

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電解質特性に基づいた設計・開発
Title(English)	
著者(和文)	中島達哉
Author(English)	Nakajima Tatsuya
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9162号, 授与年月日:2013年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 猛央
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9162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

博士論文

固体高分子形燃料電池電極の
電解質特性に基づいた設計・開発

東京工業大学大学院

総合理工学研究科 化学環境学専攻

中島 達哉

平成 25 年 2 月

目次

本研究の目的及び論文の構成	1
第1章 緒論	4
1-1. 研究の背景	4
1-1-1. 固体高分子形燃料電池	4
1-1-2. 燃料電池性能と過電圧	6
1-2. 既往の研究	7
1-2-1. フッ素系電解質ポリマー	8
1-2-2. 炭化水素系電解質ポリマー	8
1-2-3. 有機・無機ハイブリッド電解質	12
1-2-4. 電極触媒層の開発	14
1-3. 本研究の目的	19
第1章 引用文献	35
第2章 炭化水素系電解質ポリマーを用いた触媒層の電池性能低下の解明	39
2-1. 緒言	39
2-1-1. 研究の背景	39
2-1-2. 研究の目的	40
2-2. 実験	40
2-2-1. 電解質ポリマーの合成	40
2-2-2. ポリマー物性の測定	41
2-2-3. 膜電極接合体(MEA)の作製	43
2-2-4. 電極の構造解析	44
2-2-5. 燃料電池試験	45
2-3. 結果と考察	45
2-3-1. 電解質ポリマーの解析	45
2-3-2. ポリマー物性の解析と触媒層構造	46
2-3-3. ポリマー物性の燃料電池性能へ与える影響の検討・性能予測	47
2-3-4. 燃料電池性能	50
2-3-5. 膨潤の影響に関する詳細な考察	51
2-3-6. 膨潤を考慮した性能向上への検討	51
2-4. 結言	52
第2章 引用文献	66

第3章 有機・無機ナノハイブリッド電解質を用いた白金有効利用率の向上.....	68
3-1. 緒言.....	68
3-1-1. 研究の背景.....	68
3-1-2. 研究の目的.....	69
3-2. 実験.....	70
3-2-1. Capping 溶液の調製.....	70
3-2-2. MEA の作製.....	71
3-2-3. 触媒層解析.....	72
3-2-4. 電気化学測定(CV 測定).....	72
3-3. 結果と考察.....	73
3-3-1. Capping 体の評価.....	73
3-3-2. 一次細孔の解析.....	75
3-3-3. 白金利用率の測定.....	76
3-4. 結言.....	78
第3章 引用文献.....	90
第4章 二段階作製法による触媒層構造の設計.....	92
4-1. 緒言.....	92
4-1-1. 研究の背景と目的.....	92
4-2. 実験.....	93
4-2-1. 凝集 Capping 体の合成.....	93
4-2-2. MEA の作製.....	93
4-2-3. 電気化学測定.....	95
4-3. 結果と考察.....	96
4-3-1. 凝集 Capping 体の評価.....	96
4-3-2. Standard 法電極の性能評価.....	96
4-3-3. 二段階法電極の性能評価.....	97
4-4. 結言.....	99
第4章 引用文献.....	108
第5章 Capping 無機粒子のプロトン伝導材料への変換による燃料電池電極の開発... ..	109
5-1. 緒言.....	109
5-1-1. 研究の背景.....	109
5-1-2. Capping 無機粒子のプロトン伝導体への変換.....	109
5-1-3. 研究の目的.....	109
5-2. 実験.....	110

5-2-1. MEA の作製.....	110
5-2-2. 触媒層での変換による Zr の評価	111
5-2-3. 電気化学試験.....	111
5-3. 結果と考察	113
5-3-1. 触媒層での変換の解析.....	113
5-3-2. ZrP 電極の燃料電池性能.....	115
5-3-3. ZrSPP 電極の燃料電池性能.....	116
5-4. 結言	117
第 5 章 引用文献.....	133
第 6 章 総括及び今後の展望	134
6-1. 総括.....	134
6-2. 今後の展望.....	136
6-2-1. 炭化水素系電解質ポリマーによる触媒層の開発	136
6-2-2. 無機粒子の検討.....	137
6-2-3. 有機・無機ハイブリッド電解質を用いた MEA の開発	137
第 6 章 引用文献.....	138
Appendix.....	139
A-1. SPES-Capping 体による三相界面の評価.....	139
謝辞	146

本研究の目的及び論文の構成

近年エネルギーの高効率利用の必要性から、分散型発電が注目されている。固体高分子形燃料電池(PEFC)による分散型発電では、大型発電所のような大規模な設備が不要なため、工業用などの中規模発電だけでなく日本では家庭用分散型発電として普及し始めている。しかし、低コスト化や更なる効率向上のために、様々な素材の開発、耐久性の評価、劣化機構の解明、システム設計の検討などが現在進行形で研究されている。その中で、PEFCの電池としての性能に一番影響する、電池そのものである膜-電極接合体(MEA)の性能向上は必須である。更に MEA の電極触媒層は、カーボン、触媒、電解質から構成され複雑であり、触媒のコストが高いため低コスト化に向け重要な要素である。

触媒層の研究開発では、これまでに膜として開発されてきた膜性能(特にプロトン伝導性)が高い電解質を触媒層に用いており、高い電極性能を得るために電解質が模索されている。しかし、プロトン伝導性以外の触媒層に求められる電解質の特性が十分に議論されておらず、また触媒層構造の変化によって燃料電池性能が影響を受ける点も触媒層の研究で難しい点である。

プロトン伝導以外で触媒層と電解質の関係を考える際に重要な点として、ガスの拡散性と三相界面(反応が起こるサイト)の形成が挙げられる。1990年代から主に使われている触媒層の電解質としてフッ素系電解質ポリマーでは、多くの研究開発により物質移動律速(プロトン伝導とガス拡散)の影響を小さくすることが可能になってきた。しかし、三相界面の検討は不十分であり、改善が必要である。2000年代後半から、低コストで耐熱性も高い炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用いる研究が行われているが、電解質の性質がフッ素系と異なり、物質移動律速に由来する電池性能の低下も見られる。触媒層に用いた研究は少なく、性能もフッ素系に比べ低いため、検討が必要である。

以上のように、触媒層に用いる電解質の種類によって研究の段階が異なり、問題点も異なる。性能向上のために、触媒層に用いる電解質として求められる特性や触媒層構造を検討することができれば、触媒層の開発が効率的になることが予想される。従って本研究は、MEAの触媒層に着目し、用いる電解質の種類に合わせて特性を検討し、その特性を基に触媒層構造を設計し触媒層を開発することを目的とする。

本論文の章構成を p3 の図に示す。

第1章では、PEFCの背景や概要、PEFCのMEAで見られる性能低下について大きくまとめ、MEAの性能向上に必要な問題点を明らかにする。更に、これまで様々な研究開発が行われてきた電解質について既往の研究例を示し、市販の電解質を用いて行われた触媒層の開発例をまとめる。更に電解質の種類を変えた場合の研究例から、性能低下の様子が変化することや、研究の開発状況がそれぞれ異なることを示す。それにより、用いる電解質

の種類に合わせて電解質特性や触媒層構造を考察し、触媒層構造を設計開発することの重要性を示す。

第 2 章では、近年研究が盛んに行われている将来有望な炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用い、このポリマーを用いた際に他研究でも報告されている性能低下の原因について解明する。ポリマーの特性として、水による膨潤性や、酸素透過性、プロトン伝導性などの物性を相対湿度を変えて系統的に評価し、その場合の触媒層構造や、燃料電池性能と関連させて考察する。その結果を基に、性能低下の原因を見出し、炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用いる場合に求められる特性を基にした触媒層構造の設計指針を提示する。

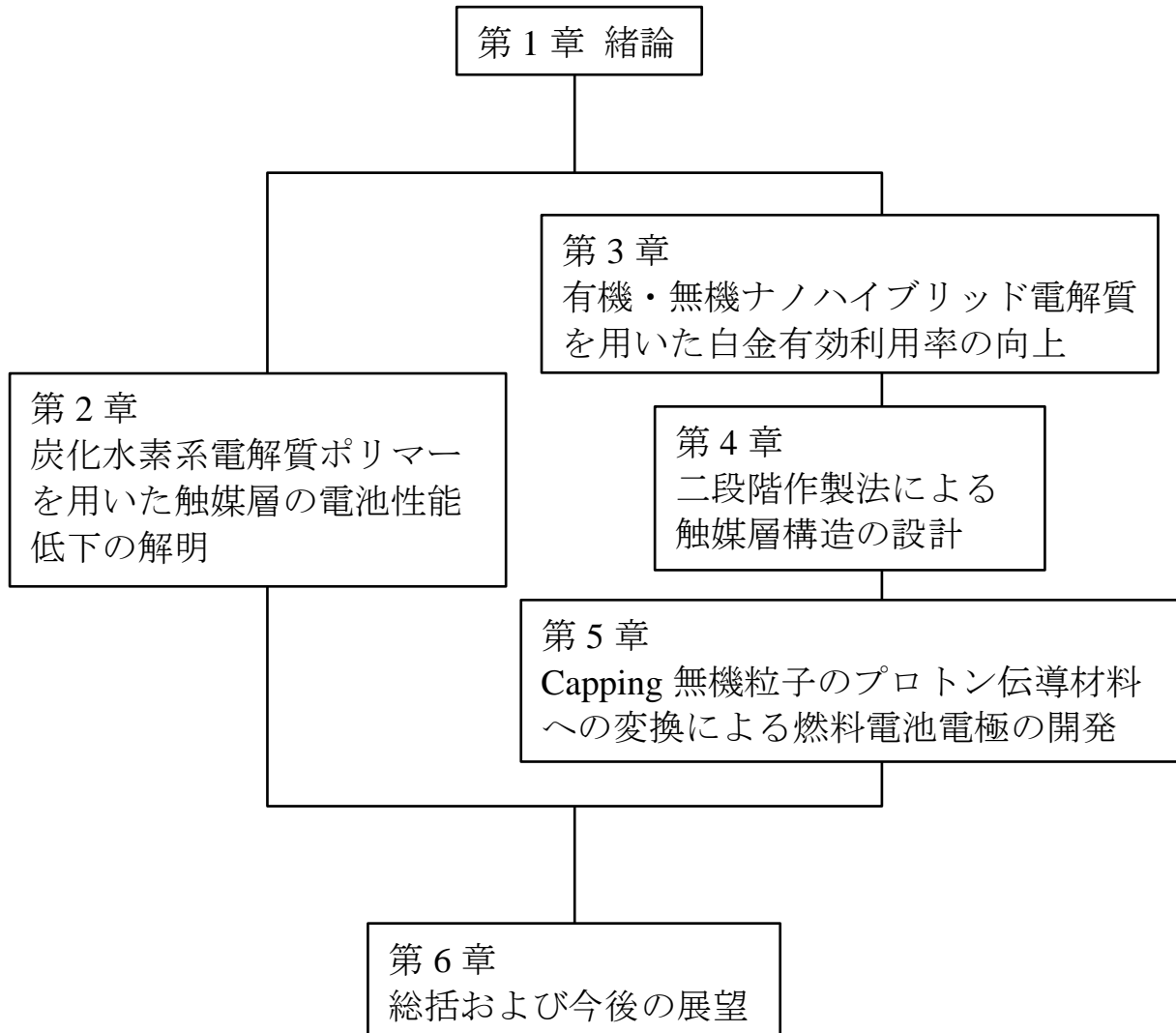
第 3 章では、一般的に使われているフッ素系電解質ポリマーで見られる性能低下について検討する。第 2 章の高電流領域ではなく、低電流領域での性能低下(活性化過電圧)に着目し、触媒層の中で使われていない白金を効率良く使うために必要な特性を検討する。本研究では、電解質のサイズに着目し、一般的に使われている電解質ポリマーのサイズを小さくすることができる有機・無機ナノハイブリッド電解質(Capping 体)を合成し、触媒層に用いる。白金利用率の違いを電気化学的に解析し、更に電極の構造解析や TEM による視覚的観察を行い、サイズの小さい電解質が触媒層構造にどのような変化を与えるかを検討する。

第 4 章では、サイズの小さい電解質を用いる場合の MEA 性能の検討を行う。電解質特性の「サイズ」を基に触媒層構造を設計し、燃料電池性能向上を図る。その中で、これまでの触媒層作製方法とは異なる、新たな「二段階法」を提案し、電解質の特性を利用した触媒層を設計する。二段階法は、1つの触媒層に2種類の異なるサイズの電解質を用いることで、白金利用率の向上とプロトン伝導パスの構築の両方を得ることを目的とし、MEA の電気化学試験で性能を評価する。

第 5 章では、第 3 章、第 4 章で用いた有機・無機ハイブリッド電解質での更なる性能向上について検討する。ハイブリッド電解質に含まれるジルコニア粒子を、プロトン伝導体へ変換することにより触媒層性能の向上を図る。一般的にジルコニウム化合物などを混入したハイブリッド電解質材料では、100 °C 以上の高温でよりその効果を発揮するが、触媒層で研究されている例はほとんど無く、性能も低い。第 5 章では、プロトン伝導性がないジルコニアからプロトン伝導体に変換することで性能向上が見られるかどうか比較し、ハイブリッド材料の将来性を検討するため足がかりとする。

第 6 章では、本研究の総括と、本研究で得られた成果と課題から提案できる今後の展望について言及する。

本論文の構成



第1章 緒論

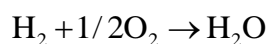
1-1. 研究の背景

1-1-1. 固体高分子形燃料電池

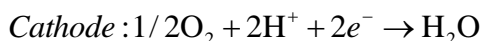
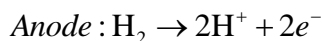
石油、石炭などの化石燃料は、エネルギー密度の高さや運搬の容易さ、安全性などから、自動車や発電の主要な 1 次エネルギーである。しかし、化石燃料を使った発電では、様々なエネルギー転換が行われるため、エネルギー効率の低さが問題になっている。従って、化石燃料を効率よく使う技術の開発や、再生可能エネルギーとの併用で化石燃料使用量を減らす社会を作ることなどが求められている。その代表例として、水素社会での燃料電池技術が挙げられる。

燃料電池は、マンガン乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる化学電池である。熱機関を用いる通常発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないことから発電効率が高い。さらにその効率はシステムの大きさに影響されない。この点は、火力発電などの大規模な発電と大きく異なる点である。この特性を利用し、電力を使用する各々の地点で小・中規模で発電することで、同時に排出される熱を再利用し(コジェネレーションシステム)、一次エネルギーのロスを減らすことが可能である。都市ガスなどを燃料とした家庭用燃料電池コジェネレーションシステムは、2009 年から世界に先駆けて日本で販売されている。

燃料電池には様々な燃料が用いられるが、主として水の電気分解の逆反応によって電力を取り出す場合が多い。



ここで、水素(還元剤)が反応する電極を **Anode**、酸素(酸化剤)が反応する電極を **Cathode** と呼び、各々の電極で起こる反応は以下のとおりである。



Anode と Cathode と電解質膜から成る電池の最小単位を膜-電極接合体(Membrane electrode assembly; MEA)と呼び(Fig. 1-1)、ガスを供給するためのセパレーターを付け、一つの電池(単セル)となる。Fig. 1-2に示したように¹、電圧を上げるためには単セルの積層段数を増やし(ス

タック)、電流を上げるためには電極面積を増やすことで高い出力を得る。

燃料電池の種類はいくつかあり、それぞれ電解質、電解質種、反応温度などが異なる。以下に、主な燃料電池の例を挙げる。

- ・ アルカリ溶液電解質形燃料電池 (AFC: alkaline fuel cell)
- ・ リン酸形燃料電池 (PAFC: phosphoric acid fuel cell)
- ・ 溶解炭酸塩形燃料電池 (MCFC: molten carbonate fuel cell)
- ・ 固体酸化物形燃料電池 (SOFC: solid oxide fuel cell)
- ・ 固体高分子形燃料電池 (PEFC : polymer electrolyte fuel cell)

それぞれ大きさ、温度、コストなどで適した用途に使われるが(Fig. 1-3, 1-4)^{2,3}、PEFC は他の燃料電池に比べ低温作動(-20~120 °C 程度)や小型軽量化が可能のため、家庭用、自動車用、モバイル機器などの電源として開発されている。

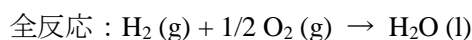
燃料の化学変化によって得られるエネルギーはエンタルピー変化 ΔH である。一方、外部回路において電子が仕事に用いることのできるエネルギーは Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG に相当する。両者には以下の関係式が成り立つ。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

標準状態(25 °C、1 atm)における燃料電池の理論効率 ε は、次式で定義される。

$$\varepsilon = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0}$$

ΔG^0 は標準生成 Gibbs エネルギー変化(kJ/mol)、 ΔH^0 は標準生成エンタルピー(kJ/mol)である。燃料電池の ΔH^0 は生成した水が蒸気であるか液体であるかによって 2 種類存在し、それぞれ LHV、HHV と呼ばれる。上式に従って、 H_2 - O_2 形燃料電池の理論効率を求めると、



において、

$$\Delta G^0 = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = -286 \text{ kJ/mol (HHV)}$$

であるから、標準状態における理論効率は $\varepsilon = 83\%$ となる。以上のように、燃料電池では低温でも理論的に高い発電効率を得ることが可能である。

H_2 - O_2 の PEFC で、標準状態での全体の反応における Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG^0 の値を用い、Nernst の式により標準状態での理論起電力を以下の式で導出でき、

$$E_{298K}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237.13 \times 10^3 [\text{V} \cdot \text{C}]}{2 \times 96498 [\text{C}]} = 1.229 [\text{V}]$$

となる。25 °C での理論起電力は約 1.23 V であるが、Fig. 1-5 の横軸電流、縦軸電圧の IV 曲線が示す通り、実際の発電時はこの値より低くなり^{1, 4}、その原因は発電中に発生する様々な過電圧である。PEFC の性能向上を目指すためには、この過電圧を低減させる必要がある。

1-1-2. 燃料電池性能と過電圧

理論起電力と実際の発電状況下での電位との差は、速度論的な側面に起因する「損失」と言えるが、PEFC 発電時に見られる様々な過電圧とその大きさを Fig. 1-6 に示す⁴。

損失が全くない場合は、電流を取り出しても電圧は全く降下しないが、Fig. 1-6 に示す通り、Cathode Loss > Electrolyte Loss > Anode Loss (> Electron Loss)の順で損失が大きくなっている。つまり、Cathode での反応による過電圧(活性化過電圧)と、電解質の過電圧(IR 損)が大きな損失となっている。発電中の電圧 $E(V)$ は以下の式で表すことができ、

$$E = E_0 - (\eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{cathode}} + \eta_{\text{IR}})$$

ここで E_0 は理論起電力、 η はそれぞれでの過電圧を示している。さらに、高電流領域では物質移動過程の律速(濃度過電圧)が生じ、酸素やプロトンの移動律速によって急激に性能が低下する(Fig. 1-5)。従って、IR 損、活性化過電圧、濃度過電圧を減少させることで、より高い性能(高い電圧)を得ることが出来る。以下では各過電圧成分についてそれぞれ検討を行う。

1-1-2-1. IR 損

電解質膜中をプロトンが拡散するとき起こる損失や、電極構造中を電子が移動する場合に生じる損失(電子伝導抵抗)は、オームの法則で議論できる。つまり、電流量に比例して IR 損は大きくなる。その中でも膜でのプロトン伝導律速による損失を低減させることが重要になる。

IR 損を低減する為には、電解質膜のプロトン伝導率を向上させる、電解質膜の厚みを減らすということが重要である。また、現状開発されている電解質膜のプロトン伝導率は含水率に依存する為、電池セルを十分に加湿することも重要である(低加湿で高いプロトン伝導性を有することが出来れば、最適である)。また、電解質膜だけでなく、MEA の膜と電極の界面抵抗など、その他の抵抗分極成分の低減も重要である。

1-1-2-2. 活性化過電圧

燃料電池では、Anode/Cathode において酸化還元反応が起こっているが、電極反応では流す電流に応じて電極・電解質界面から電荷を移動する過程に起因する過電圧が必要である。この電荷移動過程が律速段階となっている場合、電流 i と過電圧の関係は、以下のターフェル式で表すことができる。

$$\eta = a \pm b \ln |i| = b \ln i_0 \pm \ln |i|$$

ここで、 i_0 は交換電流密度であり、交換電流密度が大きい程反応が起こりやすく、取り出す電流密度が大きくなっても過電圧は小さい。また、上式からもわかるように、活性化過電圧は電流密度が低いところで急に増加し、その後は電流密度が増加するに従って、少しずつ増加する（電流密度の対数に比例している）。

Anode では、Pt 触媒上で H_2 の酸化反応が起こっているが、Fig. 1-6 に示す通り、取り出す電流が大きくなっても過電圧はほとんど無い。これは、Pt 触媒上での H_2 の酸化還元反応に関する交換電流密度が大きい為である。

それに、対して Cathode 反応に伴う Cathode 活性化過電圧は大きく、活性化過電圧を低減するには反応速度の増加、触媒の有効利用面積の増加などが必要になる。1-2 章で詳しく言及するが、活性化過電圧を大きく低減させるために触媒層にも電解質を導入し、触媒の利用面積を増大させる研究が多く行われている。

1-1-2-3. 濃度過電圧

電極界面で電子の流出入に対し、反応が追いつかなくなる現象が起こるが、反応が追いつかない理由として、電極の反応面まで反応物質を供給する過程、及び電極反応面から生成物が離れる過程が遅れることが挙げられる。この過程により生じる過電圧を濃度過電圧と呼ぶ。

この濃度過電圧は、電池セルの IV 特性において低電流密度側ではほとんど生じないが、電流密度が増加するに従い徐々に増加し、特に高電流密度側でその影響が大きい。これは、電流密度が大きくなると電極での反応量が増加し、反応物質の物質移動過程が律速段階になってしまうためである。濃度過電圧の影響は、反応物質の物性値によりある程度は決定されてしまうが、電極の空孔率を上げることや、電極の厚みを低減するなどの電極構造を制御することにより、濃度過電圧の影響を低減できる。

以上のように、MEA の性能低下には IR 損、活性化過電圧、濃度過電圧があり、それらが合わさり MEA の電池性能として IV 曲線で示される。これらの過電圧を一つ一つ考慮し、検討していくことが研究開発で必要がある。

1-2. 既往の研究

Fig. 1-1 の MEA 図に示すように、Anode の触媒上で生成したプロトンは Anode を通り、電解質膜を経て Cathode へ伝導される。1-2-4 章で詳しく述べるが、触媒層にも電解質が導入されており、MEA において電解質は非常に重要な材料である。

本章では大きく電解質や電極触媒層について既往の研究を紹介する。電解質においては、

プロトン伝導性などの性能・特性評価が膜を用いて容易にできるため、膜での研究が盛んであり、膜で性能が高い材料を電極触媒層に用いる流れで触媒層開発が進められている。従って、電解質の研究においては、膜性能としてまとめた。

電極触媒層では、同じ触媒・電解質を用いた場合でも性能が変化する。触媒と電解質の配置構造が変化すると、濃度過電圧と活性化過電圧が変化するため、触媒層構造を議論することは非常に重要である。この観点に基づき、本研究では主にこの触媒層構造を変化させた場合の性能の変化(過電圧の変化)に着目した。既往の研究例を以下に示し、本研究の位置づけを明らかにする。

1-2-1. フッ素系電解質ポリマー

電解質膜はイオン伝導性が高く、燃料や O_2 のガスを膜を介して反対極へ透過(クロスオーバー)させないことが必要である。汎用的に用いられているものとして Dupont 社の Nafion[®](Fig. 1-7)が挙げられる⁵。その他にも、Gore、Asahi Glass、Asahi Kasei、Solvay、3Mなどが挙げられ⁶、CF 骨格のポリマーの側鎖にスルホン酸基を持ち、フッ素系電解質ポリマー(PFSA)と呼ばれている。Nafion は PFSA としてはじめて燃料電池用に開発された電解質ポリマーである。

PFSA の特徴としてクラスターチャンネル構造というスルホン酸基が円形を作り、その円筒をプロトンが伝導するといった機構(Fig. 1-8)をもつ⁷。更に、表面の疎水性が非常に高いこと、スルホン酸基の酸解離度(酸性度)が非常に高いことが上げられる。一方、プロトンは Anode から Cathode へ移動する際、 H_3O^+ の形で水を1個保有して伝導することが知られている(Vehicle 機構)。フッ素系は、この Vehicle 機構が支配的であり、低湿度条件においては水が不足することでプロトン伝導性が一気に低下する。従って運転中に水が必要であり、作動温度も室温~80 °C 程度までと限られてくる。更に、フッ素系素材は安定性が高い反面、コストが高いこと、合成、処分の際にフッ素系の環境負荷物質を排出してしまうこと、合成が複雑で構造制御が難しいこと、フッ素の埋蔵量にも限りがあることなどが挙げられる⁸。

以上のような観点から、PFSA の使用だけでなく、PFSA に代わる代替電解質ポリマーや、広範囲作動に向けて他材料との混合による膜性能の向上が必要になる。

1-2-2. 炭化水素系電解質ポリマー

代替ポリマーの主な例として、合成の容易さ、低い環境負荷性、高い耐熱性といった利点のある炭化水素系電解質ポリマーが挙げられる。その例として Fig. 1-9 のようなポリマー

が提案されている⁹⁻¹³。主鎖がエチレン骨格のもの、フルオロエチレンのもの、全芳香族系のもの、側鎖にスルホン酸基がついているもの、イミド結合を有しているものなど、非常に多くのポリマーが合成されている。近年開発が多いポリマーとして sulfonated poly(arylene ether sulfone)s (SPESs)、sulfonated poly(ether ether ketone)s¹⁴、sulfonated poly(arylene ethersulfone ketone)s¹⁵、sulfonated poly(imide)s¹⁶⁻¹⁸、sulfonated poly(benzimidazole)s¹⁹ などがあり、構造は無限に存在する。炭化水素系は主に、2種類以上のモノマーを共重合させることで得られるため、フッ素系に比べて合成が容易であり、多岐にわたる分子構造に対応できる。そのため、物性を比較的コントロールし易いだけでなく、安価である。今後は、低湿度環境での強度や性能を高めた膜の開発が求められる。

Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) (SPES)は、様々なポリマーが開発されている中でも合成が容易であり、耐熱性・耐久性を持ち、高湿度でプロトン伝導性も高い。将来の燃料電池社会に有用な炭化水素系電解質ポリマーの一つである。多くの研究者が合成しており、膜性能として得られている知見も既に多い。従って、炭化水素系電解質ポリマーを電極に用いる際に SPES を用いることで、電極に導入した際の特徴を議論しやすい。この章では、特に SPES について既往の研究を紹介する。

1-2-2-1. ポリマーのスルホン化

Poly(ether sulfone) (PES)などの熱可塑性プラスチックは、優れた熱安定性や機械的強度を併せ持っているため、航空宇宙産業、自動車、電子回路など様々な産業分野で使われている。親水性の特徴を必要とする膜へ適用させるためには、上記の性質を持ちつつポリマーの化学的性質を変える必要がある(スルホン酸基の導入)²⁰。

Teramoto ら²⁰は、PES のモノマーであるジクロロジフェニルスルホン(DCDPS)をスルホン化(DS-DCDPS)する際に、発煙硫酸を用いてポリマー重合前にスルホン化する方法を用いた。スルホン酸基は電子論的に、DCDPS のスルホニル基に対してメタ位、Cl 基に対してオルト位に置換され(Fig. 1-10)、スルホン酸基を2つ持つモノマーになる²¹。このモノマーを用いることにより、1 ユニット当たり2つのスルホン酸基を導入することが可能になった。注意深く反応系を脱水することにより、高い分子量を持ったポリマーを合成でき、高温で反応させることにより、立体障害がある DS-DCDPS も反応が容易になる²²。

1-2-2-2. 性能・構造

McGrath ら^{13,22}は、スルホン化度の違いによる影響を調べた。スルホン化したモノマーを用いた重合は、ポリマーのスルホン化度(Fig. 1-11 の n %)を制御できるというメリットがある。またスルホン酸基が Na⁺型と H⁺型で異なり(Fig. 1-11)、Na⁺型の場合、スルホン化度の増加に伴い含水率が増加する。しかし、H⁺型の場合、スルホン化度が50%を超えると、劇的に含水率が上昇する。その理由として、原子間力顕微鏡(AFM)の画像(Fig. 1-12)から、スルホン化度が60%の SPES は、イオンドメインが連続で形成されており、イオン基(親水性

部)と主鎖(疎水性部)がはっきりと分かれた構造であるため、含水率が上昇したと考えられる。プロトン伝導性は、スルホン化度が 40 %程度で、Nafion 膜に匹敵する性能を有していることが確認できた(Fig. 1-13)。

1-2-2-3. ガラス転移点

ガラス転移とは、主分子鎖の運動が凍結状態から離れる現象であり、その時の温度をガラス転移点(T_g)、もしくはガラス転移温度と呼ぶ。 T_g を超えてさらに高温になると、分子鎖間に架橋のような構造がないと流動状態に移る。しかし高分子鎖の長さのため、 T_g 以上でも比較的低い温度ならば分子鎖相互の絡み合いによって固体は維持され、性質はゴム状を示す。電解質ポリマーでのガラス転移点は、そのポリマーの使用温度だけでなく、MEAの作製条件にも重要な要素である。 T_g の測定は、示差走査熱量測定(DSC)を用い、ベースラインのシフトを観測することによって可能である。

スルホン化度の違いによるガラス転移点の変化は、様々な論文で報告されており、傾向も一致している^{13, 20}。スルホン化度の増加に伴い T_g も増加し(Fig. 1-14)、その理由として、極性イオン(スルホン酸基)の増加により分子間結合(水素結合など)が増加したこと、分子立体構造の立体性が増加したことが挙げられる。また、SPESだけでなく、Sulfonated poly(ether ketone) (SPEK)においても観測されている²³。

以上の結果は、膜を乾燥させたドライ状態の測定である。水を含んでいる状態でDSC測定を行った研究例があり²⁴、含水量の違いにより T_g は変化し、含水量の増加に伴い T_g は減少した(Fig. 1-15)。水が増えることによりSPESの可塑性が増したため、 T_g が減少したと考えられる。

スルホン化度の異なる膜を完全に水和させた状態でDSC測定を行った結果をTable 1-1に示す。一般的にドライ状態の場合、スルホン化度が増加するに伴って T_g も増加する。しかし、水和状態ではスルホン化度の増加に伴って T_g は減少した。スルホン化度が増加すると含水率も増加するため、SPESに結合した束縛水の増加に伴い可塑性が増した。

1-2-2-4. 耐熱性

電解質ポリマーの耐熱性は、実際に運転する限界温度や、燃料電池を作製する段階での限界温度を知る上で、非常に重要である。耐熱性の測定は、熱重量分析(TGA)により可能である。炭化水素系の耐熱性は、スルホン酸基が Na^+ 型か H^+ 型かによって変化するが、耐熱性は Na^+ 型の方が良い。 Na^+ 型は 500°C 付近で主鎖の分解のみが起こるが、 H^+ 型は、 300°C 付近からスルホン酸基が分離してしまうため、耐熱性は Na^+ 型より悪い^{13, 20}。SPEEKでも同様に観測されており²³、スルホン化度が増加するに伴って耐熱性も低下する(Fig. 1-16)²⁵。

1-2-2-5. H^+ 化条件による変化

電解質膜に用いる場合には H^+ 化する必要があるが、 H^+ 化する際の温度、時間などの条件

を変化させて、構造や性能の変化を観測した研究が行われた¹⁴。低温で H⁺化し、低温で洗浄する方法(method 1)と、高温でプロトン化・洗浄する方法(method 2)で比較を行い、高温処理の方が高いプロトン伝導性を示した(Fig. 1-17)。また、一度 100 °C 以上の環境に置かれることにより、H⁺化した際の条件の影響を受けなくなった。

H⁺化時の温度の違いにより、膜にどのような変化が起きているのかを確認するため、原子間力顕微鏡(AFM)により表面の親疎水性部の観測を行っている。その結果、熱処理によりドメインの大きさが異なっており、温度をかけることで親水性部の連続性が増し、高い含水率・プロトン伝導性が得られたと考えられる(Fig. 1-18)。高温でプロトン伝導性の定温測定を行った結果、SPES 膜での性能低下はほぼ観測されなかったが、Nafion 膜では徐々に低下した(100 °C : 0.12 から 80 h 後に 0.09 S/cm、120 °C : 0.11 から 90 h 後に 0.08 S/cm)。SPES は、熱水エネルギーにより親疎水性の形態が効果的に変化し、プロトン伝導性が向上・維持される。それに対し Nafion の場合は、熱水エネルギーによってイオンドメイン構造が破壊され、高いプロトン伝導性が維持できない。以上より、炭化水素系の熱処理は、プロトン伝導に有利な親疎水性部位から成るミクロ相分離を起こすための 1 つの手法であると考えられる。

1-2-2-6. 架橋構造

固体高分子形燃料電池の電解質膜では、酸性度の低いスルホン酸基を導入しているので、スルホン化度を高くしなければプロトン伝導性は上がらないが、ほとんどの研究でスルホン化度は 20~60 % である。それは、スルホン化度を上げすぎると水やメタノールに溶けてしまい、電解質膜として用いることはできないといった問題が生じるからである。架橋は、このような特性をコントロールできる単純で強力な方法である。一般的に架橋することにより、高いスルホン化度と膨潤抑制効果の両方が得られ、メタノール透過性も低くなる²⁶⁻²⁸。さらにメタノール透過性に加え、含水率、膨潤度、プロトン伝導性を測定した結果、架橋度が上がるにつれ、含水率・膨潤度・メタノール透過性は下がった。これは、架橋によりポリマー鎖モビリティが下がり、水やメタノールが移動しにくい構造になっていると考えられる。しかし、プロトン伝導性は架橋度を上げてても大きな低下が見られなかった。スルホン酸基の消費がない架橋構造をとっているため、高い機械的強度とプロトン伝導性を両方得られたと考えられる。

この架橋に関しては、今後の膜発展において非常に重要な技術になる可能性がある。しかし、まだ研究の歴史が浅いことと、触媒層中での架橋は難しいと予想されるため、本研究では架橋を行っていない SPES を用いている。

1-2-2-7. 側鎖を持つ炭化水素系電解質ポリマー

炭化水素系においても PFSA のように側鎖構造を持つポリマー合成が行われた。側鎖にイオン性基を結合させることにより、酸化・加水分解安定性が向上するとの報告がある⁸。イ

オン性基が側鎖末端に位置するため、主鎖近傍の疎水性が保たれ、分解反応が起こる場合にも側鎖親水性部近傍のみに留まる。それにより、主鎖切断が抑制される。PES 骨格にフェニレン基の側鎖を持った先にスルホン酸基を有したポリマーでは、140 °C、100 %R.H.の過酷条件においても、プロトン伝導性や機械的強度も低下しないという報告がある²⁹。

SPES の構造に近く、側鎖を制御しやすいポリマー(SC-SPAЕ; Fig. 1-19a)³⁰⁻³⁴、ジクロロベンゼンを主鎖モノマーとして側鎖を多く導入したポリマー(Fig. 1-19b)³⁵⁻³⁸、側差を嵩高くしたポリマー(Fig. 1-19c)^{12, 39-41}などが開発されている。

側鎖を持つ炭化水素系電解質ポリマーの特徴として、含水率と膨潤率を調べた結果、SC-SPAЕ(Fig. 1-19a; 1 ユニット当たり 1 つのスルホン酸基を持つポリマー)のスルホン化度が 100 %の膜は Nafion117 よりも高い含水率、同程度のプロトン伝導性を有しているが、膨潤率はかなり低い値となった(Table 1-2)³²。側鎖を持たない SPES 系の膨潤率と比べても²⁵、プロトン伝導性に大きな差がないのに対し、膨潤率は非常に小さくなった。原子間力顕微鏡(AFM)により構造を確認した結果(Fig. 1-20)、スルホン化度が高い膜で、親水性と疎水性の相分離が明確に分かれていることが確認され、膨潤度に影響していると考えられる。

側鎖を持つ炭化水素系電解質ポリマーは Nafion のクラスター構造に似たような構造を取り得る可能性がある。スルホン化度が高い膜は、Nafion と同程度、それ以上のプロトン伝導性があり膨潤も抑制されるため、今後非常に有用な電解質ポリマー、膜と成り得るだろう。しかし、炭化水素系の側鎖を持った構造の報告例はまだ少ない。その理由として、直鎖系に比べ合成段階が多くなるのが挙げられる。今後、より簡単な合成法が開発できれば、炭化水素系電解質ポリマーの主流となる可能性がある。

以上のように、SPES などの炭化水素系電解質ポリマーの膜は、ポリマー構造が多岐に渡り、研究も発展段階である。将来有望な電解質ポリマーであり、更なる性能向上も期待される。

1-2-3. 有機・無機ハイブリッド電解質

有機・無機ハイブリッド電解質膜は、Nafion などの電解質ポリマーの性能向上を目的として行われてきた。特に 100 °C 以上の高温下での高い性能を目指し、Nafion 膜に SiO₂などをドーブする研究が 1990 年代の中頃から行われている⁴²。SiO₂、ZrO₂、TiO₂などの酸化物を少量 Nafion に混ぜることで、酸化物が水を保持しやすく、100 °C 以上で急激に低下する Nafion 膜のプロトン伝導性を維持することが可能である。PEFC において 100 °C 以上での運転は、触媒の反応速度の向上、水加湿の簡易化、CO 耐性などに有利である⁴³。以下に、Nafion 系でのハイブリッド膜、炭化水素系でのハイブリッド膜についてまとめた。

1-2-3-1. Nafion を用いたハイブリッド膜

Nafion と ZrO_2 や SiO_2 を混合した研究は多く行われており、Park らは ZrO_2 と SiO_2 の混合比を変えて膜性能、電池性能を検討した⁴⁴。80 °C の場合、 ZrO_2 のみを Nafion に対して 10 wt% 混合した膜(MZ10)が高い伝導性を示した。一方、120 °C の高温においては、 $Si/Zr=2$ の無機粒子を Nafion に対して 10 wt% 混合した膜(MZS12-10)が高い伝導度と電池性能を示した(Fig. 1-21、1-22)。 SiO_2 と ZrO_2 の二元系の場合、ルイス酸基とブレンステッド酸基が混在し、それぞれ水を保持しやすいサイト、プロトン交換サイトとして働くため、高い性能が得られたと結論付けている。

無機粒子としては、Table 1-3 に示した通り、Zirconium phosphate(ZrP)⁴⁵⁻⁴⁷、リンタングステン酸($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$; PWA)⁴⁸ など様々である。 ZrO_2 のメリットとして、それ自体はプロトン伝導性を示さないが、ZrP や Zirconium sulfophenylphosphonates (ZrSPP; Fig. 1-23)⁴⁹ などに変換することが出来る点で有利である。

ZrP と Nafion を混合した膜を用い、130 °C 以上の高温での IV 試験を行った結果を Fig. 1-24 に示す⁴⁷。80 °C 程度では Nafion 単独の膜と同じ性能を示したが、130 °C 以上の高温では、ZrP を混合することによって性能がある程度維持され、Nafion に比べて高い性能となった。ZrP の利点として、他のリン酸化合物(TiP など)に比べて加水分解耐性が高いことなどが挙げられる⁵⁰。

ZrSPP と Nafion を混合した膜の研究も行われており⁵¹⁻⁵³、高いプロトン伝導性、高い IV 性能を 100 °C 以上の高温領域で得ることが出来た(Fig. 1-25)。

以上の研究は、無機粒子単体で合成後に、Nafion 膜に含浸させる方法、Nafion 溶液に混合する方法を用いているが、それ以外にも Nafion 溶液の中で、in situ で sol-gel 反応を行う研究例もあり⁵⁴、高分散で 10 nm 程度の ZrO_2 を配置することが可能である(Fig. 1-26)。さらに、高い水保持能力を有することも確認された(Fig. 1-27)。

1-2-3-2. 炭化水素系電解質ポリマーを用いたハイブリッド膜

SPEEK などの炭化水素系電解質ポリマーでは、プロトン伝導性を向上させるためにスルホン化度を上げた場合、機械的強度が低くなりやすいという特徴が見られる。従って、ポリマー単独で簡易に膜性能の向上を目指すのは難しい。2000 年頃から炭化水素系電解質ポリマーと無機粒子を混合した研究も始まり(Table 1-4)、無機粒子の導入による機械的強度の増加や、熱安定性、メタノールクロスオーバーの低減、プロトン伝導性の向上などを目的としている⁴³。ポリマー単独の膜に比べ、高いプロトン伝導性⁵⁵⁻⁵⁸ や低いメタノール透過性⁵⁹ などを得られている。

Nunes ら⁶⁰ は、SPEEK 骨格にシランカップリング剤の 1-(3-triethoxysilyl propyl)-4,5-dihydroimidazole を導入し、tetraethoxy silane (TEOS) と in situ で反応させることで、炭化水素系電解質ポリマーと無機粒子の混合を行った(Fig. 1-28)。メタノール透過性の減少に成功し

たが、プロトン伝導性も同時に低下した。また SiO_2 以外にも、Ti や Zr のプロポキシド(-O-Pr) を SPEEK に混ぜ、膜中で sol-gel 反応により合成し、 TiO_2 や ZrO_2 導入した。 ZrO_2 の系では、プロトン伝導性の減少を和らげることができ、さらにスルホン化度が 85 % (25 °C の水に可溶) の SPEEK に混ぜることで耐水性も可能になった。Dong ら⁵⁶ は、ZrSPP と PTFE を混入し、プロトン伝導性の向上と、膨潤率の減少を同時に達成することができた(Fig. 1-29)。PTFE を混入しない系においても、膨潤度の減少を確認できている。

以上のように、炭化水素系電解質ポリマーと無機粒子との混合膜の研究は多く行われており、将来的に有用な材料と期待される。しかし、ハイブリッド膜を用いて実際に MEA を作製し電池試験を行っている系は、現段階で報告例が少ない。今後発展していく研究分野である。

1-2-4. 電極触媒層の開発

燃料電池の電極触媒層は、特に Cathode での還元反応の活性化エネルギーを下げるために白金が使われているが、コスト低減のために白金使用量を減らした上で高い性能を得る必要がある。その中で、触媒層に電解質ポリマー(ionomer)を導入することが重要であることが発見された。触媒層の中での反応は、Fig. 1-30 に示したように白金、電解質、ガスの近接したサイト(三相界面)で起こる。触媒付近に電解質が無い場合にはプロトンが伝導しないため反応が起こらず、触媒を有効利用することができない。逆に、電解質が過剰に存在し、酸素の供給が妨げられる場合でも白金を有効に利用することはできない。つまり、同じ触媒担持カーボンを用いる場合は、三相界面を増やすために電解質を考慮することが重要になる。

本章では、ionomer として PFSA を用いた触媒層開発における作製方法や開発の流れ、PFSA 以外の電解質を触媒層に用いた研究例を重点的に紹介する。

1-2-4-1. 触媒層開発の歴史

リン酸形燃料電池(PAFC)は電解質が液体であり、反応が行われる触媒層に電解質が染み出すことで有効に触媒を利用できている。PEFC においても PAFC のように三次元的に触媒を利用する必要がある⁶¹。そのような狙いを基に、全固体形である PEFC では電極に電解質ポリマーを導入する試みがなされた。

まず初めに、市販のガス拡散電極に 5 wt% の Nafion 溶液をブラッシング手法により含浸させる電極が作製された^{62,63}。その Nafion 電極(A)は、白金量が 10 倍以上多い市販の電極(B)とほぼ同じ性能になり、さらに白金量が同じ市販電極(C)の性能を大幅に向上させた(Fig.

1-31)。さらに、電気化学的に測定した三相界面の面積も増加し(Fig. 1-32)、電極に電解質を導入することで高い性能が得られることを示した⁶³。

次に、Wilson らのグループは、上記のブラッシング法を改善させた触媒ペーストを用いた電極作製法を提案した^{64,65}。この方法は、触媒担持カーボン、電解質ポリマー溶液から成る触媒ペーストを調製し、膜に直接スプレー塗布し MEA を作製する方法や⁶⁵、転写法と呼ばれる Teflon 版に塗布した後に膜にホットプレスさせて MEA を作製する方法が用いられた⁶⁴。これにより、深さ方向にも均一な触媒層を形成でき、さらに不均一による生じるガス拡散阻害を和らげることが可能になった⁶⁶⁻⁶⁸。

Nafion 導入量に対する研究例は多いが⁶⁹⁻⁷³、Nafion 導入量が少ない時には触媒層中の ionomer の連続性が悪く、イオン伝導に不利になってしまうのに対し、Nafion 導入量が多くなるとガス拡散・電子伝導に不利に働くとわかっている。

以上のように、触媒層へ電解質ポリマーである Nafion を導入することにより、飛躍的に白金導入量を削減することに成功した。しかし、電気化学的に有効な白金(三相界面が形成されている白金)は、触媒層に用いた白金の半分程度の量であるという報告もあり⁷³、今後白金使用量を低減させるためには、白金利用率を上げる必要がある。

1-2-4-2. ガス拡散層

触媒層をカーボンペーパー(CP)上に塗布する作製法も主流だが、その場合には多孔体である CP へ触媒ペーストが浸み込み、連動性のない触媒が増え利用率が減少する問題が考えられる。CP への浸み込みを無くすために、CP と触媒層の間に、カーボンブラックと PTFE から成るガス拡散層を塗布し、電極を CP・ガス拡散層・触媒層の 3 層で形成する(Fig. 1-33) 研究が行われた^{68,69,74-78}。

Passalacqua らは、ガス拡散層の有無による比較を行い、ガス拡散層を塗布することにより MEA 性能が向上することを報告した(Fig. 1-34)。さらに、エネルギー分散 X 線発光分析(EDX)の結果、カーボンペーパー上に Pt が存在していないことを確認した⁷⁴。

Song らは、カーボンブラックと PTFE から成るガス拡散層を、熱処理(焼成)することにより分散性が増し、性能が向上するという結果を得た⁷⁶。拡散層中の PTFE は疎水性の細孔を形成し、ガス拡散パスを確保するという役割が存在するが、熱処理(340 °C)を行うことで、PTFE が融解し、拡散層中で再分散が起こり、PTFE の分散性の良い構造が作製できるとしている。

1-2-4-3. 触媒層作製方法と触媒層構造

通常は市販の Nafion 溶液(IPA/水溶媒)を触媒担持カーボン(Pt/C)と単純に混ぜて触媒ペーストを調製するが、ペーストを作る際に工夫を加えて調製している例がいくつか見られるため、以下にまとめる。

<コロイド法>

Uchida ら⁷⁹⁻⁸³や Shin ら⁸⁴は、Nafion をコロイド状にして触媒ペーストを調製した。フッ素系ポリマー(PFSA)のエタノール溶液に貧溶媒として酢酸ブチルを混ぜ、予め PFSA のコロイド溶液を作製しておき、Pt/C とこの溶液を混ぜペーストを調製し、電極を作製した(Fig. 1-35)。PFSA 溶液を後から含浸する方法(conventional method)と、このコロイド法で作製する方法(paste method)の電池性能を比較した結果、新しい paste method で大きく性能が向上した(Fig. 1-36)。

この方法で作製した触媒層の細孔径分布を調べた結果、PFSA の導入量が多くなるほど触媒層の二次細孔は小さくなったが、一次細孔はほとんど変わらなかった。つまり、白金が多く存在する一次細孔にはほとんど PFSA が浸入していないことを示唆しており⁷⁹、三相界面形成のためには更なる検討が必要になる。

<触媒層多重構造>

これまで主に、触媒層内の触媒や電解質ポリマーを均一に作製する方法について紹介した。ここでは、膜近傍とガス拡散層近傍で触媒層内の状態が異なる構造について紹介する。

Li ら⁸⁵は、触媒層内で Nafion 密度(Nafion 導入量)の違う 2 層の触媒層を作製した。さらに Holdcroft ら^{86,87}は、3 層の触媒層を作製した(Fig. 1-37)。多くの研究で、「電極に電解質ポリマーを過剰に導入した場合、プロトン伝導は高くなる一方、細孔が埋まることでガスの拡散が悪くなる」と言われているが、プロトン伝導とガスの拡散を両方得るために、ポリマー量やポリマーの分布を最適化しなければならない。理論的には、ガス拡散層から膜への方向に対して段階的に Nafion 導入量を増やしていくことにより性能が向上するという結果が得られている⁸⁶。Nafion 導入量が増加すると、触媒層内の二次細孔が Nafion によって埋められてしまいガスの拡散性が減少する。この結果は、触媒層の TEM や、導入量が異なる触媒層をそれぞれ独立して作製した水銀圧入法の結果からも確認できた⁸⁷ (Fig. 1-38、1-39)。より反応が起こりやすい膜近傍に Nafion を多くし、ガスが供給される CP 付近には細孔が大きくなるように Nafion 導入量を少なくした GDE- II では、均一に分布した GDE- I よりも性能が向上し、逆の導入量ステップで作製した GDE- III は性能が急激に低下した(Fig. 1-40)。

以上のように、同じ材料を用いた場合でも作製法により性能が大きく変化する。それは、触媒層の構造に起因しており、これらを考慮することは非常に重要であることを示している。

1-2-4-4. 炭化水素系電解質ポリマーを用いた触媒層

炭化水素系電解質ポリマーの開発は、「電解質膜」として研究・評価されている例がほとんどであり、電極触媒層に用いた例は数少ない。炭化水素系電解質ポリマーは、1-2-2章で述べたように低コスト・低環境負荷・高耐熱性といった利点があるため、MEA 開発に有用な材料である。膜と電極の界面抵抗を減らすためには、同種類の電解質で作製することが好ましい。今後、膜に炭化水素系が用いられる可能性があるが、触媒層も同様に炭化水素系を用いる必要があり、触媒層の開発も重要である。しかし、膜は燃料の透過(クロスオーバー)を防止するのに対し、触媒層では燃料を透過させなければならず、この矛盾を解決するのは簡単なことではない⁸⁸。

炭化水素系電解質ポリマーとして、SPEEK系など側鎖を持たない簡易なポリマーが電極用ionomerとして最初に用いられた。溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒の中でも比較的低沸点な*N,N*-dimethylacetamide (DMAc)、*N,N*-dimethylformamide (DMF)が好ましいと報告されており⁸⁹、Nafion系でも低沸点溶媒が適していると言われている⁹⁰。ポリマーの導入量についても議論されており⁹¹⁻⁹³、触媒層の空孔体積の関係から、SPEEKの場合10~20 wt%程度の導入量で高い性能が得られた(Fig. 1-41)。

また、Nafion 系では大きな変化は見られなかったが、炭化水素系電解質ポリマーの電極ではPTFEの有無で性能が大きく変わる。Nafionの系に比べ、密度の関係から空孔率は低いため(Fig. 1-42)、酸素の拡散性が重要である。Nafionは疎水性のPTFE骨格を持っており、水管理を行いやすい。しかし炭化水素系は酸素透過性がNafionに比べ低く⁹⁴、HC骨格でありスルホン酸基の親水性部位との相分離が起こりにくいため、容易にフラiddィング(水の凝縮)が起こり⁹³、酸素拡散性が悪くなることで性能低下が起こると考えられている。そこで、撥水性・酸素透過性向上させる目的で混入するPTFEについて検討が行われ、PTFEを含まない電極よりも性能が良くなったことを報告した。PTFEを加えることで細孔が大きくなり、良い性能が出たと考えられる。細孔が大きいほど、完全なフラiddィングが起こりにくいので性能が上がり、それ以外にも酸素の透過性が向上したことも要因と考えられる。

SPEEK系以外の炭化水素系電解質ポリマーを用いて、電極に導入している研究例がいくつかあるが⁹⁵⁻¹⁰⁰、これらも一つの結果であり、ポリマーの構造・特性などによって異なるため一概に比較することはできない。さらに、ほとんどの炭化水素系電極で、Nafion系に比べて性能は大きく低下している(Fig. 1-43)。この原因については、Nafion電極と炭化水素系電極の物質移動性(特に酸素)の違いであると言われているが、電解質ポリマーの膨潤性の違いか、酸素透過係数の違いであるかはわかっていない。今後、炭化水素系電解質ポリマー電極を発展させるためには、この原因を解明する必要がある。

1-2-4-5. 有機・無機ハイブリッド電解質を用いた触媒層

触媒層では、これまで述べたようにNafionやSPESなどの電解質ポリマーが使われるが、

Si を無機材料とし、アルキルスルホン酸基などを修飾した有機・無機ハイブリッド電解質が電極触媒層で使われた研究が Yang らのグループや、Watanabe らのグループにより報告されている¹⁰¹⁻¹⁰⁴。

Yang ら¹⁰¹は、Fig. 1-44 に示したハイブリッド電解質を用いて触媒層を作製し、電気化学試験としてサイクリックボルタンメトリー(CV)による三相界面量の測定と、電池性能試験を行った。その結果、アルキル差の長い BTES-Oct とスルホン酸基を有する(THS)Pro-SO₃H を混ぜたときに高い性能を得られた。これは、長いアルキル差(疎水的)と Si-スルホン酸基(親水的)が相分離し、ガス拡散とプロトン伝導を同時に得やすい電解質になったためと結論付けている。三相界面量は Nafion 電極より高くなったが、Fig. 1-45 に示した IV 性能の結果は Nafion よりも低くなり、プロトン伝導を上げるためハイブリッド電解質を過剰に入れたため、Nafion に比べてガス拡散性が低下したからであると結論付けている。

Watanabe ら¹⁰⁴も Fig. 1-44 に示した BTES-Oct と (THS)Pro-SO₃H を用い、触媒層を作製した。このハイブリッド電解質のプロトン伝導性は、100 °C 以上の高温においても伝導度が低下しなかった(Fig. 1-46)。IV 性能は、80 °C で行った場合に Nafion 電極より低下した(Fig. 1-47)。この研究では、MEA の膜に Nafion 膜を用いているため、今後の発展としてハイブリッド膜を用い、100 °C 以上の高温において性能比較することで、Nafion より高い性能が得られることが期待される。

以上のように、ハイブリッド電解質は膜研究において高い性能を示しているが、電極においては開発がほとんど行われていない。今後、電解質ポリマー単独では難しい高温・低湿度運転などに対応するため、ハイブリッド電解質を導入した電極の開発が望まれている。

1-2-4-6. 触媒層開発のまとめ

以上のように、触媒層の開発は多く行われているが、PFSA 以外の系ではまだ報告例が少なく、電解質によって触媒層の開発状況が大きく異なる。その理由については、PFSA 以外の電解質では市販品がなく同じ条件で検討を行えない点や、同じ材料を用いた場合でも触媒層構造が変わると性能も大きく変わる点、電解質によって特徴(特性)が大きく異なる点などが挙げられる。電解質の特性によって触媒層構造が変化するため、今後の触媒層開発には「どのような特性が求められるか」、また「触媒層構造の検討」が必要と考えられる。

フッ素系、炭化水素系、ハイブリッド系によって開発状況や問題点が異なるため、用いる電解質の状況によってそれぞれ検討し、今後の MEA 性能向上、低コスト化、広範囲作動などに向けて触媒層の研究開発が必要である。

1-3. 本研究の目的

本研究では、用いる電解質の開発状況や問題点に合わせてそれぞれ検討を行い、その中で性能向上のために必要な特性を見出し、その特性を基に触媒層を設計開発することを目的とする。

PEFCの電極触媒層は多くの研究者によって開発され、電解質を考慮した場合、プロトン伝導、ガス拡散、三相界面などの要素を考える必要があることが分かっている。用いる電解質の種類によって電解質の特性が異なるため、燃料電池性能を向上させるために必要な要素が異なり、それぞれの電解質に合わせた検討が必要である。さらに、電気化学的に測定するMEAの性能は、触媒層構造によっても影響を受けるため触媒層構造の検討も必須である。つまり、「電解質特性の検討」、「触媒層構造の検討」、「電気化学的性能の検討」の全てが重要になるため、本研究ではこれらの項目を全て検討することで、触媒層に求められる電解質の特性を、電解質に合わせてそれぞれ把握することを目指す。

本研究によって得られる情報は、低コスト化、高性能化を目指すPEFCにとって有意義であり、今後のPEFCの世界的な普及に繋がると期待される。今後も、膜として高い性能を示す様々な電解質が開発されると思われるが、それを触媒層に用いる場合の最適化に多くの時間がかかることが予想される。Nafionを用いて多くの研究者が同時に最適化を行ったように、将来、触媒層に求められる特性を満たした電解質のみを用いて最適化することで、触媒層開発が劇的に進むと期待される。

第1章 図表

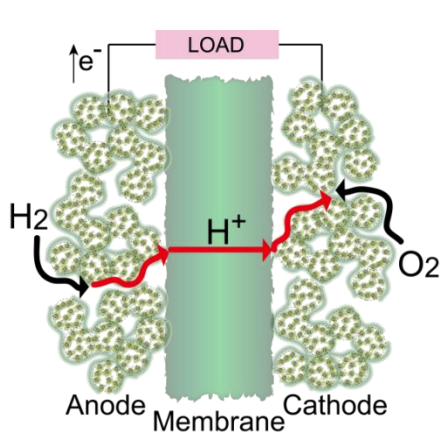


Figure 1-1. Schematic illustration of the membrane electrode assembly (MEA).

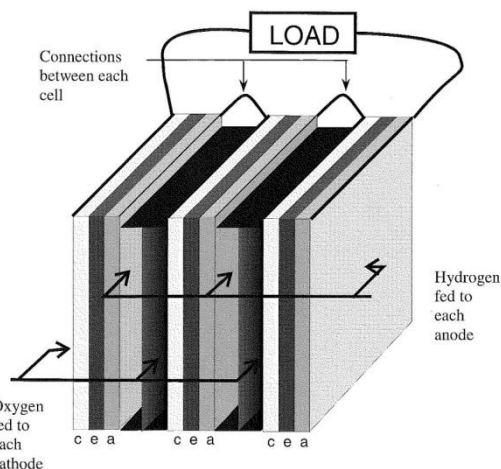


Figure 1-2. Schematic illustration of cell stack of PEFC.

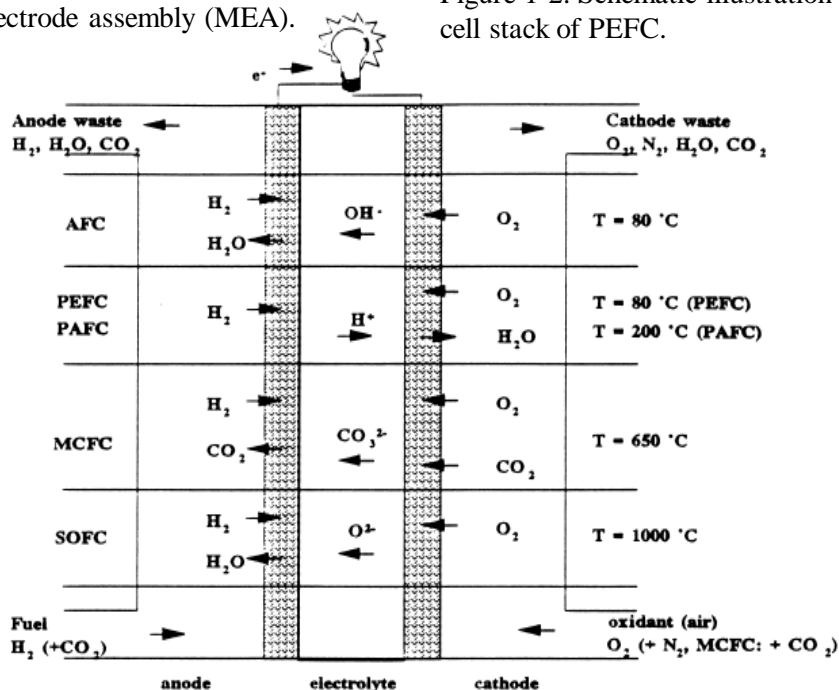


Figure 1-3. Electrochemical reactions for different types of fuel cells.

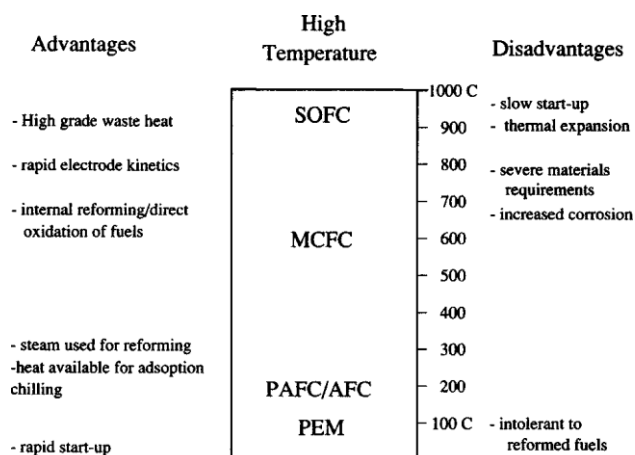


Figure 1-4. Types of fuel cells and advantages and disadvantages of higher temperatures.

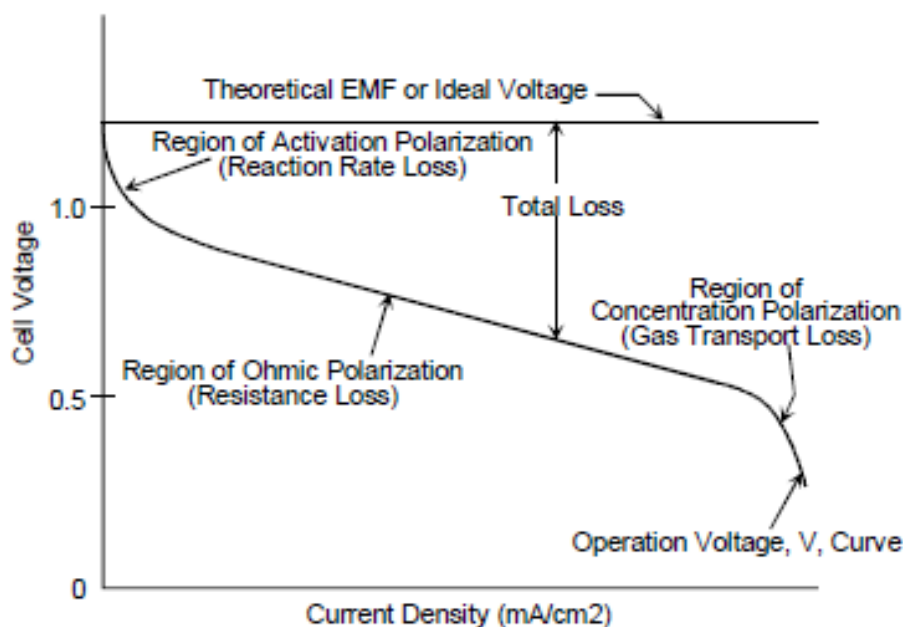


Figure 1-5. Ideal and actual fuel cell voltage current characteristic with some overvoltage.

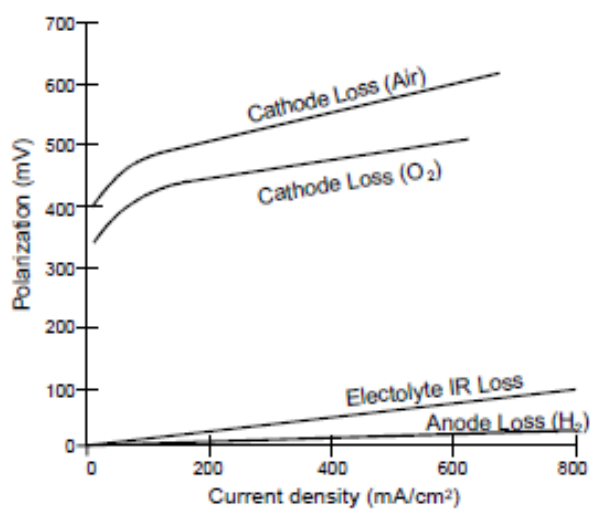


Figure 1-6. Some overvoltage of anode and cathode in PEFC.

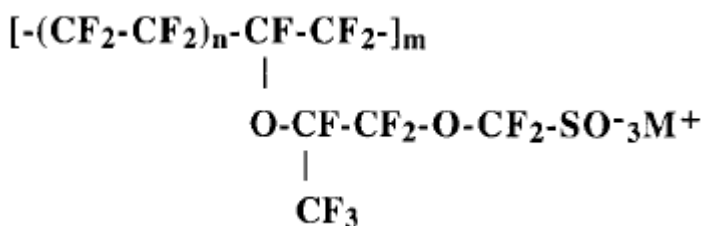


Figure 1-7. Chemical structures for Nafion.

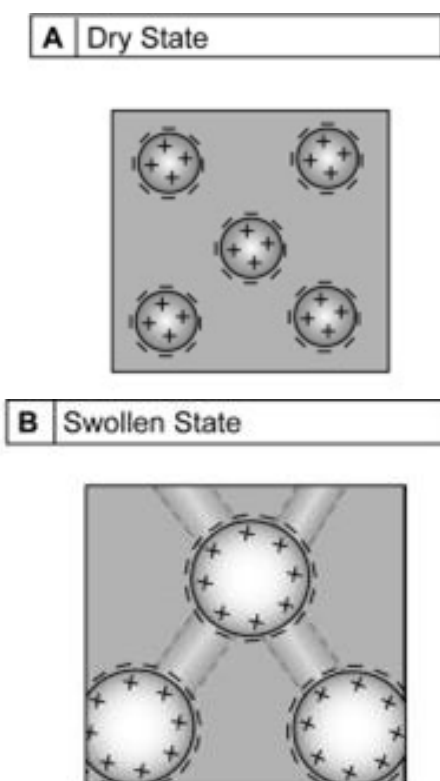


Figure 1-8. Cluster-network model for PFSA membranes in (A) dry and (B) swollen state.

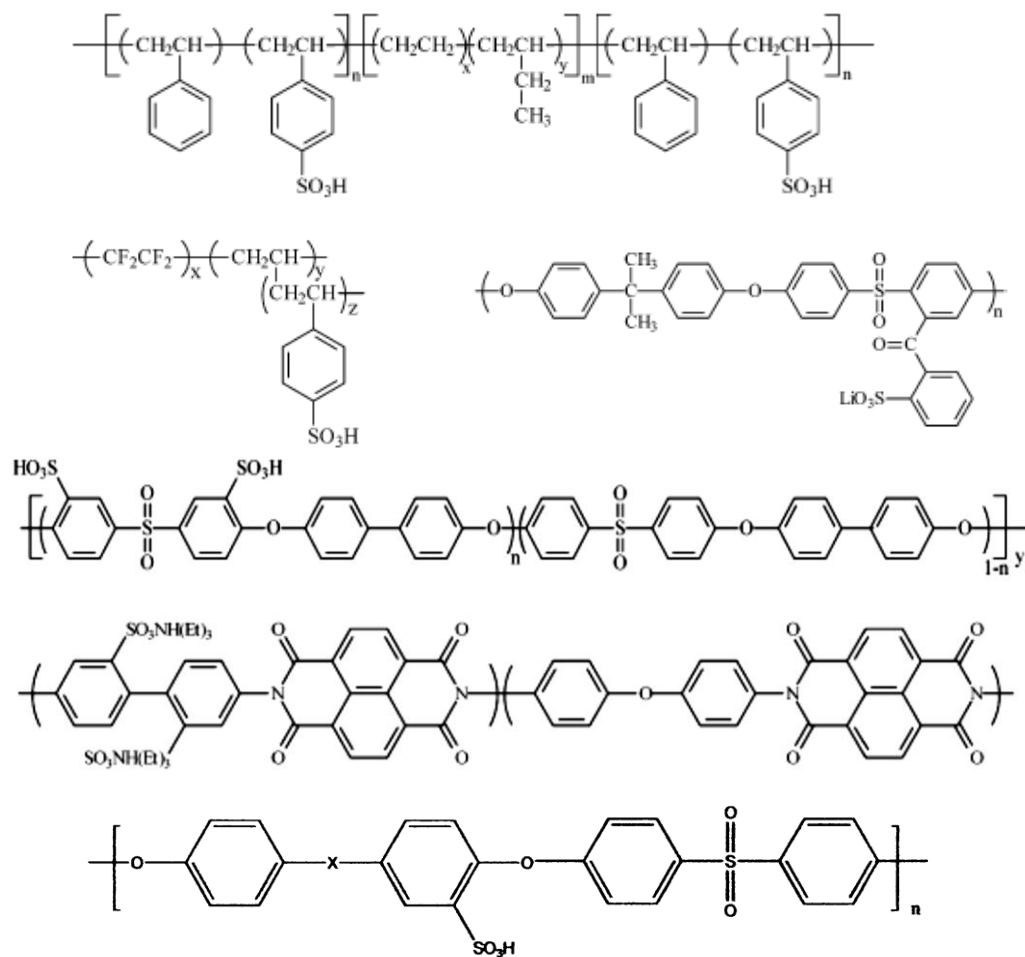


Figure 1-9. Examples of chemical structures for hydrocarbon polyelectrolytes.

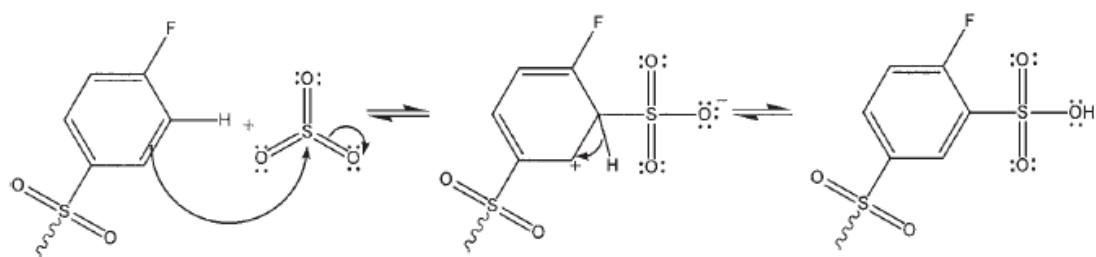


Figure 1-10. Mechanism for electrophilic aromatic sulfonation.

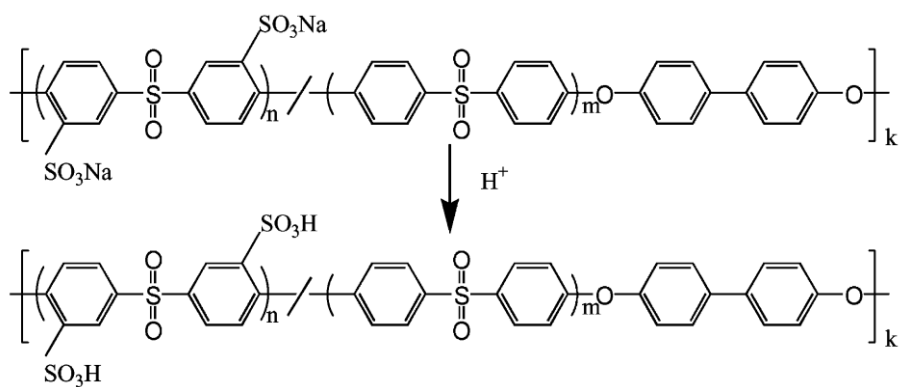


Figure 1-11. Structure of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone).

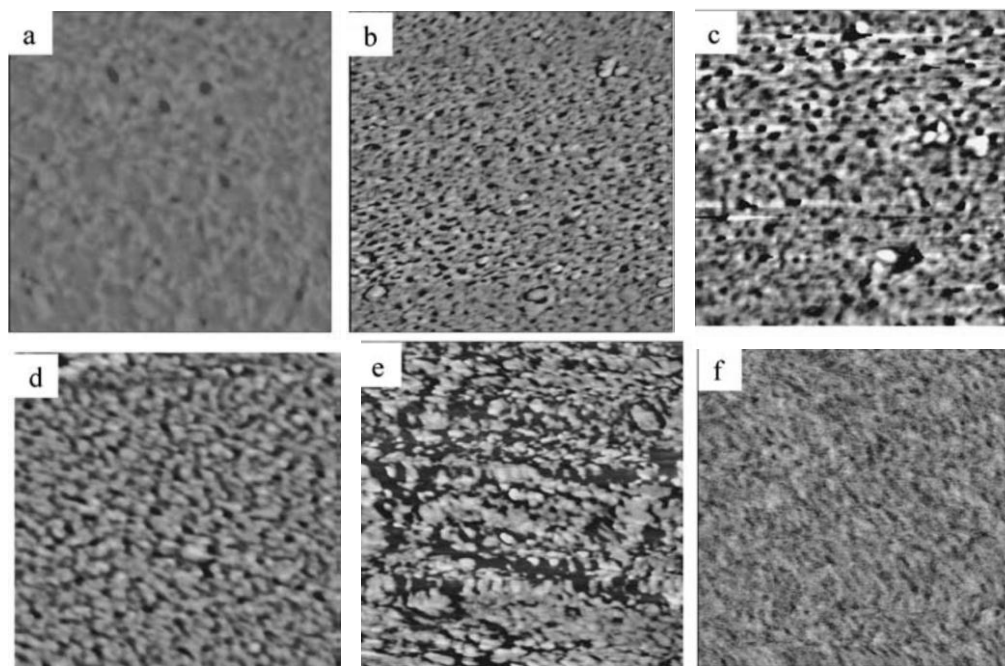
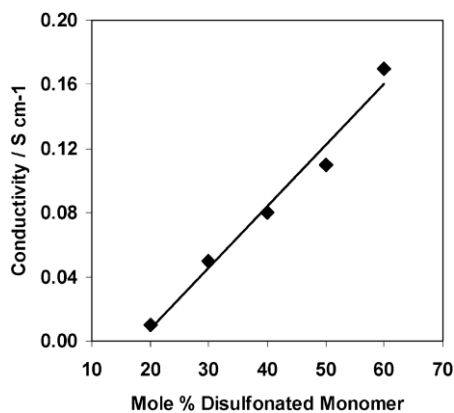
Figure 1-12. AFM tapping phase image for SPES and Nafion 117: (a) SPES-00; (b) SPES-20; (c) SPES-40; (d) SPES-50; (e) SPES-60; (f) Nafion 117 (acid form). Scan boxes are 700 nm \times 700 nm, and phase scales are 0–30° for (a)–(d). Scan boxes are 350 nm \times 350 nm, and phase scales are 0–10° for (f).

Figure 1-13. Conductivity of membranes in water at 30 °C as a function of degree of sulfonation for SPES.

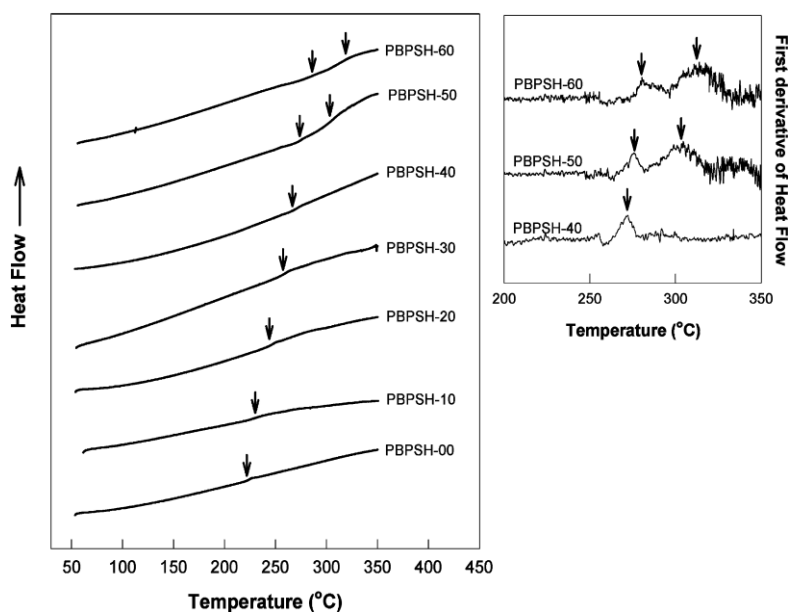


Figure 1-14. Influence of the sulfonation degree of SPES on the glass transition temperature (T_g).

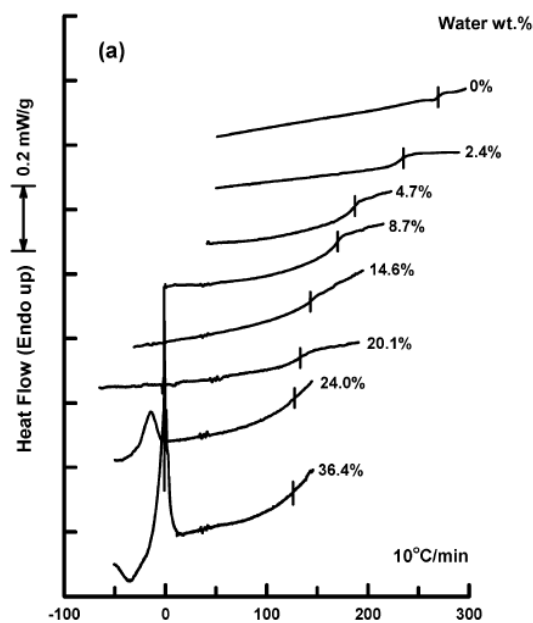


Figure 1-15. Pressure DSC thermograms for SPES-40 as a function of water content.

Table 1-1. Characterization of ion-exchange capacity (IEC), water uptake, composition of each state of water, T_g , upper limit use temperature, electro-osmotic drag, and methanol permeability of SPES copolymers and Nafion.

copolymer	IEC (mequiv/g)	water uptake (%)	no. of water per sulfonic acid group, λ				T_g of dried sample (°C)	T_g of fully hydrated sample (°C)	upper limit use temp ^a (°C)
			total water	non-freezing water	loosely bound water	free water			
BPSH-0	0	0	0	0	0	0	223		
BPSH-10	0.5	7	8.1	3.2	4.9	0	232		
BPSH-20	0.9	18	10.8	3.6	7.2	0	246		
BPSH-30	1.3	29	12.0	4.1	7.9	0	257	136	
BPSH-40	1.7	56	18.0	5.1	10.8	2.2	267	126	
BPSH-50	2.0	124	33.1	4.9	24.5	3.7	272	98	
Nafion-1135	0.9	33	20.2	2.2	13.1	4.9	160	99	

^a Data obtained from ref 8. ^b Data obtained from ref 14. ^c Data obtained from ref 15.

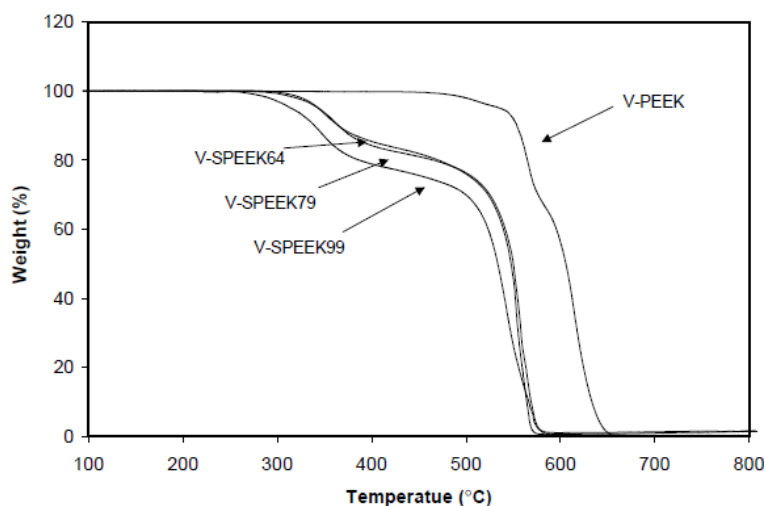


Figure 1-16. Typical TGA curves of PEEK and SPEEKs with several sulfonation degree.

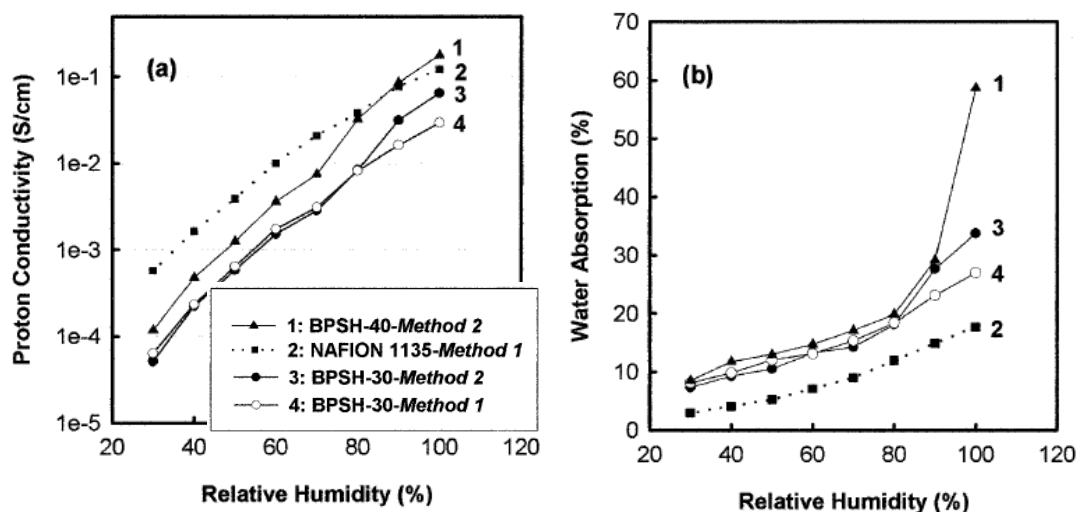


Figure 1-17. Influence of relative humidity on (a) proton conductivity and (b) water absorption of SPES and Nafion with different heat treatment; test temperature: 80 °C.

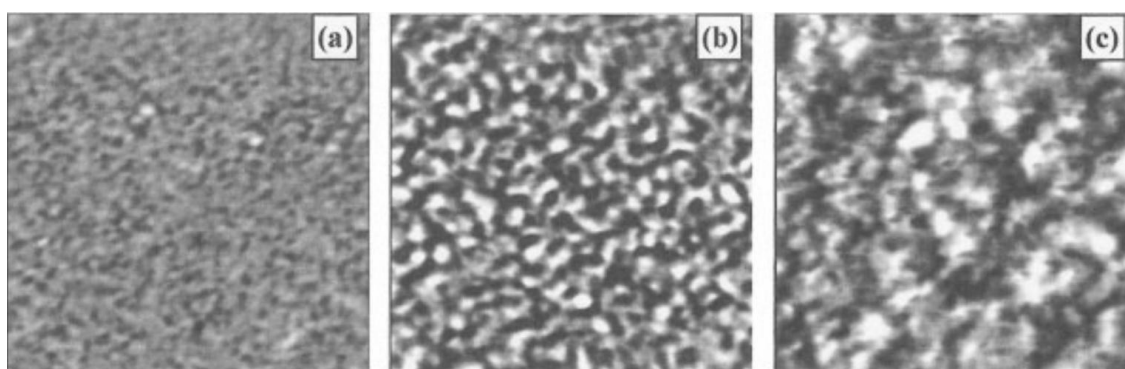


Figure 1-18. Influence of temperature and treatment method on proton conductivity of SPES-35 membrane during heating-cooling cycles in the range of 70–140 °C (I: first heating, II: cooling, and III: second heating).

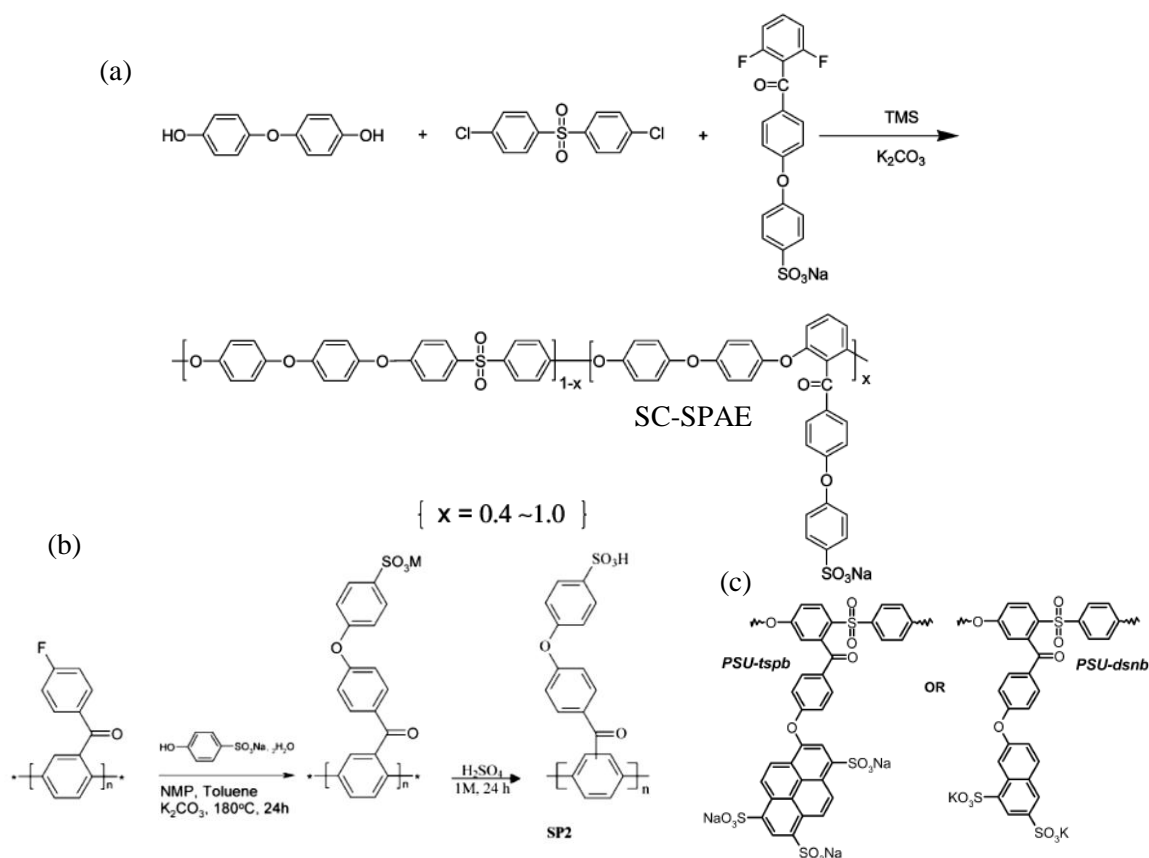


Figure 1-19. Synthesis of side chain hydrocarbon polyelectrolyte via nucleophilic substitution and chemical structure.

Table 1-2. Comparison of acid-form SC-SPAEs (as shown in Fig. 1-19 a) with other SPES and Nafion 117 in water uptake, swelling ratio, and conductivity.

polymer	IEC	80 °C		σ (S/cm)	
		water uptake (%)	swelling ratio (%)	80 °C	100 °C
Nafion 117	0.91	29.5	20.2	1.2×10^{-1}	1.4×10^{-1}
SC-SPAE100	1.81	36.0	13.6	7.5×10^{-2}	1.4×10^{-1}
SC-SPAE80	1.52	23.4	9.3	3.4×10^{-2}	8.6×10^{-2}
SPAEK-6F-50	1.64	68	24	1.1×10^{-1}	
SPAEK-6F-60	1.92	157	52	8.0×10^{-2}	

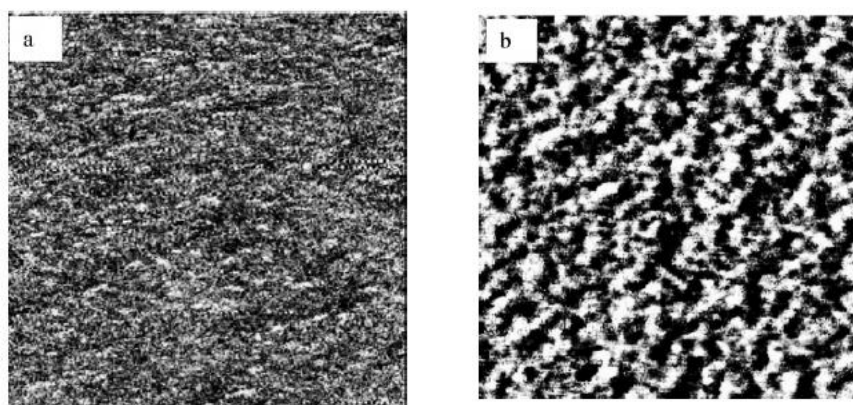


Figure 1-20. AFM tapping phase images for acid-form SC-SPAE copolymers: (a) SC-SPAE50, (b) SC-SPAE90. Scan boxes are 500 nm \times 500 nm, and phase scales are 0-10°.

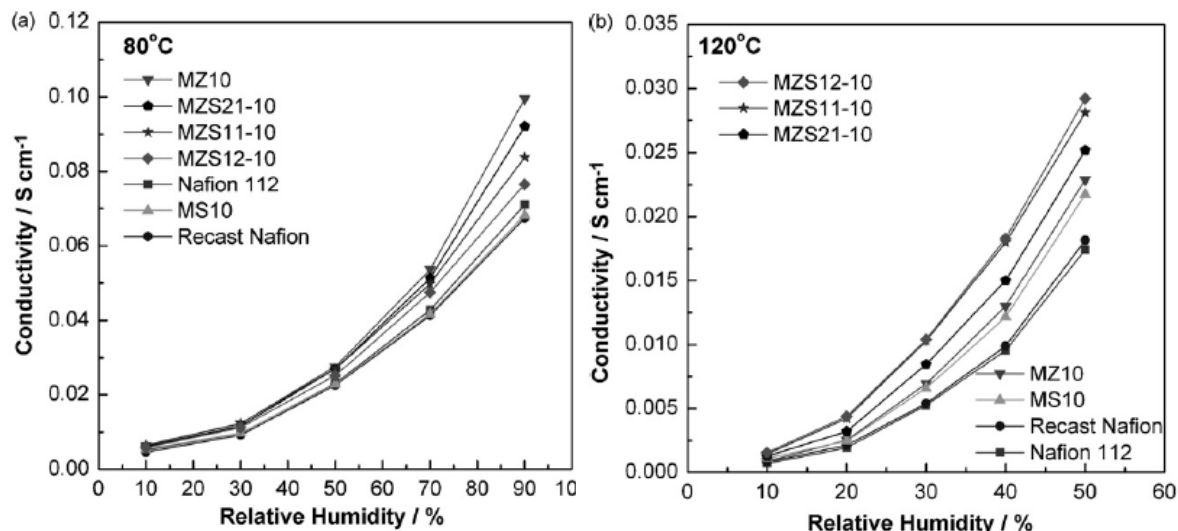


Figure 1-21. Proton conductivity of membranes composed of Nafion and $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ as a function of RH: (a) 80 °C, 30-100 % RH and (b) 120 °C, 10-50 % RH.

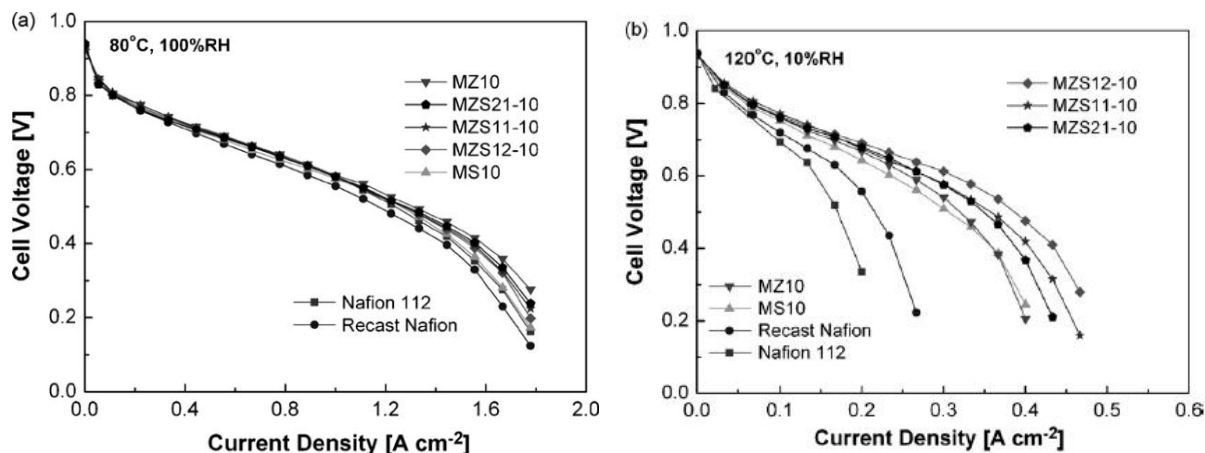


Figure 1-22. Polarization curves for each membranes composed of Nafion and $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ at (a) 80 °C, 100 % RH and (b) at 120 °C: 10 % RH.

Table 1-3. Summary of Modifications of PFSA Membranes.

polymer	modifiers	remarks
Nafion	H_3PO_4	$0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 150 °C
Nafion	PTA-acetic acid	H_2/O_2 cell, 110 °C, $660 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.6 V, 1/1 atm, humidifier 50/50 °C
Nafion	PTA-TBAC	H_2/O_2 cell, 120 °C, $700 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.6 V, 1/1 atm, humidifier 50/50 °C
Nafion	SiO_2	$>0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 100 °C, 100% RH
Nafion	SiO_2	DMFC, 145 °C, 4.5/5.5 atm (air), $350 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.5 V
Nafion	$\text{SiO}_2/\text{siloxane}$	H_2/O_2 , 130 °C, 3/3 atm
Aciplex	$\text{SiO}_2/\text{siloxane}$	H_2/O_2 , 130 °C, 3/3 atm
Nafion	Teflon + PTA	H_2/O_2 cell, 120 °C, $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.6 V, 1/1 atm, humidifier 90/84 °C
Nafion	ZrP	DMFC, 150 °C, 4/4 atm, $380 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (O_2), $260 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (air)
Nafion	ZrP	H_2/O_2 cell, $1.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0.45 V, 130 °C, 3 atm
Nafion	di-isopropyl phosphate	$0.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 25 °C
Nafion	SiP-PMA/PWA	$0.005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 23 °C, fully hydrated
Nafion	SiWA (+ thiophene)	fuel cell test at 80 °C
Nafion	SiO_2 , PWA-SiO ₂ , SiWA-SiO ₂	140 °C, 3/4 atm, DMFC, $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (O_2), $250 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (air)
Nafion	PMoA + SiO ₂	$>0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 90 °C

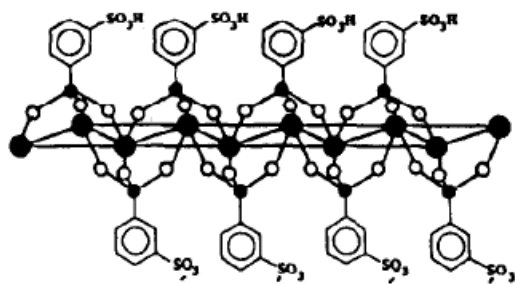


Figure 1-23. Structure of Zirconium sulfophenylphosphonates (ZrSPP).

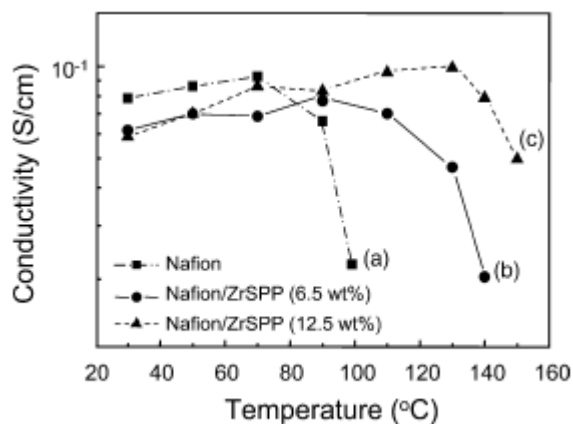


Figure 1-25. Proton conductivity of Nafion/ZrSPP at different temperatures.

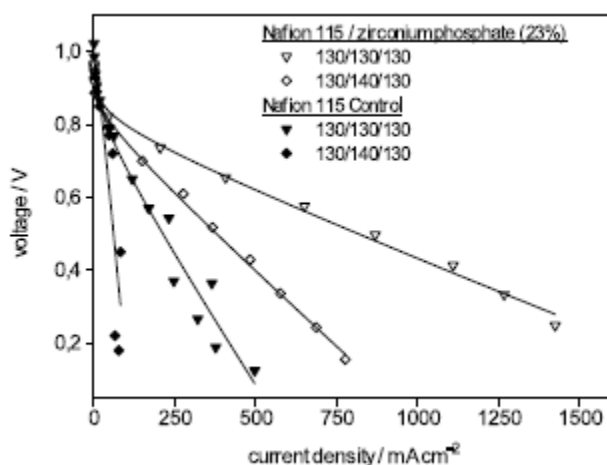


Figure 1-24. Comparison between H_2/O_2 PEFC performance of MEAs employing Nafion 115 and 115/23 wt% zirconium phosphate composite membrane at 3 atm and different operating temperatures ($T_a/T_{fc}/T_c$ indicated in the figure label).

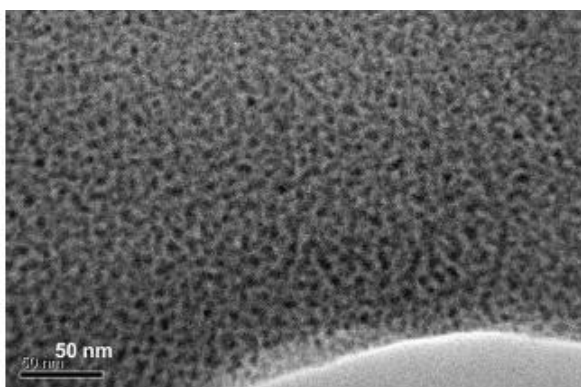


Figure 1-26. TEM micrograph of hybrid dispersion of in situ formed zirconia nanoparticles in 2 wt% Nafion solution.

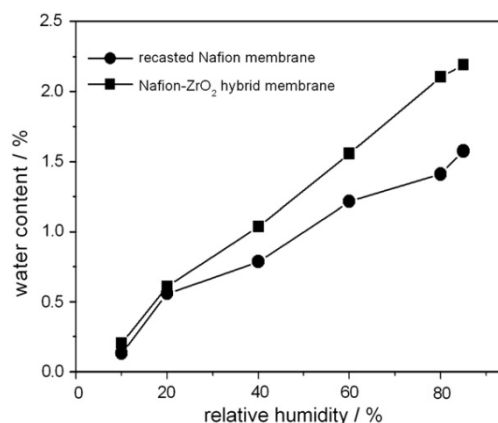


Figure 1-27. Water-uptakes of Nafion-zirconia nanocomposite membrane (■) and recasted Nafion membrane (●) as a function of relative humidity at 100 °C.

Table 1-4. Summary of inorganic-organic composite membranes under development.

organic component	inorganic component	comments
SPEK, SPEEK	ZrP + (SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂)	reduced methanol crossover
SPEEK	SiO ₂ , ZrP, Zr-SPP	0.09 S·cm ⁻¹ at 100 °C, 100% RH, H ₂ /O ₂ fuel cell test at 95 °C
SPEEK	HPA	10 ⁻¹ S·cm ⁻¹ above 100 °C
SPEEK	BPO ₄	5 × 10 ⁻¹ S·cm ⁻¹ , 160 °C, fully hydrated
SPEEK	SiO ₂	3–4 × 10 ⁻² S·cm ⁻¹ at 100 °C, 100% RH
SPSF	PWA	0.15 S·cm ⁻¹ at 130 °C, 100% RH
SPSF	PAA	0.135 S·cm ⁻¹ at 50 °C, 100% RH
SPSF	PAA	2 × 10 ⁻² S·cm ⁻¹ , 80 °C, 98% RH
SPSF	PAA	H ₂ /O ₂ cell, 500 h at 80 °C and 4 atm

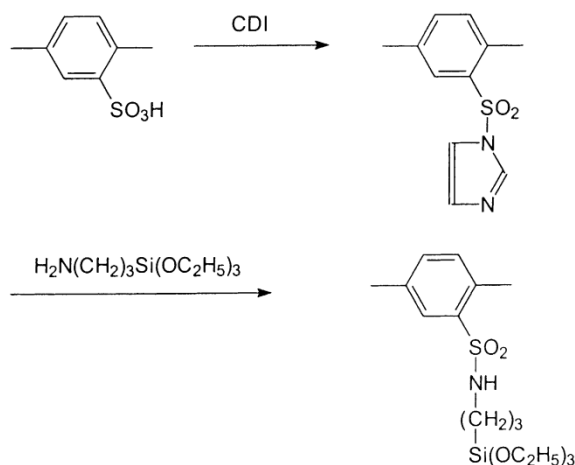


Figure 1-28. Modification of SPEEK by 1,1'-carbonyl-diimidazole (CDI) and 1-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole.

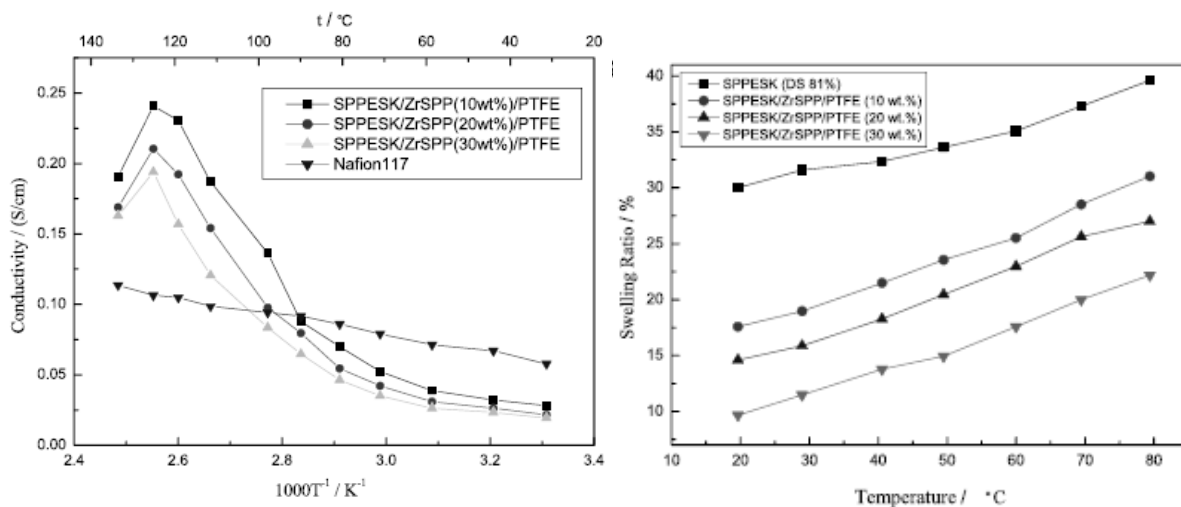


Figure 1-29. Proton conductivity and swelling ratio of SPPEK/PTFE/ZrSPP composite membranes.

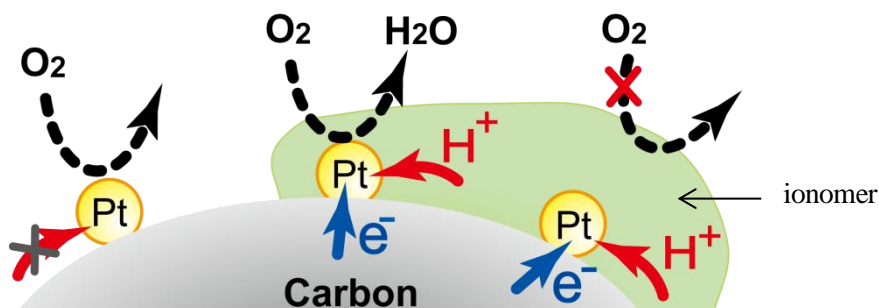


Figure 1-30. Schematic illustration of the three-phase boundary at the catalyst layer.

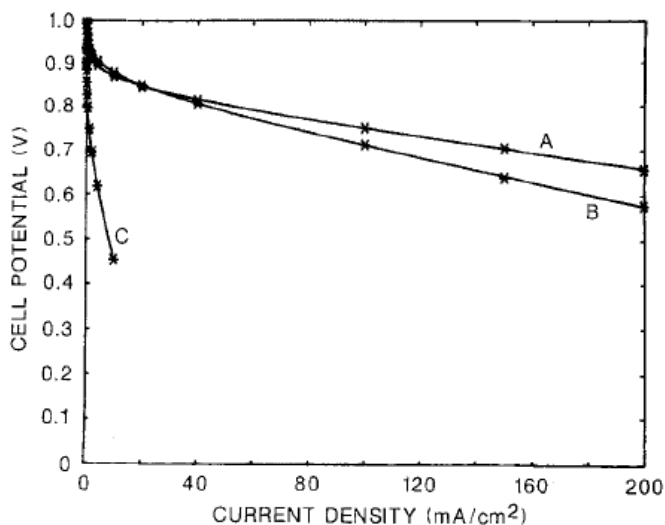


Figure 1-31. Cell potential/current density plots for H_2/O_2 fuel cells at $50\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm pressure; (A) $0.35\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ with Nafion, (B) $4\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$, and (C) $0.35\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$.

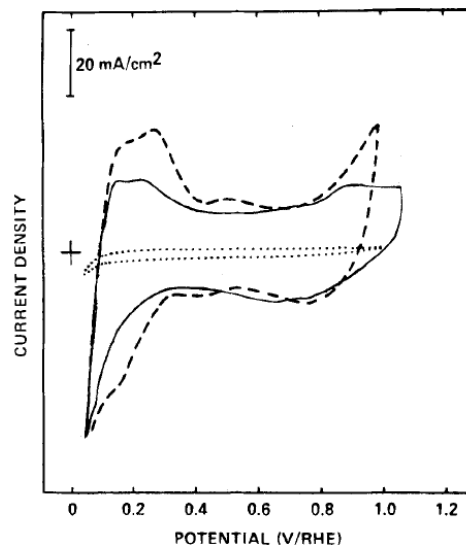


Figure 1-32. Cyclic voltammograms at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for fuel cell cathodes in argon atmosphere, $0.35\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ (solid line); $4\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ (dashed line), $0.35\text{ mg-Pt}/\text{cm}^2$ (dotted line).

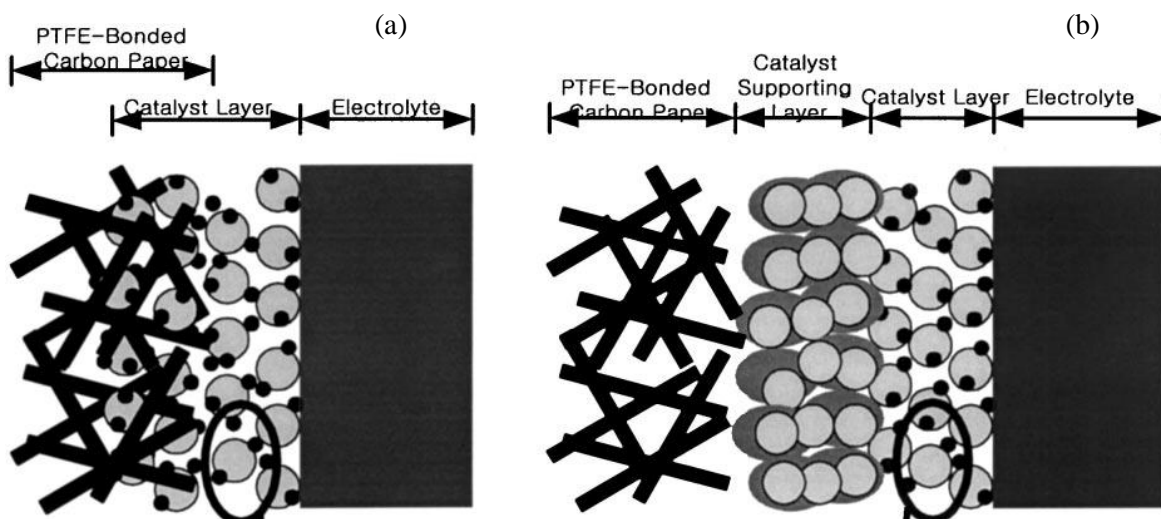


Figure 1-33. Schematic illustration of the electrode: (a) without the gas diffusion layer; (b) with the gas diffusion layer.

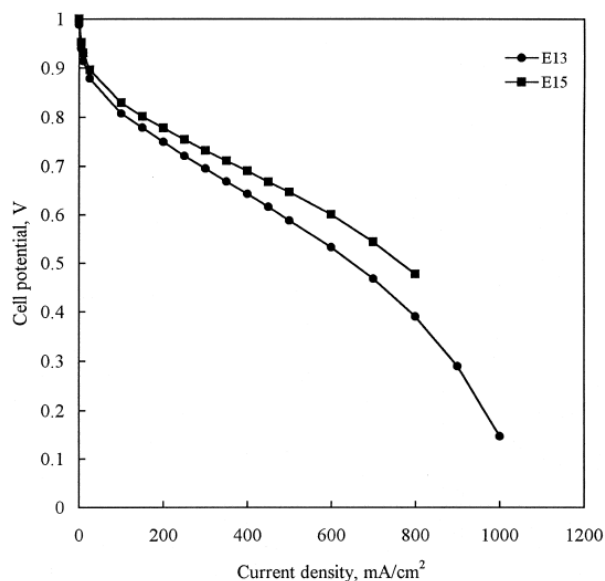


Figure 1-34. Cell potential in H_2/O_2 for electrodes E13 with a gas diffusion and E15 without gas diffusion layer between carbon paper and catalyst layer.(70 °C, 100 %RH).

(a) Paste process

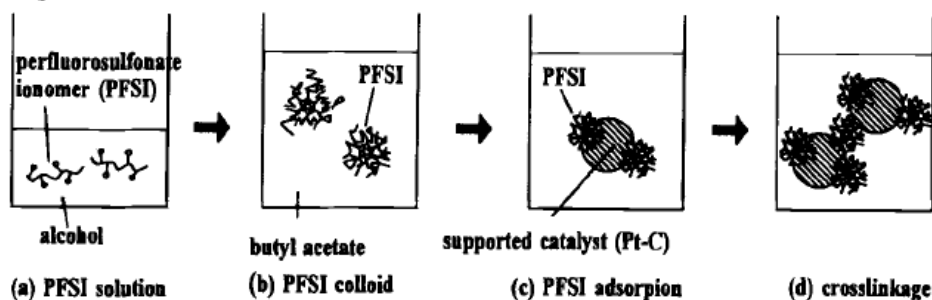


Figure 1-35. Schematic illustration of the preparation process of the catalyst layer (paste method).

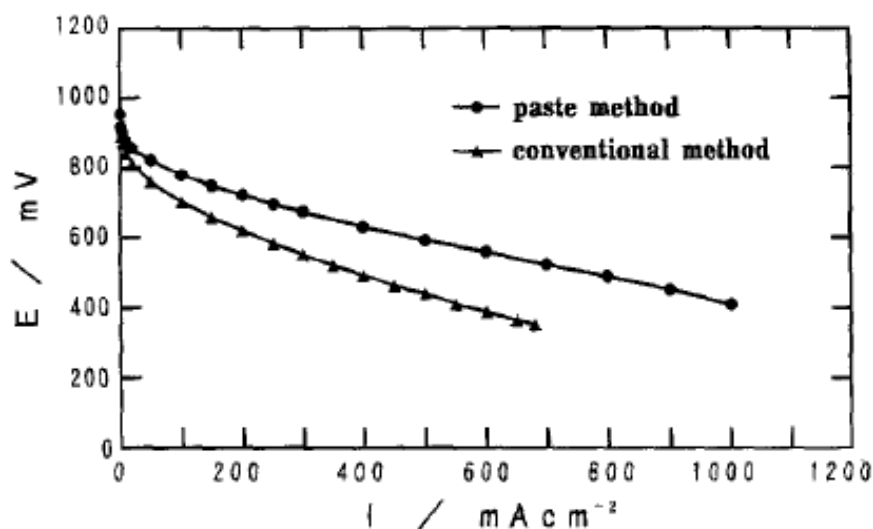


Figure 1-36. IV curves on the electrodes prepared by the paste and conventional methods, respectively, using Flemion solution and Flemion membrane at 50 °C and 0.1 MPa. Pt loading 0.5 mg/cm².

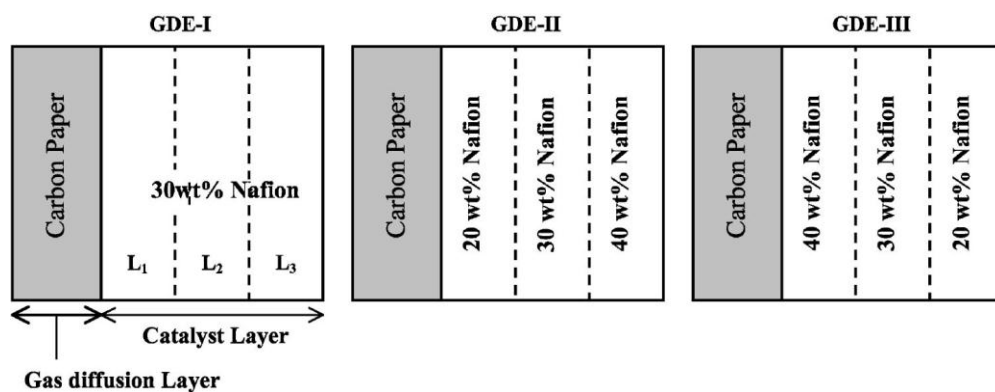


Figure 1-37. Schematic illustration of the gas diffusion electrode (GDE) based on catalyst layer with uniform and graded Nafion content.

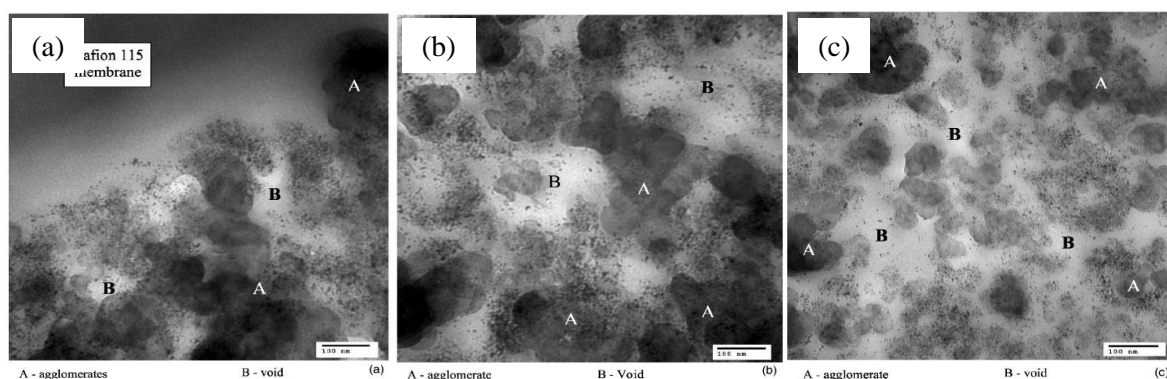


Figure 1-38. TEM micrographs of a cross section of a MEA prepared with GDE-II (as shown in Fig 1-37): (a) near the GDE/membrane interface (40 wt% Nafion), (b) in the middle of the GDE (30 wt% Nafion), and (c) near the GDE/carbon paper interface (20 wt% Nafion).

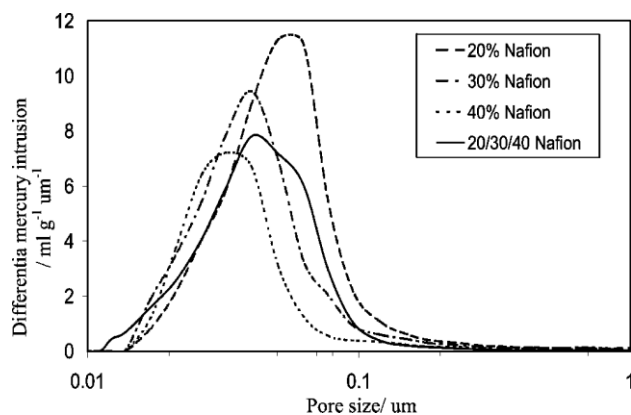


Figure 1-39. Pore size distribution for catalyst layers with different Nafion loading.

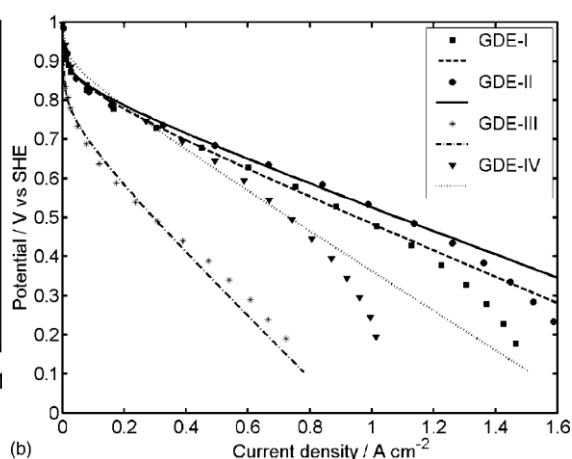


Figure 1-40. Effect of Nafion distribution in the cathode on polarization plots: 50 °C, 1 atm H₂/O₂.

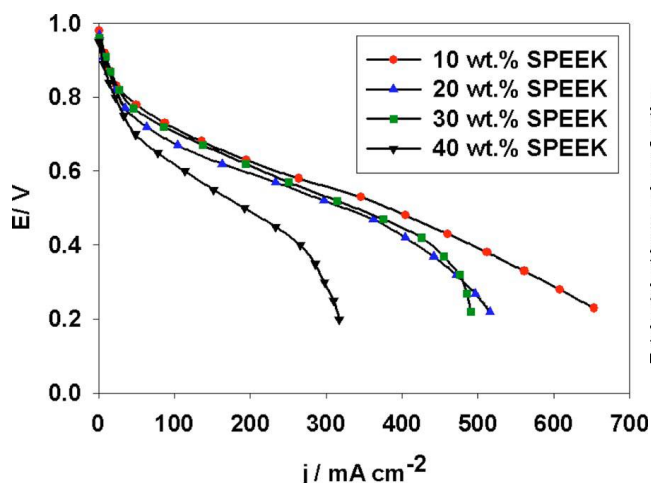


Figure 1-41. IV curves for SPEEK cathodes with SPEEK content of 10, 20, 30 and 40 wt%. SPEEK 1.9 membrane, 50 °C cell, 0.2 L/min H_2/O_2 100 % RH, and atmospheric pressure.

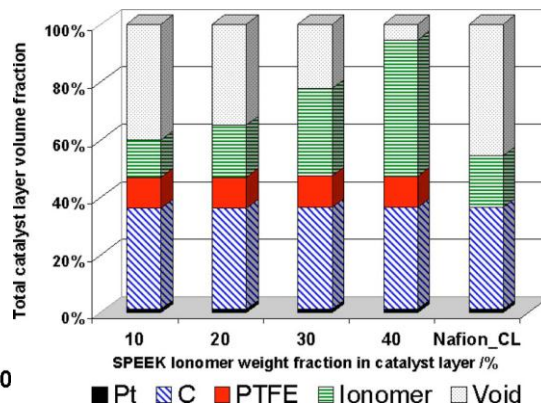


Figure 1-42. CL compositional analysis for Nafion_CL and SPEEK_CL containing increasing SPEEK content.

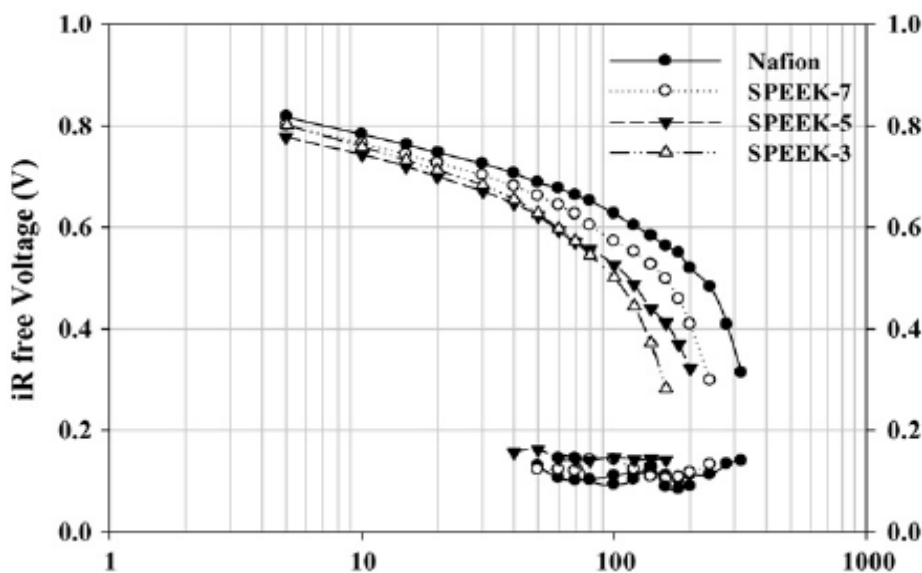


Figure 1-43. IV for H_2/air PEFC at 80 °C, 75 % RH and ambient pressure. Anode catalyst loading: 0.2 mg/cm^2 and cathode: 0.4 mg/cm^2 ; membrane: SPEEK-5 (1.75meq./g).

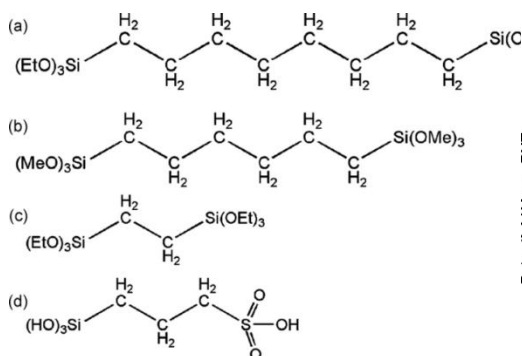


Figure 1-44. Structural formulas of precursor: (a) BTES-Oct, (b) BTMS-Hex, (c) BTES-Eth and (d) (THS)Pro-SO₃H.

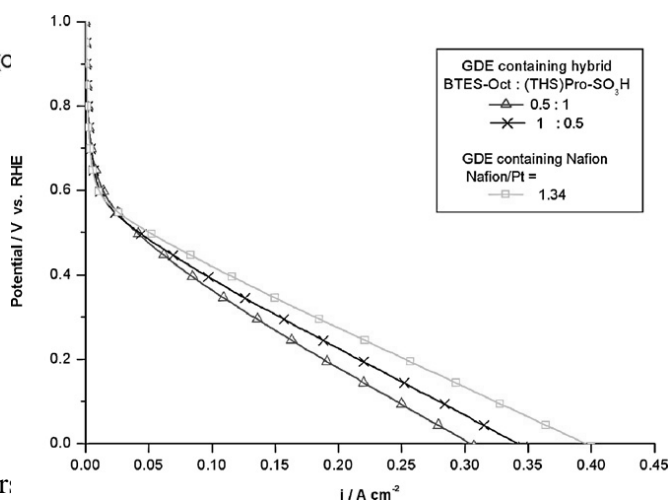


Figure 1-45. Comparison of polarization curves of hybrid electrolytes-based electrodes with BTES-Oct/(THS)Pro-SO₃H and Nafion-based electrodes.

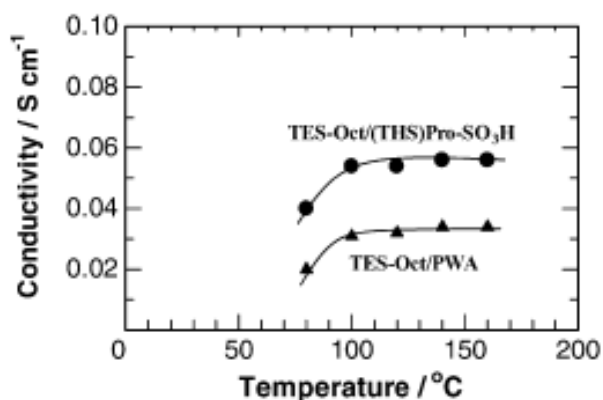


Figure 1-46. Comparison of the proton conductivity of the present hybrid membrane (TES-Oct : (THS)Pro-SO₃H = 1) with that of TES-Oct/PWA(10 mol% PWA) at 100 % relative humidity.

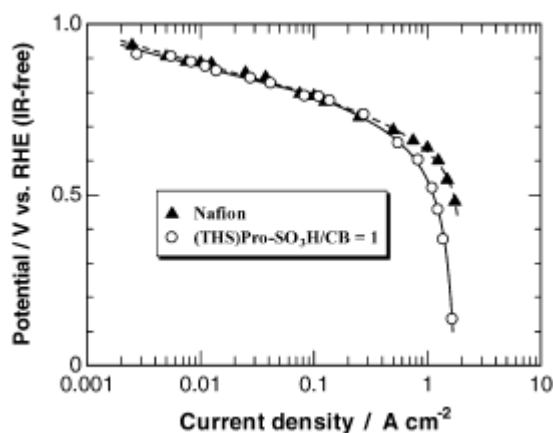


Figure 1-47. Comparison of performances of the cathodes incorporated with hybrid ionomer (0.3 mg_{Pt}/cm²) and the conventional Nafion (0.5 mg_{Pt}/cm²), $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$, H₂: 200 mL/min (humidified at 90 °C), O₂: 100 mL/min (dry).

第 1 章 引用文献

1. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000).
2. K. Joon, *J. Power Sources*, **71**, 12 (1998).
3. M. L. Perry and T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, S59 (2002).
4. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman and M. G. Klett, *Fuel Cell Handbook*, Fourth Edition, in, Fossil Energy Federal Energy Technology Center, WV (1998).
5. C. HeitnerWirguin, *J Mem. Sci.*, **120**, 1 (1996).
6. M. Inaba, F. N. Buchi and T. J. Schmidt, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer (2009).
7. A. Kusoglu, M. H. Santare, A. M. Karlsson, S. Cleghorn and W. B. Johnson, *J Polymer Sci. (B) Polymer Physics*, **46**, 2404 (2008).
8. 高分子学会燃料電池材料研究会, *燃料電池と高分子*, 共立出版 (2005).
9. J. M. Serpico, S. G. Ehrenberg, J. J. Fontanella, X. Jiao, D. Perahia, K. A. McGrady, E. H. Sanders, G. E. Kellogg and G. E. Wnek, *Macromolecules*, **35**, 5916 (2002).
10. C. Chuy, J. F. Ding, E. Swanson, S. Holdcroft, J. Horsfall and K. V. Lovell, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E271 (2003).
11. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
12. B. Lafitte, L. E. Karlsson and P. Jannasch, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 896 (2002).
13. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, *J Mem. Sci.*, **197**, 231 (2002).
14. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, *J Polymer Sci. (B) Polymer Physics*, **41**, 2816 (2003).
15. B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Angewandte Chemie-International Edition*, **49**, 317 (2010).
16. N. Asano, M. Aoki, S. Suzuki, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1762 (2006).
17. J. H. Fang, X. X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
18. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
19. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
20. M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J. I. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko and T. Teramoto, *J Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **31**, 853 (1993).
21. K. B. Wiles, F. Wang and J. E. McGrath, *J Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **43**, 2964 (2005).
22. W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim and J. E. McGrath, *J Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **41**, 2264 (2003).

23. C. Bailly, D. J. Williams, F. E. Karasz and W. J. Macknight, *Polymer*, **28**, 1009 (1987).
24. Y. S. Kim, L. M. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **36**, 6281 (2003).
25. P. X. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko and S. Kaliaguine, *Macromolecules*, **37**, 7960 (2004).
26. S. U. D. Mikhailenko, K. P. Wang, S. Kaliaguine, P. X. Xing, G. P. Robertson and M. D. Guiver, *J Mem. Sci.*, **233**, 93 (2004).
27. F. C. Ding, S. J. Wang, M. Xiao and Y. Z. Meng, *J. Power Sources*, **164**, 488 (2007).
28. S. G. Feng, Y. M. Shang, X. F. Xie, Y. Z. Wang and J. M. Xu, *J Mem. Sci.*, **335**, 13 (2009).
29. K. Miyatake, Y. Chikashige and M. Watanabe, *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
30. B. R. M. Einsla, J. E. , *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry.*, **49(2)**, 616 (2004).
31. Y. Li, T. Yasuda, K. Miyatake and M. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2390 (2005).
32. J. H. Pang, H. B. Zhang, X. F. Li and Z. H. Jiang, *Macromolecules*, **40**, 9435 (2007).
33. J. H. Pang, H. B. Zhang, X. F. Li, D. F. Ren and Z. H. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2332 (2007).
34. D. S. Kim, G. P. Robertson and M. D. Guiver, *Macromolecules*, **41**, 2126 (2008).
35. Y. C. Wang and R. P. Quirk, *Macromolecules*, **28**, 3495 (1995).
36. H. Ghassemi and J. E. McGrath, *Polymer*, **45**, 5847 (2004).
37. H. Ghassemi, G. Ndip and J. E. McGrath, *Polymer*, **45**, 5855 (2004).
38. S. Q. Wu, Z. M. Qiu, S. B. Zhang, X. R. Yang, F. Yang and Z. Y. Li, *Polymer*, **47**, 6993 (2006).
39. G. J. Summers, M. P. Ndawuni and C. A. Summers, *Polymer*, **42**, 397 (2001).
40. B. Lafitte, M. Puchner and P. Jannasch, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1464 (2005).
41. B. Lafitte and P. Jannasch, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2823 (2007).
42. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1996).
43. Q. F. Li, R. H. He, J. O. Jensen and N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
44. S. H. Kim, K. T. Park, U. H. Jung, D. W. Choi, K. Chun and H. M. Lee, *J. Power Sources*, **177**, 247 (2008).
45. Y. Abe, G. M. Li, M. Nogami, T. Kasuga and L. L. Hench, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 144 (1996).
46. G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and N. Tomassini, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **40**, 1113 (1978).
47. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **47**, 1023 (2002).
48. P. Staiti, S. Hocevar and N. Giordano, *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 809 (1997).
49. E. W. Stein, A. Clearfield and M. A. Subramanian, *Solid State Ionics*, **83**, 113 (1996).
50. P. OliveraPastor, P. MairelesTorres, E. RodriguezCastellon, A. JimenezLopez, T. Cassagneau, D. J. Joner and J. Roziere, *Chem. Mater.*, **8**, 1758 (1996).

51. Y. T. Kim, M. K. Song, K. H. Kim, S. B. Park, S. K. Min and H. W. Rhee, *Electrochim. Acta*, **50**, 645 (2004).
52. Y. T. Kim, K. H. Kim, M. K. Song and H. W. Rhee, *Current Applied Physics*, **6**, 612 (2006).
53. M. Hwang, H. Y. Ha and D. Kim, *J Mem. Sci.*, **325**, 647 (2008).
54. H. N. Zhang, J. J. Pan, W. Chen and M. Pan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2796 (2010).
55. P. Krishnan, J. S. Park, T. H. Yang, W. Y. Lee and C. S. Kim, *J. Power Sources*, **163**, 2 (2006).
56. F. L. Dong, Z. F. Li, S. W. Wang, L. J. Xu and X. J. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3681 (2011).
57. T. Kim, Y. W. Choi, C. S. Kim, T. H. Yang and M. N. Kim, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7612 (2011).
58. Z. F. Li, F. L. Dong, L. J. Xu, S. W. Wang and X. J. Yu, *J Mem. Sci.*, **351**, 50 (2010).
59. B. P. Tripathi and V. K. Shahi, *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 612 (2007).
60. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter and K. Richau, *J Mem. Sci.*, **203**, 215 (2002).
61. G. G. Scherer, *Solid State Ionics*, **94**, 249 (1997).
62. S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and A. Redondo, *J. Power Sources*, **22**, 359 (1988).
63. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275 (1988).
64. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
65. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28 (1992).
66. Pasterna.Ra, Christen.Mv and J. Heller, *Macromolecules*, **3**, 366 (1970).
67. T. Sakai, H. Takenaka and E. Torikai, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 88 (1986).
68. J. M. Song, S. Y. Cha and W. M. Lee, *J. Power Sources*, **94**, 78 (2001).
69. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 297 (1996).
70. S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho and T. H. Lee, *Electrochim. Acta*, **43**, 3693 (1998).
71. E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio and E. Passalacqua, *J. Power Sources*, **77**, 136 (1999).
72. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **46**, 799 (2001).
73. G. Sasikumar, J. W. Ihm and H. Ryu, *J. Power Sources*, **132**, 11 (2004).
74. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **43**, 3665 (1998).
75. F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 445 (1999).
76. L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle and M. Forsyth, *J. Power Sources*, **86**, 250 (2000).
77. L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle and M. Forsyth, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 641 (2000).
78. E. Passalacqua, G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti and L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 449 (2001).
79. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4143 (1995).
80. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463 (1995).

81. M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2572 (1995).
82. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245 (1996).
83. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3708 (1998).
84. 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).
85. G. C. Li and P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C745 (2003).
86. Q. P. Wang, M. Eikerling, D. T. Song, Z. S. Liu, T. Navessin, Z. Xie and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A950 (2004).
87. Z. Xie, T. Navessin, K. Shi, R. Chow, Q. P. Wang, D. T. Song, B. Andreaus, M. Eikerling, Z. S. Liu and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1171 (2005).
88. S. Sambandam and V. Ramani, *Electrochim. Acta*, **53**, 6328 (2008).
89. K. A. Sung, H. Y. Jung, W. K. Kim, K. Y. Cho and J. K. Park, *J. Power Sources*, **169**, 271 (2007).
90. T. H. Yang, Y. G. Yoon, G. G. Park, W. Y. Lee and C. S. Kim, *J. Power Sources*, **127**, 230 (2004).
91. T. Astill, Z. Xie, Z. Q. Shi, T. Navessin and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B499 (2009).
92. J. S. Park, P. Krishnan, S. H. Park, G. G. Park, T. H. Yang, W. Y. Lee and C. S. Kim, *J. Power Sources*, **178**, 642 (2008).
93. E. B. Easton, T. D. Astill and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A752 (2005).
94. L. Zhang, C. S. Ma and S. Mukerjee, *Electrochim. Acta*, **48**, 1845 (2003).
95. T. Yoda, T. Shimura, B. Bae, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **54**, 4328 (2009).
96. S. von Kraemer, G. Lindbergh, B. Lafitte, M. Puchner and P. Jannasch, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B1001 (2008).
97. H. Y. Jung, K. Y. Cho, K. A. Sung, W. K. Kim, M. Kurkuri and J. K. Park, *Electrochim. Acta*, **52**, 4916 (2007).
98. A. B. Beleke, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **53**, 1972 (2007).
99. S. von Kraemer, M. Puchner, P. Jannasch, A. Lundblad and G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2077 (2006).
100. C. S. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer and B. D. Nair, *J Mem. Sci.*, **219**, 123 (2003).
101. C. W. Lin, L. C. Chung, R. S. Veerapur and F. C. Yang, *J. Power Sources*, **196**, 1069 (2011).
102. O. Nishikawa, K. Doyama, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochemistry*, **72**, 232 (2004).
103. O. Nishikawa, K. Doyama, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **50**, 2719 (2005).
104. O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, K. Doyama, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **50**, 667 (2004).

第2章 炭化水素系電解質ポリマーを用いた触媒層の 電池性能低下の解明

2-1. 緒言

2-1-1. 研究の背景

MEA の膜や触媒層に使用される電解質ポリマーは、現状では Nafion に代表されるフッ素系電解質ポリマー(PFSA)が使われている。しかし PFSA は、高コスト、高環境負荷、使用温度範囲が狭いといった欠点があり、それらの短所を補える炭化水素系電解質ポリマーの開発が非常に多く行われている。炭化水素系電解質ポリマーは 1-2-2 章で言及した通り、主に Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES)、Sulfonated poly(ether ether ketone)s、Sulfonated poly(imide)s など、多種多様な構造が合成されてきた。性質の異なるオリゴマーやポリマーを共重合することで、新たな性質を持つ電解質ポリマーを合成することができる。また、PFSA に比べガラス転移点が高く、高温作動への期待もあり、炭化水素系電解質ポリマーは有望である。これまでに、膜性能として PFSA に匹敵する膜が多く開発されたが、触媒層に炭化水素系電解質ポリマーを導入した研究例は数少ない。

炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に導入した MEA では、Nafion に比べて大幅に低い電流で性能が低下する(Fig. 2-1)¹が、その主な原因は解明されていない。また、炭化水素系電解質ポリマーは多種にわたり開発されており、ポリマー構造によってポリマー特性が異なる。従って、触媒層に用いた際の電解質ポリマー(ionomer)として必要な特性や、最適化のための共通の指標を見出すことが出来れば、炭化水素系を導入した触媒層の研究発展に繋がると考えられる。その指標を考える際に必要なことは、ポリマー単独での評価が可能であること、全てのポリマーで比較可能であることが挙げられる。以上を考慮し、本研究では、電解質ポリマーの高分子物性に着目した。

触媒層で起こる性能低下として Fig. 2-2 に示した通り様々な抵抗が存在し、その抵抗は全て直列と考えられるため、燃料電池性能のみを評価しても原因を探ることは難しい。炭化水素系電解質ポリマーを ionomer として用いた際に抵抗として考えられる要因は、(a)細孔の閉塞による酸素拡散の阻害、(b)ionomer 層中での酸素移動(酸素透過)の阻害^{2,5}、(c)プロトン伝導性の律速、(d)酸素還元反応の律速、(e)電子伝導の律速が挙げられる。この内、(d)と(e)は、Nafion 系と同じ触媒を用いているため、100 mA/cm²以上の高い電流密度領域ではほとんど違いは見られない。よって、(a)~(c)が性能低下の大きな要因と考えられる。しかし、実際には何が原因か解明されておらず、ionomer の性質、触媒層構造、電池試験の結果まで、全体から考える必要がある。

2-1-2. 研究の目的

本章では、炭化水素系電解質ポリマーを ionomer として用いた場合の触媒層開発として、MEA 性能が低下する要因を、上記(a)~(c)の3つに関連する ionomer の物性(膨潤度、酸素透過性、プロトン伝導性)を評価することで見出す。物性の湿度依存性を系統的に評価し、その物性を基に触媒層構造を考察し、さらに電池試験結果を解釈して性能低下の理由を解明する。最終的に得られた性能や物性を考慮し、炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用いる場合での、燃料電池性能が向上する設計指針を提示することを目的とする。

2-2. 実験

2-2-1. 電解質ポリマーの合成

本研究では、炭化水素系電解質ポリマーとして、比較的合成が容易で、親水部と疎水部を有するランダム型の共重合体である Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES)を合成した。以下に合成手順を記す。

2-2-1-1. 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DSDCDPS)の合成

4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS)をスルホン化したスルホン化モノマーDSDCDPS の合成を行った(Fig. 2-3)^{6,7}。反応は求電子置換反応であり、容易に進む反応であるが生成物の純度を高めるために反応物を十分に精製する必要がある。

DCDPS 60 g (0.21 mol)と 2.2 倍等量の発煙硫酸 74 mL (0.46 mol)をナスフラスコに加え、還流器を用いて 110 °C で 6 時間加熱した。反応物を室温まで冷却し、1000 mL の水中に氷浴で冷却しながら加えた。NaCl 200 g を加えて塩析し、沈殿した反応物を濾過して白色の固体を得た。得た固体を RO 水 1000 mL に溶解させ、NaOH を加え中和した。さらに NaCl 200 g を加えて再び塩析し、沈殿した反応物を濾過して白色の固体を得た。RO 水 500 mL 程度に反応物を加え、70-80 °C 程度に加熱して溶解させた。この水溶液を体積比で 6 倍の Isopropyl alcohol (IPA)に加えて再沈させ (IPA/water = 6/1(v/v))、桐山ロートで濾過し、真空乾燥 (100 °C, 24 h)して白色の粉末を得た。合成したモノマーは核磁気共鳴法(¹H-NMR, Lambda-300MHz; JEOL)を用いて分析した。

2-2-1-2. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES)の合成

SPES は、三種類のモノマーによる縮重合によって合成される。DCDPS とそのスルホン

化モノマーである DSDCDPS の割合を変えることで、生成するポリマーのスルホン化度 x (モノマーユニット当たりのスルホン酸基含有モノマーユニット量)を制御することができる。反応は芳香族求核置換反応によるものであり、高温で無水の条件が要求される(Fig. 2-4)。

(DCDPS+DSDCDPS) : 4,4'-Biphenol (BP) : K_2CO_3 が 1 : 1 : 1.25 のモル比になるように計量し、DCDPS+DSDCDPS+BP が 15 wt% になるように脱水 *N*-methylpyrrolidone (NMP) 溶媒を加えた。オイルバスにセットし(Fig. 2-5)、系内を窒素で置換しながら 100 °C で 4 時間ほど攪拌し、モノマーを溶かした。脱水 Toluene を加え、オイルバスを 140 °C に加熱し、窒素を 200 mL/min 程度で流して Toluene と水を共沸させ、6 時間以上かけて系内を脱水した。Toluene の留出が無くなった後、オイルバスを 180 °C 以上に加熱して重合を開始した⁸。窒素の流速は 10 mL/min 程度とした。およそ 30 時間程度反応させたときに粘度が高くなり、反応温度を下げて重合を停止した。過剰 K_2CO_3 や塩を濾別し、濾液のポリマー溶液に含まれる DSDCDPS に対して 6 倍当量の硫酸を加え 4 h 以上攪拌し、ポリマーを Na^+ 型から H^+ 型への変換を行った。

分画分子量 14,000 の透析膜を用いて、未反応のモノマー、14,000 以下のオリゴマー、塩を RO 水により透析して取り除いた。透析後のポリマー溶液を、適宜 *N,N*-dimethylformamide (DMF) を加えながらエバポレーターにより濃縮した。体積比でおよそ 20 倍の IPA を用いて再沈した。得られたポリマーを濾過し、真空乾燥 (100 °C, 24 h) した。

2-2-1-3. ポリマーの評価

精製後の SPES の分子量分布を確認するために、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて相対分子量の測定を行った。GPC (L-7100; Hitachi Co. Ltd, Shodex Colum oven A0-30; Showa Denko K.K., Shodex RI-71; Showa Denko K.K., UV-L7400; Hitachi Co. Ltd, Shodex SIC 480 II; Showa Denko K.K., Shodex Asahipak GF-7MHQ; Showa Denko K.K.) に用いた溶離液は、DMF に LiBr を溶かした溶液を用い⁹、測定温度は 40 °C で、標準分子量ポリマー(TSK standard Polystyrene)に対する相対分子量を求めた。

合成したモノマー、ポリマーの構造を確認するために、¹H-NMR による測定を行った。¹H-NMR の結果から、重合したポリマーのモノマーユニット当たりのスルホン酸基含有モノマーユニット量(スルホン化度 : DS)を算出した。

2-2-2. ポリマー物性の測定

本研究ではポリマー物性と燃料電池性能を関連付けるため、電解質ポリマー単独での物性評価が重要である。単独での評価を行うために、電解質ポリマーを薄膜(cast 膜)にし、各種物性測定を行った。また比較として、Nafion の物性評価は Nafion NR-212 膜を用いた。

2-2-2-1. cast 膜の作製

合成した SPES を、20 wt% になるように *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 溶媒に溶解させた。このポリマー溶液をガラス板上に塗布厚みを変えられるアプリケーションター(TESTER SANGYO Co. Ltd., 1117/100 mm)を用いて、最終的な膜厚が 60 μm 程度になるように調節し、ガラス板を水平に保ちながら 80 °C の恒温槽で加熱して溶媒を除去した。真空乾燥 (100 °C, 12 h) を行って溶媒を除去した。得られた cast 膜は水中で膨潤させてガラス板から剥離した。得られた cast 膜は、90 °C の RO 水中で 2 時間熱処理をした¹⁰。

2-2-2-2. 膨潤度の測定

電解質膜は、湿度により膜の寸法が異なる。それは、湿度が高くなるに従って膜中に水分を閉じ込めるからである。そのため、寸法変化、すなわち膨潤が起こる。この膨潤性は、触媒層にポリマーを導入する際、酸素の拡散を阻害するか否かを判断する上でも重要なファクターになる。

本研究で定義する膨潤度 δ_s は、乾燥時と湿潤時の含水量変化による体積変化である。式 2-1 を用いて算出した。

$$\delta_s (\%) = \left(\frac{V_{wet}}{V_{dry}} \right) \times 100$$

…2-1

V_{wet} は湿潤時の膜体積、 V_{dry} は乾燥時の膜体積である。また同時に、式 2-2 を用いて含水率 WU の測定も行った。

$$WU (\%) = \left(\frac{W_{wet}}{W_{dry}} - 1 \right) \times 100$$

…2-2

W_{wet} は湿潤時の膜重量、 W_{dry} は乾燥時の膜重量である。膨潤率と含水率はそれぞれ、小型環境試験器(SH-241, ESPEC Co.)で湿度と温度(60 °C)が平衡状態に達するまで待ち、その後、試験器から取り出してすぐに測定を行った。

2-2-2-3. 酸素透過係数の測定

電解質ポリマーの酸素透過係数の算出は以下のように行った。Nafion NR-212 と SPES cast 膜を等圧式簡易ガス透過試験機(GTR-100FM, GTR Tec Co.)に装着し、酸素の透過量をガスクロマトグラフィー(GC; GC-14B, Shimadzu Co.)により検出した(Fig. 2-6)¹¹。GC のカラムには Porapak Q を使い、He キャリアーガス流量は約 30 mL/min とした。Fig. 2-6 に示すように、キャリアーガス(He)とサンプルガス(O₂)をバブラーに通すことで、膜の湿度をコントロールした。また、膜の温度は 60 °C と固定し、流路は水蒸気の結露を防ぐためにバブラー設定温

度よりも高くした。酸素透過係数 P_{O_2} ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$)は式 2-3 を用いて算出した。

$$P_{O_2} = \frac{q \times l}{A \times p \times t}$$

…2-3

ここで q は GC で定量した酸素透過量(cm^3)、 l は膜厚(cm)、 A は透過面積(cm^2)、 p は大気圧(cmHg)、 t は測定時間(s)をそれぞれ表す。バブラーの温度により相対湿度を制御し、 P_{O_2} の湿度依存性を確認した。

2-2-2-4. プロトン伝導度の測定

プロトン伝導性とは、電解質膜中をプロトンが動く度合いを表しており、イオン伝導の抵抗を調べることでプロトン伝導度を求めることが出来る。ある電圧をかけた時の電流を測ることで、オームの法則を用いて抵抗を計算することができ、交流インピーダンス測定では、電圧を一定にし、周波数を変化させたときの電流値を測り取る(交流にすることで、膜中のイオンの偏りを防ぐ)ことで測定が可能である。

プロトン伝導性は交流インピーダンス法により、インピーダンスアナライザ(Solartron 1260, TOYO Co.)を用いて測定した。膜厚方向に白金板を挟み、2端子法で行った。条件は、温度 60 °C で相対湿度を小型環境試験器で制御し、式 2-4 を用いてプロトン伝導度 σ (S/cm) を算出した。

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

…2-4

ここで L は白金電極間距離(cm)、 R は測定で得られた抵抗値(Ω)、 S は膜断面積(cm^2)である。式を見ても分かるとおり、プロトン伝導度 σ は抵抗の逆数である。

2-2-3. 膜電極接合体(MEA)の作製

2-2-3-1. 電極の作製

電極は3つの層から成っており、それらはカーボンペーパー(CP)、ガス拡散層(DL)、触媒層と分けられる¹²⁻¹⁵。DLは触媒白金カーボンと同程度の大きさの Vulcan[®] XC-72 と、PTFE から成る。PTFE は、CP や DL で水分を排出しやすくするために混入されている。CP 上に DL を塗布し、PTFE を均一に分布させるために 350 °C で2時間焼成した¹⁶。焼成した DL の上に触媒層を塗布し、電極とした。

今回は触媒層が異なる4種類の電極を作製した。比較のために、触媒層に導入する ionomer として Nafion 溶液で調製した電極を作製した。Pt/C と Nafion の比率は、約 2:1 のときに高い性能を示すと言われており^{17, 18}、SPES 電極に PTFE を入れるため、2章では

Pt/C:Nafion:PTFE = 60:25:15 (以下 Nafion 電極と略す)とした。触媒層に SPES($x=45$)を導入した SPES 電極は2種類作製し、一つは Nafion 電極と導入比が同じ電極を(SPES 電極)、もう一つは Pt/C:SPES:PTFE = 80:5:15 の電極を作製した(SPES-5 電極)。さらに、プロトン伝導性の影響を無視するために、スルホン化度が高い SPES($x=56$)を用いて、Pt/C:Nafion:PTFE = 60:25:15 の SPES 電極も作製した。

電極作製に用いた溶媒は、SPES に良溶媒である極性有機溶媒の中で、DMAc を選択した。炭化水素系電解質ポリマーを用いた場合、DMF や DMAc など沸点の比較的低い溶媒を選択した方が、より触媒層の空孔率が高く、性能が向上すると報告されている¹⁹。また、DMF は SPES のスルホン酸基と水素結合相互作用が強く、プロトン伝導性が低くなる報告もある²⁰。1 wt% で SPES を溶かし、触媒ペーストは攪拌・超音波を 30 分行い分散させた。DL の上に触媒層を塗布後、完全に溶媒を除去するために、90 °C で 12 時間真空乾燥し、その後 1 mol/L の HClO₄ 水溶液で洗浄、RO 水で洗浄を行った。Pt の導入量は、全ての電極で 0.3 mg/cm² と固定し、電極面積は 5 cm² とした。

2-2-3-2. MEA の作製

MEA の Anode と Cathode の両極には、同じ組成比を持つ電極をそれぞれ用いた。膜は、硝酸と RO 水で熱処理した Nafion NR-212 膜を用い、膜の両側に電極を配置して 130 °C で 1 分間ホットプレスを行い、2 kN で熱圧着させ MEA を作製した。

2-2-4. 電極の構造解析

2-2-4-1. FE-SEM の測定

内部構造の確認は、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM S-5500; Hitachi High-Technologies Co.)を用い、二次粒子周りのポリマーを観察するために加速電圧を 2.0 kV として観察した。MEA 断面はクロスセクションポリシャ (SM-09010; JEOL Ltd.)を用い、加速電圧 5.5 kV で切断した。

2-2-4-2. 水銀圧入法の測定

Pt/C 粒子と電解質ポリマーからなる触媒層と、触媒層を含まない拡散層の細孔容積を、水銀圧入法により定量した。測定は細孔分布測定装置 (AutoPore IV 9500; Micromeritics Inst. Co.)を用いて行った。

細孔がある試料に水銀を接触させた場合、水銀に加わる圧力は水銀が浸入し得る細孔直径と反比例の関係にあり、順次加圧していけば、より小さな細孔にまで水銀が圧入される。細孔の直径 R (m)は、表面張力 γ (N/m)と接触角 θ (°)から、Washburn の式(2-5)を用いて算出可能である。

$$RP = -4\gamma \cos \theta$$

…2-5

水銀の一般的な固体に対する接触角は、 $\theta=140^\circ$ 、表面張力 $\gamma=484\times 10^{-3}$ N/m である。圧力 P (Pa)を変化させ、その時の水銀液面の変位を測定することで、細孔分布・容積が測定可能である。

2-2-5. 燃料電池試験

MEA の性能評価を、電気化学的測定によって行った。MEA をシングルセル(ElectroChem, Inc.)にセットし、ガス供給速度は、物質拡散の影響を小さくするため流量を $H_2/O_2 = 100/500$ mL/min と設定した。ガスはセルに導入される前にバブラーを通し、湿度をコントロールした。湿度は、Anode・Cathode 両極とも 90%~50% 相対湿度(RH)の範囲で行い、セル温度は $60^\circ C$ とした。電流密度によるセル電位を、8 チャンネル充放電装置(HJ1010SM8A; HOKUTO DENKO Co.)を用いて測定した。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 電解質ポリマーの解析

2-3-1-1. DSDCDPS の解析

1H -NMR を用いて合成した DSDCDPS の解析を行った結果を Fig. 2-7 に示す。この結果、各プロトンに由来するピークから、構造式で示した DSDCDPS であると帰属でき⁸、DCDPS モノマー1 分子に対して2つのスルホン酸基を導入できていることを確認した。また、反応後の 1H -NMR データから、DCDPS に由来するピークが消失しているため、未反応の DCDPS も存在していないことも確認された。

2-3-1-2. SPES の解析

1H -NMR を用いて合成した SPES の解析を行った結果を Fig. 2-8 に示す。各プロトンに由来するピークから、構造式の通り電解質ポリマーSPES の合成に成功した⁹。

SPES の場合、スルホン酸基に対してオルト位の H 原子のピークが 8.25 ppm 付近に、それ以外の位置の H 原子のピークが 6.5~8.0 ppm に観察されることに着目し、これらのピーク比から SPES のスルホン化度(DS)を算出した。スルホン酸基由来のピーク面積を A_{SO_3H} 、6.5~8.0 ppm のピーク面積の合計を A_{other} とし、SPES の DS を x % する。スルホン化ユニットに含まれるスルホン酸基由来の H 原子は 2 個、その他の H 原子 14 個である。また、未ス

ルホン化ユニットに含まれる H 原子は 16 個である。したがって、スルホン酸基由来の H 原子とその他の H 原子の比は

$$2x : 12x + 16(1-x) = x : 8 - 2x$$

である。これが $A_{\text{SO}_3\text{H}}$ と A_{other} の比に等しいので

$$A_{\text{SO}_3\text{H}} : A_{\text{other}} = x : 8 - 2x$$

となる。これより、

$$x(\%) = \frac{8}{2 + \frac{A_{\text{other}}}{A_{\text{SO}_3\text{H}}}} \times 100$$

…2-6

となり、6.5～8.0 ppm のピーク面積からスルホン化度を求めることができる。今回合成した SPES のスルホン化度 x は、45 となった。

2-3-1-3. 分子量測定

ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)を用いて、合成した SPES の相対分子量を測定した。合成直後と、透析による分画後の分子量分布を Fig. 2-9 に示す。また、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)を Table 2-1 に載せた。透析を行うことで保持時間が 30 分以上の、10,000 mol/g 程度の低分子量に由来するピークが消失した。透析によってオリゴマーが除去されていることを確認した。膜や電極に用いるポリマーに、低分子のオリゴマーが存在する場合、熱水に溶け出す可能性があるため、透析した SPES を以後用いた。

2-3-2. ポリマー物性の解析と触媒層構造

2-3-2-1. 膨潤度の解析

cast 膜を用いて測定した、60 °C での膨潤度と含水率の相対湿度依存性の結果を Fig. 2-10、2-11 にそれぞれ示す。SPES の場合に湿度依存性が大きく観測され、膨潤率は 98 %RH 下で 168 % となった。一方、Nafion の膨潤度は低く、98 %RH 下でも 113 % であった。この違いは、一般的に膜の含水量とポリマー構造に起因していると言われており、SPES などの炭化水素系電解質ポリマーは含水量が多く、親・疎水部が Nafion ほど明確に分かれていないため膨潤しやすい^{21,22}。また、90 % 付近から急激に膨潤度が増加することも、SPES で特徴的な物性となっている。これらの特徴の違いについては、Nafion のクラスター構造と高い疎水骨格による膨潤抑制や、Nafion と SPES の酸強度の違いと思われる^{10,23}。

2-3-2-2. 酸素透過係数の解析

60 °C での SPES、Nafion 膜の酸素透過係数 P_{O_2} の湿度依存性を Fig. 2-12 に示す。全体的に、

SPES の方が酸素透過係数が低く、湿度依存性も大きいことが観測された。98 %RH 下では、SPES で 2.0×10^{-9} 、Nafion で $5.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ となった。このような傾向は、本研究とは異なる電気化学的な測定などにおいても同様に観測され、透過係数も同程度である^{24,26}。

cast 膜などの無孔性膜の気体透過では、膜表面への気体の溶解と、膜中での気体の拡散の 2 つのパラメーターがあり、透過係数は溶解度と拡散係数の積として議論される。Nafion と SPES では、拡散係数に大きな違いはないが、溶解度に違いがあり、PTFE 骨格の Nafion で溶解度が高く、含水率が高く炭化水素骨格の SPES では溶解度が低いため、酸素透過係数に差が生じたと考えられる^{24,25}。

2-3-2-3. プロトン伝導度の解析

SPES と Nafion のプロトン伝導度の湿度依存性を測定した結果を Fig. 2-13 に示す。SPES、Nafion 共に湿度依存性が見られ、湿度が低くなるに従ってプロトン伝導度も低下した。湿度が低くなることにより、膜内の含水量が変化し、プロトンが移動出来にくくなったことが原因である。また、Nafion と SPES との比較では、SPES の方が湿度依存度が大きい。これは、一般的に確認されていることであり²⁷、上述した通り、SPES などの炭化水素系電解質ポリマー全般は疎水性が弱く、Nafion などのフッ素系に比べマイクロ相分離が形成しづらいことに起因する。

2-3-2-4. SEM による構造観察

MEA を作製後、膜厚方向の断面を切断して、触媒層の内部構造の観察を FE-SEM を用いて行った。反射電子像(Backscattered Electron image : BSE)にもポリマーは写らないため、2 次電子像(SE)と見比べることでポリマーの観察が可能である。

SEM の BSE 像では、反射量が少ないために白金などの重金属は明白に確認することができる。しかし、ポリマーは C と H で主に構成されているため、確認することが出来ない。SE 像ではポリマー層を確認することができ、Fig. 2-14 に示す通り BSE 像と SE 像を見比べることで触媒担持カーボン粒子をポリマーが覆っている構造が確認された。SPES は密度が低いため(1.2 g/cm^3)、Nafion (2.0 g/cm^3)と同程度の導入量の場合、乾燥状態でもポリマーが占める領域が多いことが予想される。導入量を減らした場合は、二次粒子が小さくなっており、ポリマー層の厚みも薄くなっていることが確認できた。

2-3-3. ポリマー物性の燃料電池性能へ与える影響の検討・性能予測

得られたポリマーの物性から、ポリマーが燃料電池性能にどのような影響を与えるかを考察する。一般的に SPES などの炭化水素系電解質ポリマー電極では、Nafion 電極に比べて

性能低下が見られるが、どの物性が SPES 電極の性能低下の原因かをポリマー物性と触媒層構造を基に考察する。

2-3-3-1. 膨潤の影響

膨潤の影響としては、細孔閉塞による酸素拡散阻害が考えられる。触媒層に用いた ionomer の膨潤度が高い場合は酸素拡散が不利になり (Fig. 2-15a)、膨潤度が低い場合には酸素拡散が有利になる (Fig. 2-15b) 可能性が考えられる。特に酸素拡散が重要である二次細孔での影響について考察する。そこで、膨潤による二次細孔の変化を相対空孔率 ϕ (%) として新たに定義し、議論する。

通常空孔率は、触媒層の面積と厚みの全体積から、触媒担持カーボン、ionomer、PTFE を除いた空孔の占める割合を指す。本研究で定義する相対空孔率 ϕ は、ionomer の膨潤度と密度の影響を考慮するため、ionomer が存在しないときの空孔体積 (Void without ionomer) に対する ionomer が存在するときの空孔体積 (Void with ionomer) の比率とした (Fig. 2-16)。 ϕ は下記の式から導出した。

$$V_{A-CB} = \left(\frac{W_{(Pt/C)} \times (1-m)}{\rho_{(KB)}} \right) + V_{\text{Pore}}$$

$$V_{CL} = Al$$

$$V_{\text{ionomer}} = \frac{W_{(\text{ionomer})}}{\rho_{(\text{ionomer})}} \times \frac{\delta_s}{100}$$

$$\phi = \frac{\text{Void with ionomer}}{\text{Void without ionomer}} \times 100 = \left(\frac{V_{CL} - V_{A-CB} - V_{PTFE} - V_{\text{ionomer}}}{V_{CL} - V_{A-CB} - V_{PTFE}} \right) \times 100$$

…2-7

ここで、凝集したカーボンブラック (Agglomerated carbon black; A-CB) の一次細孔に ionomer が浸入していないと仮定した。その A-CB の凝集体内部の体積、すなわち一次細孔容積 (V_{pore}) は、水銀圧入法の結果から算出した $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ とした。 V_{A-CB} 、 V_{CL} 、 V_{ionomer} 、 V_{PTFE} はそれぞれ A-CB、触媒層、ionomer、PTFE の体積を示す。また、 $W_{(Pt/C)}$ 、 $W_{(\text{ionomer})}$ は Pt/C と ionomer の実導入量を、 m は白金の含有率を、 $\rho_{(KB)}$ 、 $\rho_{(\text{ionomer})}$ は Ketjenblack と ionomer の密度を、 A は触媒層面積、 l は触媒層厚みをそれぞれ示す。触媒層厚み l は、一般的な空孔率が 40% であることから逆算し、 $7.5 \mu\text{m}$ とした⁵。

式 2-7 を用いて相対空孔率 ϕ を求めた結果、RH = 98% では、SPES 電極で $\phi = 15\%$ 、Nafion 電極で 66% となった。つまり、SPES 電極において相対空孔率が非常に低く、二次細孔は容易に閉塞されやすく、膨潤などの影響は大きいことが示唆された。

この ϕ の燃料電池性能への影響をより明白に議論するため、「二次細孔の酸素拡散の難し

さ)、つまり二次細孔での酸素拡散の抵抗として $100-\phi$ と定義し、 $100-\phi$ の相対湿度依存性を確認した。その結果を Table 2-2 と Fig. 2-17 に示す。この数値は、高ければ高いほど酸素拡散の MEA 性能に与える影響が大きいことを意味するが、SPES 電極で非常に高く、また 90 %RH 以上で急激に増加した。つまり SPES 電極では、二次細孔での酸素拡散の影響は大きく、さらに 90 %RH 以上で顕著になることが示唆された。また、湿度が下がるに従って、酸素拡散の影響も小さくなることが同時に確認できた。

以上の結果から、仮に「膨潤による酸素拡散律速」が SPES 電極の性能低下の主な原因とした場合、湿度を下げた場合に燃料電池性能が向上することが予測として考えられる (Fig. 2-18)。

2-3-3-2. 酸素透過の影響

炭化水素系電解質ポリマーの酸素透過性が低いことは知られており、Fig. 2-12 に示す通り合成した SPES 膜においても低かった。その低い酸素透過性が電極の性能低下の原因と言われており、Fig. 2-19 に示すように細孔を拡散した酸素が ionomer 層中を透過するのに ionomer によって違いがあると考えられる。その影響を、物性値を基に系統的に議論する。

今回、ionomer 層での酸素透過の難しさを、新たに酸素透過抵抗 R_{O_2} と定義し、SPES と Nafion との比較を行った。酸素透過抵抗は絶対値ではなく、Nafion の 98 %RH での物性値を基に算出した相対値であり、膨潤度 δ_s 、密度 ρ 、酸素透過係数 P_{O_2} を加味し、以下の式 2-8 を用いて算出した。また、二次粒子周りに堆積した ionomer の厚みを含んだ値である。

$$R_{O_2} = \frac{\delta_{S(\text{SPES})} / \delta_{S(\text{Nafion})}}{(\rho_{(\text{SPES})} / \rho_{(\text{Nafion})}) \times (P_{O_2(\text{SPES})} / P_{O_2(\text{Nafion})})} \quad \dots 2-8$$

RH = 98 % において、SPES と Nafion の膨潤度の比が 1.5、密度の比が 0.6、酸素透過係数の比が 0.34 であるため、SPES の酸素透過抵抗 R_{O_2} は、Nafion の 1 に対して 7.2 と算出される。つまり、Nafion 電極に比べ、SPES 電極では ionomer 中を酸素が 7.2 倍透過し難いことを意味している。さらに、酸素透過抵抗の湿度依存性を確認した結果を Table 2-3 と Fig. 2-20 に示す。相対湿度依存性が確認でき、湿度が下がるに従って、酸素透過抵抗が増加した。

以上の結果より、仮に「ionomer 層中の酸素透過律速」が SPES 電極の性能低下の主な原因とした場合、膨潤の影響とは逆に、湿度を下げた場合に燃料電池性能が低下することが予測として考えられる (Fig. 2-21)。

2-3-3-3. プロトン伝導の影響

触媒層内でのプロトン伝導について (Fig. 2-22)、プロトン伝導が燃料電池性能に与える影響を上記の物性と同様に、プロトン伝導抵抗として検討する。プロトン伝導度は、抵抗の逆数である。従って、プロトン伝導性が燃料電池性能に与える影響(抵抗)については、 $1/\sigma$

で算出した。プロトン伝導抵抗の湿度依存性の結果を、Fig. 2-23 に示した。相対湿度依存性が確認でき、湿度が下がるに従って、プロトン伝導抵抗が増加した。

以上の結果より、仮に「ionomer のプロトン伝導律速」が SPES 電極の性能低下の主な原因とした場合、酸素透過の場合と同様に、湿度を下げた場合に燃料電池性能が低下することが予測として考えられる(Fig. 2-24)。

2-3-4. 燃料電池性能

2-3-4-1. Nafion 電極との比較

合成した SPES で作製した SPES 電極と Nafion 電極を含んだ MEA の、燃料電池性能の結果を Fig. 2-25 に示した。90 %RH で比較した場合、SPES 電極で 500 mA/cm^2 付近から急激な性能低下が観測された。様々な炭化水素系電解質ポリマーで観測されているように^{1, 3, 4, 28, 29}、電流密度がある程度高い領域での性能低下であり、触媒などの反応活性には関係ない領域である。

また、低電流領域から全体的に SPES 電極で性能が低いが、Nafion 膜と電極との結合性・接着性が低く、IR 損などに由来する性能低下と考えられる。ポリマーが軟化する温度であるガラス転移点は、Nafion で $130 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、SPES 系で $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度である^{20, 30}。また、炭化水素系を用いた場合、触媒の質量活性が低下することも報告されている¹。しかしこれらの要因は、 500 mA/cm^2 以上の急激な性能低下とは無関係であるため、触媒層での酸素拡散、酸素透過、プロトン伝導などが原因として考えられる。

2-3-4-2. SPES 電極の湿度依存性

2-3-3 章「ポリマー物性の燃料電池性能へ与える影響の検討・性能予測」にて、各ポリマー物性の相対湿度依存性から燃料電池性能予測を行った結果、相対湿度を変化させた場合で異なる傾向が観測された。膨潤による酸素拡散の影響が大きい場合、燃料電池性能が向上することが予想でき(Fig. 2-18)、酸素透過かプロトン伝導の影響が大きい場合、性能が低下することが予想できた(Fig. 2-21、2-24)。従って、Nafion 電極と SPES 電極の、燃料電池性能の相対湿度依存性を確認した結果を Fig. 2-26 と Fig. 2-27 にそれぞれ示す。

相対湿度を下げた場合、Nafion 電極では Fig. 2-26 に示すように高電流密度ではほとんど変化がなかった。一方、SPES 電極の MEA 性能は向上し、急激な性能低下が観測される電流密度が高電流側に移動した(低電流密度の性能低下を緩和させるため、スルホン化度が 56 の SPES を用いて測定した)。この傾向は膨潤による酸素拡散の影響(Fig.2-18)と一致した。以上の結果から、SPES 電極で見られる性能低下の主な原因は、ionomer の膨潤により細孔を塞ぎ、酸素拡散が阻害され、濃度過電圧により性能低下が起こったと示唆される。

2-3-5. 膨潤の影響に関する詳細な考察

これまで述べてきたように、SPES 電極の性能低下が膨潤による酸素拡散阻害かどうかを詳細に考察するため、急激な性能低下が起こる電流密度と(Fig. 2-27)、90 %RH 付近で 100- ϕ が急激に増加することに着目した(Fig. 2-17)。Fig. 2-27 に示した燃料電池性能の相対湿度は、セル入り口の相対湿度であり、反応による生成水は含んでいない。従って、反応による生成水を考慮し、セル内の水の量を式 2-9 と式 2-10 で算出し、セル内の相対湿度を Antoine 式より計算した。

$$W_{\text{bub}} = \frac{P \cdot V \cdot t}{R \cdot T} \times 18 \quad \dots 2-9$$

$$W_{\text{gen}} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \times 18 \quad \dots 2-10$$

ここで W_{bub} はセル入り口の 1 時間当たりの水量を、 P (N/m^2) は蒸気圧、 V (mL/min) はガス流速、 t (min) は時間、 R ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$) は気体定数、 T (K) はバブラー温度を、18 は水の物質質量(g/mol) をそれぞれ示す。 W_{gen} は 1 時間当たりの生成水量、 I (A) は電流、 t (s) は時間、 z は反応価数、 F (C/mol) はファラデー定数をそれぞれ示す。

各 RH 下での、性能低下が起こり始める電流密度、その時の W_{bub} と W_{gen} 、セル内の相対湿度を Table 2-4 にまとめた。この結果、急激な性能低下が観測されるのは、セル内の相対湿度が 90 %RH を超えてからであることが示された。この結果は、Fig. 2-17 に示す 90 %RH 以上での急激な 100- ϕ の増加に関連している。

以上の結果より、SPES 電極で見られる性能低下の主な原因は、これまで言われてきた ionomer 層での酸素透過やプロトン伝導ではなく^{2,4,5}、膨潤による酸素拡散阻害が大きな要因であることが示唆された。

2-3-6. 膨潤を考慮した性能向上への検討

SPES 電極でみられた性能低下が、膨潤による細孔閉塞であるため、細孔閉塞が起こらない構造を設計した。同じ SPES を用いた場合でも、導入量を下げることによって、膨潤による細孔閉塞を抑制することができる。本研究では、SPES-5 電極を用いて MEA 性能測定を行った。

Table 2-5 に SPES-5 電極の相対空孔率 ϕ と、100- ϕ の相対湿度依存性を載せた。SPES-5 電極では、湿度により大きな変化はなく、100- ϕ の値も非常に低い。Fig. 2-28 に示す燃料電池性能の相対湿度依存性の結果が示す通り、湿度による変化はほとんどなく、膨潤の影響を

受けていないことが確認できた。

SPES-5 電極では、ionomer の量が少ないため、他の律速や接触抵抗の増加などが見られ、これ以上の性能向上は難しい。しかし、同じポリマーを用いても、触媒層構造を考慮することで、急激な性能低下が起きない触媒層を設計できることが示唆された。

2-4. 結言

本章では、炭化水素系電解質ポリマーを ionomer として用いた場合の触媒層開発として、ionomer の物性、触媒層構造、燃料電池試験を系統的に評価することで MEA 性能低下の要因解明を試み、以下の結論を得た。

- SPES の膨潤度、酸素透過係数、プロトン伝導性の物性評価を行い、それぞれ Nafion に対して相対湿度依存性が大きかった。
- 膨潤度、酸素透過性、プロトン伝導性の物性が触媒層構造に与える影響や、相対湿度を変化させた際に予想される燃料電池性能を考察し、相対湿度が高くなるに従って、膨潤度の影響が大きい場合は燃料電池性能が低下し、酸素透過性とプロトン伝導性の影響が大きい場合は燃料電池性能が向上することが予想された。
- SPES 電極での燃料電池性能の相対湿度依存性は、湿度が高くなるに従って性能低下が観測され、膨潤度の影響と一致した。
- 発電中に生成される水の量を加味した結果、入り口の相対湿度が低い場合でも、高電流領域でセル内の相対湿度が高まり、90%RH 以上になった場合に急激な性能低下が見られた。これは、膨潤度の影響が 90%RH 以上で急激に増加する傾向と一致した。
- SPES 導入量を減らし、膨潤度の影響が少なくなるように設計した触媒層では、燃料電池性能の急激な低下は観測されず、高電流でも性能は維持された。
- 炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用いる場合の設計開発として、膨潤度の影響が小さくなるように、ionomer 導入量を検討する、膨潤度の少ない炭化水素系電解質ポリマーを用いる、など触媒層を設計することにより、さらなる性能向上が可能であることが示唆された。

第2章 図表

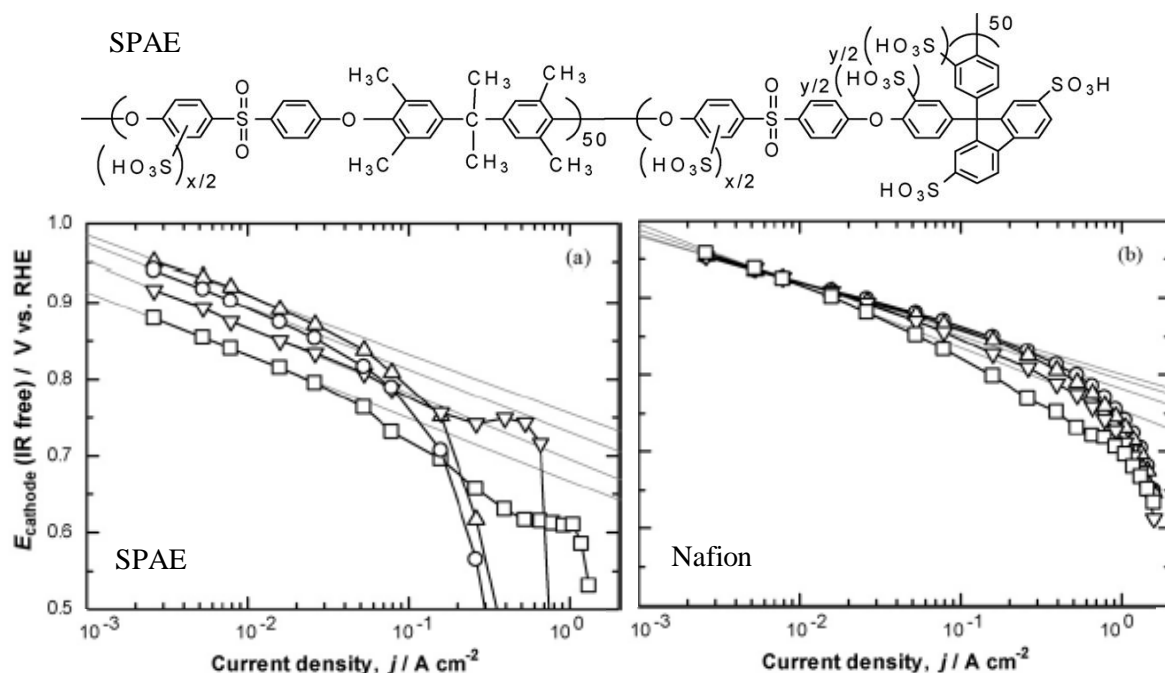


Figure 2-1. Steady-state cathode polarization curves in O_2 for SPAE–GDE (a) and Nafion–GDE (b) at $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$. NRE212 was used as the electrolyte membrane in the fuel cell. The flow rates of H_2 and O_2 were 200 mL/min under ambient pressure. The humidities of H_2 and O_2 were 100 %RH (○), 88 %RH (△), 78 %RH (▽), and 60 %RH (□). This figure was cited from T. Yoda, et al., *Electrochimica Acta*, 54, 4328 (2009).

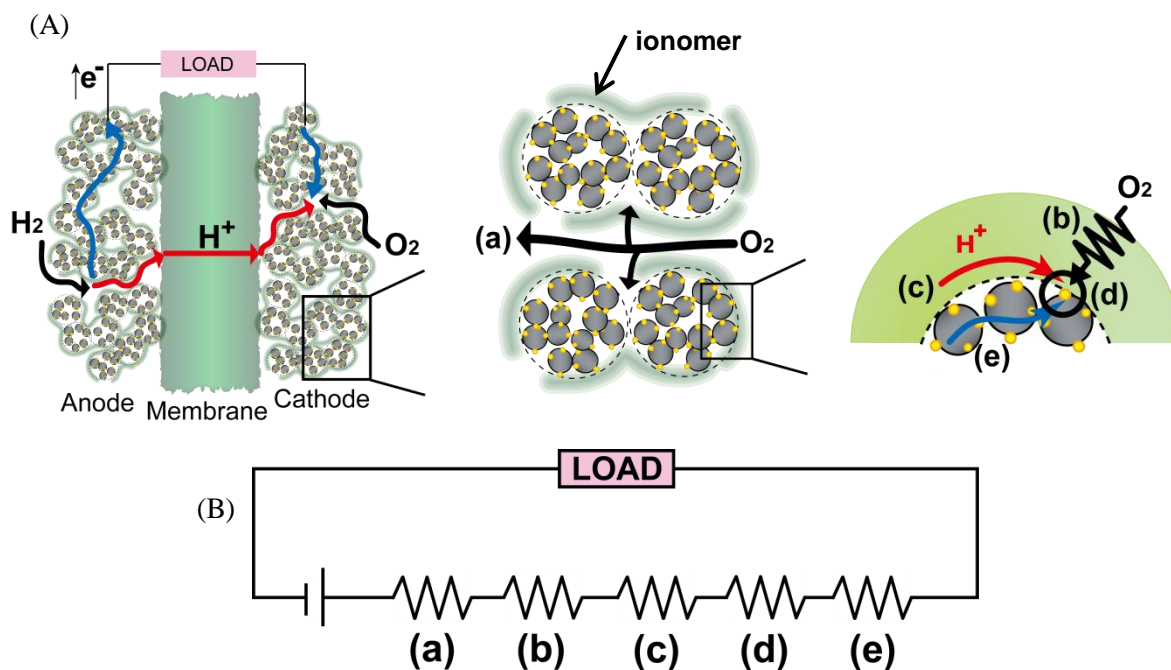


Figure 2-2. (A) An illustration of the MEA and resistance at the cathode: the inhibition of oxygen diffusion through the secondary pore (a), the resistance to oxygen permeation through the ionomer layer (b), the limitation of the proton conduction (c), the limitation of the rate of the oxygen reduction reaction (d), and the limitation of the electron conduction (e). (B) An electric circuit of a PEFC containing resistances relevant to the processes illustrated in (A).

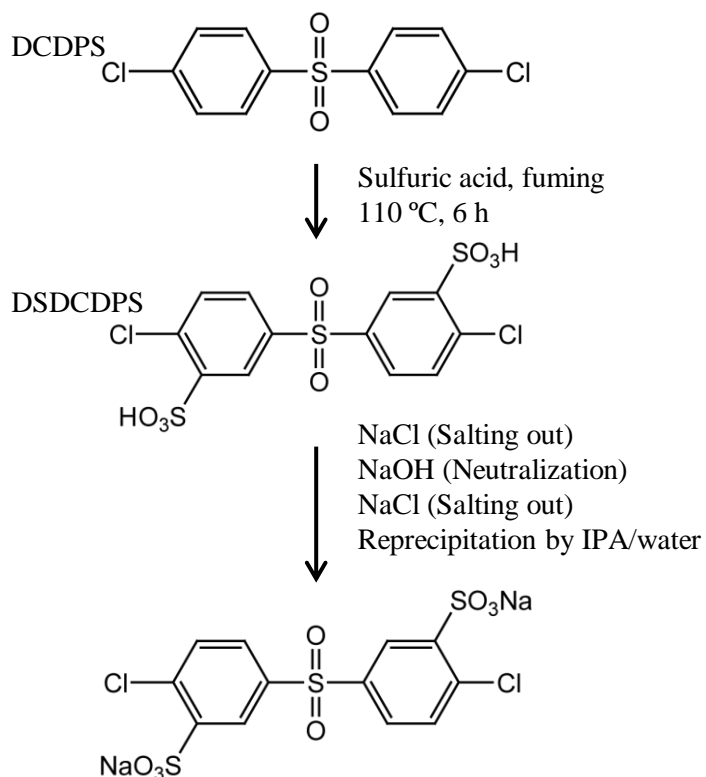


Figure 2-3. Reaction scheme for synthesis of 3,3'-sulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DSDCDPS).

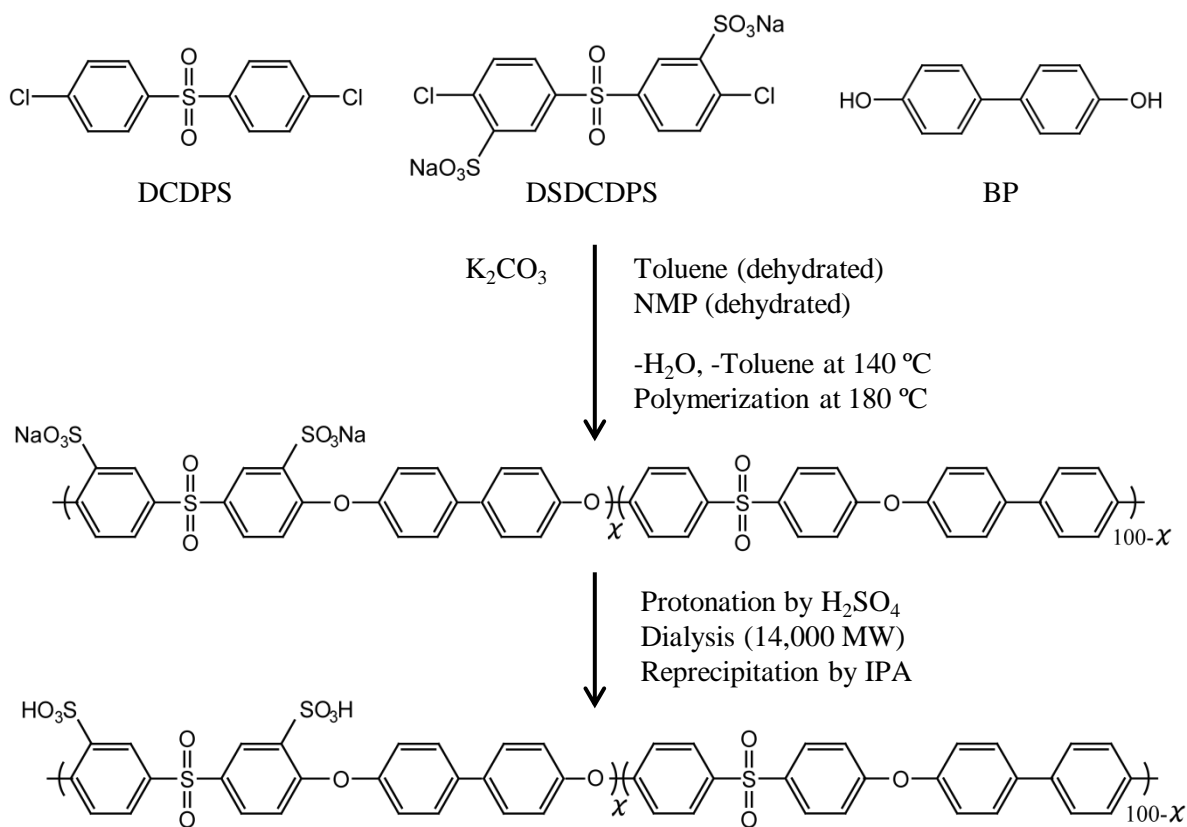


Figure 2-4. Reaction scheme for synthesis of Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES).

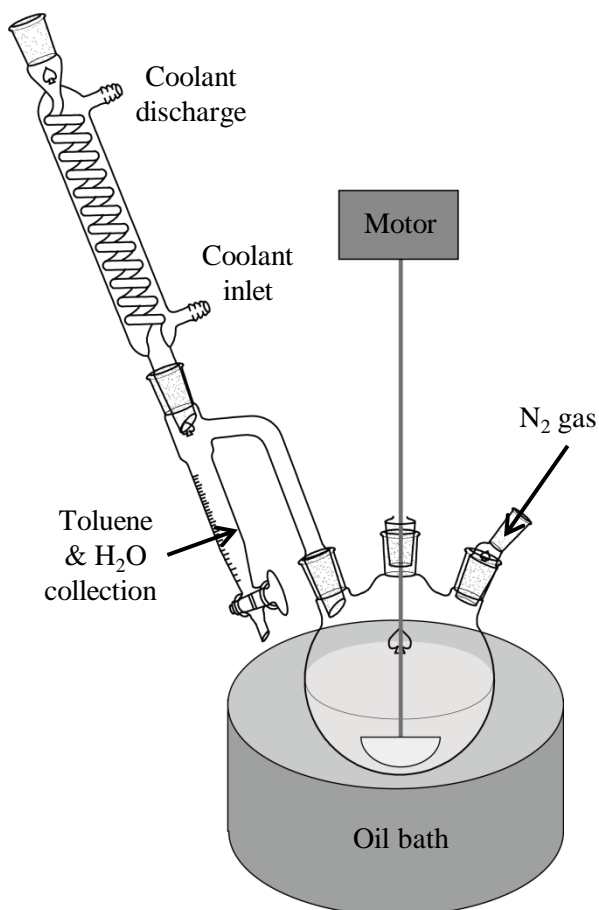


Figure 2-5. Apparatus for synthesis of Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES).

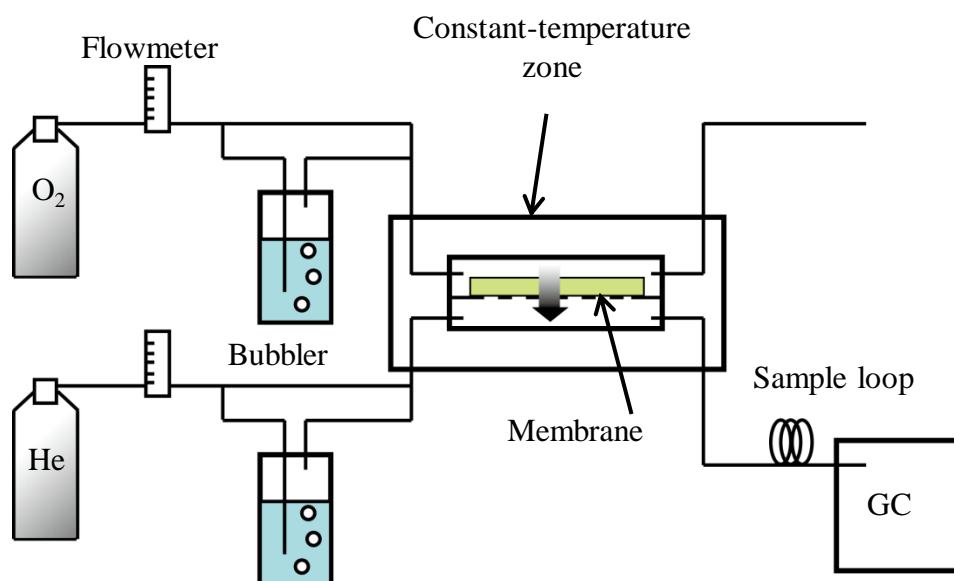


Figure 2-6. Schematic drawing of the oxygen permeation apparatus with a GC and a gas bubbler. The humidity of the cell was controlled by changing the temperature of the cell and gas bubbler.

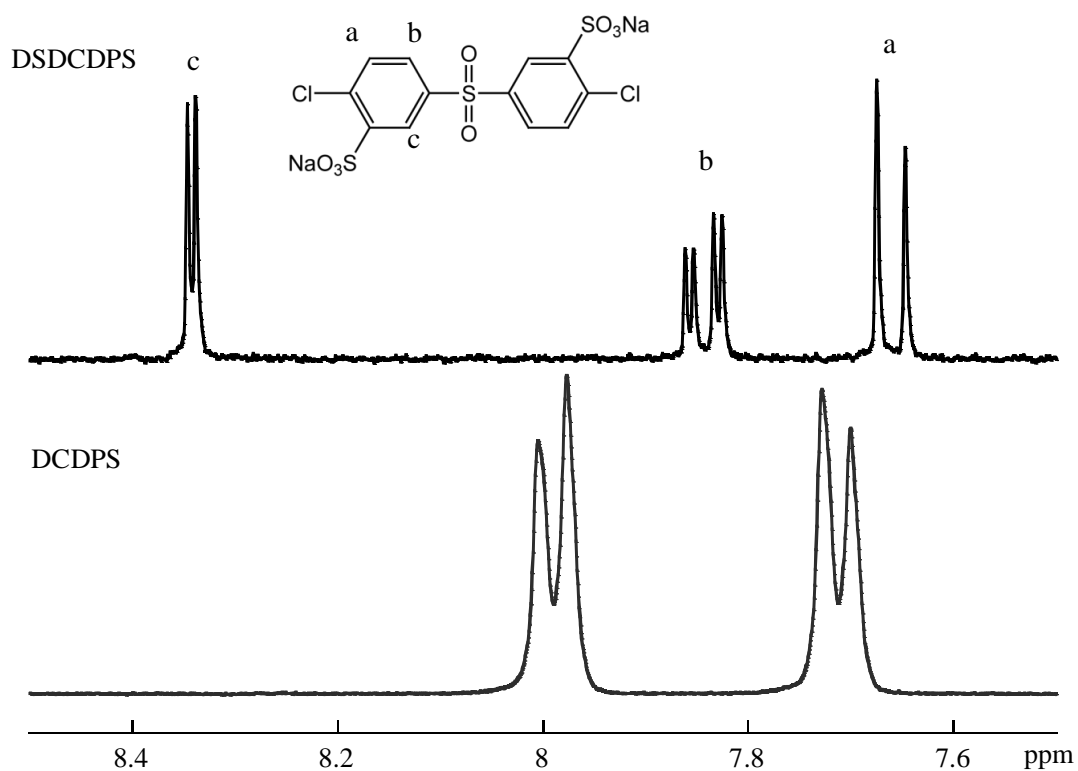


Figure 2-7. H^1 -NMR spectra of 3,3'-sulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DSDCDPS) and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS).

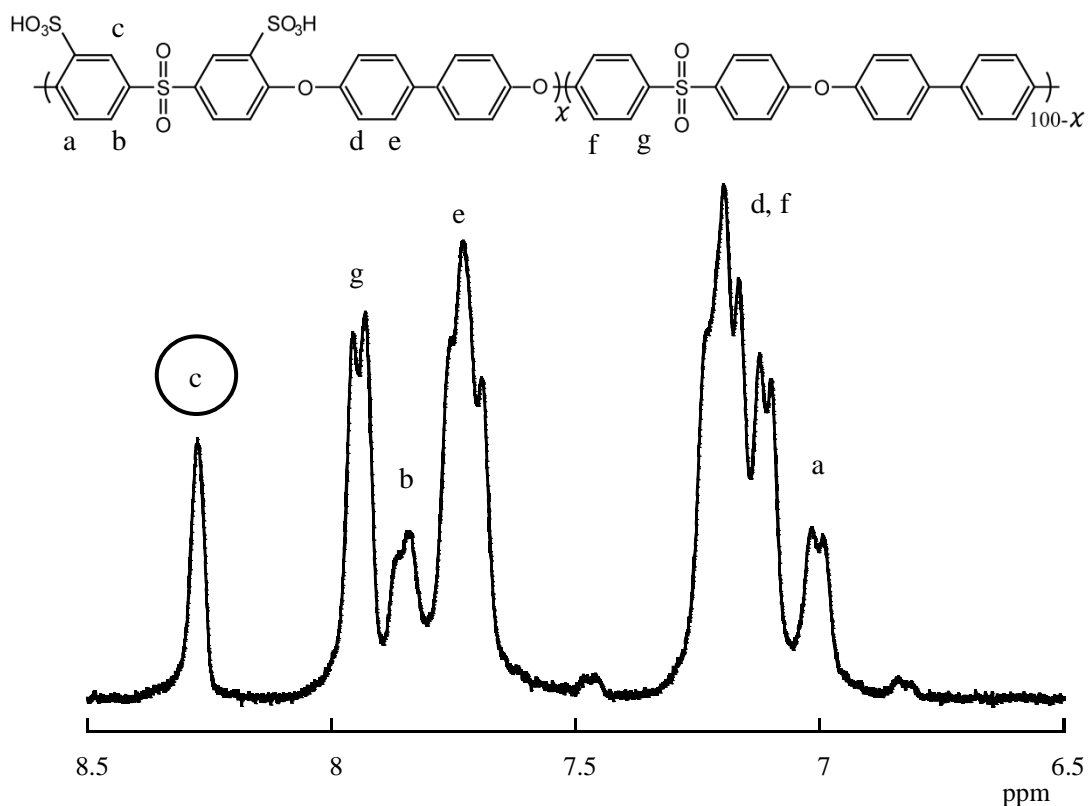


Figure 2-8. H^1 -NMR spectrum of Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES).

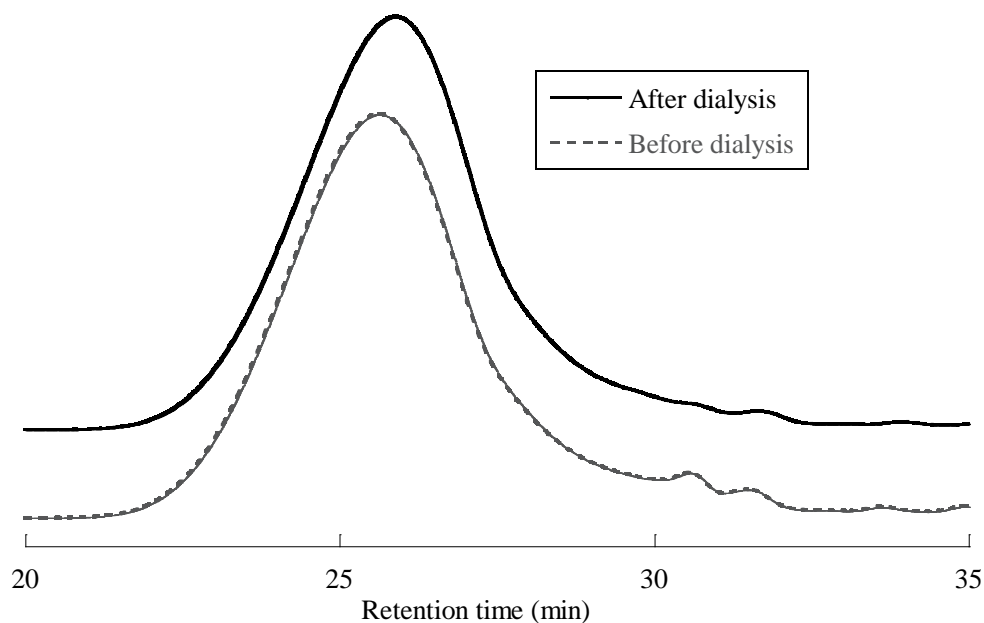


Figure 2-9. GPC traces of SPES before dialysis and after dialysis.

Table 2-1. Molecule weight of SPES before dialysis and after dialysis.

	Mn	Mw	Mw/Mn
Before Dialysis	33,000	155,000	4.7
After Dialysis	35,000	139,000	3.9

* Molecule weight (MW) was estimated from the MW of Polystyrene standard.

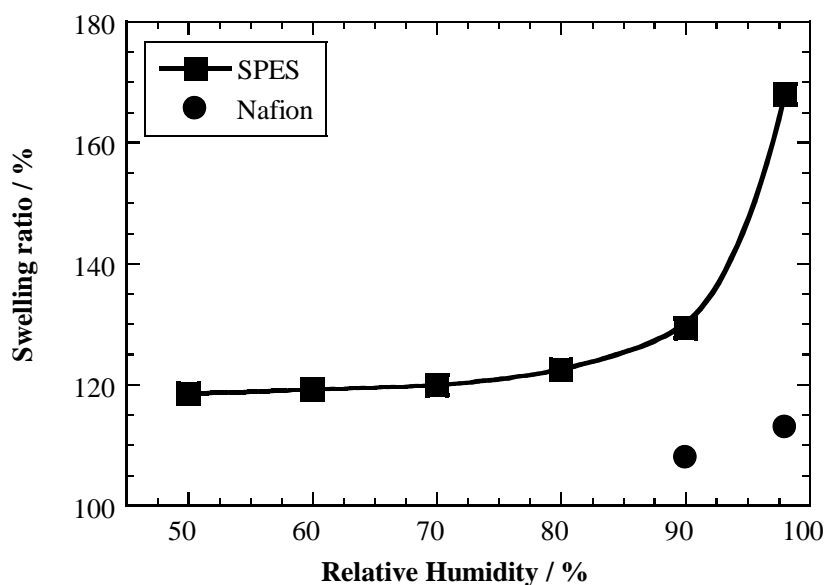


Figure 2-10. Humidity dependence of the swelling ratio for Nafion NR-212 membrane (●) and SPES cast membrane (■) at 60 °C.

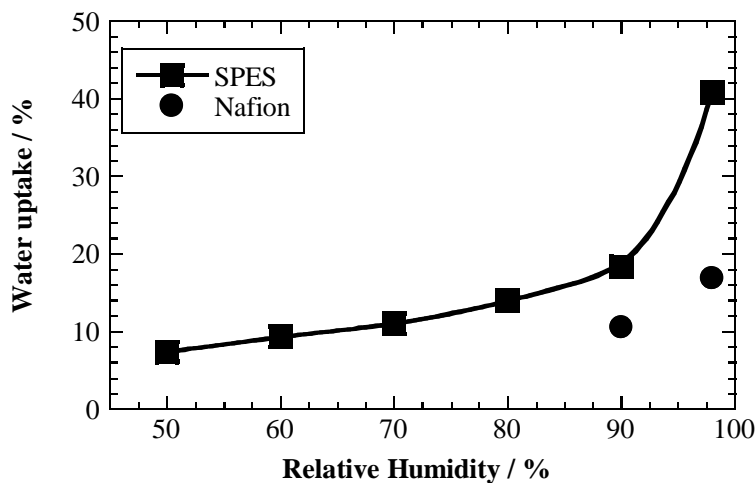


Figure 2-11. Humidity dependence of the Water uptake for Nafion membrane (●) and SPES cast membrane (■) at 60 °C.

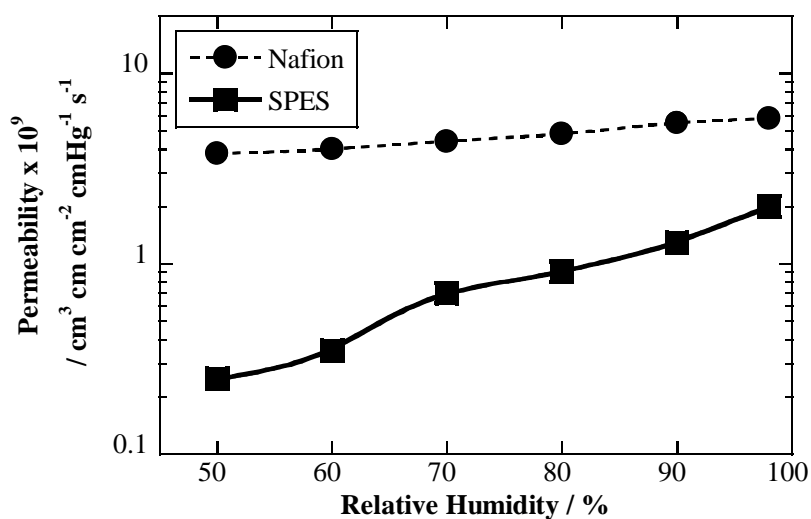


Figure 2-12. Humidity dependence of the oxygen permeability coefficient for Nafion membrane (●) and SPES cast membrane (■) at 60 °C.

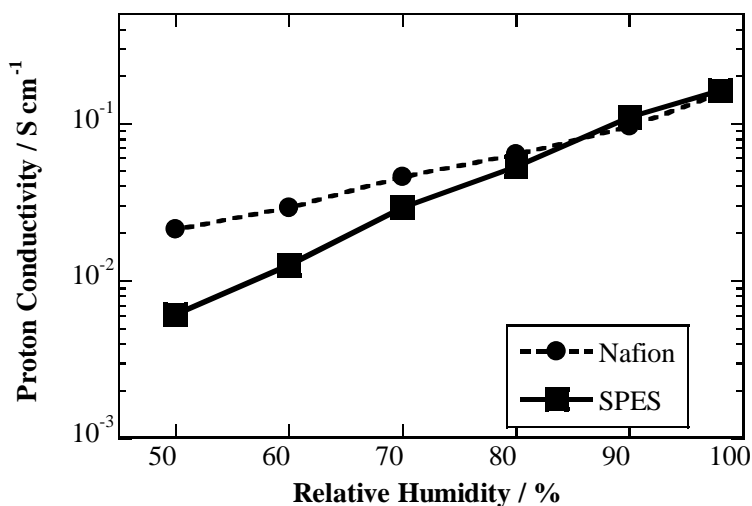


Figure 2-13. Humidity dependence of the proton conductivity for Nafion membrane (●) and SPES cast membrane (■) at 60 °C.

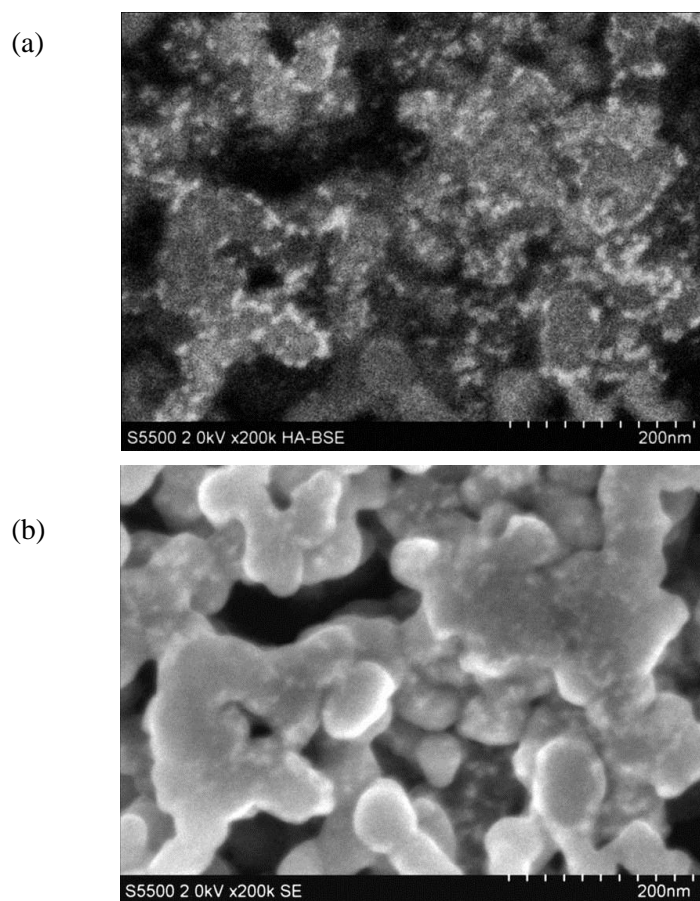


Figure 2-14. SEM cross-sectional view of SPES electrode: (a) BSE image and (b) SE image.

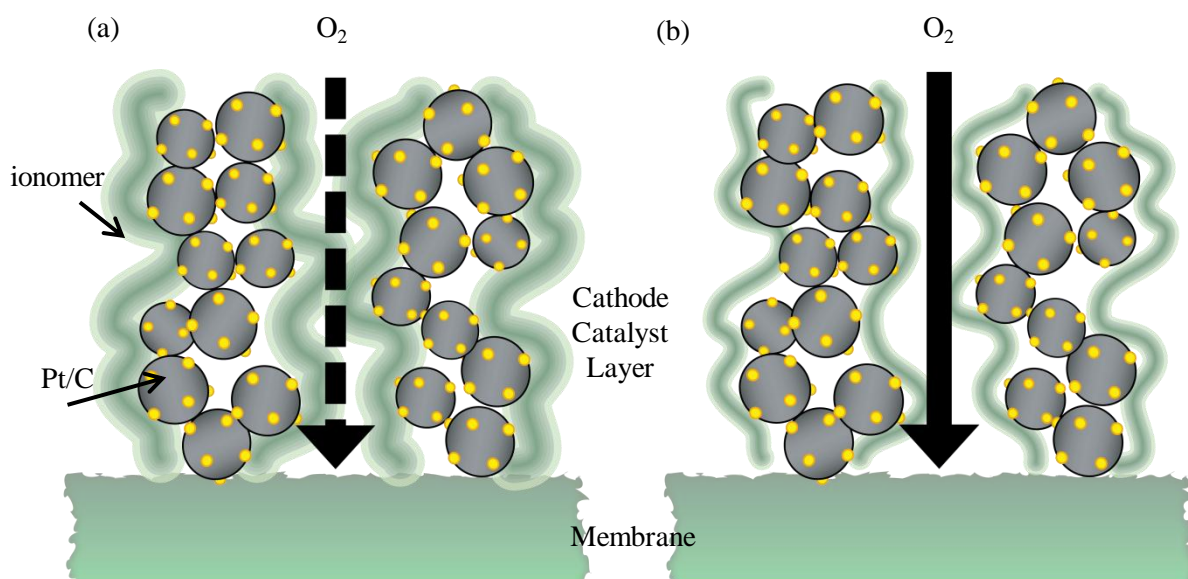


Figure 2-15. Illustration of oxygen diffusion in the secondary pore of catalyst layer with (a) high swelling ratio ionomer (b) low swelling ratio ionomer.

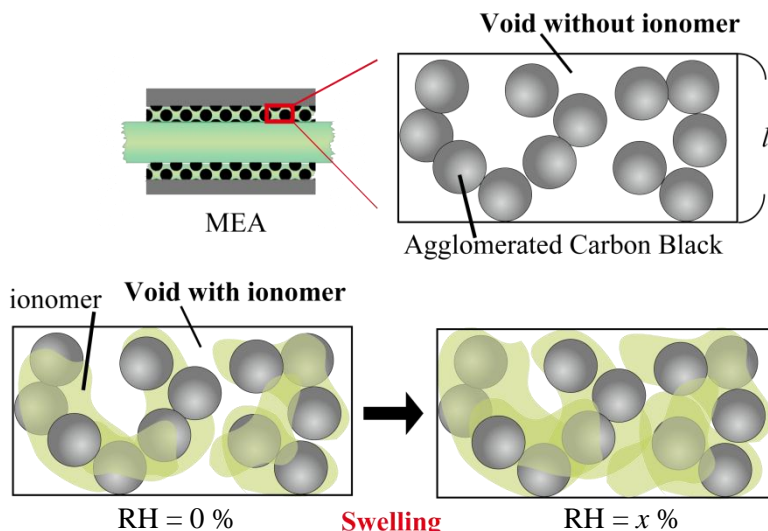


Figure 2-16. Illustration of inside the catalyst layer without ionomer, with ionomer at 0 %RH or x %RH conditions.

Table 2-2. Summary of value of polyelectrolyte properties about the swelling ratio (δ_s), the relative porosity (ϕ), and $100-\phi$ for SPES or Nafion.

RH (%)	SPES			Nafion		
	δ_s (%)	ϕ (%)	$100-\phi$ (%)	δ_s (%)	ϕ (%)	$100-\phi$ (%)
0	100	49	51	100	70	30
50	118	40	60			
60	119	40	60			
70	120	39	61			
80	123	38	62			
90	129	35	65	108	67	33
98	168	15	85	113	66	34

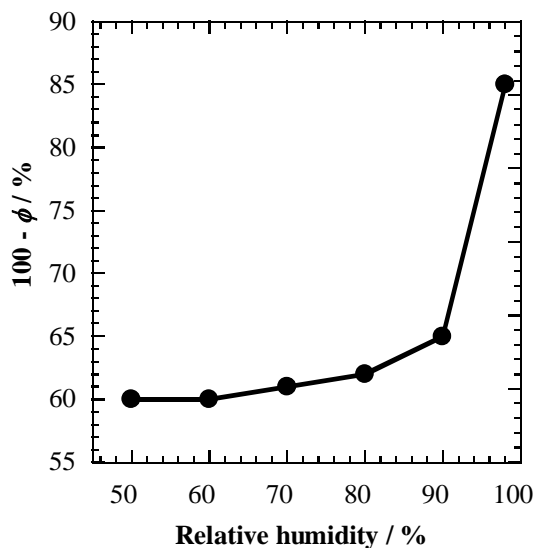


Figure 2-17. Relative humidity dependence of $100-\phi$.

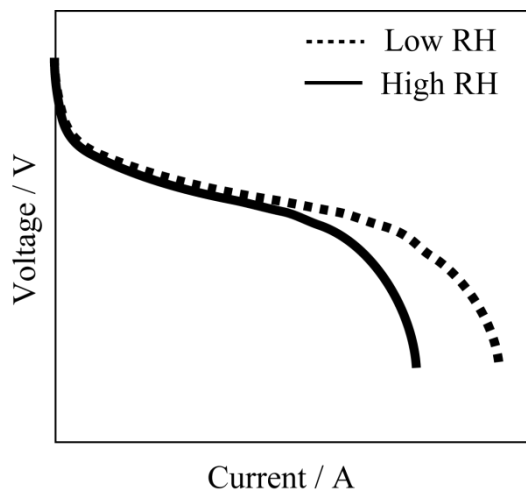


Figure 2-18. Performance prediction at high or low humidity conditions; In case that swelling ratio was dominant.

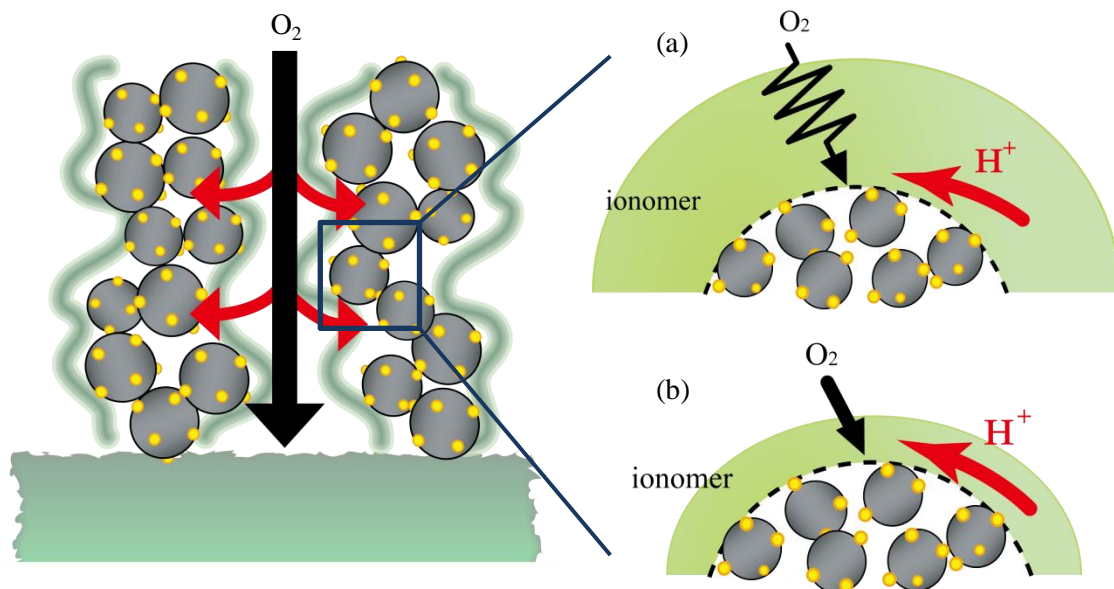


Figure 2-19. Illustration of oxygen permeation through the ionomer layer with (a) high or (b) low oxygen permeation resistance.

Table 2-3. Summary of value of polyelectrolyte properties about the oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) and the oxygen permeation resistance (R_{O_2}) for SPES electrode.

RH	$P_{O_2} \times 10^9$	R_{O_2}
50	0.25	40.4
60	0.35	29.1
70	0.70	14.7
80	0.91	11.5
90	1.3	8.6
98	2.0	7.2

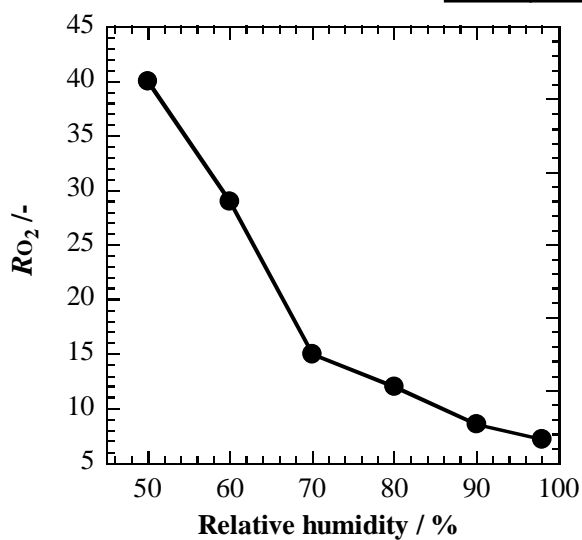


Figure 2-20. Relative humidity dependence of the oxygen permeation resistance.

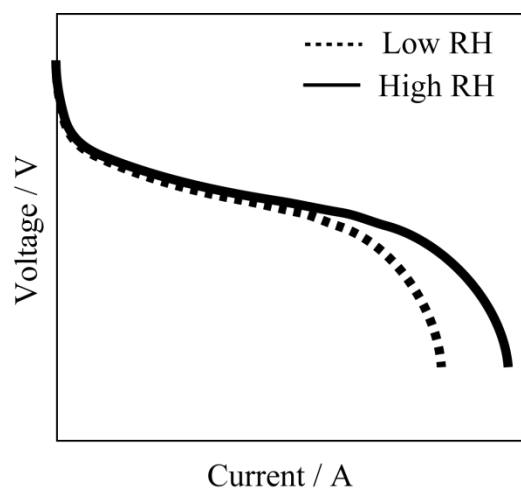


Figure 2-21. Performance prediction at high or low humidity conditions; In case that oxygen permeation through ionomer layer was dominant.

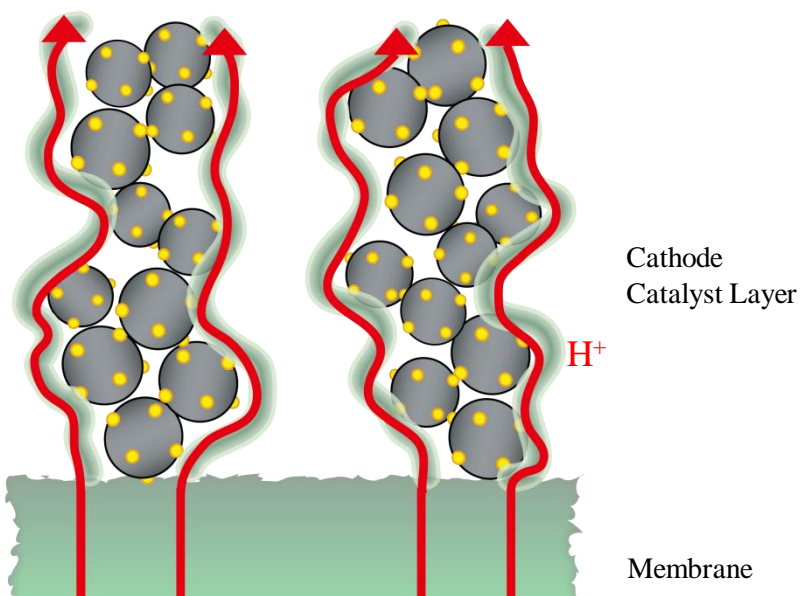


Figure 2-22. Illustration of proton conduction in the catalyst layer.

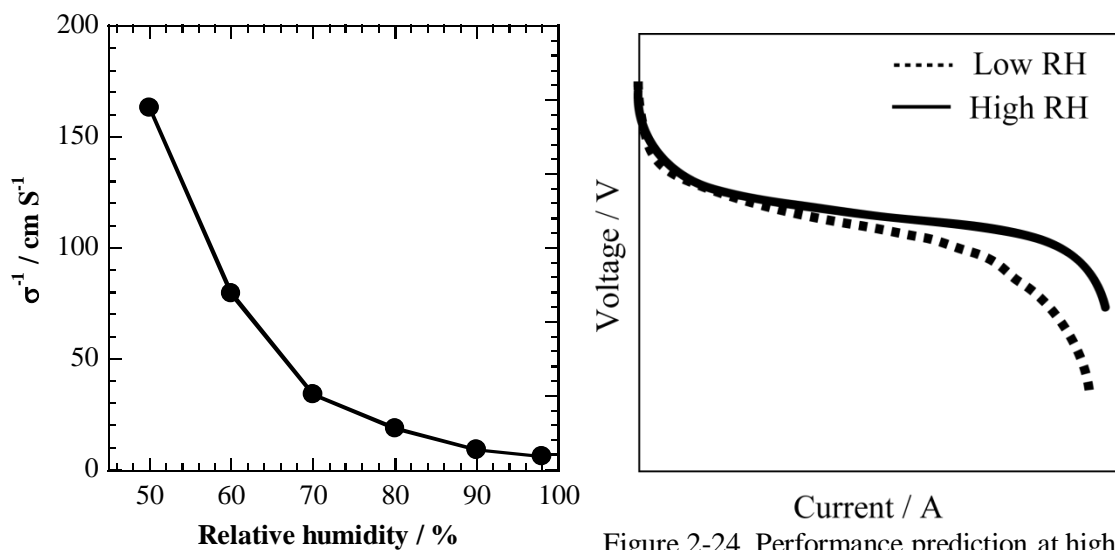


Figure 2-23. Relative humidity dependence of the proton conduction resistance.

Figure 2-24. Performance prediction at high or low humidity conditions; In case that proton conduction in catalyst layer was dominant.

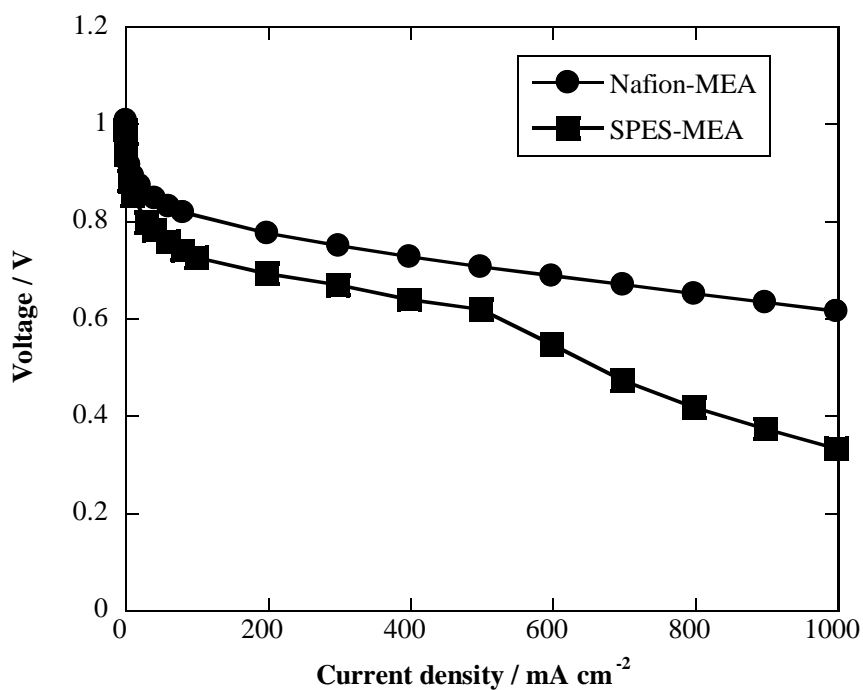


Figure 2-25. I–V curves of MEAs containing Nafion electrode (●) and SPES electrode (■) at 60 °C and 90 %RH.

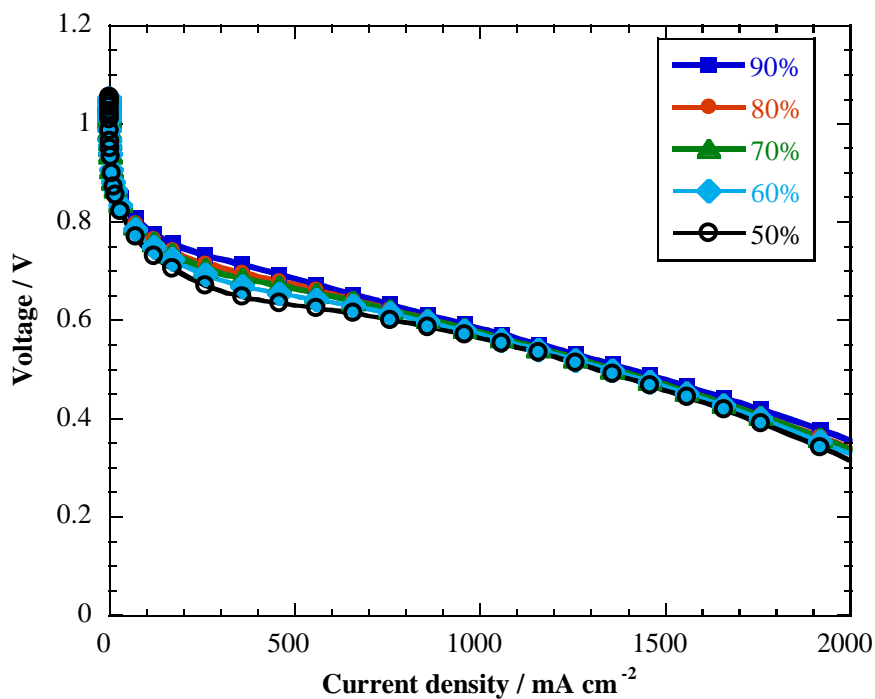


Figure 2-26. The humidity dependence of the MEA performance for SPES electrode at 60 °C.

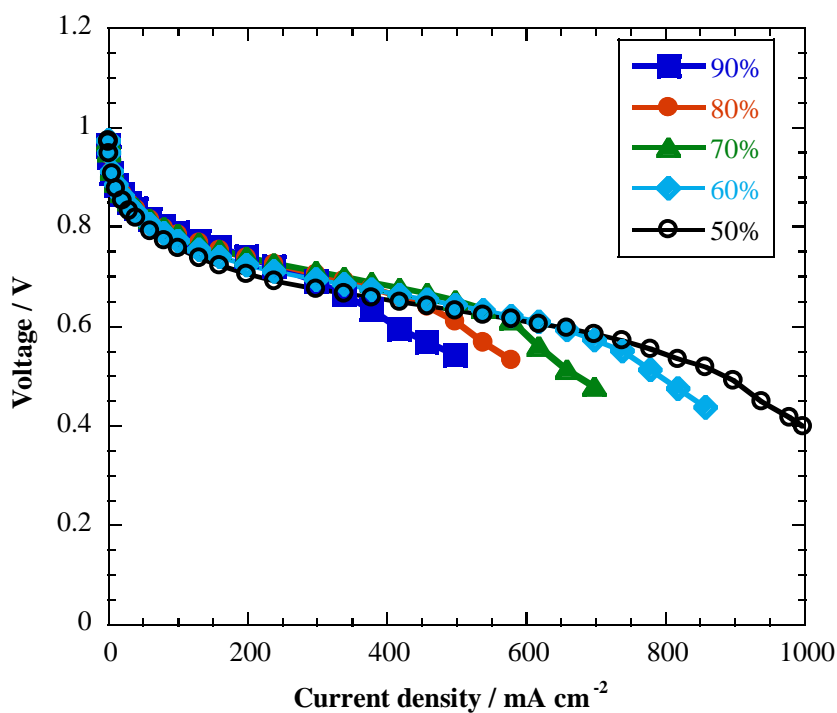


Figure 2-27. The humidity dependence of the MEA performance for SPES electrode at 60 °C. The relative humidity was 90 % (■), 80 % (●), 70 % (▲), 60 % (◆), and 50 % (○).

Table 2-4. Summary of value about the amount of water from bubbler (W_{bub}), current density which is the point observed the IV performance decrease at SPES-MEA, the water generated in cell (W_{gen}), and the Total RH at cell.

Inlet RH (%)	W_{bub} (g/h)	Current density (mA/cm ²)	W_{gen} (g/h)	Total RH (%)
50	2.03	870	1.46	>90
60	2.41	650	1.09	>90
70	2.78	430	0.71	>90
80	3.14	400	0.67	>98
90	3.56	200	0.34	>98

Table 2-5. Summary of value of polyelectrolyte properties about the swelling ratio of SPES (δ_s), the relative porosity (ϕ), and $100-\phi$ for SPES-5 electrode.

RH (%)	SPES-5 electrode		
	δ_s (%)	ϕ (%)	$100-\phi$ (%)
0	100	93	7
50	118	91	9
60	119	91	9
70	120	91	9
80	123	91	9
90	129	91	9
98	168	88	12

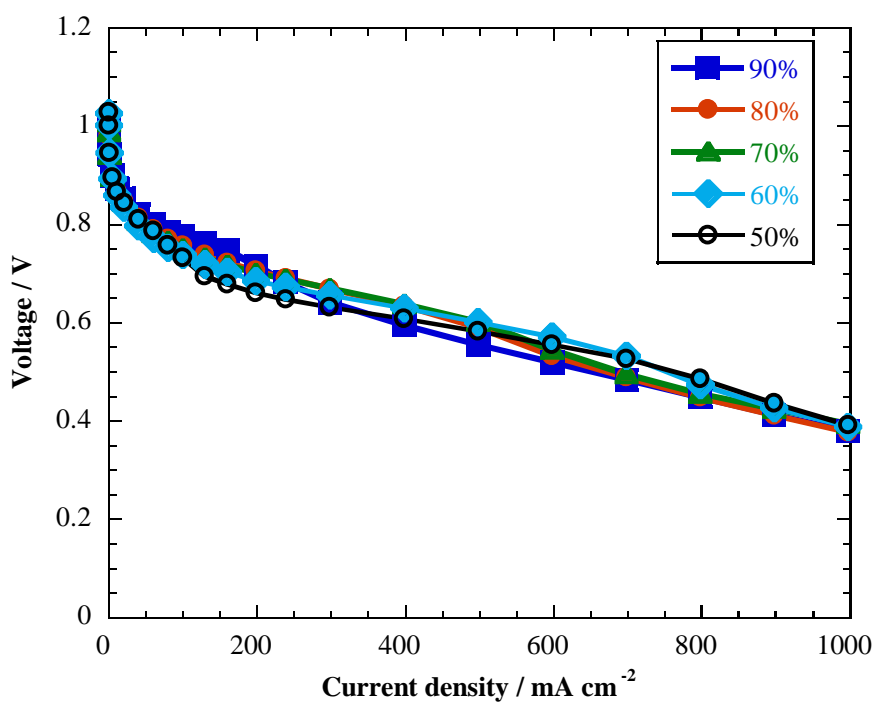


Figure 2-28. The humidity dependence of the MEA performance for SPES-5 electrode at 60 °C. The relative humidity was 90 % (■), 80 % (●), 70 % (▲), 60 % (◆), and 50 % (○).

第 2 章 参考文献

1. T. Yoda, T. Shimura, B. Bae, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **54**, 4328 (2009).
2. E. B. Easton, T. D. Astill and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A752 (2005).
3. A. B. Beleke, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **53**, 1972 (2007).
4. S. Sambandam and V. Ramani, *Electrochim. Acta*, **53**, 6328 (2008).
5. T. Astill, Z. Xie, Z. Q. Shi, T. Navessin and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B499 (2009).
6. K. B. Wiles, F. Wang and I. E. McGrath, *J. Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **43**, 2964 (2005).
7. M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J. I. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko and T. Teramoto, *J. Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **31**, 853 (1993).
8. W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim and J. E. McGrath, *J. Polymer Sci. (A) Polymer Chemistry*, **41**, 2264 (2003).
9. Y. X. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko and J. E. McGrath, *Polymer*, **47**, 4210 (2006).
10. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, *J. Polymer Sci. (B) Polymer Physics*, **41**, 2816 (2003).
11. K. Broka and P. Ekdunge, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 117 (1997).
12. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 297 (1996).
13. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **43**, 3665 (1998).
14. F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 445 (1999).
15. J. M. Song, S. Y. Cha and W. M. Lee, *J. Power Sources*, **94**, 78 (2001).
16. L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle and M. Forsyth, *J. Power Sources*, **86**, 250 (2000).
17. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **46**, 799 (2001).
18. E. Antolini, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 563 (2004).
19. K. A. Sung, H. Y. Jung, W. K. Kim, K. Y. Cho and J. K. Park, *J. Power Sources*, **169**, 271 (2007).
20. R. Guan, H. Dai, C. H. Li, J. H. Liu and J. Xu, *J. Mem. Sci.*, **277**, 148 (2006).
21. J. H. Pang, H. B. Zhang, X. F. Li and Z. H. Jiang, *Macromolecules*, **40**, 9435 (2007).
22. J. H. Pang, H. B. Zhang, X. F. Li, D. F. Ren and Z. H. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2332 (2007).
23. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, *J. Mem. Sci.*, **197**, 231 (2002).
24. L. Zhang, C. Hampel and S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1208 (2005).
25. L. Zhang, C. S. Ma and S. Mukerjee, *Electrochim. Acta*, **48**, 1845 (2003).

26. H. F. M. Mohamed, Y. Kobayashi, C. S. Kuroda, N. Takimoto and A. Ohira, *J Mem. Sci.*, **360**, 84 (2010).
27. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
28. J. Kawaji, S. Suzuki, Y. Takamori, T. Mizukami and M. Morishima, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1042 (2011).
29. S. von Kraemer, G. Lindbergh, B. Lafitte, M. Puchner and P. Jannasch, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B1001 (2008).
30. Y. S. Kim, L. M. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **36**, 6281 (2003).

第3章

有機・無機ナノハイブリッド電解質を用いた白金有効利用率の向上

3-1. 緒言

3-1-1. 研究の背景

触媒層に用いる触媒は、表面積を多くするためにケッチェンブラックなどのカーボンブラックに 2 nm 程度の白金ナノ粒子を担持させている。触媒層性能を向上させるためには、この白金ナノ粒子と、電解質、ガスからなる三相界面を多く構築することが必要である(Fig. 1-30)。1-2-4 章で言及したように、触媒層の電解質として 20 年ほど前から Nafion に代表されるフッ素系電解質ポリマーが用いられてきた。これまでに、市販の Nafion 溶液などを用いて、ionomer の導入量や触媒層の作製方法などの最適化がされてきており、物質移動律速による性能低下の影響は少ない。実際に、第 2 章で示したように炭化水素系電解質ポリマーを用いた場合に見られる膨潤の影響も、Nafion 電極では無視できるくらい小さい。しかし、低電流密度での活性化過電圧に由来する性能低下は、未だ解決されていないため、白金担持カーボンと電解質の関係を考える必要がある。

30-40 nm の一次粒子である白金担持カーボンは、凝集して二次粒子を形成しやすく(Fig. 3-1)、二次粒子の内部にできる一次細孔(~40 nm)中には多くの白金が存在していることがわかっている¹。通常の Nafion 溶液中の Nafion は、コロイド状にいくつかの分子が集まった構造をしており、単純に白金担持カーボンと混ぜただけでは、Nafion 分子が一次細孔に導入されずに、一次細孔に存在している白金を有効に使えない問題がある(Fig. 3-1a)。現状では、導入した白金の半分程度しか使われていないという報告がある²。白金のコストや有限性を考えた場合、白金の利用率を向上させ白金使用量を減らし、かつ活性化過電圧を抑えることが重要である。従って、近年では、一次細孔中の白金を有効利用するための研究も行われている。

本研究室の Yamaguchi ら³⁻⁵や、Selvarani ら⁶はカーボン担体自体にプロトン伝導性を持たすことで三相界面を向上させることを試みた(Fig. 3-2)。カーボン表面を修飾してスルホン酸基を持たせることができ、性能向上に成功した。凝集したカーボンに電解質を付けるためにモノマーを用いることは、電解質ポリマーを用いる場合と異なり、そのサイズの小ささが一次細孔内への電解質導入を容易にしていると考えられる(Fig. 3-2b)。サイズの小さい電解質を触媒層に用いた場合、Fig. 3-1b に示したように一次細孔へ容易に浸し易いことが予想として考えられるが、サイズに関する詳しい考察はされておらず、電解質の大きさが三相界面の面積増加へ影響を与えるかどうか、まだ検討されていない。

3-1-1-1. 白金有効利用率

PEFC に用いた白金は、三相界面が形成されていない場合に電気化学的に不活性な白金となる。この三相界面量の測定は、電気化学的に MEA を用いて非常に多く行われており、測定法も確立されている⁷。しかし、実際に導入した白金のうち、実際に使われている割合を表す「白金有効利用率」は、研究者によって定義が少し異なる。電気化学的に活性な面積 (ECSA)、すなわち三相界面はサイクリックボルタンメトリー (CV) で測定されるのが一般的だが、用いた白金の面積を算出する方法として TEM による面積の算出^{8,9}、XRD による算出¹⁰⁻¹²、CO ガスパルス吸着による算出^{13,14}が挙げられる。本研究では、貴金属触媒の比表面積を算出する際に一般的に用いられており、カタログ値として入手可能な CO ガスパルス吸着によって算出した白金の面積を、用いた白金の面積とし、白金有効利用率を定義した。

3-1-1-2. 有機・無機ナノハイブリッド電解質 (Capping 体)

本研究室の Anil ら¹⁵や Lee ら¹⁶は、ZrO₂ のナノ粒子と電解質ポリマーを混合することで、有機無機ナノハイブリッド体の合成に成功した。通常 Zr アルコキシドを用いた Sol-gel 反応を進展させ、反応前にアセチルアセトンキレート配位させることで、有機溶媒に分散するジルコニアの粒径を 1 nm 程度で合成した。そのジルコニアナノ粒子を用いることで、電解質ポリマーが粒子に多点吸着し、ポリマーが粒子に巻きついたような、「Capping 体」を合成できることを報告した (Fig. 3-3)。この Capping 体では、ポリマーの分子量はそのまま、溶液中でのサイズを小さくできる。そのため、触媒層への適用には有用な材料である。

3-1-2. 研究の目的

本章では、Nafion 系を触媒層に用いた場合の問題点として挙げられる低白金利用率の改善を目的とする。一次細孔の白金の効果的な利用、すなわち一次細孔内に電解質を導入させるため、電解質の特性としてサイズに着目した。Nafion を用いて、溶液中でのサイズ (ストロクス径) を小さくすることができる Capping 現象を利用し、電解質の一次細孔への導入を試みた。

更に、1-2-3 章で言及したように、これまでに Nafion や SPEEK などの有機材料と、ZrO₂、SiO₂、ZrP などの無機材料で構成されたハイブリッド膜が研究されている。これらは、電解質性能として高い性能を得られており、今後更なる発展が期待される分野である。しかし、1-2-4-5 章でまとめたように、触媒層におけるハイブリッド材料の研究はほとんどない。本研究での Nafion-Capping 体の触媒層への適用は、「電解質のサイズ変化」という点と、「ハイブリッド材料の将来性」という点で有用な材料と考え、ハイブリッド材料での三相界面の増加による白金有効利用率の向上を試みた。

また、Nafion 以外での電解質として、SPES-Capping 体での検討を行った結果を Appendix に載せた。

3-2. 実験

3-2-1. Capping 溶液の調製

3-2-1-1. Zr ナノ粒子の合成

本研究では既往の報告通り、Zr butoxide(IV)を出発物質に用い、キレート剤として Acetyl acetone (AcAc)を修飾させ、sol-gel 法を用いて ZrO_2 を作製した(Fig. 3-4)。AcAc を ZrO_2 骨格に修飾させることで、sol-gel 反応の加水分解・縮合を制御してナノ粒子化を図るだけでなく^{17,18}、疎水性を強くすることで、疎水基を有する電解質ポリマーの表面吸着を助けることが可能である^{15,16}。

電解質ポリマーは疎水基以外に、スルホン酸基($-SO_3H$)を有している。スルホン酸基との静電相互作用を期待して、アミノ基の修飾も行った¹⁹⁻²¹(Fig. 3-3)。シランカップリング剤を用いた無機粒子への修飾は、無機酸化物の表面を有機官能基で修飾する際に広く行われており²²⁻²⁵、本研究では 3-Aminopropyldimethylethoxysilane (APS)を用いた。

グローブボックス内の湿度を 40 %以下にし、85 % Zr-butoxide 溶液 5.65 g を脱水 IPA 200 mL 中に分散させ、AcAc を 2.5 g 加えて攪拌した。2 時間後、APS 1.51 g 加え攪拌し、30 分後に 1 mol/L の硝酸を 5 mL 加え、一晚攪拌した。その後、80 °C で溶媒を除去し、トルエンを加えて未反応 APS やアルコールを洗浄し、50 °C での真空乾燥により表面修飾されたジルコニアナノ粒子(ZrO_2)を得た(Zr:AcAc:APS = 1:2:0.75)。フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-6200; JASCO Co.)を用いて ZrO_2 粒子の定性分析を行った。

3-2-1-2. Nafion 溶液の調製

Nafion 分子は、溶液中で分子同士がコロイド状に集まり、単分子と凝集分子の Bimodal (二峰性)な状態で存在している²⁶⁻²⁸。本研究では、再現良く Capping 現象が起こる条件を探索するため、溶液中で単分子のみで存在するように Nafion 溶液を調製し、 ZrO_2 との Capping を試みた。

市販の Nafion 溶液をガラス板に垂らして溶媒を蒸発させ、DMF に 1.5 wt% で溶かし溶媒置換を行った。室温で約 24 時間攪拌し十分に溶かした後、テフロン内筒型密閉容器(TAF-SR; Taiatsu Techno. Co.)に入れ、180 °C で 24 時間オートクレーブ処理を行った(Fig. 3-5)。

3-2-1-3. Nafion-Capping 溶液の調製

APS で修飾した ZrO_2 と、オートクレーブ処理した Nafion との Capping を行った。1.5 wt% の DMF-Nafion 溶液に、攪拌しながら 5 wt% の DMF- ZrO_2 溶液をゆっくり滴下した。

3-2-1-4. 材料評価

合成したナノ ZrO_2 、オートクレーブ処理した Nafion 分子、Capping 体の溶液中での大きさ(Stokes diameter)を動的光散乱法(DLS, Zetasizer Nano S90; Malvern Instruments Ltd.)を用いて算出した。DLS では、溶液中の粒子がブラウン運動により拡散する速度(拡散係数)を算出することで、アインシュタイン・ストークス式(3-1)を用いて粒子の粒子径 d を評価する測定法である。

$$d = kT/3\pi\eta D$$

…3-1

k はボルツマン定数(J/K), T は絶対温度(K), η は溶液粘度 (Pa s)、そして D は拡散係数 (m^2/s)をそれぞれ示す。溶液粘度は、オストワルド粘度計を用いて測定した。

3-2-2. MEA の作製

3-2-2-1. 電極作製

オートクレーブ処理した Nafion、Nafion-Capping の 2 種類の電解質を用い、電極を作製した。Nafion-Capping 体を含んだ電極(以下、Nafion-Capping 電極)では、Capping 体の最適な導入量がわかっていないため、導入量を変化させて電極を作製した。Pt/C:Nafion-Capping = 60:10、60:15、60:20、60:25 の比率でペーストを調製した(Capping は Nafion と ZrO_2 を含むが、Nafion 量のみ表記する)。Nafion 電極は、Pt/C:Nafion = 2:1 で高い性能が得られることが一般的に言われているため²⁹、Pt/C:Nafion = 60:30 で Nafion 電極の作製を行った。

触媒ペーストは攪拌・超音波を 30 分行い分散させ、電極のガス拡散層の上に触媒層を塗布後、完全に溶媒を除去するために 90 °C で 12 時間真空乾燥した。Pt の導入量は、全ての電極で $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ と固定し、電極面積は 5 cm^2 とした。

3-2-2-2. MEA の作製

MEA の Anode と Cathode の両極には、同じ組成比を持つ電極をそれぞれ用いた。膜は、硝酸と RO 水で熱処理した Nafion NR-212 膜を用い、130 °C で 1 分間ホットプレスを行い、2 kN で熱圧着させ MEA を作製した。

3-2-3. 触媒層解析

電解質が少量の場合においても、一次細孔に Capping 体が導入されているかどうかを検討するため、水銀圧入法、N₂ ガス吸着法により一次細孔容積を測定し、さらにエネルギー分散形 X 線分析装置付きの走査型透過電子顕微鏡(STEM-EDX)で触媒層の視覚的観測を行った。

3-2-3-1. 水銀圧入法、N₂ ガス吸着による一次細孔容積の測定

Capping 体を用いた電極の Pt/C:Nafion-Capping = 60:12.5 と、電解質ポリマー単独を用いた電極の Pt/C:Nafion = 60:12.5 で触媒ペーストを調製し、超音波・攪拌を繰り返した後、触媒ペーストを 0.45 μm メンブレンフィルターを用いて濾過した。濾物を回収し、電解質付き Pt/C として水銀圧入 (AutoPore IV 9500; Micromeritics Inst. Co.)、N₂ ガス吸着(ASAP2400; Micromeritics Instrument Co.)の物性測定を行った。

水銀圧入法の詳細は 2-2-4 章で示したが、細孔径が大きいほうから測定するため、細孔の入り口が電解質で塞がれている場合、内部の細孔を正確に測定できない恐れがある。従って、濾過により二次粒子周りに残る電解質を取り除くと同時に、一次細孔を正確に議論することが可能である。さらに、一次細孔に導入されている場合は、濾過中に電解質が抜け落ちることはないため、本研究ではこの手法を用いた。

3-2-3-2. STEM-EDX による触媒層構造の確認

触媒層内の視覚的な観測を、電解放出型電子顕微鏡(JEM2100F; JEOL Ltd.)と EDX(JED-2300T; JEOL Ltd.)を用いて行った。上記の触媒ペーストを用いて触媒層を作製し、マイクロームにより電極を切断し、加速電圧 200 kV で測定を行った。EDX での元素分析は、特に Pt、Zr、F(Nafion 由来のフッ素)を中心に行った。

3-2-4. 電気化学測定(CV 測定)

一次細孔への電解質の導入を、電気化学的に測定した。本研究においては、MEA 状態での電気化学的に活性な白金表面積(Electrochemically active surface area; ECSA)を定量するために、Cyclic Voltammetry 測定(CV, Potentiostat/Galvanostat HZ-5000; Hokuto Denko Co., Ltd.)を行った。CV は、電極電位を掃引することで応答する電流を測定し、電気化学的に電極表面の物性とその変化を測定する手法である。つまり、実際に電解質と白金が接していなければ電極反応が起こらないため、三相界面を定量するのに適している。

MEA におけるサイクリックボルタモグラムでは、白金表面上に吸着した水素原子の吸脱着、酸化物の析出脱離がそれぞれピークとして現れ、水素の吸着ピークを評価することで、

ECSA (cm^2/g)を式 3-2 を用いて算出した。

$$\text{ECSA} = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{Pt}} \times W_{\text{Pt}}} \quad \dots 3-2$$

ここで、 Q_{H} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)は CV 測定より求めた水素吸着反応による電気量、 Q_{Pt} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)は多結晶の白金の単位面積当たりの水素吸着に伴う電気量($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)、 W_{Pt} (g/cm^2)は Cathode 白金導入量である。0.07 V 以下の場合、水素発生電流も発生してしまうため、水素吸着電気量は 0.07~0.4 V までの電流値から算出した。

また、白金の有効利用率 U_{Pt} を式 3-3 を用いて算出した。

$$U_{\text{Pt}} (\%) = \frac{\text{ECSA}}{A_{\text{s}}} \times 100 \quad \dots 3-3$$

A_{s} (cm^2/g)は白金比表面積(CO 吸着により測定、カタログ値; $132.2 \text{ m}^2/\text{g}$)である。つまり、有効利用率は分子分母ともに有効な白金表面積で比較しており、分子が作製した MEA のもつ電気化学的に有効な白金表面積(ECSA)であり、分母が用いた白金自体の表面積である。

測定は燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が推奨する条件で行った⁷。セル温度が 40 °C、100 %RH、Anode に水素 100 mL/min、Cathode に窒素 100 mL/min で安定化させ、測定中に水素分圧の変化による参照極電位の変化を除くため測定直前に窒素を遮断し¹²、0.05 V~0.9 V までを 50 mV/s の掃引速度で測定した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. Capping 体の評価

3-3-1-1. Zr ナノ粒子の評価

APS を修飾した ZrO_2 、修飾していない ZrO_2 の IR スペクトルを Fig. 3-6 に示す。Zr-O 基の伸縮振動に起因するピークが 640 cm^{-1} に、また AcAc のエノール型($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)に起因するピークが 1524 cm^{-1} 付近に観測された³⁰。さらに、APS 付きの ZrO_2 に着目すると、 3300 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} にアミノ基の伸縮と変角振動に起因するピークがそれぞれ観測された²²。また、 2950 cm^{-1} 付近には、メチル基のピークも観測されている。

また、粒子サイズの検討として、DLS によりストークス径を算出した結果を Fig. 3-7 に示す。APS の有無に関わらず、1 nm 前後の粒径をもっており、IR、DLS の結果から、AcAc だけでなく、APS を修飾させた ZrO_2 粒子の合成に成功した。

3-3-1-2. Nafion 溶液の評価

オートクレーブにより処理した Nafion と、処理前の市販 Nafion との比較として、DLS による溶液中での Nafion 分子のストークス径を求めた。その結果を Fig. 3-8 に示す。市販 Nafion では、20 nm 程度に大きなピークが有り、さらに 50-100、数 100 nm にもピークが見られ、Nafion 分子の凝集が観測された。一方、オートクレーブによって処理した Nafion では、20 nm のピークが支配的になり、100 nm 付近のピークはわずかしか見られなかった。粘度測定においても、1.5 wt% の市販 Nafion で 4.98 cP、処理後の Nafion で 1.66 cP と、かなり低い値となった。オートクレーブ処理により、Nafion 分子を単独で存在させることはこれまでに報告されており^{31, 32}、オートクレーブ中での Nafion の分解は側鎖から始まるが、その温度も 250 °C 以上といわれているため^{26, 33}、本研究においても Nafion 分子自体の分解はないと言える。以上から、本研究においてもオートクレーブ処理により Nafion 分子を溶液中で孤立分子として存在させることに成功した。

3-3-1-3. Nafion-Capping 体の評価

オートクレーブ処理した Nafion と APS を修飾させた ZrO₂ を用いて Capping 体の合成を行い、DLS で測定したストークス径分布の結果を Fig. 3-9 に示す。Nafion 単独で 20 nm 程度のストークス径を示していたが、ZrO₂ に Capping させることにより、そのストークス径は 3 nm 程度にまで減少した。Nafion:ZrO₂ = 10:9 より多い比率で ZrO₂ を導入した場合、ストークス径が大きくなり (Fig. 3-10)、徐々に凝集体が形成しやすくなった。以上の結果から、本研究では Nafion と ZrO₂ の比率を 10:9 と固定した。

Nafion と ZrO₂ の Capping 体の形成について、DMF 溶媒中での Nafion の形態から考察する。Ma らによると³⁴、Nafion の溶液中での形態は、溶媒と Nafion の溶解パラメータ (SP 値) や誘電率に起因するとし、様々な溶媒中での考察を行った。主鎖の CF 骨格の SP 値 (cal/cm³)^{1/2} は 9.7、側鎖のビニルエーテルスルホン酸基は 17.3 であり、DMF は 12.2、*N*-methylformamide (NMF) は 16.1 である。この値により、主鎖と側鎖の配置が決まるとし、DMF 溶液中では、主鎖の SP 値と DMF の SP 値は近いいため、主鎖が外側に配置したコイル状の形態をしているが、NMF 中では逆のため、外側に側鎖が向いている (Fig. 3-11)。通常外側に側鎖が向いた状態で存在する場合は、Nafion 同士が容易に凝集してしまうが、NMF では誘電率が高いため (NMF; $\epsilon = 182.4$)、スルホン酸基の静電斥力が強くなり、凝集が抑制できる。アルコール/水溶液中では、主鎖がシリンダー状の凝集体を作り、その周りを側鎖が水・アルコールと接触するように覆うため、凝集体が形成される。

以上のように、DMF 溶媒中での Nafion は、孤立鎖で比較的存在しやすく、さらに内側にスルホン酸基が向いているため、アミノ基を修飾した ZrO₂ がその内部へ入りやすくなり、Capping 体を形成し易くなったと推測される。

3-3-2. 一次細孔の解析

水銀圧入法と N₂ ガス吸着法による一次細孔容積の解析では、触媒ペーストを濾過し、一次細孔以外に余分な Capping 体が無い状態での測定を行った。また、触媒層の STEM-EDX 測定では、Pt/C:Nafion-Capping = 60:12.5 の少量での解析を行った。

3-3-2-1. 水銀圧入法・N₂ ガス吸着による一次細孔容積の解析

まず、Nafion と Nafion-Capping について水銀圧入法で測定した一次細孔容積の結果を、Fig. 3-12 に示す。オートクレーブ処理した Nafion を電解質として用いた場合と比較して、Capping 体を用いた場合に一次細孔容積が減少していることが示された。

N₂ ガス吸着による結果を Fig. 3-13 に示すが、こちらの測定の場合でも、同様に Capping 体を用いたときに一次細孔容積が減少しており、測定の妥当性も確認できた。また、Fig. 3-13b に示した細孔径分布によると、カーボン担体表面に存在する約 4 nm の表面細孔にも変化が見られ、5 nm 以下の Capping 体を用いた場合で、その表面細孔も減少していることがわかった。この表面細孔に存在する白金と、燃料電池性能に関連する知見はまだ報告されていないが、サイズが小さい電解質を用いることで、細孔内に導入されやすいことが示された。

3-3-2-2. 一次細孔を埋める Nafion-Capping 体導入量の概算

触媒層の一次細孔の体積と、Nafion や ZrO₂ の密度から、一次細孔を電解質が全て埋めると仮定した場合の導入比率(Pt/C:電解質 = 60:x)の概算を、電極で測定した水銀圧入の結果から行った。

電極はカーボンペーパー(CP)とガス拡散層(DL)と触媒層(CL)から構成される。CP には一次細孔程度の大きさ(40 nm 以下)は存在しないが、DL には一次細孔が存在する。従って、CL の一次細孔容積のみ算出するために、何も電解質が入っていない CL+DL+CP の一次細孔容積から、DL+CP の細孔容積を除いた容積が、純粋な Pt/C 凝集体が作る触媒層での一次細孔容積である。この値を水銀圧入法の結果から定量し、本研究で用いた Pt/C (TEC10E50E)を 0.3 mg-Pt/cm² 塗布した電極(5 cm²)では 2.7×10⁴ cm³ となった。

この容積全てに Nafion が存在した場合、Pt/C:Nafion = 60:13.5 となった。また、ZrO₂ の密度を 6 g/cm³ として計算した場合、Pt/C:Capping(Nafion+ZrO₂) = 60:9.8+8.8 となった。実際には 40 nm 以下の細孔を全て電解質が埋めることはないので、この比率が最大値と考えられる。

3-3-2-3. STEM-EDX による触媒層構造の解析

オートクレーブ処理した Nafion 電極の STEM-EDX 像を Fig. 3-14 に、Capping 電極を Fig. 3-15, 16 にそれぞれ示す。Pt/C のカーボン担体と Nafion の炭素を定義しにくいいため、Pt はカ

ーボン担体上に高分散で存在していることから、この STEM-EDX 像において一次細孔は「Pt 粒子が存在しない 40 nm 以下の細孔」とした。

まず Nafion 電極について議論する。Nafion 電極において、Fig. 3-14a の明視野(Bright-field: BF)像から、白金に由来する黒いナノ粒子が、カーボンに由来するグレーの領域に高分散で担持されている。しかし、Nafion の存在はこの BF 像や、Fig. 3-14b の高角度散乱暗視野(High-angle annular dark-field: HAADF)像においても確認は困難であった。そこで、Fig. 3-14d に白破線で囲った部分の EDX マッピング結果を示す。Fig. 3-14(d-1)は F の K 殻に由来するピークを、Fig. 3-14(d-2)は Pt の L 殻に由来するピークで、Fig. 3-14(d)は Pt-L と F-K を重ね合わせた図である。Pt が存在していない一次細孔には、F はほとんど見られず、Nafion が一次細孔を効果的に埋めていないことが示唆された。

次に、Capping 電極について議論する。Fig. 3-15(a)に BF 像を、(b)に HAADF 像を示した。Nafion 電極の場合と異なり、Capping 電極には ZrO_2 のナノ粒子がある。BF 像での確認は難しいが、原子番号がコントラストに大きく依存する HAADF 像では、Pt と Zr の違いが明確になる。HAADF 像で白いナノ粒子が白金を、薄いグレーのナノ粒子が ZrO_2 を示し、Pt/C と ZrO_2 の界面を Fig. 3-15(b-1)に白破線で示した。Pt/C が無い一次細孔に、多くの ZrO_2 とカーボンのような領域が広がっていた。Fig. 3-15 (c)に白丸で囲った部分の EDX 点分析の結果を示すが、Pt-L 殻に由来する 9.44、11.1、12.9 keV の位置にピークは観測されず、15.7 と 17.7 keV の位置に Zr-K 殻に由来するピークがはっきりと確認された。

STEM で示した部分(白破線内)の元素を確認するため、Pt-L、F-K、Zr-K に由来する EDX マッピング像を Fig. 3-16 にそれぞれ示した。グリーンで示した Pt が存在していない箇所には、多くの Zr や F が存在していることが EDX 結果から明らかであり、Capping 体を用いた場合には、一次細孔に多くの Nafion を導入させることが可能であることがわかった。また、 ZrO_2 粒子のみで導入されておらず、Nafion が ZrO_2 に Capping されたまま導入されていることも示された。さらに、別アングルの結果も同様に一次細孔に Zr や F が存在したことが示された。

以上の細孔容積解析、触媒層内部構造解析の結果から、サイズの小さい Capping 体は一次細孔に導入されやすいことが示された。

3-3-3. 白金利用率の測定

Capping 体の導入量を変化させた電極の CV 測定の結果を Fig. 3-17 に、CV から算出した白金利用率 U_{Pt} の結果を Fig. 3-18 にまとめた。CV 測定の結果から、Capping 体導入量の少ない Pt/C:Capping = 60:10 の MEA において電気化学的に高い活性表面積(ECSA)が得られることが示された。白金利用率の結果(Fig. 3-18)からも同様に、導入量が少ない電極が高い白金

利用率を持つことが示された。また、Nafion 電極では Pt/C:Nafion = 60:12.5 の電極で U_{Pt} は 37 %、60:30 の電極で 44 % となり、Capping 体の 60:10 電極よりも低い値となった。

一般的に PEFC では、触媒層の ionomer が少ない場合、三相界面の減少やプロトン伝導律速による電池性能低下が見られ、ionomer が多い場合には酸素拡散阻害による性能低下が見られる³⁵⁻³⁷。Capping 電極の場合、導入量が多いほど ECSA が低下しており、効果的な三相界面が形成されていない。導入量が多いため、一次細孔や二次細孔を過剰量埋めて乾燥過程で Capping が凝集し、ガス拡散が律速による測定の限界により得られた結果の可能性がある。しかし、CV 測定での掃引速度を 50 mV/s より遅い 20 mV/s で行った場合、CV 波形に変化は見られず、反応物供給律速による違いはこの範囲では起こらなかった。これ以上の測定は行わなかったが、供給律速の影響も少なからず存在していると考えられる。

他の要因として、Capping 体が過剰な場合は、Pt 表面に何かしらの悪影響を与えていることが挙げられる。Fig. 3-17 の水素吸着ピークを見ると、導入量が少ない電極と多い電極でピーク形状が異なることが確認された。CV 波のピークは、白金粒子の結晶面(100 面など)によって形状が異なり、本研究で用いる Pt/C は多結晶であり、多くのピークを持つ。MEA の系ではピークが小さく、確認しにくい、60:10 電極の CV 曲線からわかるように 0.1 V 付近、0.25 V 付近にショルダーピークが観測された。60:10 電極以外では、0.1 V 付近のピークはほとんど観測されず、小さな ECSA となった。0.1 V 付近は、多結晶白金の中の(110)面と言われている^{38,39}(0.25 V 付近は(100)面か(111)面と思われる)。従って、Capping 体の導入量が多い場合は、Pt の(110)面以外に ZrO_2 が選択的に吸着してしまい、ECSA が小さくなったことが悪影響の原因の一つとして考えられる。

また、水銀圧入などの構造解析や STEM による観察から、導入量が少ない場合においても一次細孔に電解質が導入されていることが示された。更に、3-3-2-2 章の「一次細孔を埋める Nafion-Capping 体導入量の概算」で示した通り、一次細孔を埋めるために必要な Capping 体の導入量は Pt/C:Capping = 60:9.8 程度である。従って一般的な Nafion 電極(Pt/C:Nafion = 60:30)と比べ導入量が少ない 60:10 電極においても、高い ECSA が得られたと考えられる。

以上の結果から、電解質・触媒・酸素から成る三相界面を効果的に形成し易くするためには、Capping 体量が少ないほうが好ましいことが示唆され、電解質サイズを小さくすることで三相界面が増加することが示された。Appendix に示した通り、Nafion 系とは異なる炭化水素系電解質ポリマーの SPES と SPES-Capping 体を用いた系においても、サイズの小さい Capping 体で電解質の一次細孔への導入による三相界面の増加が見られ、電解質のサイズの影響は重要であることが示された。

3-4. 結言

本章では、触媒層の電解質として Nafion を用いた際に見られる低白金利用率の改善を目的とし、サイズの小さい有機・無機ナノハイブリッド材料(Capping 体)を合成し、三相界面増加のために、サイズの違いによる一次細孔への電解質導入の違いの観察を試み、以下の結論を得た。

- ZrO_2 にアミノ基を修飾させ、Nafion をオートクレーブで処理することで、安定した Nafion-Capping 体の合成に成功した。
- 構造解析として電解質を導入した触媒の水銀圧入、 N_2 ガス吸着による細孔容積解析を行った結果、少量の電解質を用いた場合でも、Capping 体の電極で一次細孔容積が大きく減少した。
- Nafion-Capping 電極の STEM-EDX 分析により、Nafion 電極と比較して一次細孔に多くの Nafion が存在していることが確認され、さらに Nafion と ZrO_2 は分離せず、 ZrO_2 の周りを覆いながら触媒層の一次細孔に導入されていることが示された。
- Nafion-Capping 体を触媒層電解質として用いた場合、少量の Nafion-Capping 体を導入することで高い ECSA を得ることができた。Nafion 電極と比較しても高くなった。
- 電解質の特性の中の「サイズ」に着目し、サイズの小さい電解質を用いることで、これまで Nafion 単独では利用することができなかつた一次細孔内の白金も利用することができ、触媒層に用いる電解質にとってサイズが重要であることを見出した。

第3章 図表

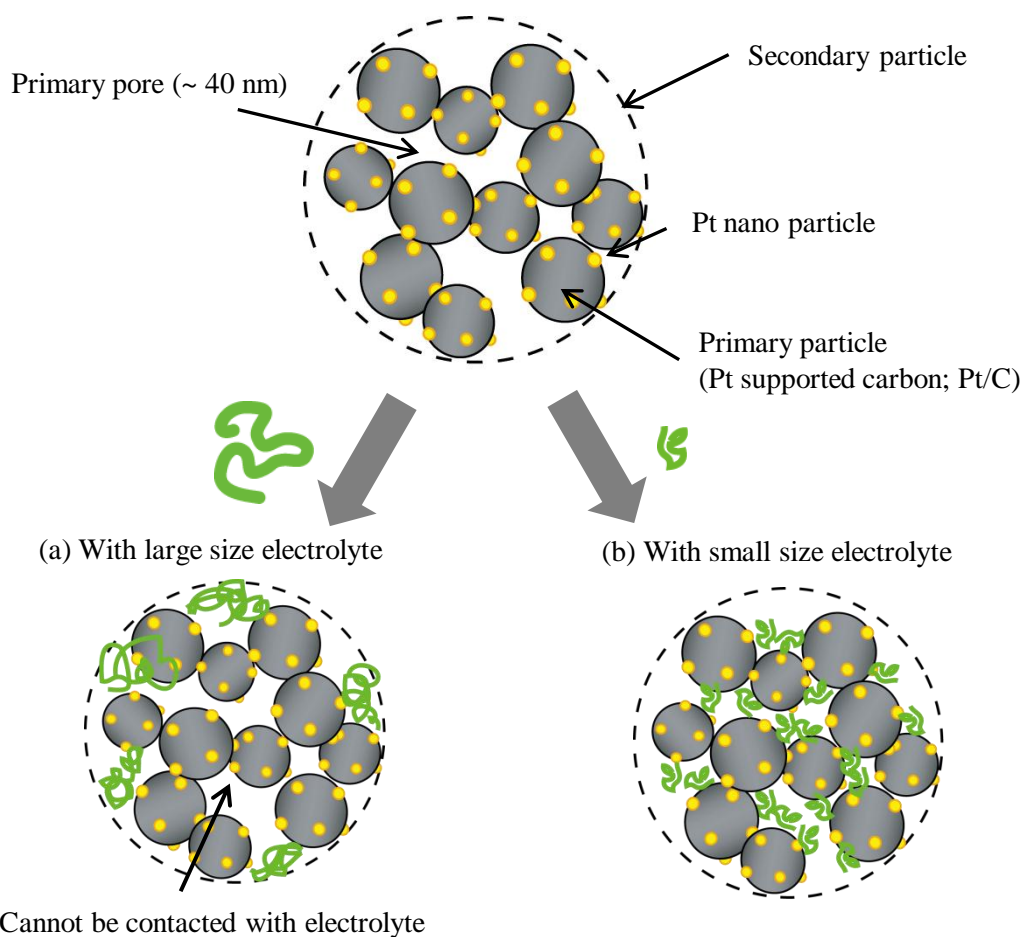


Figure 3-1. Schematic illustration of the introduction of electrolytes with different sizes into the primary pores (the diameter of the pores less than 40 nm) in the space inside the agglomerated carbon black (secondary particle) supporting Pt in the catalyst layer.

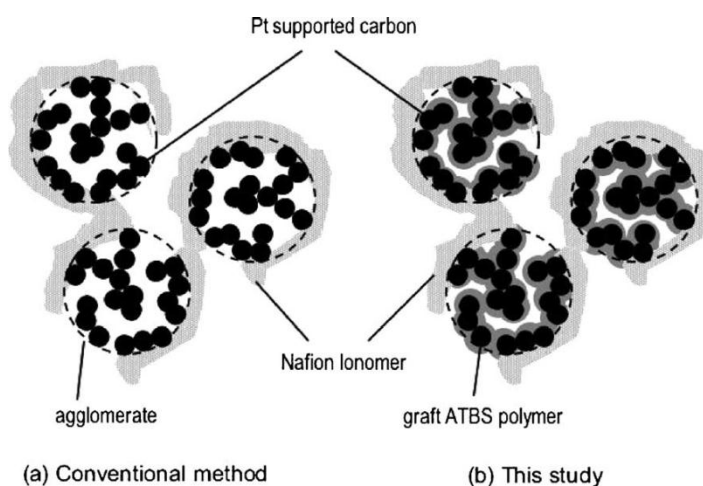


Figure 3-2. Schematic illustration of the internal structure of the catalyst layer. (a) Catalyst layer made by Pt/Ketjenblack without graft polymerization. (b) Catalyst layer made by Pt/Ketjenblack with grafted polymerization.

This figure was cited from H. Mizuhata, et al., *J. Power Sources*, 138, 25 (2004).

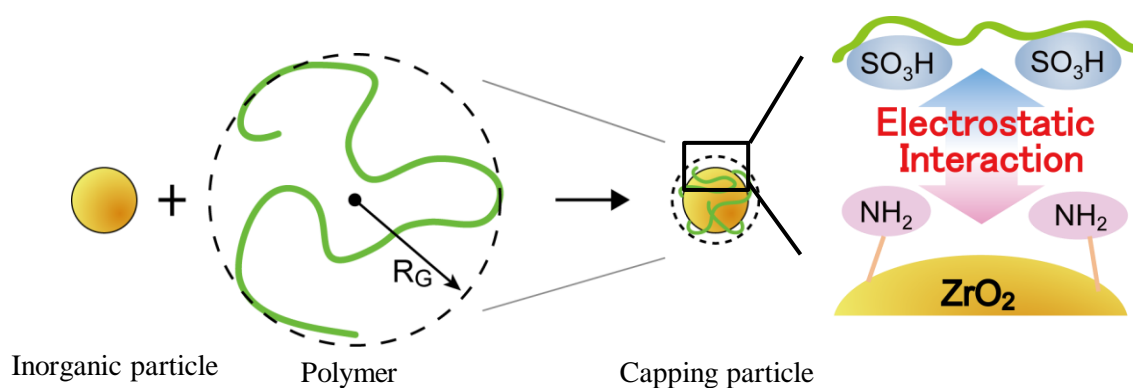


Figure 3-3. Illustration of Capping phenomenon and the electrostatic interaction between sulfonic group from polyelectrolyte and amino group from APS .

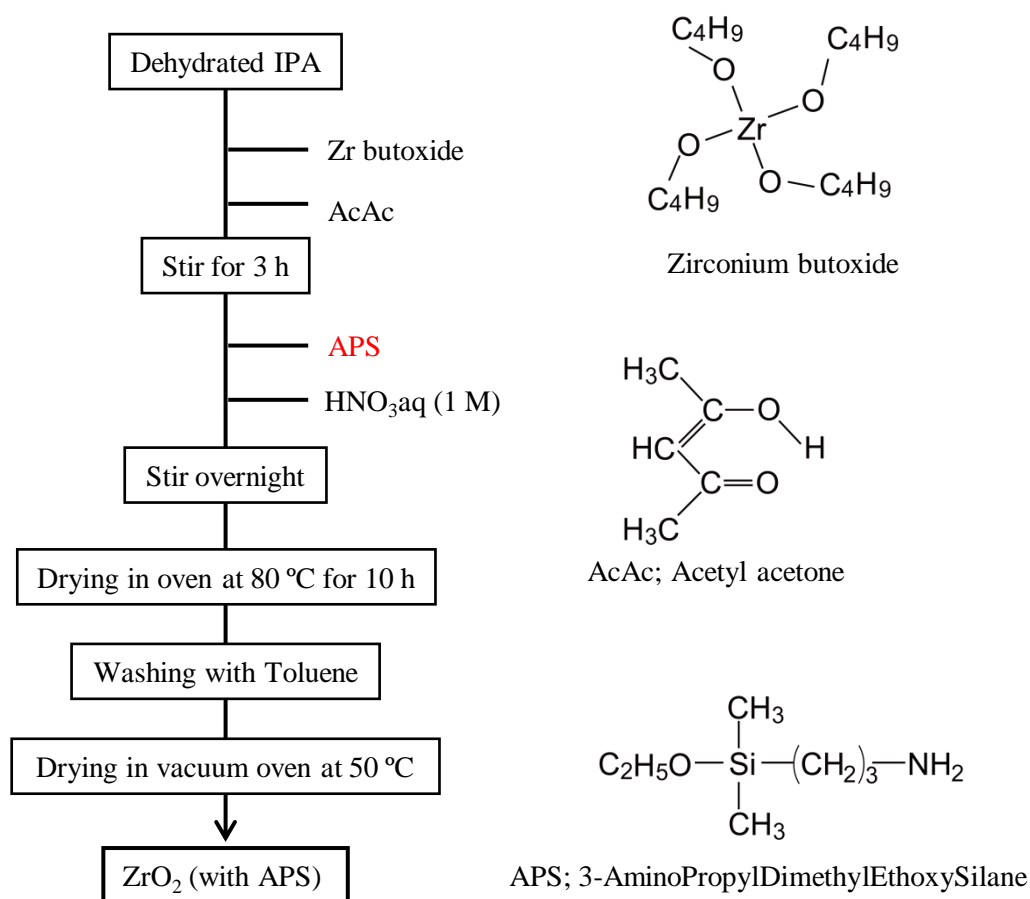


Figure 3-4. Reaction scheme for synthesis of surface modified nano- ZrO_2 , and chemical structure of Zirconium butoxide, acetyl acetone (AcAc), and 3-aminopropyldimethylethoxysilane (APS).

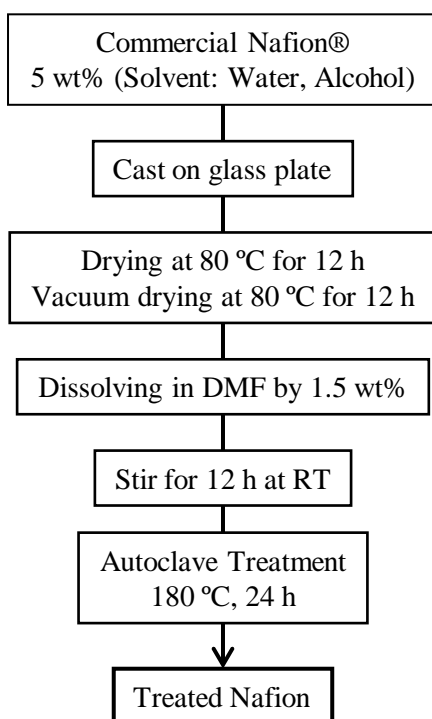


Figure 3-5. Scheme for preparation of autoclave treated Nafion.

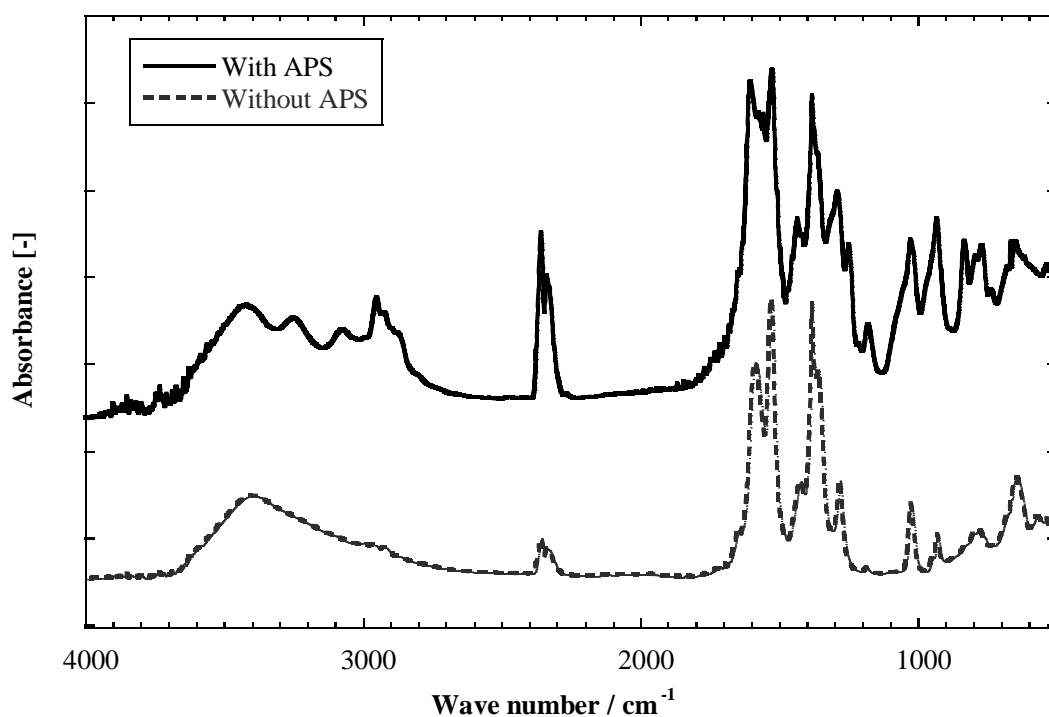


Figure 3-6. FT-IR spectra of the surface-modified ZrO₂ with acetyl acetone with (solid line) and without (dash line) APS.

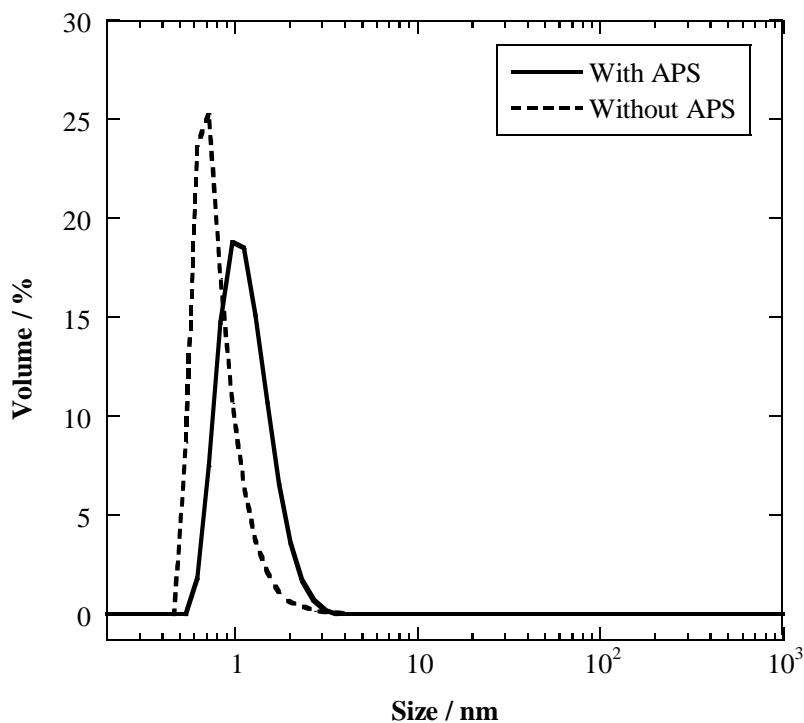


Figure 3-7. DLS measurements indicating the Stokes diameter distribution of the surface-modified ZrO₂ with acetyl acetone with (solid line) and without (dash line) APS.

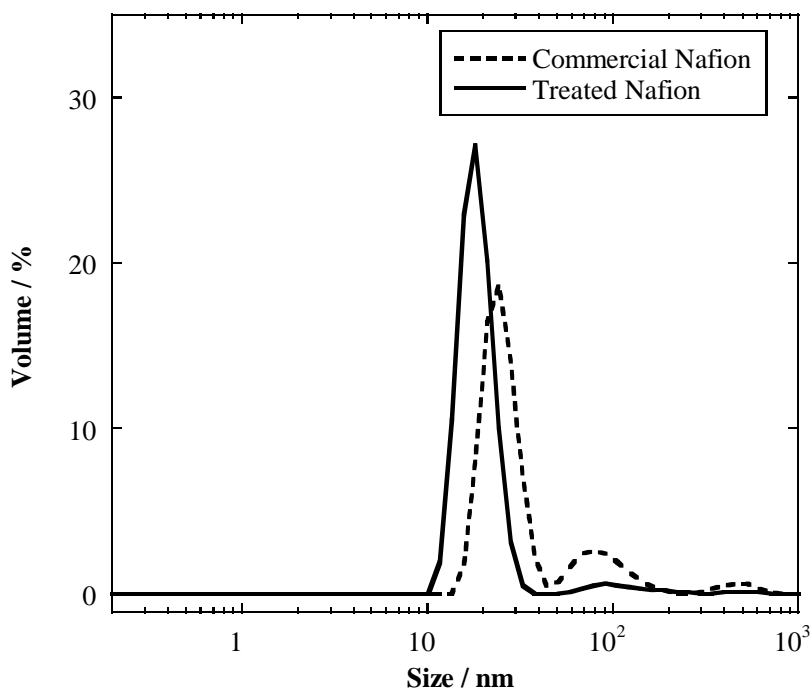


Figure 3-8. DLS measurements of the commercially available Nafion (dash line) and the autoclave-treated Nafion (solid line).

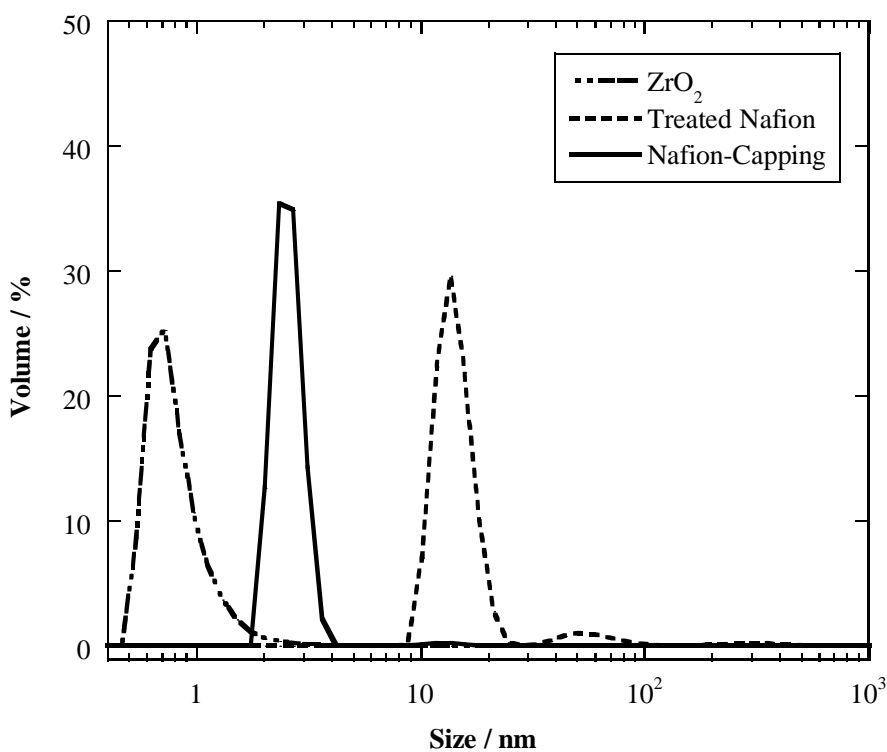


Figure 3-9. DLS measurements of ZrO₂ with APS, autoclave-treated Nafion, and the capping electrolyte composed of the ZrO₂ and the treated Nafion in DMF.

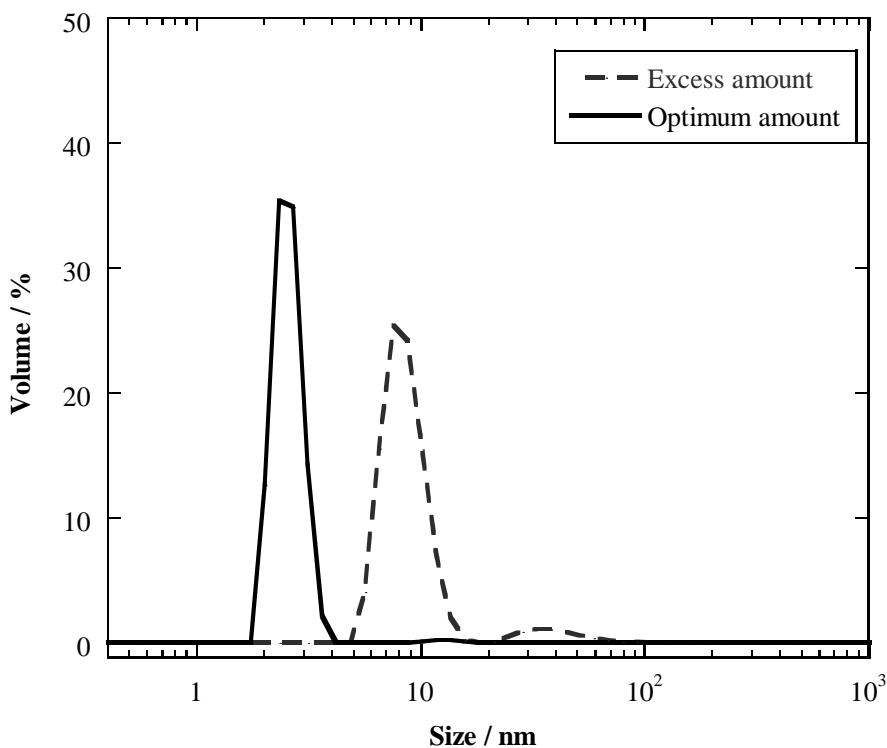


Figure 3-10. DLS measurements of capping electrolyte composed of the ZrO₂ and the treated Nafion with optimum amount ratio (Nafion:ZrO₂ = 10:9, solid line), and the excess amount ratio (Nafion:ZrO₂ = 10:13, dash line).

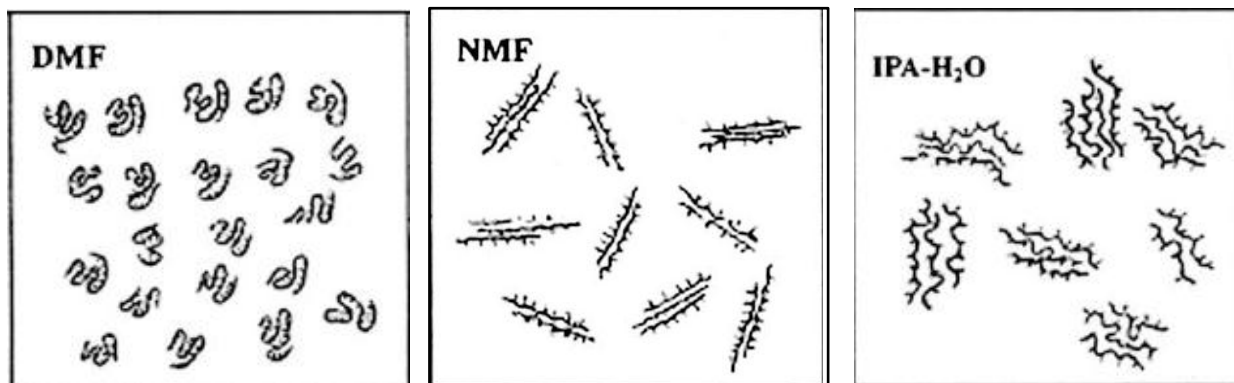


Figure 3-11. Conformations of Nafion molecules in dilute solutions such as DMF, NMF, IPA/Water. The long lines indicate Nafion backbones and short branches attached on long lines indicate the ionic side chains.

This figure was cited from C. H. Ma, et al., *Polymer*, **50**, 1764 (2009).

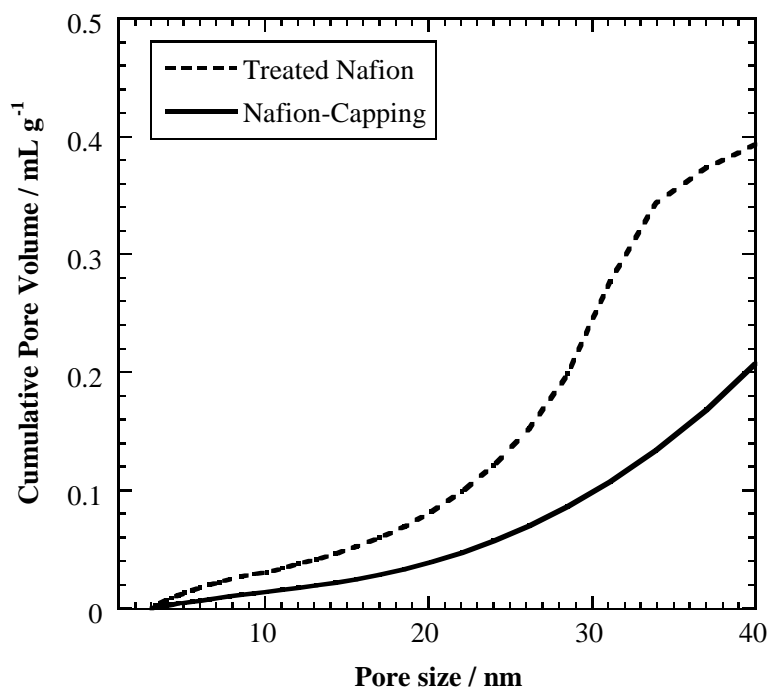


Figure 3-12. Cumulative primary pore volumes of the Pt-supported carbon with the Nafion-capping electrolyte (solid line) or the treated Nafion (dash line) obtained from measurements using mercury porosimetry.

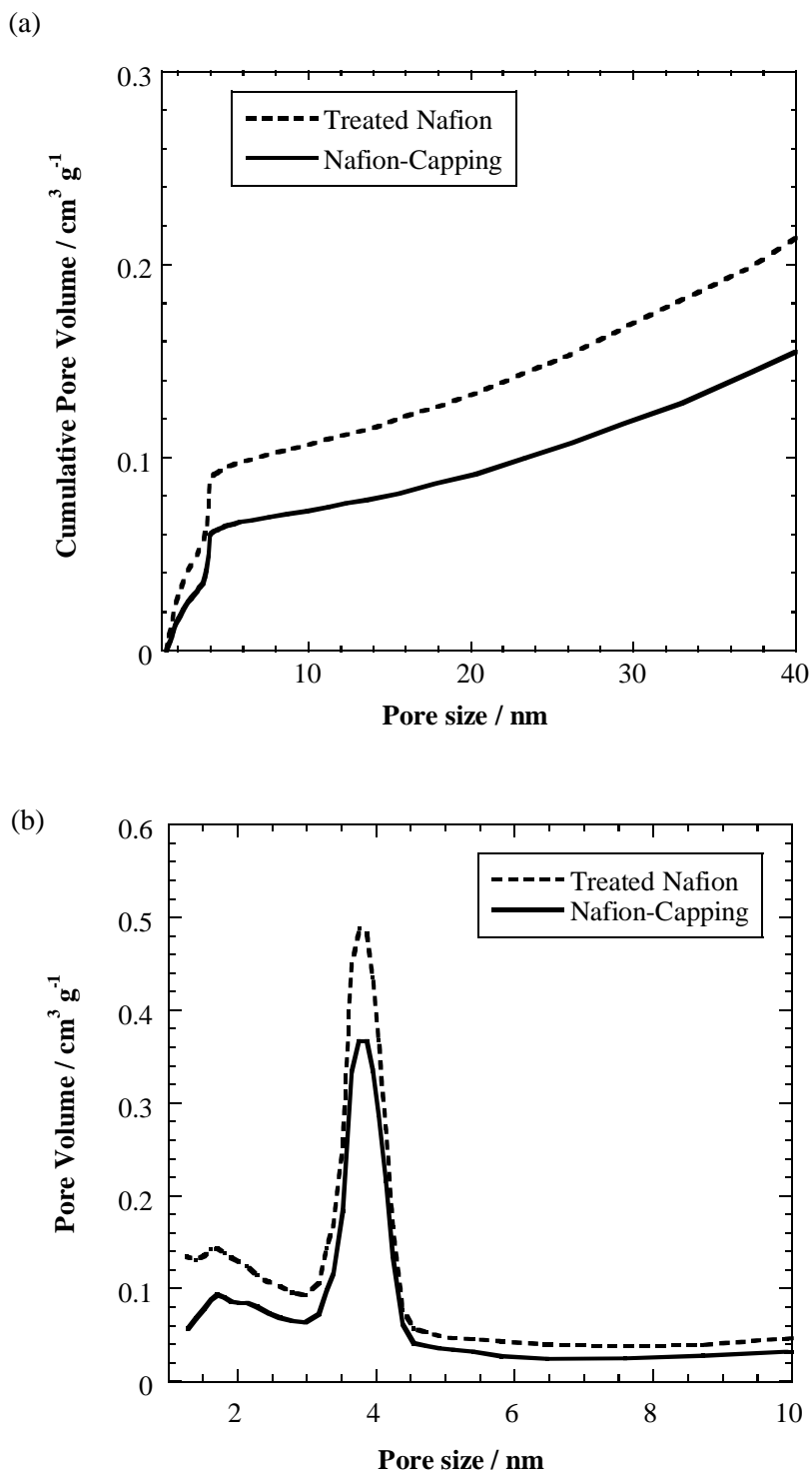


Figure 3-13. Primary pore volumes of the Pt-supported carbon with the Nafion-capping electrolyte (solid line) or the treated Nafion (dash line) obtained from measurements using N_2 adsorption (a) cumulative pore volumes and (b) pore volume distributions.

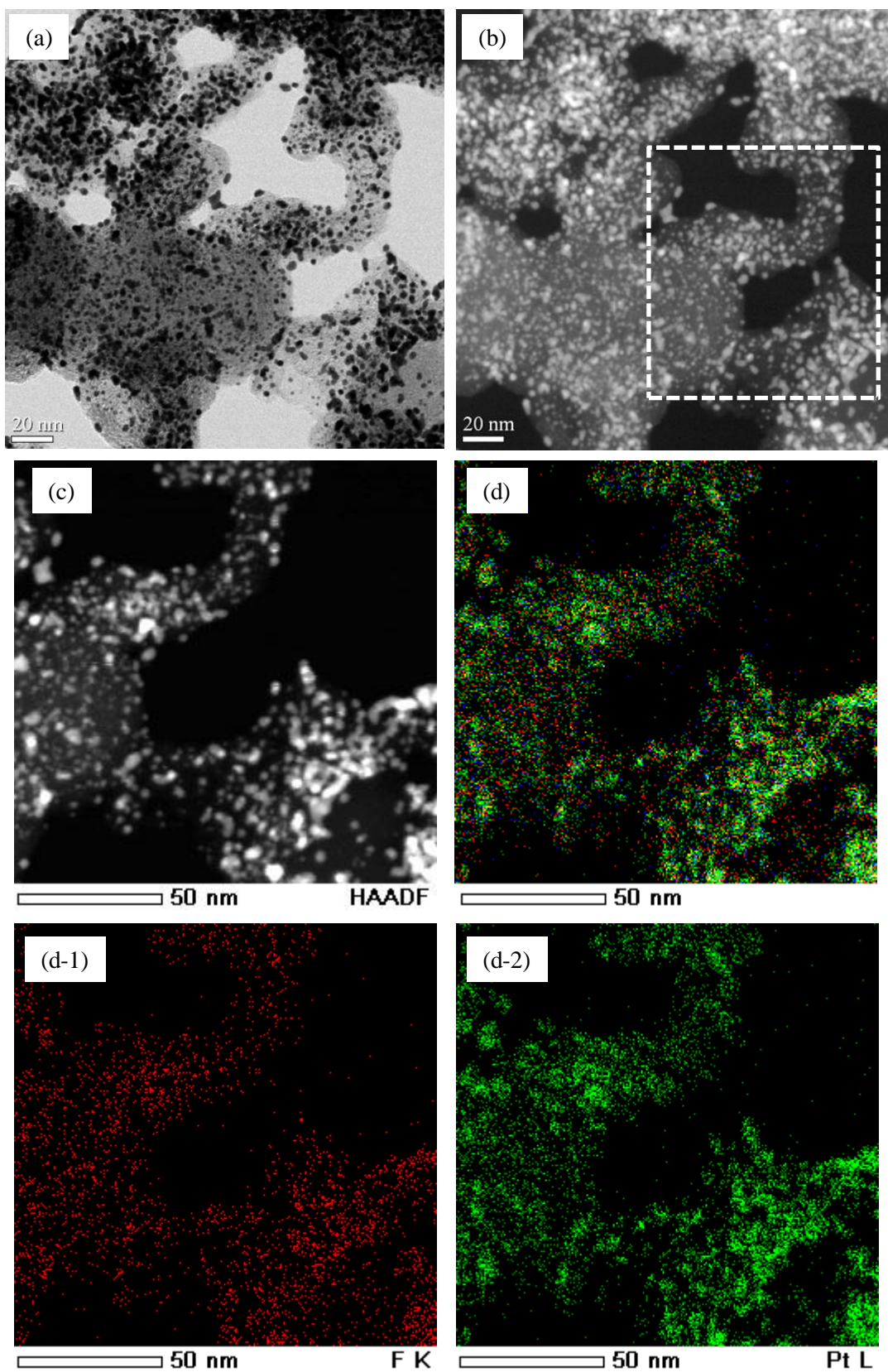


Figure 3-14. STEM-EDX micrographs of the catalyst layer with Nafion: (a) BF-STEM image, (b) HAADF-STEM, (c) HAADF-STEM with large magnification (d) EDX mapping of F and Pt elements, (d-1) Pt element and (d-2) F element.

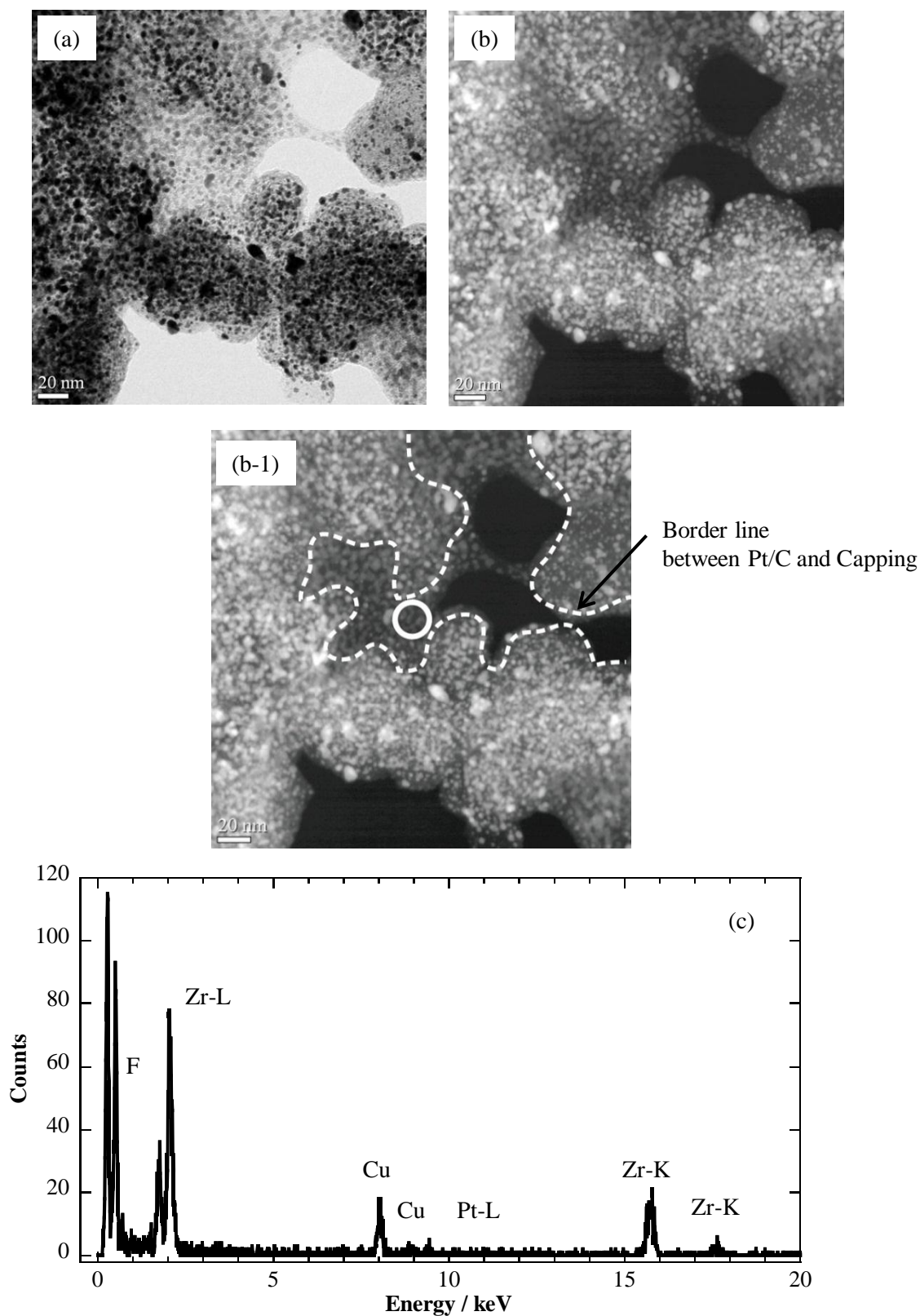


Figure 3-15. STEM-EDX micrographs of the catalyst layer with Nafion-capping: (a) BF-STEM image, (b) HAADF-STEM, (c) EDX point analysis at the point circled by solid line in (b-1).

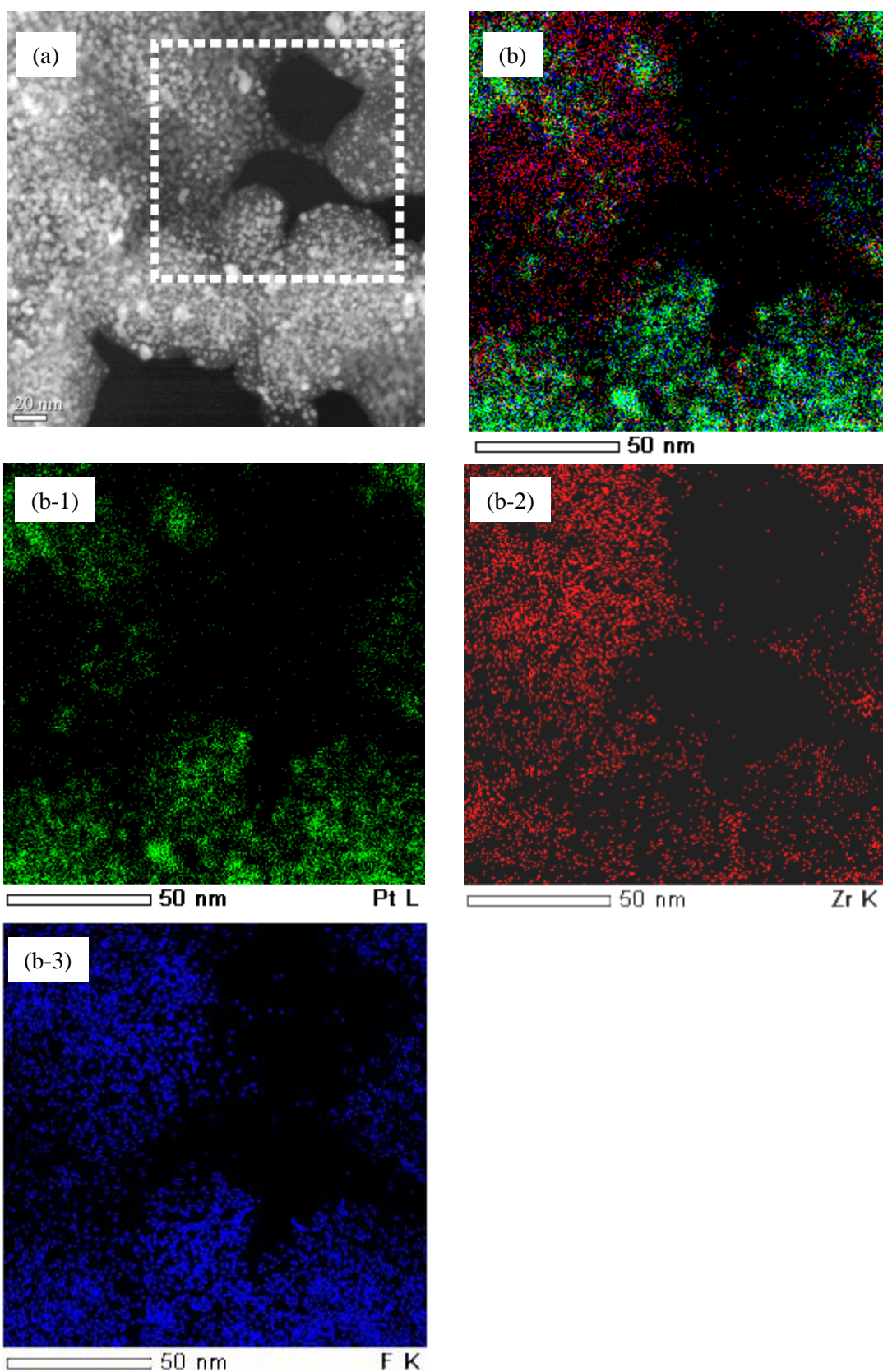


Figure 3-16. STEM-EDX micrographs of the catalyst layer with Nafion-capping: (a) HAADF-STEM, (b) EDX mapping of F, Zr and Pt elements, (b-1) Pt element and (b-2) Zr element and (b-3) F element in the area within the dashed line in (a).

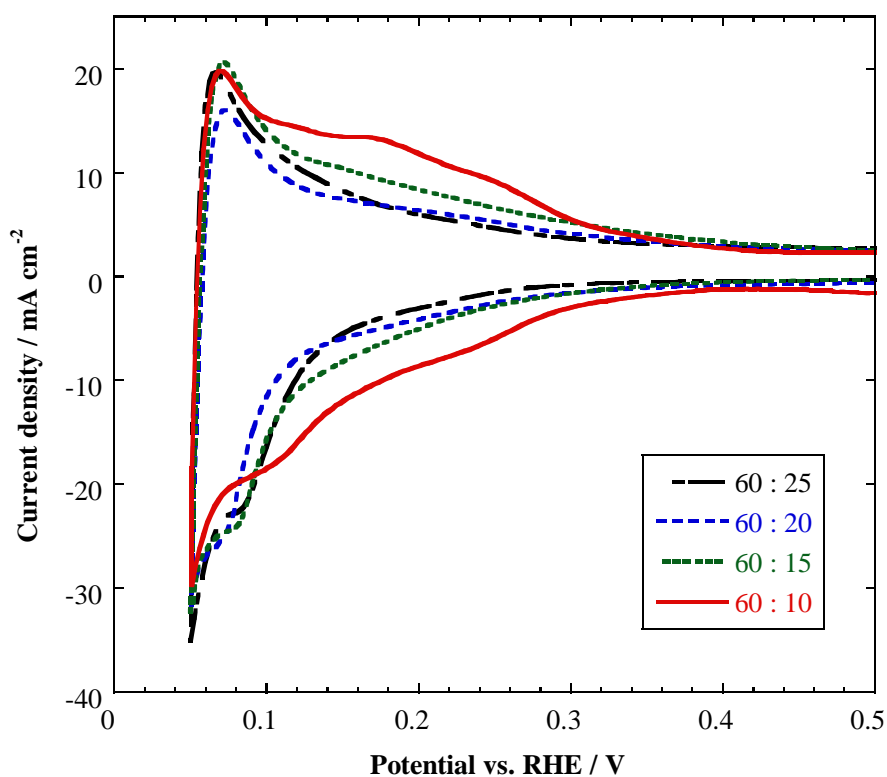


Figure 3-17. CV curves of the MEA with introduction of different amounts of the capping electrolyte.

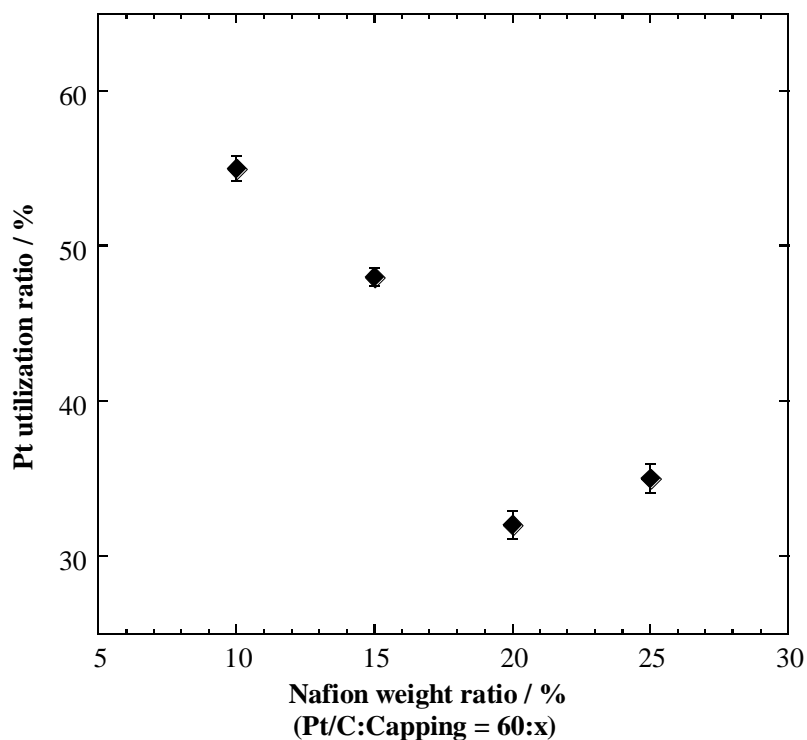


Figure 3-18. Pt utilization ratio of the MEA with introduction of different amounts of the capping electrolyte with error bars, which are the difference between two measurements and almost fitted inside the plot area.

第 3 章 引用文献

1. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
2. G. Sasikumar, J. W. Ihm and H. Ryu, *J. Power Sources*, **132**, 11 (2004).
3. H. Mizuhata, S. Nakao and T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **138**, 25 (2004).
4. H. Kuroki and T. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1417 (2006).
5. H. Ito, T. Ito and T. Yamaguchi, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, **128**, 559 (2008).
6. G. Selvarani, A. K. Sahu, N. A. Choudhury, P. Sridhar, S. Pitchumani and A. K. Shukla, *Electrochim. Acta*, **52**, 4871 (2007).
7. FCCJ protocol, http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf (2011).
8. T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb and R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2354 (1998).
9. S. C. Shin, A. Yoshimura, T. Matsuo, M. Mori, M. Tanimura, A. Ishihara, K. Ota and M. Tachibana, *J. Appl. Phys.*, **110**, 104308 (2011).
10. J. N. Shan and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, **46**, 119 (2000).
11. E. B. Easton and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, **50**, 2469 (2005).
12. M. Lee, M. Uchida, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **55**, 8504 (2010).
13. T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi and K. Eguchi, *Appl Catal a-Gen*, **298**, 181 (2006).
14. N. Limjeeararus, Y. Nishiyama, H. Ohashi, T. Ito and T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42**, 616 (2009).
15. G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo and T. Yamaguchi, *Electrochem. Commun.*, **8**, 133 (2006).
16. J. M. Lee, H. Ohashi, T. Ito and T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42**, 918 (2009).
17. J. C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 231 (1986).
18. K. Yamada, T. Y. Chow, T. Horihata and M. Nagata, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 316 (1988).
19. T. Arashi, 東京工業大学卒業論文 (2011).
20. T. Aonuma, 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻修士論文 (2011).
21. K. Fujii, 東京大学卒業論文 (2007).
22. H. Juvaste, E. I. Iiskola and T. T. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, **587**, 38 (1999).
23. L. D. White and C. P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 400 (2000).
24. M. Takahashi, J. Hayashi, K. Suzuki, S. Suzuki and J. Takahashi, *J. Mater. Sci.*, **28**, 3183 (1993).
25. M. R. Turner, E. Duguet and C. Labrugere, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 917 (1997).
26. P. A. Cirkel, T. Okada and S. Kinugasa, *Macromolecules*, **32**, 531 (1999).
27. H. L. Lin, T. L. Yu, C. H. Huang and T. L. Lin, *J. Polymer Sci. (B) Polymer Physics*, **43**, 3044 (2005).
28. M. Nakano, T. Shoji, S. Ohya, S. Yao, D. Tatsumi and T. Matumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **34**, 65

- (2006).
29. E. Antolini, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 563 (2004).
30. W. K. Kuo and Y. C. Ling, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5625 (1994).
31. R. Koestner, Y. Roiter, I. Kozhinova and S. Minko, *Langmuir*, **27**, 10157 (2011).
32. T. H. Mourey, L. A. Slater, R. C. Galipo and R. J. Koestner, *J. Chromatogr. A*, **1218**, 5801 (2011).
33. C. R. Martin, T. A. Rhoades and J. A. Ferguson, *Anal. Chem.*, **54**, 1639 (1982).
34. C. H. Ma, T. L. Yu, H. L. Lin, Y. T. Huang, Y. L. Chen, U. S. Jeng, Y. H. Lai and Y. S. Sun, *Polymer*, **50**, 1764 (2009).
35. S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho and T. H. Lee, *Electrochim. Acta*, **43**, 3693 (1998).
36. E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio and E. Passalacqua, *J. Power Sources*, **77**, 136 (1999).
37. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **46**, 799 (2001).
38. N. Furuya and S. Koide, *Surf. Sci.*, **220**, 18 (1989).
39. H. Inoue, K. Hosoya, N. Kannari and J. Ozaki, *J. Power Sources*, **220**, 173 (2012).

第4章

二段階作製法による触媒層構造の設計

4-1. 緒言

4-1-1. 研究の背景と目的

第3章でサイズの小さい Capping 体を用いることで、三相界面の増加による白金有効利用率向上に成功し、Capping 電極の可能性が示された。しかし既往の報告では、有機・無機ハイブリッド材料を用いた電極で、高い性能を得られていない¹⁻³。また第3章では、Pt/C:Capping = 60:10 など、Capping の導入量が少ない場合に三相界面形成に有利な構造であることが示されたが、一般的な導入量である Pt/C:Nafion = 60:30 と比べかなり少量である。以上から、触媒層のプロトン伝導が難しくなり、燃料電池性能(IV 性能)が向上しないことが予想されるため、サイズの小さい Capping 体を用いた触媒層の検討を行う必要がある。

第3章のように一次細孔に電解質を導入することのみに注目した場合は、触媒層内の二次粒子周りでのプロトン伝導パス(Fig. 4-1)が十分に形成されていない可能性が考えられる。このプロトン伝導パスが形成されない場合、発電中に膜から遠い位置に存在する白金が効果的に使えず、性能低下が起こることが新たな問題点として浮上する。本研究で用いる Capping 電極においても、電解質が4 nm 程度と非常に小さく選択的に一次細孔に導入され、二次粒子周りでのプロトン伝導パスが十分に形成されず、性能が低下することが予想される。

1-2-4-3 章で紹介したように、触媒層の場所によって Nafion 導入量を変化させるような触媒層構造を設計することで、同じ材料を用いた場合でも性能が大きく変化することが知られている⁴⁻⁶。本章では、①三相界面を効果的に形成するように電解質を導入する、②一次細孔内の電解質と二次粒子周りの電解質を繋ぎプロトン伝導パスを構築する、という触媒層構造を設計することを目的とする。それにより、高い触媒利用率と、高電流でも高い燃料電池性能の両立を目指す。

本章で提案する触媒層作製法は、「二段階法」である(Fig. 4-2)。通常の電極作製では、1種類の電解質溶液と白金担持カーボン(Pt/C)を単純に混ぜ、触媒ペーストを作製する。二段階法は、一段階目と二段階目に用いる電解質の種類を変える方法である。本研究では、一段階目は一次細孔に電解質を導入するためにサイズの小さい電解質を用い、二段階目は、二次粒子の周りに電解質が配置されるようにサイズの大きい電解質を用いる。この二段階目の電解質では、二次粒子周りで伝導パスを形成し、触媒層の奥までより三次元的に使用することが可能になると考えられる。さらに、二次粒子周りの電解質が一次細孔の電解質

と接する(Fig. 4-3b)。二段階法のメリットとして上記以外にも、第 3 章の一次細孔を埋める導入量比である Pt/C:Capping = 60:9.8 以下の導入量比においても、均一な触媒層を形成しやすい点も挙げられる。

本章では、一段階目にナノ Capping 体を、二段階目に Nafion、もしくは凝集してサイズが大きい Capping 体を用い、触媒層を作製した。また、本章では導入量の最適化などは行わず、二段階作製法による触媒層設計が、燃料電池性能に影響を与えるかどうかを検討した。また SPES 電極では、PTFE を混入しない場合に撥水性の低下により低電流側(200 mA/cm²以下)で性能が低下してしまうため、本章では Nafion と Nafion-Capping 体のみで行った。

4-2. 実験

4-2-1. 凝集 Capping 体の合成

ナノ Capping 体は、Nafion 溶液に ZrO₂ 溶液をゆっくり攪拌しながら滴下することで合成可能である。一方、勢い良くスターラーを回しながら、ZrO₂ 溶液を素早く滴下することで、Capping 体が安定化せずに凝集を起こし易くなり、ストークス径の大きい凝集した Capping 体を合成した。DLS によりストークス径分布を測定した。

4-2-2. MEA の作製

4-2-2-1. Standard 法電極の作製

通常の作製法(Standard method)の場合、Pt/C パウダーと 1 種類の電解質溶液を攪拌・超音波を行い触媒ペーストを得る。燃料電池性能を測定するため、Capping 体の導入量が異なる 2 種類の電極を作製した。IV 性能を議論する場合の Capping 体の最適な導入量が検討されていないため、導入量を変化させて電極を作製した。Pt/C:Capping = 60:12.5 (C-12.5 電極)、60:25 (C-25 電極)の比率でペーストを調製した(Capping は Nafion と ZrO₂ を含むが、Nafion 量のみ表記する)。

また、比較のために ionomer としてオートクレーブした Nafion 溶液を導入した電極も作製した(Pt/C:Nafion = 60:12.5; N-12.5 電極、60:30; N-30 電極)。

触媒ペーストは攪拌・超音波を 30 分行い分散させ、電極のガス拡散層の上に触媒層を塗布後、完全に溶媒を除去するために、90 °C で 12 時間真空乾燥した。Pt の導入量は、全ての電極で 0.3 mg/cm² と固定し、電極面積は 5 cm² とした。

4-2-2-2. 二段階法電極の作製

本研究で行う二段階作製法(Two-step method)は、Pt/C パウダーと 2 種類の電解質溶液を用

いる。一次細孔に適したサイズの小さい電解質を用いて触媒ペーストを調製後、二次粒子周りに適したサイズの大きい電解質を用いて触媒ペーストを調製する方法である。一段階目(1st-step)は、ナノ Capping 体を用いて三相界面を形成させるが、一段階目の量が過剰な場合、一次細孔を選択的に埋めることが予想される。二段階目(2nd-step)はサイズの大きい Nafion や、凝集した Capping 体を用い、二次粒子周りの高速プロトン伝導や、ガス拡散に有利な構造を形成させる。

本研究では、一段階目と二段階目の調製法として、(A)一段階目ペースト攪拌後に溶媒を蒸発させて、乾燥させた後に二段階目ペーストを調製する方法、(B)一段階目ペーストの攪拌後に乾燥させず、そのまま二段階目の電解質を入れペーストを調製する方法(Fig. 4-4)の2通り行った。ここでは、どちらの方法が適しているかを議論せず、(A)の方法を用いて一段階目と二段階目の優位性を確認することを目的とし、(B)の方法を用いて Capping 体のみの電極での比較を行う。

(A) 乾燥過程を含む二段階法

一段階目に、Pt/C:Capping = 60:5 の比率で触媒ペーストを調製し、攪拌と超音波を計 25 分を行った。90 °C のホットプレート上で触媒ペーストを乾燥させ、回収して軽く乳鉢ですりつぶした後、100 °C で 20 時間真空乾燥した。得られた電解質付きの Pt/C を乳鉢で軽くすりつぶし、1 wt% に調製した Nafion-IPA/Water 溶液を加え、合計で Nafion 量が Pt/C:Nafion = 60:30 になるようにペーストを調製した(Pt/C:Capping:Nafion = 60:5:25、以下 C-5+N-25 電極)。

比較のために、二段階法ではない Standard 電極として、オートクレーブした Nafion を ionomer として用いた Pt/C:Nafion = 60:30 (以下 N-30)電極を作製した。全ての電極は、スプレー塗布により Pt 導入量が 0.3 mg/cm² となるように拡散層の上に塗布し、電極面積は 5 cm² とした。

(B) 乾燥過程を含まない二段階法

一段階目に、Pt/C:Capping = 60:10 の比率で触媒ペーストを調製し、攪拌と超音波を計 15 分を行った。攪拌・超音波が終わった後、すぐに二段階目として凝集した Capping 体溶液を追加し、超音波・攪拌を計 15 分を行った。Capping 体の量は、合計で Nafion 量が Pt/C:Nafion = 60:20 になるようにペーストを調製した(Pt/C:1st-Capping:2nd-Capping = 60:10:10、以下 C-10+C-10 電極)。比較として、二段階法ではない通常の作製法で、Pt/C:Capping = 60:20 電極を作製した(以下 C-20 電極)。

また一段階目と二段階目の導入量の検討として、Nafion の系で高い性能が得られる Pt/C:Nafion = 60:30 と同じ Nafion 量で検討を行った。今回作製した電極は 2 種類で、Pt/C:1st-Capping:2nd-Capping = 60:5:25 (以下 C-5+C-25 電極)、60:15:15 (以下 C-15+C-15 電極)とした。導入量の「最適化」の検討は、様々な導入量で検討する必要があるため、本研究

ではこの大きく組成比の異なる 2 種類の電極を用い、二段階電極で見られる傾向のみを観察した。全ての電極は、スプレー塗布により Pt 導入量が 0.3 mg/cm^2 となるように拡散層の上に塗布し、電極面積は 5 cm^2 とした。

4-2-2-3. MEA の作製

MEA の Anode と Cathode の両極には、同じ組成比を持つ電極をそれぞれ用いた。膜は、硝酸と RO 水で熱処理した Nafion NR-212 膜を用い、 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 分間、ホットプレスを行い、 2 kN で熱圧着させ MEA を作製した。

4-2-3. 電気化学測定

4-2-3-1. 燃料電池試験

MEA の性能評価を、電気化学的測定により行った。MEA をシングルセル(ElectroChem, Inc.)にセットし、ガス供給速度は、物質拡散の影響を少なくするため流量を $\text{H}_2 / \text{O}_2 = 100 / 500 \text{ mL/min}$ と設定した。ガスはセルに導入される前にバブラーを通し、湿度をコントロールした。湿度は、Anode・Cathode 両極とも $80 \% \text{RH}$ で行い、セル温度は $60 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。電流密度によるセル電位を、8 チャンネル充放電装置(HJ1010SM8A; HOKUTO DENKO Co.)を用いて測定した。

4-2-3-2. CV 測定

一次細孔への電解質の導入を、MEA の CV 測定(Potentiostat/Galvanostat HZ-5000; Hokuto Denko Co., Ltd.)により検討した。MEA 状態での電気化学的に活性な白金触媒表面積(ECSA)を定量し、白金の有効利用率 U_{Pt} は、ECSA を用いた白金自体の比表面積で除することで算出した。測定は燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が推奨する条件で行った。セル温度が $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100 \% \text{RH}$ 、Anode に水素 100 mL/min 、Cathode に窒素 100 mL/min で安定化させ、測定直前に窒素を遮断し、 $0.05 \text{ V} \sim 0.9 \text{ V}$ までを 50 mV/s の掃引速度で測定した。

4-2-3-3. 交換電流密度の算出

MEA での触媒の反応の進み易さは、交換電流密度 $i_0(\text{A/cm}^2)$ で議論される。電流密度が 0 であるときも、触媒上では絶えず可逆反応(Cathode: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)が起こっており、平衡関係が成立している。つまり、この反応の正味の電流は 0 であるが絶えず電子の授受(交換)が行われており、この値が高ければ高いほど反応が進み易いことを意味している。ターフェル式により、電流 i と過電圧 η 、交換電流密度の関係が導き出され、

$$i = i_0 \exp\left(\frac{cnF\eta}{RT}\right)$$

$$\eta = \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln i_0 \pm \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln |i|$$

となる。ここで n は反応の電子移動数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度をそれぞれ示している。また α は電荷移動係数と呼ばれ、電気化学反応の速度を変えるために使われる電気エネルギーの割合であり(加えた過電圧分のエネルギーに対する、活性化エネルギー減少の割合)、本研究では $\alpha = 0.5$ とした⁷。

本研究では、三相界面の増加によって i_0 が変化するかどうか検討を行った。IR 損による性能低下分を除いた IR-free の IV 性能を基に、過電圧と電流密度をプロットした曲線から i_0 を導出した。また、同じ触媒を用いているため、白金 1 つあたりの反応性は変化しないことが予想され、CV によって算出した電気化学的に活性な白金当たりの交換電流密度($i_{0,\text{Pt}}$)として、

$$i_{0,\text{Pt}} = \frac{i_0}{Q_{\text{H}}/Q_{\text{Pt}}}$$

を検討し、ECSA の増加によって i_0 が変化するか考察を行った。 i_0 を求める上で、IV 性能の評価が必要であり、二次粒子周りの構造が同じ電極での比較が必要である。従って、本研究では N-30 電極と C-5+N-25 電極での比較のみを行った。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 凝集 Capping 体の評価

勢いよく攪拌して合成した凝集 Capping 体の写真を Fig. 4-4 に、さらに凝集 Capping 体の DLS の結果を Fig. 4-5 にそれぞれ示す。Fig. 4-4 から、ナノ Capping 体が透明な溶液なのに対し、凝集 Capping 体では均一な白濁が見られており、粒径が大きくなっていることが確認された。また DLS の結果からも、5 nm 以下のナノ Capping 体と比較し、凝集 Capping 体では 30 nm 以上の大きなストークス径を示していることがわかった。さらに、Nafion に由来するストークス径を示しておらず、粒子だけでなく Nafion を巻き込みながら凝集していることが確認できた。

4-3-2. Standard 法電極の性能評価

4-3-2-1. 少量電解質による比較

第 3 章で示したように、Capping 体の導入量が少ない場合に高い白金有効利用率が得られた。導入量の少ない電極として、Pt/C:Capping = 60:12.5 (C-12.5 電極)と、Pt/C:Nafion = 60:12.5

(N-12.5 電極)での MEA の IV 性能の比較を Fig. 4-6 に示す。全体的に C-12.5 電極で高い性能を示しており、特に低電流密度で大きな差が見られた。白金有効利用率は、C-12.5 電極で 51 %、N-12.5 電極で 37 %となっており、この差による性能の変化と思われる。

さらに、Nafion 電極において最適とされる Pt/C:Nafion = 60:30 (N-30 電極)との比較を Fig. 4-7 に示す。C-12.5 電極は性能が低く、特に IV 曲線の傾きが C-12.5 電極で大きい。しかし、低電流領域での性能は、ほとんど差がないことが確認された。三相界面の影響ではなく、二次粒子周りのプロトン伝導性の違いなどで、性能が低下したと考えられる。

4-3-2-2. 多量電解質による比較

C-12.5 電極で電解質量が少ないことによる性能低下が観測されたため、Capping 体の導入量が多い Pt/C:Capping = 60:25 (C-25 電極)との比較を行った。N-30 電極と C-25 電極の IV 性能の結果を Fig. 4-8 に示す。Fig. 4-7 で示した C-12.5 電極よりも N-30 電極の性能に近づいているが、Capping 体の導入量を増やした場合においても、大きな性能の向上は確認されなかった。

N-30 電極と比べ C-25 電極では、IR 損はほとんど同じであるが、IV 曲線の傾きが大きい。従って、触媒層内でのプロトン伝導などが影響していると考えられ、Fig. 4-1 で示したように、二次粒子周りでのプロトン伝導が不利な構造になっている可能性が考えられる。

4-3-3. 二段階法電極の性能評価

4-3-3-1. 乾燥過程を含む二段階法

一段階目にナノ Capping 体を、二段階目に Nafion を導入した二段階電極(C-5+N-25 電極)の MEA 性能結果を Fig. 4-9 に示す。比較として、Standard 法で作製した Nafion 電極(N-30 電極)の MEA 性能結果も同時に示す。二段階電極において、MEA 性能が向上していることが示された。低電流側の性能を拡大した図から、10 mA/cm²までの低電流で 50 mV 程度の性能差が見られた。IV 曲線の傾きは 2 つの MEA で変わらず、低電流での性能差が高電流側まで続いていることが示された。二次粒子周りの電解質は、両 MEA とともに Nafion であり、膜との接着性や酸素拡散性に大きな差がないと思われる。従って、活性化過電圧が支配的な低電流での性能向上が全体の性能向上に直結し、二段階電極で活性化過電圧が軽減されていることが示唆された。

Fig. 4-10 に、二段階の C-5+N-25 電極と Standard の N-30 電極の CV 性能の結果を示す。C-5+N-25 電極の ECSA は N-30 電極より高くなっており、白金有効利用率 U_{Pt} はそれぞれ 53 %と 44 %となった。第 3 章で示した高い白金有効利用率の電極として、Pt/C:Capping = 60:10 の MEA での $U_{Pt} = 55 %$ に非常に近い値を示しており、二段階法により一次細孔への Capping 体導入により、通常の作製法に比べ三相界面積の増加に成功し、低電流領域での性

能向上に繋がったことが示唆された。

過電圧と電流密度から交換電流密度 i_0 を算出した結果、Standard の N-30 電極で 1.84×10^{-4} A/cm²、二段階の C-5+N-25 電極で 4.01×10^{-4} A/cm² となった(Fig. 4-11a)。性能の高い二段階電極で高い交換電流密度となり、触媒反応が進み易いことを示す結果となった。一方、CVの結果から得られた「電気化学的に活性な白金当たりの交換電流密度」として、 $i_{0,Pt}$ を算出した結果、Standard の N-30 電極で 1.73×10^{-6} A/cm²、二段階の C-5+N-25 電極で 2.16×10^{-6} A/cm² となった(Fig. 4-11b)。この場合、2つの電極で大きな差がないことが確認でき、触媒自体の反応性に違いはなく、MEAでの三相界面が増加したことによって反応できるエリアが増え、性能が向上したことが示唆された。

以上のように二段階法を用いることで、Capping 電極の MEA 性能の低下を防ぎ、Nafion 電極の性能向上が可能になった。二段階法により三相界面を増やすだけでなく、一次細孔の電解質から二次粒子周りの電解質へのプロトン伝導パスを形成し(Fig. 4-3)、高い MEA 性能を得られた。二段階作製法により優位な触媒層構造を形成することが示された。

4-3-3-2. 乾燥過程を含まない二段階法

一段階目にナノ Capping 体、二段階目に凝集した Capping 体を導入した二段階電極(C-10+C-10 電極)と、通常の作製法の Capping 電極(C-20 電極)との比較として、MEA の IV 試験の結果を Fig. 4-12 に示す。C-20 電極の MEA に比べ、二段階で作製した C-10+C-10 電極の MEA で高い性能を示した。低電流でも性能が向上しており、全体的な性能向上に繋がった。

CV 測定の結果を Fig. 4-13 に示す。二段階電極においても 0.25 V 付近は水素吸着電位が見られないが、わずかに ECSA が向上した。白金有効利用率 U_{Pt} は、二段階の C-10+C-10 電極で約 40%、通常の C-20 電極で約 32% 程度であった。Standard 法と比べ一次細孔を埋めすぎているが、ZrO₂ が多いため大きな U_{Pt} にはならなかったと思われる。

この2つの電極では、Capping 体の大きさこそ異なるが、同じ ZrO₂ ナノ粒子と、同じオートクレーブ処理 Nafion を用いた。つまり、一次細孔を埋めて三相界面を増やすための電解質、二次粒子の周りを覆う電解質とそれぞれに役割を持ったサイズの異なる電解質を用いることで、同じ素材の電解質を用いた場合でも、三相界面の形成と燃料電池性能の向上を同時に達成することが可能であると示唆された。現段階では N-30 電極と同程度の性能であるが、ハイブリッド電解質を触媒層に用いた研究で、Nafion 電極に匹敵する性能を示した MEA の報告は無いため、今度さらなる発展が期待される。

4-3-3-3. 二段階電極で見られる性能の傾向検討

Capping 体のみを用いた二段階電極において、Nafion の系で高い性能が得られる

Pt/C:Nafion = 60:30 と同じ Nafion 量で検討を行った結果(C-5+C-25 電極、C-15+C-15 電極)を Fig. 4-14 に示す。この電極では、一段階目が少なく二段階目が多い C-5+C-25 電極と、反対に一段階目が多く二段階目が少ない C-15+C-15 電極での比較である。

Fig. 4-14 から、 700 mA/cm^2 以下と、それ以上の領域で IV 曲線の傾向が異なり、低電流側では C-5+C-25 電極が高く、それより高電流側では C-5+C-25 電極で性能が低下した。低電流側は一段階目のナノ Capping 体の量に依存し、高電流側では二段階目の凝集 Capping 体の量に依存していると考えられる。高電流側で大きく見られた性能低下は、酸素拡散律速による性能低下と考えられる。二段階目に用いたストークス径の大きい凝集 Capping 体を大量に導入した場合、酸素拡散阻害を起こす可能性が高いことが示された。

以上のように、一段階目と二段階目で役割が異なり、それぞれの電解質を最適化することで、更なる構造制御や性能向上が可能であることが示された。

4.4. 結言

本章では、サイズの小さい Capping 体を電解質として用いる場合の検討として、1つの触媒層を作製する際にサイズの異なる電解質を用い、二段階法を用いて触媒層を設計し、燃料電池性能の向上を試み、以下の結論を得た。

- 通常の作製法で調製した触媒層の MEA では、ECSA が高い場合でもプロトン伝導抵抗などの影響により、最適化されている Nafion 電極より性能が低く、Capping 体の導入量を増加しても全体の性能が向上しなかった。
- 本研究で提案した二段階法で作製した電極において、一次細孔で三相界面を効果的に形成し、プロトン伝導パスも形成されることで、MEA の電池性能が全ての電流密度で向上したことが電気化学測定より示された。
- Capping 体の調製条件を変えることで、サイズの大きい Capping 体の合成に成功した。サイズの小さいナノ Capping 体を一次細孔に、サイズの大きい凝集 Capping 体を二次粒子の周りに配置するように設計した All-Capping 二段階電極の場合、通常の作製法で調製した Capping 電極よりも性能が大きく向上した。
- 二段階法により電気化学的に活性な白金面積が増えたため、交換電流密度が向上し、燃料電池性能向上は三相界面の形成による向上であることが示された。
- 触媒層構造を設計するにあたり、二段階作製法を用いるなど、一次細孔と二次粒子周りに用いる電解質の特性を考慮することで触媒層構造を制御し、高い燃料電池性能を示すことが新たに見出された。

第4章 図表

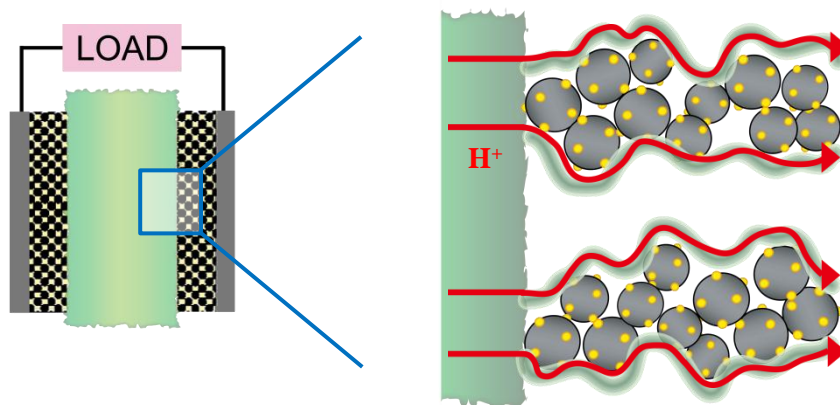
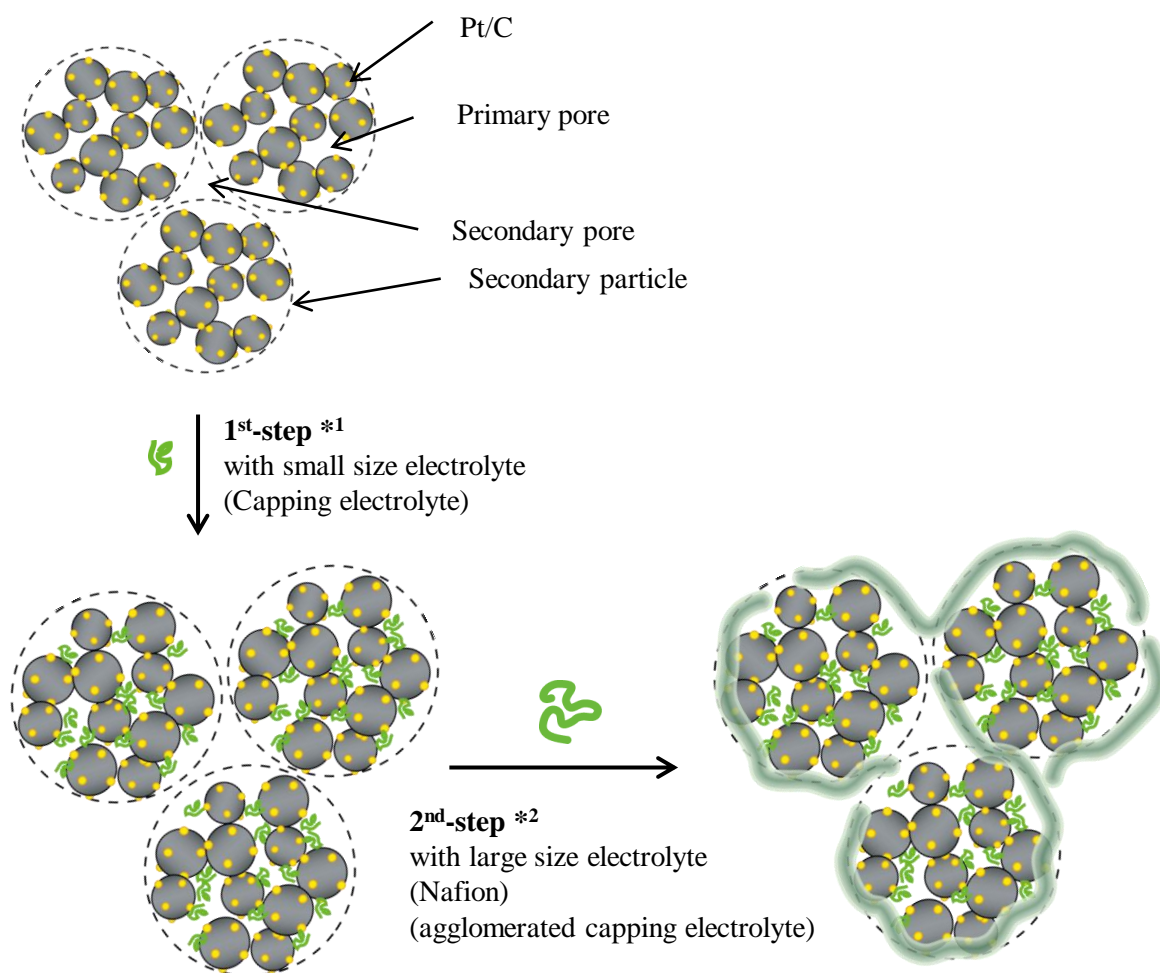


Figure 4-1. Schematic illustration of the proton transfer pathway through the catalyst layer around secondary particles.



*1 To increase the electrochemically active surface area

*2 To establish the transport pathway of protons outside the secondary particles

Figure 4-2. Illustration of the Pt/C and electrolyte in the catalyst layer prepared by the two-step method by using a small size for 1st-step and a large size electrolyte for 2nd-step.

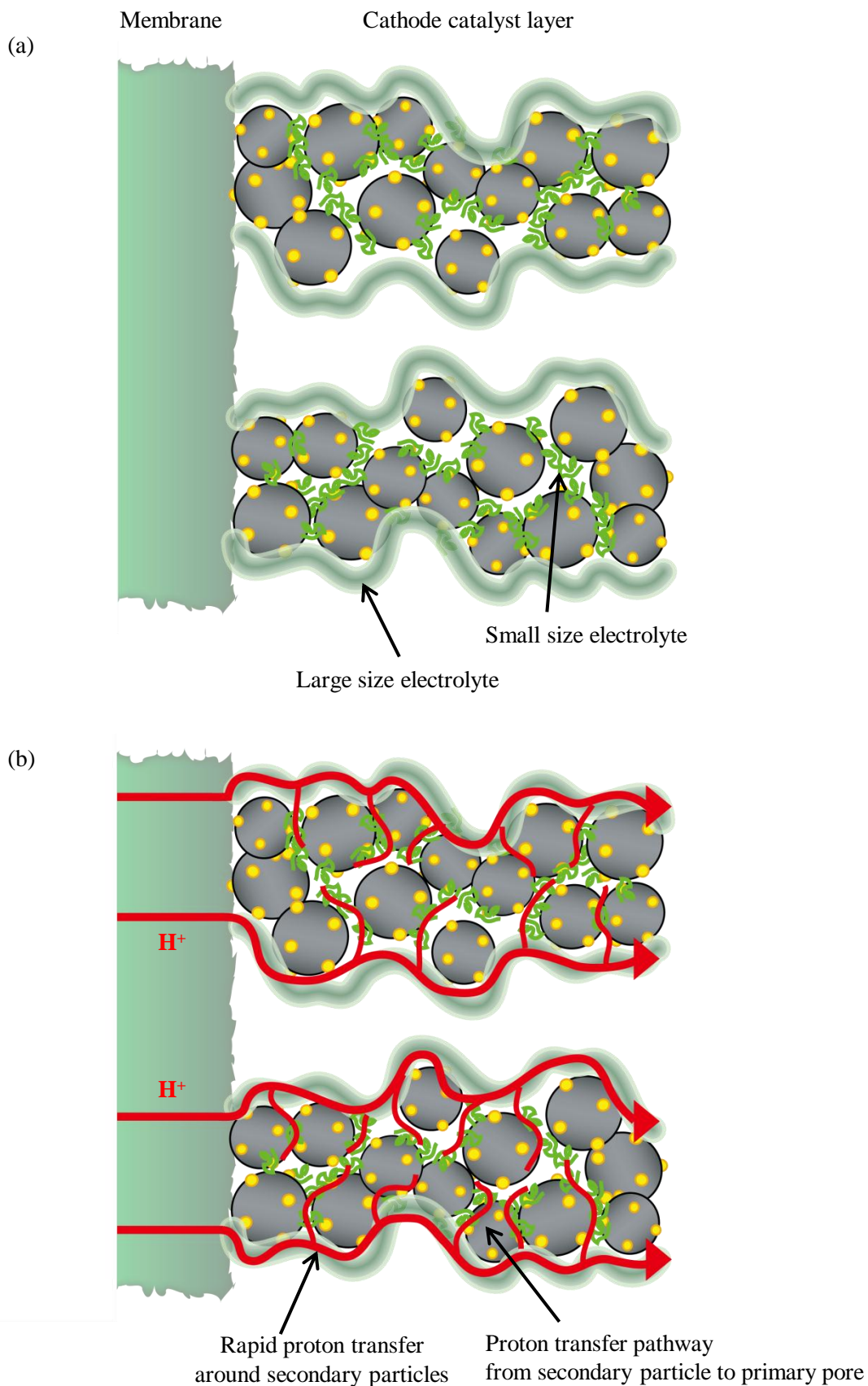


Figure 4-3. Illustration of the model of proton transfer at the catalyst layer prepared by the two-step method. Rapid proton transfer around secondary particle on large size electrolyte and proton transfer pathway from secondary particles to primary pore.

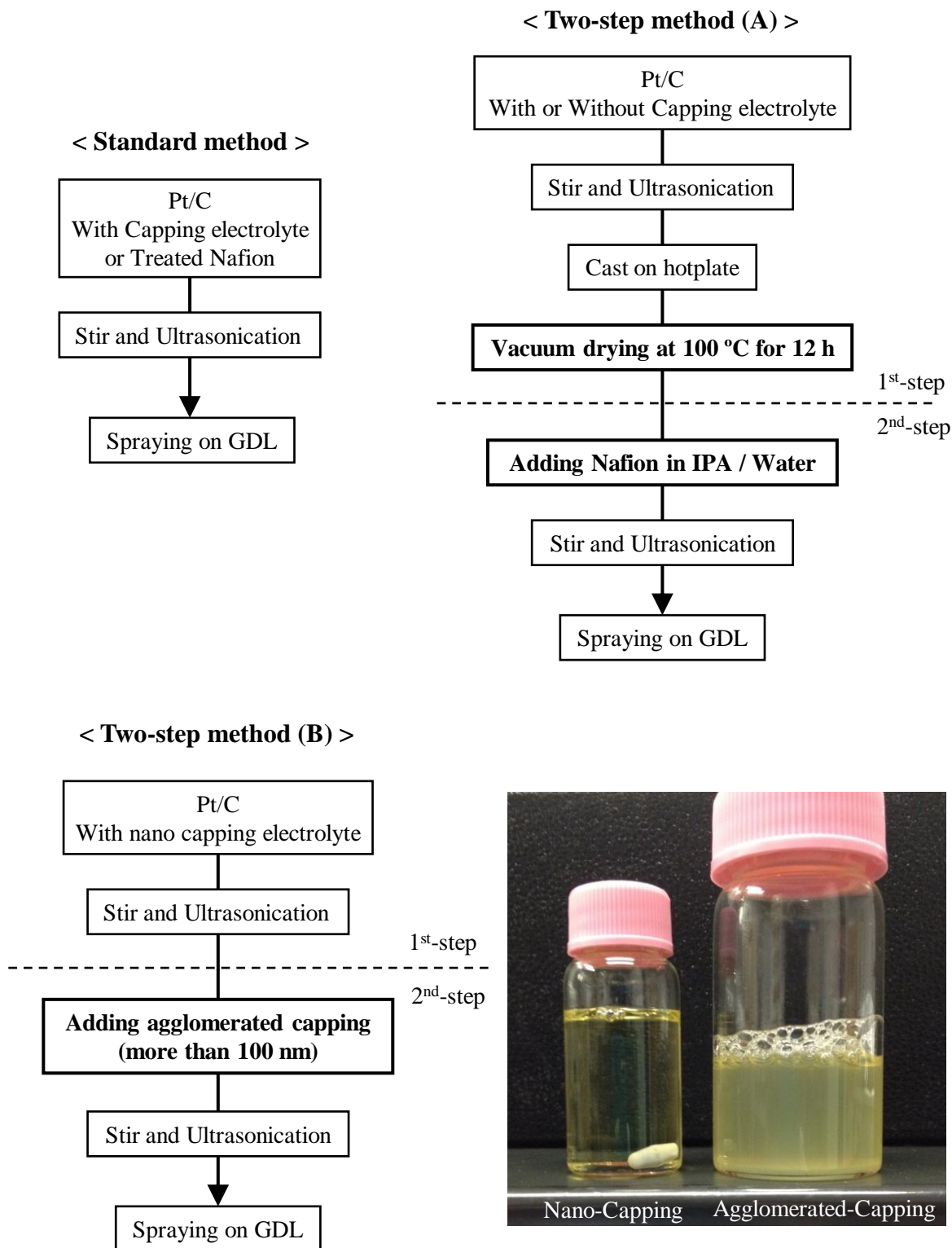


Figure 4-4. Flow chart for preparation of catalyst paste and catalyst layer by the standard method, two-step method (A) with drying process at 1st-step, and two-step method (B) without drying process, and photograph of the nano capping electrolyte and the agglomerated capping electrolyte.

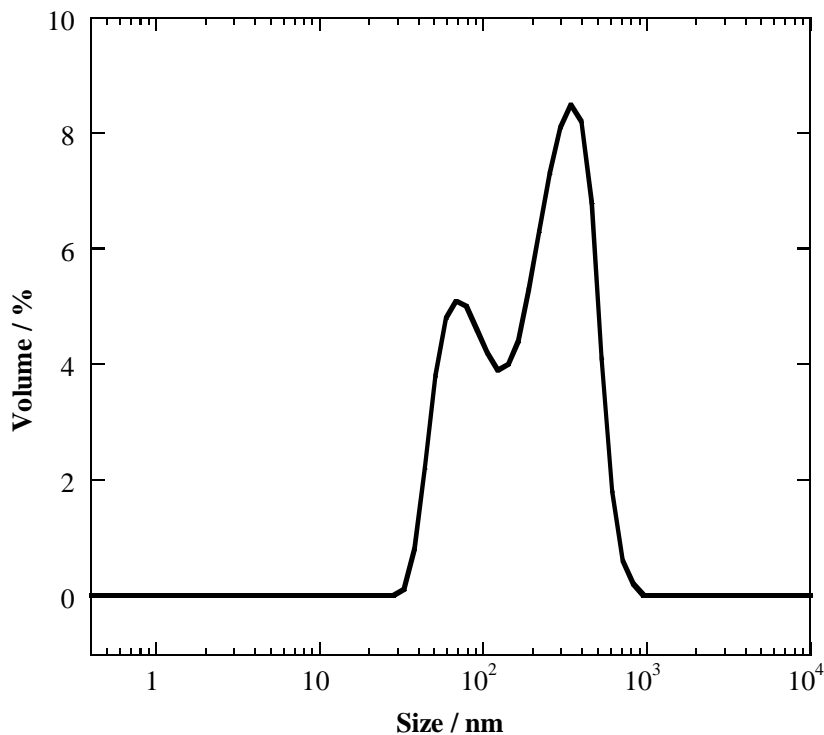


Figure 4-5. DLS measurements indicating the Stokes diameter distribution of the agglomerated capping electrolyte.

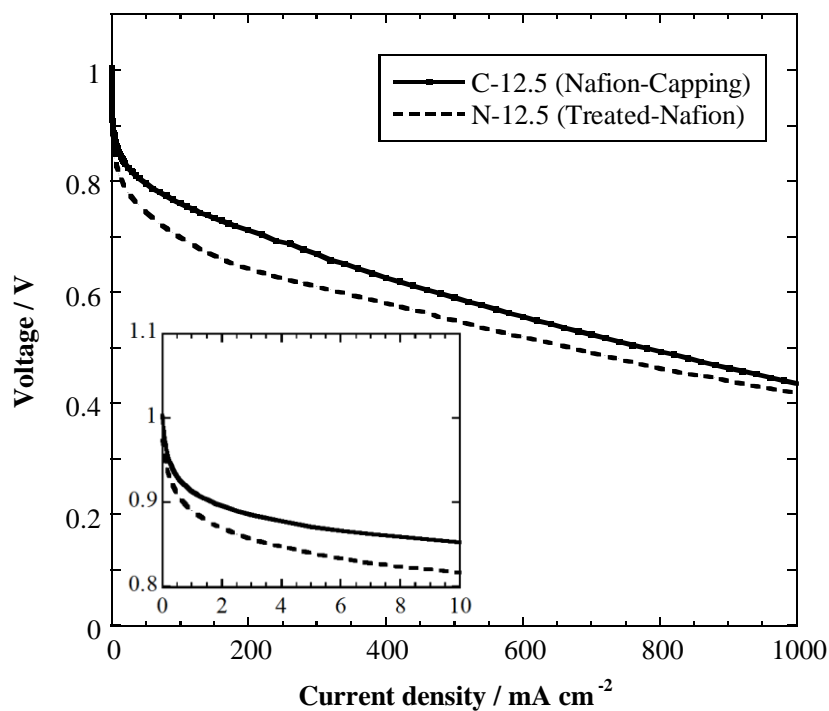


Figure 4-6. I-V curves of MEAs with C-12.5 electrode containing capping electrolyte (solid line) and N-12.5 electrode containing treated Nafion (dash line) at 60 °C and 80 %RH.

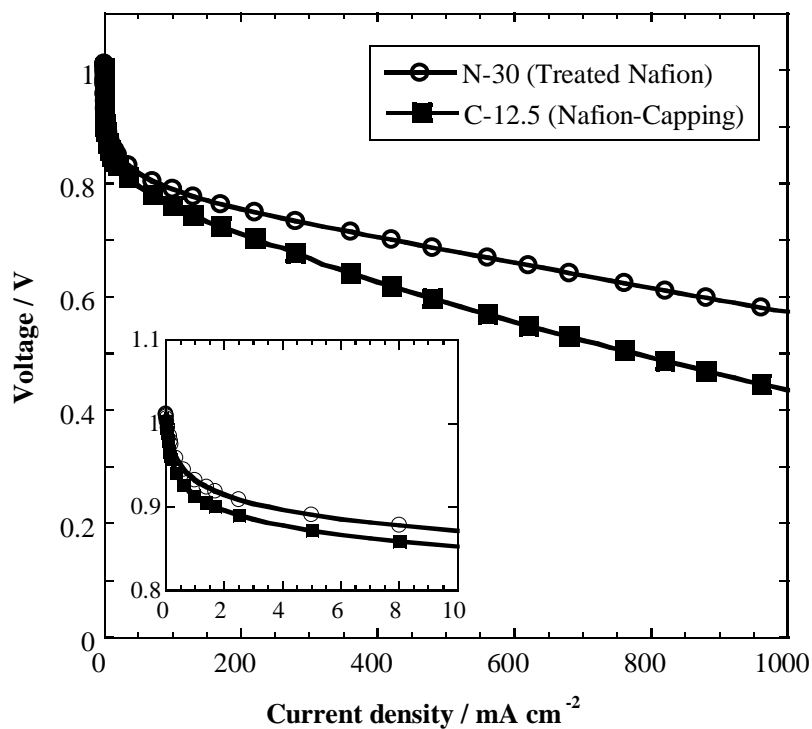


Figure 4-7. I-V curves of MEAs with C-12.5 electrode containing capping electrolyte (■) and N-30 electrode containing treated Nafion (○) at 60 °C and 80 %RH.

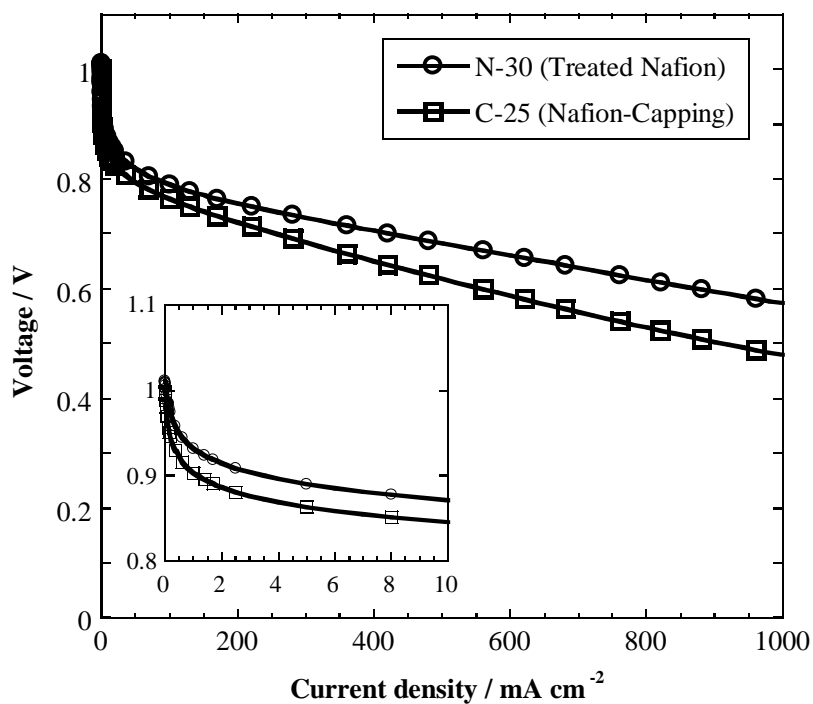


Figure 4-8. I-V curves of MEAs with C-25 electrode containing capping electrolyte (□) and N-30 electrode containing treated Nafion (○) at 60 °C and 80 %RH.

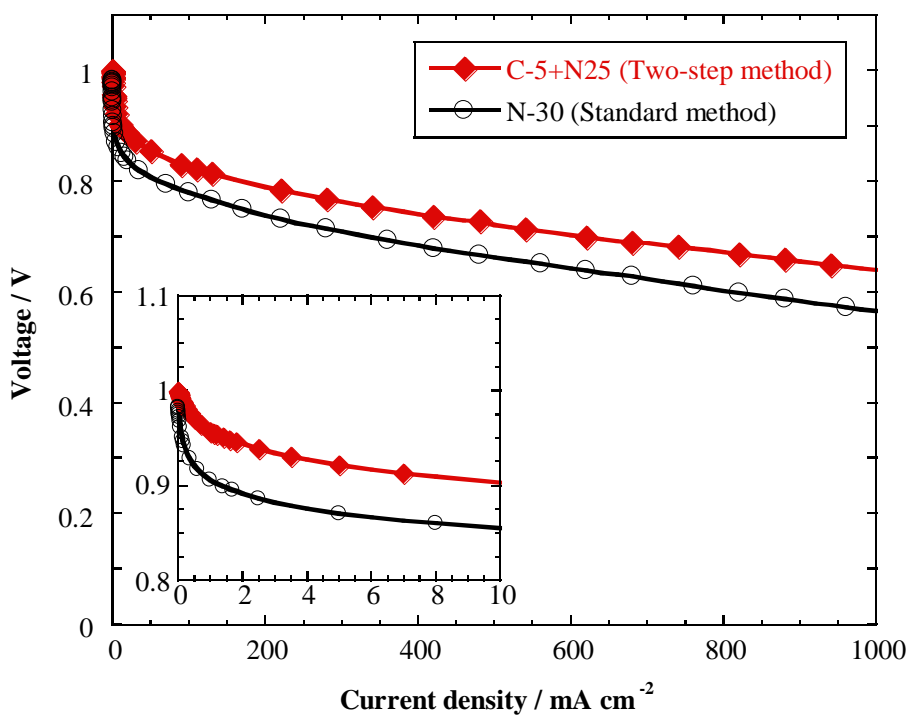


Figure 4-9. I-V curves of MEAs with C-5+N25 electrode fabricated by two-step method; capping electrolyte for 1st-step, Nafion for 2nd-step (◆) and N-30 electrode fabricated by standard method (○) at 60 °C and 80 %RH.

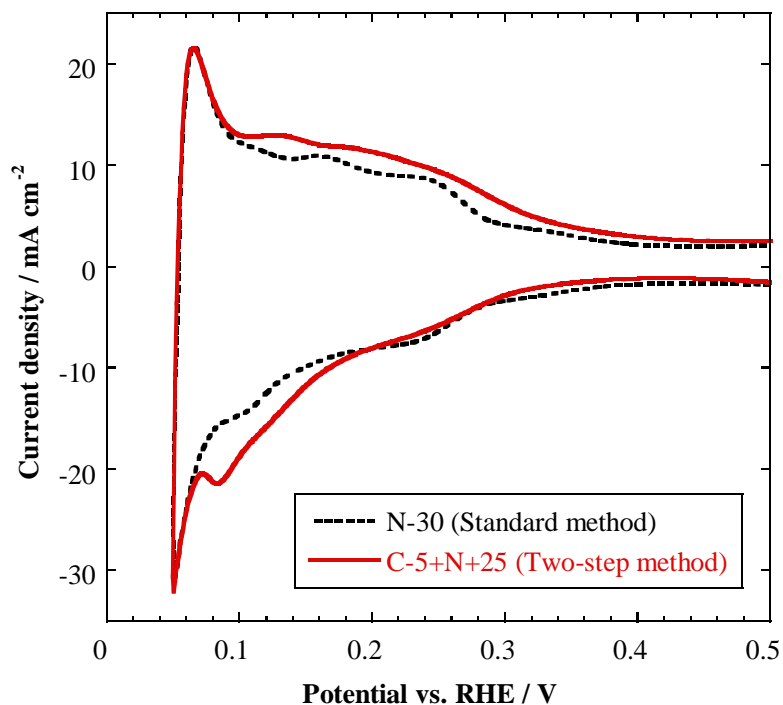


Figure 4-10. CV curves of MEAs with C-5+N25 electrode fabricated by two-step method; capping electrolyte for 1st-step, Nafion for 2nd-step (solid line) and N-30 electrode fabricated by standard method (dash line).

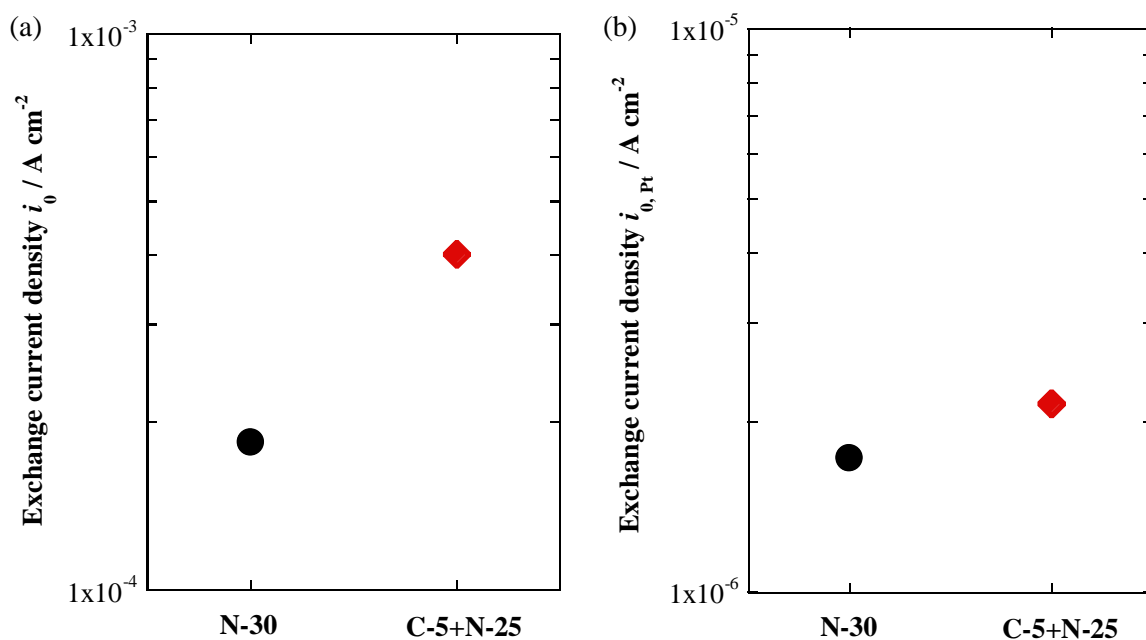


Figure 4-11. (a) Exchange current densities, i_0 , and (b) i_0 per unit active surface area of Pt for MEAs with C-5+N25 electrode fabricated by two-step method; capping electrolyte for 1st-step, Nafion for 2nd-step (◆) and N-30 electrode fabricated by standard method (○).

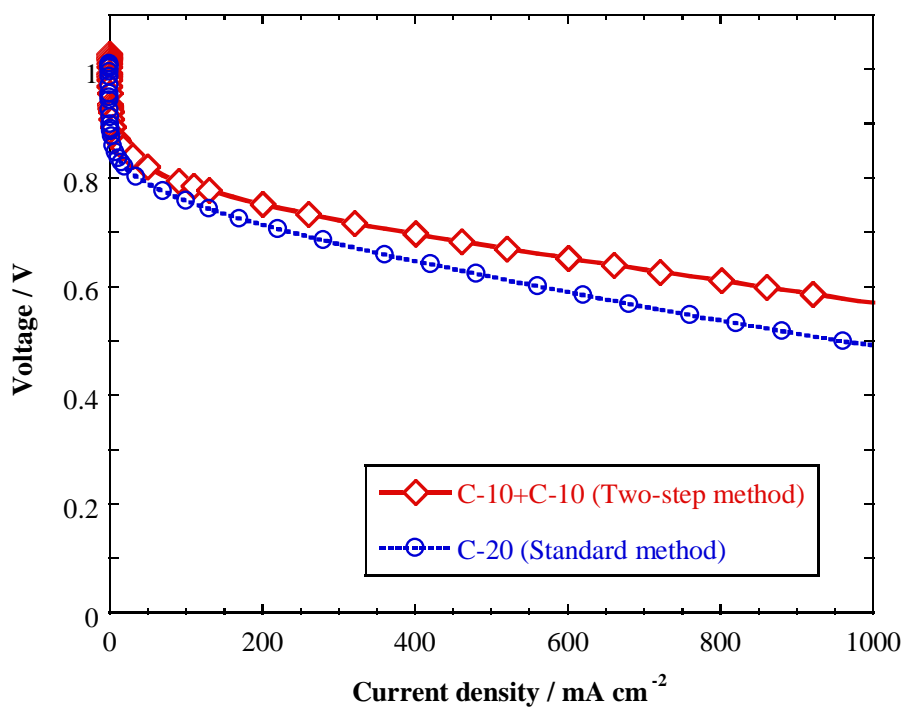


Figure 4-12. I-V curves of MEAs with C-10+C10 electrode fabricated by two-step method; nano capping electrolyte for 1st-step, agglomerated capping electrolyte for 2nd-step (◇) and C-20 electrode fabricated by standard method (○) at 60 °C and 80 %RH.

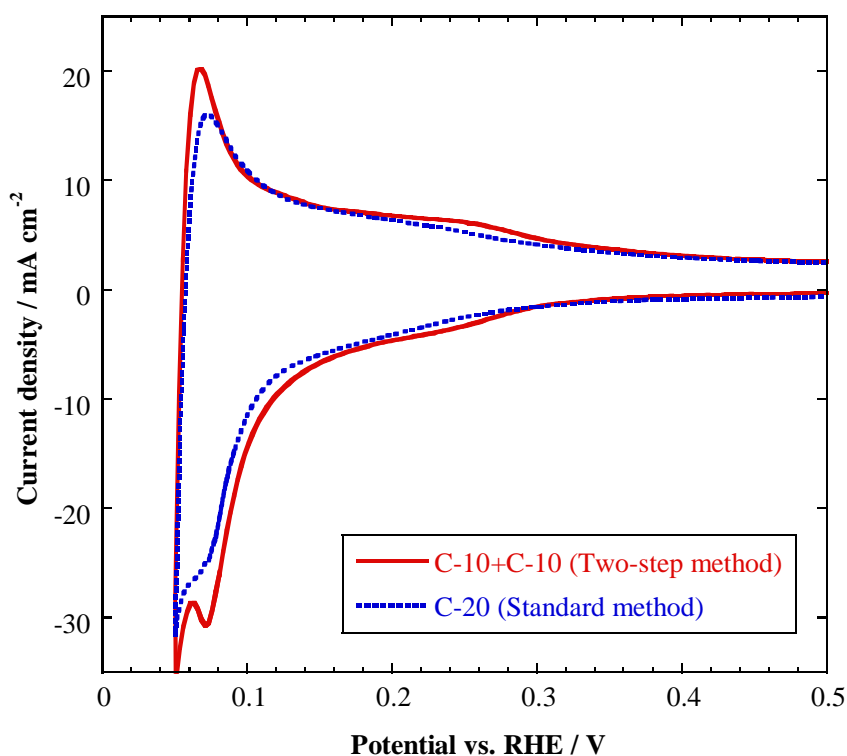


Figure 4-13. CV curves of MEAs with C-10+C10 electrode fabricated by two-step method; nano capping electrolyte for 1st-step, agglomerated capping electrolyte for 2nd-step (solid line) and C-20 electrode fabricated by standard method (dash line).

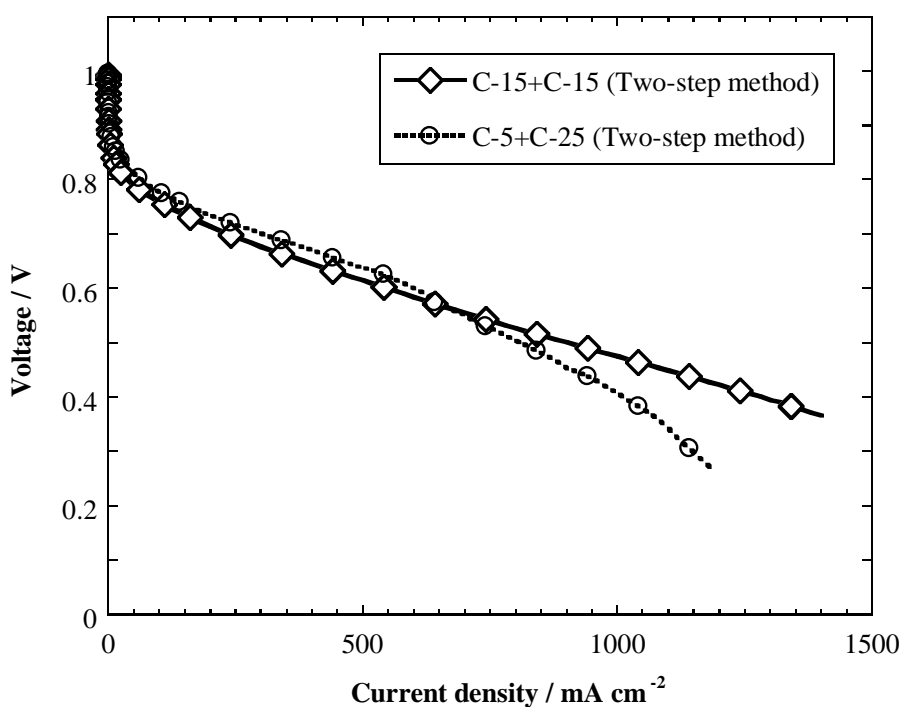


Figure 4-14. I-V curves of MEAs with C-5+C25 electrode (○) and C-15+C15 electrode (◇) fabricated by two-step method; nano capping electrolyte for 1st-step, agglomerated capping electrolyte for 2nd-step, at 60 °C and 80 %RH.

第 4 章 引用文献

1. C. W. Lin, L. C. Chung, R. S. Veerapur and F. C. Yang, *J. Power Sources*, **196**, 1069 (2011).
2. E. Higuchi, H. Uchida, T. Fujinami and M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **171**, 45 (2004).
3. O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, K. Doyama, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **50**, 667 (2004).
4. G. C. Li and P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C745 (2003).
5. Q. P. Wang, M. Eikerling, D. T. Song, Z. S. Liu, T. Navessin, Z. Xie and S. Holdcroft, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A950 (2004).
6. 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**, A1171 (2005).
7. N. Limjeearajarus, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, H. Ohashi, T. Ito and T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42**, 39 (2009).

第5章

Capping 無機粒子のプロトン伝導材料への変換による 燃料電池電極の開発

5-1. 緒言

5-1-1. 研究の背景

第 3 章、第 4 章では、 ZrO_2 の無機粒子と Nafion の電解質ポリマーでの有機・無機ハイブリッド材料(Capping 体)を用い、既存の Nafion 電極と比較して議論を行った。二段階法により触媒層構造を設計することで、一段階目と二段階目の両方に Capping 体を用いた触媒層の開発に成功したが、Nafion 電極と同程度の MEA 性能となり、更なる性能向上が求められる。(Nafion 膜を用いているため、ハイブリッド材料で有利な $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上での議論は行っていない。)

二段階法で触媒層構造を設計したにもかかわらず、Nafion 電極と同程度の性能に留まった理由として、プロトン伝導体ではない ZrO_2 が電解質として作用しない点が挙げられる。1-2-3 章のハイブリッド膜で言及したように、 ZrO_2 などの酸化物ではなく、リン酸基やスルホン酸基などのプロトン伝導が可能な官能基を有する無機材料の混合が多く行われている。また、 ZrO_2 などの酸化物が導入されている例は全量に対して $10\text{ wt}\%$ 程度であり、本研究のように約 $50\text{ wt}\%$ も導入した例は見られない。従って、触媒層の電解質として Capping 体を用いる場合において、無機粒子の検討による触媒層の開発が求められる。

5-1-2. Capping 無機粒子のプロトン伝導体への変換

Capping 体では、無機粒子を多く導入した状態で、in situ でプロトン伝導体へ変換することが可能である(Fig. 5-1)。プロトン伝導性を有する無機粒子の Zirconium phosphate (ZrP; Fig. 5-2a)¹ や Zirconium sulfophenylphosphonates (ZrSPP; Fig. 5-2b)²⁻⁴ は、Nafion 膜とのハイブリッド材料として報告されているが、これらの Zr 化合物に ZrO_2 から in situ で変換できることが SPES-Capping 体の系で確認されている^{5,6}。これらの SPES-Capping 体の膜では、SPES 単独、無機粒子単独よりも高いプロトン伝導性を示した(Fig. 5-3、5-4)。ナノ粒子から ZrSPP などの粒子をポリマー中の in situ で変換するため、粒子の肥大化を抑え(Fig. 5-5)、SPES との界面が増えたことでプロトン伝導性が向上したと考えられている。

5-1-3. 研究の目的

有機・無機ハイブリッド材料である Nafion-Capping 体を触媒層に用いた場合の触媒層開発を目的とし、二段階法で触媒層を作製した後で ZrO_2 から ZrP や ZrSPP に変換することで、

触媒層のプロトン伝導性を向上させ、MEA 性能の向上を目指す。

本研究では、触媒層の影響のみを考察するため、膜は通常の Nafion 膜を用いる。従って、80 °C の温度で評価を行った。つまり、既往の報告で見られる Nafion-ZrP などのハイブリッド膜の 100 °C 以上の高温における性能向上のような、Nafion 単独に対する優位性を正確に議論できない。しかし、変換前の ZrO₂ 電極との比較を行うことで、プロトン伝導体への変換による優位性を確認し、ハイブリッド電極の将来性を検討する。

5-2. 実験

5-2-1. MEA の作製

5-2-1-1. 触媒層の作製

触媒層は、二段階法で作製した。第 4 章で示した(A)乾燥過程を含む二段階法、(B)乾燥過程を含まない二段階法のうち、より簡便な(B)の方法で行った。一段階目と二段階目に用いる電解質に、ナノ Capping 体と凝集 Capping 体を用いることで、触媒層内の Zr 量が多い電極を作製した。

一段階目として Pt/C に対し、ナノ Capping 体を用いて Pt/C:Capping = 60:5、60:15 の比率で触媒ペーストを調製し、攪拌と超音波を計 15 分行った。攪拌・超音波が終わった後、二段階目として凝集した Capping 体溶液を追加し、超音波・攪拌を計 15 分行った。一段階目と二段階目の比率として、2 種類の電極を作製した(Pt/C:1st-Capping:2nd-Capping = 60:5:25、以下 C-5+C-25 電極、60:15:15、以下 C-15+C-15 電極とする)。スプレー塗布により、Pt 導入量が 0.3 mg/cm² となるように拡散層の上に塗布し、電極面積は 5 cm² とした。二段階電極の導入量・作製手順などの最適化は行われていないため、それぞれの電極同士での性能比較は行わず、変換前後の電極との比較のみ行った。

5-2-1-2. 触媒層での変換

触媒層での ZrO₂ の変換は、以下のように行った。シャーレに電極 1 枚を入れ、10 mL 程度のリン酸溶液、もしくは *meta*-sulfophenylphosphonic acid (SPPA; Fig. 5-7) 溶液を加え、電極は PTFE メッシュに挟み、浮かないようにスターラーチップで押さえながら攪拌した。80 °C で 18 時間変換を行った。変換後の電極を取り出し、2 枚を PTFE メッシュに挟んでビーカーに入れ、ZrP の場合は RO 水で洗浄を、ZrSPP の場合はメタノールで洗浄した。洗浄は、一度に 70~80 mL ほど溶媒を入れてスターラーチップで PTFE メッシュを押さえながら室温で 1 時間ほど攪拌し、溶媒を交換して 3 回行った(Fig. 5-6)。

SPPA 溶液は、Phenylphosphonic acid 10 g と発煙硫酸 10 mL を 180 °C で 24 時間反応させた後、冷却しながら 57.51 g RO 水に移し、硫酸を 0.525 g 入れ、全体として 1.5 M の H₂SO₄ 溶

液にした(Fig. 5-7)^{7,8}。

5-2-1-3. MEA の作製

MEA の Anode と Cathode の両極には、同じ組成比を持つ電極をそれぞれ用いた。膜は、硝酸と RO 水で熱処理した Nafion NR-212 膜を用い、130 °C で 1 分間ホットプレスを行い、2 kN で熱圧着させ MEA を作製した。

5-2-2. 触媒層での変換による Zr の評価

5-2-2-1. Zr 流出量の評価

触媒層で変換する際に用いたリン酸などの変換溶液や、変換した触媒層に残る変換溶液を洗浄する水・メタノールなどの洗浄溶液を回収した。誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)発光分光分析測定(ICPS-8100; Shimadzu Co.)により溶液に含まれる Zr・Si・P・S の濃度を定量することで、Zr の流出量や残存溶媒を確認した。

5-2-2-2. 変換の評価

ZrO₂ からプロトン伝導体である ZrP や ZrSPP に変換する際、粒子単体(Bulk)での変換には成功している⁷。本研究では、触媒層内の ZrO₂ を in situ で ZrP や ZrSPP に変換するため、正確に変換できているか確認する必要がある。電極構造を壊すことなく変換を確認することができる X 線回折法(XRD)や減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)での測定を試みたが、Zr 由来のピークを観測することが出来なかった。従って、以下の方法を行った。

<触媒層の KBr 法による IR 測定>

ZrP などに変換し、洗浄が終わった触媒層をスパチュラで剥がし、Capping 体が付いた Pt/C 粒子を得た。臭化カリウム(KBr)と混ぜ乳鉢ですり潰した後、錠剤を形成し、IR 測定を行った。

<ICP 発光分光分析による定性>

ZrP などに変換し、洗浄が終わった触媒層をスパチュラで剥がし、王水で Pt や Zr を溶かした。ZrP などは溶液には完全に溶けきらない可能性があるため、Pt との比較による定量分析は行わず、定性分析のみ行った。

5-2-3. 電気化学試験

5-2-3-1. 燃料電池試験

MEA の性能評価を、電気化学的測定により行った。MEA をシングルセル(ElectroChem, Inc.)にセットし、ガス供給速度は、物質拡散の影響を少なくするため流量を H₂ / O₂ = 100 /

500 mL/min と設定した。ガスはセルに導入される前にバブラーを通し、湿度をコントロールした。湿度は、Anode・Cathode 両極とも 80%もしくは 30%RH で行い、セル温度は 80 °C とした。電流密度によるセル電位を、8 チャンネル充放電装置(HJ1010SM8A; HOKUTO DENKO Co.)を用いて測定した。また、酸素拡散の影響を確認するため、酸素分圧が低い Air ガスを Cathode に 500 mL/min で流して測定も行った。

燃料電池試験中に触媒層から Zr が抜け出る可能性も考えられる。従って、流出する Zr 量を測定するため、排出される水分を回収し、ICP 発光分光分析を行った。電池試験は、測定開始から数十時間ほど経過した後性能が安定化するため、安定化した状態での排水の測定を行った。

5-2-3-2. CV 測定

一次細孔への電解質の導入を、MEA の CV 測定(Potentiostat/Galvanostat HZ-5000; Hokuto Denko Co., Ltd.)により検討した。MEA 状態での電気化学的に活性な白金触媒表面積(ECSA)を定量し、白金の有効利用率 U_{Pt} は、ECSA を用いた白金自体の比表面積で除することで算出した。測定は燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が推奨する条件で行った。セル温度が 40 °C、100 %RH、Anode に水素 100 mL/min、Cathode に窒素 100 mL/min で安定化させ、測定直前に窒素を遮断し、0.05 V~0.9 V までを 50 mV/s の掃引速度で測定した。

5-2-3-3. 電流遮断による直流抵抗測定

MEA の直流抵抗(IR 損、Cell 抵抗)を測定するために、電流遮断法による電気化学測定を行った。IR 損の中には、膜電解質などによる抵抗(膜抵抗)、電極と膜との接触抵抗(界面抵抗)、電気抵抗(セルや電極の電子伝導抵抗)があり、その中から膜抵抗のみを抽出ことは難しいが、活性化過電圧と区別することができるため非常に有用な評価手法である。

燃料電池の内部抵抗を簡易的に表すと Fig. 5-8(a)の通りであり、IR 損(R_r)と触媒層での反応抵抗や濃度過電圧などの電極での抵抗(R_a)に分けられる。電極のカーボンは、表面細孔が多くあり比表面積が大きいので、カーボンと電解質が接する界面でキャパシタとして働く電気二重層が存在し、等価回路にはコンデンサ成分が示される。従って、IR 損以外の抵抗にはコンデンサ領域が存在するため、電流を止めても急に電圧変化は起こらず、徐々に電圧が回復する(Fig. 5-8b)。

一方、IR 損に由来する直流抵抗は電流に瞬時に反応することから、ある一定電流に保持した後、瞬時に電流を遮断することで生じる電圧差を測定することで抵抗を計算できる。Fig. 5-8(b)に示した遮断時から変曲点までの電位差(V_r)が IR 損成分、変曲点から緩和していく電圧(V_a)が触媒層の抵抗成分である。なるべく鋭い立ち上がりを示す電流矩形波を印加するほど、正確な過電圧を求めることができる。

電流遮断法は HZ-3000 (Potentiostat/Galvanostat; Hokuto Denko Co., Ltd.)を用い、燃料電池試験条件下($H_2 / O_2 = 100 / 500$ mL/min)で 1000 mA/cm² 以上の電流をセルに 1 分流し、瞬時に電

流を遮断した際の電圧変化を測定した。

5-2-3-4. AC インピーダンス測定

電流遮断法と異なる方法として、MEA の Cell 抵抗を測定するために、交流(AC)インピーダンス法による電気化学測定を行った。一定電圧(本研究では 20 mV)で周波数が異なる交流を燃料電池セルに与え、その時の電流値を測り取ることで、オームの法則から下式を用いてインピーダンス Z を計算する。

$$Z = \Delta V / \Delta I$$

ここで ΔV は交流電圧変調、 ΔI は交流電流変調である。インピーダンスは複素数であり、レジスタンス Z' (抵抗成分)の実部と、リアクタンス Z'' (コンデンサ成分)の虚部からなる。この Z' と Z'' から成る複素数平面は Nyquist plot と呼ばれ、実部との接点は抵抗を指し、等価回路によって Nyquist plot の形が変わる。Fig. 5-8(a)に示した等価回路の場合、高周波数側に R_r が実部と接する位置に現れ、コンデンサと並列に繋がった R_a はコンデンサに由来するリアクタンス成分(Z'')が現れるため、半径 $R/2$ の半円を描いて低周波数側の実部と接する位置に現れる。

MEA での AC インピーダンス測定による IR 損の算出は、電流遮断法と異なり、Fig. 5-8a に示す反応抵抗(R_a)が存在しない条件下で行った。それにより、半円などは見られなくなり、実部との接点に IR 損由来の抵抗(Cell 抵抗)が現れる。 $H_2 / N_2 = 100 / 100$ mL/min で、各測定温度・湿度下で行った。

5-3. 結果と考察

5-3-1. 触媒層での変換の解析

5-3-1-1. 変換による Zr 流出量

<ZrP への変換>

触媒層内で ZrO_2 から ZrP へ変換した場合の変換液・洗浄液に含まれる Zr、Si 量を Table 5-1(a-b)に示した。

Table 5-1(a-b)から、ZrP への変換液に多くの Zr が流出していることが確認でき、40~50% 程度 Zr が抜け出たことが確認された。しかし、洗浄過程で Zr は流出しなかった。ZrP は水に分散しにくく、また通常は変換により粒径がナノ ZrO_2 よりも大きくなることが確認されている⁶。Nafion の通常のガラス転移温度は 130 °C 程度だが、水を含んだ場合は低下することが知られている⁹。変換中は 80 °C と温度を高くしており、さらに攪拌しながら溶液に浸している。触媒層では Pt/C 粒子の周りに「薄い cast 膜」のような形で Capping 体が存在しているため、分子の運動性が上がった Nafion から、ナノ ZrO_2 の流出が容易になった可能性

が考えられる。

一方、 ZrO_2 に修飾させた APS に含まれる Si について検討すると、変換液に導入量の 100 % 近い量の Si が流出していることがわかった。 ZrO_2 中の APS は変換中に脱離したことが示された。

<ZrSPP への変換>

触媒層内で ZrO_2 から ZrSPP へ変換した場合の変換液・洗浄液に含まれる Zr、Si 量を Table 5-1(c)に示す。

ZrSPP の場合も同様に、変換中に 60 % 程度の Zr が流出したことが確認された。Si に関しても、変換液と洗浄液で確認されており、導入量の 100 % 近い量の Si が流出していることがわかった。ZrSPP への変換の過程で、APS が脱離したことが示唆された。

5-3-1-2. 変換の解析

<ZrP への変換>

Fig. 5-9 に、触媒層の変換前後の IR スペクトルを示す。1050 cm^{-1} 付近に大きな違いが見られた。触媒層のスペクトルは、Pt/C のカーボン担体や Nafion のピークも含むため、変換後(ZrP-Nafion + Pt/C)から変換前(ZrO_2 -Nafion + Pt/C)を引いた差スペクトルを Fig. 5-10 に示す。Bulk の ZrP のピークと同様に、900~1100 cm^{-1} 付近にピークがはっきりと確認され、P-O の伸縮振動に由来するピークと同定できる。後に述べるが、Table 5-1(a-b)に MEA 発電中の排水に含まれる P の量を調べた結果を示しており、リン酸由来の P がほとんど検出されないことから、FT-IR で示されたピークが触媒層に残っているリン酸とは考え難い。

また、ICP の結果からは、王水で溶かした溶液の中に Zr を確認することが出来た。以上から、触媒層内での ZrP へ変換できること、全量流出せずに Zr が残っているが示された。

<ZrSPP への変換>

Fig. 5-11 に、触媒層の変換前後の IR スペクトルを示す。1050 cm^{-1} 付近に大きな違いが見られた。ZrP の場合と同様に、変換後(ZrSPP-Nafion + Pt/C)から変換前(ZrO_2 -Nafion + Pt/C)を引いた差スペクトルを Fig. 5-12 示した。900~1100 cm^{-1} 付近に緩やかな P-O の伸縮振動に由来するピークが観測された。さらに、ZrSPP には *meta*-フェニル環があり、680 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 付近にそのピークが観測された。加えて、Table 5-1(c)に MEA 発電中の排水に含まれる P、S の量を調べた結果を示しており、SPPA 由来の P と S、硫酸由来の S がほとんど検出されないことから、FT-IR で示されたピークが触媒層に残っている SPPA や硫酸とは考え難い。

また、ICP の結果からは、王水で溶かした溶液の中に Zr を確認することが出来た。以上から、触媒層内での ZrSPP へ変換できること、全量流出せずに Zr が残っているが示された。

5-3-2. ZrP 電極の燃料電池性能

5-3-2-1. 高湿度条件

ZrP へ変換した電極は、Pt/C:1st-Capping:2nd-Capping = 60:15:15 (C-15+C-15 電極) と、60:5:25 (C-5+C-25 電極)である。C-15+C-15 電極の電気化学試験の結果として、変換前後の比較を Fig. 5-13~5-16 に、C-5+C-25 電極の結果を Fig. 5-17、Fig. 5-18 示す。

C-15+C-15 電極を含む MEA の結果について、Fig. 5-13 に示す IV 曲線で見られるように、ZrP へ変換した電極は変換前の ZrO₂ に比べて性能が大きく向上した。特に低電流側で大きく向上し、その理由については、酸素拡散の影響や三相界面の増加などが考えられる。

酸素拡散の影響を考察するために、ガスを酸素ではなく、物質移動律速が起きやすい酸素分圧が低い空気ガスに変えて測定した結果を Fig. 5-14 に示す。さらに Fig. 5-15 には、横軸を対数軸とした IV 曲線を示す。酸素拡散律速は、IV 曲線が急激に落ちる電流領域で発生するが、性能が急激に低下する電流密度は、変換前後ともに 200 mA/cm² 程度であり、変化がなかった。しかし、Fig. 5-17 に示す C-5+C-25 電極では、低電流側だけでなく高電流側でも性能の違いが見られた。Zr 粒子が 50 % 程度流出しているため、変換前後で酸素拡散律速の違いが少なからず影響していると考えられる。

次に、三相界面の影響を考察するため、CV 測定の結果を Fig. 5-16 に示す。変換後に電気化学的に活性な面積 (ECSA) が大幅に増加しており、白金有効利用率 U_{Pt} も変換前 (ZrO₂) の 31 % から、変換後 (ZrP) で 51 % と増加した。同じような傾向は、導入比率の異なる C-5+C-25 電極を含む MEA でも見られ、IV 性能が向上し (Fig. 5-17)、ECSA も大幅に増加した (Fig. 5-18)。 U_{Pt} は変換前 (ZrO₂) の 35 % から、変換後 (ZrP) で 48 % となった。

ZrP で高い性能が得られた理由として、触媒層内に変換の際に用いたリン酸溶液が残っている可能性も考えられる。しかし、発電試験中の MEA の排水を ICP 発光分光分析で確認した結果、リン酸に由来する P は検出されず、残存リン酸の影響は無視できるほど小さいと考えられる。

以上から、プロトン伝導体でない ZrO₂ から、プロトン伝導体である ZrP へ変換することにより、性能が向上することが示された。

5-3-2-2. 低湿度条件

80 °C、30 %RH 条件下で行った C-15+C-15 電極を含む MEA の電気化学試験の結果を Fig. 5-19~5-21 に、C-5+C-25 電極での結果を Fig. 5-22、Fig. 5-23 にそれぞれ示す。

まず C-15+C-15 電極を含む MEA の結果について、上述した高湿度条件下と同様に、変換した ZrP 電極で性能が大幅に向上した。低湿度領域では、膜抵抗が大きくなるため、IR 損由来の抵抗 (以下、Cell 抵抗) の算出を電流遮断法と AC インピーダンスで行った。AC インピーダンスで測定した Nyquist plot を Fig. 5-20 に示す。Cell 抵抗は実部との接点であり、ZrP 電極の MEA で 120 mΩ、ZrO₂ 電極の MEA で 130 mΩ となり、変換前後で Cell 抵抗に大きな

差は見られなかった。また、電流遮断法においても、AC インピーダンス法とほぼ同じ値を示し、Cell 抵抗は変換前後でほとんど変わらなかった。

Cell 抵抗の影響を除いた IV 曲線として、IR-free の IV 曲線を Fig. 5-21(a)に、横軸を対数にした IV 曲線を Fig. 5-21(b)にそれぞれ示した。この図では、触媒の反応律速、触媒層内のプロトン伝導律速、ガス拡散律速などが複合的に合わさった過電圧として表される。Fig. 5-21(b)に点線で示した領域から大きく外れる場合は、ガス拡散律速などの物質移動過程が律速となっている。触媒層に用いる電解質のプロトン伝導性が低い場合や、プロトン伝導体が少ない場合など、高電流領域で急激な性能低下が見られる¹⁰⁻¹²。従って、本研究で観測された ZrO₂ 電極と ZrP 電極での性能の違いは、低電流側での大きな性能の違いは三相界面量に由来し、高電流側ではプロトン伝導性、もしくはガス拡散性による複合的な物質移動律速により性能が変化したと考えられる。

同様の傾向は、導入比率の異なる C-5+C-25 電極を含む MEA でも見られた。Fig. 5-22、Fig. 5-23 に示す通り、IR 損の影響をなくした IV 試験の結果から、低電流領域での性能の違い、高電流領域での性能の違いがはっきりと見られた。

プロトン伝導性について、SPES-ZrP の Capping 体では、cast 膜を用いてプロトン伝導度を検討しており、90 °C、55 °Cにおいて SPES 単体より SPES-ZrP の Capping 体でプロトン伝導度が向上したことが確認されている⁵。Nafion の Capping 体の系では、キャスト膜を製作することが困難なため、プロトン伝導度を Nafion と比べることは出来ないが、ZrO₂ から ZrP へ変換することで性能が向上する可能性は十分に考えられる。

5-3-3. ZrSPP 電極の燃料電池性能

5-3-3-1. 高湿度条件

ZrSPP へ変換した Pt/C:1st-Capping:2nd-Capping = 60:5:25 (C-5+C-25 電極)の 80 °C、80 %RH での IV 性能の結果を、変換する前と比較して Fig. 5-24 に示した。変換前と比べ、大幅に IV 性能が向上した。しかし、今までの傾向と異なり、低電流側と高電流側で性能の開きが大きくなった。AC インピーダンス法で測定した MEA の Cell 抵抗は、ZrO₂ 電極で 20 mΩ、ZrSPP 電極で 18 mΩと Cell 抵抗は大きく変化しなかった。その結果を踏まえ、IR-free の IV 曲線を対数軸で Fig. 5-25 に示した。低電流側ではわずかな性能向上が見られるが、高電流側では大きな違いがあり、ZrO₂ 電極で物質移動過程の律速による性能低下が観測された。

まず低電流での性能の違いについて、CV 測定の結果を Fig. 5-26 に示す。ECSA は ZrSPP 電極でわずかに増えており、 U_{Pt} は変換前(ZrO₂)の 35 %から、変換後(ZrSPP)で 39 %となった。低電流での性能向上は、三相界面量の違いと考えられる。高電流では、プロトン伝導体ではない ZrO₂ から、プロトン伝導体の ZrSPP へ変換したことによるプロトン伝導律速解消や、また ZrO₂ が変換溶液中に 60 %程度抜け出したことによる酸素拡散律速の解消など、複

合的な理由から性能が大きく向上したと考えられる。

5-3-3-2. 低湿度条件

低湿度条件で行った C-5+C-25 電極の変換前後での IV 試験の結果を、Fig. 5-27 に示す。ZrSPP に変換することによって、性能向上が見られた。

ZrP 電極と同様に、Cell 抵抗による性能低下分を除いた IR-free での IV 曲線を Fig. 5-28 に示す。対数軸の Fig. 5-28(b)を見ると、低電流側では大きな性能変化は見られず、高電流側での性能変化が顕著であることが確認された。また、変換前の ZrO_2 電極では急激な性能低下が見られたが、変換することにより急激な性能低下は改善された。ZrP 電極と同じように、三相界面の違いだけでなく、酸素拡散性・プロトン伝導性の違いなどの複合的な要因により物質移動律速が変化し、性能が向上したと考えられる。

Fig. 5-23 で示した ZrP 電極に比べ、Fig. 5-27 の ZrSPP 電極では性能が低かった。ZrSPP は変換中や洗浄中に抜け出てしまう量が多いため、ZrP 電極に比べ低電流での性能向上がわずかになったと考えられる。また、低湿度でのプロトン伝導性の違いという可能性も挙げられる。以上のように、 ZrO_2 からプロトン伝導体に変換することにより、大幅な性能向上が得られることが示された。

5-4. 結言

本章では、有機・無機ハイブリッド材料である Nafion-Capping 体を触媒層に用いた場合の触媒層開発として、Capping 体に含まれる ZrO_2 を、in situ でプロトン伝導体である ZrP、ZrSPP へ変換することで触媒層性能の向上を試み、以下の結論を得た。

- Nafion-Capping 体を用いて、触媒層中で ZrO_2 から ZrP・ZrSPP への変換に成功した。変換中において、ZrP への変換の場合 40~50%ほど、ZrSPP への変換の場合 60%ほど Zr が流出してしまい、ZrSPP 電極でより流出量が多かった。しかし、洗浄過程や MEA 発電中に Zr の流出は確認されなかった。
- ZrP 電極の 80 °C、80 %RH 条件下での燃料電池性能は、変換することによって大幅に向上し、電気化学測定の結果から、三相界面が増えたことなどによる性能向上と示唆された。
- ZrP 電極の 80 °C、30 %RH 条件下での燃料電池性能は、変換することによって大幅に向上した。変換前の ZrO_2 電極では、プロトン伝導律速や酸素供給律速に由来する物質移動律速により性能低下が観測され、変換することで解消されることが示唆された。
- ZrSPP 電極の 80 °C、80 %RH 条件下での燃料電池性能は、変換することによって高電流領域で特に向上した。低電流領域では性能の差はわずかであり、三相界面量もわず

かに増えただけだった。高電流側で見られた性能向上は、変換前の電極では酸素拡散律速と思われる性能低下が見られており、Zr 粒子が変換によって多く抜けたことで解消されたと示唆された。

- ZrSPP 電極の 80 °C、30 %RH 条件下での燃料電池性能は、変換することによってわずかに向上した。変換により、高電流領域の物質移動律速による性能低下は見られなくなり、プロトン伝導性の向上、もしくは酸素拡散性の向上により性能が改善されたと示唆された。
- 触媒層内で無機粒子の ZrO_2 から、プロトン伝導体の ZrP や ZrSPP に変換することで、大幅な性能向上が見られ、触媒層における有機・無機ハイブリッド材料使用の将来性が示された。

第5章 図表

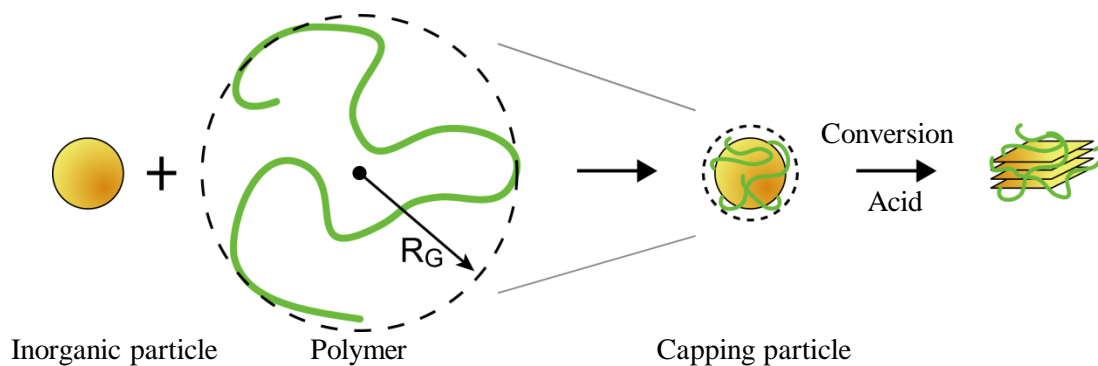
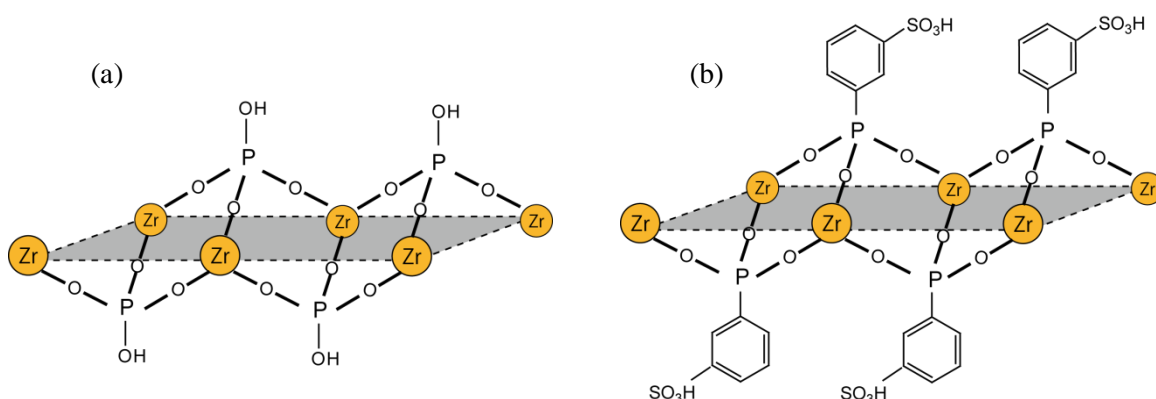
Figure 5-1. Illustration of Capping phenomenon and conversion by acid such as H_3PO_3 and SPPA aq.

Figure 5-2. Chemical structures of (a) Zirconium phosphate (ZrP) and (b) Zirconium sulfophenylphosphonates (ZrSPP)

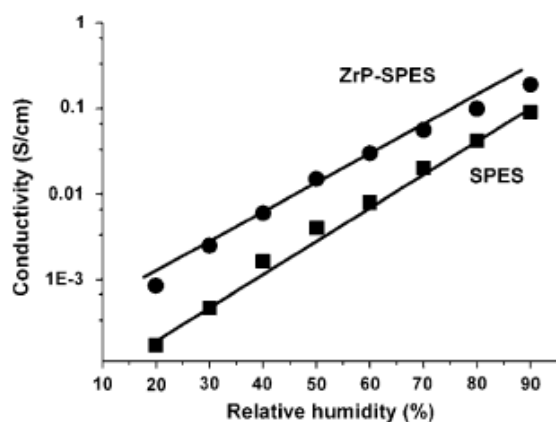
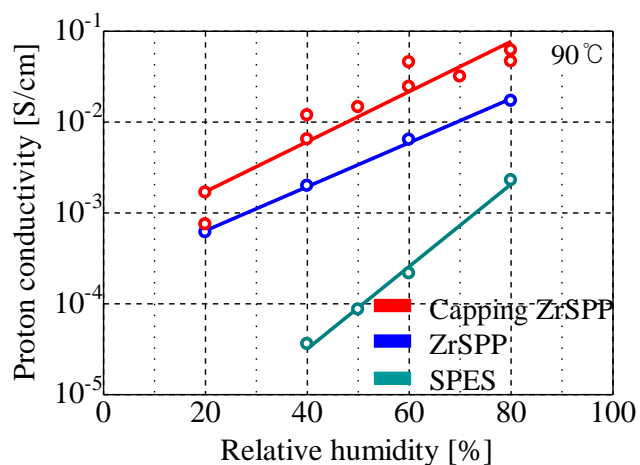
Figure 5-3. Proton conductivity with relative humidity at 90 °C for SPES cast membrane and ZrP-SPES cast membrane converted from ZrO_2 . This figure was cited from G. M. Anilkumar, et al., *Electrochem. Commun.*, 8, 133 (2006).

Figure 5-4. Proton conductivity with relative humidity at 90 °C for SPES cast membrane and ZrSPP-SPES cast membrane, and bulk-ZrSPP. This figure was cited from the Master thesis by T. Aonuma (2011).

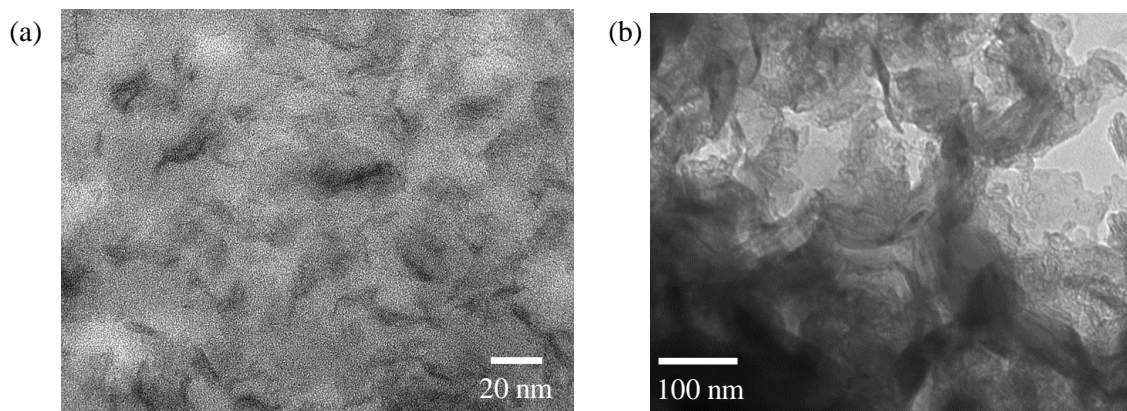


Figure 5-5. TEM images of (a) ZrSPP-SPES cast membrane and (b) bulk-ZrSPP. This figure was cited from the Master thesis by T. Aonuma (2011).

< Two-step method (B) → Conversion >

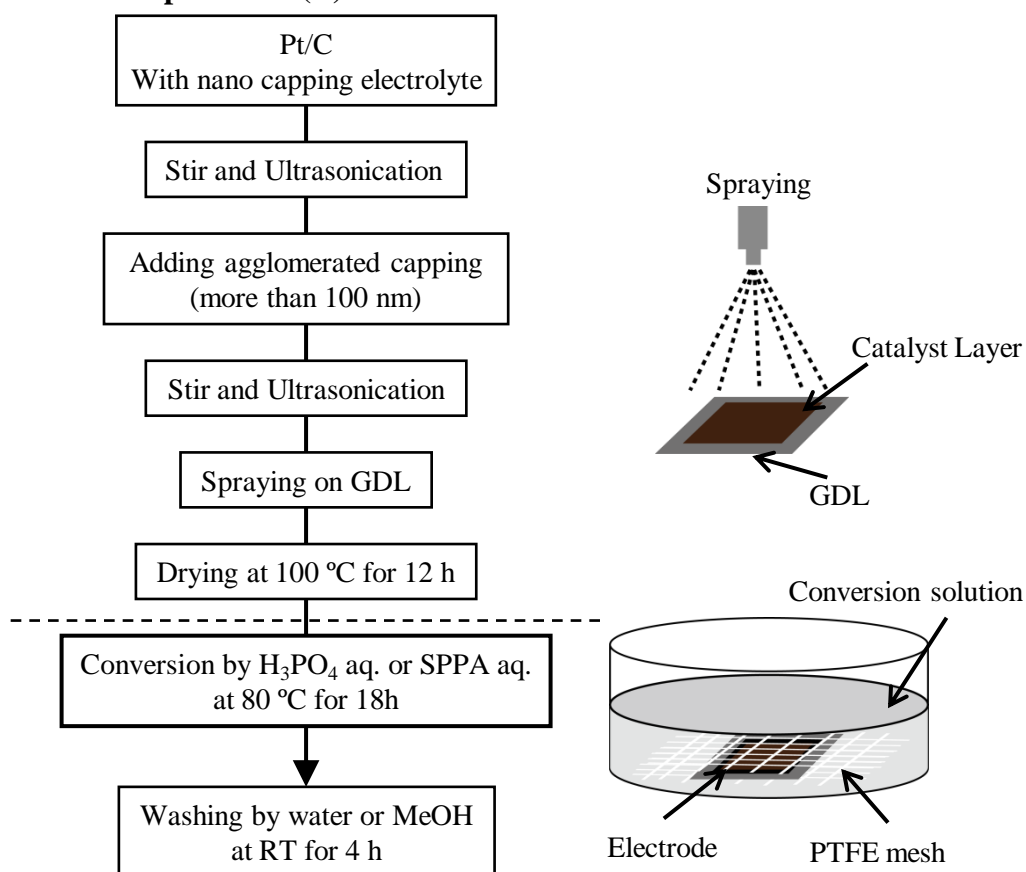


Figure 5-6. Flow chart for preparation of catalyst paste and catalyst layer by two-step method (B) without drying process, and conversion process from ZrO_2 to ZrP or ZrSPP .

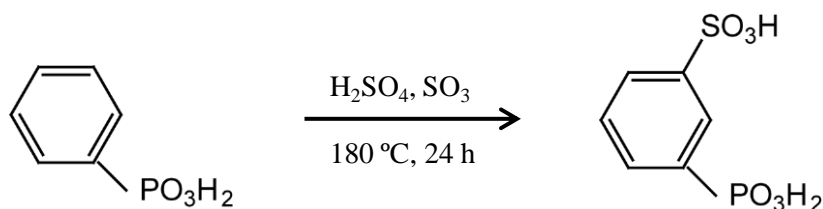


Figure 5-7. Reaction scheme for synthesis of *meta*-sulfophenylphosphonic acid (SPPA).

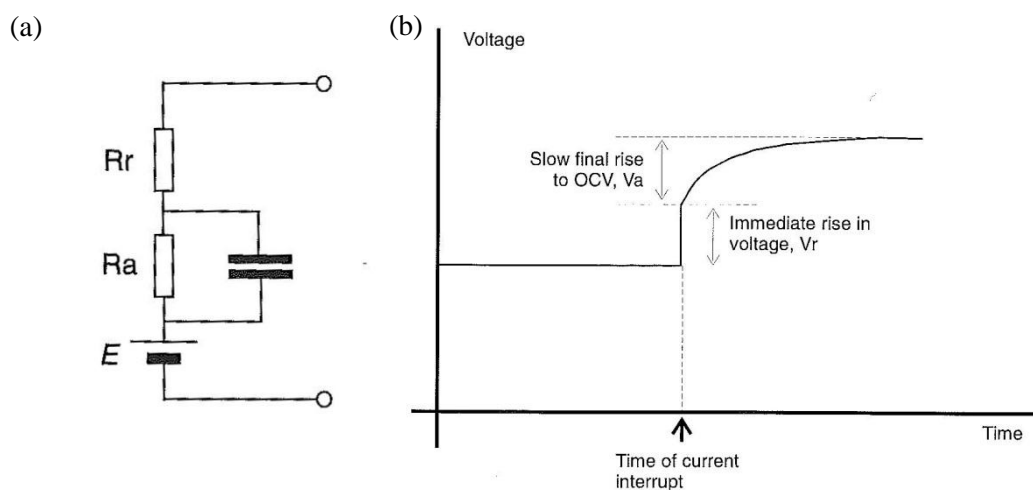


Figure 5-8. (a) Equivalent circuit of ideal MEA cell and (b) sketch graph of voltage against time after current interrupt. This figure was cited from J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Ltd., 2000.

Table 5-1. ICP results for outflow amount of Zr and Si, and residual amount of P and S; (a) C-15+C-15 electrode to ZrP, (b) C-5+C-25 electrode to ZrP, and (c) C-5+C-25 electrode to ZrSPP.

(a) C-15+C15 (to ZrP)	Zr (mg)	Si (mg)	P (mg)
Introduction amount (Ideal)	0.897	0.207	-
Conversion solution	0.369	0.272	-
Wash	0.000	0.005	1.817
Discharged water (MEA)	0.000	0.062	0.000

(b) C-5+C25 (to ZrP)	Zr (mg)	Si (mg)	P (mg)
Introduction amount (Ideal)	0.970	0.224	-
Conversion solution	0.474	0.128	-
Wash	0.000	0.012	6.351
Discharged water (MEA)	0.000	0.027	0.000

(c) C-5+C25 (to ZrSPP)	Zr (mg)	Si (mg)	P (mg)	S (mg)
Introduction amount (Ideal)	0.939	0.217	-	-
Conversion solution	0.562	0.197	-	-
Wash (MeOH)	0.000	0.083	0.237	0.103
Discharged water (MEA)	0.000	0.008	0.000	0.005

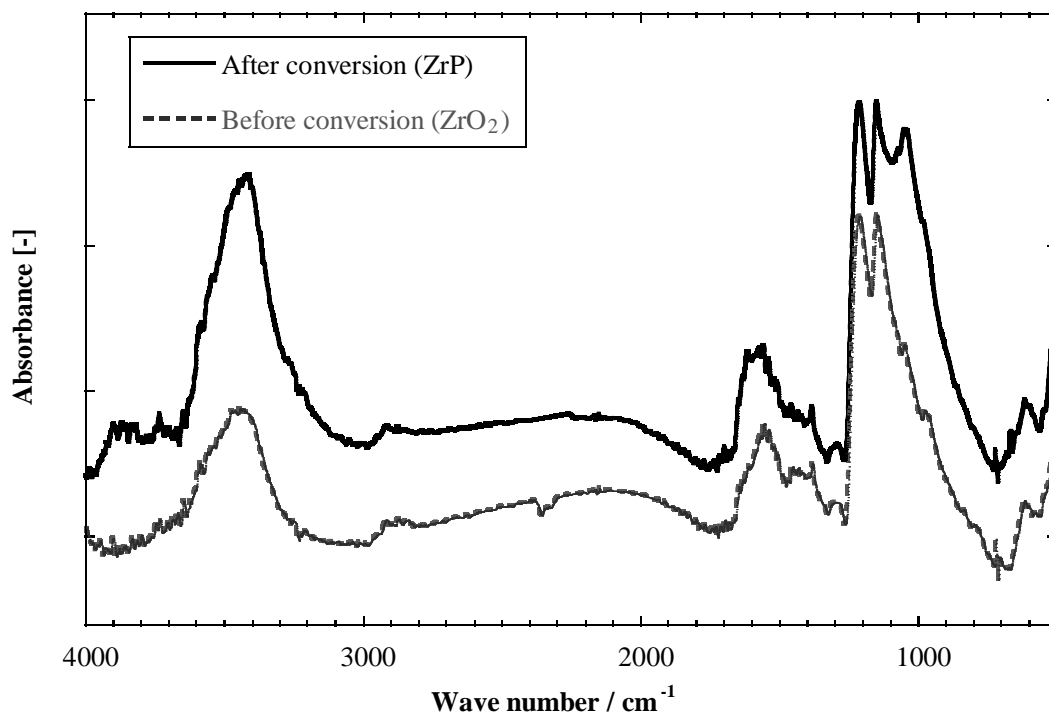


Figure 5-9. FT-IR spectra of the catalyst layer with capping electrolyte; after conversion to ZrP (solid line) and before conversion (dash line).

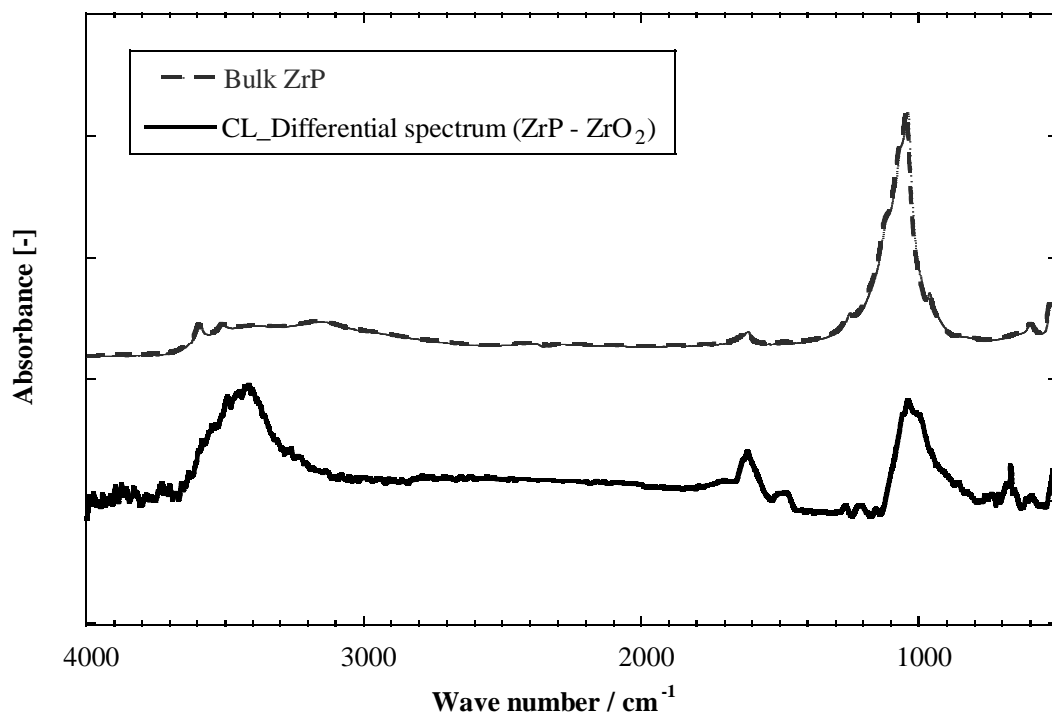


Figure 5-10. FT-IR differential spectrum from the catalyst layer with ZrP to ZrO₂ and FT-IR spectrum of bulk ZrP(dash line).

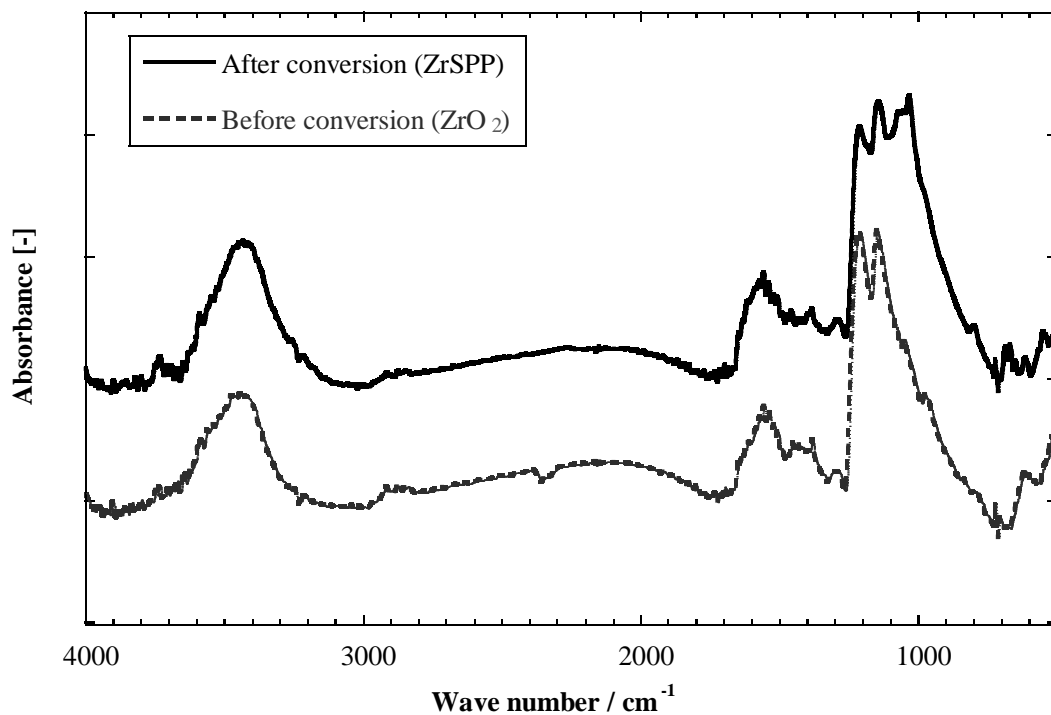


Figure 5-11. FT-IR spectra of the catalyst layer with capping electrolyte; after conversion to ZrSPP (solid line) and before conversion (dash line).

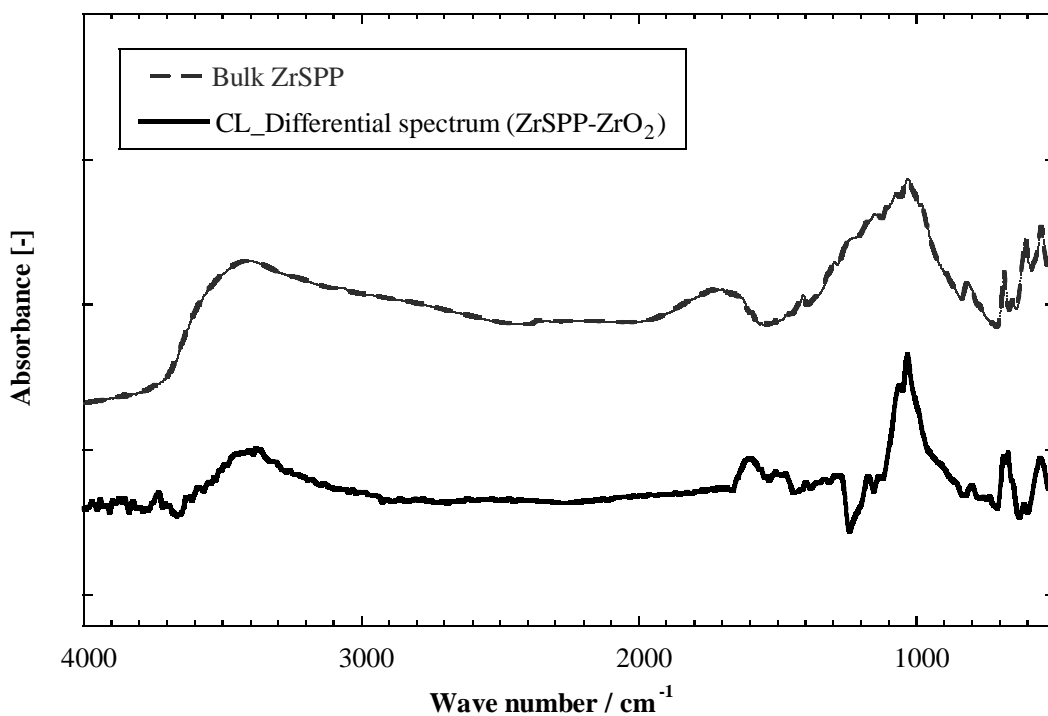


Figure 5-12. FT-IR differential spectrum from the catalyst layer with ZrSPP to ZrO₂ and FT-IR spectrum of bulk ZrSPP(dash line).

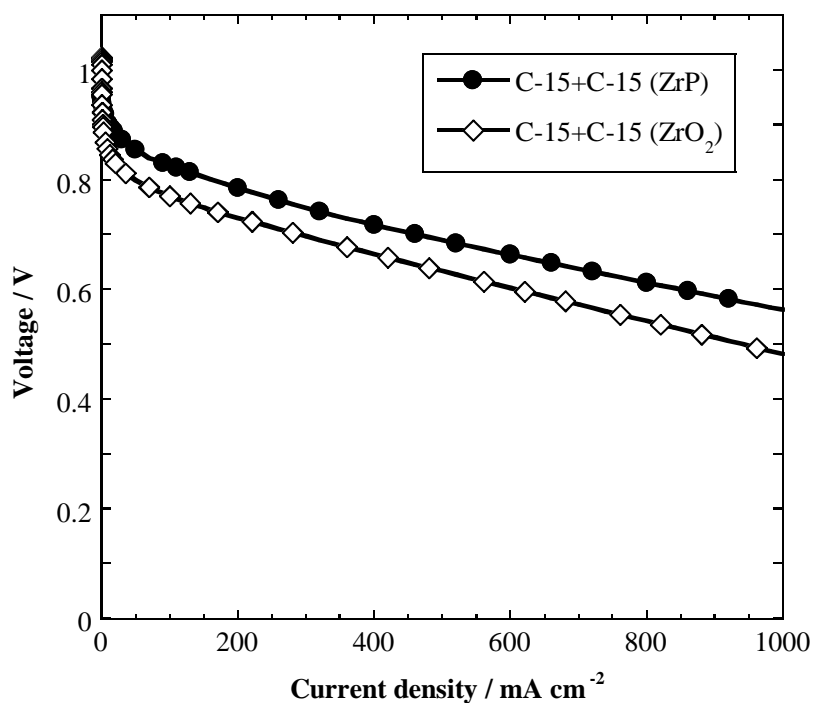


Figure 5-13. I–V curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 80 %RH.

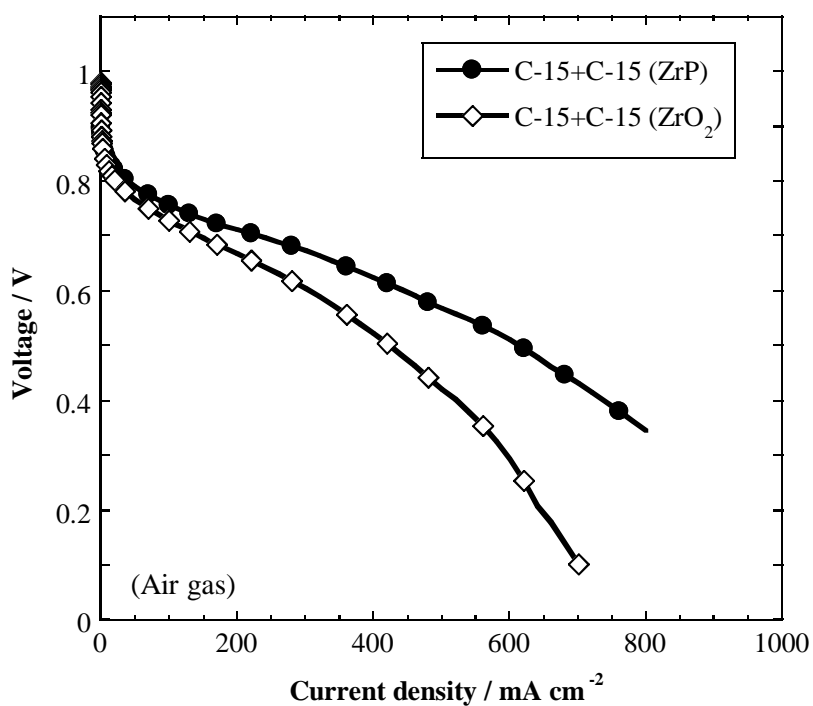


Figure 5-14. I–V curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 80 %RH under Air gas feeding condition.

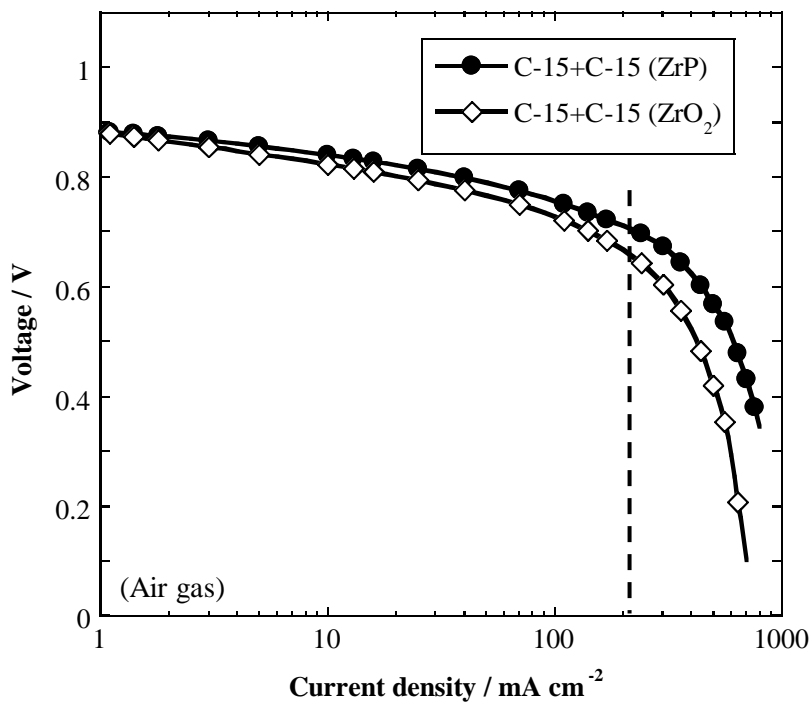


Figure 5-15. Logarithmic axis I–V curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 80 %RH under Air gas feeding condition.

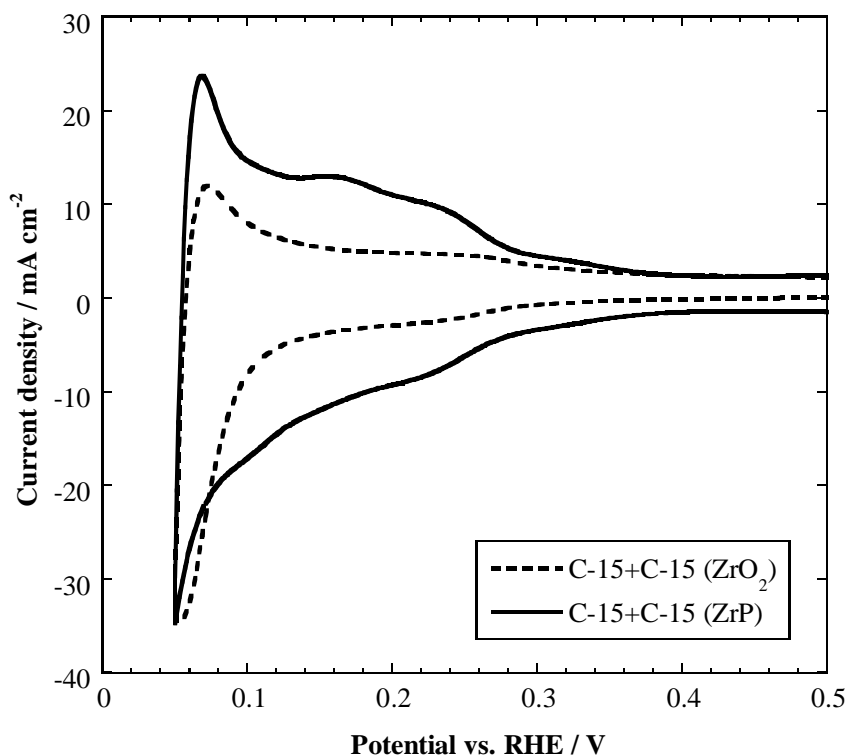


Figure 5-16. CV curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (solid line) and with C-15+C-15 electrode (dash line).

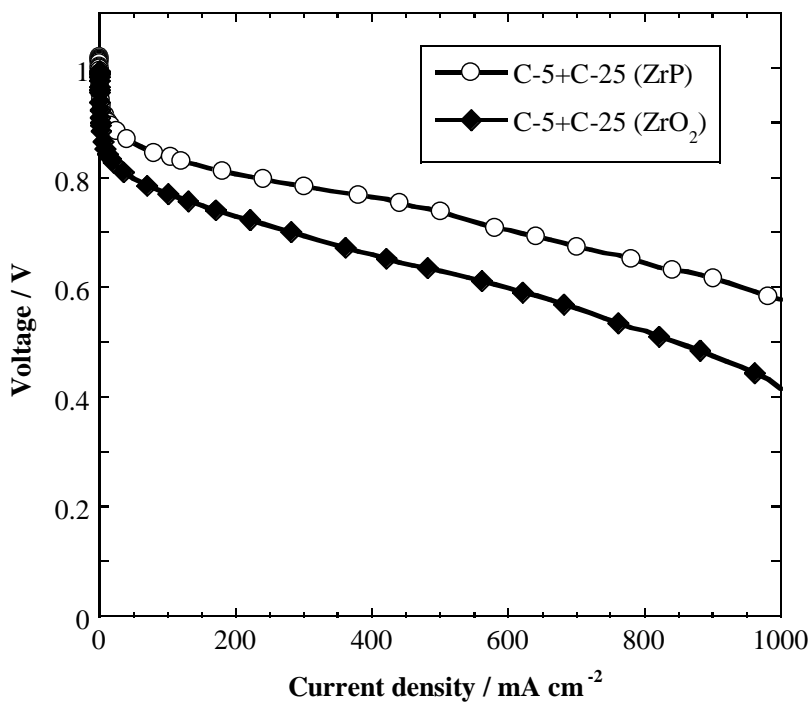


Figure 5-17. I–V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrP (○) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 80 %RH.

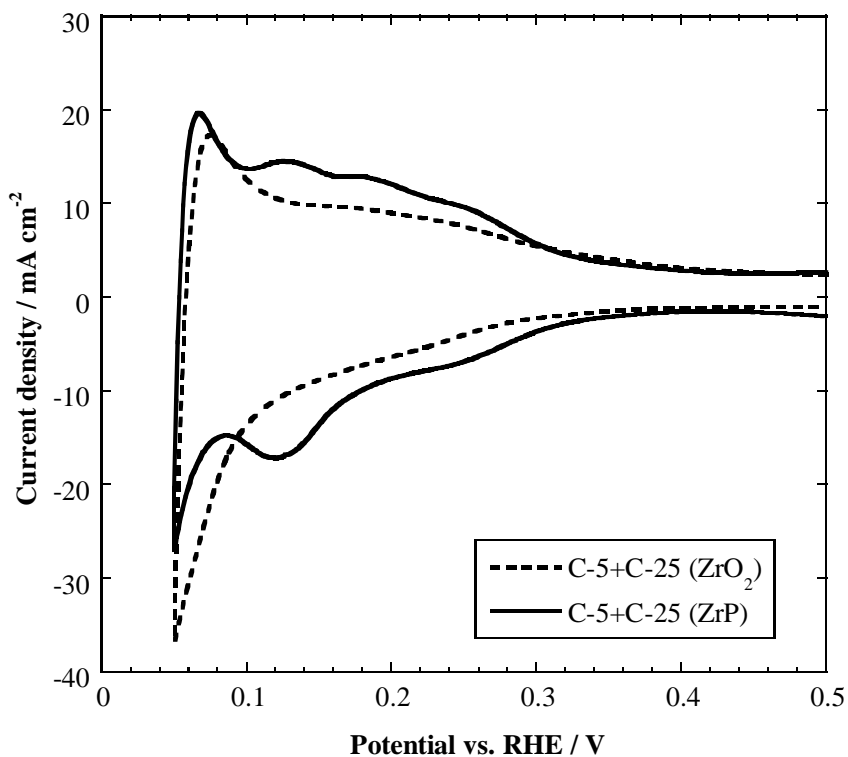


Figure 5-18. CV curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrP (solid line) and with C-5+C-25 electrode (dash line).

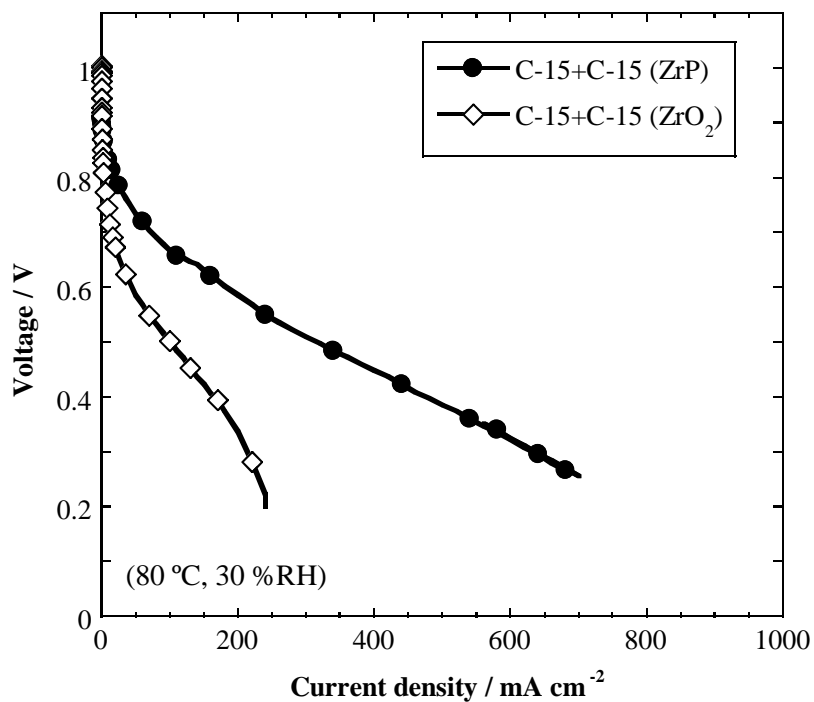


Figure 5-19. I-V curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 30 %RH.

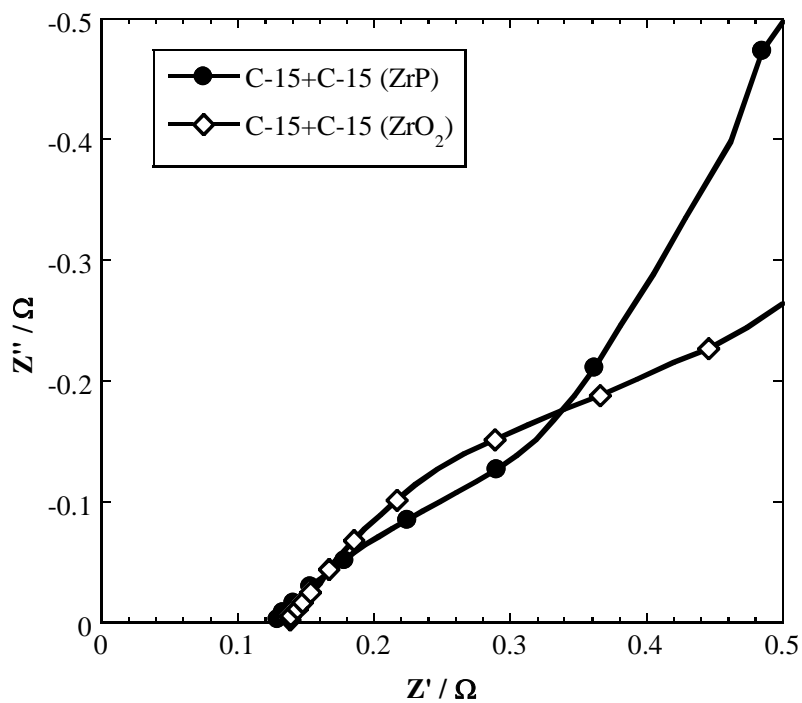


Figure 5-20. Nyquist plot of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 30 %RH.

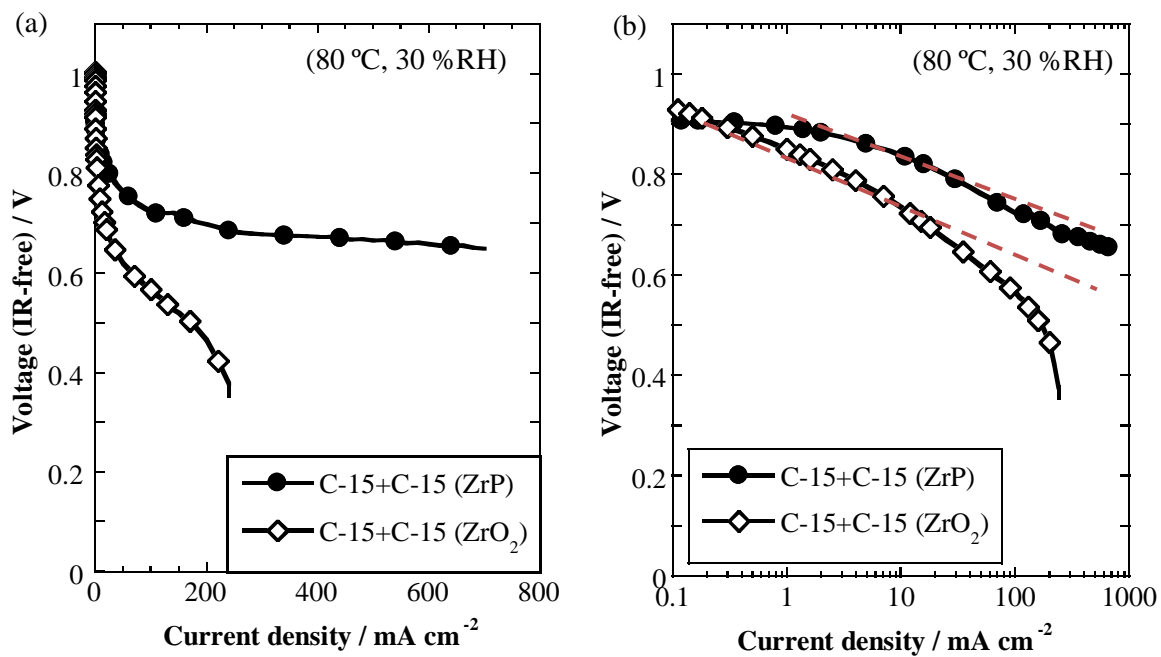


Figure 5-21. IR-free I-V curves of MEAs with C-15+C-15 electrode converted to ZrP (●) and with C-15+C-15 electrode (◇) at 80 °C, 30 %RH; (b) Logarithmic axis.

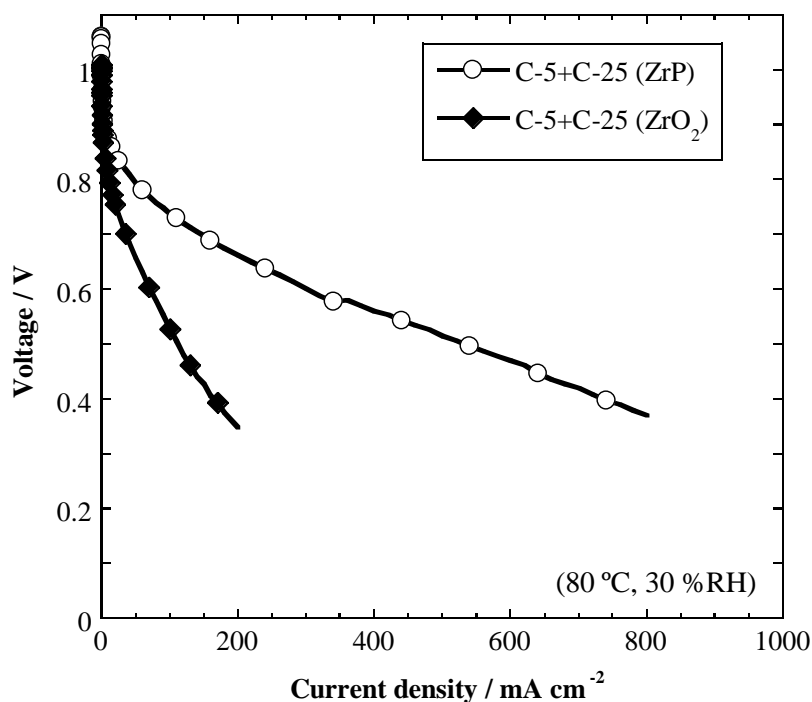


Figure 5-22. I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrP (○) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 30 %RH.

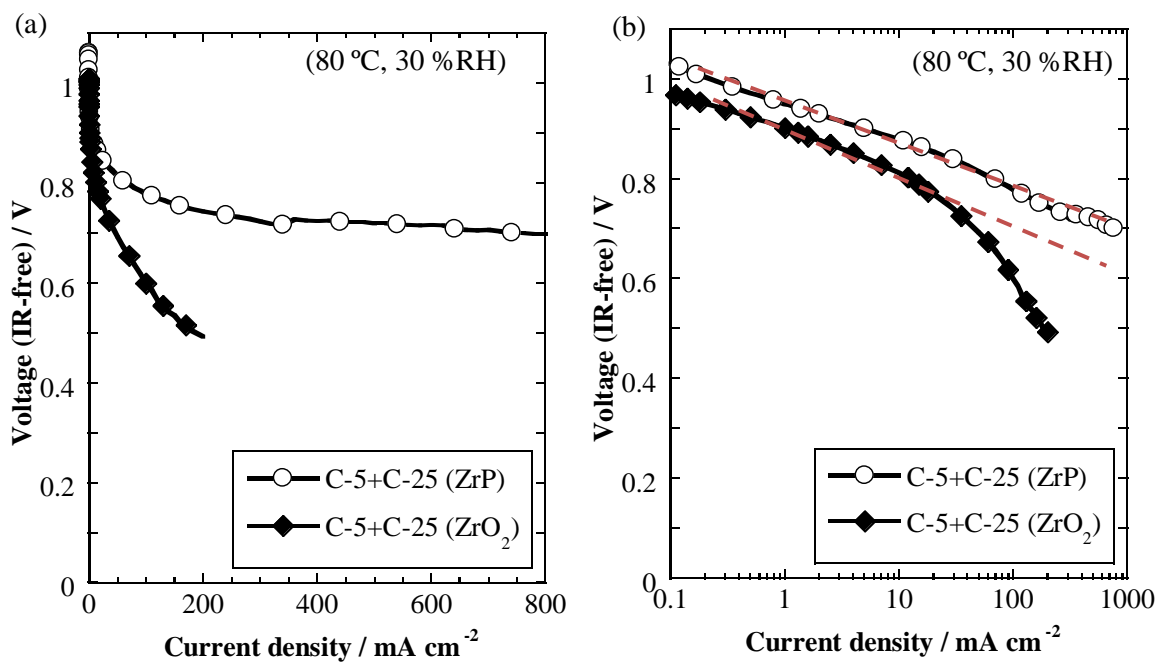


Figure 5-23. IR-free I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrP (○) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 30 %RH; (b) Logarithmic axis.

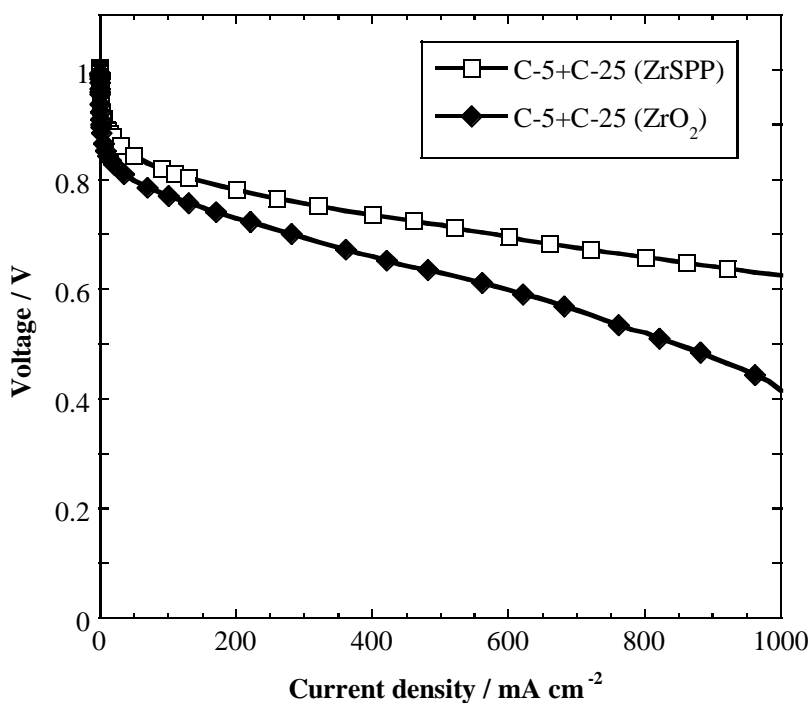


Figure 5-24. I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrSPP (□) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 80 %RH.

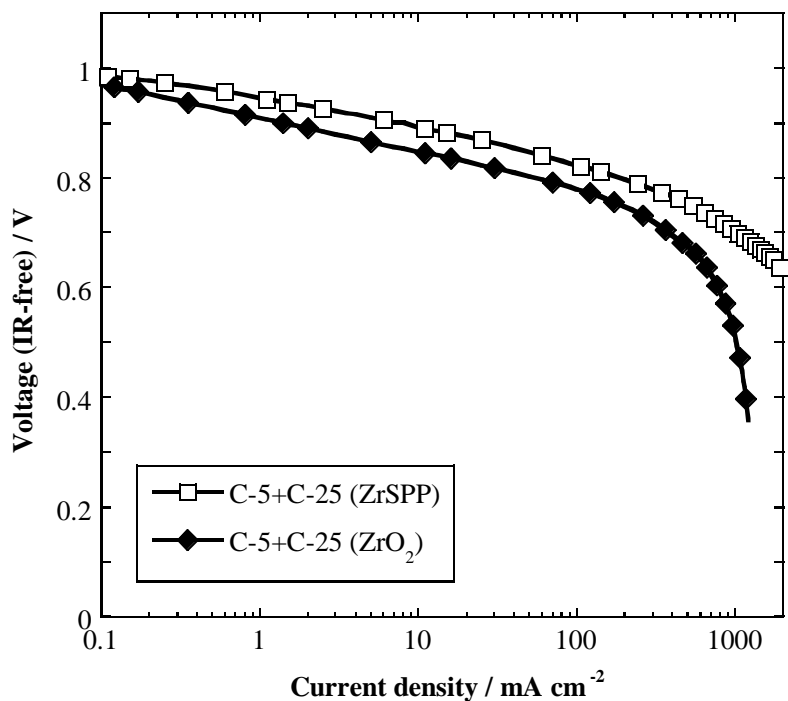


Figure 5-25. Logarithmic axis IR-free I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrSPP (□) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 80 %RH

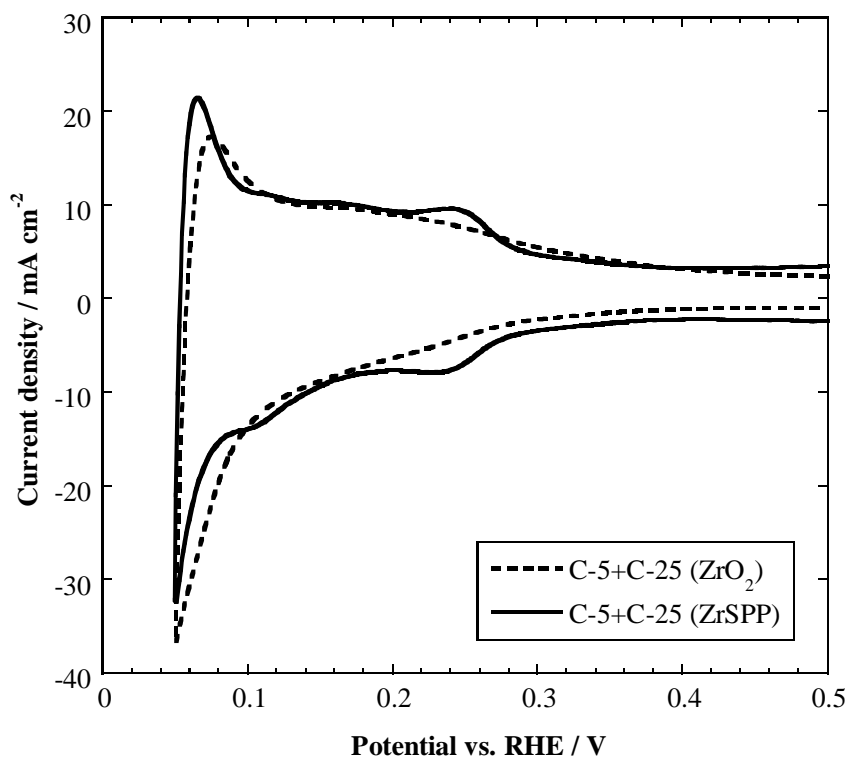


Figure 5-26. CV curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrSPP (solid line) and with C-5+C-25 electrode (dash line)

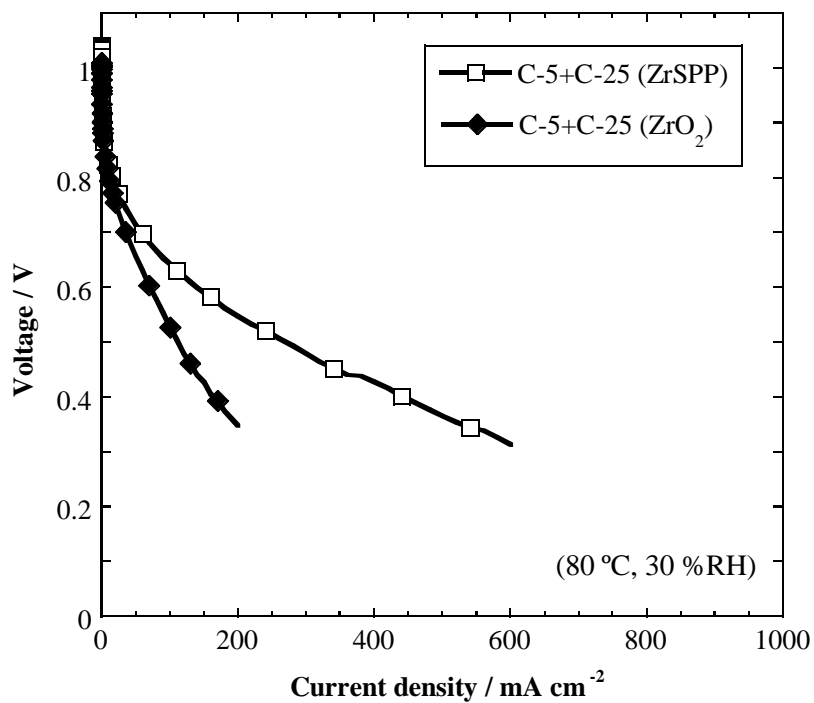


Figure 5-27. I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrSPP (□) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 30 %RH.

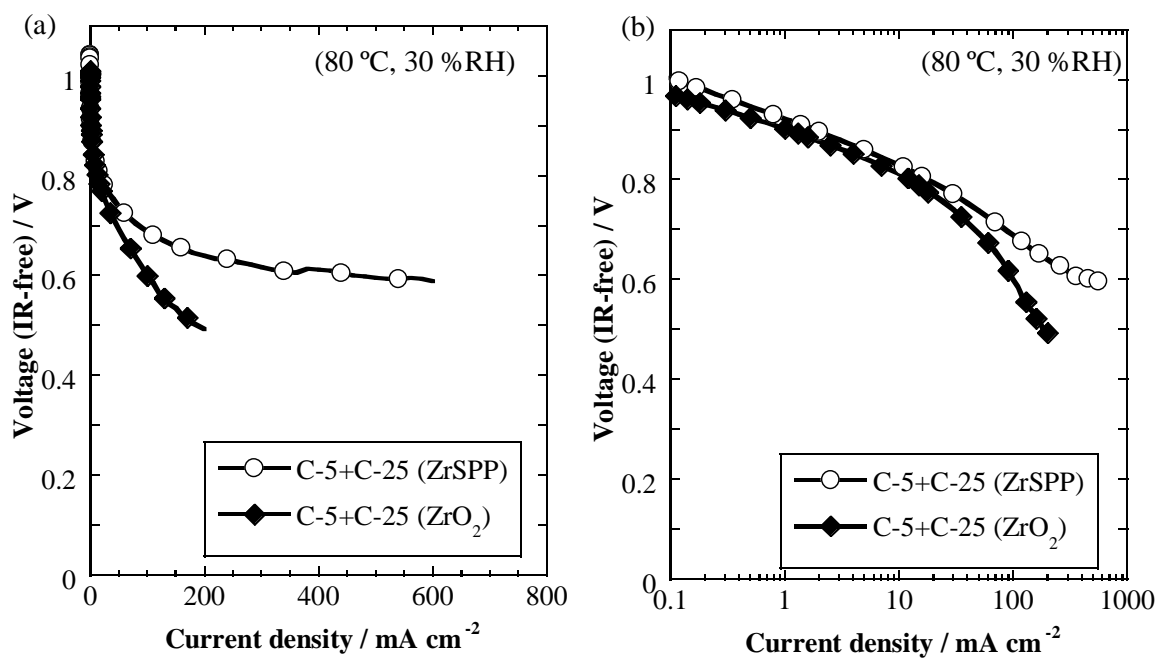


Figure 5-28. IR-free I-V curves of MEAs with C-5+C-25 electrode converted to ZrSPP (O) and with C-5+C-25 electrode (◆) at 80 °C, 30 %RH; (b) Logarithmic axis.

第 5 章 引用文献

1. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **47**, 1023 (2002).
2. Y. T. Kim, M. K. Song, K. H. Kim, S. B. Park, S. K. Min and H. W. Rhee, *Electrochim. Acta*, **50**, 645 (2004).
3. Y. T. Kim, K. H. Kim, M. K. Song and H. W. Rhee, *Current Applied Physics*, **6**, 612 (2006).
4. M. Hwang, H. Y. Ha and D. Kim, *J Mem. Sci.*, **325**, 647 (2008).
5. G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo and T. Yamaguchi, *Electrochem. Commun.*, **8**, 133 (2006).
6. T. Aonuma, 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻修士論文 (2011).
7. J. M. Lee, Y. Kikuchi, H. Ohashi, T. Tamaki and T. Yamaguchi, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6239 (2010).
8. E. Montoneri, M. C. Gallazzi and M. Grassi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9**, 1819 (1989).
9. Y. S. Kim, L. M. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **36**, 6281 (2003).
10. J. Itonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad and G. Sundholm, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A448 (2002).
11. F. Jaouen, G. Lindbergh and G. Sundholm, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A437 (2002).
12. X. S. Zhao, W. Li, Y. Z. Fu and A. Manthiram, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 9845 (2012).

第6章 総括及び今後の展望

6-1. 総括

本論文では、固体高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒層において電解質として考慮すべきプロトン伝導・ガスの拡散性・三相界面を、現在開発されている電解質の種類(フッ素系、炭化水素系)の特性や研究開発の状況に応じて検討した。その中で、それぞれの触媒層の開発に求められる電解質の特性を見出し、またそれを基に触媒層構造を設計し、燃料電池性能へ与える影響について検討を行った。

第1章では、これまで行われてきた触媒層の開発を例示し、触媒層に用いる電解質の種類によって性能が大きく異なることを示した。また、触媒層構造の変化により燃料電池性能が大きく影響されるため、電解質と触媒層構造が重要であることを示した。従って、本論文で行った電解質それぞれでの設計開発が必要であり、さらに「電解質特性を基に触媒層構造を考察することで、触媒層に求められる電解質特性を見出す」ことが触媒層開発において重要であることを示した。

第2章では、炭化水素系電解質ポリマー(SPES)を用いた触媒層の開発として、発電時に高電流側で観測される性能低下の原因について検討を行った。SPESの物性、触媒層構造、燃料電池試験を、相対湿度を変化させ系統的に評価し、電解質ポリマーの膨潤度が燃料電池性能に大きく影響を与えていることを見出した。SPES導入量を減らし、膨潤度の影響が少なくなるように設計した触媒層では、燃料電池性能の急激な低下は観測されず、高電流でも性能は維持された。以上より、炭化水素系電解質ポリマーを触媒層に用いる際の設計開発において、ionomer膨潤の影響がなくなるように設計することでさらなる性能向上が可能であることを示し、膨潤度の少ない炭化水素系電解質ポリマーを用いる必要性を示した。

第3章では、フッ素系電解質ポリマー(Nafion)で問題となる低白金利用率改善の検討を行った。サイズの小さい有機・無機ナノハイブリッド材料(Capping体)を用い、一次細孔に電解質を導入することで高い三相界面を形成できることを示した。触媒粒子の構造解析やTEMによる視覚的観察によって考察した結果、電解質ポリマー単独よりサイズの小さいCapping体を用いた場合に、一次細孔容積が減少し、Capping体が一次細孔に導入されていることを確認した。以上より、電解質の特性の中の「サイズ」に着目し、サイズの小さい電解質を用いることで、これまでNafion単独では利用することができなかった一次細孔内の白金も利用することができ、触媒層に用いる電解質にとってサイズが重要であることを見出した。

第 4 章では、第 3 章で得られた結果を基に、サイズの小さい電解質を触媒層に用いた際の MEA 性能向上を、触媒層構造を制御することで検討を行った。1 つの触媒層を作製する際にサイズの異なる電解質を用い、「二段階法」で作製することで触媒層構造を設計して制御する提案をした。二段階作製法で調製した電極で、一次細孔で三相界面を効果的に作り、二次粒子周りとのプロトン伝導パスも形成されることで、MEA の電池性能が全ての電流密度で向上したことが電気化学測定より示された。また、サイズの小さいナノ Capping 体を一次細孔に、サイズの大きい凝集 Capping 体を二次粒子の周りに配置するように設計した All-Capping 二段階電極の場合、通常の作製法で調製した Capping 電極よりも性能が向上した。以上より、触媒層構造を設計するにあたり、一次細孔と二次粒子周りに用いる電解質の特性を考慮することで触媒層構造を制御し、高い燃料電池性能を示すことを見出した。

第 5 章では、3 章・4 章の結果を基に有機・無機ハイブリッド材料を触媒層の電解質として用いた場合の触媒層開発の検討を行った。Nafion-Capping 体に含まれる ZrO_2 をプロトン伝導体である ZrP、ZrSPP へ変換することで触媒層性能が向上することを示した。ZrP 電極、ZrSPP 電極ともに、80 °C、80 %RH、30 %RH 条件下での燃料電池性能が変換前に比べ大幅に向上した。電気化学測定の結果から、特に ZrP 電極で三相界面が増え、 ZrO_2 から変換することでプロトン伝導性や酸素拡散性などの物質移動律速が改善し、燃料電池性能が向上したことが示唆された。以上から、触媒層内で無機粒子の ZrO_2 から、プロトン伝導体の ZrP や ZrSPP に変換することで、大幅な性能向上が見られ、触媒層における有機・無機ハイブリッド材料使用の将来性が示された。

本論文の全体を通して、触媒層に用いる電解質の特性や研究開発の状況に合わせて設計を行った。触媒層の設計開発で電解質特性の検討により触媒層構造を考え、電気化学的性能を評価することが重要であり、それを調べることでそれぞれの触媒層の電解質に求められる特性を見出せることを示した。電解質の特性を活かして触媒層を設計し触媒層構造を変化させ、燃料電池性能を向上させることができることを見出した。触媒層の中でも場所によって求められる性質が異なり、特に電解質のサイズによって触媒層構造を制御できることが新たにわかった。

本論文から、触媒層に用いる電解質が炭化水素系電解質ポリマーの場合は膨潤性を考慮して酸素拡散に有利な構造を作ること、Nafion 系の場合の更なる性能向上のためには、電解質サイズを小さくして三相界面を効果的に作ること、小さいサイズと大きいサイズの電解質を用いて三相界面とガス拡散に有利な構造を作ることが重要であることが示された。さらに触媒層に有機・無機ハイブリッド電解質を用いた場合でも、上記のサイズの検討に加え、無機材料をプロトン伝導体に変換することで高い性能が得られることを示した。

6-2. 今後の展望

今後の展望として、本研究により得られた成果や課題から、以下の提案を行う。

6-2-1. 炭化水素系電解質ポリマーによる触媒層の開発

本研究では、炭化水素系電解質ポリマーを導入した触媒層の開発において重要な知見を得た。しかし現状では、最適化された Nafion 電極よりも性能が大きく低下している。低コスト化や環境負荷性を考えると、炭化水素系での MEA 作製は避けて通れない。側鎖にスルホン酸基を有したポリマーは膨潤度や含水率が低いことが報告されているため^{1,2}、そのようなポリマーの開発が必要である。また、ポリマーの架橋により SPES の膨潤が抑えられることも報告されており³、触媒層内で架橋させ、膨潤しない触媒層を設計できる可能性も考えられる。

今後の展望として、様々な膨潤度をもつ似た構造の炭化水素系電解質ポリマーを合成し、「ある膨潤度以下の電解質で燃料電池性能に影響を与えない」という基準を見出すことが出来れば、炭化水素系電解質ポリマーの重要な設計指針が得られる。また、膨潤による細孔閉塞のない触媒層を作製した後は、Nafion 系と同様に低電流密度での性能低下を解決する必要がある。本研究の第 3 章で得られたように、サイズの小さい電解質を用いることで三相界面量を増加させることができるため、炭化水素系でも同様の検討が重要になると考えられる。Capping 体によるサイズ制御だけでなく、ポリマー自体の回転半径を制御する方法も考えられる。炭化水素系はポリマー構造を制御しやすいため、回転半径が小さく、熱水にも溶け出さず、膨潤を抑制できるポリマーの分子設計などを行うなど、将来有用な材料開発指針として本研究のような特性から考える研究が今後にも必要になるだろう。

また、SPES-Capping 体はサイズ制御という点だけでなく、膨潤抑制という点においても可能性を秘めている。ポリマーがナノ粒子に多点吸着しているため、Capping 体で cast 膜を作製することが困難なほどポリマー同士の絡み合いが無い。つまり、水を含みづらい構造になっていることが予想され、膨潤度も低くなる可能性がある。Capping 体に膨潤抑制効果があれば、PTFE を混入して触媒層を設計さえできれば、高電流で見られた性能低下を緩和できる可能性が考えられる。

6-2-2. 無機粒子の検討

第5章で示したように、触媒層内の ZrO_2 からプロトン伝導材料へ変換することで、性能が大きく向上した。また、1-2-3章で示したように、電解質ポリマーと無機粒子の組み合わせは無数にある。本研究で用いた ZrP や ZrSPP 以外に、Capping 体を用いてポリマーの構造破壊が起きない温和な条件で、1.5 M 硫酸で ZrO_2 から Zirconium sulfate [$(\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$]などの強酸の無機粒子に変換できる可能性が挙げられる⁴。触媒層では、白金担持カーボンの上に薄い電解質の層が cast 膜のように配置されるため、水に分散しにくい無機粒子が特性として求められる。より高いプロトン伝導性を示すハイブリッド材料を探索することで、本論文で示した構造制御された触媒層で変換させることで触媒層のさらなる性能向上が予想される。

6-2-3. 有機・無機ハイブリッド電解質を用いた MEA の開発

本論文では、触媒層の構造による性能変化を観察するため、MEA の膜に Nafion 膜を用いて平等な評価を行った。しかし、有機・無機ハイブリッド電解質は、1-2-3章で示したように 100 °C 以上の高温領域で高い性能を維持できるという特徴がある。プロトン伝導体へ変換した Capping 体で膜を作製することが出来れば、膜と触媒層両方にハイブリッド材料を用いることができ、高温での高い燃料電池性能が期待できる。しかし既に言及したが、Capping 体で cast 膜を作製することは困難であるため、多孔質基材に Capping 体を充填させた膜(細孔フィリング膜)による MEA の作製を提案する。

本研究室の Yamaguchi ら^{5,6}は、多孔質なポリイミドを膜に SPES を充填し、ポリマーの膨潤を抑えた細孔フィリング膜を開発した。多孔質基材を用いた場合、膜の強度は基材で保たれるため、Capping 体を用いても膜を作製することは可能である。作製条件の最適化を行うことで、高い Capping 体導入率の細孔フィリング膜を作製し、粒子の変換溶液である酸に膜を含浸させて ZrO_2 からプロトン伝導体へ変換し、有機・無機ハイブリッド電解質膜を得る。それを MEA の膜に用い、本論文で作製した触媒層を用いて MEA を作製することで、高温においても高い性能を示すことが充分期待される。

高温での発電が可能になれば、水加湿器の制御が容易になり、触媒の反応性も向上し、家庭用コジェネレーションで用いた場合は排熱の利用効率も向上する。

第 6 章 参考文献

1. J. H. Pang, H. B. Zhang, X. F. Li and Z. H. Jiang, *Macromolecules*, **40**, 9435 (2007).
2. S. Q. Wu, Z. M. Qiu, S. B. Zhang, X. R. Yang, F. Yang and Z. Y. Li, *Polymer*, **47**, 6993 (2006).
3. S. G. Feng, Y. M. Shang, X. F. Xie, Y. Z. Wang and J. M. Xu, *J Mem. Sci.*, **335**, 13 (2009).
4. J. M. Lee, Y. Kikuchi, H. Ohashi, T. Tamaki and T. Yamaguchi, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6239 (2010).
5. T. Yamaguchi, H. Zhou, S. Nakazawa and N. Hara, *Adv. Mater.*, **19**, 592 (2007).
6. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4656 (2009).

Appendix

A-1. SPES-Capping 体による三相界面の評価

本論文第3章において、Nafion-Capping 体を用いて一次細孔へ電解質を導入し、三相界面の増加による白金利用率の向上を達成した。本研究では、電解質のサイズに着目し、カーボン凝集体の内部に電解質を導入する設計を行い、サイズの小さい Nafion-Capping 体での評価を行ったが、Nafion 系と異なる SPES 系での確認を SPES-Capping 体を用いて行った。また、ZrO₂ に Acetyl acetone (AcAc) や 3-Aminopropyldimethylethoxysilane (APS) を修飾させたが、APS と SPES のスルホン酸基との静電相互作用の効果の確認を行った。

A-1-1. 実験

A-1-1-1. SPES との Capping 溶液の調製

本研究室の荒との共同研究により¹、Nafion 系よりも多くの知見が得られている SPES との Capping において、Acetyl acetone (AcAc) と 3-Aminopropyldimethylethoxysilane (APS) が修飾された ZrO₂ を用いて Capping 体合成の成功条件の広範囲化を行った。

既往の研究では、10 wt% NMP-SPES 溶液と、10 wt% NMP-ZrO₂ 溶液以外の条件での Capping 体の合成は難しく、触媒層作製には不利な条件である。本研究では、触媒層に有利な比較的沸点の低い DMF 溶液を用い、さらに 1 wt% の DMF 溶液まで濃度を薄くし、Capping 体合成の可否について検討を行った。

Capping 溶液は、1~10 wt% の DMF-ZrO₂ 溶液と 1~10 wt% の DMF-SPES 溶液を 1:1 で混合し、攪拌して得た。SPES のスルホン化度(x)を変化させ、スルホン酸基とアミノ基の静電相互作用の影響も検討した。

A-1-1-2. MEA 作製

SPES、SPES-Capping、オートクレーブ処理した Nafion、Nafion-Capping の 4 種類の電解質を用い、電極を作製した。

まず SPES 電極では、一次細孔での変化を確認するため、導入量が少ない電極を用いた。Pt/C:SPES = 60:12.5 (以下 SPES 電極) とし、同じ量の SPES を含んだ SPES-Capping 電極 (Pt/C:SPES+ZrO₂ = 60:12.5+12.5、以下 SPES-Capping 電極) とした。触媒ペーストは攪拌・超音波を 30 分行き分散させ、電極のガス拡散層の上に触媒層を塗布後、完全に溶媒を除去するために、90 °C で 12 時間真空乾燥した。Pt の導入量は、全ての電極で 0.3 mg/cm² と固定し、電極面積は 5 cm² とした。

MEA の Anode と Cathode の両極には、同じ組成比を持つ電極をそれぞれ用いた。膜は、硝酸と RO 水で熱処理した Nafion NR-212 膜を用い、130 °C で 1 分間、ホットプレスを行い、2 kN で熱圧着させ MEA を作製した。

A-1-1-3. 触媒層解析

電解質が少量の場合においても、一次細孔に Capping 体が導入されているかどうかを検討するため、水銀圧入法、N₂ ガス吸着法により一次細孔容積を測定した。

少量の電解質で検討するために、Capping 体の電極である Pt/C:SPES-Capping = 60:12.5 と、電解質ポリマー単独の電極である Pt/C:SPES = 60:12.5 で触媒ペーストを調製し、超音波・攪拌を繰り返した後、触媒ペーストを 0.45 μm メンブレンフィルターを用いて濾過した。濾物を回収し、電解質付き Pt/C として水銀圧入 (AutoPore IV 9500; Micromeritics Inst. Co.)、N₂ ガス吸着 (ASAP2400; Micromeritics Instrument Co.) の物性測定を行った。

A-1-1-4. 電気化学測定(CV 測定)

一次細孔への電解質の導入を、電気化学的に測定した。本研究においては、MEA 状態での電気化学的に活性な白金表面積 (Electrochemically active surface area ; ECSA) を定量するために、Cyclic Voltammetry 測定 (CV, Potentiostat/Galvanostat HZ-5000; Hokuto Denko Co., Ltd.) を行った。

A-1-2. 結果と考察

A-1-2-1. SPES-Capping 体の評価

スルホン化度 ($x\%$) が異なる 3 種類の SPES ($x = 33, 52, 67\%$) を用い、アミノ基の修飾有無による ZrO₂ との Capping 性の検討を行った。

まず Fig. A-1 に、NMP で 10 wt% になるように調製した SPES 52 と APS 付きの ZrO₂ で合成した Capping 体の DLS の結果を示す。SPES 単体で 10 nm 以上であったストークス径は、ZrO₂ と Capping させることで小さくなり、約 4 nm 程度のストークス径となった。さらに、サイズが大きくなった凝集体のピークも観測されず、均一な Capping 体が合成されたことが確認された。

次に、濃度変化させた場合の結果を Table A-1 に示した。アミノ基を修飾していない ZrO₂ の場合、SPES 33 の 10 wt% 同士で混合した場合のみ Capping 現象が起こることが確認できた。しかし、それ以外の SPES や低い濃度での Capping 体の合成には成功しなかった。

一方、アミノ基を修飾した ZrO₂ の場合、全ての SPES で Capping 体の合成に成功した。さらに、SPES 52、SPES 67 においては、1 wt% での Capping 体合成に成功した。しかし、ス

ルホン化度の低い SPES 33 では、3 wt%以下の濃度では凝集体が形成してしまい、Capping 体の合成には成功しなかった。アミノ基を修飾した場合は、Capping 体の合成が比較的容易になり、スルホン化度が高い場合において、Capping 体の合成条件が広がっていることが示された。以上から、アミノ基とスルホン酸基の静電相互作用により、Capping 体が安定的に合成し易いことが示唆された。

A-1-2-2. 水銀圧入法・N₂ ガス吸着による一次細孔容積の解析

SPES と SPES-Capping 体を用いた水銀圧入の結果を Fig. A-2 に示す。SPES-Capping 体を用いた場合でも、電解質ポリマー単体に比べ一次細孔容積が大きく減少することが示された。N₂ ガス吸着の結果(Fig. A-3)からも、一次細孔容積の減少、4 nm 付近の表面細孔の減少も確認された。SPES の系で Nafion よりも全体的に細孔容積の値が低くなった原因として、担持カーボンとの濡れ性の違いと考えられる。SPES の方がよりカーボン担体に濡れ易く、表面を覆い易いことがわかっており、ポリマー単体を用いた系において同様の傾向が既往の研究で報告されている²。その違いが今回の一次細孔容積の結果に現れたと思われる。

A-1-2-3. 白金利用率の測定

SPES 電極と SPES-Capping 電極の CV の結果を Fig. A-4 に示す。SPES 単体を電極に導入した場合と比較し、Capping 体を用いた場合に電気化学的に活性な面積、ECSA が増加した。白金の有効利用率 U_{Pt} は、SPES 電極で 24 %、SPES-Capping 電極で 33 %となり、Capping 体を用いた場合に利用率が向上した。

A-1-3. 結言

- ZrO₂ にアミノ基を修飾させることで、電解質ポリマーのスルホン酸基との静電相互作用の効果により、幅広い溶液条件下で SPES との Capping 体の合成に成功した。
- SPES-Capping 体と SPES 単体の電極を比較した場合、サイズの小さい Capping 体を用いたときに三相界面量が増加し、白金有効利用率の向上が示された。
- 構造解析として電解質を導入した触媒の水銀圧入法、N₂ ガス吸着法による細孔容積解析を行った結果、少量の電解質を用いた場合でも、Capping 体の電極で一次細孔容積が大きく減少した。
- 電解質の特性の中の「サイズ」に着目し、サイズの小さい電解質を用いることで、これまで電解質ポリマー単体では利用することができなかった一次細孔内の白金も利用することができ、触媒層に用いる電解質にとってサイズが重要であることを見出した。

A-1-4. 今後の展望

SPES-Capping 体の系においても、Nafion-Capping 体と同様にサイズを小さくすることで三相界面の増加に成功した。SPES を触媒層に用いる場合、本論文第 2 章で言及したように、膨潤の影響を考慮しなければならない。また既往の研究から、SPES は撥水性が低いため PTFE などの撥水剤を導入しなければならない。本研究では、三相界面の測定、つまり物質移動律速の生じない領域での測定のため、膨潤や PTFE を考慮する必要がなかったが、実際の発電では考慮する必要がある。

膨潤については、本章の「今後の展望」で述べた通り、ポリマーの粒子への巻き付き効果によって膨潤が抑えられる可能性がある。また、APS を用いた SPES-Capping 体の場合、Capping 体が安定して存在するため、PTFE の混入による安定性も確認されている。さらに、SPES-Capping 体の系では膜での変換の評価も行われているため、全 SPES-Capping の MEA による高温での性能向上も期待される。

Nafion 膜と Nafion-電極では達成困難であった、高い白金利用率、高温作動、低コスト化の MEA の開発に繋がると考えられる。

Appendix 引用文献

1. T. Arashi, 東京工業大学卒業論文 (2011).
2. J. Kawaji, S. Suzuki, Y. Takamori, T. Mizukami and M. Morishima, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1042 (2011).

Appendix 図表

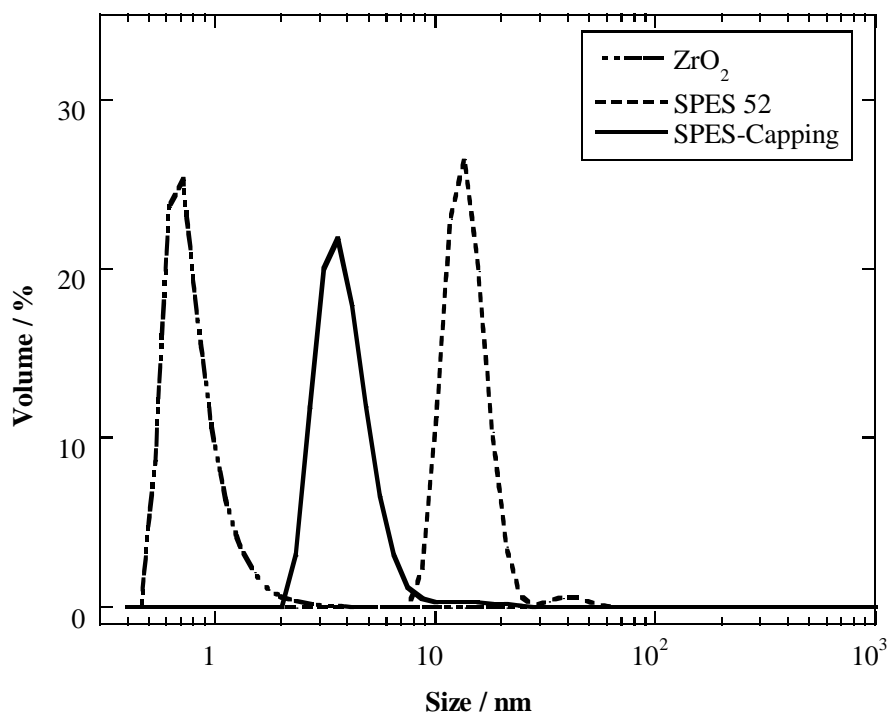
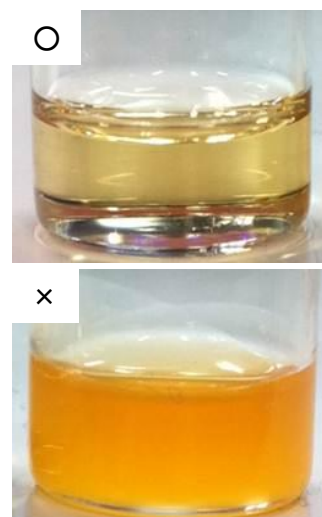


Figure A-1. DLS measurements of ZrO_2 with APS, SPES 52, and the capping electrolyte composed of the ZrO_2 and the SPES 52.

Table A-1. Summary of Capping condition for SPES and ZrO_2 with and without APS with several concentrations in DMF.

Without APS	SPES 33	SPES 52	SPES 67
10 wt%	○	×	×
9 wt%	×	×	×
With APS	SPES 33	SPES 52	SPES 67
10 wt%	○	○	○
4 wt%	○	○	○
3 wt%	×	○	○
2 wt%	×	○	○
1 wt%	×	○	○



Key : “○” denotes a well nanodispersed state of the SPES capped nanoparticles, and “×” denotes an agglomerated state of the capped nanoparticle.

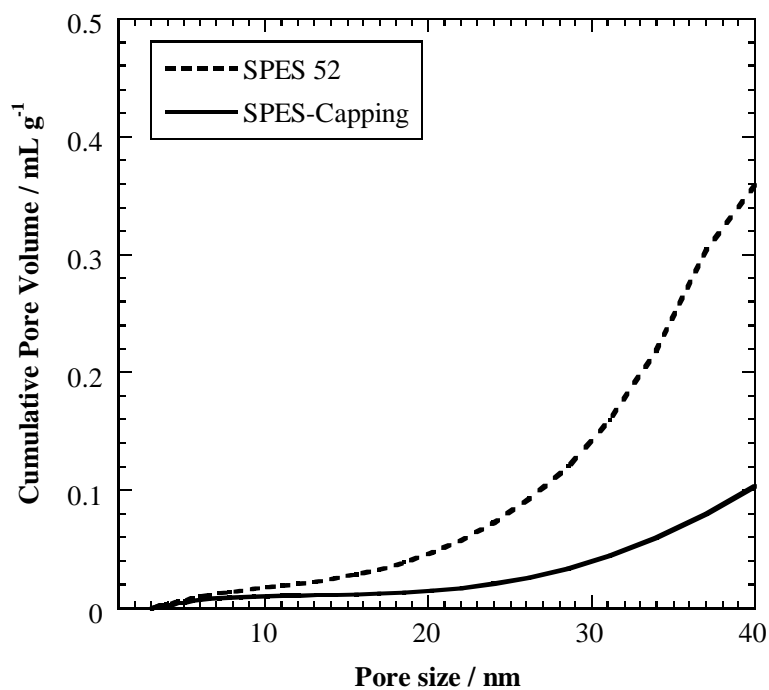


Figure A-2. Cumulative primary pore volumes of the Pt-supported carbon with the SPES-capping electrolyte (solid line) or SEPS 52(dash line) obtained from measurements using mercury porosimetry.

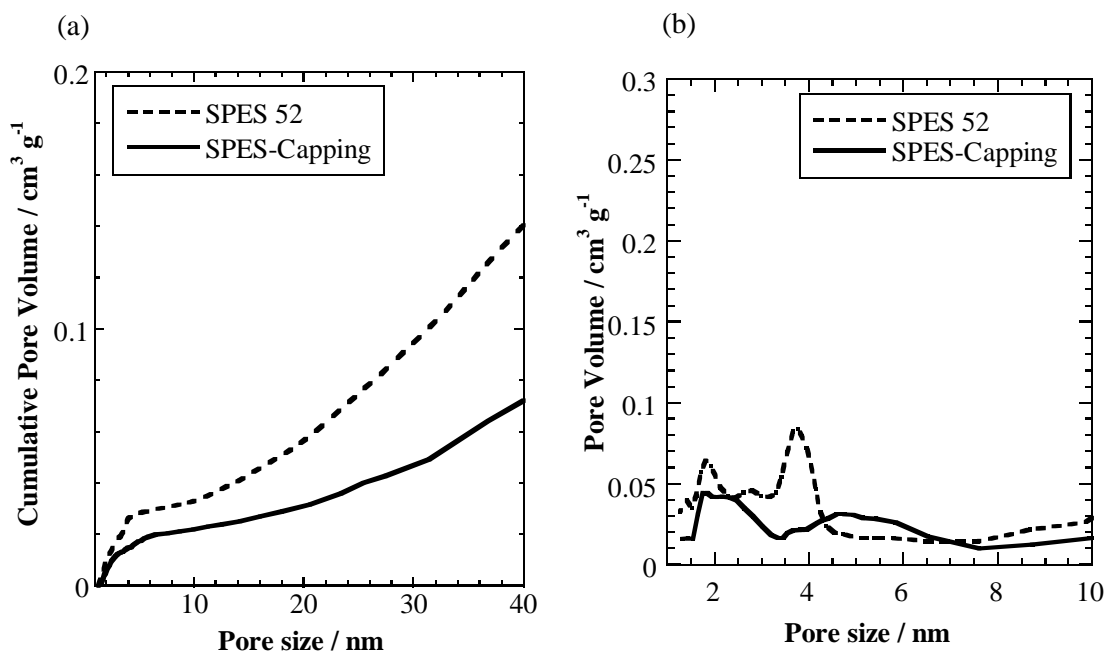


Figure A-3. Primary pore volumes of the Pt-supported carbon with the SPES-capping electrolyte (solid line) or SPES 52(dash line) obtained from measurements using N_2 adsorption (a) cumulative pore volumes and (b) pore volume distributions.

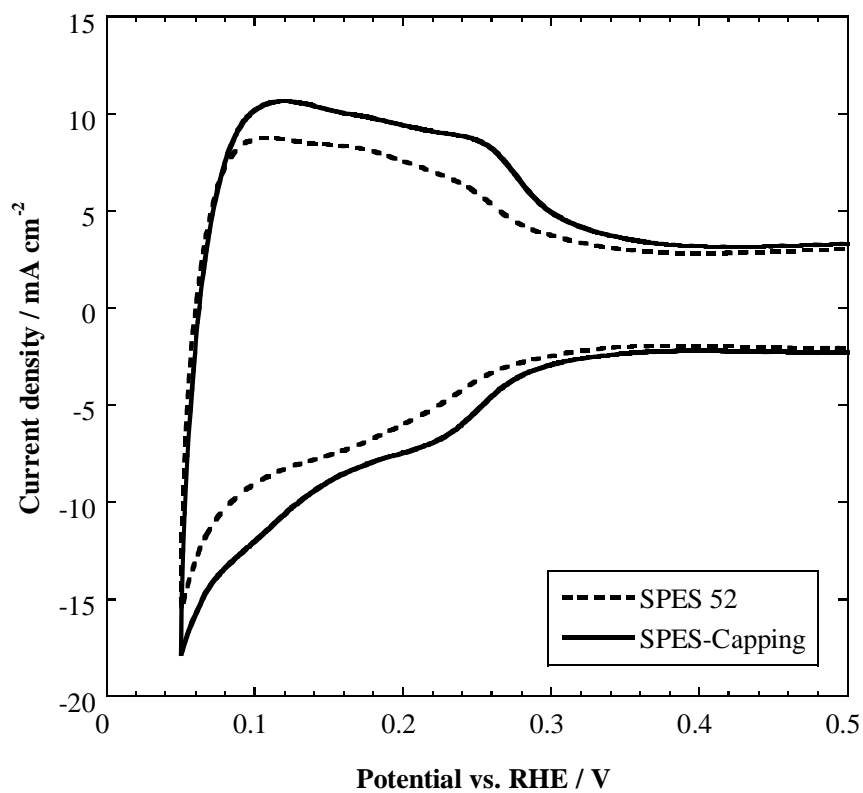


Figure A-4. CV curves of the MEA with SPES (dash line) or SPES-capping electrolyte (solid line).

謝辞

本研究は、2008年4月から2013年3月までの5年間、東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻山口猛央研究室において行われたものです。本研究を行うにあたり、多くの方にご指導、ご支援を頂き、ここに感謝の意を表したいと思います。

山口猛央教授には、研究内容におけるディスカッションや考察の仕方だけでなく、研究に対する姿勢など、様々な方面からご指導して頂きました。研究以外でも山口先生と接すること多く、この5年間で一人の人間としても成長させて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

岩本正和教授、山元公寿教授、宍戸厚准教授には、大変お忙しい時期にも係わらず、本博士論文の副査をご担当いただきまして、誠に感謝しております。

講師の田巻孝敬先生には、常に研究の方向性について一緒に考えて頂き、研究の仕方など教えて頂きました。また、お忙しい時期にも係らず、本博士論文の副査をご担当頂き、ここに感謝致します。

助教の大橋秀伯先生には、様々な研究の可能性などを提示して頂き、広い視野をもって研究を進める重要性を教えて頂きました。研究に対する心構えなども教えて頂き、安全に研究することができ、ここに感謝致します。

東京大学大学院医学系研究科の伊藤大知准教授には、山口研究室に入った時に1から研究の仕方や安全性などを丁寧に教えて頂きました。東京大学の准教授になられた後でも、時間があるときには私とディスカッションして頂き、感謝致します。

東京工業大学分析支援センターの中村紳兵様には、ICP測定に関して多くのサンプルを測定して頂き、感謝致します。

山口研究室秘書の鈴木絹江さん、大森のり江さん、大沼昌子さんには、様々な事務手続きや研究費の管理などをして頂き、研究生活全般でお世話になりました。感謝致します。

修士課程、博士課程の5年間で、研究室の先輩、後輩に大変お世話になりました。

李柱明博士、原伸生博士、黒木秀記博士、Bhalchandra Kakade 博士、Chuyi Zeng 博士、Limjeerajarus Nuttapol 博士、片柳雄大研究員、田畑洋研究員、Sailaja Gopalakri 研究員、

Arumugam Balamurugan 研究員、時盛ひとみ技術員、宮西将史特任助教、豊田将平さん、平出篤志さん、藤井啓太郎さん、菊地佑磨さん、渡辺麻衣子さん、岩元望さん、佐藤謙さん、小川敬也さん、阿部友昭さん、杉山朋晴さん、菅原勇貴さん、池雪琴さん、天宮清一さん、汪海林さん、Faizly Asmat さん、青沼堯さん、有坂拓さん、坂下繭子さん、谷川裕司さん、中西信三さん、藤本治貴さん、蝦名紗衣さん、長谷川旭さん、皆川貴彦さん、荒拓也さん、有馬大介さん、飯島敦史さん、小倉俊さん、武井俊樹さん、溝江昌洋さん、奥田龍太郎さんとは、実験やゼミで多くのディスカッションをさせて頂き、また研究室生活でも大変お世話になりました。特に、同じ研究グループの小川敬也さん、青沼堯さんとは深くディスカッションする機会が多く、本論文を構成する上で非常にお世話になりました。また、卒業論文の指導を一部担当させて頂いた荒拓也さんには、筆者の力不足で大変苦勞をかけたましたが、彼の研究に対する丁寧さや努力のおかげで良い研究を行うことができ本論文の一部を構成しています。

また、同期として 5 年間共に切磋琢磨してきた大柴雄平さん、張涵さんには、丁香美さんには、公私で大変お世話になり、研究だけでなく非常に有意義な研究室生活を送ることができました。深く感謝致します。

パナソニック株式会社で当研究室の OB である石川潤さん、株式会社ノリタケカンパニーリミテドの G. M. Anilkumar 博士、張沛霖博士には、無機材料合成やハイブリッド材料合成に関して多くのディスカッションをさせて頂き、感謝致します。

大学の同期、大学外の友人達には、多くの刺激を受け、時には励まされ、様々な面で助けられました。この場を借りて感謝致します。

末筆ながら、私をここまで育てていただき、研究に集中できるように配慮し、精神的にも経済的にも支えて頂いた両親、姉に深く感謝申し上げます。

平成 25 年 2 月
中島 達哉