

称号及び氏名 博士（工学） 井殿 大

学位授与の日付 平成 26 年 6 月 20 日

論文名 「Analysis of Mass Transport Properties and Microstructure of
Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell
(固体高分子形燃料電池触媒層の物質輸送特性と微細構造の解析)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 松岡 雅也

副査 武藤 明德

論文要旨

21 世紀に入り、気候変動が人類共通の最大の課題と言われている。気候変動は世界中の人々の暮らしに密接した問題であり、持続可能な社会を実現するためにも重大な課題である。人間活動に伴う CO₂ 排出が、その主要因と考えられている。我が国の総 CO₂ 排出量のうち、運輸部門が約 13% を占めており、そのうちおよそ 75% が自動車からの排出によるものである。自動車からの CO₂ 排出量を削減するため、水素を燃料とした燃料電池、特に固体高分子形燃料電池 (PEFC) を動力源として用いる燃料電池自動車 (FCEV) の研究が進められているが、普及には至っていない。普及に対する最大の課題はコストであり、触媒として用いられる Pt が材料コストの多くを占めている。Pt 使用量を低減するためには、Pt を最大限有効に利用し、電流-電圧特性を大きく向上させる必要がある。そのためには、触媒活性を向上させること、ガス (H₂, O₂) や H⁺ などの物質の輸送性を向上させることが有効である。FCEV の運転条件を考慮すると、高電流密度で運転する方がスタックのセル数を低減することができ、コスト低減効果が大きい。そのため、物質輸送性の観点から触媒層を最適化する必要があるが、触媒層は非常に複雑な微細構造を有しており、電気化学反応と水、ガス、H⁺ の輸送とが複雑に絡み合っているため、触媒層内における現象の理解が十分ではない。そこで、反応物である H⁺ とガスの触媒層における輸送性を評価可能な手法をそれぞれ開発し、それらを用いて各物質の輸送性について解析した。さらに、触媒層の微細構造を評価する手法を新たに開発し、微細構造と物質輸送性の相関について解析した。解析結果に基づき、各物質の輸送性を支配する因子を明らかにし、物質輸送性の観点から最適な触媒層構造を明らかにした。

本論文は、全 5 章から構成されており、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は本論文の緒言であり、研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、触媒層内における H⁺ 輸送抵抗の新規評価手法として、Pt を含まない擬似触媒層を用いた評価手法を開発し、それを用いた H⁺ 輸送性の解析結果について述べた。通常の膜電極接合体 (MEA) は電解質膜をアノードとカソードで挟持した構造であるが、擬似触媒層を 2 枚の電解質膜で挟持したも

のを、アノードおよびカソードの中間に配したMEAを作製し、その両極に加湿した水素を流通させて電流-電圧特性を調べた。アノードおよびカソードで起こる電気化学反応は、それぞれ水素酸化反応と水素発生反応であり、それらの過電圧は十分小さい。したがって、電流を流した際に生じる電圧降下は、2枚の電解質膜、さらには擬似触媒層内における H^+ 輸送抵抗によるものといえる。電解質膜の H^+ 輸送抵抗を別途計測し、差し引くことにより、擬似触媒層における H^+ 輸送抵抗のみを抽出することに成功した。擬似触媒層として、異なるカーボン担体 (Ketjen black (以下 KB) および Graphitized ketjen black (以下 GKB)) を用いた場合の H^+ 輸送性を本手法により評価した結果、KB を用いた場合の H^+ 輸送抵抗は GKB を用いた場合よりも大きくなることが分かった。このような差が認められた原因を明らかにするため、アイオノマーの被覆率を電気二重層容量 (C_{dl}) の湿度依存性から求める手法を新たに開発した。この手法を用いて、アイオノマーのカーボン担体への被覆率、さらには被覆面積を求め、被覆面積の比の平方根からアイオノマーの屈曲度の差を評価した。詳細な解析の結果、カーボン担体の外表面積を小さくし、アイオノマーの屈曲度を低くする、あるいは触媒層内におけるアイオノマーの体積分率を大きくすると、 H^+ 輸送性の向上することがわかった。しかしながら、それらの構造因子だけでは、輸送抵抗の差を説明することはできず、カーボン担体が異なることによりアイオノマーの物性が変化している可能性が示唆された。アイオノマーによる水の吸着挙動について解析するため、多孔質担体として知られる KB について、モデルを用いてカーボン一次空孔内への吸着水量を求め、アイオノマーへの吸着水量を分離した。その結果、KB を用いた場合、アイオノマーの水吸着能が電解質膜に比べて低下している可能性が示唆された。さらなる解析から、KB 表面上に多く存在する表面官能基がアイオノマーの水吸着能を低下させ、その結果、 H^+ 輸送抵抗が増大することを明らかにした。

第3章では、第2章で開発した、カーボン担体に対するアイオノマー被覆率の評価手法を改良し、Pt に対するアイオノマーの被覆率を計測する手法の開発について述べた。通常の触媒層では、導電体として Pt とカーボン、電解質としてアイオノマーと水がそれぞれ存在する。また、導電体/電解質界面において電気二重層が形成され、その容量は C_{dl} で表される。擬似触媒層と異なり、実触媒層では Pt の寄与が分離できないため、第2章の手法は適用できなかった。そこで、CO が Pt に強く吸着する性質を利用して Pt の C_{dl} への寄与を分離し、さらに第2章で開発した C_{dl} の湿度依存性評価法と組み合わせることにより、Pt およびカーボンに対するアイオノマーの被覆率をそれぞれ評価可能な手法を開発した。この手法を用い、異なるカーボン担体 (KB および GKB) に Pt を担持した触媒のアイオノマー被覆率を評価した結果、KB では、Pt に対するアイオノマー被覆率が 0.3~0.4 と小さく、カーボンに対する被覆率 (0.3 弱) と同程度であった。このことから、アイオノマーは KB の一次空孔には侵入できないことが分かった。また、GKB では、カーボンに対する被覆率が 0.9~1.0 と大きかったが、Pt への被覆率は約 0.5 であった。これは、一次空孔が無く、表面積が小さい GKB 担体では、Pt 粒子が凝集しており、その凝集体の空隙にアイオノマーが侵入できないためと考えられた。本章で開発した手法により、これまで定量が困難であったアイオノマー被覆率など、実触媒層の微細構造が評価可能であることを明らかにした。

第4章では、対極からのクロスリークを利用した、簡便なガス輸送抵抗計測手法を開発し、それを用いて触媒層におけるガス輸送抵抗の湿度感度、ガス種 (H_2 および O_2) による差異、輸送抵抗と触媒層微細構造との関係について解析した。湿度依存性については、どちらのガスを用いた場合にも、湿度の低下に伴いアイオノマー中のガス輸送抵抗が増大することを明らかにした。これは電解質膜と同様の傾向であった。ガス種による差異としては、アイオノマー中の酸素輸送抵抗が、水素に比べて 10 倍以上大きいこと

を見出した。これは、電解質膜を用いた場合 (2~3 倍程度) よりも大きかった。これは、(1)Pt とアイオノマーの相互作用によりアイオノマーの酸素透過性が変化した、(2)Pt へのアイオノマーの吸着により酸素還元反応に対して有効な表面積が減少した、(3)酸素還元反応により生じる生成水の対向流の影響で酸素輸送抵抗のみが顕著に増大したからであると考えられた。さらに、一次空孔内の Pt のみを CO で被覆することにより、カーボン担体の一次空孔内外におけるガス輸送抵抗を評価する手法を開発した。この手法を用いて解析した結果、一次空孔外のガス輸送抵抗が一次空孔内より約 5 倍大きいことが分かった。ガス輸送抵抗は、ガスの消費反応が生じる触媒表面積の関数であり、表面積の増加に伴い抵抗が低下する。一次空孔内外の Pt 表面積を比較すると、空孔内の方が大きく、上記の差は Pt 表面積の差によるところが大きいと考えられた。それぞれの輸送抵抗を物性として比較するためには、触媒表面積で規格化する必要がある。そこで、Pt 表面積あたりの抵抗として比較すると、一次空孔内外の抵抗比はおおよそ 1.34 : 1 となり、一次空孔内の方が大きいことが分かった。これは、水中と電解質膜中とのガス透過性の比では説明できず、一次空孔内の輸送距離が長い可能性が示唆された。以上より、多孔質担体の一次空孔内にある Pt は、有効表面積を増大させ、結果としてガス輸送抵抗の低減に繋がるが、Pt を有効に活用するためには、一次空孔の幾何構造についても最適化する必要があると結論づけた。

第5章では、本研究で得られた知見を総括した。

以上、本論文では、 H^+ およびガス輸送の観点から、(1)少なくとも、アイオノマーと接しうる外表面上における表面官能基が少ない、(2)一次空孔容量が多い、(3)一次空孔深さがなるべく浅い、という条件を満たす多孔質カーボン担体に Pt を担持した電極触媒を用い、アイオノマーを一次空孔に侵入させないように添加した触媒層が最適であることを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、固体高分子形燃料電池触媒層の物質輸送特性と微細構造の解析に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) Pt を含まない疑似触媒層に水素ポンプ法を適用すると、相対湿度 (RH) の低い条件下でも触媒層内の H^+ 輸送抵抗を精度良く計測可能であった。また、疑似触媒層の電気二重層容量 (C_d) の RH 依存性より、触媒層微細構造の重要因子であるアイオノマー被覆率を算出することに成功した。
- (2) H^+ 輸送の支配因子は、①アイオノマーの体積分率、②屈曲度、③水蒸気吸着能であり、①アイオノマー投入量の増大と空隙率の減少、②アイオノマーが被覆可能な担体外表面積の低減、③担体表面官能基の低減により H^+ 輸送抵抗が減少することを見出した。
- (3) CO 吸着と C_d 解析を組み合わせ、実触媒層における Pt およびカーボン担体へのアイオノマー被覆率計測手法を開発し、KB と GKB 担体を用いた場合の被覆率を得た。その結果、一次空孔を多く有する KB 担体では、アイオノマーが空孔内に侵入できず、どちらの被覆率も低かったのに対し、一次空孔の無い GKB 担体では、アイオノマーは担体のほぼ全表面を被覆するが、Pt 粒子が形成するクラスター内部には侵入できないことを明らかにした。

- (4) ガスクロスリークを利用し、低RH条件下でも適用可能な新規ガス輸送抵抗計測手法を開発した。さらに、COによる部分被覆処理を組み合わせ、一次空孔内外のPtへのガス輸送抵抗の分離に成功した。触媒層のH₂とO₂輸送抵抗は、電解質膜の場合と同様、RHの低下に伴い上昇したことから、アイオノマーのガス輸送抵抗が触媒層のガス輸送を支配していることを明らかにした。
- (5) 一次空孔内外のガス輸送抵抗を分離して評価した結果、①Pt表面積で規格化すると、一次空孔内の抵抗の方がやや大きい、②空孔内のPt表面積は空孔外より約8倍大きく、全体の抵抗の低減に寄与することを見出し、一次空孔内のPtは、より小さな空孔に存在するものほどガスの輸送距離も短くなるため、有効に働くことを明らかにした。

以上の研究成果は、低白金量を目指した固体高分子形燃料電池触媒層の最適構造の設計にきわめて有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。