

固体高分子形燃料電池におけるスラリー特性 が 発電性能に及ぼす影響

森山, 将平 / MORIYAMA, Shohei

(発行年 / Year)

2017-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2017-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(理工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2016年度修士論文

論文題名 固体高分子型燃料電池における
スラリー特性が発電性能に及ぼす影響

指導教員 森 隆昌 教授

大学院理工学研究科
応用化学専攻修士課程

15R2125

氏名 モリヤマ 森山 ショウヘイ 将平

目次

第 1 章	序論	4
第 2 章	カーボン粒子の分散凝集評価と制御	15
第 3 章	アイオノマーの分散状態と吸着機構	42
第 4 章	触媒粒子及びアイオノマーの分散状態が PEFC 発電性能に及ぼす影響	64
第 5 章	発電性能向上の検討	96
第 6 章	結論	110
	参考文献	112
	謝辞	115

第1章 序論

1.1 地球環境とエネルギー

近年、世界経済の発展とともに環境問題やエネルギー問題への関心が高まっている。これらの問題は、現在のエネルギー使用体系と密接な関わりがあり、そのエネルギー使用の大半は化石燃料の燃焼によるものである。このように人類の活動により排出される二酸化炭素が地球温暖化の主要因になっている可能性が高いとされている。先進国はもとより、発展途上国も今後の経済成長が見込まれている中、この問題がより加速されていくのは自明である。また、化石燃料は枯渇の懸念がある。加えて、化石燃料は地球上に遍在するため、エネルギーの安定供給の観点からも不安視されている。

一方で、エネルギーは人間の営みには必要不可欠であり、今後も需要は増加すると考えられている。そこで、太陽光発電や風力発電といった新エネルギーへの期待が高まっている。しかし、これらの新エネルギーは現在のエネルギー需要を賄うためには、量的に不足しており、天候などの自然環境によって発電が左右されるため、安定供給への課題も抱えている。

このことから、当面は化石燃料に依存した社会が続くと考えられる。そこで、注目されているのが水素エネルギーであり、その一つとして燃料電池 (Fuel Cell, FC) が挙げられる。水素を利用する FC は、発電時には二酸化炭素を排出せず、生成物が水のみであるクリーンなエネルギー変換デバイスである。加えて、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、発電効率が高いことと、作動温度が比較的低温であることから、小型化が容易であることが特徴である。将来的には、新エネルギーなどを利用して生成された水素を用いることが期待されているが、当面は化石燃料を改質することにより得られた水素を利用し、現在利用されている大規模火力発電システムや自動動力源であるエンジンよりも化石燃料を有効に利用することが目標となっている^[1,2]。

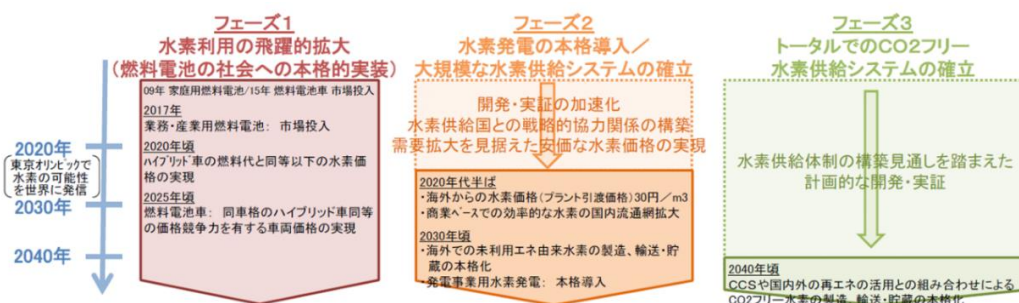


Fig. 1-1 Directions for a hydrogen society

1.2 固体高分子形燃料電池の特徴

燃料電池には様々な種類があり，内部の電解質の種類によって，固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)，熔融炭酸塩形燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)，リン酸形燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)，そして固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) と分類される。それぞれは作動温度や電力密度が異なる。中でも PEFC は作動温度が 100°C 未満と最も低く，小型化・軽量化が可能であることから，携帯用電源，家庭用電源，車載用動力源として利用されている。

商業的な観点からは，2009 年にエネファームという統一名称で家庭用の燃料電池システムの一般発売が開始された。この第一世代として利用されている燃料電池が PEFC である。後に，SOFC を用いたより効率的な第二世代のエネファームも登場したが，PEFC タイプも改良が進められている。

日本においては，2002 年から燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) の実証研究など本格的な取り組みを開始した。FCV は，車載タンクに充填された水素と，空気中の酸素とを燃料電池で反応させ発電，モーターを駆動させる電気自動車である。エネルギー効率が高いために，Well to Wheel すなわち，総合効率として化石燃料の採掘から車両走行までに排出される二酸化炭素量を低減が実現可能である。本格的量産と普及の道筋を整えるため，各種原料からの水素製造法，現実の使用条件下での FCV の性能，環境特性，エネルギー総合効率や安全性などに関する基礎データを収集してきた。この中で FCV は，車両効率，燃料充填時間，耐久性，寒冷地対応などの面で実用水準を達成し，基本性能は満足する技術レベルに到達している。このような技術的な進展を背景に，2014 年に FCV が市場に投入された。

ここでの競合技術は，内燃機関エンジンおよび二次電池である。エンジン技術に関しては，近年の効率改善が目覚ましい。また，二次電池搭載の電気自動車 (Electric Vehicle, EV) もすでに販売が開始されている。PEFC の優位性は，エンジン並みの航続距離である。従来の自動車としての快適性を損なわずにエネルギー効率を高めることが期待されている。

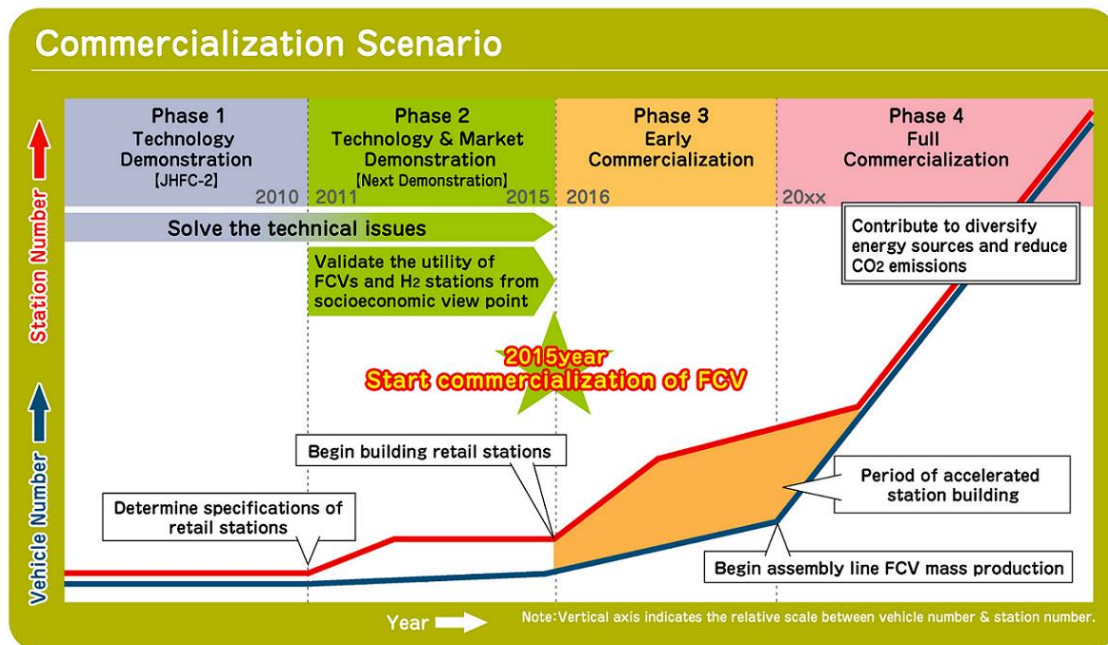


Fig. 1-2 Commercialization of FCV and hydrogen stations ^[3]

	PAFC	MCFC	SOFC	PEFC	AFC
原料	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG, 石炭等	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG 等	水素
作動気体	水素	水素, 一酸化炭素	水素, 一酸化炭素	水素	水素
電解質	リン酸	炭酸リチウム/炭酸カリウム	安定化ジルコニア	陽イオン交換膜	水酸化カリウム
イオン伝導種	水素イオン	炭酸イオン	酸素イオン	水素イオン	水酸イオン
運転温度	約 200°C	約 650°C	約 1000°C	常温～約 100°C	常温～約 100°C
発電効率	40~60%	50~60%	50~60%	40~60%	45~60%
開発段階	商用化段階	試験研究～実証段階	試験研究～実証段階	試験研究～実証段階	宇宙船に実用されている

Fig. 1-3 Fuel cell types and classification ^[4]

1.3 PEFC の作動原理と構造

1.3.1 構造概要と発電原理

PEFC の最小構成部材は、高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) とその両端に付与される電極である。一方の電極に燃料 (水素) を、もう一方の電極に空気 (酸素) を供給することで、酸化還元反応による発電がおこなわれる。その電気化学反応はアノード側では、



また、カソード側では、



の反応が起こり、全体として



となる。アノードで水素が触媒反応によりプロトンと電子に分離し、プロトンは PEM 内を、電子は外部回路を移動し、カソードで酸素と反応し水が生成される。電極は、触媒層 (Catalyst Layer, CL) とガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) から構成されており、PEM と併せた一体構造となっている。

FC で取り出せるエネルギーは、エンタルピー変化である。一方で、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、次の 1.4 式に示す Gibbs の自由エネルギー変化で表わすことができる。

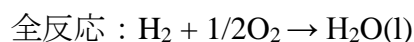
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [1.4]$$

水素-酸素の PEFC では、Nernst の式により理論起電力は以下の式で算出でき、標準状態 (25 °C, 1 atm) での理論電圧は 1.23 V である。

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad [1.5]$$

また、FC の理論効率 ε は、標準生成 Gibbs エネルギー変化 ΔG^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], 標準生成エンタルピー変化 ΔH^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]とすると、次式で定義され、

$$\varepsilon = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad [1.6]$$



において、

$$\Delta G^0 = -237.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (HHV)}$$

であるから、理論効率は 83 % となる。生成物が液体または気体の場合は水の凝縮熱が異なり、液体の場合は高位発熱量 (HHV, High Heating Value), 気体の場合は低位発熱量 (LHV, Lower Heating Value) という。効率を表示するとき、HHV か LHV かで異なるのでその表示が必要である。

以上は標準状態のときの値であるが、温度が変化するとエンタルピー変化および Gibbs の自由エネルギー変化の値も変化するため、理論起電力と理論効率は変化する。

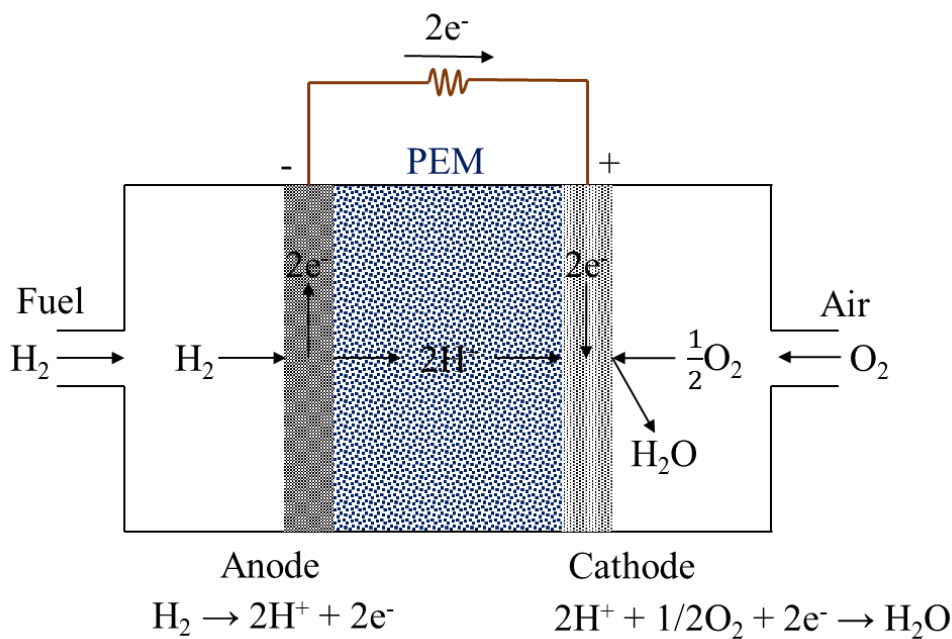


Fig. 1-4 Principle of fuel cell power generation

1.3.2 電極触媒層

酸化還元反応促進のために触媒として白金が用いられる。白金は貴金属であり、PEFCの高コスト化の最大の原因の一つである。かつては、白金ブラック粒子単体で触媒層を形成していたため、白金の使用量は約 $30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ にもなり、出力も低かった。現在では、一次粒子径が数十 nm の高導電性のカーボンブラックを担体として、数 nm の白金を担持した白金担持カーボンが用いられている。これにより、白金の使用量は約 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と初期の 100 分の 1 程度まで低減された。また、出力向上の観点からは、PEM の構成材料である Nafion を触媒中に分散させることによって、飛躍的な出力向上が可能となった^[5]。

触媒層はナノスケールの構造を持つ多孔体であり、基本的な構成要素はアイオノマーと白金カーボンである。アイオノマーとしては PEM 同様、Nafion がよく用いられる。この触媒層は、白金カーボン粒子、水、アルコール、アイオノマーからなるスラリーを塗布、乾燥をさせて、圧着転写することで作製される。微細構造は、密な構造であればガス拡散抵抗が上昇し、発電性能の低下につながる一方で、疎な構造であるとカーボンやアイオノマーの連続性が失われるため、イオン電導抵抗が大きくなると考えられる。そのため、こういったトレードオフの関係を示す触媒層は、発電に最適な構造が存在するはずである。これまで触媒構造を評価した数多くの報告^[6-8]があるが、未だ最適な微細構造は十分に解明されていないのが現状である。

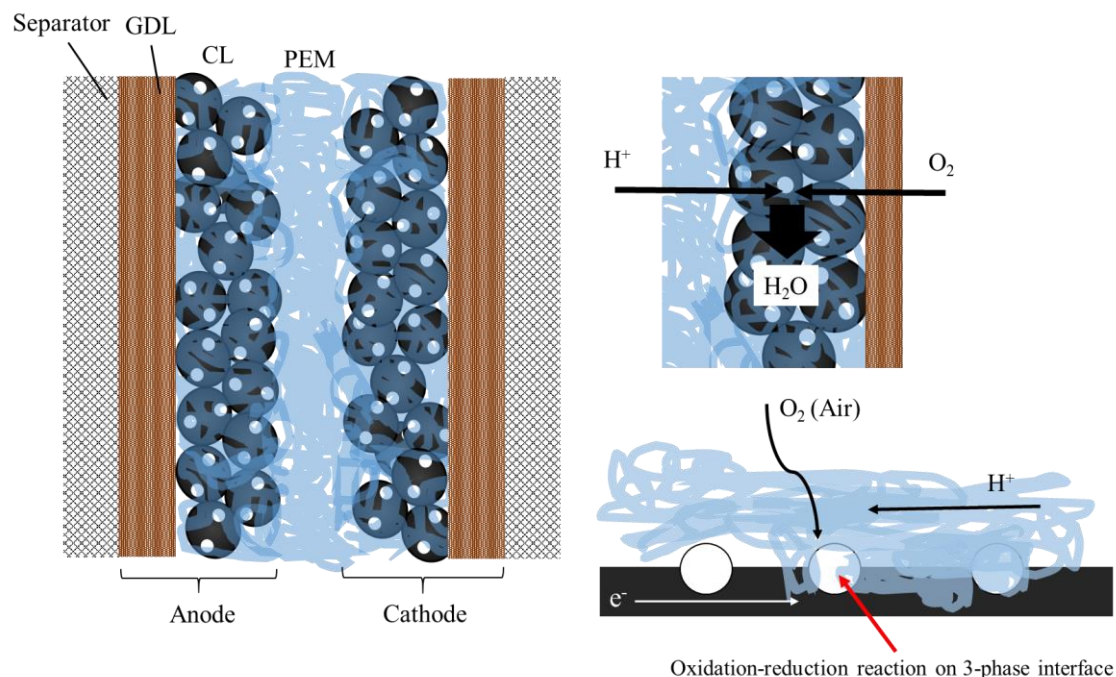


Fig. 1-5 Structure of single cell and CL

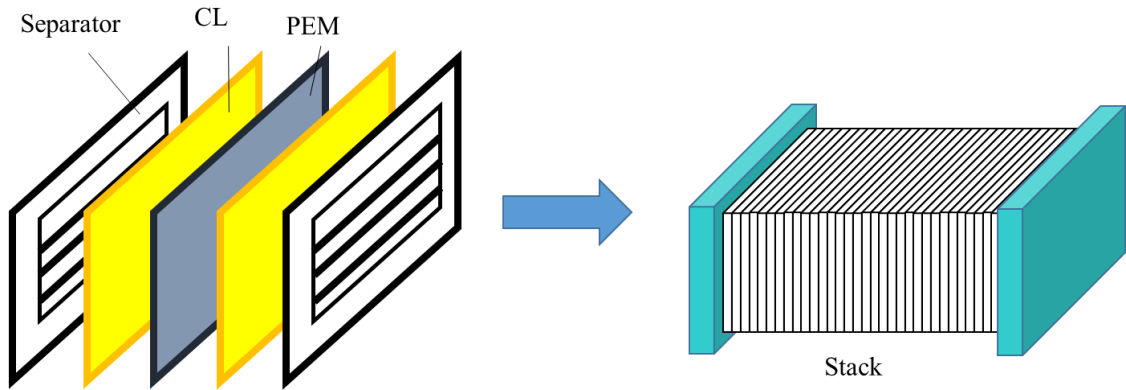


Fig. 1-6 Stack configuration from single cell

1.3.3 高分子電解質 (アイオノマー)

PEFC の電解質には一般的にアイオノマーと呼ばれるイオン交換膜が用いられている。イオン交換膜は、①アノードで生成された水素イオンをカソードまで移動させる (プロトン伝導)、②水素と酸素が直接接触しないようにガスの透過を抑制する (ガス隔離)、③アノードとカソードが電氣的に短絡しないように絶縁の機能を有する (電子隔離)、の役割を担っている。イオン交換膜はフッ素系と炭化水素系に大別され、化学的安定性に優れ、高いプロトン伝導度を有するパーフルオロスルホン酸ポリマーと呼ばれるフッ素系膜が主流となっている。DuPont 社が開発した Nafion は多くの研究で用いられている。

Nafion の構造式を Fig. 1-7 に示す。疎水性で骨格となる主鎖と親水性のスルホン酸基を有する側鎖から構成されている。スルホン酸基は数 nm の球状のクラスターを形成し、これが直径 1 nm 程度の円柱状のチャンネルでつながっている^[9]。クラスターに水が取り込まれるとクラスターおよびチャンネルの径は膨潤し、水素イオンはこの中を移動する。

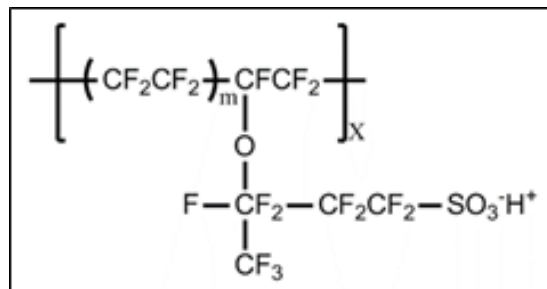


Fig. 1-7 Chemical formula for Nafion

1.3.4 ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL)

GDL はカーボンナノファイバーから構成される多孔質構造を有するものが広く用いられており、カーボンペーパータイプとカーボンクロスタイプに大別される。現在では、触媒層と GDL の間に微細孔層 (Micro Porous Layer, MPL) を設けることにより性能向上を図れることが知られており^[10]、多くの場合 PEFC 電極構造は触媒層、MPL 及び GDL の三層構造である。

1.3.5 過電圧

電圧降下は、エネルギーの損失によるものとされ、理論起電力と実際の電圧の差を過電圧と呼ぶ。その発生原因により、活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧と分類される。それぞれ、カソード内の酸化還元反応における電荷の移動抵抗、プロトンや電子輸送に伴い発生する導電抵抗の増大、及び反応場における反応物質の濃度低下に起因している。理論起電力を E_0 、それぞれの過電圧を η とすると、発電中の電圧 E [V] は以下の式で表すことができる。

$$E = E_0 - (\eta_a + \eta_r + \eta_d) \quad [1.7]$$

したがって、これらの過電圧を減少させることで、高い性能を得ることができる。

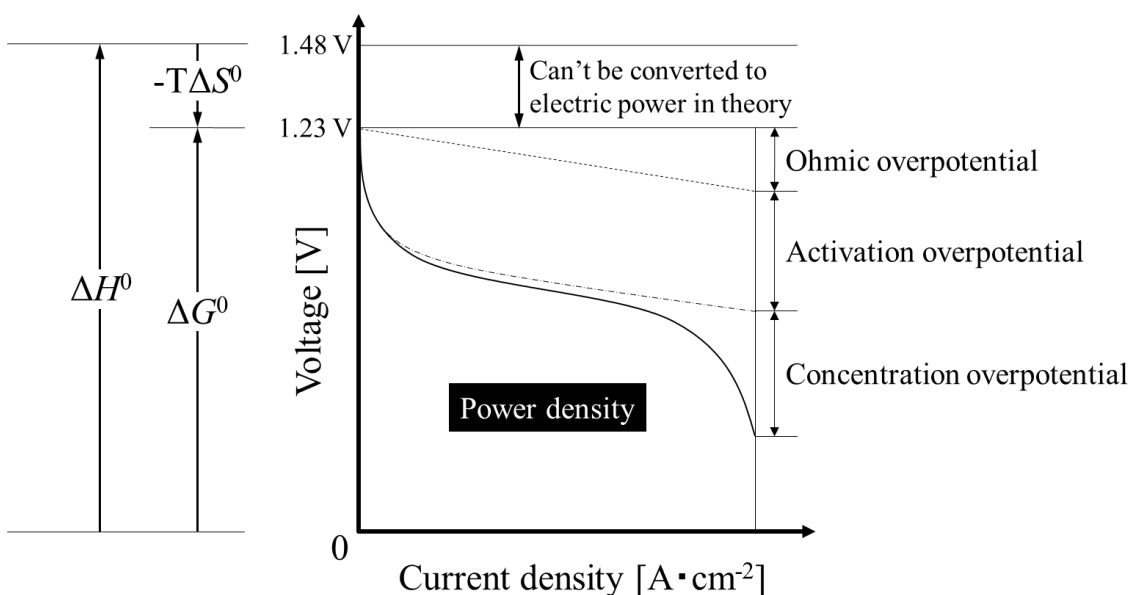


Fig. 1-8 Relationship between I-V characteristics and energy

1.4 研究背景と目的

1.4.1 PEFC 普及に向けた取り組み

FCの本格普及には、水素製造に関わる技術開発やインフラの整備に加え、電池そのものの高性能化、低コスト化が必要となってくる。これらは互いに独立するものではなく、システムの高性能化は原料削減にもつながるため、低コスト化にも期待できる。低コスト化においては、白金代替触媒を導入した研究^[11,12]や長時間運転における電池劣化を防止するための耐久性を向上した研究^[13,14]など数多く報告されている。高性能化においては、電気デバイスであるPEFCはその内部における物質輸送が発電性能に大きな影響を及ぼすと考えられる。白金は酸化還元反応の触媒であり、またカーボンは電子の、アイオノマーはプロトンの、細孔はガス及び生成水の輸送をそれぞれ担うためである。いずれの輸送パスが十分に形成されていないと、物質輸送が阻害されセル内の抵抗が大きくなり、過電圧が上昇する。したがって、微細構造を制御することが高性能化には非常に重要であり、複雑な触媒層構造と物質輸送現象の相互関係を理解する必要がある。触媒層構造が発電性能に重要な影響を及ぼすことは**1.4.2**で示す既往の研究でも数多く示唆されているが、十分な解明には至っていない。

1.4.2 既往の研究

Giinther^[15]は、PAFCでは、電解質が液体であり触媒が有効に利用されているように、PEFCにおいても触媒を三次元的に利用する必要があることを明らかにした。また、出力の観点から、PEMの構成材料であるNafionを触媒層中に分散させることによって、飛躍的な出力向上が果たされた^[16]。これらの研究をもとに、全固形体であるPEFCで触媒層にアイオノマーを利用する試みがなされた。Lee^[8,17]らは、触媒層の構造も評価し、触媒層において、有効に働いている白金は10%以下にとどまっていることや、触媒層の厚み及び単位面積当たりの白金目付量と発電性能の関係について明らかにした。これらを受けて、白金の有効利用を目的とした研究^[6]も行われてきた。

触媒層の構造に着目した研究もなされており、Inoueら^[7]は触媒層の細孔構造とガス輸送抵抗の関係をシミュレーションにより明らかとし、細孔径と細孔容積に着目して微細構造の最適化を検討した。ガス輸送抵抗は触媒構造のみならず、カソードにおける還元反応で生成された水分が凝縮して滞留することにより、触媒層内の局所反応分布に影響を及ぼすことが考えられる。Phengxayら^[10,18]は高電流密度運転条件で水分生成量が増加するため、水の輸送現象が重要な役割を果たすことを示した。

作製プロセスの観点からも、Yimら^[19]はPEMへの圧着時におけるプレス圧を

変化させた研究を行った。Shin ら^[20]は、Nafion をコロイド状にして触媒ペーストを調製することで、電池性能が大きくなることを示した。Komoda ら^[21,22]は、粒子充填状態の定量化手法として膜厚変化法を提案した。触媒スラリーの乾燥条件やレオロジー解析に着目することで、乾燥条件や塗工速度を最適化した。

アイオノマーについての研究は数多く行われており、カーボンに対するアイオノマーの質量比率を示す I/C 比に関する報告^[6,23-28]が多い。アイオノマーの導入量が多くなるとガス拡散および電子伝導の抵抗が増大する一方で、導入量が少なすぎると触媒層中のアイオノマーの連続性が失われることで触媒層全体にネットワークがうまく形成されず、イオン伝導抵抗が上昇することが報告されている。Fouquet ら^[29]は、供給するガスの湿度によって、アイオノマーのプロトン伝導性能が変化することに着目し、供給ガスの湿度を変化させて発電性能を評価した。また、Zhao ら^[30]は様々な有機溶媒を用いて、スラリーの溶媒組成を変化させたことによって作製された触媒層のプロトン伝導を実験的に示した。NMR を用いてスラリー中のアイオノマー吸着量を測定した事例^[31]や、溶媒のアルコール濃度を変化させてアイオノマーの分散状態の制御が可能であること^[32]など、様々な視点からアイオノマーの存在状態が評価されている。

このように、原料やその配合比や触媒層の厚みを変化させて、触媒層構造と発電性能を評価した例はあるが、スラリー中の粒子分散状態の評価及び評価結果と発電特性の関係については未だ未解明な部分が多く、微細構造の制御はほとんど行われていないのが現状である。

1.4.3 本研究の焦点と目的

触媒層の作製プロセスは、水やアルコールを用いた溶媒に粒子及びアイオノマーを加えて触媒スラリーを調製し、シートに塗布・乾燥することで作製される。一般的に、触媒スラリー中の粒子が分散していれば触媒層は密な構造になる^[33,34]ため、スラリー特性と触媒層構造には相関があると考えられる。したがって、触媒層の適切な微構造制御のために、プロセスの最適化以上にスラリー中の触媒粒子及びアイオノマーの分散凝集評価・制御が重要である。しかし、それらの分散状態が触媒層構造に及ぼす影響は明らかにされておらず、発電性能向上の指針が十分に解明されていないのが現状である。特に、触媒層構造の最適化を検討するには、原料やその配合比、及び触媒の目付量を揃えた評価が必要である。

そこで本研究ではスラリーの溶媒を変化させることで、触媒粒子やアイオノマーの分散状態を制御し、触媒層構造と発電性能を比較した。電圧降下の触媒層構造要因を明らかにし、それと密接な関係があるスラリー評価指針を解明することで、さらなる性能向上を目指す最適なスラリー設計指針を確立すること

を目的とする。

1.5 本論文の構成及び概要

第 1 章である本章は、近年の国際的な問題である環境とそこでの FC の位置づけについて説明する。PEFC の基本構造及び発電原理、各構成部材の概要について示す。そして、PEFC 普及に向けての問題点及び課題を提示し、本論文の目的を説明する。

第 2 章では、触媒層の構造を変化させる因子であると考えられる粒子の分散凝集について論じる。基本的に触媒層の微細構造は、スラリー中の粒子分散状態が大きく関与すると考えられる。したがって、スラリー特性の評価が重要である。本章では、溶媒のアルコール組成を変化させてカーボンの分散性を評価し、粒子の分散凝集状態を変化させる因子を解明することを目的とした。

第 3 章では、プロトン伝導物質であるアイオノマーの存在状態及びそれを変化させる因子の解明を試みた。本章では、溶媒のアルコール組成比率を変化させて、アイオノマーの存在状態を明らかにした。

第 4 章では、触媒層構造と発電性能の関係を明らかにするとともに、触媒層作製のための最適なスラリー設計指針の確立を目的とする。2 章及び 3 章で明らかとなった分散状態の制御を基に、溶媒条件を変えることで、触媒構造と発電性能を定量的に比較した。

第 5 章では、4 章で明らかとなったスラリー設計指針を基に、さらなる発電性能の向上のために触媒スラリーの最適化を目的とした。原材料のレシピは同様にし、作製プロセスを変化させることでスラリー特性を制御し、発電性能の向上を試みた。

第 6 章では、本研究の結論を示す。

第2章 カーボン粒子の分散凝集評価と制御

2.1 はじめに

FC の触媒層は原材料を溶媒に分散させ触媒スラリーを調製し、それを塗布、乾燥、圧着転写することで作製される。触媒層は、触媒粒子とする白金カーボン、プロトン伝導を担うアイオノマーで構成されている。触媒層構造が密になりすぎると燃料や酸素の拡散抵抗が増加する。さらにカソードで生成される水を効率的に排出できないなどの問題が起こる。逆に、疎になりすぎると、酸化還元反応の効率が低下する、電子及びプロトンの輸送抵抗が増加すると考えられる。つまり、触媒層には最適な構造が存在すると考えられる。

一般的には、触媒層構造は粒子分散性などのスラリー特性を制御することで、変化させることが可能である。基本的に粒子が分散していれば密な構造に、凝集していれば疎な構造となることが知られている。したがって、スラリー特性の評価および制御が必要不可欠である。

そこで、最適な触媒層の構造を解明するためには、スラリー特性と電極の発電性能を比較することが必要である。しかし、疎水性粒子であるカーボンの分散評価は十分に行われておらず、技術者の勘と経験に頼っているのが現状である^[35]。

本実験ではカーボン粒子の分散状態を評価し、その制御を行うことを目的とした。溶媒中のアルコール濃度をパラメータとしてスラリーを調製し、粒子の分散性やアイオノマーの吸着量を評価した。

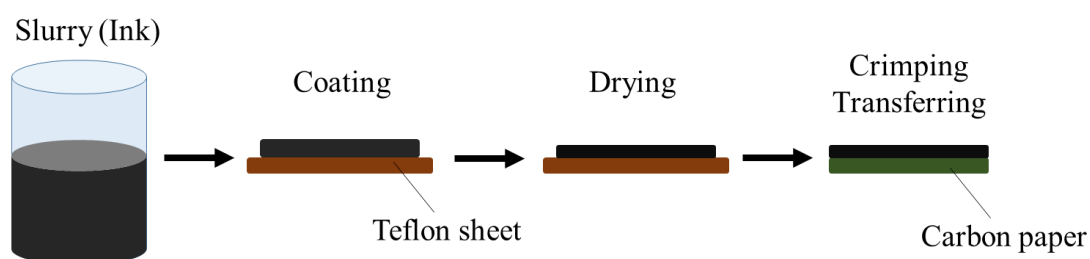


Fig. 2-1 Preparation processes of catalyst layer

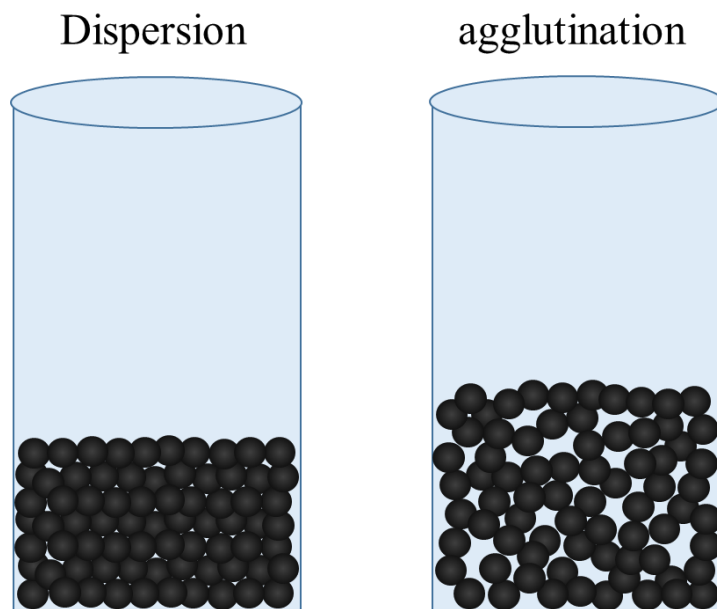


Fig. 2-2 Microstructure of particle in the case of dispersion and agglutination state in the slurry

2.2 スラリー特性の評価方法

2.2.1 流動特性評価

粒子の分散状態を評価するのに広く用いられているのが見かけ粘度である。一般的に分散媒の粘度および粒子濃度が同一条件において、粘度が高ければ粒子が凝集、小さければ分散していることを示す。これは、凝集粒子の内部に溶媒を取り囲むことで、見かけの粒子濃度が増加し粘度が上昇するためである。せん断応力を τ [Pa], せん断速度を $\dot{\gamma}$ [s⁻¹]とすると、粘度 μ [Pa·s]は以下の 2.1 式で求めることができる。

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [2.1]$$

流動特性評価には共軸二重円筒型回転粘度計（RheolabQC, Anton Paar 製）を用いて、任意のせん断速度におけるせん断応力を測定し、流動曲線を求める。

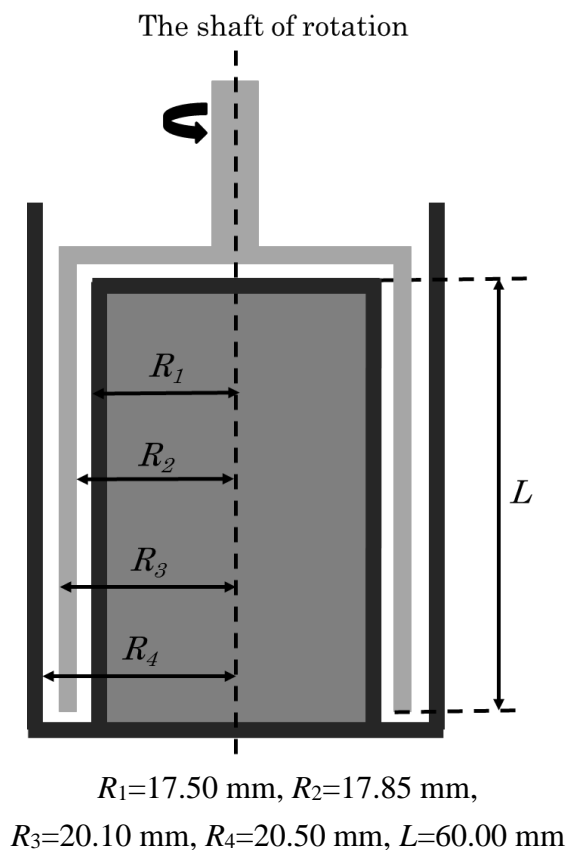


Fig. 2-3 Measurements of coaxial rotational viscometer

2.2.2 沈降試験

スラリー中の粒子は溶媒との密度差によって粒子が時間の経過とともに沈降する。すなわち、カーボン粒子は時間の経過とともに沈降し堆積層を形成する。スラリー中の粒子濃度が同一であれば、堆積層の高さは、粒子が凝集していれば高く、分散していれば低くなる。したがって、粒子の充填率（堆積層の高さ）を測定することで、粒子の分散状態を評価することができる。粒子濃度を φ_0 [-], スラリー高さを h_0 [m], 堆積層高さを H [m] とすると、充填率 Φ [-] は以下の 2.2 式で求めることができる。

$$\Phi = \frac{h_0}{H} \varphi_0 \quad [2.2]$$

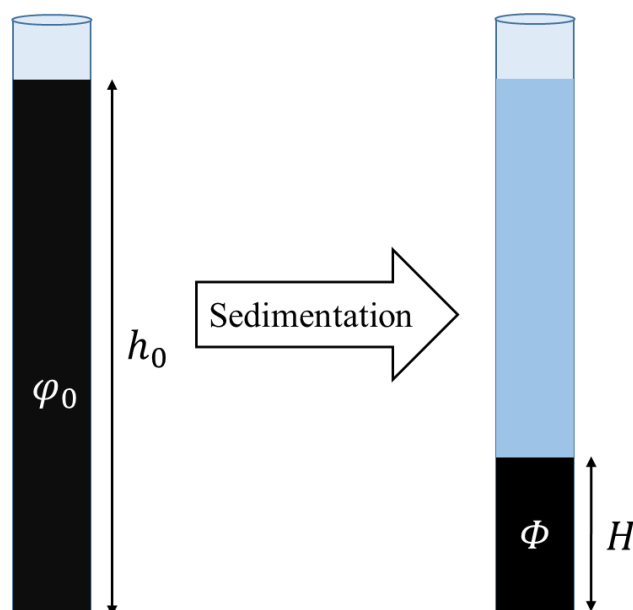


Fig. 2-4 Evaluation method of packing fraction

2.2.3 高分子吸着量

仕込みの高分子濃度と遠心分離によって粒子を完全に沈降させて残った上澄みの高分子濃度の差を測定することによって、粒子に吸着した高分子量を求める。ナフィオン濃度 C_0 [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]の溶媒 V [L]に粒子を M [g]入れ、粒子を沈降させ、上澄みの濃度を C [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]とすると、吸着量 W_M [$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{Particle}$]は以下の 2.3 式で求めることができる。また、吸着率 x_M [-]を示す場合は、以下の 2.4 式で求めることができる。

$$W_M = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad [2.3]$$

$$x_M = 1 - \frac{C}{C_0} \quad [2.4]$$

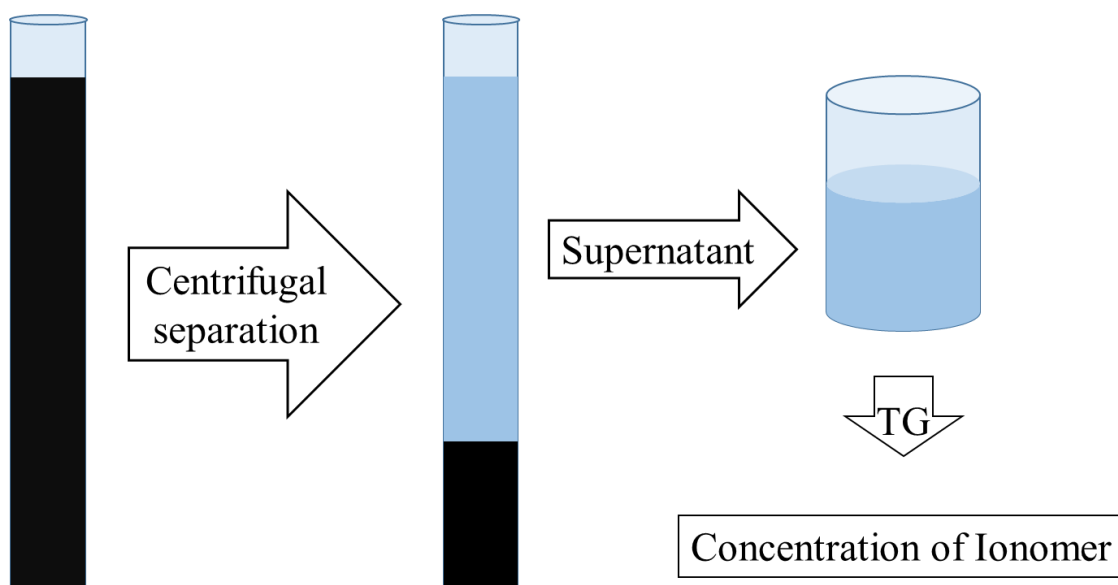


Fig. 2-5 Evaluation method of adsorption amount

2.2.4 ゼータ電位測定

ゼータ電位は粒子の分散凝集を変化させる要因の一つである。ゼータ電位が高いと静電反発力が大きくなるため分散する。本実験ではゼータ電位を電気泳動法で測定する。イオン濃度が高い場合、電気二重層の厚さが粒子径に比べて極端に小さくなり、近似的に次式に示すスモルコフスキーの式で電気泳動速度からゼータ電位が求められる。真空の誘電率 ϵ_0 は、 8.85×10^{-12} [F·m⁻¹]は電気泳動速度を u [m²·V⁻¹·s⁻¹]、媒液の比誘電率を ϵ_r [-]、分散媒の粘度を μ_f [Pa·s] とすると、ゼータ電位 ζ [V]は、以下の 2.5 式で求めることができる。

$$\zeta = \frac{u\mu_f}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad [2.5]$$

ただし、水の比誘電率は 10～30 °C の範囲では、水温 t [°C]において、

$$\epsilon_r = 87.8 - 0.37t \quad [2.6]$$

と、近似できる。

2.3 実験方法

2.3.1 スラリーの調製

試料粉体として担体粒子であるカーボンブラック (VulcanXC-72, Cabot) 及び触媒担持粒子である白金カーボン (TEC10V30E, TKK) を用いた. アイオノマーとしてナフィオン (DE2020, DuPont), 溶媒を水及びエタノールの混合溶液とした. 溶媒のエタノール濃度を 0, 25, 50, 75, 100 mass% (ナフィオン分散液の場合を添加する場合は有機溶媒が含まれるため, スラリー溶媒としてのアルコール濃度 5.5, 28, 51, 73, 95 mass%) と変化させそれぞれ, 触媒粒子の担体であるカーボンブラックスラリーを調製した (**A~E**, アルコール濃度 **A:0, B:25, C: 50, D:75, E:100 mass%**). 同様の手順で, 触媒粒子である白金カーボンを調製した (**a~d**, アルコール濃度 **a:0, b:25, c:50, d:75 mass%**). さらにカーボンブラックに対してはナフィオンを添加し, カーボンブラック/ナフィオンスラリーを調製した (**A'~E'**, アルコール濃度 **A':5.5, B':28, C':51, D':73, E':95 mass%**). ただし, スラリー全量 80 mL, 粒子濃度はナフィオン無 : 1.3 vol%, ナフィオン有 : 1.2 vol%, カーボンに対するナフィオンの質量比率で示した I/C を 1.0 [-] とした.

<スラリー調製手順>

ガラス製容器に秤量した試料粉体及び蒸留水を入れ, ミクロスパーテルで手攪拌後, エタノールを加えた. これを氷冷しながら 1 min 超音波ホモジナイザーを用いて超音波照射することで, スラリーを調製した. ナフィオンを添加したサンプルについては, 超音波照射後にナフィオンを加え, さらに氷冷しながら超音波ホモジナイザーで 1 min 超音波照射することでスラリーを調製した (手順を **Fig. 2-6** に示す). それぞれのサンプルの詳細は, **Table 2-1, 2-2** の通りである.

Table 2-1 The recipe of carbon black slurries

Sample	A, A'	B, B'	C, C'	D, D'	E, E'
Particle [g]	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
Water [g]	74.8	53.8	34.0	15.9	0
Ethanol [g]	0	17.9	34.0	47.8	59.0
Nafion [g]	2.13 (Solution 9.96 g) A'~E'				

Table 2-2 The recipe of Pt-C slurries

Sample	a	b	c	d
Particle [g]	3.0	3.0	3.0	3.0
Water [g]	74.8	53.8	34.0	15.9
Ethanol [g]	0	17.9	34.0	47.8

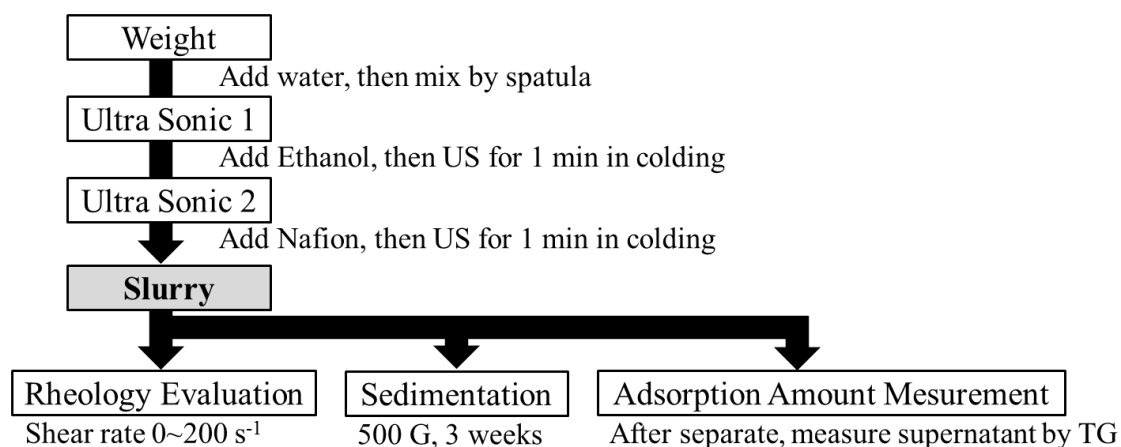


Fig. 2-6 Flow chart of slurry preparation and measurement method

2.3.2 スラリーの特性評価

調製したスラリーを、共軸二重円筒型回転粘度計 (Rheolab QC, Anton paar) で流動特性評価をした。180 s の間にせん断速度 $0\sim 200\text{ s}^{-1}$ まで線形上昇させた後、180 s で $200\sim 0\text{ s}^{-1}$ まで線形下降する操作を連続的に 2 回行った (Fig. 2-7)。

次に、試験管にスラリーを注ぎ、パラフィルムで密封し、卓上遠心機を用いて遠心加速度 45 G で数日間沈降させ、その様子と界面高さを記録した。また、最終充填に達したところでそれぞれのスラリーの充填率を計算した。

吸着量測定では、調製したスラリーを多目的冷却遠心機 (CAX-571, TOMY 精工) を用いて 20,000 G の遠心加速度で 2~3 日間、粒子が完全に沈降するまで遠心分離した。分離した上澄みは TG (TGA-50, 島津製作所) を用いて、600 °C まで $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温し、10 min 維持したときの質量変化を測定した。ナフィオンの分解温度は 300 °C 付近である^[36,37]。Fig. 2-8^[38]で示すように、300 °C より高温条件における質量変化から上澄みのナフィオン濃度を算出した。

また、調製したスラリーを数日間静置し、コーンプレート型回転粘度計 (TVE-25, 東機産業) を用いて粘度の経時変化を測定した。ただし、測定直前に氷冷しながら超音波ホモジナイザーで 45 W の出力で 30 s 超音波照射し、測定条件はせん断速度 200 s^{-1} 、25 °C とした。

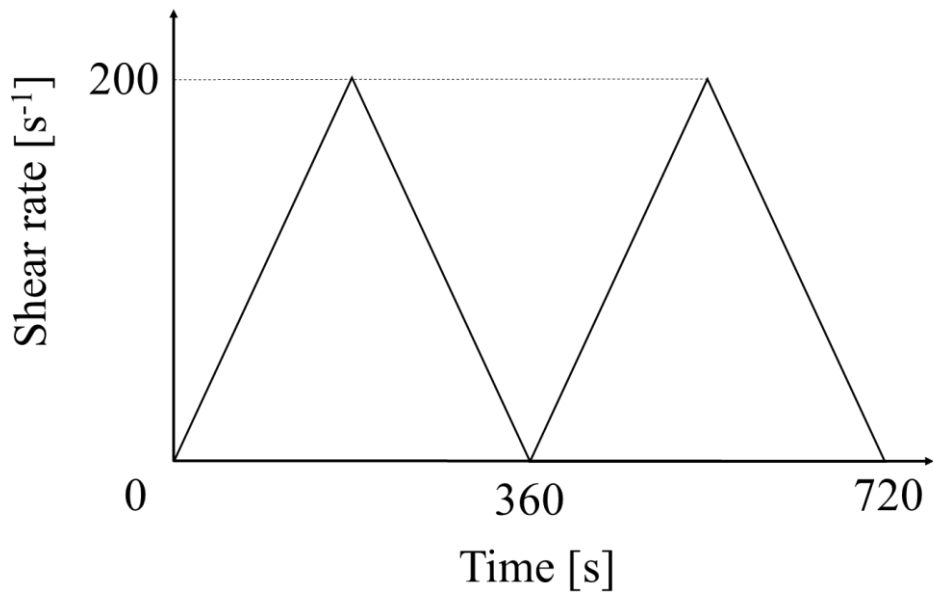


Fig. 2-7 Measuring condition of flow characteristics

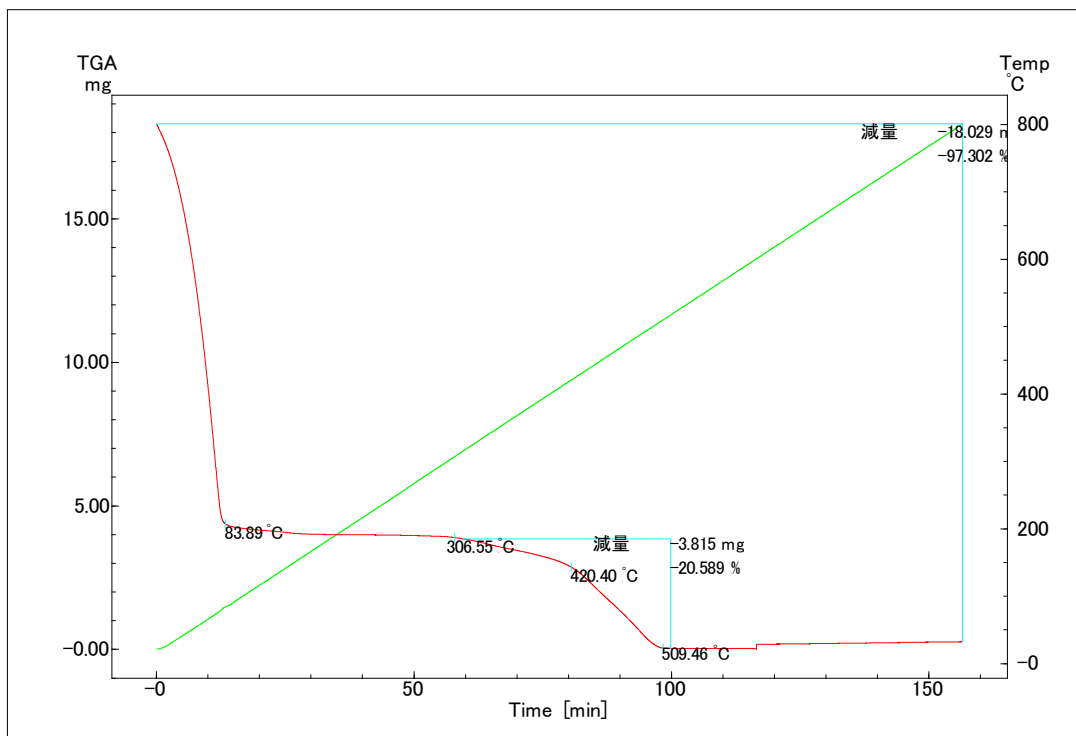


Fig. 2-8 Decomposition temperature of Nafion measured by TG^[38]

2.3.3 粒子のゼータ電位及び簡易的な濡れ性評価

カーボンブラックと白金カーボンをそれぞれ蒸留水 400 mL に耳かき 1 杯ほど加え、超音波ホモジナイザーで 5 min 超音波照射した。イオン濃度を調整するために、調製したスラリーに塩化ナトリウムを加え、硝酸及び水酸化ナトリウム水溶液で様々な pH に調整し、ゼータ電位を測定した。

粒子の濡れ性評価では、粒子濃度 1.0 vol% となるように、カーボンブラックと白金カーボンを蒸留水にそれぞれ 1.0 g, 0.71 g を加えたときの様子を記録した。さらに順に、①スターラー 300 rpm で 1 min 攪拌したときの様子、②スパチャラで 1 min 手攪拌したときの様子、③サラダ油を加え手攪拌したときの様子を記録した。

2.4 実験結果

2.4.1 流動特性評価

水エタノール混合溶液の粘度物性値は以下 **Table 2-3** のようになる。

Table 2-3 Ethanol solution viscosity at 25 °C^[39]

Ethanol concentration [mass%]	Viscosity [mPa·s]
0	0.9
25	2.1
50	2.5
75	1.9
100	1.1

カーボンブラック，白金カーボン，カーボンブラック／ナフィオンスラリーの流動曲線をそれぞれ **Figs. 2-9, 2-11, 2-13** に，せん断速度 100 s⁻¹ におけるスラリーの見かけ粘度 μ_S [Pa·s] 及び相対粘度 μ_R [-] をそれぞれ **Figs. 2-10, 2-12, 2-14** に示す。ただし，相対粘度は以下の **2.7** 式のように，スラリーの見かけ粘度を溶媒の粘度 μ_f [Pa·s] で除した値として定義した。

$$\mu_R = \frac{\mu_S}{\mu_f} \quad [2.7]$$

Fig. 2-10 に示すように，カーボンブラックスラリーの見かけ粘度はサンプル **C** (**50 mass%**) で極大値をとるが，相対粘度は極小値をとることがわかった。**Fig. 2-10, 2-12** に示すように白金カーボンおよびカーボンブラック／ナフィオンスラリーは，**A'** (**0 mass%**) での粘度値および相対粘度は大きくなり，アルコールが添加されるとそれらの値は小さくなることがわかった。

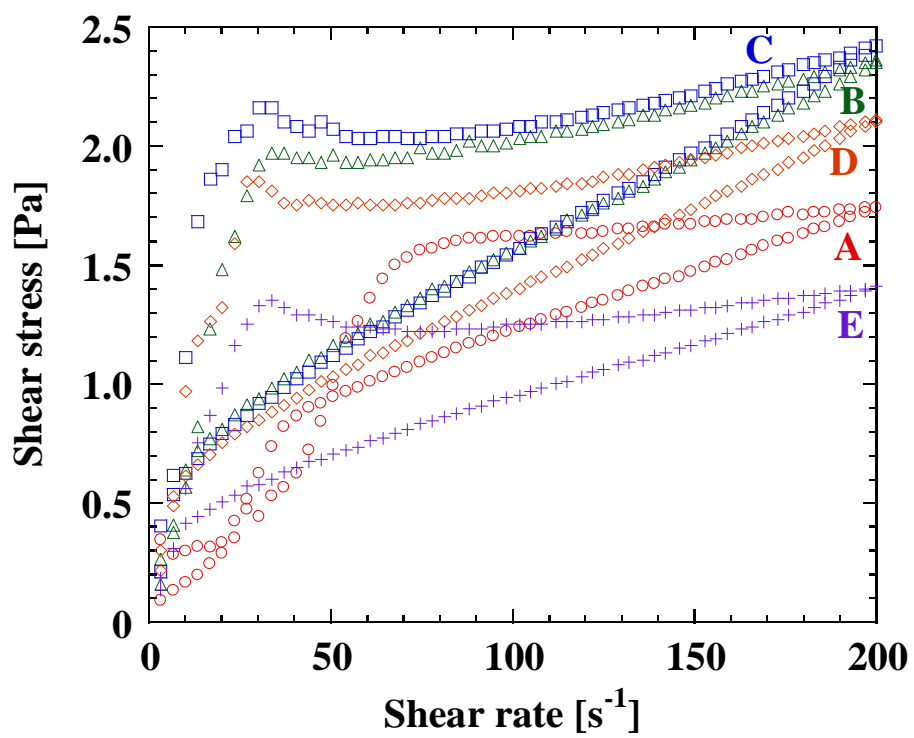


Fig. 2-9 Flow curves of carbon black slurry

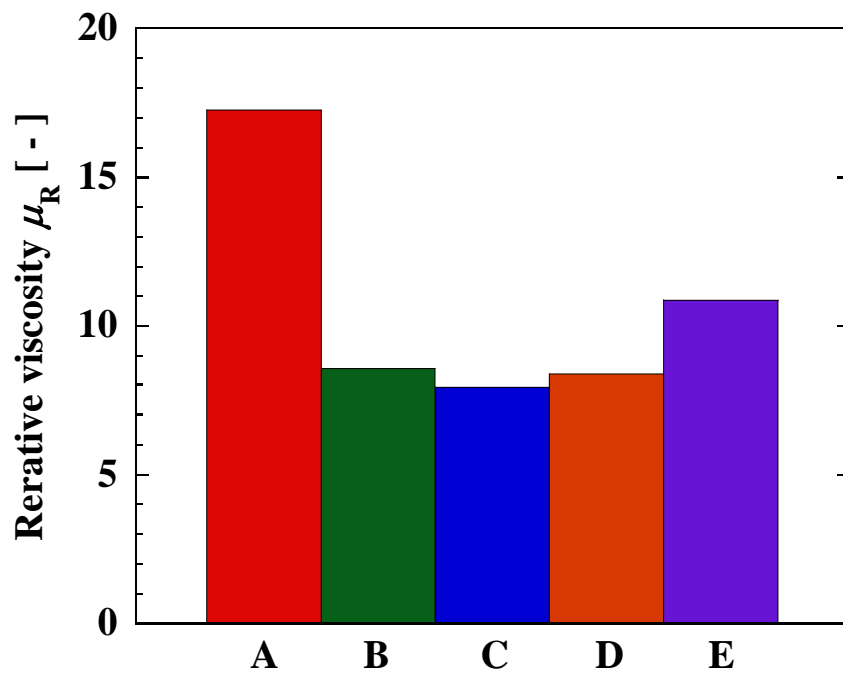
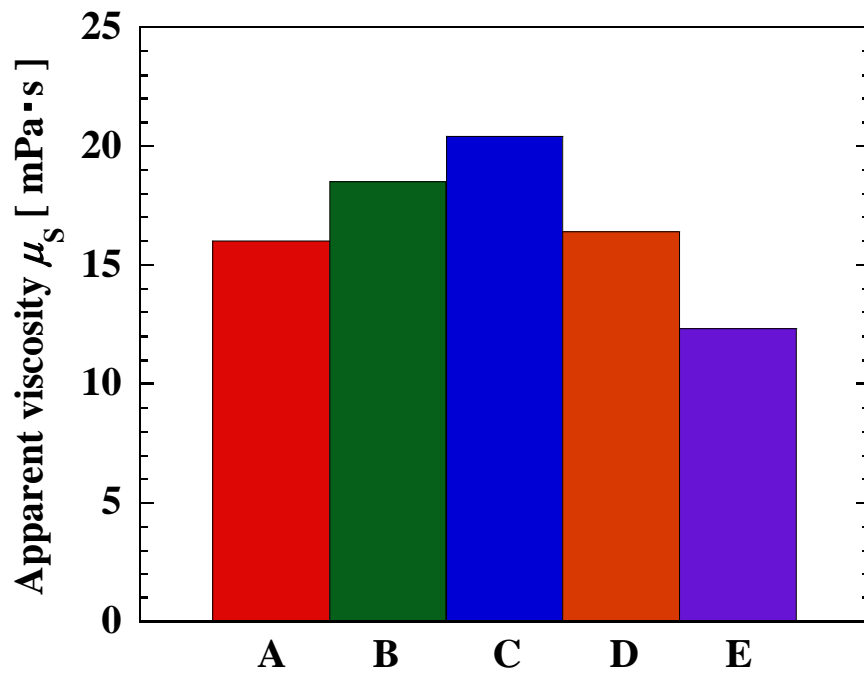


Fig. 2-10 Apparent viscosity and relative viscosity of carbon black slurry

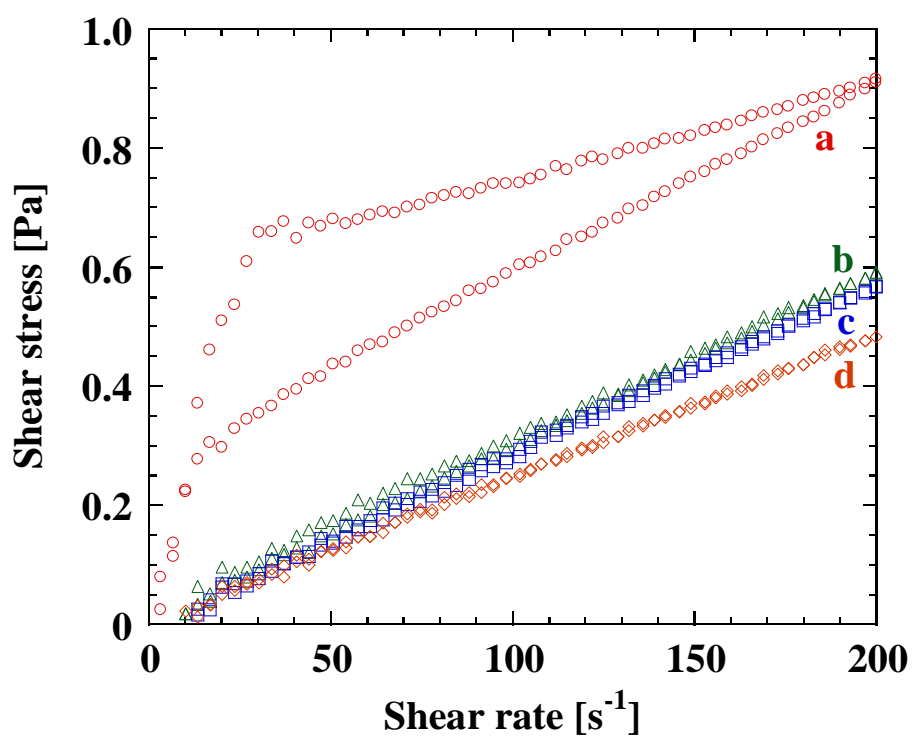


Fig. 2-11 Flow curves of Pt-C slurry

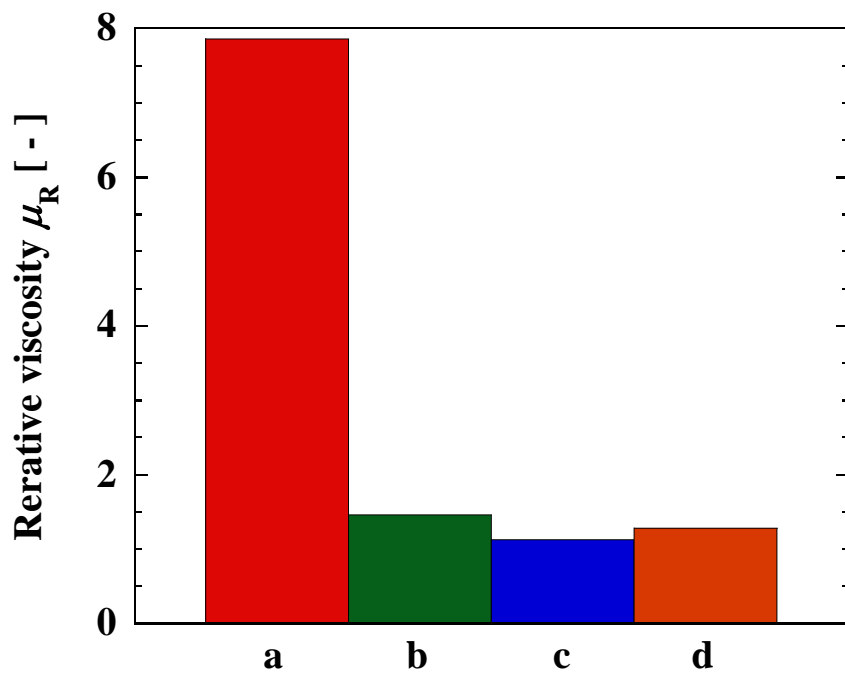
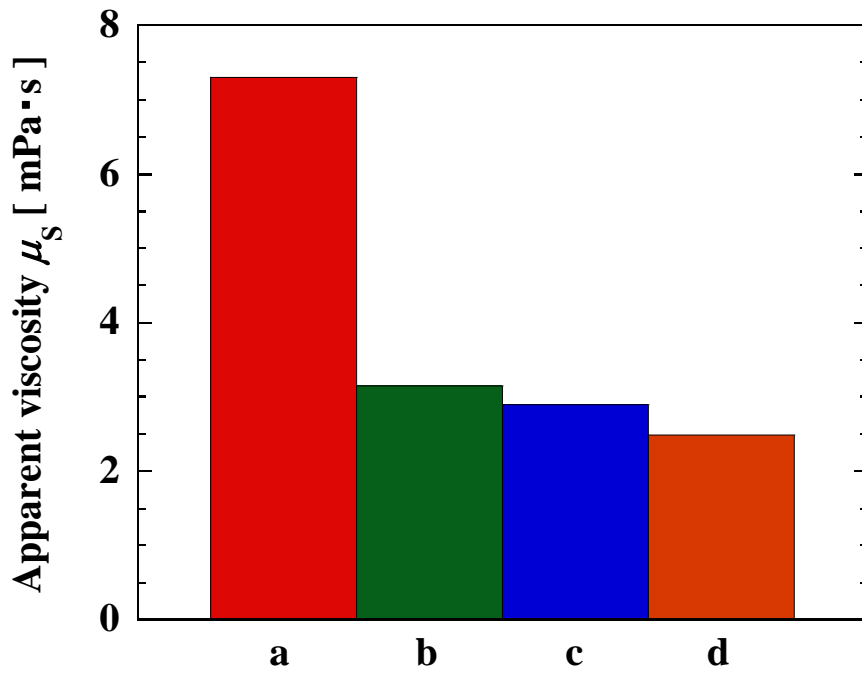


Fig. 2-12 Apparent viscosity and relative viscosity of Pt-C slurry

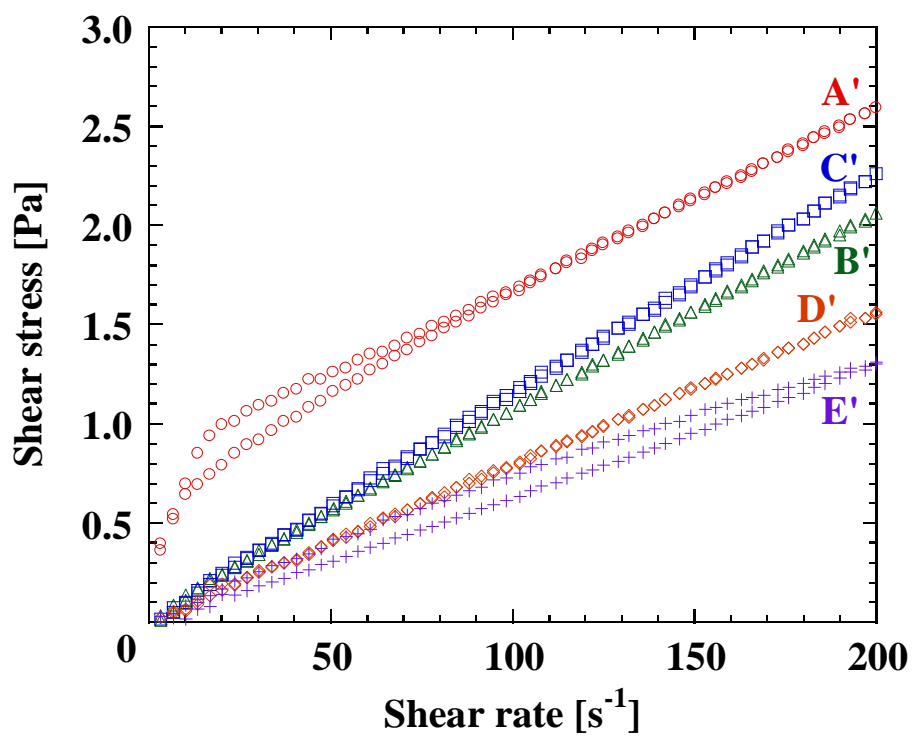


Fig. 2-13 Flow curves of carbon black slurry with Nafion

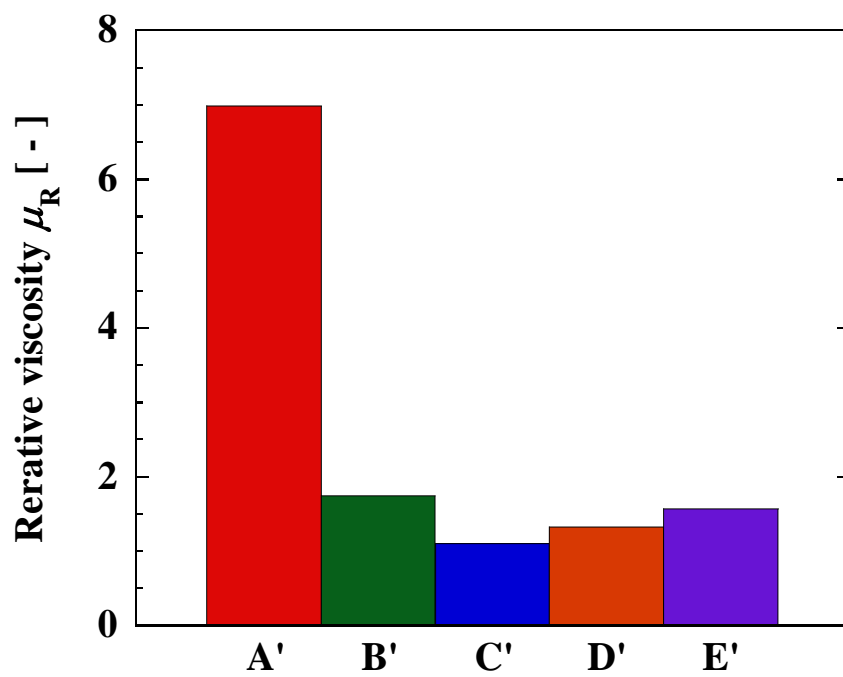
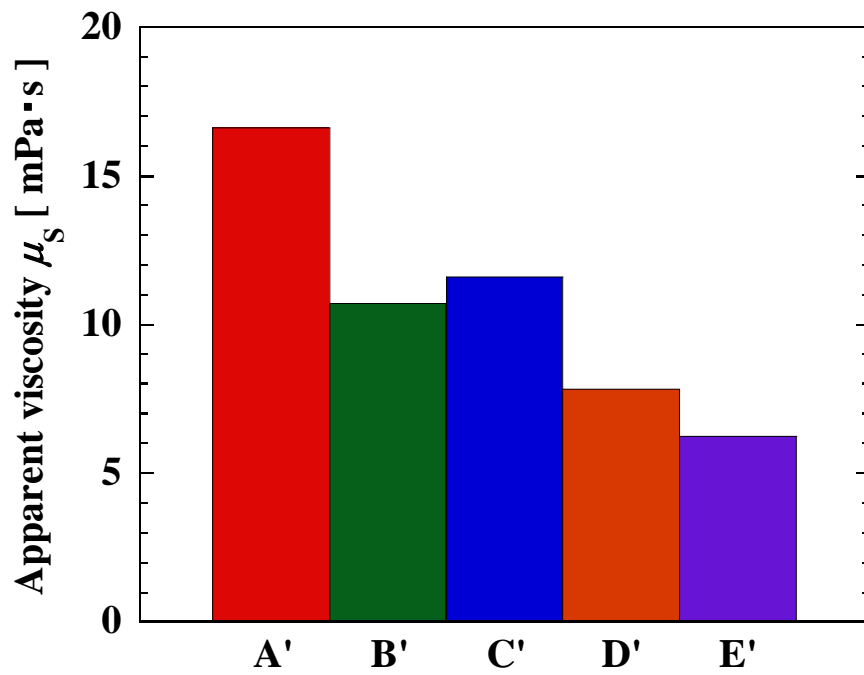


Fig. 2-14 Apparent viscosity and relative viscosity of carbon black slurry with Nafion

2.4.2 遠心沈降試験

Figs. 2-15, 2-16 にカーボンブラックおよび白金カーボンの遠心沈降における充填率を示す。カーボンブラックはアルコール濃度増加に伴い、僅かな充填率上昇がみられたが、大きな変化はなかった。白金カーボン粒子は、**c (50 mass%)** で充填率が最もよく、流動曲線や相対粘度による評価と対応することがわかった。

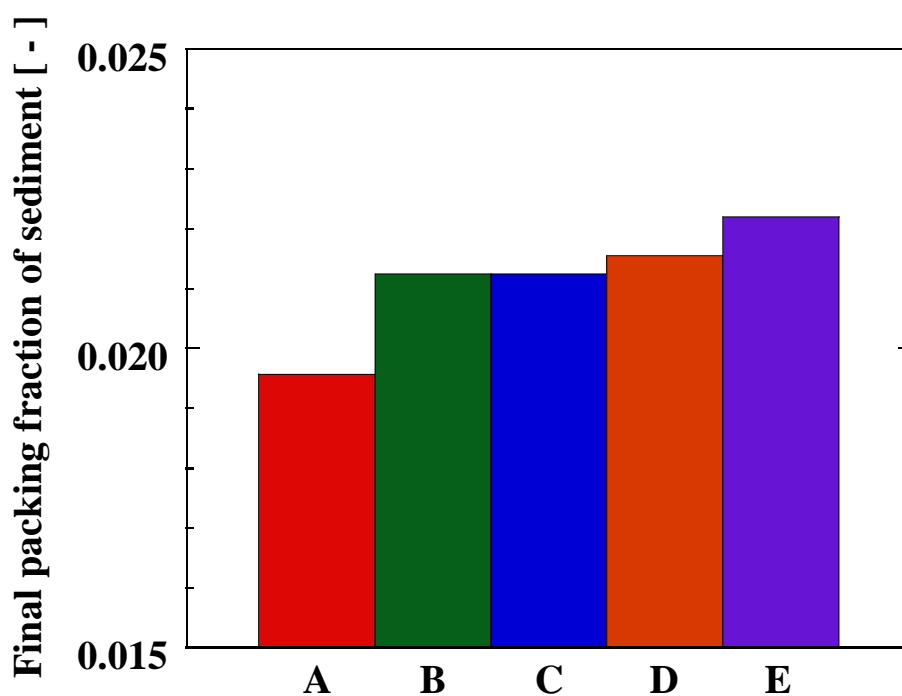


Fig. 2-15 Packing fraction of carbon black slurries

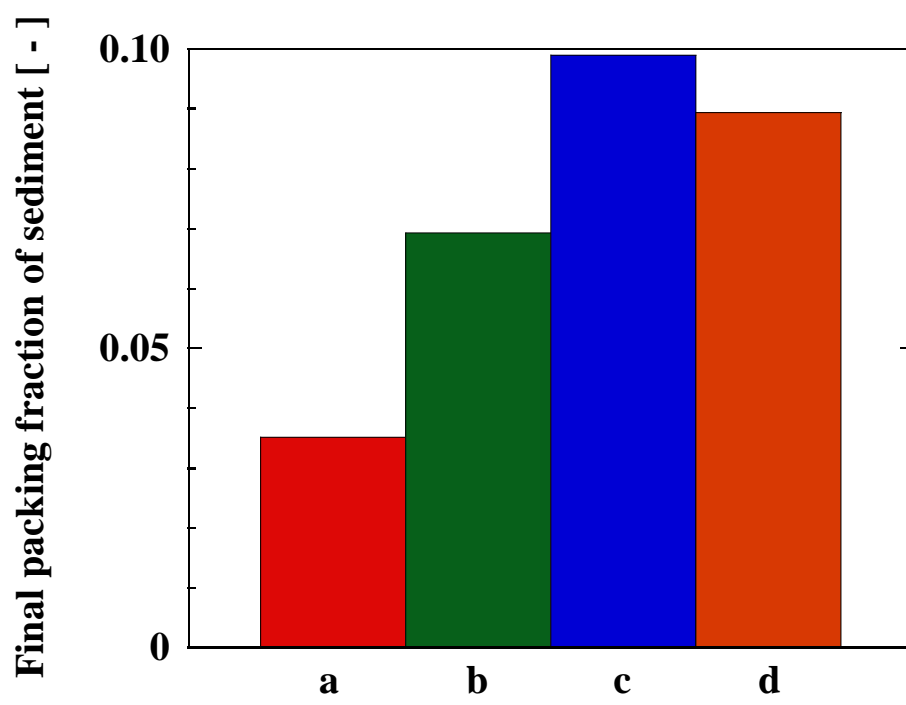


Fig. 2-16 Packing fraction of Pt-C slurries

2.4.3 吸着量測定

Figs. 2-17, 2-18 に粒子に対するナフィオンの吸着量および吸着率を示す。A' (0 mass%) では吸着量は桁違いに大きく、アルコールが添加されるとほとんど吸着しないことがわかった。

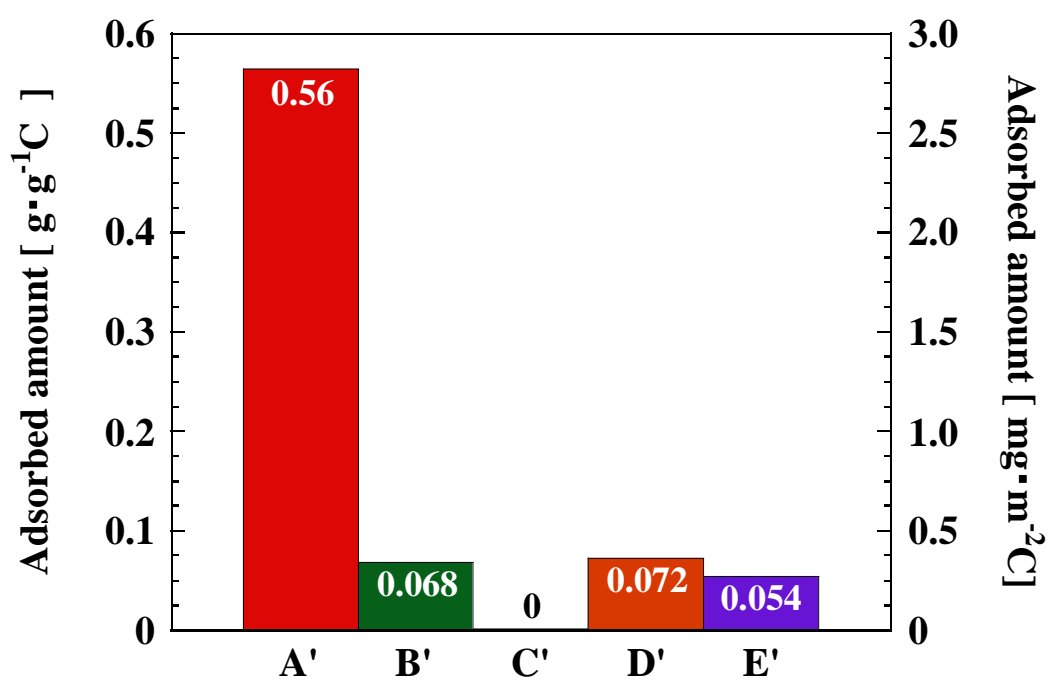


Fig. 2-17 Adsorption amount of Nafion of carbon black slurries with Nafion

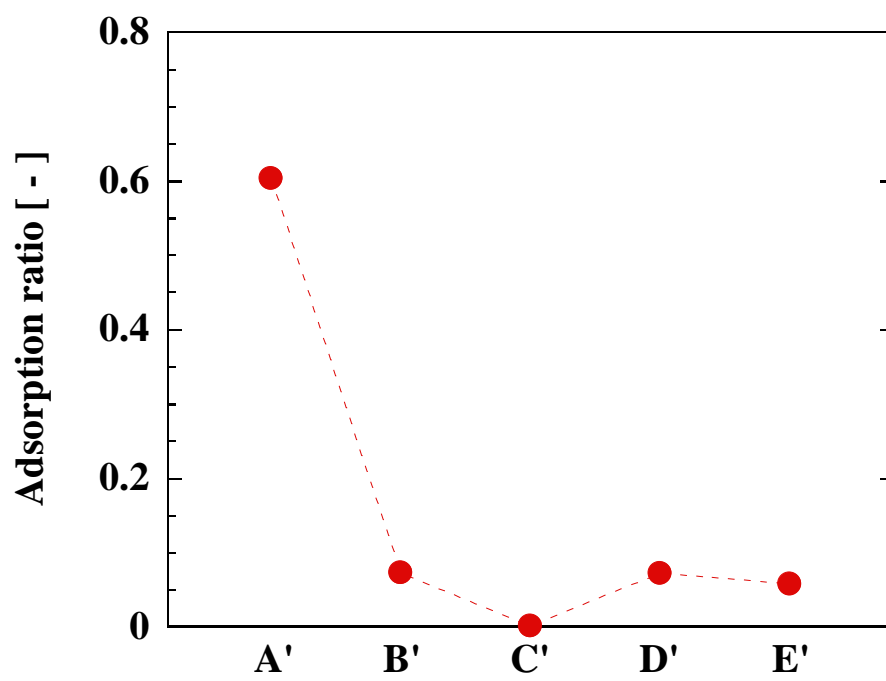


Fig. 2-18 Adsorption ratio of carbon black slurries with Nafion

2.4.4 ゼータ電位測定

Figs. 2-19, 2-20 にカーボンブラックおよび白金カーボンのゼータ電位を示す。広範囲で pH を変化させて測定したところ、カーボンブラックは酸性側では正に帯電し、等電点は pH9 付近となった。一方で、白金カーボンは常に負に帯電することがわかった。

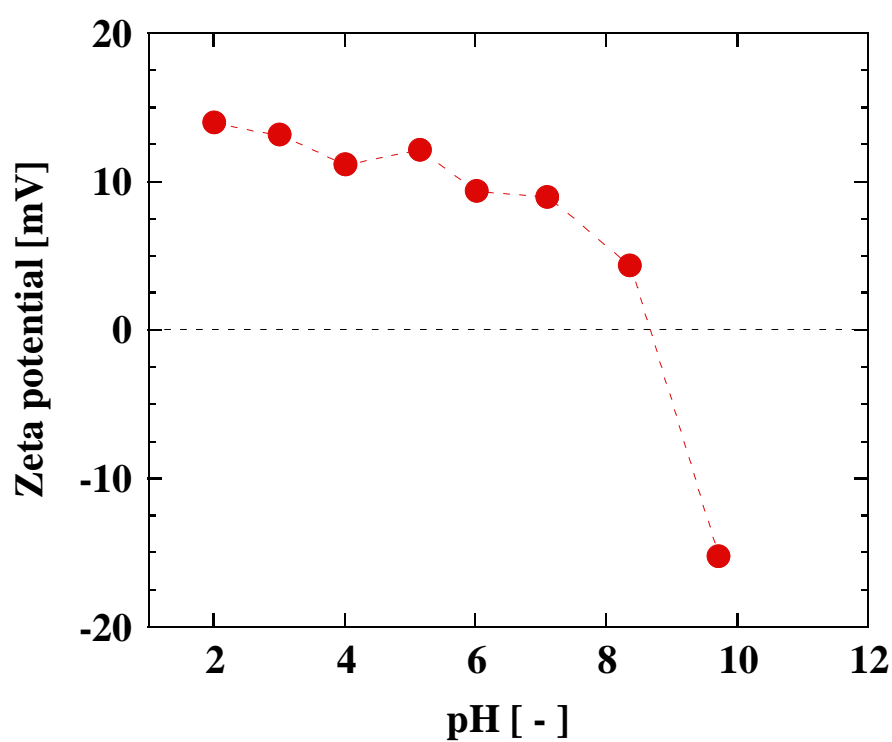


Fig. 2-19 Zeta potential of carbon black particle at various pH

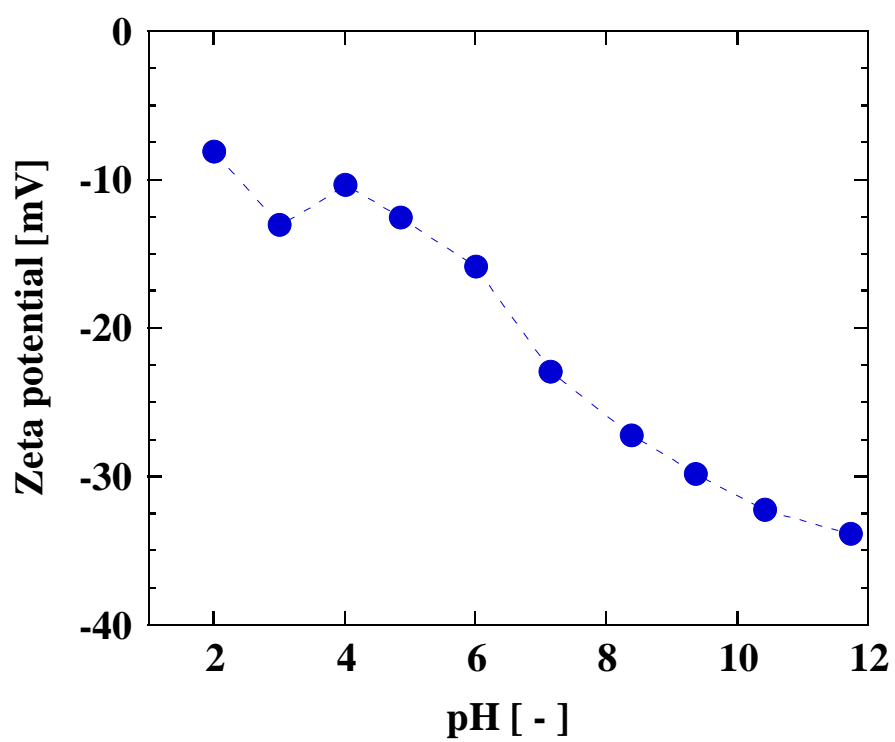


Fig. 2-20 Zeta potential of Pt-C particle at various pH

2.4.5 スラリー粘度の経時変化

Figs. 2-21~2-23 にスラリー粘度の経時変化を示す. カーボンブラック粒子は調製直後の **Fig. 2-9** と比較して粘度に大きな変化がなかった. 一方で, カーボンブラック/ナフィオンスラリーは, **A' (0 mass%)** でのみ粘度の減少がみられ, 調製直後の最も高い粘度を示した **A'** は 2 週間静置した後に測定すると最も小さい値となった. また, 白金カーボンスラリーはアルコールが添加されたサンプルで粘度の上昇がみられた.

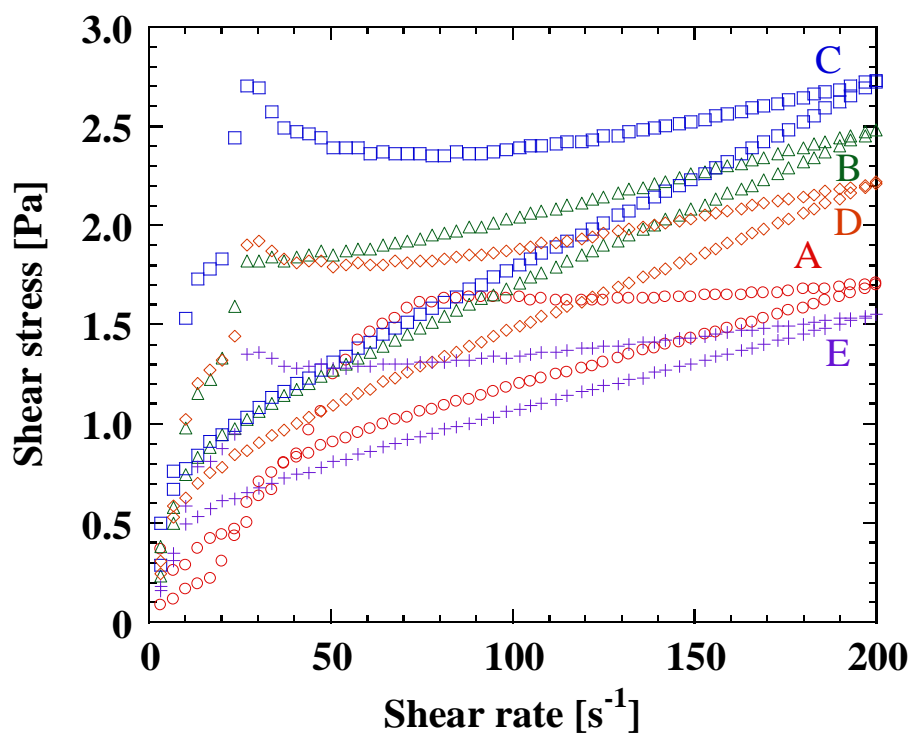


Fig. 2-21 Flow curves of carbon black slurries after 2 weeks

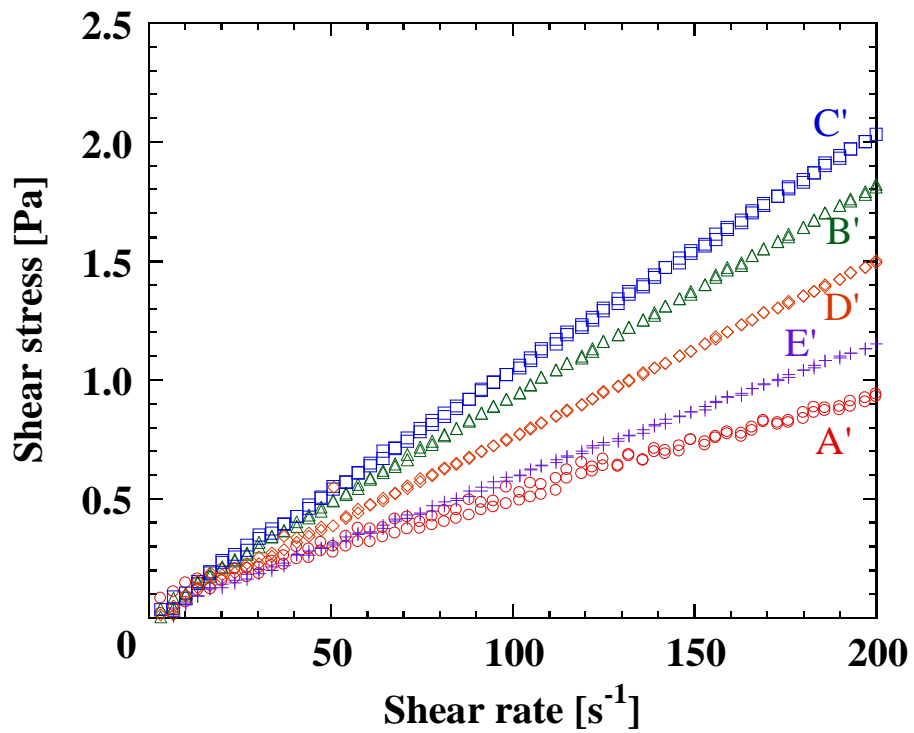


Fig. 2-22 Flow curves of carbon black slurries with Nafion after 2 weeks

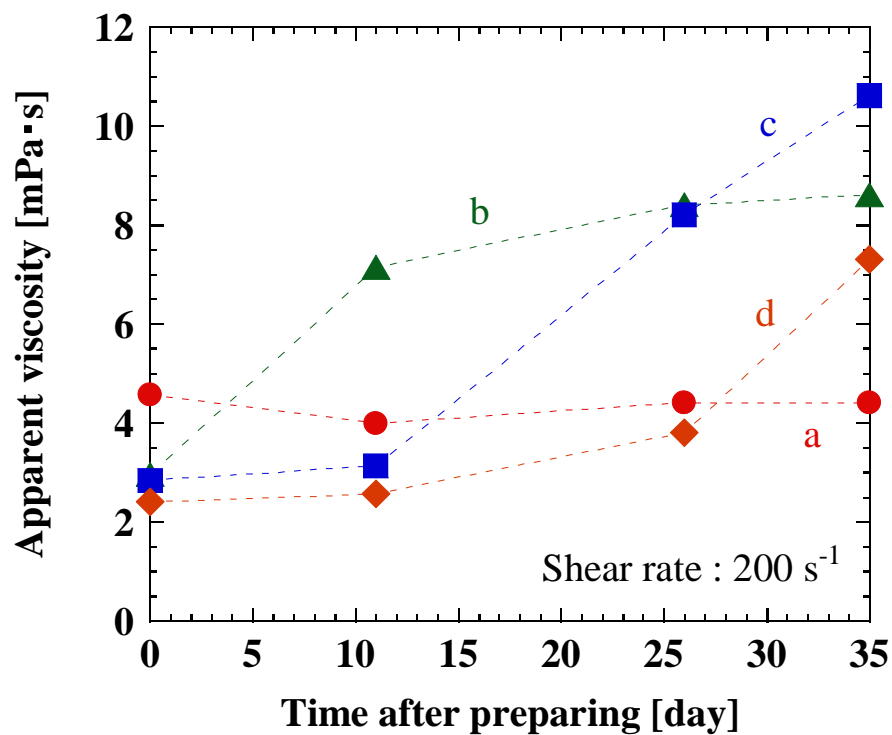


Fig. 2-23 Viscosity changes of Pt-C slurries

2.4.6 濡れ性評価

Figs. 2-24~2-27 は簡易的な粉体の濡れ性評価結果を示す。①スターラー300 rpmで1 min 攪拌したときの様子, ②スパチャラで1 min 手攪拌したときの様子, ③サラダ油を加え手攪拌したときの様子を記録した。写真上は横から見た様子, 写真下は上から見た様子を示す。触媒粒子である白金カーボンは, カーボンブラックと比較して, 水面に浮いている量が少ないことと, サラダ油とのなじみにくくなったことから, 疎水性が弱いことがわかった。

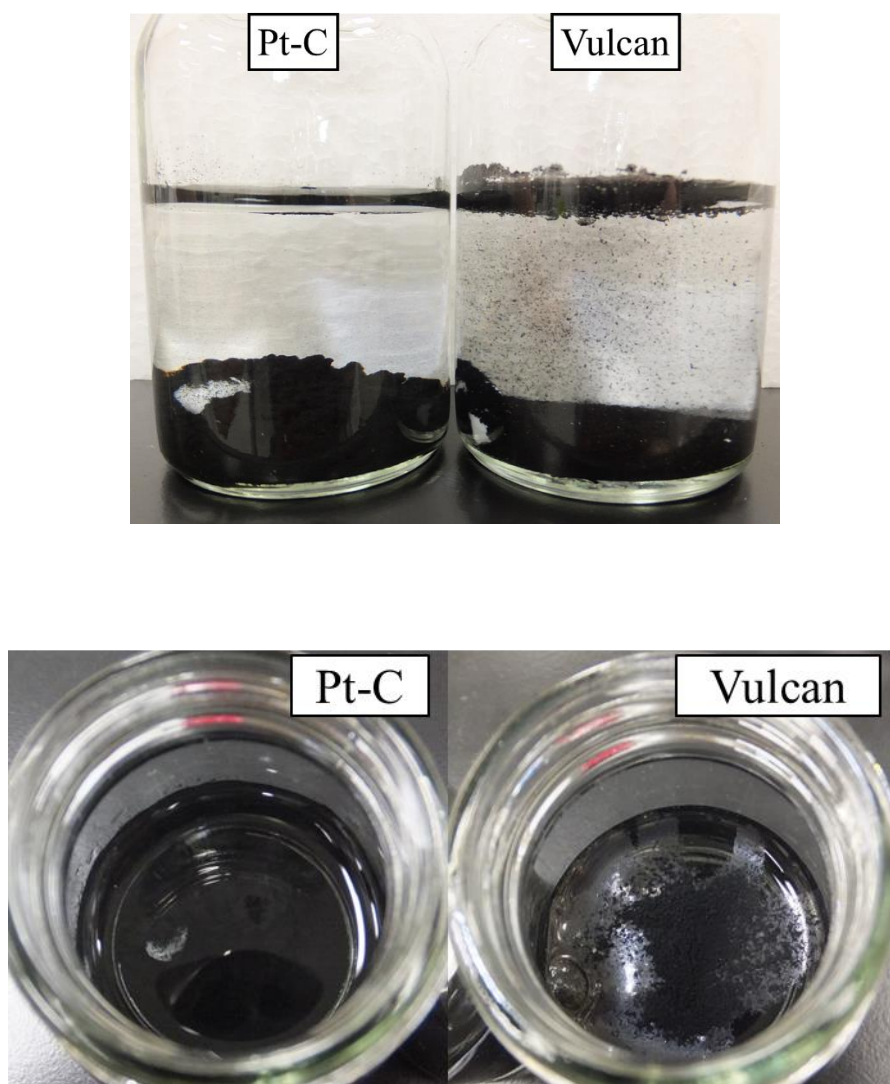


Fig. 2-24 Appearance just after addition of particle

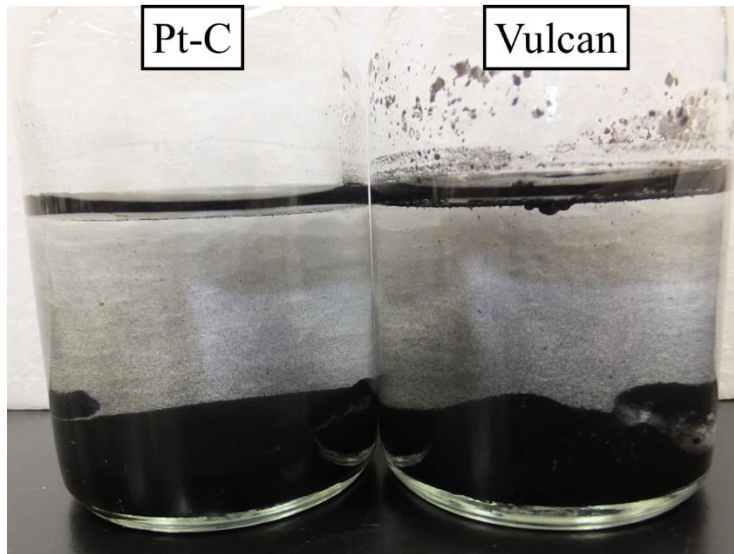


Fig. 2-25 Appearance after mixing by stirrer

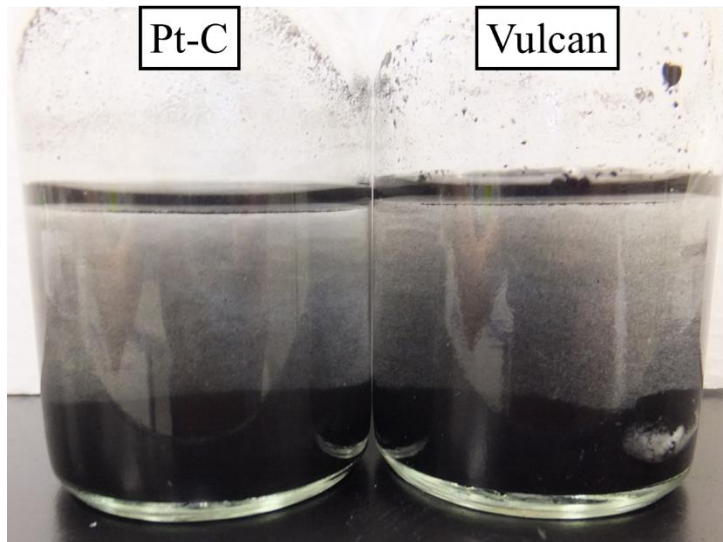


Fig. 2-26 Appearance after mixing by spatula

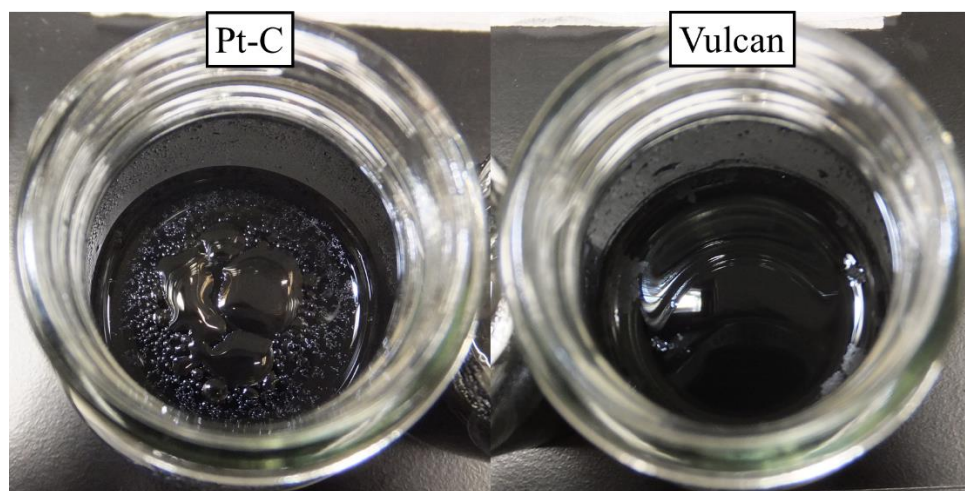
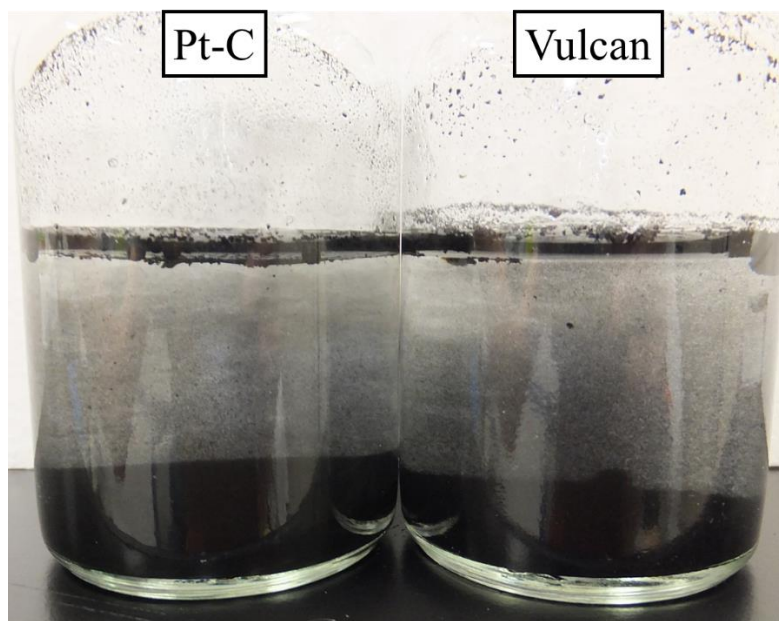


Fig. 2-27 Appearance after adding salad oil, then mixing

2.5 考察

2.5.1 粒子の分散と凝集

(i) カーボンブラック

スラリーの粘度を溶媒の粘度で除した値を相対粘度と定義したが、溶媒中のアルコール濃度が 50 % で相対粘度が最小となった。また、充填率の結果からも水溶媒は凝集体を形成していると考えられる。このことから、カーボンの疎水性が非常に強いために、水溶媒中では分散していないことがわかった。アルコールが含まれている溶媒の場合も、降伏値を持ちヒステリシスを示すことから、全サンプルにおいて粒子は凝集していることを示している。エタノールを添加することで、僅かに分散性は向上したが、全サンプルで強い凝集状態であることがわかった。

アイオノマー添加サンプルについて、アルコール 5 % ではスラリー調製直後よりも粘度が減少していることがわかる。ところが、アルコールが 28 % 以上のサンプルでは粘度の減少はほとんど見ることはできない。このことから、水の割合が多い溶媒の場合はアイオノマーがカーボンに吸着し、分散が安定化したのだと考えられる。

(ii) 白金カーボン

水溶媒のスラリーは、流動特性にヒステリシスを持つ上に、充填率が非常に小さいため凝集していると考えられる。また、溶媒にアルコールが含まれているスラリーは、流動曲線の直線性も良く、充填率が高くなったため、比較的白金カーボンが分散していると考えられる。また、充填率は溶媒中のアルコール濃度 50 % で極大値を持ち、さらにアルコールの割合を増加させると凝集してしまいうことがわかった。

また、カーボンブラックと比較して粘度が減少し、充填性も良くなっていることがわかる。もともとカーボンは疎水性が非常に強く、アルコールが存在しても分散しにくい粒子ではあるが、白金カーボンではカーボンに白金を担持させている過程で、表面処理や酸処理などを行うため、カーボンブラックより表面がやや親水性になることが考えられ、分散性が良くなっていると考えられる。

カーボンブラック同様、溶媒にアルコールを添加するとカーボンの分散性は上昇した。溶媒にアルコールが存在すると、白金カーボンと比較的濡れ性の良いアルコールが粒子を覆うため、分散性が良くなったと考えられる。

2.5.2 スラリーの経時変化

カーボンブラックスラリーでは、調製直後と 2 週間静置後では粘度の大きな変化は見られなかった。カーボンブラックはアルコール溶媒であっても分散は難しく、流動曲線からもわかるようにすべてのアルコール濃度で非常に強く凝集していることがわかった。

白金カーボンは、非常に濡れ性の良い白金が担持してあることなどから、比較的分散が容易であると考えられる。Fig. 2-23 の粘度変化ではサンプル 0 %を除き、粘度が上昇していくことが分かった。調製直後では、水溶媒では凝集しているが、アルコールが添加されると粒子が分散するため粘度が小さくなった。ところが、時間の経過に伴いアルコールが添加されたサンプルの粘度は増加することがわかった。これは粒子に担持した白金が、アルコールの酸化反応の触媒となり、酸が生成していると考えられる。もしくは、水の乖離が生じている。これは、特有の刺激臭と pH の低下により予測できる。溶媒中のプロトン濃度が上昇することにより、粒子が凝集するという報告^[40]もあり、粒子の分散に影響していると考えられる。白金触媒を用いたスラリーでは、経時的にスラリー特性が変化していくので、調製直後のスラリーを評価し、触媒層を作製する必要がある。

アイオノマー添加の白金カーボンスラリーでは、アイオノマーの吸着と粘度の関係を考察する。2.5.1(i)にも示したが、アイオノマーが粒子に吸着することにより立体障害や静電反発力が生じ、分散が安定化され粘度が低下したと考えられる。B'~E'でもニュートン性の流動曲線を示し、2 週間後も分散が安定しているが、これもアルコールによる分散に加え、アイオノマー吸着によるものであると考えられる。

2.5.3 粒子の表面状態

全てのアルコール濃度で、アイオノマーとカーボンの両者とも負に帯電していることが分かった。したがって、アイオノマーは静電的な力で吸着しているのではないことがわかった。

一方、アルコール濃度と吸着量の関係から疎水性相互作用による吸着が考えられる。アルコールが含まれているスラリーでは、カーボンにアルコールが覆うことでカーボン表面がより親水的になったため、アイオノマーがほとんど吸着しなくなったと考えられる。

第3章 アイオノマーの分散状態と吸着機構

3.1 はじめに

高分子電解質の吸着は、粒子の分散凝集を制御する因子の一つである。またアイオノマーはプロトン伝導の役割も果たすため、触媒層におけるアイオノマーの分散状態（存在状態）を評価することは重要である。前章では、粒子の分散凝集について着目したが、本章ではアイオノマーの分散状態について議論する。

スラリー中にアイオノマーは体積比として粒子の 1.2 倍ほど存在しているため、アイオノマーの存在状態も発電性能を変化させる重要な因子であると考えられる。アイオノマーの過剰吸着による有効白金表面積の低下や粒子同士の隙間を閉塞することによるガス拡散抵抗の増加が考えられる。また、アイオノマーの遍在のために連続性が失われることで、イオン伝導抵抗が増大することによる性能低下が考えられる。

そこで、本実験では溶媒のアルコール比率を変化させてアイオノマーの存在状態を解明するとともに、粒子に対するアイオノマーの吸着機構を明らかにすることを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering, DLS)

ガラス製の容器に所定の濃度 (Table 3-1) となるようにナフィオン分散液 (DE2020, DuPont), 蒸留水およびエタノールを加え, 5 min 超音波ホモジナイザーで超音波照射した。

調製した溶液を所定のセルに入れ, 動的光散乱法粒径分布測定装置 (LB-550 DLS, 堀場製作所製) にセットした。測定条件は, 取込回数 100 回として測定時間が 100 秒となるように設定した。同時に 3.2.3 で示すように流動特性も測定した。

Table 3-1 The recipe of Nafion solution

	Alcohol concentration [mass%]				
	3	27	50	74	98
Water [g]	20.0	15.0	10.0	5.0	0
Ethanol [g]	0	5.0	10.0	15.0	20.0
Nafion [g]	1.1 (Solution 5.0)				
Nafion concentration [mass%]	4.4				
Total amount [g]	25.0				

3.2.2 膜透過試験

次に、ナフィオン濃度を触媒スラリーの濃度と同じにして、超音波ホモジナイザーで 15 min 超音波照射することでナフィオン溶液を調製した。高濃度であることから DLS での測定が困難なため、既知の孔径透過前後でのナフィオン濃度を測定することにより、ナフィオンサイズの推定を行った。

樹脂製容器に所定の濃度となるように水、エタノールおよびナフィオン分散液を加え、自転公転型混練機で 15 min 攪拌した。調製した溶液のアイオノマー濃度を TG で測定し、孔径既知のフィルターを透過させた後にも同様にアイオノマー濃度を測定した。また、3.2.3 で示すように流動特性を測定した。

Table 3-2 Recipe of Nafion solution

	Alcohol concentration [mass%]	
	0	50
Water [g]	7.7	8.7
Ethanol [g]	0	7.1
Nafion [g]	23.3	12.6
Nafion concentration [mass%]	8.7	8.7
Total amount [g]	3.5	3.5

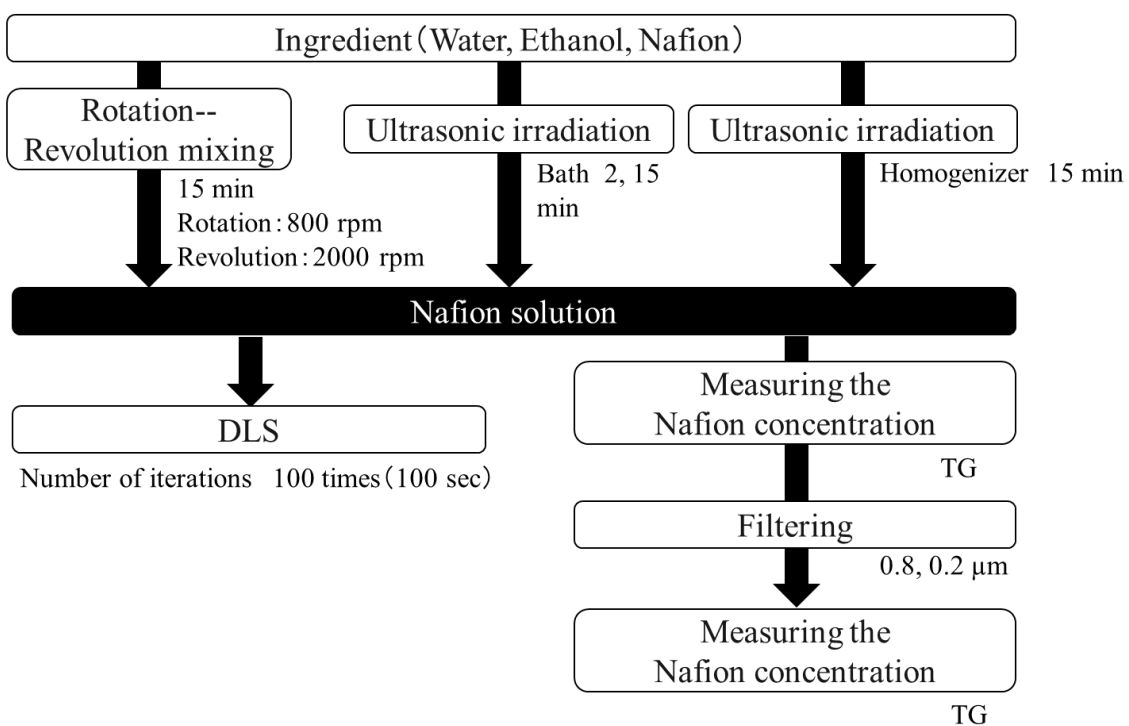
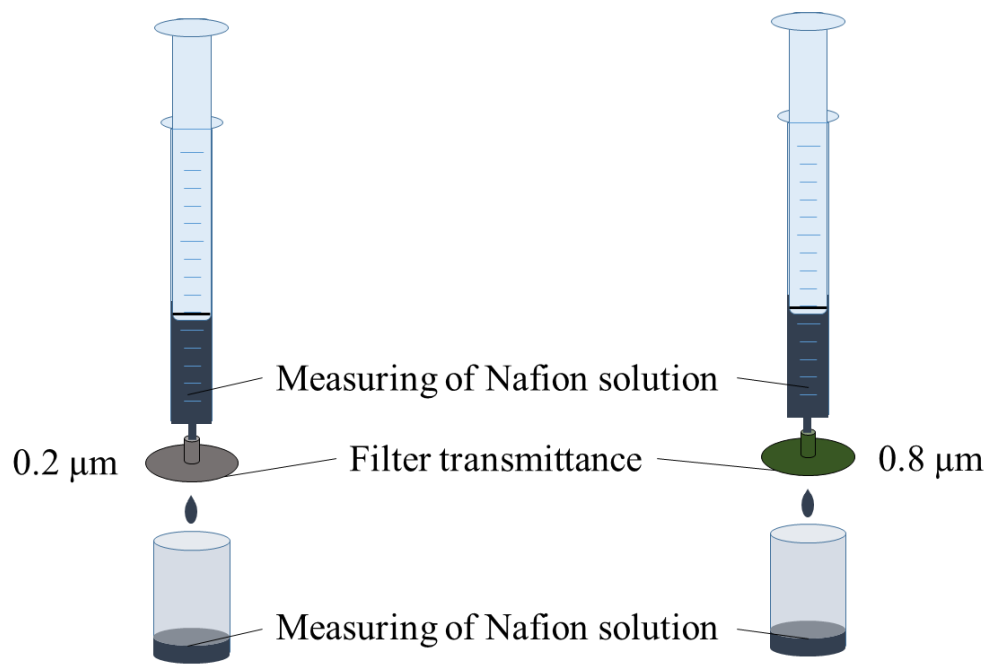


Fig. 3-1 Flow chart of the predict Nafion solutions and measuring methods



If the size of Nafion is larger than the hole of filter, the Nafion concentration should be decreasing.

Fig. 3-2 Measurement of Nafion size by filter transmission method

3.2.3 流動特性評価

共軸二重円筒型回転粘度計 (RheolabQC, AntonPaar 製) でせん断速度を 0~1500 s⁻¹ として線形的に 3 min それぞれ, 上昇・下降させ応力を測定した。ただし, 設定温度は 25 °C で一定とした。

3.2.4 種々の粒子に対するアイオノマーの吸着

樹脂製容器にシリカ粉末 (S5130, TECNAN 製) を秤量し, 所定の濃度となるように水, エタノールおよびナフィオン分散液 (DE1021, DuPont 製) を加え, 自公型混練機で 15 min 混練することでスラリーを調製した。調製したスラリーを 3 days 静置した後, 20,000 G の加速度で遠心分離して上澄みを採取した。上澄みのナフィオン濃度を TG (TGA-50A, 島津製作所製) で測定し, ナフィオンの吸着量を算出した。エタノール濃度を 0, 50 mass% とし, スラリー全量を 15 mL, 粒子濃度を 1.5 vol%, ナフィオン添加量を 100 mg・g⁻¹Particle とした。

3.2.5 触媒粒子に対する界面活性剤の吸着

樹脂製容器にラウリン酸ナトリウム (TCI 製) を秤量し, 所定の濃度となるように水およびエタノールを加え, 超音波バスで 10 min 程度超音波照射することで界面活性剤水溶液を調製した。調製した水溶液に白金カーボン粒子を加え, 自転公転型混練機 (自転 800 rpm, 公転 2000 rpm) で 15 min 混練することでスラリーを調製した。パラメータはエタノール濃度 0, 23 mass% とし, スラリー全量を 15 mL, 粒子濃度 3.0 vol%, 界面活性剤添加量 0.2 mg・m⁻²Particle とした。

調製したスラリーは, E 型粘度計 (TVE-25, 東機産業製) で粘度を測定し, 400 G で沈降させたときの充填率を測定した。

3.2.6 ナフィオン種を変化させたときの DLS 測定

アルコールの含まれていないナフィオン (DE1021, DuPont 製) を用いて, 3.2.1 と同様の手順で DLS 測定を行った。エタノール濃度を 0, 5, 15, 23, 50, 68 mass% とし, アイオノマー濃度を 4 mass% とした。

3.3 実験結果

3.3.1 動的光散によるイオノマー径の測定

Fig. 3-1 に、アルコール濃度をパラメータとしたナフィオンのメジアン径を示す。アルコール濃度が 50 mass% で極小値をもち、溶媒の水もしくはアルコールの割合が高くなると溶液中のナフィオンサイズは大きくなることがわかった。

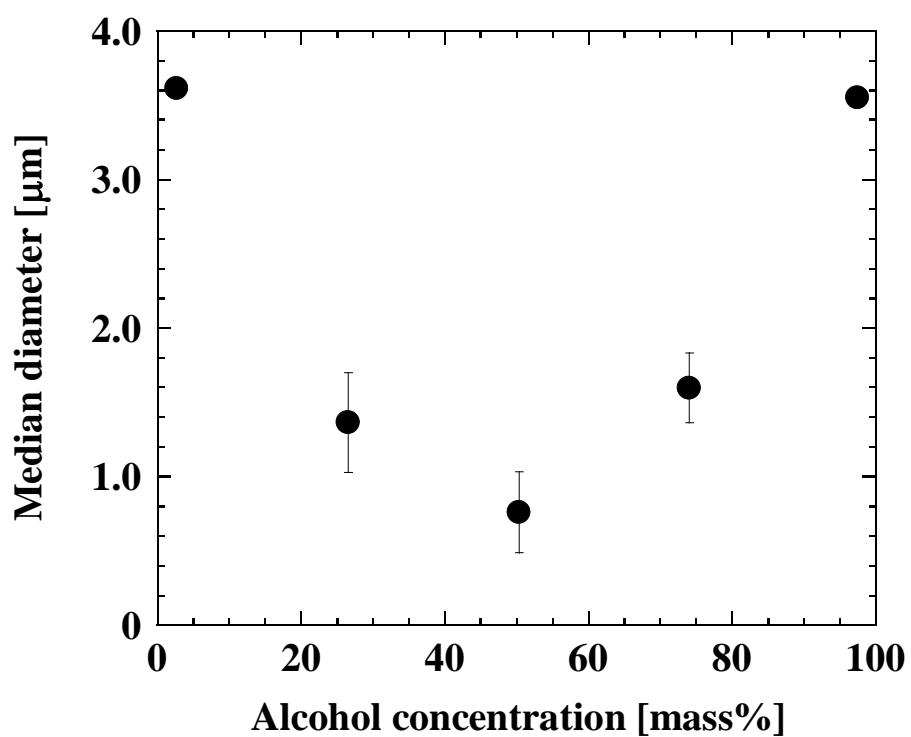


Fig. 3-3 Median diameter of ionomer at various ethanol concentrations

3.3.2 膜透過試験

Fig. 3-4 にナフィオン溶液を孔径既知の膜を透過させた前後のナフィオン濃度を示す。0.8 μm フィルターにおいて全てのナフィオンが透過しているが、0.2 μm のフィルターにおいて水溶媒では約 80 % のナフィオンが、アルコール濃度 50 mass% では約 10 % のナフィオンが膜を通過できなかった。DLS と同様な傾向となり、水の割合が高くなるとアイオノマーのサイズが大きくなり、水とアルコールの割合が 1:1 になるとサイズが小さくなることがわかった。

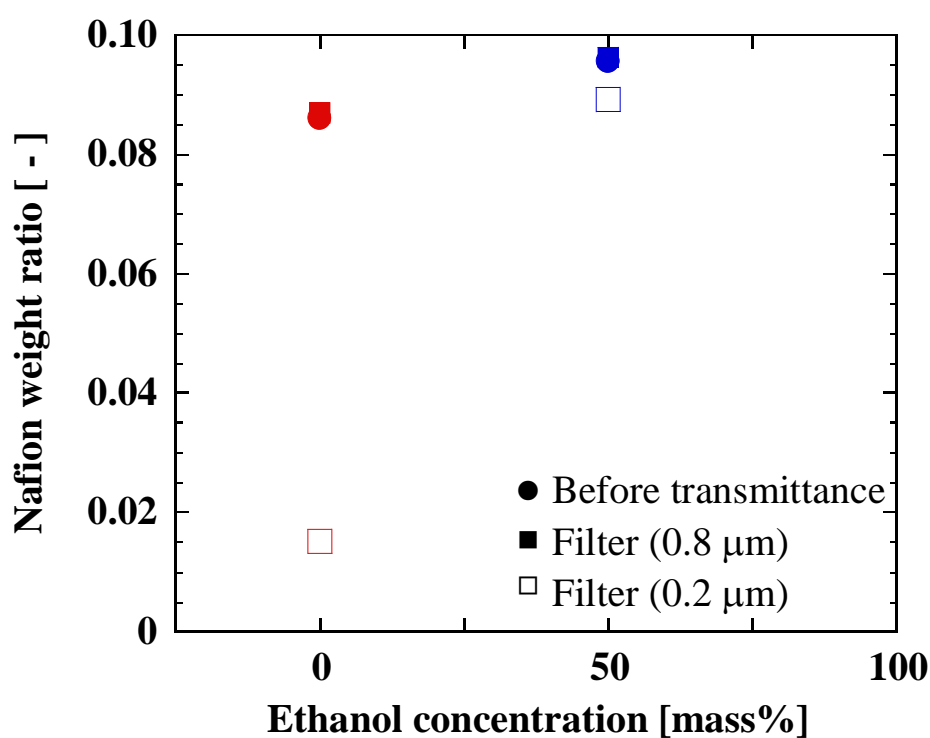


Fig. 3-4 Changes of Nafion weight ratio before and after transmittance

3.3.3 流動特性評価

Figs. 3-5, 3-6 にアイオノマー溶液の流動曲線を示す。アイオノマー濃度 4 mass% ではどのサンプルも直線性の良いニュートン性を示すが、アルコール 50 mass% で粘度の極大値を持つことがわかった。アイオノマー濃度を上げると、流動曲線にわずかに上に凸のカーブが描くようになった。

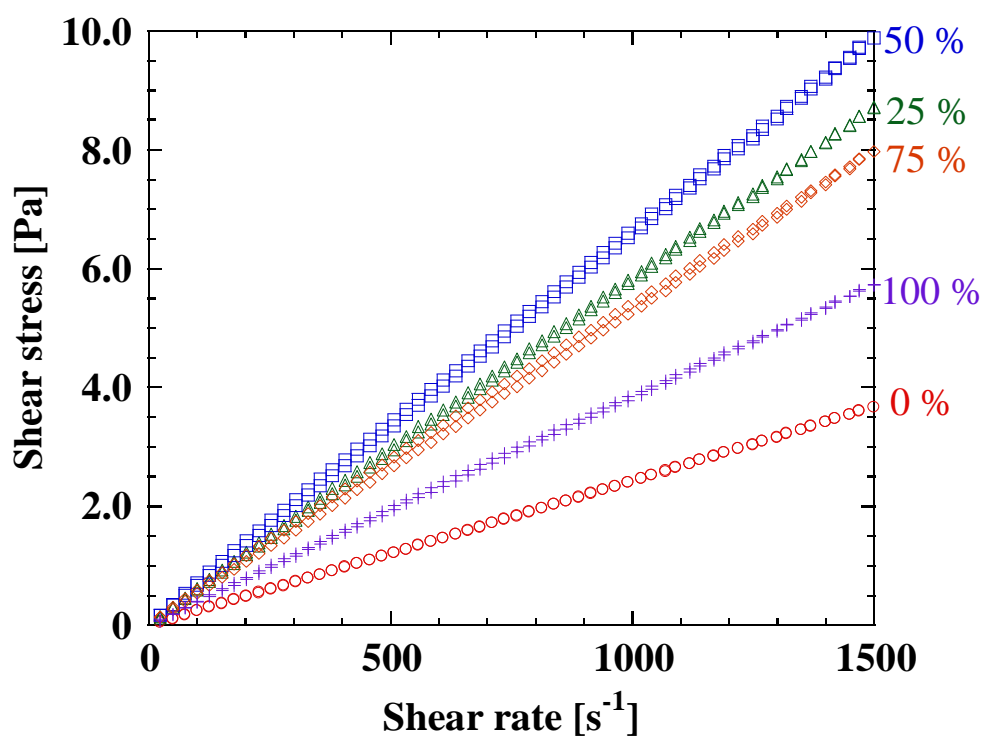


Fig. 3-5 Flow curves of Nafion solution (4 mass%)

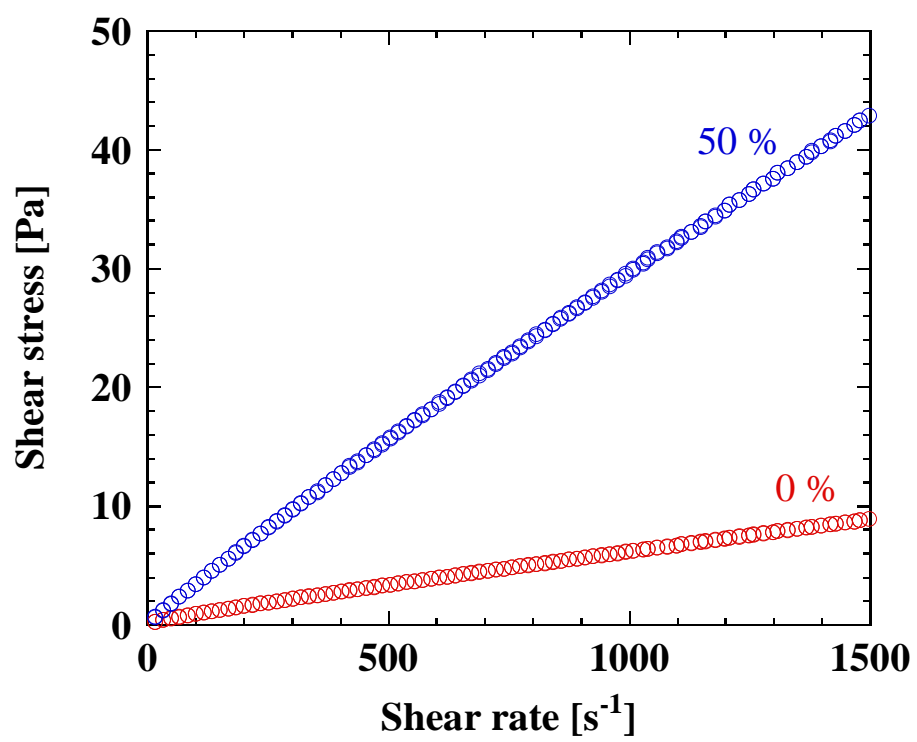


Fig. 3-6 Flow curves of Nafion solution (8.7 mass%)

3.3.4 種々の粒子に対するアイオノマー吸着

Fig. 3-7 に、シリカ粒子に対するナフィオンの吸着量を示す。アルコール濃度 50 mass% の吸着量は水溶媒と比較して 10 % 程減少するがわかった。

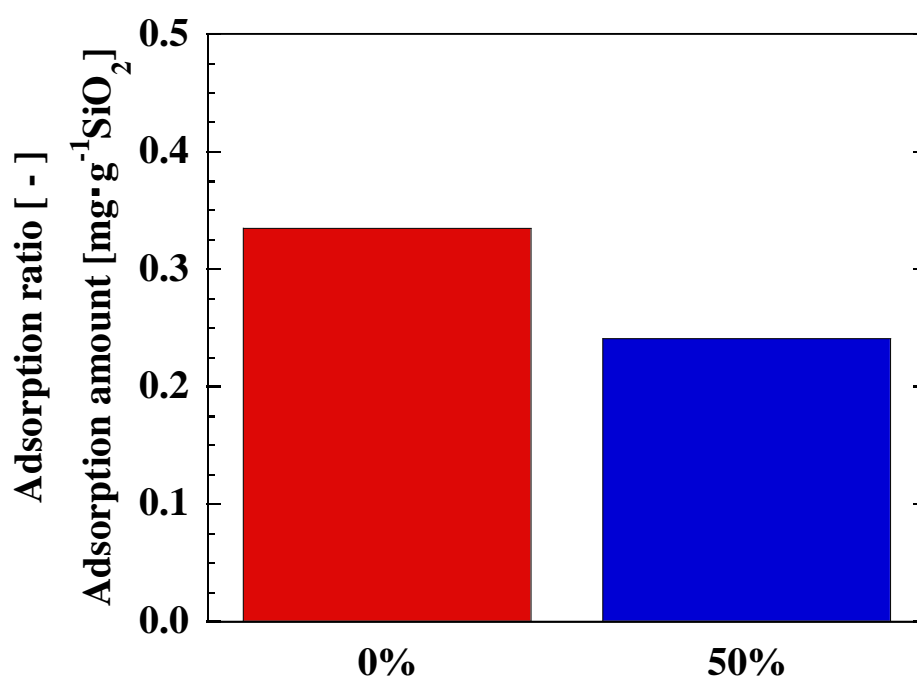


Fig. 3-7 Adsorption amount of Nafion to Silica in slurry

3.2.5 触媒粒子に対する界面活性剤の吸着

Figs. 3-8, 3-9 に界面活性剤の添加量を変化させたときの吸着量及びスラリーの粘度を示す。水溶媒では、吸着率が約 60 % であり、添加量の増加に伴い粘度及び充填率は低下することがわかった。エタノール濃度 23 % の溶媒では、添加量の増加に伴い吸着量は増加したが、吸着率 30 % 程度と水溶媒に比べて吸着量は減少した。

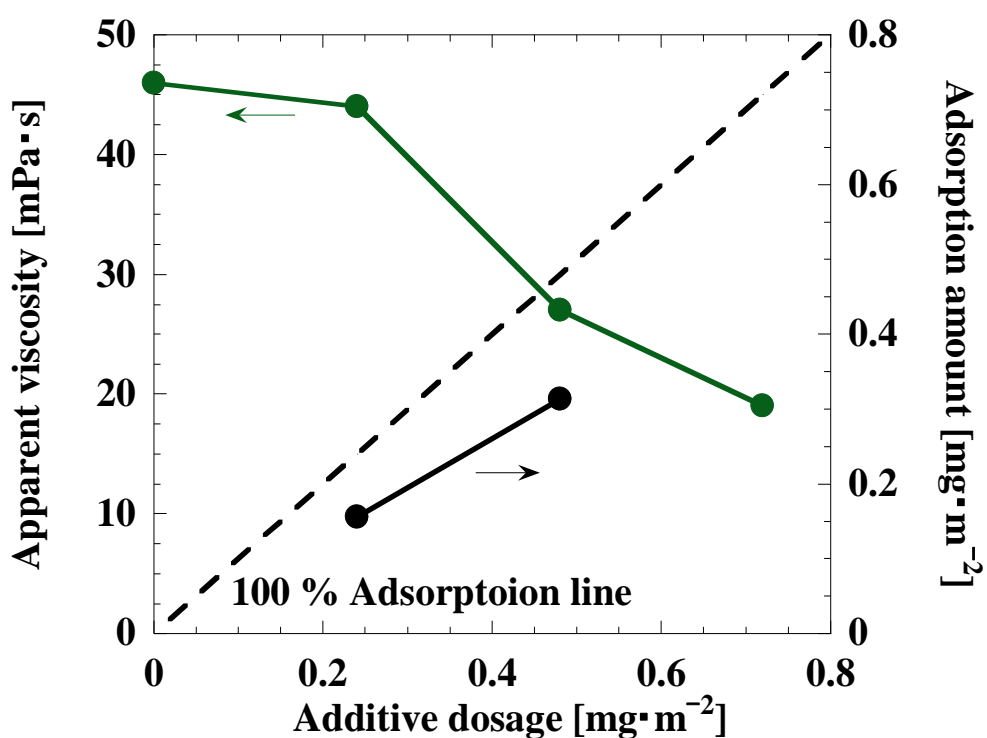


Fig. 3-8 Packing fraction of carbon and adsorbed amount of ionomer in 0 mass% ethanol concentration

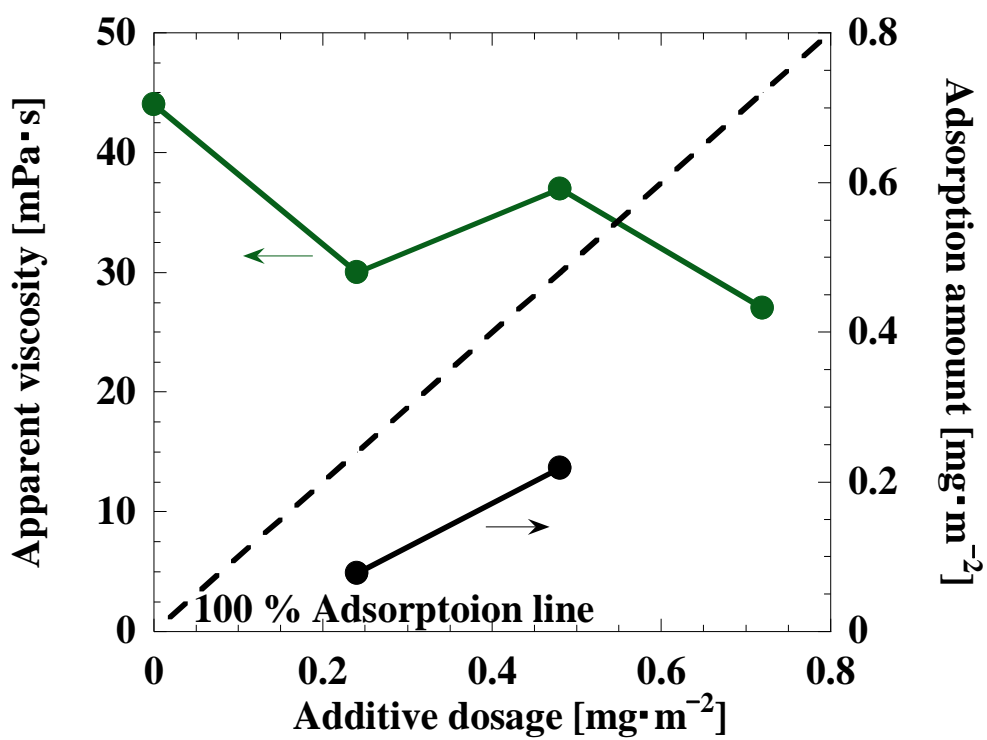


Fig. 3-9 Packing fraction of carbon and adsorbed amount of ionomer in 23 mass% ethanol concentration

3.2.6 ナフィオン種を変えたときの DLS 測定

Fig. 3-10 に 2 種類のナフィオン分散液を用いて調製したアイオノマー溶液のメジアン径を示す。DE2020（溶媒：水/NPA 0.72）と比較して、DE1021（溶媒：水 100%）のメジアン径は大きくなることがわかった。また、アルコール濃度の増加に伴い、ナフィオンのサイズは小さくなることがわかった。

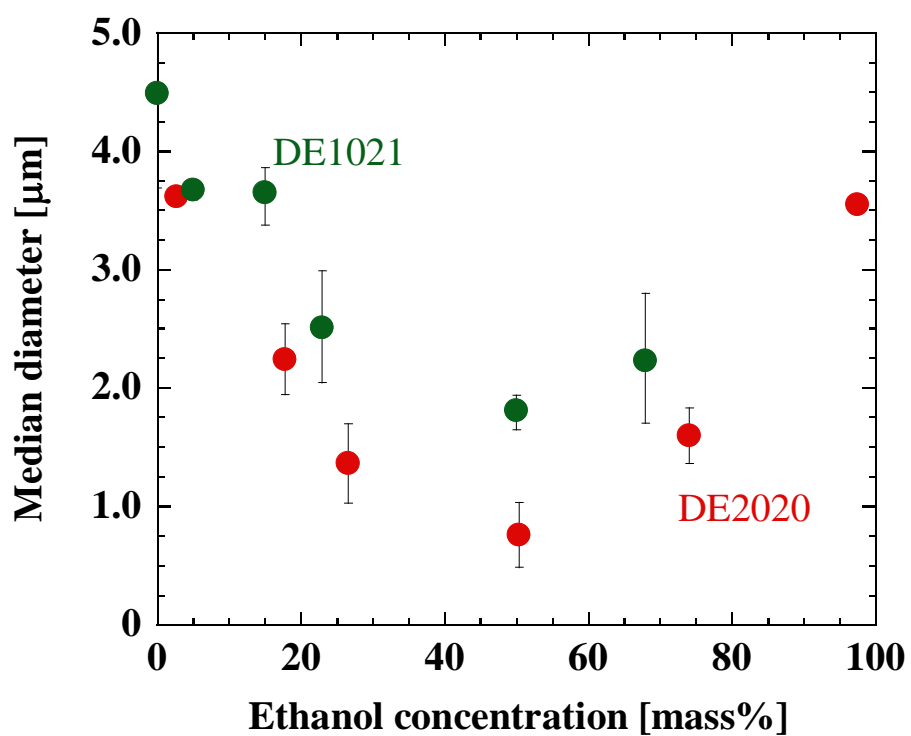


Fig. 3-10 DLS measurement of Nafion solution

3.4 考察

3.4.1 アイオノマーの存在状態

DLS による測定では、溶媒のアルコール濃度が 50 % でアイオノマーのメジアン径が極小値をとり、水もしくはアルコールの割合が高い溶媒では共にメジアン径は大きくなり、凝集体で存在することが分かった。水溶媒の場合は、疎水性の大きい主鎖が互いに絡み合うことで、塊となって存在している。また、アイオノマーサイズの変化は、膜透過試験でも確かめられた。水溶媒では比較的アイオノマーが大きく、またアルコール 50 % では小さく存在していることが示された。

アイオノマーは疎水性を示す主鎖と親水性を示す側鎖によって構成されており、親媒性の変化に伴い存在状態が変化すると考えられる。水溶媒であると、主鎖の疎水基同士が疎水性相互作用によって絡み合うため凝集することで塊となって存在すると考えられる。一方で、溶媒にアルコールが含まれている場合は親媒性が向上し、アイオノマーの分散が安定化するために紐状となって存在するため、サイズが小さくなると考えられる。

3.4.2 アイオノマー吸着について

シリカ粒子へのアイオノマー吸着について、アルコール割合 50 % のときは吸着量が少なかった。3.4.1 で示したように、溶媒中のアイオノマーの大きさは水及びエタノールの混合比率によって変化する。つまり、吸着量が小さいエタノール濃度が 50 % のとき、アイオノマーは溶媒中で小さな形状で存在し、高分子鎖の一端で吸着していると吸着量が少なくなると考えられる。水溶媒のときは、疎水性の大きいアイオノマーが絡み合い、凝集するような形で溶媒中に存在する。したがって、吸着セグメントの数が同じであるとする、塊で存在する水溶媒の方が吸着量は大きくなると考えられる。

近藤ら^[41]は、『疎水性相互作用では、アルキルアルコールのように分子中に親水基があっても、分子の一部にアルキル基のような疎水基を有していればこの部分で起こる』と述べている。よって、アイオノマーが粒子に吸着するときは、疎水基側を粒子に向けるように吸着するため、疎水性の大きい粒子に対してよく吸着したと考えられる。

触媒粒子に界面活性剤を吸着させる実験からは、水溶媒では吸着率が 60 % 程度であるのに対して、エタノール添加溶媒では吸着率 30 % 程度と、アルコール溶媒で界面活性剤吸着量は減少することがわかった。また、吸着量上昇に伴い分散性が上昇することから、触媒粒子には界面活性剤の疎水部分が吸着していると考えられる。これは木口ら^[34]も報告しているように、水系溶媒における界

面活性剤の吸着試験では，界面活性剤の親水基で粒子に吸着する場合は，吸着量の増加に伴い，一旦分散性が低下し，多層吸着が起こる添加量を超えたところから再度分散するからである．したがって，親水基のスルホン酸と，疎水基の主鎖であるフルオロエチレンから構成されているアイオノマーも同様に疎水基部分で吸着していると考えられる．このように，触媒粒子とアイオノマーは両者の疎水部分で吸着する疎水性相互作用によるものであると考えられる．

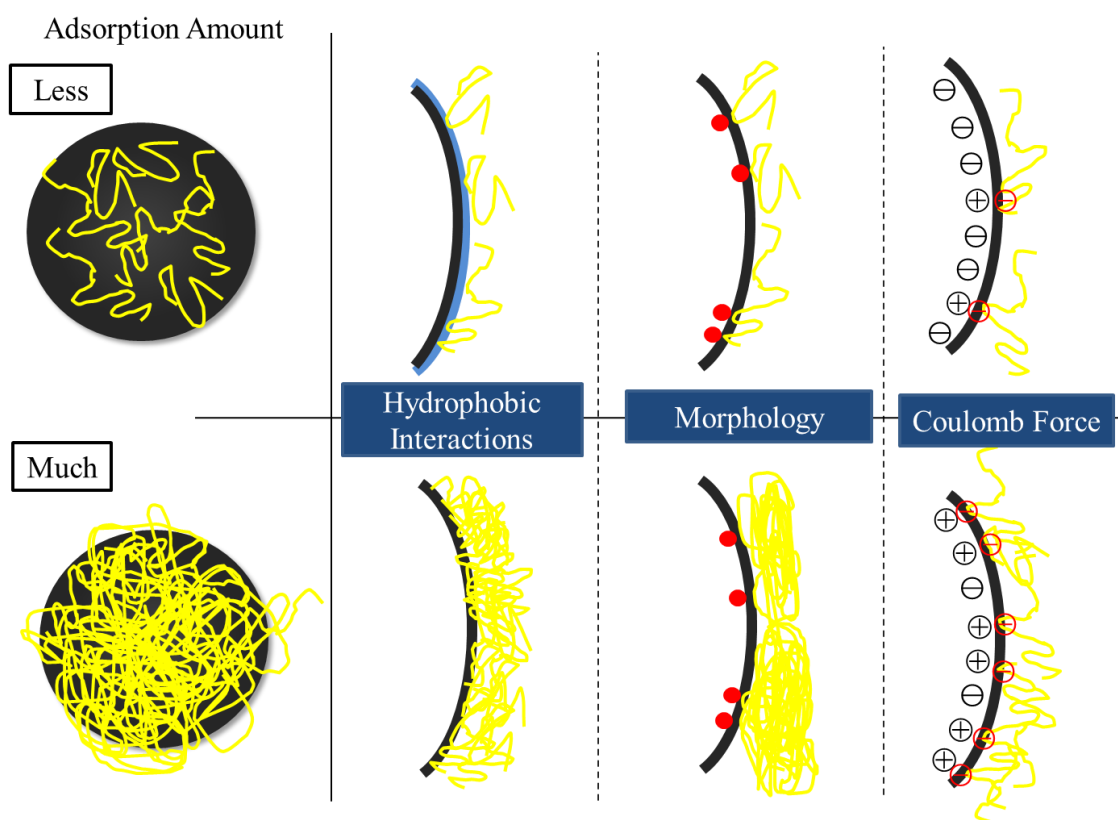


Fig. 3.11 Various adsorption mechanisms to carbon

3.4.3 アイオノマー吸着と発電性能

アイオノマーの存在状態が溶媒中のアルコール濃度によって変化することが分かった。水もしくはアルコールの割合が高い溶媒では、アイオノマーが凝集体を形成し、比較的大きな形状で存在していることから、アイオノマーのネットワーク構造がうまく形成されていない可能性があり、プロトンの輸送抵抗が増加することにより、電池性能の低下が懸念される。また、アイオノマーサイズが大きいことで、白金カーボンを覆ってしまい、電気化学的比表面積の低下による酸化還元反応の効率低下が懸念される。したがって、水もしくはアルコールの割合が高い溶媒では、電池性能が低下するのではないかと考えられる。

一方、水とエタノール割合が 1:1 付近の溶媒では、アイオノマーが分散し、比較的小さな形で存在するため、アイオノマーのネットワーク構造が触媒層全体にムラなく形成され、電池発電性能の良い触媒層になることが予想される。

今回の結果を踏まえて、触媒構造と発電性能について理解を深めるべきであり、物質輸送現象に焦点を当て高性能の触媒層を目指すためのスラリー設計指針について検討する必要がある。

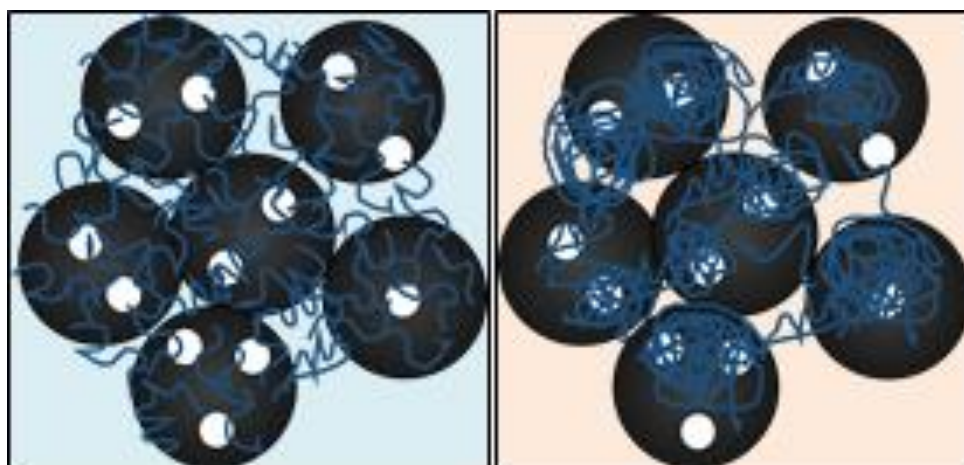


Fig. 3.12 Ionomer adsorbed and stack performance (left) alcohol concentration : 50 mass% (right) alcohol concentration : 0 mass%

3.4.4 ナフイオン種を変化させたときの存在状態

ナフイオンを水/アルコール分散液 (DE2020) から, 水分散液 (DE1021) に変化させたときのメジアン径は大きくなることがわかった. DE2020 は分散液に含まれるアルコールによってアイオノマーの分散が安定化されている. 一方で, DE1021 は水分散のため主鎖同士が絡み合うことで塊となって存在している. そこへアルコールが添加されると, 分散されるが完全にほぐれきっていない状態で測定しているために, DE2020 よりも大きな値になったと考えられる. したがって, 溶液を調製してから数日間静置することでアイオノマーのサイズはより小さくなることが示唆された.

第4章 触媒粒子及びアイオノマーの分散状態が PEFC

発電性能に及ぼす影響

4.1 はじめに

4.1.1 緒言

PEFC の電極触媒層は白金カーボンのような触媒粒子とアイオノマーから構成されており、ナノスケールの細孔を有している。白金は酸化還元反応の触媒であり、カーボンは電子の、アイオノマーはプロトンの、細孔はガス及び生成水の輸送をそれぞれ担うため、これら微細構造の制御が重要である。いずれの輸送パスが十分に形成されていなくても、物質輸送が阻害され PEFC 内の抵抗が大きくなり、過電圧が上昇する。触媒層構造が発電性能に重要な影響を及ぼすことは既往の研究でも示唆されている。

過電圧は発生原因により活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧と分別され、それぞれはカソード内の酸化還元反応における電荷の移動抵抗、プロトンや電子輸送に伴い発生する導電抵抗の増大、及び反応場における反応物質の濃度低下に起因している。触媒層内の空隙はガスや水の輸送を担うため、カーボンやアイオノマーが密になりすぎると、燃料や酸素の拡散抵抗が大きくなり、供給が追いつかないことが考えられる。逆に疎な微細構造になると、触媒層内のネットワーク形成が不十分で電子やプロトンの伝導抵抗が大きくなると考えられる。

触媒層の作製プロセスは、水アルコール混合液を用いた溶媒に粒子及びアイオノマーを加えてスラリーを調製し、シートに塗布・乾燥することで作製される。したがって、触媒層の粒子集合状態はスラリー中の粒子が分散していれば密に、凝集していれば疎な構造となるのが一般的である。触媒層の適切な微構造制御のためには、スラリー中における粒子及びアイオノマーの分散評価・制御が重要である。しかし、触媒層構造と発電性能の相関は解明されつつある^[6]が、未だ十分な理解に至っていないのが現状である。

そこで本研究では、溶媒のアルコール組成を変化させることで触媒層構造を制御し、発電性能に与える影響を明らかにすることを試みた。スラリーの評価結果と発電性能を比較することで、最適なスラリー設計指針を確立することを目的とする。

4.1.2 実験の概要

触媒層は塗布・乾燥のプロセスを経ており、この過程が膜のクラックやムラの原因となっている。そこで、ワレやムラが発生しない膜を作製するためのスラリー条件の検討を行い、触媒粒子濃度の選定を行った。次に、粒子濃度を一定としてアルコール濃度をパラメータとし、スラリー特性と発電性能の比較を行うことで、触媒スラリーの設計指針を明らかにすることを試みた。

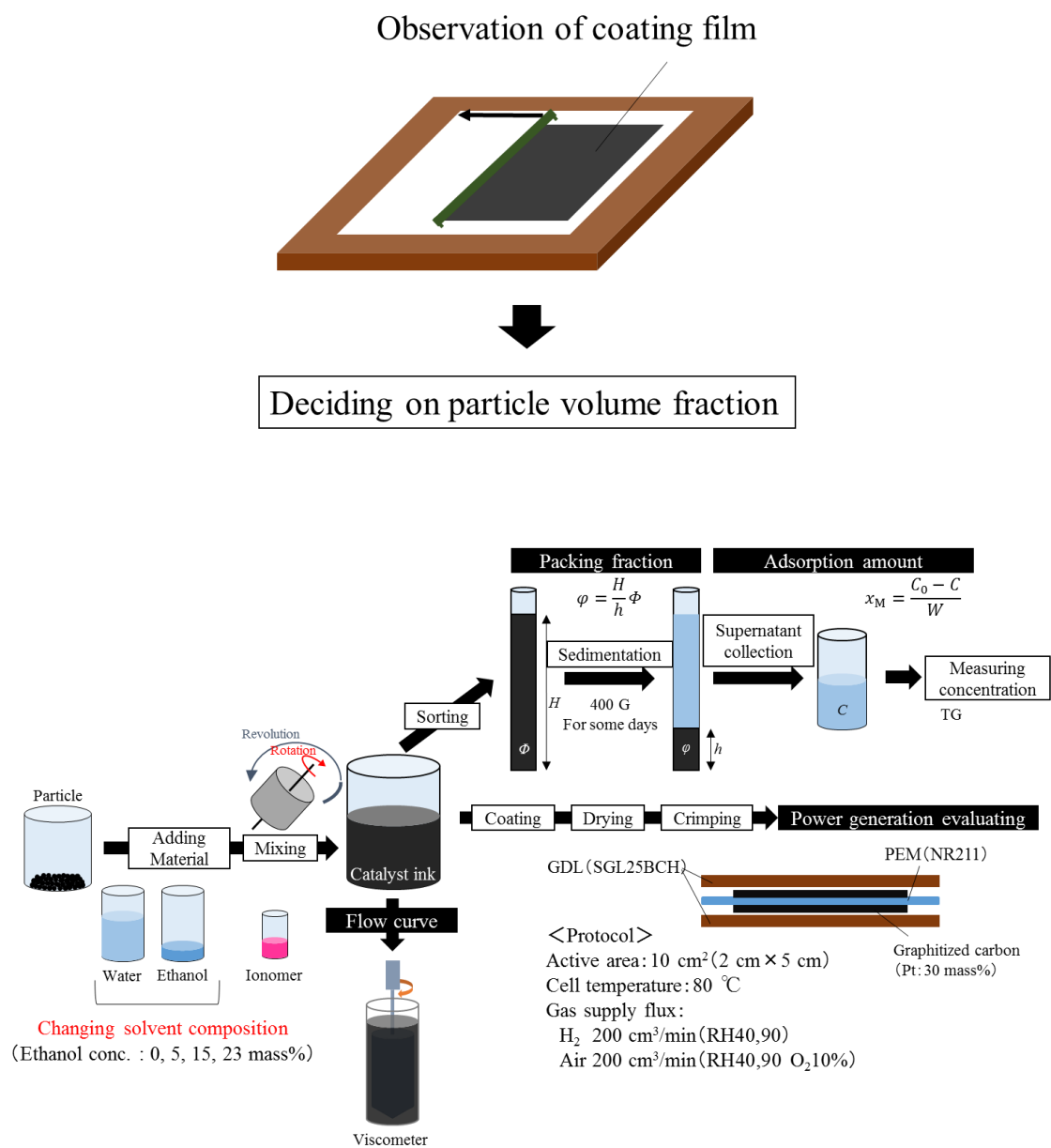


Fig. 4-1 Experiments outline

4.2 実験方法

4.2.1 スラリーの粒子濃度の検討

ガラス製容器に、秤量した白金担持カーボンと、蒸留水を加え、氷冷しながら超音波ホモジナイザーで 45 W の出力で 2 min 超音波照射した。その後、アイオノマーとしてナフィオン (DE2020, Dupont) を加え、さらに氷冷しながら 45 W の出力で 2 min 超音波照射した。ただし、全量 50 mL (3.0 vol% は 30 mL)、粒子濃度を 2.0, 2.6, 3.0 vol%, カーボンに対するアイオノマーの質量比率を示す I/C 比を 1.0 とした。ここで、ナフィオンには重量比で 46 mass% の VOC (主にプロパノール) が添加されているため、水のみで分散されているナフィオン (DE1020) に変えたサンプルも調製した。

調製したスラリーは、卓上コーター (TC-1, 三井電機精機製) を用いて、ドクターブレード法によりテフロンシートに塗布した。テフロンシートの移動速度は $0.60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ である。白金目付量 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ に合わせるため、スラリーの粒子濃度に応じて隙間を $80 \sim 500 \mu\text{m}$ とした (Fig. 4-2)。

また、調製したスラリーは流動特性評価、遠心沈降試験、吸着量測定による特性評価を行った。流動特性評価は、せん断速度 $0 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ まで 6 min で線形的に上昇・下降させ、その時の応力を測定した。遠心沈降試験では遠心加速度 400 G における充填率を求め、吸着量測定では TG を用いて上澄み濃度を測定し吸着量を算出した。

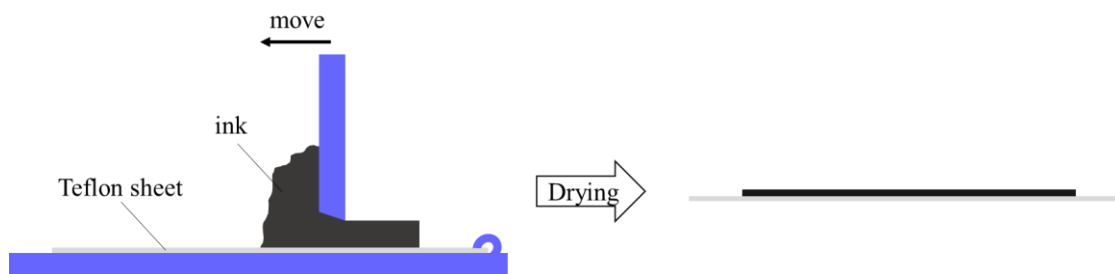


Fig. 4-2 Coating device and catalyst manufacturing process

Table 4-1 Recipe of catalyst slurries

	Particle volume concentration [vol%]			
	1.2	2.0	2.6	2.9
Pt-C [g]	3.0	3.0	3.9	2.7
Water [g]	74.8	41.18	38.53	22.06
Nafion [g]	9.95	9.95	12.94	8.96

4.2.2 スラリー特性の評価および制御

(i) 超音波照射によるスラリー調製

ガラス製容器に、秤量した白金カーボン (TEC10V30E, TKK) と、蒸留水を加え、氷冷しながら超音波ホモジナイザーで 45 W の出力で 2 min 超音波照射した。その後、ナフィオン (DE2020, DuPont) を加え、さらに氷冷しながら 2 min, 45 W の出力で超音波照射した。調製したスラリーの流動特性評価、遠心沈降試験、吸着量測定、塗布・乾燥を行った。DE1021 は水溶媒のナフィオン分散液で水系及び水の割合が高い溶媒のスラリーを調製するために行った。Table 4-3 にナフィオン分散液の組成を示す。

Table 4-2 Recipe of catalyst slurries

	Alcohol concentration [mass%]				
	14	28	0 ※	5 ※	10 ※
Pt-C [g]	3.0	3.0	3.15	3.15	3.15
Water [g]	23.68	18.86	15.86	14.49	13.03
Ethanol [g]	0	4.11	0	1.712	3.46
Nafion [g]	10.10	10.10	20.33	20.33	20.33

Table 4-3 Material composition of ionomer dispersion solution

	DE1021	DE2020
Ionomer	0.12	0.21
Water	0.88	0.33
VOC		0.46
1-Propanol		0.44
Ethanol	0	<2
Ethers and others		<1

(ii) 自転公転型混錬機によるスラリー調製

樹脂製容器に試料粉体として、秤量した白金カーボン (TEC10V30E, TKK), 溶媒として水, エタノールおよびナフィオン (DE1021, DuPont) を添加し, 自転公転型混錬機 (あわとり練太郎, THINKY) で公転 2000 rpm, 自転 800 rpm の条件で 15 min 攪拌脱泡を行った. 調製したスラリーを共軸二重円筒型回転粘度計による流動特性評価, 卓上遠心機による沈降試験および遠心分離後の上澄みのナフィオン濃度を測定することで吸着量を測定した.

Table 4-4 The recipe of catalyst slurries

	Alcohol concentration [mass%]				
	0	5	15	23	4.7
Pt-C [g]			4.27		1.83
Water [g]	8.71	6.87	3.11	0	2.27
Ethanol [g]	0	1.58	4.61	6.88	0.60
Nafion [g]			26.14		11.20

4.2.3 発電性能評価とスラリー評価

<電流-電圧特性曲線 (IV カーブ) の測定>

4.2.2 で作製した触媒膜をナフィオン膜 (NR211, DuPont) にホットプレスし, 触媒層とナフィオン膜が一体となった CCM を作製した. CCM の両面にガス拡散層を担うカーボンペーパー-GDL (SGL25BCH) を装着した. 反応面積は 10 cm², セル温度 80 °C, 相対湿度 RH40 及び 100 として, 一方に水素, もう一方に空気 (O₂ 濃度 10 %) を流量 200 cm³·min⁻¹ 供給し, 発電を行った.

Table 4-5 The recipe of catalyst slurries for power generation evaluating

	Alcohol concentration [mass%]					
	14	28	0	5	15	23
Pt-C [g]	3.0	3.0	4.27	4.27	4.27	4.27
Water [g]	23.7	18.9	8.71	6.87	3.11	0
Ethanol [g]	0	4.11	0	1.58	4.61	6.88
Nafion [g]	10.10	10.10	26.14	26.14	26.14	26.14
	DE2020			DE1021		

<物質輸送抵抗の測定^[42,43]>

R_{ion} [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]はプロトンの伝導抵抗を示す物性値であり，触媒層を別回路でつなぎ，プロトン輸送抵抗を算出した．

R_{other} [$\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$]はガスの拡散抵抗を示す物性値である．これはカソードにおける酸素供給濃度を減少させ，電圧が発生しなくなった酸素濃度から算出した．

Table 4-6 Recipe of catalyst slurries for electrochemical diagnosis

	Alcohol concentration [mass%]			
	0	5	15	23
Pt-C [g]		4.27		
Water [g]	8.71	6.87	3.11	1.58
Ethanol [g]	0	1.58	4.61	6.88
Nafion [g]	26.14	26.14	26.14	26.14
		DE1021		

4.2.4 I-V カーブの過電圧分離

4.2.3 で得られた I-V カーブを過電圧ごとに分離し，各サンプルを比較した．以下に過電圧分離の手順を示す．

<過電圧分離の手順^[44,45]>

理論電圧はセル温度や各燃料の分圧によって変化するため以下の式を用いて，発電条件における理論電圧を算出する必要がある．その都度 P_{H_2} および P_{O_2} を計算する．

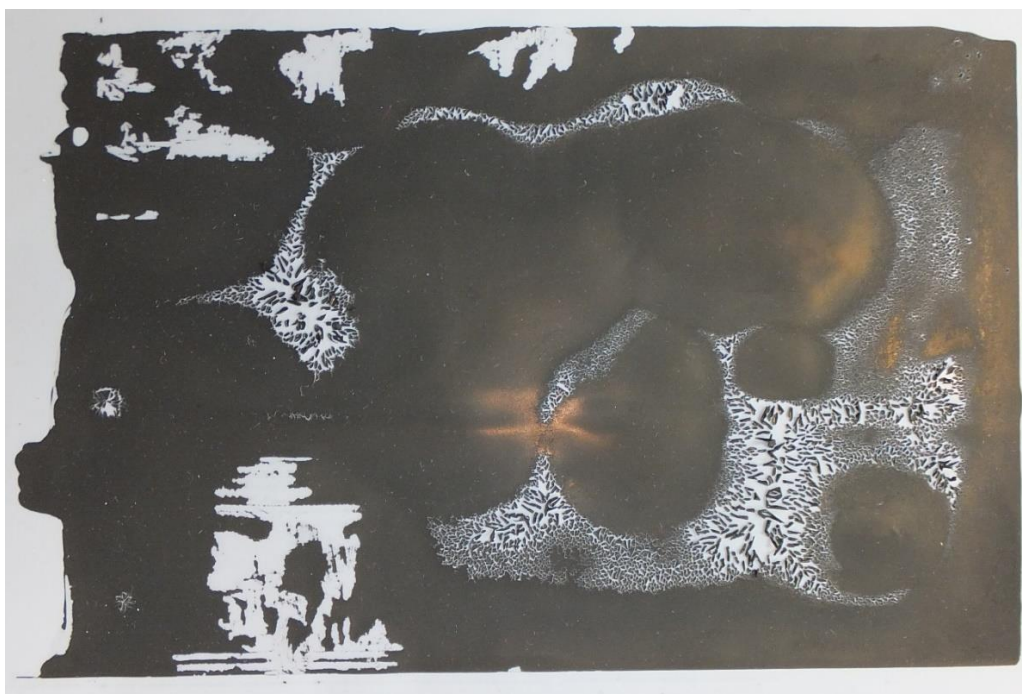
$$E_{\text{rev}(P_{H_2}, P_{O_2}, T)} = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2.303RT}{4F} \times \log \left[\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^*} \right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right) \right]$$

- ① 横軸に電流密度（対数軸），縦軸に IR-Free 電圧とした Tafel プロットを作成する．
- ② 低電流密度領域で直線性がある 3 点において対数近似を行い，回帰直線 $y = A \log(i) + B$ のグラフを得る．
- ③ ②で求めた回帰直線に分析したいポイントの i を代入し， y の値をプロットする．
- ④ 理論電圧と③で求めた y の値との差を活性化過電圧とする．
- ⑤ 分析したいポイントの電流密度 [$A \cdot cm^2$] × 内部抵抗値 [$\Omega \cdot cm^2$] の値を抵抗過電圧とする．
- ⑥ IR-Free 電圧と②で求めた回帰直線との差を濃度過電圧とする．

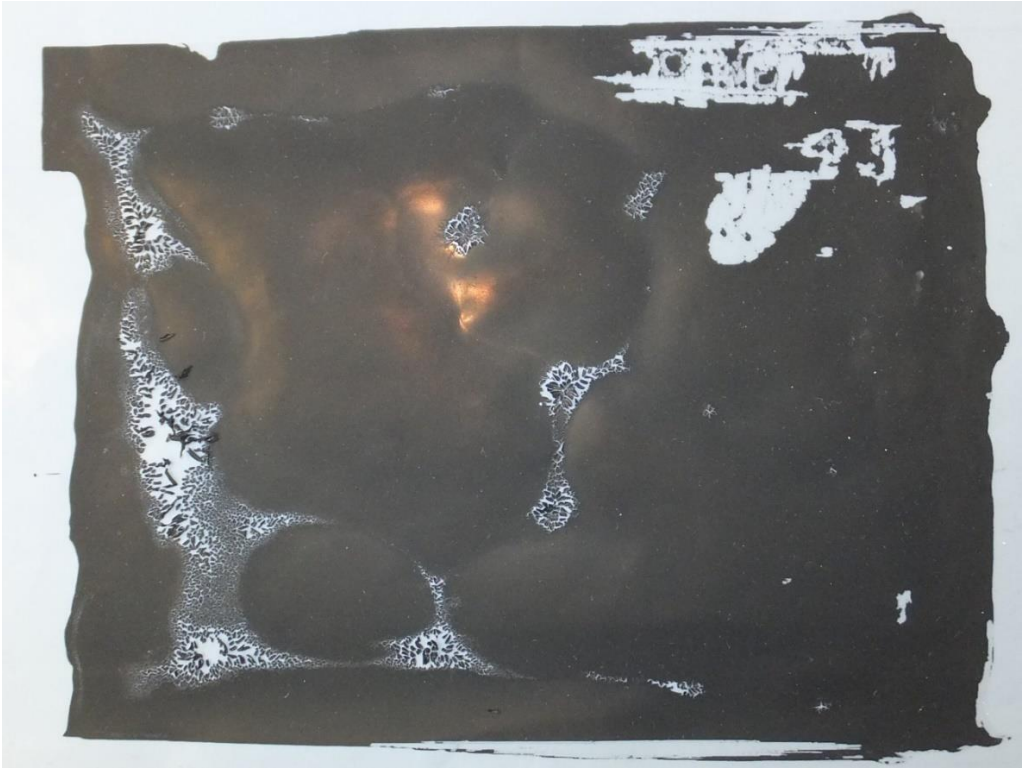
4.3 実験結果

4.3.1 スラリーの粒子濃度の検討

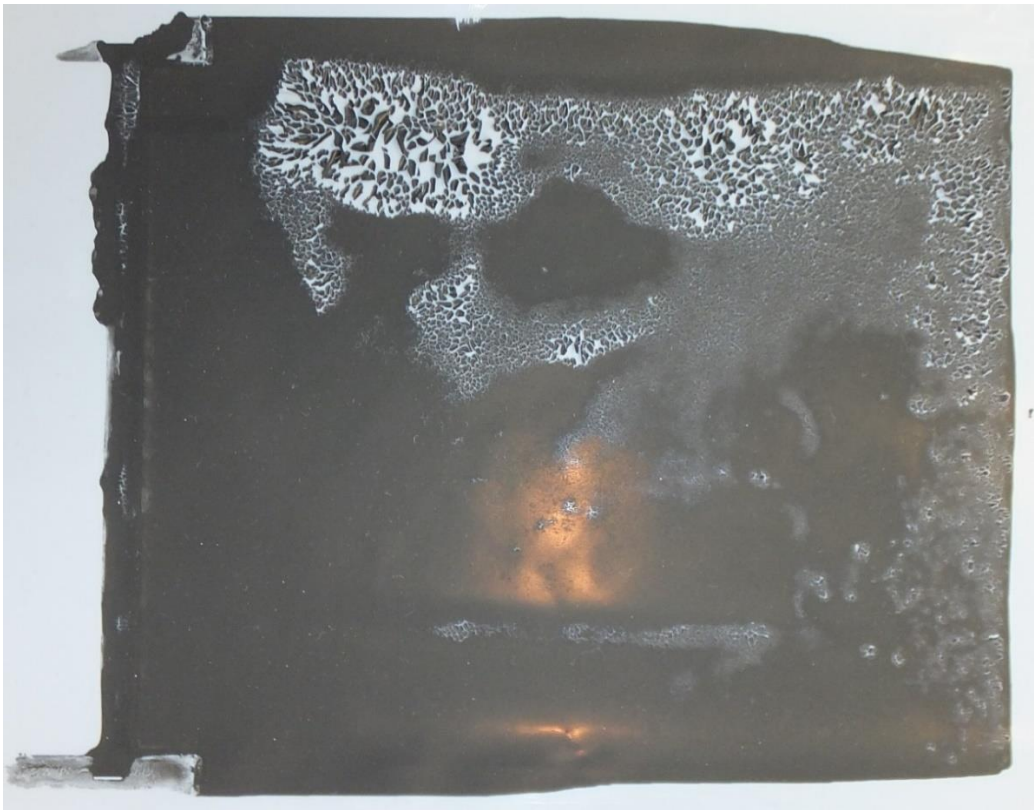
Fig. 4-3 にスラリー塗膜乾燥後の様子を示す. 粒子濃度 1.2~2.6 vol% では, 膜にワレやムラが確認された. 2.9 vol% でクラックの発生が抑制できた. よって, 粒子濃度が 2.9 vol%, 塗膜のギャップ高さを 130 μm として触媒層の塗膜を行うこととした.



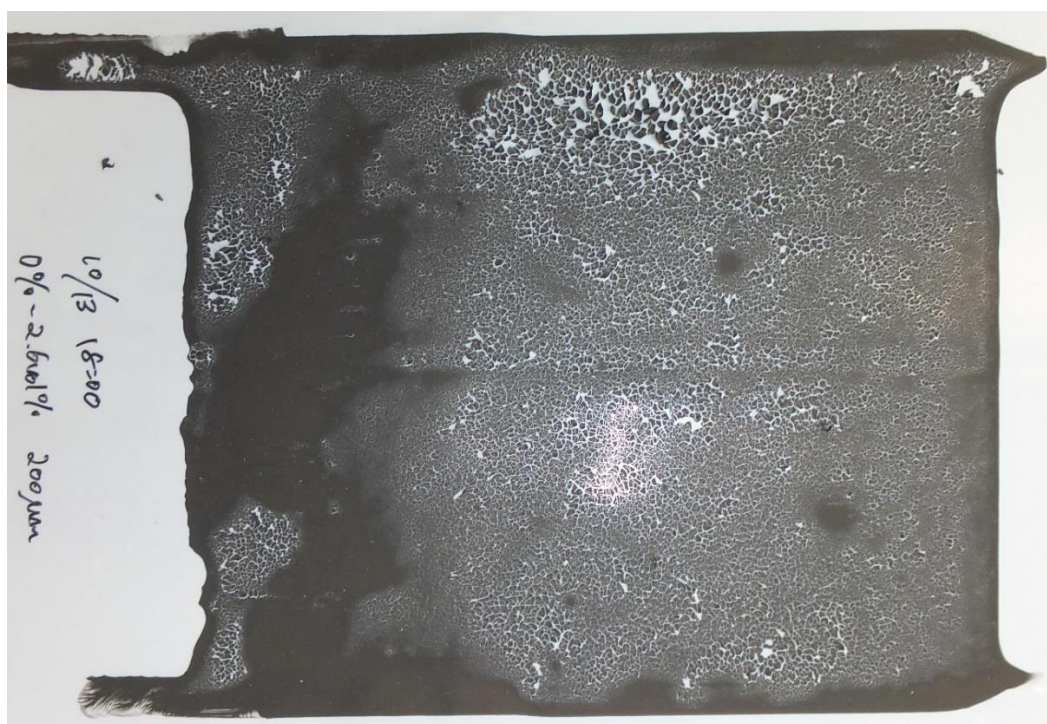
(a)



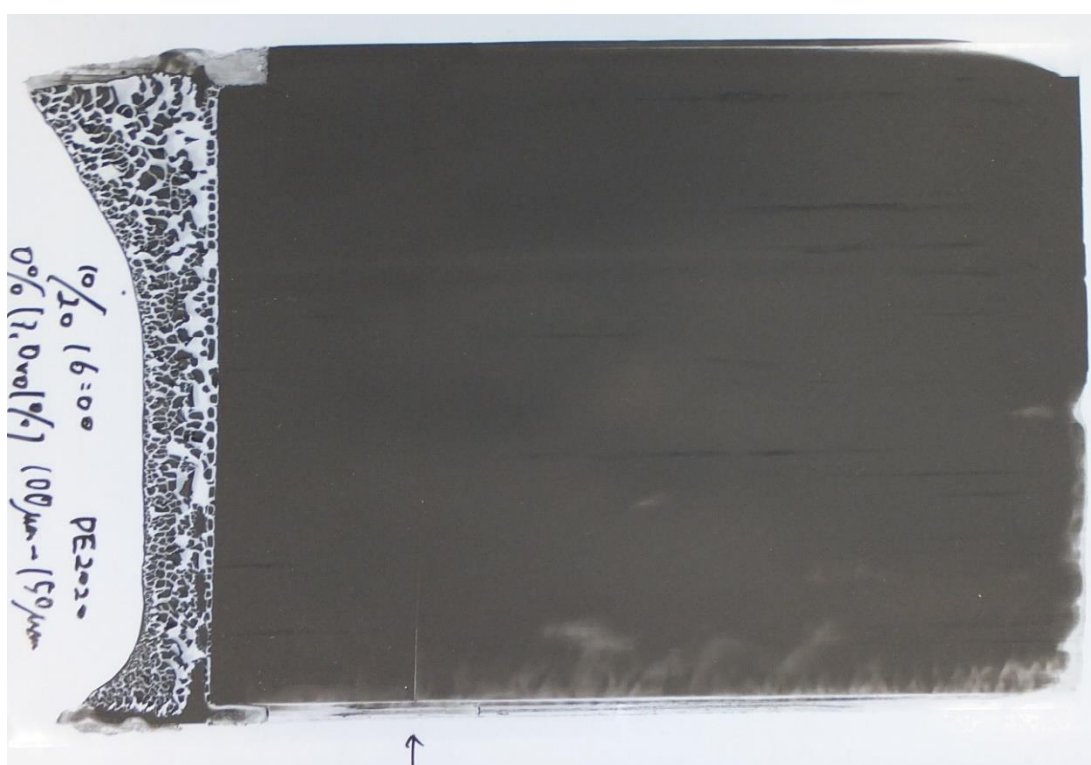
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4-3 Photos of CL coating after drying, (a)1.2 vol% - 600 μm (b)1.2 vol% - 500 μm (c)2.0 vol% - 300 μm (d)2.6 vol% - 200 μm (e)2.9 vol% - 150 - 100 μm

Figs. 4-4, 4-5 に流動曲線及びそれぞれ塗膜をした際の相当せん断速度にける粘度を示す. スラリーの粘度が低すぎるとワレの原因の一つとなることが分かった.

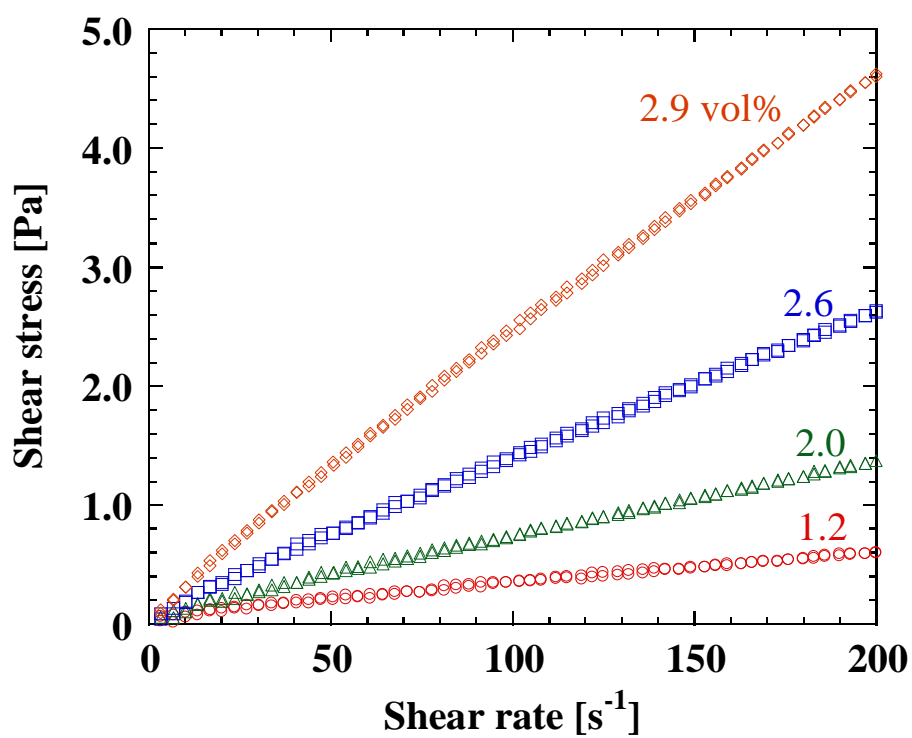


Fig. 4-4 Flow curves of catalyst slurry

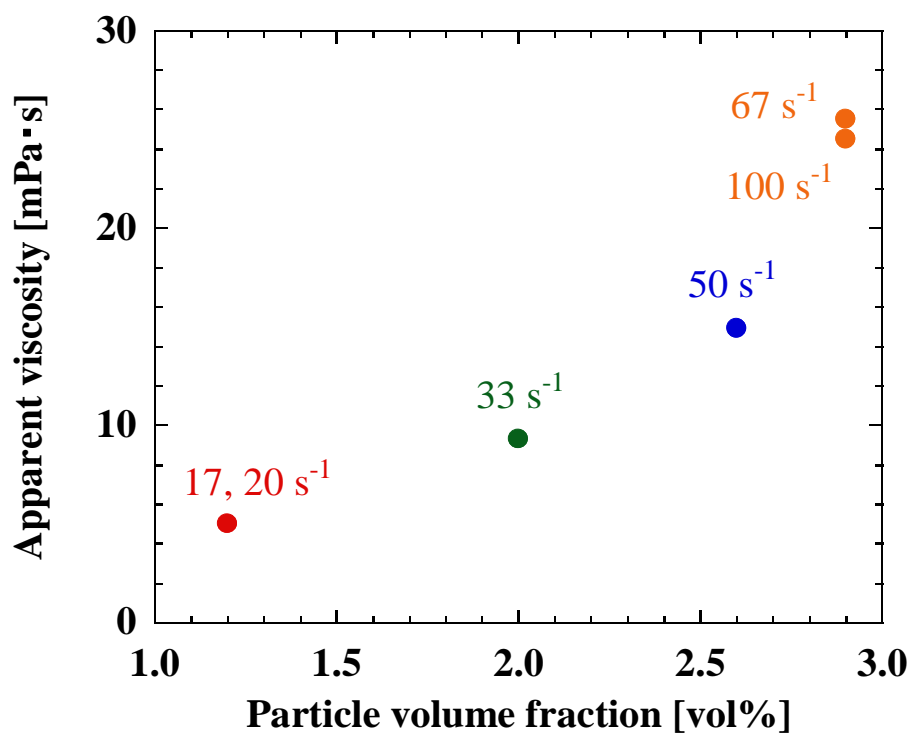


Fig. 4-5 Apparent viscosity of slurries equal to coating conditions shear rate

4.3.2 溶媒組成をパラメータとしたスラリー特性評価

(i) 超音波照射によるスラリー調製

Figs. 4-6~4-7 にアルコールが含まれるナフィオン分散液 (DE2020) で調製したスラリーの流動曲線を **Fig. 4-6** に, 充填率及び吸着量を **Fig. 4-7** に示す. アルコール 14 mass% は, 比較的直線性が良く, 28 mass% は粘度が大きくヒステリシスがみられた. 流動曲線からは 14 mass% では粒子の分散が良く, 充填率が高くなった一方で, アイオノマーの吸着量は減少することが分かった.

水分散のナフィオン分散液 (DE1021) で調製したスラリーの流動曲線を **Fig. 4-8** に, 吸着率を **Fig. 4-9** に, 塗膜の様子を **Fig. 4-10** に示す. 水溶媒では, アイオノマーの吸着量が増加することがわかった. しかし, アルコール濃度 0, 5 mass% のスラリーは超音波照射によるスラリー調製では, 形成された塗膜にワレが生じ付近一なため評価が困難であることがわかった. そこで, 攪拌方法と粒子濃度を見直し, 新たなスラリー調製プロセスで触媒層の作製を試みる必要があることがわかった.

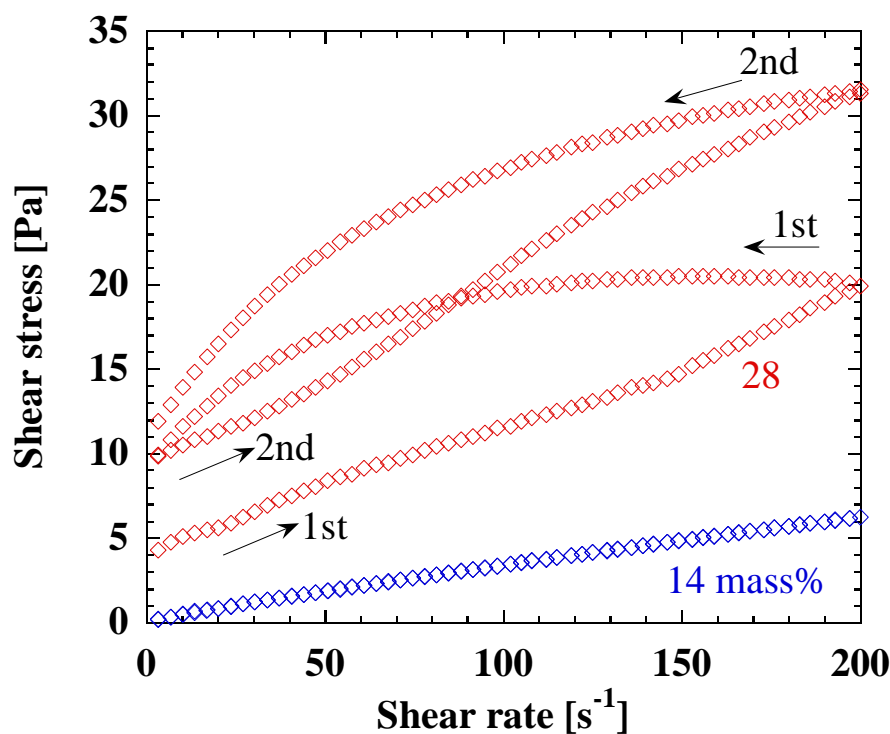


Fig. 4-6 Flow curves of catalyst slurry

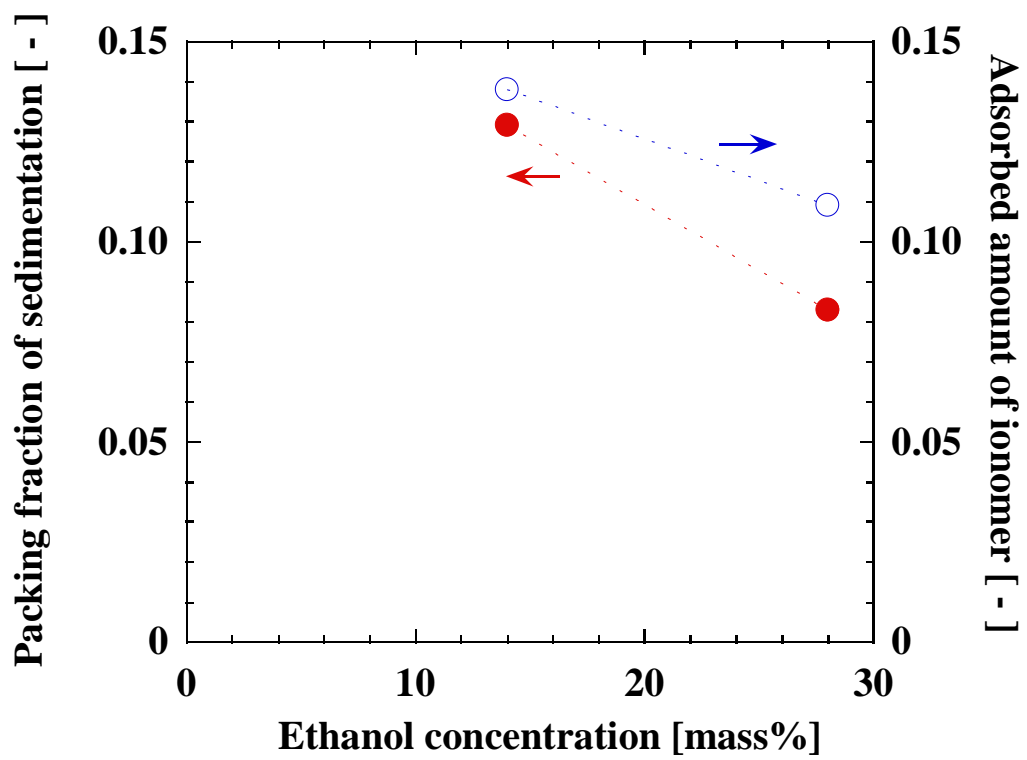
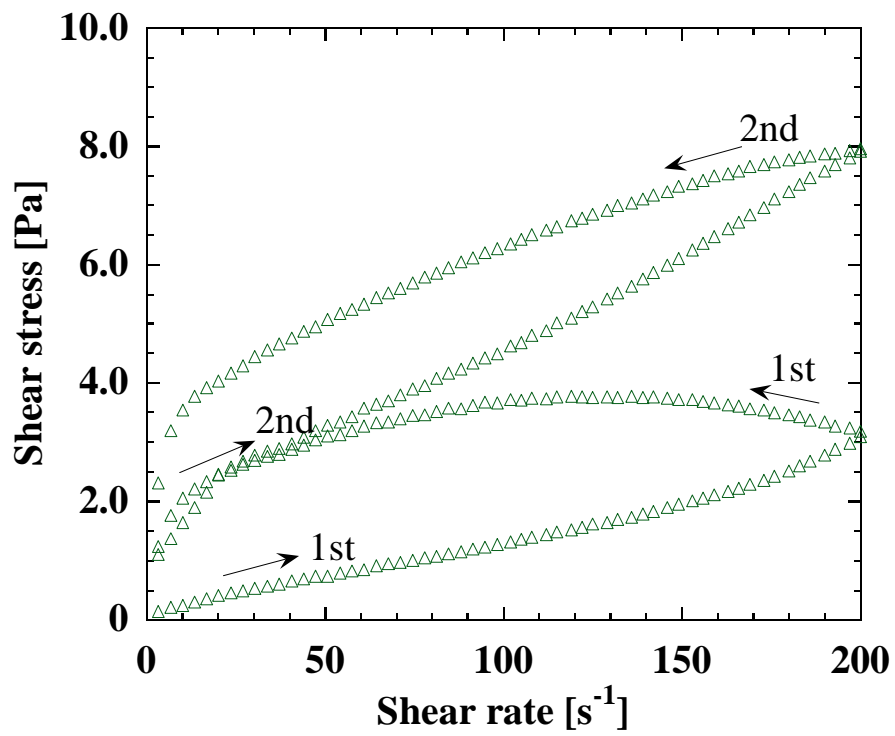


Fig. 4-7 Adsorbed amount of ionomer and packing fraction of particles of slurries



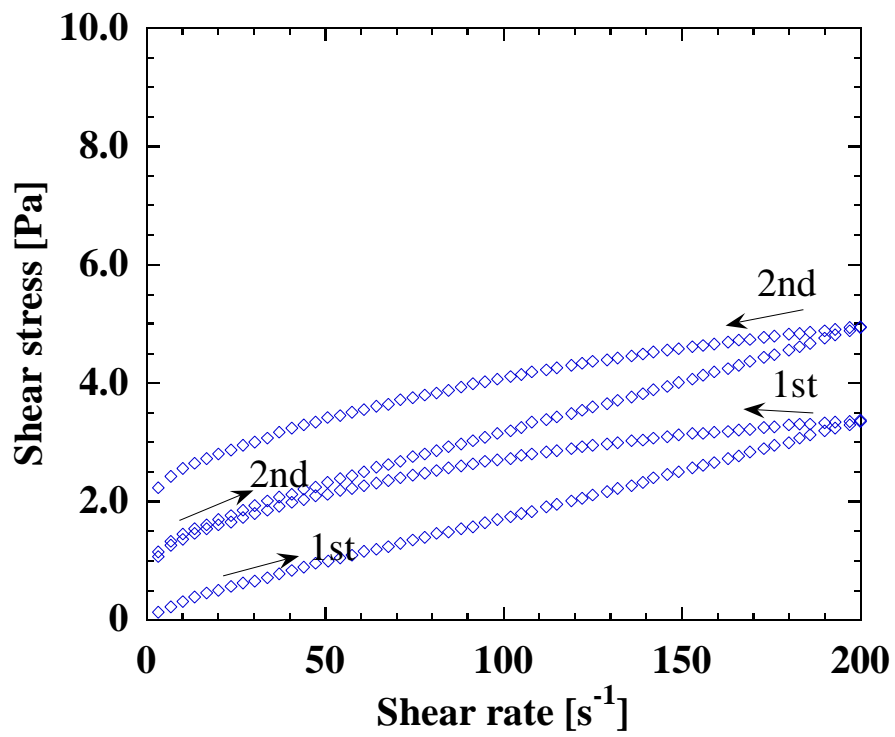
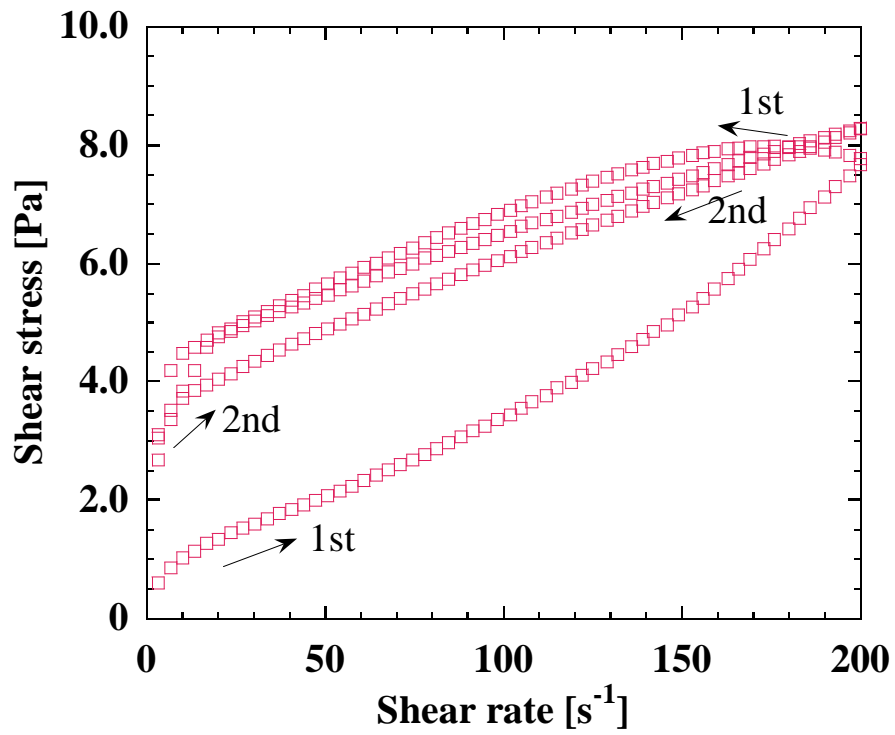


Fig. 4-8 Flow curves of catalyst slurries

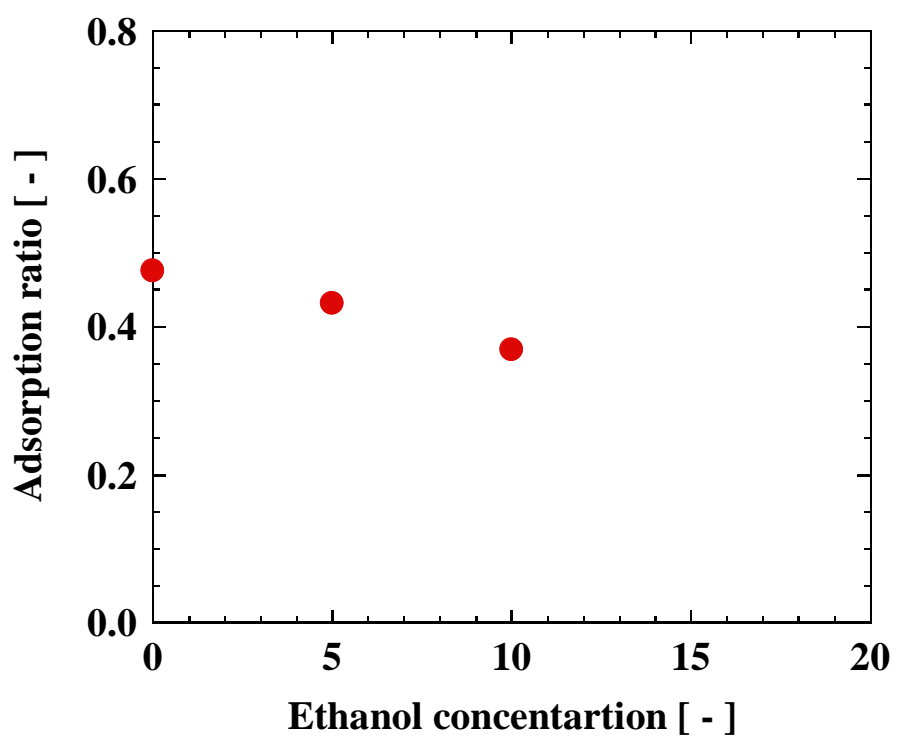


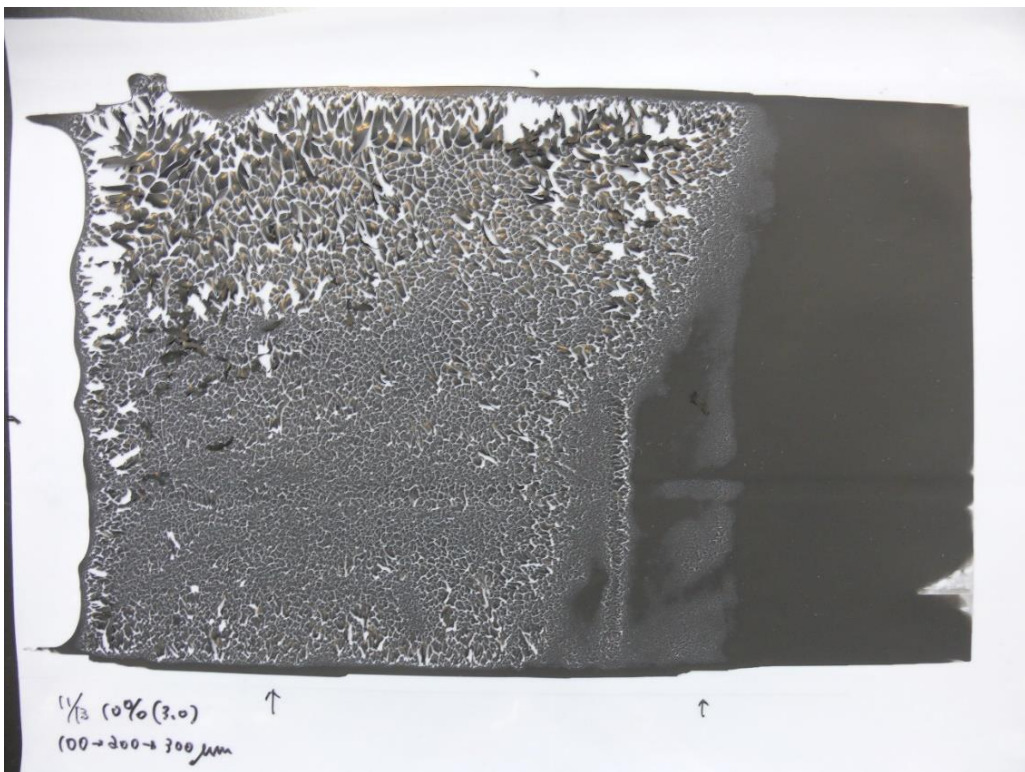
Fig. 4-9 Adsorption ratio of catalyst slurries



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-10 Photos of coating film after drying, (a) 0 % - 200-100 μm (b) 5 % - 200-100 μm (c) 10 % - 300 - 200-100 μm

(ii) 自転公転型混練機によるスラリー調製

攪拌方法と粒子濃度を見直すことで、全てのアルコール濃度で発電評価できる程度の膜を作製することができた。自転公転型混練機を用いて調製したスラリーの流動曲線を **Fig. 4-11** に、充填率を **Fig. 4-12** に、吸着率を **Fig. 4-13** に示す。アルコール添加によって粘度は低下する傾向がみられた。アルコールが添加されていない水溶媒の場合は、降伏値を示すとともにヒステリシスがみられた。また、アルコール濃度増加に伴い、充填率はわずかに上昇し、吸着量は減少することがわかった。

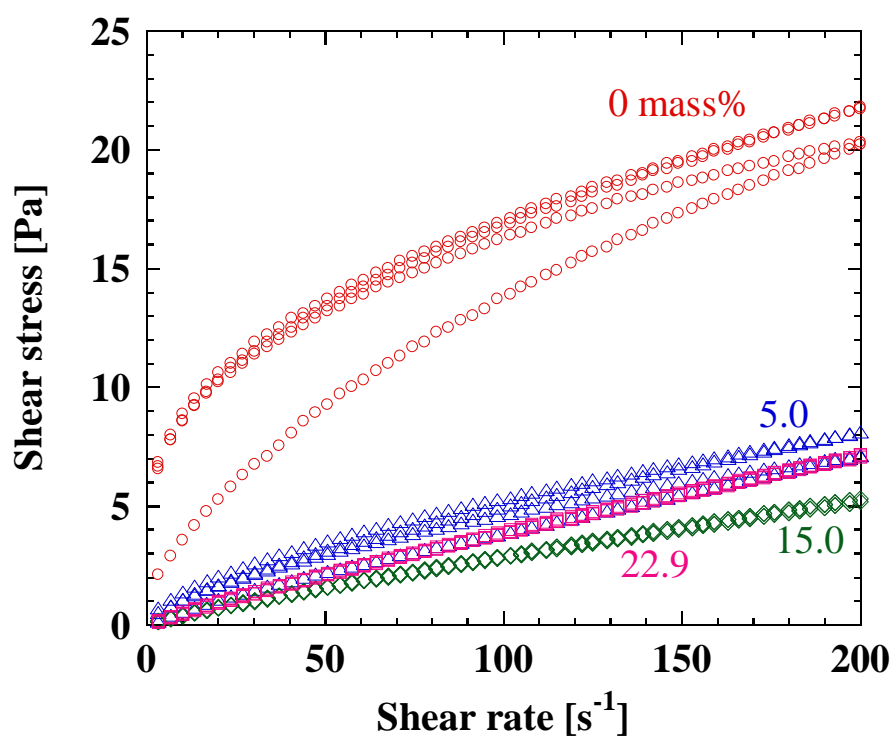


Fig. 4-11 Flow curves of slurries

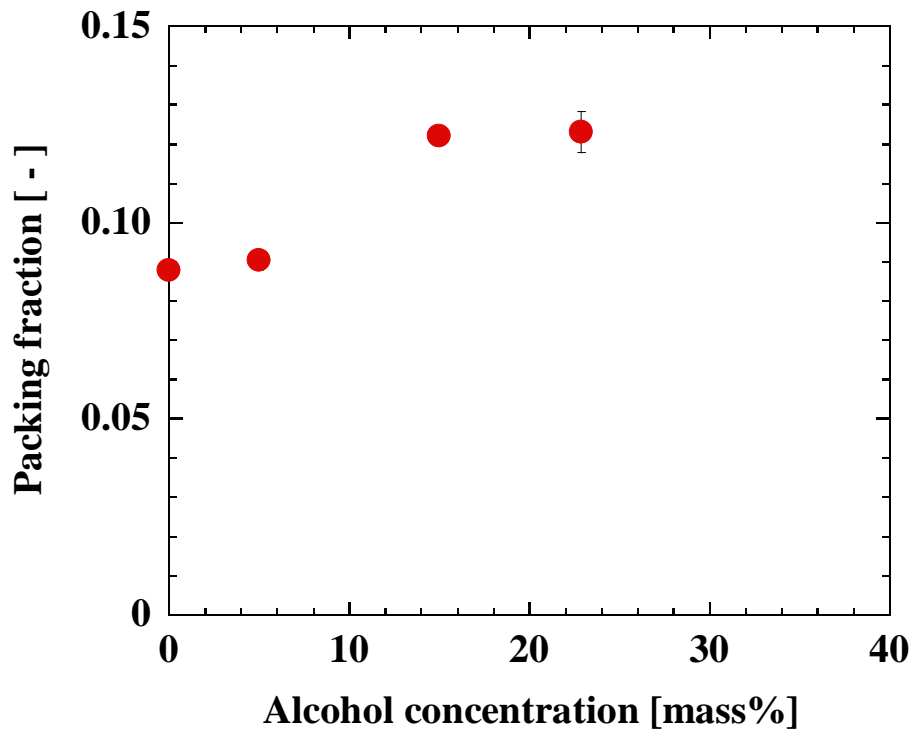


Fig. 4-12 Packing fraction of carbon particles

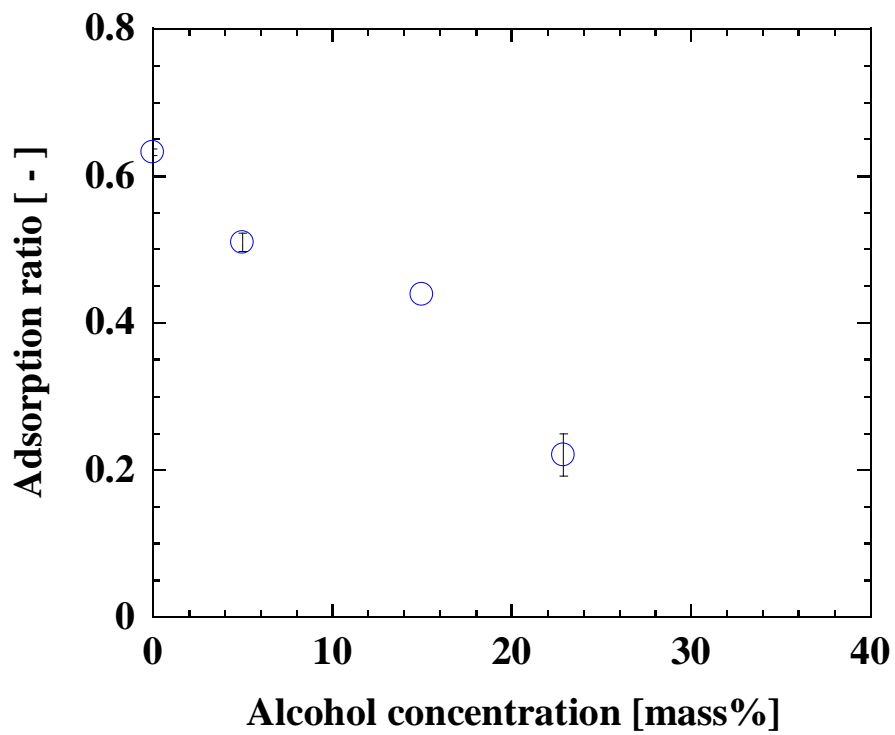


Fig. 4-13 Adsorption ratio of Nafion to Pt-C

4.3.3 発電性能試験

Fig. 4-14 に 4.3.2 (i) で, Fig. 4-15, 4-16 に 4.3.2 (ii) で作製した CCM の発電性能結果を示す. アルコール濃度の増加に伴い, 抵抗過電圧が増大する一方, 濃度過電圧は減少した. すなわち, アルコール添加によりイオン伝導の抵抗はわずかに大きくなるが, ガス拡散抵抗は減少することがわかった. また, 高加湿条件での電圧降下の差が顕著になることから, カソードでの生成水によるガス輸送の阻害が性能に大きく関与することがわかった. Fig. 4-17 及び Table 4-6 に 4.3.2 (ii) で調製したスラリーを用いた物質抵抗値を示す. 発電性能と同様にアルコール濃度が増加すれば, イオン伝導抵抗は大きくなり, ガス拡散抵抗は減少するというトレードオフな関係であることがわかった.

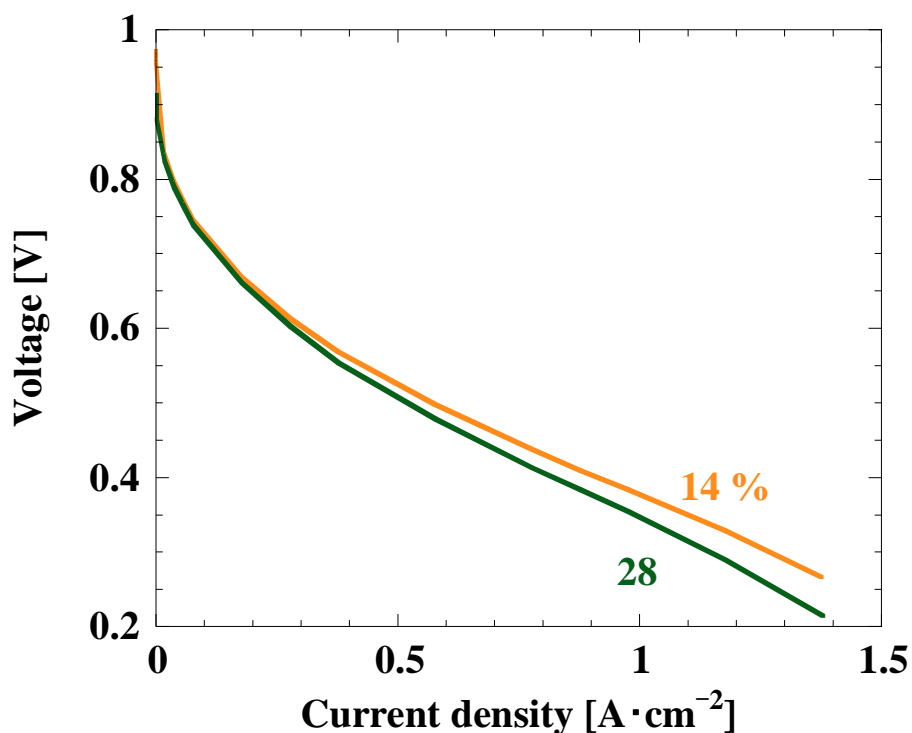


Fig. 4-14 I-V curves of CL of power generation on RH40, O2 10%

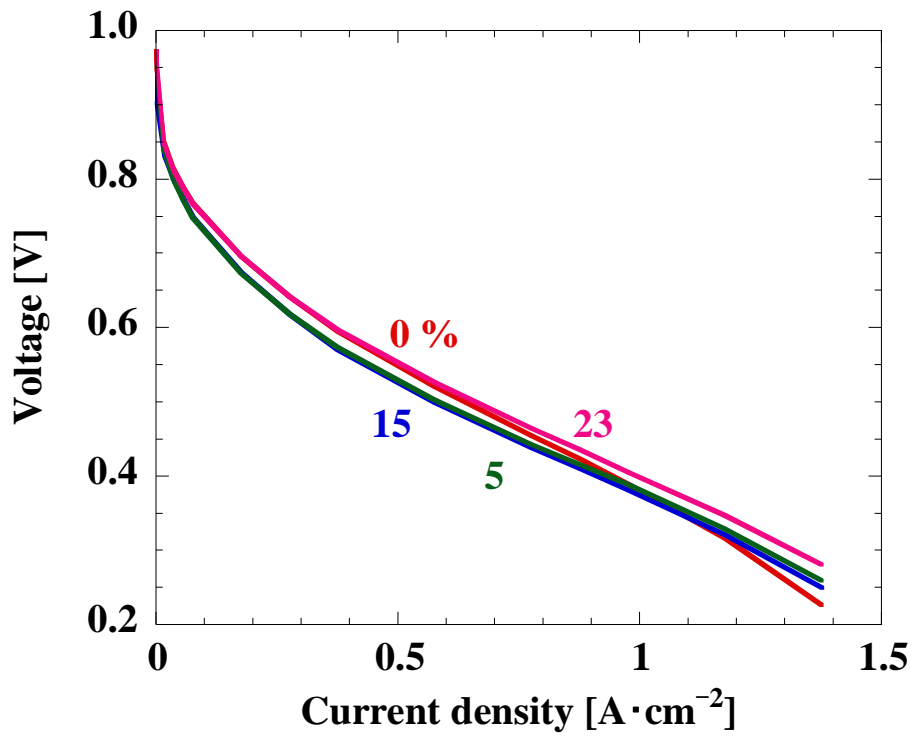


Fig. 4-15 I-V curves of CL of power generation on RH40, O₂ 10%

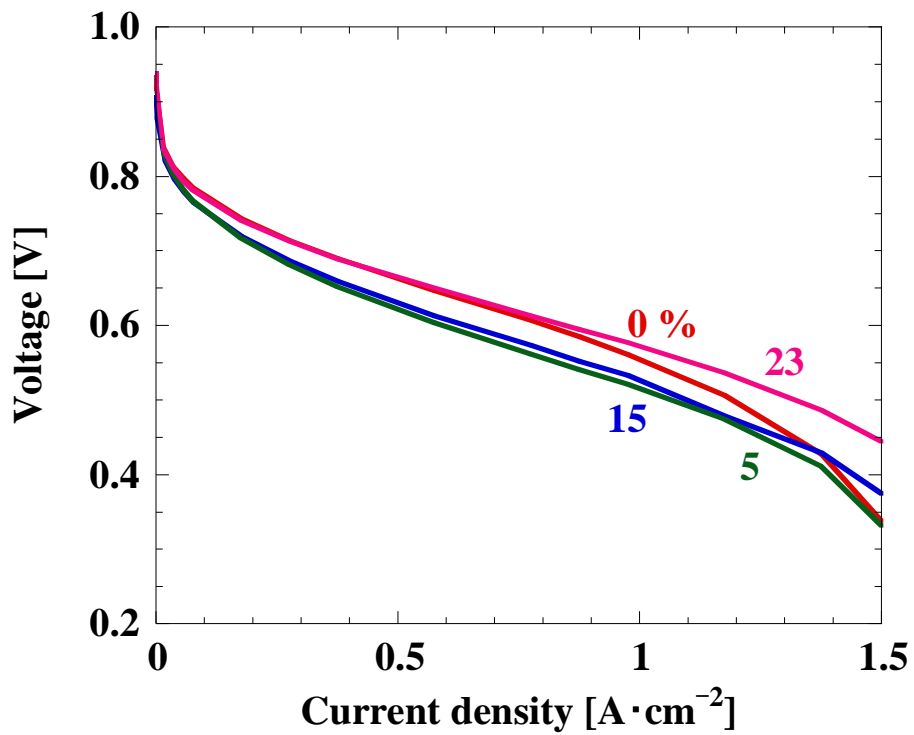


Fig. 4-16 I-V curves of CL of power generation made on RH100, O₂ 10%

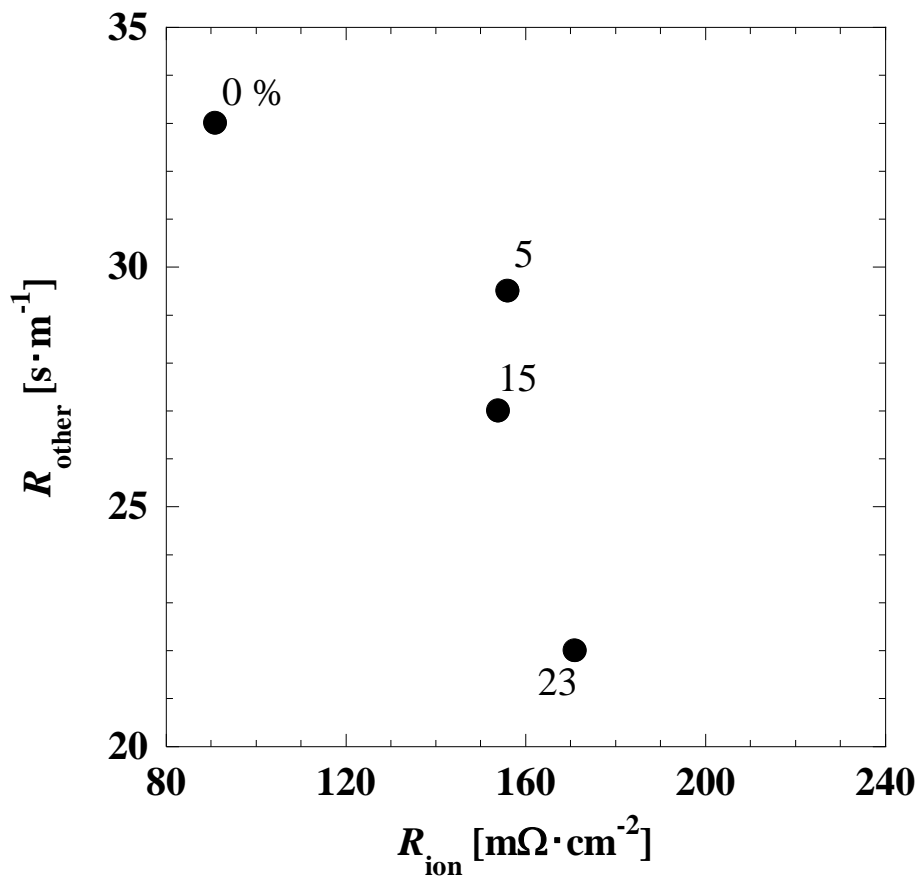


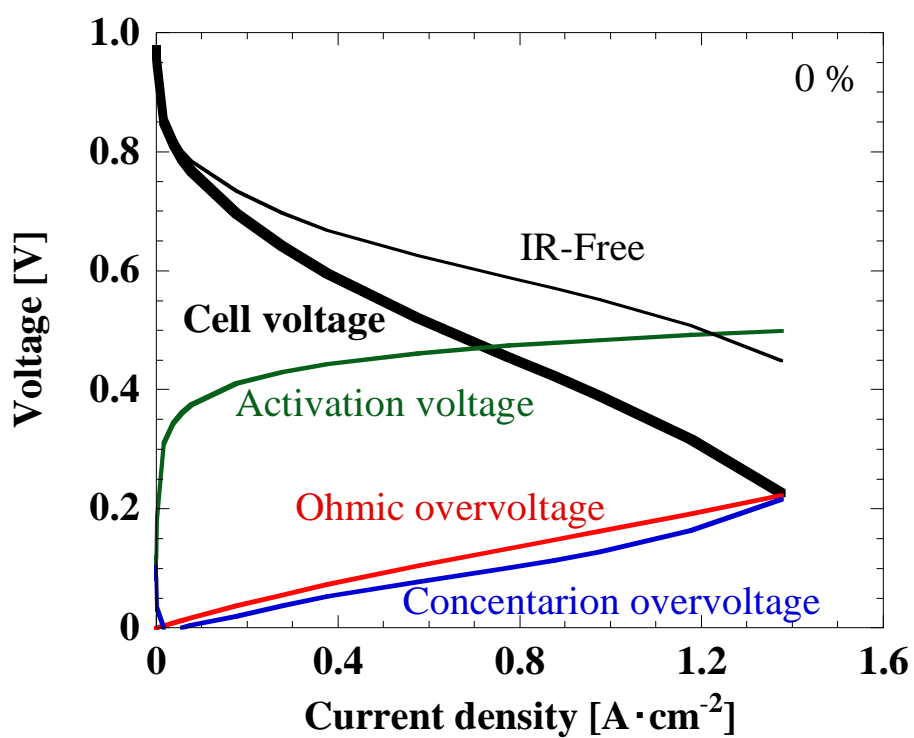
Fig. 4-17 Electrochemical diagnosis of CCM

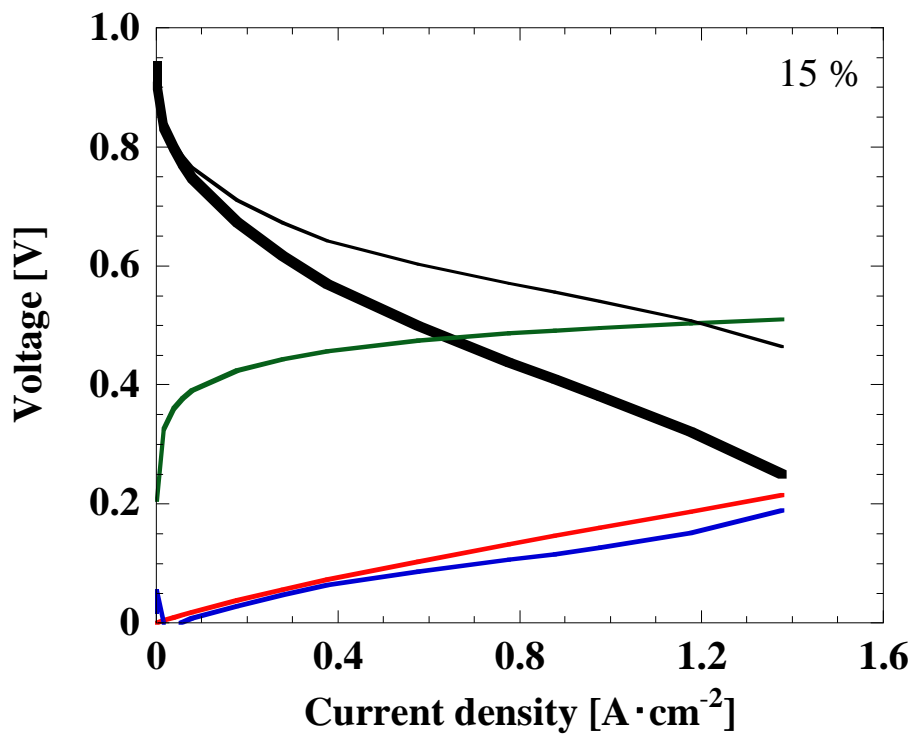
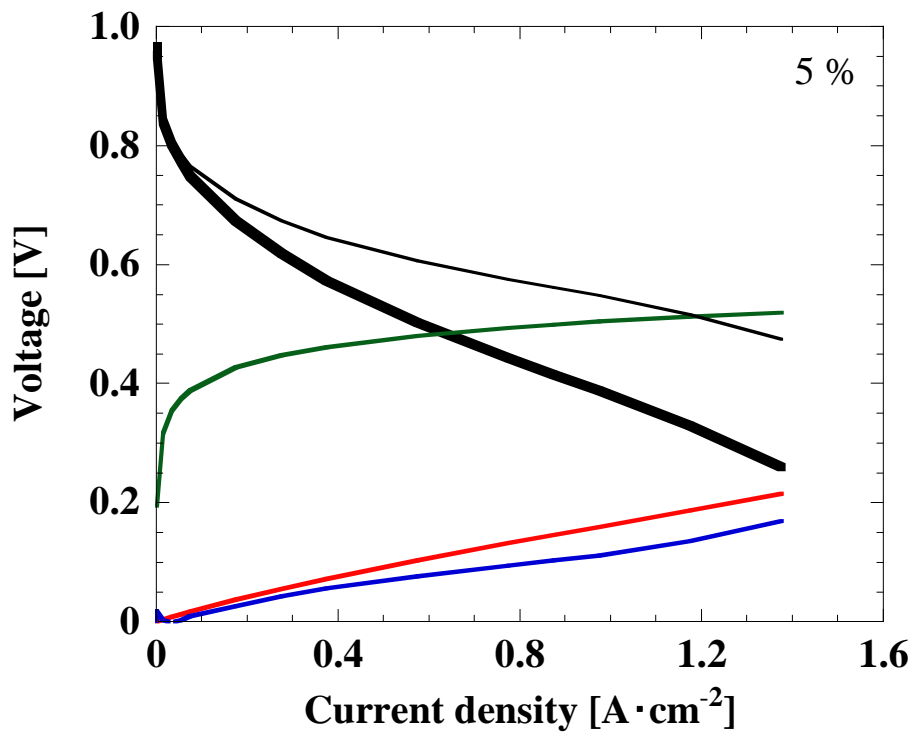
Table 4-6 The value of electrochemical diagnosis of CCM

Ethanol conc. [mass%]	R_{ion} [$m\Omega \cdot cm^{-2}$]		R_{other} [$s \cdot m^{-1}$]
	RH20	RH40	
0	444	91	33
5	637	156	29.5
15	752	154	27
23	613	171	22

4.3.4 過電圧分離

アルコール濃度の上昇に伴い，濃度過電圧が減少することがわかった．高加湿条件でその傾向が顕著になることがわかった．活性化過電圧および抵抗過電圧に大きな違いは見られなかった．





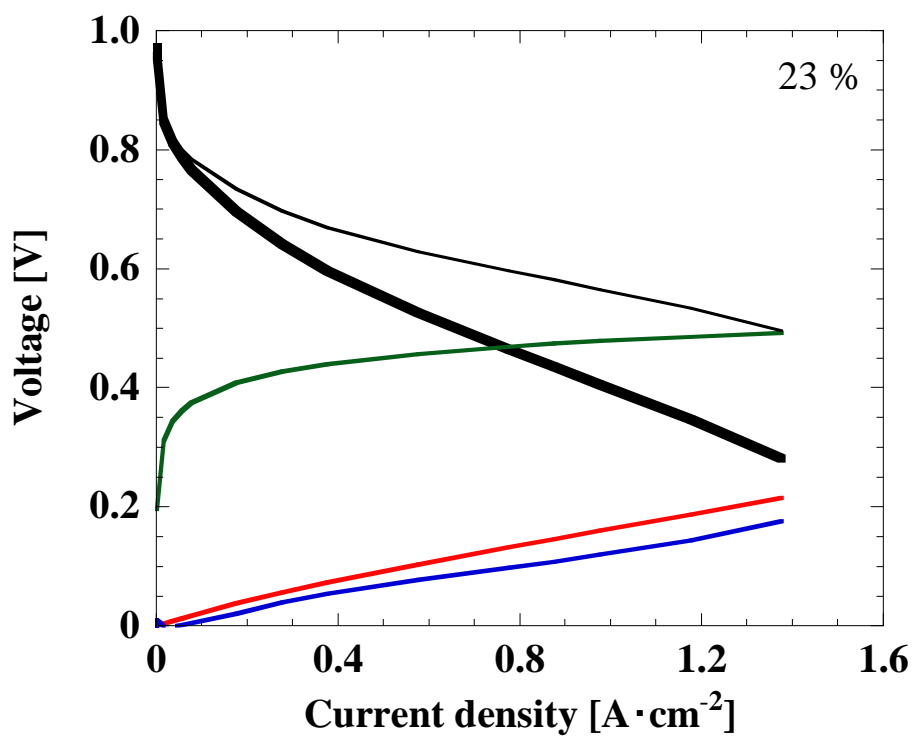
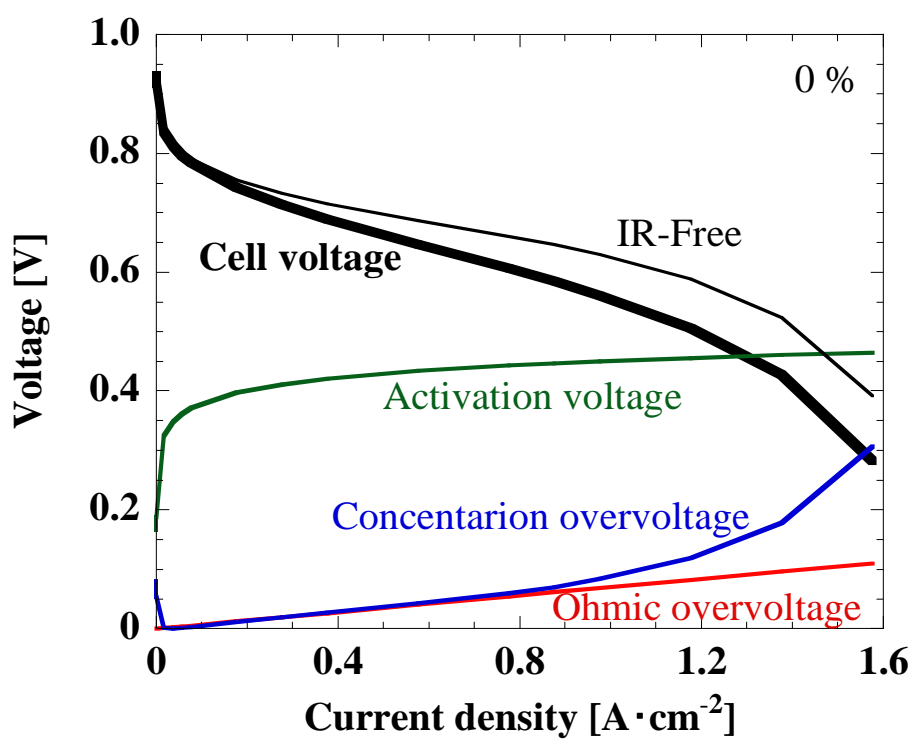
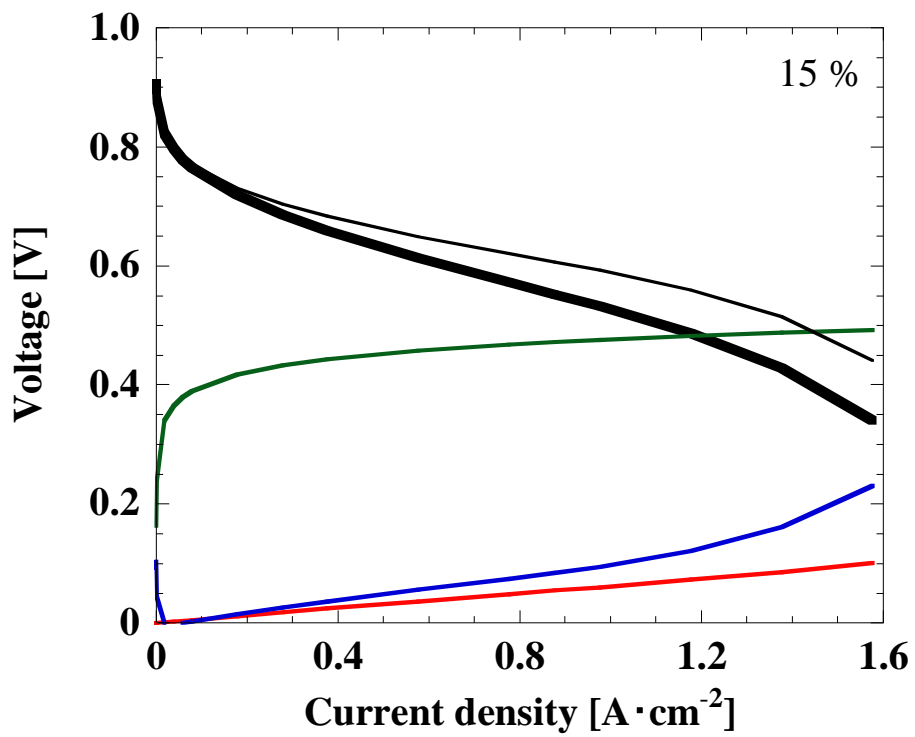
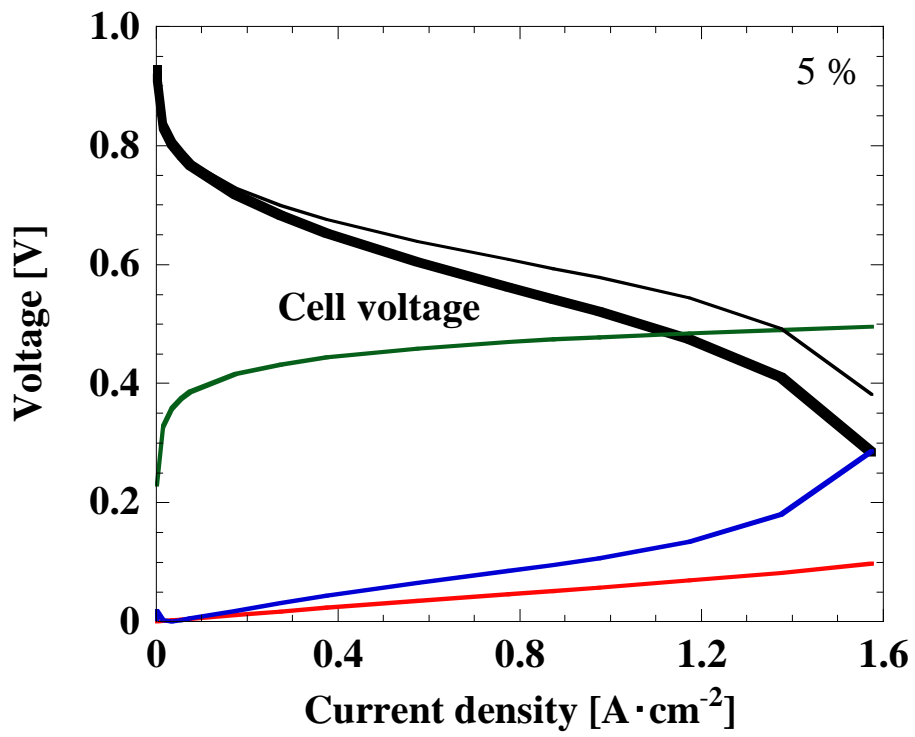


Fig. 4-18 Overvoltage separation on RH40, O₂ 10%





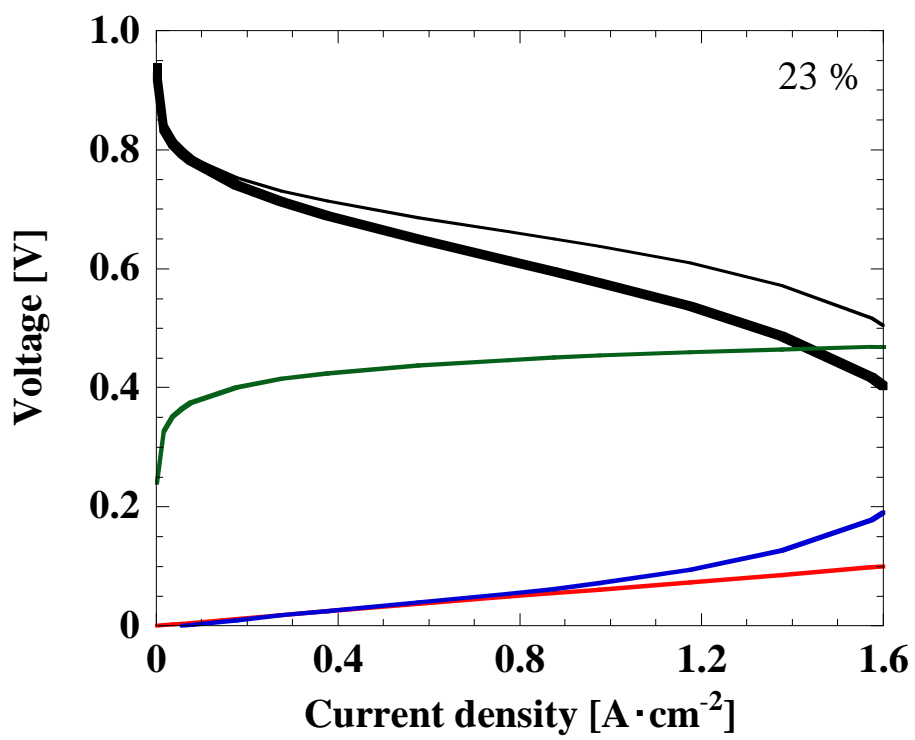


Fig. 4-19 Overvoltage separation on RH100, O_2 10%

4.4 考察

4.4.1 製膜のためのスラリー検討

スラリーの粘度を上昇させ成膜しやすくなるように、スラリーの粒子濃度を高くする検討を行ったところ、Fig. 4-4 の流動曲線に示したように直線性があり、比較的ニュートン性であることがわかった。また、成膜時のせん断速度における見かけ粘度を示したが、ワレやムラの起こらない塗膜ができるサンプルのスラリーは、コーティング時のせん断速度と同じ条件で粘度を測定した結果、粘度が高いことが分かった。したがって、塗膜を形成するにはスラリーの粘度が良い塗膜作製のための一つの因子であることが分かった。

4.4.2 スラリー特性の評価

(i) 超音波照射によるスラリー調製

溶媒アルコール濃度が増加すると、アイオノマーの吸着量は減少した。ところが、充填特性および流動特性の結果より、カーボンは凝集していることが分かった。したがって、超音波照射によって調製したスラリーではアイオノマーが分散剤として働き、アルコール濃度が増加するにつれて凝集傾向にあると考えられる。また、流動曲線からは、アルコール濃度 14 % のサンプルは直線性が良くニュートン性であり、分散安定であることが分かる。それに対して、28 % のサンプルはヒステリシスが見られ、粘度が時間とともに上昇していることから安定的に分散せず、凝集体を形成していることが分かった。そこで、次に溶媒のアルコール濃度を小さい範囲でより、間隔を小さく評価した。

アルコール濃度をより小さい溶媒条件で、さらに間隔を小さくした実験においては、溶媒アルコール濃度が増加すると、ナフィオンの吸着量は減少している。攪拌後のスラリーもカーボンの塊がなく均質なスラリーができていることを確認した。しかし、白金目付量 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ を目標として触媒スラリーを塗工すると、アルコール濃度 0 % ではテフロンシートをはじいてしまい、5 % 及び 10 % のサンプルでは乾燥過程においてクラックが発生してしまった。これはスラリーの粘度が小さすぎることで、スラリーの不均一によるものであると考えられる。

(ii) 自転公転型混練機によるスラリー調製について

アイオノマーの吸着量は、溶媒アルコール濃度の上昇に伴い減少した。粒子の分散性はアルコール添加によりわずかに上昇した。ナフィオン分散液の溶媒やスラリー調製プロセスが異なるため、スラリー特性が超音波照射で調製したスラリー (i) とは異なる傾向がみられたが、水溶媒では粒子及びアイオノマ

ーが凝集し、かつアイオノマーが凝集剤として働いたため、分散性が悪くなるとともに粘度が高くなったと考えられる。アルコールが存在すると、粒子及びアイオノマーは分散されるためわずかな分散性向上と粘度低下がみられた。

4.4.3 発電性能評価

今回、カーボンの充填率とアイオノマーの吸着量に差があるサンプル4つ（エタノール濃度 0, 5, 15, 23 mass%）を性能評価した。アルコール濃度増加に伴い高電流密度で電圧降下が軽減することがわかった。水溶媒の場合は、吸着量が大きい上に、アイオノマーのサイズが大きいことから、カーボン構造の細孔をアイオノマーが埋めてしまうとともに、アイオノマー吸着層が厚くなることで、ガス輸送及び生成水の除去を阻害していることが原因であると考えられる。3章 3.4.3 での懸念にもあったように、アイオノマーの過剰吸着は触媒へのガスの到達を妨げてしまうと考えられ、吸着量の制御が非常に重要である。活性化過電圧には、どのサンプルでも変化がなかったことから、アノードにおける酸化反応にはほとんど影響していないことがわかり、濃度過電圧の律速はカソードでの還元反応であると考えられる。一方で、アイオノマー自身は触媒層全体にネットワークを形成していることから、イオン輸送抵抗が減少する傾向があると考えられる。

4.4.4 過電圧分離

I-V カーブを過電圧ごとに分離することで、より定性的にスラリー特性と発電性能を比較することを試みた。測定した I-V カーブを各過電圧ごとに分離したところ、アルコール濃度の上昇に伴い濃度過電圧が減少する傾向がみられた。活性化過電圧や抵抗過電圧は、ほとんど変化がみられなかった。

4.4.5 スラリーの調製指針

スラリー調製に使用する溶媒のアルコール濃度を増加させることで、カーボンとアイオノマーは共に分散し、カーボンへのアイオノマーの吸着量は減少することがわかった。発電性能では、触媒層全体でアイオノマーがネットワークを形成し、物質移動の抵抗にならない細孔を有することが重要であることがわかった。したがって、アイオノマーが良分散の溶媒条件で吸着量を上昇することができれば、発電性能のさらなる向上に期待できることが示唆された。

第 5 章 発電性能向上の検討

5.1 はじめに

第 4 章で発電特性向上の指針を示した。アイオノマーのサイズを小さくするとともに、吸着量を増加させればガスや水輸送の抵抗にならない空隙が確保でき、アイオノマーのネットワークが形成されるためにガス拡散およびイオン伝導が共に効率的になることが予想される。

そこで本章では、スラリーの原料は変えずに、調製のプロセスを検討することで発電性能向上を試みた。考えられる方法は以下の 2 つが挙げられる。まず一つ目に、カーボンに対するナフイオン吸着が不可逆であるとするれば、水系溶媒でナフイオンを吸着させた後、エタノールを添加することでアイオノマーサイズをコントロールすることである。二つ目は、吸着量の大きい条件である水溶媒において機械的エネルギーを加えて、アイオノマーを分散させることである。

そこで、本実験では原料添加手順を変更することで、アイオノマーの吸着量ならびにサイズを制御することを目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 スラリー調製プロセスの検討①

アイオノマーのサイズが小さくなる溶媒条件で、吸着量増加を目的として、原料添加の順番を検討した。

樹脂製容器に秤量した白金カーボン (TEC10V30E, TKK), 溶媒として水, ナフィオン (DE1021, DuPont) を添加し, 自転公転型混練機 (あわとり練太郎, THINKY) で公転 2000 rpm, 自転 800 rpm で 10 min 混練した. 次に, エタノールを加え, 自転公転型混練機で 5 min 混練した. スラリーの詳細は, **Table 4-4** に示すアルコール濃度 23 mass% と同様とした.

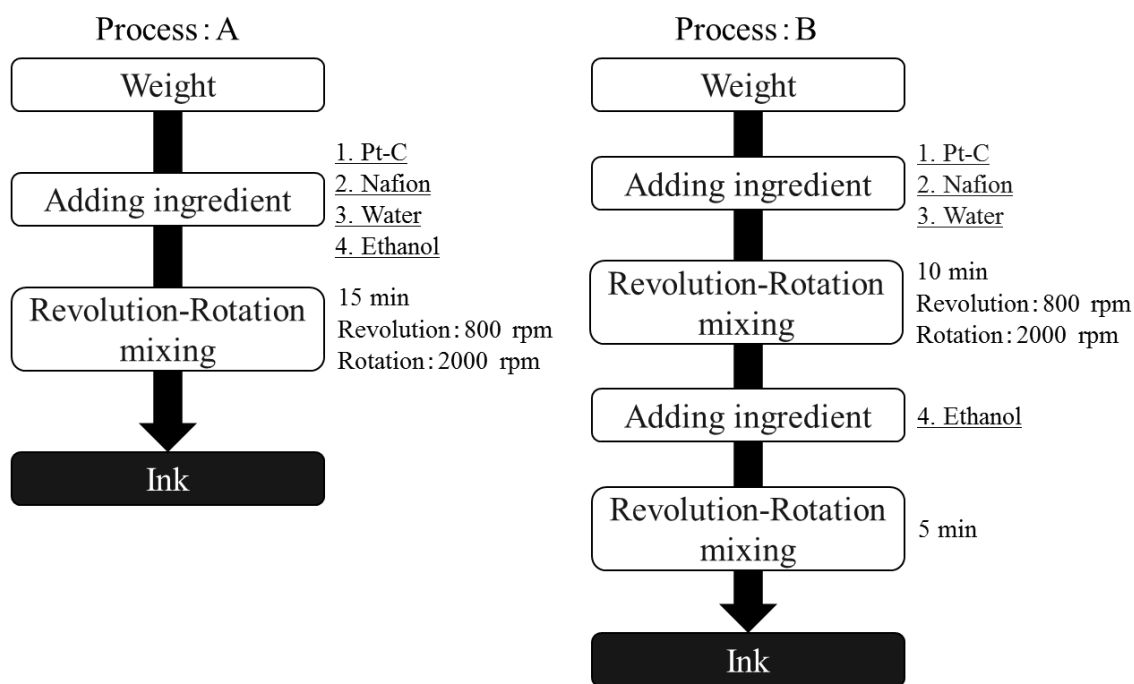


Fig. 5-1 Flow chart of the preparation process of catalyst slurries

5.2.2 アイオノマーの吸着平衡測定

樹脂製容器に秤量した白金カーボン (TEC10V30E, TKK), 溶媒として水, ナフィオン (DE1021, DuPont) を添加し, 自転公転型混練機 (あわとり練太郎, シンキー) で公転 2000 rpm, 自転 800 rpm で 15 min 混練した. 調製したスラリーを数日間静置し, 遠心分離した上澄みのナフィオン濃度を TG で測定することで, 吸着量を算出した. スラリーの詳細は, **Table 4-4** に示すアルコール濃度 0 mass%と同様とした.

5.2.3 スラリー調製プロセスの検討②

樹脂製容器に秤量した白金カーボン (TEC10V30E, TKK), 溶媒として水, ナフィオン (DE1021, Dupont) を添加し, 自転公転型混練機 (あわとり練太郎, シンキー) で公転 2000 rpm, 自転 800 rpm で 10 min 混練した. 調製したスラリーのアイオノマーを吸着平衡に達するため, 1 日静置したのち, エタノールを加え自転公転型混練機で 5 min 混練した. スラリーの詳細は, **Table 4-4** に示すアルコール濃度 23 mass%と同様とした.

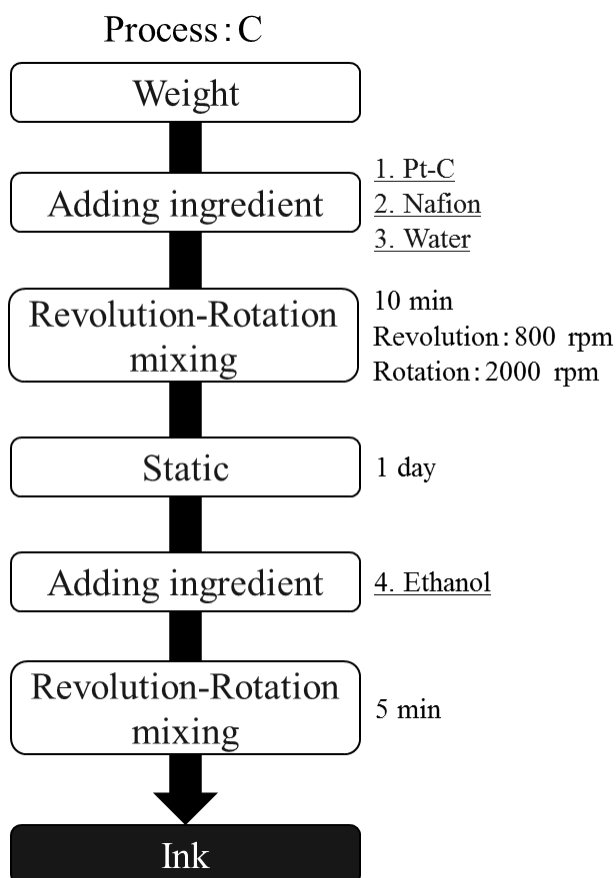


Fig. 5-2 Flow chart of the preparation process of catalyst slurry

5.2.4 水系溶媒におけるアイオノマーの分散制御

ガラス製容器に、水及びナフィオン分散液（DE1021, Du Pont）を所定の濃度となるように秤量して入れ、超音波バスで 45 W の出力で 5 min 及び 20 min 分散処理を行った。調製した溶液中のナフィオンサイズを DLS（LB-550NT, 島津製作所）で測定した。

樹脂製容器に、水、エタノール及びナフィオン分散液（DE1021）をナフィオン濃度 4 mass% となるように秤量し、自転公転型混練機で自転 800 rpm, 公転 2000 rpm の回転数で 15 min 混練した。調製した溶液中のナフィオンサイズを DLS で測定するとともに、孔径 0.2 μm のシリンジフィルター透過前後のナフィオン濃度を測定し、ナフィオンの透過率を算出した。

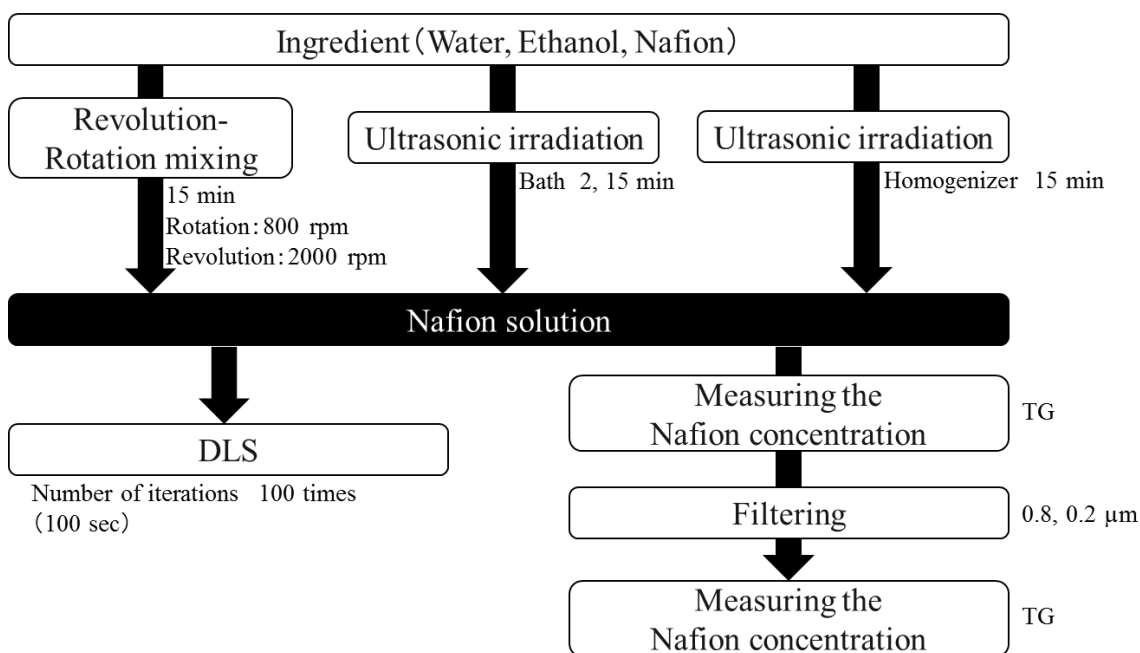


Fig. 5-3 Flow chart of the predict Nafion solutions and measuring methods

5.3 実験結果

5.3.1 スラリー調製プロセスの検討①

原料添加の順番を変えて調製したスラリーの流動曲線を **Fig. 5-4** に、充填率及び吸着量を **Fig. 5-5** に示すと、原料添加順序を変えてもスラリー特性に大きな変化はみられなかった。

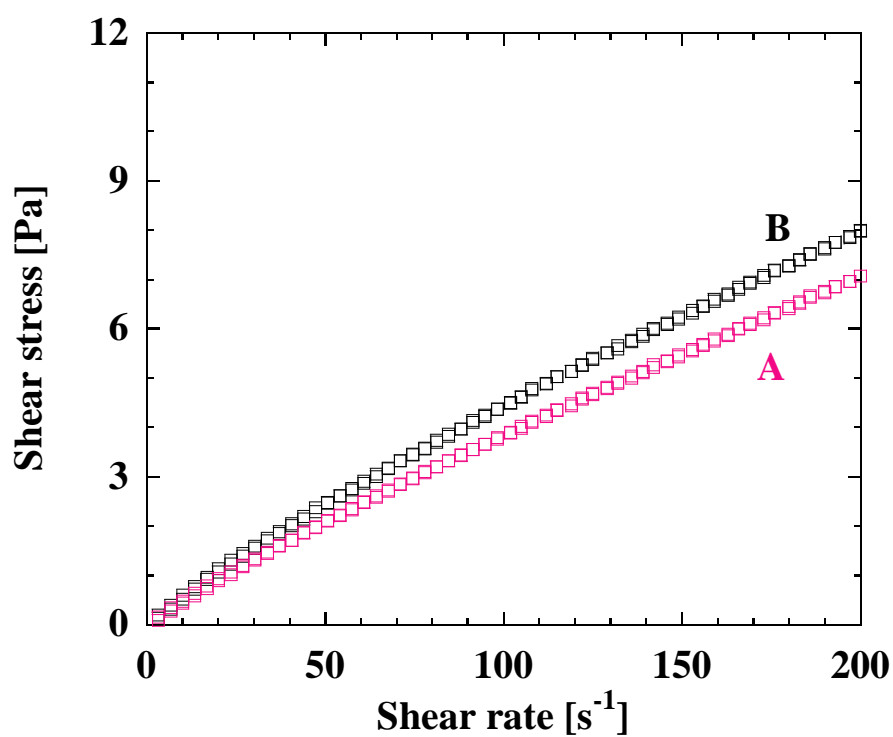


Fig. 5-4 Flow curves of slurries

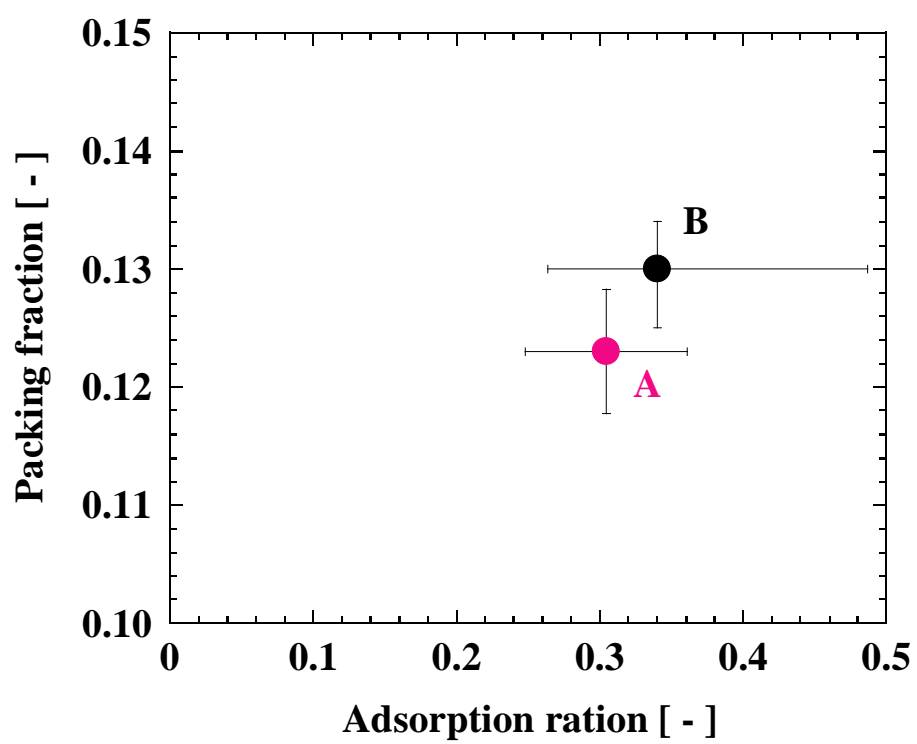


Fig. 5-5 Packing fraction and adsorbed amount of Nafion to Pt-C

5.3.2 アイオノマーの吸着平衡測定

Fig. 5-6 にスラリー調製直後から静置した日数をパラメータとしたときのアイオノマー吸着量を示す。静置時間が 1 day までわずかに吸着量が上昇していることが示された。吸着量はほぼ一定であり、経時変化は見られなかった。吸着平衡に達する時間はまずまず早いことがわかった。

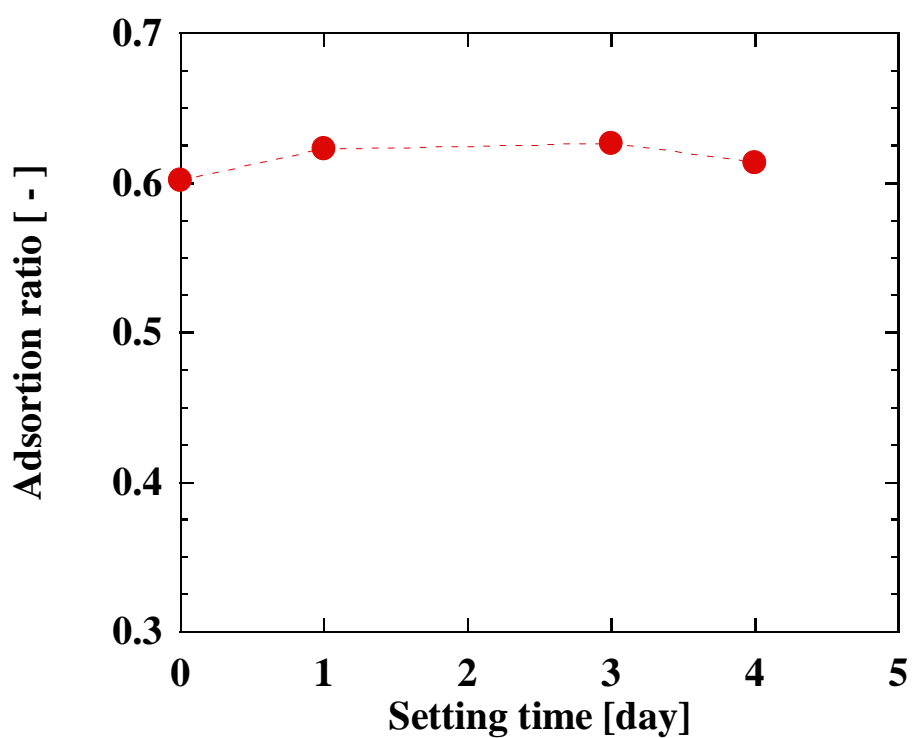


Fig. 5-6 Adsorbed amount of Nafion to Pt-C for several days

5.3.3 スラリー調製プロセスの検討②

Figs. 5-7, 5-8 にスラリーの流動曲線及び充填率と吸着量を示す. スラリー調製してから 1 day 静置しても大きな特性の変化はなかった.

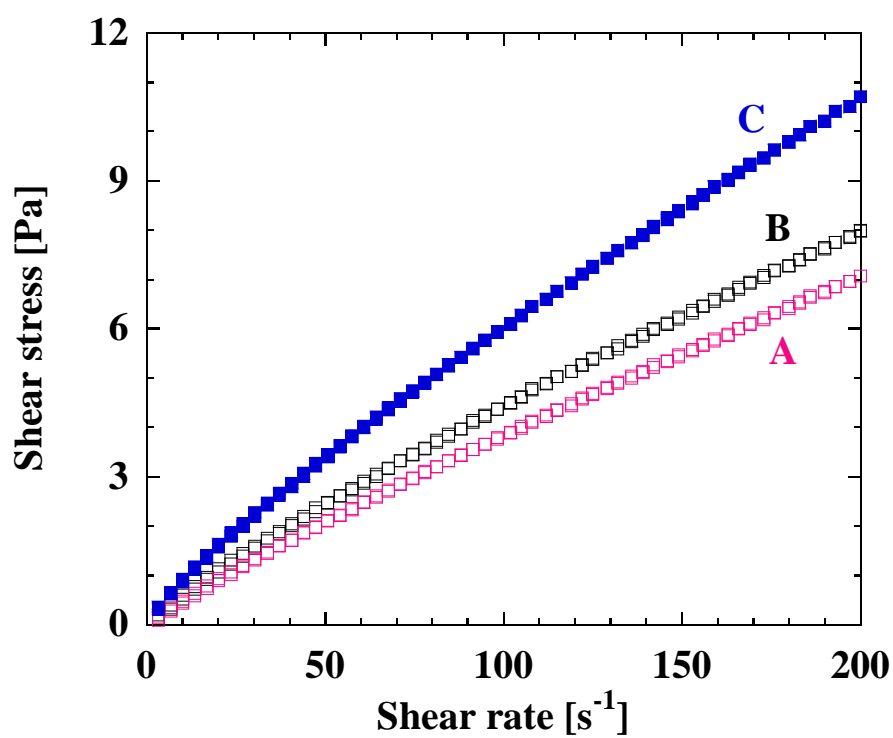


Fig. 5-7 Flow curves of slurries

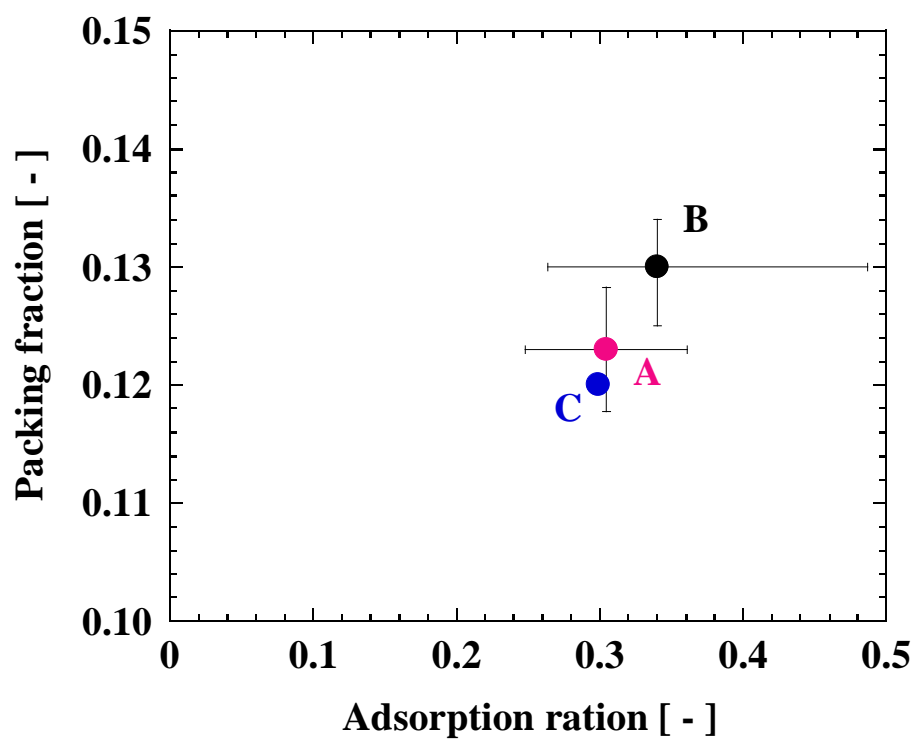


Fig. 5-8 Packing fraction and adsorbed amount of Nafion to Pt-C

5.3.4 アイオノマーの分散凝集制御

Figs. 5-9, 5-10 にアイオノマー溶液のメジアン径を示す。調製直後はわずかにアイオノマーが分散したことが確認できたが、30 min 後に従来通りの粒径分布に戻ったことから、安定した分散ではなかった。

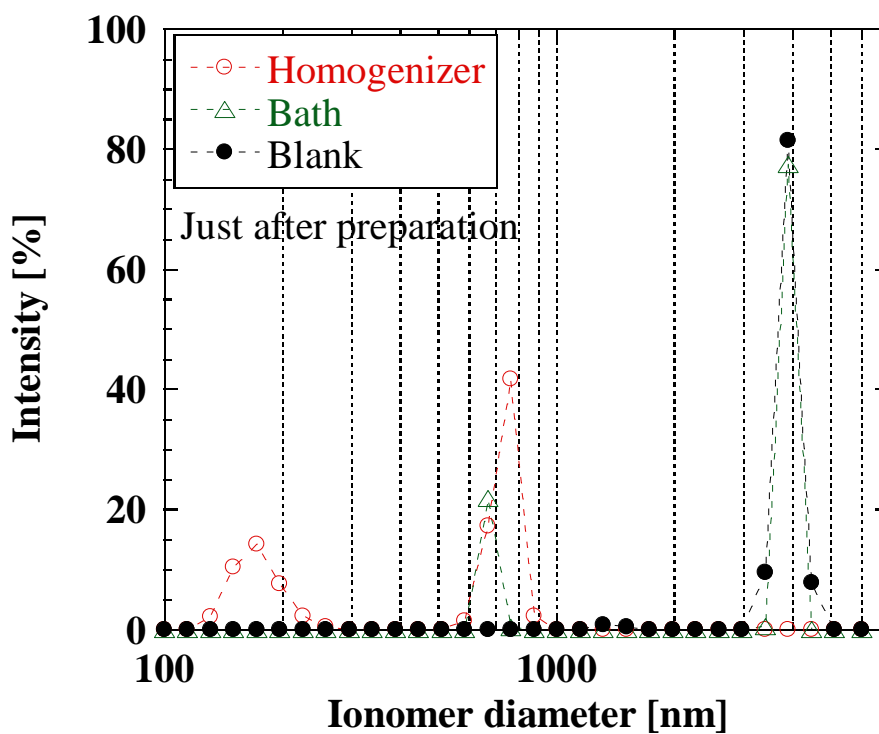


Fig. 5-9 Ionomer size distribution of solution by homogenizer at just after preparation

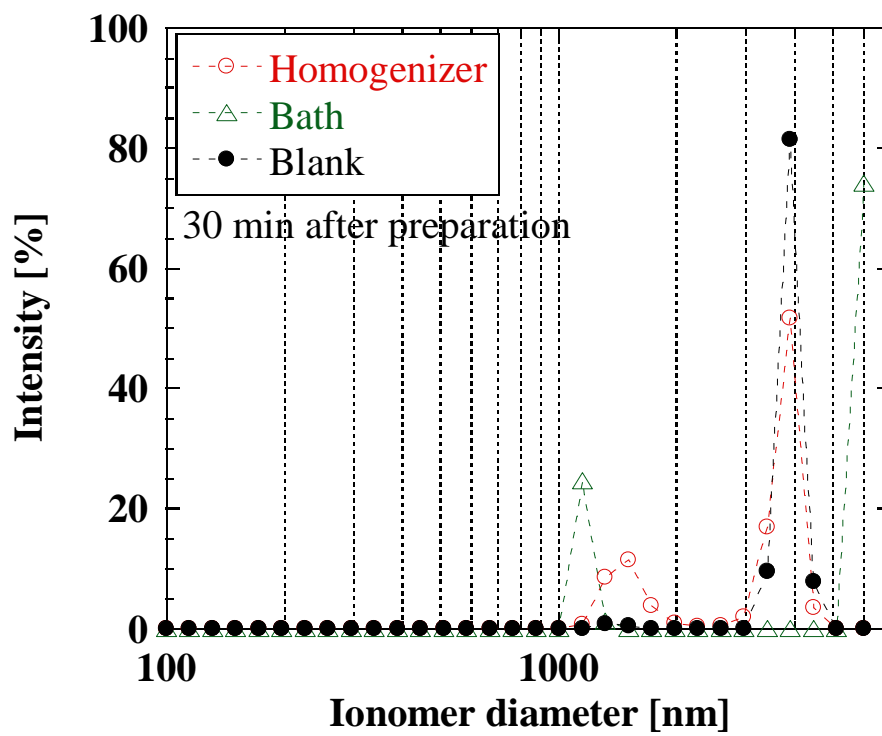


Fig. 5-10 Ionomer size distribution of solution by homogenizer at 30 min after preparation

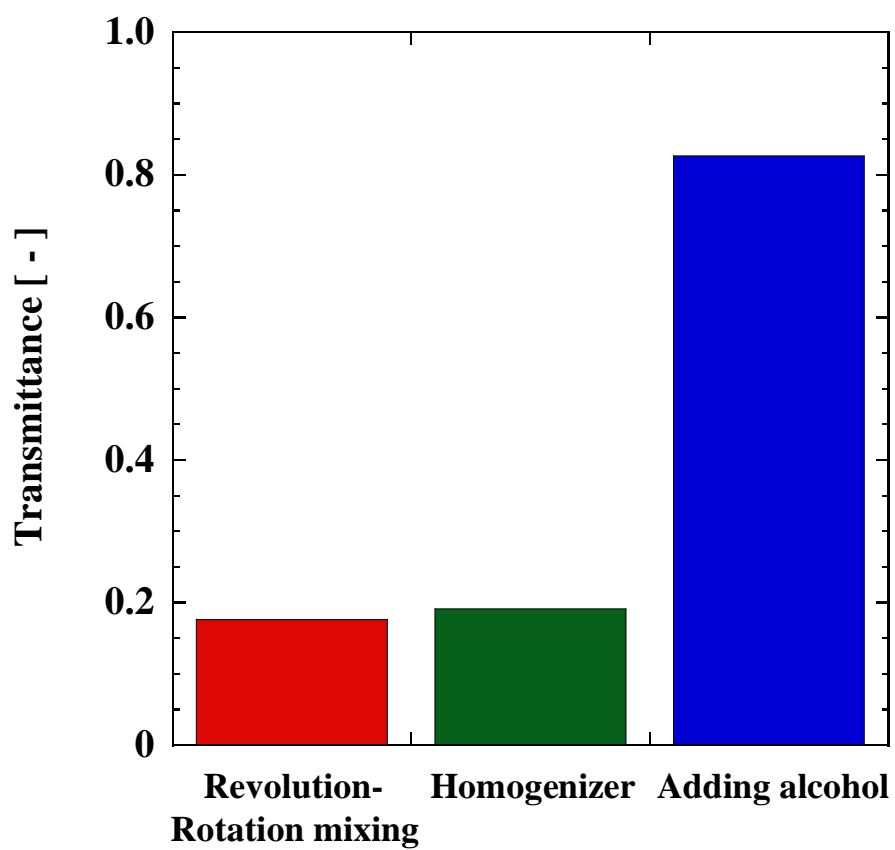


Fig. 5-11 Change of ionomer concentration before and after filtering

5.4 考察

5.4.1 触媒層作製のためのスラリー設計

プロトン輸送抵抗とガス拡散抵抗は、一般的にトレードオフの関係にあり、両方の輸送抵抗を小さくすることは非常に困難である。(A) プロトン輸送を小さくするにはアイオノマーの吸着量を増加させる、(B) ガス拡散抵抗を小さくするにはアイオノマーのサイズを小さくすることが **Fig. 4-14-4-17** に示す性能結果により考えられる。そこで、スラリーを作製するプロセスに着目して吸着量増加かつアイオノマーのサイズを小さくできないかと考えた。

5.4.2 アイオノマーの分散制御

高分子溶液中のアイオノマー濃度が薄い場合 (4 mass%) では、一時的なアイオノマーの分散は可能であったが時間の経過とともにアイオノマーのサイズは大きくなることが分かった。分散している状態でカーボンにアイオノマーが吸着すれば良いが、スラリーの乾燥過程でアイオノマーが構造体を作ってしまうので、水溶媒でアイオノマーサイズを小さくして吸着させることは困難であると考えられる。

高分子溶液中のアイオノマー濃度が高くなると、超音波によるアイオノマーの分散はできなかった。よって、水系における分散は困難であることが分かった。

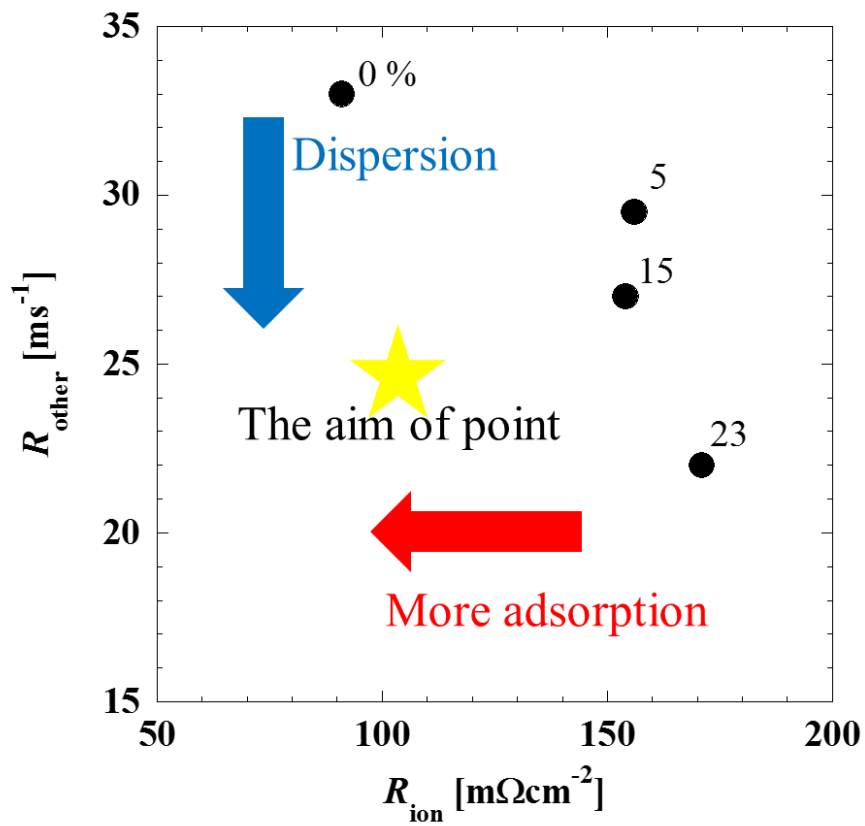
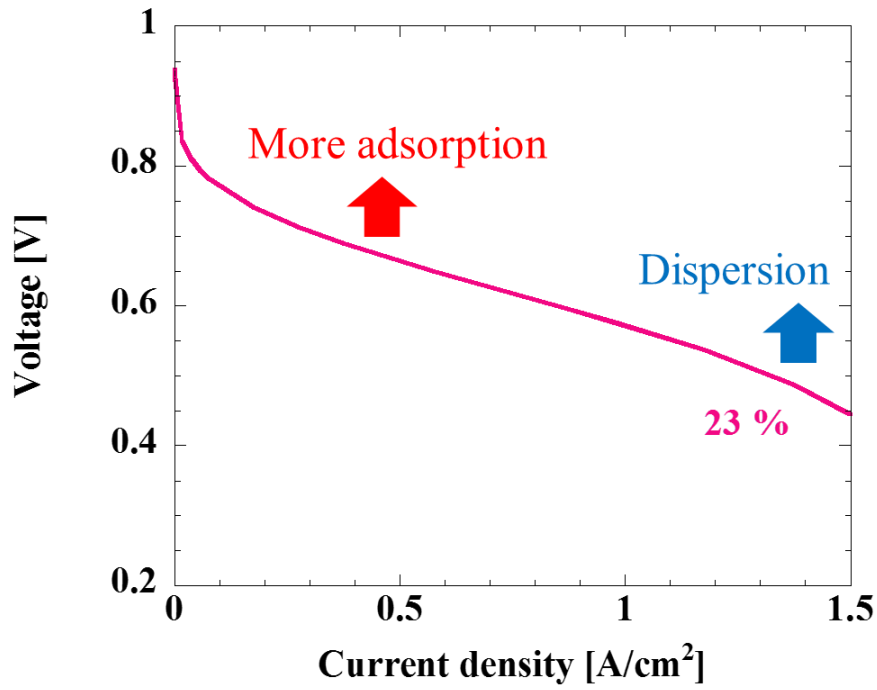


Fig. 5-12 Aim of power generation and transmission resistance

第6章 結論

6.1 カーボンの分散凝集

溶媒のアルコール組成を変化させることによって、カーボンの分散状態を制御できることがわかった。アルコール濃度の増加に伴い、スラリーの粘度が減少し、充填率が上昇したことから、カーボンは分散することがわかった。

また、アイオノマーを添加するとアルコール濃度の増加に伴い、アイオノマー吸着量は減少することがわかった。

6.2 アイオノマーの存在状態

溶媒のアルコール割合を変化させることによって、アイオノマーの集合状態は変化することがわかった。水に対するエタノール比率を変えると、エタノール比率 0.5 でアイオノマーのサイズは最も小さくなり、比率 0 および 1 付近において最も大きくなることがわかった。

6.3 発電性能評価

アルコール濃度を変化させることで、スラリー中の粒子やアイオノマーの集合状態は制御できることがわかったので、スラリー特性と発電性能の比較を行った。

カーボン粒子は、アルコール添加によって僅かに分散が良くなったが、いずれも充填率 10 %程度と、大きな差とは言えない。アルコール添加によりアイオノマーのサイズと吸着量が大きくなったスラリーから作製した触媒層は、アイオノマーの連続性が上昇するが細孔を閉塞してしまうことやアイオノマーが粒子を厚く覆ってしまうことにより、イオン伝導抵抗は減少したが、ガス輸送抵抗は上昇する傾向がみられた。

6.4 発電性能向上へのスラリー設計

発電性能を評価することによって、スラリー中のアイオノマー存在状態が発電性能に大きく関与することがわかった。触媒層におけるアイオノマーの連続性を上昇させ且つ、細孔を形成することや粒子にアイオノマーが薄く吸着することがさらなる性能向上につながるがわかった。そこでそのような構造を実現するために、アイオノマーのサイズは小さく、カーボンへの吸着量を大きくす

ることを検討した。

作製プロセスの変更で、アイオノマーのサイズが小さい溶媒条件で吸着量増加を目指したが、期待した結果には至らなかった。また、吸着量が大きい溶媒条件において、超音波によるアイオノマーの分散を目指したが、サイズの制御は困難であった。今後は、水溶媒でより強い機械的エネルギーを加えてアイオノマーを分散させることや、粒子と小サイズのアイオノマーをつなぐ高分子を添加するといった新たなスラリー調製を検討する必要がある。

参考文献

- [1] 経済産業省 ”水素・燃料電池戦略ロードマップ概要” (2014)
<http://www.meti.go.jp/press/2014/06/20140624004/20140624004-1.pdf>
- [2] E. Ohira, *Chemical Engineering of Japan* **80** (2016) 390-393
- [3] Source : FCCJ, <http://www.fccj.jp/pdf/20080704sks1e.pdf>
- [4] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, *Ohmsha* (2004)
- [5] E. A. Ticianelli, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **251** (1988) 275-295
- [6] T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, *International journal of hydrogen energy* **36** (2011) 12361-12369
- [7] G. Inoue, M. Kawase, *J. Powder Sour.* **327** (2016) 1-10
- [8] M. Lee, M. Uchida, Donald A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 4783-4790
- [9] 田村英雄, 内田裕之, 岩倉千秋, 池田宏之助, 高須芳雄, ”固体高分子形燃料電池のすべて” エヌ・ティー・エス出版 (2003)
- [10] P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochemistry Communications* **34** (2013) 239-241
- [11] G. Caballero-Manrique, A. Velazquez-Palenzuela, E. Brillas, F. Centellas, J. Antonio Garrido, R. Mari´a Rodríguez, Pere-Lluís Cabot, *International journal of hydrogen energy* **39** (2014) 12859-12869
- [12] Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, *Electrochemistry Communications* **51** (2015) 37-40
- [13] I. Radev, K. Koutzarov, E. Lefterova, G. Tsotridis, *International journal of hydrogen energy* **38** (2013) 7133-7139
- [14] S. Chung, M. Choun, B. Jeong, J. Kwang Lee, J. Lee, *J. Energy Chem.* **25** (2016) 258-264
- [15] G. G. Scherer, *Solid State Ionics* **94** (1997) 249-257
- [16] E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2209
- [17] M. Lee, M. Uchida, H. Y., Donald A. Tryk, H Uchida, M Watanabe, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 8504-8512
- [18] P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochemistry Communications* **22** (2012) 33–36
- [19] Sung-Dae Yim, Young-Jun Sohn, Seok-Hee Park, Young-Gi Yoon, Gu-Gon Park, Tae-Hyun Yang, Chang-Soo Kim, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 9064– 9073
- [20] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, I.-H. Oh, *J. Powder Sour.* **106**

- (2002) 146152
- [21] Y. Komoda, Y. Ikeda, H. Suzuki, H. Usui, T. Ioroi, T. Kobayashi, *J. Chem. Eng. of Japan* **40** (2007) 808-816
- [22] Y. Komoda, R. Kimura, K. Niga, H. Suzuki, *Drying Technology* **29** (2011) 1037-1045
- [23] G. Sasikumar, J.W. Ihma, H. Ryua, *J. Powder Sour.* **132** (2004) 11-17
- [24] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho and T. H. Lee, *Electrochimica Acta* **43** (1998) 3693-3701
- [25] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, *J. Pow. Sour.* **77** (1999) 136-142
- [26] J. Xie, F. Xu, D. L. Wood III, K. L. More, T. A. Zawodzinski, W. H. Smith, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 7404-7412
- [27] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 799-805
- [28] P. Gode, F. Jaouen, G. Lindbergh, A. Lundblad, G. Sundholm, *Electrochimica Acta* **48** (2003) 4175-4187
- [29] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, *J. Powder Sour.* **159** (2006) 905-913
- [30] Q. Zhao, N. Carro, H. Youn Ryu, J. Benziger, *Polymer* **53** (2012) 1267-1276
- [31] S. Ma, Qian Chen, F. H. Jørgensen, P. C. Stein, E. M. Skou, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1568-1575
- [32] T. Truc Ngo, T. L. Yu, Hsiu-Li Lin, *J. Powder Sour.* **238** (2013) 1-10
- [33] J. Tsubaki, T. Mori, H. Satone, Slurry technology, *Maruzen shuppan* (2016)
- [34] T. Kiguchi, I. Inamine, H. Satone, T. Mori, J. Tsubaki, *J. Soc. Powder Technol.* **47** (2010) 616-622
- [35] 北村研太, 法政大学大学院理工学研究科修士論文 (2015)
- [36] C. Wilkie, et al., *J. apply polymer science* **42** (1991) 901
- [37] D. L. Feldheim, et al., *J. polymer science* **B31** (1993) 953
- [38] 上田唯, 法政大学生命科学部卒業論文 (2015)
- [39] 社団法人日本化学会, "化学便覧基礎編改訂3版" 丸善出版(1984)
- [40] A. Peremans, F. Maseri, J. Darville and J.-M. Gilles, *Surface Science* **227** (1990) 73-78
- [41] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, "吸着の科学" 丸善出版 (1995)
- [42] K. Sakai, K. Sato, T. Mashio, A. Ohma, K. Yamaguchi, K. Shinohara, *ECS Transactions* **25** (2009) 1193-1201
- [43] A. Ohma, T. Mashio, K. Sato, H. Iden, Y. Ono, K. Sakai, K. Akizuki, S. Takaichi, K. Shinohara, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 10832-10841
- [44] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, *J. Pow. Sour.* **22** (1988) 359-315

[45] W. Vielstich et al., Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, *Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., **3** (2003) 597

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始熱心なご指導を頂いた森隆昌教授に深く感謝の意を表します。

実験の実施に際して、日産自動車株式会社、法政大学大学院博士課程の岸倫人氏にご協力を頂き、アドバイスを頂戴しました。また、日常の議論を通じて森研究室の皆様から多くの知識や示唆を頂きました。椿淳一郎名古屋大学名誉教授、兵庫県立大学の佐藤根大士准教授に、ご指導をいただき助言を頂きました。ありがとうございました。

3 大学合同談話会では、創価大学の松山達教授、井田旬一教授、工学院大学の並木則和教授にアドバイスを頂戴しました。ありがとうございました。

そして、本研究の物性測定には、アシザワ・ファインテック株式会社のご協力を頂き、実施いたしました。ここに感謝の意を表します。

多くの方々にご協力を頂き、本当にありがとうございました。