T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	自動車用固体高分子形燃料電池の白金使量低減に向けたカソード内の酸素輸送抵抗に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	小野義隆
Author(English)	Yoshitaka Ono
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9287号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伏信 一慶,齊藤 卓志,津島 将司,西方 篤,松本 英俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9287号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

東京工業大学　平成 25 年度　学位論文

自動車用固体高分子形燃料電池の白金使用量低減に向けたカソード内の酸素輸送抵抗に関する研究

(A Study on Oxygen Transport Resistance in Cathode
for the Reduction in Platinum Amount of Automotive Polymer Electrolyte Fuel Cells)

指導教員　　伏信　一慶　准教授

理工学研究科　　機械制御システム専攻

10D51223　　小野　義隆

目次

第1章　緒論 4
1.1　研究の背景 4
1.1.1　クリーンエネルギーへの期待と燃料電池 4
1.1.2　燃料電池の動作原理 7
1.1.3　固体高分子形燃料電池(PEFC)の特徴 10
1.1.4　燃料電池自動車(FCV)の普及に向けた主要課題 14
1.2　本研究の目的 15
参考文献 16
第2章　カソードの白金担持量の低減による i-V 性能低下要因の解析 17
2.1.　カソード白金担持量の異なる MEA を用いた実験解析 17
2.1.1.　緒言 17
2.1.2.　実験方法 18
2.1.3.　実験結果および考察 23
2.1.4.　結論 30
参考文献 31
2.2.　白金担持量を低減した際のセル電圧低下に関する簡易モデル解析 32
2.2.1.　緒言 32
2.2.2.　モデル概要 33
2.2.3.　検討結果及び考察 37
2.2.4.　結論 49
参考文献 50
第 3 章　アイオノマが触媒層内の酸素輸送に与える影響に関する実験解析 51
3.1　EW 値の異なるアイオノマを用いたカソード触媒層内の酸素輸送抵抗の実験解析 51
3.1.1　緒言 51
3.1.2　実験方法 52
3.1.3　マクロ均一モデルによる触媒層内の酸素輸送抵抗の解析手法 57
3.1.4　実験結果及び考察 59
3.1.5　結論 72
参考文献 72
3.2　EW 値の異なるアイオノマを用いたカソード触媒層内の酸素輸送抵抗に関するモデル解析 74
3.2.1　緒言 74
3.2.2　触媒層構造，物性に関する Ex-situ 分析 75
3.2.3　酸素輸送抵抗モデルの概要 75

3.2.4　検討結果及び考察 80
3.2.5　結論 86
参考文献 87
第 4 章　白金ディスク電極上のアイオノマが酸素輸送抵抗に与える影響に関する実験解析 ... 88
4.1　回転ディスク電極(RDE)測定 88
4.1.1　緒論 88
4.1.2　回転ディスク電極(RDE)を用いた測定手法 89
参考文献 92
4.2　アイオノマを被覆した白金ディスク電極を用いた酸素輸送抵抗実験解析 94
4.2.1　緒論 94
4.2.2　実験方法 95
4.2.3　アイオノマ薄膜内の酸素輸送抵抗モデル 99
4.2.4　実験解析結果及び考察 101
4.2.5　結論 114
参考文献 115
第5章　結論 116
5.1　研究のまとめ 116
5.2　今後の展望 118

第1章　緒論

1.1 研究の背景

1.1.1　クリーンエネルギーへの期待と燃料電池

2011 年 3 月 11 日，北陸から関東までの太平洋沿岸の多数の地域において多大なる被害をもたらした東日本大震災は，地震そのものの被害だけでなく，福島県に位置する東京電力福島第一原子力発電所の事故による被害が大きな問題となっている．津波の被害により原子炉や使用済み燃料の冷却水循環ポンプの電源を失ったことで反応を制御することが困難となり，結果的に外部に放射性物質を放出する事態となった．様々な不運が重なった結果とはいえ，想定外の事態が起こった際の危機管理能力の重要性だけでなく，今後の日本だけでなく，世界での原子力エネルギー政策を再考させる重要な起点となっている．

いうまでもなく上記震災以前からも，環境問題，埋蔵量や政治不安によるエネルギー資源問題を背景とした議論が盛んになされてきた．特に二酸化炭素(CO_2)などの温室効果ガス(GHG, Greenhouse Gas)による地球温暖化問題は世界中への影響が懸念されている．しかしながら，17 世紀から 18 世紀にかけての産業革命以降の世界的な経済発展により，GHG の排出は増加の一途をたどっている．図 1.1.1 に過去 2000 年間における大気中の長寿命温室効果ガスの濃度変化を示す．例えば CO_2 は，無色無臭，不燃性で，化学的には不活性な気体であるが，波長 15 μm の赤外域に強い吸収帯があるため強い温室効果を持つ．本調査結果は，この数百年の間に大気中の CO_2 濃度が産業革命以前の約 1.4 倍に増加したことを示している．図 1.1.2 に燃料別にみた世界の二酸化炭素排出量の推移を示す．上述の CO_2 濃度上昇と化石燃料の消費による CO_2 排出量の増大はほぼ同期しており，GHG の排出を抑制するには化石燃料の消費を抑制することが不可欠であることが分かる．

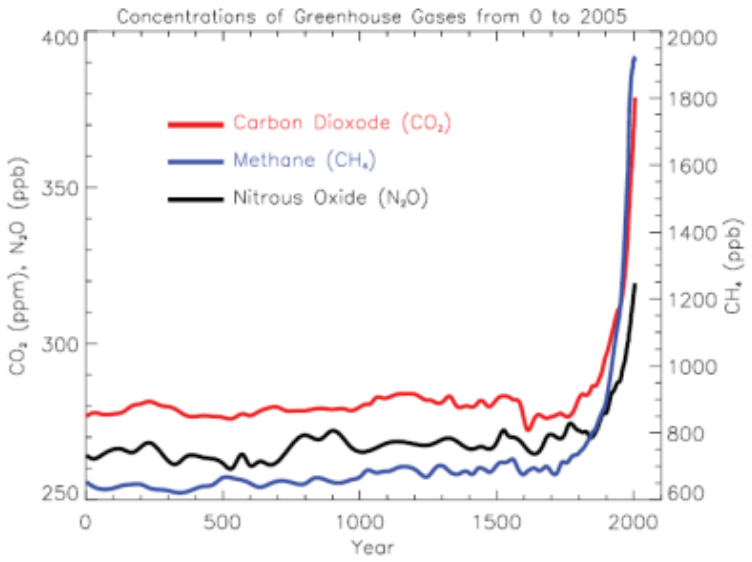


図 1.1.1 大気中の長寿命温室効果ガス濃度の推移 [1]

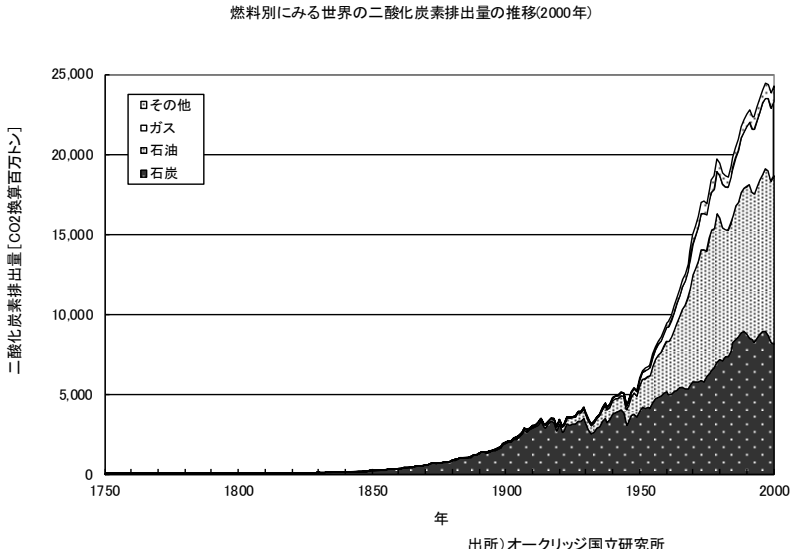


図 1.1.2 燃料別にみる世界の二酸化炭素排出量の推移 [2]

しかしながら日本を例に挙げると，図 1.1.3 に示すように，一次エネルギー(自然界に存在するままの形で利用されるエネルギー)消費に占める化石燃料の割合は 88%程度(2011 年)と，エネルギー源のほとんどを化石燃料に強く依存しているのが現状である．更に，米国においてシェールガスと呼ばれる頁岩(けつがん)層(シェール層)に含まれる天然ガスを採掘する技術が近年実用化を迎えようとしている．化石燃料資源の新たな発見は，燃料相場における価格の下落を引き起こし，更なる大量消費に拍車がかかる可能性がある．従って，世界的に温室効果ガスの排出抑制が困難になり，化石燃料に依存しない再生可能エネルギーを利用する社会への移行を妨げる要因の一つとなり得る．

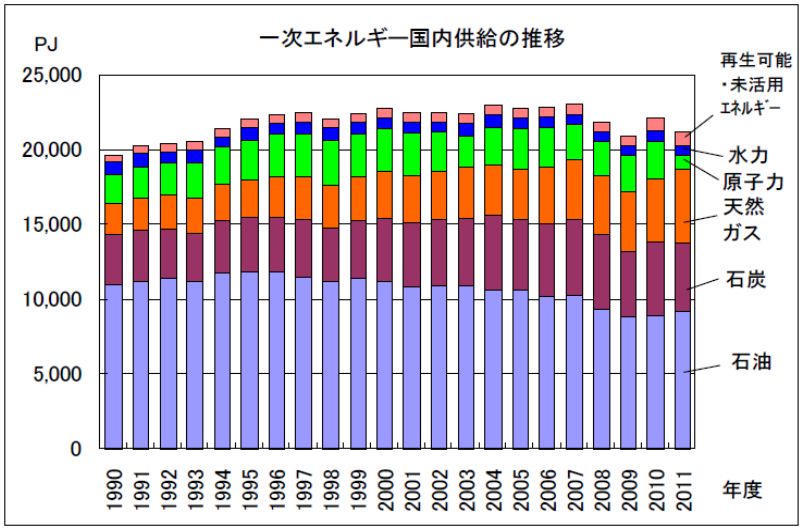


図 1.1.3 一次エネルギー国内供給の推移 [3]

図 1.1.4 に日本における部門別の CO_2 排出量の推移を示す．従来から産業部門に次いで旅客や貨物により構成される運輸部門の排出量が問題視されてきた．最近では第 3 次産業による消費から構成される業務他部門による排出量と同等になっているものの，依然として高い排出量を有することが分かる．また，日本においては，いわゆるリーマンショック等による経済の停滞，原油価格の高騰や国民の意識により自動車の普及台数は停滞しているが，世界的にみると自動車の保有台数は急激に増加し，今や全世界の四輪車の保有台数は，2011 年に 10 億 7,108 万台[4]に達したと報告されている．これに対して，法規制や自動車メーカー各社の努力により内燃機関の燃費が改善し，一台当たりの CO_2 排出量は確実に低下してきているものの，今後の発展途上国の経済成長によっては，より根本的な解決策を施す必要がある．

図 1.1.5 に自動車用動力源別の Well to Wheel CO_2 排出量の試算結果を示す．ガソリンエンジン車の CO_2 排出量を 1 とすると，ディーゼルエンジンは，軽油精製時のエネルギー消費量の低さと，主に高圧縮比に起因する熱効率の高さからガソリンエンジンよりも高い総合効率が得られ，結果的に 20%程度 CO_2 排出量を低減できるといわれている．更に，二次電池とのハイブリッド化により高効率運転を実施することで，CO_2 排出量はガソリンエンジンに対して半分程度にまで低減が可能であるとしている．一方で，電気自動車や水素燃料電池車は，走行中に CO_2 を排出しないことから，次世代自動車用動力源として注目されている．しかしながら，エネルギーとなる電気や水素は二次エネルギーであり，それらを作る過程で排出される CO_2 を無視することができない点が課題である．例えば図 1.1.5 では水素燃料電池車の燃料となる水素に関して，原料や製造方法により Well to Tank CO_2 排出量が大きく異なることが指摘されている．そのため，走行中に CO_2 を排出しないものの，車両やシステムとしての効率を考慮する必要がある．

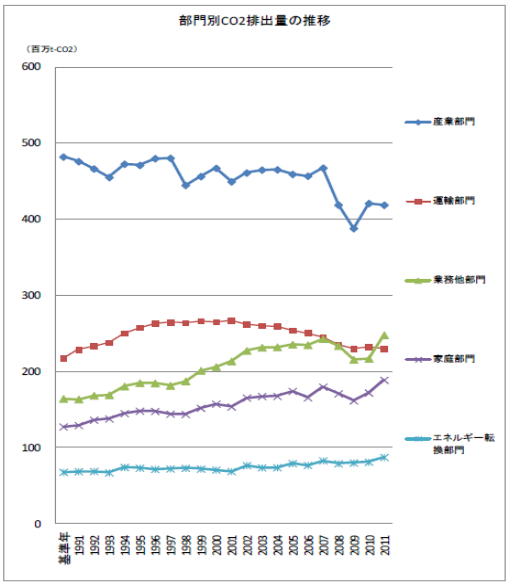


図 1.1.4 部門別 CO_2 排出量の推移[3]

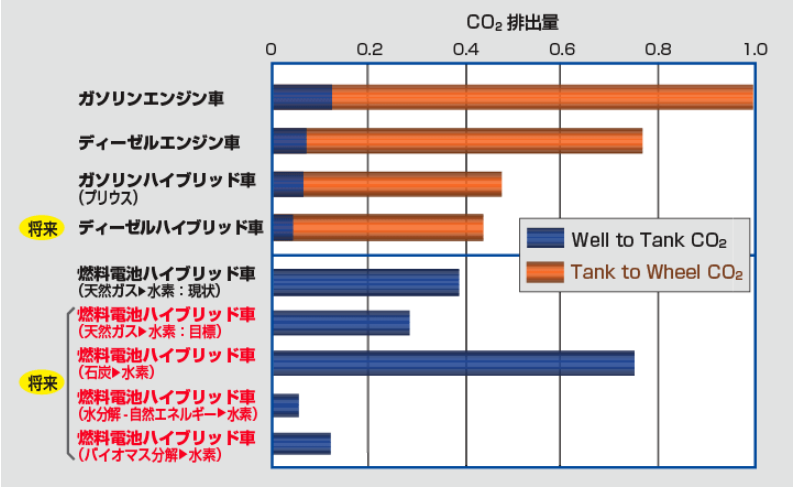


図 1.1.5 Well to Wheel CO_2 排出量 [5]
ガソリンエンジン車を 1 とする
数値はトヨタ自動車試算(10-15 モード)

水素はガソリンや軽油に比べて，製造方法の選択肢が豊富であることが一つの利点である．CO_2 は発生するものの，天然ガス等の化石燃料を改質することで得ることができるし，原子力，太陽光，風力，水力や地熱等による電気エネルギーを利用して得ることもできる．ここで重要なのは，現状の技術では電気エネルギーは貯蔵しておくことが困難であるのに対して，水素は貯蔵が比較的容易であることである．また，エネルギー政策の観点からも，製造方法の選択肢が豊富であることは，日本のように原油の輸入先の約 85%を中東に依存している国にとって水素が期待されている要因である．

1.1.2　燃料電池の動作原理

電池には様々な種類があり，一次電池，二次電池，燃料電池に大別される．一次電池と二次電池は，反応物質や生成物が電池内に存在し続けるのに対し，燃料電池は，外部から燃料や酸化剤を供給し，生成物を外部に排出するのが特徴である．燃料電池は，燃料の持つ化学エネルギーを電気化学反応により直接電気エネルギーに変換するエネルギー変換器である．大きく分けると，酸化反応と還元反応を担う一対の電極(アノード，カソード)と，これらの電極間のイオン電導を担う電解質，そして反応に伴う電子移動を担う電子伝導体から構成される．

燃料電池は使用する電解質によって，アルカリ形燃料電池(AFC: Alkaline Fuel Cell)，溶融炭酸塩形燃料電池(MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell)，固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)，リン酸形燃料電池(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)そして固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)に分類される．Table 1.1 に各種

燃料電池の比較[6]を示す.

AFC は作動温度が低く，エネルギー変換効率が高い．しかし，アルカリ水溶液が CO_2 を吸収して炭酸イオンが発生し，発電性能が低下するといった問題がある．そのため，CO_2 を含む化石燃料計の改質ガスをそのまま用いることができず，現在では酸化剤に純酸素が使用される宇宙船や潜水艦以外の用途は見当たらない．しかし，電極触媒に白金よりも安価な鉄やニッケルなどの金属を使用することができることから，燃料電池システムのコスト低減に向けて今後注目される可能性がある．

MCFC は火力発電に代わる高効率発電に期待されており，MW 級が試験中である．高温で作動するため電極反応が円滑に進み，白金のような高価な触媒が不要であり高温の排ガスを有効に利用できるので，総合エネルギー効率が高く，炭化水素燃料や CO など多様な燃料を用いることもできるといった特徴がある．一方で，高温で融解している炭酸溶融塩は腐食性が強く，これと接触している電極材料の劣化など信頼性向上への課題も多い．

SOFC も MCFC と同様に高温で作動するため高価な触媒を必要とせず，最も高い総合エネルギー効率が期待できる．そのため，当初は数百 MW から GW 級の火力代替発電に適用することが考えられていた．しかし，高温作動であるため材料に要求される特性は厳しく，膨大な点数の品質管理，起動時間の長さ，建設コストの高さなどから，数百 kW から数 MW 級の分散電源で廃熱を有効利用しながら総合エネルギー効率 70-80%を狙う考え方に変わってきた．近年では，家庭用コジェネレーションシステムとして，1kW 級の SOFC システムの開発も行われている．

PAFC は AFC に次いで登場した燃料電池であり，種々の燃料電池の中で研究開発が最も進み，発電性能や耐久性は実用化段階に到達している．これまでに，ビルやマンションなどのコジェネレーションシステムとして 200kW 級や，高効率の分散型電源として 11MW 級の PAFC システムが市場導入されてきた. AFC と異なり電解質である濃リン酸は CO_2 との反応が起こらず，空気を直接利用できる．しかし，リン酸による腐食があるために安価な金属を構成材料として用いることができない．また，触媒にも高価な白金や白金合金を使用しており，コスト低減が課題である．

PEFC はプロトン伝導性の高い高分子膜(プロトン交換膜，PEM: Proton Exchange Membrane)を電解質に用い，常温から 100℃付近で作動するため起動時間が短い，また，電解質の飛散がなく，薄膜化も可能であり，触媒，電解質，空孔からなる電極触媒層を形成して触媒表面積を大きくすることもできるため，高い出力密度が得られ，小型軽量化が可能である．固体材料で構成されるため，振動に強く，組み立てが容易という特徴もある．このようなことから，PEFC は自動車用動力源として最適であり，現在，日本，北米，欧州を中心に自動車用 PEFC および PEFC を搭載した FCV の実用化に向けた研究開発が活発に進められており，前述のように，すでに一部の自動車メーカーがリースによる少量市場投入を行っている．しかし，本格普及に向けては水素供給ステーションの整備などのインフラ面での課題と，PEFC 本体およびその周辺機器にも，性能・耐久性・コストに関する課題が多い．

Table 1.1 Various fuel cells

	アルカリ形 (AFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)	リン酸形 (PAFC)	固体高分子形 (PEFC)
電解質	KOH 溶液	Li_2CO_3, K_2CO_3	ZrO_2 (Y_2O_3)	H_3PO_4	高分子膜
燃料	H_2	H_2, CO	H_2, CO	H_2	H_2
酸化剤	O_2	O_2	Air	O_2, Air	O_2, Air
運転温度	室温-240℃	600-700℃	700-1000℃	160-220℃	室温-100℃
電極触媒	Pt,Ag,Ni	不要	不要	Pt	Pt
イオン電導種	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+	H^+
発電効率	50-60%	45-60%	50-65%	35-50%	35-50%

燃料電池の動作原理の例として，水素/酸素形の PEFC の動作原理を図 1.1.6 に示す．電流を取り出すと，燃料としてアノード側に供給された水素が，式(1.1.1)のように触媒表面上でプロトンと電子に解離する．

$$\mathrm{H_2} \rightarrow 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \tag{1.1.1}$$

プロトンは電解質中を移動し，カソード側へ移動する．電子は電子伝導体を移動し，外部回路で仕事をした後，カソード側へ移動する．酸化剤として供給された酸素は，カソード触媒表面上でプロトンと電子と反応し式(1.1.2)のように水を生成する．

$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2O} \tag{1.1.2}$$

反応全体としては式(1.1.3)で表される．

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} \tag{1.1.3}$$

式(1.1.3)の反応の標準生成エンタルピーは$\Delta H^o = -285.8$ kJ mol^{-1}(HHV)であり，エントロピー変化は$\Delta S^o = -163.3$ J mol^{-1} K^{-1} である．従って，可逆的に外部に取り出すことが可能な Gibbs の自由エネルギーΔG^oは，

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -237.2 \ \ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ (HHV)} \tag{1.1.4}$$

となる(25℃において)．よって，このときの理論発電効率ε_Eは，

$$\varepsilon_E = \frac{\Delta G^o}{\Delta H^o} = 83\% \ \ \mathrm{(HHV)} \tag{1.1.5}$$

と算出され，熱機関におけるカルノー効率よりも高いことがわかる．このような高い理論発電効率が，燃料電池の実用化に期待が寄せられる一つの要因である．

燃料電池の理論起電力は式(1.1.6)で表される．

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \tag{1.1.6}$$

ここで，n は移動電子数，F はファラデー定数(96485 C mol^{-1})であり，式(1.1.1)および式(1.1.2)のように $n=2$ とすると，PEFC の標準起電力 E° は 1.229V である．

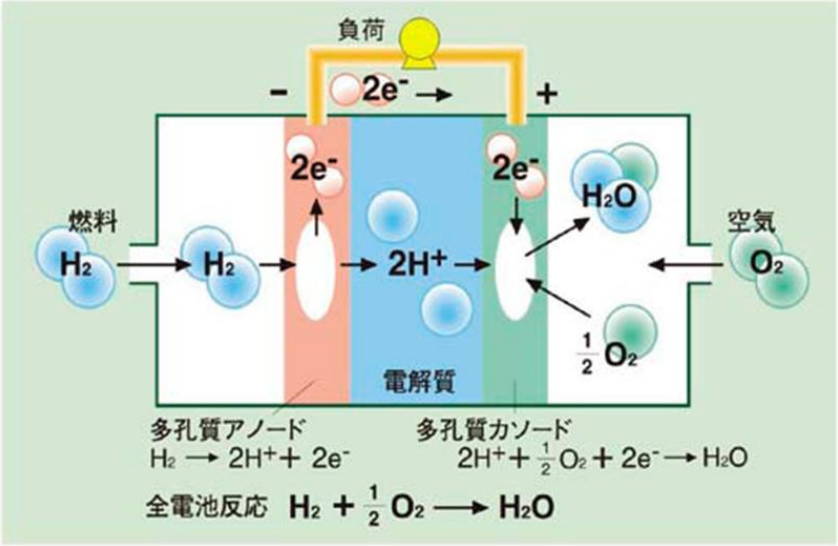


図 1.1.6 PEFC の動作原理 [7]

1.1.3　固体高分子形燃料電池(PEFC)の特徴

1.1.3.1 基本構造

PEFC は高分子電解質膜の両面に電極となる触媒層が塗布された部材(CCM: Catalyst Coated Membrane)が，一対のガス拡散層(GDL: Gas Diffusion Layer)によって挟持された膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)と，電極に反応ガスを供給するための流路を有するセパレータから構成される．これを単セルという．単セルを直列に積層した構造体をスタックという．図 1.1.7 に PEFC スタックの構造を，図 1.1.8 に MEA の断面構造をそれぞれ示す．

電解質膜は，プロトン伝導性や機械的・化学的耐久性，ガスバリア性などの機能が要求される．現状の電解質膜は，加湿されることで高いプロトン伝導性を発揮するものの，システムに加湿器が必要となるため，コストが上がる要因となっている．そのため，生成水程度の低加湿条件においても高いプロトン伝導性を発揮する電解質膜の開発が急務となっている．例えば，膜物性そのものを向上させるだけでなく，厚みを薄くすることが試みられている．これにより生成水の拡散を促進させることや，膜の見かけの抵抗を低下させることができるが，耐久性，信頼性とのバランスが課題である．一方で，両極に供給される反応ガスの透

過(クロスリークまたはクロスオーバー)は，燃料電池の実際の効率を低下させることや，膜内において酸化力の高い過酸化水素を生成し電解質膜を劣化させる要因になることが知られている．そのため，プロトンとは反対に物質輸送性を低下させる要求がある．触媒層においては，アノードで式(1.1.1)の水素酸化反応(HOR: Hydrogen Oxidation Reaction)が，カソードで式(1.1.2)の酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)が進行する．反応電流を大きくするためには，触媒の反応面積を可能な限り大きくし，反応物質が円滑に供給される構造とすることが重要である．そのため，電子伝導性の高いカーボン粒子を触媒担体とし，その表面に触媒粒子を高分散担持した触媒担持カーボンと，プロトン伝導性を確保するための電解質(アイオノマー，ionomer)から構成され，通常反応ガスや生成水の輸送を確保するための多孔質構造を有する．GDL は，触媒層と流路間の電子，反応ガスや生成水のやり取りを円滑にできることが要求される．通常，カーボンファイバーを焼結して作製されるカーボンペーパーを基材とし，カーボン粒子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と混合して基材上に塗布形成される多孔質層(MPL: Micro Porous Layer)とから構成される．液水の排出を促進するために，基材は PTFE で撥水化処理されるのが一般的である．セパレータは，集電機能，反応ガスや冷却水の供給のための流路，それらの分離などの機能が要求される．一般的には，カーボンや金属材料を用いて製造され，MEA と接触し集電を行うリブ部とガス配流機能を有する流路部が設けられている．スタックを構成する上では，電圧損失を最小限とするための高い電子伝導性や，不要な熱を円滑に排出するための高い熱伝導性，MEA の反応面を有効に活用するための反応ガスの均一供給性が求められるが，数百枚のセパレータの部品公差の管理や，荷重が与えられた際の変形等の機械特性の管理も要求される．

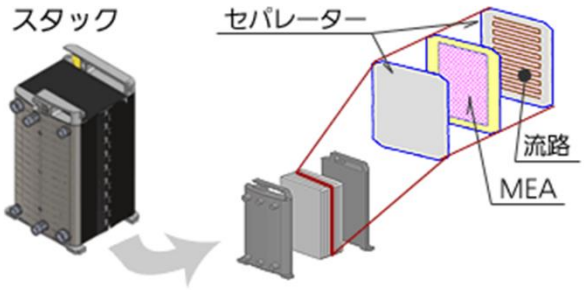


図 1.1.7 PEFC スタックの構造 [8]

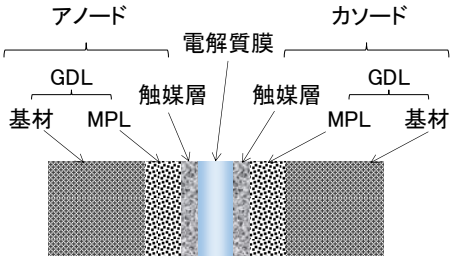


図 1.1.8 膜電極接合体(MEA)の断面構造

1.1.3.2 発電性能

図 1.1.9 に PEFC の典型的な電流(電流密度)-電圧(i-V)特性を示す．取り出す電流を大きくすると，得られる電圧(セル電圧)は開回路電圧から低下する．これは，電流上昇(反応量増大)に伴い, 過電圧と呼ばれる損失やオーム損が増大するためである. 主要な損失としては，アノードにおける HOR やカソードにおける ORR を進行させるための電圧損失(活性化過電圧)，プロトンが電解質中を輸送される際の抵抗による電圧損失や，電子がカーボンなどの触媒担体，GDL やセパレータを輸送される際の抵抗による電圧損失(オーム損)，そして電流が大きくなってくると触媒表面に向かう反応物質の流束が増大し，拡散輸送による反応物質の濃度低下が顕在化することに起因する電圧損失(濃度過電圧)が挙げられる．その他，外的要因として，アノードの燃料中に一酸化炭素(CO)が混入するような場合，CO が触媒表面に吸着し著しく触媒能を低下させ, 通常白金触媒では非常に速い反応である HOR の活性化過電圧を大きくしてしまうことが知られている．また，低電流密度域においては，極間において反応ガスが電解質膜を透過(クロスオーバー，Crossover)することや，電子伝導体が短絡することで見かけの発電電流が増加してしまう(セル電圧が低下する)現象が顕在化することがある．

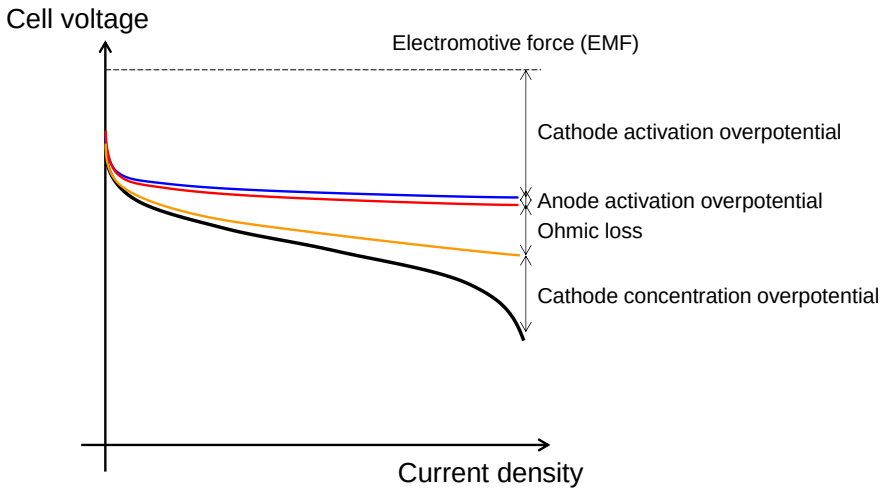


図 1.1.9 PEFC の電流(電流密度)-電圧特性例と電圧損失の内訳の概要

従って，燃料電池の発電性能(i-V 性能)を向上させるためには，上記損失の低減が要求される．ここで，活性化過電圧の大きいカソードに着目すると，ORR の反応電流は一般的に式(1.1.7)にて表すことができる．

$$i = i_0 S \left(\frac{C_{O_2}}{C^*_{O_2}} \right) \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \tag{1.1.7}$$

以下，主要な損失の低減方針を式(1.1.7)に基づいて簡単に述べる．

① ORR 活性化過電圧の低減

ORR 活性化過電圧の低減とは，活性化過電圧ηが小さくても(同じでも)大きな電流が得られるようにするということである．このことは，見かけの触媒の反応速度(触媒活性)の向上に他ならない．その方法としては，交換電流密度i_0を向上させること，触媒反応面積Sを増大させることである．前者は白金合金を初めとする触媒材料による改善が期待される．後者は触媒使用量を増やすことでも達成することができるものの，触媒粒子の粒径やコアシェル構造に代表されるように反応に寄与しない触媒粒子内部の触媒原子を減らすことで実質的に反応表面積を増やす取り組みがなされている．また，被毒物質と呼ばれる触媒表面への反応に関与しない吸着物質を減らすことも，実質的な反応表面積を増大させることにつながる．課題としては，運転による電位サイクルにより白金や第二成分が溶出してしまうこと等により，初期の活性が得られなくなることが挙げられ，大きな問題となっている．

② オーム損の低減

反応電流は，反応を進めるための活性化過電圧ηを大きくする(セル電圧は低下する)ことで指数関数的に上昇する．しかしながらセルのオーム損が大きいと，上記セル電圧低下に加えて電圧損失を生じ，得られる電圧が低下してしまう．電荷の移動によるオーム損の発生要因としては，プロトンと電子の輸送に起因する損失が挙げられる．オーム損は，電流と伝導体の抵抗に比例する．更に伝導体の抵抗は材料自体の抵抗と輸送距離に比例し，伝導体の断面積に反比例する．プロトンは基本的に電解質内を移動し，アノード触媒層内から電解質膜，そしてカソード触媒層内へと移動する．従って，上記各コンポーネントを薄層化することや，触媒層内の電解質の体積分率を増加させること，電解質材料の改良による抵抗低減が有効である．プロトンはスルホン酸基間の伝導経路を輸送されると考えられていることから，電解質材料のスルホン酸基濃度を上昇させることでプロトン伝導度を向上させることができる．一方，アノード触媒にて分離した電子は，カーボンなどの触媒担体，MPL，GDL 基材，セパレータを移動して外部負荷で仕事をし，アノードの逆の経路を通過してカソード触媒に至る．材料を変えることや厚みを縮小することで各々のコンポーネントにおける電子伝導性を向上させることだけでなく，コンポーネント間の接触抵抗を低減することも有効である．これらの課題としては，厚みの縮小と機械強度，熱特性の最適値の両立が挙げられる．

③ 濃度過電圧の低減

主に酸素拡散流束の増大に伴う損失であり，触媒表面の酸素濃度C_{O_2}が低下することで結果的に反応電流が低下する．拡散現象はフィックの法則に従うことから，

反応物質の輸送経路の拡散係数や，反応物資濃度を向上させること，そして輸送距離を短縮することが有効である．その方法としては，GDL の基材や MPL，触媒層内の空孔率の向上や屈曲度の低減，厚みの縮小が挙げられる．カソード供給ガスの加圧により酸素分圧を上昇させることも本過電圧の低減方策の一つである．加湿水や生成水の凝縮による拡散経路の閉塞(フラッディング)に起因する拡散係数の低下を抑制することも有効である．課題としては，オーム損と同様，厚みの縮小は機械強度や熱特性の変化を生むこと，ナノ～マイクロメートルオーダーの空孔制御を迫られることである．

1.1.4　燃料電池自動車(FCV)の普及に向けた主要課題

自動車メーカー各社とも積極的に開発を推進してきており，自動車用燃料電池としての実用化確認のために，限定的な車両台数による試験的運用やリース販売による検証を実施している．図 1.1.10 は近年の国内メーカー各社が公表している燃料電池スタックの出力密度の変化を示しており，耐久性や信頼性等の課題克服は運用期間，台数の制限から十分検証できているか議論は必要であるが，内燃機関と比較可能な発電性能(出力密度)までは到達しつつあることが分かる．しかしながら，燃料電池自動車の本格普及には，上記発電性能は維持，向上させつつ，ビジネスとしての成立性，つまり販売による利益を創出する必要がある．更に，地球環境の改善に貢献するためには，二次電池型電気自動車等の普及と合わせ，従来の内燃機関自動車に置き換わる規模の台数を販売する必要があり，価格競争力が必要となる．そのためには燃料電池システムのコストの低減が必須であり，各社とも最大の目標として開発を行っている．

燃料電池システムのコストを低減するには，燃料電池スタックや周辺機器に用いられる部材コストを低減することや，構造を簡素化し，部品点数を減らす等の工夫が必要となる．様々な方策が考えられるが，例えば，白金触媒，電解質膜や GDL 等の材料使用量を減らすために，燃料電池スタックの出力密度を向上させることや，低加湿もしくは無加湿運転の実現により，供給ガスの加湿装置を縮小するもしくは廃止する等の方策が考えられる．前者に関しては，i-V 性能を向上させることで，ある電流を取り出した際のセルあたりの電圧が高くなり，スタックのセル積層枚数を減らすことが可能となる，もしくは，あるセル電圧における電流密度が高くなるために，セル発電面積を減らすことが可能となるため，高価な材料の使用量を減らすことができる．更に，反応面積当たりの白金触媒の使用量(白金担持量)を減らすことも有効である．特に，カソード触媒層に使われている白金担持量の低減は解決すべき重要な課題の一つである．白金触媒は 2013 年現在¥4,000~¥5,000/g 程度にて取引されており，数十 g 規模にて使用するといわれる燃料電池スタックのコストに与える影響が非常に大きいこと [8-10] がその理由であるが，一方で要求される性能や耐久性を満たすために，カソード触媒層には多量の白金触媒が必要とされてきた．これは，白金担持量を低減した際

の発電性能低下や耐久性低下に対する効果的な解決策が未だ提案されていないことを意味する．従って，自動車用燃料電池スタックの白金使用量低減に向けた課題を特定し，有効な指針を示す必要がある．

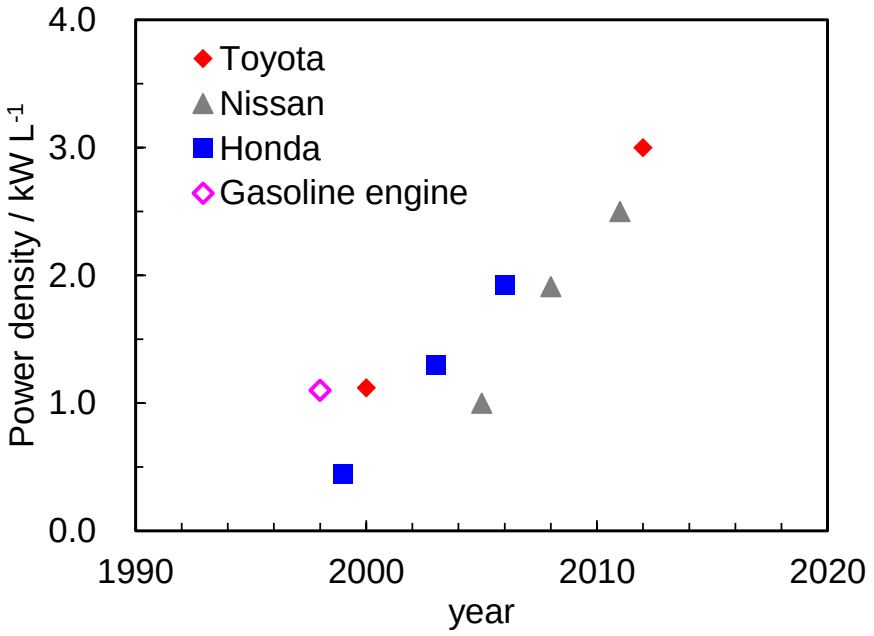


図 1.1.10 国内自動車メーカー公表の燃料電池スタックの出力密度変化 [11,12]

1.2 本研究の目的

本研究においては，自動車用固体高分子形燃料電池の白金使用量低減に向けて，従来白金触媒の低担持化が困難とされてきたカソード(酸素極)に着目した．

まず，MEA を用いてカソードの白金担持量を低減した際のセル電圧低下に関する検討を実施した．通常，白金担持量の低減を目的とした検討としては，白金合金や白金代替触媒を用いた ORR 活性評価が実施されることが多く，それゆえ物質輸送の律速しない条件における評価が主であった．本研究においては従来の白金触媒の担持量そのものを低減し，特に物質輸送の影響が顕在化する高電流密度においてセル電圧が低下する要因について詳細に解析した．

次に，上記電圧低下の鍵となる白金触媒近傍の局所酸素輸送抵抗の発現メカニズムを明らかにするため，触媒層の電解質(アイオノマ)内の酸素輸送抵抗に着目した検討を実施した．触媒層に関しては二次空孔内の酸素輸送に関する報告が多いが，二次空孔内だけでなく局所の酸素輸送抵抗に関する検討を実施し，実験や簡易的なモデルを通してその変化要因を調査した．

更に，モデル電極を用いてアイオノマ内の酸素輸送抵抗の影響を詳細に解析した．アイオ

ノマの厚みをパラメータとすることで，アイオノマの内部輸送と界面輸送の影響を分離した．また可能な限りアイオノマを薄くすることで，より触媒層に近い条件とした．

以上のような検討により，カソードの白金担持量を低減した際に何が起きるのかを示し，その支配因子の特定と，カソード触媒層として必要とされる設計指針を示すことを目的とした．

参考文献

1. IPCC (2007).
2. オークリッジ国立研究所.
3. 資源エネルギー庁「平成 23 年度(2011 年度)エネルギー需給実績(確報)」.
4. 日本自動車工業会(JAMA) HP.
5. 産総研 TODAY vol.6 (2006).
6. 田村英雄監修, 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4, 固体高分子形燃料電池のすべて, エヌ・ティー・エス, (2003).
7. 産学官ジャーナル 特集「水素エネルギーの有効性とその課題」(2009 年 6 月号).
8. B. James, J. Kalinoski, DOE H2 Program Review (2009).
9. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
10. A. Iiyama, "Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost", Technical Conference at FC Expo (2010).
11. 富士通テン技報 40 号 (2002 年 12 月).
12. 国内メーカ公表値(HP 等).

第2章　カソードの白金担持量の低減による i-V 性能低下要因の解析

2.1.　カソード白金担持量の異なる MEA を用いた実験解析

2.1.1.　緒言

自動車用固体高分子形燃料電池システムのコストを低減するには，燃料電池スタックや周辺機器に用いられる部材コストを低減することや，構造を簡素化し，部品点数を減らす等の工夫が必要となる．様々な方策が考えられるが，例えば，白金触媒，電解質膜や GDL 等の材料使用量を減らすために，燃料電池スタックの出力密度を向上させることや，低加湿もしくは無加湿運転の実現により，供給ガスの加湿装置を縮小するもしくは廃止する等の方策が考えられる．前者に関しては，電流-電圧特性，いわゆる i-V 性能を向上させることで，ある電流を取り出した際のセルあたりの電圧が高くなるためにスタックの積層枚数を減らすことが可能となり，もしくは，あるセル電圧における電流密度が高くなるために，セル面積を減らすことが可能となるため，材料使用量を減らすことができる．更に，反応面積当たりの白金触媒の使用量(白金担持量)を減らすことも有効である．特に，カソード触媒層に使われている白金担持量の低減は解決すべき重要な課題の一つであると考えられている．白金触媒が燃料電池スタックのコストに与える影響が非常に大きいこと[1-3]がその理由であるが，一方で要求される性能や耐久性を満たすために，カソード触媒層には多量の白金触媒が必要とされてきた．これは，白金担持量を低減した際の発電性能低下や耐久性低下に対する効果的な解決策が未だ提案されていないことを意味する．そのため，白金担持量を低減したカソード触媒層を用いた際の発電性能低下要因に関する詳細な解析が必要である．しかしながら，これまでカソード触媒層に関する様々な検討が行われてきたものの，ある程度の触媒担持量を確保した際の性能，耐久性に関する検討や，白金合金触媒や白金代替触媒を用いた ORR 活性に関する検討がほとんどであり，担持量を低減した際の i-V 性能変化に関する体系的，本質的な検討が非常に少ないのが実情である．

そこで本章においては，まずカソードにおける白金担持量をパラメータとした MEA 性能の解析を実施した．電気化学診断やインピーダンス測定法を用いて，白金担持量の異なる触媒層のマクロな物性を評価解析した．

2.1.2. 実験方法

2.1.2.1. MEA の作製

本検討において用いた MEA の外観概略を図 2.2.1 に，仕様概要を Table 2.1 に示す．カソードにおける白金担持量の異なる 2 種類の MEA を作製した．触媒インクは Pt/C 触媒(TEC10E50E, 46.1%白金担持濃度, TKK 製)とアイオノマ分散液(D2020, 1000EW, DuPont 製)を I/C(アイオノマ，カーボン重量比)が 0.9，水/アルコール(NPA)が 6/4 の溶媒となるように混合し，十分撹拌した．各極の触媒層は，所定の発電面積のマスクを設置したスクリーンプリンターにより PTFE シート上に形成した．溶媒の水や有機溶媒を十分取り除くために，これらの触媒層塗布シートを熱処理(130℃, 30min.)した．熱処理後の塗布シート重量から塗布前の PTFE シートの重量を差し引くことで触媒層の塗布重量を算出し，インク中の各材料の重量比より白金担持量を見積もった．アノード触媒層に関しては，上記触媒インクを用いて，白金担持量を 0.35mgcm^{-2} としたものとし，両者とも同じ仕様とした．それらの触媒層を 72mm×72mm に切断した電解質膜(Nafion®NR211, DuPont 製)上の両側にホットプレス(150℃, 10min., 0.8MPa)により転写した．発電面積は 10cm^2(50mm×20mm)とした．GDL に関しては，予めカーボンブラックと PTFE から成る MPL(Micro Porous Layer)が塗布された市販 GDL の 24BC(SGL 製)をすべてのアノードに使用した．カソードには MPL のないカーボンペーパー(TGP-H-060, 東レ製)を使用した．この理由としては，MPL の平均空孔径が触媒層と近い[4,5]ことが報告されており，後述する触媒層内の酸素輸送抵抗のみを抽出した解析が困難になるためである．

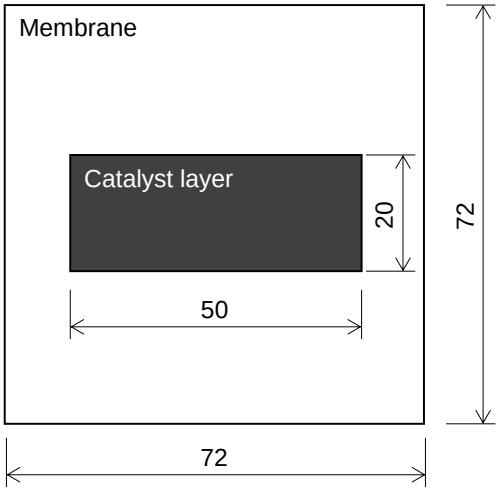


図 2.1.1 MEA 外観概略（寸法は mm）

Table 2.1　MEA Specifications

	Anode	Cathode	
Catalyst	Pt/C (TEC10E50E, TKK)		
Platinum loading / mg-Pt cm^{-2}	0.35	0.12	0.35
Ionomer	Nafion® D2020 (1000EW, DuPont)		
Ionomer carbon weight ratio	0.9		
Active area / cm^2	10		
Membrane	Nafion® NR211 (DuPont)		
GDL	24BC (SGL)	TGP-H-060 (Toray)	

2.1.2.2.　評価セル

本検討に用いた評価セルの概略図を図 2.1.2 に示す．作製した MEA を直線型の流路を設けたカーボンセパレータにて挟持し単セルとした．アノード，カソード共に流路寸法は 1.0×0.6mm(幅×深さ)，1.0mm(リブ部幅)とした．ガスのシールにはシリコンゴム製のガスケットを用いた．面圧は感圧紙(プレスケール，富士フイルム製)を用いて，いずれのセルにおいてもほぼ一定(1MPa)となるように管理した．運転中のセル温度はエンドプレート上に設置したラバーヒータと，セパレータに設けられた熱電対の検出温度により管理した．

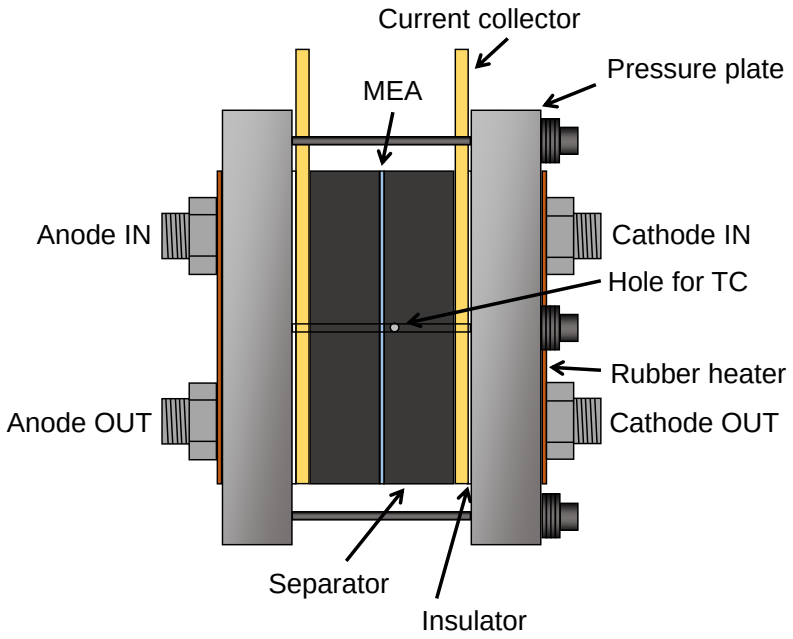


図 2.1.2 評価セル概略図

2.1.2.3. 測定装置及び運転条件

本検討における測定装置の概略を図 2.1.3 に，電気化学特性の測定条件と i-V 測定の測定条件を，それぞれ Table2.2，Table2.3 に示す．供給されるアノードガス(水素)とカソードガス(酸素，空気，窒素希釈酸素)は，マスフローコントローラにより制御した．供給ガスの加湿は，各極ともにバブラ型の加湿器を使用し，セル温度に対してバブラ内の純水温度を管理することで相対湿度を制御した．加湿されたガス中の水分が凝縮しないように，配管にはリボンヒーターを設置し，ガス温度を管理した．セルから取り出す電流は外部負荷装置により制御した．セルの電気化学特性を測定する際には，ポテンシォスタット(HZ-5000，北斗電工製)や周波数特性分析器(Frequency Response Analyzer, FRA5010，エヌエフ回路設計ブロック製)を使用した．i-V 性能を測定する際には低抵抗計(鶴賀製)を用いて，高周波セル抵抗(HFR, 1kHz)も測定した．

緒論において述べたように，本検討においては白金担持量が i-V 性能に与える影響に注目するため，実用的には重要な運転パラメータである SR(Stoichiometric ratio)値を意図的に過剰に(供給ガス流量を過剰に)設定した均一場条件を適用した．これにより発電面内において流路内の条件分布(酸素濃度，相対湿度や凝縮水)が発生する影響を最小化でき，現象の理解を容易にすることが可能となる．また，低加湿条件にて測定を実施すると，発電電流の増加に伴って電解質の含水量が増加し，プロトン輸送抵抗が低下する可能性があり現象が複雑化する懸念がある．同様に，飽和加湿条件においては生成水の凝縮の影響が顕在化することで触媒層内部における現象予測が困難になる可能性がある．これらを受けて，両極への供給ガスの相対湿度を 90%RH に設定して測定を実施した．

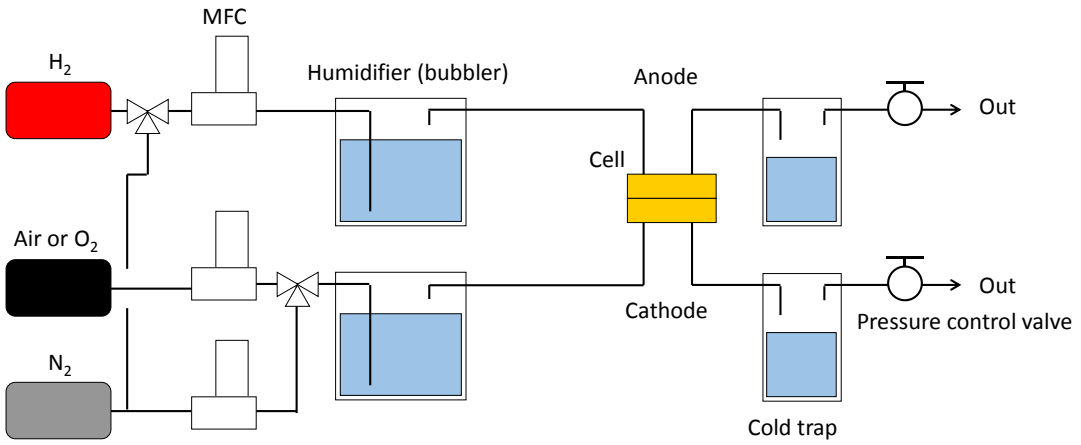


図 2.1.3 測定装置概略

Table 2.2 Operating conditions of CV and EIS measurements

Cell temperature	353 K
Gas	[Anode(Reference)] H_2 / [Cathode(Working)] N_2
Gas flow rate	[Anode(Reference)] 0.5 NL min.$^{-1}$ / [Cathode(Working)] 0.0(CV), 0.5(EIS) NL min.$^{-1}$
Humidity	90 %RH
Back pressure	Ambient

Table 2.3 Operating conditions of i-V measurements

Cell temperature	353 K
Gas	[Anode] H_2 / [Cathode] Air, O_2
Gas flow rate	[Anode] 4.0 NL min.$^{-1}$ / [Cathode] 15.0 NL min.$^{-1}$
Humidity	90 %RH
Back pressure	Ambient
Current direction	Cathodic

白金担持量の異なる触媒層のマクロな物性を調査するために，電気化学的手法を用いた評価を実施した．まず，サイクリックボルタンメトリ(Cyclic voltammetry, CV)を実施し，カソードのサイクリックボルタモグラムを取得した．CV 測定における電位走査の設定条件を Table2.4 に示す．カソーディックスイープ(卑な方向への電位走査)時において，単位面積当たりのプロトン吸着電流から電気二重層の充放電電流と水素生成反応(Hydrogen evolution reaction, HER)電流を差し引いた電流を積分することで，総プロトン吸着電荷量を算出した．次に白金粒子の結晶面毎のプロトン吸着電荷量の平均値 210μCcm^{-2}-Pt で除することで，単位面積当たりの白金表面積(ラフネスファクタ，Roughness factor)を算出した．ここで CV 測定時のセルの平衡電位を下げることで，プロトン吸着電流を分離し易くするため，CV 測定時は作用極へのガス供給を停止した．PEFC においてはアノードから水素が電解質膜を透過するため，この操作によりセル電圧を低下させることができる．なお，本検討においては，同種の触媒インクを用いて白金担持量を制御しているため，白金担持量とラフネスファクタが正比例の関係となっているはずである．従って，CV の測定結果から白金担持量の相対関係を評価することができる．

交流インピーダンス測定(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)の概要を図 2.1.4 に，測定条件を Table2.5 にそれぞれ示す．等価回路を解くことにより，電解質膜等のオーム損と触媒層内のプロトン輸送抵抗(アイオノマ中のプロトン輸送が支配的であると考えられるため，と表記する)が解析的に得られる[6]．更に，等価回路中のキャパシタ(電気

二重層)成分の合計も得ることができる．CV の結果と同様に，白金担持量は触媒層の厚さ，カーボン量に正比例するはずであるから，この結果からも白金担持量の相対関係を評価することができる．

Table 2.4 Operating parameters of CV measurements

Potential sweep rate	50 mV s^{-1}
Start potential	0.5 V vs. RHE
Lower potential	0.04 or 0.02 V vs. RHE
Upper potential	0.9 V vs. RHE
End potential	0.5 V vs. RHE
Cycle number	3

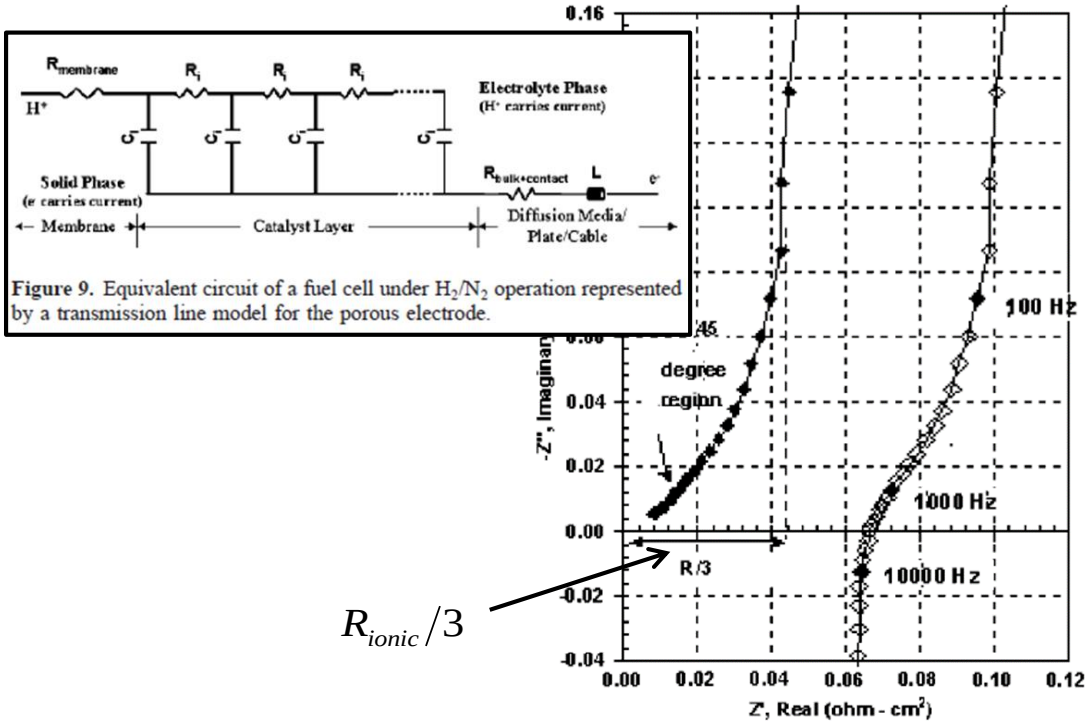


図 2.1.4 EIS 測定における触媒層の想定モデルと解析の概要 [6]

Table 2.5 Operating parameters of EIS measurements

Holding potential	0.5 V
Start frequency	15 kHz
End frequency	0.1 Hz

2.1.3. 実験結果および考察

本検討においては，同仕様の電解質膜を用いていることや，セルの組付け誤差に起因するセル抵抗差等の影響を除外するため，特に記載しない限り電流と高周波セル抵抗(HFR)を用いて補正された(iR free)セル電圧にて議論する．図 2.1.5 にカソードに空気，もしくは純酸素を供給した際の i-V(iR free)測定結果の比較を示す．カソードの白金担持量を低減することでセル電圧が低下することを確認した．図 2.1.6 に各ガス種条件にて，0.35mgcm^{-2} と 0.12mgcm^{-2} の各々のセル電圧差をプロットした結果を示す．両ガス種条件においても，1.0Acm^{-2} 程度までの電流密度域におけるセル電圧差は，電流密度に対してほぼ等間隔となり，それ以上の高電流密度域においては，空気供給の方がセル電圧の差が顕著に広がった．従って白金担持量を低減することで，低電流密度域においては ORR 活性化過電圧が上昇する一方，高電流密度域においては上記 ORR 活性化過電圧に加えて物質輸送に起因する過電圧が上昇し，セル電圧低下の支配要因になり得ることが予想された．以下，本仮説を検証するため，セル電圧変化に関する詳細な解析を実施した結果を示す．

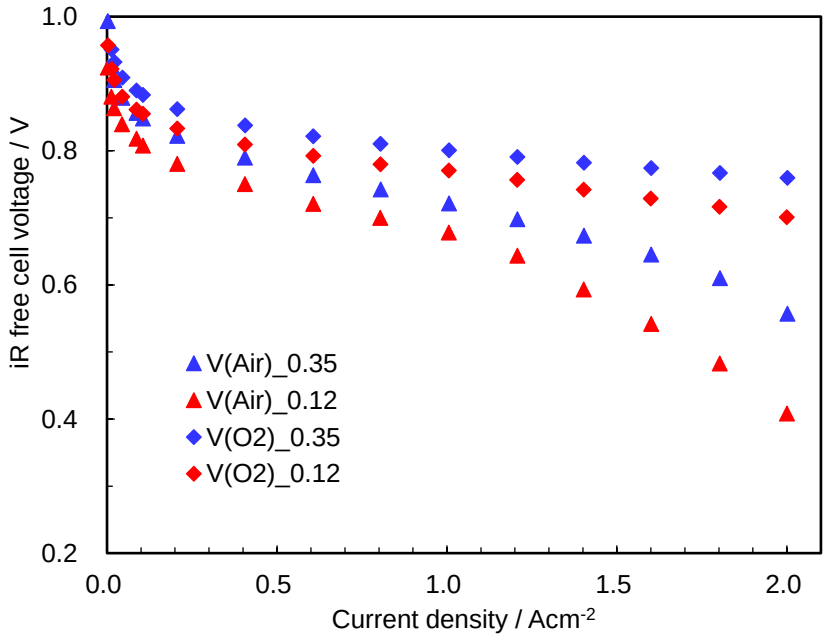


図 2.1.5 i-V(iR free)性能測定結果[H_2/(Air or O_2)]
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

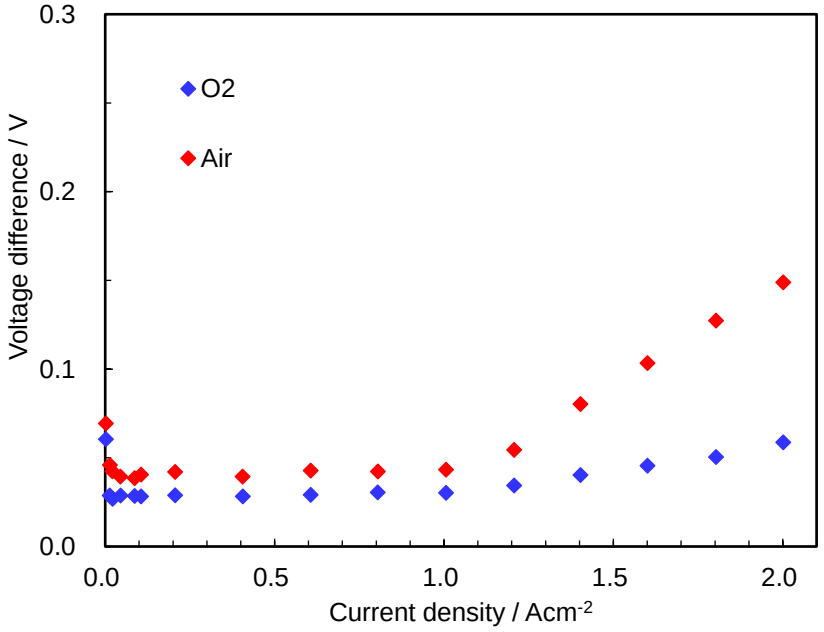


図 2.1.6 白金担持量を低減(0.35→0.12mgcm^{-2})した際のセル電圧差
[H_2/(Air or O_2)] セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

2.1.3.1. ORR 活性化過電圧の影響

図 2.1.7 に横軸が対数にて表記されるターフェルプロットにて比較した結果を示す．0.5Acm^{-2} 程度までの領域においては，何れのガス種条件においてもセル電圧はほぼ直線的な特性を示し，下記ターフェル式(2.1.1)の成立する，物質輸送の影響が少ない活性支配領域であることを示した．

$$\eta = a + b \ln i \tag{2.1.1}$$

ここで，ηは反応の過電圧，aは主に反応活性によって決まるパラメータ，bはターフェル勾配，iは電流密度である．

また，本電流密度領域においては，白金担持量を低下させることでほぼ均等なセル電圧低下傾向を示した．このことは，見かけの ORR 面積活性が低下したことと等価であるが，白金担持量を低減することで発電面積当たりの白金表面積が減少し，ORR 活性化過電圧が上昇したことに起因するセル電圧低下であると考えられる．そこで CV 測定による白金表面積の見積もりを実施した．白金担持量の異なるカソード触媒層のサイクリックボルタモグラムの比較結果を図 2.1.8 に示す．白金担持量の低減により走査時の電流値が減少したことが確認できる．次に，図 2.1.9 のように白金重量当たりの電流に補正した(更に両者が重なるように上下に補正した)サイクリックボルタモグラムを用いて比較すると，形状変化はほとんどなく，触媒の電気化学的な性質には変化が認められないことが確認された．

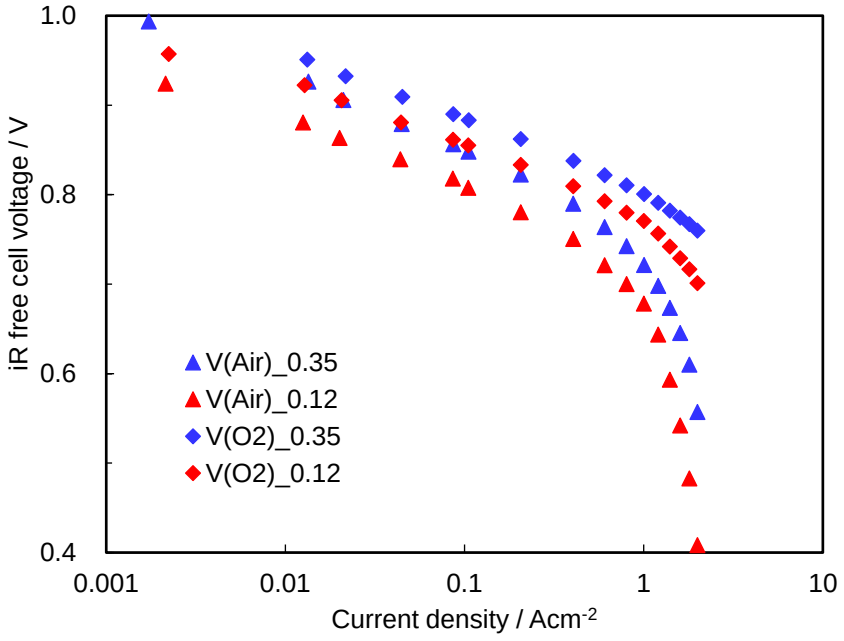


図 2.1.7 ターフェルプロットの比較結果[H_2/(Air or O_2)]
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

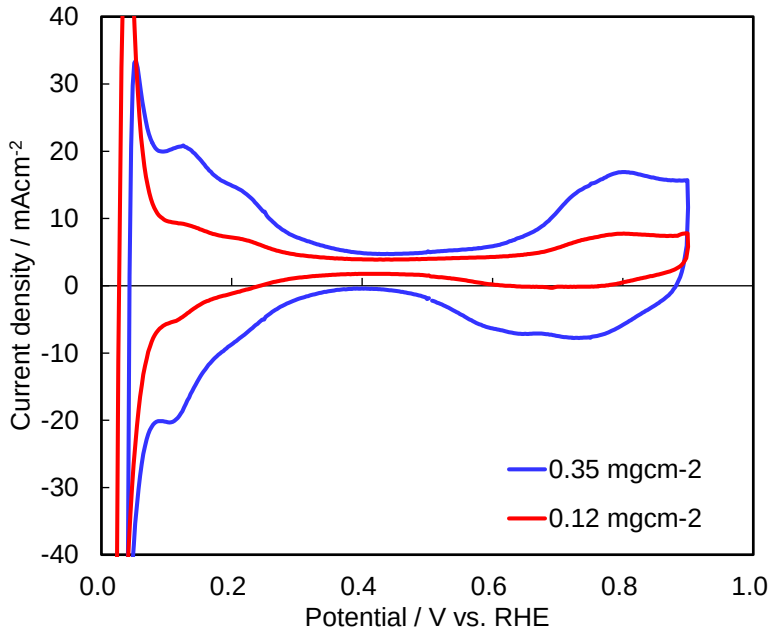


図 2.1.8 サイクリックボルタモグラムの比較結果
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

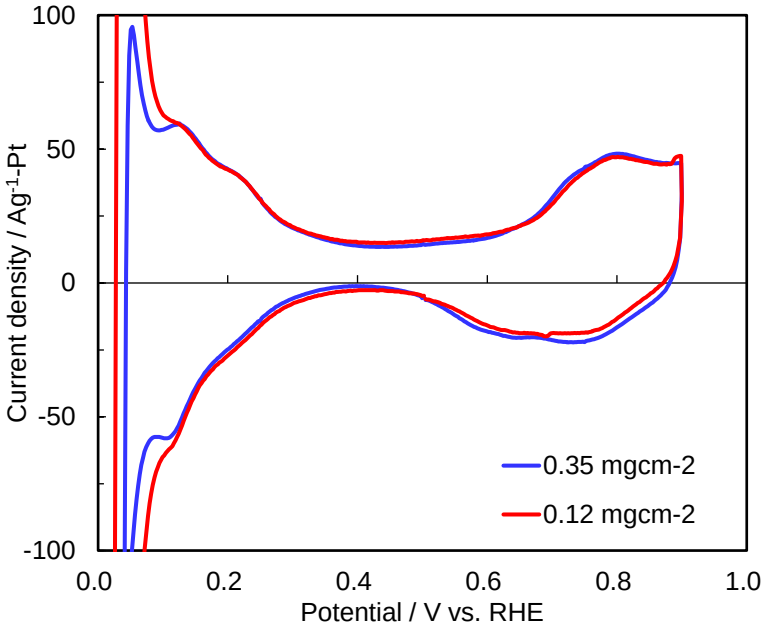


図 2.1.9 白金重量当たりのサイクリックボルタモグラムの比較結果
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

なお，0.1V 以下の領域においてはカソード触媒層内での水素生成反応(HER, Hydrogen Evolution Reaction)に起因する電流が支配的な領域である．本領域における電流が一致しない理由として，カソード触媒層内での HER 電流分布の違いが考えられる．0.12mgcm^{-2} の場合の方が，HER 電流が大きくなるメカニズムとして，白金担持量を低減することで触媒層が薄くなり，物質輸送が有利になったことで触媒の有効性が向上したことに起因すると予想されるが，詳細な検討は物質輸送の項にて実施するため，本項における検討は割愛する．

これらのサイクリックボルタモグラムから算出された白金触媒の電気化学的に活性な表面積(ラフネスファクタ)を白金担持量に対してプロットした結果を図 2.1.10 に示す．白金担持量に対する白金のラフネスファクタは原点を通る正比例の関係にあり，本検討におけるカソード触媒層の作製プロセスが良好であったことが確認できる．

上記白金触媒のラフネスファクタを用いて，図 2.1.7 の電流密度を除することで，白金表面積当たりの電流密度に換算することができる．図 2.1.11 に白金表面積当たりの電流密度に関するターフェルプロットを示す．各ガス条件共に，低電流密度域においては白金担持量に依存せず，ほぼ同等の特性を示した．従って低電流密度域における i-V 性能低下は，白金担持量の低減による見かけの ORR 活性の低下はほとんど変化せず，表面積が単純に減少したことに起因することが確認できた．

なお，物質輸送の影響が大きくなる高電流密度域においては発電面積当たりの電流密度

が異なり，結果として GDL や MPL 内の酸素流束が異なる(触媒層表面の酸素濃度が異なる)ため，上記と同様の比較をすることはできない.

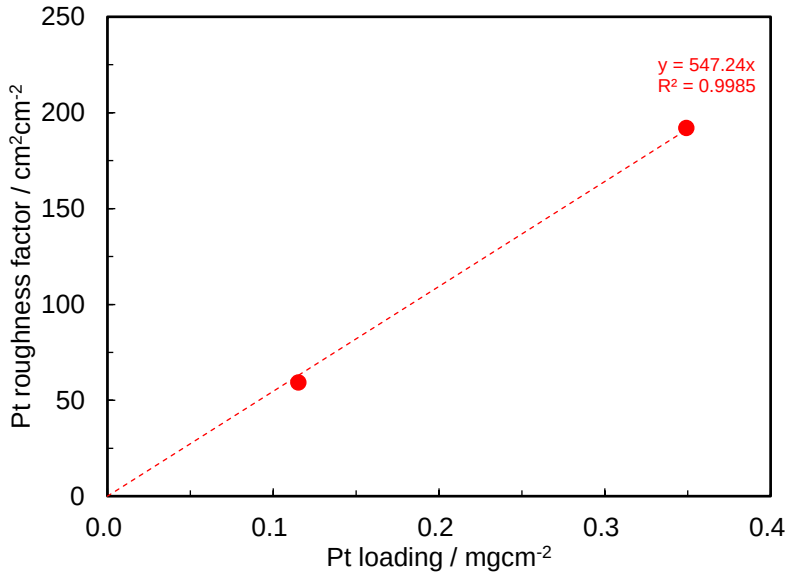


図 2.1.10 白金担持量に対するラフネスファクタの変化
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

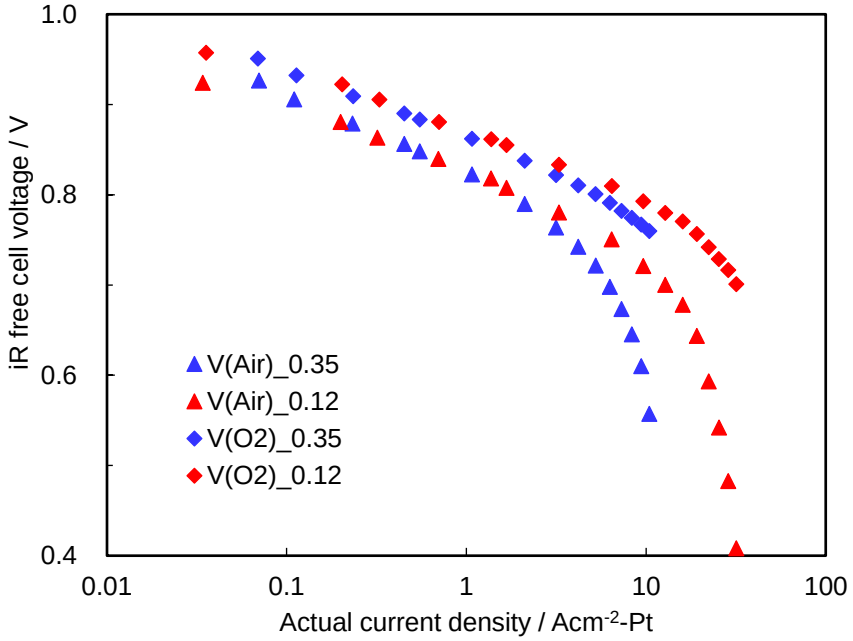


図 2.1.11 白金表面積当たりの電流密度に関するターフェルプロット
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

2.1.3.2. プロトン伝導，電子伝導の影響

EIS 測定により得られた，白金担持量の異なるカソード触媒層のナイキストプロットの比較結果を図 2.1.12 に，解析により分離された抵抗成分を白金担持量に対してプロットした結果を図 2.1.13 にそれぞれ示す．本検討においては，触媒層内のカーボンの電子伝導度は十分低く，本検討の範囲で触媒担持量(触媒層厚み)が変化してもほとんど影響がないと想定した．

解析の結果，電解質膜やその他の電子抵抗に起因すると考えられる R_{ohmic} 値(実数軸との交点における抵抗値)は，触媒担持量に依存せず大きな違いは見られなかった．一方，等価回路から触媒層内のプロトン輸送抵抗と想定した R_{ionic} 値に関しては，触媒担持量に対して正比例の関係にあることが分かった．このことは，触媒層内のプロトン輸送抵抗は厚み方向の抵抗が支配的であることを暗示している．従って，本等価回路においては考慮していない，厚み方向から分岐する方向(アイオノマから白金やカーボン表面へ向かうプロトン輸送経路)のプロトン輸送抵抗は十分低いと判断することができる．

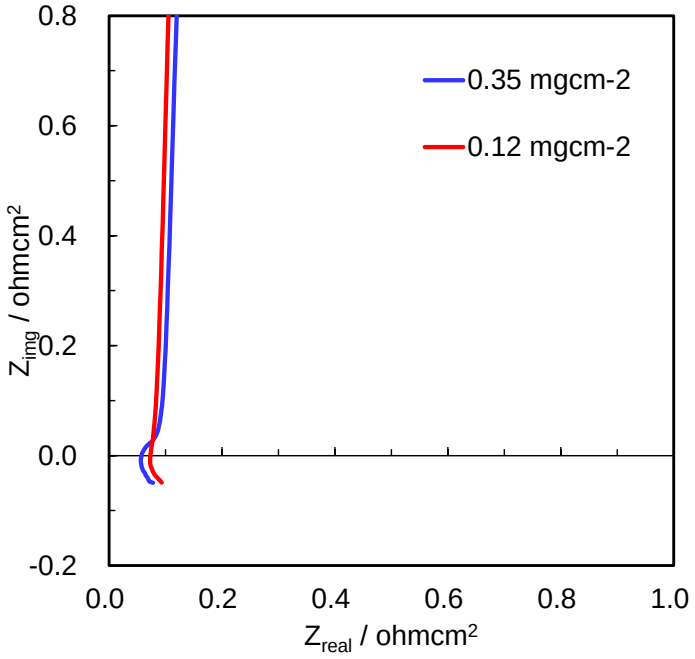


図 2.1.12 ナイキストプロットの比較結果

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

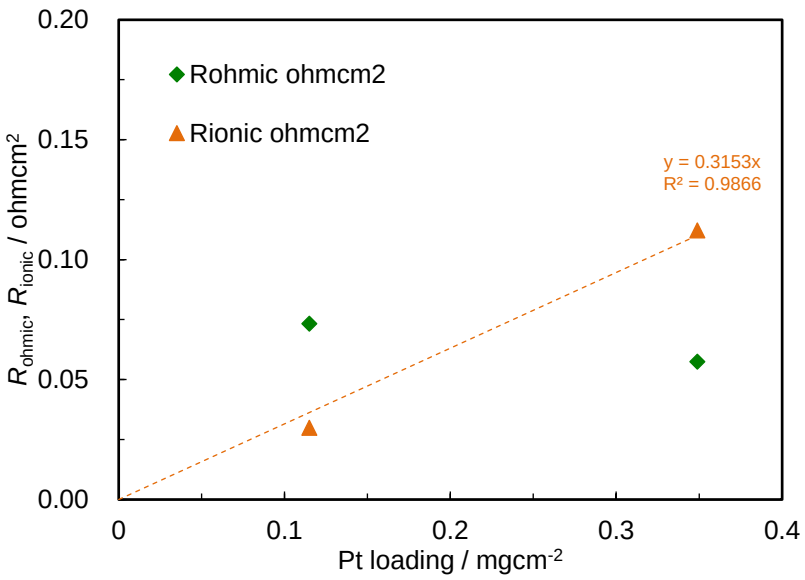


図 2.1.13 白金担持量に対する各抵抗解析値の変化
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

2.1.3.3. 酸素輸送の影響

図 2.1.6 とは異なり，各白金担持量において純酸素供給の i-V 性能から空気供給の i-V 性能を差し引きすることで，酸素分圧の違いによる濃度過電圧の上昇代を簡易的に見積もることができる．図 2.1.14 に各白金担持量における濃度過電圧の上昇代を比較した結果を示す．1.0Acm^{-2} 程度までは若干の違いはあるものの，ほぼ同等の濃度過電圧上昇代であったのに対して，それ以上の電流密度域においては，0.12mgcm^{-2} の場合の方が，上昇代が大きくなった．本図においては反応面積当たりの電流密度を示しており，各々の MEA 共に同種のカソード GDL を用いていることから，触媒層表面(触媒層-GDL 界面)における酸素分圧は等しいと考えられる．また，電解質膜やアノード触媒層についても等しいものを用いていることから，上記差異はカソード触媒層の白金担持量に起因すると特定することができる．

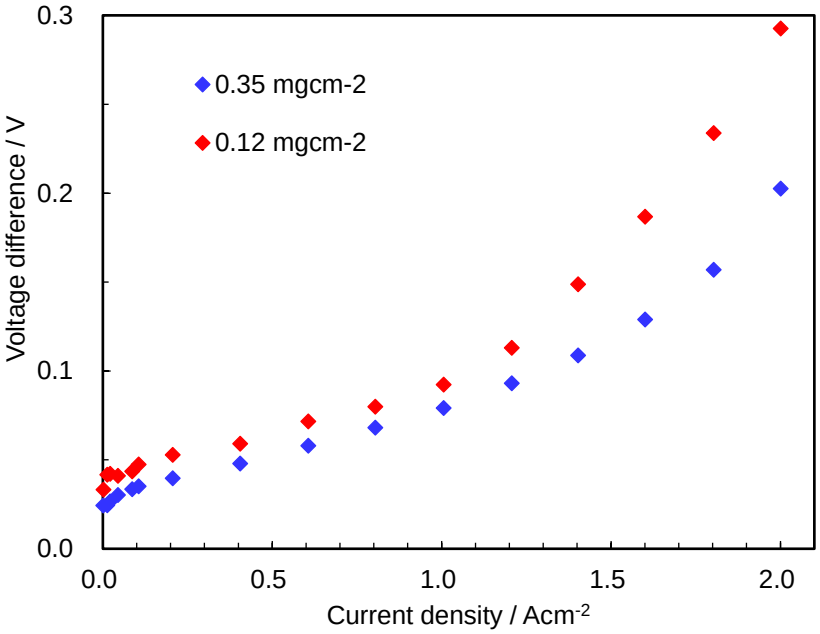


図 2.1.14 カソード供給ガスを変えた(純酸素→空気)際のセル電圧差
[H_2/(Air or O_2)] セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

2.1.4. 結論

本項においてはカソード白金担持量の異なる MEA を用いて i-V 性能，電気化学特性を評価し，カソード白金担持量の低減が発電性能に与える影響を実験的に調査した．その結果，1.0Acm^{-2} 程度以下の電流密度域においては，白金担持量の低減により白金触媒の電気化学的表面積が低下するため，その面積低下に応じた反応電流の低下が見られることが分かった．しかしながら，より高い電流密度域においては，上記結果に加えて，白金担持量の低下によるセル電圧の低下が顕著になることが分かった．実験解析により，プロトン輸送抵抗は触媒層の厚みに応じて(触媒層が薄くなること)で低下したことが分かった．一方白金表面の酸素分圧低下に起因する濃度過電圧は上昇することが分かった．しかしながら上記知見だけでは，実際の発電時における寄与を定量的に見積もることはできていない．従って，MEA，特にカソード内のプロトン輸送抵抗や酸素輸送抵抗が i-V 性能に与える影響に関する検討を実施しすることが必要である．

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, "Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost", Technical Conference at FC Expo (2010)
4. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
5. T. Mashio, A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 11, 529 (2007).
6. R. Makharia, M. F. Mathias and D. R. Baker, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (5) A970-A977 (2005).

2.2. 白金担持量を低減した際のセル電圧低下に関する簡易モデル解析

2.2.1. 緒言

自動車用固体高分子形燃料電池システムのコストを低減するには，燃料電池スタックや周辺機器に用いられる部材コストを低減することや，構造を簡素化し，部品点数を減らす等の工夫が必要となる．特に，白金触媒が燃料電池スタックのコストに与える影響が非常に大きいこと[1-3]から，カソード触媒層に使われている白金担持量の低減は解決すべき重要な課題の一つであると考えられている．その方策の一つとして，反応面積当たりの白金触媒の使用量(白金担持量)を減らすことが有効である．一方で要求される性能や耐久性を満たすために，カソード触媒層には多量の白金触媒が必要とされてきた．

前項において，白金担持量の低減に伴う高電流密度域における顕著なセル電圧低下を解釈するには，触媒層内の酸素輸送抵抗に関する詳細な検討が必要であることを提案した．本項においては，モデルを用いた解析により白金担持量を低減した際のセル電圧低下メカニズムを検討する．

カソード触媒層内の物質輸送を扱ったモデルは，これまで多数報告されている[4-12]．菅原ら[12]はカソード触媒層の厚さ方向の酸素輸送やプロトン輸送だけでなく，白金酸化物の生成による酸素還元反応(ORR, Oxygen Reduction Reaction)の阻害についても考慮したMEA厚さ方向の簡易一次元モデルを用いた解析を実施し，H_2/O_2供給における発電性能や反応分布を予測した．本項においては，前項において得られた実験解析が，反応面内の分布を低減しMEA厚さ方向の一次元の現象に極力特化したものであることから，当該モデルをベースとした輸送抵抗モデルを構築することとした．

一方で，酒井ら[13]は，Bakerら[14]が提案したORR限界電流を用いた酸素輸送抵抗解析を，触媒層内の酸素輸送抵抗に拡張することで，白金担持量の低減により触媒層の見かけの酸素輸送抵抗が上昇することを報告した．更に，触媒層内の空孔中を厚さ方向に進行する際の酸素輸送抵抗と，そこから白金表面に向かう酸素輸送抵抗を組み合わせたモデルにより，上記触媒層の見かけの酸素輸送抵抗上昇を解釈することが可能であることを報告した．

本項においては，それらの解析結果を上記モデルへ適用し，白金担持量を低減した際のi-V性能低下の主要因子を特定することを目的とした．

2.2.2. モデル概要

本モデルの概要を図 2.2.1 に示す．本形態は Transmission line equivalent model と呼ばれ，de Levie[15] によって提唱されたモデルに基づいている．

酸素輸送抵抗については，まずガス流路に供給された酸素が GDL 内の空孔を通過し触媒層表面(触媒層/GDL 界面)に達するまでの抵抗を考慮する．触媒層内の酸素輸送抵抗については，酒井らの検討に基づいて空孔(以下，二次空孔)内とそこから分岐する経路の存在を考慮する．ここで，触媒層内における酸素分子は，消費を伴いながら電解質膜方向へ輸送され，その空孔径分布から分子拡散(Molecular diffusion)やクヌーセン拡散(Knudsen diffusion)機構にて二次空孔中を輸送されるものと考えられる [16-17]．白金粒子近傍に達すると，ほとんどの酸素分子は，カーボン担体中の微細な空孔中や，白金触媒粒子の周囲を被覆しているアイオノマや液水を通過するものと考えられる．それらの酸素輸送過程においては，空孔径が更に低下し，高分子内や液水内の輸送は気相内の輸送よりも拡散性が著しく低下すると考えられることから，二次空孔内の酸素輸送抵抗に比較して，酸素輸送抵抗の存在がより顕在化してくる可能性がある．

プロトンについては，電位勾配により輸送されると考えられる．ここでアノード触媒層，電解質膜からカソード触媒層へと至る経路のうち，本検討においてはアノード触媒層と電解質膜の影響は無視した．アノード触媒層における HOR は非常に速い反応であることから，ほとんどの反応電流が電解質膜近傍に集中していると考えられるため，アノード触媒層内のプロトン輸送抵抗の影響は小さいと予想されること，また電解質膜は i-R free にて議論を実施しているため無視することが可能であるからである．プロトンはカソード触媒層においても消費を伴いながら電解質(アイオノマ)中を GDL 方向へ輸送される．従って，厚み方向のプロトン流束が変化し，電解質内の電位勾配(電位分布)も変化すると考えられる．

実際の系においては，更に生成水や発熱による輸送物性の変化等が考えられるが，基本的には上記輸送現象が練成することで，触媒層内の反応分布が決定されるものと考えられる．その他，本項にて検討するモデルの仮定を下記に示す．

- 触媒層内の構造(白金表面積，空孔構造，アイオノマ分布)は厚さ方向に均一(Macro homogeneous)である．
- 反応による発熱，生成水による輸送物性の変化は考慮しない．
- 流路の影響は GDL 内の酸素輸送抵抗に含まれる．
- Wet 条件，かつ低電流密度においては ORR 活性の影響のみが支配的であり，酸素やプロトンの輸送に起因する触媒層内の反応分布は無視できることから，iR free セル電圧 0.9V における電流は ORR 活性支配電流である．

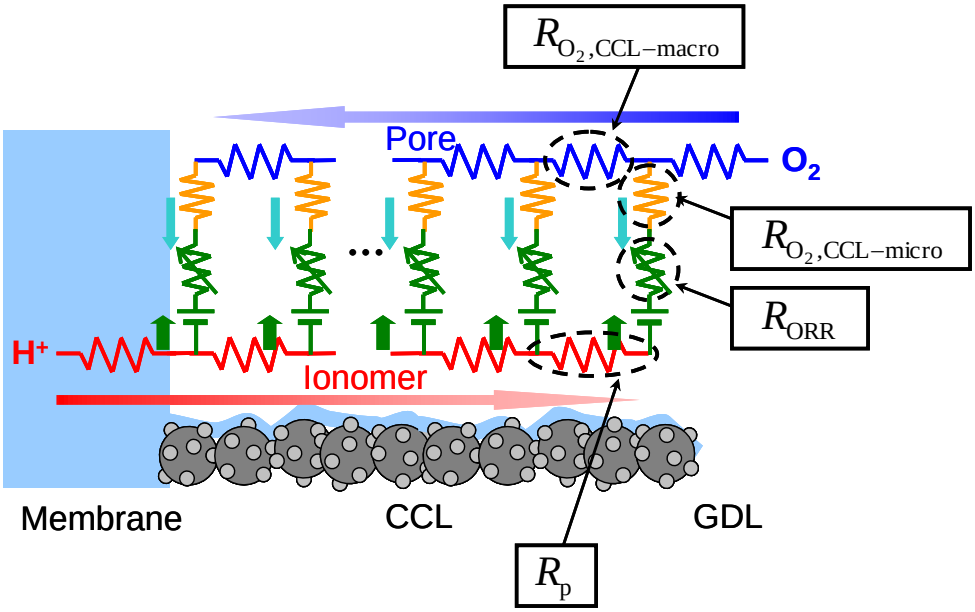


図 2.2.1 触媒層内の簡易一次元モデルの概要図

なお，酸素輸送抵抗の実験解析上，ガス流路内の酸素輸送抵抗(分子拡散抵抗)は GDL 内の酸素輸送抵抗に含まれるとした．同様に，流路もしくはリブに覆われる部分の発電分布に関しても平均化されているものとした．

以下，モデルの詳細について述べる．まず，ORR の全反応は下記にて表される．

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{2.2.1}$$

上記 ORR の平衡電位は下記ネルンストの式により，温度や酸化体や還元体の活量の関数として与えられる．

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_2}}{a_{H_2O}} \tag{2.2.2}$$

ここで，E° は反応式(2.2.1)の標準電極電位(1.229V at 25℃)，R は気体定数(8.3144 J mol^{-1}K^{-1})，T は温度，n は反応電子数，F はファラデー定数(96485 C mol^{-1})，a_{O_2}, a_{H_2O} はそれぞれ酸化体(ここでは酸素)と還元体(ここでは水)の活量である．いま，全ての個所において，下記関係が成り立つ．

$$i_e + i_{H^+} = i \tag{2.2.3}$$

ここで，i_e は見かけの電子伝導体内の電流，i_{H^+} は見かけのプロトン伝導体内の電流，そし

てiは見かけの全電流である．

厚さ方向の微小領域$\mathrm{d}x$を考えると，電子とプロトン間の電荷のやり取りにおいては，

$$\frac{\mathrm{d}i_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}i_{\mathrm{H}^+}}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}i_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}x} \tag{2.2.4}$$

が成り立つ．ここで，i_{r}は$x=0$(電解質膜とカソード触媒層界面)から$x=L$(触媒層厚み)における ORR の合計電流である．電子伝導体内やプロトン伝導体内ではオーム則が成り立つので，下記式が得られる．

$$i_{\mathrm{e}} = -\frac{1}{r_{\mathrm{e}}}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x} \tag{2.2.5}$$

$$i_{\mathrm{H}^+} = -\frac{1}{r_{\mathrm{H}^+}}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{H}^+}}{\mathrm{d}x} \tag{2.2.6}$$

ここで，$\phi_{\mathrm{e}}, \phi_{\mathrm{H}^+}$はそれぞれ電子伝導体とプロトン伝導体の電位，$r_{\mathrm{e}}, r_{\mathrm{H}^+}$はそれぞれ電子伝導体とプロトン伝導体の見かけの面積比抵抗(触媒層厚み当たり)を表す．

電子流束と酸素拡散流束は等価であるから，i_{e}はフィックの法則に従って，

$$\begin{aligned} i_{\mathrm{e}} &= n\mathrm{F}\frac{1}{r_{\mathrm{O_2,macro}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{O_2}}}{\mathrm{d}x} \\ &= n\mathrm{F}\frac{1}{r_{\mathrm{O_2,macro}}H_{\mathrm{O_2}}}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{O_2}}}{\mathrm{d}x} \end{aligned} \tag{2.2.7}$$

と表される．ここで，$r_{\mathrm{O_2,macro}}$は触媒層の二次空孔中の酸素輸送抵抗，$H_{\mathrm{O_2}}$は気相から白金表面近傍のアイオノマや液水へ酸素が溶解する際の見かけのヘンリー定数である．

ORR の反応電流は，一般的にバトラー-ボルマー式(B-V 式, Butler-Volmer equation)にて表現される．Markovic ら[18]の提案する白金表面の酸化物被覆率を考慮した B-V 式を導入することで，触媒層の単位厚み当たりの ORR の反応電流は次式にて表すことができる．

$$\mathrm{d}i = i_0\frac{S}{L}(1-\theta)^x\left(\frac{C_{\mathrm{O_2}}}{C^*_{\mathrm{O_2}}}\right)\exp\left(\frac{\beta nF}{\mathrm{R}T}\eta\right)\exp\left(\frac{\gamma\zeta\theta}{\mathrm{R}T}\right) \tag{2.2.8}$$

ここで，i_0は ORR の交換電流密度，Sは電気化学的に有効な白金表面積，θは白金酸化物の被覆率，xは酸化物被覆率に関する補正定数，$C_{\mathrm{O_2}}$は白金表面における酸素濃度，

$C^{*}_{O_2}$はバルク酸素濃度，βとγは反応の対称性，そしてζはテムキンパラメータ(Temkin parameter)[19]である．式(2.2.8)中の第一対数項はORRのターフェル項，第二対数項は白金酸化物が表面を被覆することによる，活性表面における活性化エネルギーの変化を表している．白金酸化物に被覆された部分はORRの反応サイトとして働かないことを意味する．

反応の過電圧は，次式により得られる．

$$\eta = E^{o} - \left(\phi_{e} - \phi_{H^{+}}\right) \tag{2.2.9}$$

白金表面における白金酸化物の被覆率θは電極電位の関数であり，下記のように実験的に求めた．ORR電流との区別を容易にするため，窒素雰囲気中において電位をi-V測定と同等時間保持し，還元方向へ電位走査(ストリッピング)させた際の電流を積分することで，白金酸化物の全電荷量を求めた．更に，白金酸化物の形成は下記反応式にて表されると仮定し，420μCcm^{-2}-Ptにて除することで被覆表面積を算出した．

$$\mathrm{Pt} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{PtO} + 2\mathrm{H^{+}} + 2\mathrm{e^{-}} \tag{2.2.10}$$

従って，CV測定により白金のラフネスファクタ(白金酸化物の影響のない表面積)が得られていることから，被覆率を算出することができる．本検討においては，カソード電位に対する白金酸化物の被覆率変化のフィッティング式(2.2.11)を求め，モデルにインプットした．

$$\begin{aligned} &\theta_{80℃_100\%RH} = -24.08 \cdot E^{3} + 60.15 \cdot E^{2} - 46.71 \cdot E + 11.58 && \left(0.6\mathrm{V} \le \mathrm{Evs.RHE} \le 1.0\mathrm{V}\right) \\ &\theta_{80℃_100\%RH} = 0 && \left(\mathrm{Evs.RHE} < 0.6\mathrm{V}\right) \end{aligned} \tag{2.2.11}$$

モデル計算における境界条件を下記に示す．

$$i_{e} = 0, \quad i_{H^{+}} = i, \quad i_{r} = 0 \qquad (x = 0) \tag{2.2.12}$$

$$i_{e} = i, \quad i_{H^{+}} = 0, \quad i_{r} = i, \quad C_{O_2} = C^{CL,s}_{O_2} \qquad (x = L) \tag{2.2.13}$$

ここで，$C^{CL,s}_{O_2}$は触媒層表面(GDLとの界面)における酸素濃度である．

従って，カソード触媒層の見かけの電位は，下記式にて表すことができる．

$$E_{CCL} = \phi^{L}_{e} - \phi^{0}_{H^{+}} \tag{2.2.14}$$

ここで，ϕ^{L}_{e}と$\phi^{0}_{H^{+}}$は，それぞれ触媒層表面(GDLとの界面)における電子伝導体，及びプロトン伝導体の電位である．

2.2.3. 検討結果及び考察

2.2.3.1. 従来モデルを用いた実験結果との比較

カソード白金担持量の異なる MEA を用いた i-V 性能測定に関する実験値と従来のモデルによる計算結果の比較を図 2.2.2 に示す．また，計算パラメータ入力値の一覧を Table2.6 に示す．白金担持量 0.35mgcm^{-2} における純酸素供給条件の実験値に関しては，精度良く再現することができた．次に，低電流密度域における比較を容易にするために，ターフェルプロットを図 2.2.3 に示す．各ガス条件共に白金担持量 0.35mgcm^{-2} における 0.9V(iR free)の実験値に合うように i_0 の値をフィッティングすることで，白金担持量の低減により見かけの ORR 活性電流が低下する現象を再現することができた．一方で高電流密度になるほど，実験値とモデルによる計算結果が乖離する結果となった．特に，白金担持量を低減した場合の方が，高電流密度における電圧低下が抑制される結果となった．この要因として，本モデルにおいては触媒層厚みが薄くなるほど触媒層の見かけの物質輸送性が向上する結果となることが挙げられる．各白金担持量に対して物質輸送に起因するセル電圧の損失を見積もった結果を図 2.2.4 に示す．白金担持量 0.12mgcm^{-2} の場合の(触媒層が薄い)方が，物質輸送に起因する電圧損失が低下した．しかしながら，本見積もり結果は実験結果を再現することができていない．従って酒井ら [13] の報告を適用し，白金担持量を低減すると触媒層内の見かけの酸素輸送抵抗が上昇する現象，すなわち酸素分子が触媒層の二次空孔から白金表面に向かう際の分岐抵抗を考慮したモデルへと改良することが有効であると予想される．

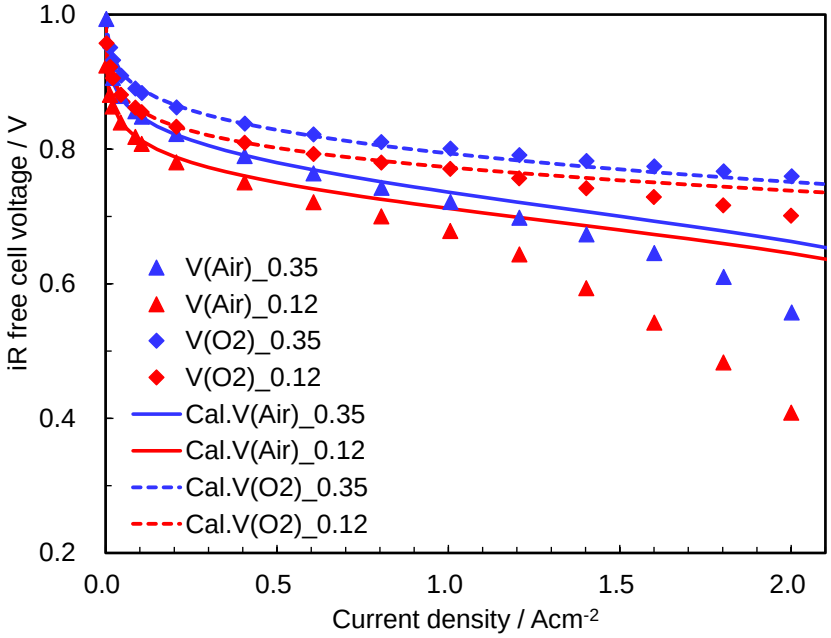


図 2.2.2 i-V 性能の実験値と従来モデルによる計算結果の比較[H_2/(Air or O_2)]
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

Table 2.6 Input parameters

Gas constant	R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}	
Faraday's constant	F = 96485 C mol^{-1}	
Cell temperature	T = 353 K	
Equilibrium electrode potential	E_{eq} = 1.178 V (O_2) E_{eq} = 1.167 V (Air)	
Bulk oxygen concentration	$C^*_{O_2}$ = 2.0 × 10^{-6} mol cm^{-3} (O_2) $C^*_{O_2}$ = 4.2 × 10^{-6} mol cm^{-3} (Air)	
Symmetry factor	β, γ = 0.5	
Number of platinum site occupied by oxide	x = 1	
Platinum loading	0.12 mg cm^{-2}	0.35 mg cm^{-2}
Platinum surface area	S = 59 cm^2 cm^{-2}	S = 192 cm^2 cm^{-2}
Effective proton transport resistance	R_{ionic} = 0.029 Ω cm^2	R_{ionic} = 0.112 Ω cm^2
Effective oxygen diffusion coefficient in pores of CCL	$D^{eff}_{O_2}$ = 1.5 × 10^{-2} cm^2 s^{-1}	
CCL thickness	L = 3.8 μm	L = 11.0 μm
Oxygen transport resistance of GDL[13]	$R_{O_2,GDL}$ = 0.525 s cm^{-1}	$R_{O_2,GDL}$ = 0.510 s cm^{-1}
Exchange current density (fitted)	i_0 = 8.90 × 10^{-5} A cm^{-2}-Pt (O_2) i_0 = 2.80 × 10^{-5} A cm^{-2}-Pt (Air)	
Temkin parameter (fitted)	ζ = 15 kJ mol^{-1}	

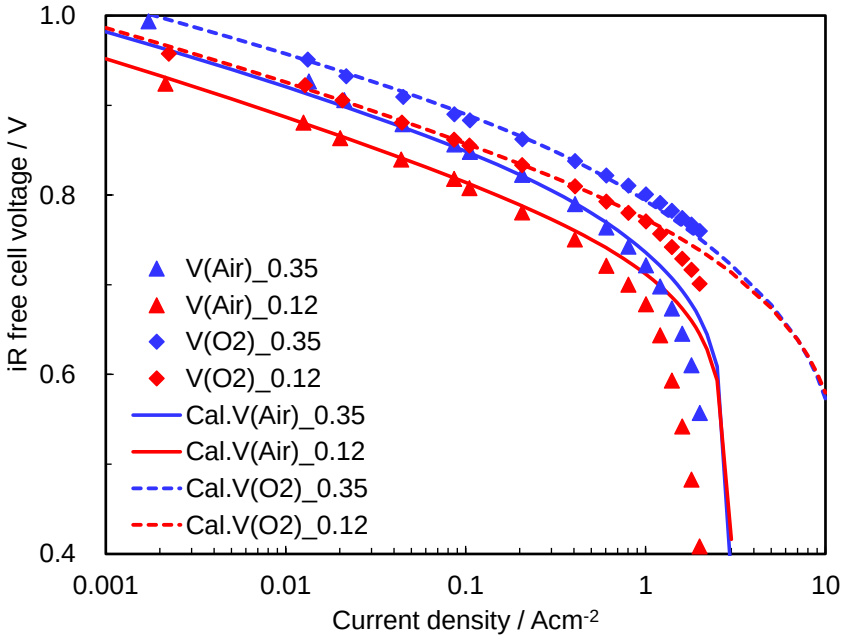


図 2.2.3 ターフェルプロットの比較結果[H_2/(Air or O_2)]

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

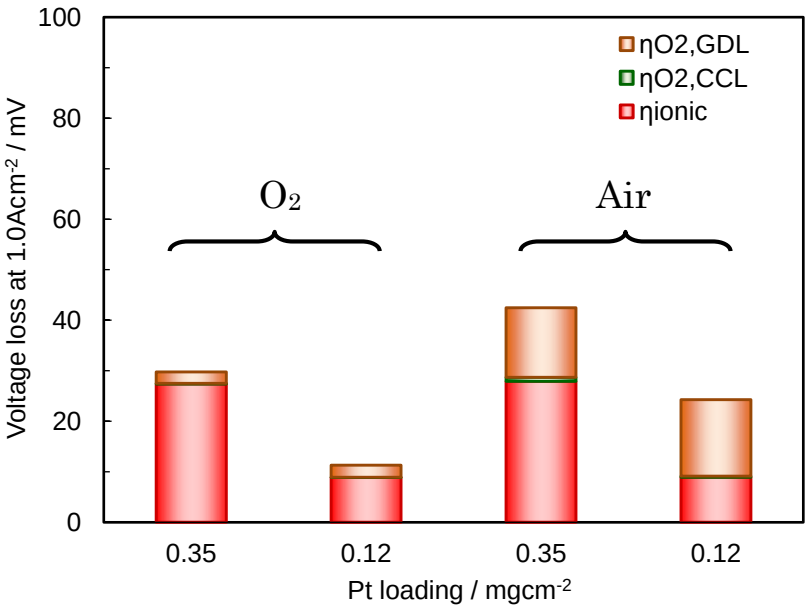


図 2.2.4 物質輸送に起因する電圧損失の内訳比較結果[H_2/(Air or O_2)]

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧 1.0Acm^{-2}

2.2.3.2. 分岐抵抗を考慮したモデルへの改良

式(2.2.7)に示したように，従来モデルにおいては白金粒子近傍の酸素輸送に関しては平衡状態となっていると仮定していた．この場合，白金表面における局所の電流密度によらず一定の比率の酸素分圧変化が生じるため，影響が電流密度に比例せず輸送抵抗としての振る舞いはしない．従って高電流密度におけるセル電圧の見積もり精度が十分ではなかったと考えられ，酒井ら[13]の結果を適用し，本分岐経路における酸素輸送抵抗を導入すると，反応電流に応じて酸素濃度の低下が顕著になる傾向が再現できる可能性がある．

白金担持量の低減により触媒層が薄くなることを，抵抗モデルを用いて簡易的に表現した図を図 2.2.5 に示す．触媒層が薄くなることで，厚み方向の輸送距離が縮小すると同時に，分岐経路の数も減少する．従って両者の抵抗の大小により，触媒層内の合成抵抗の傾向が変化する．図 2.2.6 に各抵抗の大小による合成抵抗変化を簡易的に表現した図を示す．

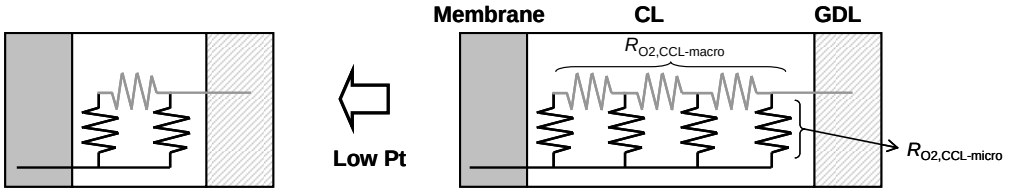


図 2.2.5 抵抗モデルによる触媒担持量の低減(触媒層の厚み縮小)の解釈

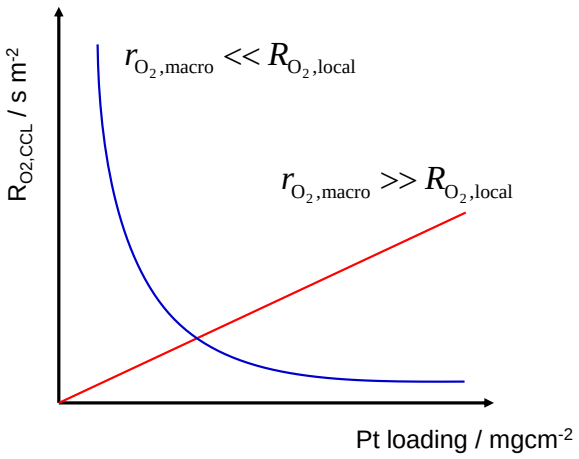


図 2.2.6 触媒層厚み方向の抵抗と分岐抵抗の大小による合成抵抗変化の概略

本輸送抵抗モデルを用いて，触媒層内の酸素輸送抵抗の実験結果に対するフィッティングを実施した結果[13]を図 2.2.7 に示す．図 2.2.5，図 2.2.6 から解釈できるように，局所酸素輸送抵抗の存在が顕在化し得る結果を再現している．本触媒層仕様においては，白金担持量が概ね 0.2mgcm^{-2}以下となると，局所酸素輸送抵抗を考慮しないと実験結果を予測できない可能性があることが分かる．Table 2.7 に図 2.2.7 から抽出された $R_{O_2,\mathrm{local}}$ (触媒層厚み全体当たり)のモデル入力値を示す．

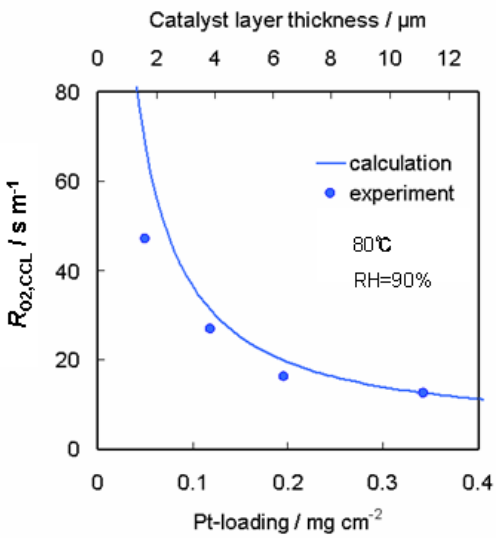


図 2.2.7 本モデルを用いた実験結果へのフッティング結果[13]
セル温度 80℃ 90%RH

Table 2.7 Input parameters

Micro oxygen transport resistance per total CL thickness (fitted)	$R_{O_2,\mathrm{local}}$=0.323 s cm^{-1}	$R_{O_2,\mathrm{local}}$=0.104 s cm^{-1}

上記酸素輸送抵抗を考慮すると，触媒層厚み方向の微小区間における電流は下記式にて表される．

$$i_{\mathrm{e}} = n\mathrm{F}\frac{1}{r'_{O_2,\mathrm{local}}}\frac{\mathrm{d}c_{O_2}}{\mathrm{d}x} \tag{2.2.15}$$

ここで，$r'_{O_2,\mathrm{local}}$ は触媒層単位厚み当たりの分岐経路における見かけの酸素輸送抵抗(局所酸素輸送抵抗)である．

更に，本改良モデルにおいては，ORR の有効表面積が酸化物の被覆率により変化することや触媒層内の全酸素輸送抵抗が白金の有効表面積に関数となることを加味し，白金酸化物の被覆率が局所酸素輸送抵抗に影響を与えると想定した．図 2.2.8 に示すように，アイオノマや液水への溶解拡散距離が十分短いと仮定すると，上記見かけの酸素輸送抵抗は，白金酸化物の被覆率を用いて下記式にて表すことができる．

$$r'_{\mathrm{O_2,local}} = \frac{r'^{0}_{\mathrm{O_2,local}}}{(1-\theta)} \tag{2.2.16}$$

ここで，$r'^{0}_{\mathrm{O_2,local}}$ は白金酸化物の被覆率 $\theta = 0$ における見かけの分岐経路の酸素輸送抵抗である．従って，$r'_{\mathrm{O_2,local}}$ はカソードの電位に対して図 2.2.9 のような特性を示すことになる．

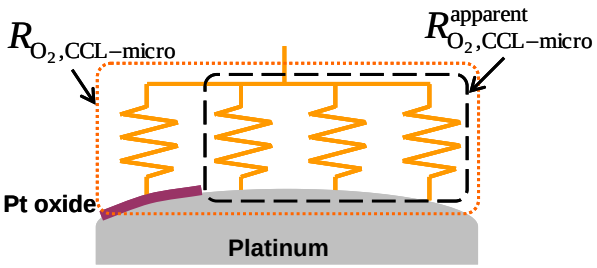


図 2.2.8 白金酸化物の被覆率を考慮した白金粒子表面近傍の酸素輸送抵抗の概略図

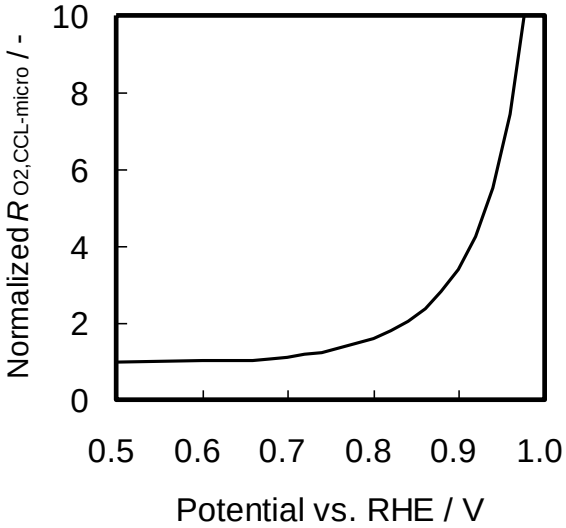


図 2.2.9 電位に対する見かけの局所酸素輸送抵抗の変化率
(0.5V vs. RHE のときを 1 とする)

2.2.3.3. 改良モデルを用いた i-V 性能の予測結果

カソード白金担持量の異なる MEA の i-V 性能の実験値と，改良されたモデルを用いた予測値を比較した結果を図 2.2.10 に示す．白金担持量を低減すると，空気供給時には高電流密度において顕著に電圧が低下し，従来モデルのようにセル電圧の差が縮小する傾向を示すことはなくなった．純酸素供給時は依然として従来モデルと同様な傾向が見られた．また，白金担持量 0.35mgcm^{-2} の純酸素供給条件以外において，高電流密度域におけるセル電圧は実験結果の方が低い結果となった．本モデル計算においては，限界電流密度法により得られた酸素輸送抵抗を用いている．当該手法においては，生成水の影響を抑制するために低電流密度にて測定を実施(希釈酸素ガスを用いて実施)したことから，高電流密度域において触媒層内や GDL 内の酸素輸送抵抗が変化した可能性がある．しかしながら，本モデルの仮定において示したように，解釈を容易にするため，発電に伴う生成水の凝縮による液水の影響や発熱の影響は無視した．本検討においては，上記差異は Unkown として議論を進める．

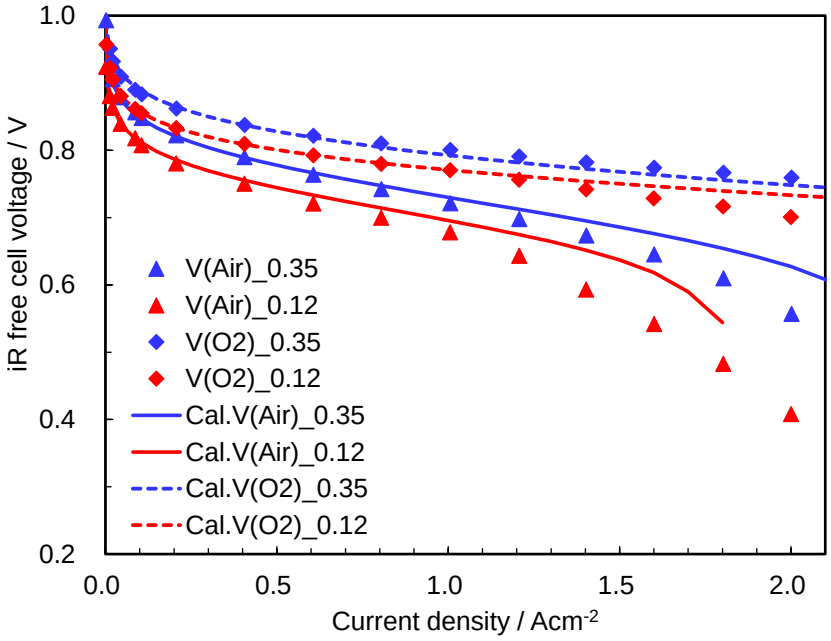


図 2.2.10 i-V 性能の実験値と改良モデルによる計算結果の比較[H_2/(Air or O_2)]
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

ここで，本モデルにおいては，局所酸素輸送抵抗が白金酸化物被覆率の関数となると想定している．その影響を比較した結果を図 2.2.11 に示す．破線で示されるのは，局所酸素輸送抵抗に対して白金酸化物の影響を考慮しない場合の i-V 性能の予測結果である．結果として，本検討における白金担持量においては，白金酸化物の被覆率がセル電圧に与える影響は非常に小さいことが分かった．カソードが高電位となるほど局所酸素輸送抵抗が上

昇するものの，同時に電流密度が小さくなるため，物質輸送の影響も小さくなったものと考えられる．従って，白金酸化物の被覆率は ORR 活性支配電流については影響が大きいものの，通常の燃料電池においては物質輸送に与える影響は小さく，無視することができると結論づけることができる．

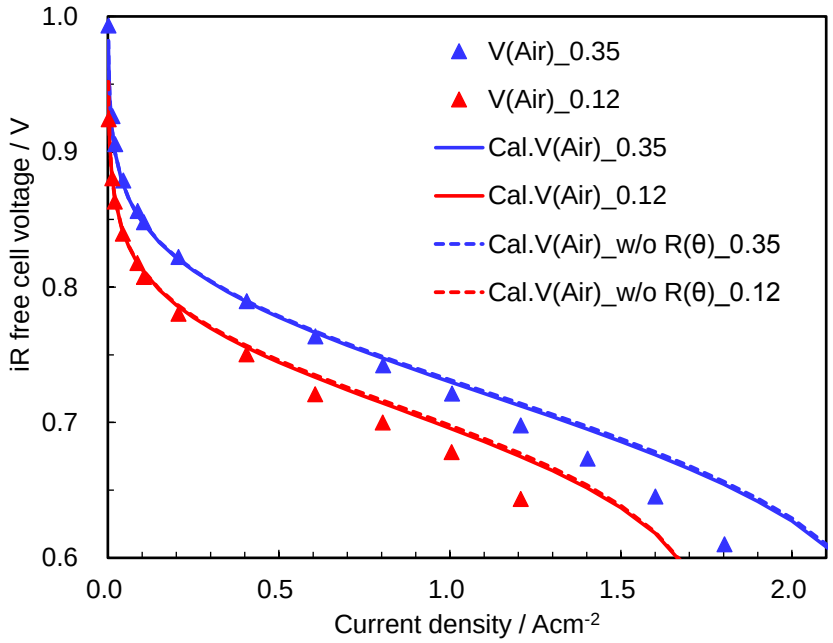


図 2.2.11 i-V 性能計算値の比較結果(局所酸素輸送抵抗に対する白金酸化物被覆率の影響)
実線：考慮，破線：未考慮
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧 H_2/Air

図 2.2.12 に 1.0Acm^{-2} における発電において，白金担持量を変えた時の触媒層内の電流分布(単位体積当たりの電流)の変化を示す．白金担持量を低減すると，白金の表面積が減少するため，体積当たりの電流量は上昇する(その代り活性化過電圧は上昇する)．一方で触媒層厚みが薄くなることでプロトンの輸送距離も縮小され，発電分布はつきにくくなると考えられる．図 2.2.13 は，計算において触媒層厚み方向に 100 分割されたメッシュ当たりの電流密度を，触媒層厚みで無次元化した距離に対して表したものである．白金担持量を低減することで，高電流密度域における触媒層内の電流分布は小さくなったことが分かる．

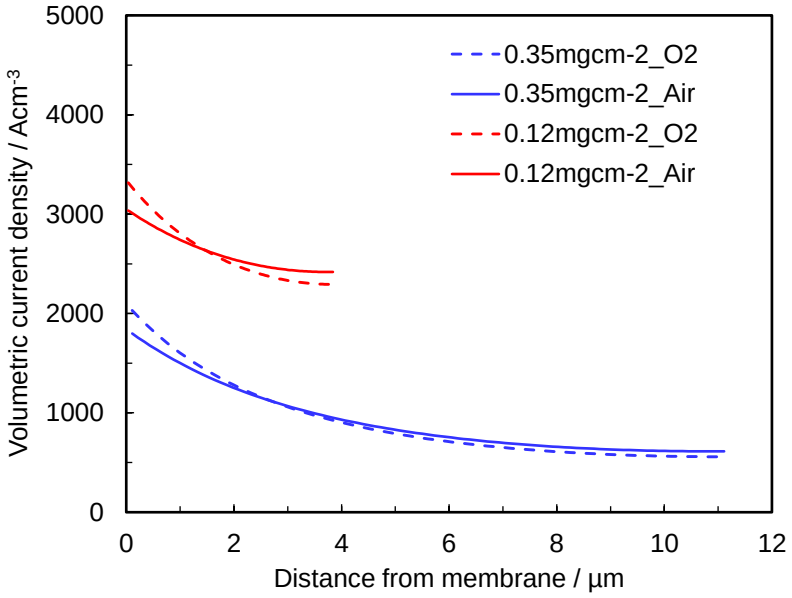


図 2.2.12 白金担持量を変えた時の触媒層内の発電分布の変化[H_2/(Air or O_2)]

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧 1.0Acm^{-2}

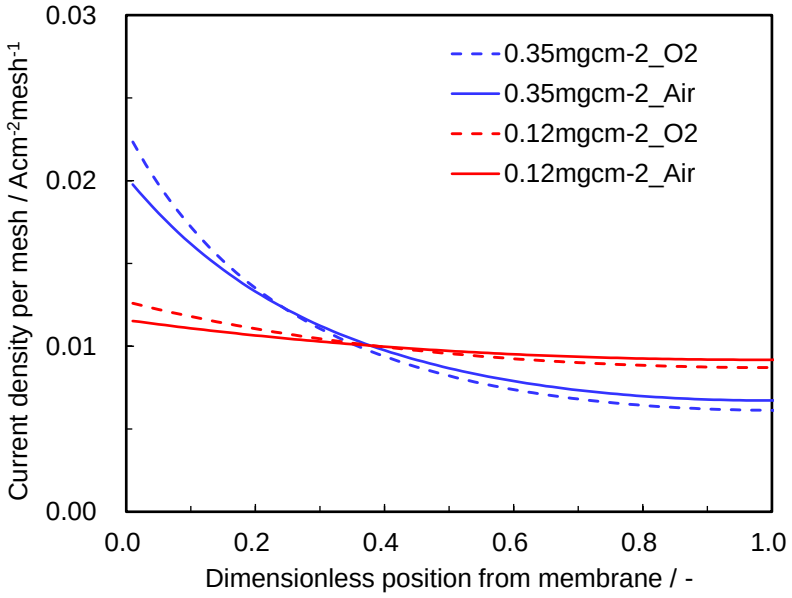


図 2.2.13 触媒層内の無次元距離に対するメッシュ(100 分割)当たりの電流分布

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧 1.0Acm^{-2}

高電流密度域における物質輸送に起因する電圧損失を比較した結果を図 2.2.14 に示す．分岐抵抗(局所酸素輸送抵抗)を考慮したことで，白金担持量を低減した際の電圧損失が大きくなったことが分かる．0.35mgcm^{-2} から 0.12mgcm^{-2} とすることで，総物質輸送損失に占める局所酸素輸送抵抗起因の損失は，空気供給の 1.0Acm^{-2} において 7%から 18%へと増加した(図 2.2.15)．従って白金担持量の低減と高電流密度性能の向上を両立するためには，Unknown の損失解明や GDL の寄与も無視できないものの，触媒層に関しては局所酸素輸送抵抗の低減が有効な対策の一つであると考えられた．

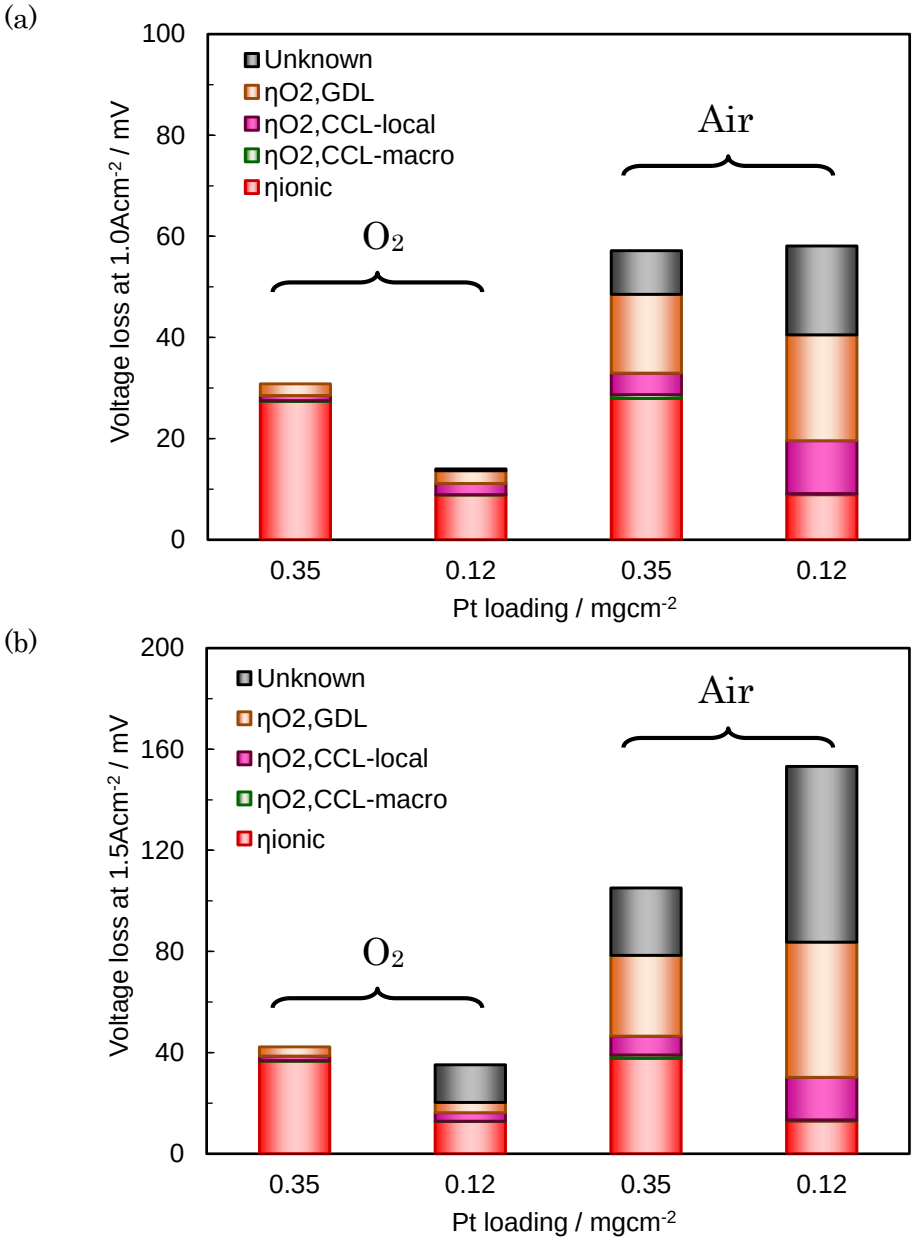


図 2.2.14 物質輸送に起因する電圧損失の内訳比較結果[H_2/(Air or O_2)]

(a) 1.0Acm^{-2}, (b) 1.5Acm^{-2}

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

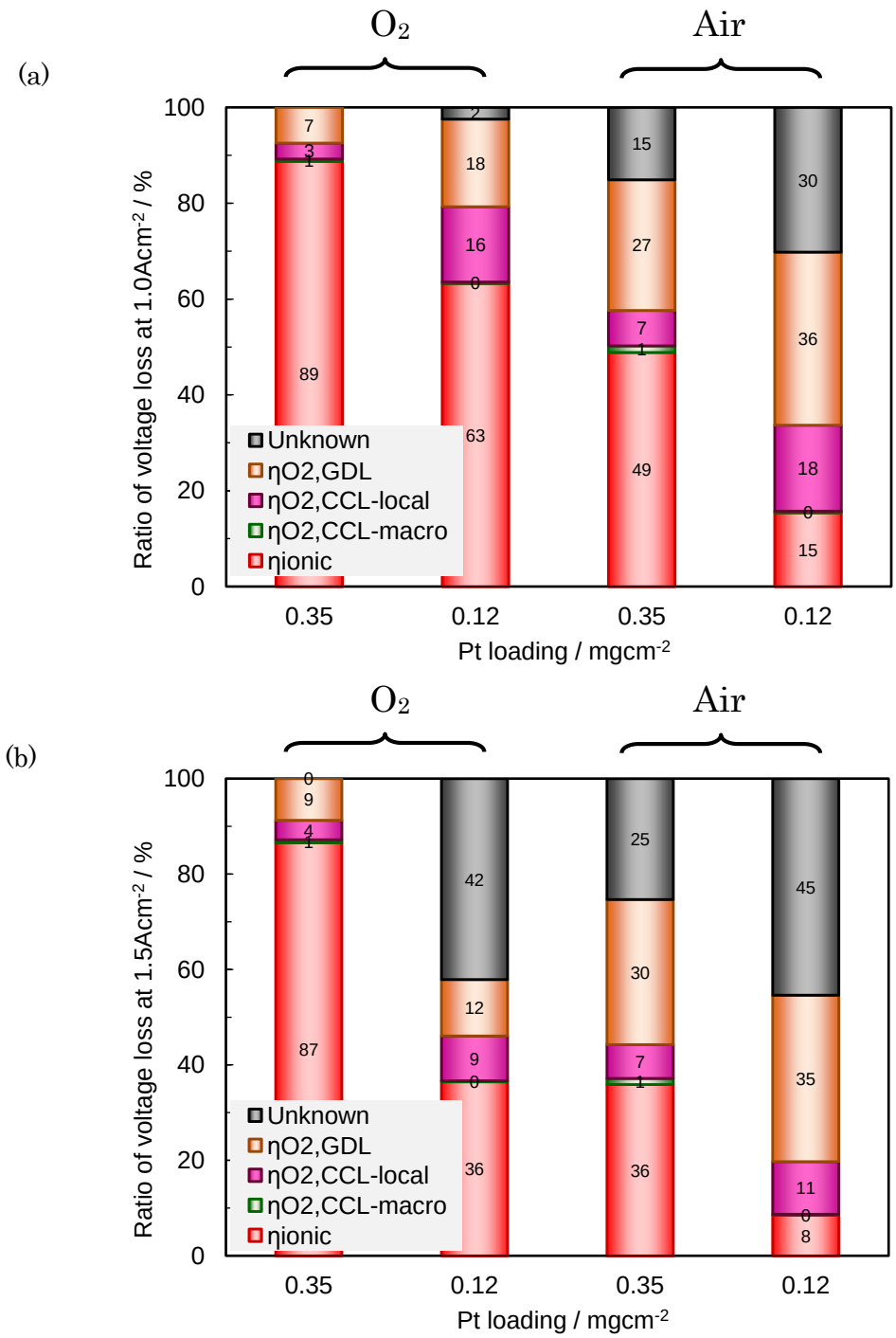


図 2.2.15 物質輸送に起因する電圧損失に対する寄与割合の比較結果[H_2/(Air or O_2)]

(a) 1.0Acm^{-2}, (b) 1.5Acm^{-2}

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

カソード空孔内の酸素濃度分布を見積もった結果を図 2.2.16 に示す．何れの条件においても，触媒層内において急激な酸素濃度低下は見られておらず，本検討条件においては触媒層内の二次空孔における酸素輸送抵抗の寄与は非常に小さいと判断できる．ここで，本見積もりに使用した空孔内の単位厚み当たりの酸素輸送抵抗は，GDL 内においては約 23scm^{-2} であるのに対して，触媒層の二次空孔内においては約 66scm^{-2} と 3 倍程度高い．これは空孔径の違いにより，拡散機構が分子拡散からクヌーセン拡散へ移行することに起因する．しかしながら，本検討において使用した GDL の厚みが触媒層に対して非常に厚いことで，実際の見かけの酸素輸送抵抗は GDL において約 0.5scm^{-1}，触媒層の二次空孔において約 0.07scm^{-1}(0.35mgcm^{-2} の触媒層厚み 11μm を仮定した場合)と，およそ 1/7 程度の寄与に留まる．更に実際の燃料電池システムにおいては，酸素分圧を上昇させることを目的に供給ガスが加圧されることが多い．従って，拡散係数が圧力に反比例する(輸送抵抗が圧力に比例する)，分子拡散機構が支配的な GDL 内は，酸素濃度低下に対して，より顕著な影響を及ぼすことが予想される．ただし，GDL は PTFE により撥水処理されることが多いのに対して，触媒層内を撥水処理することは現状困難であり，材料や運転条件によっては二次空孔内に液水が存在することが想定される．そのような場合には，二次空孔内の酸素輸送抵抗が顕著に上昇し i-V 性能に影響を与えるものと考えられ，上述の Unknown 電圧損失に寄与している可能性も予測される．

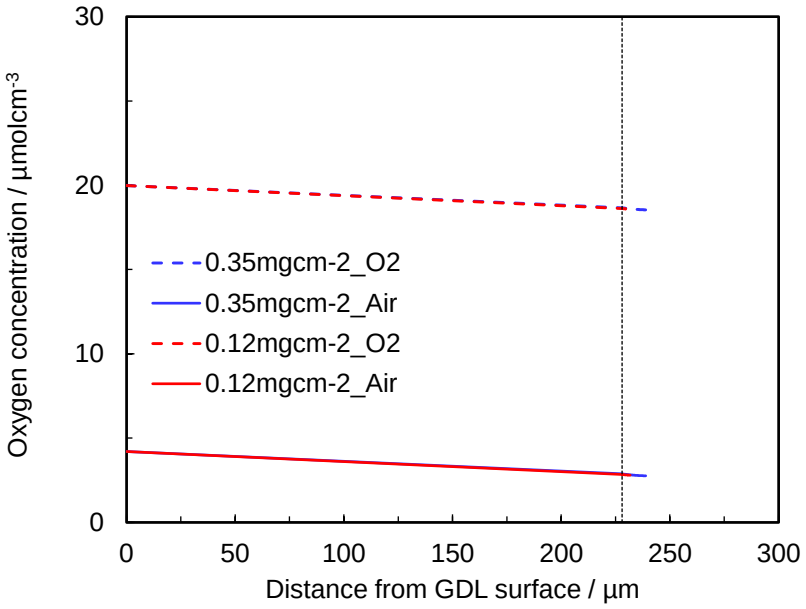


図 2.2.16 酸素濃度分布の比較結果[H_2/(Air or O_2)]
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧 1.0Acm^{-2}

また，限界電流測定時の触媒層内電流密度分布を算出した結果を図 2.2.17 に示す．当該測定時の酸素濃度は 1~2%程度(例：青実線)であることから，厚み方向の電流密度分布や局所電流密度は十分低く抑えられていると予測される．このことからも，高電流密度において Unknown の電圧損失が上昇した要因として，実際の高電流密度発電においては反応による発熱や生成水の影響が顕在化し，二次空孔内や局所の酸素輸送抵抗が変化した可能性が考えられる．

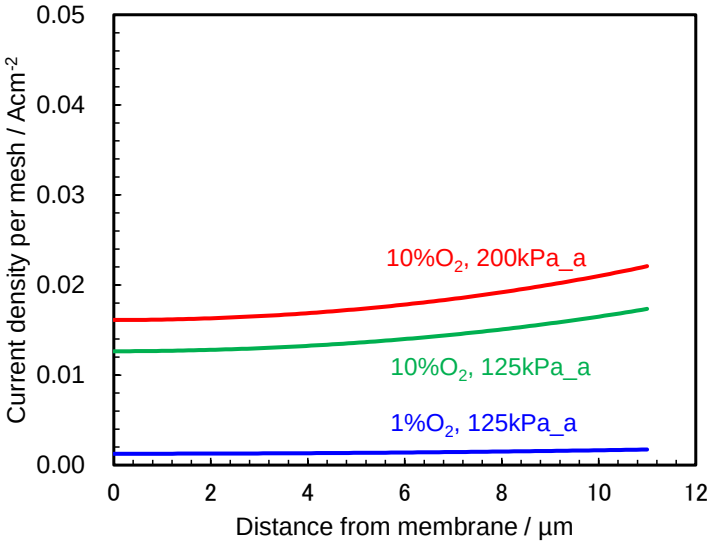


図 2.2.17 限界電流時の触媒層厚み方向の電流密度分布算出結果
セル温度 80℃ 90%RH 1.0Acm^{-2}

2.2.4. 結論

カソード触媒層の白金担持量を低減した際の i-V 性能測定結果を解釈するために，触媒層内の二次空孔から白金表面へ向かう局所酸素輸送抵抗を新たに導入した i-V 性能予測モデルを構築した．その結果，白金担持量を低減した際に高電流密度域におけるセル電圧低下が顕著になる現象を捉えることが可能となった．また，本検討に用いた触媒においては，白金担持量を 0.35mgmcm^{-2} から 0.12mgcm^{-2} とすることで触媒層厚みが薄くなり，プロトン輸送起因の電圧損失が顕著に低下することが分かった．また，触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗は十分小さく，電圧損失の低減への寄与は非常に小さいことが分かった．一方で物質輸送起因の電圧損失に占める局所酸素輸送抵抗の寄与は，7%から 18%(空気供給,1.0Acm^{-2})へと増加すると見積もられた．従って流路や GDL 内の酸素輸送に起因する損失は依然として大きいものの，今後の MEA，触媒層設計においては局所酸素輸送抵抗の低減に留意することが重要となることが分かった．しかしながら，本検討結果からは当該抵抗を支配する触媒層内の酸素輸送メカニズムや Unknown の電圧損失について十分な知見が得られたとは言い難く，具体的な対策案を創出するには，触媒層内の液水を考慮した，より詳細な検討が必要であると結論付ける．

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, "Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost", Technical Conference at FC Expo (2010).
4. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2477 (1992).
5. T. E. Springer, M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3513 (1993).
6. M. Eikerling, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(3), E58-E70 (2006).
7. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11) 3708-3713 (1998).
8. Q. Wang, D. Song, T. Navessin, S. Holdcroft, Z. Liu, *Electrochim. Acta*, **50**, 725-730 (2004).
9. T. V. Nguyen, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(8) 2178-2186 (1993).
10. M. Eikerling, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(3), E58-E70 (2006).
11. J. Gazzarri, M. Eikerling, Q. Wang, Z. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**(6), B58-B62 (2010).
12. S. Sugawara, Y. Suzuki, S. S. Kocha and K. Shinohara, *Electrochemistry*, No.5, 404-413 (2011).
13. K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi, K. Shinohara, *ECS Trans.*, **25**(1), 1193 (2009).
14. D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin, and M. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B991 (2009).
15. R. de Lavie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 6 (Ed. P. Delahay), Interscience Publishers, New York, NY, p.329 (1967).
16. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
17. T. Mashio, A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 11, 529 (2007).
18. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **467** 157-163 (1999).
19. D. B. Sepa, M. V. Vojnovic and A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **26**, 781 (1981).

第3章　アイオノマが触媒層内の酸素輸送に与える影響に関する実験解析

3.1　EW 値の異なるアイオノマを用いたカソード触媒層内の酸素輸送抵抗の実験解析

3.1.1　緒言

FC スタックのコストを低減するためには，カソードに使用されている白金触媒の使用量を低減することが，一つの有効な方策である[1-3]．しかしながら，反応電流を増やすために，未だに多くの白金が使用されているのが現状である．これは，ORR 活性が白金触媒においても十分ではないこと，カソードに供給されるガス(多くは圧縮空気)中の酸素濃度が低いことや，見かけの酸素の有効拡散係数が低いことに起因して電極(流路，GDL や触媒層)中の酸素輸送抵抗が高いことが原因である．従って，カソード内の酸素輸送抵抗を最小化することは，FC スタック内の白金使用量の低減に対して効果の高い解決策の一つであるといえる．

カソード触媒層内の白金量を低減するには二つの方策がある．一つは運転中の電流密度を高くして発電面積を縮小すること，もう一つは発電性能を維持して反応面積当りの白金担持量を低減することである．何れの場合もスタックから取出す電流が同じであれば，白金表面積当りに必要とされる反応電流量が増大する．もし現状の白金触媒を用いたカソードの白金担持量を大幅に低減(例えば 0.1mgcm^{-2})すると，活性化過電圧の増大によるセル電圧低下だけでなく，高電流密度域(例えば 1.0Acm^{-2} 以上)におけるセル電圧低下が顕著になることが分かった．この問題に対し，近年いくつかのグループがカソード触媒層中の局所酸素輸送の寄与が鍵となることを示している．著者らのグループは，白金担持量を低減することによるカソード触媒層内の酸素輸送抵抗上昇は，局所酸素輸送抵抗を考慮することで解釈可能であることを示した[4-6]．酒井ら[6]は白金担持量(触媒層厚み)をパラメータとした検討に ORR 限界電流測定を適用し，白金担持量の低減に伴う触媒層内の酸素輸送抵抗の上昇を確認した．また，局所酸素輸送抵抗を考慮することで，その上昇が解釈可能であることを示した．筆者は[5]，局所酸素輸送抵抗を考慮した一次元発電性能予測モデルを構築し，局所酸素輸送抵抗が，高電流密度域において大きなセル電圧低下を引き起こし得ることを示した．

ここで，触媒層内の局所酸素輸送抵抗とは，アイオノマや水中の酸素溶解拡散，カーボン一次粒子中の酸素拡散に起因する，白金粒子近傍の酸素輸送抵抗であると考えられる．工藤ら[7]は，モデル白金電極を厚さの異なるアイオノマにて被覆し，ORR 限界電流法を用いたアイオノマ中の酸素溶解拡散抵抗の分離を検討した．その結果を用いることで，カソード触媒層のアグロメレートモデルを改良することに成功した．野々山ら[8]は，窒素ガス及びヘリウムガスを用いた検討と，触媒層の空孔内(主にクヌーセン拡散支配)とアイオノマ内の酸素輸送抵抗の温度感度が異なることを利用した検討を実施し，触媒層内の局所酸素輸送抵抗の抽出を検討した．彼らの手法によっても，白金使用量の低減には白金表面付近の局所酸素輸送抵抗の低減が重要であり，アイオノマを通過する際の予想抵抗の影響が大きいことが示された．また彼らは，その酸素輸送抵抗はバルクの Nafion®物性から予測される抵抗よりも高いことを指摘した．最近では Greszler ら[9]もほぼ同様な結論を得ている．彼らは何れ

も，局所酸素輸送抵抗に関する，より深い調査が必要であると主張している．

しかしながら，MEA のカソード触媒層内の局所酸素輸送抵抗に関する検討の報告例は非常に少なく，どのようなパラメータがどれだけ局所酸素輸送抵抗に影響を与えるかはよく分かっていないのが現状である．従って，カソード触媒層に用いる材料の観点で言えば，局所酸素輸送抵抗を低減するための方策を提案することは難しい．とはいえ，アイオノマは鍵となる材料の一つであることは間違いないと考えられる．ここで，アイオノマの EW(Equivalent Weight：スルホン酸基 1mol 当たりの膜の当量重量[g mol^{-1}])値は，その物理特性(例えば含水量やプロトン伝導度)を決定付けるパラメータとして良く知られている．いくつかの論文において，それらの特性が酸素輸送特性に与える影響が報告されてきた [10-14]．Büchi ら [10] は固相微小電極セル測定を用いてクロノアンペロメトリを実施し，EW 値の異なる電解質膜内の酸素溶解度や拡散係数を調べた．その結果，EW 値を低くすると酸素溶解度が低下し，酸素拡散係数は上昇したと報告している．

以上のことから，本章においてはアイオノマの EW 値が触媒層内の局所酸素輸送抵抗に与える影響に着目した．局所酸素輸送抵抗は従来の手法(白金担持量をパラメータとした ORR 限界電流法による解析)に従って抽出した．アイオノマの EW 値，特に吸収水量の違いが局所酸素輸送抵抗に与える影響の解析を通して，抵抗の変化メカニズムに関する理解を深めることを目的とした．

3.1.2　実験方法

3.1.2.1　MEA の作製

本検討において用いた MEA の外観概略を図 3.1.1 に，仕様概要を Table 3.1 に示す．本検討においては，アイオノマが触媒層内の酸素輸送抵抗に与える影響に着目した．そのため，カーボン一次粒子中の輸送過程に起因する酸素輸送抵抗の影響を極力除外する必要がある．一次粒子中に空孔構造をほとんど有さないと考えられる高結晶化カーボン(GC, Graphitized carbon)ブラックを白金担持体として用いた．カーボンに対する白金の担持率は 46.8w%であった．所定の組成となるように触媒担持カーボン，超純水(Milli-Q, Millipore)，アイオノマ分散液，アルコールを投入し混合した．溶媒は 1-プロピルアルコールと水の重量比が 3：2 となるように調整した．上記混合液を攪拌(15 分間)し，触媒インクを得た．本検討においては，EW 値の異なる 4 種の試作アイオノマ(メーカ非開示)と市販のアイオノマである Nafion® D2020(DuPont 製)について検討を実施した．アイオノマ・カーボン重量比(I/C)を 0.9 に固定し，固形分(インク全重量に占める触媒担持カーボンとアイオノマ重量割合)が 10%程度となるようにした．

次にスプレー法にて上記インクを電解質膜(NR211, DuPont, 25μm)に吹き付け，カソード触媒層を作製した．ここで，吹き付け回数を変えることで各アイオノマに対して 4 水準の白金担持量を設定した(0.05, 0.12, 0.25, 0.35$mgcm^{-2}$，計 20 仕様)．アノード触媒層は全

ての MEA とも同仕様とし，カソードと同様の白金担持高結晶化カーボン(白金の担持率は 30w%)，アイオノマは Nafion® D2020(I/C=1.3)，白金担持量を 0.05mgcm^{-2} とした以外は，カソード触媒層と同様の手法にて作製した．触媒塗布面積(発電面積)は 10cm^2 とした．

上記により得られた CCM(Catalyst Coated Membrane)を GDL と組み合わせることで MEA を得た. アノードに関しては測定対象ではないため, 通常の MPL 付 GDL(24BC, SGL カーボン製)とし，カソードに関しては，解析上，分子拡散支配(GDL 内)，Knudsen 拡散支配(触媒層内)と区別し易いように，MPL(両拡散メカニズム混合)なし GDL として，カーボンペーパのみ(TGP-H-060，東レ製，撥水処理なし)を適用した．

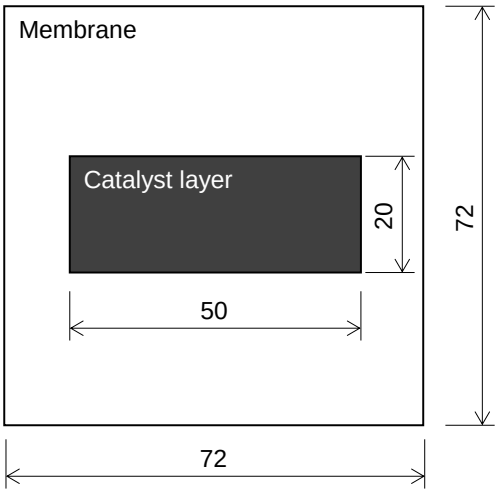


図 3.1.1 MEA 外観概略（寸法は mm）

Table 3.1 MEA Specifications

	Anode	Cathode			
Catalyst	Pt/GC				
Platinum loading / mg-Pt cm^{-2}	0.35	0.05	0.12	0.25	0.35
Ionomer	Nafion® D2020 (1000EW, DuPont)	EW-1093 EW-990 EW-700 EW-557 Nafion® D2020 (1000EW, DuPont)			
Ionomer carbon weight ratio	1.3	0.9			
Active area / cm^2	10				
Membrane	Nafion® NR211 (DuPont)				
GDL	24BC (SGL)	TGP-H-060 (Toray)			

3.1.2.2　評価セル

本検討に用いた評価セルの概略図を図 3.1.2 に示す．作製した MEA を直線型の流路を設けたカーボンセパレータにて挟持し単セルとした．アノード，カソード共に流路寸法は 0.5×0.6mm(幅×深さ)，0.5mm(リブ部幅)とした．ガスのシールにはシリコンゴム製のガスケットを用いた．面圧は感圧紙(プレスケール，富士フイルム製)を用いて，いずれのセルにおいてもほぼ一定(1MPa)となるように管理した．運転中のセル温度はエンドプレート上に設置したラバーヒータと，セパレータに設けられた熱電対の検出温度により管理した．

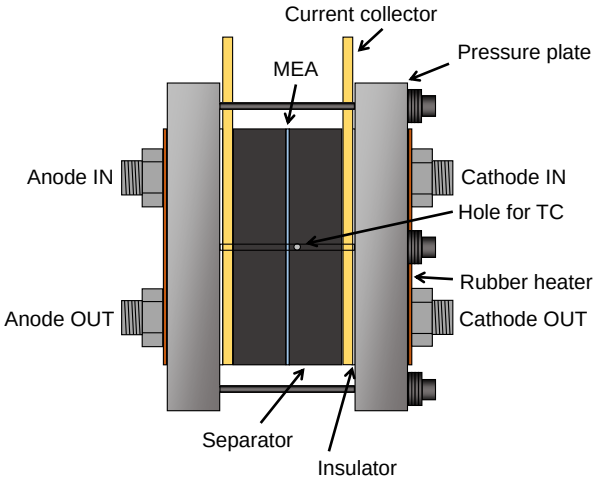


図 3.1.2 評価セル概略図

3.1.2.3　測定装置及び運転条件

電気化学特性の測定条件と i-V 測定の測定条件を，それぞれ Table3.2, Table3.3 に示す．供給されるアノードガス(水素)とカソードガス(酸素，空気，窒素希釈酸素)は，マスフローコントローラにより制御した．供給ガスの加湿は，各極ともにバブラ型の加湿器を使用し，セル温度に対してバブラ内の純水温度を管理することで相対湿度を制御した．加湿されたガス中の水分が凝縮しないように，配管にはリボンヒーターを設置し，ガス温度を管理した．セルから取り出す電流は外部負荷装置により制御した．セルの電気化学特性を測定する際には，ポテンショスタット(HZ-5000, 北斗電工製)や周波数特性分析器(Frequency Response Analyzer, FRA5010, エヌエフ回路設計ブロック製)を使用した．i-V 性能を測定する際には低抵抗計(鶴賀製)を用いて，高周波セル抵抗(HFR, 1kHz)も測定した．セル温度は 80℃に設定した．コンディショニング運転(0.2～1.0Acm^{-2} の範囲で一定電流，両極ガス 100%RH，12 時間)を実施後，窒素雰囲気下でカソードの CV(Cyclic Voltammetry)測定，EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)測定を実施した．これらの結果から白金表面積，触媒層内のプロトン伝導度を見積もった．その後，i-V 性能測定を実施した．本検討の i-V 性能測定においてはアイオノマの EW が i-V 性能に与える影響に注目するため，実

用的には重要な運転パラメータである SR(Stoichiometric ratio)値を意図的に過剰に(供給ガス流量を過剰に)設定した均一場条件を適用した．これにより発電面内において流路内の条件分布(酸素濃度，相対湿度や凝縮水)が発生する影響を最小化でき，現象の理解を容易にすることが可能となる．

Table 3.2 Operating conditions of CV and EIS measurements

Cell temperature	353 K
Gas	[Anode(Reference)] H_2 / [Cathode(Working)] N_2
Gas flow rate	[Anode(Reference)] 0.5 NL min.$^{-1}$ / [Cathode(Working)] 0.0(CV), 0.5(EIS) NL min.$^{-1}$
Humidity	90 %RH
Back pressure	Ambient

Table 3.3 Operating conditions of i-V measurements

Cell temperature	353 K
Gas	[Anode] H_2 / [Cathode] Air, O_2
Gas flow rate	[Anode] 4.0 NL min.$^{-1}$ / [Cathode] 15.0 NL min.$^{-1}$
Humidity	90 %RH
Back pressure	Ambient
Current direction	Cathodic

3.1.2.4　ORR 限界電流測定

ORR 限界電流の測定条件を Table.3.4 に示す．ORR 限界電流測定についてもガス流路内の酸素，水蒸気分圧分布を極力最小化するため，大流量のガス(アノード 4NLmin.$^{-1}$，カソード 8NLmin.$^{-1}$)を供給した均一場条件にて実施した．供給ガスの RH は 40%と 90%にて実施した．アノードには 100%の水素ガス，カソードには窒素による希釈酸素ガス(0.25%, 0.5%, 1.0%, 1.5%)と測定のバックグラウンドとして 100%の窒素ガスを供給した．これらを 4 水準の全圧(大気圧, 125kPa, 150kPa, 200kPa)にて供給して測定を実施した．流路による圧力損失が発生するため，セル入出口の配管内圧力を測定し，平均化処理を実施した．セル電圧はポテンシオスタット(HZ-5000，北斗電工)を用いて走査した．走査速度は 10mVs^{-1} とし，開回路電圧から 0.1V までを往復走査した．カソードに窒素のみを供給したバックグラウンド測定は，膜の水素クロスオーバー電流，白金表面の酸化還元電流，プロトンの吸脱着電流や水素生成反応(HER)電流の影響を除外するために実施し，各 ORR 限界電流測定における i-V 特性から差し引くことで電流補正を実施した．

Table 3.4 Operating conditions of ORR limiting current measurements

Cell temperature	353 K
Gas	[Anode] H_2 / [Cathode] 0.25%, 0.5%, 1.0%, 1.5%O_2 (N_2 diluted)
Gas flow rate	[Anode] 4.0 NL min.$^{-1}$ / [Cathode] 8.0 NL min.$^{-1}$
Humidity	40%RH, 90 %RH (Both side)
Back pressure	Ambient, 25kPag, 50kPag, 100kPag
Scan voltage range	OCV – 0.1V
Scan direction	Anodic & Cathodic

限界電流密度i_Lは，カソード内の全酸素輸送抵抗を用いて，下記 Fick の第一則にて表される．

$$\frac{i_L}{4F} = -D_{O_2}^{eff}\frac{C_{O_2}^{GC}}{\delta^{eff}} = -\frac{C_{O_2}^{GC}}{R_{O_2}^{Total}} \tag{3.1.1}$$

ここで，F はファラデー定数，$D_{O_2}^{eff}$ はカソード内の有効酸素拡散係数，$C_{O_2}^{GC}$ はカソードガス流路中の酸素濃度，δ^{eff} はカソード内の有効酸素拡散距離，そして$R_{O_2}^{Total}$はカソード内の全酸素輸送抵抗である．従って$R_{O_2}^{Total}$は測定された ORR 限界電流密度と，ある全圧における供給ガス中の酸素濃度の関係から決定することができる．ここで GDL 内やカソード触媒層内の酸素輸送に関しては，クヌーセン拡散や分子拡散輸送の両者が支配していると考えられるが，内部の平均空孔径を考慮し，触媒層内(平均空孔径<0.05μm)においてはクヌーセン拡散，GDL 内(平均空孔径>10μm)においては分子拡散が支配しているものと想定した[4,6,8,15]．従って，カソード内の全酸素輸送抵抗は直列抵抗として下記式にて表現することができる[15]．

$$R_{O_2}^{Total} = R_{O_2}^{MD\text{-}P} + R_{O_2}^{MD\text{-}NP} + R_{O_2}^{CCL} \tag{3.1.2}$$

ここで，$R_{O_2}^{MD\text{-}P}$と$R_{O_2}^{MD\text{-}NP}$は主にガス流路や GDL 内の酸素，窒素と水分子間の分子拡散に起因する酸素輸送抵抗であり，それぞれ全圧比例と全圧に依存しない抵抗(つまり酸素分圧や水蒸気分圧のみ)である[15]．上記想定に基づいて，$R_{O_2}^{CCL}$は全圧ゼロにおける$R_{O_2}^{Total}$から

$R_{O_2}^{MD\text{-}NP}$ を差し引くことで，解析的に決定することができる．全圧ゼロにおける $R_{O_2}^{Total}$ や $R_{O_2}^{MD\text{-}NP}$ は，各測定全圧における算出値を外挿することで得た．従って，$R_{O_2}^{CCL}$ はカソード触媒層内の空孔におけるクヌーセン拡散とアイオノマや液水内の溶解拡散などに起因する酸素輸送抵抗であると考えることができる[8,15].

3.1.3　マクロ均一モデルによる触媒層内の酸素輸送抵抗の解析手法

本検討においては，触媒層内の全酸素輸送抵抗から局所酸素輸送抵抗を抽出するために，マクロ均一モデルを適用した．本モデルを用いると，それら二つの酸素輸送抵抗を用いて図 3.1.3 に示すような等価回路(Transmission line model)を想定することができる．これらの酸素輸送抵抗に関しては，一方は厚み方向の酸素輸送抵抗(クヌーセン拡散起因)であり，もう一方は白金表面に向かう局所酸素輸送抵抗(主にアイオノマや液水内の酸素溶解拡散起因)である．計算のため，それら二つの抵抗は触媒層厚み方向の長さ当たりの抵抗 $r_{O_2,macro}$ (単位は s cm^{-2})と，白金表面積当たりの抵抗 $r'_{O_2,local}$ (単位は s)と各々定義した．ORR 限界電流密度となっているとき，消費を伴うカソード触媒層内の酸素輸送は下記式にて表すことができる．

$$\frac{1}{r_{O_2,macro}}\frac{d^2C_{O_2}^{CCL,g}}{dx^2}=\frac{1}{r'_{O_2,local}}C_{O_2}^{CCL,g} \tag{3.1.3}$$

このとき，境界条件は

$$\frac{dC_{O_2}^{CCL,g}}{dx}=0 \qquad (x=0) \tag{3.1.4}$$

$$C_{O_2}^{CCL,g}=C_{O_2}^{CCL,s} \qquad (x=L) \tag{3.1.5}$$

ここで，$C_{O_2}^{CCL,g}$ はカソード触媒層の二次空孔内の酸素濃度，L はカソード触媒層の厚み，そして $C_{O_2}^{CCL,s}$ は触媒層表面(触媒層と GDL の界面)における酸素濃度である．よってカソード触媒層内の酸素流束はハイパボリックタンジェント関数を用いて次の式にて表すことができる．

$$N_{O_2} = \frac{1}{r_{O_2,\mathrm{macro}}} \frac{\mathrm{d}C_{O_2}^{\mathrm{CCL,g}}}{\mathrm{d}x}\bigg|_{x=L} = \frac{LC_{O_2}^{\mathrm{CCL,s}}}{r'_{O_2,\mathrm{local}}} \frac{\tanh\psi}{\psi} \tag{3.1.6}$$

ここで,

$$\psi = L\sqrt{\frac{r_{O_2,\mathrm{macro}}}{r'_{O_2,\mathrm{local}}}} \tag{3.1.7}$$

従って図 3.1.3 に示す等価回路の全酸素輸送抵抗は下記式にて表される.

$$R_{O_2}^{\mathrm{CCL}} = \frac{C_{O_2}^{\mathrm{CCL,s}}}{N_{O_2}} = \frac{r'_{O_2,\mathrm{local}}\psi}{L\tanh\psi} = \sqrt{r_{O_2,\mathrm{macro}} r'_{O_2,\mathrm{local}}} \coth\left(L\sqrt{\frac{r_{O_2,\mathrm{macro}}}{r'_{O_2,\mathrm{local}}}}\right) \tag{3.1.8}$$

上述したように$r_{O_2,\mathrm{macro}}$や$r'_{O_2,\mathrm{local}}$の単位は異なるため，大小関係を直接比較することはできない．ここで上記抵抗の単位を触媒層厚み方向の単位長さ当たりから触媒層当たりの抵抗へと変換することで，全酸素輸送抵抗を下記式にて表すことができる.

$$R_{O_2}^{\mathrm{CCL}} = \sqrt{r_{O_2,\mathrm{macro}} L \left(r'_{O_2,\mathrm{local}}/L\right)} \coth\left(\sqrt{\frac{r_{O_2,\mathrm{macro}} L}{r'_{O_2,\mathrm{local}}/L}}\right)$$

$$= \sqrt{R_{O_2,\mathrm{macro}} R'_{O_2,\mathrm{local}}} \coth\left(\sqrt{\frac{R_{O_2,\mathrm{macro}}}{R'_{O_2,\mathrm{local}}}}\right)$$

$$\approx \frac{R_{O_2,\mathrm{macro}}}{3} + R'_{O_2,\mathrm{local}} \qquad \left(\frac{R_{O_2,\mathrm{macro}}}{R'_{O_2,\mathrm{local}}} \le 1\right) \tag{3.1.9}$$

従って，マクロと局所の酸素輸送抵抗の大小関係を直接比較する，もしくは式(3.1.9)が適用可能かを検証することが可能となる.

局所酸素輸送抵抗は，下記式(3.1.10)を用いて触媒層厚み方向の単位長さ当たりの抵抗から白金表面積当たりの抵抗(単位は s cm^{-1})へと変換することができる.

$$R_{O_2,\mathrm{local}} = r'_{O_2,\mathrm{local}} \frac{S_{\mathrm{Pt}}}{L} \tag{3.1.10}$$

ここで，S_{Pt}はカソード触媒層の白金表面積である.

解析に際しては，まず，あるアイオノマを用いて実験的に得られた触媒層内の全酸素輸送抵抗を白金表面積に対してプロットした．本検討においては，一種のカソード触媒を用いていることから，触媒層の厚みと白金表面積は互いに比例関係にある．そのため，上記二種の酸素輸送抵抗を用いて実験見積もり値に対するフィッティングを実施することができる．フィッティングには最小二乗法を用いた.

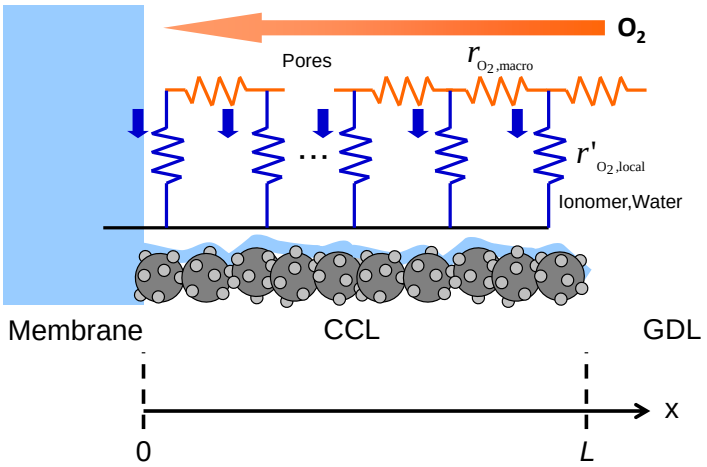


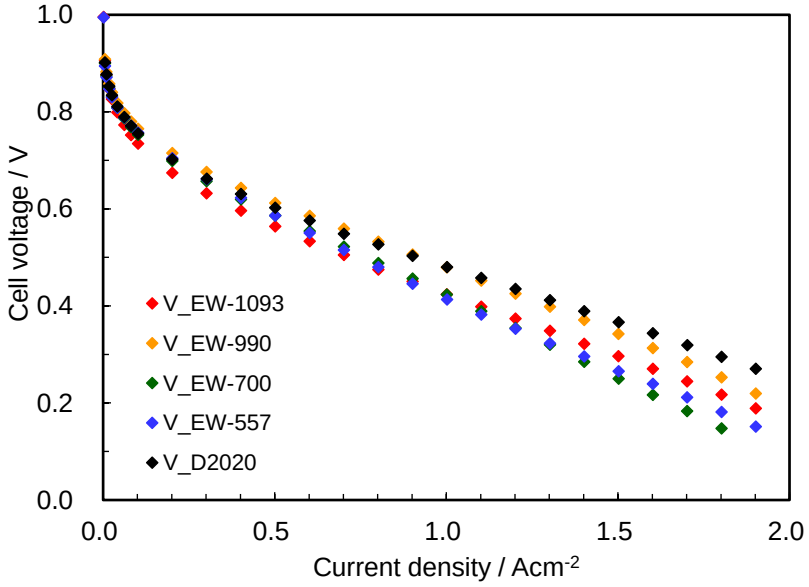
図 3.1.3 触媒層内の一次元酸素輸送抵抗モデルの概要図

3.1.4 実験結果及び考察

3.1.4.1 i-V 性能測定結果

本検討における MEA を用いて，カソードに空気を供給して測定した i-V 性能を図 3.1.4 に示す．カソード白金担持量は 0.35mgcm^{-2} である．比較的乾燥した条件として 40%RH，湿潤な条件として 90%RH のガスを各々両極に供給した結果を示した．EW の低いアイオノマや電解質膜は，重量当たりの含水量が増大するため，乾燥条件においてもプロトン伝導度を向上させることができるとして期待されている．しかしながら，40%RH の条件では，EW-990 が高い i-V 性能を示したものの，それ以下の EW を用いた場合，高電流密度域におけるセル電圧の低下が顕著となった．一方，90%RH の条件においては，EW 値が低くなるほど i-V 性能が低下する傾向を示した．これらの結果から，触媒層内のアイオノマの EW 値が低くなると，プロトン伝導度が向上するものの，高電流密度域や湿潤条件等，液水の存在が顕著になると想定される条件において酸素輸送が律速し，セル電圧が低下している可能性が考えられる．上記推測を検証するため，カソードに純酸素を供給して測定した i-V 性能を図 3.1.5 に示す．カソードに空気を供給した場合と同様に，乾燥条件として 40%RH，湿潤条件として 90%RH のガスを各々両極に供給した結果を示した．

(a)



(b)

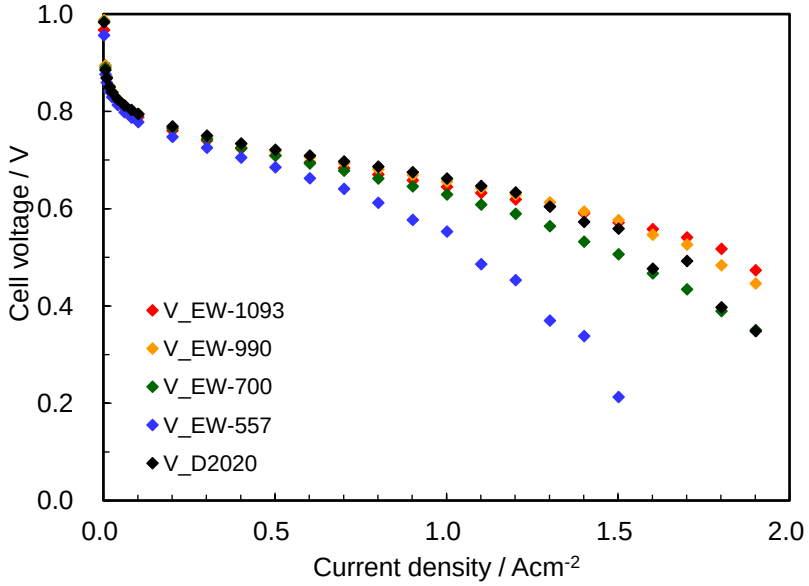
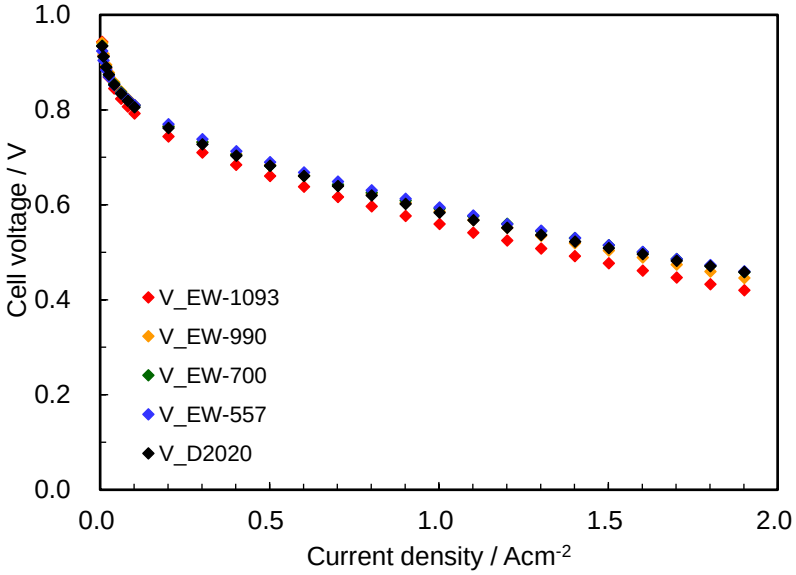


図 3.1.4 i-V 性能測定結果[0.35mgcm^{-2}, H_2/Air]

(a) 40%RH, (b) 90%RH

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

(a)



(b)

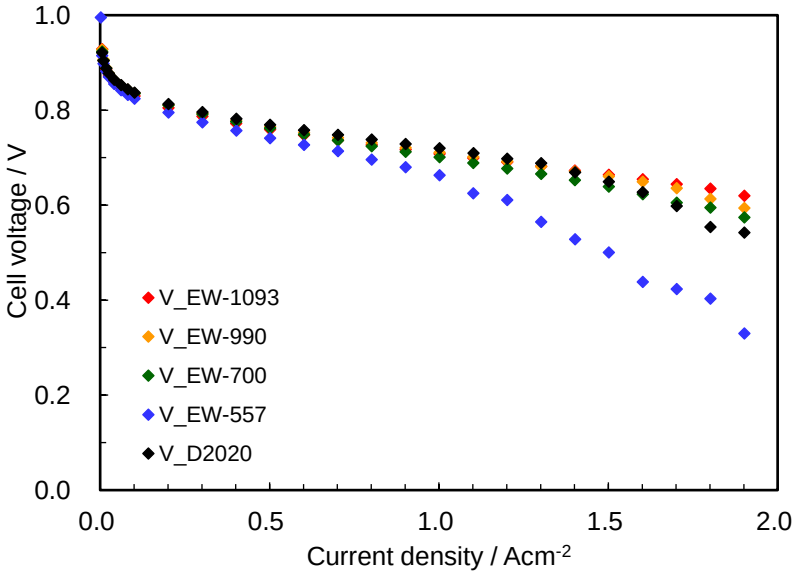


図 3.1.5 i-V 性能測定結果[0.35mgcm^{-2}, H_2/O_2]

(a) 40%RH, (b) 90%RH

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

これらの結果によると，乾燥条件における性能の序列は，EW 値が低くなるほど高い i-V 性能を示すことが分かる．湿潤条件においては空気供給の場合ほどの差異はなくなるものの，依然として EW 値が低くなると，高電流密度域におけるセル電圧低下は顕著となった．従って，上記推測のように，本 i-V 性能測定における液水が存在しやすい条件においては，酸素輸送が支配要因となってセル電圧が低下していることが予想され，EW を低下させる

ことで，それがより助長されていると考えられる．ただし，i-V 測定のみでは触媒層内のどの部分の輸送抵抗が支配的かどうかは判定することはできず，輸送抵抗の分離解析が有効であると考えられる．

3.1.4.2 プロトン伝導度の算出結果

i-V 性能の差異の発現メカニズムを検証するために供給ガスの RH を変化させて EIS 測定を実施した．カソード白金担持量は 0.35mgcm^{-2} である．40%RH と 90%RH における Core-Core プロット例を図 3.1.6 に示す．また，それらの結果から触媒層内のプロトン伝導度を解析した結果を図 3.1.7 に示す．触媒層内のプロトン伝導度は，ほぼ EW 値と良い相関関係を示し，EW 値が低くなるほどプロトン伝導度が向上する結果を示した．また，RH が高くなるほど，上記差異は小さくなった．本測定結果は，乾燥条件における i-V 性能の差異がプロトン伝導度の違いよるものであることを支持する．従って高電流密度域や湿潤条件における i-V 性能の変化要因として，酸素輸送が律速している可能性が高いことが示された．

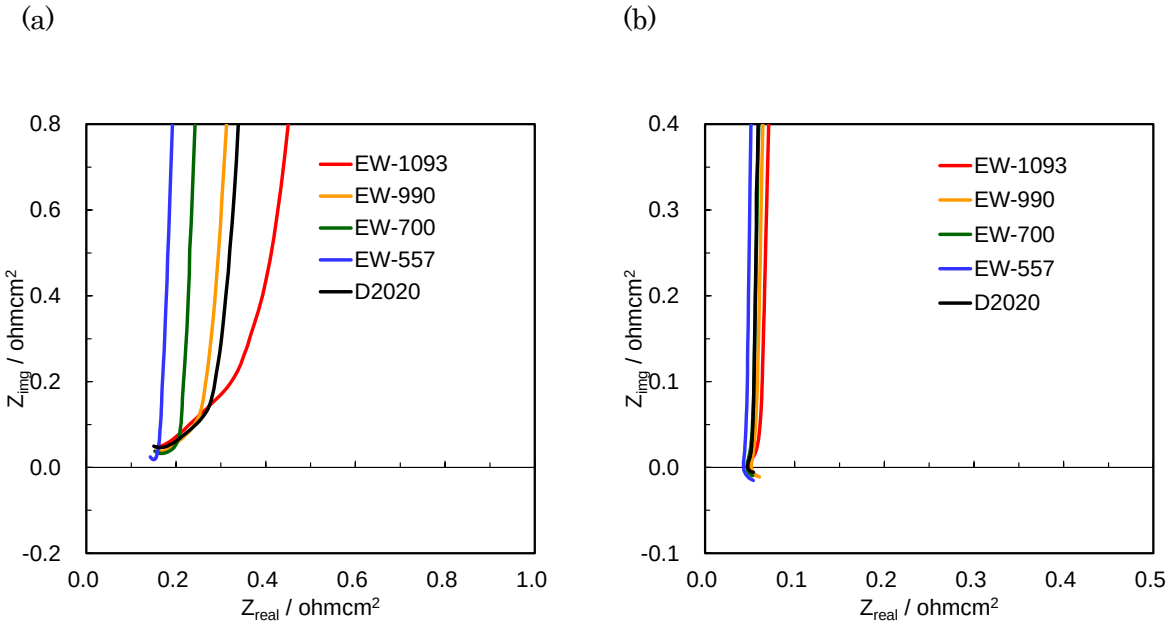


図 3.1.6 アイオノマ EW の異なる触媒層の Core-Core プロット[0.35mgcm^{-2}]
(a) 40%RH, (b) 90%RH
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

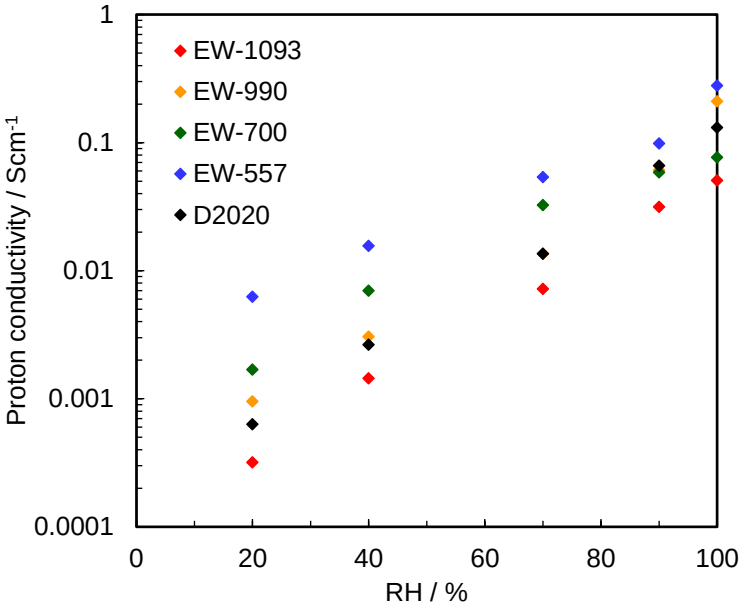


図 3.1.7 触媒層内のプロトン伝導度算出結果[0.35mgcm^{-2}]
セル温度 80℃ 大気圧

3.1.4.3 白金有効表面積の算出結果

図 3.1.8 に各アイオノマを用いて白金担持量を変えた際のサイクリックボルタモグラムの比較結果(90%RH)を，図 3.1.9 に，白金担持量 0.35mgcm^{-2} のカソード触媒層を用いた 40%RH と 90%RH におけるサイクリックボルタモグラムの比較結果を示す．各アイオノマを用いた触媒層共に白金担持量に応じて電流量が変化しており，白金担持量によらず電気化学的な白金表面の状態は変化していないことを確認した．また，アイオノマ EW を変えた際のサイクリックボルタモグラム形状も顕著な差異が認められず(EW-700 のみカーボン表面の官能基，もしくは不純物起因と思われるピークが 0.6V 付近に認められる)，本検討の精度範囲においては，アイオノマ EW の差異が白金の表面状態に与える影響は小さいと考えられた．更に，プロトン吸着電流から電気化学的に有効な白金表面積を，各担持量に対して見積もった結果を図 3.1.10 に示す．白金担持量に対して白金表面積は原点を通る正比例関係を示しており，白金の担持重量が良好に制御できていることが確認された．

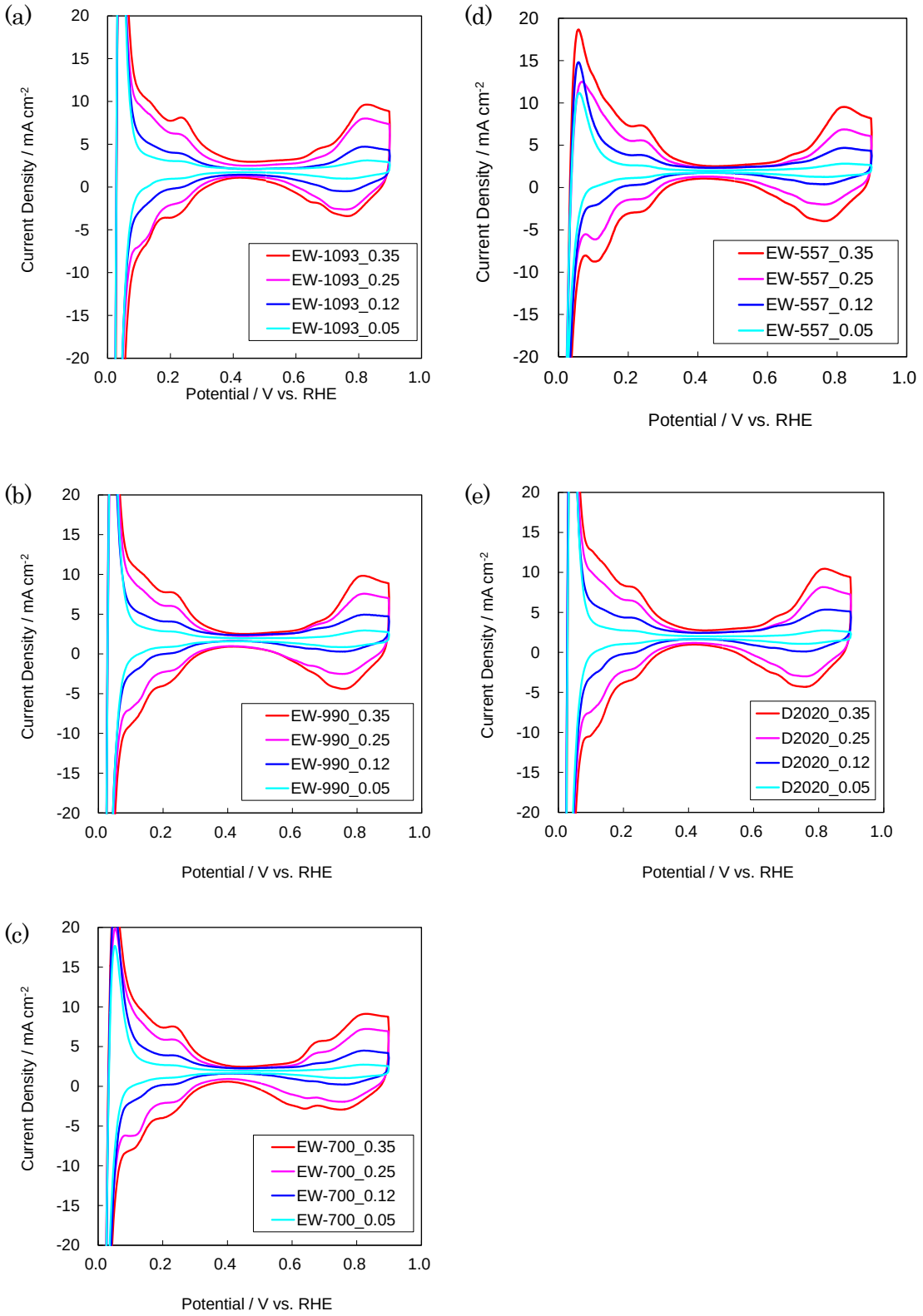


図 3.1.8 各アイオノマ別のサイクリックボルタモグラム比較結果

(a) EW-1093, (b) EW-990, (c) EW-700, (d) EW-557, (e) D2020

セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

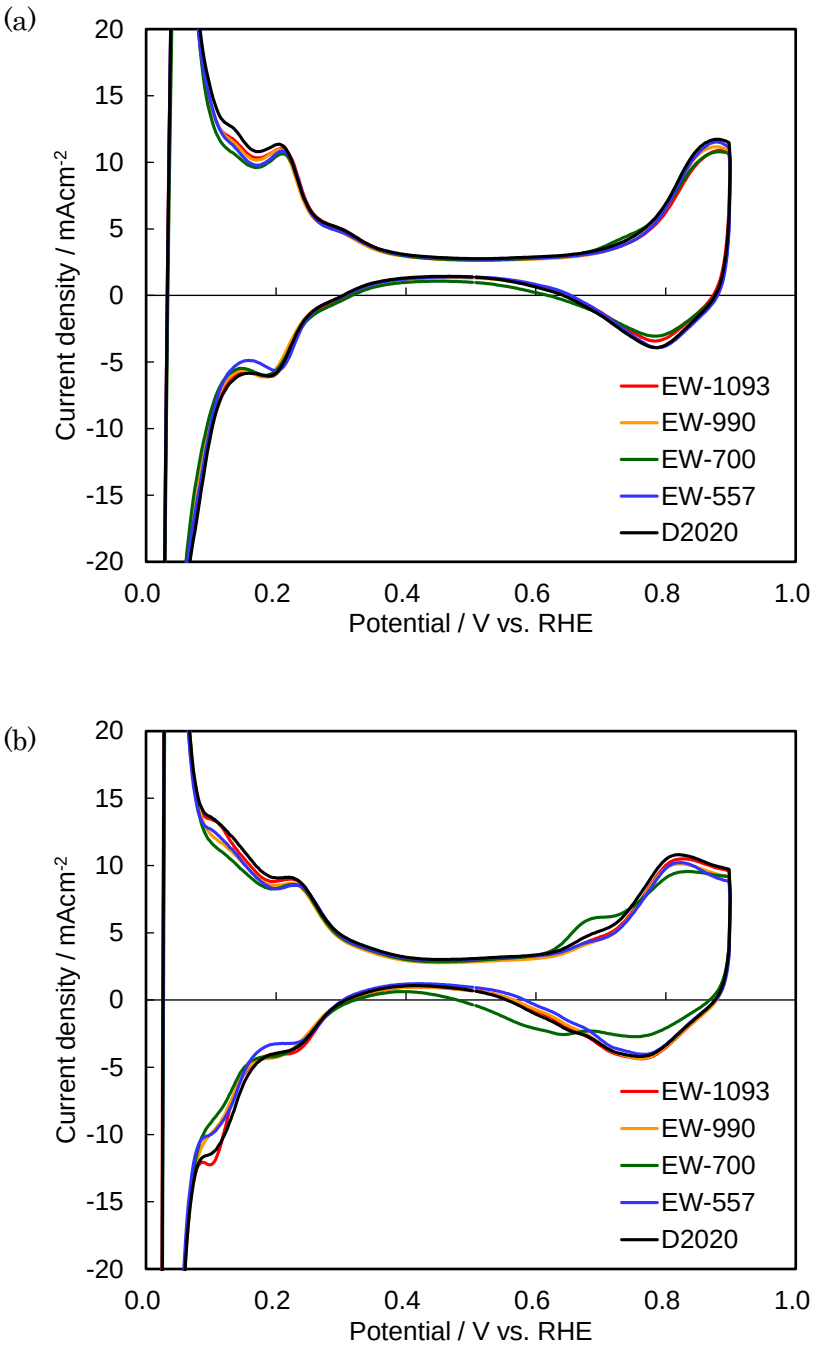


図 3.1.9 サイクリックボルタモグラムの比較結果[0.35mgcm^{-2}]

(a) 40%RH, (b) 90%RH

セル温度 80℃ 大気圧

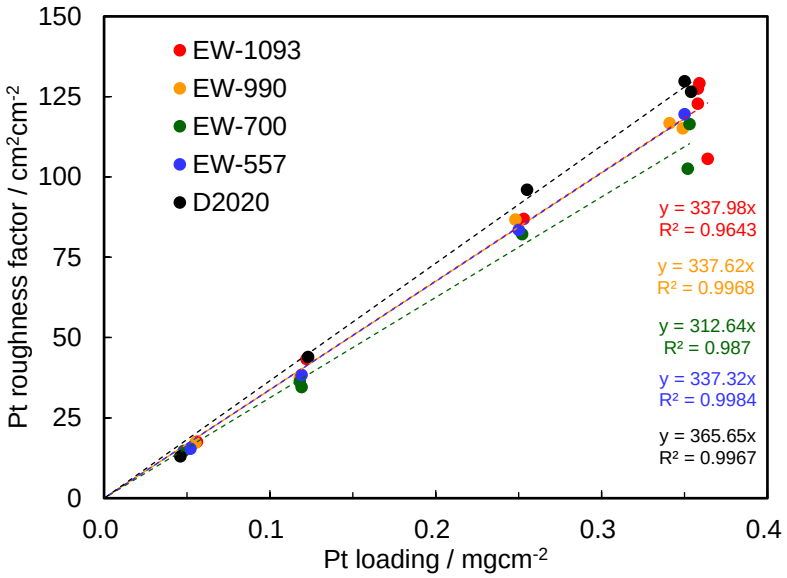


図 3.1.10 白金担持量に対する白金有効表面積の比較結果
セル温度 80℃ 90%RH 大気圧

3.1.4.4 ORR 限界電流測定結果

図 3.1.11 に D2020 を用いて ORR 限界電流を測定した結果(V-i 特性)の例(90%RH，全圧 25kPag)を示す．バックグラウンド電流補正前の V-i 特性には，低電圧にて HER 電流が含まれることや，電圧を走査しているため，白金の酸化還元電流やプロトンの吸脱着電流が含まれる．従って窒素雰囲気下の測定結果にて補正することで測定精度を向上させることができる．また，図 3.1.12 にアイオノマ EW を変えた際の V-i 特性を比較した結果の例(90%RH，0.5%酸素，全圧 25kPag)を示す．各 V-i 特性は，窒素雰囲気下の電流にて補正を実施したものである．ORR 限界電流は，何れの触媒層においても 0.3V から 0.2V 程度のセル電圧の領域にて測定された．

図 3.1.13 に示すように，EW の低い触媒層や白金担持量の低い MEA において，全圧に対して顕著に全酸素輸送抵抗値が上昇する現象が見られた．本解析においては切片(全圧ゼロ)外挿を用いるため，このような場合の酸素輸送抵抗の見積もりを誤る可能性がある．しかしながら，他のカソード触媒層において，40%RH と 90%RH における全酸素輸送抵抗の全圧依存性はほぼ同等であったことと，分析等を大気圧化で実施していることから，40%RH の全圧依存性測定結果を 90%RH の大気圧測定結果へ適用し，切片を見積もることとした．このような補正が必要な要因として，EW の低いアイオノマを用いた触媒層や，白金担持量の低い(厚みが薄い)触媒層において，液水が蓄積されやすい可能性が考えられる．

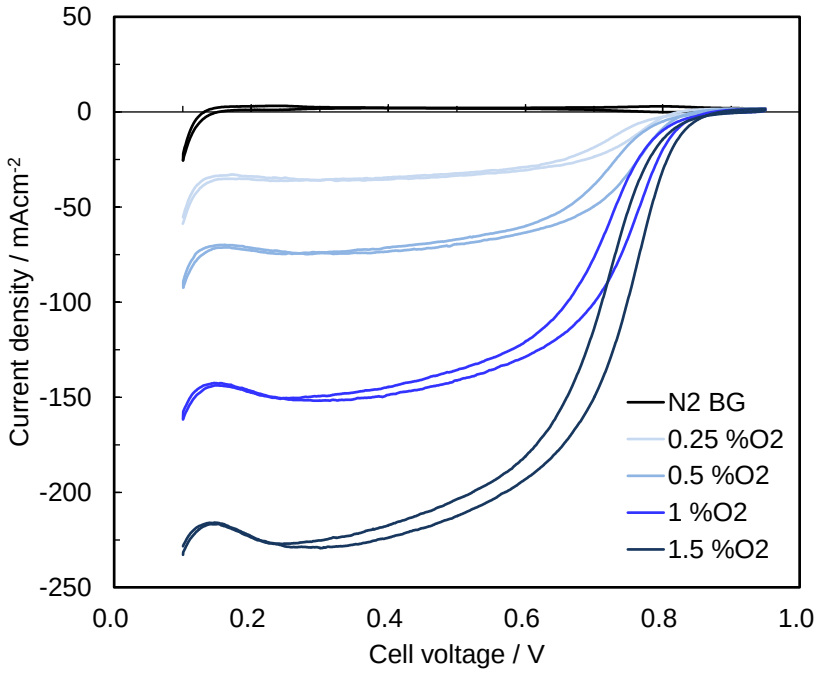


図 3.1.11 ORR 限界電流の測定結果例(酸素濃度の影響)

アイオノマ：D2020

セル温度 80℃ 90%RH 25kPag

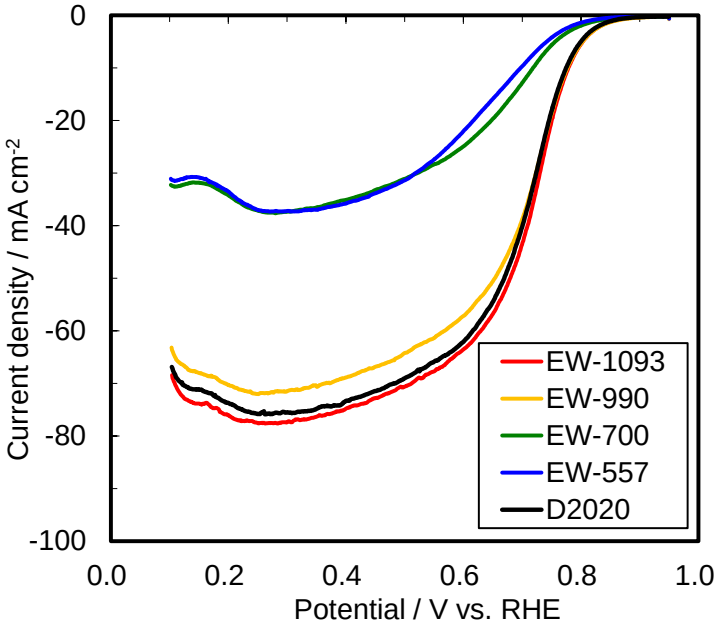


図 3.1.12 ORR 限界電流の測定結果例(アイオノマ EW の影響)

セル温度 80℃ 90%RH 25kPag 0.5%O_2

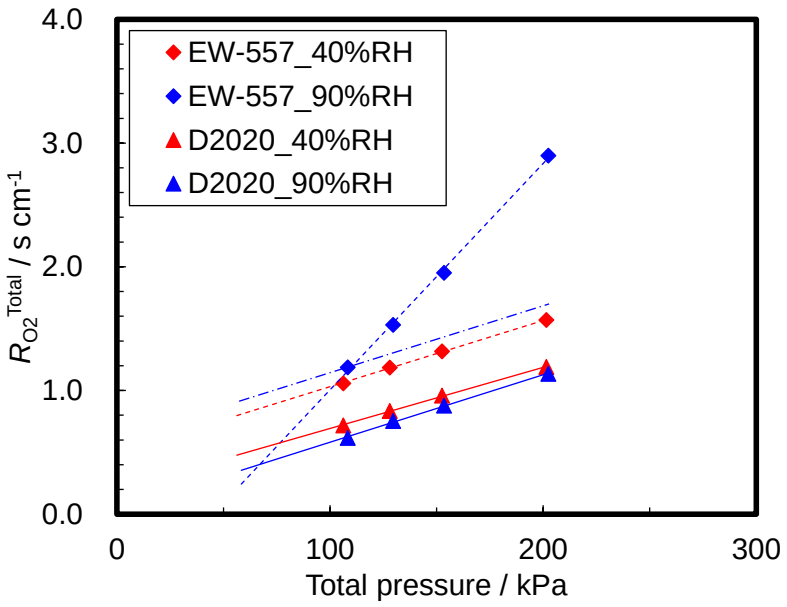


図 3.1.13 全酸素輸送抵抗解析の際の補正例

アイオノマ：EW-550, D2020

セル温度 80℃

3.1.4.5 酸素輸送抵抗の算出結果

白金担持量を変えることで，各アイオノマに対してカソード触媒層内の酸素輸送抵抗解析を実施した．本解析により得られた白金表面積に対するカソード触媒層の全酸素輸送抵抗の関係を図 3.1.14 に示す．従来の検討においても報告されている通り，白金表面積が小さくなると，カソード触媒層内の酸素輸送抵抗が顕著に上昇した．EW-700 と EW-557 のアイオノマを用いた触媒層に関しては，何れの白金表面積においても，非常に高い酸素輸送抵抗が見られた．図 3.1.14 中の破線は，EW 値の異なる各アイオノマを用いた触媒層に対して，マクロ均一モデルを用いて得られたフィッティング曲線である．上記 EW-700 と EW-557 のアイオノマを用いた触媒層を除き，実験値に対して良好な再現性を得ることができた．

モデルにより見積もられた触媒層厚み方向のマクロな酸素輸送抵抗と局所酸素輸送抵抗の値を，アイオノマの EW 値に対して整理した結果を，それぞれ図 3.1.15 と図 3.1.16 に示す．EW-700 と EW-557 のアイオノマを用いた触媒層における触媒層厚み方向のマクロな酸素輸送抵抗は，その他のアイオノマがほぼ同等となったにも関わらず，10 倍以上の非常に高い値を示した．これらのアイオノマを用いたカソード触媒層においては，二次空孔内における高い酸素拡散ロスが i-V 性能が低下する要因の一つとなったことを意味すると考えられる．同様に局所酸素輸送抵抗についても，アイオノマの EW 値が低くなるほど上昇す

る傾向が確認された．このことも，アイオノマの EW が低い触媒層において i-V 性能が低下した要因の一つであると考えられる．

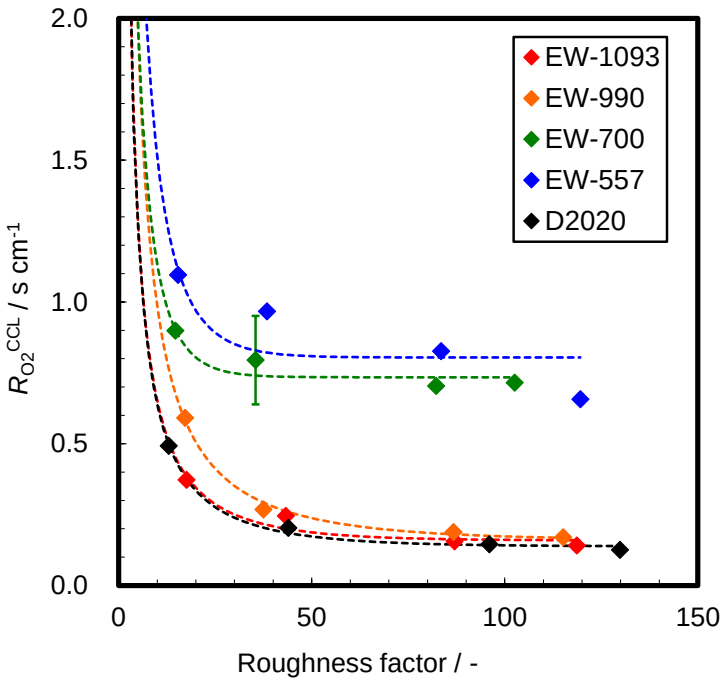


図 3.1.14 白金表面積に対する全酸素輸送抵抗の解析結果
セル温度 80℃ 90%RH

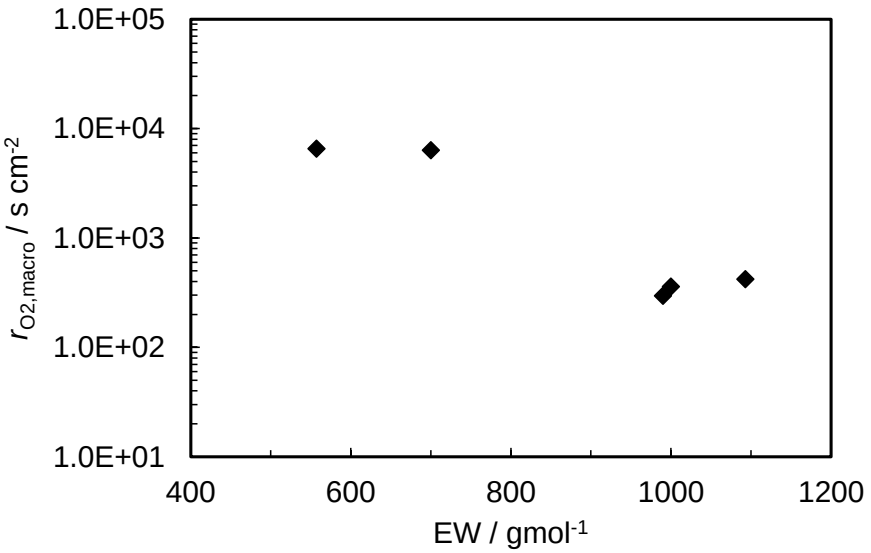


図 3.1.15 マクロ酸素輸送抵抗(触媒層厚み方向)の解析結果
セル温度 80℃ 90%RH

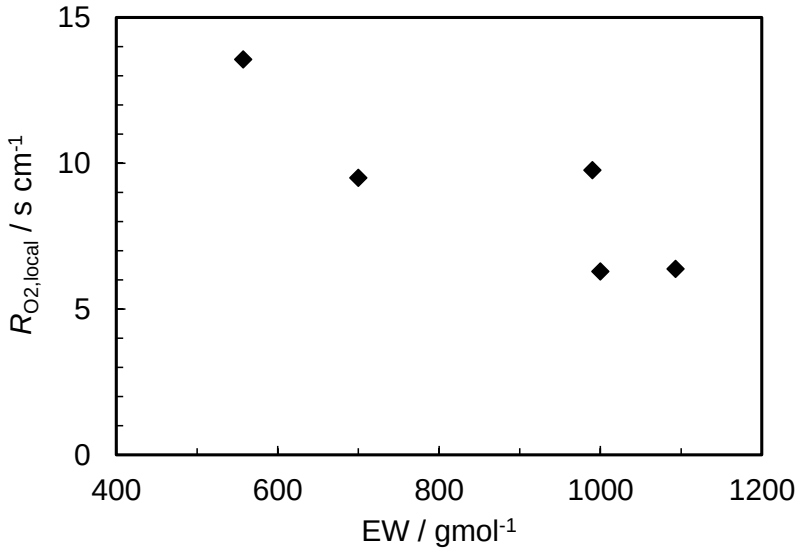


図 3.1.16 局所酸素輸送抵抗の解析結果
セル温度 80℃ 90%RH

次に，触媒層厚み全体における，マクロな酸素輸送抵抗と局所酸素輸送抵抗の大小関係を調査した．Table3.5 に触媒層厚みが 5μm もしくは 10μm の場合の酸素輸送抵抗の見積もり結果を示す．ほとんどの条件において，$R_{O_2,\mathrm{macro}}/R'_{O_2,\mathrm{local}}$ の値は 1 以上となったことから，式(3.1.9)は特定の場合にのみ適用できる結果となった．式(3.1.9)が適用可能な範囲において，酸素輸送抵抗を分離した結果を図 3.1.17 に示す．EW-700 と EW-557 のアイオノマを用いた触媒層においては，白金担持量が低く触媒層厚みが薄い場合においても，触媒層全体の酸素輸送抵抗 $R_{O_2}^{\mathrm{CCL}}$ (実線)に対するマクロな酸素輸送抵抗 $R_{O_2,\mathrm{macro}}$(点線)の寄与が顕著になっていることが確認できる．しかしながら，その他のアイオノマを含め，白金担持量を低減し，白金ラフネスファクタが 40 程度以下となるような薄いカソード触媒層内においては，局所酸素輸送抵抗が触媒層内の全酸素輸送抵抗 $R_{O_2}^{\mathrm{CCL}}$ の大部分を占めることが分かった．

Table 3.5 Calculated oxygen transport resistances per total thickness (s cm^{-1}) of CCL at 5μm and 10μm.

Ionomer	5μm			10μm		
	$R_{O_2,macro}$	$R'_{O_2,local}$	$R_{O_2,macro}/R'_{O_2,local}$	$R_{O_2,macro}$	$R'_{O_2,local}$	$R_{O_2,macro}/R'_{O_2,local}$
EW-1093	0.21	0.12	1.74	0.42	0.06	6.96
EW-990	0.15	0.17	0.85	0.30	0.09	3.39
EW-700	3.17	0.17	18.57	6.33	0.09	74.30
EW-557	3.28	0.20	16.60	6.55	0.10	66.42
D2020 (1000EW)	0.18	0.11	1.68	0.36	0.05	6.73

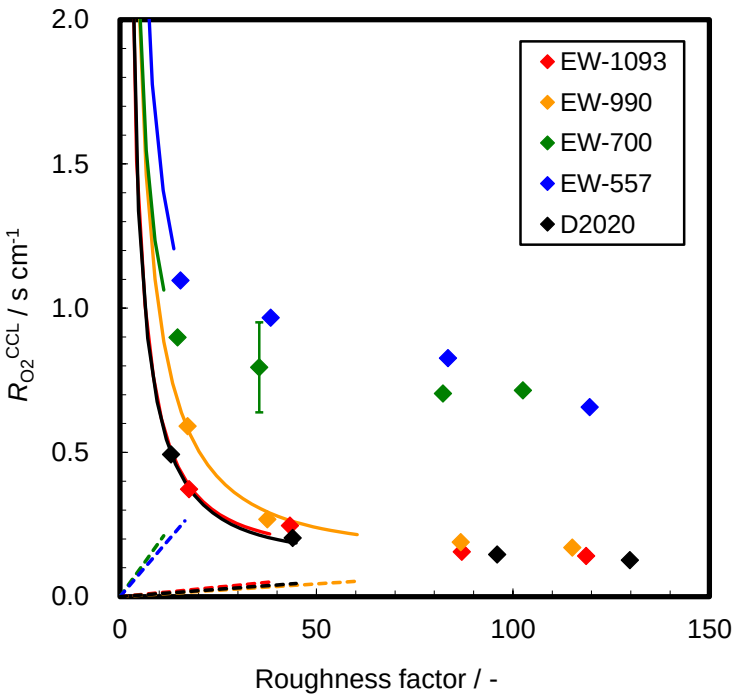


図 3.1.17 全酸素輸送抵抗の分離解析結果

セル温度 80℃ 90%RH

3.1.5　結論

本項においては，触媒層内における局所酸素輸送抵抗の変化メカニズムに関する知見を深めることを目的とした検討を実施した．触媒層内のアイオノマの EW 値をパラメータとした酸素輸送抵抗測定を実施することで，液水の存在が局所酸素輸送抵抗に与える影響について着目した．まず，アイオノマの EW 値を低下させることにより，触媒層内のプロトン輸送抵抗が低下し，乾燥条件において i-V 性能が向上する傾向が見られたものの，高電流密度域においてセル電圧の低下が顕著となることを確認した．白金担持量を変化させた ORR 限界電流法を適用することにより，触媒層内の酸素輸送抵抗を厚み方向のマクロな酸素輸送抵抗と，白金触媒近傍の局所酸素輸送抵抗へと分離した．その結果，アイオノマの EW 値が 700 以下の触媒層において，厚み方向のマクロな酸素輸送抵抗が顕著に(10 倍以上)上昇したことが分かった．同様に，局所酸素輸送抵抗についてもアイオノマの EW 値を低下させるのに伴って上昇すると見積もられた．アイオノマの EW 値が異なることにより触媒層の吸水量が変化すると考えられるため，上記酸素輸送抵抗は両者とも液水の影響を受けると結論付けることができる．触媒層の吸水量を定量化し，マクロ酸素輸送抵抗や局所酸素輸送抵抗がどれだけ変化するのかを確認することが重要である．

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, “Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost”, Technical Conference at FC Expo (2010)
4. A. Ohma, T. Mashio, K. Sato, H. Iden, Y. Ono, K. Sakai, K. Akizuki, S. Takaichi, K. Shinohara, *Electrochim. Acta*, 56, 10832 (2011).
5. Y. Ono, T. Mashio, S. Takaichi, A. Ohma, H. Kanesaka, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 28(27), 69 (2010).
6. K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 25, 1193 (2009).
7. K. Kudo, T. Suzuki, and Y. Morimoto, *ECS Trans.*, 33(1), 1495 (2010).
8. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
9. T. A. Greszler, D. Caulk, and P. Sinha, *J. Electrochem. Soc.*, 159(12), F831 (2012).
10. F. N. Büchi, M. Wakizoe, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 927 (1996).
11. V. I. Basura, C. Chuy, P. D. Beattie, and S. Holdcroft, *J. Electroanal. Chem.*, 501, 77 (2001).

12. M. Ohishi, Y. Ono, K. Fushinobu, and K. Okazaki, *Proc. ISTP-22*, (2011).
13. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 151(4), A639 (2004).
14. T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami, and E. Torikai, *J. Electrochem. Soc.*, 132(6), 1328 (1985).
15. T. Mashio, A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 11, 529 (2007).

3.2　EW 値の異なるアイオノマを用いたカソード触媒層内の酸素輸送抵抗に関するモデル解析

3.2.1　緒言

FC スタックのコストを低減するためには，カソードに使用されている白金触媒の使用量を低減することが，有効な方策[1-3]の一つである．カソード触媒層内の白金量を低減するには二つの方策がある．一つは運転中の電流密度を高くして発電面積を縮小すること，もう一つは発電性能を維持して反応面積当りの白金担持量を低減することである．何れの場合もスタックから取出す電流が同じであれば，白金表面積当りに必要とされる反応電流量が増大する．これまでの検討により，現状の白金触媒を用いたカソードの白金担持量を大幅に低減(例えば 0.1mgcm^{-2})すると，活性化過電圧の増大によるセル電圧低下だけでなく，高電流密度域(例えば 1.0Acm^{-2} 以上)におけるセル電圧低下が顕著になることを確認した．モデルによる解析を通して，この理由として白金粒子近傍の局所酸素輸送抵抗の影響が顕在化した可能性があることを主張してきた．また前項において，EW 値の異なるアイオノマを用いたカソード触媒層内の酸素輸送抵抗の実験解析を実施した．その結果，アイオノマの EW 値が触媒層厚み方向のマクロ酸素輸送抵抗だけでなく，局所酸素輸送抵抗にも影響を与えることが分かった．この要因の一つとして，アイオノマの EW 値が異なることによる触媒層内の液水量の違いが影響した可能性が考えられる．本仮説を検証するために，カソード触媒層の構造や物性を定量化し，簡易的なモデルを用いて触媒層内の液水が上記酸素輸送抵抗に与える影響を予測することとした．

これまで，カソード触媒層内の酸素輸送に着目した数々のモデルによる検討[4-8]がなされている．近年，田部ら[6]は，モデルを用いた検討により，気相からアイオノマへの酸素溶解度が i-V 性能に対して与える影響が大きいことを示した．野々山ら[8]は，白金表面積の減少により局所酸素輸送抵抗の影響が顕在化することを示した．しかしながら，これらの検討においては第 2 章における検討と同様に，酸素輸送特性が i-V 性能への影響が懸念されることについては言及しているものの，触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗や局所酸素輸送抵抗の実際の変化メカニズムについては十分検討されていない．

本項においては，実験に用いたものと同仕様の触媒層構造や物性を Ex-situ 分析結果に基づいて定量化し，簡単なモデルを用いることで，触媒層の厚み方向のマクロ酸素輸送抵抗と白金粒子近傍の局所酸素輸送抵抗を予測した．これを前項における実験解析値と比較することで，モデルにおける仮説の検証と，結果の違いを生む要因を特定することを目的とした．

3.2.2　触媒層構造，物性に関する Ex-situ 分析

触媒層の物性を測定するために，下記 4 種類の ex-situ 分析を実施した．

① カソードの触媒層厚み：

各アイオノマ仕様の触媒層を超薄カッターにて切断し，サンプルを樹脂に包埋した．切断面を鏡面研磨後，光学顕微鏡を用いて観察した(20 点平均，0.35mgcm^{-2} 担持のみ)．触媒層厚みは白金担持量に比例するとし，他の白金担持量に関しては，本測定結果と白金担持量から見積もった．

② 触媒層内の空孔構造：

水銀圧入法を用いて Nafion®上にスプレー塗布した触媒層の空孔径分布(PSD, Pore Size Distribution)を測定した．

③ 触媒層の吸水量：

80℃における触媒層の水吸収等温線を測定した．ただし測定上，塗布した触媒層を掻き落とした粉末による測定を実施した．

④ カーボン担体の表面積：

触媒層内のアイオノマや吸収水の平均厚みを算出するために，窒素吸着法によりカーボン担体の表面積を求めた(BET 表面積)．カーボン粒子(アグロメレート)に対して白金粒子は十分小さいものと考え，カーボン担体のみを測定に使用した．

3.2.3　酸素輸送抵抗モデルの概要

3.2.3.1　触媒層厚み方向のマクロ酸素輸送抵抗の予測

マクロ酸素輸送抵抗はまず乾燥条件における PSD の測定結果と，ある供給ガス RH 条件における吸着水もしくは吸収水の体積による変化を考慮して算出した．空孔径は酸素の拡散経路に応じて刻々と変化することが考えられる．図 3.2.1 に 80℃における，空孔径に対するクヌーセン拡散係数と分子拡散係数(酸素-窒素系)の関係を示す．また，直列合成拡散係数を赤実線にて示した．後述の分析結果からも示されるように，触媒層の二次空孔は通常 0.1μm 以下となることから，簡易的にクヌーセン拡散支配であると考えることができる．また，本検討においてはカソード触媒層内を均一な構造であると想定していることから，図 3.2.2 のように空孔中の酸素輸送は触媒層内の平均クヌーセン拡散係数にて代表できるものとした．

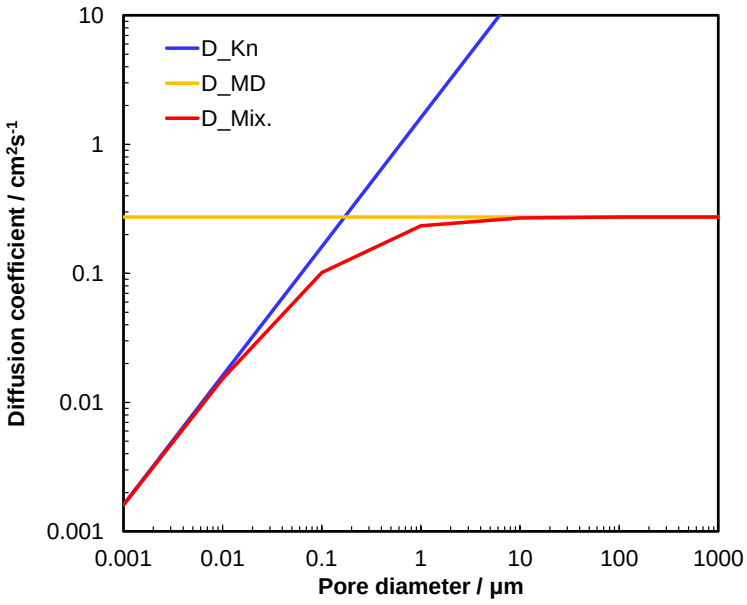


図 3.2.1 空孔径に対する酸素拡散係数（80℃）

Kn：クヌーセン拡散，MD：分子拡散(酸素-窒素系)，Mix.：直列合成

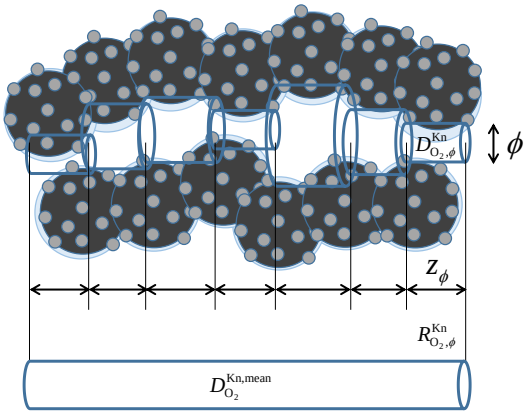


図 3.2.2 触媒層二次空孔内の酸素輸送抵抗モデル

空孔径 ϕ における酸素分子のクヌーセン拡散係数は下記式にて表すことができる．

$$D^{Kn}_{O_2,\phi} = \frac{\phi}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}} \tag{3.2.1}$$

ここで，ϕ は空孔直径，M_{O_2} は酸素分子の重量である．円柱形のガス輸送経路を想定すると，空孔径 ϕ における空孔長さは下記式にて得ることができる．

$$z_\phi = \frac{4V_\phi}{\pi\phi^2} \tag{3.2.2}$$

ここで，V_ϕ は PSD より得られる空孔径 ϕ における空孔容積である．また，z_ϕ は空孔の屈曲度の影響を既に含んでいる．従って，空孔径 ϕ における酸素輸送抵抗は下記式にて表すことができる．

$$R_{O_2,\phi}^{Kn} = \frac{z_\phi}{D_{O_2,\phi}^{Kn}} \tag{3.2.3}$$

平均クヌーセン拡散係数は，円柱形のガス輸送経路が直列に接続されたモデルを適用すると下記式により算出することができる．

$$D_{O_2}^{Kn,mean} = \frac{\int z_\phi \mathrm{d}\phi}{\int R_{O_2,\phi}^{Kn} \mathrm{d}\phi} \tag{3.2.4}$$

従って，カソード触媒層内の有効酸素拡散係数は下記式で求めることができる．

$$D_{O_2}^{CCL,eff} = \varepsilon_{CL} D_{O_2}^{Kn,mean} \tag{3.2.5}$$

ここで，ε_{CL} はカソード触媒層の空孔率であり，触媒層厚み(触媒層体積)と PSD の結果(空孔容積)により容易に求めることができる．結果として，マクロ酸素輸送抵抗は触媒層厚み方向の単位長さ当たりの抵抗として，次の式で算出される．

$$r_{O_2,macro} = \frac{1}{D_{O_2}^{CCL,eff}} \tag{3.2.6}$$

ここで，カソード触媒層内に液水が吸着もしくは吸収されると，見かけの空孔直径や空孔率が変化することを考慮する必要がある．本検討においては，一次粒子内部に空孔構造を有しない(もしくは表面が結晶化しているため，外部から侵入できない)と考えられる高結晶化カーボンを用いていることから，カーボン一次粒子中に吸着水は存在しないと考えられる．よって，二次空孔に面している吸着水もしくは吸収水の平均厚み δ_w は，

$$\delta_w = \frac{V_w^{ad}}{S_C^{N_2BET}} \tag{3.2.7}$$

により算出することができる．ここで，V_w^{ad} は水吸収等温線測定結果から得られる，ある相対湿度下におけるカーボン重量当たりの吸着水もしくは吸収水の体積であり，$S_C^{N_2BET}$ は高

結晶化カーボン担体の窒素 BET 表面積である．従って，見かけの空孔直径変化とカソード触媒層内の空孔径変化は下記式にて算出することができる．

$$\phi^{*} = \phi - 2\delta_{\mathrm{w}} \tag{3.2.8}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{CL}}^{*} = \varepsilon_{\mathrm{CL}} - \frac{V_{\mathrm{w}}^{\mathrm{ad}}}{V_{\mathrm{CL}}} \tag{3.2.9}$$

ここで，V_{CL}はカーボン重量当たりのカソード触媒層の体積である．これにより，湿潤条件下におけるマクロ酸素輸送抵抗を算出した．

3.2.3.2　白金粒子近傍の局所酸素輸送抵抗の予測

局所酸素輸送抵抗は下記仮定のもとに算出した．すなわち，本検討においては，一次粒子内部に空孔構造を有しない(もしくは表面が結晶化しているため，外部から侵入できない)と考えられる高結晶化カーボンを用いていることから，カーボン内部の空孔における酸素輸送抵抗については無視することができる．そのため，局所酸素輸送抵抗はアイオノマ相においてのみ考えることができる．アイオノマ相における酸素輸送抵抗は下記二つの手法にて見積もった．一つは，実際の厚い Nafion®膜の物性を用いたもの，もう一つは，アイオノマをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と水にて構成される材料であると仮定し，それらのバルク物性を用いたもの[9]である．

カソード触媒層内の高結晶化カーボン担体は，アイオノマに均一に被覆されていると仮定すると，白金表面の平均アイオノマ厚みδ_{i} は，下記式にて算出することができる．

$$\delta_{\mathrm{i}} = \frac{V_{\mathrm{i}}^{\mathrm{dry}} + V_{\mathrm{w}}^{\mathrm{ad}}}{S_{\mathrm{C}}^{\mathrm{N_2BET}}} \tag{3.2.10}$$

ここで，$V_{\mathrm{i}}^{\mathrm{dry}}$はカーボン重量当たりの乾燥アイオノマの体積である．本モデルにおいては，ヘンリーの法則とフィックの法則を考慮した．白金表面近傍におけるイメージを図 3.2.3(a)に示す．アイオノマ中の酸素輸送物性をバルク Nafion® 膜の物性で表せると仮定すると，限界電流密度 J_{L} におけるアイオノマ中の酸素流束は単純に下記式にて表すことができる．

$$J_{\mathrm{L}} = -D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N}} \frac{C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N.s}}}{\delta_{\mathrm{i}}} \tag{3.2.11}$$

ここで，$D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N}}$はバルク Nafion® 膜における有効拡散係数，$C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N.s}}$は Nafion®表面における実際の酸素濃度，$\delta_{\mathrm{i}}$は吸収水を伴うアイオノマの平均厚みである．酸素溶解速度の影響も考慮すると，限界電流密度 J_{L} は下記式にて求められる．

$$J_{\mathrm{L}} = -k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-N}}\left(C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N}\cdot\mathrm{s}} - C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N,eq.}\cdot\mathrm{s}}\right) = -k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-N}}\left(\frac{C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g}}\mathrm{R}T}{H^{\mathrm{g\text{-}N}}} - C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N}\cdot\mathrm{s}}\right) \tag{3.2.12}$$

ここで，$k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-N}}$ は気相から Nafion®膜への酸素溶解速度，$C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N,s,eq.}}$ は平衡時のアイオノマ表面における酸素濃度，$H^{\mathrm{g\text{-}N}}$ は気相から Nafion®膜への酸素のヘンリー定数である．式(3.2.12)を連立させて解くと，バルク Nafion®物性を用いた局所酸素輸送抵抗は，下記式にて求めることができる．

$$R_{\mathrm{O_2,local}} = \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}N}}\delta_{\mathrm{i}}}{D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{N}}\mathrm{R}T} + \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}N}}}{k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-N}}\mathrm{R}T} \tag{3.2.13}$$

アイオノマ中の酸素輸送経路が二つの代表的な経路にて表すとすると，疎水性経路(高分子主鎖として PTFE)と親水経路(吸収水として水)を考えることができる．Büchi らは同様な考え方にて，膜内の酸素透過を模擬することに成功したと報告している[9]．彼らの手法と同様に，本検討においては PTFE と水の並列抵抗モデルを考えた．本モデルの概要を図3.2.3(b)に示す．触媒層のアイオノマにおいては厚みが数 nm と非常に薄く，電解質膜において知られている液水クラスタサイズと同等であることから，簡単のために輸送経路は直線であると仮定した．式(3.2.13)と同様にして，各経路における酸素輸送抵抗は次のように求めることができる．

$$R_{\mathrm{O_2,local}}^{\mathrm{PTFE}} = \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}P}}\delta_{\mathrm{i}}}{\varepsilon_{\mathrm{p}}D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{PTFE}}\mathrm{R}T} + \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-P}}}{k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-P}}\mathrm{R}T} \tag{3.2.14}$$

$$R_{\mathrm{O_2,local}}^{\mathrm{w}} = \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}w}}\delta_{\mathrm{i}}}{\varepsilon_{\mathrm{w}}D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{w}}\mathrm{R}T} + \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-w}}}{k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g-w}}\mathrm{R}T} \tag{3.2.15}$$

ここで，$H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}P}}$ と $H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{g\text{-}w}}$ は各々気相から PTFE と水への酸素のヘンリー定数，ε_{p} と ε_{w} は各々アイオノマ中の PTFE と水の体積分率，$D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{PTFE}}$ と $D_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{w}}$ は各々バルク PTFE と水における有効拡散係数である．従って，これらの抵抗が並列であると想定していることから，局所酸素輸送抵抗は次の式により求められる．

$$\frac{1}{R_{\mathrm{O_2,local}}} = \frac{1}{R_{\mathrm{O_2,local}}^{\mathrm{PTFE}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{O_2,local}}^{\mathrm{w}}} \tag{3.2.16}$$

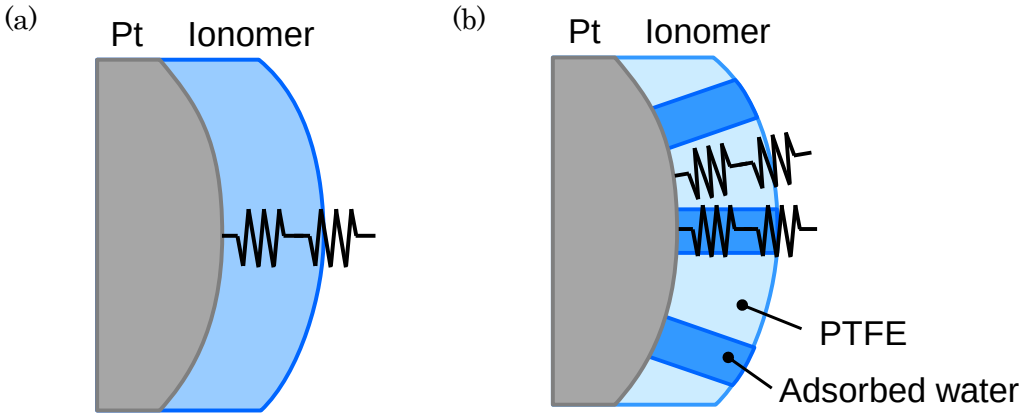


図 3.2.3 白金表面近傍における局所酸素輸送抵抗モデル
(a)バルク Nafion® 膜物性モデル，　(b)PTFE+水の並列抵抗モデル

3.2.4　検討結果及び考察

3.2.4.1　触媒層の分析結果

Table3.6 に下記 ex-situ 分析結果を用いて算出された値をまとめた．以下各分析結果の詳細を示す．

<u>触媒層の厚み計測</u>

図 3.2.4 に光学顕微鏡を用いてカソード触媒層断面を観察した結果(0.35mgcm^{-2})を示す．表面に若干の凹凸が観察されたため，別の視野を含め 20 点の平均厚みを算出した．各写真横の数値は各々平均厚みの値である．アイオノマの EW が低下するほど，触媒層厚みが薄くなる傾向を示し，EW-557 を用いた触媒層においては，EW-1097 を用いた触媒層よりも厚みが 20%程度薄くなった．これらの結果から，アイオノマの EW が低くなるほど，触媒層の空孔率，もしくは空孔径が低下していると考えられる．

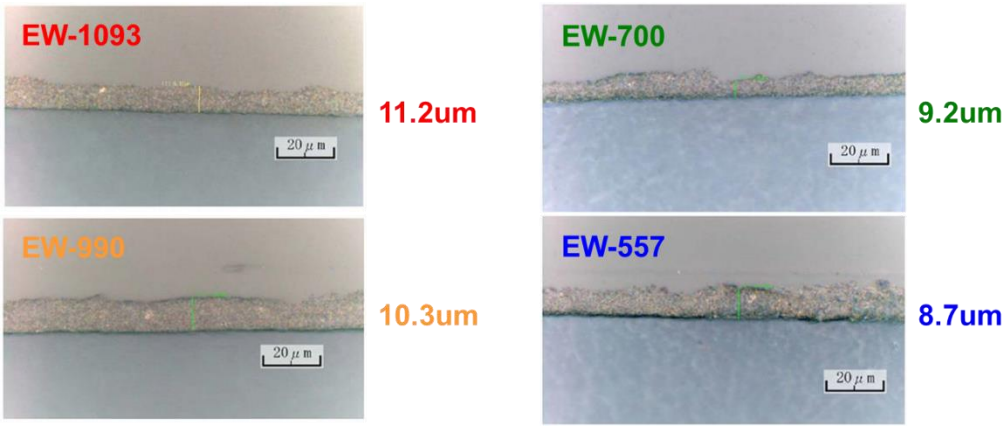


図 3.2.4 光学顕微鏡を用いたカソード触媒層断面の観察結果（白金担持量 0.35mgcm^{-2}）

触媒層の PSD(空孔径分布)

各触媒層白金担持量 0.35mgcm^{-2} のカソード触媒層を用いた PSD の測定結果を図 3.2.5 に示す．各カソード触媒層における空孔率や，乾燥条件における二次空孔内の有効クヌーセン拡散係数を，式(3.2.1)-(3.2.5)に基づき算出した．

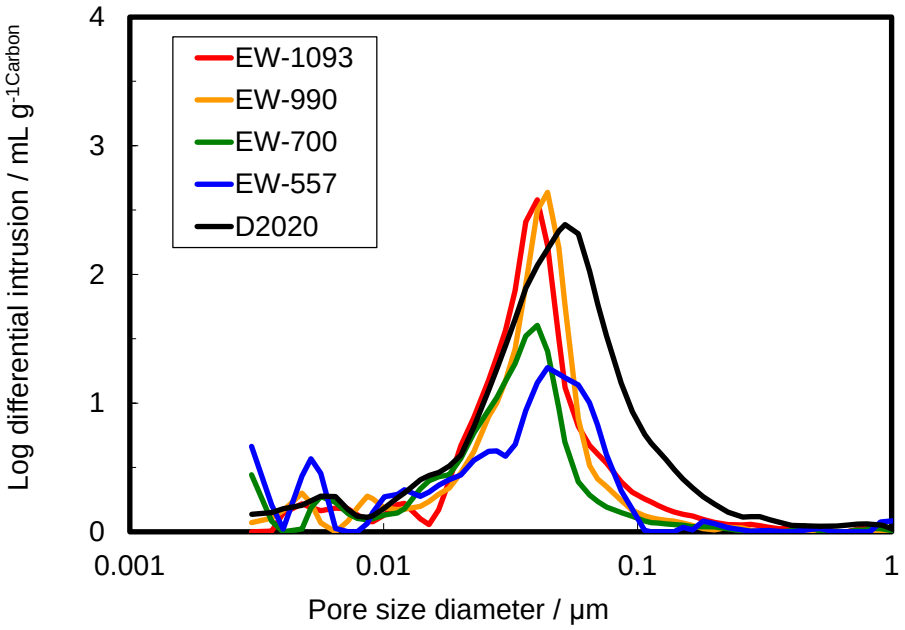


図 3.2.5 水銀圧入法を用いた空孔径分布(PSD)の測定結果

触媒層の水吸収等温線

図 3.2.6 に 80℃における触媒層の水吸収等温線を測定した結果を示す．各触媒層共に水(水蒸気)活量の上昇と共に水の吸収量が増大した．吸水量の状列は，必ずしもアイオノマ EW 値の序列とは一致しなかったものの，高活量域においては，概ね EW 値が低くなるほど吸水量が増大する傾向となった．低活量域において序列に傾向が見られなかった原因として，触媒カーボン表面の親水官能基量の差異や，サンプルの前処理(高温真空乾燥処理)の誤差等の影響が考えられる．本解析においては，90%RH に設定しているため，上記影響は小さいこと，実際に用いている触媒層を反映している，として採用した．

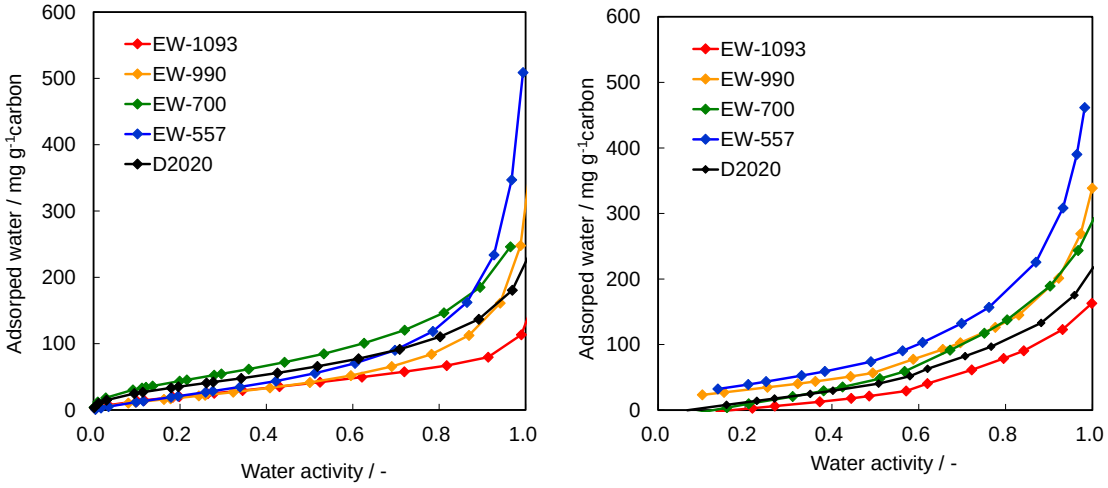


図 3.2.6 水吸収等温線の測定結果(触媒層掻き落としサンプル)
左図：低 RH→高 RH，右図：高 RH→低 RH
測定温度 80℃

3.2.4.2　モデルを用いた検討結果

<u>マクロ酸素輸送抵抗の算出結果</u>

80°C における水吸収等温線から，90%RH における吸着水もしくは吸収水量を抽出した結果を図 3.2.7 に示す．従来の膜における報告 [10] と同様に，アイオノマの EW 値が低くなるにつれて，触媒層内の吸着水もしくは吸収水量が増大した．この傾向はヒステリシスを持っており，RH を上昇させる方向と下降させる方向の何れの方向においても見られた．これらの結果を式(3.2.7)-(3.2.9)に適用することで，90%RH におけるマクロ酸素輸送抵抗を見積もった．図 3.2.8 に，見積もられたカソード触媒層のマクロ酸素輸送抵抗をアイオノマの EW 値に対して整理したものを示した．エラーバーは RH の上下方向の測定値を示している．乾燥条件における見積もり値とは異なり，均一に吸着もしくは吸収されると仮定した液水体積を考慮することで，カソード触媒層のマクロ酸素輸送抵抗を精度良く見積もることができた．このことは，カソード触媒層に吸着もしくは吸収された液水が，二次空孔の空孔径や空孔率を減少させ，厚み方向の酸素輸送抵抗の増大要因になり得ることを示している．

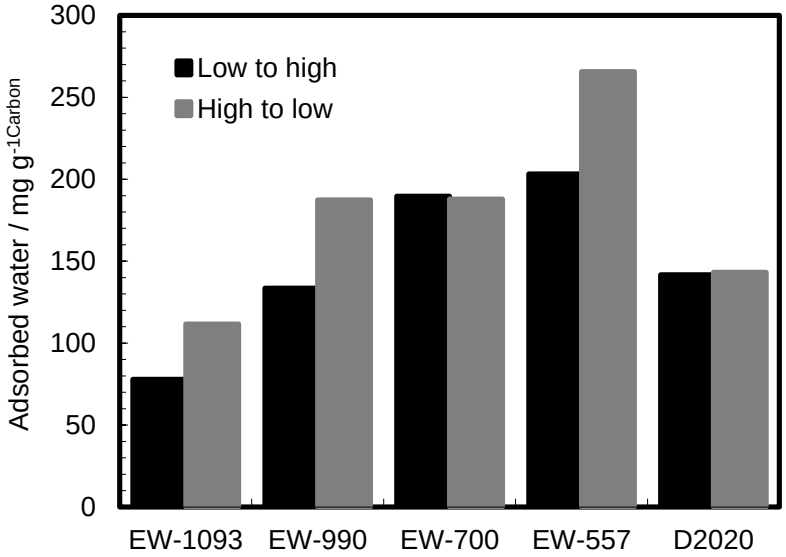


図 3.2.7 水吸収等温線測定結果から得られた触媒層カーボン当たりの吸着水量
黒：低 RH→高 RH，灰：高 RH→低 RH
測定温度 80℃ 90%RH

Table 3.6 Estimated thickness of CCL, porosity, effective Knudsen diffusion coefficient in dry and 90%RH (average of both RH measurement directions) at 80°C with Pt loading at 0.35mgcm^{-2}.

Ionomer	Thickness (μm)	ε_{dry} (-)	$D_{O_2}^{Kn,eff}$ at Dry (cm^2 s^{-1})	$D_{O_2}^{Kn,eff}$ at 90%RH (cm^2 s^{-1})
EW-1093	11.2	0.38	4.39×10^{-3}	3.20×10^{-3}
EW-990	10.3	0.37	3.42×10^{-3}	1.60×10^{-3}
EW-700	9.2	0.33	2.33×10^{-3}	0.62×10^{-3}
EW-557	8.7	0.37	2.42×10^{-3}	0.30×10^{-3}
D2020 (1000EW)	11.0	0.55	4.93×10^{-3}	2.70×10^{-3}

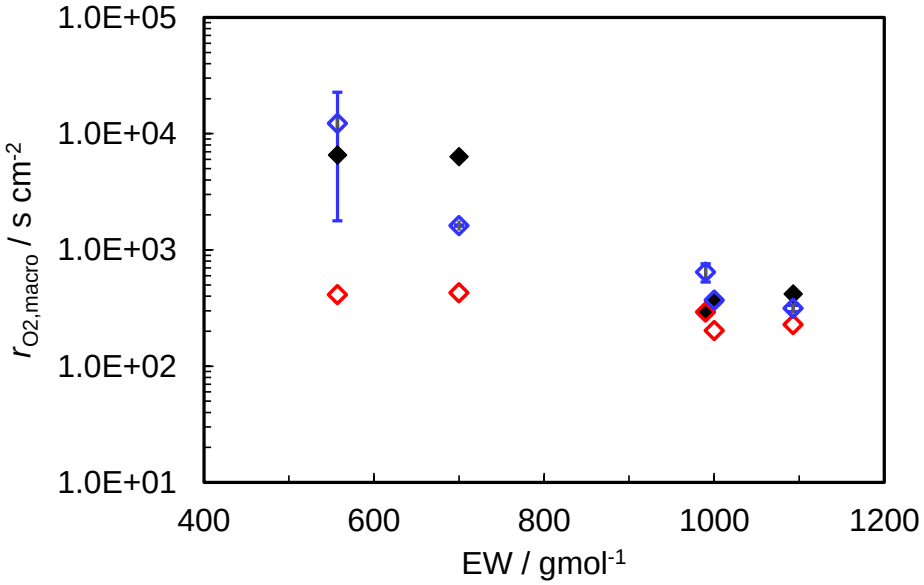


図 3.2.8 マクロ酸素輸送抵抗(触媒層厚み方向)のモデル算出値と解析値の比較
黒：実験値，赤：モデル算出値(Dry)，青：モデル算出値(90%RH)
セル温度 80℃ 90%RH

局所酸素輸送抵抗の算出結果

図 3.2.9 に示すように，局所酸素輸送抵抗についても，カソード触媒層の吸着水もしくは吸収水量を考慮した調査を実施した．X 軸方向のエラーバーは水吸収等温線における RH の上昇及び下降方向の結果を反映している．この整理方法によると，触媒層の吸着もしくは吸収水量が増加すると，局所酸素輸送抵抗も上昇することが分かる．しかしながら，本検討結果とは反対に，従来の報告においては，プロトン交換膜内の含水量が増加すると酸素透過率は上昇すると報告されてきた [11-17]．従って，局所酸素輸送抵抗に関しては，従来とは異なる現象を考慮する必要があると考えられる．

得られた抵抗値をバルク物性から見積もられる抵抗値と比較するために，乾燥条件の Nafion®117 の酸素透過係数を用いて式(3.2.13)によって得られる抵抗と，PTFE[18] 中や水中 [19] における酸素拡散係数と酸素溶解度を用いて式(3.2.16)によって得られる抵抗を算出した．ここで，各算出方法ともに，酸素溶解速度は十分高く，式(3.2.13)-(3.2.15)の右辺第二項は無視可能であると仮定した．

その結果，図 3.2.9 に示されるように，乾燥条件において見積もられた抵抗値は，何れの算出方法においても実験値を乾燥条件へ延長した値とほぼ一致した．しかしながら，湿潤条件において見積もられた抵抗値は，明らかに実験値よりも小さくなり，その差は吸着または吸収される水の量の増加とともに広がる結果となった．

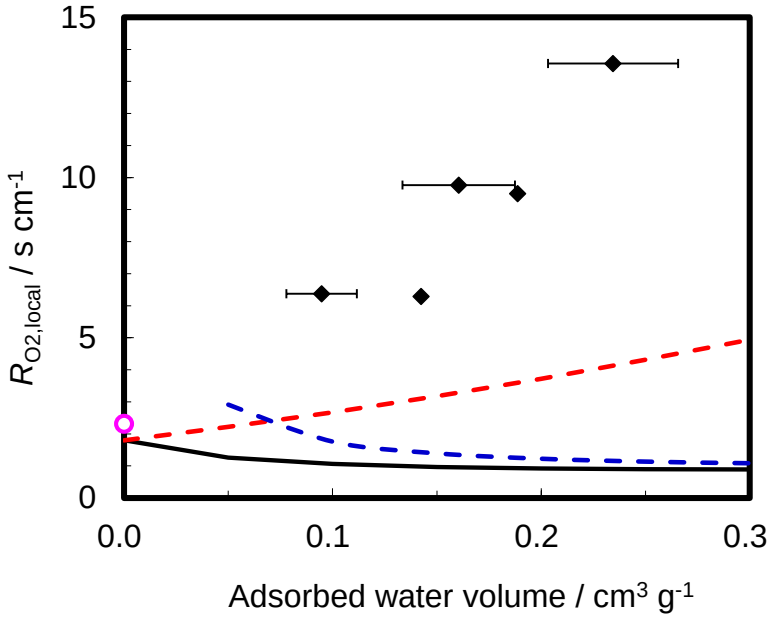


図 3.2.9 吸着水量に対する局所酸素輸送抵抗のモデル算出値と解析値の比較
ピンク：Nafion®物性，黒実線：PTFE(赤破線)+水(青破線)モデル
セル温度 80℃ 90%RH

バルク物性を基に議論ができると仮定すると，この差異の発生要因として以下の仮説が考えられる．

一つは，アイオノマに吸収された水が，アイオノマ中の酸素輸送抵抗を増大させる要因として振る舞うことである．PTFE 部と水部における単体抵抗を抽出した結果を，各々図 3.2.8 中の破線で示す．PTFE 部における単体抵抗は実験値と同様に，吸着もしくは吸収水の増大とともに上昇していることが分かる．本モデルにおいて，この上昇はアイオノマ中の吸収水の増大に伴いアイオノマの厚みが厚くなることと，PTFE 部の体積分率が低下することの両方が寄与することでもたらされる．また，これはカソード触媒層のアイオノマ中の酸素輸送経路が，主に疎水性経路(つまり PTFE 主鎖)である可能性を示しており，予想に反して酸素が水部を輸送されにくい可能性を暗示している．一方で，上述したように，Nafion®膜においては RH が高い条件ほど酸素輸送抵抗が低下(酸素透過係数が上昇)することが知られている．この矛盾は厚みの違いにて説明ができると考えられる．Nafion®膜は通常 25-50μm 程度の厚みを有しており，カソード触媒層のアイオノマ厚みの一万倍のオーダーで厚いと考えられる．従って，Nafion®膜においては PTFE 部(疎水部)よりも，酸素拡散係数が高い水部における酸素流束が支配的であると考えることができる．そのため，Nafion®膜においては RH が高い条件ほど酸素輸送抵抗が低下するものと考えられる．更に，アイオノマ表面の疎水部に予想よりも高い被覆率にて液水が覆ってしまうことや，疎水部での酸素溶解

速度が想定したよりも低い，といった疎水部における酸素輸送を悪化させる現象が発生し得る．眞塩らは，計算的な手法により，アイオノマに吸収された液水が表面に存在しやすい可能性を示した[20]．このことは，アイオノマ表面の液水の被覆率を想定よりも上昇させ，液水に対する酸素溶解度が低いことから，アイオノマ表面における酸素濃度を低下させる可能性がある．また，本検討においては各材料に対する酸素溶解速度は十分に高いと想定した．しかしながら，酸素溶解速度は局所酸素輸送抵抗を支配し得るという報告もなされている[8]．

もう一方の仮説として，液水の抵抗は局所酸素輸送抵抗を支配しておらず，EW を決定付けるパラメータ(スルホン酸基濃度)が直接その抵抗を支配している可能性がある．ORR 活性に与える影響[21,22]と同様に，白金表面に吸着したアイオノマ，特に吸着したスルホン酸基が白金表面を阻害し，見かけの酸素輸送抵抗に影響を与えることが考えられる．

しかしながら，これらのメカニズムは未だ明らかになっていない．酸素溶解速度やスルホン酸基が局所酸素輸送抵抗に与える影響については，モデル電極等を用いた詳細な解析が必要である．

3.2.5　結論

EW の異なるアイオノマを用いた触媒層の実験解析により得られた酸素輸送抵抗の発現メカニズムを明らかにするために，ex-situ 分析による触媒層構造，物性を用いた簡易的なモデルによる酸素輸送抵抗予測を実施した．湿潤条件下においては，PSD と水吸収等温線から得られる空孔構造，水吸収量を考慮し，アイオノマに吸収された液水の体積により二次空孔の直径や容積が均一に減少すると仮定した．液水の存在による二次空孔内の有効クヌーセン拡散係数の変化を適用することで，触媒層厚み方向のマクロ酸素輸送抵抗の変化を精度よく見積もることができた．一方，吸水量の増大に伴う局所酸素輸送抵抗の上昇に関しては，従来のプロトン交換膜，PTFE や液水の物性を用いた簡易溶解拡散抵抗モデルでは再現することができなかった．従って，触媒層のアイオノマに吸収もしくは吸着した液水の存在により空孔径や空孔体積が減少した分，厚み方向のマクロな酸素輸送抵抗が上昇し得ると結論付けられる．一方で，上記液水量の増大に伴う局所酸素輸送抵抗の上昇に関しては，本モデルでは考慮していなかった現象，例えばアイオノマ表面における吸収水の被覆状態，気相からアイオノマや水への酸素溶解速度や白金表面に対するスルホン酸基の吸着の影響等が支配要因であると結論付ける．

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, "Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost", Technical Conference at FC Expo (2010)
4. T. Mashio, A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 11, 529 (2007).
5. D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin, and M. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, 156, B991 (2009).
6. Y. Tabe, M. Nishino, H. Takamatsu, and T. Chikahisa, *J. Electrochem. Soc.*, 158(10), B1246 (2011).
7. K. Kudo, T. Suzuki, and Y. Morimoto, *ECS Trans.*, 33(1), 1495 (2010).
8. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
9. F. N. Büchi, M. Wakizoe, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 927 (1996).
10. N. H. Jalani, R. Datta, *J. Membrane Science*, 264, 167 (2005).
11. V. I. Basura, C. Chuy, P. D. Beattie, and S. Holdcroft, *J. Electroanal. Chem.*, 501, 77 (2001).
12. M. Ohishi, Y. Ono, K. Fushinobu, and K. Okazaki, *Proc. ISTP-22*, (2011).
13. Y. Takamura, E. Nakashima, H. Yamada, A. Tasaka, and M. Inaba, *ECS Trans.*, 16(2), 881 (2008).
14. A. Mani, and S. Holdcroft, *J. Electroanal. Chem.*, 651, 211 (2011).
15. V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, S. Motupally, and L. V. Protsailo, *J. Electrochem. Soc.*, 155(1), B50 (2008).
16. K. Broka, and P. Ekdunge, *J. Applied Electrochem.*, 27(2), 117 (1997).
17. S. Takaichi, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Communications* 9 1975 (2007).
18. R. A. Pasternak, M. V. Christensen, and J. Heller, *Macromolecules*, 3(3), (1970).
19. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 574, 339 (2005).
20. T. Mashio, K. Malek, M. Eikerling, A. Ohma, H. Kanesaka, and K. Shinohara, *J. Phys. Chem. C*, 114, 13739, (2010).
21. A. Ohma, K. Fushinobu, and K. Okazaki, *Electrochim. Acta*, 55, 8829 (2010).
22. Y. Furuya, H. Iden, T. Mashio, A. Ohma, and K. Shinohara, *Abstract#1522, 221st ECS Meeting*.

第4章 白金ディスク電極上のアイオノマが酸素輸送抵抗に与える影響に関する実験解析

4.1 回転ディスク電極(RDE)測定

4.1.1 緒論

FC スタックのコストを低減するためには，カソードに使用されている白金触媒の使用量を低減することが，一つの有効な方策[1-3]である．反応面積当りの白金担持量を低減すると，スタックから取出す電流が同じであれば，白金表面積当りに必要とされる反応電流量が増大する．もし現状の白金触媒を用いたカソードの白金担持量を大幅に低減(例えば 0.1mgcm^{-2})すると，活性化過電圧の増大によるセル電圧低下だけでなく，高電流密度域(例えば 1.0Acm^{-2}以上)におけるセル電圧低下が顕著になる．この課題の解決には，カソード触媒層中の局所酸素輸送の寄与が鍵[4-6]となる．

前章において，EW の異なるアイオノマを用いた触媒層による実験解析を実施し，吸水量の増大に伴う局所酸素輸送抵抗の上昇を確認した．しかしながら，従来のプロトン交換膜，PTFE や液水の物性を用いた簡易溶解拡散抵抗モデルでは再現することができず，更なる理解を深めるためには，例えばアイオノマ表面における吸収水の被覆状態，気相からアイオノマへの酸素溶解速度や白金表面に対するスルホン酸基の吸着の影響等，を考慮する必要があることが示唆された．

そこで本章においては，アイオノマへの酸素溶解現象やスルホン酸基の吸着の影響に着目した．より単純な系においてアイオノマ内の酸素輸送抵抗を見積もることとし，モデル電極としてアイオノマを被覆した白金ディスク電極を適用した検討を実施した．溶液中の回転ディスク電極(RDE)測定においては，電極の回転数を変えた測定を実施することで，溶液中の酸素拡散抵抗を解析により容易に取り除くことが可能であり，触媒評価等で広く実施されている．

本項においては，RDE 測定と解析方法についてまとめた．

4.1.2　回転ディスク電極(RDE)を用いた測定手法

4.1.2.1　限界電流による反応解析

撹拌された溶液中における固体電極の電流-電位曲線において, 定常状態下で, 限界電流, 拡散電流が観測されることが以前から認められていた．ここで観測される電流は，CV などでみられる自然対流状態下の固体電極で観測される電流よりもかなり大きく，かつ電位走査速度によって大きくは変わらない．しかし, 溶液を撹拌するときの対流状態は必ずしも一定せず，電極を回転させることの方が電極表面への対流による物質輸送を一定にしやすい．そこで電極を回転させながら電流-電位曲線を測定する実験が，まず Nernst らによって実施された. 彼らは, 電極の形状をそれほど厳密に意識せずに, 回転白金電極用いて, ヨウ素, 臭素などの還元反応を研究した.

一方, Kolthoff らは白金線をガラス管に封入して作った回転円柱電極を用いて, 様々な電気化学反応を研究した．しかし，電極の形状から，回転円柱電極上での反応は，その表面での流体の流れが複雑で，電流値を理論的に解くことは難しいという結果を得た.

電流-電位曲線が再現性良く測定でき，しかも得られた曲線を定量的に解析できる電極系として回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode, RDE)が Levich らにより研究された．円板(ディスク)状の作用電極を偏心のないように回転すると，図 4.1.1 のような層流状態の液の流れがディスク電極上にできる. 円柱極座標を用いて, 定常状態下での輸送現象に関する微分方程式を立てて解くことで，限界電流 I_{L} は下記 Levich 式により表される.

$$I_{\mathrm{L}} = 0.62n\mathrm{F}ACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \tag{4.1.1}$$

ここで，n は反応電子数，F はファラデー定数，A は電極の表面積，C は濃度，D は拡散係数，ν は動粘度，ω は角速度であり，電極の回転数 N にて $\omega = 2\pi N$ と表せる.

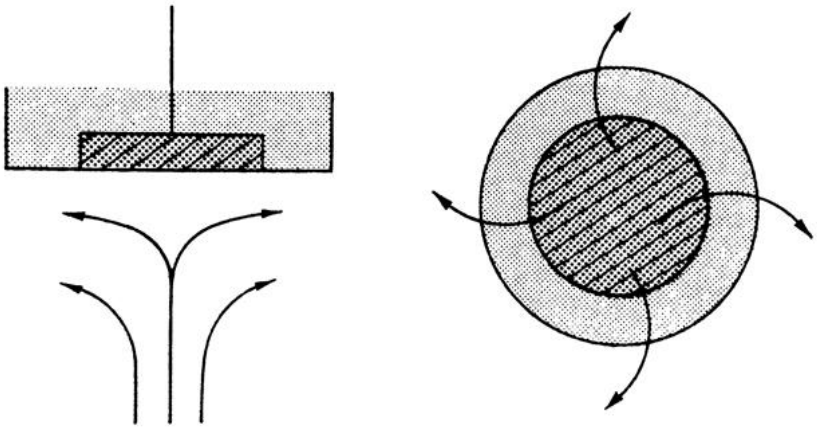


図 4.1.1 円板上における液の流れ

回転ディスク電極は Levich の理論的研究から始まり，現在では固体電極上での種々の電気化学反応の研究に欠くことのできない測定法として盛んに用いられている．特に，固体電極上での物質輸送が回転数によって一定になり得るので，従来の溶液を撹拌する方法よりも，より定量的結果が得られる．

図 4.1.2 に，白金ディスク電極を用いて 1mM $K_4Fe(CN)_6$/1mM $K_3Fe(CN)_6$ を含む電解液中における電流-電位曲線を，様々な回転数で測定した結果を示す．平衡電位を中心にして限界電流が観測されており，回転数が増加するとともに限界電流も増加していることが分かる．

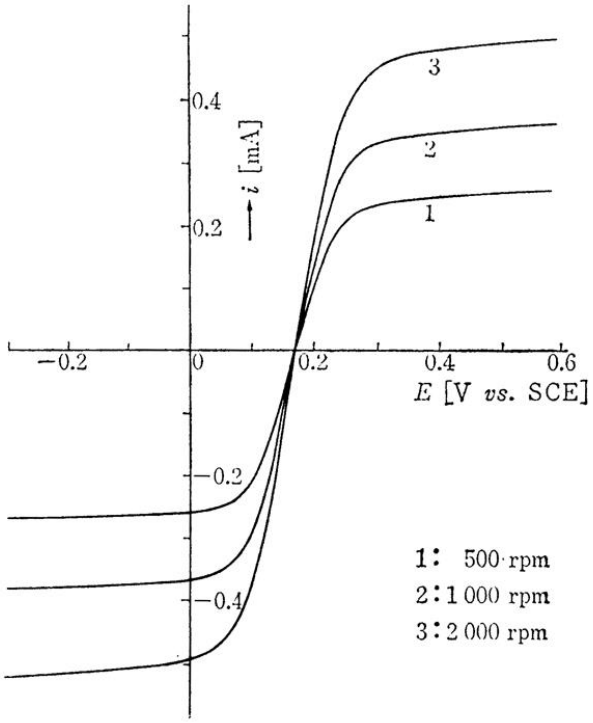


図 4.1.2 白金ディスク電極上での $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の酸化還元反応の回転数依存性
[1mM $K_4Fe(CN)_6$/1mM $K_3Fe(CN)_6$, 0.2M Na_2SO_4, N_2 で溶存酸素を除去]

図 4.1.3 に+0.6V(vs. SCE,標準カロメル電極)における $K_4Fe(CN)_6$ の $K_3Fe(CN)_6$ への酸化反応の限界電流 I_L を回転数の平方根 $\sqrt{\omega}$ に対してプロットした結果を示す．ゼロ点を通る直線が得られている．この直線の傾きから，例えば，反応電子数 n や拡散係数 D などを求めることができる．なお，直線からずれが生じる場合には電極反応が後続一次反応などを含むことを示し，ずれの大きさからそれらの反応の機構を調べることもできる．

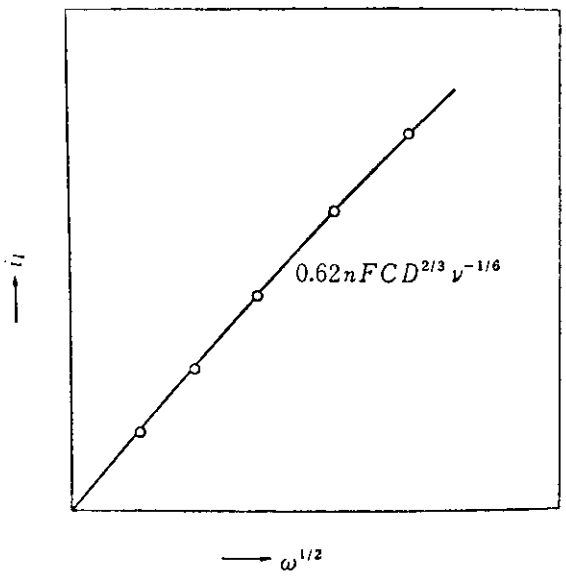


図 4.1.3 回転ディスク電極における Levich プロット

4.1.2.2　Koutecky-Levich プロットを用いた電極上のフィルム内の輸送解析

アイオノマ中の酸素透過に起因する輸送抵抗を検討するためには，アイオノマのみの影響を受けた ORR 限界電流を解析的に算出する必要がある．回転ディスク電極における測定電流密度 i は，電極上に設置されたフィルムに起因する限界電流密度 i_{f} を用いて，下記，拡張 Koutecky-Levich 式により表すことができることが知られている [7-8].

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{i_{\mathrm{k}}}+\frac{1}{i_{\mathrm{d}}}+\frac{1}{i_{\mathrm{f}}} \tag{4.1.2}$$

ここで，i_{k} は ORR の Kinetics による電流密度，i_{d} は溶液中の酸素輸送に起因する限界電流密度であり，前述の Levich 式(4.1.1)を用いて以下のように表すことができる．

$$i_{\mathrm{d}}=0.62n\mathrm{F}C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}}D_{\mathrm{O_2,Sol.}}{}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \tag{4.1.3}$$

ここで，$C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}}$ は溶液内のバルク酸素濃度，$D_{\mathrm{O_2,Sol.}}$ は溶液内の酸素拡散係数，ν は溶液の動粘度である．従って，過電圧が十分印加されて ORR が十分に速く($i_{\mathrm{k}}\rightarrow\infty$)，かつ電極回転数が無限大となる場合，つまり図 4.1.4 に示す限界電流時の Koutechy-Levich プロット(x 軸：回転数 $\omega^{1/2}$，y 軸：$1/i$)の切片は，電極上に設置されたフィルムに起因する ORR 限界電流 i_{f} の逆数となる．

フィルム中の酸素輸送が Fick の法則に従うとすると，ORR の限界電流密度 i_{f} は，下記式にて表すことができる [7].

$$i_{\mathrm{f}} = \frac{n\mathrm{F}D_{\mathrm{f}}C_{\mathrm{f}}}{\delta_{\mathrm{f}}} \tag{4.1.4}$$

ここで，D_{f} はフィルム内の有効酸素拡散係数，C_{f} はフィルム内の表面酸素濃度(酸素溶解度)，δ_{f} はフィルム厚さである．よって，

$$D_{\mathrm{f}}C_{\mathrm{f}} = \frac{i_{\mathrm{f}}\delta_{\mathrm{f}}}{n\mathrm{F}} \tag{4.1.5}$$

従って，i_{f} 及びフィルム厚さ δ_{f} の値が分かれば，アイオノマの輸送物性として酸素の溶解度と拡散係数の積 $D_{\mathrm{f}}C_{\mathrm{f}}$ の値を得ることができる．

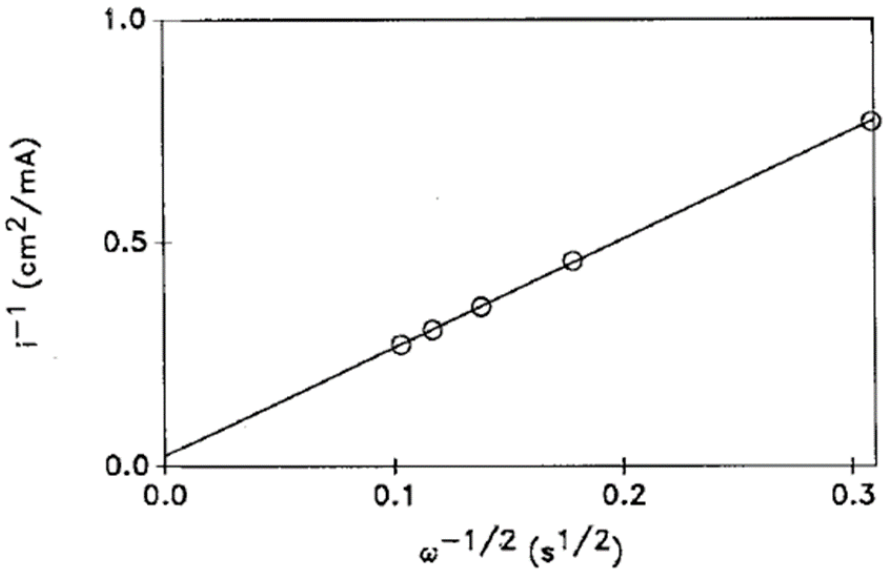


図 4.1.4 回転ディスク電極における Koutecky-Levich プロットの例 [7]
白金ディスク電極，酸素飽和 0.7MH_3PO_4，限界電流(400mV vs. DHE)

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, “Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost”, Technical Conference at FC Expo (2010).
4. A. Ohma, T. Mashio, K. Sato, H. Iden, Y. Ono, K. Sakai, K. Akizuki, S. Takaichi, K. Shinohara, *Electrochim. Acta*, 56, 10832 (2011).
5. Y. Ono, T. Mashio, S. Takaichi, A. Ohma, H. Kanesaka, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 28(27), 69 (2010).

6. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
7. D. R. Lawson, L. D. Whiteley, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 9 (1988) 2247.
8. T. Okada, H. Satou, and M. Yuasa, *Langmuir*, 19, 2325-2332 (2003).
9. 電気化学測定法(上), 藤嶋昭他　著, 技報堂出版株式会社.

4.2　アイオノマを被覆した白金ディスク電極を用いた酸素輸送抵抗実験解析

4.2.1　緒論

FC スタックのコストを低減するためには，カソードに使用されている白金触媒の使用量を低減することが，一つの有効な方策[1-3]である．反応面積当りの白金担持量を低減すると，スタックから取出す電流が同じであれば，白金表面積当りに必要とされる反応電流量が増大する．もし現状の白金触媒を用いたカソードの白金担持量を大幅に低減(例えば 0.1mgcm^{-2})すると，活性化過電圧の増大によるセル電圧低下だけでなく，高電流密度域(例えば 1.0Acm^{-2}以上)におけるセル電圧低下が顕著になる．この課題の解決には，カソード触媒層中の局所酸素輸送の寄与が鍵[4-6]となる．

前章において，EW の異なるアイオノマを用いた触媒層による実験解析を実施し，吸水量の増大に伴う局所酸素輸送抵抗の上昇を確認した．しかしながら，従来のプロトン交換膜，PTFE や液水の物性を用いた簡易溶解拡散抵抗モデルでは再現することができず，更なる理解を深めるためには，例えばアイオノマ表面における吸収水の被覆状態，気相からアイオノマへの酸素溶解速度や白金表面に対するスルホン酸基の吸着の影響等，を考慮する必要があることが示唆された．

そこで本章においては，アイオノマへの酸素溶解現象やスルホン酸基の吸着の影響に着目した．より単純な系においてアイオノマ内の酸素輸送抵抗を見積もることとし，モデル電極としてアイオノマを被覆した白金ディスク電極を適用した検討を実施した．これまで，様々な手法にて電解質膜中の酸素輸送に関する検討[7-21]が実施されてきた．溶液中の回転ディスク電極(RDE)測定においては，電極の回転数を変えた測定を実施することで，溶液中の酸素拡散抵抗を解析により容易に取り除くことが可能であり，触媒評価等で広く実施されている．更に，アイオノマを被覆し，回転電極による測定を実施した検討も多数報告されている[9-11,14,16-18,20,21]．Gottesfeld ら[9]は，硫酸(H_2SO_4)溶液中やリン酸(H_3PO_4)溶液中において，13μm 程度の Nafion®を被覆した白金ディスク電極を用いて見積もられた Nafion®内の酸素拡散係数や酸素溶解度を報告した．Lawson ら[10]は，リン酸(H_3PO_4)溶液中において，厚みを変えた Nafion®(3, 18μm)を被覆した白金(ワイヤ断面)電極を用いて見積もられた Nafion®内の酸素拡散係数や酸素溶解度を報告した．しかしながら，彼らが使用した溶液に関しては白金表面に電解質のアニオンが特異吸着する影響[21]が誤差要因として懸念される．また，被覆した Nafion®膜の厚みの影響が十分検討されていないことや，酸素溶解速度についての言及はないことから，更なる調査が必要である．

本項においては，RDE 装置を用いて白金ディスク電極を被覆するアイオノマの厚さや EW を変えて ORR 限界電流を測定した．次に，アイオノマの厚さ比例抵抗成分と界面抵抗成分の分離と，それらに対するアイオノマの EW の影響を検討した．本測定においては，測定原理上，気相からアイオノマへの直接的な酸素溶解過程は含まない．しかしながら，溶液(液水)/アイオノマ界面抵抗成分の影響を詳細に調査することで，気相からアイオノマへの酸素溶解以外の輸送に関する理解を深め，最後に，上記解析結果を，MEA を用いた解析

結果と比較することで，局所酸素輸送抵抗の支配要因に対する議論を実施することを目的とした．

4.2.2　実験方法

4.2.2.1 RDE 測定装置

図 4.2.1 に本検討に用いた RDE 測定装置の概略を示した．主要な部品は RDE 装置本体(AFMSRCE, PINE INSTRUMENT 製)，ガラスセル本体，参照電極，対極(何れもミックラボ製)，温度計，ガス洗浄瓶，ウォーターバス(FWB-21B, Fine 製)，マグネティックスターラー(MGP-301, SIBATA 製)である．供給ガスは，参照極についてはフローメーターで参照極内の気泡が適切な量(0.01NLmin.$^{-1}$以下)となるように調整し，セル内については，マスフローコントローラ(N_2:0.5NLmin.$^{-1}$[max.]，O_2:0.2NLmin.$^{-1}$[max.]，山武製)を使用して制御した．ガスバブリングの切替部(溶液内・気相内)をテフロンチューブとシリコンチューブを用いて作製し，電気化学測定中は溶液中にバブリングせずに気相部分のみに供給することで，溶液の対流への影響を排除した．

電極電位の走査はポテンショスタット(北斗電工製 HZ-5000)を用いて実施した．測定温度は，純水を満たしたウォーターバス中へガラスセルを半分程度沈めて温調することで，管理(設定温度±1℃)した．

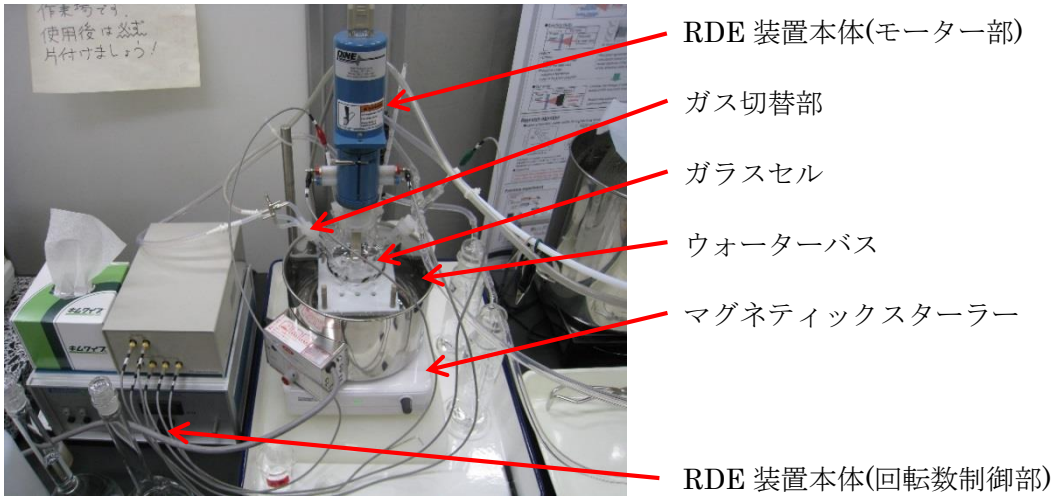


図 4.2.1 回転ディスク電極装置

4.2.2.2 作用極

本実験において使用した白金ディスク電極を図 4.2.2 に示す．白金リング電極付ホルダー(AFE6R1PT, PINE 製)に白金ディスク電極(AFED050P040PT, PINE 製)を組み合わせて使用したが，白金リング電極については使用しなかった．Lawson ら[13]の検討結果を参照し，まず，表面を平滑かつ適度なラフネスを与えることでアイオノマの接着性を向上させるため，白金ディスク電極を 0.05μm アルミナ研磨液(40-6365-006, バイカロックス製)と研磨パッド(012600, BAS 製)を用いて研磨(3 分程度)した．超純水(～18.2MΩcm, Milipore)にてよくすすいだ後, 超純水中にて超音波洗浄(US-3R, AS ONE 製)を実施(15 分,約 30℃)した．白金リングホルダーに関しても，ダミーのディスクをセットし，同様の超音波洗浄を実施した．

図 4.2.2 作用極(白金リング電極は使用せず, AFE6R1PT, PINE 製)

白金ディスク電極へのアイオノマ被覆方法に関しては，上述の各文献において報告されているものの，実験の目的によって設定されるアイオノマの厚みが異なり，最適な方法も異なることが考えられることから，本測定においても安定した被覆が得られる条件を検討した．安定かどうかの判断は，下記 3 つの過程において実施した．まず，アイオノマを被覆した後，目視もしくは光学顕微鏡にて被覆状態を評価した．次に，後述するサイクリックボルタンメトリや限界電流測定を実施した際の電流変化や，被覆をしていない白金ディスク電極と同様な値となっているかどうかを判断基準とした．更に，測定後にディスク電極表面を観察し，アイオノマが残存しているかどうかを確認した．

本実験においては，まず超音波洗浄後乾燥した複数の白金ディスク上にマイクロピペット(PIPETMAN[2-20μL], GILSON 製)によりアイオノマ分散液を滴下し，常温にて水滴がほぼ蒸発するまで水平な場所にて放置した(1 時間程度)．次に表面を観察し，白金ディスクが完全にアイオノマに被覆されていることが確認できたものを 130℃の恒温槽にて 3 分間

熱処理した．なお，白金ディスク電極表面が分散液にて覆われ，かつ所望のアイオノマ厚みが得られるように，滴下する分散液(6～20μL)中のアイオノマ重量濃度を適宜調節した．溶液中に浸漬された状態における実際のアイオノマ厚みは不明であることから，以下のアイオノマの厚みは乾燥時の厚みを記載している．

Table4.1 に本検討に用いたアイオノマと調査した厚みの条件を示す．Nafion®アイオノマに加え，第 3 章において用いた EW の異なるアイオノマを 3 種類調査した．

Table 4.1 Ionomer thickness in this study

Ionomer	Thickness / μm						
	0.05	0.15	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00
Nafion® D2020 (1000EW, DuPont)	○	○	○	○	○	○	○
EW-1093		○	○	○	○		
EW-990			○	○			
EW-700		○	○	○	○		

4.2.2.3 測定セルの準備

RDE 実験は実験系の清浄度が非常に重要である．有機物等のコンタミ物質が含まれると，白金ディスク電極のボルタモグラムに特異なピークが現れたり，形状が崩れたりすることあり，実験の信頼性が低下する．そのため，実験に先立ち，ガラスセルやビーカー等の使用器具を毎回，超純水(Milli-Q, Millipore)を満たしたガラスビーカー(5L)中にて煮沸洗浄(3 時間程度)した．その後，引き上げたガラス器具類を超純水にてよくすすいだ．本実験においては，文献 [21] を参考にし，白金表面への特異吸着が少ない電解質溶液として 60%過塩素酸($HClO_4$,Ultrapur, 関東化学㈱製)を超純水にて希釈し 0.1M とした溶液を用いた．本過塩素酸溶液をガラスセルに投入する際には，ガラスセル内面を少量の当該溶液により三回すすいだ．その他の電解質溶液に触れる器具についても，電解質溶液にてすすいだ後，ガラスセルに装着した．ガラスセル内の電解質溶液体積は厳密には規定しなかったものの，概ね 250mL 程度である．

4.2.2.4 アイオノマ被覆白金ディスク電極を用いた ORR 限界電流測定

ガラスセル内の溶液に窒素ガス(G1 グレード)を 0.2NLmin.$^{-1}$ にて 30 分程度バブリングすることで電解質溶液中の溶存酸素を除去した．その後，作用極を電位走査(0.05V-1.5V vs. RHE, 電位走査速度 500mVs^{-1}, 100 サイクル)し，電極表面のクリーニングを実施した．更に必要に応じて適宜電位走査サイクルを追加した．その後，直ちにサイクリックボルタンメトリ(0.01V-1.2V vs. RHE,電位走査速度 50mVs^{-1}, 5 サイクル)を実施し，作用極のサイクリ

ックボルタモグラムを得た．また，後述の電位走査による ORR 測定のバックグラウンド電流を得るための電位走査(0.1V-1.2V vs. RHE，電位走査速度 10mVs^{-1}, 2 サイクル)を実施した．次に，ガラスセル内の溶液に純酸素ガス(大陽日酸，G1 グレード)を 30 分程度バブリングすることで酸素飽和溶液を得た．作用極の電位走査による ORR 分極曲線測定条件を図 4.2.3 に，電位を一定に保持した ORR 限界電流の測定条件を図 4.2.4 に示した．測定時間を短縮するため，上記電位走査による ORR 分極曲線の取得は電極回転数 400,1600rpm のみ実施した．また，何れの電極においても 0.4V vs. RHE 程度以下にて ORR 限界電流が得られたことから，電極電位を 0.4V vs. RHE に保持した状態で電極回転数 200,400,800,1200,1600rpm(各々1 分間保持)と変化させ，ORR 限界電流の電極回転数依存性を取得した．なお，各 ORR 電流測定前にも上述の電位範囲による電極クリーニングを 10 サイクル実施した．これにより，実験中に電極表面が汚れることで測定データ精度が低下しないようにした．更に，ORR 分極曲線測定中，酸素は溶液中にバブリングせず，溶液面上部の気相部へのみ供給した．これにより，意図しない溶液の対流に起因するノイズの影響を排除した．

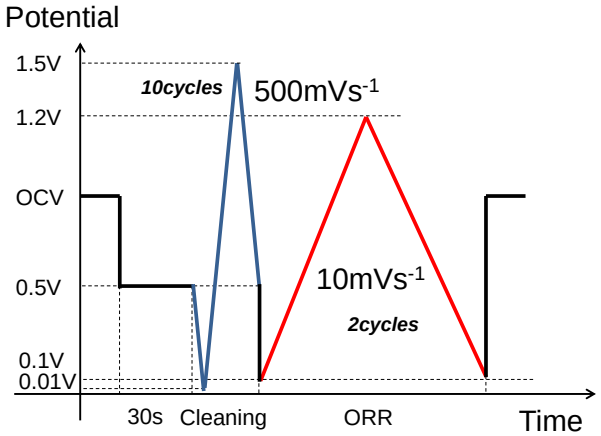


図 4.2.3 ORR 分極曲線測定における CV の電位制御設定(N_2[BG], O_2 雰囲気下)

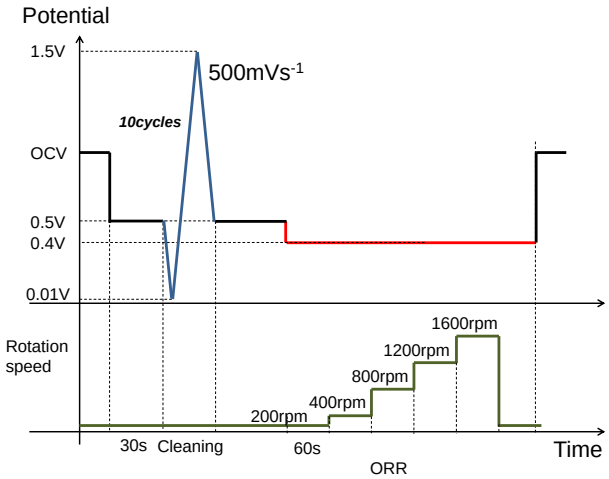


図 4.2.4 ORR 限界電流測定における電位制御設定(O_2 雰囲気下)

4.2.3　アイオノマ薄膜内の酸素輸送抵抗モデル

一般に高分子内の気体の透過は，ガス相から高分子への気体分子の収着，及び高分子中の気体分子の拡散からなると考えられる [23]．これらのガス輸送工程における抵抗を溶液中のアイオノマの場合に置き換え，各々溶解抵抗，拡散抵抗と定義すると図 4.2.5 に示すアイオノマ中の酸素輸送抵抗の直列モデルを得ることができる．すなわち，アイオノマ中の全酸素輸送抵抗 $R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}}$ は，式(4.2.1)で表わされる．

$$R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}} = r_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dif.}}\delta_{\mathrm{ion.}} + R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dis.}} \tag{4.2.1}$$

ここで，$r_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dif.}}$ は単位アイオノマ薄膜の厚み当たりの酸素拡散抵抗，$\delta_{\mathrm{ion.}}$ はアイオノマ厚み，$R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dis.}}$ は溶液中からアイオノマへの酸素溶解抵抗である．

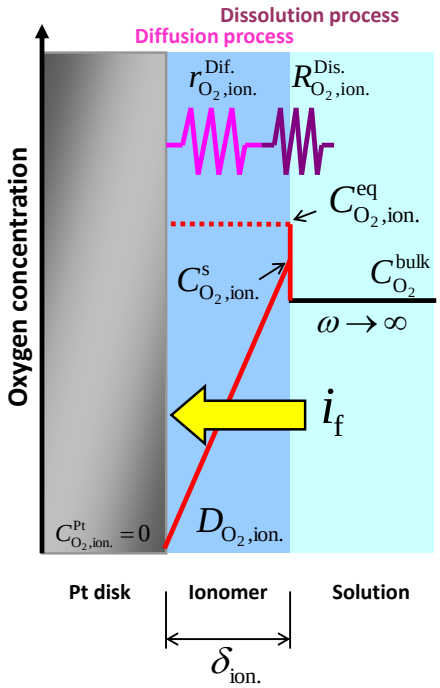


図 4.2.5 アイオノマ中の酸素輸送抵抗モデル

また，回転電極測定の解析により溶液内の濃度分布が無視できるとき，電極上に設置されたフィルムに起因する ORR 限界電流 i_{f} は，溶液内のバルク酸素濃度 $C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}}$，アイオノマ中の全酸素輸送抵抗 $R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}}$ を用いて，式(4.2.2)により表すことができる．

$$i_{\mathrm{f}} = \frac{n\mathrm{F}}{R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}}} C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}} \tag{4.2.2}$$

すなわち，

$$R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}} = \frac{n\mathrm{F}}{i_{\mathrm{f}}} C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}} \tag{4.2.3}$$

一方，溶解過程と拡散過程における酸素流束を $j_{\mathrm{Dis.}}$， $j_{\mathrm{Dif.}}$ とすると，各々式(4.2.4)，式(4.2.5)により表わされる．

$$j_{\mathrm{Dis.}} = k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{Dis.}} \left(C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{eq.}} - C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{s}} \right) \tag{4.2.4}$$

$$j_{\mathrm{Dif.}} = D_{\mathrm{O_2,ion.}} \frac{C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{s}}}{\delta_{\mathrm{ion.}}} \tag{4.2.5}$$

ここで， $k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{Dis.}}$ は溶液中からアイオノマへの酸素溶解速度定数， $C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{eq.}}$ は平衡状態におけるアイオノマ中の表面酸素濃度である．

酸素流束はバルク酸素濃度と酸素輸送抵抗から算出され，かつ溶解過程と拡散過程において等しい流束となることから，

$$\frac{i_{\mathrm{f}}}{n\mathrm{F}} = \frac{C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{bulk}}}{R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}}} = k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{Dis.}} \left(C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{eq.}} - C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{s}} \right) = D_{\mathrm{O_2,ion.}} \frac{C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{s}}}{\delta_{\mathrm{ion.}}} \tag{4.2.6}$$

と表され，溶液－アイオノマ間の酸素濃度の分配係数 $H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{i\text{-}s}}$ を下記式(4.2.7)にて表わすと，

$$H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{i\text{-}s}} = \frac{C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{bulk}}}{C_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{eq.}}} \tag{4.2.7}$$

式(4.2.6)，式(4.2.7)より，アイオノマ中の全酸素輸送抵抗 $R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}}$ に関して，下記式(4.2.8)が得られる．

$$R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Total}} = \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{i\text{-}s}}}{D_{\mathrm{O_2,ion.}}} \delta_{\mathrm{ion.}} + \frac{H_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{i\text{-}s}}}{k_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{Dis.}}} \tag{4.2.8}$$

従って，式(4.2.1)よりアイオノマの単位厚み当たりの酸素拡散抵抗 $r_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dif.}}$，及び溶液中からアイオノマへの酸素溶解抵抗 $R_{\mathrm{O_2,ion.}}^{\mathrm{Dis.}}$ は各々式(4.2.9)，式(4.2.10)にて表すことができる．

$$r_{O_2,\mathrm{ion.}}^{\mathrm{dif.}} = \frac{H_{O_2}^{\mathrm{i\text{-}s}}}{D_{O_2,\mathrm{ion.}}} \tag{4.2.9}$$

$$R_{O_2,\mathrm{ion.}}^{\mathrm{dis.}} = \frac{H_{O_2}^{\mathrm{i\text{-}s}}}{k_{O_2}^{\mathrm{sol}}} \tag{4.2.10}$$

ここで，酸素溶解抵抗や酸素拡散抵抗がアイオノマ厚みによって変化しないと仮定すると，図 4.2.6 に示すようにアイオノマ厚み - 全酸素輸送抵抗特性は線形関係を示すと考えられる．

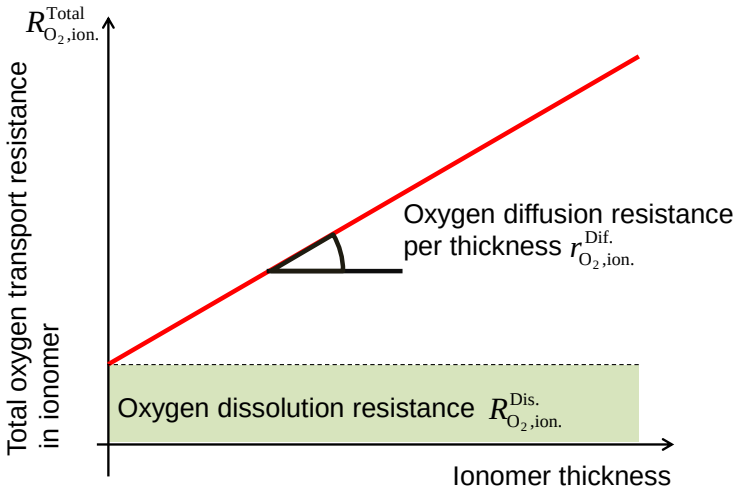


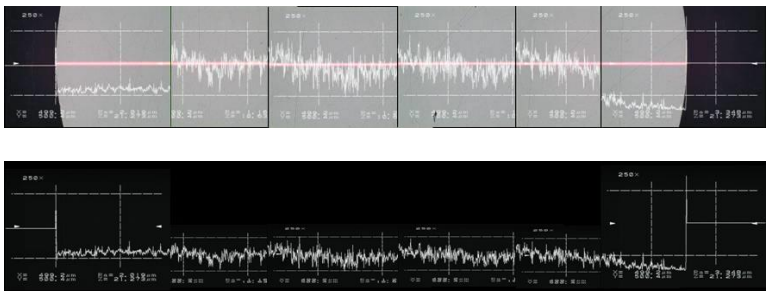
図 4.2.6 モデルから予想されるアイオノマ厚み-酸素輸送抵抗特性

4.2.4 実験解析結果及び考察

4.2.4.1 アイオノマ被覆白金ディスク電極表面の観察

アイオノマを被覆していない電極，及びアイオノマ厚さが 1μm(乾燥時)となるように Nafion 分散液(DE520, DuPont 製)を滴下・乾燥した後，白金ディスク電極表面の観察と高さ分布測定(キーエンス, VF-7500)を実施した結果を図 4.2.7 に示す. アイオノマを被覆した電極においては光が干渉し，虹模様が観察されたものの，高さ分布に関しては有用な情報を得ることはできなかった.

(a)



(b)

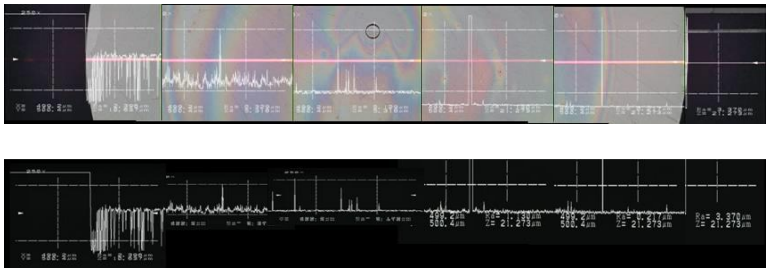


図 4.2.7 白金ディスク電極表面の比較結果(キーエンス, VF-7500)
上図：表面観察像(250 倍)，下図：高さ分布測定結果
(a) アイオノマ被覆なし, (b) アイオノマ被覆あり(1μm 設定)

4.2.4.2　サイクリックボルタモグラムによる白金ディスク電極表面の確認

図 4.2.8 に被覆したアイオノマ厚みの異なる白金ディスク電極のサイクリックボルタモグラムの例を示す．アイオノマを被覆することで，0.2V から 0.4V vs. RHE におけるプロトン吸着に起因するピークの形状が変化した．また，従来の文献[16,21]と同様に，アイオノマを被覆することで 0.2V vs. RHE 付近を中心に，対となるピークが観察された．しかしながら，アイオノマの厚みを増やすほど，このピークは小さくなった．後述する通り，アイオノマの厚みを 0.5μm とした場合にも ORR 限界電流の低下が観察されていることから，アイオノマが剥離した可能性は低く，アイオノマの厚みにより何らか白金表面状態が変化した可能性もある．

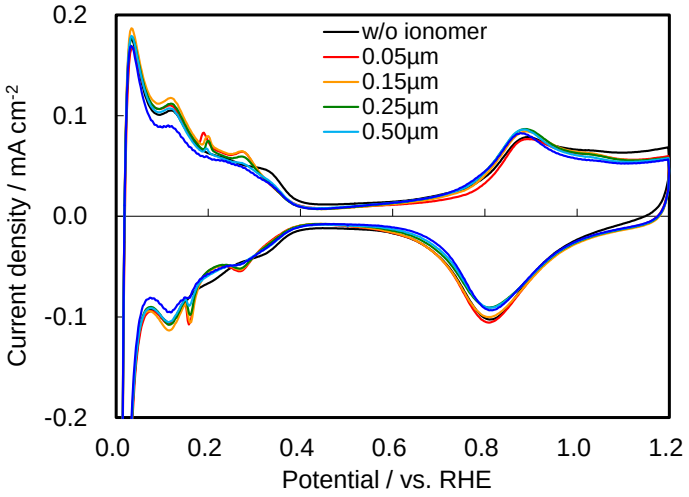


図 4.2.8 作用極のサイクリックボルタモグラム(50mVs^{-1})の比較結果
セル温度 25℃

図 4.2.9 に白金の単位面積当たりの電気二重層容量を示す．プロトン吸着電流から白金の表面積を算出し，0.5V vs. RHE 付近の電気二重層の充放電電流から得られる電気二重層容量を除することで求めた．これにより，白金ディスクのズレによって白金のラフネスファクタ絶対値に誤差が生じる影響を取り除くことができる．その結果，Nafion®においてベアな白金ディスクよりも 20%程度電気二重層容量が低下する傾向が見られたものの，アイオノマの厚みや EW 値に対する明確な傾向は観察されなかった．

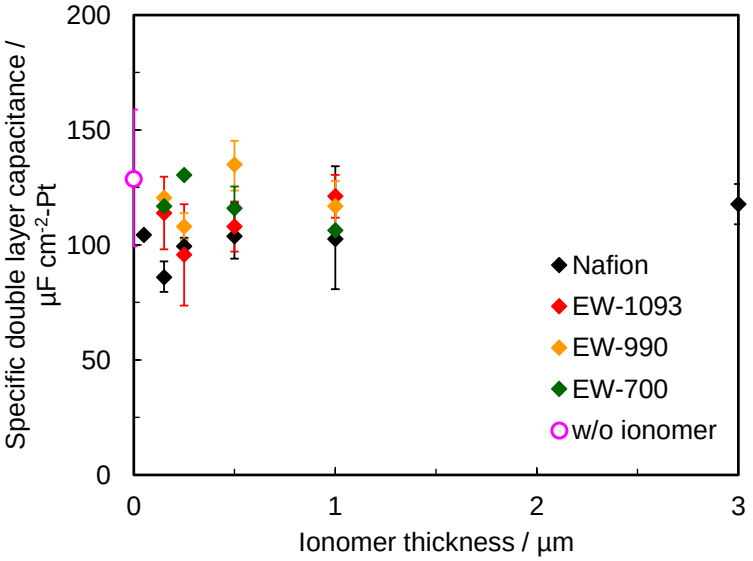


図 4.2.9 白金表面積当たりの電気二重層容量の比較結果
セル温度 25℃

4.2.4.3　Nafion®アイオノマを用いた ORR 限界電流測定

図 4.2.10 に厚みの異なる Nafion®アイオノマを用いた白金ディスク電極の ORR 分極曲線(25℃, 100%O_2, 1600rpm)を比較した結果例を示す. アイオノマ厚みを増やすほど, ORR 限界電流が低下したことが分かる. 何れの分極曲線においても 0.4V vs. RHE 付近においては ORR 限界電流が得られており, 次に示す白金ディスク電極の電位を保持した状態で回転数を変化させる試験の条件として適切であることが分かる.

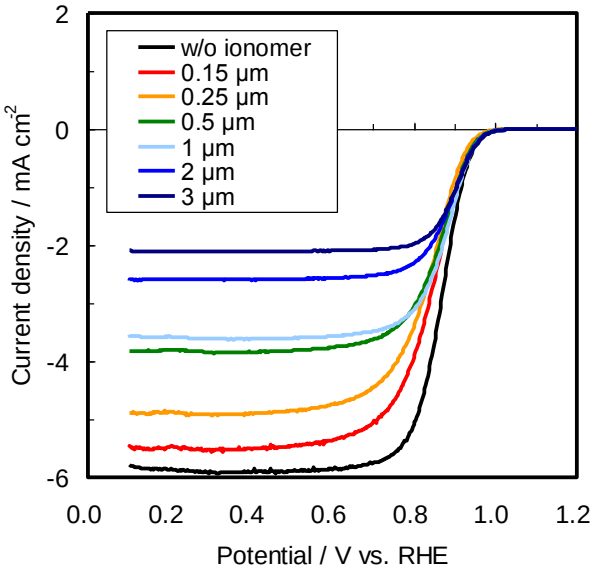


図 4.2.10 アイオノマ厚みの異なる白金ディスク電極を用いた ORR 分極曲線の測定結果
25℃ 100%O_2 1,600rpm Anodic scan[10mVs^{-1}]

4.2.4.4　Koutecky-Levich プロットによる解析

次に, ORR 限界電流(0.4V vs. RHE 保持)の回転数依存性を取得することにより得られた Koutecky-Levich プロット(Nafion®)を図 4.2.11 に示す. 傾きはアイオノマ厚みによらず概ね同等となった. 式(4.1.2)と式(4.1.3)より ORR 限界電流における Koutechy-Levich プロットの傾きは, ORR の反応電子数, 電極面積, 溶液内のバルク酸素濃度, 酸素拡散係数, 溶液の動粘度の関数となる. ここで, 溶液はアイオノマ厚さによらず同じ条件であることから, 反応電子数に与えるアイオノマ厚さの影響を比較することができる. 図 4.2.12 に, 文献値[22]を参考に溶液内の酸素の濃度, 拡散係数, 動粘度を与え, 各アイオノマ厚さに対して算出された反応電子数を示す. 本検討の保持電位(0.4V vs. RHE)においては概ね酸素還元反応式から予想される n=4 とほぼ同等となった. 従って, Koutechy-Levich プロットの切片は主に電極上に設置されたアイオノマの厚みの違いに起因する ORR 限界電流 i_f を示していると判断される. Koutechy-Levich プロットの切片($\omega^{(-1/2)}=0$)の逆数から, 電極上に設置され

たフィルムに起因する ORR 限界電流 i_f を算出した結果を図 4.2.13 に示す．アイオノマが厚くなるほど，ほぼ反比例の関係にて i_f が低下することが確認された．

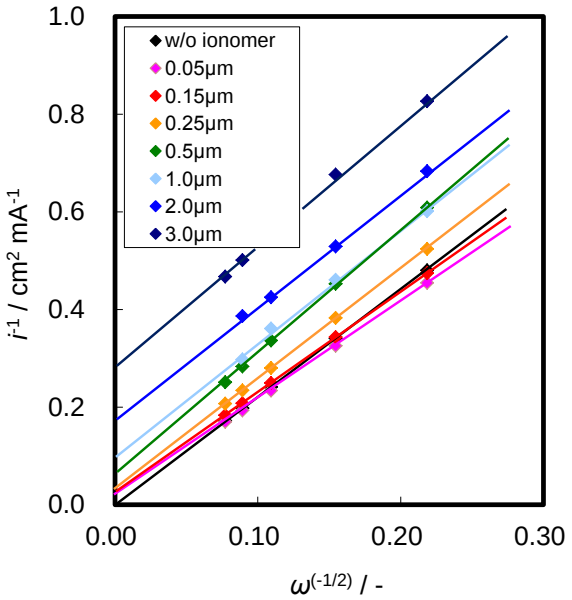


図 4.2.11 ORR 限界電流の Koutecky-Levich plot に対する
アイオノマ厚さの影響
25℃ 100%O_2 保持電位 0.4V vs. RHE

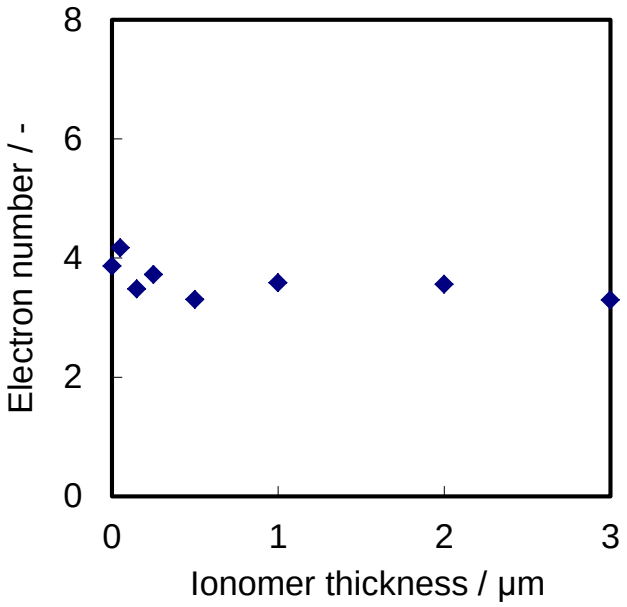


図 4.2.12 反応電子数に対するアイオノマ厚さの影響
25℃ 100%O_2 保持電位 0.4V vs. RHE

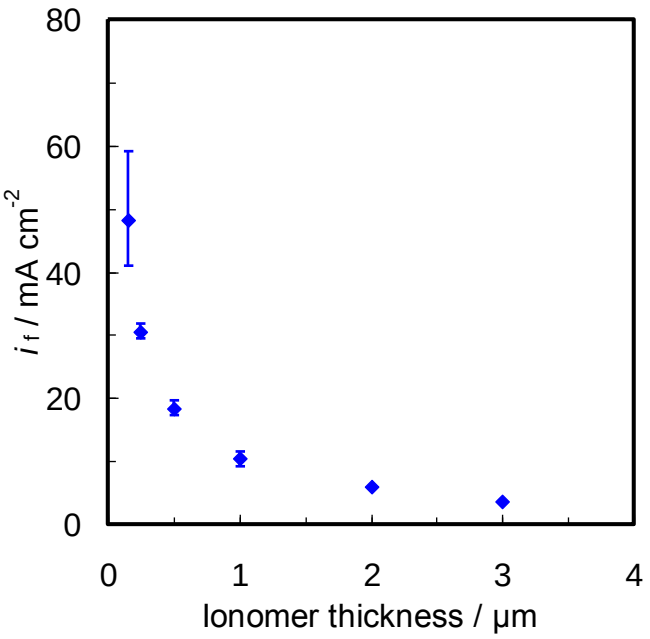


図 4.2.13 アイオノマ厚さに対する i_f 値の関係
25℃ 100%O_2 保持電位 0.4V vs. RHE

式(4.1.4)に示すようにアイオノマ中の酸素輸送物性が厚さに依存せず一定であれば，i_f はアイオノマ厚さのみに依存し反比例の関係にあることが推測できる．式(4.1.5)を用いて，アイオノマ厚みと上記反応電子数からアイオノマ中の酸素輸送物性の指標となる $C^s_{O_2,ion.}D_{O_2,ion.}$ の値を算出した結果を図 4.2.14 に示す．その結果，$C^s_{O_2,ion.}D_{O_2,ion.}$ の値は概ね 2.0~3.0×10^{12} mol s^{-1} cm^{-1} 程度と見積もられ，従来の文献[9,13]より値は小さいもののオーダーは等しくなった．ここで，$C^s_{O_2,ion.}D_{O_2,ion.}$ の値はアイオノマ厚さに対して一定の関係とならず，アイオノマが薄くなるほど低下する傾向を示した．これらの結果と，上記文献のアイオノマや Nafion®膜の厚みが本検討よりも大きいことから，アイオノマ厚みと $C^s_{O_2,ion.}D_{O_2,ion.}$ の関係に何らかの影響因子が存在することを予測することができる．例えば容易に下記仮説を考えることができる．すなわち，アイオノマが薄くなるほどアイオノマ中の酸素拡散係数が低下する，もしくはアイオノマ中の表面酸素濃度が低下する，ことである．従って，アイオノマ中の酸素輸送メカニズムのより詳細な理解のためには，これらの輸送プロセスを分離した測定・解析手法が求められた．

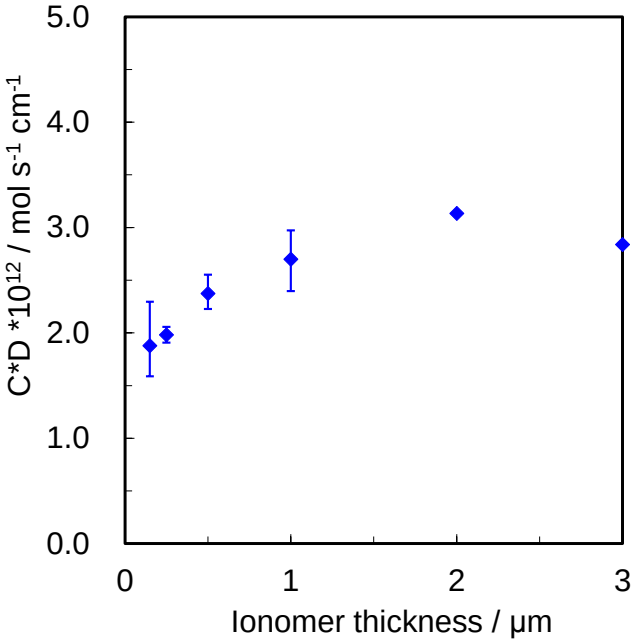


図 4.2.14 アイオノマ厚みに対する $C^{s}_{O_2,ion.}D_{O_2,ion.}$ 値の関係(Nafion®)

25℃ 100%O_2 保持電位 0.4V vs. RHE

4.2.4.5 アイオノマ中の酸素輸送抵抗の解析

アイオノマ中の酸素輸送メカニズムをより詳細に解析するために，アイオノマ厚みに依存する成分(拡散抵抗)と依存しない成分(溶解抵抗)への分離を検討した．まず，アイオノマ中の全酸素輸送抵抗の厚み依存性を算出し，式(4.2.1)に従って，傾きをアイオノマ中の厚み当りの酸素拡散に起因する酸素輸送抵抗，切片を水中からアイオノマ中への酸素溶解に起因する酸素輸送抵抗として抽出した．更に，それらの酸素輸送抵抗の発現メカニズムを調べるために温度感度も取得した(<0.5μm).

アイオノマ(Nafion®)中の全酸素輸送抵抗の厚み依存性を図 4.2.15 に示す．アイオノマ中の全酸素輸送抵抗は，アイオノマ厚みに対して概ね直線的な関係を示したことから，本検討における範囲において，酸素輸送物性はアイオノマ厚みによらずほぼ一定であると考えられる．また，図の範囲においては，アイオノマの厚みの影響が支配的に見えるものの，実際の燃料電池触媒層におけるアイオノマ厚みは数 nm といわれており，切片成分の影響，すなわち $R^{Dis.}_{O_2,ion.}$ の影響が支配的であることが予想される．測定温度を変えることで得られたアレニウスプロットを図 4.2.16 に示す．また，アイオノマ厚みを 3nm と仮定して見積もられた酸素輸送抵抗を，温度に対してプロットした結果を図 4.2.17 に示す. 温度が高くなると，何れの抵抗成分共に低下するものの，より切片成分の影響が支配的になることが分かった.

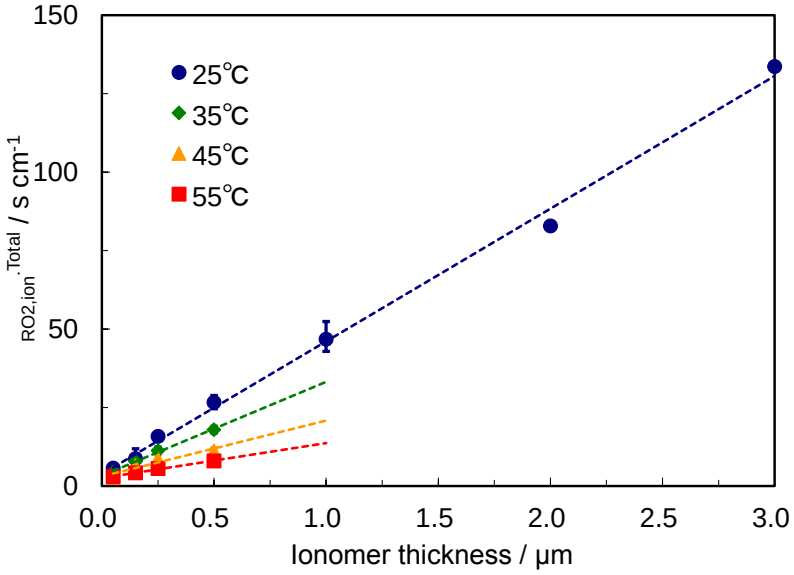


図 4.2.15 アイオノマ厚さに対する $R^{\mathrm{Total}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ の関係

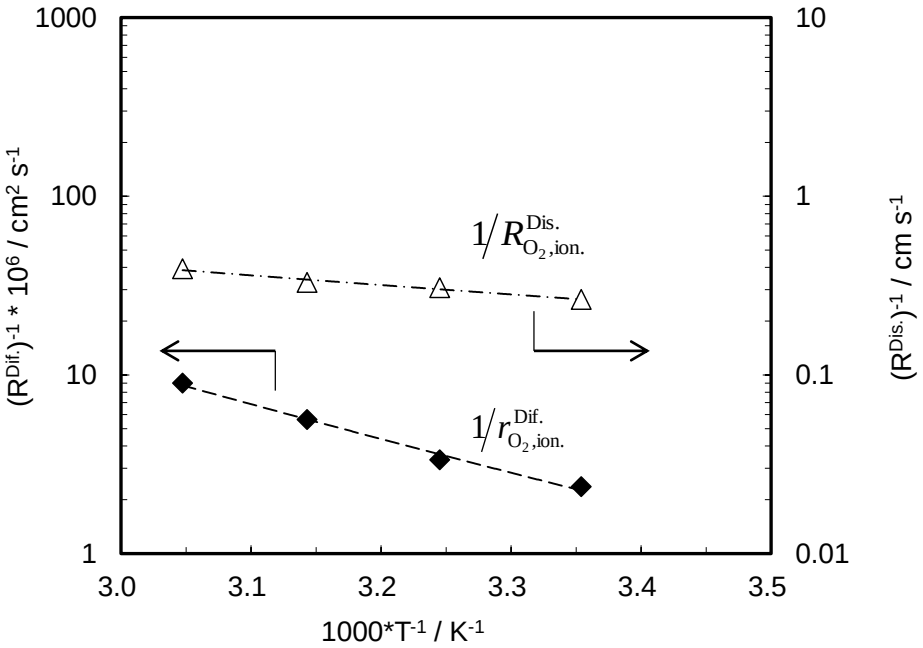


図 4.2.16 $r^{\mathrm{Dif.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$, $R^{\mathrm{Dis.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ のアレニウスプロット

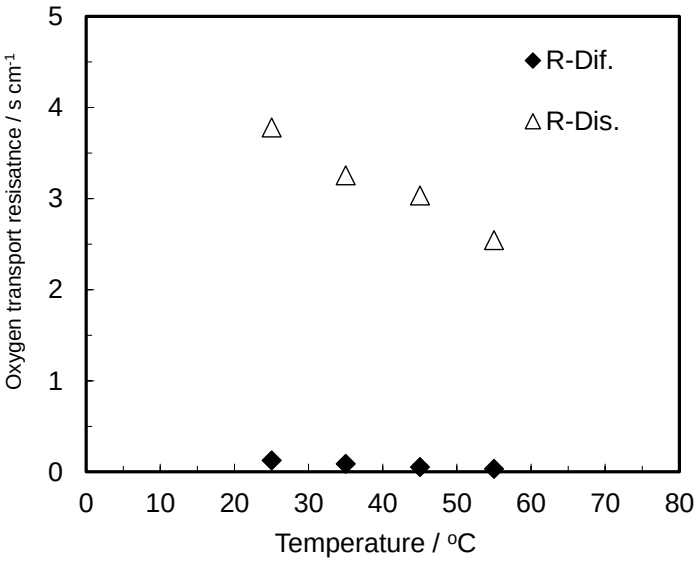


図 4.2.17 温度に対する $R^{\mathrm{Dif.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$, $R^{\mathrm{Dis.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ の関係（アイオノマ厚み 3nm を仮定）

4.2.4.6 アイオノマ内部の酸素濃度分布予測

得られた酸素輸送抵抗値を元に，溶液実験において ORR 限界電流となっているときのアイオノマ内部の酸素濃度分布を算出した結果(25℃)を図 4.2.18 に示す．なお，アイオノマ外(バルク)の溶液中の酸素濃度は一定であり(電極回転数無限大)，厚みに依存しない抵抗はアイオノマ表面における抵抗であると仮定した．この結果は，アイオノマが薄くなるほど ORR 限界電流が増大するため，アイオノマ中の表面酸素濃度低下が顕在化する可能性を示している．一方で，過去の文献や実際の電解質膜における測定においては，アイオノマや膜の厚みが大きいため酸素流束が小さくなり，表面輸送抵抗の影響が顕在化しなかったと考えることもできる．

上述の $C^{\mathrm{s}}_{\mathrm{O_2,ion.}}D_{\mathrm{O_2,ion.}}$ 値を，本結果を元に算出し実験値と比較した結果を図 4.2.19 に示す($C^{\mathrm{s}}_{\mathrm{O_2,ion.}}D_{\mathrm{O_2,ion.}}$ を算出する際のフィック式の拡散過程には分配係数 $H^{\mathrm{i\text{-}s}}_{\mathrm{O_2}}$ の影響は考慮されていないため $H^{\mathrm{i\text{-}s}}_{\mathrm{O_2}}=1$ とする)．このように，アイオノマ厚みの低下に伴う $C^{\mathrm{s}}_{\mathrm{O_2,ion.}}D_{\mathrm{O_2,ion.}}$ 値の低下は，厚みに依存しない酸素輸送抵抗，例えばアイオノマ表面における酸素溶解速度が有限であることに起因する輸送抵抗による，表面酸素濃度低下が要因の一つとして考えられた．

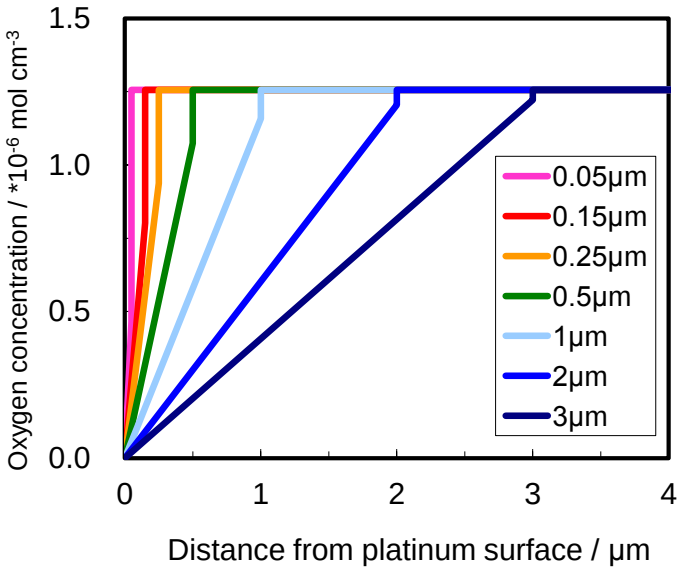


図 4.2.18 ORR 限界電流時におけるアイオノマ内部の酸素濃度分布算出結果（25℃）

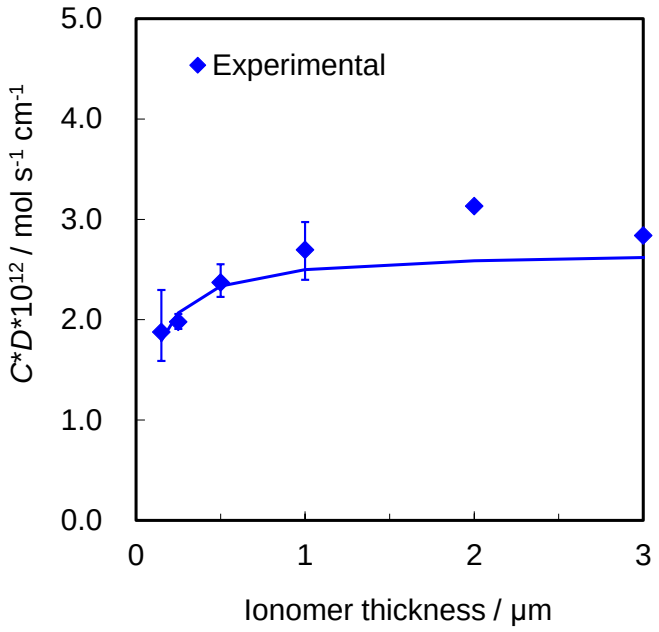


図 4.2.19 厚みの異なるアイオノマ内の酸素輸送抵抗の内訳

4.2.4.7　EW の異なるアイオノマを用いた酸素輸送抵抗測定

上記アイオノマ中の酸素輸送抵抗は，電解質膜の EW に関する報告 [15] と同様に，アイオノマの分子構造や含水量に依存する可能性がある．そのため，第 3 章における MEA 測定と同様に，異なる EW 値を有するアイオノマを用いて同様の検討を実施した．

25℃，電極回転数 1600rpm における ORR 分極曲線の比較例を図 4.2.20 に示す．EW 値を低下させることで ORR 限界電流が変化する可能性はあるものの，測定中に徐々に電流が変化することや，急激に変化する現象が見られた．これらの要因として，EW が下がることにより溶液との親和性が向上するため，白金ディスク電極からアイオノマが剥がれたこと等が考えられる．EW が低下するとアイオノマの軟化温度が上昇するといわれており，より高い温度における熱処理が必要であると考えられ，更なる改善，検討が必要である．本検討においては安定な測定ができた EW-1093 アイオノマのみ比較に加えた．

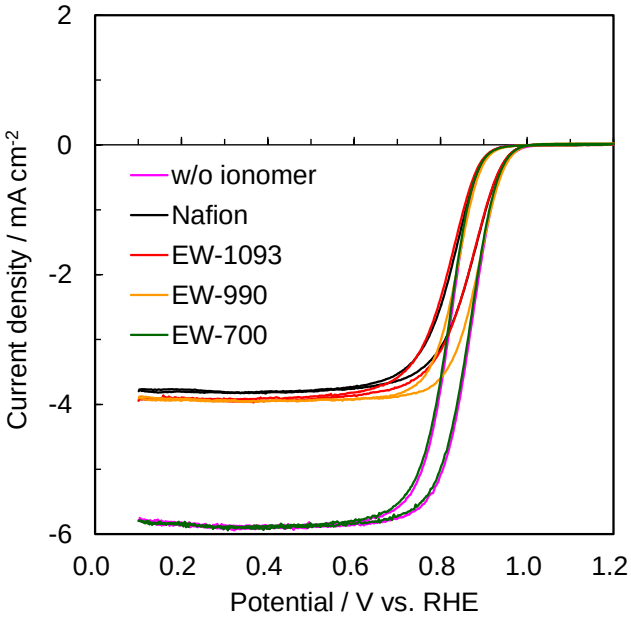


図 4.2.20 ORR 分極曲線に対するアイオノマ EW の影響
アイオノマ厚さ：1.0μm
25℃ 100%O_2 1600rpm Anodic scan[10mVs^{-1}]

4.2.5.5 と同様に酸素輸送抵抗解析を実施した．アイオノマ中の全酸素輸送抵抗の厚さ依存性(25℃)を図 4.2.21 に示す．アイオノマ材料によって，アイオノマ中の全酸素輸送抵抗が異なることが確認され，25℃においては EW-1093 の方が傾きと切片両者とも低い酸素輸送抵抗を示した．抽出された酸素輸送抵抗のアレニウスプロットを図 4.2.22 に示す．またアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーと，液水中 [22] や PTFE 中 [24] の酸素拡散係数の活性化エネルギーを比較した結果を Table4.2 に示す．アイオノマ厚み比例の酸素輸送抵抗の活性化エネルギーは，式(4.2.8)に示す通り溶液からアイオノマへの酸素分配係数の影響を含むと考えられるものの，PTFE 中の酸素拡散係数の活性化エネルギーに近いことが分かる．従って第 3 章における結果と同様に，溶液中においてもアイオノマ内の酸素輸送経路は主鎖となる PTFE 骨格中が支配的であるものと予想される．一方で，酸素溶解速

度の影響を受けると考えた切片成分に関しては，何れの活性化エネルギーとも異なり小さい値となった．高分子への酸素溶解速度の活性化エネルギーに関しては，拡散現象と同様に，高分子骨格の熱運動と相関があることが予想され，拡散係数の活性化エネルギーに近い値となると考えられる．しかしながら，高分子表面においては高分子内と異なり自由表面となっていることから，酸素分子が高分子内に取り込まれやすい状態になっており，活性化エネルギーが低い可能性がある．高分子への酸素溶解に関しては現状でも不明な点が多く，今後は計算的アプローチ等による検討が必要になると考えられる．

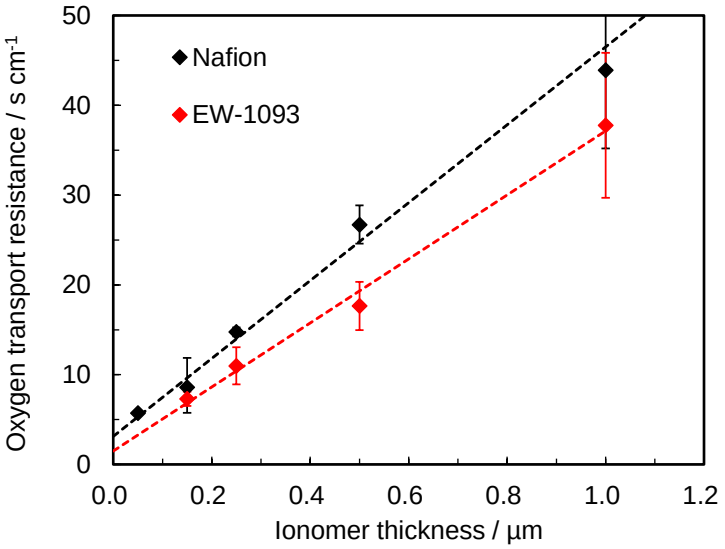


図 4.2.21 アイオノマ材料に対する $R^{\mathrm{Total}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ の関係（25℃）

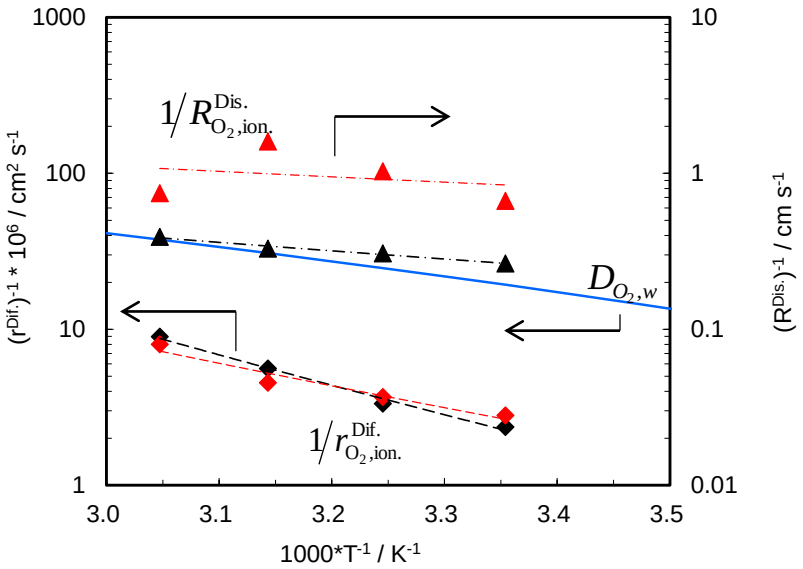


図 4.2.22 異なるアイオノマ材料に対する $r^{\mathrm{Dif.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$, $R^{\mathrm{Dis.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ のアレニウスプロット

黒：Nafion®，赤：EW-1093，青実線：水中の酸素拡散係数

Table 4.2 Comparison of estimated activation energy / kJ mol^{-1}

	$1/r^{\mathrm{Dif.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$	$1/R^{\mathrm{Dis.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$	$D_{\mathrm{O_2,PTFE}}$	$D_{\mathrm{O_2,w}}$
Nafion®	37	10	~27	18
EW-1093	27	7		

4.2.4.8　触媒層内の局所酸素輸送抵抗との相関

以下，第 3 章の結果と共に，本測定によって得られた値を用いて触媒層内の局所酸素輸送抵抗について議論する．図 4.2.23 に気相から白金表面への酸素輸送経路について考えられる経路を列挙している．上から 2 つの経路は，カーボン担体表面の白金粒子近傍を示し，以下 3 つの経路はカーボン担体内部に位置する白金粒子近傍の酸素輸送経路を想定している．第 3 章においては内部空孔が少ないと考えられる高結晶化カーボンを用いることで，カーボン粒子中の酸素輸送経路の影響を排除できたと考えられる．よって上部 2 つの経路の影響に着目する．

第 3 章における結果から，白金表面積当たりの局所酸素輸送抵抗 $R_{\mathrm{O_2,local}}$ は，80℃,90%RH において 6~7s cm^{-1} 程度(Nafion®, EW-1093 において)と見積もられた．この抵抗は，含水量の増大と共に上昇し，EW-557 のアイオノマを用いた場合 14s cm^{-1} 程度になると見積もられた．一方で，本検討結果から 80℃における酸素輸送抵抗を見積もると，$R^{\mathrm{Dif.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ (アイオノマ厚み 3nm を仮定)は 0.013s cm^{-1} 程度，$R^{\mathrm{Dis.}}_{\mathrm{O_2,ion.}}$ (本検討においてはアイオノマ表面を想定したが，白金表面の界面の影響も含まれる)は 0.5s cm^{-1} となる．従って，想定される運転温度条件においては，これらの抵抗の寄与は 4~8%程度と非常に小さい．また，第 3 章における検討の結果，乾燥条件においては Nafion®や PTFE+水のバルク物性により局所酸素輸送抵抗を概ね見積もれると考えられたことから，気相とアイオノマ界面の酸素輸送抵抗の影響は小さく，それ自体は根本的な律速要因ではないと思われる．従って，湿潤条件において見積もることのできていない，表面吸着水における酸素溶解速度の影響等，液水による輸送経路阻害の影響の寄与が大きいものと考えられる．

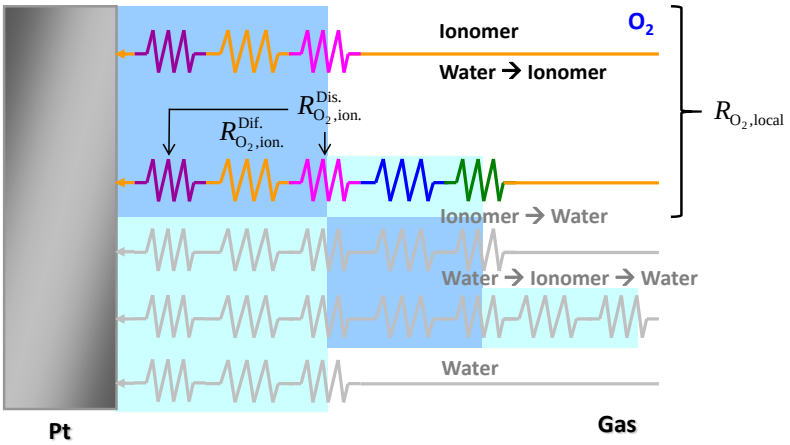


図 4.2.23 カソード触媒層内における白金粒子近傍の酸素輸送経路モデル

4.2.5 結論

固体高分子形燃料電池のカソード触媒層内で観察される局所酸素輸送抵抗の支配メカニズムを詳細に調査するために，アイオノマ内の酸素輸送抵抗に着目をした検討を実施した．本検討においては，輸送のシステムを簡略化するために，アイオノマ薄膜で被覆した白金ディスク電極を用いてRDE測定を実施した．解析の結果，アイオノマを薄膜化するに従って，酸素輸送特性の一つの指標となる $C^{\mathrm{s}}_{O_2,\mathrm{ion.}}D_{O_2,\mathrm{ion.}}$ 値が低下する現象が見られた．アイオノマの厚みをパラメータとした実験結果から，アイオノマ内の酸素輸送抵抗を厚みに比例する成分と，厚みに依存しない成分への分離解析を試みた．その結果，厚みに依存しない抵抗成分が存在し，実際の燃料電池におけるカソード触媒層内のようにアイオノマが数 nm 程度となるような場合は，白金表面近傍における酸素濃度低下を引き起こし，見かけの $C^{\mathrm{s}}_{O_2,\mathrm{ion.}}D_{O_2,\mathrm{ion.}}$ 値が低下することを確認した．アイオノマ内の簡易酸素輸送抵抗モデルによると，この要因として，溶液からアイオノマ内への酸素溶解速度の影響が考えられた．しかしながら実際の燃料電池の運転温度を加味すると，実際の触媒層における局所酸素輸送抵抗に対する上記抵抗の寄与は数%程度(80℃を想定)まで低下する．従って，本検討において考慮していない，液水内の酸素輸送抵抗の影響を新たに取り入れる必要があると結論付ける．

参考文献

1. B. James, J. Kalinoski, DOE H_2 Program Review (2009).
2. J. Sinha et al., DOE Hydrogen Program Review/USA, Project ID #FC_31_Sinha, May 21, (2009).
3. A. Iiyama, "Latest FCV Development in Nissan：Challenges for Durability and Cost", Technical Conference at FC Expo (2010).
4. A. Ohma, T. Mashio, K. Sato, H. Iden, Y. Ono, K. Sakai, K. Akizuki, S. Takaichi, and K. Shinohara, *Electrochim. Acta*, 56, 10832 (2011).
5. Y. Ono, T. Mashio, S. Takaichi, A. Ohma, H. Kanesaka, and K. Shinohara, *ECS Trans.*, 28(27), 69 (2010).
6. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, 158, B416 (2011).
7. Z. Ogumi, Z. Takehara, and S. Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 4, 769 (1984).
8. Z. Ogumi, T. Kuroe, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 11, 2601 (1984).
9. S.Gottesfeld, I.D.Raistrick, and S.Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1455 (1987).
10. D. R. Lawson, L. D. Whiteley, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 9, 2247 (1988).
11. D.Chu, D. Tryk, D. Gervasio, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 272, 277 (1989).
12. F. A. Uribe, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3, 765 (1992).
13. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 9, 2530 (1992).
14. J.B. Floriano, E.A. Ticianelli, and E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 367, 157 (1994).
15. F. N. Büchi, M. Wakizoe, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3, 927 (1996).
16. J.Maruyama, M.Inaba, K. Katakura, Z.Ogumi, and Z.Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, 447, 201 (1998).
17. T. Okada, H. Satou, and M. Yuasa, *Langmuir*, 19, 2325 (2003).
18. A. Ayad, J. Bouet, and J.F. Fauvarque, *J. Power Sources*, 149, 66 (2005).
19. K. Kudo, T. Suzuki, and Y. Morimoto, *ECS Transactions*, 33, 1, 1495 (2010).
20. R.Subbaraman, D.Strmcnik, V.Stamenkovic, and N. M Markovic,*J. Phys. Chem.* C114, 8414 (2010).
21. A.Ohma, K. Fushinobu, and K. Okazaki, *Electrochim. Acta*, 55, 28, 8829 (2010).
22. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 574, 339 (2005).
23. 高分子と水，高分子学会，共立出版
24. Polymer handbook 4th Edition，John Wiley & Sons，Inc. (1999).

第5章　結論

5.1 研究のまとめ

近年の地球規模での人口増加や近代化による地球温暖化や資源問題に加えて，2011 年の東日本大震災による原子力発電政策への影響により，クリーンかつ再生可能なエネルギーへの期待がより高まっている．燃料電池車(FCV)は，運転中に温室効果ガスである二酸化炭素を排出しないだけでなく，原料の選択性が高く再生可能な水素を燃料とすることから，その実用化が検討されてきた．しかしながら，FCV の本格普及に向けては従来の内燃機関車に対して競争力のある価格設定が必須であり，従ってコスト低減が最重要課題となっている．特に自動車用固体高分子形燃料電池(PEFC)スタックのコスト低減には，高価な白金触媒の(面積当たりの)担持量低減だけでなく，高電流密度化により発電面積を縮小し，高コスト部材の全使用量を低減することも有効である．そこで本研究では，従来白金触媒の低担持化が困難とされてきたカソード(酸素極)に着目し，低担持とした際の高電流密度におけるセル電圧低下要因と，その支配因子を特定し，低白金触媒担持化へ向けたカソード触媒層の設計指針を示すことを目的とした．得られた成果を要約し，以下に示す．

第 2 章においては，カソードの白金担持量を低減した際の発電性能の低下要因を明らかにすることを目的に検討を実施した．本検討においては，現象を簡略化するため，均一な発電面内の反応分布を模擬できる単セルと，カソード白金担持量(触媒層厚み)の異なる膜電極接合体(MEA)を用いて，発電特性と輸送物性の変化を解析した．その結果，高電流密度域において，白金の担持量(表面積)低減による見かけの活性低下だけでなく，カソードに供給する酸素濃度の影響を受けるセル電圧の低下が顕在化することが明らかになった．酸素還元反応(ORR)の限界電流密度法を用いた解析の結果，カソードの白金担持量を低減すると触媒層内の見かけの酸素輸送抵抗が上昇した．従って，上記セル電圧の低下は，触媒層内の酸素輸送抵抗上昇によって濃度過電圧が上昇したことに起因すると考えられた．この輸送抵抗上昇は触媒層厚さ方向と局所の酸素輸送抵抗を組み合わせた簡単なモデルにより解釈が可能であったことから，本解析結果を入力可能な MEA 厚さ方向の一次元発電性能予測モデルを構築し，上記セル電圧低下現象を用いて i-V 性能の変化を確認した．その結果，従来のモデルにおいては予測が困難であった高電流密度性能の低下を精度良く捉えられることを示した．更に，本改良モデルを用いて，高電流密度域におけるセル電圧の損失を分離解析した．その結果，物質輸送に起因するセル電圧の損失において，流路や GDL の酸素輸送抵抗の影響が依然として大きいものの，白金触媒近傍の局所酸素輸送抵抗の影響が顕在化し得ることを示した．本結果をもって，触媒層内の酸素輸送抵抗，特に局所酸素輸送抵抗に関する詳細な解析の必要性を主張した．

第 3 章においては，触媒層内の酸素輸送抵抗，特に局所酸素輸送抵抗の発現要因を詳細に調べることを目的とし，白金触媒を取り囲んでいると想定される電解質(アイオノマ)と液水

の影響に着目した検討を実施した．本検討においては，アイオノマの代表的構造パラメータである EW(Equivalent weight)値の異なるカソード触媒層を用いることで，一定加湿条件下における触媒層内の液水の存在量を制御した．本検討においても ORR の限界電流密度法を適用し，触媒層の厚さ方向と局所の酸素輸送抵抗へと分離した．次に，触媒層の Ex-situ 分析結果から触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗と局所酸素輸送抵抗を簡易的に見積もることが可能なモデルを構築し，解析値と比較した．触媒層の吸水量分析から見積もった触媒層の空孔内の容積変化が触媒層内で均一に起こると仮定したモデルにより，触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗の変化(吸水量の増大に伴い酸素輸送抵抗が上昇する)を精度よく見積もることができた．このことから，アイオノマにおいても液水が均一に吸水されていると考え，従来文献において報告されている Nafion®膜物性や PTFE+水モデルを用いて，局所酸素輸送抵抗を見積もった．しかしながら，乾燥条件における輸送抵抗値は実験解析値と近い傾向を示したものの，湿潤条件における実験解析値(吸水量の増大に伴い局所酸素輸送抵抗が上昇する)を再現することができないことを確認した．すなわち，触媒層内の吸水量と正の相関を有し，かつバルク物性(酸素溶解度，拡散係数)から見積もったアイオノマ中の酸素輸送抵抗以外の因子(アイオノマ界面における輸送現象等)を新たに考慮する必要性を主張した．

第 4 章においては，アイオノマ界面の酸素輸送抵抗の発現メカニズムに着目するため，モデル電極として溶液中の白金ディスク電極を適用し，表面を被覆するアイオノマ薄膜の厚みをパラメータとした解析を実施した．アイオノマ内の酸素輸送性の指標となる酸素の溶解度と拡散係数の積を解析した結果，厚みの減少によってその値が低下することが分かった．この原因を探るべく，簡易的な酸素輸送抵抗モデルによる検討を実施した．その結果，アイオノマ薄膜の厚みに比例する抵抗成分だけでなく，厚みに依存しない酸素輸送抵抗が存在する可能性が得られ，前章同様，従来考慮してこなかった輸送抵抗が存在する可能性を裏付けた．すなわち，液水中に溶解した酸素分子がアイオノマ中に侵入する際の見かけの溶解速度に起因する輸送抵抗の影響，もしくは，アイオノマの被覆により，ORR 中の白金有効表面積がプロトン吸脱着から見積もられる表面積よりも低下することに起因する輸送抵抗の見積もり差異の影響の存在が予測された．更に，温度をパラメータとした検討を実施することで，本輸送抵抗がアイオノマ内部の酸素輸送とは異なるメカニズムに起因する可能性を得た．例えばアイオノマ表面においては，高分子が自由表面に面することから，内部よりも輸送抵抗(溶解に必要な活性化エネルギー)そのものは低い可能性がある．更に，第 3 章と同じ温度における輸送抵抗値は，カソード触媒層により得られた局所酸素輸送抵抗値の数%程度となることが分かった．第 3 章における検討結果，つまり乾燥条件における局所酸素輸送抵抗については，従来文献において報告されている Nafion®膜物性や PTFE+水モデルを用いて傾向を捉えることが可能であったこと，及び本結果を考慮すると，液水が被覆していない部分における酸素輸送抵抗は直接的な局所酸素輸送抵抗の支配要因ではなく，更に液水が被覆している部分のアイオノマ表面における酸素輸送抵抗の寄与も小さいと考えら

れる．従って，アイオノマ表面を被覆する液水自体が局所酸素輸送抵抗の実質的な支配要因であると結論付けた．しかしながら，燃料電池システムの起動直後等，運転温度が低い条件での発電時には，流路や GDL 内だけでなく，触媒層内においても液水とアイオノマの界面に起因する酸素輸送抵抗の寄与が顕在化する可能性がある．また，白金使用量を低減すると局所酸素流束が増大することから上記影響は更に大きくなることが懸念されることから，触媒層の材料，構造設計にあたっては留意すべきである．

以上を総括し，カソード触媒層内の局所酸素輸送抵抗に対して，液水がアイオノマ表面を被覆することによる酸素輸送の有効パスの減少が，その要因の一つであると結論付ける．

自動車用固体高分子形燃料電池のコスト低減に向けて，燃料電池スタックのカソード白金担持量を低減し，かつ高電流密度域におけるセル電圧を向上させるためには，カソード触媒層内のアイオノマ表面を被覆する液水の被覆率を低減することが有効である．しかしながら，自動車用途においては，システムの頻繁な起動停止，車両の加減速に合わせた負荷変動，十年以上に渡る使用期間等，運転条件や材料劣化の影響を強く受けることが課題である．そのような中で，我々に必要とされるカソード触媒層の設計指針として，以下を提案する．まず，材料の観点から述べると，触媒層内のアイオノマ材料として，表面に液水が存在しにくいものを使用することである．更に，加圧雰囲気下においても液水に被覆されない表面物性とすることがより有効である．これをサポートするアイオノマ材料以外の要素を採用することも有効であると考えられる．撥水剤の添加はその代表的な方策であろう．プロトン輸送抵抗とのトレードオフとなる可能性があることから，添加量や添加個所等を考慮した検討が必要になるであろう．次に，空孔構造を制御することも，触媒層内の酸素輸送抵抗の低減に対して有効である．例えば，触媒層内の空孔率を上昇させる方策がある．触媒層の厚みが増すことや，カーボン担体間の電子伝導性やプロトン伝導性が低下する可能性があることが課題であるが，材料の選定や開発により克服できる可能性がある．また，空孔径分布を最適化することも有効であると考えられる．アイオノマ表面における液水の凝縮を助長するようなカーボン担体間の細孔径を制御することで，厚み方向と局所の酸素輸送抵抗を低減できる可能性がある．

5.2 今後の展望

<u>第 2 章 カソードの白金担持量の低減による i-V 性能低下要因の解析</u>

本検討においては，現象を単純化し解析を容易にするため，反応ガスを意図的に過剰な流量にてセルに供給し，発電面内における電流分布を極力小さくした均一場を再現した．一方で実際の車両においては，冷却水によるスタックの冷却がなされるほか，燃費向上を目的として最小限の燃料ガス供給や酸化剤ガス(圧縮空気)供給にて運転され，更にシステムコスト

の低減やシステムサイズの縮小を目的として，供給ガスの加湿器が縮小され，比較的乾燥したガスがスタックの入口に供給される．結果として，実際の燃料電池スタックの運転時においては，発電面内にて温度，反応ガス濃度，ガス圧力，相対湿度の分布が形成される．現状の電解質材料のプロトン伝導性能を鑑みると，スタック内は全域にて比較的湿潤条件となるように制御されることが通常であるものの，より精度の高い性能低下要因解析を実施するには，必要に応じて上記分布の影響を加味した検討を実施することも有効である．

日進月歩の燃料電池の材料開発においては，目標とする i-V 性能に対して，どの部材にどれだけ向上代が残っているかを確認することで効率的な開発を進めることや，新規に開発された材料を用いたセルによる i-V 性能の確認だけでなく，なぜ性能が向上(低下)したのかを定量的に把握することも重要である．本検討においては，特に触媒層内の局所酸素輸送抵抗に着目をした検討を実施したが，改良されたモデルによる解析結果が示すように，例えば，GDL 内の酸素輸送抵抗の低減代についても潜在的に多く存在することも確認することができる．これらは，白金担持量を低減した際のセル電圧向上に対しても貢献し，また高電流密度化により発電面積を縮小することで GDL 自体の使用量も減らすことができることからである．従って，今後は触媒層だけでなく，低コスト材料を用いた，流路や GDL を含めた酸素輸送抵抗の低減策の創出が必要となる．それらの構造に合わせて，本検討のように測定可能なパラメータを入力可能な簡易モデルを改良していくことも重要である．

第 3 章 アイオノマが触媒層内の酸素輸送に与える影響に関する実験解析

本検討においては，アイオノマの EW が局所酸素輸送抵抗に与える影響に注目して検討を開始したものの，アイオノマの EW を低下させると触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗の上昇が顕著になることも分かった．一方で，加湿器のコスト削減やラジエータの熱交換効率の向上による小型化等，燃料電池システムのコスト低減に向けては，高温乾燥運転が望まれている．このような要求のもと，プロトン伝導性を維持するためには，現状の電解質においてはアイオノマの EW を下げることが有効である．これにより生成水による含水量を高めることができ，外部からの加湿量を低減することが可能である．しかしながら，本章における解析結果からも明らかになったように，触媒層厚み方向の酸素輸送抵抗を低減するためには，生成水等に起因する触媒層内の液水滞留量を低減することが有効である．これらの要求は矛盾をはらんでおり，エンジニアリング課題となっている．現状考えられる触媒層の酸素輸送に関係し得る代表的なパラメータとしては，白金担持カーボン材料(パラメータというよりもカーボン材料自身の形状や表面性状によるものが大きい)，アイオノマ EW，アイオノマ投入量(アイオノマ・カーボン重量比)，触媒層厚み，空孔率，空孔分布等が挙げられる．燃料電池システムからの要求に応じて，様々な材料の組み合わせから選択を迫られる中，効率的に開発を進めるには，運転条件や各材料パラメータを変化させたときに，酸素輸送抵抗に代表されるような触媒層の物性がどの程度変化するのかを把握する必要がある．そのよ

うな際の第一歩として，本検討のような測定や測定手法の開発は有用であろう．

第 4 章 白金ディスク電極上のアイオノマが酸素輸送抵抗に与える影響に関する実験解析

本検討においては，アイオノマにおける酸素輸送システムを単純化するために RDE を用いた検討を実施し，液水からアイオノマを通過する酸素輸送経路の影響を調査することができた．しかしながら，測定原理上，気相からアイオノマへ向かう輸送経路や気相から液水を通過する経路については十分な検討が実施できなかった．また，アイオノマの EW を低下させると，水溶液との親和性が高いことから測定中に剥離する問題があった．より確実な現象把握と，材料の持つ酸素輸送物性を把握のためには，上記 2 つの課題を解決できる手法の開発が望まれる．前者に関しては，例えば，本 RDE 測定手法を応用し液水の厚みを変えた表面輸送抵抗の測定，十分撹拌された液水における酸素濃度上昇測定からの溶解速度定数の算出などが考えられる．アイオノマの場合と同様に，酸素流束が高い条件において測定することで表面輸送抵抗が顕在化する可能性を考慮することが課題であろう．アイオノマの EW を低下させた際の課題については，まず，アイオノマ被覆電極の作製条件を更に検討し，例えば熱処理温度を更に上げる等の方策を試すことが考えられる．

アイオノマ表面における酸素溶解メカニズムに関する詳細な検討も，アイオノマの分子構造設計等に有用であろう．触媒層のアイオノマにおいては，電解質膜と異なり高いガス透過性が要求される．触媒層向けのアイオノマとして機能特化した構造指針を得るためにも，現状の溶解メカニズムを把握することは重要である．手法としては，MD 等に代表される計算的アプローチが考えられる．高分子を対象とした計算は，非常に多くの原子間の相互作用を扱うため計算コストが高いのが課題である．

謝辞

本研究を進めるにあたり，社会人博士課程という限られた時間において最大限の研究ができるよう，最後まで様々なサポートをしてくださった伏信一慶准教授に感謝致します．エネルギー事象学講座は私の修士課程の古巣であり，修了してから 7 年後に再び暖かく迎えていただきました．正直，もう少し大学での研究に集中したかったと思うところもありますが，社会人としての視点から，大変楽しく有意義な時間を過ごすことができました．秘書の吉田さんには，共同研究に関わる事務手続きからプライベートまで，公私ともにお世話になり，頭が上がりません．私の人生は吉田さんの存在なしには語ることができないでしょう．

伏信研究室の燃料電池班の学生の方々，まずサイフルさんとは技術的な議論から論文の英訳チェックまでお世話になりました．修了生の松田君，大石君とは，実験結果について議論をさせていただきました．自分が修士課程を過ごした頃とは比較にならないほど燃料電池に関する知識があり，大変驚きました．現修士課程の落合君とはそれぞれ夜遅くまで実験をしていたことを思い出します．タン君とは伏信研でのカソード触媒層内の酸素輸送抵抗測定系の立ち上げから測定，解析までを一緒に実施しました．様々な課題がありましたが，次々に解決していく様子は大変刺激になりましたし，逆に気付かされることも多数ありました．その他，伏信研究室の学生の方々には，いろいろとお世話になりました．研究室の掃除など，お手伝いできないことが多く申し訳ございませんでした．

社会人博士課程の研究をサポートしてくださった日産自動車㈱と諸先輩方，同僚の方々に感謝致します．先端材料研究所の原田所長，篠原和彦主管研究員(当時)には，このような機会を与えて下さり大変感謝しております．大間敦史主任研究員は本研究のきっかけを与えて下さいました．「とにかくチャレンジしてみる」という精神を今後の私の人生においても常に実践していきたいと思います．後半の 1 年半は EV システム研究所出向となり，高市哲主任研究員のご理解のもと，研究を進めることができました．その他，先端材料研究所の堀部哲史氏には主に MEA 試作におけるアドバイス等でお世話になりました．また，井殿大氏，眞塩徹也氏，秋月健氏，酒井佳氏，EV システム研究所の佐藤和之氏とは，実験結果や解析方法について沢山の議論をさせていただき，素晴らしい職場に属していることを改めて認識しました．

最後の半年弱を海外赴任と両立させるという異例の状況において，不器用な私を最後まで励まし続けてくれた妻と一時の癒しの時間をくれた娘に感謝します．

その他，実は更に沢山の方々の協力のもと，研究を進めることができたものと思っております．

皆さん，ありがとうございました．

以上

2013 年 8 月 12 日

小野義隆