

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体高分子形燃料電池電極の構造形成と物質輸送現象に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	鈴木崇弘
Author(English)	Takahiro Suzuki
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9096号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:津島 将司
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9096号, Conferred date:2013/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 24 年度 学位論文

固体高分子形燃料電池電極の
構造形成と物質輸送現象に関する研究

指導教員

(主) 津島 将司 准教授

(副) 平井 秀一郎 教授

東京工業大学大学院 理工学研究科

機械制御システム専攻

鈴木 崇弘

第 1 章 序論	1
1.1 エネルギーと地球環境.....	2
1.2 燃料電池開発動向と PEFC の位置づけ.....	2
1.3 PEFC の原理と構造.....	4
1.3.1 構造概要と発電原理.....	4
1.3.2 発電性能と過電圧	6
1.3.3 電解質膜.....	7
1.3.4 触媒層	8
1.3.5 ガス拡散層	10
1.4 PEFC の課題と既存研究.....	11
1.4.1 性能とコスト.....	11
1.4.2 物質輸送.....	11
1.4.3 電極.....	13
1.5 本論文の目的と構成および概要	14
本章の参考文献.....	15
第 2 章 湿度非平衡環境下における	
電解質膜水分輸送に及ぼす触媒層の影響.....	19
2.1 本章のはじめに	20
2.2 本章の目的	24
2.3 研究方法	25
2.3.1 実験概要.....	25
2.3.2 透湿試験用燃料電池セル及び触媒層付電解質膜.....	26
2.3.3 含水分布計測システム	28
2.3.4 膜透過水流束計測システム	34
2.3.5 実験条件.....	37
2.4 実験結果及び考察.....	39
2.4.1 湿度平衡条件における含水分布計測.....	39
2.4.2 湿度非平衡条件における含水分布および透過水流束の同時計測 ...	41
2.4.3 水分輸送律速過程に関する考察.....	45
2.5 本章のまとめ.....	54
本章の参考文献.....	55

第3章 触媒層構造解析と発電性能評価	57
3.1 本章のはじめに	58
3.2 本章の目的	61
3.3 研究手法	61
3.3.1 触媒層作製手法	61
3.3.2 発電性能試験	64
3.3.3 触媒層構造解析	64
3.4 実験結果及び考察	68
3.4.1 発電性能評価	68
3.4.2 触媒層構造解析	71
3.5 本章のまとめ	78
本章の参考文献	80
第4章 空隙率制御と発電性能への影響	83
4.1 本章のはじめに	84
4.2 本章の目的	85
4.3 研究手法	85
4.3.1 触媒層作製手法	85
4.3.2 構造解析及び性能評価	86
4.4 実験結果及び考察	87
4.4.1 ホットプレス時間及び温度と触媒層構造の関係	87
4.4.2 ホットプレス圧力と触媒層構造の関係	88
4.4.3 触媒層細孔構造と発電性能の関係	92
4.5 本章のまとめ	98
本章の参考文献	99
第5章 触媒層厚さと白金担持量の	
独立制御と発電性能への影響	101
5.1 本章のはじめに	102
5.2 本章の目的	103
5.3 研究方法	103
5.3.1 触媒層作製手法	103
5.3.2 構造解析及び性能評価	104
5.4 実験結果及び考察	105

5.4.1	ドクターブレード法による触媒層厚さ制御	105
5.4.2	白金非担持カーボン混合及び非混合触媒層の構造解析	106
5.4.3	構造制御触媒層の作製	108
5.4.4	構造制御触媒層の性能評価及び解析	109
5.5	本章のまとめ	118
	本章の参考文献	118
第6章 多孔質積層電極の層間構造と		
	水分滞留時の酸素輸送 LBM 解析	121
6.1	本章のはじめに	122
6.2	本章の目的	124
6.3	研究手法	124
6.3.1	MPL/GDL 層間構造の解析	124
6.3.2	反応ガス及び生成水の輸送解析	124
6.3.3	研究の手順と条件	133
6.4	結果及び考察	136
6.4.1	MPL/GDL 層間の構造的特徴評価	136
6.4.2	MPL/GDL 模擬構造と LBM パラメーターの設定	138
6.4.3	層間模擬構造における液水流入及び酸素拡散の解析	141
6.5	本章のまとめ	146
	本章の参考文献	146
第7章 結論と今後の展望		
149		
謝辞	155
付録	A-1
A.1	TR 選定実験	A-1
A.2	CP 法による PEFC 電極断面形成の最適化	A-3
A.3	触媒層乾燥工程における成分偏析	A-5
A.4	カーボン凝集体サイズと超音波解砕の影響	A-6
A.5	触媒層厚さ及び空隙率制御に対する I/C の影響	A-8
A.6	発電による MEA クラック形成	A-9

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 エネルギーと地球環境

近年、環境問題やエネルギー問題への関心が高まっている。これらの問題は現在のエネルギー使用体系と密接な関わりがある。すなわち、現在のエネルギー使用の大半は化石燃料の燃焼によるものであるが、このような人類の活動より排出される二酸化炭素が地球温暖化の主要因になっている可能性が高いとされている(1)。また、化石燃料は枯渇の懸念がある。加えて、化石燃料は地球上に偏在するため(2)、エネルギーの安定供給（エネルギーセキュリティ）の観点からも不安視されている。そのため、化石燃料依存からの脱却が求められている。

一方で、エネルギーは人間の営みに欠かせないものであり、今後も需要は増加すると考えられている。そこで、太陽光発電や風力発電といった新エネルギーへの期待が高まっている。しかし、これらの新エネルギーは現在のエネルギー需要を賄うためには、量的に全く不足しており、発電が天候などの自然環境に左右されることから安定供給への問題も抱えている。

以上のことから、当面は化石燃料に依存した社会が続くと考えられる。そのため、長期的な計画として新エネルギーへのシフトを考えつつ、中期的には化石燃料をいかに効率よく利用できるかが鍵となる。そこで注目されているのが水素エネルギーである。中でも、水素エネルギーを利用して発電を行うデバイスである燃料電池への期待が高まっている。水素を利用する燃料電池は発電時に排出するものが水のみで、クリーンなエネルギー変換デバイスである。加えて、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、高効率である。究極的には、新エネルギーなどを利用して生成された水素を用いることが期待されているが、当面は化石燃料を改質することにより得られた水素を利用し、現在利用されている大規模火力発電システムや自動車動力源であるエンジンよりも化石燃料を有効に利用することが課題となっている。

1.2 燃料電池開発動向と PEFC の位置づけ

燃料電池には複数の種類があり、内部に含まれる電解質の種類により分類され、それぞれ作動温度が異なるなどの特徴を有する。主な燃料電池は、作動温度が高い順に、固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）、熔融炭酸塩形燃料電池（Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC）、リン酸形燃料電池（Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC）、そして固体高分子形燃料電池（Polymer

Electrolyte Fuel Cell, PEFC) である。

中でも PEFC は作動温度が 100°C 以下と最も低く、小型化が比較的容易であることから、家庭定置用の電気・熱供給源や自動車用動力源としての利用が期待されている。商業的な観点からは 2009 年より、国内の燃料電池関連メーカー等で構成される燃料電池実用化推進協議会 (Fuel Cell Commercialization Conference of Japan, FCCJ) により決定されたエネファームという統一名称で、複数のメーカーから家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの販売が開始されている。この第一世代として利用されている燃料電池が PEFC である。現在は SOFC を用いたより高効率な第二世代のエネファームも登場しているが、PEFC タイプも改良が進められており、二種類の燃料電池を用いたエネファームが併売されている状況である。また、スケールメリットを最も生かせる自動車用動力源としての開発も大手自動車メーカーなどを中心に積極的に進められており、FCCJ により、燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) の 2015 年販売開始および以降の普及計画が示されている (Figure 1-1)。

FCV においては、燃料電池の効率に応じて高い車両効率を実現可能である。しかし、燃料となる水素は、そのものが自然界に存在しない二次エネルギーであり、何らかの方法で製造する必要がある。水素製造においては、太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーより得られた電力を用いて電気分解を行うことが、CO₂ 排出量削減の観点からは理想的であるが、世の中に大量に存在する自動車に対して FCV を有意な量だけ置き換えていくには、自然エネルギーだけでは供給が不十分である。現状、最も有力視されているのが、化石燃料の改質による水素精製である。しかし、この場合には、本質的に使用するエネルギー源が内燃機関自動車と同一のものとなり、FCV が走ることによって間接的に CO₂ は排出される。ここで重要となるのが、Well to wheel という考え方である。すなわち、総合効率として化石燃料の採掘から実際に自動車が走行するまでに消費されるエネルギー量及び CO₂ 排出量を評価することが重要である。試算結果では、FCV は内燃機関自動車に対して、エネルギー消費量及び CO₂ 排出量をおよそ半減させることが出来るとされている (Figure 1-2)。

ここでの競合技術は、内燃機関エンジンおよび二次電池である。エンジン技術に関しては、近年の効率改善が目覚ましい。また、二次電池搭載の電気自動車 (Electric Vehicle, EV) もすでに販売が開始されている。PEFC の優位性は、エンジン並みの航続距離および寒冷地対応である。2008 年ベースで、1 回の水素充填での航続距離 830 km (10・15 モード) 及び -30°C の寒冷地での低温始動走行が可能になったと報告されている(3)。このようなことから、従来の自動車としての快適性を損なわずにエネルギー効率を高めることが期待される。

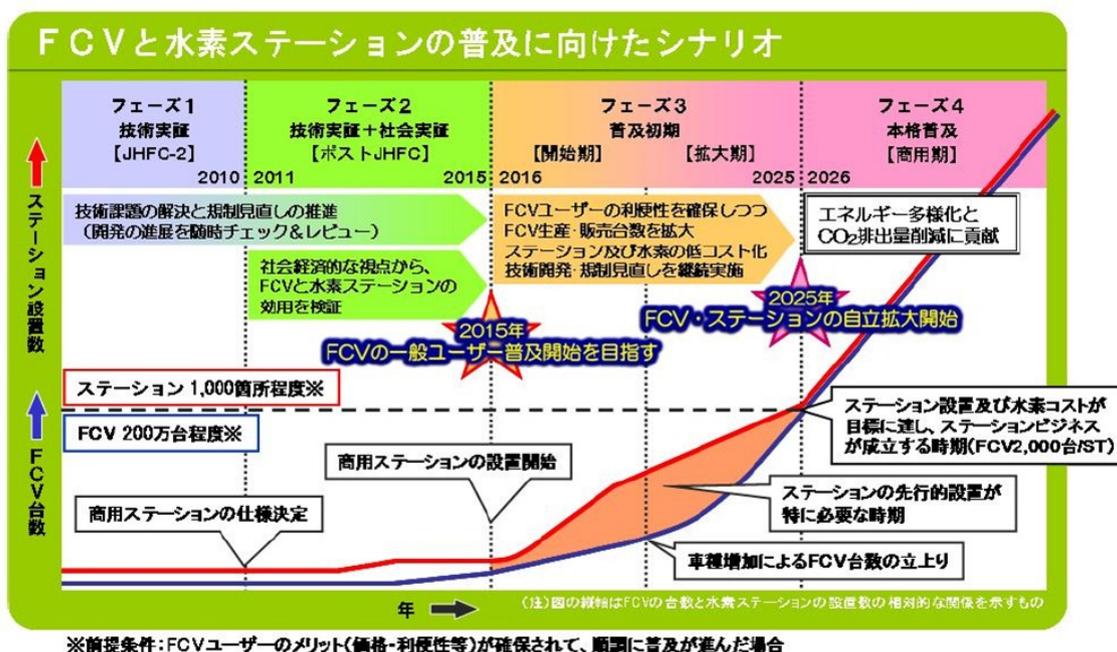


Figure 1-1. Popularization of fuel cell vehicles and hydrogen station(4).

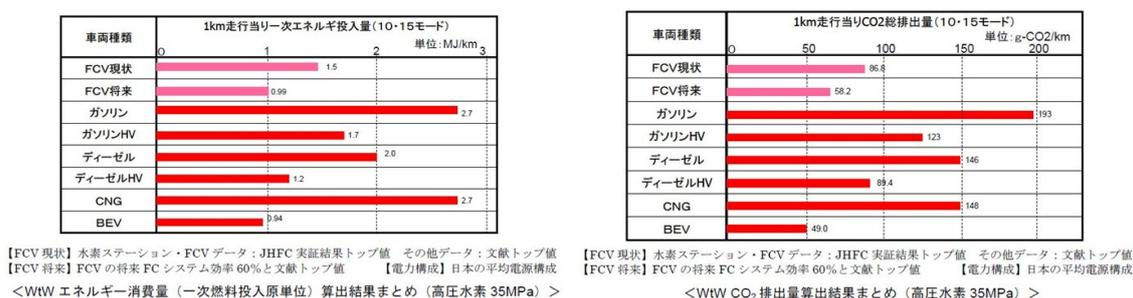


Figure 1-2. Estimation of the total efficiency of vehicles(5).

1.3 PEFC の原理と構造

1.3.1 構造概要と発電原理

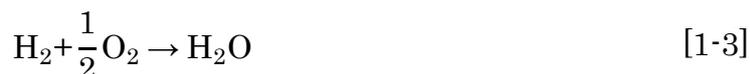
PEFC の最小構成部材は高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) とその両側に付与された電極である。一方の電極に水素を、もう一方の電極に空気 (酸素) を供給することにより、発電が行われる (Figure 1-3)。PEFC の電気化学反応はアノード (水素極) における



及びカソード（酸素極）における



であり，全体での反応は，



となる．アノードで水素がプロトンと電子に分離し，プロトンが PEM 内を，電子が外部回路を移動し，カソードで酸素と反応して水が生成される．

現在実用化されている PEFC の基本構成を Figure 1-4 に示す．電極は通常，触媒層とガス拡散層（Gas Diffusion Layer, GDL）から構成されており，PEM と併せた一体構造となっており，これは膜・電極接合体（Membrane Electrode Assembly, MEA）と呼ばれる．MEA の外側にはガス供給のための流路と集電板が設けられている．それぞれの役割については次項以降で詳細に説明する．

本論文では，PEFC 内部の物質輸送を議論する観点から，電極間方向を Through-plane 方向，それぞれの層の面方向を In-plane 方向とする（Figure 1-4）．

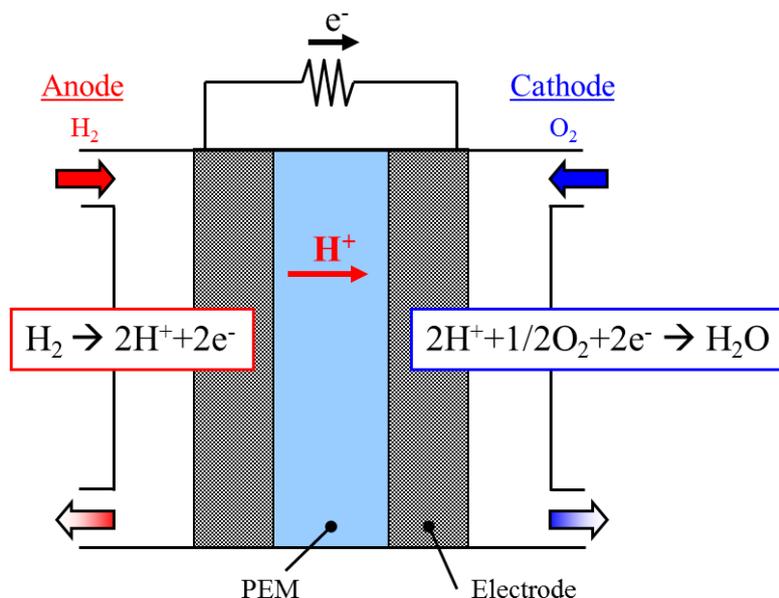


Figure 1-3. Schematic of PEFC and principle of power generation.

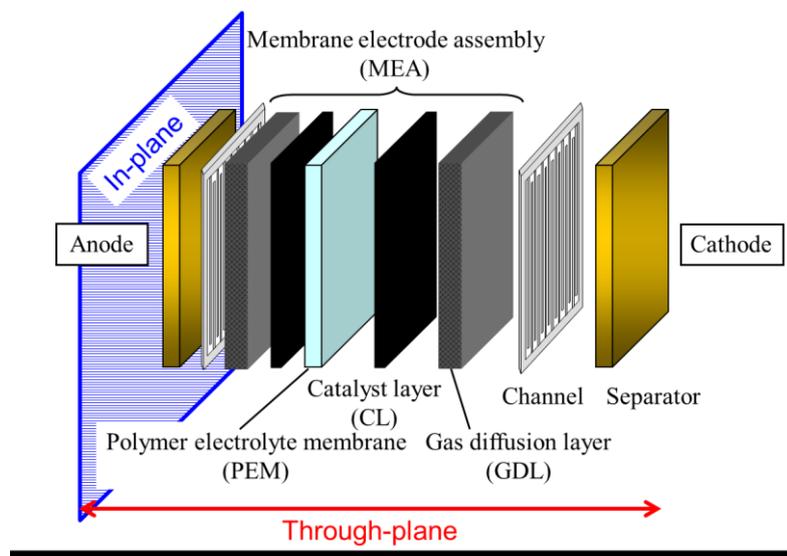


Figure 1-4. Components of the PEFC.

1.3.2 発電性能と過電圧

PEFC の理論効率は 25°C において 83% (高位発熱量基準) であることが熱力学的に示され、理論起電力は 1.23 V となるが、これは準静的なエネルギー変換を仮定した場合の理論値であり、実際の発電状態における電圧は理論気電圧よりを低くなる。この電圧低下を過電圧と呼び、その発生原因により三種類に大別される (Figure 1-5)。すなわち、電極触媒の表面積や触媒活性が低いことにより発生する反応抵抗に起因する活性化過電圧、電池内部におけるプロトンや電子の輸送に伴い発生する導電抵抗に起因する抵抗過電圧、及び反応場における反応物質の濃度が低下することにより発生する反応抵抗に起因する濃度過電圧である。

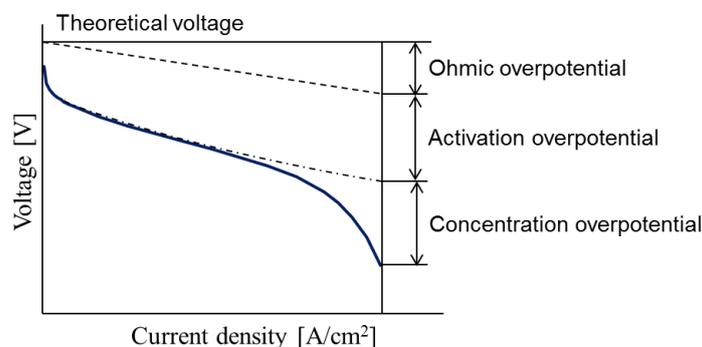


Figure 1-5. Schematic of polarization curve and concept of overpotential.

1.3.3 電解質膜

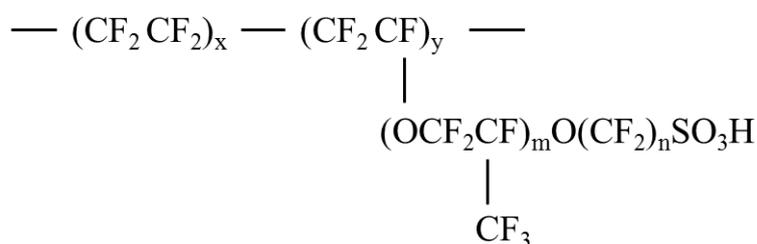
高分子電解質膜 (PEM) はフッ素系と炭化水素系に大別される。現在は、化学的安定性やプロトン伝導性の観点から、フッ素系膜が主流となっている。ここでは、フッ素系膜、特にパーフルオロスルホン酸膜について述べる。

PEM に求められる主な機能としては以下のようなものが挙げられる。

- 良好なプロトン伝導性
- 反応ガスの不透過性 (ガスのクロスリーク防止)
- 電子絶縁性
- 物理的および化学的高耐久性

フッ素系膜には Nafion® (DuPont), Flemion® (旭化成) や Aciplexex® (旭硝子) などが挙げられる。これらはいずれもパーフルオロスルホン酸系 (Perfluorosulfonic Acid, PFSA) であり、主鎖はフッ素 F と炭素 C から構成されており、側鎖にスルホン酸基を有している (Figure 1-6)。このため、疎水性の極めて強い主鎖部分と親水性の交換基が共存する。その構造は、小角 X 線散乱測定(6)や透過型電子顕微鏡(7)で解析されており、Figure 1-7 に示すような、イオンクラスターモデルが提唱されている。イオン交換基 (スルホン酸基) は、数 nm 程度の球状のクラスターを形成し、これが 1 nm 程度の間隔の狭いチャネルによってつながっている。この構造は交換基の静電反発力と、水とパーフルオロ骨格との疎水性相互作用のバランスにより決定される(8)。

PFSA 膜の中でも、Nafion® は多くの研究で用いられており、実績がある。本研究でも Nafion® を用いている。



Nafion®117	(m≥1; n=2; x=5~13.5; y=1000)
Flemion®	(m=0, 1; n=1~5)
Aciplex®	(m=0, 3; n=2~5; x=1.5~14)

Figure 1-6. Chemical structure formula of PFSA membrane(8).

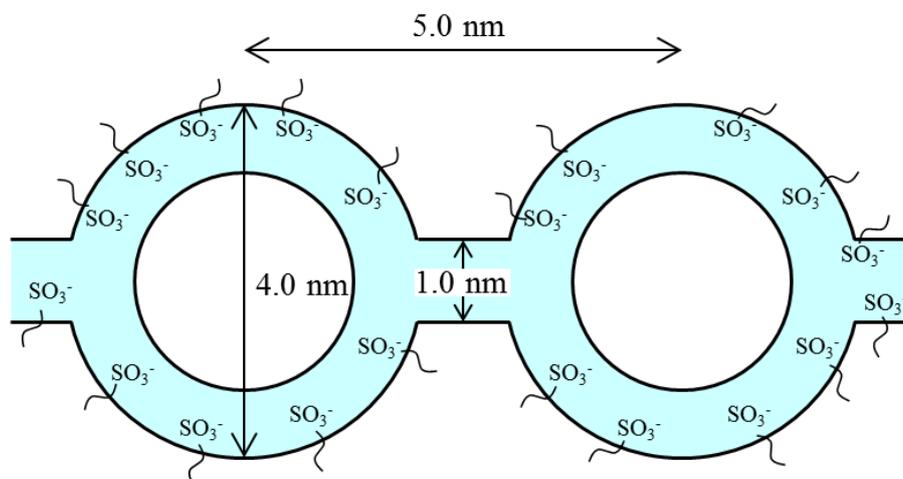


Figure 1-7. Ion cluster model(8).

1.3.4 触媒層

PEFC では反応促進のために触媒として白金が用いられる． PEFC 開発初期には，白金ブラック単体で触媒層（Catalyst layer, CL）を形成し，用いられていた．この場合，白金の使用量はおよそ 30 mg/cm^2 にもなり，出力も低かった．白金は貴金属であり，PEFC の高コスト化の最大の原因の一つである．そのため現在では，一次粒子径が数十 nm の高導電性のカーボンブラックを担体とし，数 nm の白金を担持した白金担持カーボンが用いられている．これによって，白金の使用量はおよそ 0.3 mg/cm^2 と初期の 100 分の 1 程度まで低減された．また，出力向上の観点からは，PEM の構成材料である Nafion[®] を触媒層中に分散させることによって，飛躍的な出力向上が果たされた(9)．

上記技術開発により現在主流となっている触媒層はナノスケールの構造を持つ多孔体である．触媒層の基本的な構成要素はアイオノマー（イオン交換基を有する高分子）と白金担持カーボンである．アイオノマーとしては PEM と同様に Nafion[®] がよく用いられる．触媒としては白金単体の他に，白金合金を用いたものや非白金系のものなどが積極的に研究開発されており(10)，また，触媒層の構成成分として，撥水性の向上を目的として PTFE を混入する方法(11)などが考えられているが，ここでは最も基本的なアイオノマーと白金担持カーボンで構成される触媒層についてのみ述べる．

物質輸送の観点から高性能な触媒層に求められる主な条件としては，以下の物質輸送パスが十分に形成されていることが重要である．

- プロトン伝導パス (アイオノマー)
- 電子伝導パス (カーボン)
- ガス拡散および生成水輸送パス (空孔)
- 三相 (あるいは二相) 界面 (白金とそれぞれの物質輸送パスの接触)

カソード触媒層内において反応を進めるためには、プロトン、電子及び反応ガスが触媒 (白金) まで輸送される必要がある。加えて、反応により生成される水分が系内にたまると、反応ガスの輸送が阻害されるため、系外に排出される必要がある。触媒層内における各物質移動と白金上における反応の模式図を Figure 1-8 に示す。

なお、上記以外で重要な触媒層性能としては、耐久性、すなわち腐食や被毒などの影響を受けないことが挙げられるが、ここでは特に取り上げない。

触媒層では、アイオノマーおよび白金担持カーボンを溶媒と共に混合し、触媒インクを作り、膜に塗布した後に溶媒を揮発させることにより多孔体構造を形成する。PEM と触媒層は、後述する GDL と併せて MEA として用いられる。この MEA の制作方法としては主に以下の 2 種類の方法がある。

- PEM に CL を塗布した後に GDL を接合する
- GDL に CL を塗布した後に PEM と接合する

前者で PEM に触媒層を塗布したものを触媒層付電解質膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM) と呼び、後者で GDL に触媒層を塗布したものをガス拡散電極 (Gas Diffusion Electrode, GDE) と呼ぶ。MEA は CCM+GDL または PEM+GDE で構成されるが、それぞれ優位性に関する体系的な検討は十分になされていない。本論文では、CCM と GDL より構成した MEA を用いた。

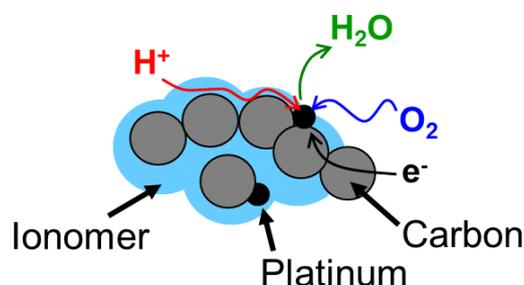


Figure 1-8. Schematic of transport phenomena in the CL.

1.3.5 ガス拡散層

電極の多層構造のうち、流路に接触する層がガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) である。GDL が担う主な役割は以下のとおりである。

- In-plane 方向のガス拡散 (リブ下へのガス供給)
- 電子伝導抵抗の低減 (流路と電極の接触性向上)

これらの役割を果たす上で求められる特性は、電子伝導性、ガス透過性及び排水性である。このため、GDL はカーボンファイバーから構成される多孔質構造を有するものが広く用いられており、多くの場合は排水性向上のために PTFE によるはっ水処理が施されている(12)。現在広く用いられている GDL はカーボンペーパータイプとカーボンクロスタイプに大別される。カーボンペーパータイプはカーボンファイバー間がカーボン粒子の結着材料によって結合された不織布構造を有しており (Figure 1-9 (a)), カーボンクロスタイプは複数のカーボンファイバーの束が織り込まれた布状の構造を有している (Figure 1-9 (b))。

現在では、触媒層と GDL の間に微細孔層 (Micro Porous Layer, MPL) を設けることにより性能向上を図れることが知られており、多くの場合 PEFC 電極構造は触媒層、MPL 及び GDL の三層構造である。MPL は触媒層と同様にカーボンブラックを用いた多孔質構造を有しており、結着剤には撥水性の PTFE などが用いられる。MPL による性能向上の要因は電極内の水分輸送特性によるものであり、触媒層での生成水の PEM 方向への輸送性を高めることにより PEM の高含水量を保つ効果や GDL 側への液水排出効果などが考えられているが、MPL が物質輸送特性に及ぼす効果は十分には明らかになっていない。

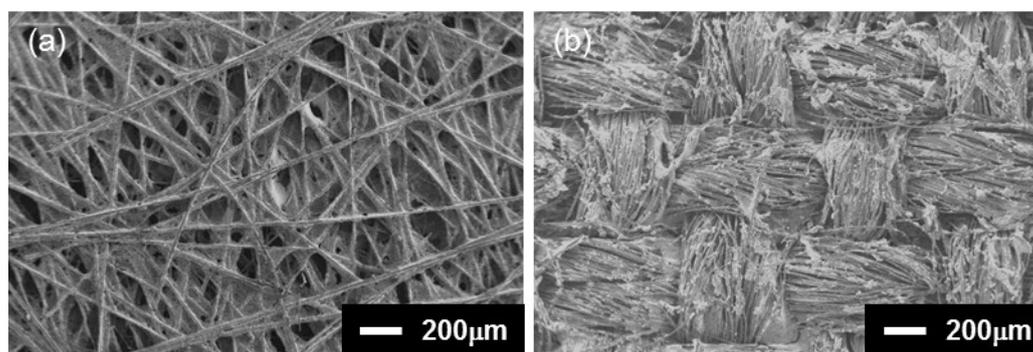


Figure 1-9. (a) A carbon-paper GDL (SGL 24BC) and (b) a carbon-cloth GDL (ELAT LT-1400W).

1.4 PEFC の課題と既存研究

1.4.1 性能とコスト

今後の PEFC 普及に向けては、性能向上とコスト低減が不可欠である。これらは互いに独立するものではなく、システムの性能向上は使用材料の低減につながるため、コスト低減も期待できる。一方、コスト低減は性能を維持したうえで行われるのが前提条件であり、これらの両立が求められる。

性能向上の観点からは、PEFC 内の物質輸送抵抗を低減することが求められる。PEFC 全体を見渡した上で、致命的な性能低下につながる物質輸送抵抗因子を抽出し、それを緩和するための構造設計が必要である。

コストの観点からは、電極の高性能化が不可欠である。Figure 1-10 は米国エネルギー省 (Department of Energy, DOE) の PEFC システム全体のコスト及びスタック全体のコストの内訳である。システム全体のうち約 1/2 がスタックにかかるコストであり、そのうち約 1/2 が電極 (触媒層) にかかるコストである。すなわち、白金使用量低減が進められているにもかかわらず、依然として触媒コストが全体のコストに占める割合が高い。そのため、PEFC 性能を損なわずに、白金使用量を更に低減していくことが求められている。

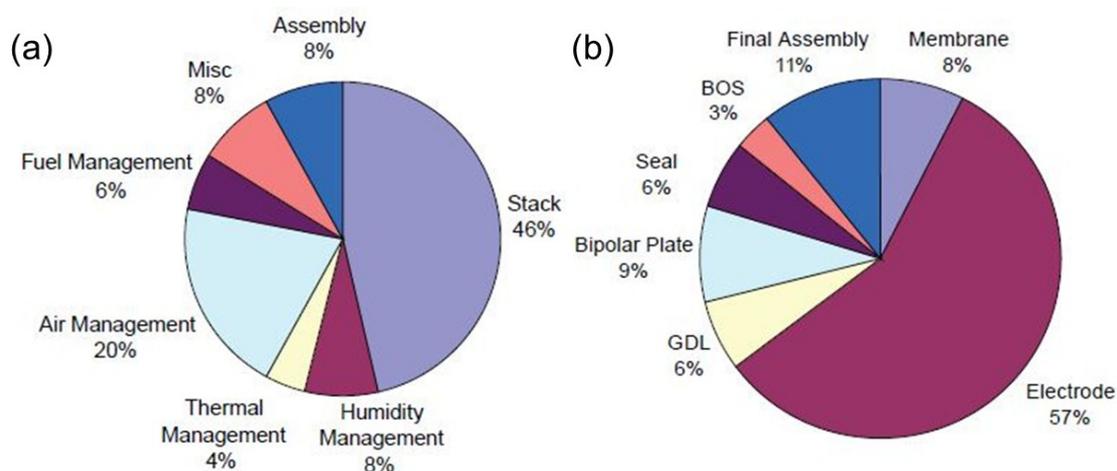


Figure 1-10. Component Contributions to (a) overall system cost and (b) overall stack cost(13).

1.4.2 物質輸送

PEFC は電気化学デバイスであるが、その内部における反応物質及び生成物質の輸送が性能に大きく影響を及ぼすため、それらの輸送現象についての理解が求められる。

PEM は含水状態で良好なプロトン伝導性を示すため(14), PEFC 運転においては, 反応ガスを加湿して供給される. 一方で, PEFC 反応によりカソードでは水分が生成される. PEFC 高性能化に向けては高電流密度運転を行うことが重要であるが, 高電流密度では生成水量が増加するため, カソード側での水分濃度が上昇し, 凝縮水が発生しやすくなる. このような凝縮水が PEFC 系内に滞留することは“フラディング”と呼ばれ, 濃度過電圧の原因である. したがって, PEM を加湿しつつ余分な水分を適切に系外へ排出するという, 水分マネジメントが PEFC の高効率運転に向けて重要となる.

PEM 内の水分輸送機構としては, 電気浸透現象(15-17), 水分生成及び濃度拡散が考えられている. 電気浸透流はアノードからカソードへのプロトン輸送に随伴する水分移動であり, アノード側が乾燥する(ドライアウト)原因となる. 一方, このような条件では, 生成水と併せて, カソード側で水分濃度が高くなるため, 濃度勾配を駆動力とするカソードからアノードへの逆拡散が生じる. この逆拡散を効果的に行い, 膜内を高含水に保つことが重要となる.

カソード触媒層内においては, 反応物質であるプロトン, 電子及び酸素が白金まで輸送されることによって酸素還元反応が生じる. また, 生成水が水蒸気または液水として系外へと排出される. 近年の研究から, これら触媒層内の物質輸送を制御することが PEFC の飛躍的な性能向上につながると期待されている(18-21). Nonoyama et al. は限界電流密度法に基づく性能評価及び解析より, 白金を覆うアイオノマー内の酸素透過が触媒層内酸素輸送の律速過程となっていることを示した(20). Iden et al. は白金を含まない疑似触媒層を作製し, 水素ポンプ法によりプロトン伝導性の計測を行った(22,23). この結果として, 触媒層内のプロトン伝導性は, PEM 内のプロトン伝導性と同様に RH 依存性を有しており, RH が高くなるにつれてプロトン伝導性が向上することが示された. また, 触媒層内のプロトン伝導性が PEM 内のプロトン伝導性に対して一桁程度低いことも示された. このことは, 触媒層が PEM に比べて薄いにもかかわらず, 触媒層内のプロトン伝導性が発電性能に及ぼす影響が大きいことを示唆している. この他にも, プロトン伝導率計測には電気化学インピーダンス法を用いた方法(24-26)や積層電極を用いた方法(27)が示されている. しかし, これらの研究はいずれも PEFC を特殊な条件下に置いた場合の結果であり, 実際の運転条件においてどのような輸送現象が反応の律速過程になるかは依然として明らかでない. 実運転条件, すなわち高電流密度条件では水分生成量が増加するため, 水分(水蒸気, 液水)の輸送現象が重要な役割を果たすと考えられる(28-30). 触媒層で生成された水分が凝縮して滞留することにより, 触媒層内の局所反応分布に影響を及ぼすことが考えらる. すなわち, 運転条件によって反応の律速過程が変化する可能性がある.

フラッディング現象が PEFC 性能低下の重大な原因の一つであることは広く認識されている。しかしながら、PEFC 系内のどの部分に液水滞留が生じることが性能低下に結びついているのかについては、長年多くの研究が行われているにもかかわらず、依然として明らかではない。従来、フラッディングの発生場所として考えられているのがガス供給流路と GDL である。そのため、流路への液水排出挙動(31,32)や GDL の液水透過挙動(33)に関する研究が進められてきた。しかし現状の濃度過電圧による PEFC 性能低下を十分に説明するに至っていない。触媒層内の液水凝縮は、これに対する重要な候補であると考えられる。また、よりミクロスケールでの電極構造においてどこで液水が生じることが発電性能に対して致命的であるか特定していくことが重要である。

1.4.3 電極

電極内における物質輸送解析を進める上で、電極構造の解明が求められる。マクロスケールの観点からは、含まれる材料の割合、電極厚さ及び空隙率が用いられる(34)。また、物質輸送特性として触媒層内の有効拡散係数の計測なども試みられている(35)。しかし、これらの構造的特徴を制御すること及びそれぞれの性能への影響については十分に明らかになっていない。

ナノ・マイクロスケールでの電極構造解析手法としては、いくつかの手法が提案されている。また、いくつかの手法は現在積極的に開発が進められている。電極、特に触媒層構造において、アイオノマー、カーボン凝集体及び細孔の分布は典型的なナノ・マイクロスケール構造因子である。Susac et al.は走査透過型 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM) を用いて触媒層内のアイオノマー分布の計測を試みている(36)。Xu et al.は触媒インク中の凝集体構造について、(Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, USAXS) とクライオ透過型電子顕微鏡 (Cryo-Transmission Electron Microscopy, Cryo-TEM) を用いた計測及び解析を行った(37)。Soboleva et al.は窒素ガス吸着法を用いて、I/C の異なる触媒層における一次孔と二次孔の容量を計測した(38)。また、彼らは発電性能試験を行い、細孔の影響を評価している(39)。TEM を用いて触媒層の三次元構造を取得する試みも行われている(40,41)。Jinnai et al. は TEM を用いた触媒層の三次元構造を取得し、カーボン凝集体の表面と一次孔内に分布する白金粒子の分離を行っている(41)。しかしながら、これらの触媒層のナノ・マイクロスケール構造とマクロな発電性能の関係については十分に明らかになっていない。

1.5 本論文の目的と構成および概要

PEFC の高性能化及び低コスト化に向けて、物質輸送現象の理解に基づく高性能な電極の開発が不可欠である。従来この電極は試行錯誤による開発が進められてきたものであり、内部における物質輸送現象に関しても十分な理解がなされていない。今後の更なる性能向上のためには、電極構造がどのように形成され、結果としてどのような機能が発現されるのか、を一貫して科学的に明らかにしていくことが求められる。本論文では、電極構造が物質輸送現象に及ぼす影響を明らかにする。また、電極形成プロセスに着目し、電極構造を決定する因子を解明することにより、構造制御された電極を作製し、それぞれの構造因子が PEFC 性能に及ぼす影響を明らかにする。本論文の構成および各章の概要は以下の通りである。

第 1 章である本章は、近年の世界的な問題である環境・エネルギーとその中の燃料電池、特に PEFC の位置づけについて説明する。また、PEFC の基本構造及び発電原理、各構成部材の概要について示す。そして、PEFC に関する既存研究に関してレビューを行い、PEFC 普及に向けての課題を抽出し、本論文の目的について説明する。

第 2 章では、湿度非平衡条件下における PEM の水分透過に触媒層が及ぼす影響を明らかにする。これにより、PEFC 内の物質輸送を考える上で、触媒層を考慮することが不可欠であることを示し、次章以降の電極構造形成へと展開する。

第 3 章では、触媒層形成プロセスの詳細を示し、形成プロセスと触媒層構造の関係を解明するために本論文で用いる実験手法について説明する。また、PEFC 発電性能試験の条件を設定し、触媒層構造と PEFC 性能の関係解明に向けた研究手法を示す。また、触媒層の構造形成及び発電性能への主要因子を抽出するために、構成材料の配合割合を変えた触媒層を作製し、上述の研究手法を実施する。

第 4 章では、前章で発電性能への影響因子として抽出された空隙率を制御する手法を提案する。これにより、構造形成プロセスが空隙率に及ぼす影響を明らかにし、空隙率が発電性能に及ぼす影響を解明する。

第 5 章では、第 3 章及び第 4 章を踏まえて、発電性能への影響因子として考えられる触媒（白金）担持量及び触媒層厚さを制御する手法を提案する。これにより、構造形成プロセスが白金担持量及び触媒層厚さに及ぼす影響を明らかにし、両構造因子が発電性能に及ぼす影響をそれぞれ解明する。

第 5 章では、電極性能低下の主要因子であるフラディング現象と電極構造の関係についての研究を行う。本章では特に電極層間構造に着目し、第 3 章で

示した手法により層間実構造を取得し、画像解析より抽出された構造的特徴を取り込み、層間構造とフラッキング現象の関係について格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method, LBM) を用いて数値解析的に明らかにする。また、この電極内のフラッキング現象が反応物質輸送に及ぼす影響を明らかにすることにより、電極構造と発電性能の関係について、物質輸送の観点から明らかにする。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章までの研究についてのまとめを行い、今後の展望について示す。

本章の参考文献

1. IPCC,
http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_report_s.shtml#.UNva2nf9REc.
2. 電気事業連合会, 原子力-エネルギー図面集 2011 (2011).
3. TOYOTA, <http://www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/fcv/>.
4. 燃料電池実用化推進協議会, 2010. FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ.
5. 総合効率検討作業部会, 総合効率と GHG 排出の分析 (2011).
6. T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **19**(11), 1687 (1981).
7. Z. Porat, J. R. Fryer, M. Huxham and I. Rubinstein, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4667 (1995).
8. 田村, 内田, 池田, 岩倉, 高須, 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(2003).
9. E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(9), 2209 (1988).
10. 宮田, *NEDO海外レポート*, **1015** (2008).
11. R. Friedmann and T. V. Nguyen, *ECS Trans.*, **16**(2), 2021 (2008).
12. G. Lin and T. V. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(10), A1942 (2005).
13. DOE, V.A.5_Cost Analyses-of-Fuel Cell StackSystems, FY 2007 Annual Progress Report (2007).
14. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**(15), 6040 (1991).
15. T. F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), 1332 (1992).
16. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**(3), 297 (1995).

17. X. Ye and C.-Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(7), B676 (2007).
18. K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi and K. Shinohara, *ECS Trans.*, **25**(1), 1193 (2009).
19. K. Kudo, T. Suzuki and Y. Morimoto, *ECS Trans.*, **33**(1), 1495 (2010).
20. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(4), B416 (2011).
21. M. Lee, M. Uchida, D. A. Tryk, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **56**(13), 4783 (2011).
22. H. Iden, A. Ohma and K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), B1078 (2009).
23. H. Iden, K. Sato, A. Ohma and K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(8), B987 (2011).
24. Y. Liu, M. W. Murphy, D. R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(8), B970 (2009).
25. Y. Liu, C. Ji, W. Gu, D. R. Baker, J. Jorne and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **157**(8), B1154 (2010).
26. Y. Liu, C. Ji, W. Gu, J. Jorne and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(6), B614 (2011).
27. S. Litster, K. C. Hess, W. K. Epting and J. Gelb, *ECS Trans.*, **41**(1), 409 (2011).
28. P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima and S. Hirai, *ECS Trans.*, **41**(1), 403 (2011).
29. P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima and S. Hirai, *ECS 222nd Abstract*, 1487 (2012).
30. P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima and S. Hirai, *Electrochem. Commun.*, **22**, 33 (2012).
31. F. Y. Zhang, X. G. Yang and C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(2), A225 (2006).
32. T. Ous and C. Arcoumanis, *J. Power Sources*, **187**(1), 182 (2009).
33. S. Litster, D. Sinton and N. Djilali, *J. Power Sources*, **154**(1), 95 (2006).
34. P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **48**(28), 4175 (2003).
35. J. Shen, J. Zhou, N. G. C. Astrath, T. Navessin, Z.-S. Liu, C. Lei, J. H. Rohling, D. Bessarabov, S. Knights and S. Ye, *J. Power Sources*, **196**(2), 674 (2011).

36. D. Susac, V. Berejnov, A. P. Hitchcock and J. Stumper, *ECS Trans.*, **41**(1), 629 (2011).
37. F. Xu, H. Zhang, D. Ho, J. Ilavsky, M. Justics, H. Petrache, L. Stanciu and J. Xie, *ECS Trans.*, **41**(1), 637 (2011).
38. T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin and S. Holdcroft, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**(2), 375 (2010).
39. T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin and S. Holdcroft, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**(6), 1827 (2011).
40. H. Uchida, J. M. Song, S. Suzuki, E. Nakazawa, N. Baba and M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, **110**, 12219 (2006).
41. H. Jinnai, R. J. Spontak and T. Nishi, *Macromolecules*, **43**(4), 1675 (2010).

第2章

湿度非平衡環境下における 電解質膜水分輸送に及ぼす 触媒層の影響

第2章 湿度非平衡環境下における電解質膜水分輸送 に及ぼす触媒層の影響

2.1 本章のはじめに

PEFC に用いられる PEM は含水状態で優れたプロトン伝導性を示す(1)。また、PEM 低含水状態での発電は膜の劣化を加速させる可能性が指摘されている(2)。これらのことから、PEFC 運転時には PEM を加湿する必要があるが、PEFC の発電システムには加湿システムが必要となるが、これはシステムの小型化や低コスト化の観点から望ましくない。また、過度な加湿はカソード電極における液水発生（フラディング）を促進し、反応ガス供給を阻害する要因となる。そこで、発電生成水を利用して PEM を効果的に加湿すると共に、PEFC システムの加湿システムを簡略化することが、PEFC 高性能化のために重要となる。そのため、水分制御技術の確立を目的とした、PEM 内水分輸送現象の基礎的な解明が必須である。

PEM 内水分輸送現象は、以下に示す 4 つの素過程に分離することが出来ると考えられている。

1. 電気浸透現象

電気浸透現象は、含水した PEM 内をプロトンがアノードからカソードに移動する際に、水分子を引き連れていく現象である。PEM 内を移動するプロトン 1 個あたりに随伴する水分子の数を電気浸透係数といい、これはスルホン酸基 1 個に結合する水分子の数である λ [$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$] に関係しているとされているが、諸説あり(3-5)、いまだ結論は出ていない。電気浸透現象により移動する水流束 J [$\text{mol}/\text{cm}^2/\text{sec}$] は電気浸透係数 n_d 、電流密度 i [A/cm^2]、ファラデー定数 F [C/mol] を用いて以下の式で表される

$$J = n_d \frac{i}{F} \quad [2-1]$$

2. 発電による水分生成

PEFC カソードにおける反応は水の生成反応であるため、カソード触媒層において発電生成水が生じる。水分生成量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ は水素消費量に比例するから、以下の式で表される。

$$m_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad [2-2]$$

3. 濃度拡散

上述の電気浸透現象および発電生成水により、PEFC内はアノード側が乾燥し、カソード側が高含水状態となりやすい。すなわち膜内に水分濃度分布が生じることになり、このような環境下では、拡散によるアノードからカソードへの水流束が生じる。この濃度拡散は逆拡散とも呼ばれ、Fickの第一法則により、以下のように記述される。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad [2-3]$$

ここで、 D は拡散係数 [cm^2/sec]、 c は水分濃度 [mol/cm^3]、 x は拡散方向の距離 [cm]を表す。

4. 界面物質伝達（吸着・脱離）

従来は上記3つがPEM内の水分輸送に影響を及ぼす主要因子であると考えられていた。しかし、近年の研究により、PEM界面における物質伝達、すなわち水分の吸着・脱離現象が、PEM内水分輸送を考える上で無視できない可能性が示唆されている(6-9)。この界面物質伝達は、ミクロには、PEM表面に親水性の領域と疎水性の領域が混在することが原因であると考えられているが、マクロには以下のように表現される。

$$J = h\Delta c \quad [2-4]$$

ここで、 h は物質伝達係数 [cm/sec]、 Δc は固気界面における固相（PEM）側と気相側の水分濃度差 [mol/cm^3]を表す。

上記4つの素過程の生じる位置と方向を Figure 2-1 に示す。

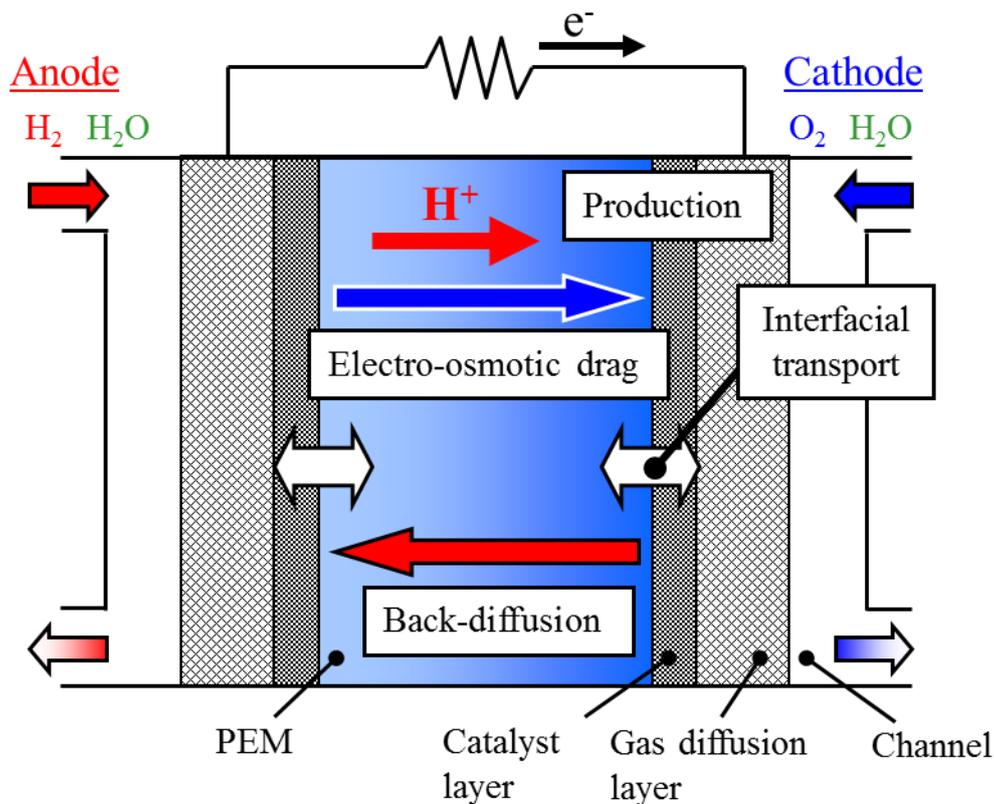


Figure 2-1. Water transport phenomena in the PEM.

PEM内の水分輸送を考える上で基礎的な物性として、膜含水量や拡散係数を求めるために、様々な実験的研究が行われてきた。両者は非常に密接な関係にあり、膜内濃度拡散係数は後述するように、含水量の関数となっていることが示されている。

膜含水量は、温度・湿度を制御した気相雰囲気中に保持して平衡に達した含水量を重量変化によって測定される。Zawodzinski et al.(1) は、30°C一定に保ったLiCl溶液中に膜を密閉し、平衡に達した後、膜をすばやく取り出し重量を計測した。これにより得られたNafion®の含水量の湿度依存性を、Springer et al.(10) によって、以下の式で示されている。

$$\lambda_{30^{\circ}\text{C}} = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad (0 < a \leq 1) \quad [2-5]$$

ここで、 a は膜周囲の水蒸気活量である。この手法では、高温における含水量計測で誤差が生じやすくなるため、Hinatsu et al.(11) は、独自に設計したばねばかりを用いて、各種パーフルオロスルホン酸膜の含水量の湿度依存性を詳細に報告している。

Zawodzinski et al.(1) は LiCl 水溶液上で調湿された Nafion®膜中の水の自己拡散係数を測定し, 拡散係数 D を導出した. また Fuller や Nguyen と White(12) もそれぞれ異なる拡散係数の見積もりを示している. Motupally et al.(13) はこれらの値を, 温度補正を考慮して以下のように示した.

まず, Zawodzinski et al.の結果より, 拡散係数は以下のように示される.

$$D_{w,F} = 3.10 \times 10^{-3} \lambda (-1 + e^{0.28\lambda}) \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \quad (0 \leq \lambda \leq 3) \quad [2-6]$$

$$D_{w,F} = 4.17 \times 10^{-4} \lambda (1 + 161e^{-\lambda}) \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \quad (3 \leq \lambda \leq 17) \quad [2-7]$$

この拡散係数の式は以下の Darken factor $(\partial \ln(a) / \partial \ln(\lambda))$ (14) と [2-5]式を用いて, 以下の式より, 自己拡散係数 $D_{w,I}$ から変換したものである.

$$D_{w,F} = D_{w,I} \left(\frac{\partial \ln(a)}{\partial \ln(\lambda)} \right) \quad [2-8]$$

Zawodzinski et al. の拡散係数は他の研究等により広く支持されているものであるが, Darken factor は金属固体内のイオンの拡散現象から導出されたものであるため, この式を PEM 内の水分拡散現象に適用することの妥当性については議論の余地が残されている.

次に, Fuller の結果より, 拡散係数は以下のように示される.

$$D_{w,F} = 2.1 \times 10^{-3} \lambda \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \quad [2-9]$$

最後に, Nguyen と White の結果より, 拡散係数は以下のように示される.

$$D_{w,F} = (1.76 \times 10^{-5} + 1.94 \times 10^{-4} \lambda) \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \quad [2-10]$$

Zawodzinski et al. の拡散係数は $\lambda = 3$ においてピークをもつ. 他の二つの拡散係数は λ に対して線形に増加する.

以上の拡散係数評価に基づき, Motupally et al.は膜内水分輸送モデルを構築し, 膜透過水流束の計測値とフィッティングを行った. このモデルでは, 膜両

側の界面は供給ガスの水蒸気活量と平衡状態にある（局所平衡）と仮定されていた。これは、膜内濃度拡散に比べて界面物質伝達が非常に速いという仮定に基づくものである。このように、従来の物質輸送モデルでは界面物質伝達が考慮されていなかった。

しかし近年の研究により、輸送抵抗の観点から、界面物質伝達が濃度拡散に比べ無視できないプロセスであるという報告がなされている。Aotani et al.(9)は様々な厚さの電解質膜を用いて、透過水流束を計測することにより、膜内部の輸送抵抗と界面における輸送抵抗を分離し、界面物質伝達が濃度拡散に比べて無視できないことを示した。

また、界面物質伝達に関するミクロスケールでの検討としては、加湿環境に応じた膜表面の形態変化のため、加湿環境に応じた界面物質伝達抵抗が生じる可能性が示唆されている。Majsztik et al.(7)は、様々な厚さの電解質膜を用いて、非定常透湿過程の透過水流束を計測することにより、特に薄膜において、膜膨張過程が水分輸送に大きな影響を及ぼしていることを示唆した。また、低加湿側界面において疎水性スキンレイヤーが形成されているということを提唱した。Nguyen et al.(8)は、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) を用いて膜表面のイオン伝導性を計測することにより、膜表面のイオン活量が周囲の加湿環境に依存することを示した。

数値解析の観点からは、Ge et al.(6)が、界面物質伝達を考慮した膜内水分輸送モデルを構築し、膜透過水流束の計測値とフィッティングを行うことにより、界面物質伝達係数を求めた。加えて、膜含水量に対する拡散係数を導出し、界面物質伝達を考慮しないと、透湿試験より得られる拡散係数が過小に評価されることを示した。

2.2 本章の目的

2.1で述べたような膜の含水特性や濃度拡散係数は、湿度平衡環境における計測結果であり、これらの物性はモデル計算に適用されている。一方、モデル計算では湿度非平衡環境の解析が行われ、この解析はしばしば膜透過水流束と、マクロスケールでのフィッティングが行われる。膜内濃度拡散および界面物質伝達のさらなる理解のためには、湿度非平衡環境下におけるミクロスケールの実験的研究が望まれる。

加えて、実際の燃料電池ではPEMに電極 (CL+GDL) が接合されているが、モデル計算では、これらの影響の検討が十分には行われていない(6,7)。特に、触媒層は前章で述べたように、非常に複雑な構造をしており、水分輸送に影響を及ぼす可能性があるが、このような観点からの触媒層評価はほとんど行われ

ていない。

以上のことより、電解質膜内のミクروسケールにおける水分輸送現象の基礎的解明のためには、湿度非平衡環境下において、PEMの含水分布を計測することが有効であると考えられる。Tsushima et al.は膜内濃度拡散および界面物質輸送に着目し、膜両面に供給されるガスの相対湿度が異なる湿度非平衡環境下において、MRIを用いたPEM内含水分布計測を行うことにより、膜内水分輸送の律速過程の検討を行ってきた(15)。この研究ではPEM単体の計測を行っていたが、実際のPEFCにおいてPEMは表面に触媒層が付与されたCCMの状態で行われる。触媒層はナノスケールの空孔とアイオノマー層を有しているため、Figure 2-2に示すように、水蒸気の気相輸送と水分の吸脱着が生じると考えられる。そこで本研究では、触媒層がPEM内の水分輸送に及ぼす影響に着目し、CCM内含水分布および膜を透過する水流束の同時計測を行い、PEMの計測結果と比較することにより、水分輸送の律速過程を解明することを目的として研究を行った。

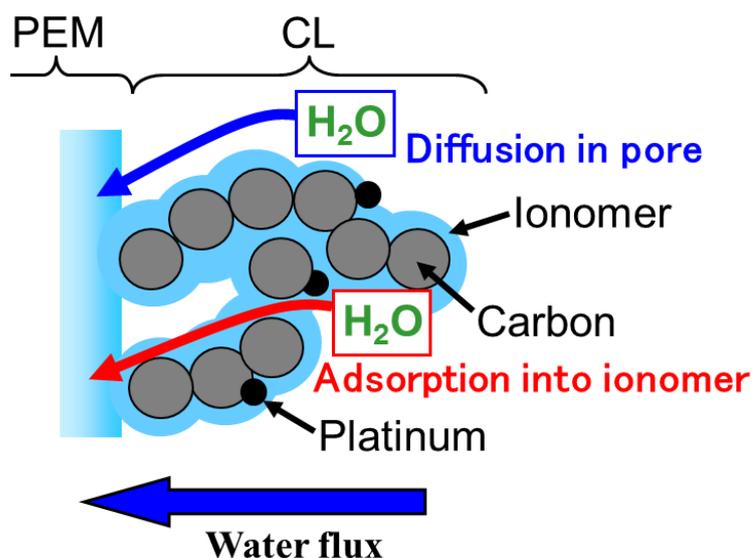


Figure 2-2. Schematic of water transport in the CL.

2.3 研究方法

2.3.1 実験概要

本研究では、PEM内含水分布およびPEM透過水流束の同時計測を行うことにより、PEM内の水分輸送を評価する。Figure 2-3に同時計測の実験装置概要

を示す。計測専用のセルに PEM を設置し、膜断面の含水分布は MRI を用いて計測する。また、水流束はセルの入口および出口の露点を計測することにより求めた。バイパスを設けて供給ガスを、バブラーを通過するものと通過しないものに分け、それぞれの供給量を調整することにより、供給ガスの相対湿度 (Relative Humidity, RH) をコントロールし、電解質膜の湿度平衡および非平衡環境を実現した。個別の計測システムの詳細については次節以降で説明する。

本実験系では MRI の信号強度が含水量と相関を持っており、膜内含水量の増加に伴い、MRI 信号強度が線形に増加することが確認されている(15)。

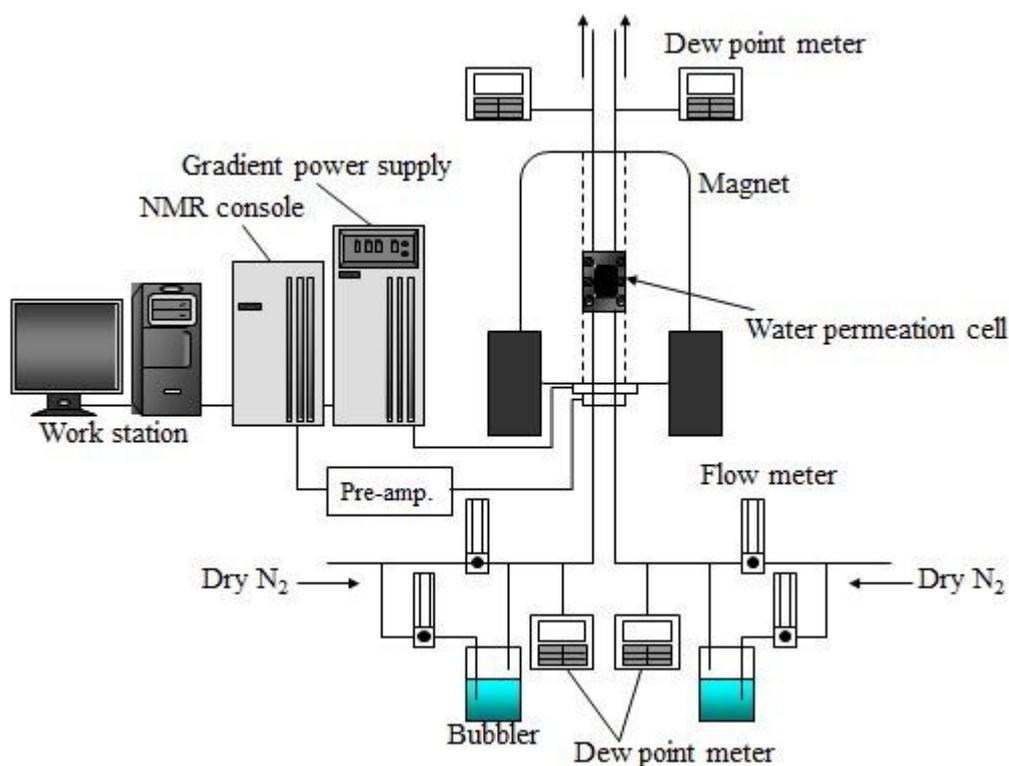


Figure 2-3. Experimental setup for measurement of water content distribution and water permeation through the membranes.

2.3.2 透湿試験用燃料電池セル及び触媒層付電解質膜

透湿過程 MRI 計測用セルの概要を Figure 2-4 に示す。MRI 計測においては、磁性体が磁場を乱す原因となるため、セルの主要部分は全て樹脂で構成した。このセルは 10 本のガス供給用直線流路 (幅 1.5 mm, 長さ 46 mm, リブ幅 0.5 mm) を有しており、有効反応面積は 9.0 cm² (19.5×46 mm) である。また、有効透湿面積 (チャンネル下面積で定義) は 6.9 cm² である。

なお、触媒層の影響を明確にするために、セル内には PEM 単体または CCM のみを置き、GDL は設置しなかった。

電解質膜には Nafion[®]1110 (厚さ 254 μm , DuPont) を用い、その表面に触媒層を転写することにより CCM を構成した (Figure 2-5)。

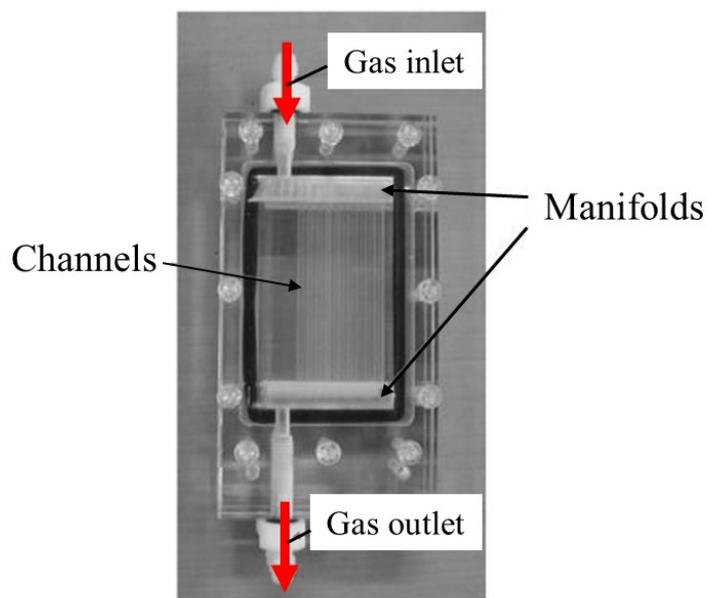


Figure 2-4. An experimental cell for MRI and water permeation test.

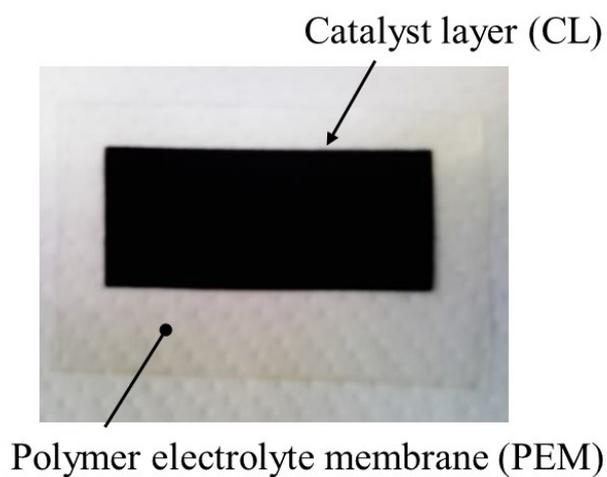


Figure 2-5. A catalyst coated membrane used in this study.

2.3.3 含水分布計測システム

(i) 磁気共鳴画像法 (MRI) 原理

磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging; MRI) とは, 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) を利用して, 物体の空間的構造を計測する手法である.

原子核はスピン核運動量 \vec{J} および磁気モーメント $\vec{\mu}$ をもっており,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad [2-11]$$

という関係にある. ここで, γ は磁気回転比と呼ばれる物理定数である. 原子核は, 静磁場 B_0 中に置かれると, B_0 と一定の角度を保った回転運動, すなわち歳差運動を行う (Figure 2-6). この歳差運動をラーモアの歳差運動といい, 周波数 ω をラーモア周波数と呼ぶ. ラーモア周波数は,

$$\omega = \gamma B_0 \quad [2-12]$$

で表される. このラーモア周波数は核種固有のものであり, これが NMR において特定の核種のみを抽出できる要因となる. なお, 本研究で対象とするプロトンの静磁場 1 T におけるラーモア周波数は 42.6 [MHz/T] である(16).

以上の現象をマクロに見た場合, Figure 2-7 に示すように, 静磁場 B_0 中には正味磁化 \overline{M}_0 が生じる. この正味磁化は Figure 2-8 に示すような歳差運動により, 周りに時間的に振動する磁束が発生するため, コイルを用いて, 電磁誘導により, この運動を電気信号として検出することができる. これが NMR 信号である.

NMR 信号の基本的な検出方法は, 正味磁化を静磁場から傾け, 元の状態に戻る過程での磁場の変化を検出する方法である. 磁化を傾けるためには, ラーモア周波数で z 軸の周りに回転する回転磁場を用いる. すなわち, 回転磁場により磁化を z 軸から離すようなトルクを与える. Figure 2-9 に示すようなラーモア周波数で z 軸周りを回転する回転座標系を考えると, 回転磁場 B_1 により磁化 M が xy 平面へと倒される. 核磁化は, 回転座標系で回転磁場の周りに, 角速度 γB_1 で回転する. よって, 回転磁場を印加する時間を τ とし, 核磁化が z 軸となす角を α とおくと,

$$\alpha = \gamma B_1 \tau \quad [2-13]$$

となる。αはフリップ角と呼ばれ、90° および180° のときに、パルス的に印加される回転磁場は、それぞれ90° パルス、180° パルスと呼ばれている。これらは、後述するスピンエコー法において重要な役割を果たす。

実際のNMRシステムでは、回転磁場の代わりに、xy面内において、ラーモア周波数で振動する高周波磁場を用いることにより、同様の効果を得ている。この振動磁場は、通常、ラジオ波周波数(1MHz~数100MHz)のパルスとして与えられるため、RF(Radio Frequency)パルスと呼ばれる。

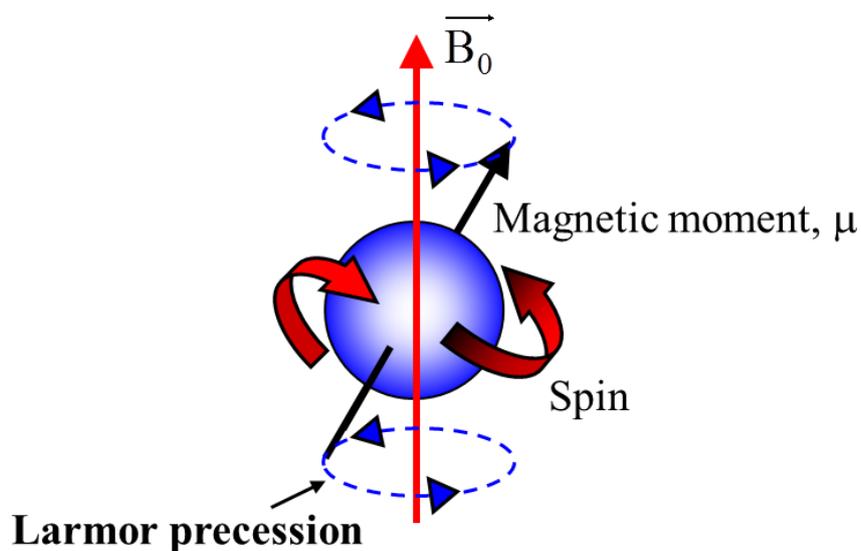


Figure 2-6. Larmor Precession.

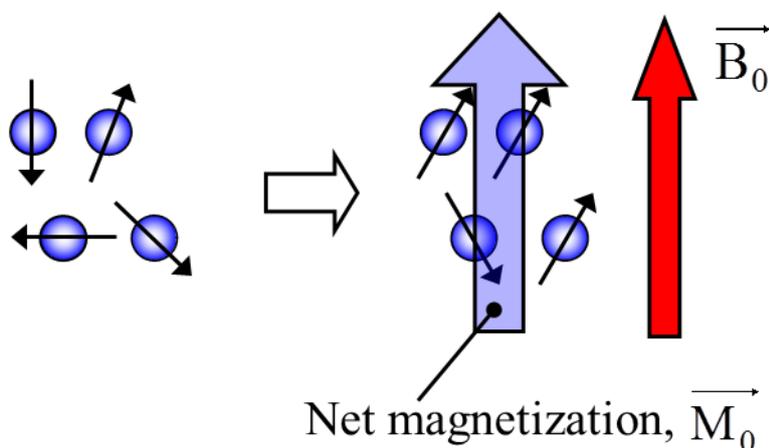


Figure 2-7. Net magnetization.

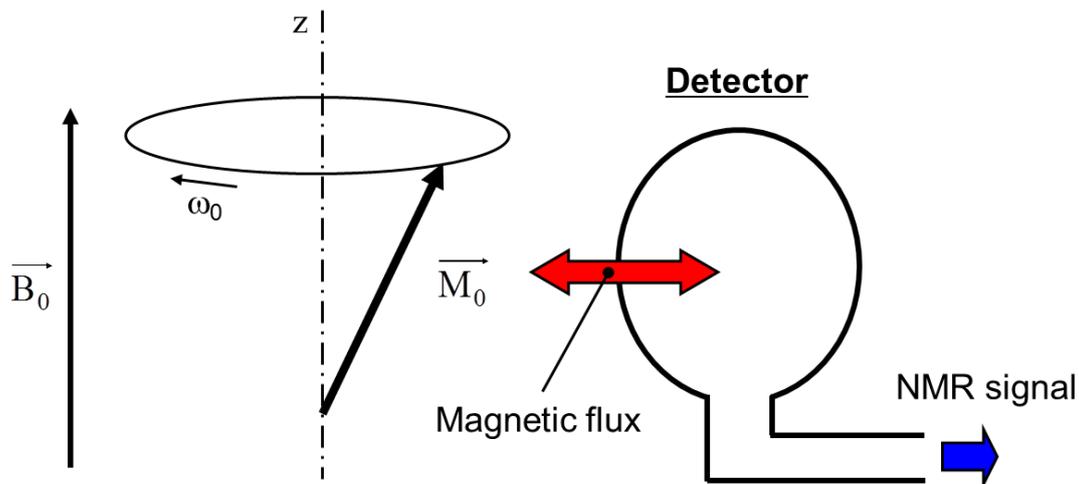


Figure 2-8. Magnetic flux and NMR signal.

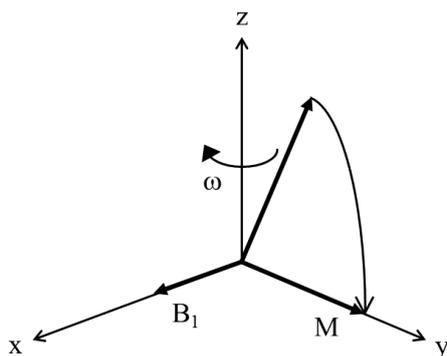


Figure 2-9. Rotating coordinate system for NMR.

(ii) スピンエコー法

実際の計測システムにおいて、完全に均一な磁場の中で計測することは不可能であり、RFパルス励起直後は同じ方向にある核磁化が、磁場の不均一性より生じるラーモア周波数の違いのために、 xy 平面上で異なった方向を持つようになる。この結果、検出されるNMR信号は時間と共に減衰していく。このようなNMR信号は、自由減衰振動 (Free Induction Decay; FID) と呼ばれている。

通常、FIDは磁場の不均一性により急速に減衰するため、FIDを検出するのは困難である。そのため実際には、静磁場の不均一性の影響を受けない計測手法として、スピンエコーを検出する手法が主流である。スピンエコーとは、 90° パルス印加後、 180° パルスを印加することにより、一度位相のずれた磁化を再び位相のそろった磁化に回復させたときに得られるNMR信号である。

Figure 2-10 にスピネコーの発生原理を示す。(a)の状態、 90° パルスを加えることにより、(b)において FID が発生する。時間の経過と共に、磁化は xy 平面上の位相がずれ、(c)のような状態になる。ここで、黒色で示した核磁化が、最も位相の進んだ核磁化である。ここで 180° パルスを加えることにより、 x 軸周りに 180° 回転させ、(d)のような状態にする。ここで、(c)において最も位相の進んでいた核磁化（黒矢印）が、(d)では最も位相の遅れた核磁化となる。そのため、一定時間後、 xy 平面上で磁化の位相がそろい、スピネコーが検出される。

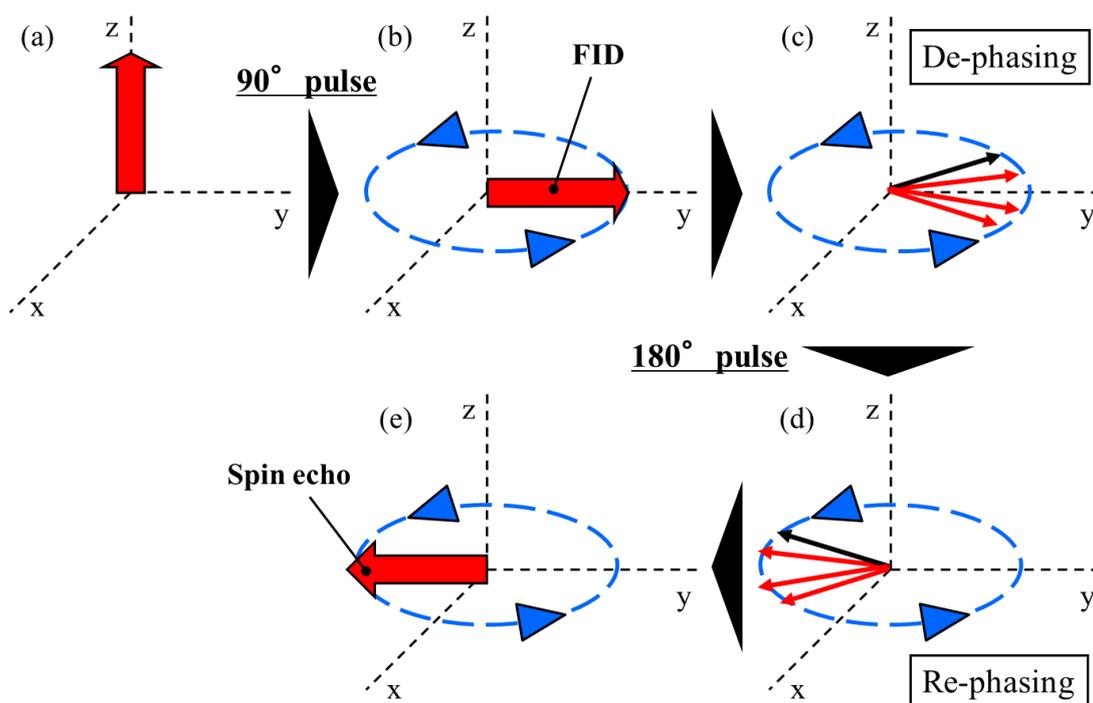


Figure 2-10. Principle of spin echo.

(iii) 緩和時間 T_1 , T_2

90° パルスを加えて核磁化を傾けた核スピンの状態は、最初の状態（熱平衡状態）よりもエネルギーが高い状態にある。核スピン系は、この励起された状態から次第に熱平衡状態へと戻っていく。静磁場方向の核磁化（縦磁化）の大きさを M_z とすると、このプロセスは、

$$M_z(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T1}\right) \right\} \quad [2-14]$$

と表される。ここで、 t は 90° パルスで励起してからの時間、 M_0 は平衡状態の核磁化の大きさ、 $T1$ は縦緩和時間と呼ばれる時定数である。 $T1$ は、縦磁化が元の値の63%に戻るまでに要する時間と定義されている (Figure 2-11 上)。すなわち、完全に縦緩和されるまでには、 $T1$ のおよそ5倍の時間を要することになる。

スピンエコー法により、静磁場の不均一性に影響されない核磁化の計測が可能となるが、実際には、スピンエコーのピーク強度はFIDの最初の信号強度に比べて減衰する。これは、核スピン間の相互作用により、横磁化が減衰するためであり、横磁化 M_{xy} は、

$$M_{xy}(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T2}\right) \quad [2-15]$$

と表される。ここで、 τ は 90° パルスと 180° パルスの間隔、 M_0 は時刻0における横磁化の大きさ、 $T2$ は横緩和時間と呼ばれる時定数である。 $T2$ は、横磁化が元の値の37%に減衰するまでに要する時間と定義されている (Figure 2-11 下)。

縦緩和を引き起こすための物理的メカニズムには分子の回転運動、並進運動、格子振動などが挙げられるが、これらのうち、ラーモア周波数と同じ周波数成分を持つものだけが、縦緩和に寄与する。一方、横緩和にはあらゆる周波数成分の物理的メカニズムが寄与する。したがって、一般的に、 $T2$ は $T1$ に比べ極めて小さい。

MRIの信号強度に影響を及ぼす因子として、計測核種の密度に加え、上述の2種類の緩和時間がある。二次元イメージングにおいて、撮像される画像の画素強度 $I(x, y)$ (断層面を xy 面とする)は、 $TE \ll TR$ のとき、以下の式で近似的に表される。

$$I(x,y) = k\rho(x,y) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{TR}{T1(x,y)}\right) \right\} \exp\left(-\frac{TE}{T2(x,y)}\right) \quad [2-16]$$

ここで、 90° パルスからスピンエコーまでの時間を TE (Echo Time)、パルス系列の繰り返し時間を TR (Repetition Time) とする (Figure 2-12)。また、 k

は定数, $\rho(x, y)$ は断層面内の核スピン密度, $T1(x, y)$, $T2(x, y)$ は, 画素内の核スピンの緩和時間が均一とみなしたときの各画素における緩和時間である.

TE が長くなると, スピンエコーが横緩和の影響で減衰してしまうため, TE は出来るだけ小さい値にする必要がある. 一方, TR が短いと, 縦緩和が十分に行われないうちに, 次の 90° パルスが印加され, 核磁化の適切な傾きが得られなくなるため, 得られる信号が低下する恐れがある. そのため, TR は出来るだけ大きい値に設定する必要がある. しかし, TR を長くすると, 計測に要する時間が大幅に伸びる可能性があるため, 適切な設定が必要である. 以上のように, TE と TR を設定することにより, MRI 信号強度が核種密度を反映するようになる. このようにして得られた画像を密度強調画像と呼ぶ. 本研究では, この密度強調画像により, 電解質膜内のプロトン密度を計測した.

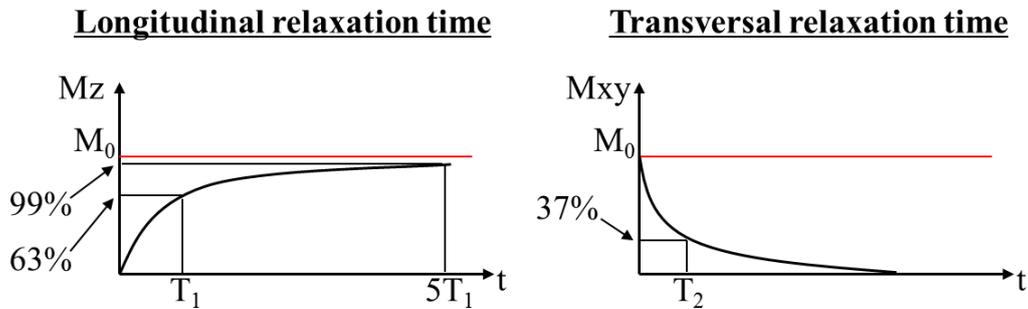


Figure 2-11. $T1$ and $T2$.

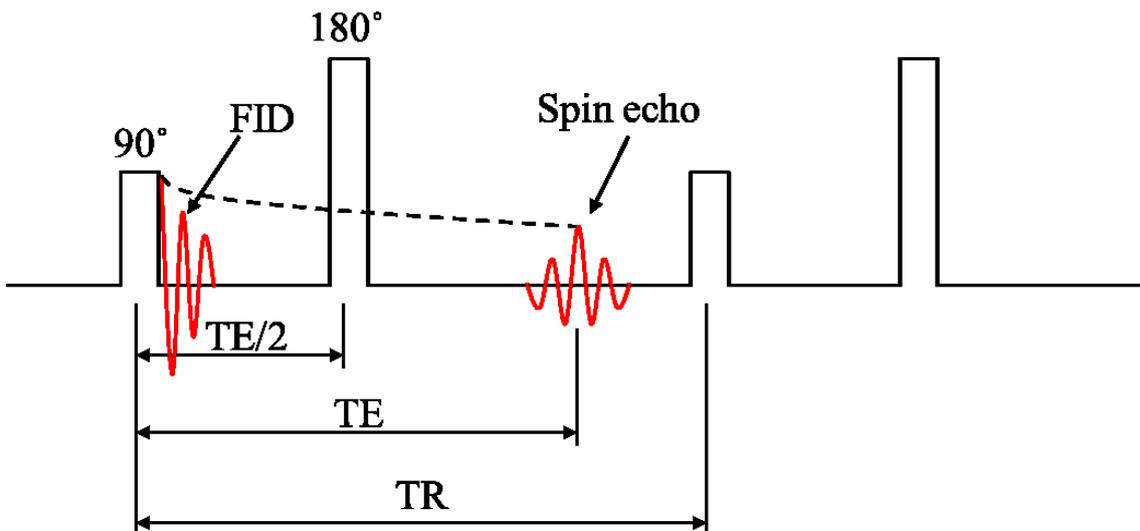


Figure 2-12. TE and TR .

(iv) MRI 実験装置

本研究で用いた MRI システム (INOVA300SWB, Varian) の概要を示す. 本 MRI 装置は静磁場 7.05 T, RF パルス周波数が約 300 MHz であり, 計測対象を挿入する MRI プロブは内径 56 mm である.

Figure 2-13 に本 MRI 装置のマグネット部を示す. 図中央の円筒形の部分がマグネットになっており, 中央に均一な静磁場が形成されている. 図下部からセルを挿入する. MRI 装置のコンソール部は, グラディエントコイルのアンプや周波数シンセサイザなどから構成される. MRI 装置は, マグネット部, コンソール部に加えて, ワークステーションを有しており, 計測の制御は全てワークステーションで行う.

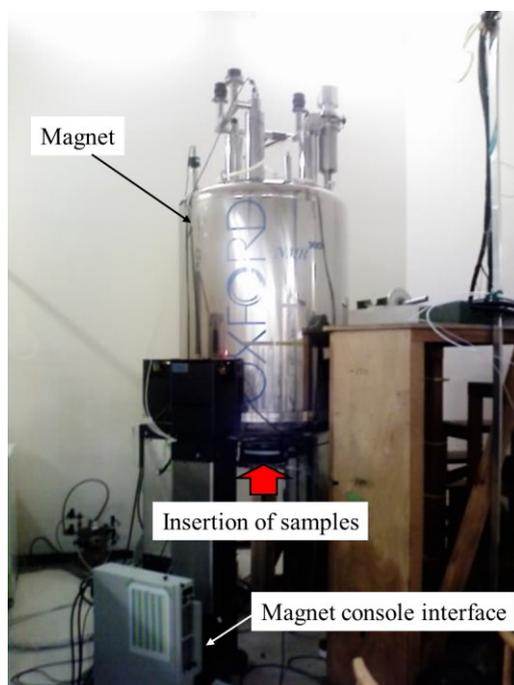


Figure 2-13. Magnet of MRI system.

2.3.4 膜透過水流束計測システム

(i) 露点計測原理

ある温度の気体に含まれている水蒸気の水蒸気圧に対し, 水の近傍の飽和水蒸気圧がその水蒸気圧と等しくなる温度のことを露点温度, または単に露点と呼ぶ.

露点計測には主に静電容量式と鏡面冷却式の 2 つの手法が挙げられるが, 本研究では高精度で現在の露点計測の標準となっている鏡面冷却式の露点計を採

用した。

鏡面冷却式では、気体を冷却していったときに結露が始まる温度（結露温度）を計測することにより露点温度を求める。具体的な計測原理は Figure 2-14 に示す。センサープローブの検出部が、鏡面、鏡面を冷却・加熱するペルチェ冷却素子、鏡面の結露量を検出する二軸の光ファイバー、鏡面の温度を計測する白金測温抵抗体などで構成されており、鏡面を冷却していき測定気体の露点温度以下になると、鏡面に露（霜）が発生しはじめる。すると投光側光ファイバーから照射された光がこの露（霜）で散乱され受光側に戻ってくるようになる。この散乱光のレベルを検出して鏡面上の露（霜）を増えも減りもしない状態にペルチェ冷却素子を制御し、そのときの鏡面の温度を計測すると、それが露点（霜点）温度となる。

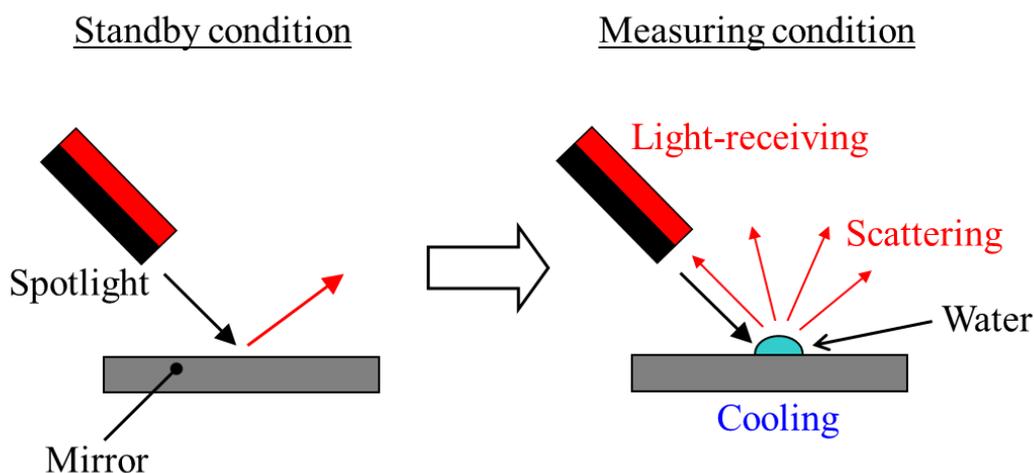


Figure 2-14. Principle of dew point measurement.

(ii) 露点計測実験装置

本研究では露点計測に鏡面冷却式露点計（FINEDEW, azbil）を用いた。計測器はセル両側の入口および出口にそれぞれ設置され、計 4 か所の露点計測を行う。高露点計測時に鏡面以外の部分の無用な結露を防ぐために、センサープローブは周囲温度より高い温度に保って計測を行う。

(iii) 膜透過水流束

計測した露点温度を用いて、以下の式より計測気体の相対湿度（Relative Humidity, RH）を求める。

$$RH = \frac{P_{dew}}{P} \quad [2-17]$$

ここで P_{dew} は露点温度の飽和水蒸気圧である。また、水の飽和水蒸気圧 P [Pa] は以下の SONNTAG の式より求められる。

$$P = \exp(-6096.9385 T^{-1} + 21.209642 - 0.02711193 T + 0.00001673952 T^2 + 2.444502 \ln(T)) \quad [2-18]$$

ここで T は絶対温度 [K] を表す。

セル左側の入口および出口の露点温度をそれぞれ RH_{Lin} , RH_{Lout} とし、以下の式より膜透過水流束 J_L [mol/cm²/sec] を求める。

$$J_L = \frac{Q \times \rho / 18}{A} \times |RH_{Lout} - RH_{Lin}| \quad [2-19]$$

ここで、 Q は供給ガス流量 [cm³/sec]、 A は有効透過面積 [cm²] を表す。また、 ρ [g/m³] は供給ガス温度における水蒸気密度を表し、理想気体の状態方程式より、以下の式で求められる。

$$\rho = 2.17 \times \frac{P}{T} \quad [2-20]$$

同様に、セル右側の入口および出口の露点温度をそれぞれ RH_{Rin} , RH_{Rout} とし、以下の式より膜透過水流束 J_R を求める。

$$J_R = \frac{Q \times \rho / 18}{A} \times |RH_{Rout} - RH_{Rin}| \quad [2-21]$$

[2-19]式及び[2-21]式より、両者の平均値

$$J = \frac{J_L + J_R}{2} \quad [2-22]$$

を膜透過水流束とする。

2.3.5 実験条件

(i) PEFC 条件

全ての MRI 計測に共通のセル条件を Table 2-1 に示す。膜内濃度拡散および界面物質伝達のみを抽出するため、非発電状態とし、室温にて計測を行った。また、GDL 内における濃度拡散の影響を排除するため、GDL は設置しなかった。供給ガスは両側共に窒素ガスとし、流量は 2 L/min とした。

Table 2-1. PEFC conditions.

Cell temperature	Room temperature
Generation state	Non power generation
GDL	Not used
Supplied gas	Nitrogen
Flow rate	2 L/min
Effective permeation area	6.9 cm ²

(ii) MRI 計測条件

主要な MRI 計測の設定条件を Table 2-2 に示す。本研究では水素原子核の MRI を行うことにより、PEM 内の水分布を計測した。計測方法は前章で述べたスピンエコー法を用いた。ここで、 TR は前章で述べたように、原子核の結合状態によって変化するため、本実験系における最適な TR を選定した [Appendix 1]。また、前章で述べたように、十分な信号強度を得るためには TE を出来るだけ短くする必要があるため、 TE の設定値はこの計測条件においてとり得る最も短い時間とした。

セルは直線流路が垂直方向となるように MRI 計測システム内に設置し、水平方向断面を計測する (Figure 2-15)。膜透過水輸送により生じる流れ方向の RH 分布を考慮し、設定した RH の値を正確に反映するために、上流側のマニホール直下が計測面となるように設置した。計測面厚さは 5 mm とし、信号の平均値を取得した。

Table 2-2. Measurement conditions of MRI.

Species		^1H
Sequence		Spin Echo
TR		3.0 s
TE		12 ms
Resolution	Through-plane	25 μm
	In-plane	500 μm

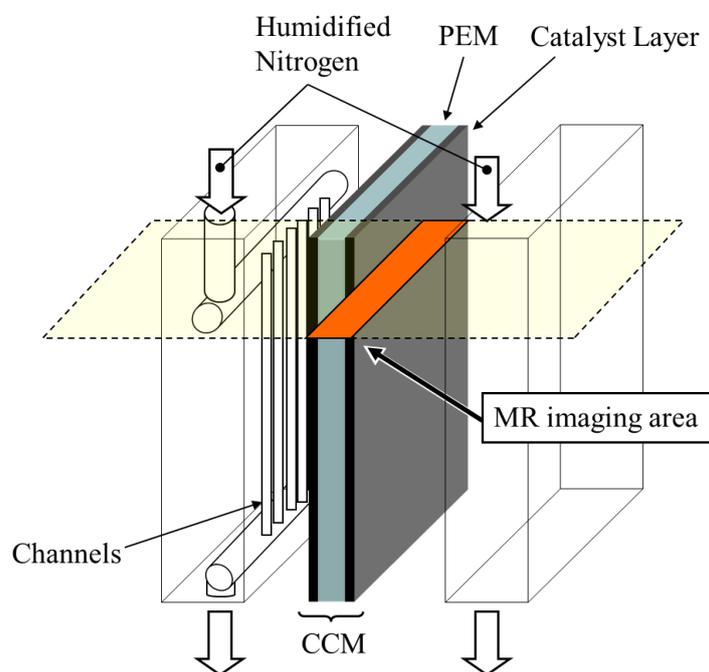


Figure 2-15. Composition of the cell and measurement area of MRI.

(iii) 加湿条件

湿度平衡環境の加湿条件を Table 2-3 に示す. 予備実験として湿度平衡条件 80%RH, 45%RH および 0%RH の三条件の計測を行った. また, 湿度非平衡環境の加湿条件を Table 2-4 に示す. 左側に 0%RH および右側に 80 %RH の加湿ガスを供給することにより, 湿度非平衡環境とした.

Table 2-3. Humidification conditions at equilibrium conditions.

Humidity condition	Left side [%RH]	Right side [%RH]
	80	80
Equilibrium condition	45	45
	0	0

Table 2-4. Humidification condition at water permeation condition.

Humidity condition	Left side [%RH]	Right side [%RH]
Non-equilibrium condition	0	80

(iv) 膜条件

計測に使用する膜条件として Table 2-5 に示すように、PEM 単体、CCM (触媒層厚さ 1.6 μm , 以下 CCM1.6) および CCM (触媒層厚さ 22 μm , 以下 CCM22) の三条件を設定した。始めに、PEM と CCM1.6 の計測結果の比較を行うことにより、触媒層が膜内水分輸送に及ぼす影響を明らかにした。続いて、触媒層厚さをパラメーターとすることにより、触媒層内における水分吸脱着と気相輸送の影響について検討を行った。

Table 2-5. Membrane conditions.

Name	PEM	CL thickness [μm]	Pt loading [mg/cm^2]
PEM		-	-
CCM1.6	Nafion1110	1.6	0.05
CCM22		22	0.70

2.4 実験結果及び考察

2.4.1 湿度平衡条件における含水分布計測

湿度平衡環境下における CCM の含水分布 MRI 計測の結果を Figure 2-16 に示す。図中左から順に 80 % RH, 45 % RH および 0 % RH 平衡条件における計測結果である。各計測結果の Through-plane 方向含水量の 1 次元分布をとった結果を Figure 2-17 に示す。この結果より、湿度平衡環境下においては膜内含水分分布がフラットになること、および本実験系において、MRI 信号強度が相対湿度と正の相関を持つことが確認された。

なお、1 次元分布はチャンネル 3 本分の平均値を取ったが、湿度平衡条件における計測では、チャンネル下とリブ下における含水分布に有意な差がなく、膜面方

向の正確な位置を特定出来ないため、平均にはリブ部の値も含まれている。

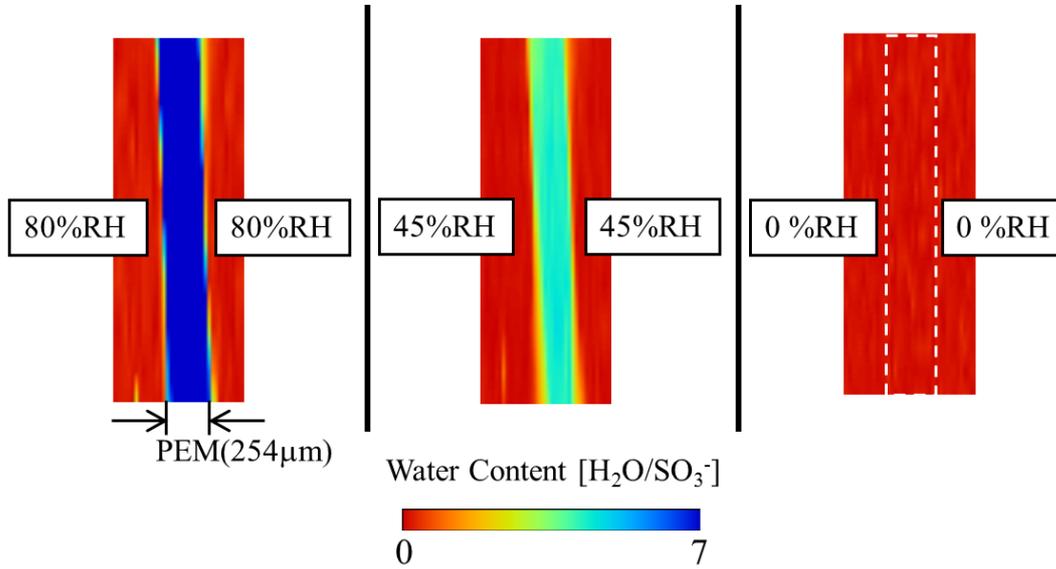


Figure 2-16. MR images at the equilibrium conditions, 80%RH (left), 45%RH (center) and 0%RH (right).

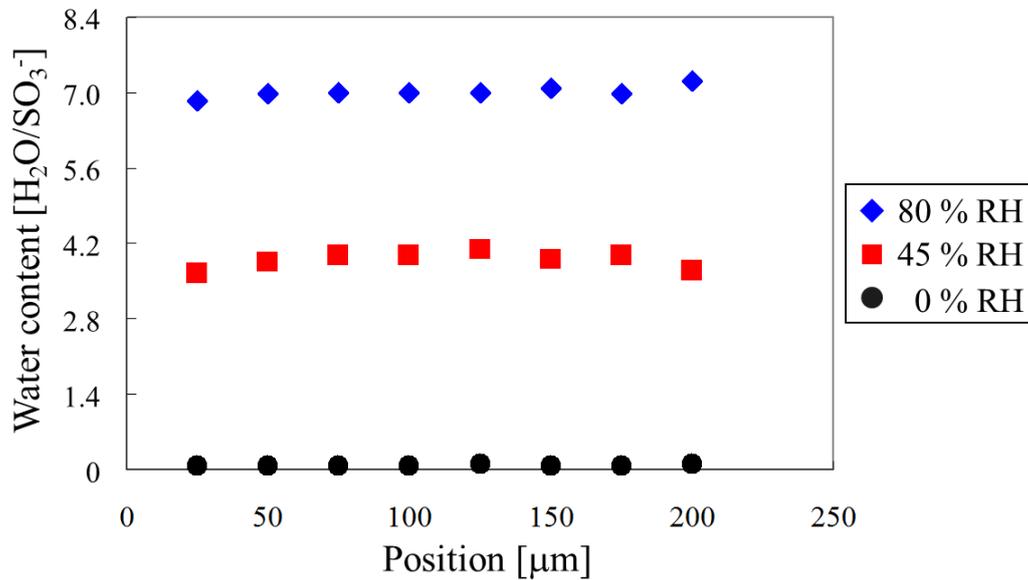


Figure 2-17. Through-plane water content distribution at the equilibrium conditions.

2.4.2 湿度非平衡条件における含水分布および透過水流束の同時計測

(i) PEM と CCM の比較

PEM と CCM1.6 の湿度非平衡条件における MRI 計測結果を Figure 2-18 に示す。加湿条件はいずれも左側がドライガス供給側 (0%RH)、右側が加湿ガス供給側 (80%RH) である。両者の MR 画像から明らかなように、PEM に比べ CCM1.6 において、高加湿側の含水量が著しく増加している。両者の Through-plane 方向 1 次元含水分布を Figure 2-19 に示す。なお、分布はチャンネル下 2~3 本分の平均値であり、リブ下は除外している。この分布から、加湿側で PEM と CCM1.6 の含水量が大きく異なる一方、ドライ側での含水量は加湿側ほど顕著な差は現れておらず、CCM1.6 の含水量が若干低い程度であると考えられる。

両者の膜透過水流束の計測結果を Figure 2-20 に示す。この結果より、PEM と CCM1.6 において含水分布が大きく異なっているにも関わらず、水流束はほぼ同程度であることが明らかになった。

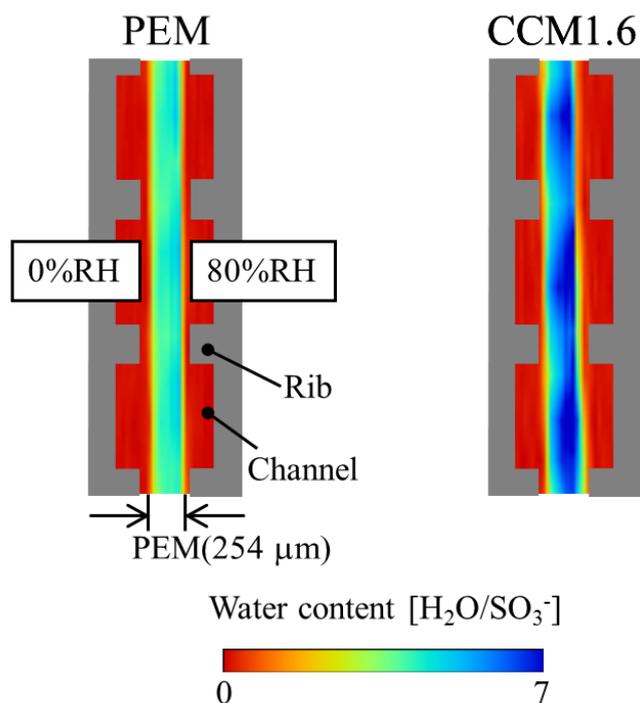


Figure 2-18. MR images of the PEM and CCM1.6 at the water permeation condition.

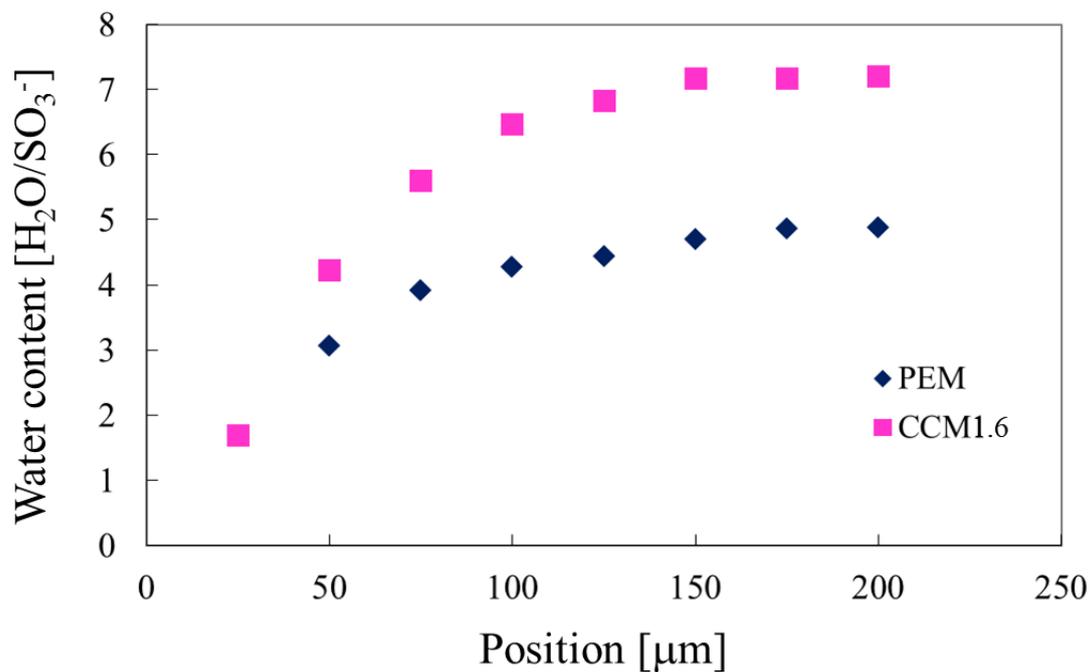


Figure 2-19. Through-plane water content distribution of PEM and CCM1.6 at the water permeation condition.

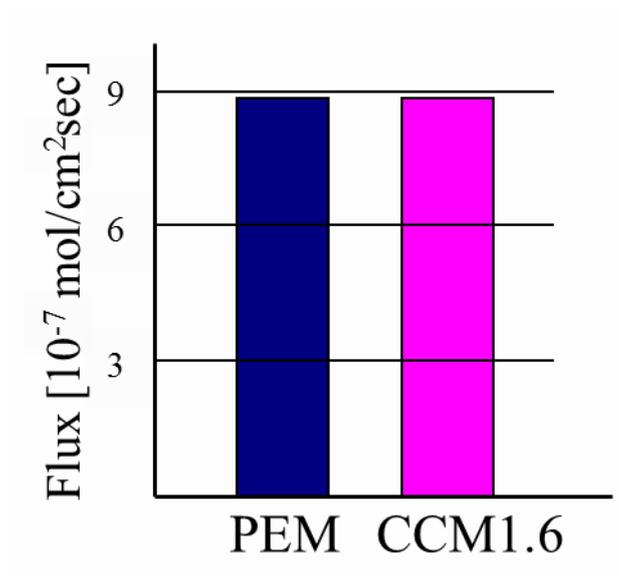


Figure 2-20. Water flux of PEM and CCM1.6.

(ii) 触媒層厚さの異なる CCM の比較

CCM1.6 と CCM22 の湿度非平衡条件における MRI 計測結果を Figure 2-21 に示す。加湿条件はいずれも、左側がドライガス供給側 (0%RH)、右側が加湿ガス供給側 (80%RH) である。両者の Through-plane 方向 1 次元含水分布を Figure 2-22 に示す。なお、分布はチャンネル下 2~3 本分の平均値であり、リブ下は除外している。この分布から、加湿側で CCM1.6 と CCM22 の含水量がほぼ同程度となっている一方、ドライ側では CCM1.6 に比べ CCM22 において含水量の低下が著しいことが分かる。

両者の膜透過水流束の計測結果を Figure 2-23 に示す。この結果より、CCM22 では CCM1.6 より水流束が低下することが明らかになった。

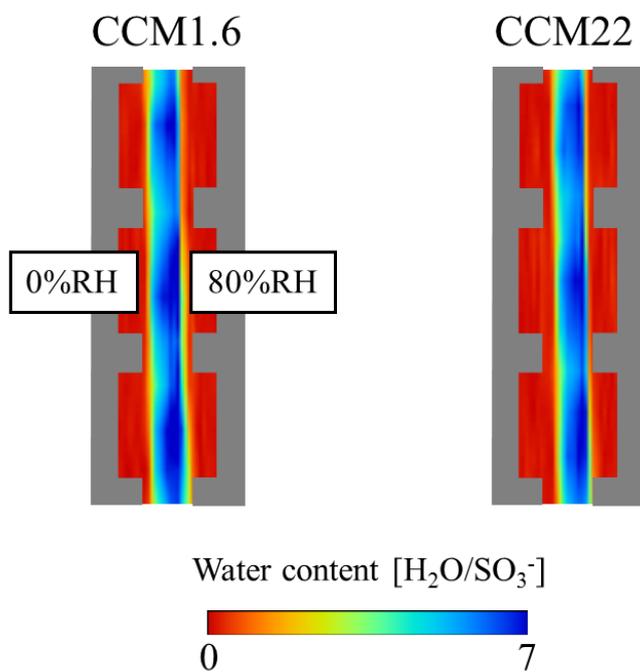


Figure 2-21. MR images of CCM1.6 and CCM22 at the water permeation condition.

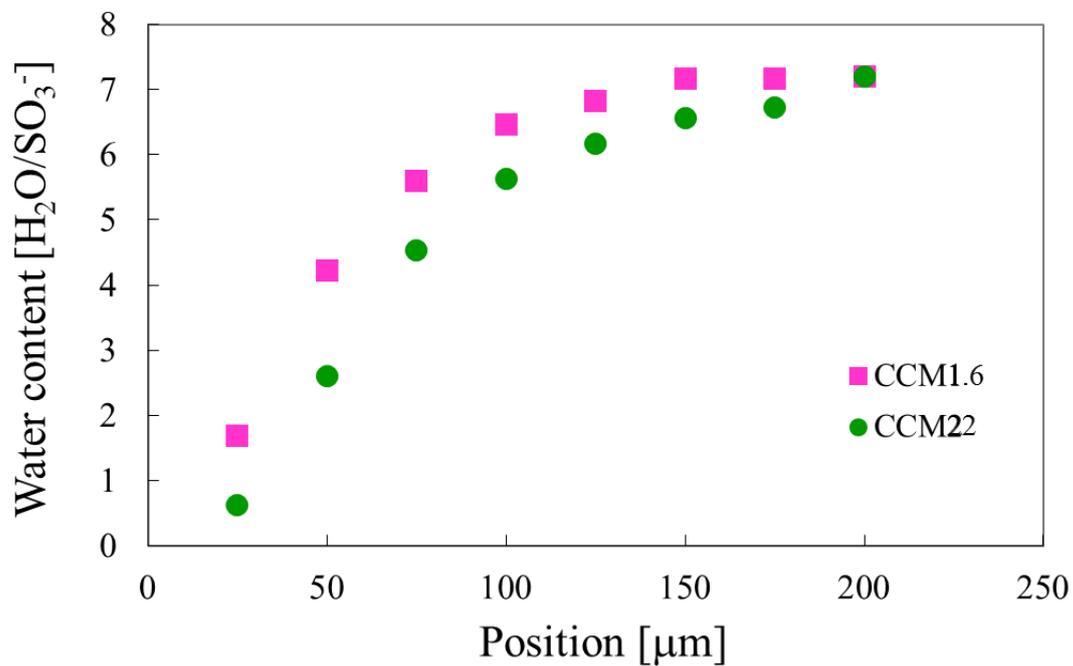


Figure 2-22. Through-plane water content distribution of CCM1.6 and CCM22 at the water permeation condition.

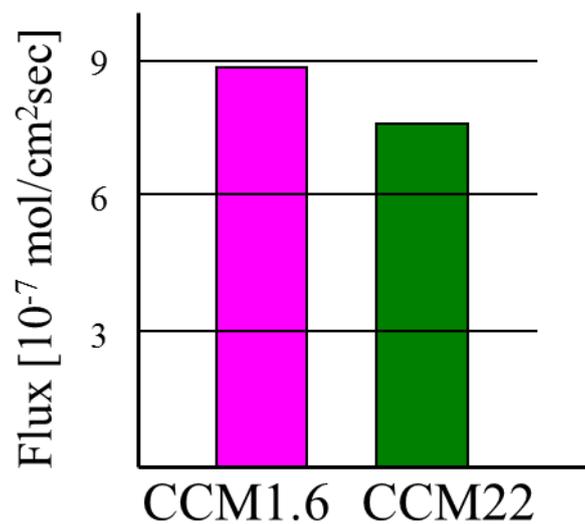


Figure 2-23. Water flux of CCM1.6 and CCM22.

2.4.3 水分輸送律速過程に関する考察

(i) 触媒層付与の効果

2.4.2のPEMとCCM1.6における含水分布計測結果の比較より、CCM1.6の、特に加湿側において、含水量が著しく増加することが明らかになった。これは、触媒層を付与することにより、加湿側の界面物質伝達が促進されたことを示している。このPEMとCCM1.6における界面物質伝達の違いは、両者の表面構造の違いによるものであると考えられる。比較のため、まず、PEMにおける界面物質伝達のミクロスケールにおける現象について説明する。

前章で述べたように、PEMは疎水性の主鎖と親水性の側鎖から成るため、膜表面には親水性領域と疎水性領域が存在し、表面の親水領域が膜内部のイオンクラスターへとつながっていると考えられている。つまり、親水性領域において膜への水分吸着および膜からの水分脱離が生じると考えられるため、膜表面における親水性領域の割合が、界面の物質輸送に重要な影響を及ぼすと考えられる。

ここで、触媒層は電解質膜と同じ高分子の層を含む多孔体であり、ガラス転移温度を越えた温度を経験してCCM化されるため触媒層はPEMに結合している。このため、触媒層を付与することにより、Figure 2-24に示すように、水分吸脱着に寄与する表面が単にPEMの表面ではなく、触媒層内の凝集体の表面になるため、水分吸脱着面積が増加した可能性がある。

しかし、PEMとCCM1.6において、加湿側では含水量に大きな差が見られる一方、ドライ側での含水量の差はわずかである。触媒層付与による表面積増大効果により、水分吸脱着面積が増加するのであれば、界面物質伝達が促進され、ドライ側ではPEMよりもCCM1.6の方が低含水となるはずである。

これは、加湿環境による水分吸脱着面積の変化が原因である可能性がある。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) を用いたPEM表面計測により、膜表面構造特性の可視化が行われている(8,17-20)。これらの研究において、膜表面の親水性領域は、クラスターを形成しており、このクラスターは周囲の加湿条件により変化する、すなわち高加湿環境ではクラスターが増大することが示唆されている (Figure 2-25)。触媒層内の凝集体表面における水分吸脱着特性は明らかになっていないが、本実験結果は、触媒層内の凝集体表面においても、加湿環境に対して、PEM表面と同様の傾向を持つ可能性を示唆している。

次に、水分輸送の律速過程について検討を行う。CCM1.6において加湿側の界面物質伝達が促進されたと考えるならば、CCM1.6における透過水流束はPEMの場合に比べ増加するはずである。しかし、両者の透過水流束がほぼ同程度であった。これは、ドライ側の界面物質伝達が全体の水輸送に重要な影響を

及ぼしていることを示唆している。さらに具体的な考察は、触媒層厚さ条件の結果と合わせて後述する。

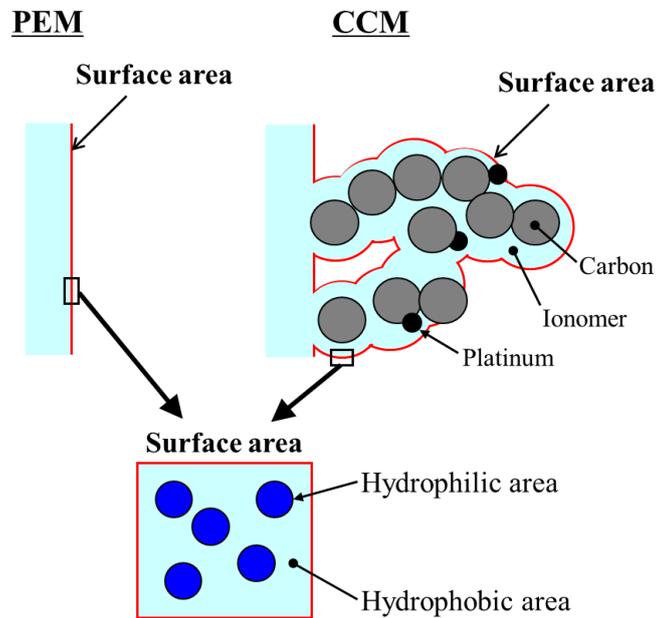


Figure 2-24. Schematic of surfaces of the PEM and CCM.

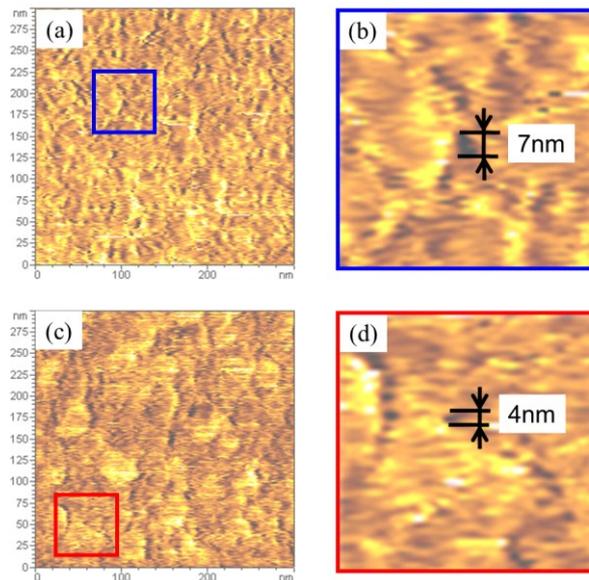


Figure 2-25. Clusters on the PEM at the water permeation condition measured by AFM. (a) and (b) is high-humidified side, and (c) and (d) is low humidified side(20).

(ii) 触媒層厚さの影響

2.4.2 において、触媒層厚さの異なる2つの CCM, CCM1.6 と CCM22 を用いて含水分布計測を行うことにより、触媒層内における水分吸脱着および気相輸送の影響評価を行った。両者の含水量が、加湿側で同程度となっている一方、ドライ側では CCM22 において CCM1.6 よりも低含水となっている結果より、触媒層内における気相輸送抵抗は無視できる程度であり、吸脱着過程が支配的である可能性がある。

加湿側では、上記で検討したように、触媒層付与による表面積増大効果および高加湿条件での有効吸着面積の増加のため、界面物質伝達の促進効果が顕著に現れたと考えられる。

一方、ドライ側では、CCM22 において CCM1.6 よりも低含水となっており、界面物質伝達が促進されたと考えられる。これは、触媒層厚さが増加することにより、表面積がさらに増加し、有効吸脱着面積の少ないドライ側においても物質伝達が十分に行われるようになったためだと考えられる。

ここで、触媒層は厚さのオーダーが $10^0 \sim 10^1 \mu\text{m}$ と PEM ($254 \mu\text{m}$) に比べて1桁から2桁小さく、気相拡散の影響が無視できるほど小さいため、加湿側では CCM1.6 において含水量が局所平衡に達し、CCM22 においても含水量に変化が見られなかった可能性がある。なお、触媒層は空孔径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度であり(21)、このような領域では Knudsen 拡散の影響が現れるとされている(22)。そして、Knudsen 拡散の拡散係数は一般的に分子拡散の拡散係数よりも小さくなるため、輸送抵抗が増加する要因になると考えられている(23,24)。しかし、本実験結果はこの影響が全体に対して無視できる程度のものであることを示唆している。ただし、触媒層内の吸脱着過程が支配的であるとしても、水分吸着後および脱離前の触媒層内における輸送を考慮する必要があると考えられるため、触媒層内の水分輸送機構に関しては、更なる検討が必要である。

以上の結果は、CCM22 において透過水流束が増加する可能性を示唆しているが、実際には CCM1.6 に比べ CCM22 の透過水流束は減少している。この結果について、水分輸送律速過程と併せて、検討する。

Figure 2-26 に示すような直列抵抗1次元モデルを仮定する。本実験系では、水分輸送の抵抗成分は、膜内の濃度拡散および膜両側の界面物質伝達の三成分に分離できる。なお、前述の理由から、触媒層内の拡散抵抗は考慮していない。PEM 内拡散抵抗を R_D 、界面物質伝達抵抗を R_h とすると、両者はそれぞれ[2-23]式および[2-24]式より以下の式で表される。

$$R_D = \frac{\Delta x}{D} = \frac{\Delta c}{J} \quad [2-23]$$

$$R_h = \frac{1}{h} = \frac{\Delta c}{J} \quad [2-24]$$

図中, c_1, c_2 はそれぞれ加湿側およびドライ側の供給ガス水分濃度を表し, c_1', c^* はそれぞれ加湿側およびドライ側の膜界面含水量を表す. 加湿側およびドライ側の界面物質伝達抵抗をそれぞれ R_{h1}, R_{h2} とする. 本実験系において $c_2=0$ であることを考慮すると, 透過水流束 J は以下のように表せる.

$$J = \frac{D}{\Delta x}(c_1' - c^*) = hc^* \quad [2-25]$$

ここで, 拡散係数 D について以下のような仮定をおく. **Figure 2-27** に示すように, PEM の拡散係数は含水量 λ の関数として表されると考えられているが, この拡散係数を表現する式には諸説ある(13). しかし, いずれの式も低含水量域では, λ の低下に伴い, 拡散係数が低下する. 加えて, 本実験結果においては, CCM1.6 と CCM22 において含水量に有意な差が見られたのはドライ側である. そこで, ドライ側の含水量に着目し, 以下の式のように, 膜内濃度拡散係数 D がドライ側界面の含水量 c^* と比例関係にあると仮定する. ここで, 定数 α, β をおく.

$$D = \alpha c^* + \beta \quad [2-26]$$

[2-25]式および[2-26]式より,

$$c^* = \frac{A+B}{2\alpha} \quad [2-27]$$

が得られる. ただし, ここで

$$A = \alpha c_1' - \beta - h\Delta x \quad [2-28]$$

$$B = \sqrt{A^2 + 4\alpha\beta c'_1} \quad [2-29]$$

である。[2-25]式と[2-27]式より、

$$J = h \frac{A+B}{2\alpha} \quad [2-30]$$

が得られる。

定数 α , β を求めるために、まず拡散係数 D およびドライ側界面の含水量 c^* を実験結果より推定する。Figure 2-22 において、ドライ側の二点より線形補間し、CCM22 の活量が 0 に達した点を界面とし、その点における CCM1.6 の含水量を求める。含水量 λ は湿度平衡条件において得られた MRI 信号強度を Springer の式(10)を用いて変換することにより求めた。さらに、 λ [H₂O/SO₃] と水分濃度 c [mol/cm³] の関係は以下の式で表される。

$$c = \lambda \frac{\rho}{EW} \quad [2-31]$$

ここで、乾燥時の PEM 密度を ρ [g/cm³] (=2.0)、等量重量 (スルホン酸基 1 mol に対する乾燥 PEM 重量) を EW [g/mol] (=1100) とする。

Table 2-6 に推定に用いた値および推定値を示す。ここで、 c_{25} および c_{50} はそれぞれ Figure 2-22 における位置 25 μm および 50 μm における MRI 信号強度より求めた水分濃度であり、これらの値を線形補間することにより界面における水分濃度 c^* を推定した。また、膜透過水流束 J は 2.4.2 で得られた値を示しており、[2-23]式および[2-24]式より、 D , h_2 をそれぞれ求めた。ここで得られた c^* および D を[2-26]に代入することにより、 α , β を求めた。この結果、 $\alpha=0.0004$, $\beta=1 \times 10^{-6}$ が得られた。ここで、Fuller の拡散係数(13)を 25°C で温度補正し、水分濃度 c を用いて表した式を以下に示す。

$$D = 3.3 \times 10^{-4} c \quad [2-32]$$

同様に、Nguyen と White の拡散係数(13)を以下に示す。

$$D = 3.0 \times 10^{-5} c + 5.0 \times 10^{-9} \quad [2-33]$$

両式と比較して、 $\alpha \sim 10^{-4}$ が拡散係数と水分濃度の比例定数として妥当な値であることが分かる。 β についても妥当性の検討を行う。 [2-26]式より、 $c^* \rightarrow 0$ のとき $D \rightarrow \beta$ となるが、このときの平均膜内含水量は $(c_1' - c^*)/2 = 6.5 \times 10^{-3}$ [mol/cm³]となる。 [2-32]と[2-33]式より、このときの拡散係数は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ オーダーの値をとることが分かる。 したがって、 β の値も妥当であると考えられる。 以下では、この近似式を用いて、ドライ側の物質伝達係数が変化した場合の膜透過水流束の変化について検討を行う。

CCM1.6 における透過水流束を J , CCM22 における透過水流束を J' とおき、両者の変化量 $\Delta J (=J - J')$ を求める。 ここで、CCM22 における界面物質伝達係数 h' を CCM1.6 における界面物質伝達係数 h および係数 γ を用いて、

$$h' = \gamma h \quad [2-34]$$

と表すと、

$$J' = \gamma h \frac{A' + B'}{2\alpha} \quad [2-35]$$

が得られる。 ただしここで、

$$A' = \alpha c_1' - \beta - \gamma h \Delta x \quad [2-36]$$

$$B' = \sqrt{A'^2 + 4\alpha\beta c_1'} \quad [2-37]$$

である。 CCM1.6 と CCM22 のドライ側界面物質伝達係数の比 $\gamma (=h'/h)$ を変数とした膜透過水流束の変化の様子を Figure 2-28 に示す。 $\gamma=1$ における値が CCM1.6 の場合の水流束となる。 図から明らかなように、水流束は γ の増加に従い、すなわちドライ側界面物質伝達が促進されるにつれて、減少している。

h_2 の推定結果より、CCM22 においては $\gamma = 12$ をとることが分かる。 このとき $\Delta J = 1.09 \times 10^{-7}$ [mol/cm²/sec] となり、水流束計測より得られた値 $\Delta J' = 1.23 \times 10^{-7}$ [mol/cm²/sec] と同程度の値が得られた。 加えて、触媒層厚さのオーダーが 1.6 μm から 22 μm とおよそ 10 倍になると、ドライ側の界面物質伝達もおよそ 10 倍に増加しており、触媒層厚さ増加による表面積増大効果のために界面物質伝達が促進されるという結果は妥当であると考えられる。

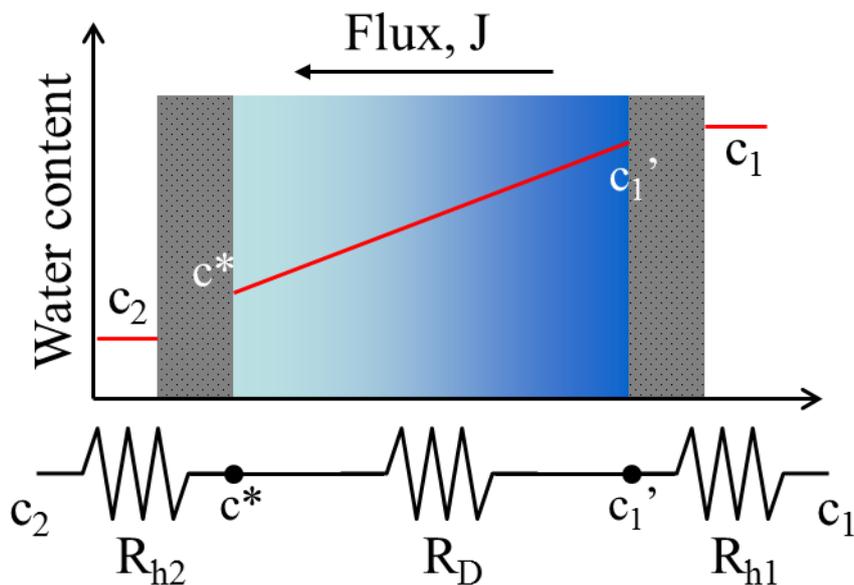


Figure 2-26. Schematic of the resistances of water transport through the membranes.

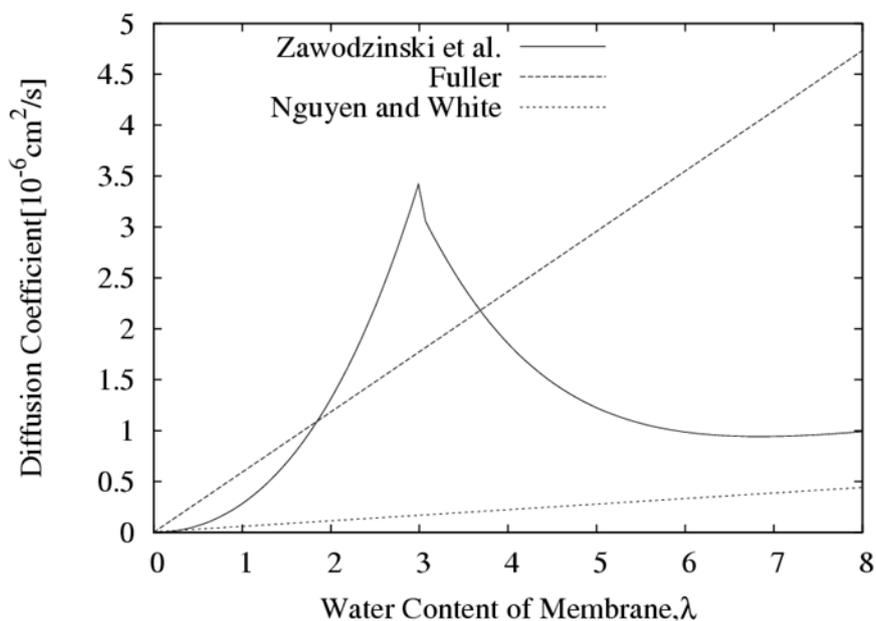


Figure 2-27. Fick's diffusion coefficient values at a temperature of 25°C(13).

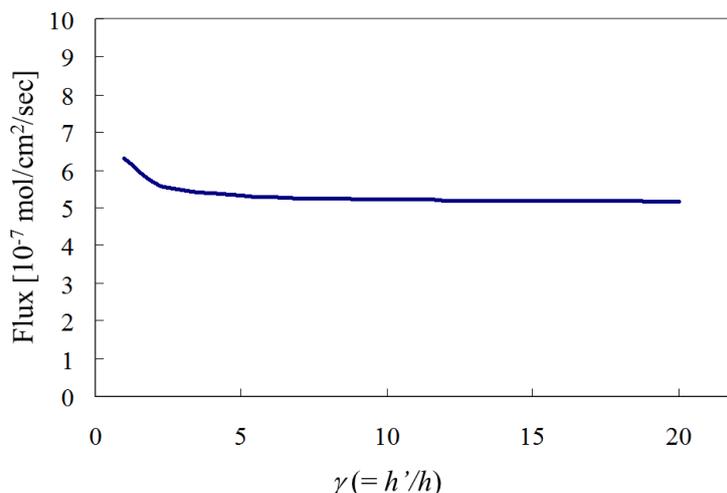


Figure 2-28. Water flux through the membranes as a function of γ .

Table 2-6. Estimated values of water content and resistances.

	CCM1.6	CCM22
c_{25} [mol/cm ³]	0.00323	0.00118
c_{50} [mol/cm ³]	0.00807	0.00496
c^* [mol/cm ³]	0.00108	7.82×10^{-5}
J [mol/cm ² /sec]	8.83×10^{-7}	7.57×10^{-7}
D [cm ² /sec]	1.88×10^{-6}	1.49×10^{-6}
h_2 [cm/sec]	0.000819	0.00968
c_1' [mol/cm ³]	0.0013	

(iii) PEM 及び CCM の水分輸送律速過程

上記と同様の手法により，PEM の拡散係数 D および物質伝達係数 h_1 , h_2 を見積もった．CCM1.6 と CCM22 の結果と併せて，[2-23]式と[2-24]式を用いて抵抗に変換した値を Table 2-7 に示す．なお，前述の通り，CCM 加湿側の含水量を局所平衡と仮定した．また，ドライ側は CCM22 を基準として界面の位置を設定し，線形補間した．表から分かるように，PEM においては界面物質伝達抵抗が濃度拡散抵抗と同程度のオーダーで存在する可能性がある．一方，触媒層を付与することで，この界面抵抗は減少し，濃度拡散が水分輸送において支配的な因子となっていることが分かる．すなわち，触媒層を付与することにより，水分輸送の律速過程が，界面物質伝達から膜内濃度拡散へと変化した可能性がある．

各触媒層厚さにおけるドライ側の界面抵抗 R_{h_2} および界面物質伝達係数 h_2 を

Figure 2-29 に示す. ここで, 触媒層厚さ $0 \mu\text{m}$ は PEM を示す. 本研究で用いた触媒層厚さの領域 ($0 \sim 22 \mu\text{m}$) では, ドライ側界面物質伝達係数が触媒層厚さと比例関係にある可能性が示された. ただし, ここでは CCM22 においてドライ側含水量が局所平衡に達すると仮定しているが, さらに薄い触媒層厚さですでに局所平衡に達している可能性もある. また, CCM22 においてすでにドライ側の含水量が局所平衡に達していると考えられることから, さらに触媒層を厚くした場合には, 界面物質伝達係数は CCM22 以上に増加することはない, 一定値を示すか, 触媒層内の気相輸送抵抗が表れることにより減少に転じると考えられる.

Table 2-7. Water transport resistances at the water permeation conditions.

	Interfacial resistance at the dry side, R_{h2} [sec/cm]	Diffusion resistance, R_D [sec/cm]	Interfacial resistance at the humidified side, R_{h1} [sec/cm]
PEM	3820	6180	4440
CCM1.6	1220	13500	-
CCM22	100	17100	-

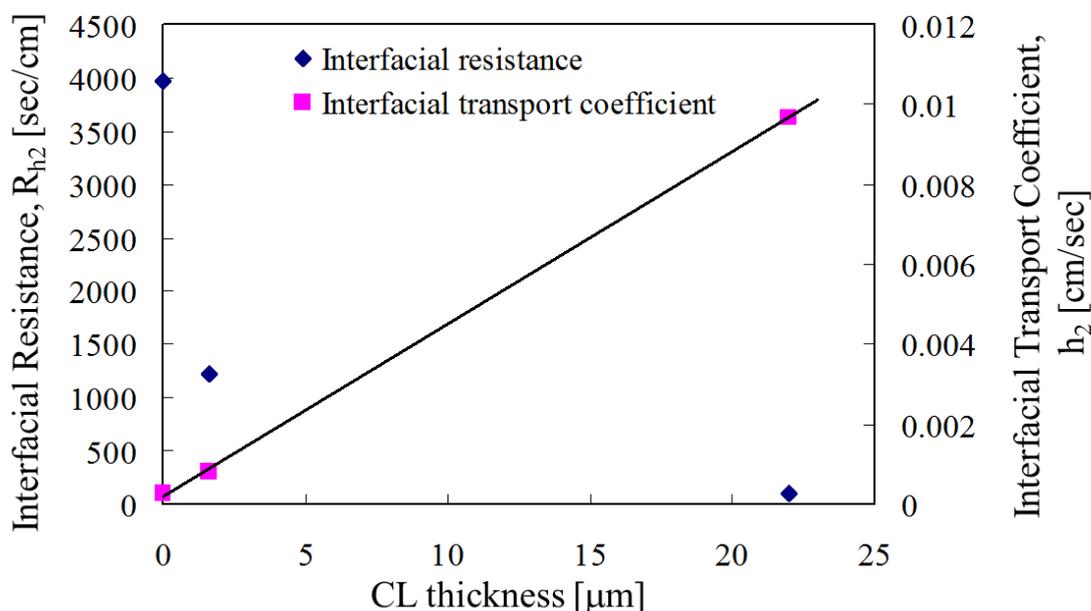


Figure 2-29. Interfacial resistance and interfacial transport coefficient at each CL thickness.

2.5 本章のまとめ

本章では、PEFC の高効率運転のために重要となる PEM 内水分輸送に対して、PEM に付与される触媒層が及ぼす影響を明らかにするための研究を行った。

PEM 単体と厚さの異なる触媒層を付与した CCM 二種類（厚さ 1.6 μm の触媒層を付与した CCM1.6 と厚さ 22 μm の触媒層を付与した CCM22）を、それぞれ湿度非平衡環境下（0 - 80%RH）におき、MRI による膜内含水分分布計測を行った結果、PEM と CCM 二種類それぞれで異なる分布が得られた。PEM と CCM1.6 の比較では、特に高加湿側（80%RH）において顕著な違いが確認された。すなわち、CCM 化することにより、PEM 単体に比べて高加湿側での含水量が増加していることが示された。これは、CCM 化により高加湿側の界面物質伝達抵抗が低減されたことを意味する。しかし、いずれの場合もドライ側（0%RH）において含水量が平衡状態に達しておらず、界面物質伝達抵抗の影響が存在することが示唆された。一方、CCM 二種類の比較では、特にドライ側において顕著な違いが確認された。すなわち、触媒層厚さを厚くすることにより、ドライ側の含水量が平衡状態に近づいていることが示された。

以上の結果は二つの効果によるものと考えられる。一つは、触媒層付与による膜表面構造の変化である。PEM 界面では親水基部が水分吸脱着に寄与しており、この吸脱着特性が界面物質伝達抵抗の原因となっていると考えられるが、PEM と同じ高分子を含む触媒層が付与されることにより、この水分吸脱着に寄与する有効表面積が増加したために、物質伝達抵抗が低減されたものと考えられる。もう一つは、高分子表面の水分吸脱着有効表面積の湿度依存性である。PEM 表面で低加湿になるとこの有効表面積が減少することが示唆されており、触媒層でも同様の現象が生じたために、触媒層付与による物質伝達抵抗低減効果が高加湿側で特に高く、低加湿側では触媒層を厚くすることによって表面積を増やさないと効果が十分に得られなかったものと考えられる。

MRI 計測と同時に膜透過水流束の計測を行った結果、PEM と CCM1.6 では流束に有意な変化が見られなかった一方、CCM22 では流束が減少することが確認された。PEM と CCM1.6 で界面物質伝達抵抗が変化したにもかかわらず、流束に有意な変化が見られなかったのは、水分輸送の律速過程が変化したためだと考えられる。すなわち、PEM 単体では界面物質伝達抵抗の影響が大きい一方、ドライ側の含水量が高く維持されるために、膜内の拡散抵抗が低減され、全体として CCM1.6 と同程度の輸送抵抗になるものと考えられる。また、CCM22 においてはドライ側の物質伝達が促進され、膜内平均含水量が低下したために、拡散抵抗律速となって流束が低下したものと考えられる。

以上のことから、PEM と CCM で水分輸送特性が大きく異なり、PEFC 内の

水分輸送評価を行う上では、PEM単体の物性ではなく、CCMの物性を評価することが重要であることが示された。また、触媒層構造が水分輸送に対して大きく影響することが示された。なお本章では、MRI計測のために通常より厚いPEMを使用しており、現在の実用レベルの厚さ（1/10程度）のPEMを用いた場合には、CCMの場合でも、特に薄膜触媒層では、界面物質伝達の影響が膜内拡散抵抗と同程度になる可能性がある。

本章の参考文献

1. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**(15), 6040 (1991).
2. 燃料電池実用化推進協議会, 燃料電池基盤技術研究懇話会 (2009).
3. T. F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), 1332 (1992).
4. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**(3), 297 (1995).
5. X. Ye and C.-Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(7), B676 (2007).
6. S. Ge, X. Li, B. Yi and I. M. Hsing, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(6), A1149 (2005).
7. P. Majsztrik, M. Satterfield, A. Bocarsly and J. Benziger, *J. Membr. Sci.*, **301**(1-2), 93 (2007).
8. T. V. Nguyen, M. V. Nguyen, G. Lin, N. Rao, X. Xie and D.-M. Zhu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**(2), A88 (2006).
9. K. Aotani, S. Miyazaki, N. Kubo and M. Katsuta, *ECS Trans.*, **16**(2), 341 (2008).
10. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2334 (1991).
11. J. T. Hinatsu, M. Mizuhata and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1493 (1994).
12. T. V. Nguyen and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(8), 2178 (1993).
13. S. Motupally, A. J. Becker and J. W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(9), 3171 (2000).
14. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(10), 1569 (1977).
15. S. Tsushima, S. Takita, S. Hirai, N. Kubo and K. Aotani, *Experimental Heat Transfer*, **22**(1), 1 (2009).
16. 巨瀬, NMR イメージング (2004).

17. N. Takimoto, A. Ohira, Y. Takeoka and M. Rikukawa, *Chem. Lett.*, **37**(2), 164 (2008).
18. N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka and M. Rikukawa, *Polymer*, **50**(2), 534 (2009).
19. S. Tsushima, A. Tsubota, Y. Tabuchi and S. Hirai, *ECS Trans.*, **25**(1), 1433 (2009).
20. 坪田, 東京工業大学卒業論文 (2008).
21. T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin and S. Holdcroft, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**(2), 375 (2010).
22. 宝沢, 都田, 菊池, 米本, 塚田, 拡散と移動現象 (1996).
23. 久保, 早稲田大学博士論文 (2005).
24. X. Ye and C.-Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(7), B683 (2007).

第 3 章

触媒層構造解析と発電性能評価

第3章 触媒層構造解析と発電性能評価

3.1 本章のはじめに

前章において、触媒層の特性が PEFC 内の輸送現象に対して有意に寄与することが示された。しかし、触媒層はナノ・マイクロスケールの複雑な構造を有する多孔体であり、従来は経験的な作製手法に頼っているため、触媒層の機能がどのように発現するのかについては十分に理解されていない。今後の更なる性能向上に向けた設計を行うためには、触媒層の構造形成機構及び、構造的特徴と物質輸送特性の関係を理解し、発電性能に及ぼす影響を体系的に明らかにする必要がある (Figure 3-1)。

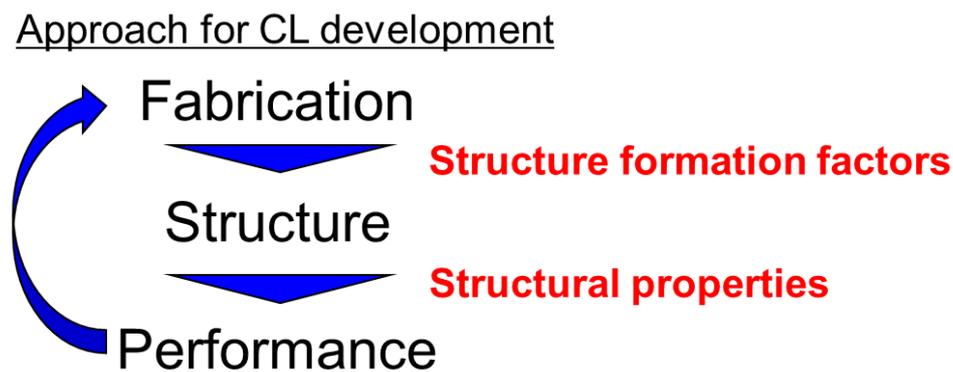


Figure 3-1. Scheme of the study.

触媒層はアイオノマー、カーボン及び白金から構成され、ナノスケールの細孔を有する多孔質構造を形成する。それぞれは物質輸送のためのパス（経路）となる。アイオノマーはプロトンの、カーボンは電子の、そして細孔は反応ガス（水素、酸素）及び生成水（水蒸気、液水）の輸送を担う。それぞれのパスが十分に形成されていない場合、物質輸送が阻害され PEFC の過電圧が上昇する。そのため、限られた空間内にそれぞれを適切に配置することが重要となる。

触媒層を作製するための基本プロセスは、分散、塗布及び乾燥である。材料と溶媒を混ぜて触媒インクと呼ばれる懸濁液を作製し、基材上に塗布することにより、層状に形成する。そして、塗布されたインクを乾燥させることによって、多孔質構造が形成される。具体的な作製手法としては、複数のプロセスが提案されている (Figure 3-2)。最終的な形態としては、触媒層と接合する基材を PEM にするか GDL にするかで、膜・電極接合体 (Catalyst Coated Membrane,

CCM) とガス拡散電極 (Gas Diffusion Electrode, GDE) に大別される. CCM を形成する手法としては, ダイレクトコーティング法(1-7)とデカール法(8-13) があり, 前者が触媒インクを PEM に直接塗布して触媒層を形成するのに対して, 後者は触媒インクをポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シートなどの基材に 塗布し, 形成した触媒層を PEM に転写することにより形成される. デカール法 による触媒層の PEM への転写や GDE と PEM の接合にはホットプレスが用い られる(10,12,14). これらの作製手法には材料に関するパラメーター (材料の種 類や配合割合など) や作製プロセスに関するパラメーター (サイズや時間, 温 度など) が多数存在する. 本研究では, ドクターブレード法により形成された 触媒層を用いてデカール法により CCM を構成した.

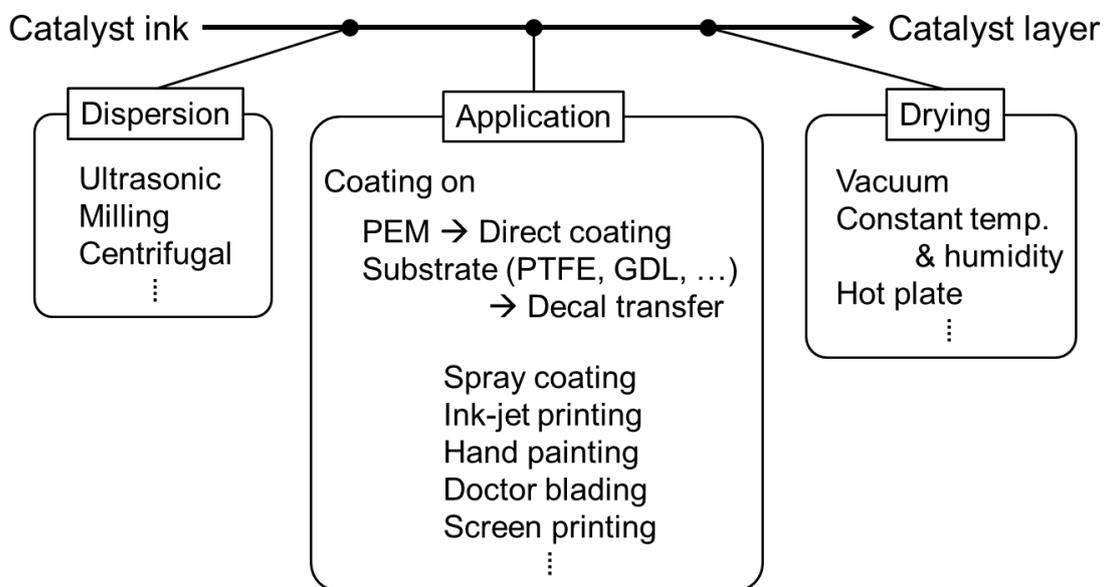


Figure 3-2. Fabrication processes of the CLs.

触媒層の形成プロセスを経て得られた触媒層構造が発電性能に重要な影響を 及ぼすことが考えられ, 中でも材料の配合割合であるアイオノマー/カーボン 比 (I/C), 空隙率, 触媒層厚さ及び白金担持量 (触媒層中の白金含有量) が発電 性能に大きく影響を及ぼすことが多くの研究より示唆されている. しかし, そ れぞれのパラメーターがどのように決定され, 発電性能にどのように影響を及 ぼしているのかは十分に明らかになっていない. 本研究ではこれらを構造パラ メーターとし, 構造形成プロセスと構造パラメーター, 発電性能の関係を明ら かにするための研究を進める. 本章では特に, 触媒層のパラメーターとしてし ばしば用いられる I/C に着目して研究を進める.

Gode et al. (4)は I/C の異なる複数の CCM を作製し, 断面を走査型電子顕微

鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) で観察することにより、触媒層厚さを計測した。また、計測された厚さとそれぞれの材料の配合割合及び密度から空隙率を算出した。この結果より、アイオノマー含有量が増加するにつれて空隙率が減少することが示された。触媒層構造に関して微視的な観点からは、触媒層内には二つの特徴的なスケールを有する細孔が存在することが知られている(8,15)。触媒層を形成するカーボンは凝集構造をとっており、この凝集体内の数 nm 程度の細孔は一次孔と呼ばれる。一方、凝集体間ではより大きな数十 nm 程度の細孔が形成され、二次孔と呼ばれる(8,15,16)。Xie et al. は水銀ポロシメトリーを用いてアイオノマー含有量の異なる複数の触媒層内の細孔径分布の計測を行った(8)。計測結果より一次孔と二次孔を分離し、二次孔が発電性能に及ぼす影響について議論を行っている。Soboleva et al. はアイオノマー含有量の異なる複数の触媒層について、窒素ガス吸着法を用いて細孔径分布を計測し、アイオノマー含有量と一次孔割合の関係について評価を行った(7)。この結果、アイオノマー含有量が増加するにつれて、一次孔量が減少することが明らかになり、アイオノマーによりカーボン粒子がコーティングされることが原因であると示唆された。

触媒層構造を解析する手法としては、SEM が広く用いられており、カーボン粒子(17)や触媒層の表面構造(18)について鮮明な拡大像が得られている。触媒層内の物質輸送経路について議論する場合には、触媒層厚さ方向の構造が重要となるが、触媒層断面についても SEM を用いた可視化が行われている(5,13,19)。しかしながら、触媒層の厳密な断面を得ることは困難であり、断面構造については十分な理解が得られておらず、真断面を得る手法の開発が求められている。断面を得る手法としては機械研磨法、凍結破断法、マイクロトーム法や収束イオンビーム法 (Focused Ion Beam, FIB) (20)などが用いられている。また壊れやすい多孔質構造を有する触媒層では、断面形成時に補強のために樹脂含浸が行われることもある(19,21)。Blom et al. はダイヤモンドナイフを用いたウルトラマイクロトームにより、樹脂含浸された触媒層の断面構造取得を行っている(21)。しかし、硬さの異なる複数の材料を含み、空隙率の高い多孔質構造を有する触媒層の完全な断面は依然として得られていない。そのような中で、近年、クロスセクションポリッシャ (Cross-section Polisher, CP) 法(22)が加工に由来する不自然な構造 (アーティファクト) の少ない良好な断面を取得する手法として注目を集めている。CP 法はブロードな低エネルギーのアルゴンイオンビームを用いた断面研磨法であり、凍結破断法やマイクロトーム法に比べて極めて表面粗さが小さく、FIB に比べて広い領域を加工可能だという点で優れている。本論文では、CP 法を PEFC 電極の断面形成手法として導入し、最適化を行った。

触媒層内の細孔容量と細孔径分布は内部の反応ガス及び生成水の輸送を評価

するうえで重要な指標である。ナノ・マイクロスケールの細孔計測には水銀ポロシメトリーと窒素ガス吸着法の二つの手法が広く用いられている。水銀ポロシメトリーは水銀の表面張力を利用し、圧力を変えながら侵入水銀量を計測することにより細孔径分布を求める手法で、約 3 nm から 300 μm の比較的広い細孔径レンジを計測可能である。PEFC の分野では、GDL や触媒層の細孔径分布計測などに応用されている(4,8,16,23)。しかし、加えられた圧力とその圧力で水銀が侵入可能な細孔径の関係は Washburn の式で表され、小さい細孔径に圧入するほど高い圧力が必要となるため、計測時に多孔質構造が破壊される恐れがある。特に、触媒層の細孔径レンジでは影響が顕著であり、例えば 10 nm の細孔に圧入する場合には約 75 MPa もの圧力が必要となる。一方、窒素ガス吸着法は細孔凝縮現象を利用し、窒素の凝縮温度 (77.4 K) において相対圧力を変えながら凝縮する窒素量を計測することにより細孔径分布を求める手法であり、約 0.4 から 300 nm の細孔を計測可能である。加圧の必要がなくナノスケールの細孔計測に適していることから、触媒層の細孔径分布計測には窒素ガス吸着法が適切であると考えられ、本論文では細孔容量及び細孔径分布の計測に窒素ガス吸着法を利用した。

3.2 本章の目的

本章では、機能発現のために重要となる触媒層構造の形成機構及び、構造的特徴と発電性能の関係を明らかにするため、発電特性試験及び触媒層構造解析に基づく研究手法の確立を行う。

構造解析手法として CP 法と SEM を用いた断面構造可視化解析及び窒素ガス吸着法を用いた細孔径分布解析の導入を行う。その上で、触媒層性能に大きな影響を及ぼすことが知られている材料の配合割合 I/C をパラメーターとした触媒層を作製し、 I/C を変えることにより触媒層構造がどのように変化し、その結果として PEFC 性能にどのような影響を及ぼすのかを明らかにする。

3.3 研究手法

3.3.1 触媒層作製手法

本研究では Figure 3-3 に示すように、ドクターブレード法で形成した触媒層を用いてデカール法により CCM を構成した。以下に具体的な手順を示す。

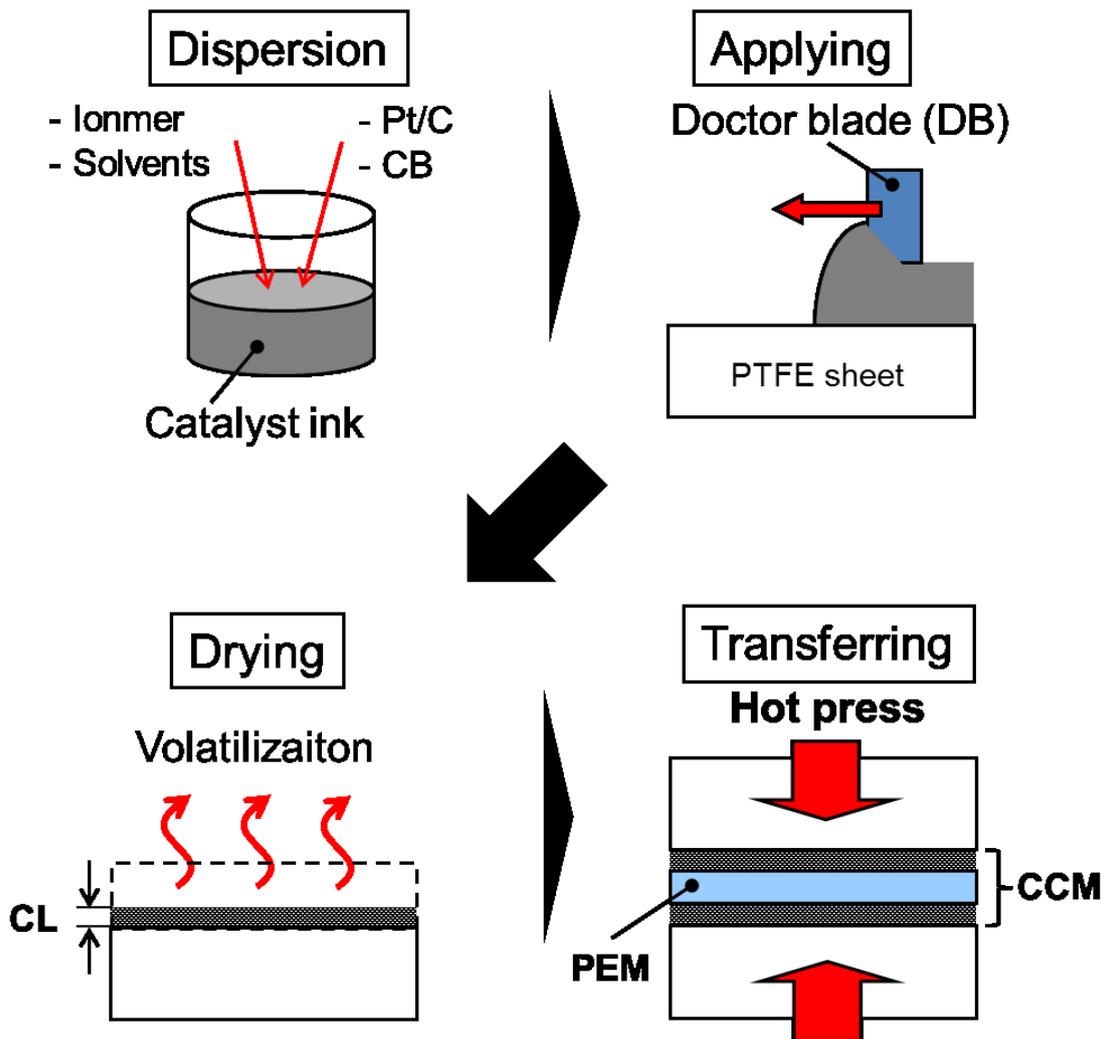


Figure 3-3. Fabrication process of the CLs.

(i) 分散工程

20 wt.% Nafion®分散液，白金担持カーボン (TEC10E50E, 46 wt.% Pt, 田中貴金属工業) と溶媒として水，プロパノール (NPA) 及びイソプロパノール (IPA) を 1 : 1 : 1 の割合で混合することにより触媒インクを構成した．Nafion アイオノマーのカーボンに対する割合 (I/C) を 0.3 (カーボンリッチ条件)，1.0 (均等条件)，3.0 (アイオノマーリッチ条件) の三条件とし，全体に占める固体成分の重量割合 (ノンボラ値) を 10 wt.% とした．攪拌器 (公転 2000 rpm, 自転 800 rpm) を用いてインクを 30 分間攪拌した後，ジルコニア球を加えて，さらに 1 分間攪拌した．ジルコニア球を取り除き，2~3 時間放置し，安定化させた．実際に調合された触媒インクを Figure 3-4 に示す．



Figure 3-4. Catalyst ink.

(ii) 塗布工程

塗工機を用い、ドクターブレード法(10)により、PTFEシート上に触媒インクを塗布した (Figure 3-5). ブレードギャップを $100\ \mu\text{m}$ とし、塗工速度 $10\ \text{mm/sec}$ に設定した.

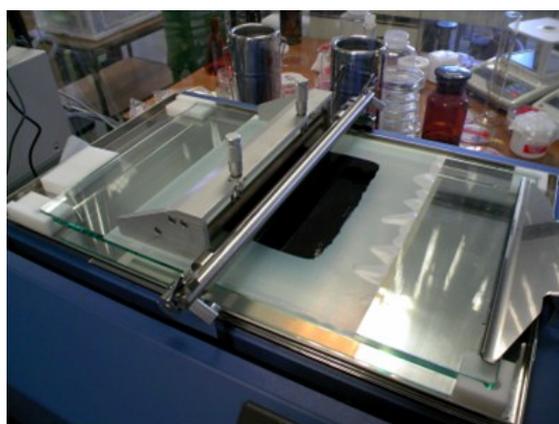


Figure 3-5. An applicator and the CL applied on a PTFE sheet.

(iii) 乾燥工程

PEFCシートに塗布された触媒インクを、 60°C で5~10分程度乾燥させた.

(iv) 転写工程

触媒インクの塗布された PTFE シートを $23 \times 23\ \text{mm}$ のサイズに切断し、Figure 3-6 に示すように、鉄板、ゴムシート、PTFEシート、触媒層および電解質膜を重ね、 120°C 、 $0.5\ \text{MPa}$ の条件で、30分間ホットプレスすることにより、PEMに触媒層を転写した. PEMにはフッ素系膜である Nafion®の NRE-212 (厚さ $50\ \mu\text{m}$, DuPont) を用いた.

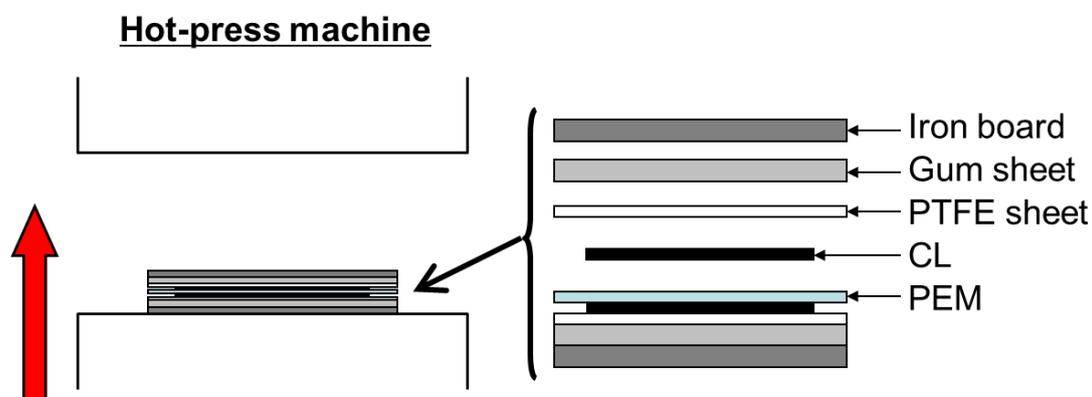


Figure 3-6. The layers for the hot-pressing.

3.3.2 発電性能試験

発電性能試験には日本自動車研究所（Japan Automobile Research Institute, JARI）で開発され性能評価に広く用いられている標準セルに準拠したセルを用いた。このセルは反応面積 5 cm^2 であり、シングルラインのサーペンタイン型流路（幅 1 mm 、深さ 1 mm ）を有している。GDL にはカーボンクロスタイプの ELAT LT1400W (E-TEK BASF) を用い、作製した CCM を組み込むことにより、PEFC を構成した。セルの運転温度は 80°C とし、セルの一方に水素（ 200 mL/min , 40/90%RH）、もう一方に空気（ 500 mL/min , 40/90%RH）を供給し発電を行った。

発電性能試験の前には、電流密度 0.5 A/cm^2 一定において電圧が安定するまで活性化を行った。発電性能は、電流密度一定時の電圧を計測することにより、 i - V 特性として評価を行った。

3.3.3 触媒層構造解析

(i) クロスセクションポリッシャ法

本研究では、CCM の断面構造観察を行うことを目的に、断面試料作成技術として CP 法を導入した。従来の断面作成技術には、機械研磨法、マイクローム法、FIB 法などが挙げられる。しかし、硬さが異なる複合材料あるいはポーラスな構造を有する材料では、断面作成の際に、異種界面の剥離や空隙の変形などの構造変化（アーティファクト）が生じてしまい、真の断面構造を得ることが困難である。

FIB は、ガリウムイオン電界で加速したビームを細く絞って試料に照射する

ことにより、試料表面の原子をはじき飛ばす、スパッタリング現象を利用して断面を形成する。FIBは従来、燃料電池触媒層の断面形成に用いられてきたが、ビームを集束するためナノメートルオーダーでの加工が可能である反面、加工領域が数十マイクロメートルオーダーと非常に狭く、CCM断面の作成には不向きである。また、FIBでは高エネルギーのビームを照射するため、触媒層が熱で変形するという報告もなされている(24)。

本研究で導入したCPも、FIBと同様、スパッタリング現象を利用して断面を作成する手法であるが、ブロードな低エネルギーのアルゴンビームを照射するという点でFIBと異なる(Figure 3-7)。CPは加工幅が1 mm程度とFIBに比べて広く、低エネルギーのビームを利用するため加工部の熱的損傷も防げる。

本研究で用いたクロスセクションポリッシャ(SM-09020CP, JEOL)をFigure 3-8に示す。また、本装置の主な仕様はTable 3-1のとおりである。

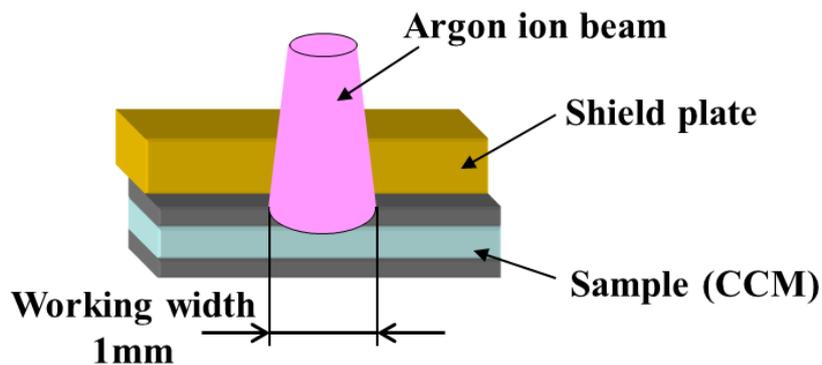


Figure 3-7. Schematic of the cross-section polishing method.



Figure 3-8. Cross-section polisher.

Table 3-1. Specification of cross section polisher.

Ion accelerating voltage	2-6 kV
Ion beam diameter	500 μm (Half power width)
Gas species	Argon

CPにより CCM の断面を研磨し、SEM (JEOL) を用いて観察した。CP における断面形成においては、実験的に加速電圧や加工時間などの最適条件を決定した[Appendix 2]。また、SEM 計測は、加速電圧 5 kV において、二次電子像 (Secondary Electron Image, SEI) の取得を行った。

(ii) 窒素ガス吸着計測

窒素ガス吸着計測法は、窒素凝縮温度 (77.4 K) において大気圧 p_0 に対する相対圧力 p/p_0 を 0 から 1 の範囲で変化させ、各相対圧力における窒素ガスの圧力または体積変化量を計測する。相対圧力に応じて、試料表面では窒素ガスの吸脱着が生じる。多層吸着を仮定した場合、相対圧力 p/p_0 と吸着量 v^a の関係は、以下の BET の関係式で表される。

$$v^a = \frac{Cv_m^a(p/p_0)}{(1-p/p_0)(1-p/p_0 + C(p/p_0))} \quad [3-1]$$

ここで、 v_m^a は単分子吸着量、 C は定数を表す。

細孔内では凝縮温度において大気圧以下の圧力で凝縮する、細孔凝縮現象が生じる。相対圧力と細孔凝縮半径の関係は以下の Kelvin 式

$$r_K = \frac{4.15}{\log(p_0/p)} \quad [3-2]$$

で表される。ここで、 r_K は Kelvin 半径[Å]である。Kelvin 半径はその相対圧力において凝縮が生じる半径である。なお、[3-2]式は、Kelvin 式から窒素の物性を用いて算出された窒素ガスの細孔凝縮半径と相対圧力の関係式である。各相対湿度においては、前述の吸脱着が生じるため、Kelvin 半径は計測対象の実際の半径を示しているわけではない。吸着過程では計測対象の壁面に窒素が吸着しており、脱離過程では、壁面に吸着窒素が残留する。そのため、実半径 r_a は

$$r_a = r_K + t_N \quad [3-3]$$

と表される。ここで、 t_N は窒素吸着層の厚さを表す。 t_N の簡易的な見積もり方法として、de Boerにより以下の関係式が示されている(25)。

$$t_N = \left[\frac{13.99}{\log(p_0/p) + 0.034} \right]^{1/2} \quad [3-4]$$

[3-2]-[3-4]式を用いることにより、細孔径分布を求める手法が複数提案されている。

本研究では窒素ガス吸着計測装置 (AUTOSORB-1-MP, Quantachrome) を用いた。等温吸着曲線は吸着過程 ($p/p_0: 0 \rightarrow 1$) 及び脱離過程 ($p/p_0: 1 \rightarrow 0$) の両方から取得可能であるが、本研究では吸着状態がより安定となる脱離過程を用いた。細孔径分布の解析には Barret-Joyner-Halenda (BJH) モデルを用いた(26)。細孔径分布の計測可能範囲は 2-100 nm である。

計測試料は、2 cm² (1×2 cm) の CCM を短冊状に 10 分割し、計測用のガラス管に設置した。計測前に、80°C で 10 時間以上脱気処理を行った。PEM 単体に関しても同様に計測を行い、CCM と PEM の細孔径分布の差をとることにより、触媒層の細孔径分布とした。

(iii) 触媒層厚さと空隙率の評価

触媒層断面の SEM 観察より、触媒層厚さ t_{CL} の計測を行った。厚さは、倍率 1000 倍の SEM 像より画像解析コードにより、平均値を求めた。これを同一 CCM において 4 か所程度行い、その平均値を触媒層厚さとした。

空隙率は二つの手法により求めた。一つは、触媒層厚さおよび触媒塗布量より空隙率 ε_s を求めた。まず $\varepsilon=0$ を仮定した場合の触媒層厚さ $t_{compact}$ を、カーボン、白金およびアイオノマー担持量を用いて以下の式より求めた。

$$t_{compact} = \frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt}} + \frac{m_i}{\rho_i} \quad [3-5]$$

ここで、 m_c 、 m_{Pt} および m_i はそれぞれカーボン、白金およびアイオノマーの単位面積当たりの重量を示す。触媒層重量を電子天秤で計測し、材料の配合割合よりそれぞれの重量を求める。触媒層重量は、乾燥後の触媒層と PTFE の重量を併せて計測したのち、ホットプレス後に剥離された PTFE 単体の重量を再度計測し、両者の差をとることにより求められた。 ρ_i 、 ρ_c 及び ρ_{Pt} はそれぞれの密度を示す。密度はそれぞれ 2.0、1.8 および 21.45 [g/cm³] である。 t_{CL} の計測

値とこれらより、 ε_s は以下の式で求められる。

$$\varepsilon_s = \frac{t_{CL} - t_{compact}}{t_{CL}} \quad [3-6]$$

もう一つは、窒素ガス吸着法において、以下の式より空隙率 ε_N を求めた。

$$\varepsilon_N = \frac{V_p}{V_p + \frac{X_{I/C}}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_c} + \frac{X_{Pt/C}}{\rho_{Pt}}} \quad [3-7]$$

ここで、 V_p [$\text{cm}^3/\text{g}_{\text{carbon}}$]は単位カーボン重量当たりの細孔容量を表す。 $X_{I/C}$ はイオノマー／カーボン重量比を、 $X_{Pt/C}$ は白金／カーボン重量比を表す。

3.4 実験結果及び考察

3.4.1 発電性能評価

I/C を 0.3, 1.0, 3.0 の三条件に設定して作製した触媒層の塗布量及び材料の含有量を Table 3-2 に示す。これらの触媒層を用いて CCM をそれぞれ構成し、 H_2 -Air を 90%RH で供給し、発電性能試験を行った結果を Figure 3-9 に示す。触媒層以外の条件はすべて統一して試験を行っているが、発電性能には明らかな違いがみられる。I/C 3.0 では発電性能が最も低い。I/C 1.0 と 0.3 では、0 から 0.9 A/cm^2 にかけてほぼ同じ性能を示しているが、高電流密度側において、I/C 1.0 で I/C 0.3 よりも急激な電圧低下が生じている。この高電流密度側での電圧低下は PEFC 内の液水生成による酸素拡散阻害（フラッディング）が原因として考えられるが、I/C を変えることによって、このフラッディング特性が変化することが示唆された。

Table 3-2. Pt and carbon loadings evaluated from the coated weight of each CL.

I/C	Total loading (Pt/C+ionomer) [mg/cm ²]	Pt loading [mg/cm ²]	Carbon loading [mg/cm ²]
0.3	1.23	0.47	0.56
1.0	0.90	0.27	0.32
3.0	0.80	0.14	0.17

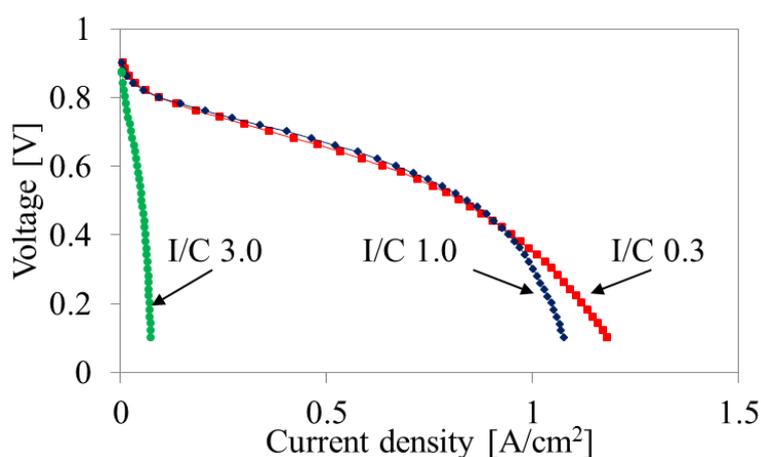


Figure 3-9. Polarization curves by using CLs with different I/C.

それぞれの発電性能について、触媒層の白金担持量当たりの電流量で整理したものを Figure 3-10 に示す。ここで、各触媒層の白金担持量は Table 3-2 に示す通りである。この結果より、電流密度ベースでは I/C 0.3 で最も性能が高かったものが、単位白金量当たりの発電量では I/C 1.0 で最も性能が高くなっており、I/C 0.3 では白金が有効に利用されていないと考えられる。

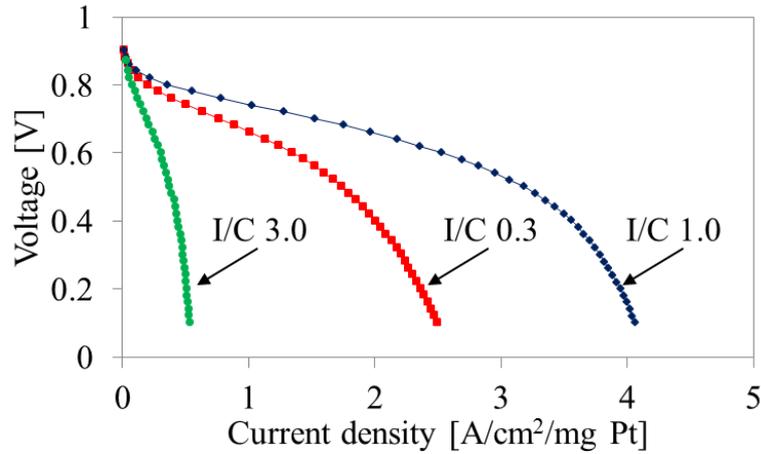


Figure 3-10. Polarization curves normalized on a catalyst loading basis.

90%RH（高加湿条件）でほぼ同等の性能を示した I/C 1.0 と 0.3 の触媒層を用いて、 H_2 -Air 両極の加湿条件を 40%RH（低加湿条件）とした場合の発電性能試験結果を Figure 3-11 に示す。低加湿条件では、I/C 0.3 において低電流密度側での急激な電圧低下がみられ、 i - V 曲線が高加湿条件の場合と大きく異なっていることが分かる。この急激な電圧低下にはプロトン伝導抵抗に由来する抵抗過電圧が寄与していると考えられる。I/C 0.3 ではアイオノマー含有量が少なく、プロトン伝導パスが十分に形成されていない可能性がある。高加湿条件では、アイオノマー内のプロトン伝導性が高いために、性能低下として現れなかったのが、低加湿条件で、アイオノマー内のプロトン伝導抵抗が高くなったために著しい性能低下として現れるようになったものと考えられる。

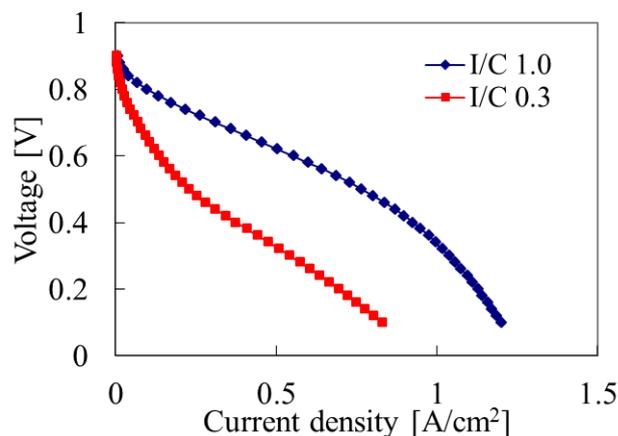


Figure 3-11. Polarization curves at 40%RH of supplied gases.

3.4.2 触媒層構造解析

Figure 3-12にI/C 0.3, 1.0及び3.0の触媒層を用いたCCMの断面可視化SEM画像を示す。Figure 3-12 (a), (b)がI/C 3.0, Figure 3-12 (c), (d)がI/C 1.0, そしてFigure 3-12 (e), (f)がI/C 0.3のCCMの結果である。Figure 3-12 (a), (c)及び(e)がCCM断面全体像であり, Figure 3-12 (b), (d)及び(f)が触媒層部分の拡大像である。これらのSEM画像より, I/Cを変えることにより触媒層の断面構造が大きく変化していることが分かる。I/C 1.0とI/C 0.3の触媒層は比較的均質な多孔質構造を有している一方, I/C 3.0の触媒層は, アイオノマー含有量が多く, 空隙の少ない構造になっている。

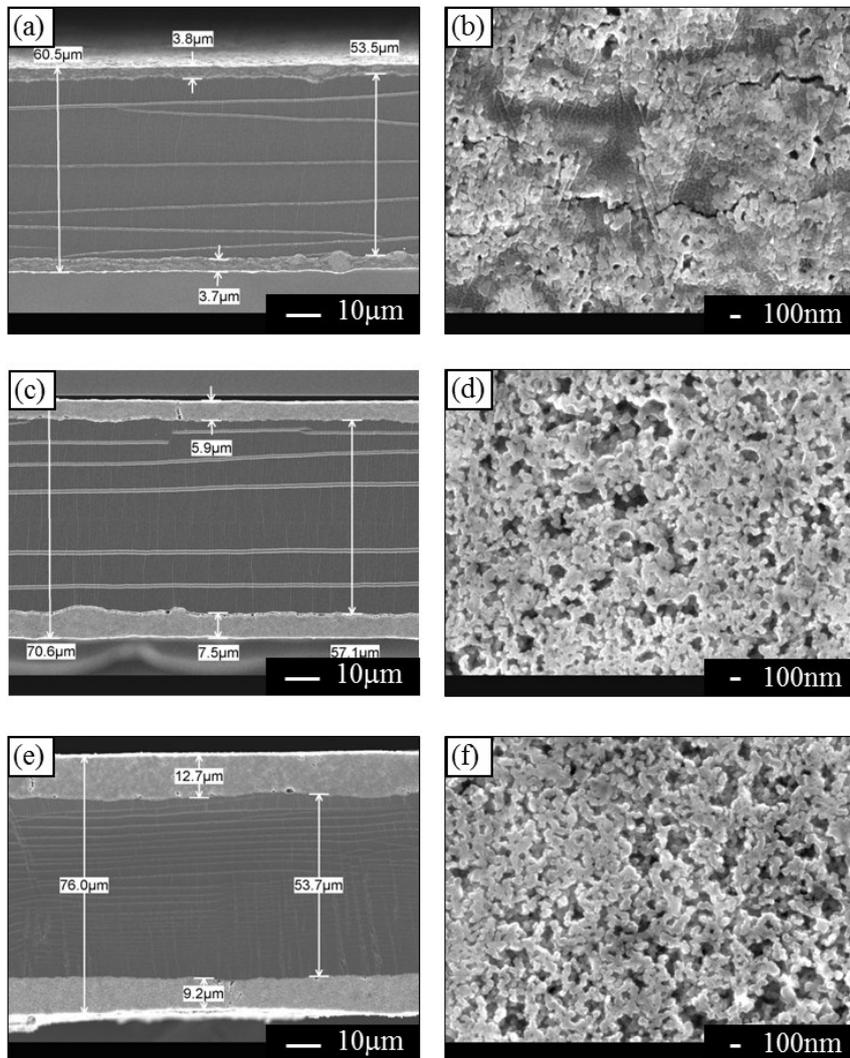


Figure 3-12. Cross-sectional SEM images of the CCMs I/C 3.0 ((a) and (b)), I/C 1.0 ((c) and (d)), and I/C 0.3 ((e) and (f)).

Figure 3-12 (a), (c) 及び(e)を用いて、画像解析より平均触媒層厚さを求めた結果を Figure 3-13 に示す。得られたそれぞれの I/C の触媒層厚さと Table 3-2 に示すカーボン含有量との関係を見ると、触媒層形成プロセスをすべての触媒層作製時に統一したにも関わらず、カーボン含有量が増加するにつれて、触媒層厚さが厚くなっていることが分かる。

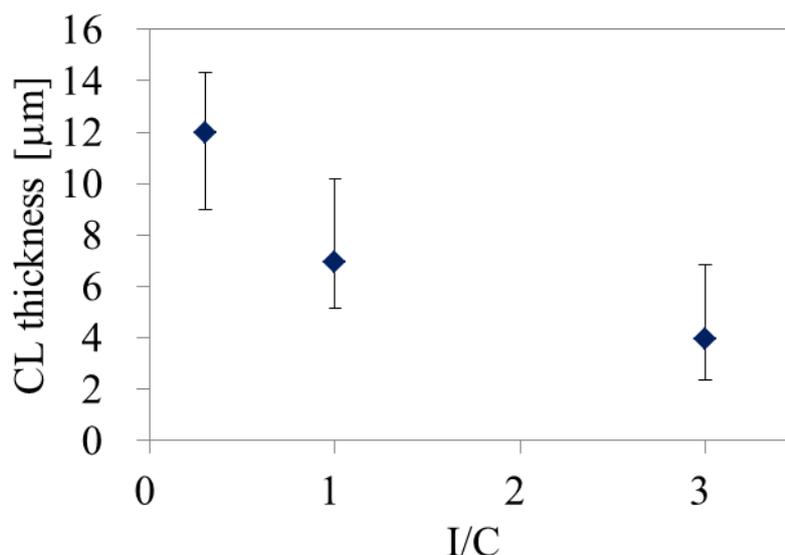


Figure 3-13. Thicknesses of the CLs.

得られた触媒層厚さ及び塗布重量より、[3-6]式より触媒層の空隙率を求めた結果を Figure 3-14 に示す。空隙率は I/C に対して線形な関係を有しており、I/C が増加するにつれて空隙率は減少することが示された。それぞれの I/C におけるアイオノマー、白金担持カーボン及び細孔の体積割合を Figure 3-15 に示す。I/C の増加に伴い、アイオノマーの体積割合が増加する一方、細孔の体積割合が減少していることが分かる。白金担持カーボンの体積割合は I/C に関わらずほぼ一定である。

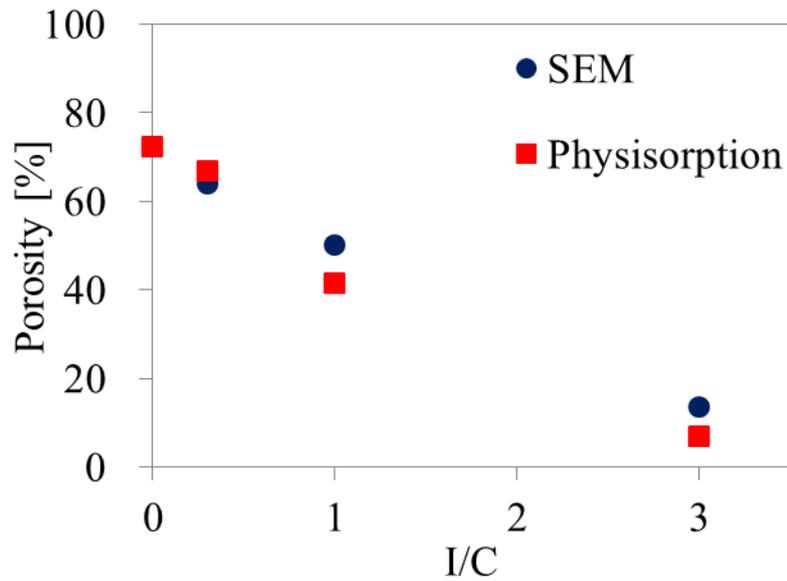


Figure 3-14. Porosity of the CLs as determined by SEM imaging (filled circles) and by N₂ physisorption measurements (filled squares).

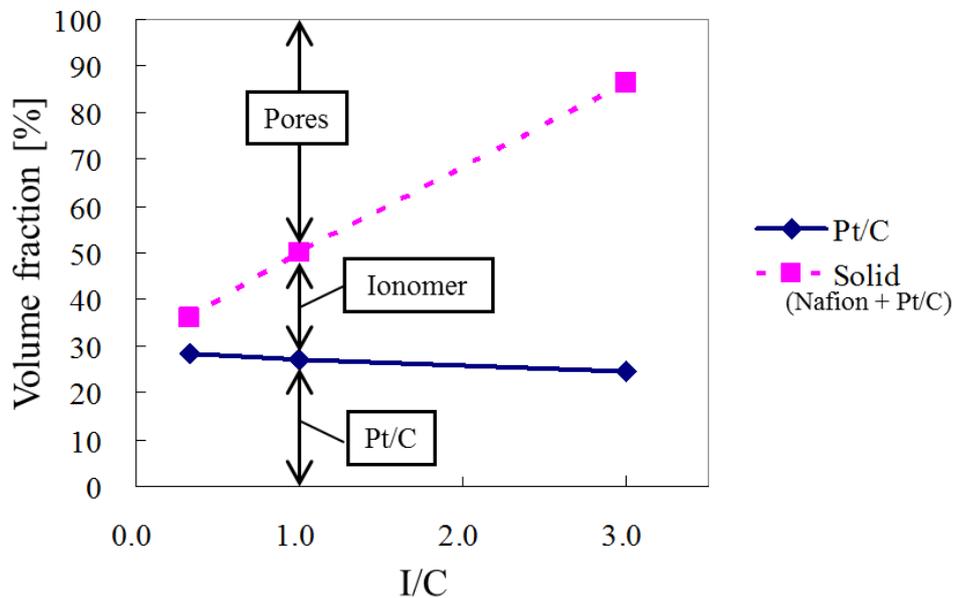


Figure 3-15. Volume fractions of Nafion[®] ionomer, Pt/C, and pores in CLs as a function of the I/C ratio. From the bottom to the solid line indicates the volume fraction of Pt/C. From the solid line to the dotted line indicates the volume fraction of Nafion[®] ionomer. From the dotted line to the top indicates the volume fraction of pores.

窒素ガス吸着法による細孔径分布の計測結果を Figure 3-16 と Figure 3-17 に示す。ここで、細孔容量は対数微分細孔容量を意味する。Figure 3-16 において、特に I/C 1.0 と 0.3 では、それぞれ二つの特徴的なピークがみられる。一つは細孔径 3-5 nm のもので、もう一つは細孔径 40-60 nm のものである。これは、従来から指摘されているカーボン凝集体の一次孔と二次孔を示しているものと考えられる。まず、凝集体間の比較的大きな細孔が二次孔であり、触媒層においては細孔径 40-60 nm の領域に存在していることが示されている。また、I/C が増加するに伴い、この二次孔容量が減少しており、I/C 3.0 においてはピークが大きく低下していることが分かる。次に、一次孔に関しては、細孔径 2-10 nm の領域を拡大して、Figure 3-17 に示した。白金担持カーボン単独での細孔径分布と併せて示している。ここから、細孔径 3-5 nm の領域に存在する一次孔に関しても、白金担持カーボン単体で最もピークが顕著であったものが、I/C 増加に伴い減少することが示された。以上の結果から、触媒層中のアイオノマーが触媒層の二次孔を埋めており、一次孔に関してもアイオノマーがカーボン凝集体表面にコーティングされることにより、実質的に減少したものと考えられる。

それぞれの I/C の触媒層について、一次孔と二次孔の細孔容量と全細孔容量に対する一次孔の割合を Figure 3-18 に示す。比較のために、白金担持カーボンに関しても同様に示す。白金担持カーボンを I/C 0.0 とみなすと、前述のとおり、一次孔と二次孔は共に I/C の増加に伴い減少している。また、I/C 1.0 以下では I/C 増加に伴って一次孔割合が減少している。これは、I/C が増加するに伴って、カーボン凝集体周囲がアイオノマーによって十分にコーティングされていることを示唆している。これにより、実質的な一次孔容量が減少するものの、プロトンの白金までの輸送パスが形成されるために、過電圧が低減されることが考えられる。I/C 0.3 のようなアイオノマー含有量が少ない条件ではプロトン輸送経路の形成が不十分であり、これが低加湿条件での急激な発電性能低下 (Figure 3-11) を示したものと考えられる。一方、I/C 3.0 においては、アイオノマー量が飽和し、二次孔を埋める効果が大きくなったために、I/C 1.0 以下と比べて一次孔割合の傾向が異なるものと考えられる。

ここで、窒素ガス吸着法により計測された細孔容量と水銀ポロシメトリーの計測結果について比較する。先行研究において示されている水銀ポロシメトリーを用いた結果では細孔径 100 nm 以上の細孔がほとんど存在しないことが示されている(4,8,16,23)。このことから、窒素ガス吸着法の計測領域は触媒層の細孔計測に対して十分な領域であると考えられるため、ここで得られた細孔容量を触媒層全体の細孔容量とみなす。

窒素ガス吸着法より得られた触媒層細孔容量を用いて、[3-7]式より空隙率を求めた結果を、Figure 3-14 に示す。SEM により得られた空隙率と比較すると、

I/C の増加に伴って減少するという点で定性的に良好な一致を示している．ここで、I/C 1.0 と 3.0 の比較的アイオノマー含有量が多い条件では、SEM で得られた空隙率に対してガス吸着法で得られた空隙率が下回っている．SEM で得られる空隙率が触媒層の断面画像から得られる幾何学的な空隙率であるのに対し、窒素ガス吸着法では窒素ガスが侵入可能なパスのみが計測される．ガス吸着法による空隙率が、特に I/C の高い条件で SEM の空隙率を下回ったのは、アイオノマーにより細孔の一部が塞がれ、ガス透過に寄与できなくなったためであると考えられる．空隙率と細孔構造についての詳細な検討は、次章で行う．

特に高加湿条件での発電性能をみると、低 I/C 条件において、特に高電流密度側での性能向上が確認された (Figure 3-9)．高加湿・高電流密度ではフラッシングの影響が大きいと考えられており、構造解析の結果と併せて考えると、高い空隙率が維持されていることが要因であると示唆される．

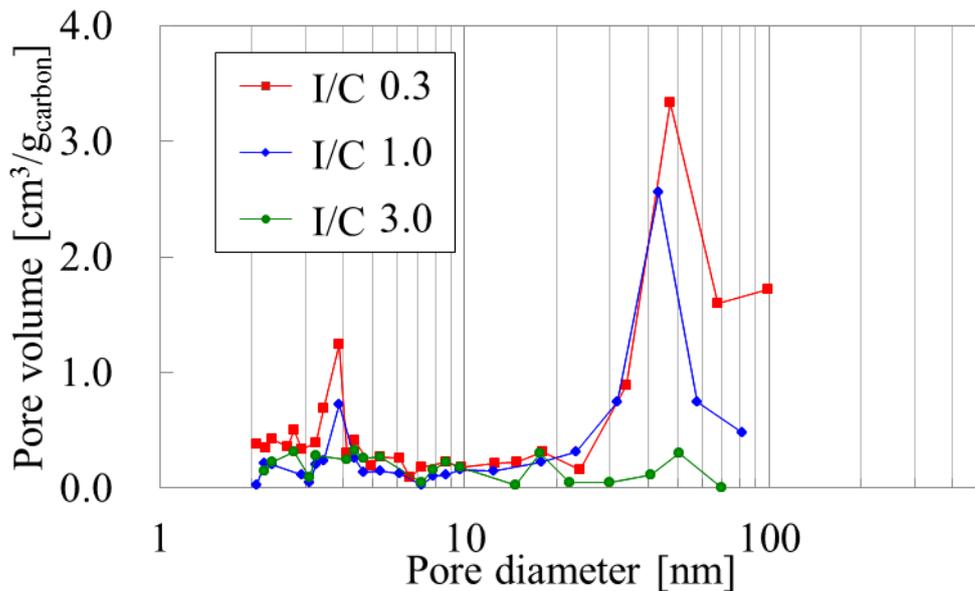


Figure 3-16. Pore-size distributions for the CLs in the 2-100 nm range of pore diameters.

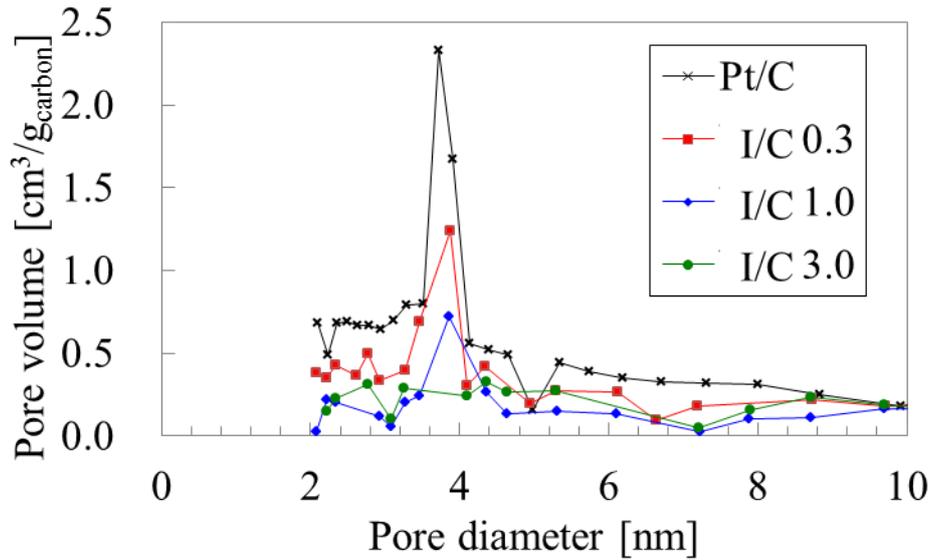


Figure 3-17. Pore-size distributions of the CLs in the 2-10 nm range of pore diameters. The pore-size distribution of Pt/C is shown for reference.

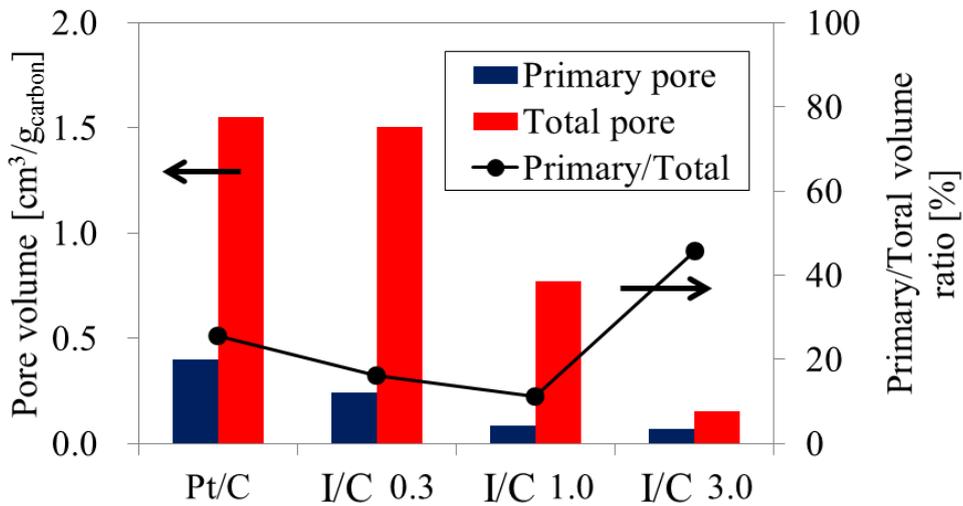


Figure 3-18. Volumes and volume ratios of primary pores and total pores.

ここで、触媒層構造が構造形成プロセスを経てどのように決定されるのか、実験結果に基づき、考察を行う。まず、ホットプレス前後の触媒層厚さの変化について検討を行う。Figure 3-19に I/C 1.0の触媒層について、ホットプレス前の断面構造を示す。図中下側にあるのが PTFE シートである。得られた触媒層断面の多孔質構造については、ホットプレス後と比べて特徴的な差は見られず、触媒層厚さについても、ホットプレス前と後でそれぞれ 6.8, 6.9 μm と、ほぼ同じ値を示した。すなわち、本章における触媒層作製条件では、ホットプレ

ス工程における触媒層構造への影響は見られず、触媒層構造の形成にはホットプレス工程の前にある分散及び乾燥工程が大きな影響を及ぼしているものと考えられる。特に、乾燥工程は溶媒が揮発し、構成材料が凝集するプロセスであり、重要であると考えられる。ここで、Figure 3-15より、I/Cを変えても白金担持カーボンが占める体積割合はほぼ一定であることが示された。なお、白金担持カーボンについては、白金とカーボンの重量割合が1:1であり、白金の密度がカーボンのおよそ10倍であることから、カーボンの体積が白金担持カーボンの体積に対して支配的である。また、白金がカーボン上に担持された構造を有していることから、カーボンが骨格を担っていると考えられる。以上のことから、白金担持カーボン、すなわちカーボンはI/Cに関わらず触媒層中で一定のネットワーク構造を形成しているものと考えられる。その上で、I/Cの増加に伴い、アイオノマー体積割合が増加し、細孔体積割合が減少することから、アイオノマーはカーボンネットワーク内の細孔を埋めるように配置されているものと考えられる。すなわち、触媒層厚さはカーボン量によって、空隙率はアイオノマー量によって決定される。この構造形成はFigure 3-20の模式図に示すようなプロセスを経ていると考えられる。すなわち、触媒インクの状態では固体成分がおよそ3 vol.%程度しか含まれていないが、乾燥過程で溶媒が揮発し、インク内の固体濃度が上昇していき、カーボン凝集体間のネットワーク構造が形成されていく。さらに溶媒が揮発するとアイオノマーが析出し、細孔を埋めるように配置されると考えられる [Appendix 3].

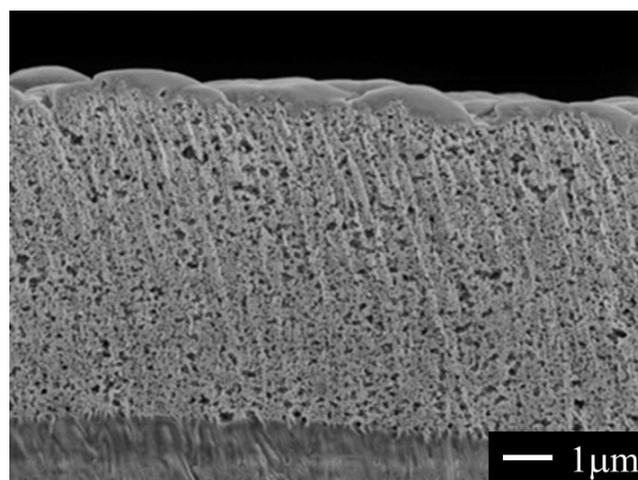


Figure 3-19. Cross-sectional SEM image of the CL (I/C 1.0) on a PTFE sheet before hot pressing.

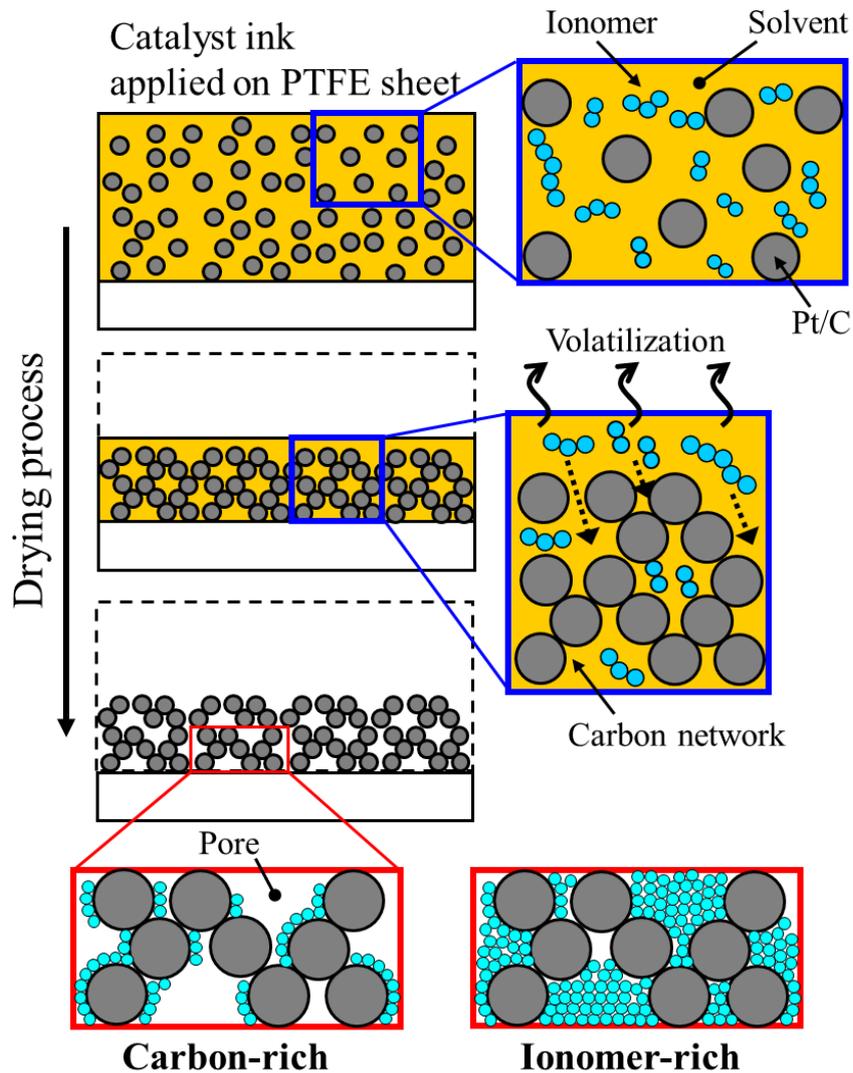


Figure 3-20. Schematic illustration of the drying process of the CL.

3.5 本章のまとめ

本章では、I/C の異なる三種類の触媒層 (I/C 0.3, 1.0 及び 3.0) を作製, CCM を構成し, それぞれの CCM を用いて発電性能試験を行った. また, CCM 断面構造の形成及び可視化観察と窒素ガス吸着法による触媒層構造解析を行った. これらの結果より, 触媒層構造と発電性能の関係について考察を行った.

I/C の異なる触媒層を用いた高加湿条件での発電性能試験からは, I/C 3.0 では急激な電圧低下を示した一方, I/C 1.0 と 0.3 はほぼ同等の性能を示した. I/C 1.0 と 0.3 の比較では, 高電流密度側で電圧が非線形に低下する過程で, I/C 0.3 において, 電圧低下が抑制されることが示された. それぞれの発電性能につい

て単位白金量当たりの発電量で整理した結果、I/C 1.0 で最も効率よく白金が利用できており、カーボンリッチ条件 (I/C 0.3) とアイオノマーリッチ条件 (I/C 3.0) のいずれも、白金の有効利用という観点からは劣化していることが示された。また、高加湿条件で同程度の性能を示した I/C 1.0 と 0.3 について、低加湿条件での発電性能を比較した結果、I/C 0.3 で著しい性能低下が生じることが示された。これは、アイオノマー含有量が少なく、プロトン輸送パスの形成が不十分であったために、プロトン伝導抵抗の影響が大きくなる低加湿条件で性能低下として現れたものと考えられる。

CP 法を用いた CCM の断面構造可視化より、I/C を変えることにより触媒層の構造が大きく変化することが示された。特に、I/C 3.0 のアイオノマーリッチ条件では、細孔がアイオノマーによって埋められている様子が観察された。構造解析によりそれぞれの触媒層の厚さと空隙率を求めた。同じ条件で形成しているにもかかわらず、I/C に依存して触媒層厚さ及び空隙率が変化することが確認された。I/C 増加に伴い、触媒層厚さ及び空隙率は共に減少することが示された。

窒素ガス吸着法を用いた細孔径分布計測より、I/C 増加に伴って二次孔容量が減少することが示された。これは、カーボン凝集体のネットワーク間の二次孔がアイオノマーによって埋められるためだと考えられる。また、一次孔容量も I/C 増加に伴って減少しており、カーボン凝集体周囲がアイオノマーによって覆われるためだと考えられる。積算細孔容量より、空隙率を算出し、断面構造解析より得られた空隙率と定性的に良好な一致が示された。また定量的には、I/C 1.0 と 3.0 では断面構造より得られた空隙率を下回る値を示しており、アイオノマーによってガス輸送に有効な空隙が塞がれるためであると考えられる。

発電性能試験と構造解析の結果より、I/C 0.3 において構造の観点からは高空隙率を示しており、発電性能の観点からは高加湿・高電流密度条件で他の I/C 条件より良好な性能を示していることから、触媒層の細孔構造が発電性能に有意に影響を及ぼしているものと考えられる。触媒層細孔構造と発電性能の関係については、次章で詳細な検討を行う。

触媒層形成プロセスと構造解析の結果より、触媒層厚さは主としてカーボン含有量により決定され、空隙率は主としてアイオノマー含有量により決定されることが示された。すなわち、材料の混合比である I/C をパラメーターとした際には、触媒層厚さや空隙率などの構造パラメーターが連動して変化しており、発電性能に影響を及ぼす因子を特定するには、これらの構造パラメーターを独立して制御する必要があると考えられる。それぞれの構造パラメーターについては、次章以降で検討を進める。

本章の参考文献

1. I.-S. Park, W. Li and A. Manthiram, *J. Power Sources*, **195**(20), 7078 (2010).
2. J. W. Ihm, H. Ryu, J. S. Bae, W. K. Choo and D. K. Choi, *J. Mater. Sci.*, **39**(14), 4647 (2004).
3. Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck and D.-R. Shin, *J. Power Sources*, **71**, 174 (1998).
4. P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **48**(28), 4175 (2003).
5. K.-H. Kim, K.-Y. Lee, H.-J. Kim, E. Cho, S.-Y. Lee, T.-H. Lim, S. P. Yoon, I. C. Hwang and J. H. Jang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(5), 2119 (2010).
6. K.-H. Kim, K.-Y. Lee, S.-Y. Lee, E. Cho, T.-H. Lim, H.-J. Kim, S. P. Yoon, S. H. Kim, T. W. Lim and J. H. Jang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(23), 13104 (2010).
7. T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin and S. Holdcroft, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**(2), 375 (2010).
8. J. Xie, K. L. More, T. A. Zawodzinski and W. H. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(11), A1841 (2004).
9. J. Xie, F. Xu, D. L. Wood III, K. L. More, T. A. Zawodzinski and W. H. Smith, *Electrochim. Acta*, **55**(24), 7404 (2010).
10. G. Bender, T. A. Zawodzinski and A. P. Saab, *J. Power Sources*, **124**(1), 114 (2003).
11. S. Jeon, J. Lee, G. M. Rios, H.-J. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, T.-H. Lim and J. Hyun Jang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(18), 9678 (2010).
12. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
13. H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, I.-S. Park, N. Jung, M. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(5), B455 (2008).
14. E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(9), 2209 (1988).
15. J. M. Song, S. Suzuki, H. Uchida and M. Watanabe, *Langmuir*, **22**(14), 6422 (2006).
16. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4143 (1995).
17. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11), 3708 (1998).

18. S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun and I.-H. Oh, *J. Power Sources*, **106**, 146 (2002).
19. M. Chisaka and H. Daiguji, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(1), B22 (2009).
20. H. Schulenburg, B. Schwanitz, N. Linse, G. n. G. Scherer, A. Wokaun, J. Krbanjevic, R. Grothausmann and I. Manke, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(29), 14236 (2011).
21. D. A. Blom, J. R. Dunlap, T. A. Nolan and L. F. Allard, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(4), A414 (2003).
22. 日本電子株式会社, *Journal of Vacuum Society of Japan*, **50**(2), 145 (2007).
23. Z. Xie, T. Navessin, K. Shi, R. Chow, Q. P. Wang, D. T. Song, B. Andraeus, M. Eikerling, Z. S. Liu and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(6), A1171 (2005).
24. 山崎, 東工大燃料電池研究グループ研究発表会 (2008).
25. J. H. d. Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. v. d. Heuvel and T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405 (1966).
26. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, **73** (1951).

第4章

空隙率制御と発電性能への影響

第4章 空隙率制御と発電性能への影響

4.1 本章のはじめに

前章では、I/C をパラメーターとした触媒層を作製し、構造解析と発電性能試験を行うことで、触媒層構造が発電性能に大きく影響を及ぼすことが示された。しかし、I/C を変えた際には触媒層厚さ、白金担持量及び空隙率が連動して変化していることが構造解析より明らかになり、発電性能に直接影響を及ぼしている因子が依然として明確でない。前章では、I/C に関わらずカーボン凝集体間のネットワーク構造が一定に保たれていることが示唆されたが、この構造は従来の経験的な触媒層形成プロセスにより得られた結果であり、PEFC 性能に対して最適であるとは限らない。カーボンのネットワークは触媒層内の電子伝導性を決定する。また、カーボン周囲にはアイオノマーが位置しており、骨格が変化すると連動してアイオノマーネットワーク構造が変化し、プロトン伝導性に影響を及ぼす可能性がある。これらの物質伝導性を高めるためには、ネットワーク構造が密に形成されていることが重要であるが、一方で密な構造は低空隙率構造であるために、反応ガス及び生成水の輸送には不利になる。反応ガス及び生成水輸送の観点からは、固体成分のネットワーク構造が粗であること、すなわち高空隙率構造が要求される。これらの相反する要求に対して、両者のバランスをとるためには、電子、プロトン輸送と反応ガス、生成水輸送のいずれが PEFC 反応における律速因子であるかを明らかにする必要がある。

上記のような最適構造設計の指針確立に向けては、触媒層内材料間のネットワーク構造を任意に制御することにより、その影響を評価する必要がある。構造制御に向けては、触媒層形成プロセスに立ち返り、いずれのプロセスが構造形成に対して支配的な影響を及ぼしているのかを明らかにする必要がある。

触媒インクは用いる溶媒の種類によってインク性状が大きく変化し、誘電率によってインク性状を三種類に分類できることが知られている(1)。Shin et al. はこの特性を利用して、コロイドタイプと溶解タイプのインクを作製し、それぞれを用いて触媒層を形成した(2)。彼らはこの手法により形成される触媒層の細孔構造が変化し、発電性能にも差が生じることを示した。Lobato et al. も同様の手法を用いて二種類の触媒層を作製し、電気化学的特性を調べている(3)。しかし、この手法は溶媒種に依存するものであり、空隙率を定量的に制御するには至っていない。また、溶媒を変えることによる触媒インクの分散特性への影響も十分に明らかになっていないため、構造制御手法としての導入には課題が多い。

細孔構造を制御するうえでもう一つ重要なプロセスがホットプレスである。

Yim et al. はホットプレス圧力を変化させて CCM を形成し、構造と電気化学特性を調べた(4)。これにより、プレス圧を増加させると触媒層内の二次孔がつぶされ密な構造をとり、発電性能において特にフラッディング特性に影響を及ぼすことが示された。しかし、触媒層構造を任意に制御するための、構造形成パラメーター（プレス圧）と構造パラメーター（空隙率）の関係についての体系的な整理は十分になされていない。

4.2 本章の目的

本章では触媒層内の材料間ネットワーク形成の指標として特に空隙率に着目し、空隙率を能動的に制御するための手法を確立するとともに、触媒層空隙率が PEFC 性能に及ぼす影響を明らかにする。

前章で用いた触媒層形成プロセスにおいて、ホットプレス工程の構造形成パラメーターを抽出することにより、触媒層空隙率を能動的に制御する手法を構築する。また、空隙率を制御された触媒層を用いて発電性能試験を行うことにより、空隙率が発電性能に及ぼす影響を明らかにする。

4.3 研究手法

4.3.1 触媒層作製手法

基本的な触媒層形成プロセスは前章に示した通りである。ただし、形成プロセスの簡素化及び合理化のため、溶媒には蒸留水と n-プロパノールを用い、Nafion®分散液中と同じ割合で配合した。また、攪拌機による1分間のミリングも除外した。

本章では、空隙率決定機構を明らかにするために、ホットプレス工程における構造形成パラメーターの候補として、プレス時間、プレス温度及びプレス圧力をそれぞれ Table 4-1 に示す範囲で設定した触媒層を形成した。プレス圧力をパラメーターとして形成する際、高圧力でのプレス面圧均一性を保つために、Figure 4-1 のような積層構造により、プレスを行った。また、プレス圧力領域の設定に際して、PEM 単体でのプレス試験を行い、プレス圧力が PEM に及ぼす影響を確認した。

なお、その他の触媒層条件は I/C 1.0、白金担持量 0.29 mgPt/cm^2 として構成した。

Table 4-1. Set values of the hot-pressing parameters. Asterisk (*) indicates a standard value in this chapter.

Hot-pressing parameter	Unit	Set value
Time	min	5, 10*, 30
Temperature	°C	120, 140*, 160
Pressure	MPa	0.5*, 2, 5, 10

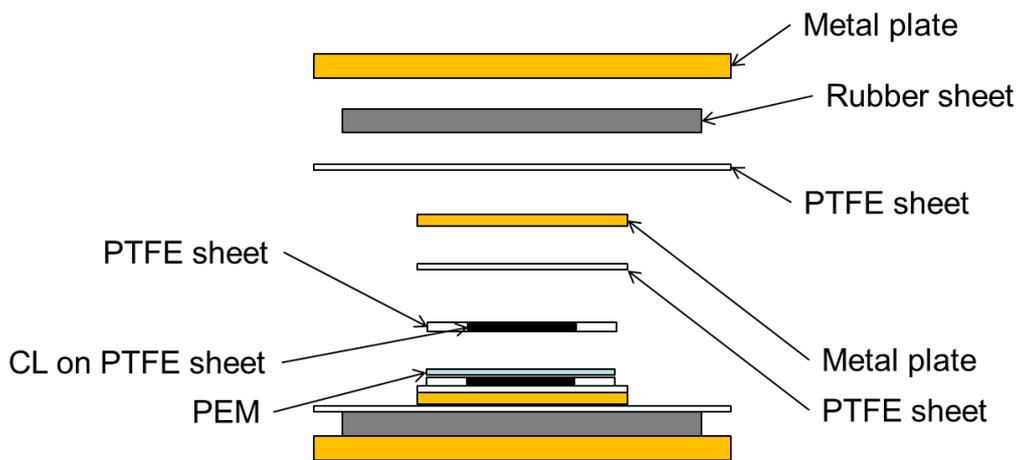


Figure 4-1. Hot-pressing layers for high pressure.

4.3.2 構造解析及び性能評価

構造解析手法には前章で示した断面構造可視化と細孔径分布計測を用いた。また、発電性能試験に関しても、前章で示した通りである。なお、発電条件としては、カソード供給ガス種を空気と酸素の二条件で行い、両極の加湿条件に関しても40と90%RHの二条件とした。また、性能解析を行うために、下記の手法を導入した。

PEFC 発電時の高周波抵抗 (High Frequency Resistance, HFR) の計測を行った。PEFC においては、10 kHz 程度で電解質膜抵抗と層間の接触抵抗のみが抽出されることが知られており(5)、本研究でも10 kHzのHFR計測を用いた。

PEFC 発電時の酸素輸送の影響を評価するために、それぞれの電流密度におけるO₂供給時の電圧 $V_{H_2-O_2}$ と Air 供給時の電圧 V_{H_2-Air} を用いて[4-1]式より酸素ゲイン ΔV (6-8)の算出を行った。

$$\Delta V = V_{H_2-O_2} - V_{H_2-Air} \quad [4-1]$$

また、濃度過電圧の影響を簡易的に評価するために、以下の手法を導入した。
 i - V 曲線を電流密度 $100\text{-}500\text{ mA/cm}^2$ の領域で線形近似し、外挿した値 V_{linear} と実際の電圧 $V_{\text{H}_2\text{-Air}}$ の差を、逸脱量 ΔV^* として[4-2]式より算出した。

$$\Delta V^* = V_{\text{linear}} - V_{\text{H}_2\text{-Air}} \quad [4-2]$$

4.4 実験結果及び考察

4.4.1 ホットプレス時間及び温度と触媒層構造の関係

ホットプレス時間を 5, 10 及び 20 min に設定して、CCM を構成し、それぞれの触媒層厚さ及び空隙率を計測した結果を Figure 4-2 に示す。すべての条件においてほぼ一定の値を示していることから、ホットプレス時間は厚さ及び空隙率に影響を及ぼさないことが確認された。

ホットプレス温度を 120, 140 及び 160°C として CCM を構成し、それぞれの触媒層厚さ及び空隙率を求めた結果を Figure 4-3 に示す。すべての条件においてほぼ一定の値を示していることから、ホットプレス温度は厚さ及び空隙率に影響を及ぼさないことが確認された。

以上の結果より、ホットプレス時間及び温度は本章で着目している空隙率に対して寄与しないことが示された。本章ではこれ以降、プレス時間 10 min, プレス温度 140°C を基準の設定値として用いる。

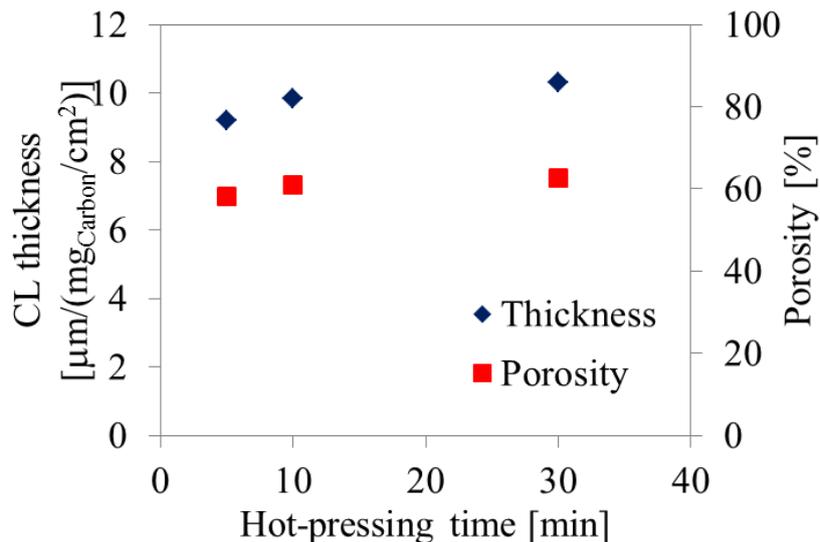


Figure 4-2. CL thickness and porosity at each hot-pressing time.

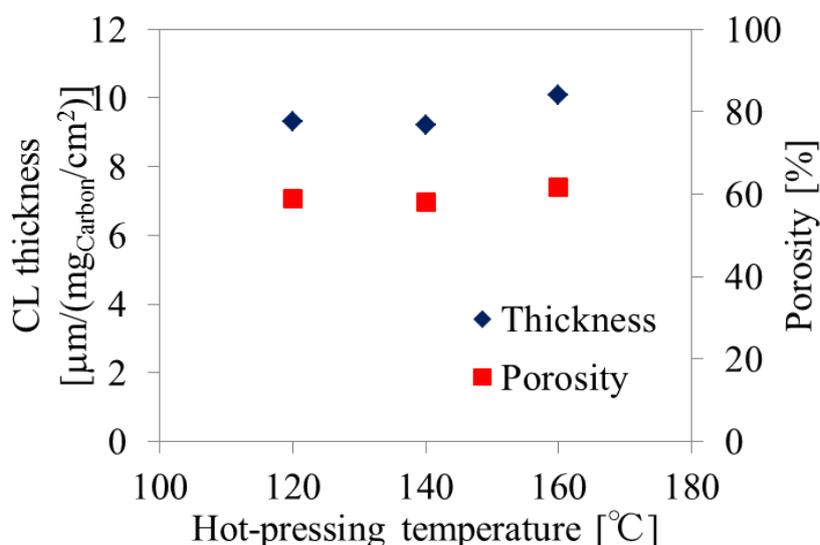


Figure 4-3. CL thickness and porosity at each hot-pressing temperature.

4.4.2 ホットプレス圧力と触媒層構造の関係

ホットプレス圧力をパラメーターとして設定するに際し、プレス圧力が PEM に及ぼす影響を確認した。プレス圧力を変えて PEM 単体のホットプレスを行い、それぞれの膜厚計測を行った結果を Figure 4-4 に示す。なお、PEM には CCM 形成に用いているものと同じ NRE-212 (膜厚 50.8 μm(9)) を用いた。プレス圧 10 MPa 以下では膜厚は変化せず、一定値を示しているが、それ以上ではプレス圧が増加するにつれて膜厚が薄くなっていることが分かる。すなわち、プレス圧 10 MPa 付近が PEM の弾塑性変形の遷移領域になっていると考えられる。そのため、CCM の形成には PEM の弾性変形領域のプレス圧 (10 MPa 以下) を設定した。これにより、PEM の塑性変形に伴う性能への影響を考慮する必要がないと考えられる。

作製した触媒層をプレス圧 0.5, 2, 5, 10 MPa としてホットプレスすることにより CCM を構成した。それぞれの触媒層の断面構造を Figure 4-5 に示す。得られた SEM 画像を用いて、前章で用いた手法により、触媒層厚さ及び空隙率を求めた結果を Figure 4-6 に示す。ここで、参考のためにホットプレス前の触媒層についても同様の解析を行い、プレス圧 0 MPa として示している。プレス圧 2 MPa 以下では厚さ及び空隙率に変化が見られない一方、2 から 10 MPa の範囲では厚さが線形に減少し、それに伴って空隙率も低下している。

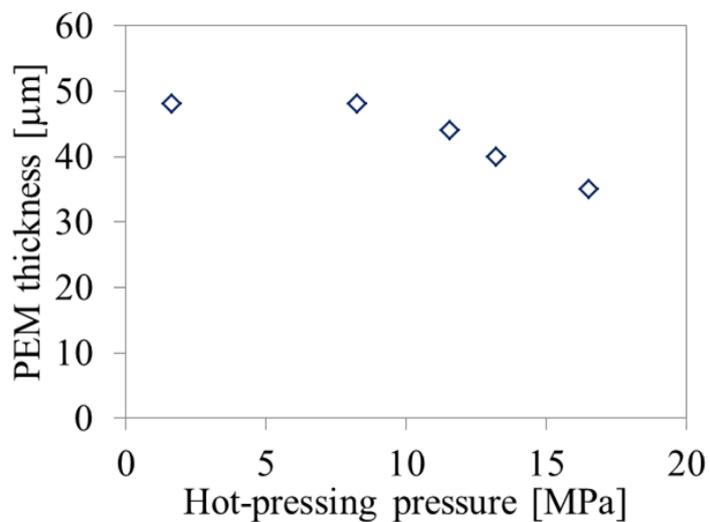


Figure 4-4. PEM thickness at each hot-pressing pressure.

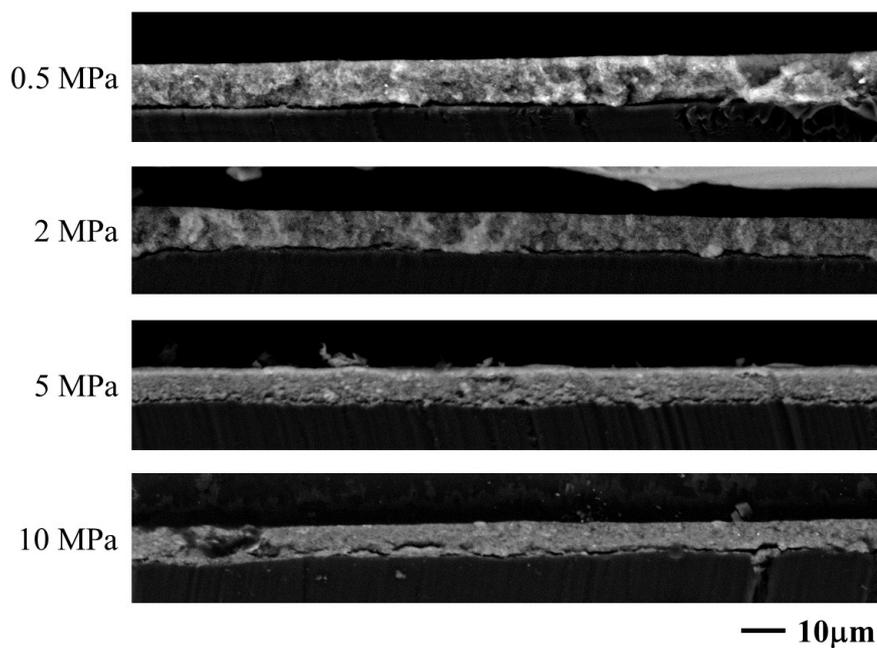


Figure 4-5. Cross-sectional SEM images of the CLs with different hot-pressing pressure.

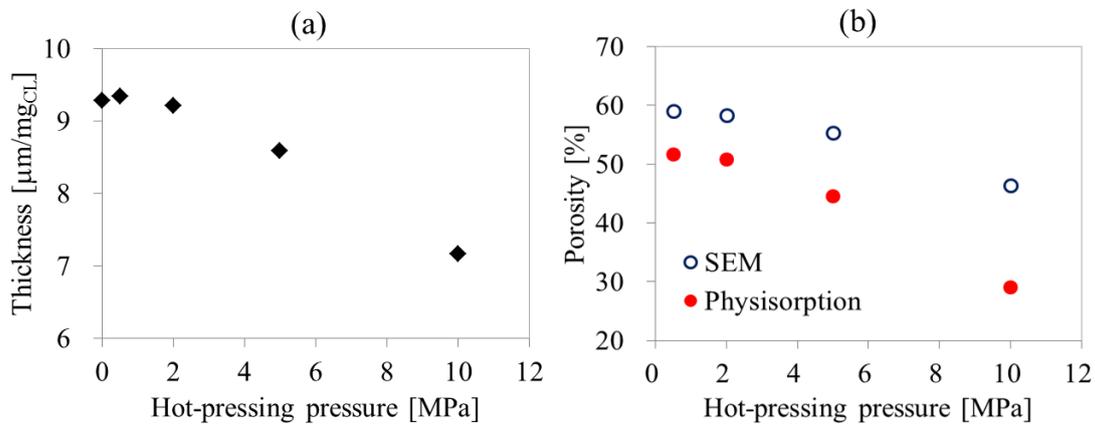


Figure 4-6. (a) Thickness and (b) porosity of the CLs at each hot-pressing pressure.

それぞれの触媒層について細孔径分布を計測した結果を Figure 4-7 に示す。前章と同様に、それぞれの触媒層について二つのピークがみられる。ここでプレス圧増加に伴い、二次孔のピーク（細孔径 20-100 nm）が低下するとともに、小細孔径側にシフトしていることが分かる。

触媒層内の細孔容量においては二次孔容量が支配的であり、ガス吸着法より得られた空隙率 (Figure 4-6 (b)) についても、プレス圧増加に伴い減少していることが分かる。ここで得られた空隙率を同図中の SEM より得られた空隙率と比較すると、定性的な傾向が一致している一方、定量的には、すべての条件において、ガス吸着法より求めた空隙率が SEM より求めた空隙率よりも小さな値を示している。さらに、この傾向は高プレス圧になるほど顕著になっている。これは、両者の空隙率の求め方によるものであると考えられる。SEM より得られた空隙率は触媒層厚さと材料の配合割合及びそれぞれの密度から算出された幾何学的な空隙率である。以降、比較のためこの空隙率を幾何学的空隙率とする。これに対して、ガス吸着法より得られた空隙率は、窒素ガスが触媒層内に侵入し、吸着及び凝縮した量から求められている。すなわち、窒素ガスが侵入可能な細孔のみに対して感度を有し、ガスが侵入できないデッドエンドの細孔は計測値に含まれない。以降、比較のためこの空隙率を有効空隙率とする。前章で示されたように、触媒層内ではアイオノマーがカーボン凝集体をコーティングするように存在するため、ガスが透過できないデッドエンドポアが存在するものと考えられる。そのため、幾何学的空隙率に対して有効空隙率は小さな値を示しており、高プレス圧条件でこの差が大きくなったのは、触媒層が高密度化されることにより、より多くのデッドエンドポアが形成されたためと考えられる。

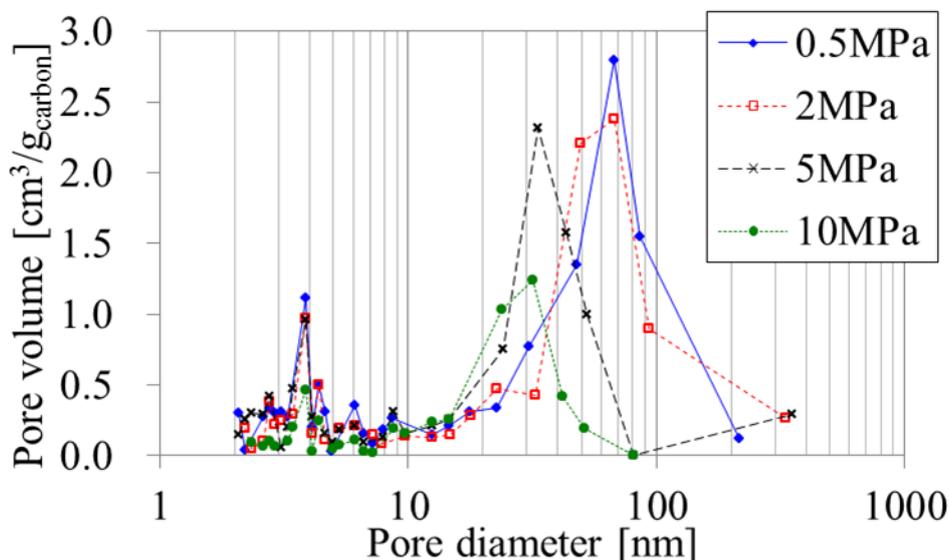


Figure 4-7. Pore-size distributions of the CLs at each hot-pressing pressure by N_2 physisorption measurement.

プレス圧 2 及び 10 MPa の触媒層断面の拡大図を Figure 4-8 に示す。これらの SEM 画像からも高プレス圧化することで細孔が減少している様子が分かる。ここで、SEM 画像と細孔径分布計測の整合性について検討する。SEM 画像で確認できる細孔には 100 nm 以上のものが存在する一方、細孔径分布計測では 20-80 nm 程度に多く存在している。これは、触媒層に形成される細孔の特徴によるものであると考えられる。触媒層の細孔は、カーボンやアイオノマーによりパッキングされた後に残る空間であり、特にカーボン凝集体のネットワーク構造より形成される細孔は、ガス吸着法で仮定している理想的な円筒型細孔とは大きくかけ離れていると考えられる。すなわち、大きな空間と周囲の小さな空間がネットワーク状につながった構造になっていると考えられる。ガス吸着法においては、窒素凝縮の安定性の観点から、計測においては大きな空間からの出口径が全体を支配しており、これが SEM 画像においてみられるポア径とかけ離れている理由であると考えられる。しかし、反応ガスや液水の輸送を考える上では、このような絞られた出口構造が輸送の律速となることが予想される。そのため、空隙率だけでなく、このような細孔構造にも着目する必要がある。現状では、マクロスケールの指標である空隙率とミクロスケールの指標である細孔構造の影響を明確に分離する手立てがないが、本章で作製した触媒層は、空隙率の大小と細孔径の大小が連動しているため、本章では両者を併せて細孔構造の影響として考察を進める。

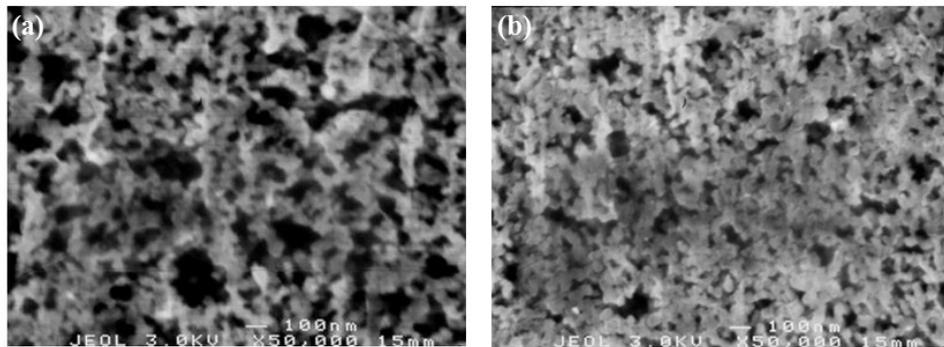


Figure 4-8. Cross-sectional visualization of the CLs. The hot-pressing pressures are (a) 2 MPa and (b) 10 MPa.

4.4.3 触媒層細孔構造と発電性能の関係

H₂-Air 供給系で、両極の加湿条件を 90%RH としたときに、それぞれの CCM を用いた場合の発電性能を Figure 4-9 に示す。高プレス圧化に伴い、発電性能が低下している様子が分かる。この性能低下の要因としては主に二つのことが考えられる。一つは抵抗過電圧の増加であり、もう一つは濃度過電圧の増加である。

まず、抵抗過電圧については、CCM 構成の際にプレス圧を増加させると、触媒層だけでなく PEM にも影響を及ぼす可能性がある。この影響を検証するためにそれぞれの CCM に関して、HFR の計測を行った。得られた HFR より抵抗過電圧を計算し、電流密度ごとにプロットした結果を Figure 4-10 に示す。なお、PEFC の運転条件は Figure 4-9 と同条件である。この結果より、プレス圧 0.5 MPa において高電流密度側でわずかな剥離がみられるものの、全てのプレス圧条件において、PEM 及び層間の接触抵抗に由来する抵抗過電圧はほぼ一定であることが示された。CCM 作製時のプレス圧力が PEM の弾性変形領域である (Figure 4-4) ことと併せて評価すると、本実験における性能差が PEM 由来のものであるとは考えられない。しかし、抵抗過電圧の影響が顕著に表れる H₂-O₂ 供給系での結果 (Figure 4-11) より、すべてのプレス圧条件において電流密度 1500 mA/cm² までに抵抗過電圧に特徴的な電圧の線形減少がみられる中で、プレス圧 10 MPa において、この減少量が大きいことが分かる。これは、触媒層内の反応分布が変化している可能性がある。すなわち、高プレス圧化により空隙率が低下し、酸素輸送抵抗が増加したと考えられる。このために、触媒層内の反応分布が変化し、平均的なプロトン伝導距離が増加したために、この影響が抵抗過電圧として現れたものと考えられる。

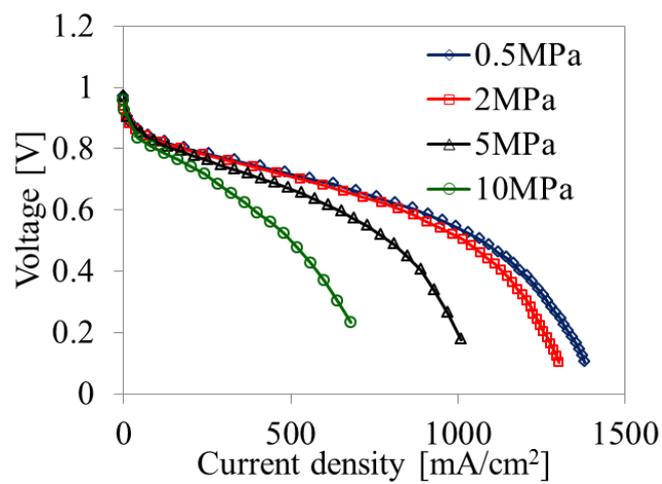


Figure 4-9. Polarization curve with H₂-Air, 90%RH.

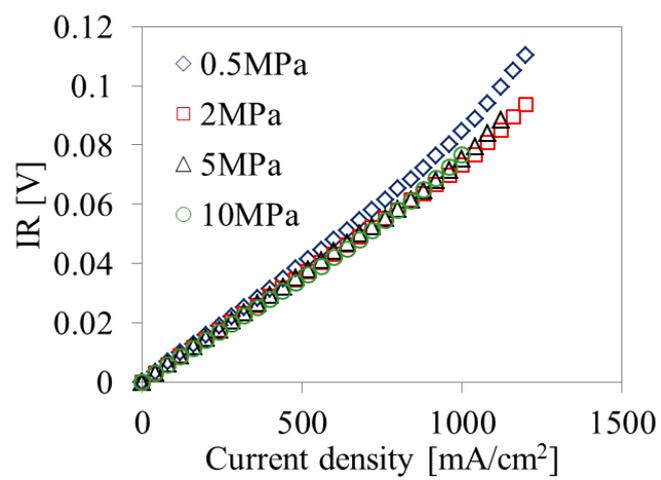


Figure 4-10. Ohmic voltage drop with H₂-Air, 90%RH.

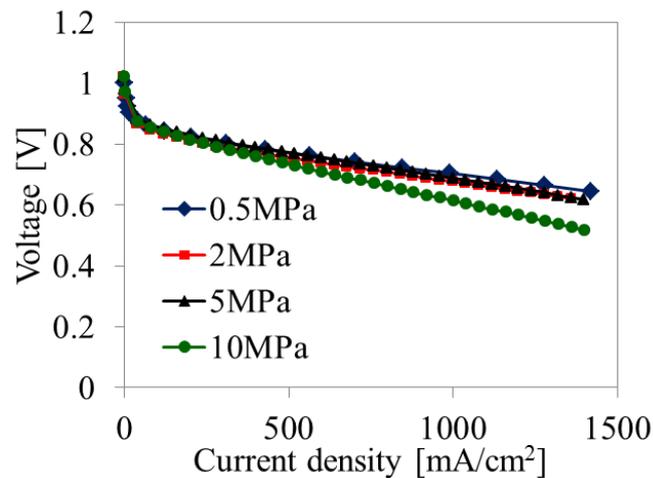


Figure 4-11. Polarization curve with H₂-O₂, 90%RH.

次に性能低下のもう一つの候補である濃度過電圧の影響を評価する。H₂-O₂ 供給時と H₂-Air 供給時の発電性能の差から酸素ゲインを求めた結果を Figure 4-12 に示す。プレス圧増加に伴い、酸素ゲインの立ち上がりが急激になっていることが分かる。ここで、それぞれの酸素ゲインは低電流密度側と高電流密度側で立ち上がり方が異なっていることが分かる。低電流密度領域では酸素ゲインが比較的緩やかな線形増加を示しており、これは前述の酸素供給律速に伴う触媒層内反応分布の変化により生じた抵抗過電圧の影響であると考えられる。一方、高電流密度側で酸素ゲインが急激な立ち上がりを示しており濃度過電圧の影響が表れているものと考えられるが、より濃度過電圧の影響を明確に抽出するために、分極曲線の直線からの逸脱量を評価した。Figure 4-13 に示す結果より、高プレス圧化、すなわち低空隙率化により、逸脱量 ΔV^* の立ち上がり始める電流密度が低下しており、濃度過電圧の影響が大きくなっていることが分かる。これは、空隙率が低下したことにより、反応ガスの輸送性が低下したためであると考えられる。加えて、低細孔径化により、触媒層内の水分凝縮が生じやすくなったことや、排水性が悪化したことも原因として考えられる。

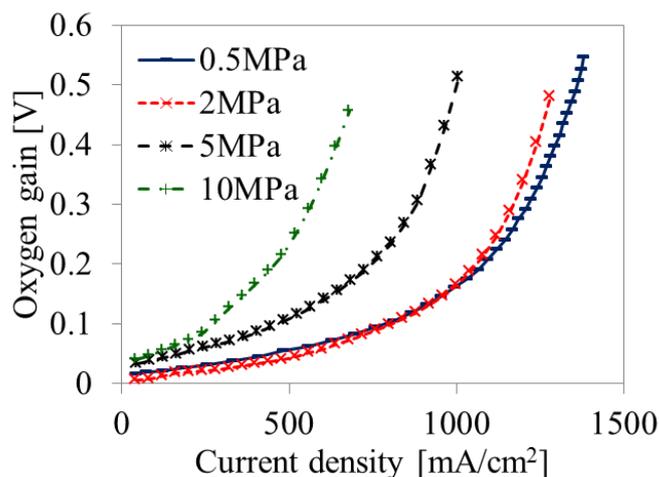


Figure 4-12. Oxygen gain at 90%RH.

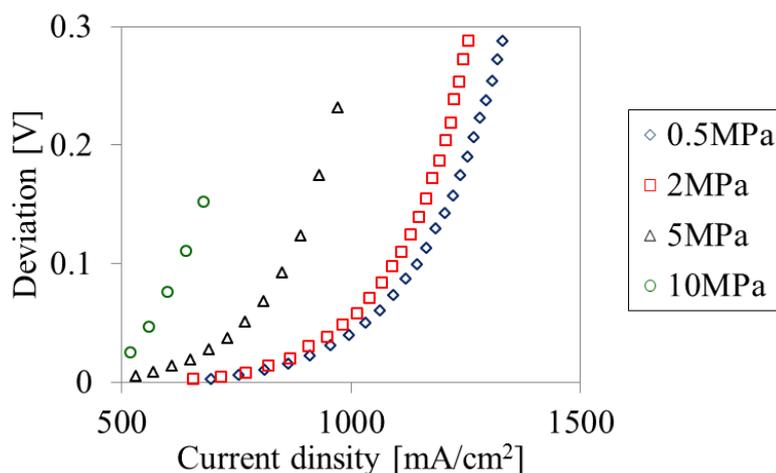


Figure 4-13. Deviation evaluation of the CLs at 90%RH.

触媒層内のフラッディングの影響を考える上で、供給ガスの相対湿度がフラッディング特性に影響を及ぼすことが予想されるため、両極の反応ガス加湿を40%RHとして、同様の解析を行った。

Figure 4-14 に示す Air 供給時の発電性能試験より、プレス圧 2-10 MPa では 90%RH のときと同様に、プレス圧が高くなるにつれて性能が低下していることが分かる。一方、プレス圧 0.5 MPa と 2 MPa を比較すると、90%RH の場合と異なり 2 MPa の場合に性能が向上していることが分かる。Figure 4-15 に示す O₂ 供給時の発電性能においても、プレス圧 0.5 MPa の場合に性能低下がみられる。これらの結果は、プレス圧 0.5 MPa の場合には PEM と触媒層及び、触媒層内材料間の接触性が不十分であるために接触抵抗が大きくなっていると考え

られる。プロトン伝導抵抗は低加湿時に大きく増加することが知られており(10), 90%RHの際には無視できる程度であったものが, 低加湿運転にすることで, 顕著に影響が表れたものと考えられる。

酸素輸送の影響を評価するために, 90%RHの解析と同様に, O₂ゲイン(Figure 4-16)と電圧の逸脱量(Figure 4-17)を求めた。高プレス圧化により, 過電圧の立ち上がりが急激になるという点で, 定性的には90%RHの場合の結果と一致している。ここで, Figure 4-13とFigure 4-17の比較より, 40%RHの場合には90%RHの場合と比べて, 全ての触媒層条件で濃度過電圧の立ち上がりの開始点が高電流密度側にシフトしていることが分かる(Table 4-2)。すなわち, 供給ガスの水蒸気濃度が高くなるにつれて, より少ない生成水量でも飽和水蒸気濃度に達するようになるために, フラッディングが生じやすく, この差が濃度過電圧に現れているものと考えられる。特に高プレス圧条件で空隙率の低い触媒層では, 高加湿条件でのフラッディングがより低電流密度側で生じるようになっているものと考えられる。

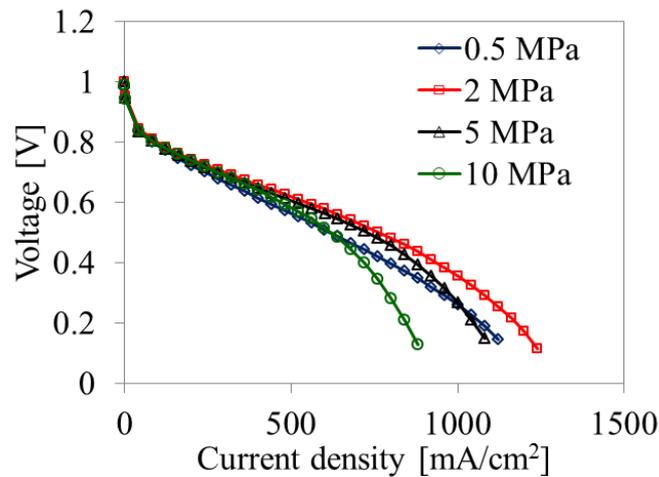


Figure 4-14. Polarization curves with H₂-Air, 40%RH.

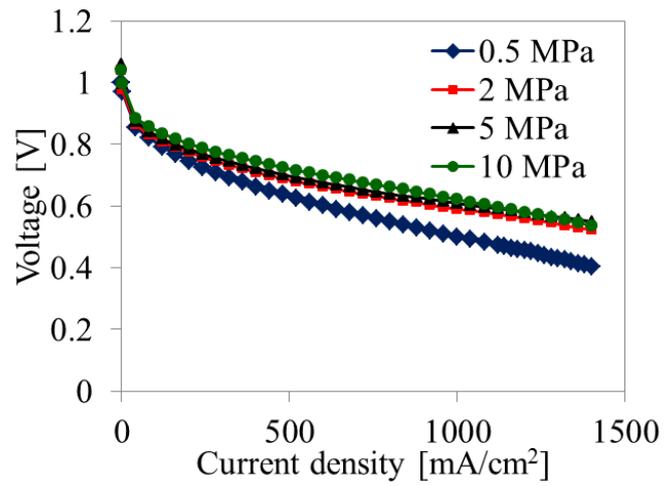


Figure 4-15. Polarization curves with H_2 - O_2 , 40%RH.

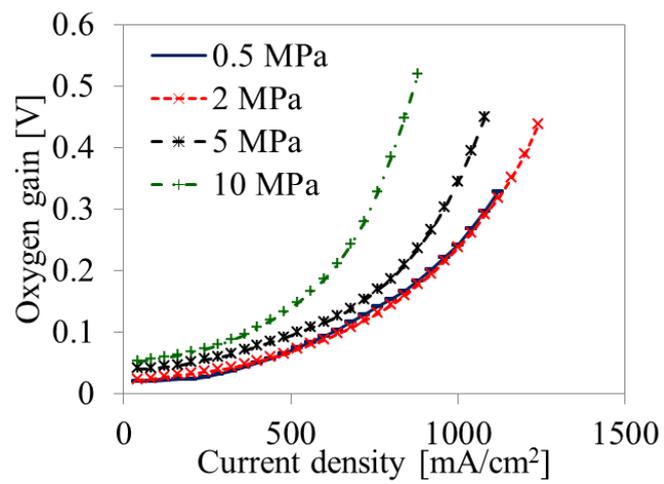


Figure 4-16. Oxygen gain at 40%RH.

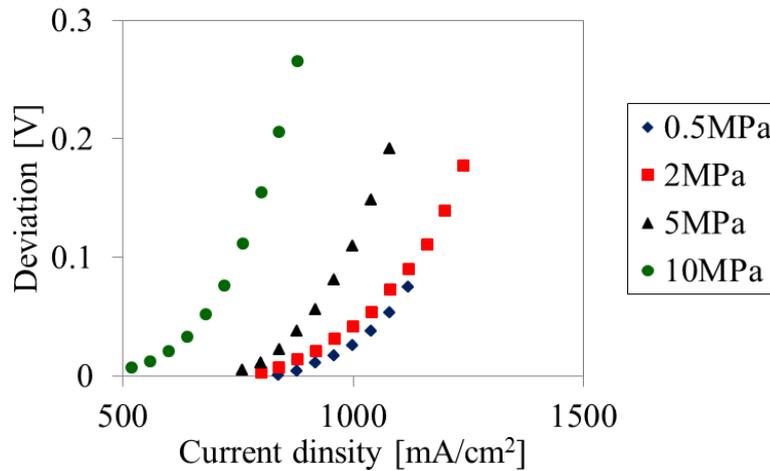


Figure 4-17. Deviation evaluation of the CLs at 40%RH.

Table 4-2. Deviation points of the CLs at 90 and 40%RH.

Pressure [MPa]	Deviation point at 90%RH [mA/cm ²]	Deviation point at 40%RH [mA/cm ²]
0.5	695	840
2	658	800
5	530	760
10	< 500	520

4.5 本章のまとめ

本章では触媒層空隙率の決定因子及び空隙率が発電性能に及ぼす影響を明らかにするための研究を行った。空隙率を制御する手法として、触媒層作製プロセスのうちホットプレス工程のプレス圧に着目し、プレス圧を 0.5 から 10 MPa に変えた場合の触媒層を作製し、構造解析及び発電性能試験を行った。これにより、以下の知見が得られた。

プレス圧 0.5, 2, 5 及び 10 MPa の四条件で触媒層を作製し、それぞれの厚さ及び空隙率を、CCM 断面形成・可視化により求めた。これにより、触媒層の弾塑性変形領域が明らかになり、2 MPa 以下では、厚さの変化が見られず、その結果空隙率にも変化がない一方、2 から 10 MPa にかけては、触媒層厚さ及び空隙率が線形に減少することが示された。

窒素ガス吸着計測より、物質輸送に対する有効空隙率が断面構造より求められた幾何学的空隙率よりも低く、プレス圧が増加するにつれてその差が大きくなることが示された。これは、プレス圧増加に伴い、触媒層が高密度になり、

デッドエンドポアが増加したことによると考えられる。また、細孔径分布計測より、高プレス圧になるにつれて、二次孔径のピークが小細孔径側にシフトすることが示された。

それぞれのプレス圧条件で作製された CCM を用いて供給ガス種及び供給ガスの相対湿度を変えた発電性能試験及び性能解析を行った結果、90%RH（高加湿条件）では、高プレス圧化により、発電性能が一様に減少しており、低空隙率化及び小細孔径化によるフラッディングの助長が原因であることが示された。一方、40%RH（低加湿条件）では、プレス圧 2-10 MPa で 90%RH の場合と同様の傾向を示す一方、0.5 MPa と 2 MPa の比較では、90%RH の場合と異なり 2 MPa で性能が向上した。これは、低プレス圧時には PEM と触媒層及び触媒層内材料間の接触性が不十分であることを示唆している。これにより、抵抗過電圧の影響が顕著に表れる低加湿条件の際に性能低下として現れたものと考えられる。

本章の参考文献

1. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 463 (1995).
2. S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun and I.-H. Oh, *J. Power Sources*, **106**, 146 (2002).
3. J. Lobato, M. Rodrigo, J. Linares and K. Scott, *J. Power Sources*, **157**(1), 284 (2006).
4. S.-D. Yim, Y.-J. Sohn, S.-H. Park, Y.-G. Yoon, G.-G. Park, T.-H. Yang and C.-S. Kim, *Electrochim. Acta*, **56**(25), 9064 (2011).
5. Y. Liu, M. W. Murphy, D. R. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(8), B970 (2009).
6. Y. Yoon, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**(6), 657 (2003).
7. T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, G.-G. Park, W.-Y. Lee and C.-S. Kim, *J. Power Sources*, **127**(1-2), 230 (2004).
8. M. Prasanna, H. Y. Ha, E. A. Cho, S. A. Hong and I. H. Oh, *J. Power Sources*, **137**(1), 1 (2004).
9. DuPont, Related Product Literature (2005).
10. H. Iden, A. Ohma and K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), B1078 (2009).

第5章

触媒層厚さと白金担持量の 独立制御と発電性能への影響

第5章 触媒層厚さと白金担持量の独立制御と 発電性能への影響

5.1 本章のはじめに

前章までに、触媒層構造に関して、I/C と空隙率の影響についての評価を行ったが、いずれの場合も触媒層厚さが連動して変化していた。この触媒層厚さについては、薄くすることで触媒層内の平均的な物質輸送距離を短縮できるために、触媒層内の過電圧を下げ、PEFC 性能を向上させることが出来ると期待される。また、フラiddiing特性に対しても影響を及ぼすことが予想されるが、どのような影響が支配的であるかは十分に分かっていない。薄膜化により、水分排出のための輸送距離も短縮されるためにフラiddiing抑制に寄与すると考えられる一方、触媒層全体として体積が減るために保持できる水蒸気容量が減少するためにフラiddiingが促進される効果も予想される。しかし、このような触媒層厚さの影響について詳細な実験を行った例は少ない。また、触媒である白金の使用は PEFC のコスト高の最大の要因であり、低白金かつ高性能な触媒層の開発が不可欠であるが、低白金化による PEFC 性能低下の原因については十分な実験的知見が得られていない。

触媒層厚さ及び白金担持量の影響を評価する上での問題点は、従来の触媒層作製手法にある。従来の触媒層作製においては、白金担持カーボンを用いることが一般的であり、低白金化と性能向上に寄与してきた。しかし、この手法では触媒層内のカーボン含有量と白金担持量を分離することができない。第 3 章で示されたように、触媒層厚さはカーボン含有量に依存する。そのため、白金担持量を少なくすると、連動して触媒層厚さが薄くなる。また、第 4 章で示されたように、ホットプレスにより触媒層厚さを制御した場合には空隙率が連動して変化してしまう。このため、従来の触媒層作製手法では、触媒層厚さと白金担持量を独立パラメーターとして設定することができず、触媒層厚さや白金量が具体的に発電特性に対してどのように寄与しているのかは明確でなかった(1-3)。例えば、Sakai et al.(1) は白金担持量を変えた触媒層を複数作製し、それぞれの触媒層における酸素輸送抵抗因子の解析を行っているが、ここで用いられている触媒層は白金担持量とともに触媒層厚さが連動して変化しており、それぞれの影響については明確でない。

触媒層厚さと白金担持量を分離・独立化させるには二つの方法が考えられる。一つは、白金割合の異なる白金担持カーボンを用いる方法である。しかし、この方法では、異なる厚さまたは白金担持量の触媒層を作製するためには異なる

白金担持カーボンを用いる必要がある。白金担持カーボンは白金割合を変えると白金粒子径が変化することが知られており、異なる径を有する白金触媒は表面構造が変化するために異なる電気化学特性を示す、触媒粒子の“サイズ効果”が生じることが示唆されている(4,5)。このサイズ効果より、異なる白金担持カーボンを用いる手法は触媒層厚さや白金担持量をパラメーターとした際の性能評価を複雑化させるという懸念が生じる。もう一つの分離・独立化手法としては、白金担持カーボンと白金非担持カーボンを混合する手法がある(6)。この手法の場合、厚さや白金担持量が異なる触媒層を作製する際にも同じ白金担持カーボンを用いることができるため、触媒の電気化学的な特性は一定であるとみなせる。そのため、触媒層内の物質輸送特性を評価するためには、本手法が効果的であると考えられる。

5.2 本章の目的

同種のカーボンを基材とした白金担持カーボンと白金非担持カーボンを混合することにより、触媒層構造パラメーターである触媒層厚さと白金担持量を分離・独立制御する手法を導入する。また、本手法により得られる構造制御触媒層を用いて発電特性を評価することにより、触媒層厚さ及び白金担持量が物質輸送の観点からそれぞれ発電性能に及ぼす影響を明らかにする。

5.3 研究方法

5.3.1 触媒層作製手法

基本的な触媒層作製プロセスは前章までに示した手法と同じであるが、本章では従来の白金担持カーボンに加えて単体のカーボンブラック（白金非担持カーボン）を混合して触媒インクを作製した。使用したカーボンブラックは、本研究で用いている白金担持カーボンの基材に使用されているものと同種のカーボンブラック（Ketjenblack EC, ライオン株式会社）である。カーボンブラックは凝集体サイズを均一化させるために事前にエタノール溶媒中で超音波解砕を行った [Appendix 4]。

本章では、ドクターブレード法においてブレードギャップ t_{gap} を変更することにより触媒層厚さの制御を行った。第3章で得られた知見より、触媒層厚さ t_{CL} はカーボン塗布量に依存することから、以下の式より触媒層厚さを推定した。

$$m_{CL} = \alpha t_{gap} \quad [5-1]$$

$$t_{CL} = \beta m_{CL} \quad [5-2]$$

ここで、 m_{CL} は触媒層塗布量を、定数 α は触媒インク密度を表す。 α は配合材料の密度と配合割合から推定した。また、 β は触媒層空隙率に依存する定数であり、 t_{gap} を変えて作製した触媒層の厚さ t_{CL} を計測して実験的に明らかにした。

白金担持・非担持カーボン混合触媒層の白金担持量は[5-3]式より算出できる。

$$m_{Pt} = \frac{X_{Pt/CB}}{X_{Pt/CB} + \frac{1 + X_{I/CB}}{X_{PtC/CB}}} m_{CL} \quad [5-3]$$

ここで、 m_{Pt} は白金担持量、 $X_{Pt/CB}$ は白金と白金担持カーボン中のカーボンブラックの重量割合、 $X_{I/CB}$ はI/C、 $X_{PtC/CB}$ は白金担持カーボン中のカーボンブラックと触媒層中のカーボンブラックの割合を示す。

ドクターブレードギャップ t_{gap} とカーボンブラック配合割合 $X_{PtC/CB}$ を触媒層形成パラメーターとすることにより、[5-1]式から[5-3]式までを用いて、触媒層構造パラメーターである厚さ t_{gap} と白金担持量 m_{Pt} を制御した。なお、デカール法によるCCM形成時のホットプレス条件は弾性変形領域をとり、プレス温度140°C、プレス圧0.5 MPa、プレス時間10 minとした。また、触媒層のI/Cは1.0とした。

5.3.2 構造解析及び性能評価

前章までと同様に、CCM断面構造可視化及び細孔径分布計測を行った。構造可視化においては、SEMの反射電子像を取得した。反射電子像では、二次電子像と比べて、原子番号依存のコントラストが付きやすく、触媒層内においては原子番号の大きな白金を明るく映し出すことが出来る。これにより、白金担持・非担持カーボン触媒層中の白金分散性評価を行った。

性能評価には、前章までと同様の電気化学計測を行い、触媒層の影響を抽出するためにHFRより求められた抵抗過電圧の補正を行った*i-V*曲線を示した。

これに加え、触媒層の電気化学的特性を調べるために、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry, CV) を行った。電気化学計測システム (1280Z-TS, Solartron Analytical) を用い、セル温度 30°C、供給ガス加湿 100%RH とした。水素供給アノードを参照極とし、カソードに N₂ を流量

50 mL/min 以下で供給することにより計測を行った. N_2 流量を下げることであり, CV 計測時のアーティファクトを低減させる効果があることが知られている (7,8). 電位走査領域を 0.04-1.4 V とし, 走査速度は 50 mV/sec とした. 水素原子の吸着電荷量は, Figure 5-1 に示すように負の電位走査における CV ピークに対して電気二重層領域 ($E = 0.4-0.5$ V) と低電位側での極小点からベースラインを引くことにより求められた. 白金の電気化学的比表面積 (Electrochemical Surface Area, ECSA) は得られた水素吸着電荷量と白金層への水素吸着電荷量 ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) の比より, [5-4]式を用いて求められた.

$$ECSA = \frac{Q_{CV}}{Q_H m_{Pt}} \quad [5-4]$$

ここで, Q_{CV} は水素吸脱着電荷量, Q_H は単位白金表面積当たりの電荷量, m_{Pt} は白金担持量を示す.

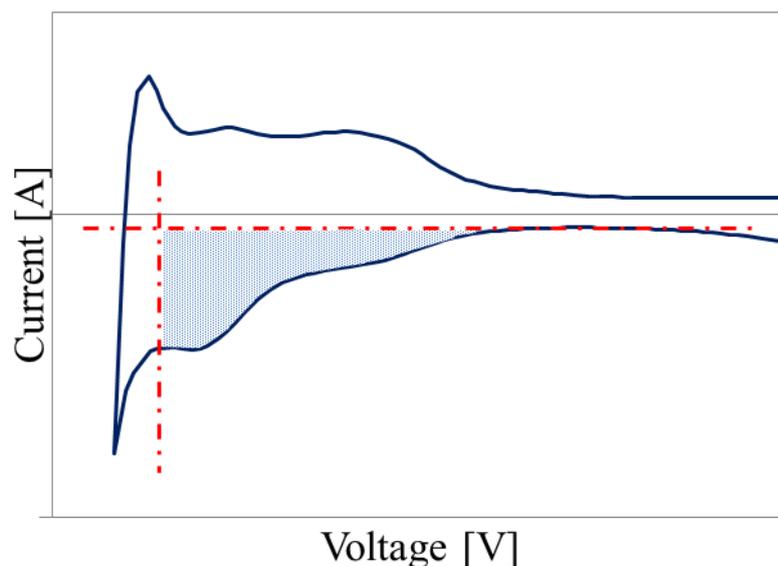


Figure 5-1. Schematic of the CV and ECSA.

5.4 実験結果及び考察

5.4.1 ドクターブレード法による触媒層厚さ制御

ドクターブレード法による触媒層厚さ制御のために, ブレードギャップをパ

ラメーターとした触媒層を作製し、それぞれの触媒層塗布量と厚さの計測を行った。まず、ブレードギャップと触媒層塗布量の関係は[5-1]式より推定できる。ここで、本研究で用いた触媒インクの方法配合条件より、定数 α は 0.096 g/cm^3 と決定される。これにより推定されるブレードギャップに対する触媒層塗布量 Figure 5-2 (a)中に実線で示す。実際に作製した触媒層の塗布量計測結果を同図中に示す。この結果より、触媒層塗布量がブレードギャップに対して推定通りに線形変化することが示された。同様にそれぞれの触媒層について厚さを計測した結果を Figure 5-2 (b)に示す。横軸を触媒層中のカーボン含有量とすると、触媒層厚さがカーボン含有量に対して線形に変化していることが分かる。これは I/C を変えた場合にも同様の結果が示されている [Appendix 5]。この結果は、第2章で得られた知見と一致している。なお、同図中に破線で示されている結果は、密度 1.8 g/cm^3 のカーボンが空隙率 81%で充填された場合に得られる厚さであり、実験結果と良好な一致を示していることから、触媒層中のカーボン凝集体が空隙率 80%程度でネットワーク構造を形成しているものと考えられる。

以上の結果より、ドクターブレード法を用いることにより触媒層厚さを任意に設定可能であることが確認された。

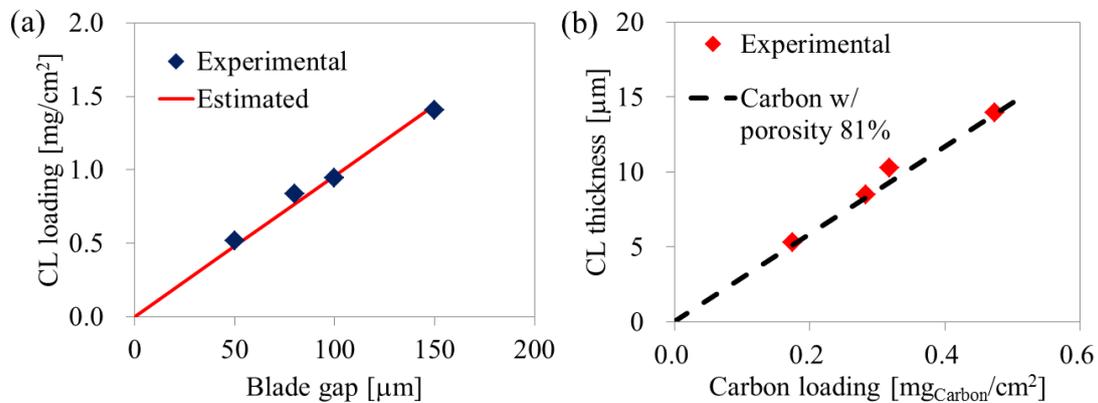


Figure 5-2. (a) CL loading at each blade gap and (b) thickness at each carbon loading.

5.4.2 白金非担持カーボン混合及び非混合触媒層の構造解析

白金非担持カーボンを混合して作製した触媒層と従来の非混合触媒層の構造的特徴の比較を行った。いずれの触媒層も t_{gap} を $100 \mu\text{m}$ として作製し、カーボンの混合割合 $X_{\text{Pt/CB}}$ はそれぞれ 40%と 100%である。それぞれの触媒層断面の SEM 観察を行い、反射電子像を取得した結果を Figure 5-3 に示す。白金非担持

カーボン混合触媒層 (Figure 5-3 (b)) では, 従来の触媒層 (Figure 5-3 (a)) に比べて触媒層部分のコントラストが全体的に暗く, 明るい部分がまばらに分散している. この結果より二つのことが示唆される. 一つは, 白金担持カーボンの凝集体構造の一部が比較的大きなスケールで存在していることである [Appendix 4]. またこのような凝集体中に白金が多く集中していることも考えられ, 白金担持カーボンのみで構成した触媒層においても, 内部で白金分布が偏在している可能性がある. もう一つは, 白金非担持カーボン混合触媒層の特性として, 触媒層内の白金分布が偏在していることである. 白金担持・非担持カーボンはいずれも基本構造として数 100 nm 程度の凝集体構造を有していると考えられ, 白金非担持カーボン混合触媒層では潜在的にこのスケールでの白金分布偏在が生じると考えられる. 反射電子像において比較的コントラストがまばらになっているのも, このためであると考えられる.

Figure 5-3 で得られた SEM 画像よりそれぞれの触媒層の厚さ及び空隙率を計測した結果を Figure 5-4 に示す. また両触媒層の細孔径分布を計測した結果を Figure 5-5 に示す. これらの結果より, 触媒層は白金非担持カーボンを含有しているかどうかに関わらず, 一定の構造を有していることが分かる. 以上のことから, 本手法によって触媒層厚さまたは白金担持量を唯一の構造パラメータとする触媒層が形成されることが確認された.

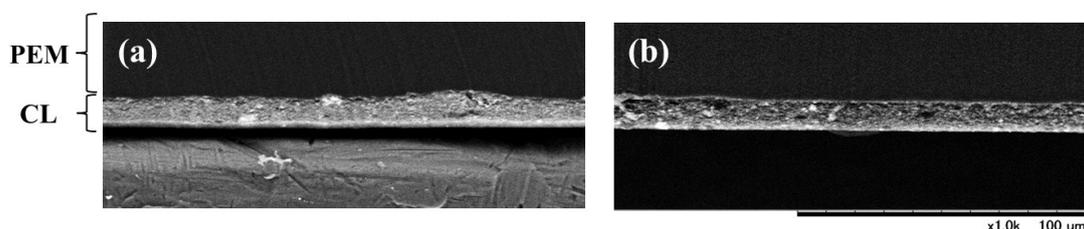


Figure 5-3. Cross-sectional SEM images of the CLs. (a) is composed exclusive of carbon black (CB) ($X_{Pt/CB} = 100\%$) and (b) is composed inclusive of CB ($X_{Pt/CB} = 40\%$).

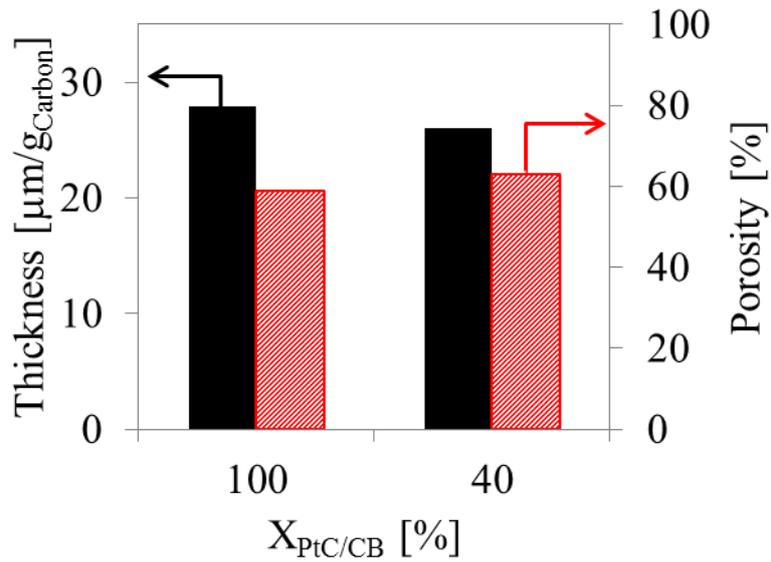


Figure 5-4. Thicknesses and porosities of the CLs which are composed exclusive ($X_{PtC/CB} = 100\%$) and inclusive ($X_{PtC/CB} = 40\%$) of CB, respectively.

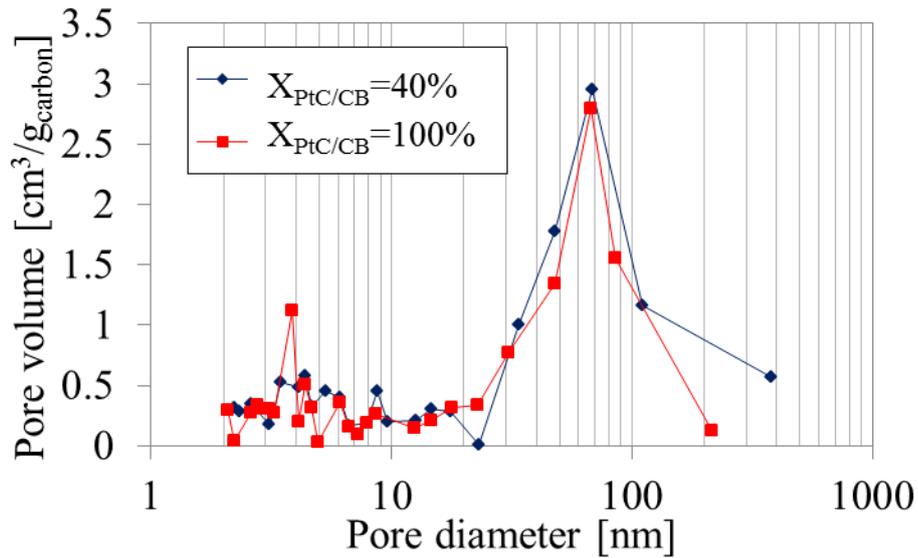


Figure 5-5. Pore-size distributions of the CLs which are composed exclusive ($X_{PtC/CB} = 100\%$) and inclusive ($X_{PtC/CB} = 40\%$) of CB, respectively.

5.4.3 構造制御触媒層の作製

5.4.1 及び 5.4.2 の結果に基づき、ブレードギャップ t_{gap} とカーボン混合割合 $X_{PtC/CB}$ を変えることにより、触媒層厚さ t_{CL} と白金担持量 m_{Pt} をそれぞれ制御

した触媒層の作製を行った。 m_{Pt} を $0.14 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ 一定に設定し、 t_{CL} を三条件設定して作製した結果を Table 5-1 に示す。本研究ではこれらの触媒層を“厚さパラメーター触媒層”とする。また、 t_{CL} を $10 \text{ }\mu\text{m}$ 一定に設定し、 m_{Pt} を三条件設定して作製した結果を Table 5-2 に示す。本研究ではこれらの触媒層を“白金パラメーター触媒層”とする。

Table 5-1. Settings for the thickness-parameter CLs.

t_{gap} [μm]	$X_{PtC/CB}$ [%]	m_{Pt} [$\text{mg}_{Pt}/\text{cm}^2$]	t_{CL} [μm]
50	100		5
100	40	0.14 ± 0.01	11
150	32		14

Table 5-2. Settings for the Pt-parameter CLs.

t_{gap} [μm]	$X_{PtC/CB}$ [%]	m_{Pt} [$\text{mg}_{Pt}/\text{cm}^2$]	t_{CL} [μm]
	100	0.28	
100	40	0.14	10 ± 1
	25	0.07	

5.4.4 構造制御触媒層の性能評価及び解析

厚さパラメーター触媒層及び白金パラメーター触媒層について、それぞれの ECSA を計測した結果を Figure 5-6 (a)及び(b)にそれぞれ示す。これらの結果より、触媒層厚さ及び白金担持量は ECSA に影響を及ぼさないことが確認された。すなわち、それぞれの触媒層における白金の電気化学的特性は同じであるとみなすことができる。これにより、それぞれの触媒層を用いた性能試験で生じる差は、触媒層内の物質輸送に起因するものとして議論が可能となる。

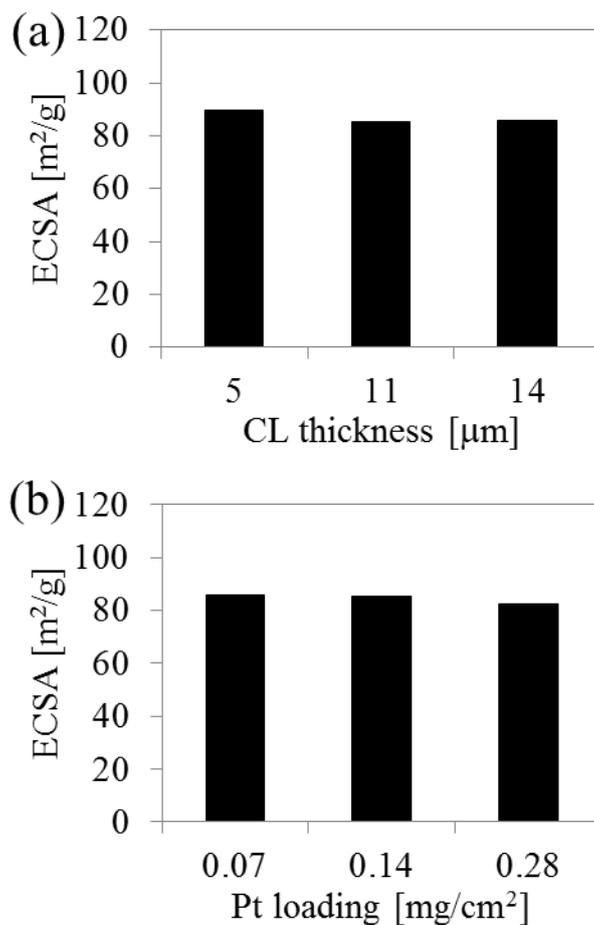


Figure 5-6. ECSA of (a) the thickness-parameter CLs and (b) Pt-parameter CLs.

厚さパラメーター触媒層（白金担持量 $0.14 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$ ）を用いて、 H_2 -Air 供給時の発電性能試験を行った結果を Figure 5-7 に示す。加湿条件は二条件に設定し、一つは 90%RH (Figure 5-7 (a))、もう一つは 40%RH (Figure 5-7 (b)) である。いずれの加湿条件においても、厚さの最も薄い $5 \mu\text{m}$ において最も性能が高く、厚さが厚くなると性能が低下するという結果が示されている。特に、低加湿条件では厚膜化による性能低下が顕著に表れている。これは、触媒層内のプロトン伝導抵抗が低加湿条件で大きくなるため(9)、厚膜化による抵抗過電圧増加の影響が顕著に表れたものと考えられる (Figure 5-8)。

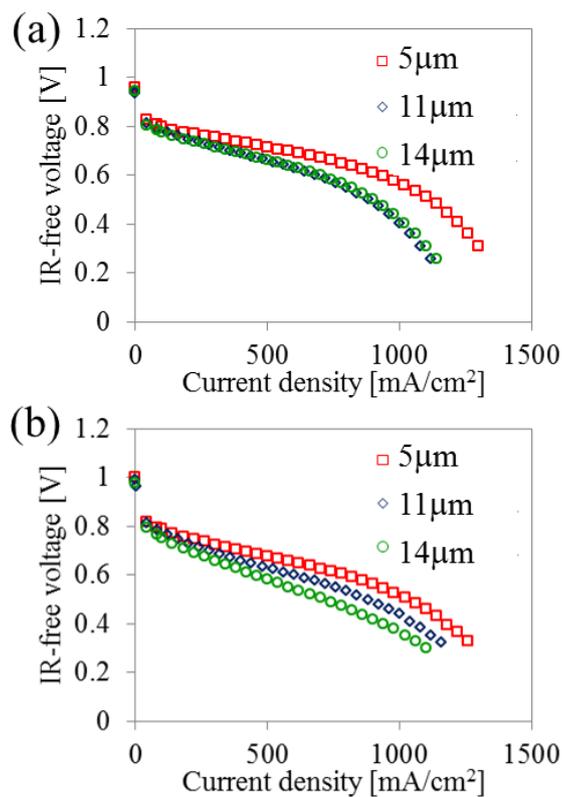


Figure 5-7. Cell performances of the thickness-parameter CLs supplying H₂-Air. RH conditions of the cells are (a) 90%RH and (b) 40%RH.

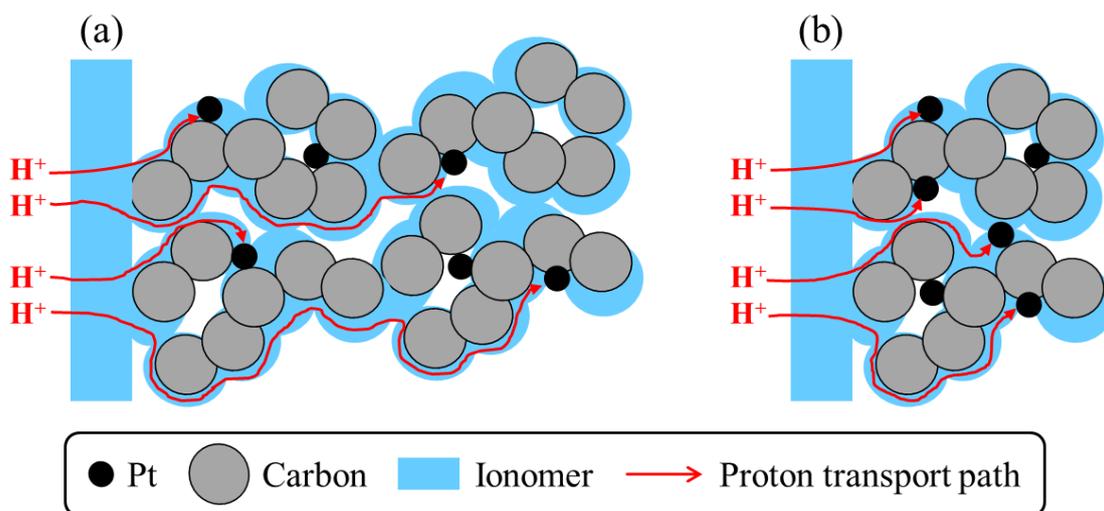


Figure 5-8. Schematic of mass transport in (a) thick and (b) thin CLs. Both CLs contain the same number of Pt particles.

白金パラメーター触媒層（厚さ 10 μm ）についても同様に性能試験を行った結果を Figure 5-9 に示す。Figure 5-9 (a)と(b)より、供給ガスの加湿条件 90%RH と 40%RH いずれの条件においても、白金担持量が減少するにつれて発電性能が低下していることが分かる。それぞれの加湿条件において、単位白金量当たりの電流値に対する性能を Figure 5-9 (c)と(d)にそれぞれ示す。いずれの加湿条件においても、白金担持量の多い触媒層では低電流で性能低下が生じており、低白金化により、単位白金量当たりの発電性能は向上していることが分かる。これは、すなわち白金粒子 1 個当たりが担うことのできる電流量は十分に大きく、白金担持量を増やした触媒層において性能低下が生じているのは、白金の電気化学特性以外の律速過程が存在していることを示している。

本研究で作製した白金パラメーター触媒層は、全ての条件で同じ種類の白金担持カーボンを用いていることから、白金担持量の違いはすなわち、触媒層内に含まれる白金粒子数の違いを意味する。低白金担持量化により、触媒層内の白金粒子数が減少し、同じ電流密度においても、白金粒子 1 個当たりが担う電流量が増加する。ここで、触媒層厚さやその他の触媒層構造パラメーターは一定であることから、触媒層内における白金粒子までの局所の物質輸送が性能に影響を及ぼしていると考えられる。この局所物質輸送への影響因子の候補としてはプロトンと酸素の輸送が考えられる。触媒層内において支配的な輸送因子について詳細な知見を得るために、前章と同様に、以下の二つの解析を行った。一つは、プロトン伝導の影響を抽出するために、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 供給系での発電性能試験を行った。もう一つは、酸素輸送とフラッディングの影響を抽出するために、 $i\text{-}V$ 曲線より解析を行った。

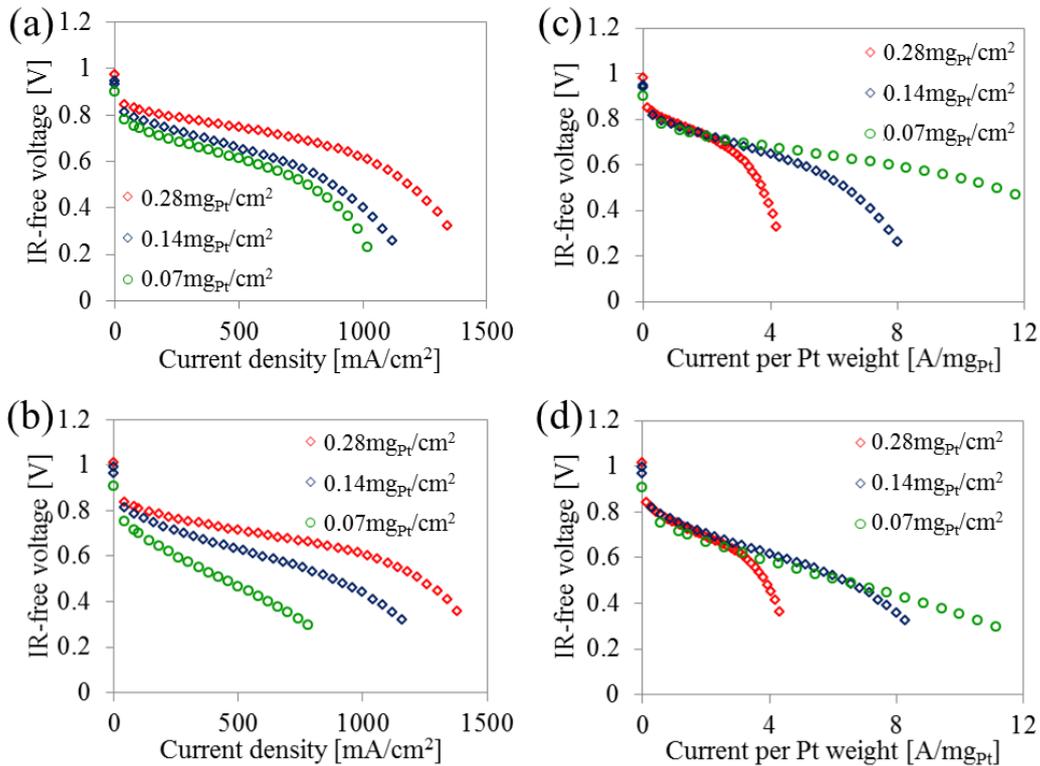


Figure 5-9. Cell performances of the Pt-parameter CLs supplying H₂-Air. RH conditions of the cells are (a) 90%RH and (b) 40%RH.

白金パラメーター触媒層について、H₂-O₂ 供給時の発電性能試験の結果を Figure 5-10 に示す。Figure 5-10 (a)から(c)はそれぞれ白金担持量 0.28, 0.14, 0.07 mg_{Pt}/cm² における結果を示しており、各触媒層条件において加湿条件 40, 90%RH の二条件での結果を示している。電流密度は 2000 mA/cm² 以下で計測を行った結果、100-2000 mA/cm² の領域において、いずれの触媒層においても電圧は線形に低下していることが分かる。この領域では抵抗過電圧の影響が支配的であると考えられる。ここでそれぞれの触媒層における性能試験について、高加湿条件 (90%RH) と低加湿条件 (40%RH) の結果を比較すると、全ての触媒層条件において低加湿条件で性能が低下しており、低白金担持量化することで、この高加湿と低加湿での性能差が大きくなっていることが分かる。これは、プロトン伝導抵抗の増加に伴う抵抗過電圧の増加が原因であると考えられる。触媒層中のプロトン伝導抵抗は PEM 内のプロトン伝導抵抗と同様に RH 依存性を有しており (9), 低加湿条件ではプロトン伝導抵抗が増加する。低白金担持量条件では、触媒層内の白金粒子数が減少するために、白金までの平均的なプロトン伝導距離が増加すると考えられ、これにより低加湿条件での性能低

下が顕著に表れたものと考えられる。

一方、この結果を説明するうえで、アイオノマー中の酸素透過の影響がもう一つの候補として考えられる。PEM (アイオノマーのバルク体) の場合、高 RH において酸素透過性は向上する(10)。この傾向が触媒層中の薄膜アイオノマーにおいても適応可能であるなら、本研究の結果と定性的な傾向が一致する。しかしながら、触媒層中の薄膜アイオノマーにおける酸素透過の RH 依存性は明らかになっていない。その上、発電状態では特に高電流密度において生成水の影響が無視できないと考えられる。生成水が触媒層内に液水の状態で層状に存在する場合、アイオノマーに加えて、新たな酸素透過抵抗因子となる。この場合、高加湿条件で酸素透過抵抗が増加すると考えられ、本研究の結果とは定性的にも一致しない。

以上の考察から、触媒層内のプロトン伝導抵抗が発電性能に対して有意に影響を及ぼしているものと考えられ、白金担持量が減少し、触媒層内の白金粒子数が減少すると、プロトンの白金までの平均的輸送距離が延びるために、抵抗過電圧が増加するものと考えられる。ただし、発電時の触媒層内における水分状態や極薄膜アイオノマーの酸素透過性及びその RH 依存性については更なる研究が必要である。

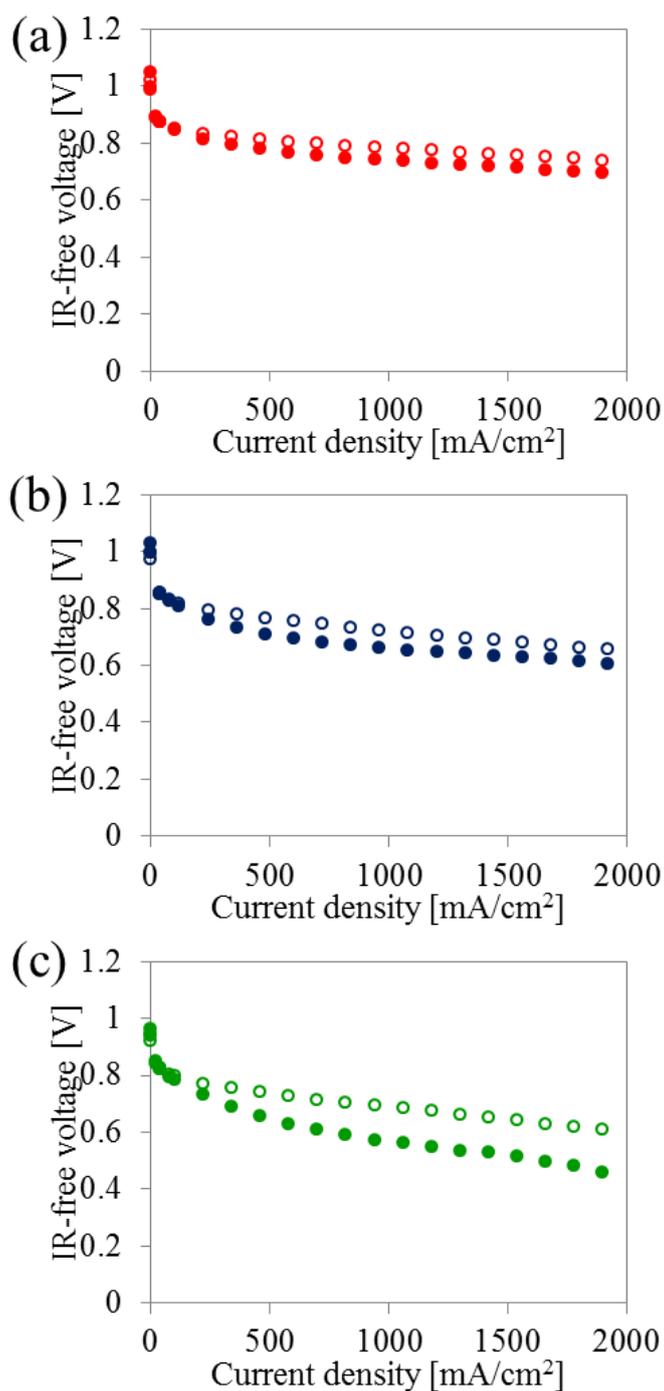


Figure 5-10. Cell performances of the Pt-parameter CLs supplying pure oxygen at (a) 0.28 mg_{Pt}/cm², (b) 0.14 mg_{Pt}/cm² and (c) 0.07 mg_{Pt}/cm². Open circles and filled circles indicate RH condition of 90%RH and 40%RH, respectively.

濃度過電圧の影響について評価するために、 i - V 曲線の線形近似からの逸脱量評価を本章の触媒層に適用した。電流密度 $100\text{-}500\text{ mA/cm}^2$ の領域で線形近似を行い、高電流密度側に外挿した直線と i - V 曲線の差より逸脱量を求めた。厚さパラメーター触媒層及び白金パラメーター触媒層を用いた結果をそれぞれ **Figure 5-11 (a)**と**(b)**に示す。厚さパラメーター触媒層においては、逸脱量の差は比較的小さい一方、白金パラメーター触媒層においては、低白金化により逸脱量の立ち上がりが低電流密度側にシフトしていることが分かる。また、立ち上がりの傾向についても、低白金条件でより急激になっていることが分かる。この結果より、触媒層厚さはフラッディング特性に対してほとんど影響を及ぼさない一方、低白金担持量化はフラッディングを促進する効果を有していると考えられる。

白金パラメーター触媒層においては、白金担持量以外の構造パラメーターが一定に保たれており、触媒層以外のセル条件に関しても同じである。すなわち、低白金化による濃度過電圧の増加は従来考えられている GDL や流路における液水凝縮によるものではなく、触媒層内の局所的な液水凝縮に起因するものであると考えられる。

Figure 5-12 に白金担持量（白金粒子数）の異なる触媒層内の物質輸送に関する模式図を示す。反応物質であるプロトンや酸素が白金まで輸送されるが、触媒層内の白金粒子数が減少すると、同じ電流密度においても、白金粒子 1 個当たりへ輸送される反応物質量は増加する。すなわち、一定の輸送パスに対して通過する物質の量が増えるため、抵抗過電圧が増加するものと考えられる。一方、低白金化により白金粒子 1 個当たりの生成水量も増加するため、白金周囲での局所的な水分濃度が上昇し、凝縮しやすい環境になると考えられる。すなわち、触媒層内における局所的なフラッディングが生じやすくなるものと考えられる。これが発電性能に対する濃度過電圧として有意に影響を及ぼした結果、低白金化による性能低下が助長されたと考えられる。

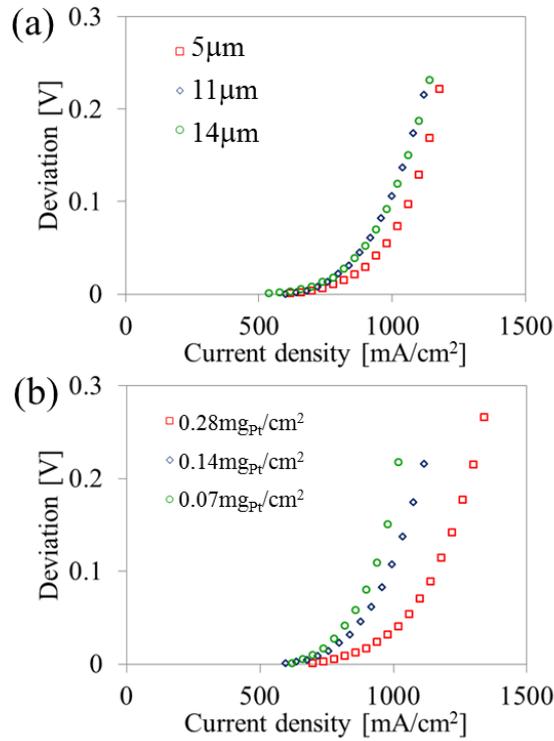


Figure 5-11. Polarization deviation of (a) thickness-parameter CLs (H₂-Air, 90%RH) and (b) Pt-parameter CLs (H₂-Air, 90%RH).

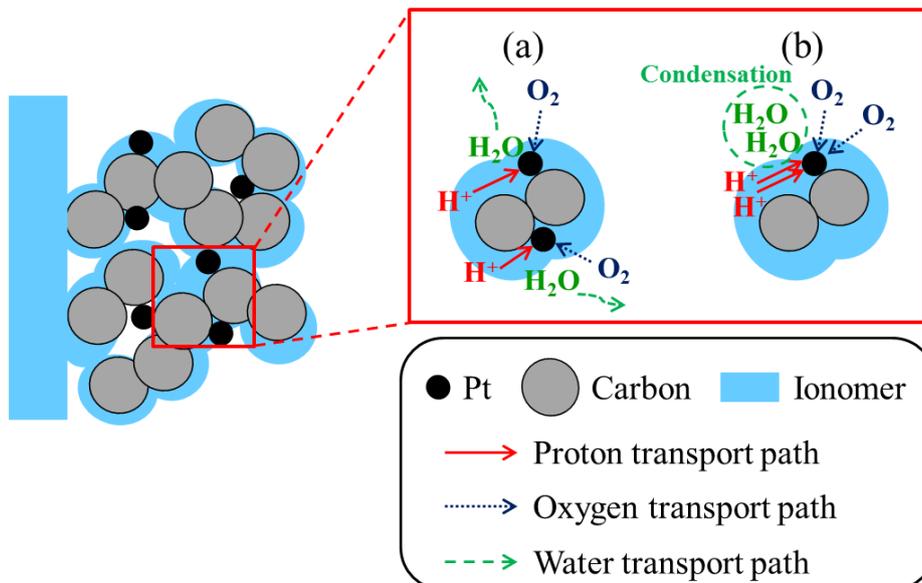


Figure 5-12. Schematic of mass transport in (a) high and (b) low Pt-loaded CLs. Both CLs are the same thickness.

5.5 本章のまとめ

本章では、ドクターブレード法と白金担持・非担持カーボン混合により、二つの構造パラメーター、厚さと白金担持量を独立に制御した触媒層を作製する手法を開発し、それぞれの構造パラメーターが発電性能に及ぼす影響を明らかにした。

触媒層塗布量及び厚さはドクターブレード法におけるブレードギャップに対して線形に変化することが確認された。また、同じ種類のカーボンブラックを基材とする白金担持カーボン及び非担持カーボンを混合して触媒層を形成した際に、厚さや空隙率（細孔構造）など白金担持量以外の構造パラメーターは従来の触媒層から変化しないことが確認された。以上の知見より、ドクターブレード法と白金担持・非担持カーボン混合により、触媒層厚さと白金担持量を任意に設定した触媒層の作製が可能となった。

白金担持量を一定とし、厚さを変化させた触媒層（厚さパラメーター触媒層）を作製し、発電性能試験及び性能解析を行った結果、触媒層の薄膜化により、触媒層内の平均的なプロトン伝導距離が短縮されるために、抵抗過電圧を低減する効果があることが示された。一方、濃度過電圧に対しては、有意に寄与しないことが示された。

触媒層厚さを一定とし、白金担持量を変化させた触媒層（白金パラメーター触媒層）を作製し、発電性能試験及び性能解析を行った結果、低白金担持量化により、触媒層内の白金粒子数が減少し、同じ電流密度においても白金粒子1個当たりの担う発電量が増加するために、抵抗過電圧が増加することが示された。また、白金周囲での水分生成量が増加するために、局所的に水分濃度が上昇しフラジディングが生じやすくなることが予想される。これにより、低白金化で濃度過電圧が増加することが示された。

本章の参考文献

1. K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi and K. Shinohara, *ECS Trans.*, **25**(1), 1193 (2009).
2. J. Jiang and B. Yi, *J. Electroanal. Chem.*, **577**(1), 107 (2005).
3. M. S. Saha, D. Malevich, E. Halliop, J. G. Pharoah, B. A. Peppley and K. Karan, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(5), B562 (2011).
4. K. Wikander, H. Ekstrom, A. Palmqvist and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **52**(24), 6848 (2007).

5. W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2), B96 (2012).
6. M. Lee, M. Uchida, D. A. Tryk, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **56**(13), 4783 (2011).
7. R. N. Carter, S. S. Kocha, F. T. Wagner, M. Fay and H. A. Gasteiger, *ECS Trans.*, **11**(1), 403 (2007).
8. M. Uchimura and S. Kocha, *ECS Trans.*, **11**(1), 1215 (2007).
9. H. Iden, A. Ohma and K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), B1078 (2009).
10. K. Broka and P. Ekdunge, *J. Appl. Electrochem.*, **27**(2), 117 (1997).

第 6 章

多孔質積層電極の層間構造と 水分滞留時の酸素輸送 LBM 解析

第6章 多孔質積層電極の層間構造と水分滞留時の 酸素輸送 LBM 解析

6.1 本章のはじめに

前章まででは、PEFC 電極のうち、特に触媒層に着目した研究を進めた。構造形成プロセスに立ち返り、触媒層または CCM の状態で得られる構造の制御及びその結果として PEFC 性能に及ぼす影響を明らかにしてきた。これにより、触媒層構造が物質輸送の観点から PEFC 性能に大きく影響を及ぼしていることが明らかになった。しかし、PEFC 電極は通常、触媒層に加えて MPL/GDL が積層された多層構造になっている。これまでは、触媒層の影響を抽出するために、MPL/GDL の条件を一定として性能評価を行ってきたが、PEFC 性能への影響因子を解明する上では、それぞれの層及び層間の影響を考慮する必要がある。触媒層と接触する MPL は触媒層と非常に近い nm オーダーの構造を有しているが、GDL はカーボンファイバーによる μm オーダーの構造を有している。すなわち、電極内においてスケールの大きく異なる層が積層されている。MPL(1)や GDL(2)の特性については、従来から個別の評価は多く行われている。Mukherjee et al. は触媒層のような微細孔層及び GDL について、取得した実構造に基づいた再構成を行い、形成された模擬構造中での液水輸送現象について LBM を用いて解析を行った(3)。

PEFC の数値解析においては、このような MPL や GDL の個別評価より得られた物性がよく用いられるが、その際には、触媒層、MPL 及び GDL が均質な積層構造を有していることが前提となっている。しかし、このようなスケールの大きく異なる多孔質部材が積層された電極構造では、それぞれの層と層の遷移領域が均質ではない可能性がある。従来、このような層間構造やその構造が性能に及ぼす影響についてはあまり注目されてこなかった。

従来、PEFC に濃度過電圧をもたらすフラiddiing現象に対しては、GDL やガス供給流路が及ぼす影響について多くの検討が行われている(4-6)。特に、GDL に関しては、マクロスケールでのフラiddiing現象の評価指標である液水飽和度 (Saturation, S) が多く用いられている(7,8)。しかし、このような GDL 内の液水凝縮をマクロスケールで考えるだけでは、現在の PEFC 性能の低下を定量的に正確には予測できていない。本来 PEFC に期待される性能に対して、現状では十分な性能が引き出せておらず、この性能低下因子、すなわち“フラiddiing現象がどこで起きているのか”という課題に対して、未だに答えが与えられていない。

前章までで示した触媒層構造に起因するフラiddiing特性の変化は、従来考えられているフラiddiing現象とは別の場所で、異なるスケールで生じている現象であり、これが全体の性能に寄与しているという点で重要な知見である。それに加えて、上述の「層間構造」もまた、これまでに十分な検討が行われていないフラiddiingへの影響因子の候補である。Nam et al. は MPL による GDL 側の液水滞留制御に着目した数値解析的研究を行った(9)。井上らは MPL/GDL の層間不均一性を考慮した構造モデルを構築し、MPL 有無による GDL 側での液水滞留形態を数値解析的に明らかにし、液水飽和度と相互拡散係数の関係を示した(10)。Hizir et al. は MPL と触媒層の界面に着目し、それぞれの表面構造解析より、表面粗さにより生じる接触抵抗が電子伝導性に及ぼす影響や、層間間隙やクラックが液水輸送に及ぼす影響について検討を行っている(11)。また、発電状態においてこのような層間に液水が滞留することが X 線を用いた Through-plane 液水分布計測により示唆されている(12,13)。

PEFC 電極の多層構造、特に MPL/GDL に関しては、通常一体の構造物として扱われることが多く、その層間構造に関しては十分な理解が得られていない。この層間構造を明らかにし、PEFC 内物質輸送特性にどのような影響を及ぼすのかを明らかにする必要がある。

多孔質などの複雑な構造物内部における物質輸送を明らかにする上で、数値解析によるアプローチは重要な手法の一つである。そして近年、熱流体数値解析の手法として格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method, LBM) が注目されている。LBM は、Navier-Stokes 方程式を離散化して解くという従来の数値流体力学の手法と異なり、仮想的な粒子の分布関数を考えてその分布関数の発展方程式を解くという手法である。Navier-Stokes 方程式を扱わないものの、得られる結果は Navier-Stokes 方程式の解に帰結することが理論的に裏付けられている(14,15)。LBM は複雑な壁面境界条件での計算が比較的容易であるという特徴を有しており、PEFC 電極のような多孔体内の物質輸送解析に適している。また、LBM は格子点ごとに独立して計算が進行するため、並列計算に適しており、計算時間の短縮が期待できる。多孔質構造を適切に模擬して物質輸送解析を行うには、十分な格子点数を設ける必要があり、必然的に計算量が増加するため、このような計算時間の短縮は不可欠なことである。

PEFC 電極内の物質輸送を考える上で、反応ガスの輸送に加えて、生成水の輸送を考慮することが重要である。特に、凝縮水がどのような経路を通して系外へと排出されるか、またその際に反応ガスの輸送をどのように阻害するのかは、PEFC 性能に重大な影響を及ぼすと考えられ、このような気相と液相の二相流解析が求められる。二相流の特徴は、界面が存在することとその界面が自由に変形することである。そのため二相流の数値解析においては、シャープな

界面を捉えること、界面を時々刻々追跡すること、各相の質量保存を保証することなどが求められる。LBM では二相流解析の手法も開発が進められており、単相流解析での特徴に加えて、界面形状の時間変化を陽に追跡する必要がなく、また、質量保存性に優れているという特徴を有する。

6.2 本章の目的

本章では、PEFC 電極の多孔質積層構造のうち、特に通常一体構造物として扱われる MPL/GDL の層間構造に着目し、これまでの触媒層構造解析手法を応用することにより、その構造的特徴を明らかにする。また、LBM を用いた単相流及び二相流解析により、MPL/GDL 層間の構造的特徴が液水輸送挙動に対して及ぼす影響を評価し、得られた液水分布による反応ガス輸送への影響を明らかにする。

6.3 研究手法

6.3.1 MPL/GDL 層間構造の解析

前章までで用いた CP 法による断面構造可視化解析手法を MPL/GDL に適用し、MPL/GDL の層間構造の可視化解析を行う。

6.3.2 反応ガス及び生成水の輸送解析

(i) LBM の原理

本章では、反応ガス及び生成水の輸送解析に LBM を用いる。LBM は、流体を有限個の速度をもつ多数の仮想粒子の集合体で近似し、各粒子の衝突と並進とを粒子の速度分布関数を用いて逐次計算し、その速度分布関数のモーメントから巨視的流れ場を求める数値計算法である。

流体中に N 個の仮想粒子が存在すると仮定し、その粒子の中で速度が $\mathbf{v} = (v_x, v_y)$ から $\mathbf{v} + d\mathbf{v} = (v_x + dv_x, v_y + dv_y)$ の間にあり、位置が $\mathbf{r}(x, y)$ から $\mathbf{r}(x + dx, y + dy)$ の間にあるものの数 (平均数) が、時刻 t には

$$f(x, y, v_x, v_y, t) dx dy dv_x dv_y (= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) \quad [6-1]$$

で与えられたとする。このとき、関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を速度分布関数という。すなわち、速度 \mathbf{v} をもつ粒子の数が流体中の場所によって、また時刻によって異なり得ると考える。関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ は定義から

$$\int d^2r \int d^2v f(r, v, t) = N \quad [6-2]$$

を満足を満足しなければならない。

LBM では、流体を構成する分子そのものを考えるのではなく、仮想粒子の集合体として考える。その仮想粒子の運動を上記のような速度分布関数を用いて、分子群の運動として計算する。この分子群の運動は、確率過程に伴う一つの代表粒子に対する Boltzmann 方程式で記述される。

Boltzmann 方程式は、熱平衡でない一般状態の気体の分子論を考える場合の基本方程式である。時刻 t において位置 r で質量 m 、速度 v を持った粒子は、力 F を受け、 dt 後（時刻 $t+dt$ ）には、位置 $r+vdt$ で速度 $v+(F/m)dt$ を持つ粒子に変わっていると考えられる。即ち、時刻 t で r, v を中心とする d^2rd^2v の範囲にある粒子が、時刻 $t+dt$ では $r+vdt, v+(F/m)dt$ を中心とする $d^2r' d^2v'$ ($d^2r' d^2v' = d^2rd^2v$) の範囲に移る。なお、 dt 間では粒子は運動方程式

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = F \quad [6-3]$$

に従って運動するものとし、粒子同士の衝突によって速度を変えるようなことはないとする。分子の衝突を考えず、 d^2rd^2v 内に存在する粒子は一対一に $d^2r' d^2v'$ の粒子に変わる。つまり、以下の式が成り立つ。

$$\left\{ f\left(r+vdt, v+\frac{F}{m}dt, t+dt\right) \cdot f(r, v, t) \right\} d^2rd^2v = 0 \quad [6-4]$$

粒子の衝突の影響はこの数の増加、即ち[6-4]式の左辺が dt 間の衝突によって増加した速度 v を持った粒子数に等しいとすることによって考慮に入れる。粒子数の変化分を Ωd^2rd^2v とすると以下の式が得られる。

$$f\left(r+vdt, v+\frac{F}{m}dt, t+dt\right) \cdot f(r, v, t) = \Omega \quad [6-5]$$

[6-5]式の左辺の第1項を展開して $(dt)^2$ 以上を無視すると次の方程式が得られる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \Omega \quad [6-6]$$

[6-6]式が速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ が満足しなければならない方程式で, Boltzmann 方程式と呼ばれる非線形の微分方程式である.

LBM においては, 次元や粒子の移動方向の設定に応じて, 2次元 9速度 (2D9Q) モデルや 3次元 15速度 (3D15Q) モデル, 3次元 19速度 (3D19Q) モデルなどがある. 本章では Figure 6-1 に示す 3D15Q モデルを用いた.

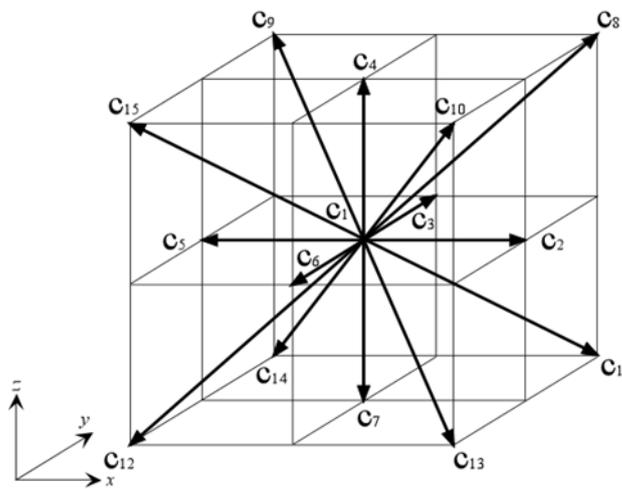


Figure 6-1. 3D15Q model.

[6-6]式で表される Boltzmann 方程式を各速度モデルのもとで離散化すると, [6-7]式で表される.

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i = \Omega_i \quad [6-7]$$

ここで, f_i は各 i 方向の速度を持つ仮想粒子の分布関数, \mathbf{c}_i は i 方向の速度ベクトル, Ω_i は粒子の衝突による粒子分布の変化を表す衝突項である. 衝突項を簡単化するために, 粒子の分布関数は一定の速度で平衡状態へと近づきながら再配分されるといふ単一緩和時間近似を用いると,

$$\Omega_i = -\frac{1}{\tau} [f_i(\mathbf{r}, t) - f^{eq}(\mathbf{r}, t)] \quad [6-8]$$

で表すことができる。ここで、 τ は緩和時間、 f_i^{eq} は局所平衡分布関数である。局所平衡分布とは、有限な空間領域内で平衡状態に達した場合の粒子分布のことである。ここでいう局所とは、「格子点ごとに」という意味である。場所の関数としての流体密度、流速及び温度（熱流体を扱う場合）によって粒子分布は一意的に決定される。格子ボルツマン法では、離散的な局所平衡状態にある粒子の速度分布関数（局所平衡分布関数）を f_i^{eq} で表す。巨視的な流体挙動を計算できるように、適切な f_i^{eq} を決定することが非常に重要である。[6-8]式は Boltzmann 方程式のモデル方程式として知られている Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) 方程式の衝突項と同じ形であるため、格子ボルツマン法において格子 BGK モデルと呼ばれる。

離散化された Boltzmann 方程式[6-7]式は時間進行に一次の前進差分、対流項に一次風上差分、衝突項に単一緩和時間近似を用いると以下の格子 Boltzmann 方程式が得られる。

$$f_i(x, t+\Delta t) = f_i(x - c_i \Delta t, t+\Delta t) - \frac{1}{\tau} [f_i(x - c_i \Delta t, t+\Delta t) - f_i^{eq}(x - c_i \Delta t, t+\Delta t)] \quad [6-9]$$

これは格子点上で衝突が起こり、格子線に沿って粒子が隣接する格子点へ移流することを意味している。 τ 及び f_i^{eq} を適切に設定することで、格子 Boltzmann 方程式により様々な輸送現象を計算することが可能である。

LBM の壁面境界条件には、滑りなし境界条件を用い、壁面が格子点と格子点の間にあると考える Half-way bounce-back 境界条件とした。この手法では壁面に向かった分布関数が壁面に滞留することなく次のタイムステップでその格子点に分布関数が跳ね返ってくるため、二次精度になる。

(ii) 単相流の LBM

PEFC 電極中の気相輸送は移流ではなく、化学種の濃度差によって駆動される拡散が支配的であり、ここでは拡散を解くための LBM を導入する。3次元 15速度 (3D15Q) モデル (Figure 6-1) とし、後述するように、壁面境界にて粒子速度を 0 とするすべりなし条件を付与した。本モデルでの仮想粒子の移動速度は次式で表される。

$$[c_0, c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{21}, c_{22}, c_{23}, c_{24}, c_{25}, c_{26}, c_{27}, c_{28}]$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad [6-10]$$

格子 Boltzmann 方程式には, [6-11]式を用いる.

$$g_i(x, t+\Delta t) = g_i(x - c_i \Delta t, t+\Delta t) - \frac{1}{\tau} [g_i(x - c_i \Delta t, t+\Delta t) - g^{eq}(x - c_i \Delta t, t+\Delta t)] \quad [6-11]$$

ここで, g^{eq} は巨視的な流速がない場合の局所平衡分布関数であり, He et al.(16)のモデルに基づき以下の関数を用いた.

$$g^{eq} = w_i c_k \quad w_i = \begin{cases} 2/9 & i=0 \\ 1/9 & i=11,12,13,14,15,16 \\ 1/72 & i=21,22,23,24,25,26,27,28 \end{cases} \quad [6-12]$$

上記の格子 Boltzmann 方程式がマクロな式である化学種の保存式を満たすためには, 化学種 k の濃度 c_k , 及び化学種 k の混合気中における拡散係数 D_k と格子 Boltzmann 方程式の各パラメータは以下の関係式を満たさなければならない. ここで, Δx は格子間隔である.

$$c_k = \sum_i g_i \quad [6-13]$$

$$D_k = \left(\frac{2\tau^* - 1}{6} \right) \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \quad [6-14]$$

上記のように定義された格子ボルツマン方程式がマクロな式である化学種の保存式に帰着することは阪口(17)によって確認されている. 本研究では, 主に [6-11]式の時間発展式を繰り返し計算し定常状態となった時の化学種 k の濃度分布について議論する.

(iii) 二相流の LBM

二相流モデルとしては Swift et al. によって提案された界面張力などを熱力

学的に厳密に扱うモデル(18,19)があり、このモデルは各相の質量保存性に優れているが、臨界点近傍の状態を扱っていることから二相間の移動の速さが大きく、臨界点から離れた一般の気液や液液二相を取り扱う場合には不具合が生じる(20)。本研究では Swift et al. のモデルを基に、Projection 法(21,22)を用いることにより非物理的圧力分布の除去・相分離速度の低減を実現した Inamuro et al. のモデル(23)を使用した。本手法では、界面を識別する index function φ を求め、速度場及び圧力場は、Projection 法を用いて求める。これにより、1:1000 程度までの比較的大きな密度比の二相流解析が可能となる。

本手法においても 3D15Q モデルとし、二つの速度分布関数 f_i 及び g_i を用いる。粒子速度 \mathbf{c}_i は[6-10]式で示した通りである。まず、界面を識別する関数である index function φ を f_i より計算し、次に g_i により圧力勾配のない場の流速の予測値 \mathbf{u}^* を求める。時間 t で格子点 \mathbf{x} 上の粒子速度 \mathbf{c}_i を持つ粒子の分布関数 $f_i(\mathbf{x}, t)$ 及び $g_i(\mathbf{x}, t)$ の時間発展を次の BGK モデルで表した格子ボルツマン方程式で計算する。なお、以下の物理量は全て、代表長さ H 、粒子の代表速さ c 、時間スケール $t_0 = H/U$ (U : 流れの代表速さ) 及び代表密度 ρ_0 で無次元化したものである。

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\tau_f} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad [6-15]$$

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x, t + \Delta t) = g_i(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{\tau_g} [g_i(\mathbf{x}, t) - g_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] + 3E_i c_{ia} \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x_\beta} \mu \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_a} + \frac{\partial u_a}{\partial x_\beta} \right) \right] \Delta x \quad [6-16]$$

ここで、 f_i^{eq} 及び g_i^{eq} は局所平衡分布関数、 τ_f 及び τ_g は無次元緩和時間、 Δx は格子間隔、 Δt は時間刻みである。その他の変数 ρ 、 μ 、 \mathbf{u} 及び定数 E_i は以下で定義する。なお、[6-16]式において最後の項は、粘性項である。

界面を識別する index function φ 及び、流速の予測値 \mathbf{u}^* は、それぞれ次の式で定義される。

$$\varphi = \sum_{i=1}^{15} f_i \quad [6-17]$$

$$\mathbf{u}^* = \sum_{i=1}^{15} g_i c_i \quad [6-18]$$

また，局所平衡分布関数 f_i^{eq} , g_i^{eq} は以下のようなになる．

$$f_i^{eq} = H_i \varphi + F_i \left[p_0 - \kappa_f \varphi \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_a^2} - \frac{\kappa_f}{6} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_a} \right)^2 \right] + 3E_i \varphi u_a c_{ia} + E_i \kappa_f G_{ab}(\varphi) c_{ia} c_{ib} \quad [6-19]$$

$$g_i^{eq} = E_i \left[1 + 3c_{ia} u_a - \frac{3}{2} u_a u_a + \frac{9}{2} c_{ia} c_{ib} u_a u_b + \frac{3}{2} \left(\tau_g - \frac{1}{2} \right) \Delta x \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_a} + \frac{\partial u_a}{\partial x_\beta} \right) c_{ia} c_{ib} \right] \\ + E_i \frac{\kappa_g}{\rho} G_{ab}(\rho) c_{ia} c_{ib} - \frac{2}{3} F_i \frac{\kappa_g}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_a} \right)^2 \quad [6-20]$$

ここで各係数は，

$$E_1 = \frac{2}{9}, E_2 = E_3 = E_4 = \dots = E_7 = \frac{1}{9}, \\ E_8 = E_9 = E_{10} = \dots = E_{15} = \frac{1}{72}, \\ H_1 = 1, H_2 = H_3 = H_4 = \dots = H_{15} = 0, \\ F_1 = -\frac{7}{3}, F_i = 3E_i (i=2, 3, 4, \dots, 15) \quad [6-21]$$

また，

$$G_{ab}(\varphi) = \frac{9}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_a} \frac{\partial \varphi}{\partial x_b} - \frac{3}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial \varphi}{\partial x_\gamma} \delta_{ab} \quad [6-22]$$

ここで，デカルト座標系 $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ は総和規約に従う． δ_{ab} はクロネッカーのデルタ， κ_f は界面の厚さを決めるパラメーター， κ_g は界面張力を決めるパラメーターである．また， $G_{ab}(\rho)$ は式(3.22)で $\varphi \rightarrow \rho$ としたものである．[6-19] 式に含まれる p_0 は次式で与えられる．

$$p_0 = \varphi \Gamma \frac{1}{1-b\varphi} - a\varphi^2 \quad [6-23]$$

ρ_0 は二相を分離するための関数であり, $\mathbf{T}, \mathbf{a}, \mathbf{b}$ は φ の最小及び最大値を決める任意の定数である. なお, 平衡分布関数の中に存在する一階微分, 二階微分の項の計算には, 次の有限差分近似を用いた.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_a} \approx \frac{1}{10\Delta x} \sum_{i=1}^{15} c_{ia} \Psi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x) \quad [6-24]$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_a^2} \approx \frac{1}{5\Delta x} \left[\sum_{i=2}^{15} \Psi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x) - 14 \Psi(\mathbf{x}) \right] \quad [6-25]$$

界面の密度 ρ は, φ の閾値 φ_G^* 及び φ_L^* を用いて求める.

$$\rho = \begin{cases} \rho_G & \varphi < \varphi_G^* \\ \frac{\Delta\rho}{2} \left[\sin\left(\frac{\varphi - \overline{\varphi^*}}{\Delta\varphi^*} \pi\right) + 1 \right] + \rho_G & \varphi_G^* \leq \varphi \leq \varphi_L^* \\ \rho_L & \varphi > \varphi_L^* \end{cases} \quad [6-26]$$

ここで, $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$, $\Delta\varphi^* = \varphi_L^* - \varphi_G^*$, $\overline{\varphi^*} = (\varphi_L^* + \varphi_G^*)/2$ である.

また, 粘性係数 μ は次式で与えられる.

$$\mu = \frac{\rho - \rho_G}{\rho_L - \rho_G} (\mu_L - \mu_G) + \mu_G \quad [6-27]$$

ここで, μ_L 及び μ_G は, それぞれ液相及び気相の粘性係数である.

界面張力 σ は次式で与えられる.

$$\sigma = \kappa_g \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right)^2 d\xi \quad [6-28]$$

ここで, ξ は界面に垂直な座標である.

[6-16]式及び[6-18]式で求めた \mathbf{u}^* は $\Delta \cdot \mathbf{u}^* \neq 0$ であるので, $\Delta \cdot \mathbf{u}^* = 0$ となる \mathbf{u} を次式で補正して求める.

$$Sh \frac{\mathbf{u} - \mathbf{u}^*}{\Delta t} = -\frac{\Delta p}{\rho} \quad [6-29]$$

ここで、 $Sh = U/c$ はストローハル数である。なお、 p は次の Poisson 方程式を解くことにより求められる。

$$\nabla \cdot \left(\frac{\nabla p}{\rho} \right) = Sh \frac{\nabla \cdot \mathbf{u}^*}{\Delta t} \quad [6-30]$$

Poisson 方程式を解くには、色々な方法が考えられるが、本研究では格子ボルツマン法を用いて解いた。即ち、新たに分布関数 h_i を導入し、次の発展方程式を計算する。

$$h_i^{n+1}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta x) = h_i^n(\mathbf{x}) \cdot \frac{1}{\tau_h} [h_i^n(\mathbf{x}) - E_i p^n(\mathbf{x})] + \frac{1}{3} E_i \frac{\partial u_a^*}{\partial x_a} \Delta x \quad [6-31]$$

ここで、 n は繰り返し回数である。また、 τ_h は次式で与えられる。

$$\tau_h = \frac{1}{\rho} + \frac{1}{2} \quad [6-32]$$

なお、 p は次式で定義される。

$$p = \sum_{i=1}^{15} h_i \quad [6-33]$$

[6-31]式を $|p^{n+1} - p^n| / \rho < \varepsilon (= 10^{-6})$ が満たされるまで繰り返し計算する。また、本研究で使用したモデルのマクロに見た支配方程式を次式に示す。

$$Sh \frac{\partial \varphi'}{\partial t} + u'_a = \theta_M \frac{\partial^2 P'_{ab}}{\partial x_a \partial x_b} \quad [6-34]$$

$$\frac{\partial u'_a}{\partial x_a} = 0 \quad [6-35]$$

$$Sh \frac{\partial u'_a}{\partial t} + u'_\beta \frac{\partial u'_a}{\partial x_\beta} = - \frac{1}{\tau_g \rho'} \frac{\partial p'}{\partial x_a} + \frac{1}{\rho'} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left[\mu \left(\frac{\partial u'_\beta}{\partial x_a} + \frac{\partial u'_a}{\partial x_\beta} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left[\frac{\kappa_g}{\rho'} \left(\frac{\partial \rho'}{\partial x_a} \frac{\partial \rho'}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \rho'}{\partial x_\gamma} \frac{\partial \rho'}{\partial x_\gamma} \delta_{ab} \right) \right] \quad [6-36]$$

[6-34]式は界面の連続の式，[6-35]式は一般的な連続の式，[6-36]式は Navie-Stokes 方程式である．また、[6-34]式における θ_M は界面の動きやすさを示している．本研究では θ_M を 1 とした．

二相流の解析においては，壁面の濡れ性が重要なパラメーターとなるが，本章では壁面の濡れ性の効果について，以下の項を平衡分布関数に加えることによって導入した．すなわち，[6-37]式で与えられる項を[6-19]式で表される index function φ を計算する平衡分布関数に[6-38]式のように加えることによって導入される．

$$F_a = - \frac{\tau \varphi \partial \mu_{ex}}{10 \partial x_a} \quad (\alpha = x, y, z) \quad [6-37]$$

$$f_i^{eq} = f_i^{eq} + F_a c_{ia} \quad [6-38]$$

このようにして，壁面における濡れ性の力が熱力学的な力として導入される．具体的には，壁面化学ポテンシャル μ_{ex} の値を変化させることにより濡れ性の度合いを調整することができる．ここで μ_{ex} は二相の界面付近における壁面を含む固体部分は 0 以外のある値を設定し，それ以外の点では 0 とした．また，[6-37]式中に含まれる壁面化学ポテンシャルの微分項の計算には，平衡分布関数の場合と同様に，それぞれ[6-24]式で表される有限差分近似を適用した．なお，濡れ性の適応範囲を界面全体から界面の内 index function φ の値が $(\varphi_L + \varphi_G)/2$ より大きい範囲のみに変更することで高密度比においても安定した解析を行えることが確認されている(24)．

6.3.3 研究の手順と条件

Figure 6-2 に本章で行う解析の手順を示す．本章では，前章までの性能試験に用いたカーボクロスタイプの MPL/GDL (LT-1400-W, E-TEK) を解析の対象とする．CP 法により MPL/GDL の断面構造を取得し，MPL/GDL 層間構造の特徴化を行う．ここで得られた構造的特徴をもとに，層間構造のモデル化を行い，LBM 解析に適用する．二相流 LBM により，MPL/GDL 層間への液水流入挙動解析を行い，層間構造とマクロスケールでのフラッディング指標である

液水飽和度及びミクروسケールの液水分布の関係を明らかにする。その上で、得られた液水分布を抽出し、もとの層間構造と併せて新たな壁面構造を設定する。これにより、液水が存在する場合の酸素輸送経路を仮定し、単相流 LBM により、GDL 側から供給される酸素が層間を通過して MPL 側へと拡散する挙動を解析する。

液水流入解析で用いる LBM のパラメーター設定値を Table 6-1 に示す。液相及び気相の物性（密度、粘性）は、PEFC 運転状態を想定して、80°C における水と空気にそれぞれ設定した。

酸素輸送解析で用いる計算パラメーター設定値を Table 6-2 に示す。GDL 側境界では大気圧空気が流路に供給され GDL 中を拡散輸送される際の輸送抵抗を考慮した酸素濃度を与え、MPL 側ですべての酸素が消費されるものとした。GDL 側境界における酸素濃度 $c_{O_2,GDL}$ は以下の式より得られる。

$$c_{O_2,GDL} = c_{O_2,channel} - \frac{I}{4F} \cdot \frac{t_{GDL}}{D_{O_2,GDL}^{eff}} \quad [6-39]$$

ここで、 $c_{O_2,channel}$ は供給ガスの酸素濃度、 I は電流密度、 F はファラデー定数、 t_{GDL} は GDL 厚さ、 $D_{O_2,GDL}^{eff}$ は GDL 内の酸素有効拡散係数を表す。GDL 内の有効拡散係数は多孔質内の有効拡散係数補正式として多く用いられている Bruggeman 補正(25)を用いて以下の式より算出した。

$$D_{O_2,GDL}^{eff} = D_{O_2,bulk} \cdot \varepsilon_{GDL}^{1.5} \quad [6-40]$$

ここで ε_{GDL} は GDL の空隙率、 $D_{O_2,bulk}$ は自由空間中の空気に対する酸素の拡散係数を表す。

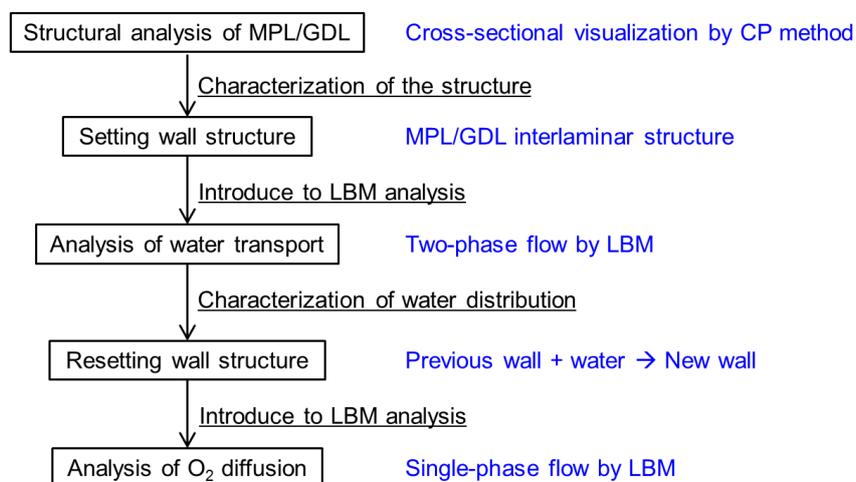


Figure 6-2. Flow chart of mass transport analysis in MPL/GDL.

Table 6-1. Setting values of the parameters in the two-phase flow LBM.

Parameter	Symbol	Value
Particle velocity	c	1.67×10^3 m/sec
Dimensionless characteristic velocity	Ud	1.00
Strouhal number	Sh	Ud/c
Lattice size	dx	1 μm
Time step	dt	0.6 nsec
Threshold of liquid	φ_L	0.38
Threshold of gas	φ_G	0.275
Thickness of interface	κ_f	$0.1 \times dx^2$
Interfacial tension	κ_g	$1.0 \times 10^{-7} \times dx^2$
Relaxation time of f	τ_f	1.0
Relaxation time of g	τ_g	1.0
Density of liquid	ρ_L	1000 kg/m ³
Density of air	ρ_G	1 kg/m ³
Viscosity of liquid	μ_L	354 $\mu\text{Pa} \cdot \text{sec}$
Viscosity of gas	μ_G	21 $\mu\text{Pa} \cdot \text{sec}$
Parameter of free energy model	T	0.293
Parameter of free energy model	a	1.00
Parameter of free energy model	b	1.00
Initial condition of φ_L	φ_{max}	0.41
Initial condition of φ_G	φ_{min}	0.273

Table 6-2. Setting values of the parameters in the diffusion LBM.

Parameter	Symbol	Value
GDL thickness	t_{GDL}	300 μm
GDL porosity	ε_{GDL}	0.7
Diffusion coefficient at 80°C, 1 atm	$D_{O_2,bulk}$	28.3 mm^2/s

6.4 結果及び考察

6.4.1 MPL/GDL 層間の構造的特徴評価

本章で用いた MPL/GDL について、MPL 側及び GDL 側の表面構造を SEM で観察した結果を Figure 6-3 に示す。MPL は触媒層と非常によく似た構造を有しているが、MPL 側の表面 (Figure 6-3 (a)) には無数のマイクロスケールのクラックが存在していることが分かる。一方、GDL 側 (Figure 6-3 (b)) は、直径が数 μm オーダーのカーボンファイバーの束が織り込まれた構造を有している。クラック構造は MPL や触媒層を構成するカーボン・高分子分散インクが乾燥する際に体積が収縮して生じるものであるが、MPL は触媒層と比べて非常にクラック生成量が多い。これは MPL が触媒層に比べて厚く、また、不均一な多孔質構造を有する GDL を基材としているためであると考えられる。そして、このクラック構造は液水輸送に対して大きく影響を及ぼす可能性がある。そのため、MPL のクラック周辺の断面構造を取得し、構造的特徴評価を行った。ここで、断面構造だけでなく、奥行構造の取得を行うため、Figure 6-4 に示すように、加工位置を奥行き方向に送りながら複数回 CP 加工を行い、逐一 SEM による断面構造観察を行った。MPL のクラックを有する構造的特徴を利用し、まず、断面付近の MPL 側表面の SEM 画像を取得する。その後、CP により断面形成し、断面構造及び表面構造の SEM 画像を取得する。さらに、再びクラック構造から位置合わせを行った上で CP 加工し、断面構造及び表面構造の SEM 画像を取得する。表面構造の SEM 画像より、1 回目の CP 加工と 2 回目の CP 加工で、奥行き方向に約 50 μm 研磨されたことが確認された。この、1 回目と 2 回目の CP 加工後の断面構造について、クラック周辺を拡大した SEM 画像を Figure 6-5 に示す。図より、MPL の一部が GDL ファイバー構造内に侵入している部分が存在する一方、MPL 表面に観察されたクラックが GDL 側まで貫通しており、さらに GDL ファイバーの束に沿って In-plane 方向にクラックが広がっている様子が分かる。本章では、PEFC 極間方向である Through-plane 方向につながる MPL から GDL へのクラックを Through-plane クラックとし、PEFC 面方向

である In-plane 方向に広がる MPL/GDL 層間のクラックを In-plane クラックとする。Figure 6-5 (a)で生じている In-plane クラックが約 50 μm 奥側の Figure 6-5 (b)でも観察されることから、このような In-plane クラックは Through-plane クラックの存在する場所で、広い領域にわたって存在しているものと考えられる。

比較のために、Through-plane クラックが存在しない箇所における MPL/GDL 層間構造を Figure 6-6 に示す。ここでは、MPL が GDL ファイバー間に浸入している様子が確認される一方、MPL/GDL 層間の剥離はほとんど生じていないことが分かる。

以上のように、Through-plane クラックの有無により、MPL/GDL 層間構造が大きく異なっていることが明らかになった。ここで、MPL には Through-plane クラックが多数存在していることから、その周囲で生じている In-plane クラックは無視できない構造的特徴であると考えられる。

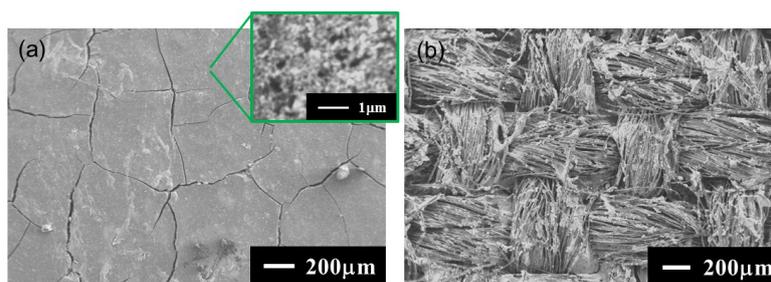


Figure 6-3. SEM images of the surface of (a) MPL and (b) GDL.

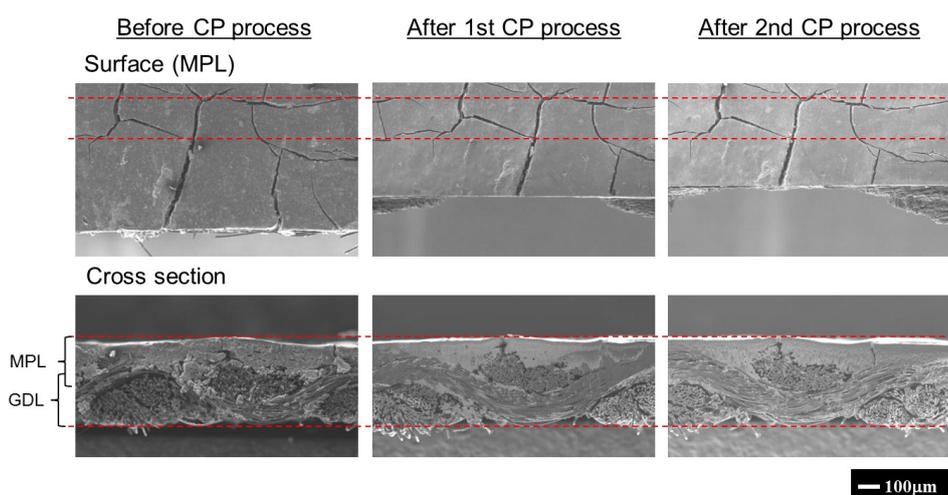


Figure 6-4. 2D + 1D visualization of MPL/GDL structure by CP method.

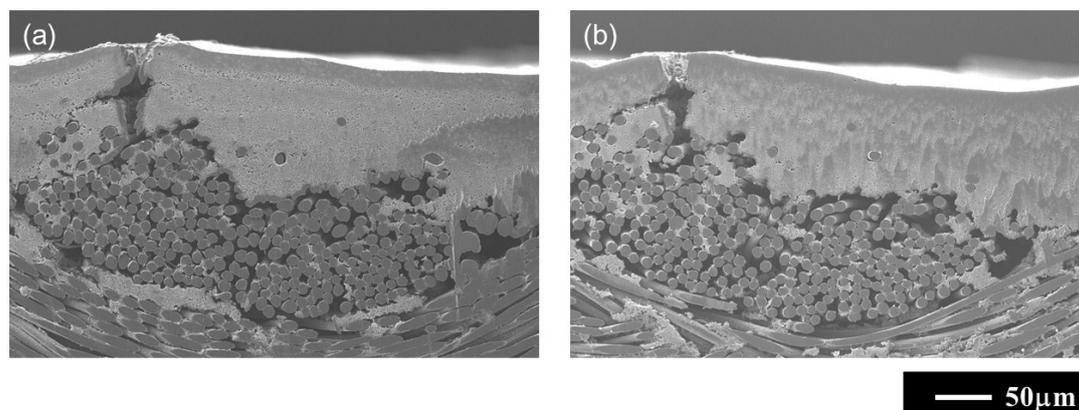


Figure 6-5. Magnified SEM images of the MPL/GDL cross-section after (a) 1st CP process and (b) 2nd CP process.

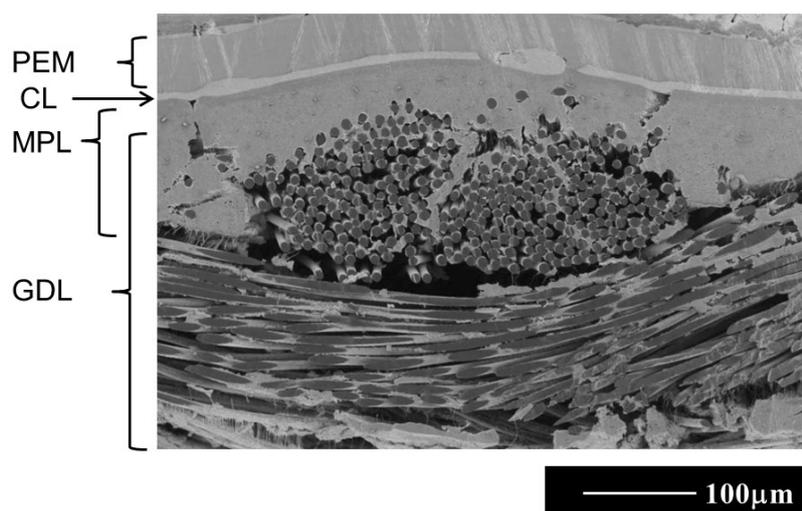


Figure 6-6. Cross-sectional SEM image of the MEA.

6.4.2 MPL/GDL 模擬構造と LBM パラメーターの設定

6.4.1 より MPL 表面から GDL 側へつながる Through-plane クラックとその周囲で生じる MPL/GDL 層間における In-plane クラックが構造的特徴として抽出された. ここで, これらのクラック構造が電極内の物質輸送現象に及ぼす影響を考える上では, In-plane クラックと GDL ファイバー間隔が重要なパラメーターとなる. そこで, Figure 6-7 に示すような MPL/GDL 模擬構造を設定し, In-plane クラック幅を w_{crack} , ファイバー間の隙間を w_{fiber} とした. ここで w_{fiber} を一定として, w_{crack} を変更し, w_{crack} の w_{fiber} に対する比 (C/F) をパラメー

ターとすることにより、In-plane クラックの影響評価を行った。なお、6.4.1 の解析より、Through-plane クラック及びそれに伴う In-plane クラックの奥行長さは数百 μm オーダーと、計算領域に対して十分に長いと考えられるため、本モデルにおいては、奥行方向の構造を均一とした。また、Through-plane クラック幅は $6 \mu\text{m}$ 、GDL ファイバー径は $10 \mu\text{m}$ とした。なお、計算領域は格子サイズ $1 \mu\text{m}$ において $100 \times 80 \times 30$ とした。

Sasabe et al.(26)の実験結果に基づき、MPL 内の液水は主として Through-plane クラックを通過するものと仮定し、本研究で用いる二相流 LBM 解析においては、MPL 部を壁面とクラックのみで構成し、MPL 細孔における輸送現象は考慮しなかった。一方、拡散 LBM 解析では、MPL/GDL 層間通過後の酸素拡散を評価するため、MPL 部を壁面のない空間とみなした。

以上の条件に基づき、C/F をパラメーターとした 4 つの構造を設定した。Figure 6-8 (a)は C/F 0.6, $w_{crack} < w_{fiber}$ である。Figure 6-8 (b)は C/F 1.0, $w_{crack} = w_{fiber}$ である。Figure 6-8 (c)及び(d)はそれぞれ C/F 1.4, 1.8 で、 $w_{crack} > w_{fiber}$ となる。それぞれの構造におけるパラメーターの設定値は Table 6-3 に示す。

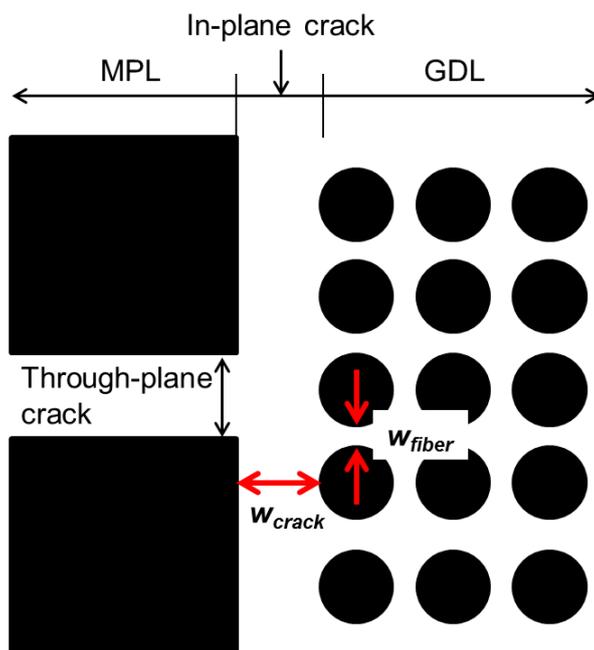


Figure 6-7. Structure and parameters of the wall.

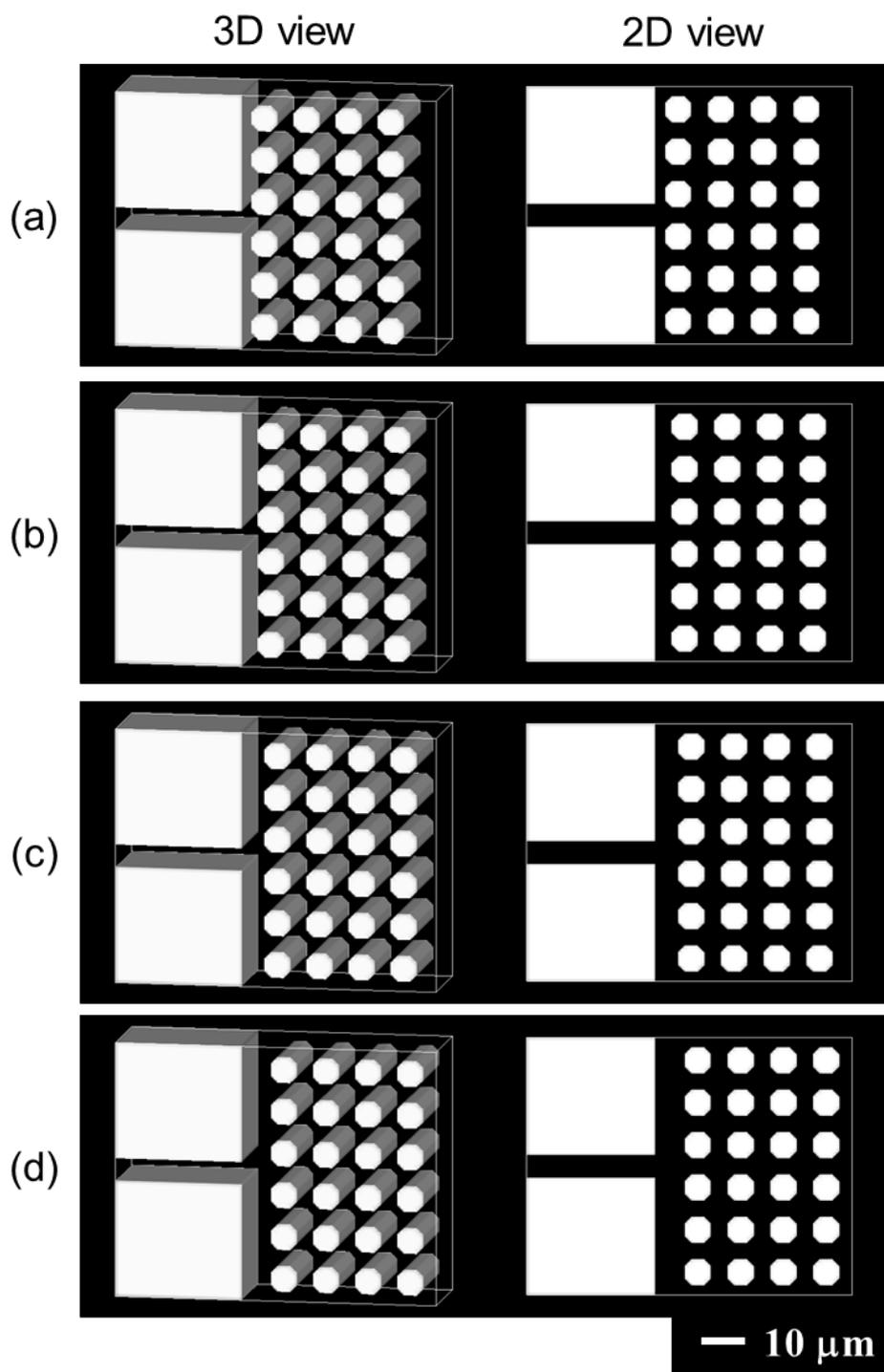


Figure 6-8. 3D view (upper) and 2D view (lower) walls used for LBM analysis. (a) C/F 0.6, (b) C/F 1.0, (c) C/F 1.4 and (d) C/F 1.8.

Table 6-3. Setting parameters of the wall.

Parameter	Unit	(a)	(b)	(c)	(d)
w_{crack}	μm	3	5	7	9
w_{fiber}	μm		5		
C/F		0.6	1.0	1.4	1.8

二相流 LBM における壁面化学ポテンシャルと壁面接触角の関係を Figure 6-9 に示す. 本章で対象とする MPL と GDL の主要構成部材はいずれもカーボンと PTFE であり, ここでは簡単のため, MPL/GDL が均一に PTFE でコーティングされていると仮定し, PTFE 上での水の接触角を示すように壁面化学ポテンシャルを設定した ($\mu_{ex} = 0.001$).

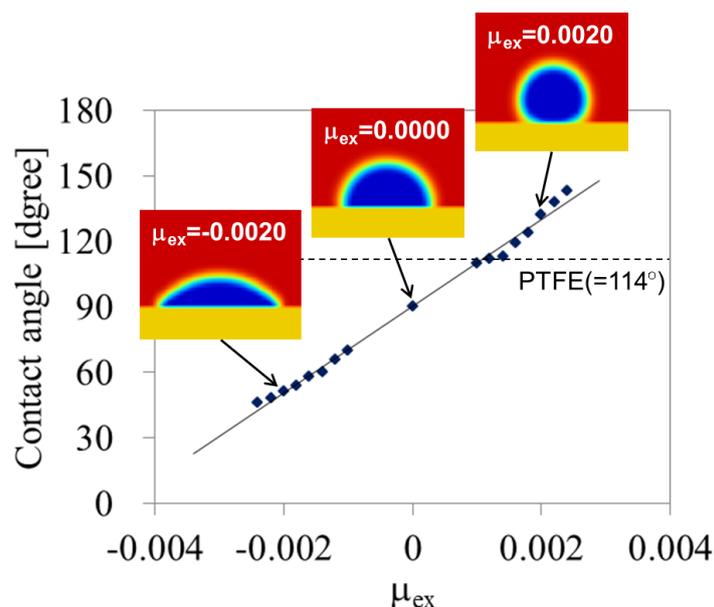


Figure 6-9. Contact angle at each wall chemical potential.

6.4.3 層間模擬構造における液水流入及び酸素拡散の解析

LBM 解析における物質の流入・流出条件を Table 6-4 に示す. この流入・流出条件において, 構造条件 C/F 1.0 における液水流入挙動を計算した結果を Figure 6-10 に示す. Through-plane クラックから流入した液水は, GDL ファイバー間に浸入する Through-plane 方向の流れと In-plane 方向へと広がる流れに分離できる. また, それぞれの時間において流入した液水を酸素が通過できない壁面と見立てて, 壁面構造を再構築し, 酸素拡散計算を行った結果を同図

中に併せて示しており、系内の空間に対する液水量（飽和度）が増加するにつれて酸素輸送が阻害されていることが確認される。

C/F が異なる構造条件それぞれについて、In-plane クラック部を含む GDL 空間の液水飽和度が 20%の状態における液水分布と酸素濃度分布を Figure 6-11 に示す。ここで、酸素濃度分布は Through-plane クラック上側の MPL 部のみを拡大して示している。液水が存在することによる MPL 側の酸素フラックス減少率を Table 6-5 に示す。これらの結果から、同じ飽和度でも Through-plane 方向の酸素輸送に及ぼす影響が異なっていることが分かる。すなわち、In-plane クラック幅の狭い条件である C/F 0.6 においては In-plane 方向の液水フィルム形成が抑制されるために、酸素輸送に及ぼす液水の影響が比較的小さいのに対して、C/F 1.0 以上のクラック幅の広い条件では、形成された In-plane 液水フィルムによって酸素輸送が著しく阻害されている。液水フィルムの形成によって酸素輸送が二次元的になるため、特に Through-plane クラック近傍で酸素濃度が低下している。以上のことから、従来のマクロスケールでの指標である液水飽和度だけでなく、In-plane 液水フィルム長さ と MPL 厚さのアスペクト比 (Table 6-5) が酸素輸送に対して重要であると考えられる。

各 C/F 条件において GDL 空間の液水飽和度に対する In-plane 液水フィルム長さ と Through-plane 液水侵入長さの比を Figure 6-12 に示す。この比が 1 未満であれば GDL への液水侵入が支配的であり、1 以上であれば In-plane 液水フィルム形成が支配的であるとみることが出来る。そして、同図より C/F 1.0 以上では液水フィルム形成が支配的となっていることが分かる。以上の観点から、酸素輸送阻害を軽減した上で液水を系外へ排出するためには C/F が小さいことが求められる。すなわち、In-plane クラックが発生しないことが望まれる。一方、各 C/F 条件において液水飽和度に対する GDL 入口圧力は Figure 6-13 に示されるように、C/F が小さくなるにつれて GDL への流入圧力が高くなっている。液水排出促進のためにはこの流入圧力が低いことが望まれる。以上の観点から、In-plane クラックをなくした上で、Through-plane 方向への液水排出を促進する構造が必要となる。Manahan et al.(27) により、MPL/GDL に貫通孔を設けることによる液水排出促進と発電性能向上に向けた実験的研究が行われているが、今後、貫通孔と MPL や GDL の細孔間での物質輸送を考慮した貫通孔形状の最適化が必要であると考えられる。

Table 6-4. Set values of inlet/outlet conditions.

Parameter	Unit	Value
Inlet water velocity	m/sec	0.5
Inlet O ₂ concentration	mol/m ³	6.65
Outlet O ₂ concentration	mol/m ³	0

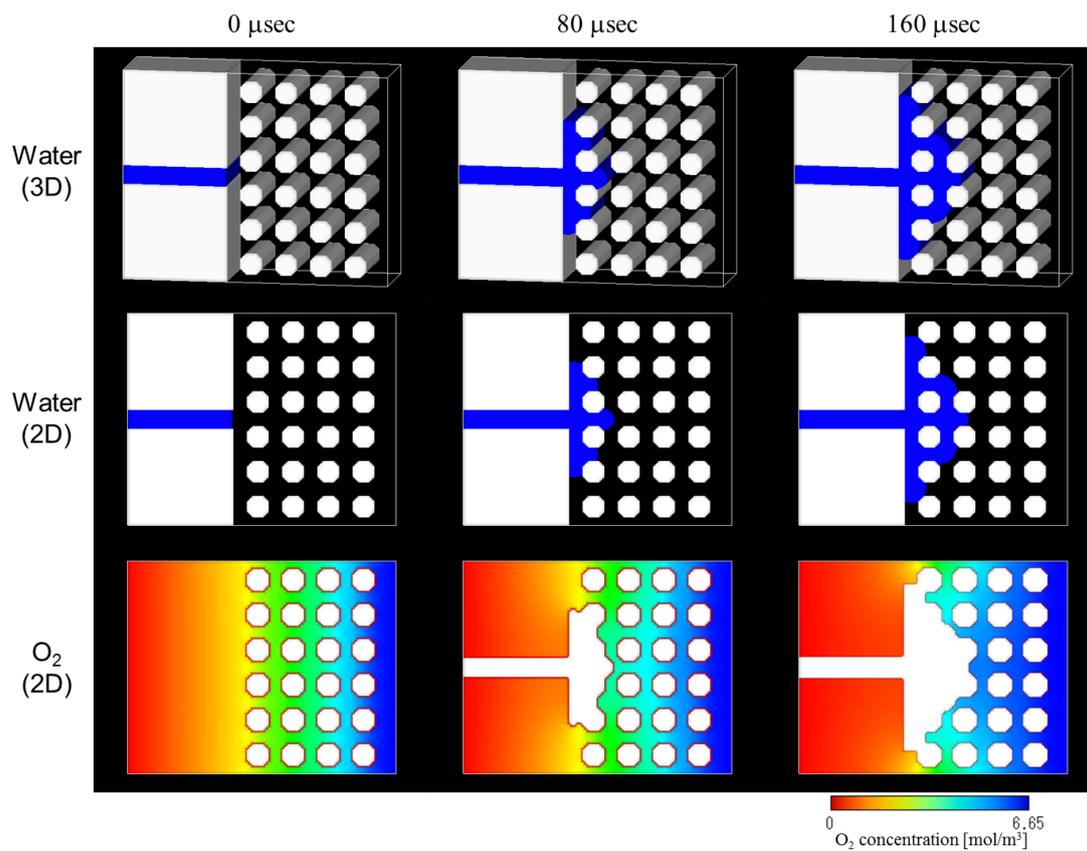


Figure 6-10. Water distribution and oxygen concentration at each time step with the wall of C/F 1.0.

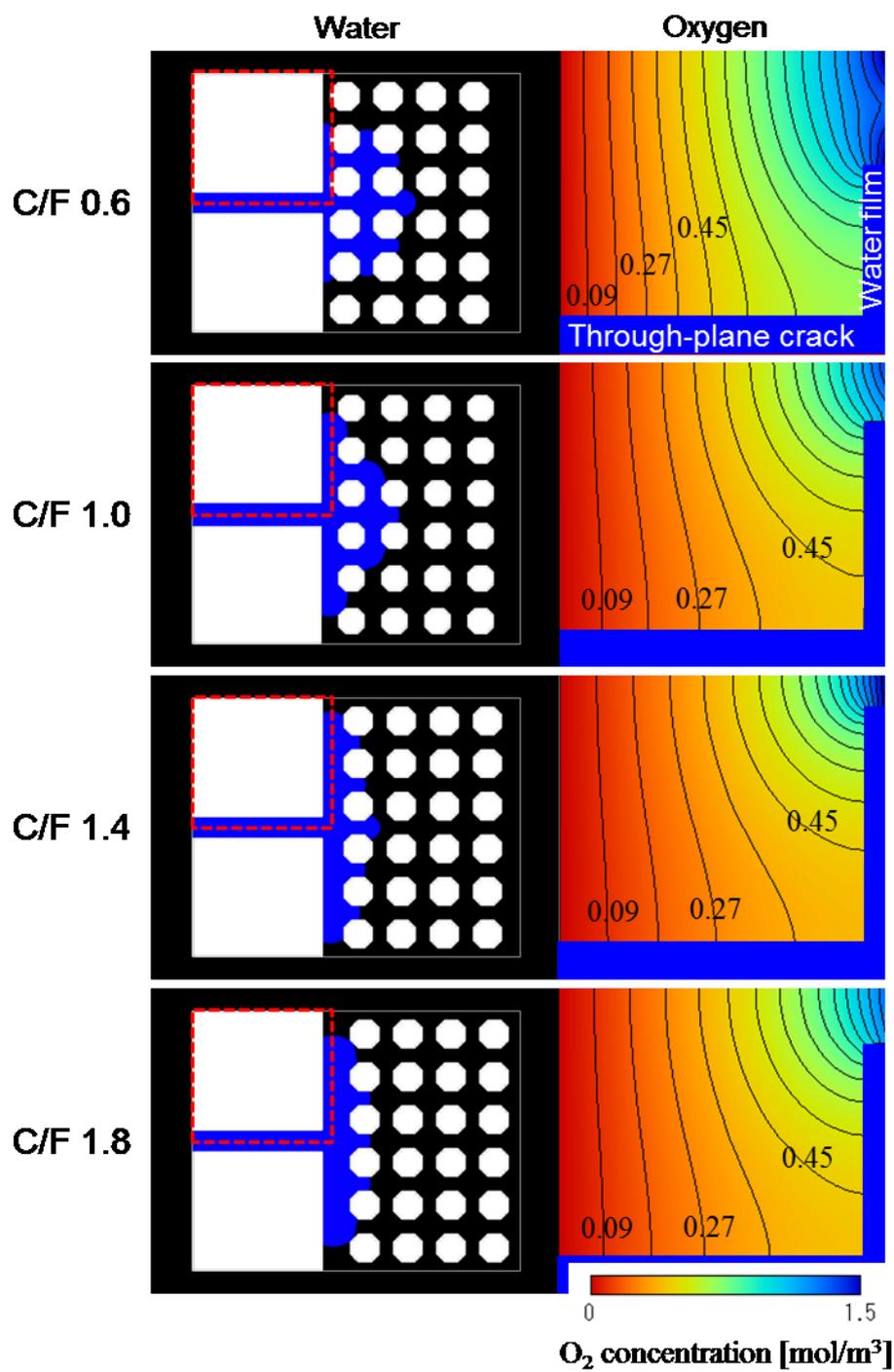


Figure 6-11. Liquid water distribution and contour line of O₂ concentration in each C/F condition at saturation of 20%.

Table 6-5. Oxygen flux degradation at each C/F condition.

C/F		0.6	1.0	1.4	1.8
Saturation	%	20			
Aspect ratio		0.60	0.78	0.88	0.80
O ₂ flux degradation	%	35	56	59	59

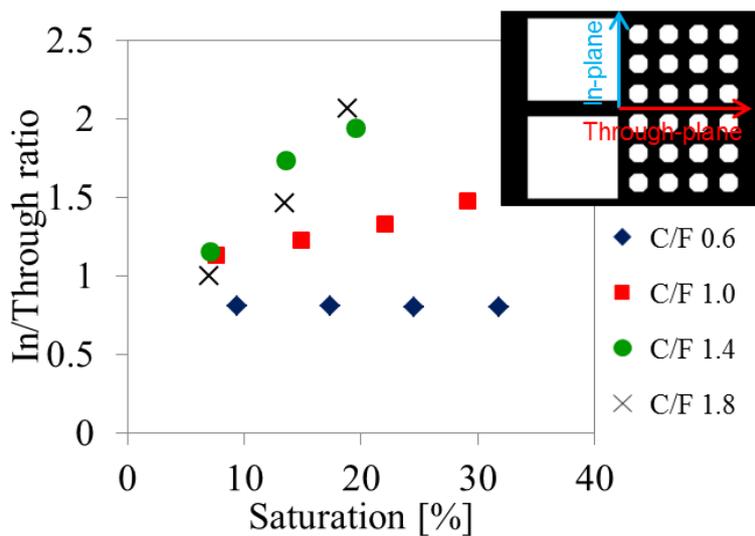


Figure 6-12. In-plane and through-plane water length ratio as a function of GDL saturation at each C/F condition.

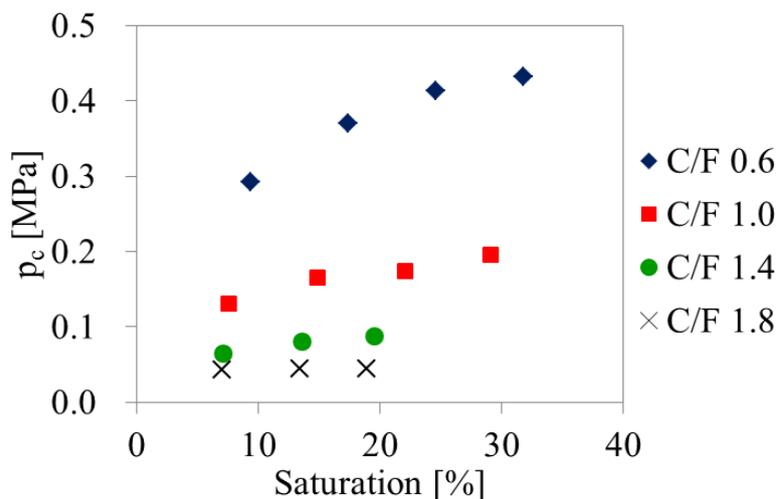


Figure 6-13. Inlet pressure as a function of crack saturation at each C/F condition.

6.5 本章のまとめ

PEFC 電極の構成部材である MPL/GDL の層間構造に着目し、CP 法による構造解析と LBM を用いた物質輸送解析を行った。

MPL 表面の SEM 観察より、MPL 表面に無数のクラックが存在することが示された。このクラック周辺の断面を CP 法により形成し、SEM 観察を行った結果、Through-plane クラックが生じている場所で、MPL/GDL 層間に In-plane クラックが生じていることが明らかになった。

MPL から GDL への液水輸送はクラックからの流入が支配的であると仮定し、MPL/GDL 界面の構造解析に基づく MPL 内 Through-plane クラックから MPL/GDL 層間の In-plane クラックを考慮した GDL への液水輸送の LBM 解析を行った。この結果、Through-plane クラックが GDL ファイバー間隔に比べて小さい場合には、Through-plane 方向への液水輸送が支配的である一方、In-plane クラックが GDL ファイバー間隔に比べて大きい場合には、In-plane 方向への液水輸送が支配的になり、液水フィルムが形成されることが示された。

液水が流入した際の酸素輸送特性を明らかにするために、二相流 LBM 解析により得られた MPL/GDL 層間の液水分布を用いて、液水を酸素が透過できない壁面とみなして壁面構造を再構築し、酸素拡散の LBM 解析を行った。この結果、In-plane 方向の液水フィルムが形成された条件では、酸素拡散が二次元的になり、特に Through-plane クラック近傍での酸素濃度が著しく低下することが示された。

MPL/GDL 層間の酸素輸送を考える上では、In-plane 方向の液水フィルム長と MPL 厚さのアスペクト比が重要となる。MPL/GDL の実構造を考慮した際、特に高電流密度条件では液水フィルム長が MPL 厚さに対して大きくなる可能性があり、セル性能低下に寄与することが示唆される。

本章の参考文献

1. J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler and M. D. Pritzker, *Electrochem. Commun.*, **11**(3), 576 (2009).
2. J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis and L. M. Behra, *J. Power Sources*, **162**(1), 228 (2006).
3. P. P. Mukherjee, Q. Kang and C.-Y. Wang, *Energy & Environmental Science*, **4**(2), 346 (2011).
4. S. Litster, D. Sinton and N. Djilali, *J. Power Sources*, **154**(1), 95 (2006).

5. F. Y. Zhang, X. G. Yang and C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(2), A225 (2006).
6. T. Ous and C. Arcoumanis, *J. Power Sources*, **187**(1), 182 (2009).
7. J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. D. Pritzker and M. W. Fowler, *J. Electrochem. Soc.*, **157**(4), B563 (2010).
8. G. S. Hwang and A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(11), F683 (2012).
9. J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim and M. Kaviany, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, 2779 (2009).
10. 井上, 松隈, 峯元, 第50回電池討論会講演要旨集, 390 (2009).
11. F. E. Hızir, S. O. Ural, E. C. Kumbur and M. M. Mench, *J. Power Sources*, **195**, 3463 (2010).
12. C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart and W. Lehnert, *Appl. Phys. Lett.*, **92**(13), 134106 (2008).
13. P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima and S. Hirai, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(17), 10901 (2011).
14. S. Chen and G. D. Doolen, *Annual Review of Fluid Mechanics*, **30**, 329 (1998).
15. T. Inamuro, M. Yoshino and F. Ogino, *Physics of Fluids*, **9**(11), 3535 (1997).
16. X. Y. He and L. S. Luo, *Physical Review E*, **55**(6), R6333 (1997).
17. 阪口, 東京工業大学修士論文 (2004).
18. M. R. Swift, W. R. Osborn and J. M. Yeomans, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(5), 830 (1995).
19. M. R. Swift, E. Orlandini, W. R. Osborn and J. M. Yeomans, *Physical Review E*, **54**(5), 5041 (1996).
20. 稲室, 物性研究, **77**(2), 197 (2001).
21. A. J. Chorin, *Mathematics of Computation*, **22**(104), 745 (1968).
22. 秋山, 有富, 5.1.3 Projection 法, 新しい気液二相流数値解析-多次元流動解析-. コロナ社, 155 (2002).
23. T. Inamuro, T. Ogata, S. Tajima and N. Konishi, *Journal of Computational Physics*, **198**(2), 628 (2004).
24. 伊藤, 東京工業大学修士論文 (2006).
25. N. Zamel, N. G. C. Astrath, X. Li, J. Shen, J. Zhou, F. B. G. Astrath, H. Wang and Z.-S. Liu, *Chem. Eng. Sci.*, **65**(2), 931 (2010).
26. T. Sasabe, P. Deevanhxay, S. Tsushima and S. Hirai, *Electrochem. Commun.*, **13**(6), 638 (2011).

27. M. P. Manahan and M. M. Mench, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(7), F322 (2012).

第7章

結論と今後の展望

第7章 結論と今後の展望

本論文では、固体高分子形燃料電池電極の構造形成と物質輸送現象に関する研究を行った。

第2章では、PEM内の水分輸送に対して触媒層が及ぼす影響を明らかにするために、MRIを用いた膜内含水分分布計測と露点測定に基づく膜透過水流束計測を行った。これにより以下の知見が得られた。

湿度非平衡環境下(0-80%RH)におけるPEMとCCMの含水分布比較より、両者の含水特性が大きく異なり、特に高加湿側におけるCCM含水量がPEMの含水量に比べて高い値を示すことが明らかになった。すなわち、PEMの場合に湿度非平衡であったものがCCM化することにより、湿度平衡状態に近づくことが示された。

同環境下において触媒層厚さの異なる二種類のCCMの含水分布の比較より、高加湿側での含水量が両者で同程度である一方、ドライ側では、触媒層の厚いCCMにおいて含水量が低下し、供給ガスと湿度平衡状態に近づくことが示された。

以上の結果は、CCM化することにより、表面構造が変化し、水分吸着に有効な表面積が増加したためと考えられる。また、水分吸着特性に対して、湿度依存性が存在することも示唆された。

また、上記結果と膜透過水流束計測の結果より、PEMとCCMでは膜内の水分輸送に対する律速過程が変化することが示された。すなわち、PEMにおいては界面物質伝達抵抗が大きいのに対して、CCM化することにより、界面物質伝達抵抗が低減され、膜内拡散抵抗が支配的になる。しかし、PEMの薄膜化に伴い、CCMにおいても界面物質伝達抵抗が有意に寄与する可能性がある。

以上の結果より、PEMとCCMでは水分輸送特性が大きく異なり、PEFC内の水分輸送現象を評価する上では、構成部材単独での評価のみでなくシステムとしての評価が重要であると考えられる。また、触媒層というPEMに対して非常に薄膜の部材が、全体の物質輸送に対して大きく影響を及ぼすことから、この触媒層の構造と物質輸送特性を明らかにすることが重要であることが示された。

第3章から第5章までは、第2章での結果を受けて、触媒層内の物質輸送現象の解明が重要であるとの認識から、触媒層の構造制御と物質輸送に及ぼす影響を明らかにするための研究を行った。

第3章では、触媒層形成プロセスを明確にし、構造解析及び触媒層性能評価手法を確立した。その上で、PEFC性能に大きく影響を及ぼすことが知られているI/Cをパラメーターとした触媒層を作製し、構造解析及び性能評価を行った。

構造形成プロセスにおいてI/Cのみを変更し、その他のプロセスを統一してそれぞれの触媒層を形成し、構造解析を行った結果、触媒層厚さはカーボン含有量によって、空隙率はアイオノマー含有量によって決定されることが示された。空隙率 ε_{geo} とI/C比 $X_{I/C}$ の関係は以下の式で近似できる。

$$\varepsilon_{geo} = -25.4X_{I/C} + 84.4 \quad [7-1]$$

それぞれの触媒層の性能評価を行った結果、アイオノマーリッチ条件 (I/C 3.0) では発電性能が著しく低下する一方、カーボンリッチ条件 (I/C 0.3) では、特に高加湿条件 (90%RH) で等分条件 (I/C 1.0) よりも高い性能が示された。これらの結果は、それぞれの触媒層が有する空隙率の傾向と定性的に一致する。一方、低加湿条件 (40%RH) では、I/C 1.0 に比べて I/C 0.3 での性能低下が著しく、これはカーボン凝集体が十分にアイオノマーでコーティングされていないためであると考えられる。

第4章では、第3章より触媒層内の空隙率 (細孔構造) が性能に対して重要な影響を及ぼす可能性が示唆されたことから、構造形成プロセスにおいて空隙率を制御する手法を確立し、空隙率を制御された触媒層の性能評価を行った。

構造形成プロセスにおいてホットプレス工程に着目し、プレス圧力を変えて触媒層を形成し、空隙率への影響を調べた。この結果、プレス圧力 2 MPa 以下では触媒層は弾性変形領域であり、空隙率に有意な変化が見られなかった一方、2 MPa 以上では塑性変形領域となり、空隙率がプレス圧力増加に対して線形に減少することが示された。また、10 MPa 以上では PEM の塑性変形が生じることが確認された。この結果より、プレス圧力 p_{press} と空隙率 ε_{geo} の関係を以下の式で近似できる。

$$\varepsilon_{geo} = 1.53p_{press} - 3.08 \quad (2 \leq p_{press} \leq 10 \text{ MPa}) \quad [7-2]$$

空隙率制御された触媒層の性能評価を行った結果、空隙率の低い触媒層で高電流密度側での急激な電圧低下がみられた。この傾向は高加湿条件において顕著であり、触媒層細孔構造が変化することにより、フラッドイングが生じやすくなったものと考えられる。

第5章では、第3章と第4章の結果を受けて、触媒層構造を任意に制御するために、触媒層厚さ及び白金担持量を独立制御する手法を確立した。また、構造制御された触媒層を作製し、従来連動して評価されていた触媒層厚さ及び白金担持量が発電性能に及ぼす影響について、それぞれが単独で発電性能に及ぼす影響として評価を行った。

白金担持カーボンの基材に用いられているものと同種の白金非担持カーボンを混合することにより、白金担持量制御を行った。また、第3章の結果を受けて、ドクターブレード法のブレードギャップをパラメーターとすることにより、触媒層厚さの制御を行った。それぞれの関係式を再掲する。

$$m_{CL} = \alpha t_{gap} \quad [7-3]$$

$$t_{CL} = \beta m_{CL} \quad [7-4]$$

$$m_{Pt} = \frac{X_{Pt/CB}}{X_{Pt/CB} + \frac{1 + X_{I/CB}}{X_{PtC/CB}}} m_{CL} \quad [7-5]$$

ここで、 m_{CL} は触媒層塗布量を、定数 α は触媒インク密度を表す。 α は配合材料の密度と配合割合から推定した。また、 β は触媒層空隙率に依存する定数である。また、 m_{Pt} は白金担持量、 $X_{Pt/CB}$ は白金と白金担持カーボン中のカーボンブラックの重量割合、 $X_{I/CB}$ はI/C、 $X_{PtC/CB}$ は白金担持カーボン中のカーボンブラックと触媒層中のカーボンブラックの割合を示す。

触媒層厚さをパラメーターとした触媒層の性能評価を行った結果、触媒層を薄膜化することにより、発電性能が向上することが示された。これは、触媒層内においてプロトンの平均的な輸送距離が短縮されるためであると考えられる。また、白金担持量をパラメーターとした触媒層の性能評価を行った結果、白金担持量を下げることにより、発電性能が低下し、これは触媒層内において白金への局所的な反応物質のフラックスが増加することと、白金周囲での局所的な水分濃度上昇によるフラiddiingの影響であると考えられる。

第6章では、第2章におけるシステムとしての評価が重要であるという認識及び第3章から第5章までの性能評価の結果を受けて、電極の多孔質積層構造に着目し、電極内部におけるフラiddiingと反応物質輸送の関係について解析を行った。

ここでは電極積層構造のうち、特に従来一体構造として扱われることの多い

MPL/GDLに着目し、構造解析を行った。この結果、MPL 表面には GDL 側に貫通する Through-plane クラックが多数存在し、その周囲においては、MPL/GDL の相間に連動した In-plane クラックが存在することが明らかになった。

この Through-plane クラックと In-plane クラックを MPL/GDL の構造的特徴として抽出した模擬構造を作製し、LBM を用いた物質輸送解析を行った。In-plane クラック幅と GDL ファイバー間隔をパラメーターとした四種類の構造を設定し、二相流 LBM により Through-plane クラックから GDL 側への液水流入挙動解析を行った。この結果、In-plane クラック幅が GDL ファイバー間隔よりも小さい場合には、液水はファイバー間を通過する Through-plane 方向への輸送が支配的となる一方、In-plane クラック幅が GDL ファイバー間隔よりも大きい場合には、液水は In-plane クラックを通過する In-plane 方向への輸送が支配的となる。

上記結果を踏まえて、両構造における液水飽和度を一定とした状態での酸素拡散 LBM 解析を行った結果、液水が Through-plane 方向へと流出する場合には、酸素拡散に対して及ぼす影響は小さく、酸素輸送は一次的に評価できる一方、液水が In-plane 方向へと流出する場合には、酸素拡散が二次元的になり Through-plane クラック近傍での酸素濃度が低下するために、同じ液水飽和度においても発電性能により大きく影響を及ぼす可能性が示された。

本研究では、触媒層構造パラメーターのうち主にマクロスコピックパラメーターである I/C, 空隙率, 厚さ及び白金担持量に着目し、これらの構造パラメーターを制御するための構造形成パラメーターを明らかにした。そして、それぞれの構造パラメーターを制御する関係式が[7-1]式から[7-5]式までのように得られた。

触媒層の最適構造設計に向けて、物質輸送の観点から今後はアイオノマーや白金の分布といったよりミクロスケールの構造パラメーターにも着目していく必要があるが、いずれの場合でも実際の発電状態においてどのようにそのパラメーターが寄与するのかを理解する必要がある。その際には本研究で得られたマクロスケールのパラメーターを制御したうえでミクロスケールの構造パラメーターを設定するという手順が重要になると考える。

また、物質輸送の観点からは、本研究では電極間の層界面として MPL/GDL に着目したが、CL/MPL 界面においても同様のフラiddingによる性能への影響が生じると考えられる [Appendix 6]。この CL/MPL 界面はより反応場に近い上に、薄膜であるため、二次元的な拡散効果の影響が出やすいものと予想される。このような小さなスケールでの解析のためには、計算の高速化が不

可欠である。また、フラッディング現象がどこで、どのようなスケールで生じているのか、更に理解を深めるためには、電極内での水分の相変化現象を考慮した輸送現象の解明が重要であると考ええる。

謝辞

平井秀一郎教授には、研究を進めるにあたり、常に広い視点から物事を考えるようにご指導いただきました。また研究を人に分かりやすく伝えることの難しさや重要性についても丁寧にご指導いただきました。心より感謝の意を表します。

津島将司准教授には、常に的確なご指導をいただき、研究指針など数多くのご助言をいただきました。また、研究や様々な物事を進める上での姿勢など非常に多くのことを学ばせていただきました。心より感謝の意を表します。

機械制御システム専攻の佐藤勲教授、伏信一慶准教授及び物質科学専攻の山中一郎准教授には、お忙しい中学位論文審査をお引き受けいただきました。深く感謝の意を表します。

機械制御システム専攻の花村克悟教授には、合同ゼミを通じて研究に対する異なる視点からのご助言をいただき、また幅広い視点から興味深いお話を聞かせていただきました。厚くお礼申し上げます。

植村豪助教には、研究に対して異なる視点からご助言いただくとともに、研究室での活動において様々なご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

日産自動車株式会社の篠原和彦博士には、学会においてご助言をいただき、また博士一貫コースのインターンシップを実施するにあたり多大なご協力を賜りました。インターンシップ先の Nissan Technical Center North America (NTCNA)の Dr. Kev Adjemian をはじめ Fuel cell & battery laboratory の皆様には、インターンシップ中の活動において様々なご助言をいただき、また自身の研究を異なる視点から見つめ直す意味でも大変貴重な機会を設けていただきました。厚く感謝申し上げます。また、本学博士一貫教育プログラムからはインターンシップの実施をはじめ、多大なるサポートをいただきました。ご関係の皆様に感謝申し上げます。

日産自動車株式会社の久保則夫博士、青谷幸一郎様、研究室の博士課程の先輩でもある田淵雄一郎博士には、MRI 計測用サンプルのご提供をいただき、また研究を進めるにあたり大変有意義なご助言をいただきました。厚く感謝申し上げます。

東工大グローバル COE プログラム「エネルギー学理の多元的融合」に關しまして、機械物理工学専攻野崎智洋教授には私のアドバイザーをご担当いただき、研究に関して貴重なご意見をいただきました。また、GCOE 拠点室の皆様には、GCOE 国際フォーラムでの学生委員をはじめとする様々な活動を通して貴重な経験をさせていただくにあたり、多大なご協力をいただきました。感謝申し上げます。

研究を進めるにあたり、4大学ナノ・マイクロファブリケーションコンソーシアムの CP と SEM を利用させていただきました。東京大学の杉井康彦准教授、事務員の佐藤昇様をはじめご関係の皆様にご感謝申し上げます。また、CP の断面作製技術に関しては日本電子株式会社の菊池辰佳様にご指導、ご助言をいただきました。窒素ガス吸着計測に関しては、本学ものづくりセンターの設備を利用させていただきました。カーボンブラックはライオン株式会社黒田喜良様よりご提供いただきました。ご関係の皆様にご感謝申し上げます。

LBM 解析を行うにあたり、伊藤等様、瀧田晋平様ら研究室の先輩方の計算コードを活用させていただきました。感謝申し上げます。

博士課程の先輩である沈宰暎博士、藤井義喜博士、笹部崇博士および特任助教のディーワンサイ・ペンサイ博士には、研究室での活動を進めるにあたり多くのご助言をいただきました。感謝申し上げます。

研究室秘書の湯澤理恵様、黒崎麻利子様、研究室 OB の皆様及び学生の皆様には研究室での活動を進めるにあたり多くのご助力をいただき、大変楽しい期間を過ごすことが出来ました。感謝申し上げます。

最後に、長期にわたる学生生活を支えてくれた家族と高山佳奈様に感謝いたします。

2013.2 鈴木 崇弘

付録

A.1 TR 選定実験

本論文第 2 章における MRI 計測において、繰り返し時間 (Repetition time, TR) が計測に及ぼす影響を調べた。各 TR 値において、積算回数 4 回とした場合の計測にかかった時間を Table 4 1 に示す。 TR 以外のパラメーターを固定しているため、計測時間は TR と比例関係にある。

TR を変化させたときの MR 画像の変化の様子を Figure A1-1 に示す。青色が濃くなるほど、水分濃度が高いことを意味しており、 $TR=0.5$ (左から一つ目の画像) においては、低加湿側であるはずの左側 (0%RH) のほうが高加湿側である右側 (80%RH) よりも信号強度がわずかに高いことが示されている。これは、本実験系のような膜両側の湿度差が非常に大きい環境においては、低加湿側と高加湿側における水の結合状態が異なる可能性を示唆している。 TR の値を大きくしていくと、徐々に高加湿側の信号強度が強くなってきていることが分かる。それぞれの MR 画像について、膜厚方向の信号強度の一次元分布をとったものを Figure A1-2 に示す。この分布から、 TR の増加に対して、低加湿側の信号強度はあまり変化していないのに対し、高加湿側では信号強度が急激に増加していることが分かる。また、この信号強度の増加は $TR=3.0$ 程度で収束することが示された。

以上より、膜両側の湿度差を大きくした環境では、 TR 値を 3.0 以上にする必要があることが明らかになった。そこで、本研究では、MRI について $TR=3.0$ で計測を行った。

Table A1-1. Measurement times at each repetition time.

TR [sec]	Measurement time [min]
0.5	8
1.0	17
1.5	25
2.0	34
2.5	42
3.0	51
3.5	59

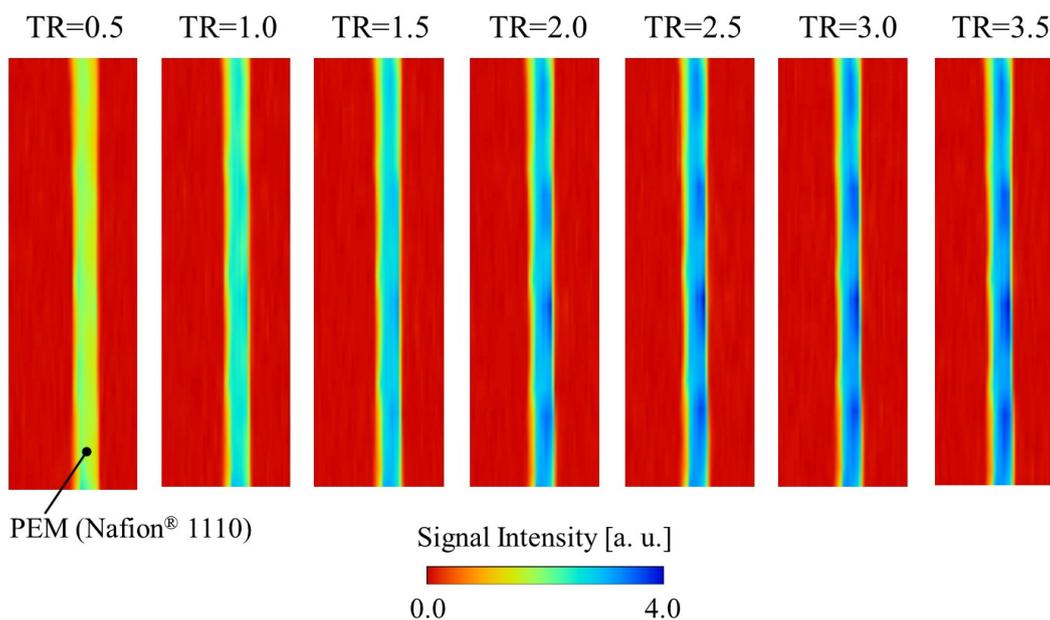


Figure A1-1. MR images at each repetition time. Humidification condition is a non-equilibrium condition, 0%RH (left side) and 80%RH (right side).

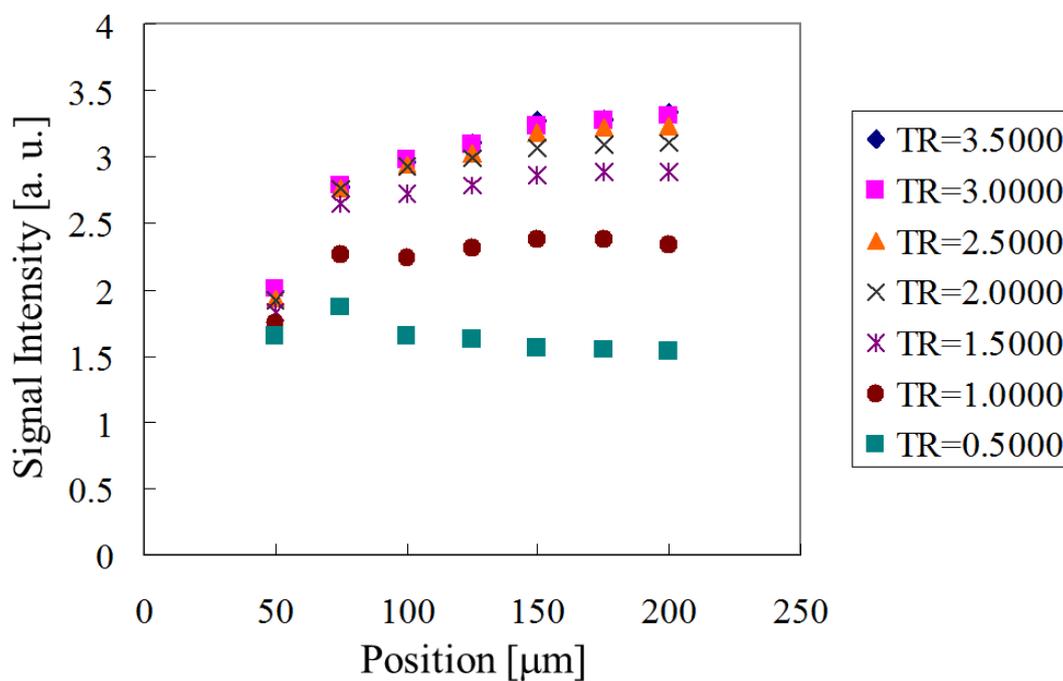


Figure A1-2. 1D profiles through the membrane at each repetition time.

A.2 CP 法による PEFC 電極断面形成の最適化

本論文で用いた断面形成手法であるクロスセクションポリッシャ (CP) 法は、同種のイオンビームを用いる加工法である収束イオンビーム (FIB) 法に比べて、低エネルギーのブロードな Ar イオンビームを用いるため試料へのビーム痕などのアーティファクトが低減でき、より真断面に近い断面が得られることが利点である。しかし、CP 法においても本研究で対象とした触媒層のような高分子など熱に弱い材料に対して良好な断面を得るには、加工条件の最適化が重要である。ここでは、CP 法による加速電圧及び加工時間が PEFC 電極の断面構造に及ぼす影響を示す。

加速電圧を高めることで加工時間を短縮することが可能であるが、加工中の温度上昇が顕著になるため、熱に弱い材料を扱う場合には加速電圧を下げて加工することが必要である。Figure A2-1 に CCM を加速電圧 6 kV (左) と 4 kV (右) で加工した結果を示す。CCM 断面 (Figure A2-1(a), (b)) を比較すると加速電圧 6 kV では PEM 部分に熱的損傷が生じていることが確認できる。一方、加速電圧 4 kV ではこのような損傷が軽減され、良好な断面が得られている。さらに、触媒層部分の拡大像 (Figure A2-1(c), (d)) を比較すると、両者で構造に違いがみられ、加速電圧 6 kV では空隙構造が埋まっている様子が確認される。このことから、加速電圧 6 kV では熱的損傷の影響が触媒層にも現れていることが示唆される。MPL は触媒層とよく似た材料・構造であるため、MPL/GDL の断面形成においても同様の影響が生じるものと考えられる。以上のことを踏まえて、本論文では CCM 断面形成のための加速電圧を 4 kV に設定した。

次に、CP 法の加工時間の影響について示す。CP 法では低エネルギーのイオンビームを用いるため、凍結破断法やマイクローム法などに比べ断面加工に時間を要する。Figure A2-2 に MPL/GDL について加工時間を 20 h (左) と 10 h (右) に設定して断面形成を行った結果を示す。いずれにおいても下側のカーボンファイバーまで研磨面が到達しているが、加工時間 10 h の場合には、MPL 部分に研磨痕が観察される。一方、加工時間を 20 h にした場合には良好な MPL 断面構造が得られている。MPL の構造は触媒層構造とよく似ており、触媒層の断面形成においても同様に加工時間の影響が生じる。以上のことを踏まえ、本論文ではすべての CCM 及び MPL/GDL の CP 断面形成の加工時間を 20 h 程度に設定した。

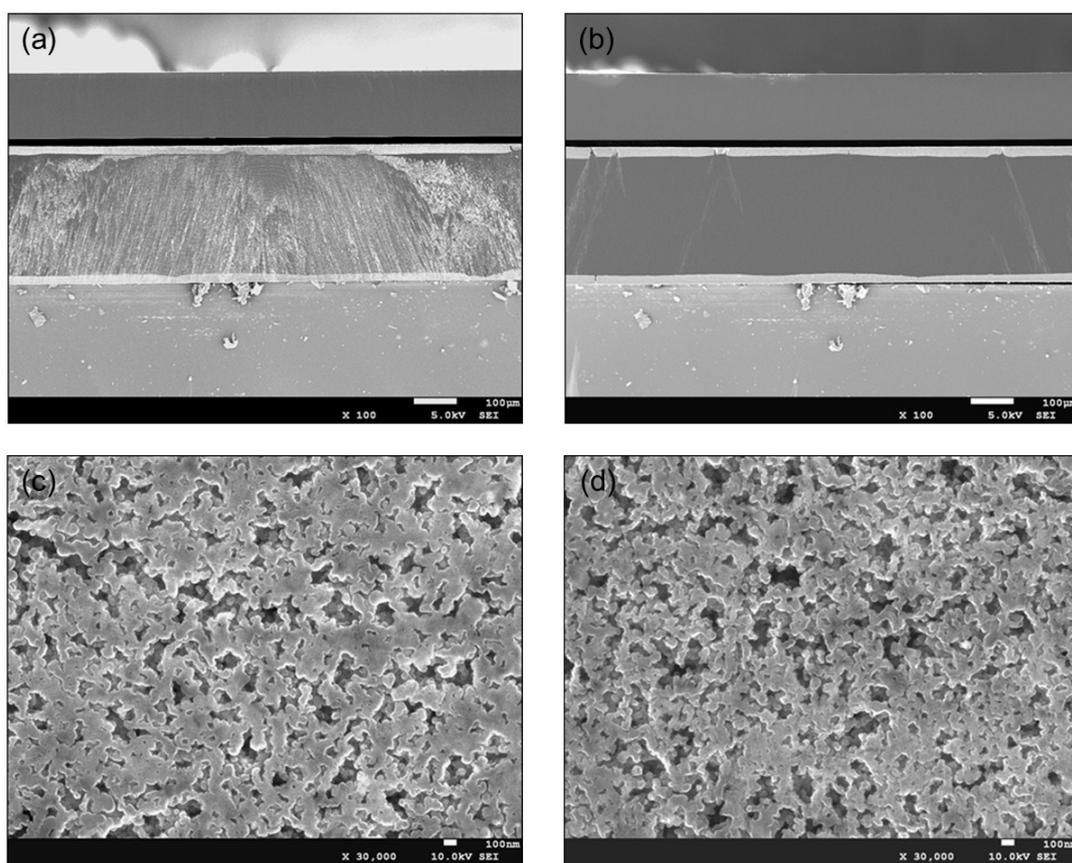


Figure A2-1. Cross-sectional SEM images of the CCMs. (a) and (b) are cross-section of the CCMs. (c) and (d) are magnified images of the CLs. (a) and (c) are the CCM polished by 6 kV. (b) and (d) are the CCM polished by 4 kV.

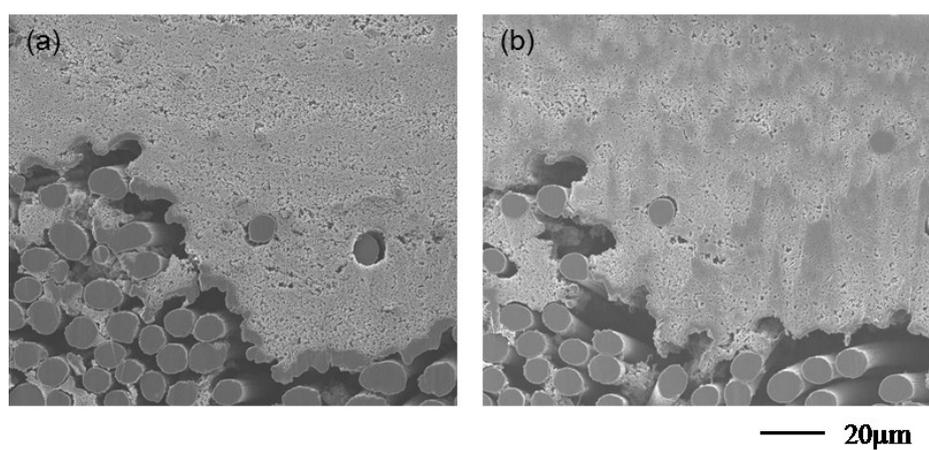


Figure A2-2. Cross-sectional SEM images of the MPL/GDL. CP time is (a) 20 h and (b) 10 h.

A.3 触媒層乾燥工程における成分偏析

本論文第 3 章の触媒層構造形成について、乾燥工程における成分偏析について評価を行う。A.F. Routh et al. は粒子分散溶液の乾燥プロセスにおける成分の偏析について連続体モデルの数値解析よりペクレ数 (Pe) で整理している(1)。このペクレ数は粒子のブラウン拡散速度 D/H と膜収縮速度 E の比として $Pe = EH/D$ で表される。ここで、 H は wet 膜厚、 D は粒子ブラウン運動の拡散係数である。Stokes-Einstein の式が成り立つなら $D = kT/(6\pi\mu R)$ で評価できる。ここで、 R は粒子半径、 μ は粘性係数、 T は液温度、 k はボルツマン定数である。本研究で用いた触媒インクについて、ペクレ数の概算値を Table A3-1 に示す。ここで、粒子のペクレ数 (Pe) と高分子のペクレ数 (Pep) より、成分の偏析については Table A3-2 のように評価される。この整理が均一な球粒子を仮定したものであることには留意が必要であるが、以上の概算より、本研究で用いた触媒インクについては、ペクレ数条件(b)または(d)に該当し、比較的高分子と粒子が均一に分布しやすい条件であることが分かる。特に、アイオノマーに関してはペクレ数が十分に小さいものと考えられ、乾燥工程において液体に対する追従性がよく、カーボンネットワーク内にも侵入しやすいと予想される。

Table A3-1. Estimation of Peclet numbers.

Parameter	Symbol	Unit	Carbon aggregate	Ionomer
Peclet number	EH/D		≈ 10	≈ 1
Wet film thickness	H	m	0.0001	
Particle radius	R	m	1×10^{-7}	1×10^{-8}
Diffusion coefficient	D	m ² /sec	1.3×10^{-12}	1.3×10^{-11}
Film shrinkage rate	E	m/sec	1.7×10^{-7}	

Table A3-2. Relationship between Peclet number and segregation.

(a)	$Pe > 10$	表面粒子濃厚層と下層との間にシャープな界面が形成される
(b)	$Pe > 10$ & $Pe \gg Pep$	表面に粒子層、底面に高分子層が形成される
(c)	$Pep \gg Pe$	高分子層が表面に偏析し、粒子濃度は底面でより高くなる
(d)	$Pe \sim Pep \ll 10$	粒子、高分子ともに膜内に均一に分布する

参考文献

- (1) A.F. Routh and W.B. Zimmerman, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2961 (2004).

A.4 カーボン凝集体サイズと超音波解砕の影響

本論文第 5 章で作製した白金担持・非担持カーボン混合触媒層においては、白金非担持カーボンとして白金担持カーボンの基材に用いられているものと同じカーボンブラック (Ketjenblack EC) を用いた。しかし、単にカーボンブラックを混合しただけでは、Figure A4-1(a)に示されるような触媒層厚さ (約 10 μm) に対して非常に大きな凝集体構造が含まれることが観察された。一方、白金担持カーボンのみで作製された触媒層においてはこのような大きさの凝集体構造は見られない。これは、カーボンブラックを作製される際に形成される aggregate 構造のうち、大きな構造のものが白金担持カーボン作製プロセスにおいて除外されるためであると考えられる。そこで、白金担持カーボンと非担持カーボンの aggregate 構造を同程度の大きさにするために、Figure A4-2 に示すような超音波解砕をあらかじめカーボンブラック単体に対して行った。超音波解砕を 30 min または 60 min 行った後に触媒層を形成した結果をそれぞれ Figure A4-1(b)および(c)に示す。また、同様の断面 SEM 画像を各触媒層において 10 枚ずつ取得し、内部に含まれる μm スケールのカーボンブラック aggregate 構造の数を抽出した結果を Table A4-1 に示す。これより、超音波解砕を行うことでカーボンブラックの aggregate 構造が微細化していることが示された。なお、図に示すように、白金担持カーボンにおいても触媒層厚さと同程度 (直径 10 μm 以下) の比較的大きな aggregate 構造が一部存在していることが示唆されている。以上の結果から本研究では、カーボンブラックに対して 60 min の超音波解砕を行った後に、触媒層形成を行った。

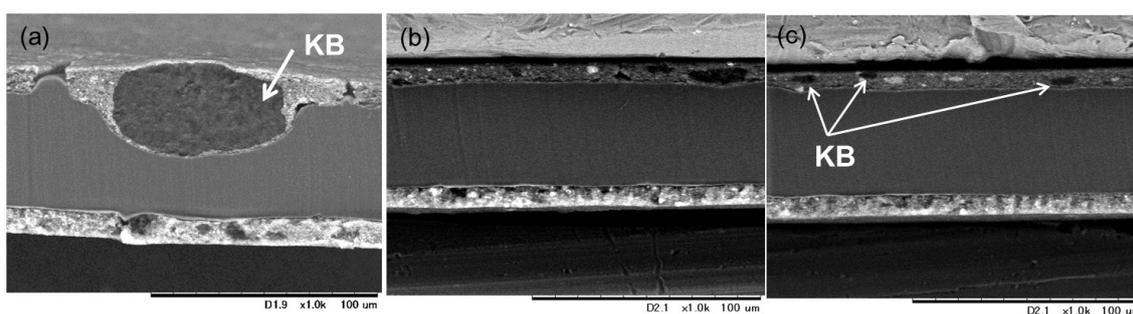


Figure A4-1. Aggregates of Ketjenblack (KB) in the blended CLs without (a) and with ultrasonic homogenizing of 30 min (b) and 60 min (c).

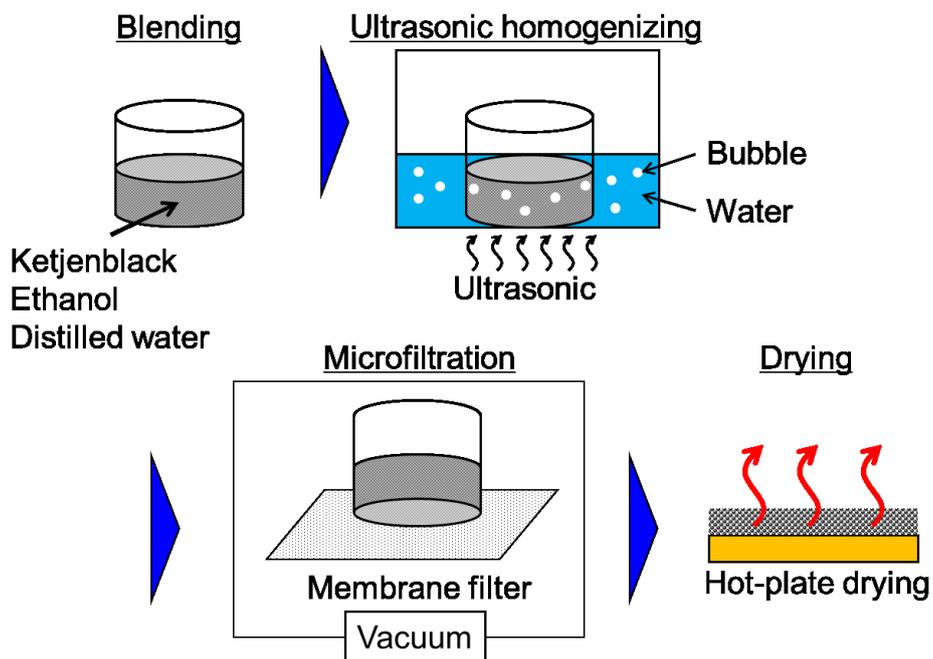


Figure A4-2. Ultrasonic homogenizing process of the carbon black.

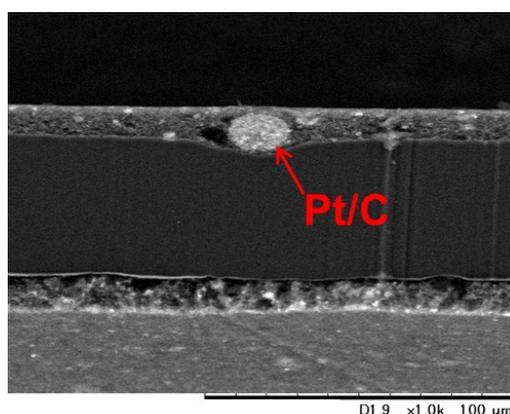


Figure A4-3. Aggregates of Pt/C in the blended CL.

Table A4-1. Number and occupied area of micrometer-scale carbon aggregates.

Type	Number of carbon aggregates		Occupied area
	1-10 μm	>10 μm	
Normal	22	2	12%
Ultrasonic (30 min)	18	0	5%
Ultrasonic (60 min)	12	0	2%

A.5 触媒層厚さ及び空隙率制御に対する I/C の影響

触媒層厚さ制御に対して I/C が及ぼす影響を Figure A5-1 に示す. 本論文では I/C 1.0 についてのみ示したが, カーボンリッチ条件の I/C 0.7 やアイオノマーリッチ条件の I/C 1.3 においても, 触媒インク条件より推定される触媒層塗布量とドクターブレードギャップの関係に対して良好な一致を示している. また, カーボン含有量に対して触媒層厚さが線形に変化していることも確認された.

空隙率制御に対して I/C が及ぼす影響を Figure A5-2 に示す. すべての I/C 条件においてホットプレス圧に対する単位カーボン量当たりの触媒層厚さの変化がほぼ一致していることが確認できる. また, それに伴う空隙率の変化も確認できる. I/C 1.0 のプレス圧と空隙率の関係式及び I/C と空隙率の関係式より他の I/C 条件におけるプレス圧と空隙率の関係を推定した結果を同図中に示しており, 実験結果と良好な一致を示していることが分かる. 今後, 空隙率の高精度な制御に向けては, ホットプレス圧力の高精度化及び面圧の均一化を図ることが重要であると考えられる.

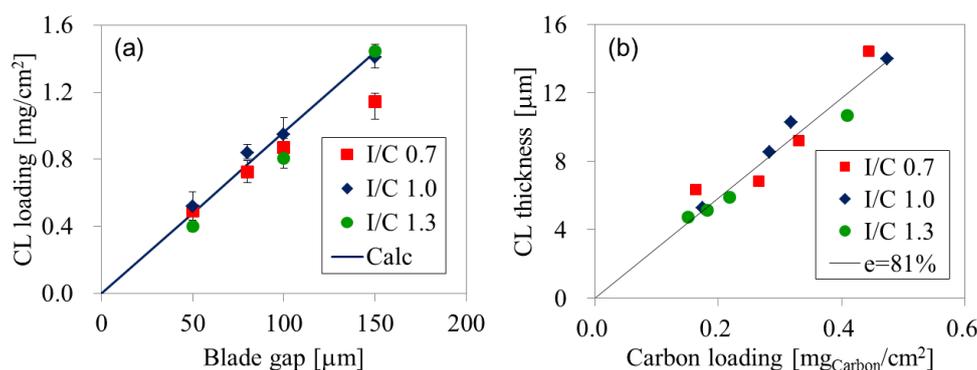


Figure A5-1. Effect of I/C and the blade gap on (a) loading and (b) thickness of the CLs.

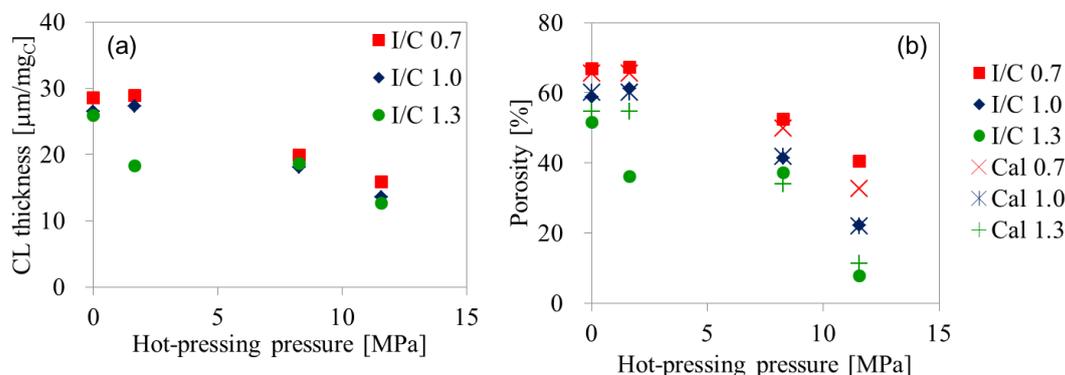


Figure A5-2. Effect of I/C and hot-pressing pressure on (a) thickness per unit carbon content and (b) porosity.

A.6 発電による MEA クラック形成

発電後の MEA の断面を形成し観察した結果を **Figure A6-1** に示す. ここで触媒層と MPL の界面に着目すると, 通常は両者が良好に接触していることが確認できる一方, **Figure A6-1 (a)**や**(b)**のようなクラック構造も一部にみられる. ここで, **Figure A6-1 (b)**のように触媒層と MPL の間の隙間はそれぞれの層の凹凸構造により形成されたものと考えられる. 一方, **Figure A6-1 (a)**のように触媒層と MPL を貫通するようなクラック構造も存在する. これは, 発電試験に伴う膜の加湿膨潤・乾燥収縮により形成されたものだと考えられる.

このようなクラック構造に関しては, 本論文第 6 章で示したような液水滞留スポットとなる可能性があり, その形成機構及び発電性能への影響については更なる検討が必要である. また, これらの構造より, 触媒層や MPL などそれぞれの構成部材単体だけでなく, 一体構造として特徴の抽出・評価を行っていくことが重要であると考えられる.

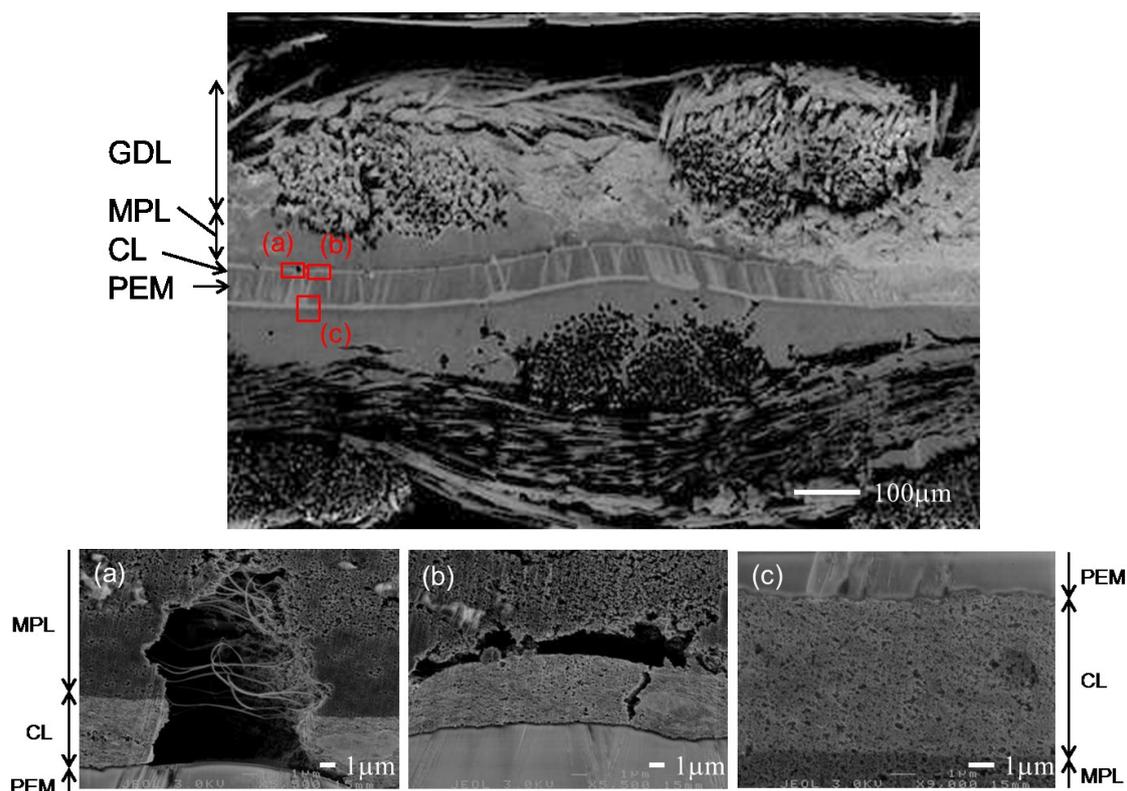


Figure A6-1. Cross-sectional SEM images of the MEA after a performance test.