shear stress	[dyne/cm 2]
$\dot{V}$	= penetration velocity	[cm/sec]			
$\dot{V}_0$	= penetration volume velocity	[cm 3 /sec]			
v	= liquid penetration velocity	[cm/sec]			
$\bar{v}$	= mean penetration velocity	[cm/sec]			
γ	= correction factor	[—]			
η	= overvoltage	[v]			
ε	= porosity of electrode	[—]			

Literature cited

- 1) E. W. Justi and A. W. Winsel: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1073 (1961)
 - 2) F. T. Bacon: *Electrochimica Acta*, **14**, 569 (1969)
- (1979 年 8 月 1 日受理; 化学工学協会第 44 年会 (東京, 1979 年 4 月) にて発表)

Film Characteristics of Anode for Porous Electrode of LaNi $_5$ Catalyst in Alkaline Hydrogen-Oxygen Fuel Cell

Noriaki Kaneki, Hiroshi Hara, Koji Shimada
and Yoshimitsu Jōmoto

Dept. of Chem. Eng., Muroran Inst. of Tech., Muroran 050

The anode consists of a porous double-layer structure which is hot-pressed together with electrolyte-side film made of a mixture of LaNi $_5$ catalyst and Teflon suspension and gas-side film made of a mixture of Teflon and active carbon.

The electrode characteristics are influenced by hot-press temperature, hot-pressure, and ratio of Teflon to carbon, which are the operating conditions of the production process. The hydrogen permeability through the gas-side film and the liquid penetration velocity through the electrolyte-side film in their effect on electrode polarization are examined quantitatively.

No influence of hydrogen permeability on current density can be seen, but a relation between liquid penetration velocity and current density can be found.

An equation is proposed for estimation of diffusion resistance of electrolyte flow through pores of electrolyte-side film by introducing pore radius of an electrode and contact angle between the pore wall and the electrolyte.