

Ⅲ. 研究開発成果について

固体高分子型燃料電池(PEFC、以下燃料電池)の本格的普及のためには、大幅なコスト低減、性能向上が必要であり、白金系触媒量低減や小型化等の対策が有効とされている。これまでに産業界を中心に様々な取り組みがされているが、革新的な効果を得るためには科学的なアプローチが必至である。

本事業においては、燃料電池の心臓部となる電解質膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly、以下MEA)およびガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)における発電効率損失(大きくは電極触媒反応に伴う損失(活性化過電圧①)と、物質移動に伴う損失(抵抗過電圧②、濃度過電圧③))に大別される)に関わる現象の計測・解析技術の開発を通じて、メカニズム解明に基づく革新的材料創製やシステム設計の指針作りに貢献する目的で、下記の三テーマを実施した。

- (1) コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明
(以下、電極触媒研究)
- (2) コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明(以下、電解質材料研究)
- (3) セル構成要素および界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明
(以下、物質移動研究)

1. コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

1. 1 概要

発電効率損失の大きな要因である空気極(以下カソード)の活性化過電圧①の低減検討に資するために、前述(1)電極触媒研究において、切望されている酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction、以下ORR)の速度論的追跡技術を開発することを主な目標とした。また、現実の触媒系は構造・構成等が複雑であることから、反応メカニズム解明をより精緻に行うために、極めて均一かつ単純化したモデル触媒あるいはモデル触媒/担体の開発を目標とした。新しい計測技術あるいは合成技術を開発するという課題に対して、目標とする主要要素技術の確立に成功した。なお反応メカニズム解明については一部未達であるが、解決すべき課題は見通しが立っている。これらの研究成果は産業界・学界から注目を集め始めており、一部技術について研究機関との共同研究の相談を受けるに至った。また、モデル材料については製法特許を外国出願した。

1. 2 時間分解高感度振動分光法による電極反応の速度論的計測技術開発、モデル触媒/担体の開発等 【研究開発項目(サブテーマ) [1]~[6]】 産業技術総合研究所 八木一三

(1) はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)における性能のボトルネックとなっているのは空気極(カソード)の触媒反応(酸素還元反応; ORR)の速度論的な「遅さ」であり、それが過電圧の増大となり、結果として白金のような貴金属触媒を用いてもPEFCの開回路電圧が理論値である1.23Vには程遠い1V以下に低下してしまう。金属触媒表面におけるORR反応機構を理解し、律速段階を明らかにすることで、触媒性能を決定しているパラメータを明らかにすることが、産業界から切望されている。数十年に亘る国内外の研究においてORR

反応機構の理解に必須の「ORR 反応中間体の観測事例」は殆どなかった。ORR 反応自体は図 1.2-1 に示すとおり、酸素とプロトン (H⁺)、水が関与する単純な反応であり、その中間体もおおよそ想定されるものの、実際に検出例がないため、律速段階の特定すらできない状態であった。反応中間体未検出の理由として考えられるのは、中間体の表面濃度が低く、その寿命もまた短いことが想定された。従来のアプローチは、水溶液中に酸素が溶存し、電位が印加された定常状態での分光計測が多く、それでも金電極のような低活性触媒表面の中間体ですら観測できない状態だった。すなわち分光計測の感度を飛躍的に向上するとともに、時間分解計測のような非定常状態での計測法の開発が必要である。

本事業に対して、産業技術総合研究所では、『[1] 酸素還元反応 (ORR) の時間分解高感度計測技術』を確立し、併せて ORR に深く関与する『[2] 触媒反応場近傍の水分子の挙動を解析する技術』を確立することを目指した。また、ORR 解析に供する目的で、『[3] 構造や諸物性が均一なモデル触媒/担体を開発』、上記各技術を駆使した『[4] ORR 解析』結果に基づき、『[5] ORR を加速するパラメータ』および『[6] 触媒劣化を抑制するパラメータ等の特定』を試みた。結果として、定常状態であれば、界面に存在する少数の含酸素中間体を検出できる超高感度分光計測を実現し、さらに時間分解計測のためのツール開発に成功した。しかしながら、白金電極表面をターゲットとする時間分解計測には、測定用試料の耐久性が不足するという想定外の問題が生じ、その問題解決には至ったものの、時間分解振動分光計測に基づく [5] ORR を加速するパラメータの特定を完了するには至らなかった。ただし、本事業で確立した分光計測手法は世界有数の超高感度に達し、他機関から注目をあびており、今後有効に活用されることは疑いが無い。

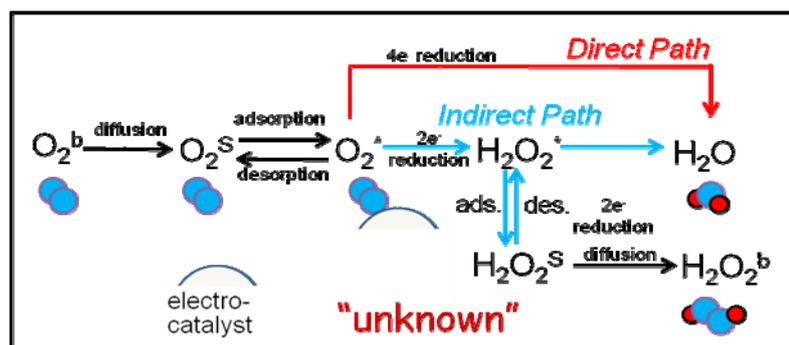


図 1.2-1 現在提案されている酸素還元反応 (ORR) における反応機構の一つ。

実際には最初の電子移動がプロトン移動を伴うかどうか不明であり、反応中間体についても確定していない。

(2) 目標

第一の目標として、電極触媒反応モデルとして水溶液中の金属電極表面における ORR を *in situ* 追跡することとした。これは、国内外で数十年に亘って取り組まれてきた研究であるが、反応機構の解明については、PEFC 環境に近い中間体の検出すらままならない状況である。そこで、水溶液系に適用出来る振動分光法である表面増強赤外分光法と表面増強ラマン分光法の安定化と高感度化を図り、これらを用いて電極触媒表面に吸着している OH 基、OOH 基、HOOH、HOH 等の化学種の定量解析技術を確立する。またこれらの反応素過程解析で、電極触媒反応では実現されたことのない、サブマイクロ秒レベルの時間分解能に取り組む。さらに、触媒表面に吸着する化学種の第一配位圏に位置する水分子の配位情報を取得できる解析技術として、表面和周波発生 (SFG) 分光法や軟 X 線発光分光法を確立する。

第二の目標として、触媒自体の高活性を、触媒層としての高活性にスケールアップするために有効と考えられる構造化モデル触媒担体として、高精度に構造制御したメソポーラス担体を開発し、メソ孔内への白金微粒子とイオノマーの高度な分散を図り、反応解析に有効な理想的モデル反応場を創製する。このようなナ

ノ構造体が触媒反応活性や耐久性に及ぼす影響を知ることも副次的な狙いである。

目標とした電極触媒表面への吸着種の定量的解析とりわけ時間分解能を付与した計測・解析は、世界中で未だに実現されてなく、電極触媒性能向上を実現するパラメータ特定のためのアプローチの1つとして、産業界・学界で待ち望まれている。技術実現の暁には触媒研究開発を進める上で、大きな貢献となると考えている。また、理想的反応場を提供するモデル触媒担体は、この解析過程で触媒だけでなく、触媒層構造の理想的状态について明確な触媒開発指標を提示することが可能と推定され、この解析結果に基づき、触媒担体の構造・物性制御が、触媒反応促進、触媒量の低減、劣化防止などに寄与することを明示し、燃料電池の低コスト化、高性能化、高耐久化に向けて大きく貢献できると考える。

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

ORR 機構解明のためには、反応に関与する中間体の検出が不可欠であり、電解質水溶液中での ORR 反応を *in situ* 時間分解追跡するため、

[1] 時間分解高感度振動分光法による速度論的計測技術の開発

[2] 触媒周辺の水の挙動解明

を実施した。また、触媒の集合体としての触媒層の性能向上・耐久性向上に資する試みとして、

[3] モデル触媒/担体の開発

を進めた。上記の3つを計測系に組み込むことで、

[4] 触媒/担体の表面電気化学反応メカニズムの解明

[5] 触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定

[6] 触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定

が実現できると考え、テーマアップした。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[1] 時間分解高感度振動分光法による速度論的計測技術の開発

電極反応の時間分解測定は伝統的に電極電位のステップを用いたクロノアンペロメトリーが主体であるが、本事業では従来の電気化学的手法では到達できないサブマイクロ秒の時間分解能を目指しているため、適切ではない。サブマイクロ秒の時間分解能を必要とする根拠としては、i) ORR 反応機構が既知となっている生体分子 (例えばシトクロム c 酸化酵素) での研究例では、必要な時間分解能が 10 マイクロ秒程度であったことと、ii) そのような生体分子を電極に固定して得られた ORR 反応活性が白金よりも大きな過電圧を示したことが挙げられ、上記2つの事実に基づき、白金電極触媒における反応計測に要する時間分解能を大まかに類推した。しかし、ORR は反応種 (酸素分子とプロトン) の物質供給で進行する反応であり、サブマイクロ秒の時間分解能を実現するには、これまででない実験ツールの創製が必要である。また、含酸素中間体を、酸素を含む溶媒である水溶液中で検出するためには、従来の表面増強振動分光法の感度を更に高める必要がある。このような *in situ* 時間分解計測技術のためには、これまで電極反応では未確立である、下記三要素技術の開発が不可欠である。すなわち① 反応中間体の高感度高速検出技術、② 反応開始 (トリガリング) の制御、③ 検出技術とトリガリングの融合による反応追跡、である。以下にそれぞれの開発結果を記す。

① 反応中間体の高感度/高速検出技術

電極/溶液界面に存在する少数の分子を検出できることが知られている表面増強ラマン散乱分光法

(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) および表面増強赤外反射吸収分光法 (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, SEIRAS) の適用を検討した。時間分解計測に利用するためには、表面増強能と電極の耐久性を両立させる必要がある。時間分解分光計測は、得られる信号強度が元々極端に高い場合は、単純にサンプリングレートを高めるだけで良いが、そのような計測で十分な場合は稀で、本系の場合、イベント (反応) を繰り返し行い、イベント開始点 (トリガー) からの遅延時間を変えながら信号取得し、信号積算を行うことで実現できると想定した。このため、繰り返し反応中に信号強度の増強度が変化したり、状態が変化してしまう試料では実現できず、時間分解測定であるからこそより高い耐久性が試料に求められることになり、とりわけ PEFC 環境下の ORR は酸化雰囲気かつ貴な電位で起こる反応であるため、白金や金のような貴金属であっても、注意を要する必要があった。そのため、研究実施期間中に耐久性と高感度を両立するための分光基板の開発を実施し、作製条件の最適化により高耐久性基板の作製に成功した。

SERS に関しては、従来の逆ピラミッドピット (iPP) 型プラズモニック結晶基板 (図 1.2-2 および図 1.2-3) に加えて、球状セグメントボイド (SSV) 型プラズモニック結晶基板 (図 1.2-4) の調製も可能とした。特に、後者の基板では、Pt や Pd など、電極触媒として重要な遷移金属のみの基板においても十分な SERS 活性が報告されている。ただし、Pt あるいは Pd-SSV 型プラズモニック基板での SERS 活性は紫外域の励起による共鳴増強型であるため、必要な紫外レーザー等を導入し、計測可能な状況に整備した。残念ながら、反応追跡は期間内の実施には至らなかった。

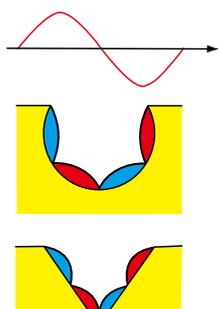


図 1.2-2
SSV (中) および iPP (下)
プラズモニック基板概念図
と定在波モデル (上)

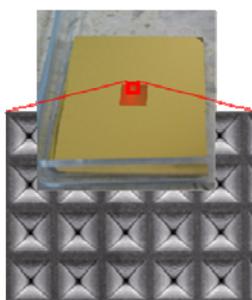


図 1.2-3
作製した Au-iPP プラズモ
ニック基板外観と拡大写真
(1.6 μm 角ピットが配列)

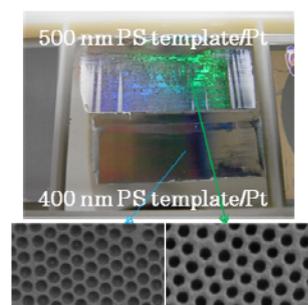


図 1.2-4
作製した Pt-SSV プラズモ
ニック基板外観と拡大写真

一方、表面増強赤外反射吸収分光法 (SEIRA) については、耐久性を向上させた Au/Ti 二層被覆 Si 半円筒プリズム基板において、電気化学的アニーリングにより、表面増強赤外反射吸収 (SEIRA) 活性が劇的に向上することを明らかにし、さらには定常状態において金電極表面に存在する中間体 (OOH 種に同定されるものと推定) を、酸性水溶液中では世界で初めて検出することに成功した (後述[4]で更に詳細を説明する)。(図 1.2-5)

本技術が実用触媒系 (粒子状触媒) に適用出来る事の検証として、SEIRA 活性金基板上に Pt 系実触媒をナフィオンインダ無しで担持した試料で測定を行った結果、実触媒上の Pt ナノ粒子に吸着した一酸化炭素 (CO) 分子のスペクトル検出に成功し、実触媒での計測に充分応用出来ることを確認

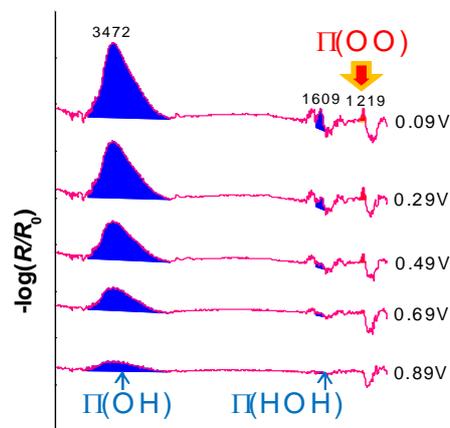


図 1.2-5 電気化学アニーリング後の Au/Ti 基板における ATR-SEIRA スペクトルの電位依存性 (酸素飽和 0.1M 過塩素酸溶液中)

した。

②トリガリング技術、および③両技術の融合による反応追跡

従来、電極触媒における時間分解測定に多用されている電位ステップ法は、反応種の存在下での電位ステップであるため、分光電気化学セルの時定数に相当する時間、電位が規制されていない状態になる。そのため、実際に得られる時間分解能と電極表面内における反応の均一性に課題があり、新しい概念に基づく時間分解計測技術を開発する必要があった。そこで、新たに電気化学マイクロ流路 (EC-TAS) の適用を試み、その開発に成功した (図 1.2-6,7)。すなわち、マイクロ流路内に設置された ORR 反応場 (検出極) の上流に設置した酸素発生電極において電気化学的に発生させた高濃度酸素を反応場に導き、ORR を開始し、

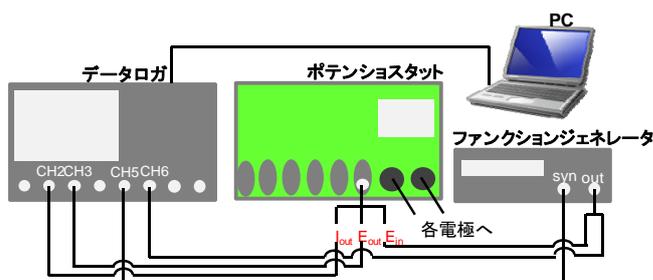


図 1.2-6 電気化学マイクロ流路において酸素発生と電気化学的応答を検出するためのシステム

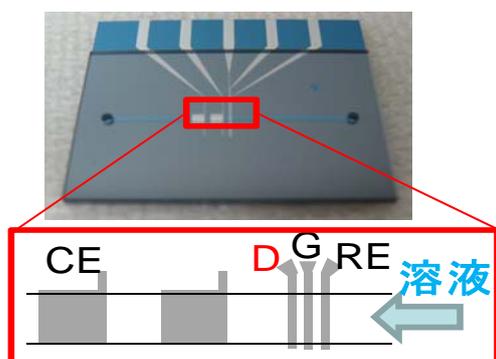


図 1.2-7 製作した電気化学マイクロ流路。G:酸素発生極、D:検出極、RE:参照極、CE:対極

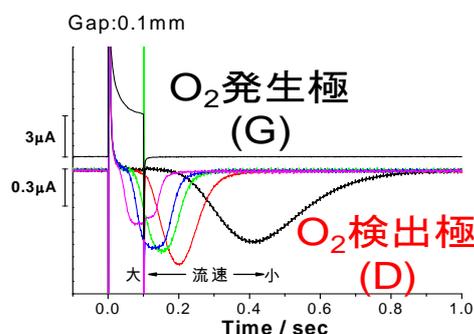


図 1.2-8 電気化学マイクロ流路内でパルス的に発生した酸素が、検出極で還元される応答の流速依存性

その反応生成物を上記高感度計測技術で定量検出するツールを開発した。実際にマイクロ流路内の流速を変えて測定を行ったところ、検出極において電気化学的に発生した酸素束が、移動時間に応じて拡散により空間的に広がった過渡電流応答を検出した (図 1.2-8)。この発生-検出型の応答は有限要素法に基づくシミュレーション (次頁、図 1.2-9) と電気化学応答の両方から解析が可能であり、結果として反応開始後の流路内酸素束の濃度分布を、時空間依存変数として定量的に求めることができた。検出極への SERS 用のプラズモニック構造導入、あるいはプリズムカップリングによる SEIRA 基板化にも成功したと合わせて、酸素発生トリガリングを可能とする電気化学マイクロ流路型時間分解振動分光計測ツールの構築を実現した。なお、上記マイクロ流路は本事業で導入したマイクロバンド電極パターンニング装置 (次頁、図 1.2-10) で作製した。

このような計測ツールの開発は現状の電極触媒関連実験では世界に類の無い試みである。カソード電極における酸素の4電子還元反応は、これまで主に電気化学的手法により解析が行われてきたが、マイクロ秒オーダー以下と言われている実反応の時間軸と計測のための化学平衡成立に要する時間軸が異なり、遷移現象を含めて速度論的計測が困難であったが、本ツールを使用により振動分光計測系固有の時間分解能での計測

が可能となった。

ただし、高濃度酸素束は生成後、マイクロ流路内の移動に伴い、時間的および空間的に分布が形成されていることは図 1.2-9 の様に明らかである。そこで、検出極で分光測定を行う場合には、空間分解能を向上

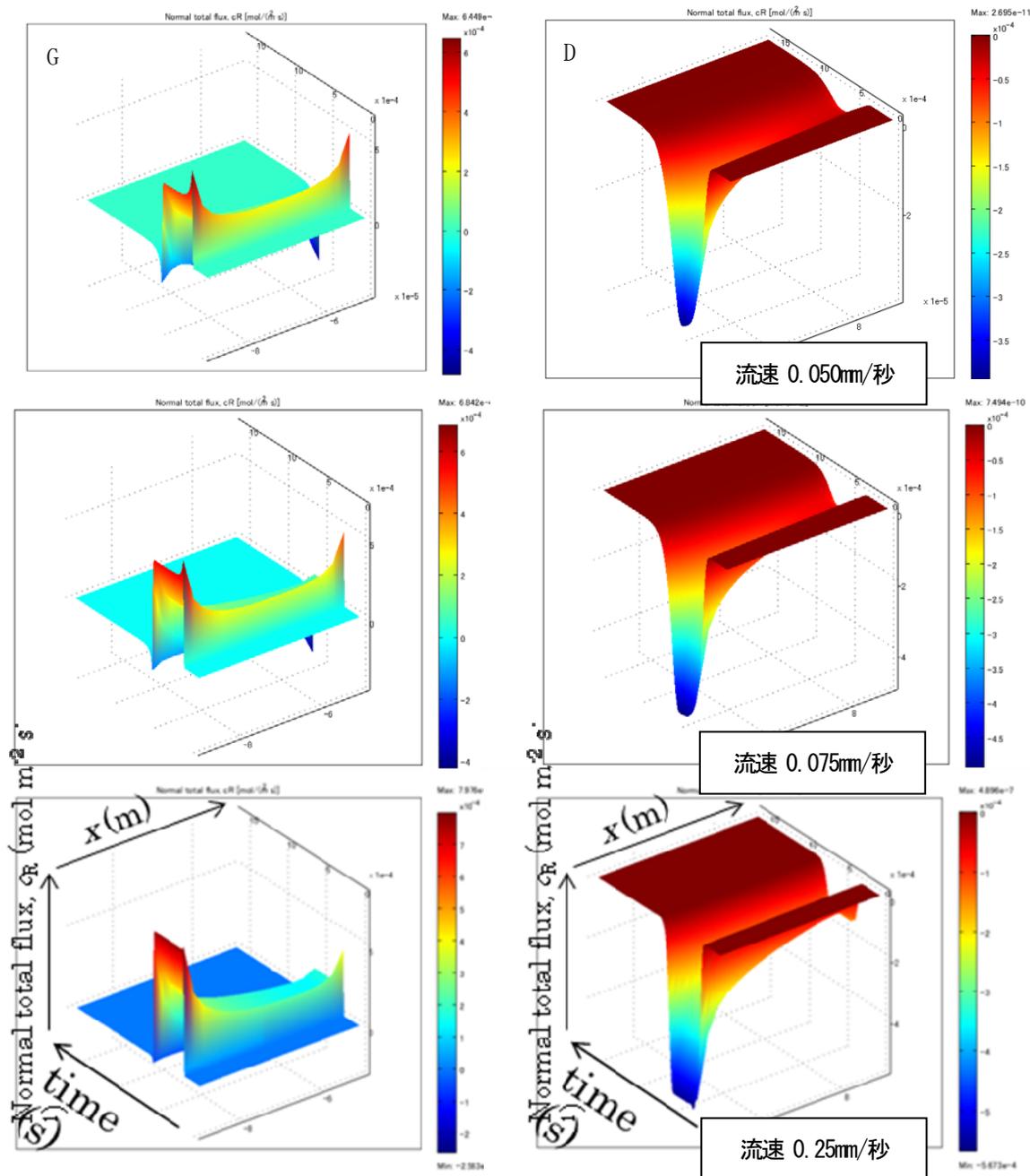


図 1.2-9 有限要素法シミュレーションによって得られた酸素発生極および検出極におけるマイクロ流路中酸化還元種濃度の時空間分布。

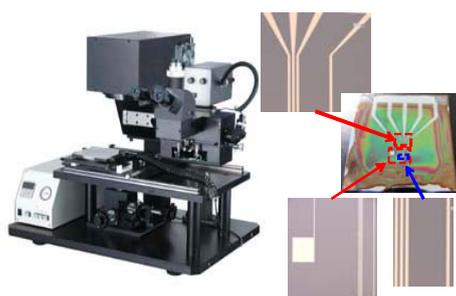


図 1.2-10 新たに導入したマイクロバンド電極パターンニング装置(左)と、製作したマイクロバンドパターン

させることで更なる時間分解能が確保される。ラマン顕微鏡の場合にはもともと空間分解能が $1\mu\text{m}$ 以下と高いが、マクロ光学系の赤外分光の場合には、不十分であり、酸素発生極からの信号も含まれてしまう可能性があることが判明した。赤外分光の場合には赤外顕微鏡とプリズムカプラを用いた方法に変更し、所望の時間分解能を確保するための改良検討が今後の課題である。

[2] 触媒周辺の水の挙動解明

電極表面に存在している各種化学種の挙動が周囲の水分子の影響を受けることは容易に予想されることから、本事業では、反応場における水分子の挙動解析を目的として、固体/液体界面の水分子固有の O-H 伸縮振動スペクトルを測定する可視-中赤外和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光システムを構築した (図 1.2-11)。構築したシステムは最先端のレーザーを用いたものの波長領域の制約から中間体の追跡には適用が困難であり、前述の様にカソード触媒の界面で水のネットワークがどの様に乱れまた復活するかを解析することとした。すなわちフェムト秒中赤外光パルスを用いるため、ブロードバンドタイプの SFG 計測が可能であるが、逆に水の O-H 伸縮振動バンドのように、 1000 cm^{-1} に達する広い範囲の振動スペクトルを一括して計測することが困難であった。そこで数個のブロードバンド SFG スペクトルを計測し、適切な方法で規格化する工夫により、例えば疎水性アルキルシランカップリング膜/水の界面では図 1.2-12 のようなスペクトルを得ることが出来た。このシステムを用いることで、金属電極/電解質溶液界面における SFG スペクトルの電位依存性を計測した。しかしながら、巨視的な SFG 計測では予想した通り、ORR によって生じる水分子の影響が非常に小さいことを確認したことから、局所的な信号応答計測の検討を行った。すなわち光学系の改造により可視光を数百 nm 程度のスポットに絞ることで SFG 信号の発生面積を低減し、高い空間分解能で SFG 信号を計測する顕微システム的设计と構築を行った (図 1.2-13)。ピコ秒可視光パルスの強度最適化の課題は残るものの、設備調整と並行してデータ取得が可能である事を確認した。

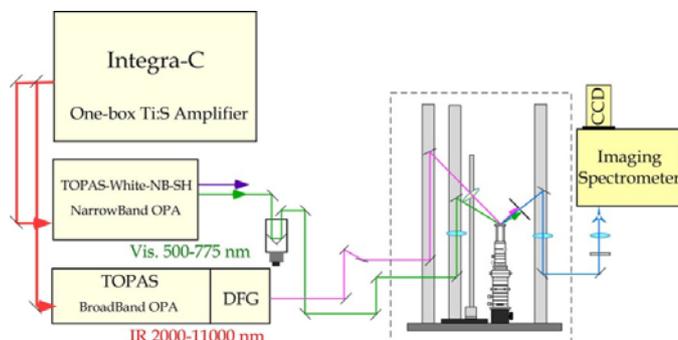


図 1.2-11 SFG 測定系の概略図。励起レーザーからのフェムト秒近赤外光パルスを分路後、非線形現象を利用して可視光パルスと赤外光パルスに変換し、それぞれを試料表面に同位相で照射することで SFG 信号を取得する

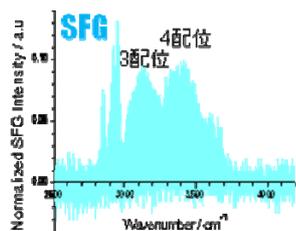


図 1.2-12 アルキルシラン膜コート石英プリズム/水界面の SFG スペクトル

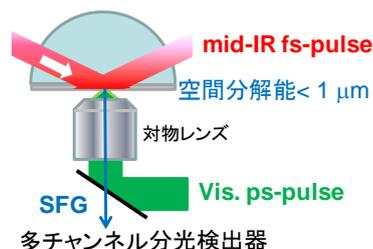


図 1.2-13 SFG 顕微光学系の概要

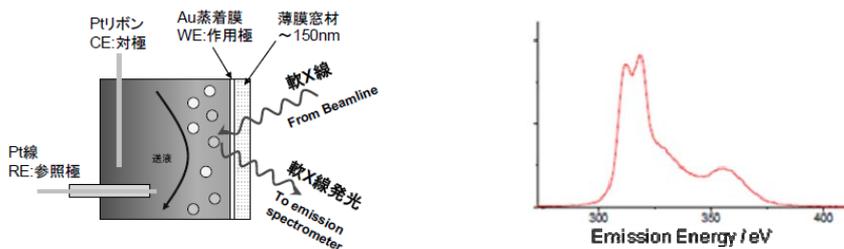


図 1.2-14 in situ 軟 X 線発光スペクトル。

開発した分光電気化学試料室 (左)、0.1M 過塩素酸溶液中の Au 薄膜の測定スペクトル (右)

また、本研究と同期して、水の電子状態を計測することが可能な軟 X 線吸収/発光分光実験を SPring-8 理研ならびに佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターと協力して実施し、ビームタイムの制約と電位印加試料室の新規開発と言う課題を乗り越えて、電極電位に依存した水の電子状態変化を初めて捉えることに成功したことから、技術を確立したと判断している (図 1.2-14)。

この技術確立に目途がついたことにより、ORR 進行中の界面において上記 2 つのアプローチを行うことで、ORR により生成される水が水素結合ネットワークを形成してゆくメカニズム解析への可能性が確認できた。

[3] モデル触媒/担体の開発

① 担体粒子間細孔制御技術および担体粒子内細孔技術の開発

反応場である三相界面と物質移動経路を均一としたモデルサンプルとして、メソポーラスカーボン (Mesoporous Carbon, MC) 担体の合成とそのメソ細孔内部にサブ nm~1.5nm の白金粒子を高密度に担持することに成功し (図 1.2-15)、更に、分散溶媒を選定することでこれまで困難であったナフィオンアイオノマーを細孔内部に導入することにも成功した。細孔内へのアイオノマー浸透挙動や電気化学的特性に関して、炭素表面とパーフルオロスルホン酸ポリマーの相互作用が非常に重要であることが判明した。特に、Pt ナノ粒子とナフィオンアイオノマーをメソ細孔に共存させた系では、水素発生/酸化反応が従来の Pt/VC (バシレカン) 触媒と同等あるいはそれ以上に活性であるに

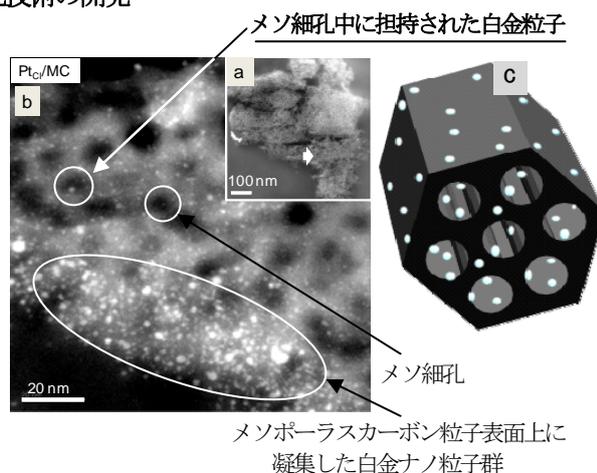


図 1.2-15 ミクロトームで加工した 50 μm 厚 Pt/MC 粒子切片 (a) の矢印部の透過電子顕微鏡像 (b)。断面暗視野像であるため、輝点が担持された白金 (Pt) ナノ粒子に対応している。平均粒子径は 1.3nm である。右側 (c) に白金担持メソポーラスカーボンの概念図を示した。

もかわらず、酸素発生は抑えられることが見出された (次頁、図 1.2-16)。次頁の図 1.2-16 は、サイクリックボルタメトリーの結果を示したものであるが、合わせて Tafel プロットを見積もった結果、その傾きが大きいことから面積比水素発生能および水素酸化能が高まっていることを確認した。

このような反応選択性は、もともとメソポーラスカーボンのポア内に優先的に Pt ナノ粒子が担持された系で顕著であり、メソ細孔内の疎水的環境と白金ナノ粒子のサイズの両方が効いていることが判明した。特に、ナフィオンをパーフルオロアルコールで導入した場合には、ポア内にナフィオンアイオノマーが浸透すると同時に、ポア内部の水の活量が制限され、水を基質として進行する酸素発生反応が失活するものと想定

される。

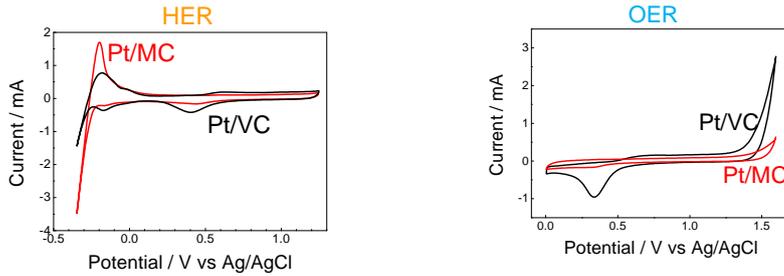


図 1.2-16 水素発生/酸化反応 Pt/MC (赤線) およびPt/CB (黒線) における水素発生/酸化反応 (左) と酸素発生反応 (右) の比較結果。左図の負電位側では赤線 (Pt/MC) の方が水素発生に対して活性である一方、右図ではPt/MC における正電位側での酸素発生が抑制されていることがわかる。いずれも $14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の Pt を担持した。 0.1M 過塩素酸溶液中、電位掃引速度: $50\text{mV}/\text{s}$ 。

また、Pt/MC 触媒で見出されたいくつかの特異的な挙動を定量的に評価するため、新たにメソポーラスカーボン自立膜を合成することに成功した(図 1.2-17)。通常の条件では、合成されるメソポーラスカーボンはスポンジ状のマクロ孔が無数に存在するが、合成工程におけるポリマー化/カーボン化を行う際の基板を工夫することにより、マクロ孔の存在しないメソポーラスカーボン自立膜を調製することができる。ただし現状では図 1.2-17 に示すように、現状で得られる

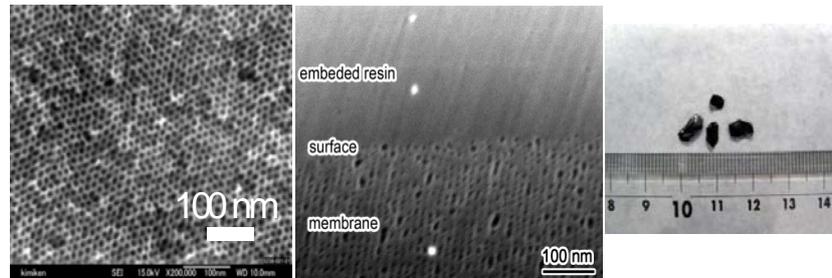


図 1.2-17 合成したメソポーラスカーボン自立膜の走査電子顕微鏡写真(左: Top View、中央: Cross Section)と、外観写真(右)。

自立膜の面積はミリメートルサイズとまだまだ小さく、ポア径の制御技術とともに大面積化を検討し、自立触媒層に応用できる膜の合成が実用化の課題である。

一方、粒子間細孔制御技術であるカーボンエアゲル (carbon aerogel, CAG) 担体については、図 1.2-18 に示すように、膜・ロッドなど様々な形状が実現できており、予め成形された極薄触媒層や細孔径制御型ガス拡散層 (GDL) 超薄膜等への可能性が見えてきた。

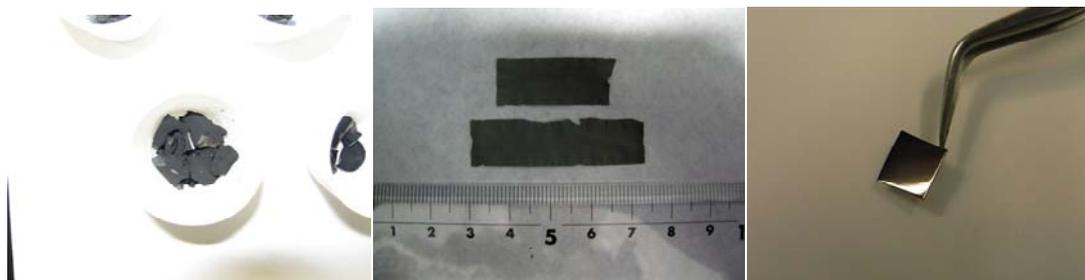


図 1.2-18 合成したカーボンエアロゲル構造体
モノリス/粉体 (左)、自立膜 (中央)、鏡面研磨自立膜 (右)



図 1.2-19 本事業で導入したプラズマエッチング装置。メソポーラス膜の表面処理に用いた。



図 1.2-20 本事業で導入したマイクロ波誘導加熱炉。メソポーラス膜の高温焼成に用いた。

メソポーラスカーボン自立膜も同様であるが、合成直後のカーボンエアロゲル材料は表面が薄いアモルファスカーボンで被覆され、表面のポア開口部が閉ざされている。そこで、マイクロ波プラズマエッチング装置（図 1.2-19）を用いて開口部を形成するプロセスを確立することに成功した。また、この開口部形成過程によってダメージを受け、親水化したカーボンエアロゲルやメソポーラスカーボン膜の表面は、不活性雰囲気下において、 ~ 2000 °Cまで昇温可能な高周波誘導加熱炉（図 1.2-20）を用いて高温加熱処理することにより賦活・疎水化できることを、X線光電子分光（XPS）による表面酸素種の定量解析や接触角による表面エネルギー計測と組み合わせることで明らかにし、プロセスを確立した。

このようにしてダメージレスで開口部を形成したカーボンエアロゲル膜（あるいはボールミリングを行ったカーボンエアロゲル粉末）については、原料の組成を変えることで図 1.2-21 に示すように、内部の粒子間細孔径分布を系統的に変化できることも判明した。これらのカーボンエアロゲル自立膜をランダム配向ではあるものの、ナノ細孔を有するモデル触媒担体として用いることで、Pt/MC 触媒で観測されたナフィオンアイオノマー導入時の分散溶媒の影響を同様に確認することができた。具体的には、鏡面研磨したカーボンエアロゲル膜の表面に種々の溶媒で調製したナフィオン分散溶液を一定量滴下し、乾燥後に表面に形成されたナフィオン皮膜の厚みをエリプソメトリで評価した後、超高真空チャンバ中での Ar エッチングによる掘削を行いながら XPS 分析を行うことで、ナフィオン由来のフッ素の深さプロファイルを得た。次頁、図 1.2-22 には細孔径約 10 nm のカーボンエアロゲル膜において得られたナフィオンの浸透深さを示しているが、細孔径が小さくなるほど浸透深さの溶媒依存性が大きく作用していること

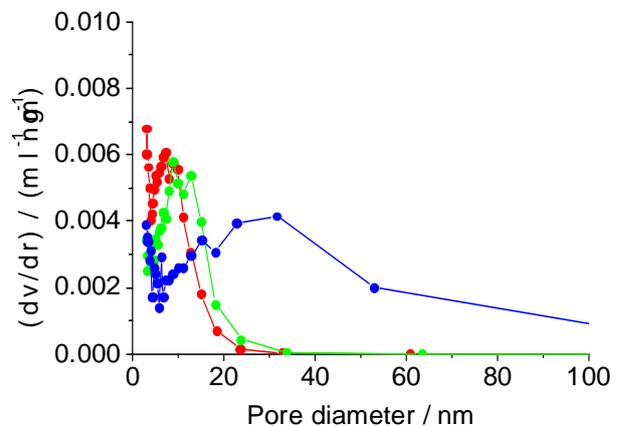
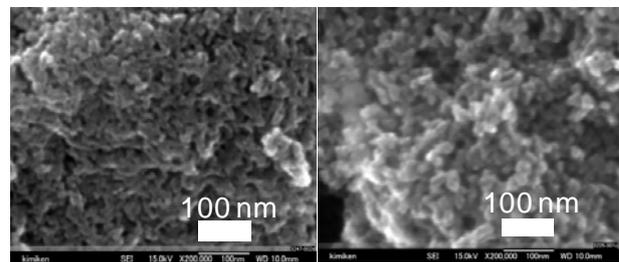


図 1.2-21 原料組成を変えて合成したカーボンエアロゲルの顕微鏡写真（上）と細孔径分布（下）。左上のサンプルの平均細孔径は 10nm、右上は 30nm に相当。

が明確になり、特にパーフルオロアルコーンを使用した場合に、浸透深さが大きくなる他、水を含む系ではナフィオンアイオノマーが小さな疎水性細孔内には浸透できないことも明らかとなった。これらの結果については、担体材料の親疎水性だけではなく、溶媒中に分散されたナフィオンアイオノマーの凝集体サイズが大きく効いているものと考えている。また、Pt/CAG

担持電極を用いて得た電気化学応答の細孔径およびナフィオン分散溶媒依存性ととの相関も認められるため、触媒周辺に導入されたアイオノマーの微視的描像を得る新たな解析手法として有用であると判断した。

一方、ORR における物質移動過程の影響をより綿密に吟味するため、触媒粒子を孤立させ、さらには炭素担体と Pt 触媒の相互作用を単純化することを目的として、カーボンファイバ先端に Pt 単粒子を電析する試みを行った。カーボンファイバの耐久性が不足しており、様々な方法を試みたものの、結局単粒子成長過程や絶縁皮膜形成過程でカーボンファイバのエッチングが進行し

てしまい、実現することができなかった。そこで、視点を変えて Pt ナノ粒子の形状を変えた多粒子系を検討するため、立方体型 Pt 粒子 (Pt Cube) の合成に実績のある北陸先端大との共同研究により、サイズと形状の揃った立方体型白金粒子をカーボンファイバ上に担持することを試みた。

調製済みの立方体型 Pt を担持することも試みたが、実際には凝集が起こってしまい、分散性良く担持することが難しかった。そこで、ヨウ素を含む白金錯体溶液中で電析を行い、電析条件を制御することで立方体型 Pt を優先的に分散担持できることを明らかにし、モデル触媒の合成技術を確立した。

立方体型 Pt の粒子サイズと表面密度を独立に制御する手法の確立が今後の課題である。本系では、粒子サイズの影響は判定出来るが、粒子間距離が ORR にどのような影響を与えるかを明確にするためにはまだ不十分な系であると言える。そのためにはブロックコポリマー (bcp) の自己

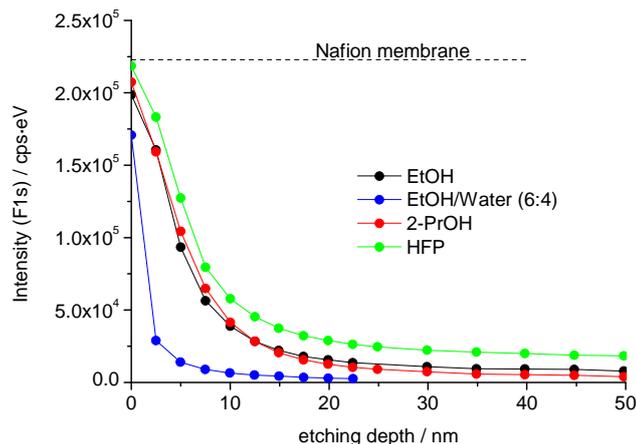


図 1.2-22 細孔径 10nm のカーボンエアロゲル膜におけるナフィオン導入深さ。溶媒の種類に因る差異が顕著。

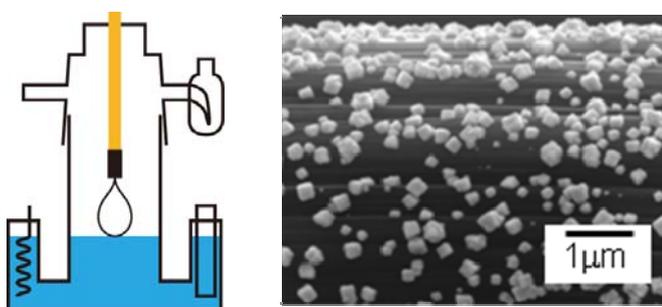


図 1.2-23 カーボンファイバー側面に立方体 Pt 粒子を析出させるための合成装置模式図 (左)、と析出した立方体 Pt 粒子群の顕微鏡写真 (右)

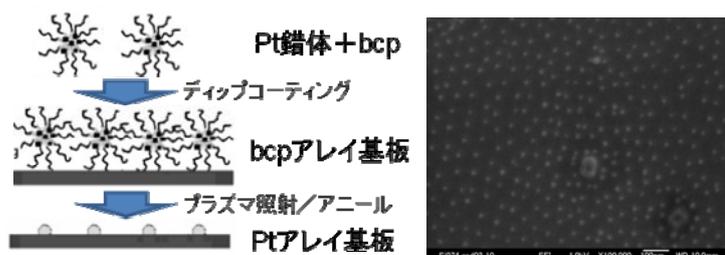


図 1.2-24 ブロックコポリマー(BCP)を鋳型とする Pt ナノ粒子群の合成スキーム (左)、合成品の顕微鏡写真 (右)

組織化を利用した手法（前頁、図 1.2-24）の方が適切であると推定している。この場合は、ブロックコポリマーにおける疎水基部分の分子量で粒子間距離が、親水基に導入する白金錯体量で粒子径が制御可能であり、系統的な ORR の解析が可能である。

② 新規触媒／担体の探索

ORR に及ぼす触媒担体特性の影響を明確にする目的で、炭素以外の担体として、酸化物系を検討した。Nb は Pt と強く相互作用し、その酸化物が新規担体として有望視されているが、一方で Nb はレアメタルであることから、Ti 酸化物（Nb-ドーピングにより導電化）を中心として様々な酸化物系担体の合成と Pt 担持に取り組んだ。その結果、Strong Metal-Support Interaction (SMSI) が認められる場合（電気化学測定における Pt 表面の水素吸脱着波と酸化物還元電気量比率が、通常の Pt 電極とは異なるケース）には、担持された Pt 触媒／担体の耐久性向上を確認した。

一方、酸化物担体の欠点である低比表面積を克服するため、一次粒子のナノサイズ化やメソ細孔の導入などを試み、実際に $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のメソポーラス酸化物担体の合成に成功した（図 1.2-25）。

また、担体においてドーピングした Nb が偏析し導電性が発現しないことと、偏析した Nb に対して Pt が高密度に担持されてしまうことで、Pt の高分散性が阻害されていた。そのため、上記耐久性の向上が、実際には Pt 粒子径が Pt/CB と比較して大きいことにより安定化されている可能性を否定できなかった。そこで、チタン酸化物の半導体としての性質を活用し、紫外光による光析出を行った。具体的には、Pt 前駆体として塩化白金酸を使用し、メソポーラス Nb-TiO₂ 粉末を含む分散液を攪拌しながら紫外光を照射した。Nb をドーピングしていないメソポーラス TiO₂ においても同じように光析出を行ったが、特に差異は認められなかった。

Pt 担持量については ICP-MS（図 1.2-26）を用いて精密に分析した。また、光析出法を用いた場合は、いずれの場合も 3~4 nm 程度の Pt ナノ粒子が高分散に担持されていることが XRD 測定から判明した。化学析出法（含浸法）を用いた場合には担体の性質によって方法を変える必要があったが、光析出法の利用は再現性も確認し、さらにチタニア系以外にも利用できる可能性を確認しており、有用な合成手法を開発したものと判断した。

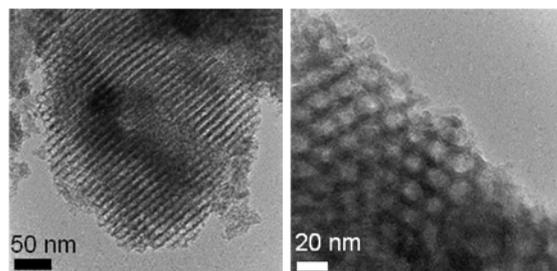


図 1.2-25 ソフト鋳型法で合成したメソポーラス Nb doped TiO₂ の顕微鏡写真。ストレートチャンネル構造が構成されている。



図 1.2-26 本事業で導入した ICP-MS 装置。メソポーラスモデル材料の分析に使用した。

[4] 触媒／担体の表面電気化学反応メカニズムの解明

前述の様に、SEIRA 活性基板の高耐久性と超高感度を同時に実現することができたため、これを用いて金

電極表面上の ORR その場計測を行った。金触媒は白金触媒よりも低活性で速度論的に遅い過程であることが予想されることから模擬モデルとして採用した。図 1.2-27 に(a) Ar 飽和および(b)酸素飽和の過塩素酸水溶液中で得られた電気化学アニーリング処理済金電極の SEIRA スペクトル電位依存性を示す。(いずれの場合も、ORR が進展していない十分貴な電位領域である 1.09 V vs. RHE でのスペクトルを基準とする差分スペクトルで示した。上向きのピークは、1.09 V における電極表面状態と比較して、振動バンドの元となる分子種の濃度増加を、下向きのピークは分子種の濃度減少を示している。) この結果で得られたスペクトルは、以前に同じく金電極の ORR を中性水溶液中で観測した海外のグループの結果 (図 1.2-28) と比較して、ベースラインの凹凸が小さく、中間体のピーク (図 1.2-27 右図の 1220 cm^{-1} のピークと図 1.2-28 右図の 1268 cm^{-1} のピーク) が明確に識別できる他、1050~1200 cm^{-1} に観測される過塩素酸アニオンの C1-O 伸縮振動バンドの強度が系統的に変化している (図 1.2-28 ではシリコン基板の露出が影響し、強度変化が不安定である) ため、中間体以外の分子の挙動も観測できている。本事業成果の SEIRA 活性基板電極の高感度計測に対する優位性が明らかである。燃料電池作動環境は酸性環境であり、酸性雰囲気中で計測に成功した意義は大きい。この超高感度基板調製法は、汎用性の高いマグネトロンスパッタ装置による金属成膜と電気化学アニーリングのみで得られ、企業や大学の研究室で容易に導入可能であることから、他機関から技術導入の申込みを受けている。

図 1.2-27 に示した計測結果の精密解析により以下のことが判明した。

- 酸素飽和溶液中では過塩素酸アニオン (ClO_4^-) の電極表面への吸着が抑制される。
- 酸素飽和溶液中では、ORR の進行に伴い、OOH 伸縮振動バンドが増大する。
- 酸素飽和溶液中では、ORR の進行に同期して減衰するバンドが存在し、これは吸着酸素と同定される。
- Ar 飽和溶液中で貴電位領域において観測された孤立水のバンドが、酸素飽和溶液中では観測されない。

以上の結果から、金電極表面では、図 1.2-29 に示す様に、貴な電位領域では本来電極表面に吸着する過塩素酸アニオンよりも電極近傍に酸素分子が表面に対して垂直な方向に傾いて吸着しており、卑

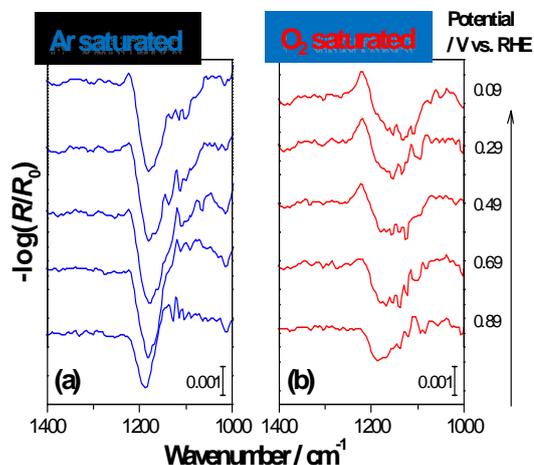


図 1.2-27 SEIRA スペクトルの電位依存性。(a)アルゴン飽和過塩素酸水溶液、(b)酸素飽和過塩素酸水溶液

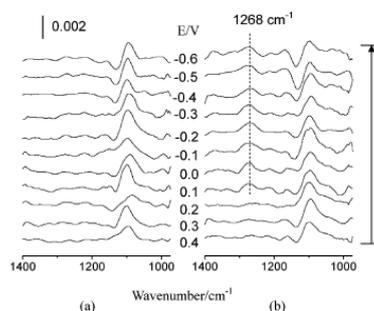


図 1.2-28 SEIRA スペクトルの電位依存性報告事例。(a)アルゴン飽和過塩素酸水溶液、(b)酸素飽和過塩素酸水溶液、いずれもアルカリ性水溶液。

J. Phys. Chem. B, **109**[35], 16563-16566 (2005)



図 1.2-29 SEIRA スペクトル解析結果から想定した界面の微視的描画。青:酸素原子、赤:水素原子、緑:塩素原子

な電位における ORR の進行に伴い、1 電子移動と（同時または引き続いて）1 プロトン移動が起こり、OOH 吸着種が生成し、この状態が中間体として観測されと判断した。酸性溶液中では、金表面における ORR の生成物は過酸化水素であることから、OOH 反応中間体にさらに1 電子1 プロトン移動が起こることで、過酸化水素となって脱離してゆくスキームを想定した。

上記のメカニズムは、初期の段階で酸素分子が垂直に近い配向で吸着していることが支配していると考えられる。速度論的に遅い反応であるとはいえ、酸性水溶液中で ORR 反応中間体が観測されたのは世界初であり、また反応が進行している界面の微視的描像を明確に示したことは本事業の成果が意義ある結果と云える。

本事業終了時までには、同様なアプローチで白金電極表面を計測したが、中間体や吸着種に関する情報は取得できていない。白金表面における ORR が高速であることと、酸素分子の吸着が表面に対して平行に起こっている可能性がある（その場合には O-O 伸縮振動を赤外分光法で検出することが出来ない）ことから、ラマン分光法と[1]で開発した時間分解トリガリングを実施した。マイクロ流路における酸素発生極の安定性が新たな課題として発生したが、白金バンド電極表面に酸素発生能の高い酸化物を析出させることで解決に至るまで、長時間を要し、結局研究期間内に白金電極における速度論計測を完遂することはできなかった。技術課題は解決したことから、今後機会を見て検討を継続する。

[5]触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定

[4]のデータ取得と並行してフィジビリティースタディーを進めた。即ち[3]-②で調製した新規担体の電子状態評価のためには、佐賀県立九州シンクロtron光研究センター（SAGA-LS）に於ける *in situ* X 線吸収分光（XANES、図 1.2-30 左図）ならびに X 線微細吸収分光（XAFS、図 1.2-30 右図）が実験手法として有効に利用できることを確認した。各種担体における *in situ* XANES を測定してそのピークエネルギーの電位依存性を比較することにより、白金系触媒～担体の相互作用が評価可能である（図 1.2-30）。また X 線微細吸収分光（XAFS）をもちいることにより、白金系触媒～担体の相互作用が評価可能であることを明確にした（図 1.2-30）。

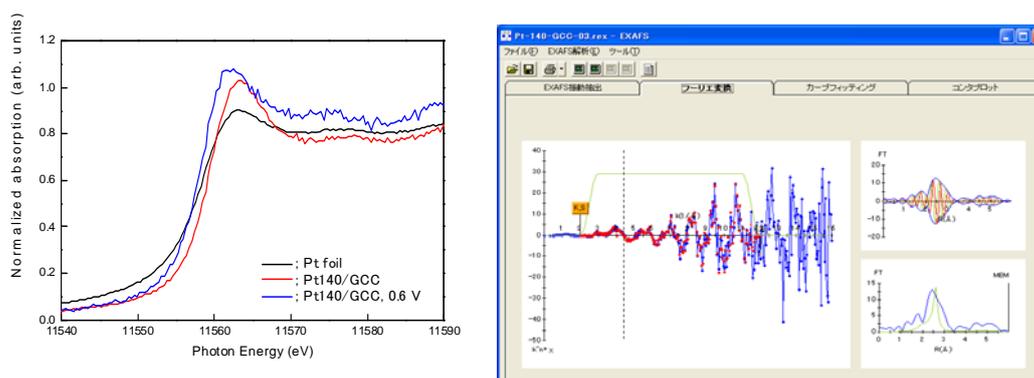


図 1.2-30 分光電気化学セルに保持した Pt(140 μ g)/CB/GC 電極の XANES スペクトル (左)、XAFS スペクトルと解析結果 (右)。赤：開回路電位、青：0.6V vs Ag/AgCl 印加。

さらに、[1]で開発した時間分解電気化学マイクロ流路を XAFS 測定と組み合わせる手法について検討し、新しい計測法として有用であることを確認した。

[6]触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定

[3]モデル担体開発で得られた Pt/MC 触媒では簡易劣化試験の結果、市販触媒よりも劣化の程度が低いことが明らかとなった(図 1.2-31)。

Pt/MC 触媒の場合、さらにメソ細孔内の水の状態を観測できる実験手法を組み合わせた計測による確認が必要であるが、メソ細孔内で生成した水が細孔内部の疎水性に基づき速やかに排出され結果として水を必要とする Pt 溶解過程が抑制されるためであると判断した。

いずれにしても、『白金溶解に対する耐久性向上のためには触媒周辺の水の活量を制御することが重要である』ことを指針として明示した。

さらに炭素担体の腐食が起こるより貴な電位領域では、他の研究グループが報告していること

と同様、チタニア等の酸化物担体が有効であることも実験的に確認した。特に、酸化物担体を使用した場合、比表面積が小さく、触媒の高分散担持が難しい状態だったが、[3]で開発したメソポーラス酸化物担体では、比表面積が 200~300 m²/g まで向上できるため有用であると期待している。

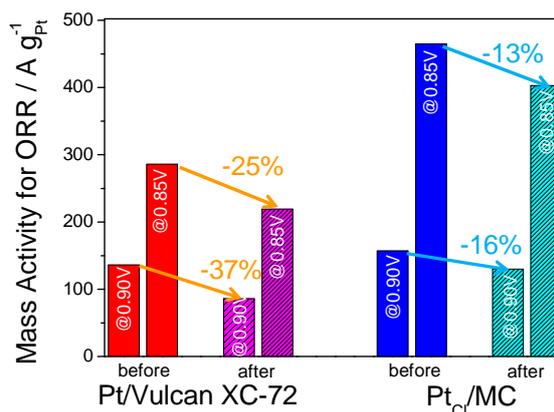


図 1.2-31 Pt/CB および Pt/MC 触媒薄層電極における簡易耐久性試験結果。0.9V vs RHE における ORR 速度論支配電流値を電位掃引サイクル前後で比較。なお、耐久性試験条件は、0.6V~1.1V vs RHE、20,000 サイクル

(5) 特許・論文・発表等

表 1.2-1 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
特許出願 (権利化特許)	0	1	1
論文 (査読付き)	2	5	7
論文 (査読無し)	0	1	1
研究発表・講演	27	21	48
展示会への出展	0	1	1
合計	29	29	58

重要な論文：

A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi*, Preparation of Pt/Mesoporous Carbon (MC) Electrode Catalyst and its Reactivity toward Oxygen Reduction, *Electrochim Acta*, 53, 6117-6125 (2008) ⇨ メソポーラスカーボン担体に特有な性質を記載。触媒系の雑誌を中心に 10 件以上引用された。

K. Kimijima, A. Hayashi, J. Miyamoto and I. Yagi*, Preparation of a self-standing mesoporous carbon membrane with perpendicularly ordered pore structures, *Chem. Comm.*, 5809-5811 (2008) : Impact Factor: 5.5。

および I. Yagi*, A. Hayashi, K. Kimijima, H. Notsu, N. Ohta and A. Yamaguchi, Mesoporous Materials toward Nanofabricator and Nanoreactor, *Electrochemistry*, 78 (2), 105-113 [Headline Article] (2010) ⇨ ナノ・メソ構造体に関する論文特集号のヘッドライン記事として依頼され執筆した。

(6) 達成度

表 1.2-2 電極触媒研究における各研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究開発成果	達成度
<p>[1] : <u>時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発</u></p>	<p>時間分解表面増強分光法とマイクロ流路の融合によるサブマイクロ秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立</p>	<p>左記技術に関する要素技術を確立した。具体的には、表面増強赤外反射吸収分光法の課題であった基板の耐久性を改良することで必要な感度を確保した。またシミュレーションにより最適化した電気化学マイクロ流路を開発し、酸素発生による反応トリガリングが可能となった。</p> <p>サブマイクロ秒レベルの触媒表面反応追跡技術を確立することで、反応サイト周辺のアニオンの吸着構造変化を観測することが出来、これを通じて反応機構の解析が可能となる。Pt 表面における ORR よりも遅いことが想定されるシトクロム c オキシダーゼの ORR は数～数十 μ 秒の時定数が報告されていることから、Pt での反応中間体の検出にもサブ μ 秒で十分と推定される。ただし、含酸素吸着種の振動計測をより高感度に行う必要があるため、反応繰り返し周波数を現状の 100 Hz から 1kHz 以上に向上する必要がある</p> <p>⇒ 本要素技術については、研究機関から共同研究の相談を受けている。</p> <p>⇒ 最終的には触媒量低減検討 (低コスト化) に資する。</p>	<p>○</p>
<p>[2] : <u>触媒周辺の水挙動の解明</u></p>	<p>反応場周辺に存在する水の界面構造変化をサブマイクロ秒レベルで追跡する技術を確立する</p>	<p>左記技術を確立した。</p> <p>具体的には、可視～中赤外和周波発生分光システムを用い、光学回路の新規開発により課題の検出精度を克服し、金属電極/電解質溶液界面における和周波発生スペクトルの電位依存性を明らか</p>	

		<p>にした。また、軟X線発光分光スペクトル法による検討では、電位印加を可能とする試料室の新規開発により、表面電位に依存した水の電子状態変化を検出することに成功した。これにより、状態解析が可能となった。</p> <p>本計測は、現状では室温であれば任意の湿度環境での <i>in situ</i> 計測が可能になっている。温調ステージとマイクロ流路を組み込むことで、温度/湿度条件は更に拡張可能である。例えば、マイクロ流路を用いると温度制御が高速でできるため、温度変動に対する過渡応答の追跡にも応用できる。</p> <p>⇒ 今後、成果公表予定 最終的には触媒研究開発に活用され低コスト化・高性能化に資する。</p>	○
[3] : <u>モデル触媒/担体の開発</u>	ナノメートルオーダーの三相界面制御技術を確立する	<p>左記の触媒/担体の開発に成功した。具体的には、反応場である三相界面の構造と三相界面への物質移動経路を均一系としたモデルサンプルとして、メソポーラスカーボン担体を新たに合成することに成功するとともに、その細孔内部に1.5ナノメートル以下の粒子径を有する白金触媒粒子を高密度に担持し、併せてNafionイオノマーを導入することに成功した。</p> <p>⇒ 粉体由来の触媒層から脱却する次世代触媒層材料の有力候補として産業界/学界から注目されている。</p> <p>最終的には、高性能化に資する。⇔ Electrochemistry 誌のヘッドライン記事となった。</p>	○

		<p>・触媒担体の電子状態の影響を確認するためのモデル担体として、導電性メソポーラス Nb ドープ TiO₂ の合成に成功した。</p>	
<p>[4]: <u>触媒/担体の表面電気化学反応メカニズムの解明</u></p>	<p>全反応スキーム特定 各反応過程の反応速度測定と律速過程特定</p>	<p>比較的遅い反応である Au 表面での ORR については、中間体が OOH (1 電子還元 1 プロトン付加分子) であることを定常状態 SEIRAS 測定により明らかにすることができたが、Pt については中間体の観測にいたらなかった。Pt での反応検出のためには、低波数領域 (1000~400 cm⁻¹) への拡張と時間分解能の向上が必要であると考えられる。</p>	△
<p>[5]: <u>触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定</u></p>	<p>触媒幾何学的構造、電子構造、担体電子構造、その他の因子等の反応に及ぼす影響を明確化</p>	<p>予定していた実験計画を完遂することができなかった。目標達成のためには、今後 Au, Pt (1~5 層) /Au, Pt における系統的な時間分解計測結果の蓄積が必要である他、現実の Pt/CB とナフィオンを担持した系での計測が不可欠である。その上で、量子化学計算との整合性や異種金属基板を用いた d-バンドエネルギーのシフトが及ぼす影響の精査 (一部実施) へと進展すべきである。</p>	△
<p>[6]: <u>触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定</u></p>	<p>触媒幾何学的構造、電子構造、担体電子構造、その他の因子等の反応に及ぼす影響を明確化</p>	<p>劣化抑制要件を提示した。 具体的には白金触媒/メソポーラスカーボン担体の系で、撥水特性が劣化反応を大幅に抑制することを見出した。その他、パラメータとして、ナフィオンアイオノマーの表面被覆率やその吸着分子構造などが想定され、モデル触媒を用いた検証が必要と考える。 ⇒ 論文の引用が続いている 最終的には触媒の耐久性向上に資する。</p>	○

達成度： ○充分以上、○達成、△一部未達

課題[1]については要素技術が確立され、世界初の計測系として実稼働を開始し、データ取得が進んでいる。課題[2]、[3]については達成した。課題[4]、[5]では、これまで不可能であった計測解析にまで至り、開発した手法や材料が汎用性を有するとともに、世界屈指の性能を有していることを明らかにできた。しかしながら、当初の目標であった「白金触媒の性能限界を明らかにする」には至らなかった。課題[6]についても材料のナノ・メソ構造化が有用であることを実験的に明示することができた。よって、最終目標達成への道程は明確化している。

(7) 成果の意義

課題[1]で着手した時間分解振動分光法は、酸素還元反応のような反応物質供給駆動の系では実現されていない時間分解能を目指したものであり、そのコンセプト自体着手時には存在していなかった。実際、表面増強振動分光法と電気化学マイクロ流路を組み合わせた計測システムは、マイクロ TAS としての応用が試行されているが、速度論的計測技術に応用された例は存在しない。本研究では、その応用の可能性を探求し、電極反応が起こっている界面の分子・原子レベルの構造が時々刻々変化する過程を捉えることが原理的に可能であることを実証し、他の電極触媒反応にも応用可能であることから、学会関係者からも注目されている。また、本研究で確立することができた高耐久性・超高感度な表面増強赤外吸収分光基板の簡便かつ汎用性のある調製法については、その有用性が理解され、いくつかの研究グループから問い合わせを受けた他、共同研究の相談を受けている。また和周波発生分光法は、システム構築時のレーザーの制約から反応中間体追跡には適用出来ず、結果としてカソード界面での水のネットワークが反応に追従してどのような挙動を示すのかを解析するためのツールとした。しかしながら、最新の技術進歩を組み込めば本手法に時間分解機能を組み込むことも可能であり、現状実現していないが、反応追跡の可能性を明瞭にしたと考えている。

一方、課題[3]で取り扱ったメソポーラスカーボン担体については着手当時、ポアサイズの小さなメソポーラスシリカを鋳型とする転写合成物が主流で、有用性が認められていなかったが、界面活性剤鋳型による直接合成を用いることで従来よりも大きなポアサイズを有する担体を得ることができた。メソ孔内に特有な反応選択性の示唆や疎水性による生成水の効果的排出など、触媒として優れた性能を発現させるに至り、高性能電極触媒開発の足懸りとなったものと判断している。さらに、このメソポーラスカーボン担体を垂直配向自立膜として合成する方法も見出しており、従来の粉体から構築する触媒層から脱却した次世代触媒層用材料の選択肢の1つとして注目されている。前述の様に、触媒系の雑誌を中心に引用が20件以上あり、また電気化学学会国際誌のヘッドライン記事になったことは注目度のホット性を示している。

(8) 成果の普及

上記メソポーラスカーボン担体を用いた触媒、および垂直配向メソポーラスカーボン自立膜(自己支持膜)については特許の出願を行った。また、企業研究者が関心を寄せている比較的 Impact Factor の高い学術誌に論文を掲載することができた。電気化学会、電池討論会、ECS、ISE など国内外の電気化学系学会において積極的に発表を行い、成果の普及につとめた。実際、メソポーラスカーボン担体の論文は、海外を含む研究グループの論文に20件近く引用されており、その注目度が理解できる。また、表面増強赤外基板の調製法については、プロシーディングが印刷中で、論文としては学会誌に投稿中ではほぼ受理される見込みであるが、既に国内・国際学会等でプレプリント送付の要望を数件受けている。今後も引き続き成果の普及に努めたい。

1. 3 電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究開発と白金溶解メカニズムの解析

【研究開発項目（サブテーマ） [7]～[8]】

お茶の水女子大学、近藤敏啓

(1) はじめに

常温で作動し一般への普及が期待されている固体高分子形燃料電池、特にそのカソード反応（酸素還元反応）においては、白金系触媒の使用がコスト低減のために大きな問題となっていて、その使用量低減に向けての研究が活発に進められている。また、触媒の利用効率を上げるため、及び触媒の溶解現象をくい止めるためにも、反応メカニズムの解明は必須である。触媒反応と界面原子配列との定量的関係解明及び触媒溶解メカニズムの定量的関係解明により、固体高分子形燃料電池のコスト低減と性能及び信頼性・耐久性の向上との両立に向けて、重要な解決策に結びつくものと考え、本事業では下記2つのテーマ（研究開発項目（サブテーマ））を提案・実施した。

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究では、白金量低減に向けて異種金属の単結晶面上にエピタキシャル成長させた白金超薄膜を作製し、酸素還元反応（ORR）の触媒活性を単結晶装脱着可能な回転リングディスク電極装置を用いて評価した。別途理論計算した表面のdバンド中心エネルギー値との関係から、従来のボルケーノ型が触媒開発指針と成り得るかを検討した。その結果、単純な表面のdバンド中心エネルギーではボルケーノ型にならず、酸素が吸着する表面特異なdバンド中心エネルギーを計算する必要があることを明確にした。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析では、高感度な水晶振動子マイクロバランスシステムを立ち上げ、電位走査中の白金溶出量の電位範囲依存性および電解質溶液のpH依存性の結果から、白金溶解反応のメカニズムを解明した。

(2) 目標

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

白金触媒の電子構造・表面原子配列が酸素の四電子還元反応（ORR）速度に及ぼす影響を定量的に解析することにより、カソード電極触媒のイノベーション指針を提示することを目的として、白金超薄膜構築のための下地基板として、Au(111)、Au(100)、Au(110)を用い、下地基板材料/下地基板原子配列と触媒活性との関係についての解明を実施し、ORRに最適なナノ粒子の（白金皮膜の厚みを含めた）構造及び表面原子配列と、その配列からくる表面のdバンドの電子エネルギーとORR活性との関係を明らかにすることを目標とする。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

白金溶解のメカニズム解明を通じて、高耐久性カソード電極触媒のイノベーション指針を提示することを目的とし、白金触媒溶解プロセスを水晶振動子マイクロバランスシステムにより0.1 ngオーダー（ピコモル相当）で詳細に追跡し、白金溶解メカニズムを解明することを目標とする。

(3) 開発課題（研究開発項目（サブテーマ））

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

固体高分子形燃料電池のカソード触媒である白金量低減化を図るため、異種金属単結晶基板上に白金の超薄膜を電気化学的に形成させ、触媒活性と白金量との関係、及び触媒活性と白金原子列との関係を定量的に解析し、触媒メカニズムを原子レベルで明らかにするとともに低白金量触媒の新規開発を目指す。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

固体高分子形燃料電池のカソード触媒である白金の、セル作動中における溶解過程について、0.01 ng/cm²

の分解能をもつ電極表面質量変化 (EQCM) 解析によって検討し、白金触媒溶解過程を精密に追跡することにより、その溶解メカニズムを解明するとともに、溶解ロスのない (少ない) 新規触媒開発を目指す。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

《平成20年度》

まず、単結晶電極反応速度を正確に見積もるために、単結晶ディスクを装着/脱着可能な回転リングディスク電極 (RRDE; Rotating Ring-Disk Electrode) 装置を立ち上げた。図1.3-1に、ガスバーナーでアニール

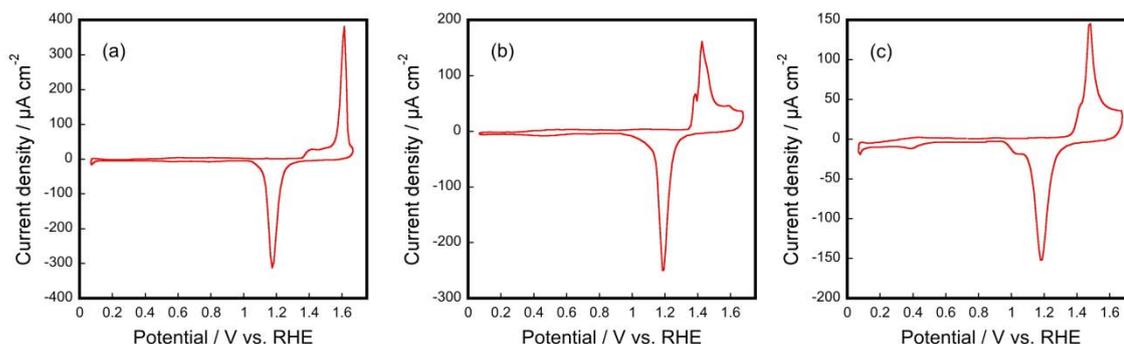


図1.3-1 (a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110)単結晶電極をアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着して測定した、0.05 M H₂SO₄ 中の CV。掃引速度は 50 mV/s。

ールし大気中の超純水によるクエンチ後に RRDE ホルダーにセットして測定した、Au(111)、Au(100)、Au(110)単結晶ディスク電極の電流-電位曲線 (CV; Cyclic Voltammogram) を示す。どの単結晶ディスク電極も通常の電気化学セルにおいて、メニスカス状態で測定したものと同等のものが得られ、アニール/クエンチ後でも、単結晶面を清浄に保ちつつ RRDE ホルダーへ装着できることを立証した。

次に、Au 単結晶上への Pt の電析条件について検討した。文献より過電圧を低くし電析速度を遅くすることで、以下の反応により Pt が layer-by-layer で電析することが分かっている。



電析速度を遅くした場合、電析時間が分オーダーでかかり、酸素が混入し、電析した Pt 量を電析時の還元電気量から正確に求めることができないことから、まず、電析時間と Pt 析出量との相関を調べた。アニール/クエンチ後の Au(111) 単結晶電極を 0.05 mM H₂PtCl₆ を含む 0.1 M HClO₄ 電解質溶液に浸け、開回路電位 (+0.2 V vs. MSE) から負電位方向に 2 mV/s の掃引速度で掃引し、-0.02 V で掃引を止め、この電位で一定時間保持した。図1.3-2に、この電析時の電位および電流の時間依存性を示す。図内の A (200 秒) から F (3000 秒) の各電析時間で Au(111) 電極を引き上げた。

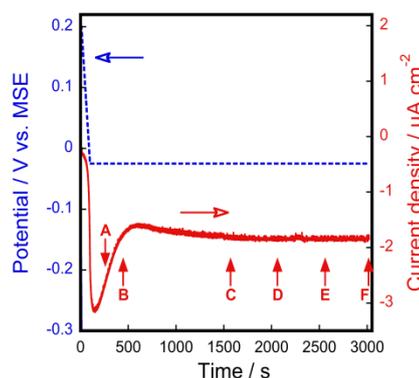


図1.3-2 Au(111) 上に Pt を電析させたときの電位および電流の時間変化。

各電析時間で引き上げた電極を、濃硫酸および超純水で洗浄後、窒素通気で乾燥させた後、0.05 M H₂SO₄ 中で CV を測定した (次頁、図1.3-3)。

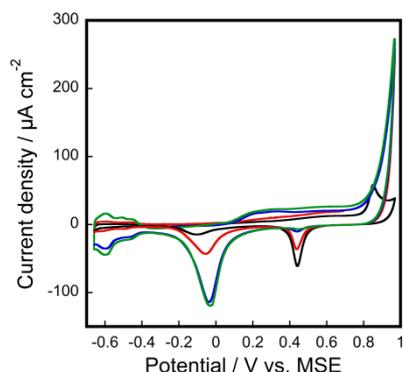


図 1.3-3 図 1.3-2 の各電析時間 (A: 200 秒 (黒線)、
B: 400 秒 (赤線)、C: 1500 秒 (青線)、D: 2000 秒 (緑
線)) で電析させた試料の、0.1 M HClO₄ 中の CV。
掃引速度は 20 mV/s

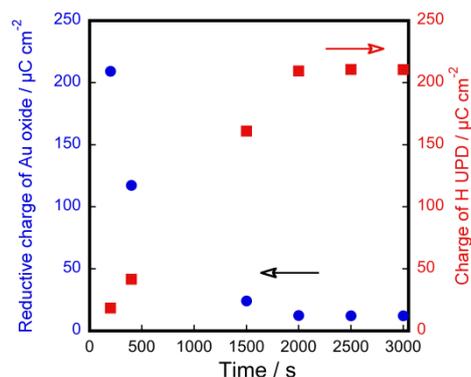


図 1.3-4 図 1.3-3 から求めた、Pt の水素吸着
波の電気量 (赤) と Au の酸化膜除去の還元電気
量 (青) の電析時間依存性

図 1.3-3 より明らかなように、電析時間が長くなるに連れて、Pt 電極特有の、 $-0.7 \sim -0.4$ V 付近の水素吸着波および $-0.2 \sim 0.3$ V の酸化膜形成/還元除去の電流が大きくなり、下地基板の Au 電極の酸化膜形成/還元除去波の電流が小さくなり、本電析法により確実に Pt が電析されていることが証明された。

電析した各電極の CV (図 1.3-3) から求めた、Pt の水素吸着波の電気量と Au の酸化膜除去の還元電気量の、各電析時間との関係を図 1.3-4 に示す。図より明らかなように、水素吸着波の電気量は電析時間が長くなるにつれて大きくなり、2000 秒で飽和した。この飽和時の水素吸着波の電気量は、下地の Au(111) 表面に Pt がエピタキシャル成長したと仮定したときの単原子層分に一致し、また 2000 秒後からこの電気量が変化しなくなったことから、この条件で Pt が layer-by-layer で電析したことが確認された。Au の酸化膜除去の還元電気量は、電析時間が長くなるにつれて減少し 2000 秒後に飽和に達した。他の Au 単結晶面 (Au(100)、Au(110) 面) でも、同様の測定を行い、エピタキシャル成長する電析条件を決定し、またその電析過程を電気化学走査型プローブ顕微鏡によって確認した。

さらに、Au(111) 上にこの条件で電析した Pt の原子配列を、放射光を利用した共鳴表面 X 線散乱 (RSXS; Resonance Surface X-ray Scattering) 法の鉛直方向解析 (CTR; Crystal Truncation Rod) 法で解析したところ、確かに Pt の単原子層が下地の Au 原子の原子間隔で配列していること (すなわち、エピタキシャル成長したこと) が確認された。また、鉛直斜め方向の CTR 解析により、電析した Pt は下地の Au と同じ原子配列をしていること (すなわちプシュードモーフィック (pseudomorphic) 成長したこと) が判明した。

《平成 21 年度》

当該年度はまず、Pt、Pd 単結晶電極のアニール/クエンチ用に導入した、高周波誘導加熱装置を立ち上げた。次頁の図 1.3-5 に、高周波誘導加熱装置で不活性ガス雰囲気 (Ar:97 %、H₂: 3 %) 中でアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着した、Pt(111)、Pt(100)、Pt(110) 電極の 0.05 M H₂SO₄ 中の CV を示す。図は、水素吸着波領域の電位範囲での測定結果である。Pt(111) 電極では $+0.195$ V および $+0.505$ V に、Pt(100) 電極では $+0.145$ V および $+0.295$ V に、Pt(110) 電極では $+0.160$ V に、それぞれカタフライピークと呼ばれる酸化還元波が観測され、その形状も文献と一致していることから、導入した高周波誘導加熱装置が正常に作動することを確認するとともに Pt 単結晶電極でも RRDE 測定可能なことを立証した。

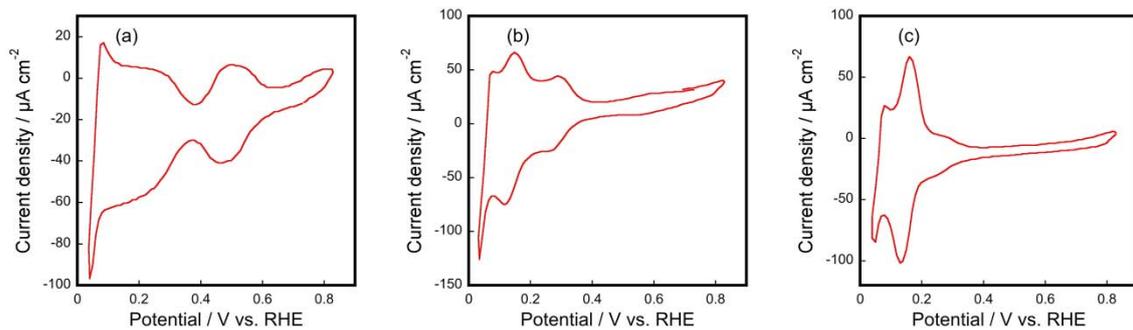


図 1.3-5 (a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110) 単結晶電極を、不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱装置によるアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着して測定した、0.05 M H₂SO₄ 中の CV。掃引速度は 50 mV/s。

続いて、他の Au 単結晶面 (Au(100)、Au(110) 面) 上への Pt 電析について、前年度に検討した電析条件によって作成し、そのエピタキシャル成長した Pt の原子配列を RSXS 法により決定し、その原子配列が下地 Au 基板と同様であることを確認した。

次に、RRDE 装置を用いて、Au(111)、Au(100)、Au(110)、Pt(111)、Pt(100)、Pt(110) 各単結晶電極、および前年度電析条件を決定し、その原子配列が確認されている Au 単結晶上に電析した Pt 単原子層 (Pt/Au(111)、Pt/Au(100)、Pt/Au(110) と表記する) の ORR 触媒活性評価を行った。その結果を、図 1.3-6、および次頁の図 1.3-7、図 1.3-8 に示す。ディスク電流はいずれも酸素除去した (窒素飽和した) 0.1 M HClO₄ 中での電流値をバックグラウンドとして処理したものである。また、リング電極はいずれも Pt 多結晶を用いた。

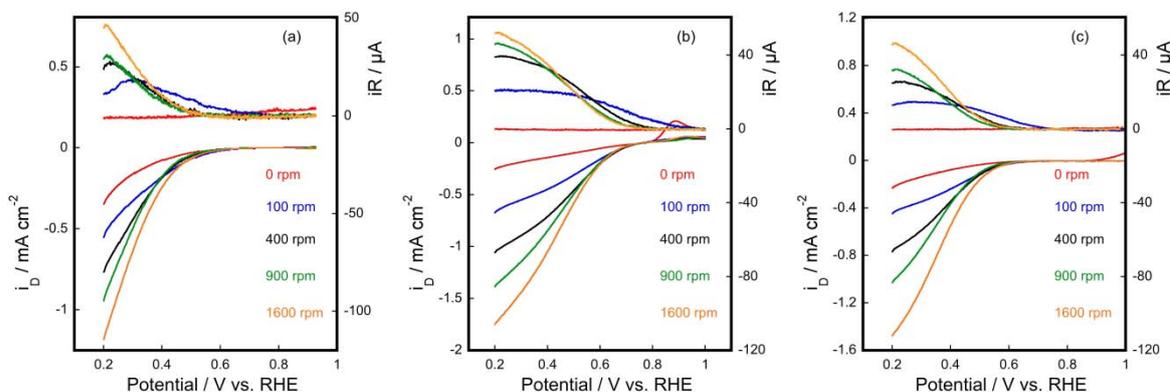


図 1.3-6 アニール/クエンチ後の、(a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は +1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を +0.2 V から +1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数: 0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

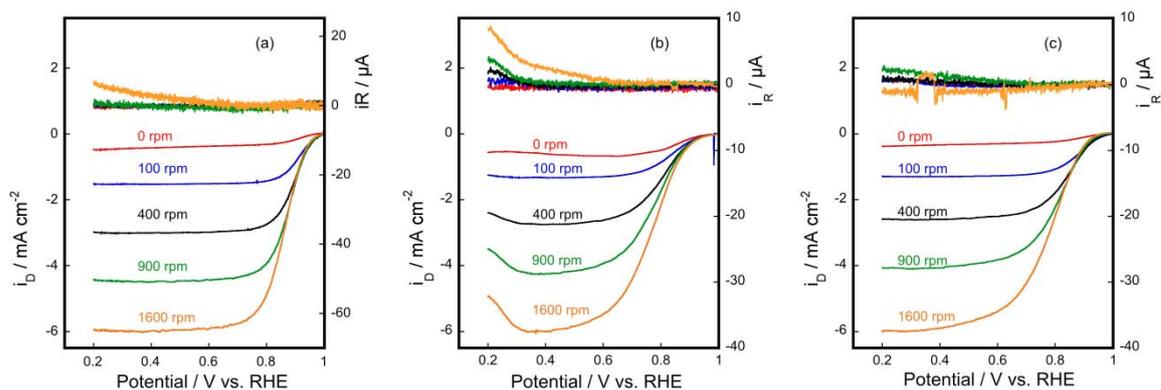


図 1.3-7 アニール/クエンチ後の、(a) Pt(111)、(b) Pt(100)、(c) Pt(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は+1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を+0.2 V から+1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数は図中に示したように、0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

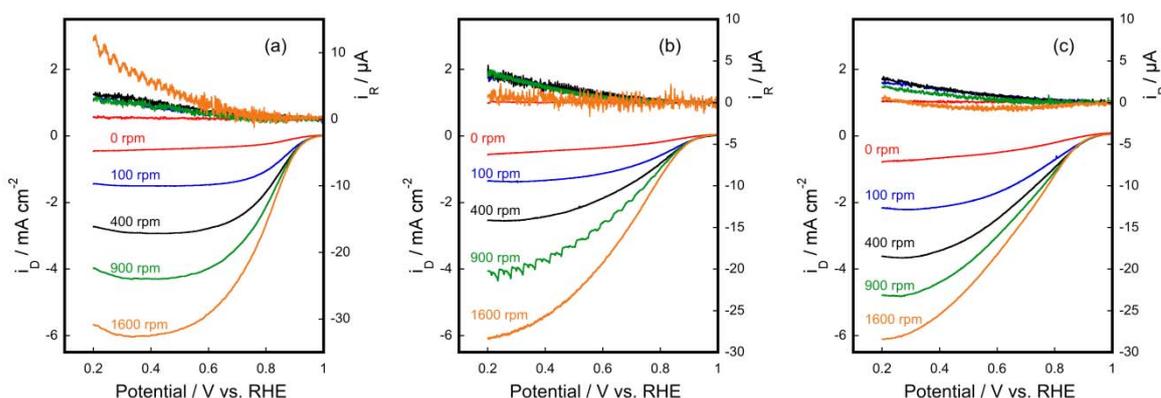


図 1.3-8 アニール/クエンチ後の、(a) Pt/Au(111)、(b) Pt/Au(100)、(c) Pt/Au(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は+1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を+0.2 V から+1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数は図中に示したように、0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

上記測定結果は、単結晶電極を用いた世界初の RRDE 結果である (RDE 結果はすでに報告がある) が、以下に示すようにディスク電流の形状が文献と一致していること、およびディスク電流値の Koutecky-Levich プロット (次頁、式 1.3-3) が直線関係を示したことから、本測定結果の信頼性は十分高いものであることを確認した。

Au 単結晶ディスク電極では、いずれも+0.6 V 付近まで酸素還元電流を観測した。また、すべての Au 単結晶電極において、同じ電位範囲でリング電流が観測されていることから、Au 単結晶電極では酸素還元生成物は過酸化水素であり、以下の二電子反応で ORR が起こっていることを確認した。



この還元電子数についてはリング電極を使わずとも、次頁に示すディスク電流の Koutecky-Levich プロット

(式 1.3-3) の傾きから計算できるが、各定数の温度依存性にばらつきがあるため、本 RRDE 法の方がより確実である。

$$1/I = 1/I_k + 1/(0.62 n F A C^\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}) \quad \dots(\text{式 1.3-3})$$

ここで、 I は測定されたディスク電流密度、 I_k は活性化支配電流密度(物質移動のないときの反応電流密度)、 n は電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積、 C^∞ は溶存酸素濃度、 D は溶存酸素の拡散定数、 ν は酸素飽和溶液の動粘度、 ω は回転数である。

Pt 単結晶電極ディスク電極では、すべてのディスク電極において文献通りの形状を示し、+0.95 V 付近まで ORR による還元電流を観測した。リング電流は、いずれも+0.6 V より負側でわずかに観測された程度であった。よって、Pt 単結晶電極では、文献通り以下の四電子反応により ORR が進行し、その反応生成物は水であることを確認した。



上記の Au、Pt 単結晶電極に対し、Pt 単原子層を Au 単結晶基板上に形成させた場合には、Pt 単結晶電極に近い挙動を示した。すなわち、ディスク電極では+0.95 V 付近まで ORR によるカソード電流が観測され、回転数 1600 rpm の場合にはどれも 6 mA/cm²であった。また、リング電流も Au 単結晶電極のそれと比べると 1/10 以下であり、Pt 電析時に Au 単結晶基板表面が完全に覆われずにわずかに残っていた Au 表面で(前頁、式 1.3-2)の ORR が起こったものと判断した。以上の結果を基に、(式 1.3-3)を用いて+0.90 V のときの活性化支配電流密度 I_k を求め、表 1.3-1 にまとめた。

表 1.3-1 +0.90 V における活性化支配電流密度 I_k ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	0.00122	0.590	0.569
(100)	0.0236	0.348	0.199
(110)	0.00249	0.608	0.159

表 1.3-1 から明らかなように、基板とした Au 単結晶ではその ORR 触媒活性は、Au(111) < Au(110) << Au(100) で、電析した金属である Pt 単結晶では、Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)であったのに対し、Pt を Au 上に電析した場合には、Pt/Au(110) < Pt/Au(100) < Pt/Au(111) と、基板金属の序列とも析出金属の序列とも異なった。これは、ORR 活性が基板表面の幾何学的原子配列によるのではなく、Pt 析出によって表面エネルギーが変化したことによるものと考察した。

次いで、産総研 FC-Cubic との共同研究によって、ORR 活性に深く関係すると考えられている、基板表面の d バンドのエネルギー計算を行い、その中心エネルギー値を求めた。計算に用いたプログラムは市販の「Advance/PHASE」(アドバンスソフト)である。その結果を表 1.3-2 に示す。

表 1.3-2 理論計算によって求めた d バンド中心エネルギー (eV).

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	-3.14	-2.16	-1.65
(100)	-3.08	-2.15	-1.47
(110)	-3.12	-2.09	-1.61

すべての面方位において、Pt 単結晶表面の d バンド中心エネルギーは Au 単結晶のそれより正側にあり、また Pt 単原子層を Au 表面にのせることによって、その値は Pt 単結晶よりもさらに正側にシフトした。

前頁の表 1.3-1、表 1.3-2 の結果を図 1.3-9 に示す。図から明らかのように、文献で提案されている、いわゆるボルケーノ型のプロットにはならず、したがって ORR 活性は単純な表面の d バンド中心エネルギーにはよらないことが明らかとなり、これは今後の触媒設計指針を見直す必要があることを示唆している。今回の不一致の原因として、本事業で求めた d バンド中心エネルギーの値は、表面全体の平均値であり、実際に出発物質である酸素分子あるいは還元生成物である水分子が吸着する特異的な部位のそれではないことによるものと考えられる。この吸着特異サイトの詳細なエネルギー計算が必要であり、これは今後の課題である。

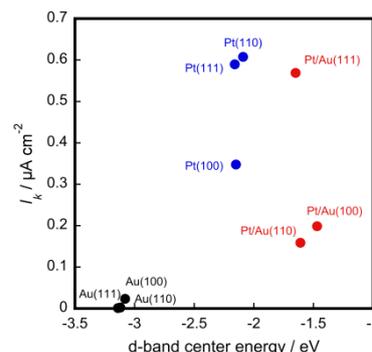


図 1.3-9 表面 d バンド中心エネルギーと ORR 活性化支配電流密度 I_k の関係

[8] 白金溶解メカニズムの解析

《平成 20 年度》

発振周波数 27 MHz という既存のものより 5~10 倍精度の高い EQCM 装置を立ち上げた。当初、水晶振動子上に直接 Pt をスパッタした市販の Pt QCM 電極を用いる予定であったが、Pt と水晶の硬度および熱安定性の差が大きく発振が安定しなかったため、上述の電析技術を基に Au QCM 電極上に Pt を電析したものを測定基板として用いた。例として図 1.3-10 に 0.05 M H₂SO₄ 中の CV と質量変化の電位依存性を示す。CV の形状より 100 層程度電析して作製した Pt/Au QCM 電極は Pt 電極として使用可能なことを確認した。水素吸着波領域では、電位が正になるほど質量が増加し、二重層領域ではほとんど変化せず、酸化膜形成時に再び質量が増加し、その還元除去に伴って質量は減少した。これらの質量変化は主として電極表面への水分子の吸脱着によるものと判断した。

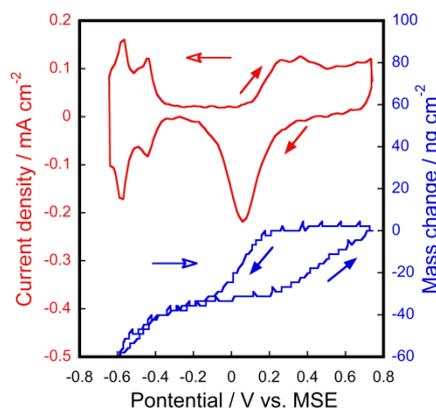


図 1.3-10 0.05 M H₂SO₄ 中の Pt/Au QCM 電極の CV と質量変化の電位依存性。掃引速度は 50 mV/s。

《平成 21 年度》

一定電位で保持しても Pt 溶出は観測されなかった。そこで 20 年度に作製法を考案した Pt/Au QCM 電極を用い、当該年度はまず Pt が溶出する電位領域を決定した。図 1.3-11 に測定した電位範囲およびそのときの溶出 Pt 量を示す。水素吸着波領域および二重層領域での電位サイクルでは Pt 溶出されず、表面酸化膜形成/還元除去領域でのみ Pt 溶出が観測された。

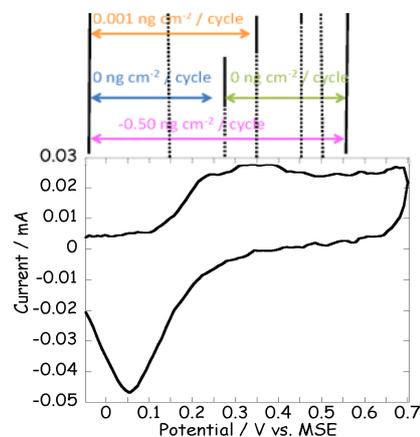


図 1.3-11 各電位領域でサイクルさせたときの 1 周あたりの Pt 溶出量

また、全電位領域 (-0.65 V~+0.70 V) での Pt 溶出量が 1 サイクルあたり 0.51 ng/cm²であったのに対し、表面酸化

膜形成／還元除去領域において、電位を区切って掃引すると、Pt 溶出量は少なくなり、ある程度の電位範囲 (-0.05 V～+0.55 V) で電位を変化させる必要があることが分かった。これより、Pt の溶出は決まった電位で起こるのではなく、酸化膜形成／還元除去過程と平行して起こることが明らかとなった。

次に電解質のアニオン種に着目して実験を進めたところ、一般に言われている SO_4^{2-} イオンと ClO_4^- とでは、Pt 溶出量に差はなく、Pt 溶出量は電解質溶液の pH に依存していることを見出した。図 1.3-12 に各溶液中で電位サイクルを 90 周させたときの質量変化の時間依存性を、またそのときの 1 周あたりの Pt 溶出量の平均値を表 1.3-3 に示す。

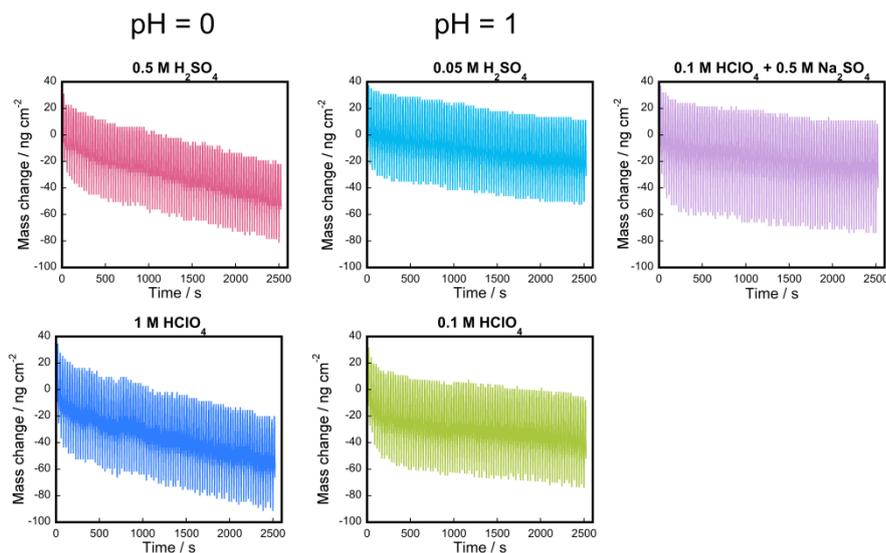


図 1.3-12 各電解質溶液中で、電位サイクルを 90 周させたときの質量変化の時間依存性

表 1.3-3 各電解質溶液中での電位サイクル 1 周あたりの Pt 溶出量 (ng/cm^2).

電解質溶液	pH	Pt 溶出量
0.5 M H_2SO_4	0	0.51
1.0 M HClO_4	0	0.51
0.05 M H_2SO_4	1.0	0.21
0.1 M HClO_4	1.0	0.23
0.1 M HClO_4 + 0.5 M Na_2SO_4	1.0	0.21

図および表から明らかなように、Pt 溶出量は電解質の種類や濃度に依存せず、溶液の pH によることが明らかとなった。この知見は、白金溶出反応は 1 プロトン移動を伴う反応であることを示唆していると共に、Pt 触媒の劣化／耐久性試験の際の目安として利用可能であり、耐久性試験時間を短縮できることを示している。

以上をまとめると、発振周波数 27 MHz という既存のものより 5～10 倍精度の高い EQCM 装置を立ち上げ、種々の電解質溶液中において 0～1.4 V (vs. RHE) での電位サイクル時における白金質量減少量より、電極表面の白金原子は溶液の pH に依存すること、またその定量的解析より白金溶出反応は 1 プロトンをとまなう以下のこれまで予想されてきた反応式：



に従うことを、実験的に初めて明らかにした。これにより、耐久性試験時の pH を下げることで、より短い時間で耐久性試験を行えるようになった。

(5) 特許・論文・発表等

表 1.3-4 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	0	1	1
研究発表・講演	3	5	8
合計	3	6	9

(6) 達成度

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

本研究開発項目 (サブテーマ) では導入したどの装置においても、本系の測定への最適化を要し、開発/立ち上げに時間/経費をとられてしまったが、すでに他のグループで報告されている Pt (111)、Pt/Au (111)、Pt/Pd (111)、Pd (111) の他に、Pt (100)、Pt (110)、Au (100)、Au (110)、Pt/Au (100)、Pt/Au (110) の d バンド中心エネルギーと ORR 活性の定量的関係を求め、d バンド中心エネルギーと ORR 活性の関係には単純なボルケーノ型では説明できないことを明らかにした。この点において達成度はほぼ予定通りであると判断する。なお、新規高活性/低白金化触媒開発の指針を得るには、実験的/計算的両面において、より詳細な検討が必要であることを明らかにした。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

水晶振動子上に作製した白金電極の発振周波数安定性を模索するのに本事業のほとんどの時間を要してしましたが、電位サイクル時の白金溶出量と電解質溶液の水素イオン濃度との定量的関係から、1 プロトン白金溶解反応を示唆する結果が得られた。この結果は燃料電池の耐久試験時間の低減化に役立つという点もあわせて、本サブテーマの達成度はほぼ予定通りと判断する。しかしながら、燃料電池作動中の白金触媒ロスが少ない触媒材料開発まで到達しなかった点が悔やまれる。

表 1.3-5 各研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究開発成果	達成度
[7]: 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究	超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化	左記明確化に成功した。 具体的には、金単結晶面を基板に用い、白金のエピタキシャル原子層の ORR 触媒活性評価を実施し、金基板結晶面の活性序列ならびに白金結晶面のそれとも異なる独自の序列を持つことを明確にした。 ⇒ 最終的には触媒量低減 (低コスト化) に資する	○
[8]: 白金触媒溶解メカニズムの解析	水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) による溶解過程追跡技術の確立、メカニズム解明	左記技術を確立した。 具体的には課題である感度向上のために、従来比 5-10 倍精度の高発振周波数 (27 MHz) EQCM 装置を立ち上げた。また、走査電	

		位等の諸条件と白金溶出量との関係を検討し溶液の pH が寄与することを明らかとした。 ⇒ 今後、公表予定 最終的には触媒の耐久性向上に資する。	○
--	--	---	---

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

本研究開発項目（サブテーマ）では、まずこれまで誰も立ち上げていなかった単結晶電極装脱着可能な RRDE 装置を立ち上げ、貴金属単結晶の触媒反応を定量的に解析可能となった点に大きな成果がある。これによって、燃料電池のカソード触媒反応のみならず、種々の触媒反応の原子レベルでの追跡が可能となった。また本研究で得られた、d バンド中心エネルギーと ORR 活性の関係は単純なボルケーノ型ではない、という成果は、コアシェル型触媒のような超薄膜触媒（単結晶レベル）の開発に重要な指針を与えるものであり、今後の新規高活性／低白金化触媒材料開発に大きく寄与するものである。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

本研究開発項目（サブテーマ）では、0.1 ng（発振周波数 27 MHz）という非常に高い感度で電極表面の質量変化を追跡可能な EQCM 装置を立ち上げ、温度一定の下で安定な発振が得られたという点に大きな成果がある。電位サイクル時の白金溶出反応は1プロトン反応であるという本事業成果は、白金溶出反応を明らかにしたという点できわめて重要であり、今後の白金触媒ロスの少ない触媒開発の指針となり意義は大きい。また燃料電池の耐久試験時間の短縮にも役立つという点でも本研究の成果の意義は高いものと考えられる。

(8) 成果の普及

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

両研究成果はすでに学会発表しており現在論文をまとめているところであり、今後燃料電池の触媒開発指針として普及していくものと考えられる。

1. 4 緻密に構造制御した白金ナノ粒子の合成と評価による電極触媒の革新的性能向上

【研究開発項目（サブテーマ） [9]～[10]】 北陸先端科学技術大学院大学 三宅幹夫

(1) はじめに

固体高分子形燃料電池の本格普及に向けたコスト低減や性能・耐久性向上のため、基礎科学に立ち戻って電極触媒反応メカニズムの解明に資する粒子状モデル白金触媒の調製方法の開発をおこなった。すなわち、先端的ナノテクノロジーを適用して厳密に形状、サイズ、ならびに、担体上での配列状態を制御した白金ナノ粒子（群）の新しい調製方法の開発とキャラクタリゼーションを実施した。世界最小サイズの立方体型白金ナノ粒子の調製、立方体ナノ粒子上への部位特異的な異種金属の析出、有機保護剤のサイズを利用するなどして厳密に長周期構造を制御した白金ナノ粒子組織体の形成など、世界初のナノ粒子構造制御法を多く開発した。研究開発成果は他機関から試料提供依頼を受けている。従来の触媒調製法では達成できない厳密さで構造制御した白金ナノ粒子をモデル触媒として用いると、電極触媒反応機構の解析精度が格段に向上するため、白金触媒の革新的性能向上およびコスト削減を図るための革新的ブレークスルーへの指針を産業界に

対して提示することができる。

(2) 目標

第1の目標は、サイズ・形状、さらに、その空間配置や長周期構造をも制御した白金ナノ粒子（群）の調製方法を開発することである。さらに、こうして構造制御した保護剤付き白金ナノ粒子（群）をキャラクタリゼーションして、有機保護剤の除去方法や安定保存技術を開発すると共に、安定化して電極表面や分光用試料表面に転写する方法の開発を第2の目標とする。我々はこれまで、図1.4-1に模式的にメカニズムを示す通り、液相還元法によって金属ナノ粒子を調製する際に、有機保護剤や添加剤に工夫を凝らすことで核の生成や成長過程をコントロールし、粒子径や形状を厳密に制御するユニークな反応方法を多く開発してきた。進展が著しいこうしたナノテクノロジーを利用して、既存の触媒調製方法では達成できない緻密さで構造制御した白金ナノ粒子（群）を電極触媒反応の機構解明のモデル物質に用いると、白金触媒の高性能化や長寿命化に対する産業界に向けた革新的ブレークスルーへの指針を提示することが可能となると考える。

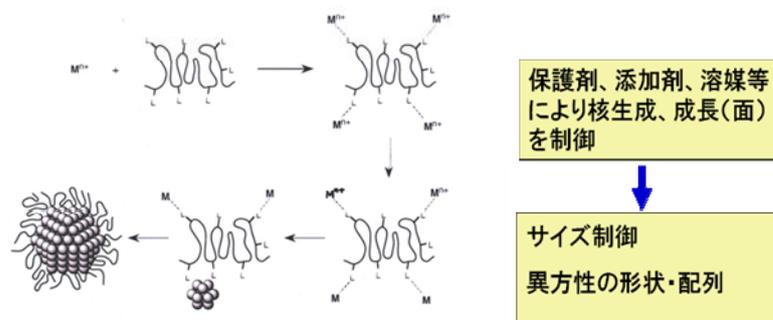


図1.4-1 有機保護剤存在下での液相還元法による金属ナノ粒子生成機構

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

[9] サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製

- ・粒子径および粒子間距離を制御した白金ナノ粒子（群）の調製方法を開発。
- ・立方体型や正四面体型、異種金属複合化など形状や構造を制御した白金ナノ粒子の合成方法を開発。

[10] 燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立

- ・保護剤付白金ナノ粒子のキャラクタリゼーションを実施。
- ・白金ナノ粒子の保護剤除去・安定保存技術を開発。
- ・白金ナノ粒子群を安定化して電極表面等への転写技術を開発。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[9] サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製

①ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)およびNaI存在下、Ptイオンを水素還元すると80%の高い選択率で立方体型白金ナノ粒子が生成し、反応温度を変えることでそのサイズを7.5~10.5 nmの範囲で制御しうることを既に報告した。図1.4-2に模式的メカニズムを示す様に、Iが通常の形状である立方八面体白金ナノ粒子の(100)

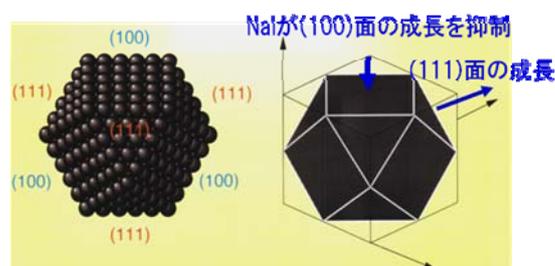


図1.4-2 面の成長制御による立方体型金属ナノ粒子の模式的な生成機構

面に優先的に吸着してその成長を阻害し、一方、(111)面が成長して立方体が形成されたと考えられる。本反応のスケールアップによる影響を検討した結果、サブグラム程度のPAA保護立方体型白金ナノ粒子は60～70%の収率で問題なく合成できることが分かった。有機保護剤として、高分子化合物であるPAAよりもナノ粒子表面から除去が容易な低分子化合物であるコハク酸二ナトリウムを用いる立方体型白金ナノ粒子の合成について検討した。水素通気還元反応時間、攪拌時間、反応温度、保護剤やNaI添加量などの一連の反応条件を精査した結果、図1.4-3に示す白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像から分かる様に、サイズが世界最小となる2.5から10 nmの間で任意のサイズの立方体型ナノ粒子の合成に成功した。これにより、サイズと形状が緻密に制御されたモデル触媒を電極触媒の解析に用いることができるようになるので解析精度が格段に向上し、産業界の狙う電極触媒のコスト低減や性能向上に大きく寄与することができる。

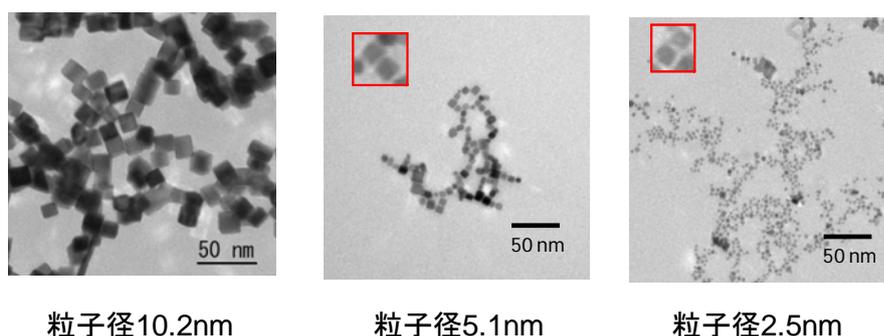


図1.4-3 調製条件を変えることで、サイズ制御したコハク酸二ナトリウム保護立方体型白金

②コハク酸二ナトリウムを有機保護剤に用いる立方体型白金ナノ粒子の合成過程で AgNO_3 水溶液を反応系中に添加すると、添加のタイミングや水素還元程度によって、立方体型白金ナノ粒子の頂、稜、面を区別して部位選択的に、しかも析出量も制御して銀種を析出させる世界初の革新的な方法を開発した。銀種を析出させた立方体型白金ナノ粒子のTEM像を図1.4-4に示す。

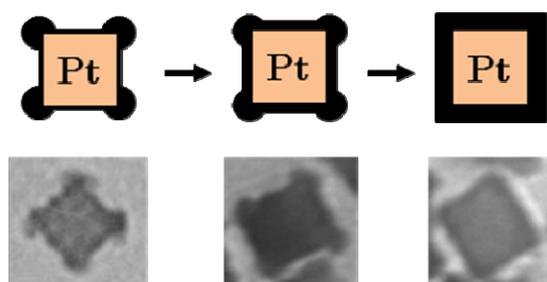


図1.4-4 調製条件を変えることで、表面への銀の析出状態を制御した立方体型白金ナノ粒子TEM像とその析出状態の模式図

詳細な析出条件を検討したところ、コハク酸二ナトリウム保護剤の添加量が銀種の析出状態に大きい影響を及ぼすことが明らかとなった。次頁の図1.4-5に示す通り、コハク酸保護剤の添加量が少ない場合には白金上への吸着量が少ないのでコハク酸分子がシス形に折れ曲がって両方のカルボキシル基が立方体型白金の面に吸着している割合が大きい（左図）、保護剤が多くなると密にトランス形で吸着して、片方のカルボ

キシル基のみが白金表面に吸着するため、他のカルボキシル基が溶液中の Ag^+ を引き寄せる作用を及ぼすと共に、空隙のある立方体型白金の頂部に優先的に銀種が析出した物と推察される（中央図）。さらに、コハク酸で保護した立方八面体型白金ナノ粒子では部位選択的な銀種の析出は認められなかった（右図）ことも、こうした推察の妥当性を支持している。

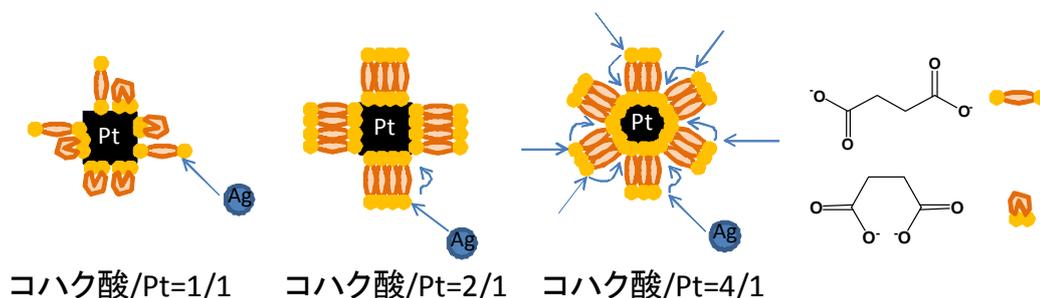


図 1.4-5 コハク酸二ナトリウム保護剤量の影響を考慮した立方体型白金ナノ粒子上への銀種の析出状態の制御機構

析出した銀種は図 1.4-6 に示す XRD 分析の結果から AgI と同定されたが、紫外線や電子線の照射によって容易に金属 Ag に転化することが HR-TEM 観察で分かった。図 1.4-7 に転化の模式図を示すが、光によって銀をフィルム上に析出させる白黒写真と同じ原理に基づくと推察される。銀を部位特異的なマスク剤とすることで、これまで成しえなかった白金触媒の活性点に関する極めて厳密な情報が得られるものと期待でき、産業界が切望している高性能触媒や触媒の長寿命化に寄与することができる。

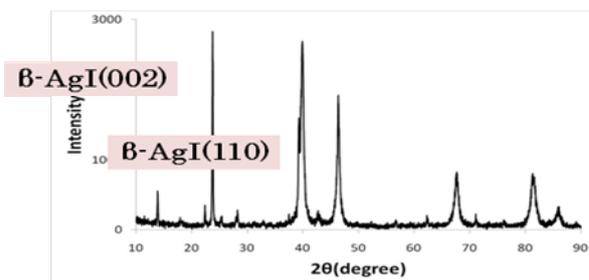


図 1.4-6 銀種を析出させた立方体型白金ナノ粒子の XRD スペクトル

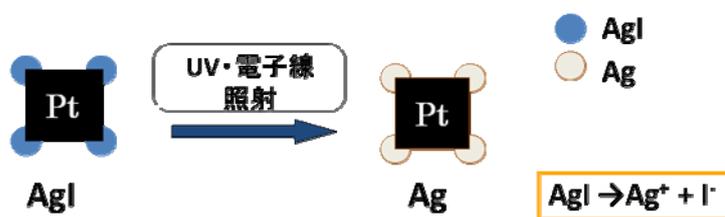


図 1.4-7 外部エネルギー照射による AgI の金属 Ag への転化

③ 従来、正四面体型白金ナノ粒子は、低い四面体選択率でしか合成法されていない。Pt イオンの水素還元反応条件を詳細に検討した結果、添加剤 (NaI) を加えず、PAA 保護剤の分子量を制御することで、平均サイズ約 5 nm の正四面体型白金ナノ粒子を 60% 程度の選択率で合成することに成功した。次頁図 1.4-8 にこうして得た正四面体型白金ナノ粒子の TEM 像を示す。さらに、吸着力の比較的弱い無機添加剤を加えると、コハク酸二ナトリウムを有機保護剤に用いた場合でも最大 80% の選択率で正四面体型白金ナノ粒子を調製する合成方法も見出した。ナノテクノロジーを駆使して所望の形状に制御した白金ナノ粒子をモデル電極

触媒として用いることで、触媒作用機構の解明が促進され、産業界が切望している電極触媒のコスト低減や性能向上に資することができる。

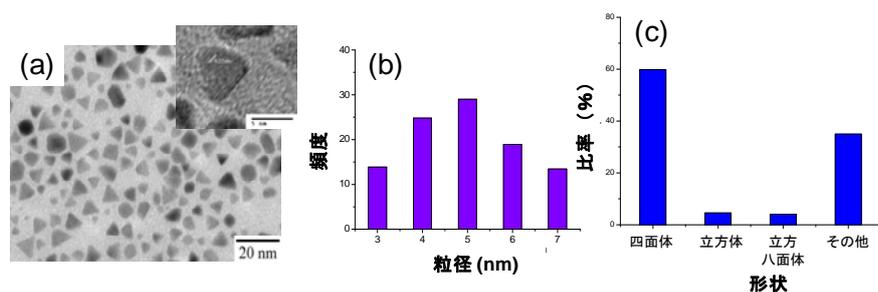


図 1.4-8 PAA 保護四面体型白金ナノ粒子の TEM 像(a)、粒子径分布(b)、形状分布(c)

④ これまでとは視点を異にするナノ粒子の形状制御法として、ディスコチック液晶分子を保護剤に用いて紫外線を照射する方法を開発した。すなわち、図 1.4-9 に化学構造を示す様なトリフェニレン部位を有する分子を保護剤として用いた金ナノ粒子のクロロホルム溶液に紫外線照射すると、一般的な形である立方八面体からディスク状へ形状転換することを見出した。紫外線照射前後のナノ粒子の TEM 像を図 1.4-10 (次頁) に示す。推察した生成機構を図 1.4-11 (次頁) に示すが、液晶分子保護剤が光エネルギーを吸収して金属の溶解を促進し、液晶分子同士の相互作用によってナノ粒子表面に保護マスクが形成されているため、空隙のあるエッジ部へ選択的に金が再析出し形状がディスク状へ変化したものと推察している。こうした多様な形状制御方法を開発することで、材料メーカーなどの要望に答える多様なモデル電極触媒を提供でき、電極触媒のコスト低減や性能向上の開発研究に大きく寄与することができる。

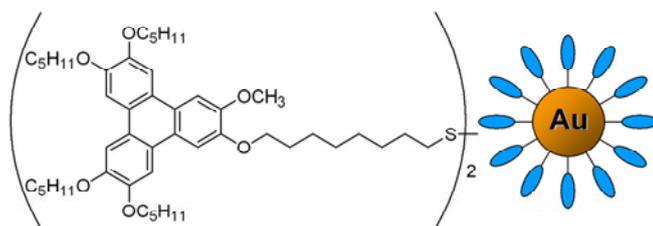


図 1.4-9 ディスコチック液晶分子保護金ナノ粒子の模式図

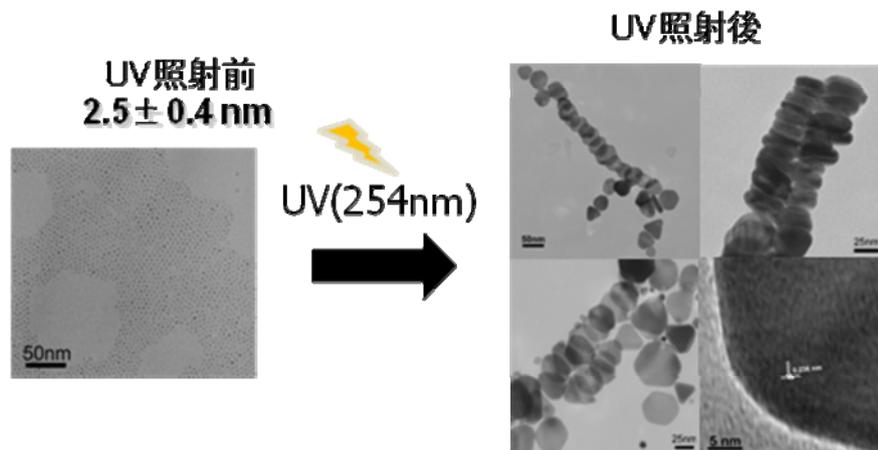


図 1.4-10 UV 照射前後のディスコチック液晶分子保護金ナノ粒子の TEM 像

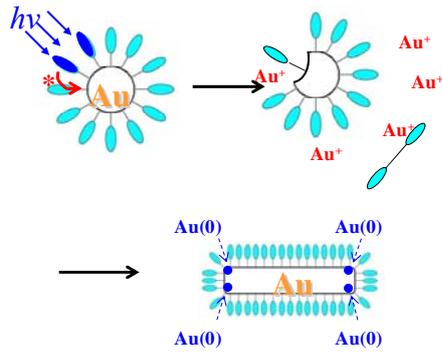


図 1. 4-11 金ナノディスク生成機構

[10] 燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立

① PAA (ポリアクリル酸ナトリウム) 保護立方体型白金ナノ粒子および白金ナノワイヤーを備品費にて購入した1回反射ダイヤモンド全反射装置 (ATR) を装着したフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いてキャラクターゼーションした。白金ナノ粒子上のPAA保護剤の吸着状態を調べた結果、PAAのC=O基に由来する 1750 cm^{-1} 付近のピークが立方体型白金の保護剤に用いた場合には2本に分裂しており2種類の吸着形態が存在すること、白金ナノワイヤーではこうしたピーク分裂は認められないがピーク強度が強く、吸着の状態や程度が白金ナノ粒子試料によって異なることが示唆された。ATR FT-IR装置を用いると保護剤の吸着量や吸着状態を評価できることが明らかとなったので、有機保護剤が触媒活性の阻害効果を及ぼす場合には、最適の保護剤の除去方法の開発に活用できると期待される。さらに、こうした分析によって触媒表面に吸着した多様な化学種を同定できるため触媒の活性低下機構の解析に応用することで、産業界が切望している触媒の長寿命化に大きく寄与すると期待される。

②穏和な条件下で効率的に白金ナノ粒子上に存在する有機保護剤 (コハク酸) を除去する方法について検討した。その結果、UV-オゾンクリーナー法やArプラズマを用いるプラズマクリーナー法で、保護剤が除去できることが明らかとなった。

③形状変化を6ヶ月間観察して立方体白金ナノ粒子の保存方法を評価した。その結果、温度 (室温、冷蔵庫) や雰囲気 (空気、窒素) による影響は小さく、また、溶液中で保存するよりも粉末状で保存する方が形状変化は少ないことを明らかにした。PEFC作動温度での形状安定性について今後知見を得る必要があると考えている。また、球状に近い通常の立方八面体型白金ナノ粒子と比べ、平面から構成される立方体型白金ナノ粒子は非常に凝集し易い傾向にあることが分かった。触媒粒子の安定性や凝集状態は触媒劣化要因の一つであるため、こうした知見は産業界からの要望が強い長寿命触媒の開発に寄与する。

④産総研・FC-Cubicでは、カーボンファイバー上へ白金粒子1個のみを固定化してその電極触媒特性の評価を試みている。そこで、サイズ10.5nmの立方体型白金ナノ粒子をカーボンファイバー (CF) 上へ固定化する実験を産総研・FC-Cubicと共同で実施した。

白金ナノ粒子のCF上への固定化方法としてディップ法やスピコート法を検討したが、図1.4-12に光学顕微鏡像を示す通り、CFの炭素構造の乱れた溝部分にナノ粒子が凝集して担持されることが分かった。そこで、立方体型白金ナノ粒子の合成過程で溶液中にCFを浸漬し、ナノ粒子の核形成をCF上で起こわせる方法について検討した。

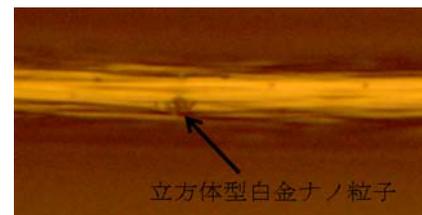


図 1. 4-12 CF上へ担持させた立方体型白金ナノ粒子の光学顕微鏡像

その結果、図 1.4-13 に高分解能走査型電子顕微鏡 (HR-SEM) 像を示す通り CF 上に立方体型白金ナノ粒子を孤立して担持させることを明らかにした。また、Pt イオンを電気化学的に還元することによっても CF 上に立方体型白金ナノ粒子を凝集することなく担持させる方法を FC-Cubic と共同で開発した。立方体型白金ナノ粒子を担持させた CF 電極の電極特性 (CV) を備品として購入したデュアル電気化学アナライザーにて測定しているが、電流値が非常に小さいため、今後ノイズを軽減して信頼性のあるデータ取得に努めたい。担持方法の最適化によって担体上に立方体型白金ナノ粒子を孤立担持させることが可能となったが、これは触媒粒子間の相互作用が全く生じない理想的なモデル触媒として電極触媒反応機構の解析に用いることができ、産業界が狙う電極触媒のコスト低減や性能向上に大きく寄与することができる。

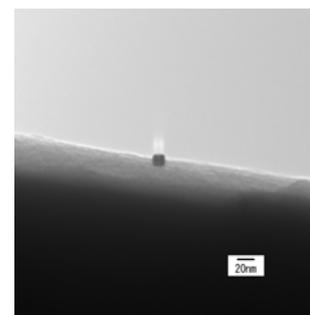


図 1.4-13 CF 上へ孤立担持させた立方体型白金ナノ粒子の HR-SEM 像

⑤ 図 1.4-14 に模式的に原理を示す様に、保護剤のサイズによって立方八面体型白金ナノ粒子の粒子間距離を制御する方法を開発した。

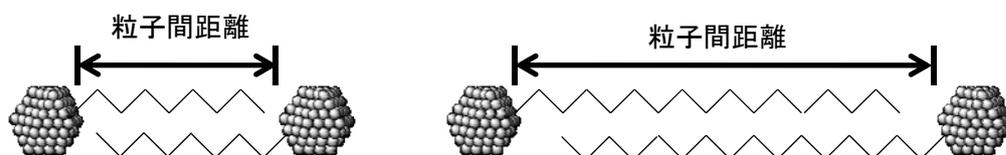


図 1.4-14 アルカンチオール保護白金ナノ粒子の模式図

すなわち、アルキル鎖長の異なるアルカンチオール類を保護剤に用いた立方八面体型白金ナノ粒子を調製し、LB 法を採用し二次元組織体を形成させた。LB 製膜装置を模式的に図 1.4-15 に示す。

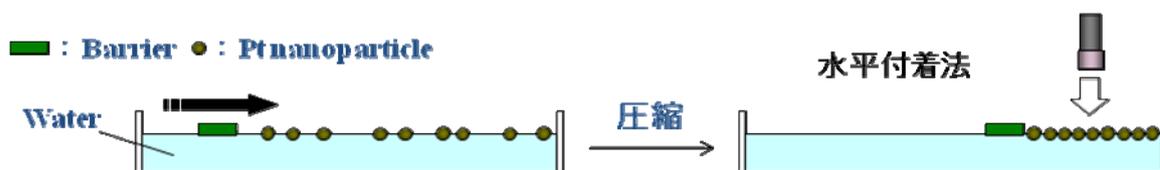


図 1.4-15 LB 製膜装置の模式図

アルカンチオール保護剤立方八面体型白金ナノ粒子の有機溶剤 (クロロホルムあるいはトルエン) 溶液を水面上に展開し、バリアーによって機械的に水面上の粒子群の面積 (A) を小さくしていき、その時の粒子の集合状態を圧力 (π) によってモニターすることができる装置である。

π -A 曲線と TEM で観察した粒子の配列状態の例を図 1.4-16 に示す。

面積が小さくなると圧力が増加し、粒子の二次

元組織体 (単粒子膜) が形成され、さらに面積を小さくすると圧力の変曲点が認められ二次元組織体の崩

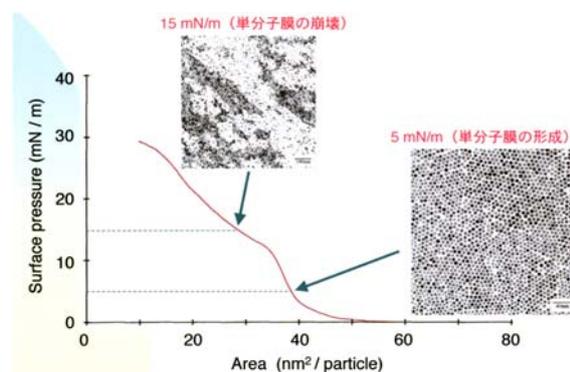


図 1.4-16 π -A 曲線と TEM で観察した粒子の配列状態

壊が同える。粒子が緻密に配列した最適の単粒子膜を形成させるため、展開させる粒子の有機溶液濃度や熟成時間、バリアーの圧縮速度などの条件の最適化をおこなった。単粒子膜の崩壊よりも少し圧力が低い（面積が広い）時点で、基板（電極やTEMグリッドなど）上に単粒子膜を転写することで得たオクタンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール保護白金ナノ粒子単粒子膜のTEM像を図1.4-17に示す。

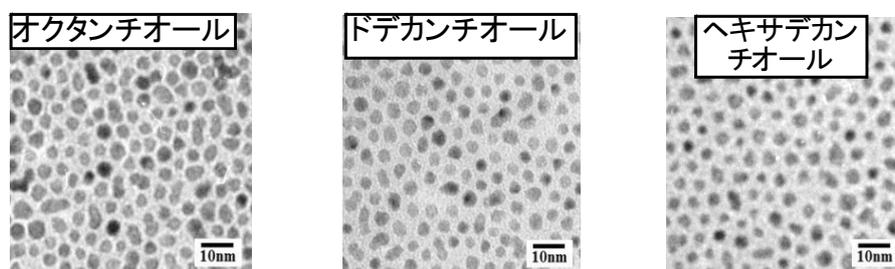


図 1.4-17 LB法により得られた白金ナノ粒子の単粒子膜のTEM像

TEM像から見積もった平均粒子径および平均粒子間距離を表1.4-1にまとめた。本法によって粒子間距離を1.4~2.5 nmの範囲で制御できることが分かった。さらに、こうしてLB法で形成させた単粒子膜を付着法によってグラッシーカーボン（GC）電極上に転写する技術を開発し、備品として購入したデュアル電気化学アナライザーにてその電気化学的特性評価を実施している。粒子間距離を厳密に制御したモデル触媒を開発することで、反応物質の拡散や触媒粒子間の相互作用がORR反応機構や触媒粒子の溶解析出に関する緻密な解析ができるようになるため、産業界が切望している電極の活性や寿命の向上に大きく寄与することができる。

表 1.4-1 LB法により得られた白金ナノ粒子の単粒子膜の平均粒径と粒子間距離

保護剤	オクタンチオール	ドデカンチオール	ヘキサデカンチオール
平均粒径	4.11 nm($\sigma = 0.39$)	4.19 nm($\sigma = 0.41$)	4.06 nm($\sigma = 0.46$)
平均粒子間距離	1.41 nm($\sigma = 0.22$)	1.94 nm($\sigma = 0.27$)	2.56 nm($\sigma = 0.42$)

⑥立方体型白金ナノ粒子の粒子間距離を保護剤のサイズによって制御することを試みたが、容易に凝集してしまうためLB法を適用するのが困難であった。HOPG基板上でのドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子の凝集状態を備品費にて購入したAFMを用いて観察した像を図1.4-18に示す。立方体型ナノ粒子が棒状に凝集し、さらに棒状凝集体が集積している様子が見て取れる。また、次頁の図1.4-19に示すTEM像からも凝集している状況が確認できる。

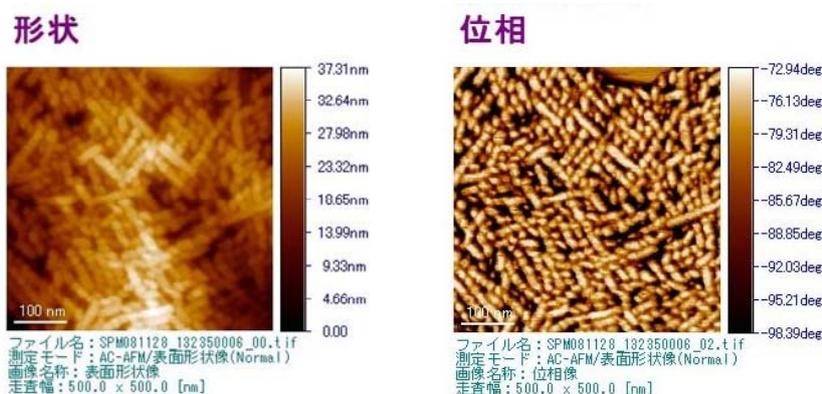


図 1.4-18 HOPG上へ担持させたドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子のAFM像

なお、立方体型白金ナノ粒子を調製する際、極性有機溶剤を添加すると、粒子の凝集状態が幾分改善されることが分かったが、こうした有機溶剤・水混合溶液系は水面上に有機溶剤を展開するLB法には適用が困難

であった。そこで、立方体型白金ナノ粒子の希薄溶液を HOPG 基板上に滴下して乾燥させる滴下法について検討した。その結果、非常に希薄な溶液を用いた場合に数百 nm の距離で粒子を孤立して存在させることが明らかとなったが、粒子間距離を厳密に制御するには至っていない。また、HOPG 基板上に立方体型白金ナノ粒子の希薄溶液を滴下して回転させ、遠心力を利用して粒子を分散させるスピコート法についても検討した。回転数の増加に応じて粒子間距離を長くできることが明らかになった。スピコート法の未解決の問題点として、粒子間距離が 100 nm 以上と大きいこと、所望の粒子間距離に厳密な制御はできていないこと、若干の粒子凝集物が認められることが挙げられる。

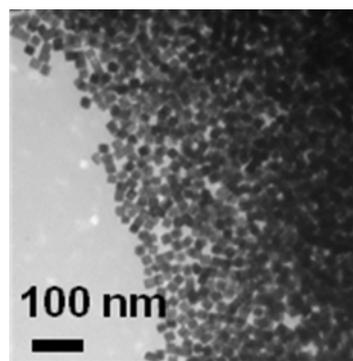


図 1.4-19 ドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子の TEM 像

スピコート法は、⑤に示した保護剤のサイズを用いる方法に比べて、広い範囲で粒子間距離を制御できる利点があり、反応物質の拡散や粒子間相互作用が触媒特性に及ぼす影響の解明に寄与し、産業界の狙う触媒活性の向上や長寿命化に対する貴重な知見を提供しうる

(5) 特許・論文・発表等

表 1.4-2 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
特許出願 (権利化特許)	0	1	1
論文 (査読付き)	1	1	2
論文 (査読無し)	0	2	2
研究発表・講演	4	18	22
新聞・雑誌等への掲載	0	2	2
合計	5	24	29

(6) 達成度

世界で最小となる 2.5 nm から 10 nm の間で任意のサイズの立方体型白金ナノ粒子を合成することに成功した。すなわち、従来用いられている触媒粒子と同等の微小サイズにおいても粒子形状制御が達成できた。立方体型白金ナノ粒子の頂、稜、面を区別して選択的に銀種を析出させる世界初の革新的な合成方法を開発した。析出させた銀種をマスク剤とすることで、白金触媒の活性点に関する極めて厳密な情報が得られる可能性が期待できる。従来調製が困難といわれている正四面体型白金ナノ粒子を 60% の選択率で合成する方法も開発した。さらに、サイズの異なる有機保護剤を用いることで白金ナノ粒子群の粒子間距離を制御することに成功し、LB 法にて GC 電極上に長周期構造を制御して転写する技術を開発した。また、ナノ粒子は粉末状態で問題無く長期保存でき、保護剤のキャラクタリゼーション方法や除去方法も明らかにした。こうした画期的な成果は、粒子状モデル触媒としてメカニズムや特性の厳密な評価に十分に資するものと期待でき、今後は、燃料電池の電極触媒や MEA などの開発に関連する研究者や技術者と積極的に連携を図ってきたい。以上を踏まえ、当初の目的は達成したものと考えている。

表 1.4-3 各研究開発項目（サブテーマ）の達成度

研究開発項目（サブテーマ）	目標	研究開発成果	達成度
<p>[9] : <u>サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製</u></p>	<p>粒子サイズ、粒子間距離ならびに配列状態を制御した白金ナノ粒子（モデル触媒）の合成</p>	<p>左記合成に成功した。 具体的には触媒合成条件の最適化により、課題である選択性の向上を果たし、目標とする 2.5~10 ナノメートルの任意の粒子サイズを持ち、かつ立方体形状を成す白金ナノ粒子の合成に成功した また立方体型白金ナノ粒子では世界最小サイズを実現している。 また、平均5 ナノメートルサイズの正四面体型白金ナノ粒子を 80% 程度の選択率で合成する手法を確立した。さらに、粒子間距離の制御技術を確立した。 ⇒ 研究機関から試料供与の相談を受けている。 最終的には触媒の高性能化触媒量低減を経て低コスト化に資する。</p>	<p>◎</p>
<p>[10] : <u>燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立</u></p>	<p>カーボン担体上への白金ナノ粒子安定担持技術の確立</p>	<p>左記技術を確立した。 具体的には、触媒担持条件を調整することにより、課題であった凝集を抑制し、立方体型白金ナノ粒子を担持することに成功した。 併せて、1.4~2.5 ナノメートルの範囲で均一な粒子間距離を有する白金ナノ粒子群の合成に成功した。また長周期構造を制御した白金ナノ粒子群を、ラングミュア・プロジェクト(LB)法にて電極上へ転写する技術を確立した。 ⇒ 実際の活性試験に供試した。 最終的には触媒の高性能化触媒量低減を経て低コスト化に資する。</p>	<p>○</p>

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

先端的なナノテクノロジーを適用することで、従来の触媒調製技術では達成できない緻密さでサイズ・形状や異種金属複合構造、さらに組織化状態を制御した金属ナノ粒子（群）の調製に成功し、いずれもが世界をリードする成果として注目されている。こうした厳密に構造制御した粒子状白金（群）を触媒モデルとして、燃料電池の開発に携わる研究技術者に提供することで、白金触媒の革新的性能向上を図るためのブレークスルーが計れるものと期待できる。

(8) 成果の普及

成果の発表は、特に口頭発表を積極的に進めた。学会での発表数は、20件以上となっている。他に、学内はもとより、他大学や企業で講演する場合にも積極的に成果の広報普及に努めてきた。論文数は未だ少ないが、これは投稿してから掲載されるまでに時間を要するためであり、今後飛躍的に増加する見込みである。特許は、基礎科学に基づく研究が主体であるので少ないが、今後増やす様に鋭意努力している。

2. コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明

2.1 概要

物質移動に伴う損失(抵抗過電圧②)の大きな要因である電解質材料中のプロトン伝導性等の向上検討に資するために、前述(2)電解質研究において、材料開発に直結する要素であるプロトン伝導性およびガス透過性の要因解明技術の確立を目標に掲げ、課題である燃料電池実作動環境条件下での構造解析技術および水挙動解析技術に関して、汎用装置の測定環境改良と解析手法開発を実施した。いずれの計測解析手法とも技術確立に成功し、また、再現性に優れた構造既知のモデル電解質材料を新規に開発し測定対象とすることにより、プロトン伝導およびガス透過等のメカニズム解析が進展し、あるべき材料の指針提示を行った。これらの成果については事業期間内に計4企業・1大学に技術移管が完了し、材料開発等の促進に貢献した。また、開発したモデル電解質材料は、産業界提案の暫定目標を概ね満たすなど優れた性質を有することから、企業からの技術提供の申込みを受けている。

2.2 水チャネルとプロトン伝導性の相関性解明、ガス透過挙動解明、および耐久性の検討

【開発項目（サブテーマ） [1]～[3]】

産業技術総合研究所 大平 昭博

(1) はじめに

燃料電池の革新的コスト低減、性能向上に向けてのアプローチとして、高分子電解質膜自身のコスト低減、加湿システムの簡素化を実現するための低加湿環境下でのプロトン伝導性確保、さらには100℃以上の高温作動性等の開発課題が産業界から切望されている。この様な状況下、これまでのフッ素系電解質膜に加え、炭化水素系電解質膜の研究開発が活発に進められている。新材料開発においては、高プロトン伝導性、ガス遮断性、化学的安定性、機械的強度などの多様な要素が求められ、その実現のためには、電解質膜の高次構造、水やプロトンの挙動、プロトンパスの形成過程、ガスの拡散経路、という膜構造と物質移動現象の相関性が、実作動と同等の状況下で解明される必要がある。

本事業では、これらの要求に応え下記研究開発課題に挑戦した。

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

[2] 各種ガス透過挙動の解明

[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討

結果として、各研究開発課題で汎用ツールを使って高度の解析を可能とする技術を確立し、かつ上智大学から提供された、構造が正確に解析されかつ再現性に優れたモデル材料を活用して、電解質材料の構造と諸特性との相関性をメカニズムから紐どき、材料のあるべき姿の指針明示に至った。

これらの研究開発成果に関して、産業界・学界から技術供与の要望を受け、公募制度のもと企業4社、1大学に技術移転を実施し、新規電解質材料の開発促進に大いに貢献した。

(2) 目標

同一含水量の電解質膜であっても、その膜モルフォロジーが異なるとプロトン伝導特性に差が生じる(図 2.2-1)。従って、水チャンネル構造とプロトン伝導性の関係を解明することは、より優れた電解質材料開発を促進するための重要な課題となる。また、ガス透過性に関しては、電解質膜と触媒層用イオノマーで相反するガス透過性が求められ、構造との相関性

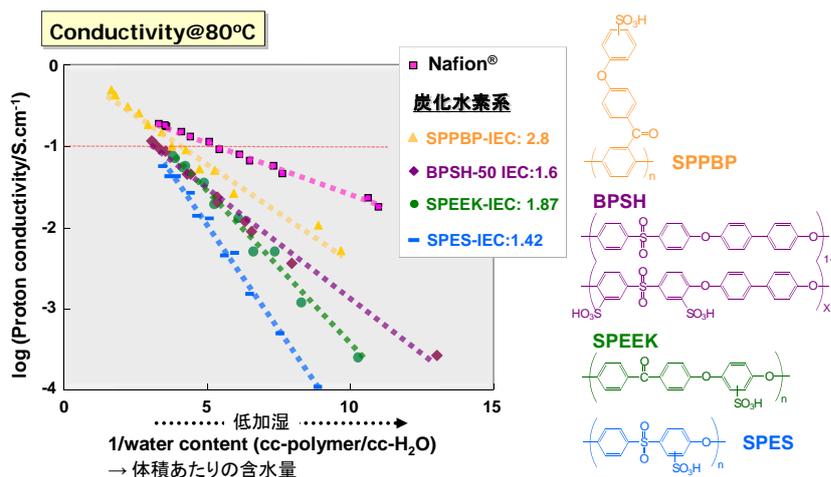


図 2.2-1 各種電解質膜のプロトン伝導度と含水率の関係

解明が望まれている。すなわち電解質膜と触媒層用イオノマーで高プロトン伝導性、かつ異なるガス透過特性の付与を実現するためには、ガス透過性を支配する構造的因子の特定が不可欠となる。更に電解質膜では、化学的耐久性および機械的耐久性の確保が重要な課題となっている。耐久性では、長期耐久性が必要ゆえに、加速試験技術の確立が要求されており、これに応え、劣化メカニズムの解明および実作動環境下の劣化挙動との比較・検討を進める。

上記[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討を実施することで、産業界の求める高温・低湿状態で高性能・高耐久性を発現する電解質膜開発への有効な設計指針が提示できる。

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

1. [1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討を行うための計測技術開発を行う。具体的には、[1]に関しては、プロトン伝導度・含水率計測に加えて、雰囲気制御可能な電気化学原子間力顕微鏡による電解質材料の高次構造観察、核磁気共鳴による電解質材料中の水挙動解析、小角エックス線散乱による水チャンネル構造解析技術を確立し、併せて分子動力学計算による実験結果の検証を行う。[2]に関しては、ガス透過率計測と陽電子消滅法による電解質材料中の自由体積計測技術を確立する。[3]の化学的耐久性については、化学的劣化を確認するためのイメージング技術を確立し、また機械的耐久性については、局所的な破断等の劣化を評価する手法を確立する。いずれの計測技術に対しても、産業界の提案に合致させるために、実作動環境に対応した、 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 0 \sim 90%での環境条件下での計測を目標とする。

2. 電解質膜内のプロトン・水・ガス等の物質移動メカニズム解明を通じて、電解質材料の化学構造及び高次構造のあるべき姿の特定を試みる。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

雰囲気制御可能な電気化学原子間力顕微鏡 (electrochemical Atomic Force Microscopy: e-AFM) によるプロトン伝導領域の直接観察、NMRによるプロトン伝導に関わる水易動性評価と小角エックス線散乱による高次構造解析ならびに計算科学による実験結果の検証を行った。

使用した e-AFM (図 2.2-2) は、通常の AFM のプローブを電気化学反応を追跡出来る様に改良し、またプロトン発生機構を追加することで、膜を通過するアクティブなプロトン伝導領域の観察に成功し、含水に伴うフッ素系と、炭化水素系電解質膜の水チャネル構造の相違を明らかにした (図 2.2-3)。さらに、課題であった高露点での結露を防ぐために、スキャナーやカンチレバーホルダー等の測定系にヒーターを設置し、露点 75°C までの加湿ガスを供給できるようになり、安定した高温観察が可能となった (次頁、図 2.2-4)。ナフィオンの場合ではより広範囲かつ急激に表面の構造変化が起きるが、ランダム炭化水素系では高温条件下でも構造変化が見られなかった。このような高温雰囲気の中で、フッ素系と炭化水素系電解質膜の含水に伴う構造変化の相違が、より実作動環境に近い条件で明らかとなった。

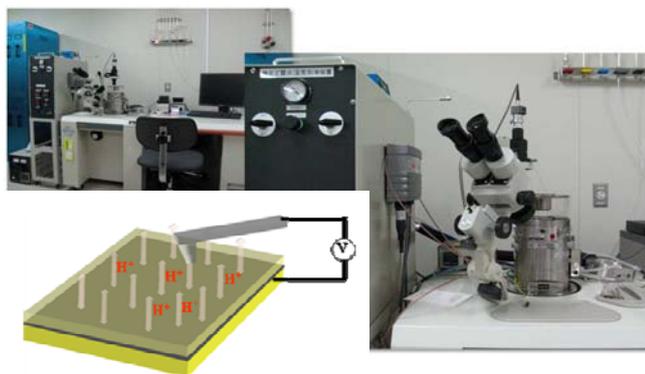


図 2.2-2 e-AFM 装置

加湿雰囲気下で電解質膜の表面、断面のプロトン伝導領域の直接観察が可能。左下に概略原理図を示した。

一方、内部構造に関しては、透過型電子顕微鏡 (TEM) のような重金属染色などの特殊な前処理をしなくても、電解質膜内部の親疎水領域 (プロトン伝導領域と非プロトン伝導領域) を容易に識別可能であることを確認した (次頁、図 2.2-5)。これにより、表面だけでなく内部構造のプロトン伝導領域を観察することができるようになり、電解質膜のプロトンパスに関する三次元的な広がりについて直接観察することで評価できる。

我々はさらに e-AFM を用いて膜内部のモルフォロジーを評価する手法として、電流像からの電流値分布解析を試みた。粒子解析に基づいたプロトン伝導に伴う電流値のヒストグラムは対数正規分布の形を

とり、その広がり (半値幅 FWHM) は膜の種類ごとに固有の値を示した (次頁、図 2.2-6)。

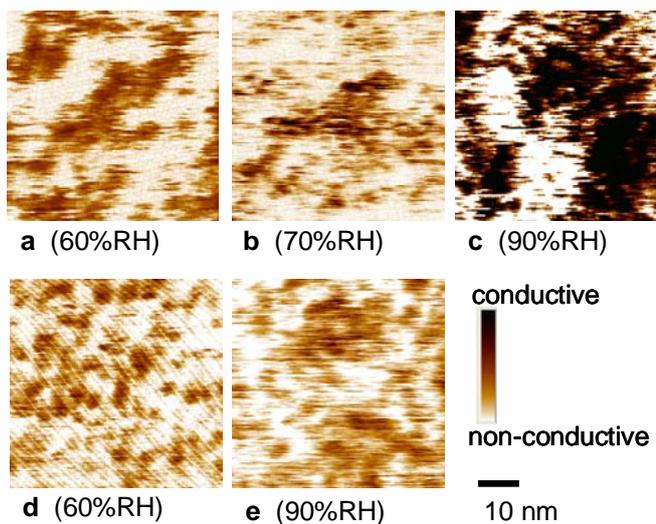


図 2.2-3 プロトン伝導像 上部 a, b, c : ナフィオン
下部 d, e : 炭化水素系電解質膜、
図中暗部 : 伝導領域、測定温度 : 室温

フッ素系では半値幅が小さく、炭化水素系では半値幅にばらつきが見られ、比較的大きかった。すなわち、この半値幅は膜中に広がっているプロトンパスの均一性を反映しているものと判断した。この値とプロトン伝導度の湿度依存性には強い相関があることから、膜中のプロトンパスの均一性がプロトン伝導の湿度依存性を支配する大きな要因であると考えられる。

以上、電解質膜に要求されている、高温・低加湿での高プロトン伝導性の確保という課題に対して、e-AFMによる膜表面および内部の伝導領域の直接観察、膜内部のプロトン伝導パスの均一性評価を可能とする技術を確立した。本成果を適応することで、プロトン伝導性向上のための大きなフィードバックツールとなることが期待され、企業4社・1大学への技術移転を事業期間内に実施し、電解質材料の開発促進に貢献した。

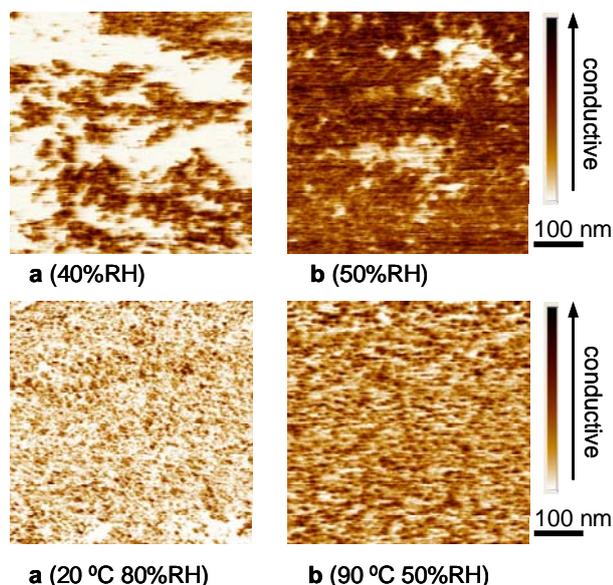


図 2.2-4 プロトン伝導像
 上部 a, b : ナフィオン 90°C
 下部 a, b : ランダム炭化水素系電解質膜、
 図中暗部 : 伝導領域

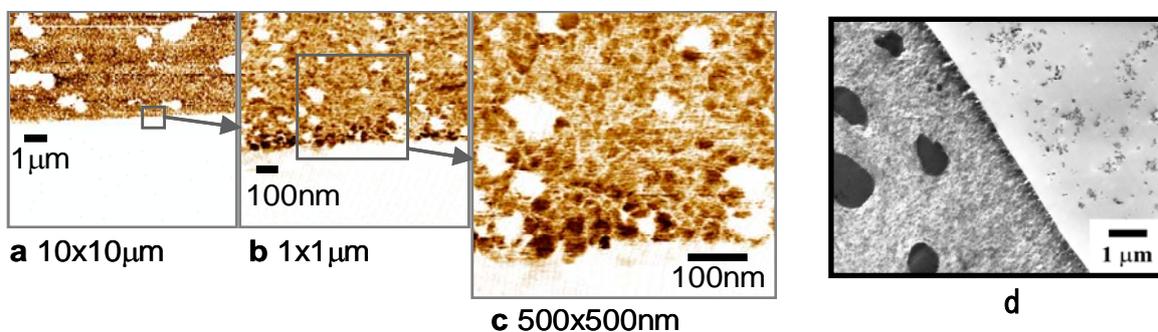


図 2.2-5 プロトン伝導像 a, b, c : ランダム炭化水素系電解質膜、d : TEM 像、
 図中暗部は上図の明るいスポットに対応。 測定温度 : 室温

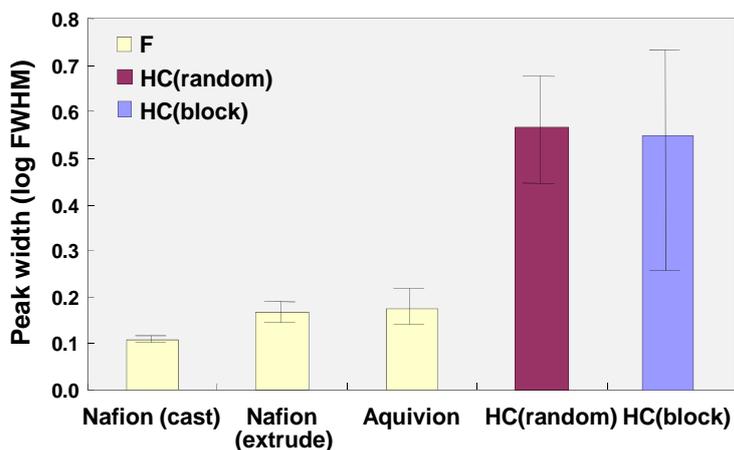


図 2.2-6
 フッ素系およびランダム、
 ブロック炭化水素系電解質膜
 のプロトンパス均一性評価
 (縦軸はプロトン伝導像の電流
 値分布から得られる半値幅の
 log 値を示す。
 図中 F はフッ素系、HC は炭化
 水素系を示す

一方、電解質膜中の水挙動解析としてNMRによるプロトンの自己拡散係数と緩和時間分布の評価を試みた(図 2.2-7)。自己拡散係数測定では、勾配磁場中での核スピンの挙動を調べることで、位置情報を得、分子の動きをピーク強度の減衰として観測することによって、拡散係数を導出した。また、強磁場中に置かれた物質中の核はエネルギーを受けて励起されたあと、緩和する。この緩和はさまざまなプロセスを経て進行し、多くの要因が関与するが、観測する緩和挙動を適切に選択することによって、観測している原子核を含む分子の運動性に関する情報を得ることができる。本研究では、プロトン核の緩和挙動の検討により、膜中に存在する水の運動性評価を試みた。



図 2.2-7 NMR 装置
プロトンの自己拡散係数および緩和時間等から電解質膜内の水挙動を解析する

電解質膜中の水挙動においては、プロトン伝導メカニズムとの関係を調査する必要がある。これまでに伝導度測定ではその測定精度からも、主に面内方向の評価が主であった。膜厚方向に関する伝導度測定の報告もあるが、各研究機関でその測定値に差が見られ、材料性能を正しく評価しているとは言い難い。そこで、我々は、自己拡散係数の膜面内方向と膜厚方向の比較を行った。磁場勾配方向に対して電解質膜の設置方向を水平および垂直と変えることで、それぞれ膜面、膜厚方向の水易動性について見積もることができる。NMRから評価される自己拡散係数は、後述するが、プロトン伝導性を評価する指標として適応できることがこれまで多くの研究機関で報告されている。電解質膜を所定の温湿度条件下に保持した状態で検討を行った結果、試料の設置方向に応じた拡散係数の差が見られ、異方性が確認された。ナフィオンの異方性は小さい一方、ランダム炭化水素系では比較的大きな異方性が見られ(図 2.2-8)、電解質膜種および含水状態によって異方

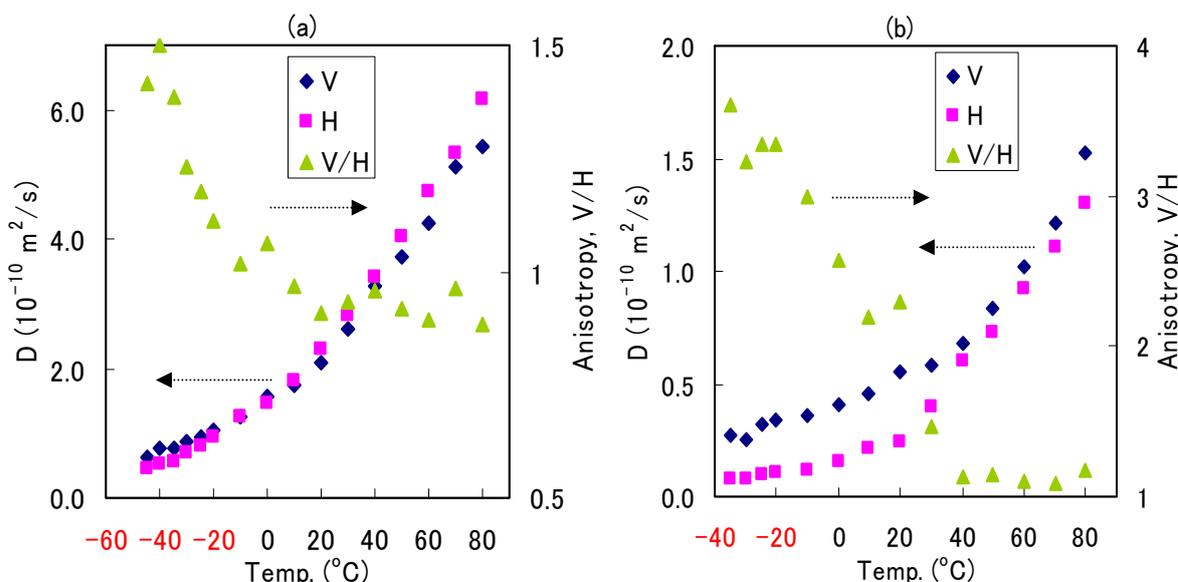


図 2.2-8(a) ナフィオンおよび(b) ランダム炭化水素電解質膜に含まれる水/プロトンの拡散係数Dと異方性

(試料調製条件: 50°C 70%RH; V=膜面方向、H=膜厚方向)

性に差異が認められた。本手法は膜面方向と膜厚方向の水挙動を個別に評価できることを意味しており、電解質膜の含水状態における親水ドメインのネットワークの成長・広がりを実測できることを示唆している。また電解質膜中のプロトン伝導は、水のネットワーク中をホッピングしながら移動するグロータス機構と、ヒドロニウムイオンが移動するビークル機構の二つの移動メカニズムで進行すると提案されている。NMRで観測する水易動性は水分子自身の自己拡散であることから、ビークル機構との相関性が高いものと考えられる。従って、プロトン伝導度から得られるプロトンの拡散係数とNMRから得られる自己拡散係数の比をとれば、電解質膜中でプロトンの移動機構に関する情報が得られることになる。この考えに基づき、各種電解質膜の水易動性に関して比較・検討を行った。その結果、ナフィオンにおいては、温度感度が小さくかつグロータス機構の発達したプロトン伝導が示唆される結果を得た。一方、ランダム炭化水素系では、温度に対するばらつきも大きく、グロータスとビークル機構がほぼ同等の割合で存在する結果を得た(図2.2-9)。

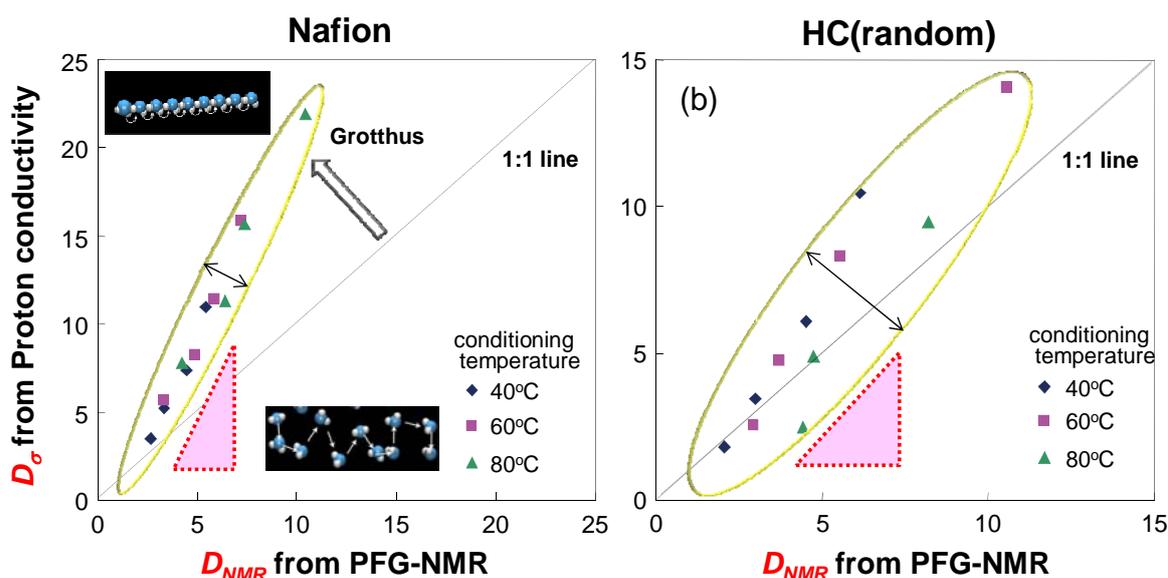


図2.2-9 (a)ナフィオンおよび(b)ランダム炭化水素電解質膜に含まれる水/プロトンの拡散係数 D_{NMR} とプロトン伝導から見積もられる拡散係数 D_{σ} の比

本結果から、ナフィオンでは連続性の高い均一なプロトンパスが形成されているものと考えられる。対してランダム炭化水素系においては、不均一で連続性の低いプロトンパスの存在が示唆される。これらの結果はe-AFMにより得られた湿度変化に伴う伝導領域の変化、電流値分布の均一性の結果と矛盾しない。また、3ms以下の短い拡散時間における拡散係数から、水が易動できる μm スケールの空間についての情報を得ることができる。30ms以上での拡散係数は、ほぼ一定の値を示したのに対し、3ms以下の拡散係数は時間依存性を示した。空隙に閉じ込められた水の拡散係数は、短い拡散時間で制限空間の影響を受けない自由拡散から、長い拡散時間で制限拡散へ、拡散時間に依存することが知られている。今回得られた結果から、拡散係数が依存しなくなる拡散時間での平均二乗変位を求めると100nmオーダーの空間でプロトンの拡散が制限されていることが推測される。このサイズは、スルホン酸基の集合により形成しているクラスターと比較して桁違いに大きいことから、超小角X線散乱の測定から示唆されている長周期での水の制限拡散構造を反映していると考えられる(次頁、図2.2-10)。

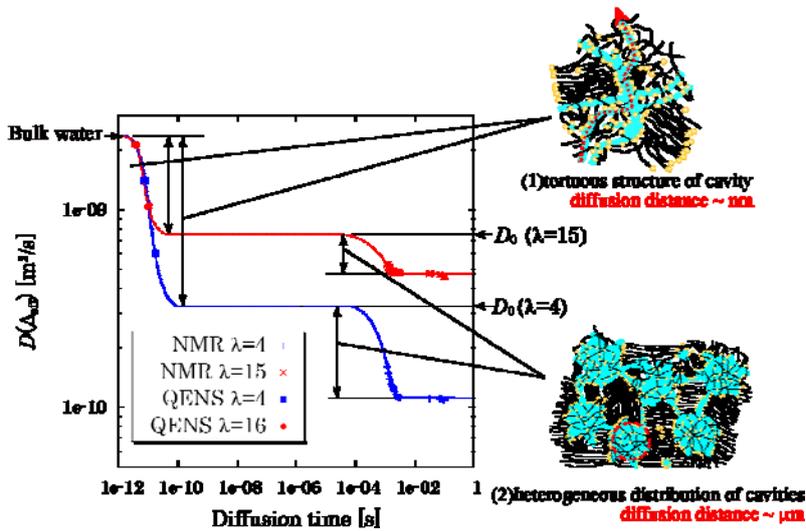


図 2.2-10
 ナフィオンの $\lambda=4$ (50%RH) と $\lambda=15$ (97%RH) における拡散係数の時間依存性
 3ms 以下の時間領域での拡散係数に変化が見られることから大きな水易動空間の存在が示唆される

現在開発されている炭化水素系のブロックコポリマーは周期構造が数十~100nm スケールと比較的ドメインサイズが大きく、本手法は開発膜のスケールの大きい高次構造解析法として有用である。また、電解質膜中の水分布を評価するために、緩和時間分布測定を適用し、ナフィオンとランダム炭化水素系 (SPES) で含水に伴う水の分布挙動変化の相違を確認した(図 2.2-11)。

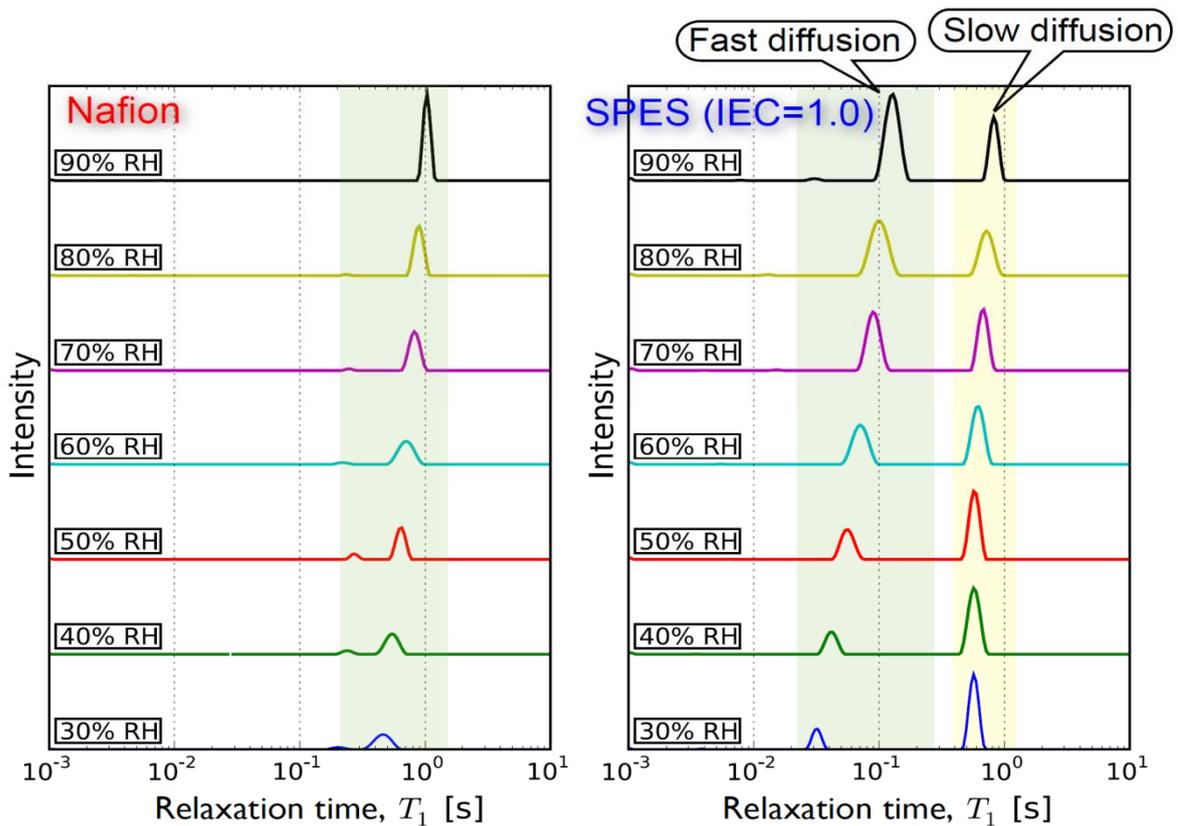


図 2.2-11 ナフィオンおよびランダム炭化水素系電解質膜の緩和時間分布
 (縦軸：相対強度、横軸：緩和時間)

また、緩和時間測定を補完する狙いで、新規導入した固体高分子電解質材料解析システム(次頁、図 2.2-12)を用い分子動力学計算を行った結果、ランダム炭化水素系では極めて連続性の低い水チャンネルの存在が確認

された(図 2.2-13)。これらの結果は、本手法がプロトン伝導に関与する水と寄与度の低い水(孤立あるいは連続性の低い空隙)の存在を識別できることを示している。今後、開発された種々の電解質膜に NMR による拡散係数測定、緩和測定を適用し、また分子動力学計算により補完することで、水分子の運動性とプロトン伝導性の関係が明らかになることが大いに期待出来る。



図 2.2-12. 固体高分子電解質材料解析システム分子動力学計算による電解質材料の水の分布や拡散係数算出のためのシミュレーションを行う

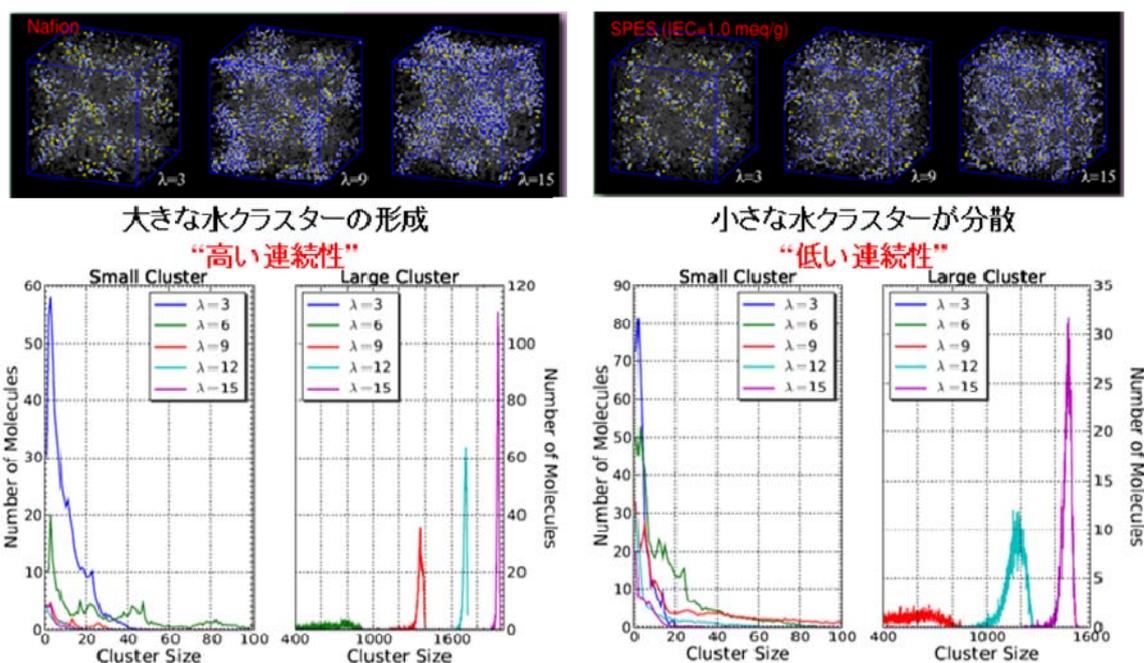


図 2.2-13
分子動力学計算による水チャネル構造の再現 (左: ナフィオン、右: ランダム炭化水素系電解質膜下図グラフは各含水率における水分子の集合体数の変化を示す)

前述 e-AFM、NMR、分子動力学計算に加えて、小角エックス線散乱による電解質膜の高次構造解析を試みた(図 2.2-14)。製膜プロセスに由来するモルフロジー変化が排除されたモデル炭化水素系電解質膜について検討したところ、スルホン化の程度によって結晶化度および結晶ドメインサイズは変化するが、イオン交換容量 (IEC) の変化に対する nm スケールの水/ポリマー界面のラフネスに変化は見られなかった(図 2.2-15)。プロトン伝導度の含水率



図 2.2-14 小角エックス線散乱測定装置
電解質膜中の水クラスター等の高次構造解析を行う

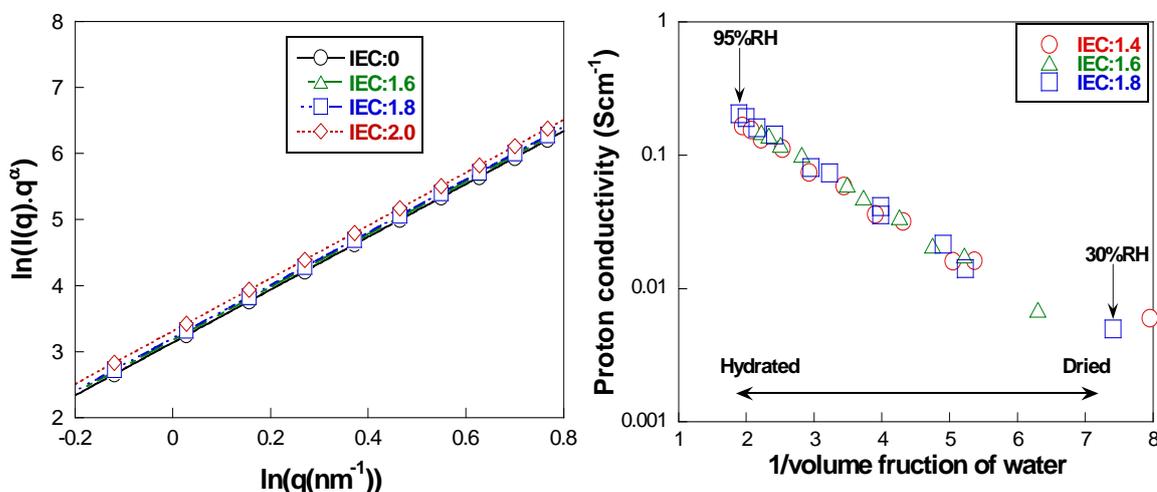


図 2.2-15
異なるイオン交換容量を有するランダム炭化水素系電解質膜の水/ポリマー界面のラフネスと (左) プロトン伝導度の体積当たりの含水率依存性 (右)

依存性からは、IEC の増加が、プロトンパスの連続性向上に必ずしも有効に働くわけではないことが明らかとなった。

また、含水率を連続的に変化させて小角散乱を測定することで、膜中水の分布形態の変化を捉えることに成功した(次頁、図 2.2-16)。本手法を e-AFM による nm スケールのプロトンパスの三次元空間の評価、さらには NMR 拡散係数測定によるサブ μm スケールの親水ドメイン構造に関する情報と組み合わせることで、電解質膜の高次構造を明らかにするための技術としての展開が期待できる。

以上、フッ素系と炭化水素系電解質膜を対象とし、これら e-AFM、NMR、分子動力学計算、小角エックス線散乱による解析結果を通じて、水チャネルの均一性と連続性の向上が、プロトン伝導性能向上に重要な因子であることを明示した。

これらの開発成果に関して、スタックメーカーが関心を示し、公募制を活用しての技術移転に至り、MEA 開発に貢献している。

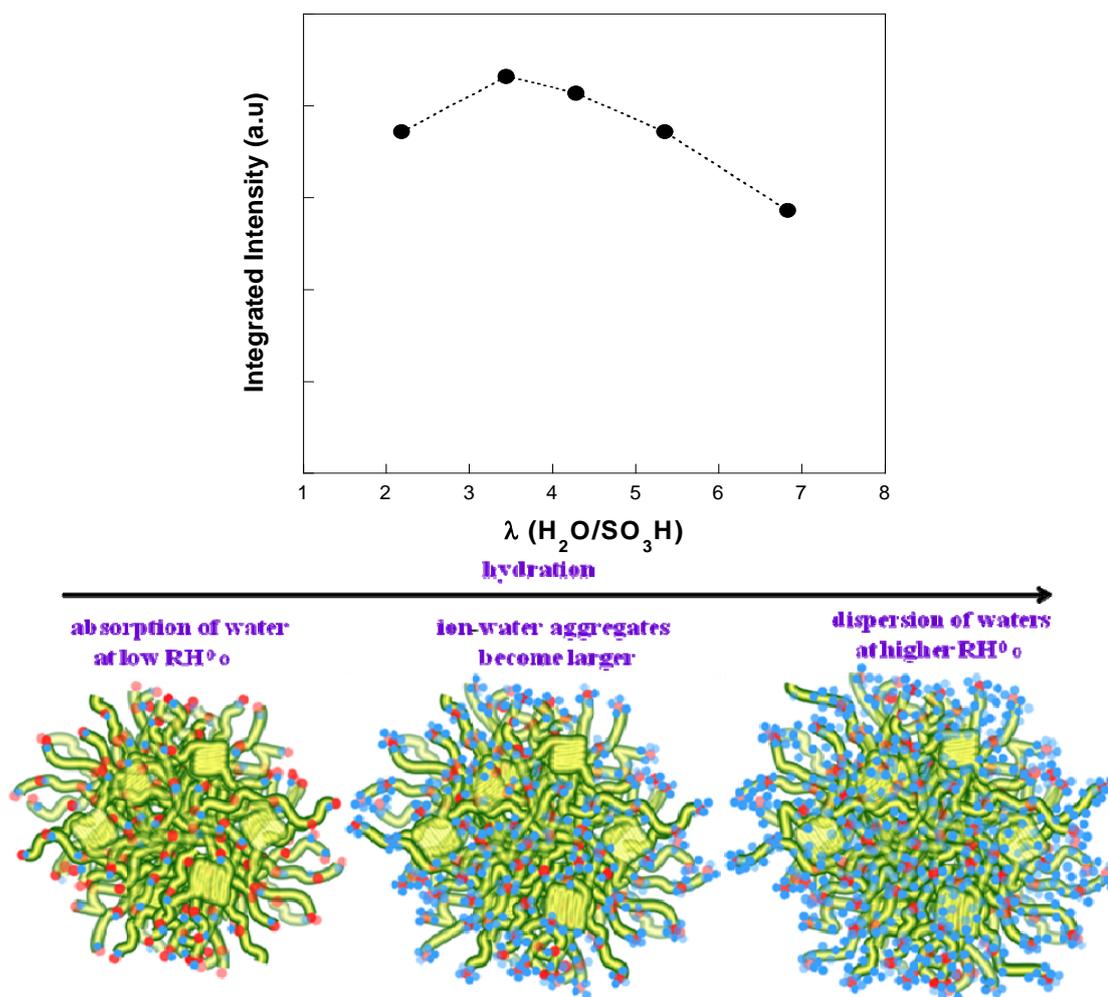


図 2. 2-16
小角散乱から得られたランダム炭化水素系電解質膜の含水に伴う水ドメイン中の水の分散状態変化

[2] 各種ガス透過挙動の解明

本事業では、ガス透過性と膜構造との相関解明を目的として、実作動環境を模擬したクロスオーバー条件下でのフッ素系、炭化水素系電解質膜のガス透過率を測定し(図 2. 2-17)、また、陽電子消滅法によって、

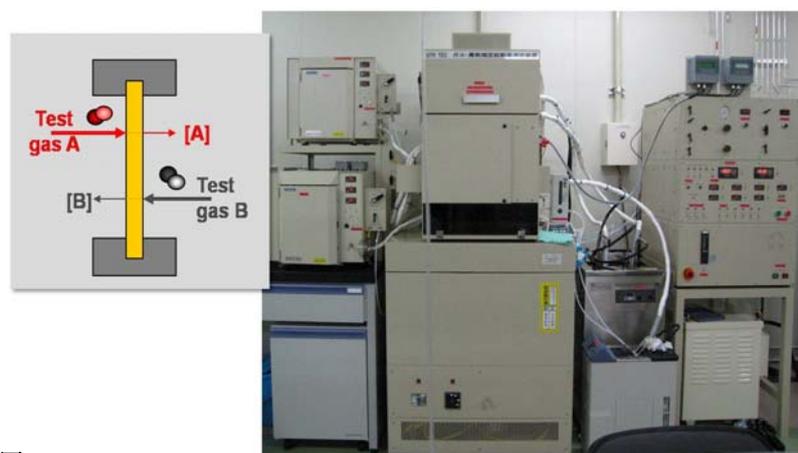


図 2. 2-17 ガス透過率測定装置
膜の上下側にそれぞれドライあるいはウェットガスを導入し、透過したガスをガスクロによって検出する

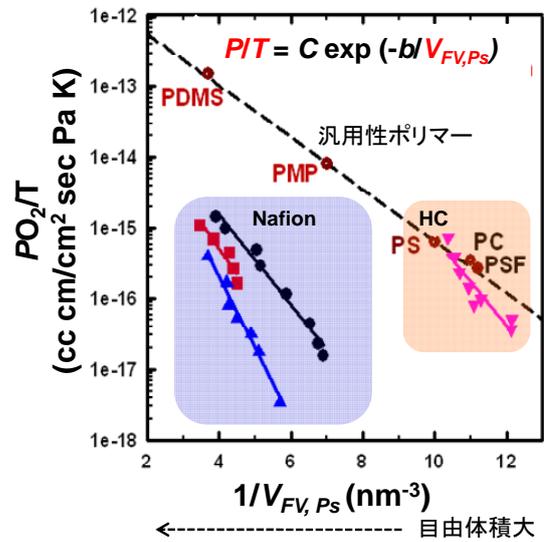
ガス透過性と同様の雰囲気制御下で膜中のサブナノ以下の空隙サイズ（自由体積）の評価を行った。陽電子消滅法から得られる膜中の空隙サイズは、ガス透過率と相関性があることが他の高分子材料において認められている。しかしながら、多くの場合は含水の影響を考慮する必要がない（あるとしても影響の小さい）汎用性ポリマーであり、特に我々が対象としている、

含水の影響が構造・物性変化に顕著に現れる電解質材料に対してはほとんど知られていない。そこでまず、汎用性ポリマー同様に、含水の影響を考慮しないドライ状態についてガス透過性との相関を調査し、さらに含水の影響を考慮した状態でのガス透過性との相関について考察した。ドライおよびウェット窒素ガスによって調湿された雰囲気中に、厚さ1mmになるように重ねられたナフィオン膜をそれぞれ²²Na線源の両側から挟む様に設置し、線源から放出された陽電子と膜中の電子から形成されたオルトポジトロニウムの寿命から膜中に存在する空隙のサイズを見積もった。ドライおよびウェット状態の条件は（相対湿度）、ガス透過率測定と同様にした。ドライ状態では、ナフィオンおよびアクイビオンのフッ素系電解質とランダム炭化水素系共に膜中の自由体積と高い相関性を示した。また、ナフィオンに関しては、ナトリウムおよびカリウムイオンに置換した膜についても同様の調査を行ったところ、透過率変化と自由体積変化に高い相関性が認められた（図2.2-18）。

ウェット状態におけるガス透過率測定に関しては、SPES や SPEEK といったエンジニアリングプラスチックをベースとしたランダム炭化水素系電解質膜を中心に

検討し、フッ素系とは異なり、低加湿状態で透過率が減少し、その後含水とともに透過率が増大していく現象が確認された（図2.2-19）。

自由体積との相関性について調査したところ、空隙にまず水が入り込み、その後、水がポリマー鎖間を



H ⁺ -form	Na ⁺ -form	K ⁺ -form
0.57 GPa	1.24 GPa	2.45 GPa

図2.2-18 ガス透過率と自由体積（逆数）の相関関係

HCは炭化水素系電解質膜を示す（HCはウェット状態での測定）。図中表はイオン交換したナフィオン膜の貯蔵弾性率を示す

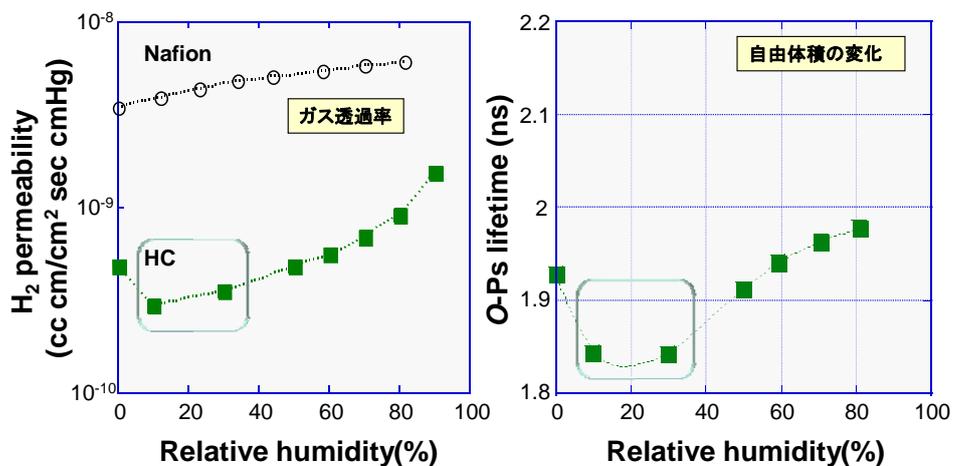


図2.2-19 各相対湿度に対するランダム炭化水素系電解質膜の水素ガス透過率の変化（左）と対応する炭化水素系電解質膜の自由体積変化（右）

押し広げることで、自由体積とガス透過率が共に増加してゆくと考えられる (図 2.2-20)。

この透過挙動に関しては、他の汎用性ポリマーと同様の相関性を示し、ドライ状態だけでなく、ウェット状態においても、自由体積変化との高い相関性を確認した。

[1]のテーマで検討した NMR 緩和測定結果からは、SPES において、低湿度域では連続性の極めて低い、孤立ポアに水が吸着するプロセスが生じ、その後、含水と共に連続した水ドメインが形成・成長するものと考えられる。この現象がガス透過挙動と関連しているとすると、低湿度域でガス透過率が減少挙動をとる電解質膜は、必要以上に含水率を大きくすることで、低湿度域でのプロトン伝導を実現していることになる。すなわち、プロトン伝導に寄与していない水が、孤立あるいは連続性の低いドメインに存在し、ガス透過

を妨げている傾向にあると推察できる。一方、フッ素系電解質膜においては、含水に伴い陽電子消滅法により評価される自由体積サイズとの相関性がずれていくことも確認された (図 2.2-21)。炭化水素系と比較して、含水に伴う分子運動性の変化が大きく、粘弾性との相関性が高いことを見出している。

また、炭化水素系であってもランダム系とブロック系では透過挙動が異なっていた。[4]のテーマで系統的に合成されたブロック系ではランダム系のような低湿度域で透過率が減少する傾向は確認されなかった。これは、ランダム系では疎水部分と親水部分の相分離が比較的未発達であるために、上記のような透過メカニズムが考えられるが、相分離構造が発達したブロック系においては、乾燥状態におけるガス透過性は、ランダム系同様に疎水部の自由体積に依存するが、湿潤に伴い水分子は主に膜中の親水部に入り込み可塑剤として働くことで、親水部の運動性が増し、結果として自由体積を膨張させ、ガス拡散性が増加するものと考えられる。

これらの結果から、材料間でガス透過性を支配する構造因子が異なり、膜モルフォロジーの相違がガス透過挙動に大きく影響しているものと考えられる。

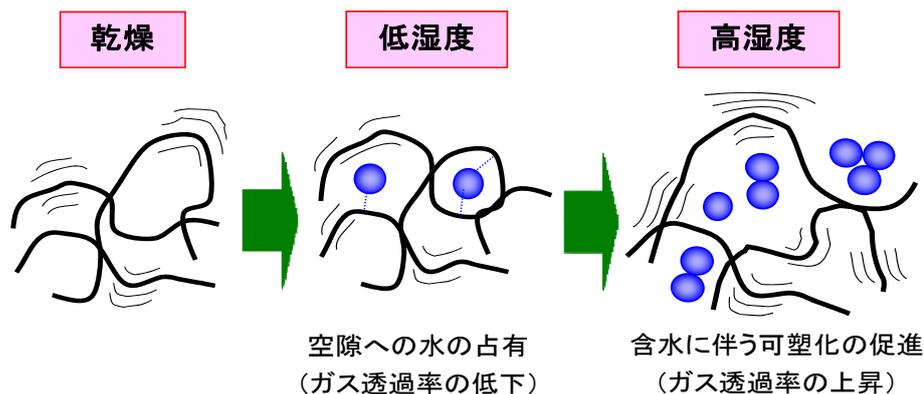


図 2.2-20 ランダム炭化水素系電解質膜の含水に伴うガス透過挙動の変化を示した模式図

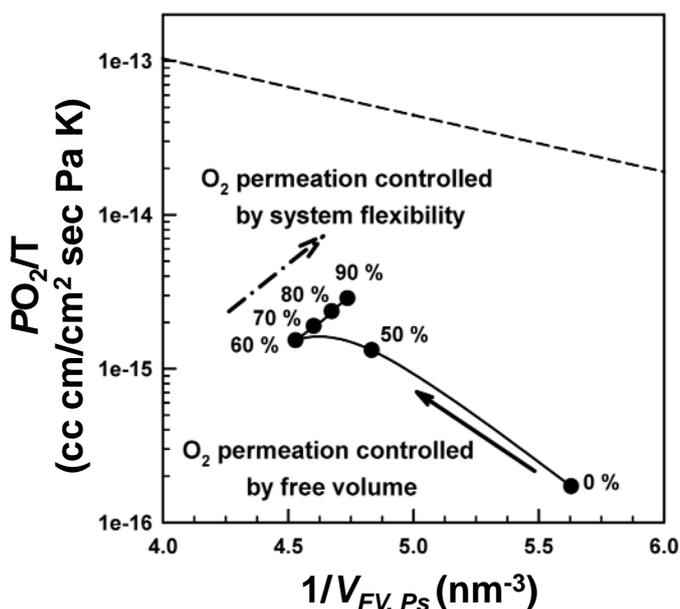


図 2.2-21. ナフイオン膜における酸素ガス透過率と自由体積 (逆数) の相関関係

以上の研究開発成果に関して産業界は強い関心を示し、結果として、電解質・MEAメーカー2社に技術移転を実施し、材料開発促進に貢献した。

プロトン伝導性とガス透過性の相関性はモルフォロジーの観点からも未だ明らかになっていない。今後ガス透過性に関しては、プロトン伝導性と同様に、自由体積という膜中の空隙サイズのパラメータに加えて、電解質膜中の親水・疎水領域のガス拡散経路の特定が必要になってくる。

[3] 化学的・機械的耐久性の検討

電解質膜の化学的耐久性試験では、他の研究機関においても詳細に検討されているフッ素系電解質膜を中心に検討を行った。過酸化水素蒸気に膜を曝し、発生したガスおよび低分子分解物をアルカリ溶液でトラップし、トラップ溶液をイオンクロマトグラフィおよび質量分析にて解析した (図 2.2-22)。

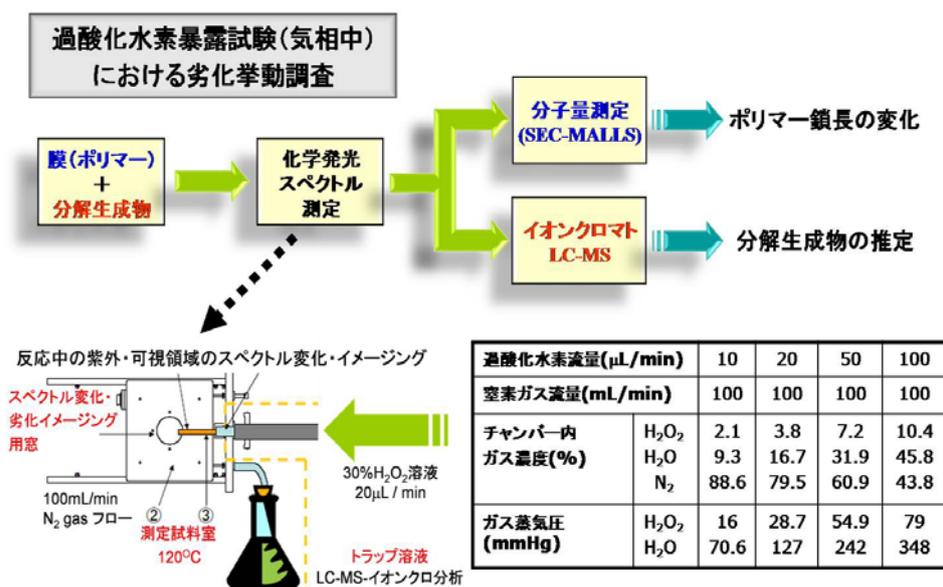


図 2.2-22 過酸化水素暴露試験 (気相中) における劣化挙動調査方法

また膜については、水/アルコール混合溶液中に膜を浸し、オートクレーブ中 230°Cで加熱溶解させた後に、ジメチルホルムアミド (DMF) と溶媒置換し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-多角度光散乱検出器 (GPC-MALLS) (図 2.2-23) によって重量平均分子量および屈折率増分を求めた。

ナフィオンのフッ化物イオン溶出量に対する重量平均分子量および屈折率増分の変化を次頁の図 2.2-24 に示す。この図から溶出量の小さな初期の段階で分子量が大



図 2.2-23 GPC-MALLS 装置 (左) 電解質材料の分子量測定

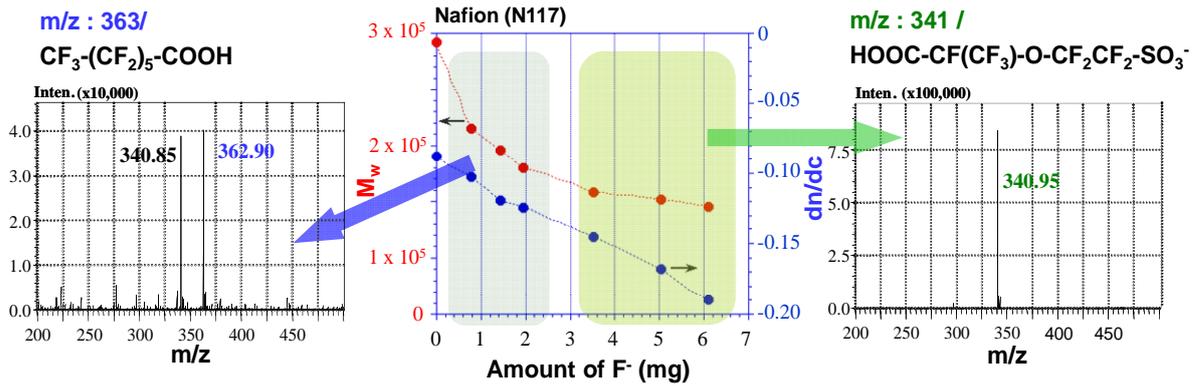


図 2.2-24 ナフィオンのフッ化物イオン溶出量に対する重量平均分子量(M_w)と屈折率増分変化(dn/dc) (中央)、劣化初期段階で確認されたMSと推定化合物 (左) と劣化進行後の段階で確認されたMSと推定化合物 (右)

大きく低下し、その後溶出量が増加しても分子量の減少は比較的緩やかになっていることが分かる。これは初期の段階で主鎖の切断が起こり、その後の緩やかな分子量の減少は、側鎖部分の切断を伴う分解に起因しているものと考えられる。またMSスペクトルからは初期段階では主鎖の切断を示すカルボン酸分解物が確認され (左図)、その後はスルホン酸分解物が主に確認された(右図) ことから絶対分子量測定による解析結果を支持しているものと考えられる。屈折率増分の変化は通常、分子量が変化しても(少なくともこの範囲では)高分子鎖の骨格の組成が変化しない限りは一定である。すなわち、分子量の低下に伴って屈折率増分が変化(負側に増加)していることは、分解に伴って主鎖の組成が変化していることを示しており、側鎖部分の劣化あるいは側鎖部分を含む主鎖が切断されていると考えられる。特に分子量の変化が緩やかになっている部分からの方が増分値の変化量が大きいことは、分子骨格の組成変化が大きいことを表しており、劣化挙動が変化していることを示している。

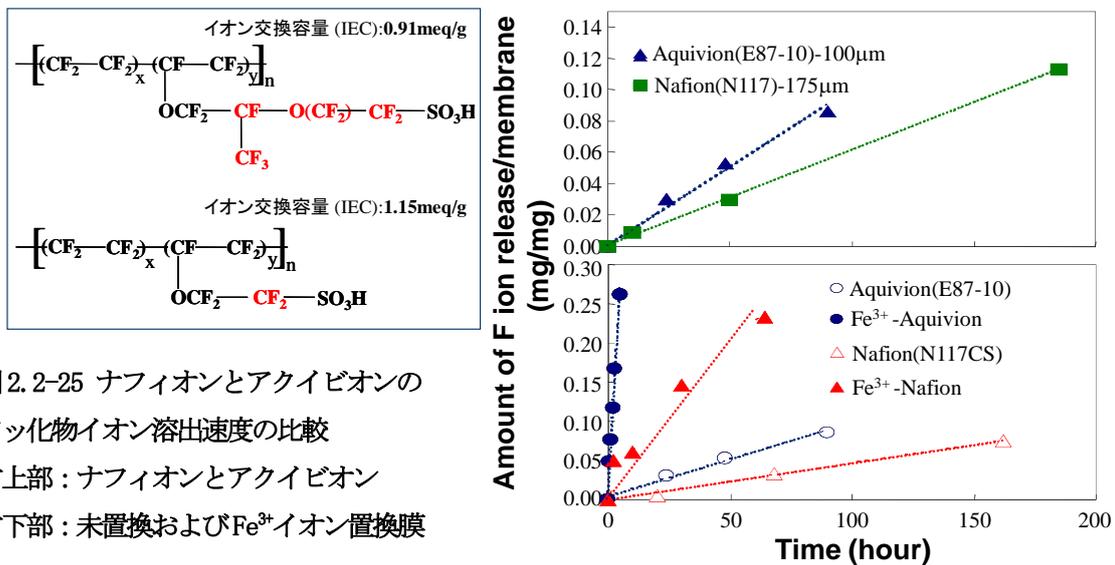


図 2.2-25 ナフィオンとアクイビオンのフッ化物イオン溶出速度の比較
 右上部：ナフィオンとアクイビオン
 右下部：未置換および Fe^{3+} イオン置換膜

また、ナフィオン以外に側鎖長の短いアクイビオンおよびその金属置換膜の $125^{\circ}C$ に加熱した雰囲気下での過酸化水素蒸気に対する耐久性評価を行い、劣化物あるいは試験後の残存膜について分子量測定、イオン交換容量測定、質量分析 (MS) による分子構造の同定を試みた。ナフィオンとアクイビオンについて、従来膜よりも末端のカルボン酸基量が少ない安定化膜(CS)の方が劣化速度は小さく、また、ナフィオンに比べアクイビオンの方が劣化速度は速く、側鎖長およびスルホン酸基含有量の違いが耐久性に影響しているものと考えられる (図 2.2-25)。金属置換膜との比較では、それぞれの金属イオンで分子量減少の程度が異なっ

ており、金属種によって劣化挙動が異なることが示唆された。これらの膜から生成した分解物の構造同定に関しては、MS から CF_2 -繰り返し単位が異なるいくつかの構造体に分類されることは分かったが、構造の特定には至っていない。

また上記の分子量測定、イオン交換容量測定、分子構造同定に加え、気相生成したラジカルと電解質膜の劣化反応を、化学発光により追跡する手法を開発し(図2.2-26)、分子量の低下(劣化反応時間)と化学発光量に相関性があることを確認した。化学発光スペクトルおよびイメージングは、電解質膜とラジカル種との反応により生じた反応生成物あるいは分解生成物の励起状態からの失活に伴う極微弱な光を光電子増倍管および背面照射型の CCD によって検出することでそれぞれ取得した。



図 2.2-26
化学発光スペクトルイメージング装置

化学発光スペクトル測定からは、未置換、金属置換膜それぞれで全発光量が過酸化水素蒸気のみに対して数倍も大きく、さらに発光挙動が異なっており、ラジカルとの反応をモニターできることが分かった(図2.2-27)。

発光スペクトルをイメージングすることで、膜の劣化部位の特定が可能となる。過酸化水素蒸気に曝したランダム炭化水素系電解質膜(SPEEK)を対象に検討を行ったところ、劣化の進行に伴い(過酸化水素蒸気:

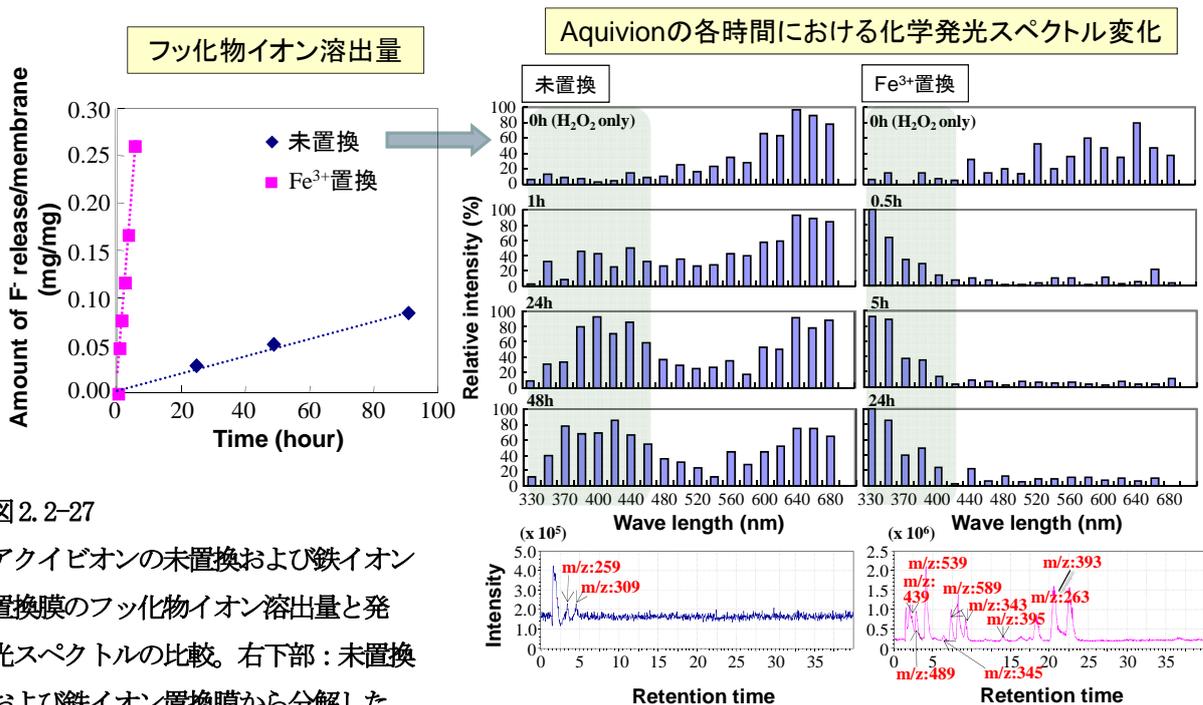


図 2.2-27
アクイビオンの未置換および鉄イオン置換膜のフッ化物イオン溶出量と発光スペクトルの比較。右下部: 未置換および鉄イオン置換膜から分解した低分子化合物のMS

ヒドロキシラジカル種)、膜からの発光面積が大きくなると同時に発光強度も強くなっていくことが確認できた(次頁、図2.2-28)。これにより、膜自身の劣化位置の特定と劣化の程度(発光強度から推察)を把握できるものと考えられる。今後、実際の電池運転を本評価システム内で行うことで、分解生成物の同定ならびに発光スペクトル解析から分解メカニズム解明への展開が期待される。

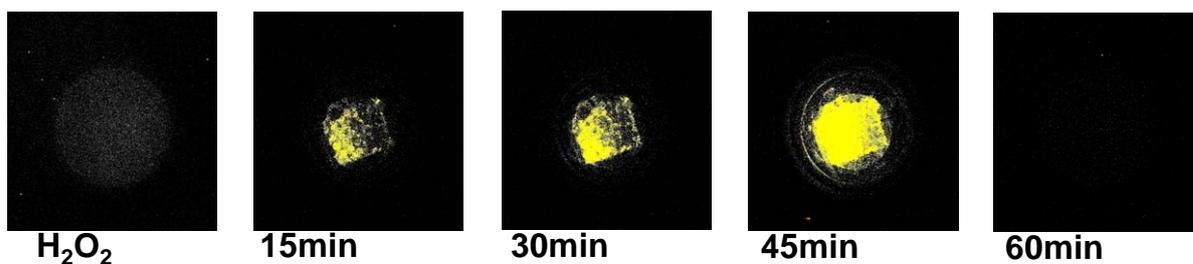


図 2.2-28 ランダム炭化水素系電解質膜の気相中でのラジカル暴露試験における化学発光イメージングの経時変化（発光部位と発効強度の増加は反応の進行を示している）

要素技術確立の目途付けは完了したことから、産業界の活用に進展することが期待される。

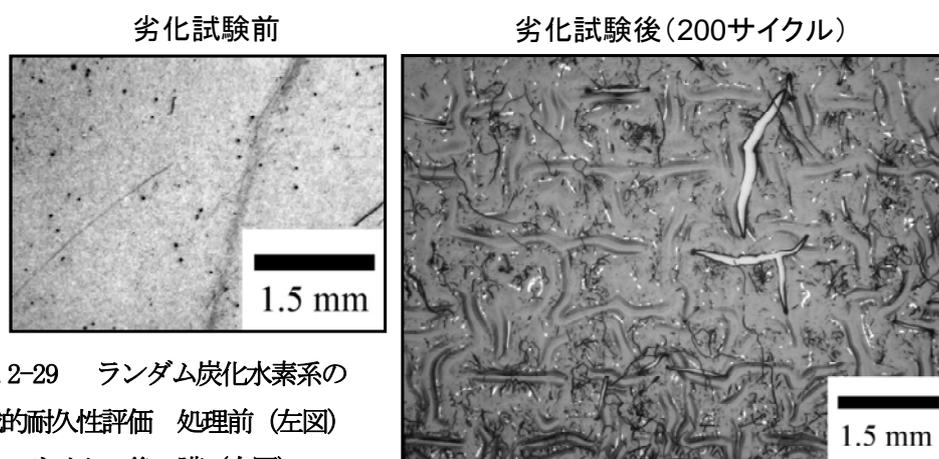


図 2.2-29 ランダム炭化水素系の機械的耐久性評価 処理前（左図）と 200 サイクル後の膜（右図）

電解質膜の機械的耐久性の評価では、ランダム炭化水素系電解質膜を対象とし、SPES 膜は湿度サイクル（80°Cでドライ（30%RH）-ウェット（90%RH）でそれぞれ10分保持）により膜が変形し200サイクル後クラックが生成することが分かった（図 2.2-29）。膜内部の親・疎水性領域の変化がサイクルと共に膜変形を誘起し、そのストレスからクラックが生成したと考えられる。また、SPES 膜内の親・疎水性領域の相分離変化に対して動的粘弾性特性に明確な違いが確認されなかった。このため、実運転環境に近づくために流路形状を模擬し、ストレス負荷が強い部分と弱い部分が生じるような試験セルを作製した（次頁、図 2.2-30）。ストレス強弱部分の局所領域のプロトン伝導度および粘弾性評価を検討し、膨潤-収縮に伴い変形した電解質膜の μm サイズの局所領域の粘弾性評価法を確立した。またナフィオンを検証サンプルとし、深さ 500 nm におけるインデンテーションによる局所領域の粘弾性は、バルクの粘弾性とほぼ同等であった。本手法は、寸法変化の影響を除外できるので、温湿度雰囲気制御下であっても定量性の高いデータ取得が可能であった。今後は表面から内部への深さ方向での粘弾性解析を行うことで、種々の電解質膜の表面-バルク間の物性の相違を、膨潤-収縮サイクル試験に伴う構造変化と関連付けることが可能となる。各種電解質材料におけるクラック生成や破断のメカニズム解明への展開が期待される。

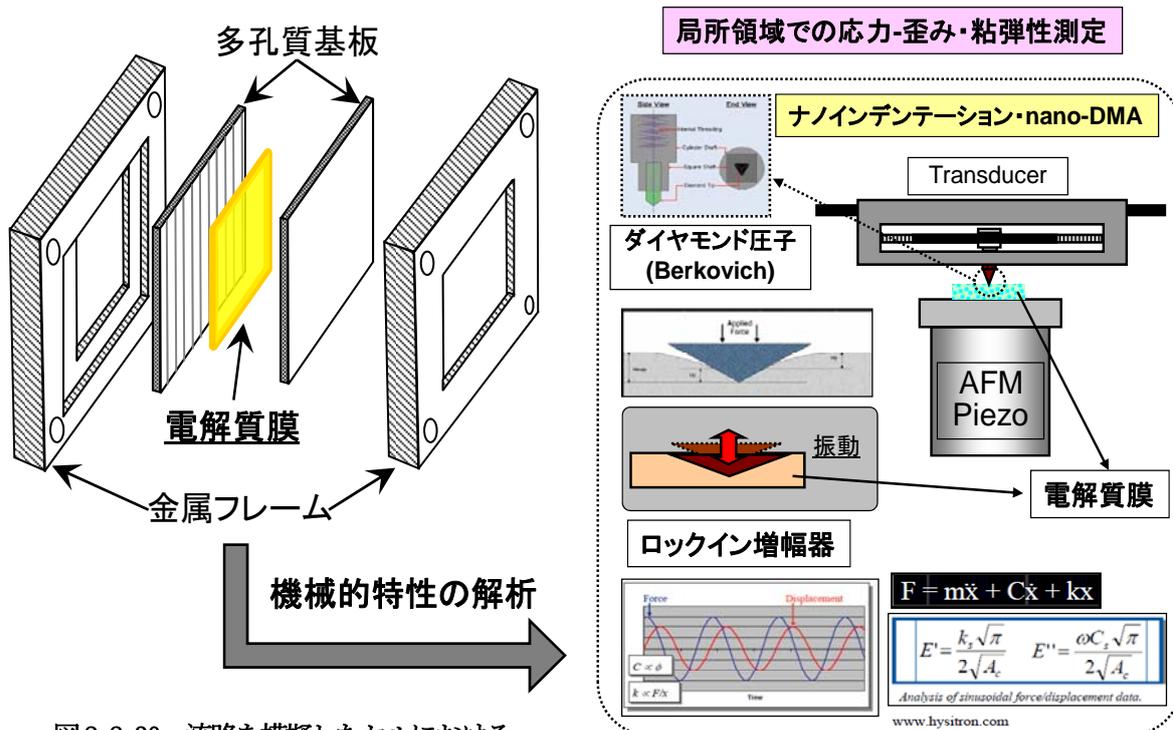


図 2.2-30 流路を模擬したセルにおけるサイクル試験と機械的特性を評価するためのナノインデンテーションの模式図

(5) 特許・論文・発表等

表 2.2-1 知的財産権等 件数

特許・論文・発表等	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	7	10	17
研究発表・講演	29	22	51
展示会への出展	0	1	1
合計	36	33	69

(6) 達成度

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、に関しては、実作動環境に対応した温湿度雰囲気での計測を実現したが、膜モルフォロジー解析に関して、一部、高温対応が達成できず改善を要する。e-AFM および NMR では、80℃の計測を実現したが、陽電子消滅法に関しては室温測定であった。電解質材料中に有するサブナノメートルサイズの空隙を、加湿雰囲気での計測する手法は本手法以外に他になく、室温測定であってもガス透過性との相関性が確認できることから、高温計測時のインパクトは極めて大きいことが予想される。従って高温対応化を図る必要性があり、既に 80℃付近までの計測を行うための測定系の設計については完了している。

また、産業界の期待が大きい 100℃付近あるいはそれ以上の温度域での計測は、既に一部の各計測ツールについては耐圧性を備えた高温対応化のための装置改造の設計は完了している。今後は先に導入した高温対応化のノウハウをベースに経験を蓄積し、各種計測技術に対しても対応を行っていくことで達成されるものと考えている。

[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討については、共に単膜での評価法は確立しつつある。膜の劣化機構解明までは達成できなかったが、耐久性評価および構造解析手法確立の目処は立ちつつあるので、今後は、

燃料電池実運転下で生じる化学的・機械的劣化との比較・検討が必要である。

電解質膜の解析・評価については一定の進展を達成し、国内外の企業や研究機関との連携を実現させることができた。今後はより連携を強化する意味でも、産業界の強い要望である、触媒層イオノマーの構造・物性解析アプローチの開発を行う必要があると考えている。具体的には触媒層イオノマーの厚みに対応した厚さ数 nm～数十 nm のモデル薄膜の作製、および薄膜状態でのプロトン伝導度、ガス透過率の評価、それらの物性と薄膜構造との相関性解明を目指す。既に一部検討を進めてきている中で、全てではないものの、これまでの電解質膜研究に使用してきた計測ツールをベースに対応できることを確認しており、構造・物性解析アプローチに対する高いハードルを越えることができるものと確信している。

表 2.2-2 電解質材料研究における研究開発項目（サブテーマ）の達成度

研究開発項目（サブテーマ）	目標	研究成果	達成度
[1]： <u>水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明</u>	実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料の高次構造解析技術、および水挙動解析技術の確立 電解質材料のあるべき姿の特定	左記技術を確立するとともにあるべき姿を提示した。 具体的には、電気化学原子間力顕微鏡を活用し、課題であった高温/高湿すなわち 75°Cフル加湿さらには90°C相対湿度 50%に至る環境条件下で電解質膜中のアクティブなプロトン伝導領域を直接可視化出来る技術を開発した。また、核磁気共鳴法を活用し、電解質膜中に存在する水の易動性に関する定量的評価技術を確立した。 いずれの技術も世界トップの分解能および世界初の知見をもたらす技術であり、後掲のモデル電解質ポリマーの高次構造との関係、ならびに公募制での企業トップ材料の解析結果を踏まえて、電解質膜の方向性提示（ブロック共重合体の優位性）に結びつけた。 ⇒メーカー4社および1大学へ技術移転。産業界における材料開発促進等に貢献している。	◎
[2]： <u>各種ガス透過挙動の解明</u>	実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料のガス透過率と自由体積計測技術の確立	左記技術を確立した。 具体的には、課題である新規技術開発として、陽電子消滅法を活用し各種モデル電解質材料中のサブナノメートル以下の空隙（自由	

	電解質材料のあるべき姿を特定	<p>体積) を温度/湿度制御環境下で評価することに成功した。また、新たに開発した装置を活用して測定したガス透過率測定結果との相関性を解析することにより、主として炭化水素系モデル電解質材料におけるガス透過メカニズム解明に成功し、これより、プロトン伝導とガス透過は異なる挙動であることを明確にした</p> <p>⇒上記知見は電解質材料開発にとって朗報となり、公募制でのトップ企業開発に大いに活用されている。</p>	◎
[3] : <u>化学的耐久性/機械的耐久性の検討</u>	<p>化学的劣化を確認するためのイメージング技術確立</p> <p>局所的な破断等の機械的劣化を評価する手法の確立</p>	<p>単膜に適用出来る左記技術を確立した。</p> <p>具体的には、化学的劣化が側鎖分解に誘起される主鎖分子骨格の断裂であることを明らかとし、化学発光法を用いることで、課題であった電解質膜とラジカル化学種との反応をモニタリングする技術に目途付けを行った。また、機械的耐久性については、ナノインデンテーション法を活用して乾湿サイクルに伴う局所的な解析を行う技術を確立した。</p> <p>⇒ 技術公表段階。</p> <p>最終的には、電解質材料の高性能化により、低コスト化に資する。</p>	○

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

e-AFMによるプロトン伝導領域の直接観察や、NMRによる拡散係数および緩和時間分布測定等は、世界でもトップクラスのレベルの高い解析アプローチであり、プロトン伝導性向上に対する分子設計指針の提案が可能な段階まで進展している。また、ガス透過挙動の解明においても、これまで電気化学的アプローチが主流であった拡散係数評価に対して、膜中のガス透過に関わる構造因子の特定という観点から見ると、自由体積を見積もることができる陽電子消滅法によるアプローチは、材料の最適化を行うためには極めて有用であ

る。本プロジェクトで開発されたこれらの方法論は、学術的に世界から注目されているだけでなく、国内外の産業界からも大きな注目を集め、膜開発のフィードバックツール又はメカニズム解明のツールとして、国内外の材料メーカーやシステムメーカーと連携して研究を展開するに至った。

(8) 成果の普及

国内、海外の電解質材料および固体高分子形燃料電池に関する学会において成果発表を行った。また、学会発表とほぼ同時期に、比較的読者数の大きい一流国際誌への誌上発表を行った。これらの成果普及活動により、国内外の材料・システムメーカーおよび海外研究機関との連携が実現した。

2. 3 炭化水素系モデル電解質材料開発

【研究開発項目 (サブテーマ) [4]】

上智大学 陸川政弘

(1) はじめに

燃料電池の心臓部であるMEAを構成する主要材料である電解質材料の革新的低コスト化と性能向上の実現に向けて必須となる各物性計測における現象を系統的に理解するためには、化学構造、分子量、イオン交換容量等の一次構造に加えて、高次構造が制御された電解質材料が必要不可欠となる。そこで本研究では、一次構造および高次構造が制御され、かつ実用性の高い優れたパフォーマンスを示す炭化水素系モデル電解質材料を開発し、FC-Cubic との連携で各種の検討に供することを目的とした。なお上智大学においても、各種特性を評価・計測し、得られた知見を系統的に整理し、フィードバックすることで各計測の高効率化および材料開発の促進化を図る計画とした。

上智大学ではこれまでの知見から、側鎖にスルホン酸基を有するポリフェノキシベンゾイルフェニレン骨格からなる電解質膜 (S-PPBP) が、高温・高加湿域においてナフィオンを凌駕する発電特性を示すことを見出している。しかしながら低加湿で高いプロトン伝導性を実現するためには、一次構造および高次構造の制御といったさらなる改良が必要であることも明らかとなっている。

側鎖型電解質膜である S-PPBP は、親水または疎水ブロックの片方を自在にオリゴアリアルエーテルやオリゴアリアルスルホンにすることができるので、系統的に炭化水素系高分子電解質材料の全般を評価するモデルを提供することができると考え、S-PPBP を基盤骨格とする数種類のブロック系モデル電解質材料を試験合成した結果、先スルホン化モノマーを用いることが再現性やイオン交換容量の精密制御に有効なことを見出した。これは、企業にてブロック系電解質材料を合成する際のプロセス効率化に寄与するものと言える。

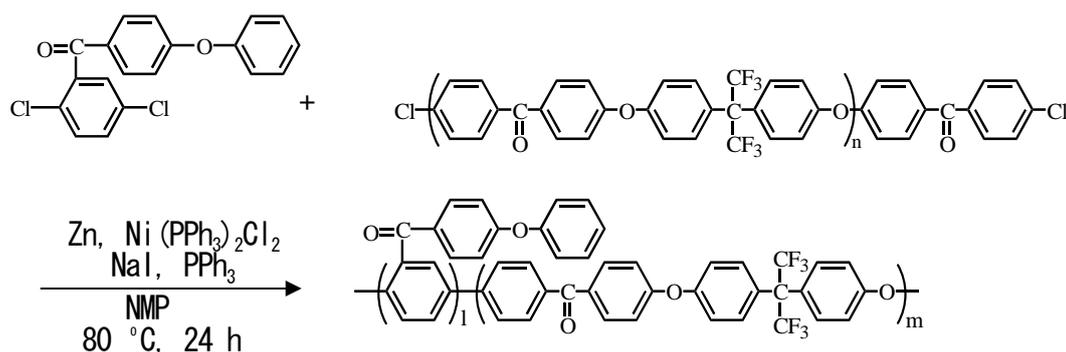
また、精緻な構造解析を実施し、特性発現のメカニズムを解明するとともに、構造制御の方法についてもその糸口を明らかにすることが出来た。AFM による解析は、表面形状、位相像、電流像測定から総合的解析を得ることができ、精密さを要求されるマルチブロックコポリマーの構造解析に有用であることを実証できた。AFM 解析は廉価な機器により高精度の解析ができる手法なので、本研究の成果を経て企業にでも導入が進むものと思われる。さらに、合成したマルチブロックコポリマーを用いたMEAの性能評価では、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) の2010年電解質膜性能目標を概ね達成しており、産業界による実用化に向けて大きな布石をもたらした。

以上の成果に基づき、材料メーカーと自動車メーカーから技術供与の依頼を受けている。

(2) 目標

電解質材料開発のためのモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発として本研究を

位置づけ、平成 20 年度は以下の骨格を有する炭化水素系電解質膜の開発を目指し、合成方法ならびに製膜方法を確立する。



式 2.3-1 ブロック共重合体の合成

平成 20 年度で開発した炭化水素系高分子電解質膜について、平成 21 年度では、その特性改善により、炭化水素系高分子電解質膜に対して下記仕様を付与することを目標とする。これらの値は、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）の資料「固体高分子形燃料電池の劣化機構解析と劣化現象の解明（平成 21 年 1 月）」にある 1-2-1 電解質膜目標性能（暫定）の提言をもとにして設定したものであり、十分な妥当性があると判断している。また、提言においては数値化されていない項目は、FCCJ 提案値に実効性を持たせるために必要と思われる値を、過去の研究成果をもとに設定した。FCCJ の測定項目と若干異なるが、下記の目標を達成すると FCCJ における 2010 年目標性能はほぼ達成することになる。

表 2.3-1 S-PPBP を基盤骨格とするマルチブロックコポリマーの目標値

項目	S-PPBP を基盤骨格とするマルチブロックコポリマーの目標値
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm 以上 (at 90 °C, 30%RH)
ガス透過性	Nafion 系電解質の 1/10
機械的安定性	形状変化 10 %以内 (乾湿)
耐熱性	200 °C以上
フェントン耐性	10 h、重量減少 10 %以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)
PEFC 特性	室温起動 5000 h 以上の連続運転

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

上表の目標値を達成するために、次の研究開発課題を設定し研究開発を行った。

[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

- (1) 種々の疎水部位を有する側鎖型マルチブロックコポリマーを合成する。
- (2) 疎水部位の化学構造、組成が膜の物性（イオン伝導度、ガス透過性、機械的特性）に

及ぼす影響を把握する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

- (3) e-AFM を用いたイオンチャンネル構造の可視化を検討する。
- (4) 物理的手法による高次構造の制御を検討する。

③ 実作動環境下における評価

- (5) 開発したモデル電解質を用いた MEA の燃料電池評価を行う。
- (6) 上記 MEA を用いた耐久性の評価を行う。

以下に詳細な実施計画を記す。

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

S-PPBP を基盤骨格とし、PEEK や PES 等のオリゴマーと共重合することでマルチブロックコポリマーを合成する。縮合系高分子材料に起こる重合時の交換反応を抑制して、分子設計に近いブロック構造を形成するために、本研究では金属錯体触媒によるカップリング重合を用い、精密なマルチブロックコポリマーを合成する。製膜が可能な範囲内で分子量およびイオン交換容量を調製し、系統的な物性計測のための試料を作製する。製膜に関しては、キャスト溶媒およびキャスト基板の影響を考慮し、製膜プロセスと高次構造の形成との関係について調査する。

同様に、高次構造形成に影響を及ぼすと考えられるブロック長やシーケンスを変化させた材料についても検討する。上記新規材料の開発と並行して、一般には煩雑なブロック共重合体の合成プロセスの簡略化を検討することでコストポテンシャル向上の両立を図る。特に、プロトン伝導経路の可視化評価、ならびに材料設計と製膜プロセスによる配向制御技術を見出すことで、低含水状態での高プロトン伝導性を実現する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

マルチブロックコポリマーでは、一次構造はもちろん、ブロック長やシーケンスの制御もその構造に大きな影響を与える。本研究では、ブロック長やシーケンス、ブロックの一次構造を系統的に変化させ、炭化水素系高分子電解質の全般が概観できるようなモデル物質群を構築する。よって合成したポリマーの構造解析を今まで以上に精密に行う必要がある。分子量および導入されたブロックの長さを NMR、SEC-MALLS、TOF-MS、GPC 等を駆使することにより正確に求め、合成条件や重合条件の最適化に役立てる。また、オリゴマーの精密な分離、精製も精密なマルチブロックコポリマーには不可欠な工程であるので、分離工程と分子量・分布測定の一体化を試みる。高次構造の解析では、上智大学で導入予定の AFM (上智大学購入品 H21-①) を用いて予備解析を行い、FC-Cubic との連携により、X 線構造解析、SEM、TEM を用いて、さらに高精度に構造解析を行い、ブロック長、シーケンス、ブロックの一次構造と高次構造の関係を明らかにする。さらに、製膜プロセスと高次構造制御の関係を明らかにすることで、物質移動に有利な高次構造制御技術を構築する。

③ 実作動環境下における評価

新たに示差走査熱量計を導入し、ポリマー構造と電解質膜中の水の状態を解析する。上述のようにして得られた炭化水素系モデル電解質材料をもとに、FC-Cubic と連携して電解質の実作動環境下における評価を行う。温度、湿度、圧力等を実作動環境に近い条件にして、プロトン伝導性、ガス透過性、物質移動、構造変化を解析し、燃料電池内で起きている様々な物理現象を明らかにすることで、更なる材料開発の指針を見出す。同時に、電解質の評価・測定技術の向上と精密化を試み、電解質材料の標準化策定につなげる。また、実作動環境下での評価をもとに、材料の耐久予測を視野に入れた加速条件の構築を試みる。特に、熱劣化については、新たに熱天秤を導入し電解質膜の熱劣化状態を解析する計画としている。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

①炭化水素系モデル電解質材料の開発

1) 種々の疎水部位を有する側鎖型マルチブロックコポリマーの合成

ポリフェニレン系とポリアリールエーテル系電解質からなるブロック共重合体を炭化水素系モデル電解質材料として取り上げ、以下の項目に関して明らかにした。

(a) 後スルホン化による S-PPBP-*b*-PAEK6H (S-6H) の合成

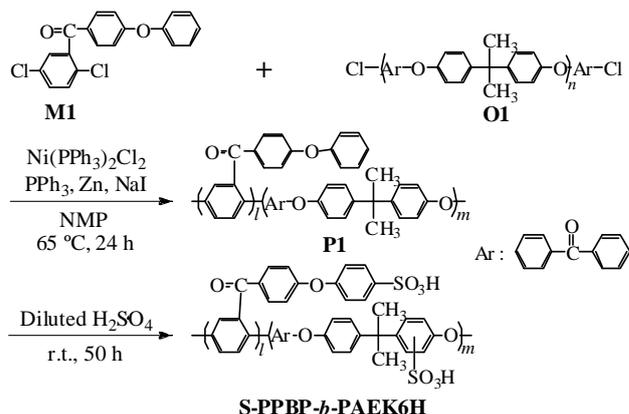
式 2.3-2 に示したように、ポリフェニレン系電解質のモノマーである M1 とポリアリール系電解質のオリゴマー O1 を合成した。この際、O1 の平均鎖長 $n = 8, 14$ のものを合成し、鎖長依存性の検討も行った。両者を Ni(0)触媒を用いたカップリング重縮合により共重合化することで、片ブロック共重合体 (片方の成分はモノマーを用い、片方の成分はオリゴマーを用いた共重合体) P1 を得た。得られた P1 の重量平均分子量は $1.02 \times 10^5 - 1.33 \times 10^5$ であり、分散度は 2.20 - 3.57 であった。O1 の鎖長 (8, 14)

は、P1 の分子量にほとんど影響を与えることはなく、同様の結果を与えた。次の工程であるスルホン化は、i) 濃硫酸によるスルホン化、ii) アセチルスルホン化剤によるスルホン化、iii) 希硫酸によるスルホン化の三つの方法を試みた。77.6%の希硫酸において約 20%のスルホン化が確認されたが、得られたスルホン化共重合体 (S-6H) は不溶性を示した。先に検討した PAEK6H の二つのメチル基がトリフルオロメチル基である PPBP-*b*-PAEK6F のスルホン化においては、可溶性の共重合体 (S-PPBP-*b*-PAEK6F、S-6F) が得られていることから、PAEK6H がスルホン化反応中に架橋反応を引き起こしたと推定される。

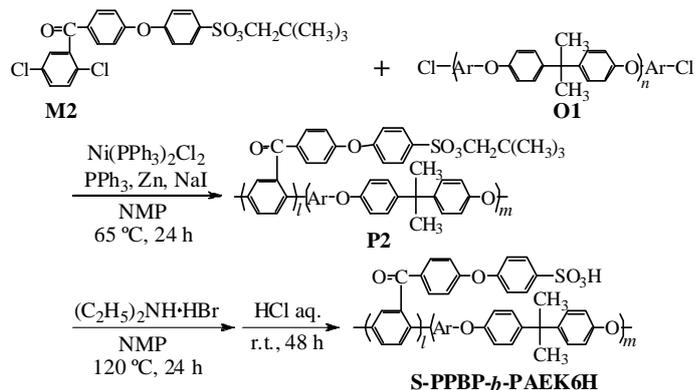
(b) 先スルホン化モノマーを用いた S-PPBP-*b*-PAEK6H (S-6H) の合成

可溶性の片ブロック共重合体を得るために、式 2.3-3 に示した先スルホン化モノマーによる S-6H の合成を検討した。M2 は M1 をクロルスルホン化の後、ネオペンチルアルコールで処理することにより得た。M2 と O1 との共重合は P1 と同様に行った。ネオペンチル基の保護により、可溶性の S-6H の合成が可能になった。脱保護した S-6H は、DMSO、DMF、DMAc、NMP 等に溶解性を示し、溶媒キャスト法による製膜が可能であった。重量平均分子量は、 $1.23 \times 10^5 - 2.13 \times 10^5$ であり、分散度は 2.13 - 2.87 となり、これらのブロック共重合体としては比較的分散な共重合体を得られた。スルホン化率は、仕込み比と一致し、重合反応中における副反応がないことが明らかになった。

以上のことから、これらの片ブロック共重合体の合成において、オリゴマーの溶解性を向上させるために導入したビスフェノール A のプロパン部位は、スルホン化反応の際に副反応を起こし架橋反応を誘発することがわかった。これらの合成経路上の問題を回避するために、スルホン化モノマーを用いたブロック共重合体の合成は有効であり、しかも合成ステップの簡略化にも寄与することがわかった。



式 2.3-2 後スルホン化による S-PPBP-*b*-PAEK6H の合成



式 2.3-3 先スルホン化モノマーを用いた S-PPBP-*b*-PAEK6H の合成

2) 疎水部位の化学構造、組成が膜の物性（イオン伝導度、ガス透過性、機械的特性等）に及ぼす影響

…S-6H の特性評価

スルホン化モノマーを用いて合成した可溶性の S-6H の熱的特性評価を導入した熱分析装置を用いて行った。TG-DTA 測定の結果、疎水部 PAEK6H ユニットの鎖長と導入量に関わらず、いずれの共重合体においても熱分解点 (T_d) は 220 °C 以上であり、高い熱安定性が示された。

室温、乾燥条件と、引張試験を用いて PEFC 稼働条件に近い 80 °C、90% RH 条件下における膜の機械的特性評価を行った。

表 2.3-2 S-PPBP-*b*-PAEK6H の機械的特性

Sample name	M_w *1	IEC *2 /meq g ⁻¹	Calc. IEC *3 /meq g ⁻¹	Tensile strength /MPa		Ultimate elongation /%	
				Dry	Wet	Dry	Wet
S-6H (14) 3:1	176,000	1.96	2.17	79.9	23.2	5.54	21.6
S-6H (14) 2:1	124,000	1.80	1.89	74.8	30.3	6.88	41.4
S-6H (14) 1:1	69,200	1.15	1.37	67.9	40.7	71.6	210
S-6F (10) 3:1	118,000	2.02	1.95	57.6	19.3	11.7	28.6
S-6F (10) 2:1	239,000	1.65	1.72	55.6	33.4	26.0	68.0
S-6F (10) 1:1	37,100	0.98	1.26	48.5	23.5	57.0	95.9
6H (14) 3:1	102,000	—	—	77.1	—	4.72	—
6H (14) 2:1	103,000	—	—	97.4	—	5.21	—
S-PPBP	133,000	2.79	—	41.4	14.1	3.60	18.7
S-PEEK	130,000	1.18	—	74.8	28.4	114	140
S-PES	196,000	1.21	—	72.4	27.7	29.4	97.3
Nafion112	—	—	—	31.0	20.3	200	273

*1 Determined by GPC using DMF as an eluent.

*2 Determined by back titration.

*3 Tensile strength determined by mechanical tensile tests under dry (r.t.) and humidified condition (80 °C, 90% RH).

*4 Ultimate elongation determined by mechanical tensile tests under dry (r.t.) and humidified condition (80 °C, 90% RH).

(表 2.3-2) PAEK6H ユニットの鎖長が 14 の S-6H(14) では、加湿条件下でも 23 MPa 以上の強度が得られたため、PEFC 応用に十分な機械的強度を有することが示された。PAEK6H 鎖長 8 の S-PPBP-*b*-PAEK6H(8) は 18.0 MPa と強度がやや低下したが、これは IEC が高くスルホン酸基を多く含むため、スルホン酸基間でイオン相互作用が生じ、強度の減少が生じたことが考えられる。同様に、S-6F 膜と S-PPBP 膜との比較を行った。S-6F は、乾燥条件では S-6H と同等の引張強度と破断点伸度を示したが、加湿条件では破断点伸度に著しい向上が見られた。何れのブロック共重合体もホモポリマーである高分子量の S-PPBP 膜と同等またはそれ以上の機械的特性を示し、親水-疎水のブロック構造が機械的強度の向上に寄与していることが明らかになった。

S-6H と Nafion115 の 80 °C における水素・酸素ガス透過係数を、フロー式ガス透過度測定装置を用いて、気相法により測定した

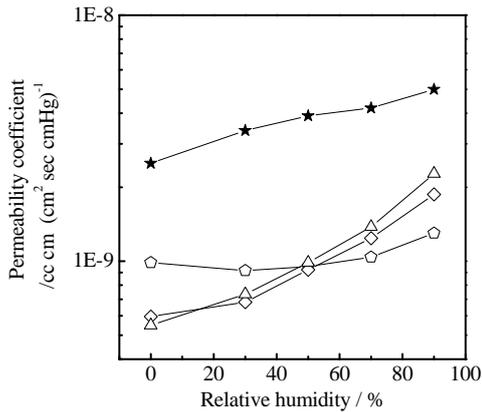


図2.3-1 S-PPBP-*b*-PAEK6HとNafion115における水素透過係数の湿度依存性 (80°C)

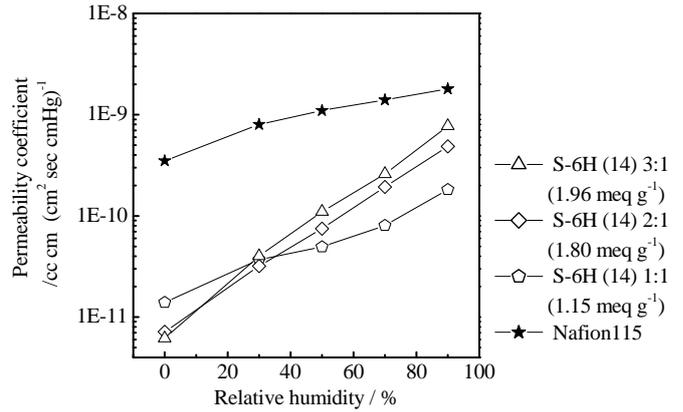


図2.3-2 S-PPBP-*b*-PAEK6HとNafion115における酸素透過係数の湿度依存性 (80°C)

図2.3-1にS-6Hの水素ガス透過係数の湿度依存性を、図2.3-2に酸素ガス透過係数の湿度依存性を示した。

各試料膜のガス透過係数は相対湿度の増加に伴い増加した。この相対湿度依存性に関して、疎水部導入量 (IEC) ごとに比較すると、50% RH 前後の一点を中心に傾きが変化するという興味深い挙動を示した。相対湿度依存性が最も高いのは3:1の条件で、疎水部導入量の増加 (IECの低下)に伴い傾きは減少した。特に1:1膜の水素ガス透過性は乾燥時と90% RHでほとんど変わらない値を示した。相対湿度ごとに見ていくと、まず乾燥条件におけるガス透過係数は、疎水部導入量が多い (IECが低い) サンプルほど高い値を示した。乾燥状態の膜のガス透過性は、疎水部の自由体積に依存することが報告されている。従って、疎水部導入量の多い共重合体ほど膜中の自由体積も大きく、ガス透過性が増加したことが示唆される。一方、90% RHにおけるガス透過係数の挙動は逆転し、IECが高いサンプルほど高い透過率を示した。親水部ドメインが含水すると、ポリマー中に入り込んだ水分子は可塑剤として働き、ポリマーは可塑化する。従って、含水に伴いポリマー鎖は柔軟になり、親水部の運動性が増加することでガス拡散性が増加したことが示唆される。

S-6HとS-PPBPの、50-80°Cにおける膜面内方向 (*L*)と膜厚方向 (*T*)の線膨潤率を測定した。

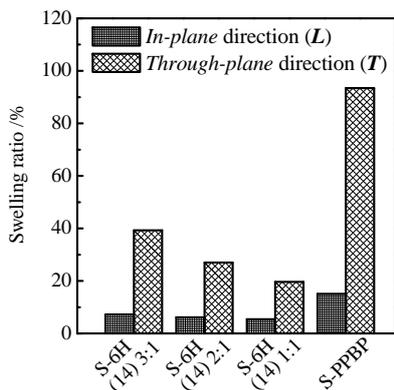


図2.3-3 S-6HとS-PPBPの80°Cにおける膨潤率

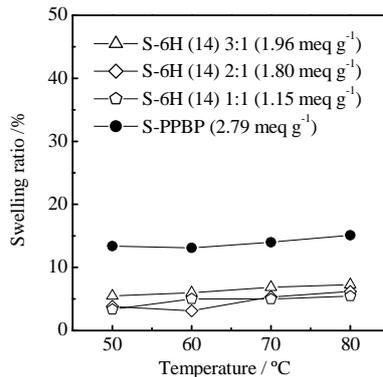


図2.3-4 S-6HとS-PPBPにおける膜面方向の膨潤率の温度依存性

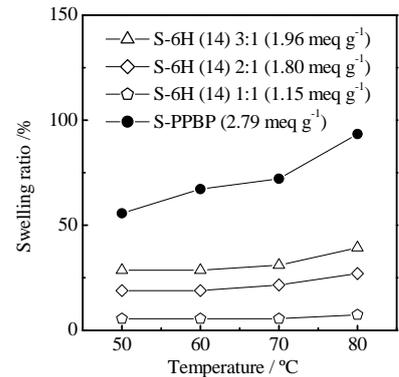


図2.3-5 S-6HとS-PPBPにおける膜厚方向の膨潤率の温度依存性

図2.3-3に80°CにおけるS-6Hの膨潤率を、図2.3-4と図2.3-5にそれぞれ膜面内方向と膜厚方向の膨潤率の温度依存性を示した。機械的強度と同様に、炭化水素系高分子電解質膜の課題となっているのが寸法安定性である。起動停止を繰り返す燃料電池作動条件において、膜の膨潤による寸法変化は機械的強度の急

激な低下を引き起こす。PEMはMEAとして電極にはさんで用いるため、膜厚方向の膨潤はある程度機械的に抑えることができるが、膜面内方向の寸法変化はMEAの不可逆な劣化を引き起こすため、数%以内に抑えることが目標となる。

S-6Hの膨潤率は、いずれの方向においてもS-PPBPと比べ大きく抑制された。特に、問題となる膜面内方向の膨潤率は7%以下となった。従って、疎水部の導入が寸法安定性の向上に有効であることがわかった。また、膜面内方向と膜厚方向の温度依存性を比較すると、S-PPBPは膜厚方向において高い温度依存性を示したのに対し、S-6Hはどの条件においても一定の値を維持した。このような異方性挙動の違いは、マイクロ相分離構造の形成以外に、S-PPBPが*p*-フェニレン骨格から成る剛直高分子であり、一軸方向に配向することに起因することが考えられる。

S-6HとS-PPBPの試料膜を、80 °C、30 - 90% RHの恒温槽中に1時間以上静置し、試験前後の重量比を測定することで含水率を算出した。100% RHの含水率は、試料膜を80 °Cの熱水中に2時間保持することで得た。また、各含水率の値よりスルホン酸基あたりの吸着水分子数を算出した。(図2.3-6と図2.3-7)

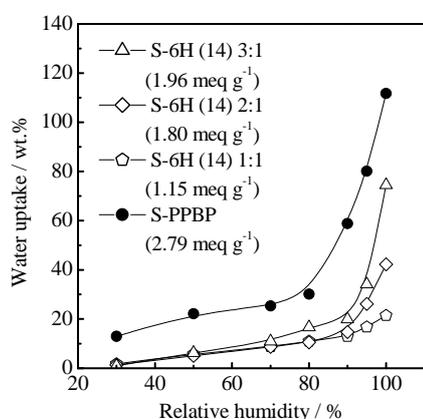


図2.3-6 S-6HとS-PPBPの含水率の湿度依存性 (80°C)

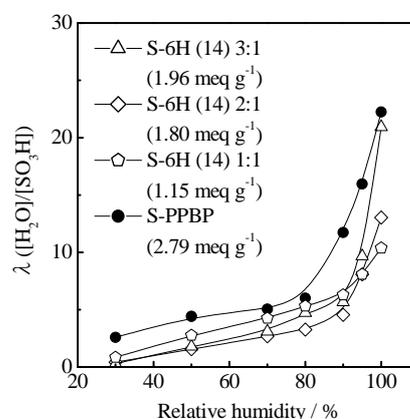


図2.3-7 S-6HとS-PPBPの吸着水分子数の湿度依存性 (80°C)

炭化水素系高分子電解質膜では多くの水を保持しないと高いプロトン伝導性が得られず、含水率が重要な因子となる。しかし、高い含水率は膜の機械的強度と寸法安定性を低下させるため、プロトン伝導性と耐久性の両立は炭化水素系高分子電解質膜の課題となっている。一方、フッ素系高分子電解質膜は結晶性のパーフルオロ主鎖から成る疎水部ドメインと、超強酸基が局所的に凝集した親水部ドメインによりクラスター構造を形成する。このイオンクラスター領域に水を取り込むことで、1 meq/g前後の低IECでありながら高いプロトン伝導性の発現が可能となる。S-6HはIECの低下と連続した疎水部ドメインの導入により、S-PPBPホモポリマーと比較して含水率が大きく抑制された。吸着水分子 λ と比較すると、3:1の条件ではS-PPBPと同等の λ を示し、連続した親水部ドメインにより、低IECにおいても多くの水分子が保持であることが示唆される。

S-6HとS-PPBP膜の膜面内方向の導電率測定を行った。次頁の図2.3-8にS-6Hの80 °Cにおける相対湿度依存性の図を、また次頁の図2.3-9と図2.3-10に90% RHと30% RHにおける温度依存性の図を示した。いずれの共重合体においても、IECの増加に伴いプロトン伝導性は増加する傾向を示した。従来の炭化水素系高分子電解質膜は十分に含水した状態でないと高いプロトン伝導率が得られず、プロトン伝導性は含水率と相対湿度に強く依存することが報告されている。これは炭化水素系高分子電解質膜のマイクロ構造に起因する。フッ素系高分子電解質膜は親水・疎水の相分離が明瞭に生じ、更に柔軟な親水部により相対湿度の変化に対応してイオンクラスターのサイズと形状が変化するため、水の少ない条件においてもプロトン伝導経路

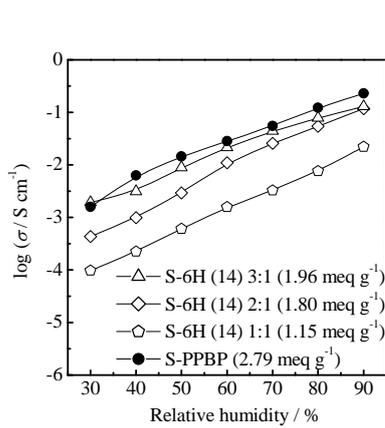


図2.3-8 S-6HとS-PPBPにおける導電率の湿度依存性 (80°C)

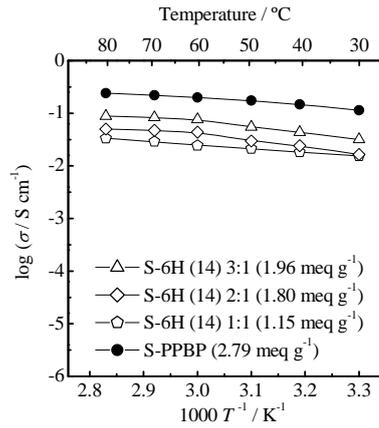


図2.3-9 S-6HとS-PPBPにおける導電率の温度依存性 (90%RH)

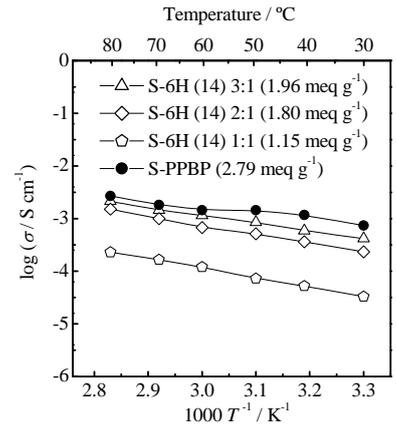


図2.3-10 S-6HとS-PPBPにおける導電率の温度依存性 (30%RH)

を維持することができる。一方、炭化水素系高分子電解質膜は相分離が不明瞭であり、膜中に不連続なドメインが存在するため、含水率の低下に伴いプロトン伝導のネットワークは分断される。しかし、S-6H (14) 3:1 膜は含水率が S-PPBP と比較して大きく抑制されながら、プロトン伝導性はいずれの条件においても S-PPBP に匹敵する高い値を維持した。この3:1 膜はS-PPBP と同等の λ を示したことから、連続した親水部ドメインにより有効な水とプロトンの移動が可能となったことが考えられる。

図2.3-11にS-6Hの80°Cにおけるプロトン伝導性と λ の関係を示した。S-PPBPと比較して、S-6H (14) 3:1、S-6H (14) 2:1 膜は λ の等しい条件において高いプロトン伝導率を示した。従って、マイクロ相分離構造の形成により水の有効利用が可能となり、これらのブロック共重合体では有効なプロトンパスが形成されていることが明らかになった。

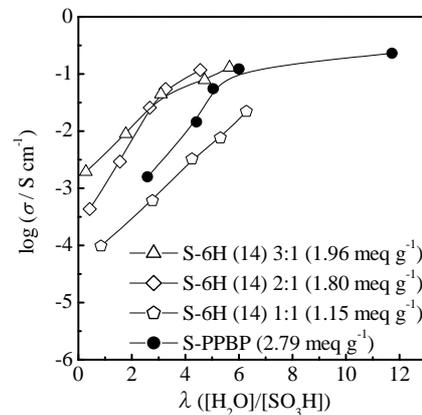


図2.3-11 S-6HとS-PPBPにおける導電率と λ の関係 (80°C)

プロトン伝導性と IEC の関係として、図2.3-12に90% RH の図を、図2.3-13に30% RH の図を示した。

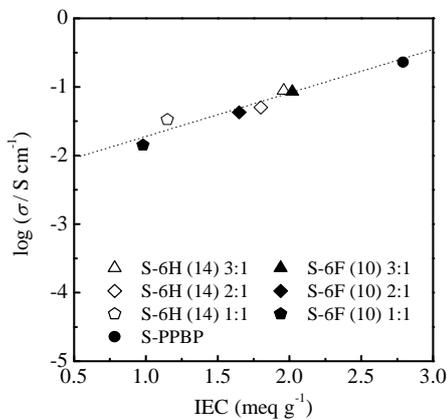


図2.3-12 炭化水素系高分子電解質における導電率と IEC の関係 (80°C、90%RH)

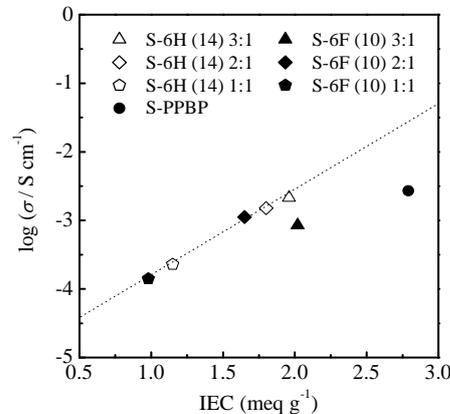


図2.3-13 炭化水素系高分子電解質における導電率と IEC の関係 (80°C、30%RH)

90% RHにおいて、S-6H と S-6F のプロトン伝導率は IEC に対して一次関数的に増加する傾向を示した。S-6H と S-6F はほぼ同じ直線上にのり、更に S-PPBP も同一直線上に存在した。従って、十分に含水した状態では、いずれの共重合体も S-PPBP と同様のプロトン輸送経路を形成していることが考えられる。一方、30% RH では S-6F (10) 3:1 膜を除く共重合体が直線上にのり、S-PPBP はこの直線よりやや下に存在した。

この結果より、マイクロ相分離構造の形成により水の少ない条件においても有効なプロトンパスが可能となり、低加湿条件においてもプロトン伝導性を維持できたことが示された。また、この関係が高 IEC 領域でも成立するのであれば、高 IEC のブロック共重合体は S-PPBP より、1~2 桁高い導電率を示すことが予想される。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

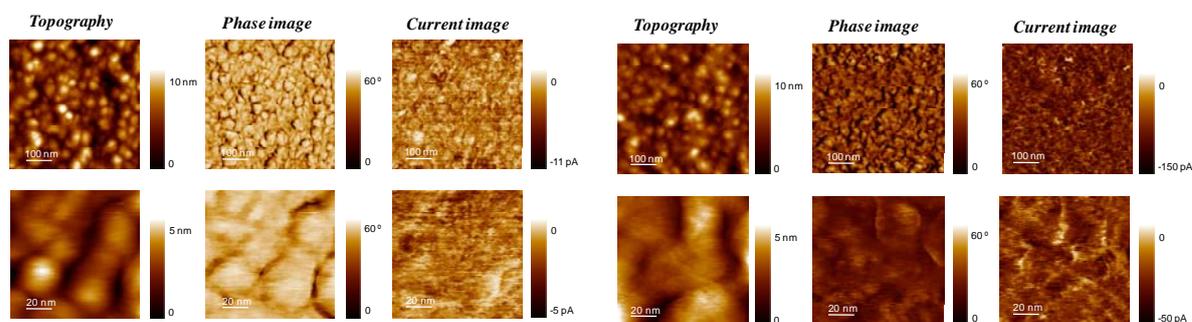
3) e-AFM を用いたイオンチャネル構造の可視化

S-6H 膜の表面を、AFM (タッピングモード)により測定した。室温、大気雰囲気下における乾燥条件と加湿条件で測定を行った。各条件における表面形状像、位相像、プロトン電流像を図 2.3-14 に示した。

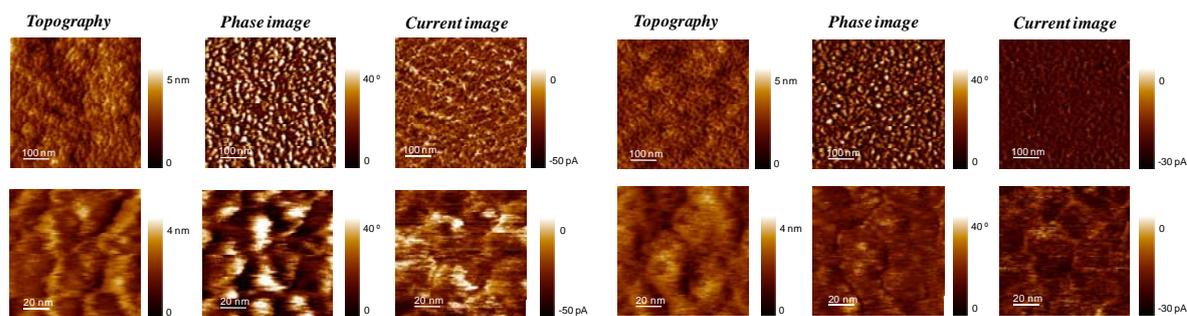
S-6H(14)3:1 (1.9 meq/g)

乾燥条件 (20°C、30%RH)

加湿条件 (20°C、85%RH)



S-6H(14)2:1 (1.8 meq/g)



S-6H(14)1:1 (1.15 meq/g)

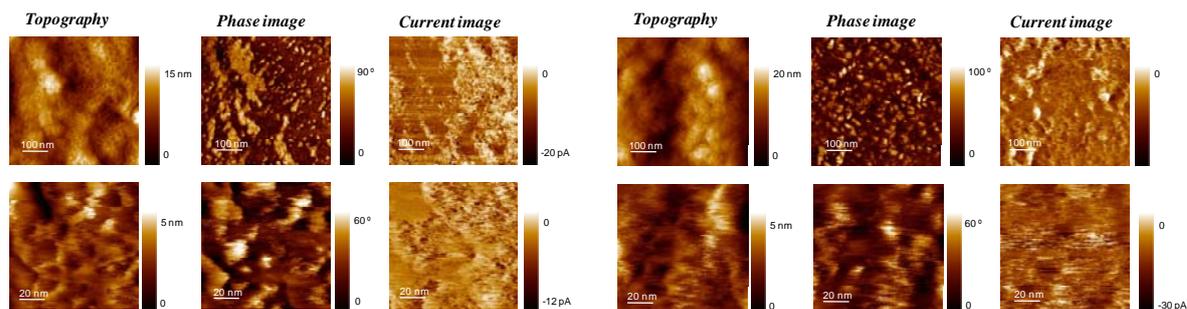


図 2.3-14 S-6H の AFM 観察像(表面形状像、位相像、プロトン電流像)

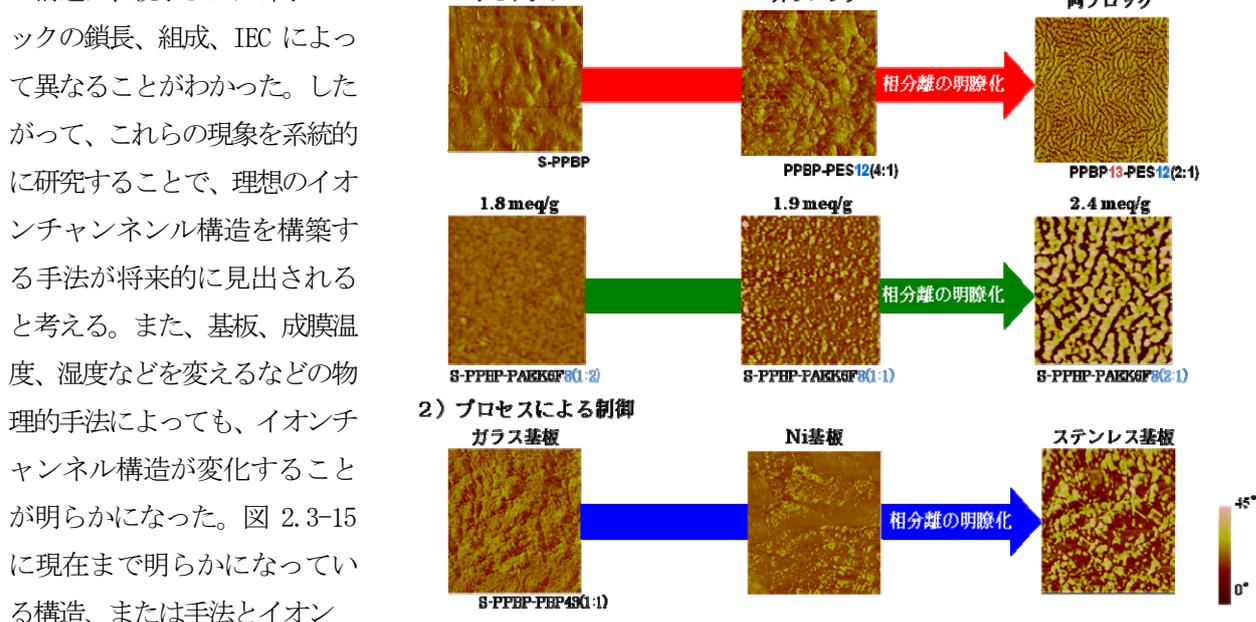
ポリマー材料のマイクロ構造の評価方法としては小角 X 線散乱 (SAXS) や透過型電子顕微鏡 (TEM) が主流であるが、電解質膜の表面構造の簡易観測法として原子力顕微鏡 (AFM) が近年多く用いられている。とりわけ振動させた探針(プローブ)が試料表面を跳ねるように上下に動き、表面状態を測定するタッピングモード AFM は通常の AFM で測定される表面形状像に加え、位相像測定が可能となる。また電気化学反応を利用した所謂 e-AFM ではプロトン電流像の観測も可能であり、膜厚方向のプロトン伝導メカニズムの解明に有効な方法として期待される電気化学的技術である。プローブには白金コーティングした AFM チップを用い、これをナノサイズのカソードとして燃料電池作動条件と同様の条件下で測定を行った。測定は室温乾燥と、室温加湿の二種類の条件で行った。

位相像 (phase image) の明部は柔軟領域であり、親水部に対応すると考えられる。暗部は疎水部に対応すると考えられる。各サンプルの位相像を比較すると、いずれのサンプルにおいても親水・疎水のマイクロ相分離構造の形成が確認された。S-6H (14) 3:1 は明瞭な球状ドメインを示し、約 30 nm 前後の直径を有した。S-6H (14) 2:1 は海島模様の相分離であり、S-6H (14) 1:1 の相分離はやや不明瞭であった。

プロトン電流像 (current image) の暗部は導電領域であり、親水部に対応すると考えられる。すべての試料において、疎水部に対応する個所ではやや抑制されているものの、プロトン電流は膜表面全体で流れていることがわかった。この結果は、親水・疎水の相分離により非導電領域が増加するのではないかという予想に反するものであった。従って、親水部領域が膜表面に集まるように配向したことが考えられる。しかし、タッピングモード AFM 測定では膜と基板の接触状態などのサンプリング条件などによって大きく影響されるため、この結果のみで判断することは難しい。また、膜のモルフォロジーに関しても、キャスト製膜時の温度や使用した基板材料、ポリマー溶液の濃度や粘度などの製膜条件に大きく依存するため、ブロック共重合体の条件と高次構造の関係を調べるためには、より厳密に製膜条件を設定しての評価が不可欠である。

4) 物理的手法による高次構造の制御

上述のように、ブロック共重合体構造を有する炭化水素系高分子電解質は、吸着水を有効に使うイオンチャンネル構造が存在する。その構造は、親水または疎水ブロックの鎖長、組成、IEC によって異なることがわかった。したがって、これらの現象を系統的に研究することで、理想のイオンチャンネル構造を構築する手法が将来的に見出されると考える。また、基板、成膜温度、湿度などを変えるなどの物理的手法によっても、イオンチャンネル構造が変化することが明らかになった。図 2.3-15 に現在まで明らかになっている構造、または手法とイオン



チャンネル構造の関係を示

図 2.3-15 ブロック共重合ポリマーの相分離構造

した。このように、系統的な研究により理想とされるシリンドリカル構造を有するイオンチャンネル構造の構築も可能になると考える。

③ 実作動環境下における評価

5) 開発したモデル電解質を用いたMEAの燃料電池発電評価

実作動環境下における評価の一環として、S-6HのMEA作成および燃料電池発電測定を試みた。ガス流量圧0.1 MPaG、相対湿度100%（セル温度80℃、加湿ガス温度80℃）と相対湿度42%（セル温度80℃、加湿ガス温度60℃）における燃料電池発電試験を行った。図2.3-16～23に各試料の電流-電圧曲線、電流-出力密度曲線、電流-セル抵抗曲線、及びインピーダンス曲線を示した。

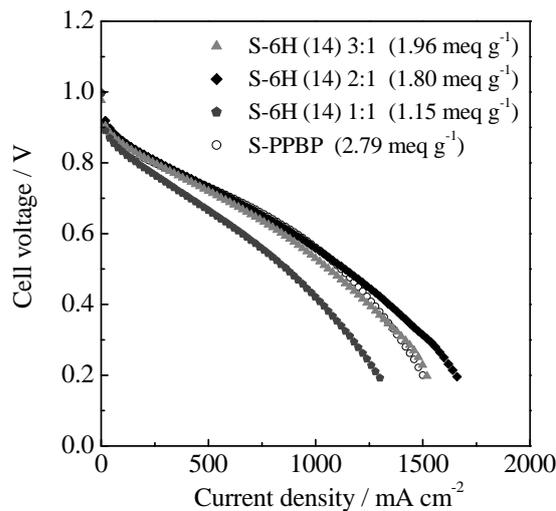


図2.3-16 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-V曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

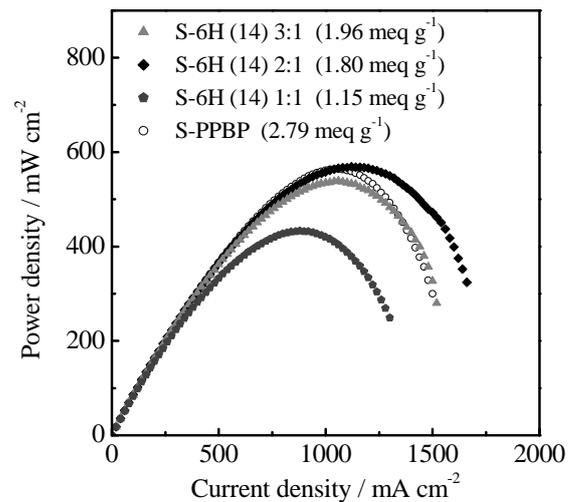


図2.3-17 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-W曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

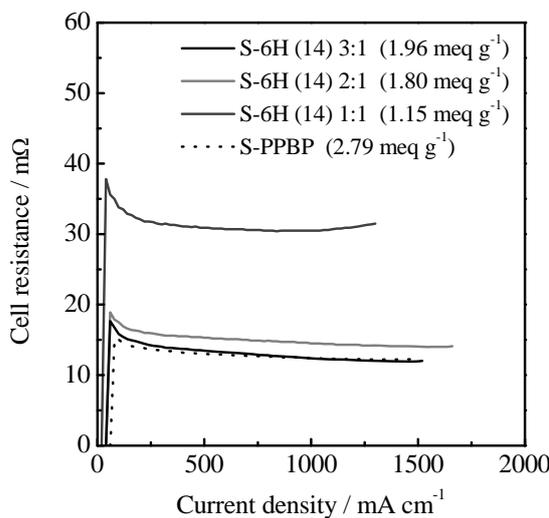


図2.3-18 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-R曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

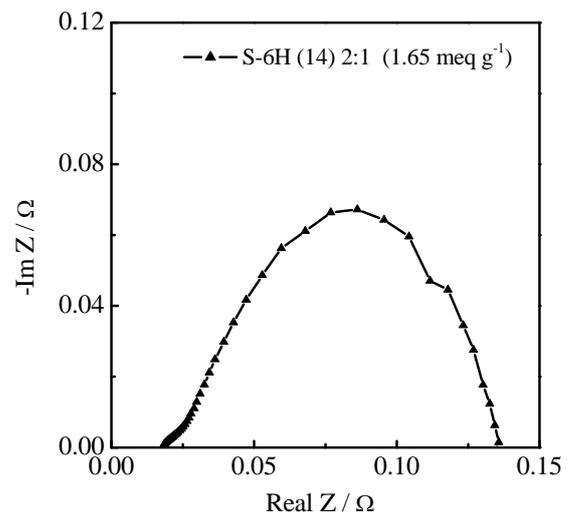


図2.3-19 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのインピーダンス測定：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

80℃、100%RHにおける燃料電池発電特性は、ユニット比2:1のS-6H(14)2:1が最も高い特性を示し、次に3:1が高い特性を示した。1:1膜では特性は大幅に低下した。最大出力密度 I_{max} と限界電流密度 I_{limit} の

両特性において最も高い値を示したのはS-6H(14)2:1で、 V_{\max} が569 mV/cm²、 I_{limit} が1660 mA/cm²であった。これらの結果は膜面内方向でのプロトン伝導性測定の結果と相反するものとなった。膜単体ではなくMEAでの評価となる発電試験では、プロトン伝導性以外の様々な要因が過電圧として働くため単純な比較はできないが、マイクロ相分離構造の形成による親水部・疎水部の配向性（異方性）や連続性、ドメインサイズなどのモルフォロジーの違いが発電特性に大きく影響したことが考えられる。フッ素系高分子電解質膜は柔軟な側鎖によりイオンクラスター構造の再構築が可能であり、膜面内方向と膜厚方向の異方性がないことが報告されている。一方、剛直な主鎖骨格により構造の固定される炭化水素系高分子電解質膜ではプロトン伝導性に異方性が生じることが予想される。特にブロック共重合体では、親水部の配向する方向によって膜面内方向と膜厚方向のプロトン伝導性に差異が生じることが考えられる。

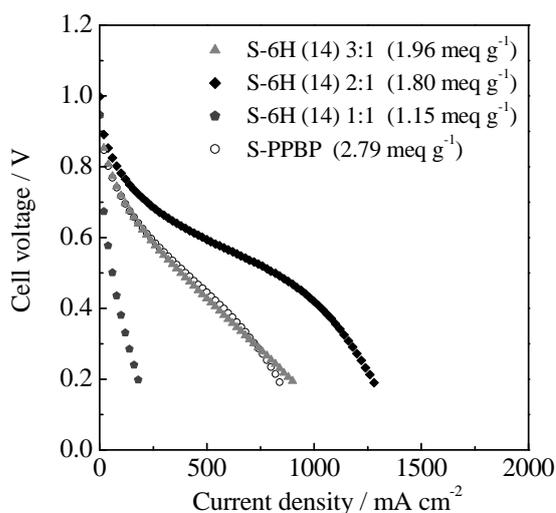


図2.3-20 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-V曲線：H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

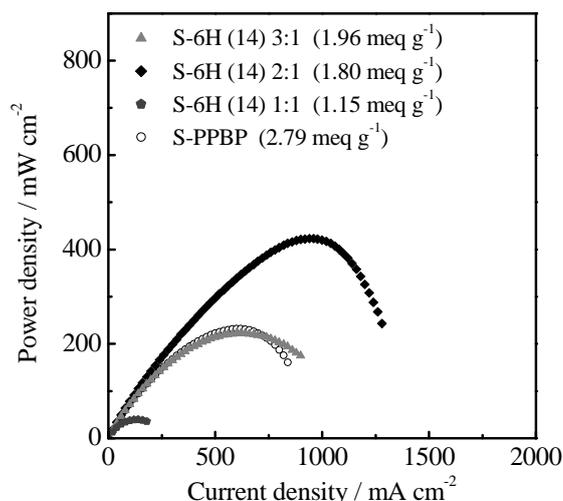


図2.3-21 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-W曲線：H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

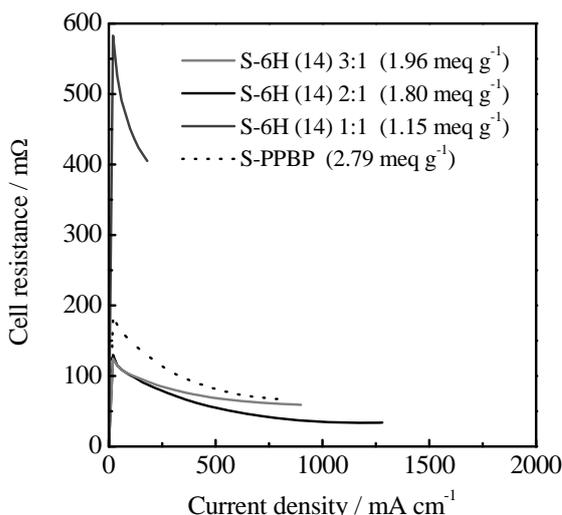


図2.3-22 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-R曲線：H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

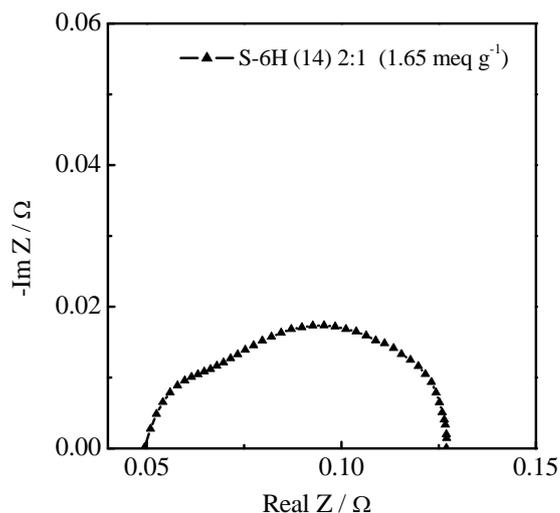


図2.3-23 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのインピーダンス測定：H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

80 °C、42% RH における燃料電池発電特性は、100% RH と同様にユニット比 3:1 と 2:1 で高い特性が得られた。特に S-6H (14) 2:1 は V_{max} が 423 mW/cm²、 I_{limit} が 1280 mA/cm² と高い特性を維持し、従来の炭化水素系膜での課題であった低加湿時の発電特性の急落を抑制した結果となった。一方、ユニット 1:1 の条件では、 V_{max} が 40 mW/cm²、 I_{limit} が 180 mA/cm² と著しい低下が生じた。1:1 膜の特性低下の原因として、疎水部導入量が多いことによる接触抵抗の増加が考えられる。AC-モード AFM の電流像と比較すると、ユニット比 2:1 のサンプルは膜表面で全体的に電流が流れており、セル抵抗も低い値を示した。ユニット比 3:1 のサンプルは 2:1 ほど表面全体で電流が流れているわけではないが、親水部が表面に高分散しており、低いセル抵抗を示した。一方、1:1 は電流が流れていない領域が広範囲にわたって存在し、セル抵抗は 2:1 と 3:1 と比べて著しく増加が見られた。この傾向は低加湿条件である 42% RH の時に著しかった。高加湿条件では生成水の存在と吸湿による膜の膨潤により、電解質膜と電極間の接触性が向上し、セル抵抗は低減する。一方、低加湿条件では MEA の吸着水が脱離することにより、セル抵抗が増大したことが示唆される。また、電解質膜と電極との接着性に依存するセル抵抗は、より剛直な電解質材料ほど低下することが予想される。

各サンプルの開放起電力 OCV は、いずれも 0.95 V 以上の高い値を示した。80 °C で使用する PEFC の理論 OCV は 1.23 V であるが、実際の OCV は水素の一部が電解質膜を通じてアノードからカソードへと拡散することにより低下する（ガスクロスオーバー）。また炭化水素系高分子電解質膜はガスバリア性に優れるため、フッ素系高分子電解質膜と比較して高い OCV を有することが報告されている。そこで、ガス透過率測定により求めた水素透過係数との比較を行ったところ、高い透過係数を示したサンプルは比較的 OCV が低くなる傾向が得られ、良い相関が見られた。

電圧降下の主要な原因として、燃料ガスクロスオーバー（内部電流）、活性化損失、抵抗損失、物質輸送損失の四つの非可逆性が挙げられる。この中で、抵抗損失は主として電解質中でイオンが移動する時に生じる損失であり、電気回路でのオーム損に相当する。従って、電解質膜の薄膜化によって抵抗値を下げる事が可能であるが、電解質膜は隔膜としての機能も求められるため、従来の炭化水素系高分子電解質膜では十分な強度とガスバリア性を維持しての薄膜化は困難であった。一方、S-6H は含水時においても高い機械的強度とガスバリア性を示したことから、薄膜化による高機能化が期待される。

6) 上記MEAを用いた耐久性評価

燃料電池試験を実施した結果、高加湿ならびに低加湿である程度の性能を示すことができたので、次いで耐久性評価を実施した。しかしながら、耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000 時間程度にとどまるものの、安定に作動を継続している。

《まとめ》

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

数種類のブロック系モデル電解質材料を合成した結果、先スルホン化モノマーを用いたポリフェニレン-ポリアリールエーテルケトン共重合体が、合成の再現性、経済性、電解質膜の特性などを合わせた総合面で最も優れていることがわかった。先スルホン化モノマーの適用により、合成中の副反応によるゲル化や不溶化が抑制され、再現性良く共重合体が得られるようになった。また、スルホン化率は、仕込み比とほぼ一致することから、イオン交換容量の精密制御も可能になった。これまでの検討はモデル材料の構築であるので、材料個々に対するものではなく、システムとしてモデル化できたことが重要と考える。

これらの成果は、企業にてブロック系電解質材料を合成する際のプロセス効率化、精密制御による再現性の高い製造プロセスを可能とするもので、生産において、製造工程の効率化、低コスト化に寄与するもので

ある。現在、企業よりの共同研究申し入れも出てきている。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

上述の炭化水素系モデル電解質材料を用いて、AFMによる表面形状、位相像、電流像測定から総合的に構造解析を行った。小角 X 線散乱では、今のところ大きな知見を得られていないが、非破壊のツールとして AFM が活用可能であること、開発したモデル材料を用いて実証できた意義は大きいと判断する。モデル材料の配向制御が可能になると、膜厚方向の詳細な解析が必要とされるので、今後の課題として考えている。

AFM 解析は廉価な機器により高精度の解析ができる手法なので、本研究の成果を経て企業にでも導入が進むものと思われる。

③ 実作動環境下における評価

実作動環境下における評価の一環として、モデル材料を用いた燃料電池試験を実施した。高加湿、低加湿である程度の性能を示すことができたので、一応の検討は行えたと判断する。しかしながら、耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000 時間程度の結果だけになっている。

研究当初にあげた各物性値に対する目標値とその結果を表 2.3-3 にまとめた。ここからも本研究によって十分な成果が得られ、今後、電解質膜メーカーの開発促進に大きく貢献するものと判断する。

表 2.3-3 炭化水素系モデル電解質材料の目標値と達成値

項目	目標値	達成値
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm 以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)
ガス透過性	Nafion 系電解質の 1/10	1/10 以下
機械的安定性	形状変化 10 %以内 (乾湿)	膜面方向 7%、膜厚方向 19%
耐熱性	200 °C 以上	220 °C
フェントン耐性	10 h、重量減少 10 %以下 (60 °C , Fe ²⁺ 4 ppm)	8 %
PEFC 特性	室温起動、5000 h 以上の連続運転	室温起動可、1000 時間の試験を実施

(5) 特許・論文・発表等

表 2.3-4 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	3	5	8
研究発表・講演	18	5	23
展示会への出展	0	1	1
合計	21	11	32

(6) 達成度

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

炭化水素系モデル電解質材料の指針を明らかにすることができ、かつ試料を各研究グループに供給することが可能になった。したがって、本項目の課題に関しては十分に検討できたと判断する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

炭化水素系モデル電解質の構造解析およびイオンチャンネル構造の可視化に成功しているため、本項目の課題に関しても十分に検討できたと判断する。

③ 実作動環境下における評価

MEAの作成ならびに燃料電池評価まで実施することができたので課題(5)は、概ね達成することができた。しかしながら、課題(6)である耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000時間程度の結果だけになっている。したがって、劣化解析等が今後の課題と言える。以上のことから、本項目の達成度を以下のように判断した。

表 2.3-5 研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究成果	達成度
[4] : 炭化水素系モデル 電解質材料の開発 と評価	電解質材料開発のための モデルとなりうる、実用可能 な炭化水素系高分子電解 質膜の開発 下記、業界暫定目標の達成 ・プロトン伝導性 0.5 x 10 ² S/cm 以上 (at 90°C, 30%RH) ・ガス透過性 Nafion 系電解質の 1/10 ・機械的安定性 形状変化 10%以内 ・耐熱性 200°C以上 ・フェントン耐性 重量減少 10%以下 (60°C, Fe ²⁺ 4 ppm, 10hrs) ・燃料電池特性 室温起動 5000 h 以上の連続運転	左記電解質膜の開発に成功した。 具体的には、ポリフェニレンーポ リアリールエーテルケトン共重 合体をモデル電解質ポリマーと して選定し、課題である種々の相 反特性を構造の最適化で解決し た。開発共重合体は、合成の再現 性に優れていることとイオン交 換容量の制御が可能であること が特徴であり、前述の特性と構造 との相関性検討に供し、多くの成 果を導いた。 また、開発共重合体の燃料電池試 験結果から、高温・低加湿環境下 で炭化水素系電解質材料の中 では世界トップレベルの性能を示 すことを確認した。本系はコスト ポテンシャルが高いことから、今 後の検討にも主流と目されるモ デル電解質ポリマーの開発に成 功したものと判断している。 ⇒ 企業から技術供与の申込み を受けている。	◎

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

世界に先駆けて、炭化水素系高分子電解質を用いたマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その化学構造と高次構造、物性の相関を解明することができた。これにより炭化水素系高分子電解質開発の開発指針となるモデル電解質を見出すことになり、今後の開発を加速することにつながると判断できる。また、合成手法の再検討の結果、量産性を兼ね備えた合成工程や分子量制御の方法も見出すことができた。これらの成果をもとに、素材メーカーと自動車メーカーの技術供与の依頼を受けた。

(8) 成果の普及

燃料電池関係の学会で最新成果の発表を積極的に行い、成果普及に努めた。結果として、前記の様に素材メーカーと自動車メーカーの技術供与の依頼を受けた。今後も引き続き成果普及に努めたい。

(9) その他

炭化水素系モデル電解質を開発するとして全体目標は概ね達成した。現時点では、上述のように形状変化とPEFCの耐久試験の目標値は達成していない。形状変化は疎水部位の組成と選択で現状の方法で達成できると判断している。耐久性試験に関しては、時間的な問題であり、現在も試験を継続している。

新たな課題としては、ブロック系のモデル電解質材料の合成経路の簡易化と中温度域PEFCへの拡張性の検討があげられる。いずれもこの二年間の研究をもとに、合成経路の簡易化はリビング重合法の検討によりある程度解決すると考える。中温度域への拡張性は、親水部位のさらなる高密度化をブロック系で確立すること、相分離構造の配向性制御により解決すると考える。また、解析関連では膜厚方向の構造解析技術の確立があげられるが、これに関しては現在傾斜断面試料の作成等の検討を開始した。

3. セル構成要素および界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

3.1 概要

物質移動に伴う損失(濃度過電圧^③)の最大要因である触媒層及びガス拡散層における物質移動の改良検討に資するために、前述(3)物質移動研究において、反応ガス、水、熱、および電気等の物質移動計測技術開発を目標とし、課題である燃料電池実作動環境条件下での測定技術確立を検討した。結果として、新しい測定技術の開発と世界に先駆けてのデータ取得に成功した。これらの研究成果はシミュレーションに自ら活用するとともに、燃料電池システムメーカーのシミュレーションならびに設計に活用されている。技術提供の申込みを受けている。

3.2 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

【研究開発項目(サブテーマ) [1]~[4]】

産業技術総合研究所 山本 義明

([4]は、産業技術総合研究所とテキサス大学の共同実施)

(1) はじめに

燃料電池のコスト低減、性能向上の一つのアプローチとして、反応ガスや生成した水蒸気・液体水の物質移動速度の改善により、発電時の電流密度を増加させ、小型化設計の実現を目指す。特に、セル構成要素であるガス拡散層(Gas Diffusion Layer : GDL)および触媒層における物質移動に関して、各層の構成や物性と

の相関を解析する。触媒層内では、反応によって水を生ずるが、同時に熱も発生する。この熱により温度上昇を生じ、各部の温度の状態によって水は相を変える。プロトン伝導には液体水の寄与が重要となるが、逆に水は反応ガスの物質移動を阻害する可能性も持っている。したがって、物質移動の把握のためには、熱移動も同時に把握する必要があり、かつ、実際の発電状態における測定・解析が重要である。

燃料電池の発電状態での物性値計測は、世界的に測定技術そのものが開発課題となっており、測定値がほとんど存在しない。測定装置の開発と計測技術の確立、およびそれにより得られる計測データベースの蓄積は世界に先駆けるものであり、具体的なセル設計に活用されるものである。また、蓄積されたデータに基づくシミュレーションは、燃料電池の低コスト化に結び付く高電流密度運転の可能性を検討するもので、物質移動の限界について解析し、その改善策について検討する。

(2) 目標

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムの解析を目指す。

具体的には、ガス拡散層および触媒層において、発電環境に相等しい温度、湿度、締結圧での計測技術を開発し、水蒸気・各種ガス、高温液体水、熱伝導性、電気伝導性、応力分布の測定データ取得を実施する。温度は80℃までに加えて、120℃までの2段階で行う。また、計測においては、面内方向(in-plane)、厚み方向(through-plane)での異方性を考慮する。計測結果に基づき、熱・物質シミュレーションを実施し、メカニズム解析を実施する。実測値を利用した計算モデルを開発し、理論解析による更に精緻なメカニズム解明を目指す。

(3) 開発課題(研究開発項目(サブテーマ))

- [1] セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、
高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析
- [2] 熱伝導/電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明
- [3] 応力分布測定技術の確立
- [4] 計測データを活用したシミュレーションによる
マイクロ物質移動メカニズムの解明

(4) 研究開発内容および研究開発成果

- [1] セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

①水蒸気透過挙動

本研究で用いた水蒸気透過測定装置は、雰囲気温度、キャリアーガスである窒素の湿度及び流量、サンプルセルは模式的に図3.2-1に示すように、シングルサーペンタインの流路が並行の状態から一方を90度回転した状態で上部と下部が重なり合う設計となっている。この装置は、2秒毎に流量(3ヶ所)、露点(4ヶ所)、負荷圧力(4ヶ所)、セル間距離(4ヶ所)、温度(3ヶ所)の18種を計測し、それらをコンピュータが記

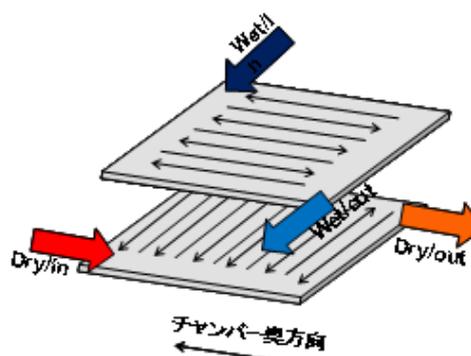


図3.2-1 測定流路の構成

録する。図 3.2-2 に例として測定時の湿度の経時変化をあげる。サンプルを透過する水蒸気量を定量的に考察する場合、露点から求めた湿度及び流量のデータが必要となる。まず露点より、Wexler-Hyland による露点・水蒸気分圧の関係式を用いて流れるガス中の水蒸気分圧を算出する。そしてこの水蒸気分圧と理想気体の状態方程式を用い、ガス拡散層を透過する水蒸気量を流束として算出した。

サンプルにかかる負荷応力は、制御可能であるが、実際には測定されるサンプルと共に厚みの異なるガスケットもシール材としてセルに組み込む為、サンプルのみにかかる応力を直接的に制御することはできない。そこで、今回は荷重負荷を 12 kN と統一し、ガスケットの厚みを 4 種類変化させることでサンプル自体にかかる応力の制御を試みた。この各場合において、感圧紙と市販の圧力画像解析システムを用いて、応力分布とサンプル自体にかかる負荷応力を算出した。

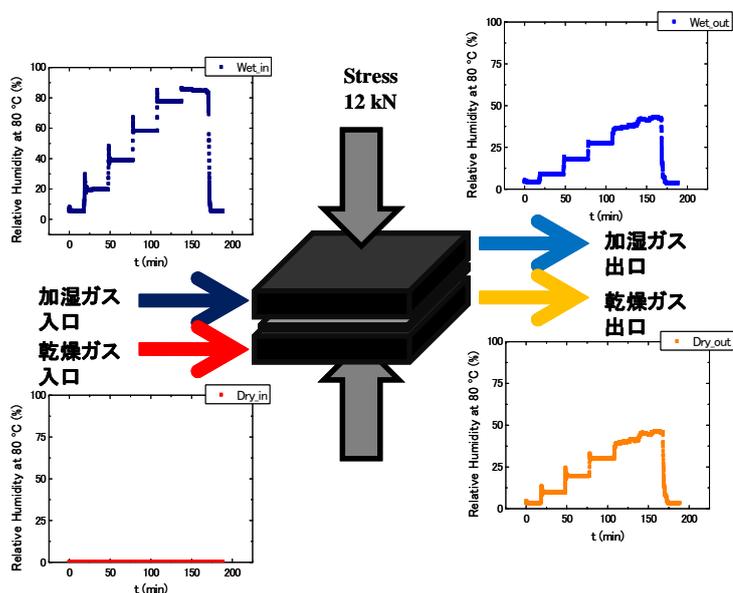


図 3.2-2 水蒸気透過の測定方法

図 3.2-3 にガスケットの厚みに対するサンプルにかかる応力を示す。実際の測定では、セルの温度を 70°C とし、片方に湿度 20%-90%の加湿室素 (Wet 側)、もう片方に乾燥室素 (Dry 側) を各 1.0 L/min (STP) の流量で流し、各出入り口における露点の経時変化を測定した。入口での各露点は予め設定された露点であることが確認されたが、測定された多くのサンプルでは出口で Dry 側の露点が Wet 側の露点を上回る場合もあった。

これは、流路パターンに起因するものである。本実験では圧力勾配による

水蒸気の透過は無視できるものとしている。これは予備実験により 1.0 L/min 程度の流量でガス拡散層のような空隙率の高いものを試験する場合、流路出入り口で生じる圧力損失は PET フィルムの場合に比べ小さく (約 1/4)、セル内の不均一な圧力勾配分布は生じえない為である。本報告では、水蒸気透過の駆動力の示し方として流路中間地点における水蒸気分圧差を用いて、有効水蒸気透過係数を算出した。単位は、 $\text{mol} / \text{m}^2 \text{ s kPa}$ で整理した。

ガス拡散層のような平均細孔径 (約 $10 \mu\text{m}$) も大きく、空隙率も高い多孔体中を水蒸気が透過する場合、水蒸気は毛細管現象や表面物性などにより液相に変化することなく、気相のまま多孔体中を拡散すると考えられる。この場合には、サンプルの両端に与えられた水蒸気の濃度勾配を元に、フィックの法則を用いて水

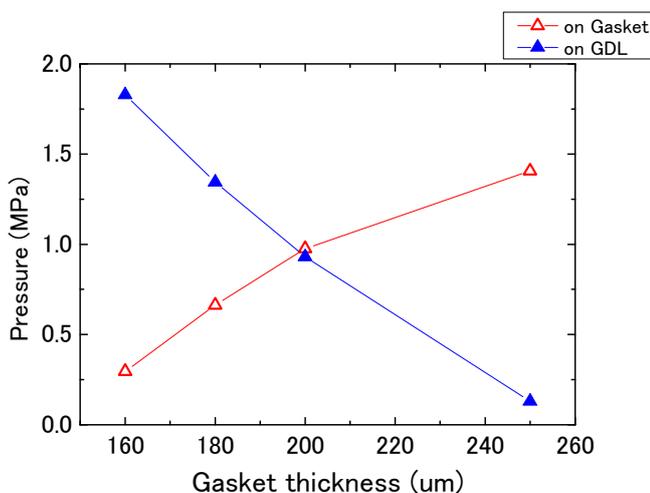


図 3.2-3 ガスケットの厚みと応力

蒸気の拡散係数を求めた。尚、拡散係数の算出にあたり以下の二点を仮定した。

- i. 応力下のサンプルの厚みはガスケットの厚みとする。
- ii. サンプルの両端の濃度差は、流路の中間点のモル濃度差とする。

また、本研究で用いられたサンプルの多くは内部構造が厚み方向に関して非対称であり、平均細孔径分布も不均一のため、ここで得られた拡散係数はサンプル内における水蒸気拡散の平均的な値である。この為、この値を有効拡散係数と称する。

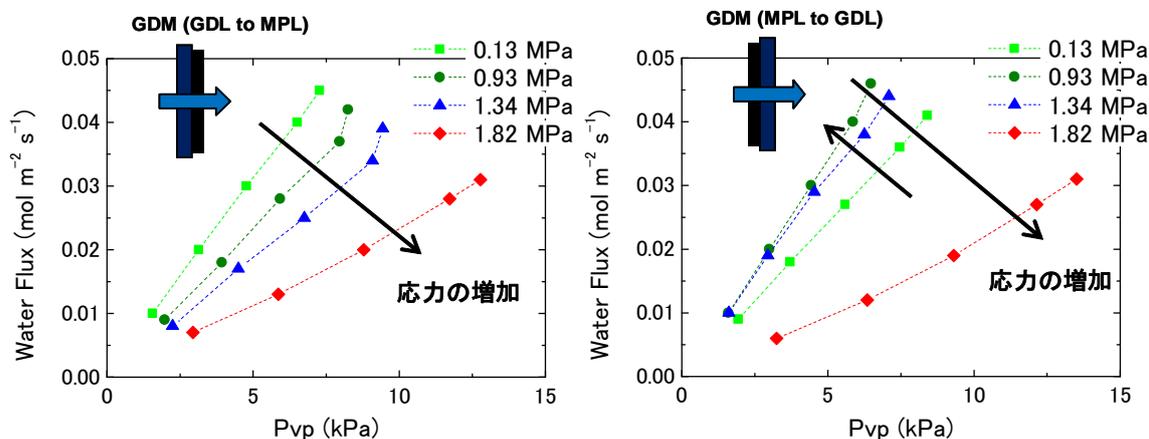


図 3.2-4 MPL 付ガス拡散層の水蒸気透過量 (左 ; GDL→MPL、右 ; MPL→GDL)

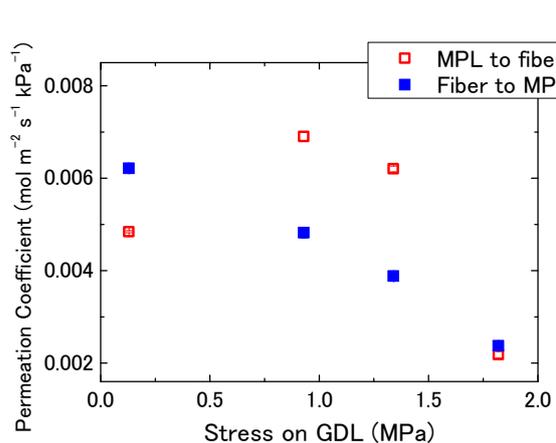


図 3.2-5 有効水蒸気透過係数

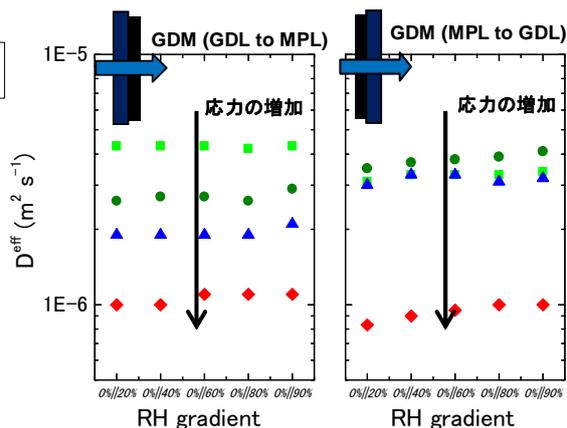


図 3.2-6 有効拡散係数

マイクロポーラス層(MPL)付のガス拡散層の測定結果を、図 3.2-4 に示す。測定結果からは、水蒸気の透過方向によって特性が異なることが分かった。縦軸の水蒸気流束を横軸の水蒸気分圧差で除した(グラフの傾きに相当)有効水蒸気透過係数を、図 3.2-5 に示す。ガス拡散層から MPL への透過は、応力の増加に伴い減少する。これは、応力により空隙率が減少し、透過抵抗が増加するために生じるものである。一方、MPL からガス拡散層への透過は、十分な応力が加わった所で急激に減少した。同じ結果について拡散係数を図 3.2-6 に示すが、一般的な文献値と同じオーダーを示した。

触媒層のみでは供試体の自立が困難であることから、計測に際しては支持体が必要である。GDL を支持体とした GDE と電解質膜を支持体とした CCM が作製可能であることから、支持体の透過度との比較により水蒸気透過係数($\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)を算出した。なお、測定は 70°C の雰囲気で行った。

次頁、図 3.2-7 は、MPL 付 GDL (GDM) を支持体として触媒層を形成したもので、括弧内は線形フィットさせた時の誤差を示す。比較的良い線形性が得られており、この 2 つの測定結果より、触媒層の水蒸気透過係

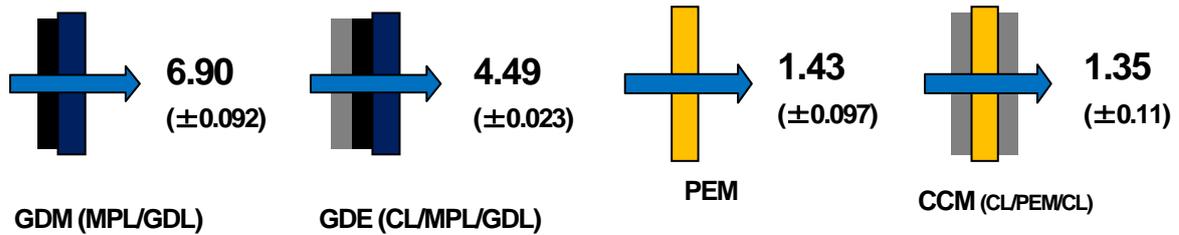


図 3.2-7 GDM と GDE の水蒸気透過係数

図 3.2-8 PEM と CCM の水蒸気透過係数

数を算出すると、12.9 が得られた。図 3.2-8 は、電解質膜を支持体として、その両面に触媒層を形成した CCM を用いた測定結果である。CCM はその構造上電解質膜が大きな抵抗成分となり実質触媒層の抵抗成分の分離は困難と思われたが、これらの測定結果から算出した水蒸気透過係数は 12.1 であり、GDM の値とよい一致を示した。

これらの測定データは、物質移動を改善するための具体的なセル設計に活用されるとともに、企業内の開発品の特性把握に利用されている。

②高温水透過挙動

ガス拡散層がカーボンファイバの積層体であることを考慮し、面内方向と厚み方向での液体水のガス拡散層内部透過挙動を検討するための装置を設計・製作し、透過圧力から考察した。その結果、面内方向について応力依存性が強く表れ、測定後の試料厚み測定と合わせて考えると内部空隙率の変化が影響を及ぼすことを見出した。厚み方向の結果はガス拡散層や MPL の内部細孔径に依存する結果を示した。

高温液体水の透過測定については装置設計の段階で特に 100°C を超える温度領域での配管圧力制御が困難であることが判明し、測定は 100°C 以下のみを対象とした。

実際の燃料電池内部で発生する液体水を模擬するため、マイクロシリンジポンプを用いて実験を行った。結果を図 3.2-9 に示す。(i) は流量 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ (電流約 2A/min の発生量に相当) のとき、(ii) は流量 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ のときの透過圧の経時変化である。(i) では約 60~90 秒毎に透過圧が変動しているが、(ii) では透過圧の揺らぎは 10 秒以下であった。これは流量が少ないときにガス拡散層内に液体水が滞留し、限界量に達したときにガス拡散層から排出される状況を示唆していると考えられる。

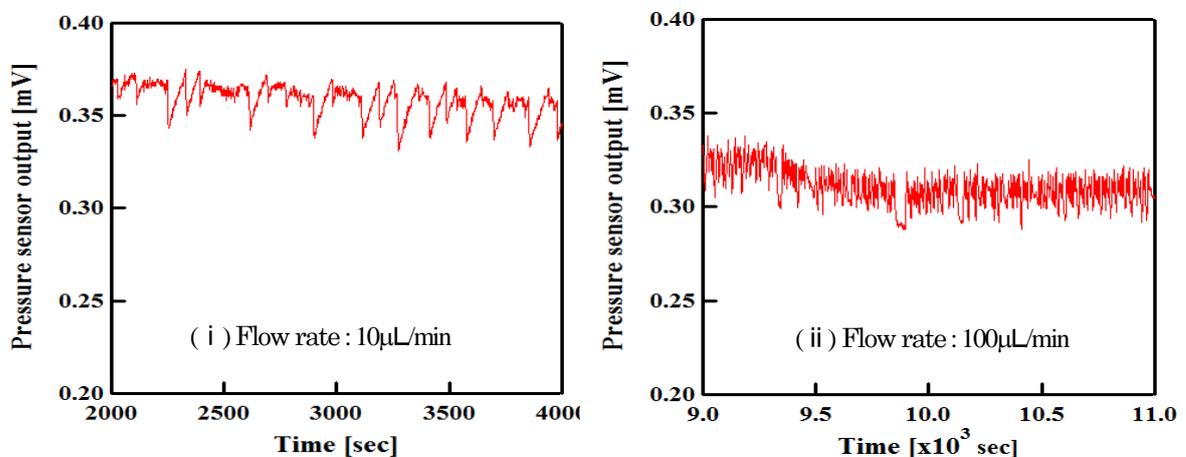


図 3.2-9 ガス拡散層(24BA)内の液体水の透過圧

未処理のガス拡散層及び PTFE 処理をしたガス拡散層を用いて、厚み方向への液体水透過を流量 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ で測定した。結果を図 3. 2-10 に示す。両試料ともに発生している水導入直後の急激な透過圧の立上りは、

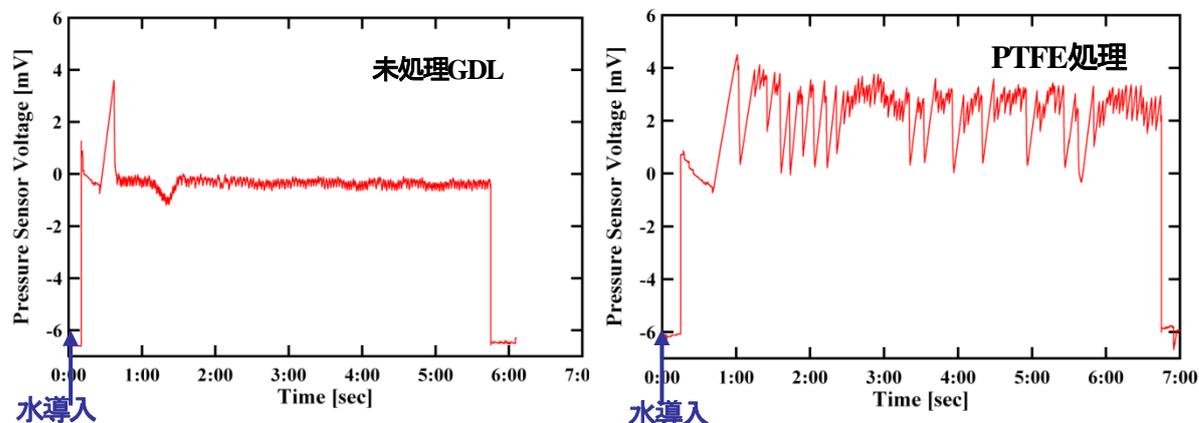


図 3. 2-10 ガス拡散層内の液体水の透過圧 (PTFE 処理の差)

液体水がカーボンファイバの表面張力(≒毛管力)に抗してガス拡散層内部に侵入するための必要力であり、この透過圧は流量に依らず一定だった。ただし、その後の透過挙動は明らかに両サンプルで異なった。すなわち、PTFE 処理を施したガス拡散層の場合は非常に大きな圧力変動が見られ、その振動幅は約 2. 1kPa、振動周期は約 3~5 分程度である。一方、未処理のものでは、そのような大きな圧力振動は見られず(0. 3kPa)、振動周期も 1~2 分程度であった。

③構成材料の親疎水性評価

液体水に対するガス拡散層 (Gas Diffusion Layer : GDL) の親疎水性評価として、2 種の接触角測定法を考案した。ガス拡散層表面における水滴接触角の評価を模擬 PEFC 運転条件下で検討するため、ガス拡散層内を透過後、表面で成長する水滴を観察可能な装置を製作した。図 3. 2-11 に測定装置を示す。液体水挙動を模擬するためにシリンジポンプでガス拡散層下部より液体水を導入し、成長する水滴を高速度カメラで撮影した。また種々の発電環境における接触角を測定するため、環境制御チャンバー内で $35\sim 80^{\circ}\text{C} \cdot 30\sim 90\%\text{RH}$ の条件において測定した。図 3. 2-12 がガス拡散層上の液滴の状況であり、次頁の図 3. 2-13 に測定した市販ガス拡散層の接触角を示す。接触角は温度・湿度に対し低下することが分かった。

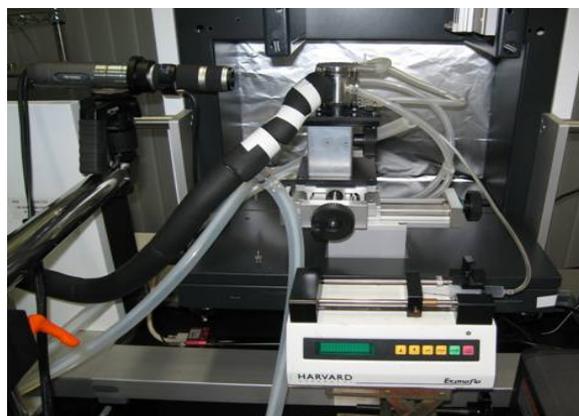


図 3. 2-11 GDL 表面における接触角測定装置



図 3. 2-12 液滴の状況

次に、ガス拡散層内部における液体水移動及び親疎水性を評価するため、高温・加湿条件下でカーボンファイバ 1 本に対する接触角測定が可能な装置の開発を行った。図 3. 2-14 (次頁) に測定装置を示す。静電インクジェットヘッドと高湿度雰囲気を設定できるチャンバーの採用により、 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、90%RH の環境における測定が可

能となり、図 3.2-15 に示すように直径 $10\mu\text{m}$ 程度までの微小水滴を形成することができた。その時の液滴の接触角の変化を、図 3.2-16 に示す。測定において、高湿度に保っても液滴から蒸発を生じているために、径が変化し接触角も変化している。

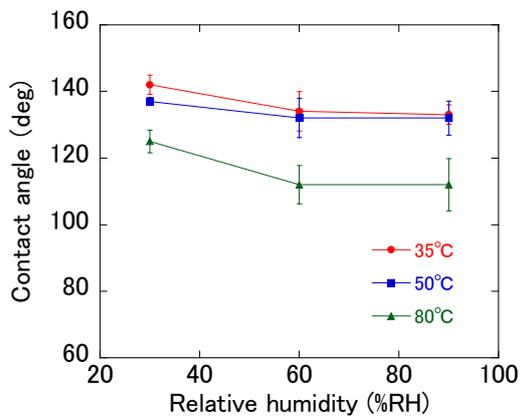


図 3.2-13 接触角の温度・湿度依存性



図 3.2-14 微小水滴接触角測定装置
(本事業で導入)

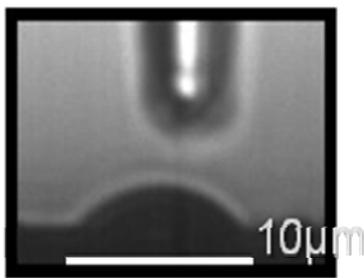


図 3.2-15 微小水滴の測定状態

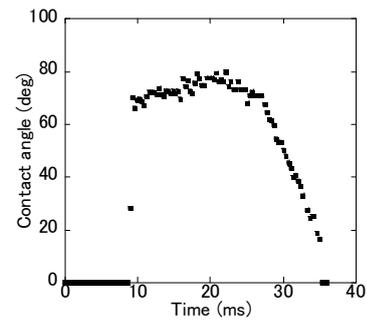


図 3.2-16 微小水滴の接触角の変化

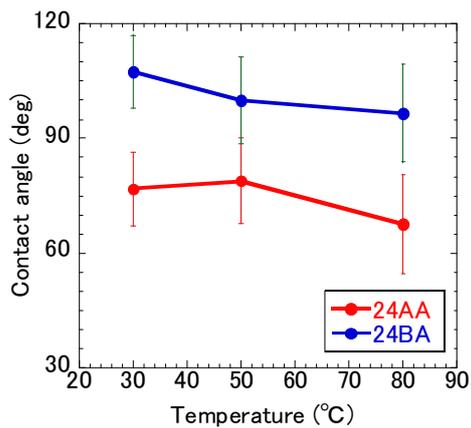


図 3.2-17 微小水滴の接触角

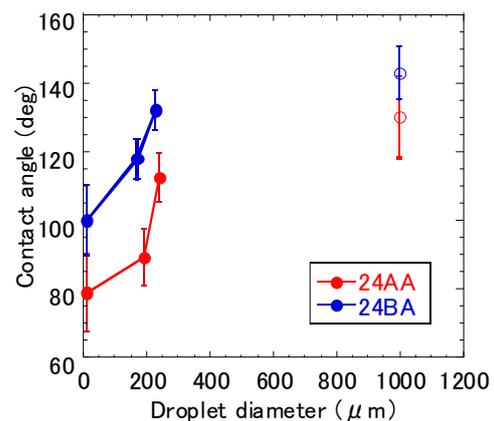


図 3.2-18 液滴径による接触角の変化

本測定では、接触角が安定する部分を接触角として定義した。各条件で 30 回の測定を行い、その平均接触角と標準偏差を図 3.2-17 に示す。表面処理の影響および温度依存性は、液滴径の大きい場合と同様の傾向を示している。液滴径の影響を図 3.2-18 に示しているが、液滴径が小さくなると接触角は著しく減少する傾向を示す。

上記の2つの測定法により、ガス拡散層の表面と内部における親疎水性の定量評価法を確立した。物質移動への影響は、ガス拡散層表面よりはカーボンファイバ表面における影響が主と考えられ、この領域において初めて測定結果が得られたことから、企業内におけるセル設計のためのシミュレーション等に活用されている。また、開発した測定技術の利用に関する依頼も来ている。

[2] 熱伝導／電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明

① 熱伝導率

実運転環境におけるガス拡散媒体の熱伝導率を検討するため、ガス拡散層(Gas Diffusion Layer : GDL)及び触媒層付きガス拡散層(Gas Diffusion Electrode : GDE)に対して、温湿度制御雰囲気下での熱伝導率測定を行い、熱伝導率の温度依存性、湿度依存性および応力依存性について検討を行った。また、ガス拡散媒体の熱伝導率の異方性を検討するため、非定常細線加熱法(面内方向[In-plane])とHot Disk法(厚み方向[Through-plane])の2種類の測定法を用いて各試料の熱伝導率を測定した。測定装置の概要を図3.2-19に示す。

環境制御には、恒温恒湿槽(30℃～80℃、35%RH～80%RH)を使用した。また、100℃以上の高温下での熱伝導率の測定のため高温高湿槽を作成し120℃までの測定を行った。測定したガス拡散層は、PAN系炭素繊維をベースとした上市されている2種のnon-woven Carbon

Paperである。測定に関

しては、これらをGDL-1とGDL-2として示している。また、GDL-2に対し5wt% PTFEを付与したものをGDL-2P、MPLを付与したものをGDL-2PMとして示している。図3.2-20は、ガス拡散層の熱伝導率の異方性について示すものである。これは、80℃、50%RHの雰囲気下での測定結果を示しており、この結果より面内方向の熱伝導率は厚み方向に対し約3から8倍大きいことが分かった。これは、ガス拡散層を構成している炭素繊維が積層構造を有していることによるもので、炭素繊維の方向となる面内方向に対し高い熱伝導率を示し、内部空隙を介する方向となる厚み方向に対しては低い熱伝導を示す。

次に締結による応力依存性について測定を行った。厚み方向の熱伝導率測定装置を用いて、温度80℃、湿度50%RHを一定とし、ガス拡散層、GDEにかかる応力を、0.3から0.7MPaまで変化させて測定を行った。

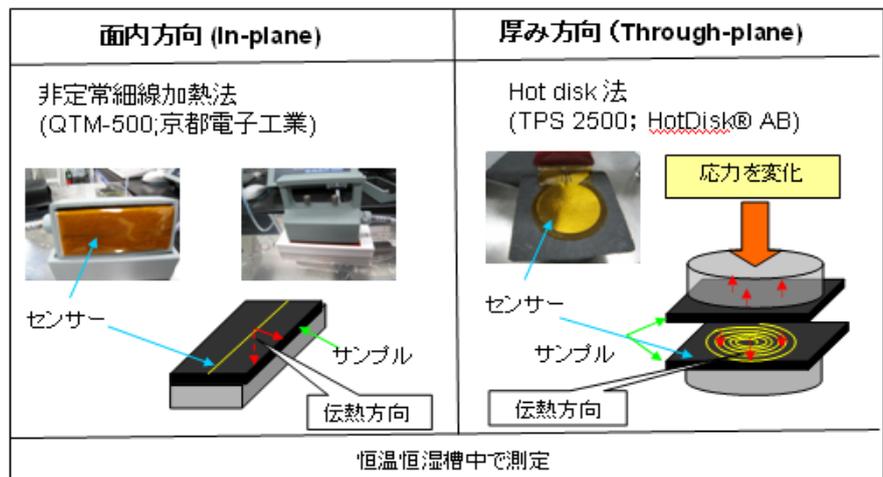


図3.2-19 熱伝導率測定法

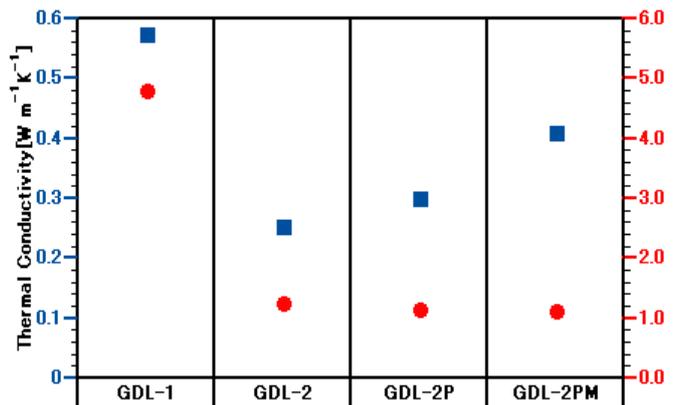


図3.2-20 熱伝導率の異方性

(■ 厚み方向、● 面内方向)

測定結果を図 3.2-21 に示す。すべてのサンプルにおいて、応力の増加と共に熱伝導率は上昇した。これは応力の増加により、試料内部の空隙量が減少し、熱源と試料間の接触面積及び試料内部のファイバ間の接触面積が増加したためと思われる。測定温度80°Cで、湿度依存性を調べた結果を図3.2-22に示す。面内方向、厚み方向どちらの方向についても、湿度に対し熱伝導率に大きな変化は見られなかった。

図 3.2-23 に、30°C~80°Cにおける熱伝導率の温度依存性を示す。温度に対して、熱伝導率は若干大きくなる傾向を示している。これは、空隙を埋めている気体の熱伝導の上昇等の影響もあるのではないかとと思われる。

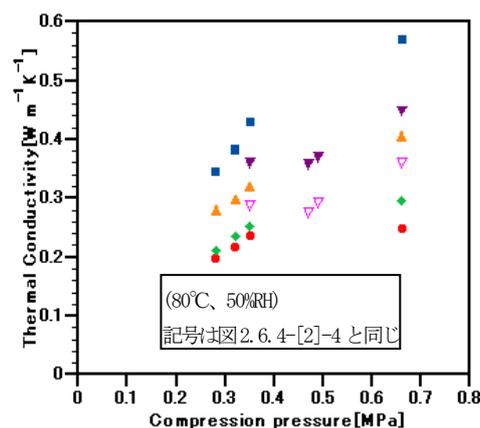


図 3.2-21 熱伝導率の応力依存性

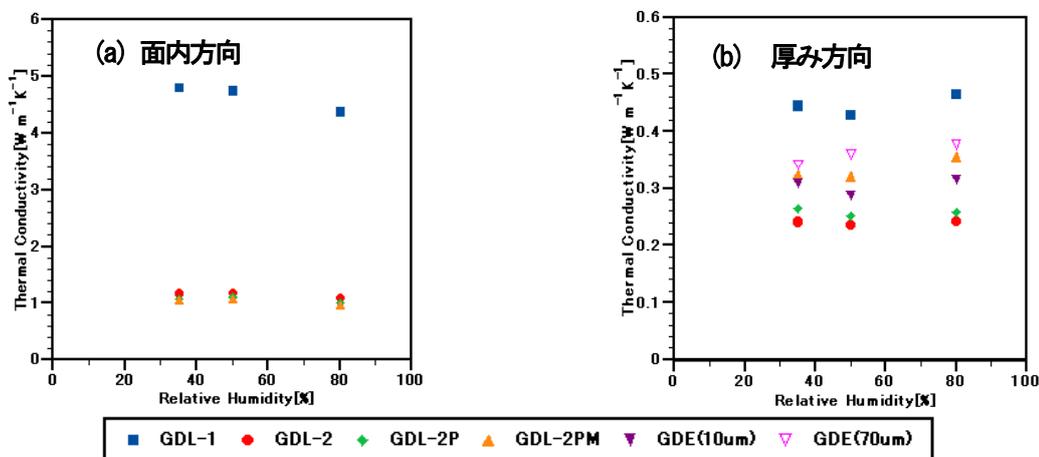


図 3.2-22 ガス拡散層の湿度依存性(80°C)

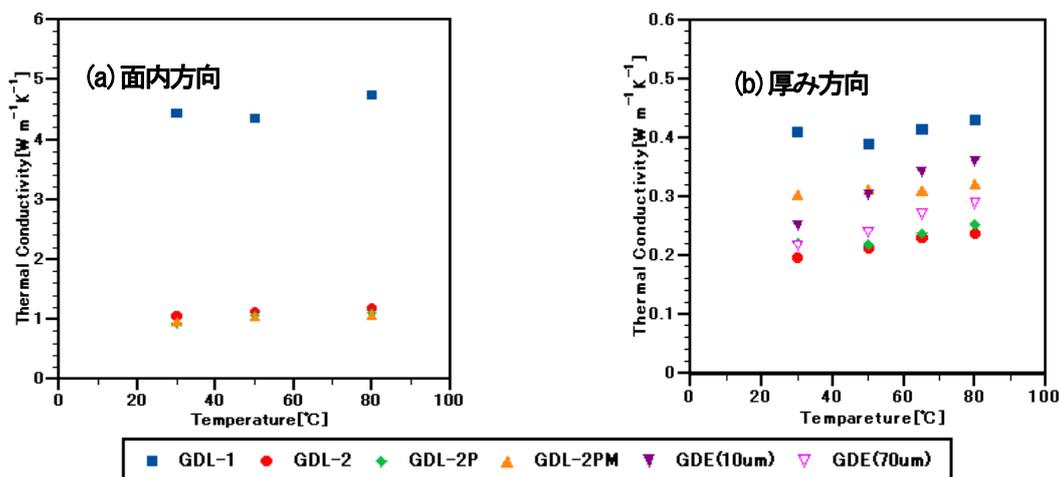


図 3.2-23 熱伝導率の温度依存性(30°C~80°C)

100°C以上の高温下での熱伝導率を検討するため、耐圧構造の高温高湿槽を作成した。100°C以上での測定では、水蒸気の凝縮を防ぐため平衡蒸気圧以上に圧力を上げ、最大 200kPa までの圧力下で測定を行った。次頁の図 3.2-24 に、65°C~120°Cにおけるガス拡散層の熱伝導率の温度依存性を示す。80°Cまでの測定結果と同様に、GDL-1、GDL-2P の温度依存性は小さいが、MPL を付与したガス拡散層-2PM では、温度上昇により熱伝導率がかなり増加する傾向を示した。

以上により、熱伝導に関しては、湿度影響は大きくないが、温度、締結圧については、発電状態における物性を使用する必要がある。

前述の様に、触媒層のみでは供試体の自立が困難であることから、GDL上に触媒層を形成したGDEをサンプルに用い、熱伝導特性および電気伝導特性の温度・湿度依存性を測定するとともにその構造との相関を考察した。GDEは正確にはMEA等価ではないが、熱伝導性/電気伝導性に関してはほぼ等価とみなし得ることからモデル構成として供試し、温湿度制御雰囲気下での熱伝導率測定を行い、熱伝導率の温度依存性、湿度依存性および応力依存性について検討を行った。厚み方向の熱伝導率測定装置を用いて、温度80°C、湿度50%RHを一定とし、GDEにかかる応力を、0.3から0.7MPaまで変化させて測定を行った。測定結果を前頁の図3.2-21に示している。すべてのサンプルにおいて、応力の増加と共に熱伝導率は上昇した。

測定温度80°Cで、湿度依存性を調べた結果を前頁の図3.2-22に示した。面内方向、厚み方向どちらの方向についても、湿度に対し熱伝導率に大きな変化は見られなかった。図3.2-23(前頁)に、30°C~80°Cにおける熱伝導率の温度依存性を示した。触媒層を有するガス拡散層(GDE)の熱伝導率の増加傾向が大きいことが読み取れる。

これまでに、温度、湿度、締結圧に関して系統的に測定したデータはなく、具体的なセル設計における物性値として活用されている。

②電気伝導性

MEA構成材料であるガス拡散層や触媒層に対する温度・湿度・応力等雰囲気制御下での電気伝導率は、数値計算を行う上で重要なパラメータとなる。しかし、燃料電池の発電状態における電気伝導性の実測データは、電解質膜を除きほとんど存在しない。そこで、周囲温度及び80°C・80%RHの温湿度条件において、ガス拡散層および触媒層の電気伝導性を計測し、その異方性や温湿度依存性、応力依存性について考察した。

用いた試料として、ガス拡散層(GDL)はPAN系炭素繊維をベースとした上市されている2種のnon-woven Carbon Paperを用いた。これらをGDL-1とGDL-2とする。GDL-2については、5wt% PTFE(GDL-2P)、MPL付与(GDL-2PM)を加えた。

計測は、恒温恒湿槽内に設置可能で、かつ応力負荷が可能な治具を作製し、Digital Nano Volt /Micro Ohm Meter 34420A (Agilent)を用いて Ambient condition(23°C・40%RH)及び高温高湿度

(80°C・80%RH)における導電率(抵抗)を計測した。その際、異方性を検討するために、次頁の表3.2-1に示す2種類の測定法(装置)を使用した。計測結果について説明する。図3.2-25に、高温高湿度(80°C・80%RH)

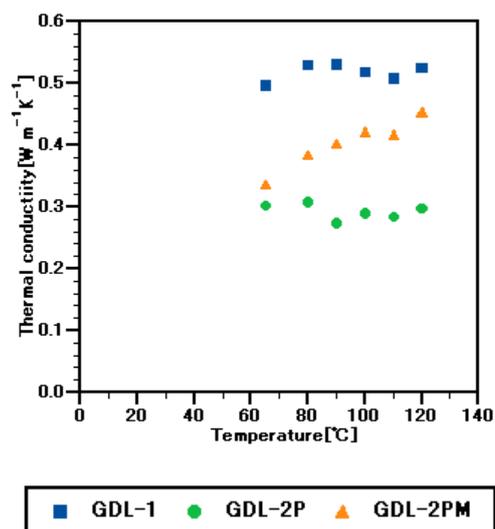


図3.2-24 熱伝導率の温度依存性

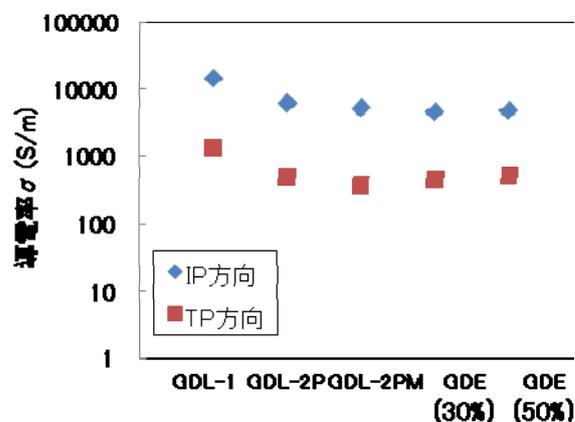
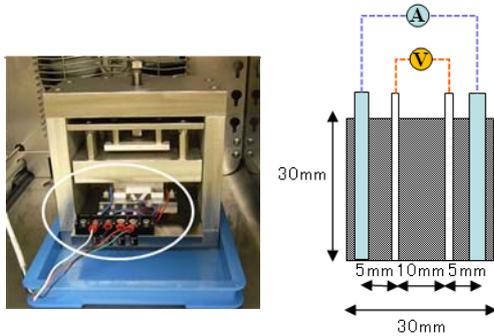
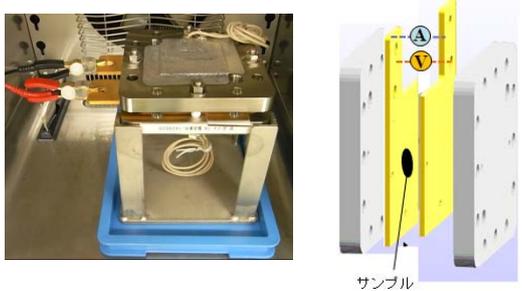


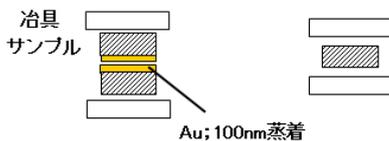
図3.2-25 ガス拡散層の導電率

表 3. 2-1 導電率計測方法

計測方向	面方向 (In-Plane)	面垂直方向(Through-Plane)
計測手法	4 端子法	2 端子法
治 具	<p>自作</p> <p>※締付トルクは 0. 5Nm(一定)</p> 	<p>JARI標準セルからセパレータを除いたもの</p> <p>※締付トルクは 0. 5Nm(一定)とし、ガスケットの厚みを調整することで応力を調整</p> 
算出方法	$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{D_{\text{electrode}}}{R_{\text{sample}} \times T_{\text{sample}} \times L_{\text{electrode}}}$ <p> $D_{\text{electrode}}$; 電極間距離 R_{sample} ; サンプルの抵抗 T_{sample} ; サンプルの厚み $L_{\text{electrode}}$; 電極部長さ </p>	$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{T_{\text{sample}}}{R_{\text{sample}} \times A_{\text{sample}}}$ <p> T_{sample} ; サンプルの厚み R_{sample} ; サンプルの抵抗 ※1 A_{sample} ; サンプルの面積 </p>

※1) サンプルの抵抗算出方法;

= (サンプル2枚) - (サンプル1枚)



$$R_{\text{meas1}} = R_{\text{sample}} + 2R_{\text{sample/治具}} + 2R_{\text{治具}}$$

$$R_{\text{meas2}} = 2R_{\text{sample}} + 2R_{\text{sample/治具}} + 2R_{\text{治具}}$$

$$\Rightarrow R_{\text{sample}} = R_{\text{meas2}} - R_{\text{meas1}}$$

R_{meas} ; 計測値, R_{sample} ; サンプルの抵抗
 $R_{\text{sample/治具}}$; サンプル-治具の接触抵抗, $R_{\text{治具}}$; 治具の抵抗

状態におけるガス拡散層の導電率を示す。

ガス拡散層についてはその構造から予測されるとおり、面内方向の導電率は厚み方向より 10 倍以上高い導電率を示した。また、試料種による差異は、伝導方向に関わらず GDL-1 が高かった。この理由として構成材料である炭素繊維の黒鉛化度の差異が考えられたため、GDL-1・2 を粉砕し XRD 測定を行ったが、

表 3. 2-2 に示すように、試料の 2θ 及び $d002$ はほぼ同等だった。過去に行った SEM 観察からは、GDL-1 は GDL-2 に比べ 1 本の繊維が長く繊維間の接触が少ないことが確認されていることより、この電気伝導度の差異はガス拡散層内部における繊維同士の接触抵抗の差が原因と考えられる。

表 3. 2-2 XRD 測定結果

試料	2θ	$d002$ (nm)
GDL-1	26. 40	0. 337
GDL-2	26. 48	0. 336

Ambient condition (23°C・40%RH) 及び高温高湿度 (80°C・80%RH) における、面内方向の導電率と厚み方向の導電率をそれぞれ次頁の図 3. 2-26 および図 3. 2-27 に示す。ガス拡散層についてはいずれの方向についても温湿度依存性はほとんど見られなかった。

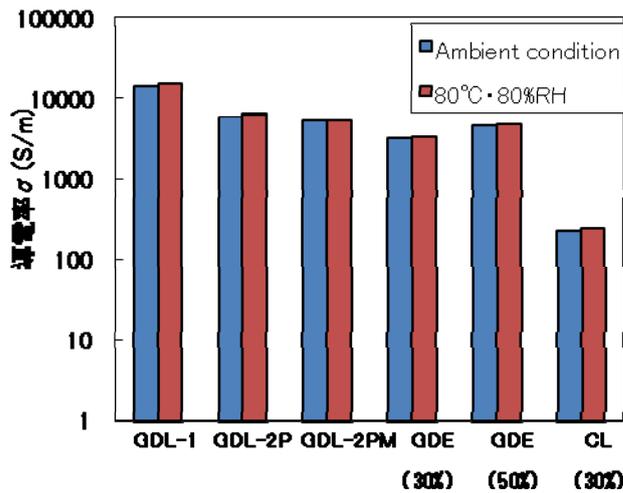


図 3.2-26 面内方向の導電率

※ () は触媒層内の Nafion 含有比を示す

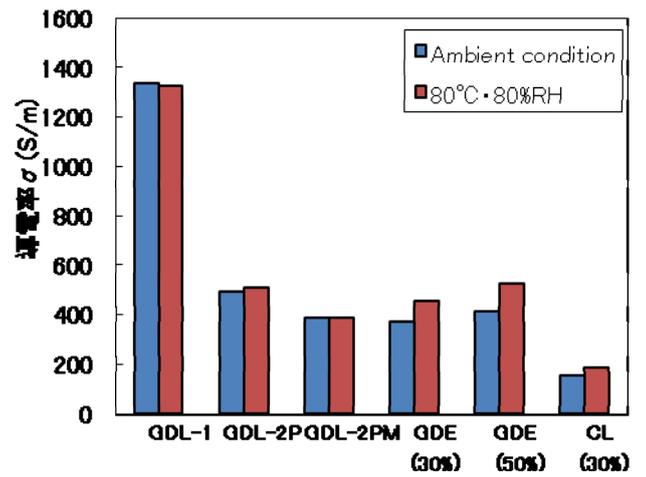


図 3.2-27 厚み方向の導電率

※ () は触媒層内の Nafion 含有比を示す

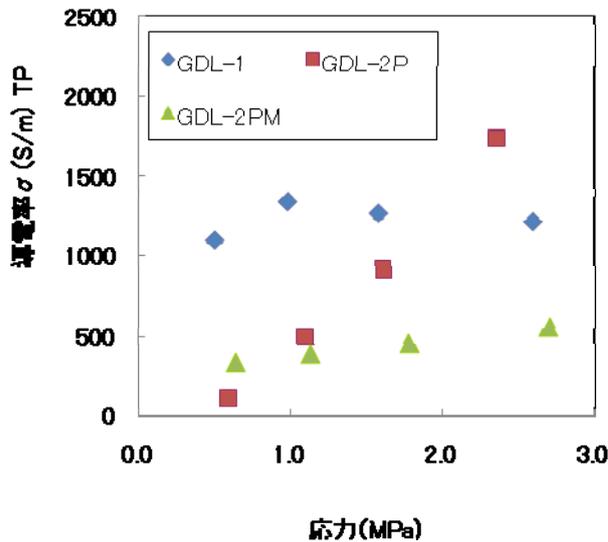


図 3.2-28 ガス拡散層の導電率

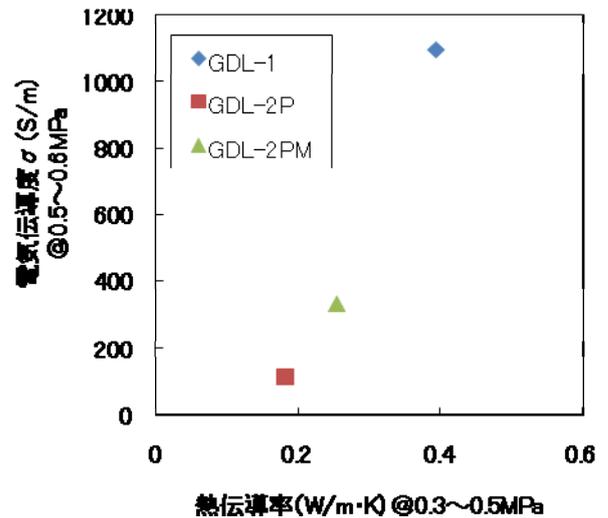


図 3.2-29 熱伝導率と導電率の相関

図 3.2-28 に、Ambient condition (23°C・40%RH) におけるガス拡散層の導電率の応力依存性を示す。ガス拡散層の厚み方向に対する応力依存性は大きく、全ての試料において 0~1MPa の間で応力の増加と共に導電率も増加した。応力が 1 MPa 以上になると GDL-1、GDL-2PM は導電率がほぼ一定値を示した。これは 0~1MPa 間で試料内部の空隙量が徐々に減少するが、1MPa 以上ではその変化が少なくなったためと推察される。なお、他試料より密度の低い GDL-2P については 2MPa でも導電率の増加が続いた。

図 3.2-29 は、熱伝導率と導電率の相関を示すもので、同じ環境条件下で計測した結果を示している。一般的に金属では熱伝導率と導電率の比はその種類に拠らず一定で、温度に比例する (ヴィーデマン-フランツの法則) ことが知られているが、ガス拡散層においても同様の傾向が認められた。

次に触媒層の導電性の測定結果について説明する。82 頁の図 3.2-25 に、高温高湿度 (80°C・80%RH) 状態におけるガス拡散層とともに合わせて GDE の導電率を示す。また、Ambient condition (23°C・40%RH) 及び高温高湿度における、面内方向の導電率を図 3.2-26 に、厚み方向の導電率を図 3.2-27 に示す。ガス拡散層につ

いてはいずれの方向についても温湿度依存性はほとんど見られなかったが、GDE 及び CL の厚み方向の導電率は、20%前後増加した。この原因として GDE 中の触媒層に含まれる Nafion ionomer のプロトン伝導度が増加したことや、Nafion の膨潤により試料中の空隙が減少したことなどが考えられる。

これまでに、温度、湿度、締結圧に関して系統的に測定したデータはなく、具体的なセル設計における参照値として利用されている。

[3] 応力分布測定技術の確立

発電環境設定が可能な圧力容器内で、薄膜状ストレングージを用いた面内方向の応力分布の測定を可能とする装置(図 3. 2-30)と治具を作製した。図 3. 2-31 に示すように薄膜状ストレングージを治具の流路部に接するガス拡散層付MEAの5ヶ所に貼り付け、締付トルクを2~4Nm、測定環境を「60℃、0%」⇒「80℃、0%」⇒「80℃、30%」の条件で温度、湿度に対するひずみ量を測定し、線膨張係数とそのときに生じる内部応力を算出した。



図 3. 2-30 ひずみ測定装置 (本事業で導入)

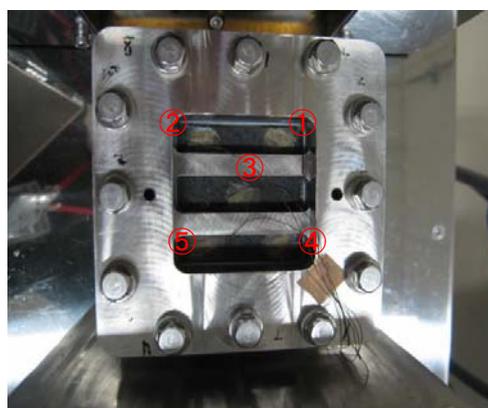


図 3. 2-31 ひずみ測定用治具

図 3. 2-32 に温度、図 3. 2-33 に湿度に対する線膨張係数を示す。いずれにおいても中心部の線膨張係数が小さく、外側に向かい大きくなる結果であった。プレススケールにおける面圧分布測定結果は圧力が中心部に集中していた。したがって締付時の圧力の集中により、中心部の線膨張係数が周辺よりも小さい結果になったと考えられる。内部応力は「弾性率×温度(湿度)差×線膨張係数差」から算出される。

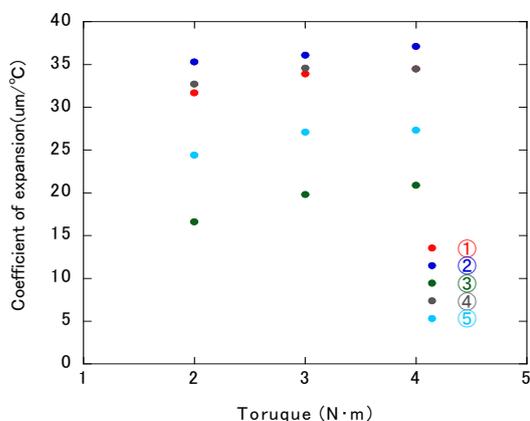


図 3. 2-32 温度に対する線膨張係数

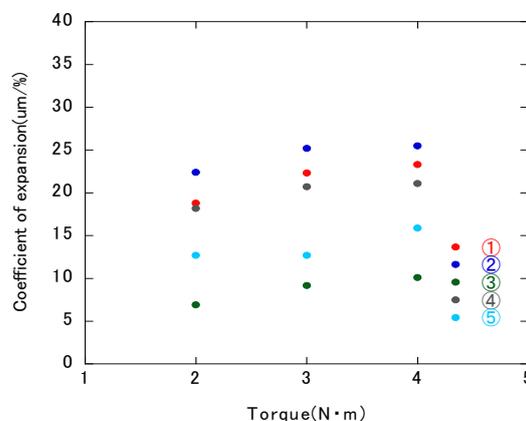


図 3. 2-33 湿度に対する線膨張係数

「締付トルク：4Nm、セル作製環境：25℃、40%RH、発電環境：120℃、90%RH」において生じる内部圧力を算

出する。予めガス拡散層付MEAを固定しない状態で測定した膨張係数はそれぞれ $29.9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 、 $13.2 \mu\text{m}/\%$ であった。表 3. 2-3 の算出結果より中心部では収縮応力が生じ、外側に向かい引張り応力が生じることを明らかにした。なお、⑤はガス拡散層がMEAからはがれていたため、①、②、④と結果が異なった。

表 3. 2-3 120°C・80%に生じる内部応力(+は引張り応力, -は収縮応力)

①	②	③	④	⑤
9420Pa	12990Pa	-10100Pa	8320Pa	-1120Pa

以上の測定より、治具に取付けた MEGA のひずみ量の精緻な測定と、その結果から線膨張係数を算出したことで120°C、90%時に生じる面内方向の内部応力を算出した。これにより、面内方向の応力が厚み方向に比較して十分に小さいことが分かり、セルの機械的設計における指針を得た。

[4] 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

(産業技術総合研究所とテキサス大学の共同実施)

①触媒層構造観察技術 (産業技術総合研究所)

触媒層における物質移動を検討するため、また、物性測定結果を利用してモデリング・シミュレーション解析をより精緻化するために Scanning Probe Microscope (SPM) を用いた触媒層の構造観察・物性測定を試みた。ナノメートルオーダーでの SPM による物性解析を行う場合には、その表面粗さが測定精度の大きな要因となると考えられる。図 3. 2-34 に様々な手法により触媒層付近を Dynamic モードで観察した画像を示す。それぞれ(a) : ガス拡散層に塗布した触媒層を直接観察した画像、(b) : MEA をエポキシ樹脂にて埋包した後ウルトラマイクロトームを使用してその断面を作製して観察した画像、(c) : 触媒層付ガス拡散層を Ar イオンクロスセクションポリッシャーにより断面を作製して観察した画像である。これらの画像を解析することにより各手法による表面粗さを算出した結果を、表 3. 2-4 に示す。表面粗さの解析結果からは CP による断面の平滑度が著しく小さいが高さ画像を見るとカーボン粒子も切断されている。ウルトラマイクロトームによる切断は平滑度が CP に劣るもののカーボン粒子がほぼそのまま残っており、物性測定に使用することが可能と思われる。

表 3. 2-4 画像解析による表面粗さ

	(a)	(b)	(c)
平均粗さ [nm]	114.3	53.3	21.7
最大高さ [μm]	1.089	0.725	0.500
十点平均粗さ [nm]	532.5	341.9	232.9

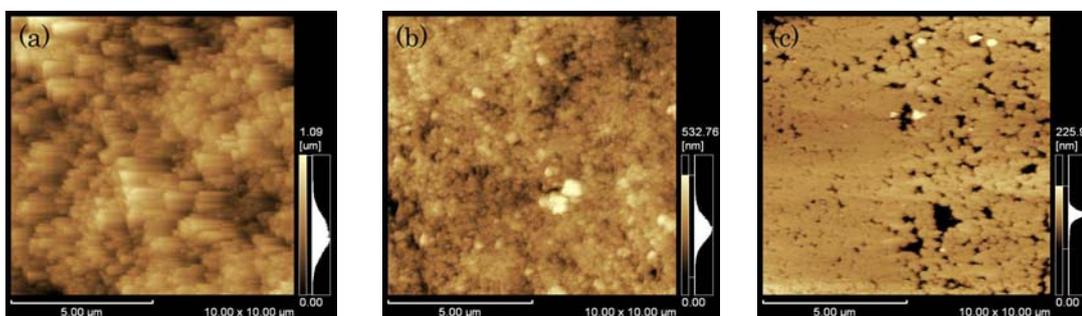


図 3. 2-34 SPM Dynamic モードによる触媒層領域観察画像

(a)直接観察、(b)マイクロトームによる断面、(c)クロスセクションポリッシャーによる断面

これらの結果から、ウルトラマイクロトームを用いて MEA 断面を作製し、ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) での

観察法により電解質膜-触媒層境界領域の構造を観察することに成功した(図3.2-35)。高さ画像からは電解質膜と触媒層の境界は曖昧であるが、KFMの結果では電解質膜と触媒層領域の電位差が明らかであり、また触媒層内に存在する電解質イオノマーと思われる箇所が観測できた。

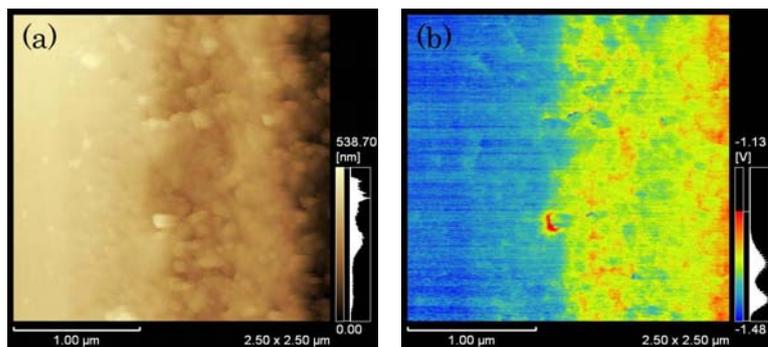


図3.2-35 KFMによる電解質膜-触媒層境界領域観察画像

(a) 高さ画像、(b) 表面電位像

温度・湿度雰囲気制御下でのSPM測定を行うために、雰囲気制御チャンバーを設置した。ウルトラマイクロトームを用いてMEA断面を作製し、雰囲気制御下でのDynamicモードによる電解質膜-触媒層境界領域の構造観察に成功した。

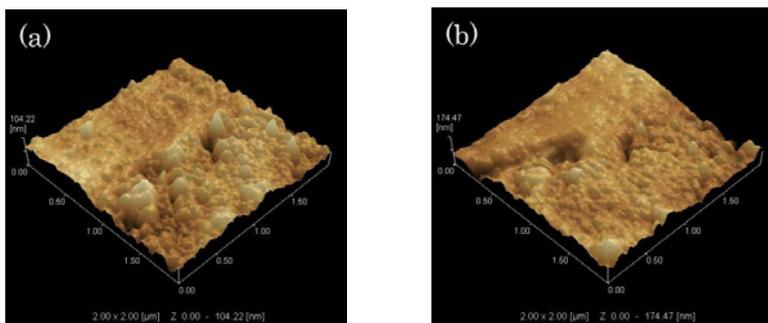


図3.2-36 SPM Dynamicモードによる電解質-触媒層境界領域観察画像

図3.2-36に(a):大気雰囲気下と(b):雰囲気制御下(温度:70°C、湿度:80%RH)での観察画像を示す。大気雰囲気下と比べると、雰囲気制御下では触媒層の凹凸が少なくなり、電解質膜が膨らんでいる様子が確認できた。

また、触媒層中のイオノマー層の物質移動特性の解明が重要であるため、LB膜作成装置を用いてイオノマー超薄膜を作製し、それをモデル材料としてその構造及び物性測定を行った。LB膜作製装置によるイオノマー超薄膜の作製は、0.05wt%に希釈したNafion[®]溶液を100・1展開し、Subphaseは0.05MのHCl溶液を用いて作製した。基板は高配向性熱分解黒鉛(HOPG)とし、累積面圧や累積回数を変化させ数種類の薄膜を作製・構造観察を試みた。図3.2-37に累積面圧を10mN/mとし、累積回数を(a):1層、(b):2層、(c):5層、(d):10層として作製したイオノマー超薄膜のSPM観察画像を示す。(a)では、膜厚が2-4nm程度の薄膜が作製できたが、ホール状の非付着部が多く見られた。(b)では、膜厚が3-6nm程度の薄膜が作製できた。(c)では、膜厚が4-10nm程度の薄膜が作製できた。(b)、(c)では、ホール状の非付着部がある薄膜が、それぞれ2層および5層重なっている様子が観察できた。(d)では、基板一面に5-15nm程度の薄膜が作製できたが、試料であるNafion[®]が凝集してしまったと思われる粒子状の構造物が観察された。図3.2-38に累積回数を1層とし、累積面圧を(a):30mN/m、(b):50mN/mとして作製したイオノマー

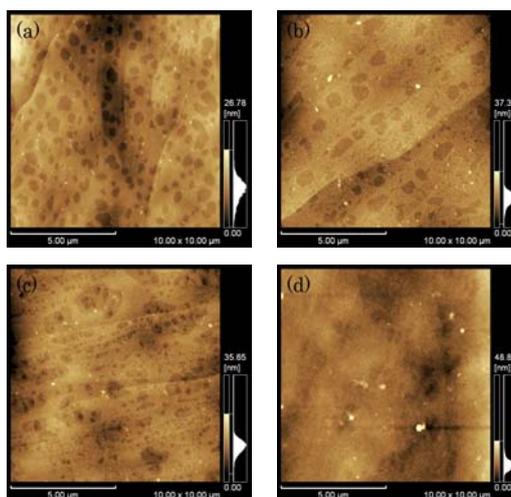


図3.2-37 LB膜作製装置で作製したイオノマー超薄膜:累積面圧10mN/m
(a)1層、(b)2層、(c)5層、(d)10層

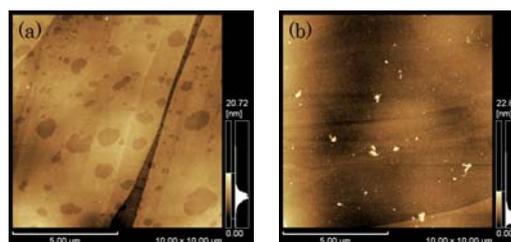


図3.2-38 LB膜作製装置で作製したイオノマー超薄膜:累積回数1層累積面圧:
(a)30mN/m、(b)50mN/m

超薄膜のSPM観察画像を示す。(a)では膜厚が2-7nm程度の薄膜が作製できたが、ところどころにホール状の非付着部が確認できた。(b)では、基板一面に膜厚が4-13nm程度の薄膜が作製できた。(a)、(b)ともに、薄膜表面が粒子状になっており、試料が凝集してしまったような大きな粒子も観察できた。作製条件を変えることによって様々なイオノマー超薄膜を作製することに成功した。

②モデリング&シミュレーション (産業技術総合研究所)

流体解析汎用シミュレーションソフト (FLUENT) を使用し、固体高分子形燃料電池内における水挙動及びガス移動を把握し、反応形における律速因子を解析するために熱・物質移動シミュレーションを行う。解析の際には、前述の実験から得られた、拡散係数、接触角、熱伝導率、電気伝導率、を使用した。

セル内部で最も温度が上昇すると想定されるのは、カソード触媒層の流路部である。流路部とリブ部における触媒層の温度の差を測定するため、流路部およびリブの幅を大きくしたが、流速の低下等によって発電の特性が安定しなかった。そこで、流速を増加させた流路を作成して、実験に用いた。触媒層の温度測定には、径 $10\mu\text{m}$ の K 型熱電対を使用した。実験は、セパレータ内に設置したシース熱電対の温度が 80°C 一定になるように、恒温槽の温度を制御して測定した。発電条件としては、水素-空気系において、利用率一定、セル温度 80°C で行った。また、流量および利用率については、一般的なスタックの条件を模擬して設定している。ただし、測定装置の関係から電極面積を小さくする必要があるので、

一般的なスタックの入口部における条件に対応していると言える。電流密度に関する傾向を、図 3.2-39 に示す。なお、電解質膜の特性に関して、セル電圧が実験値と一致するように調整を行っている。温度測定結果については、傾向は良い一致を示したが、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ において、測定結果が 82.5°C に対して、解析結果はカソード側の流路部で 83.6°C 、リブ部で 83.1°C であり、解析値が実験値より少し高い温度となった。原因については後述するが、各層の膜厚が温度に与える影響は大きく、膜厚は締結前と後で $10\sim 30\%$ 程度圧縮される。実際に断面形状を観察したが、膜厚は均一ではなく場所によって変化している。このような膜厚の影響による誤差も影響しているものと考えられる。

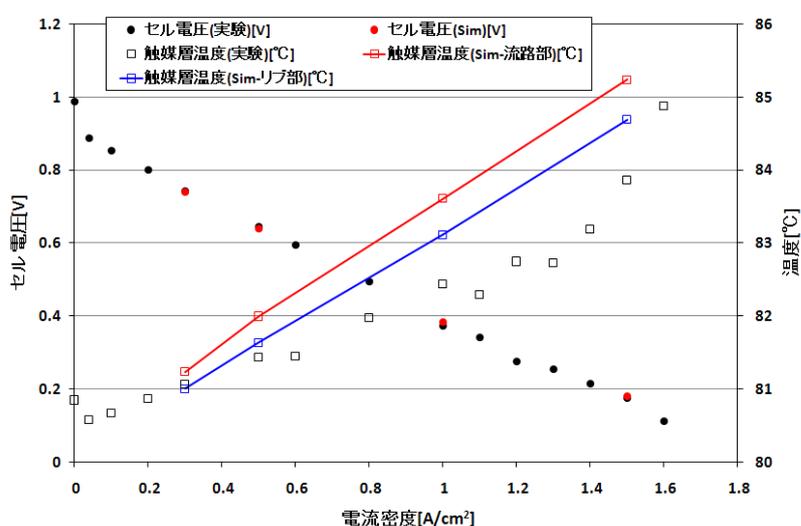


図 3.2-39 温度・電圧における実セルとの比較

一般的なスタックの入口部における条件に対応していると言える。電流密度に関する傾向を、図 3.2-39 に示す。なお、電解質膜の特性に関して、セル電圧が実験値と一致するように調整を行っている。温度測定結果については、傾向は良い一致を示したが、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ において、測定結果が 82.5°C に対して、解析結果はカソード側の流路部で 83.6°C 、リブ部で 83.1°C であり、解析値が実験値より少し高い温度となった。原因については後述するが、各層の膜厚が温度に与える影響は大きく、膜厚は締結前と後で $10\sim 30\%$ 程度圧縮される。実際に断面形状を観察したが、膜厚は均一ではなく場所によって変化している。このような膜厚の影響による誤差も影響しているものと考えられる。

次に、このシミュレーションを用いて、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、セルの中央部の断面における、カソード側の触媒層から流路内の温度・水蒸気・酸素・液体水の分布を解析し、その結果を次頁の図 3.2-40 に示す。各図の横方向は、右半分がリブ部、左半分が流路部を示し、縦軸は上からセパレータ、流路 (またはリブ)、ガス拡散層、マイクロポーラス層 (MPL)、触媒層の順になる。温度についてのみリブ内の温度分布もしている。温度に関しては、流路部とリブ部の触媒層及びガス拡散層の温度差をほとんど生じていない。これは、ガス拡散層の面内熱伝導率が大きいことによるもので、ガス拡散層により温度の均一化が図られていることが

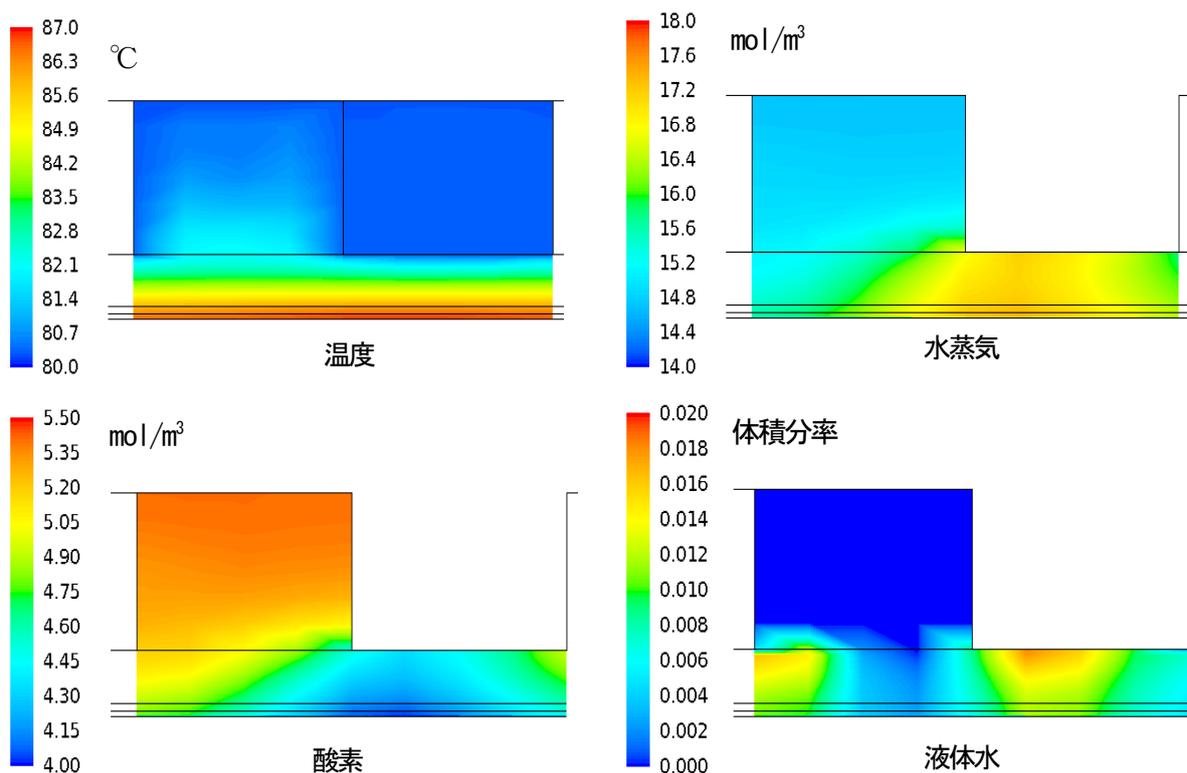


図3.2-40 セル中央断面における分布図

よく分かる。実際の熱流束は、流路部に比較してリブ部が3～4倍程度大きくなっており、ガス拡散層の伝熱特性が重要であると言える。反応に必要な酸素の濃度は、リブの下部で減少し、厚み方向では触媒層において最も減少している。この電流密度では必要な酸素は確保されているが、電流密度を上げていくとこの部分で酸素不足が生じるものと思われる。一方、反応によって生じた水蒸気は、酸素濃度の低い部分で増加している。さらに、液体水の濃度もリブ部で増加している。ただし、液体水の量は、その部分の温度によって影響を受けるため、ここではリブ近傍で多くなっている。電流密度が大きくなると、リブ下の触媒層で酸素の不足が顕著となり、これが物質移動の限界を示すものと言える。これらの改善策の1つとしては、リブ幅を小さくすること等が考えられる。これにより、酸素の物質移動を確保し、酸素濃度の減少を抑えることができる。更に具体的な設計指針の検討に至るためには、触媒層にフォーカスした詳細検討が必要であり、触媒層の物性の確保と触媒層のモデリングが必要と考えられ、今後の研究課題として提案したい。

シミュレーション結果に関して、局所的な蒸発及び凝縮の発生に注目すると、ガス拡散層内の触媒層側で蒸発が生じ、リブの下面で凝縮が生じている。このような潜熱移動によって、熱の移動が助長されていることも分かった。

セル内のガス拡散層(GDL)、マイクロポーラス層(MPL)、触媒層(CL)の厚さの影響を、次頁の図3.2-41に示す。図の横軸はセルの厚さ方向を示しており、おのおの温度、水蒸気、酸素、液体水の各分布を示している。温度が最も高くなるのはカソード側の触媒層で、発生した熱はアノード、カソード双方に伝熱し、放熱している。ここで「ガス拡散層厚」とは標準よりガス拡散層の厚さが100 μm 厚いもの、「MPL無」とはMPLを省いたもの、「CL厚」とは標準よりカソード側の触媒層を20 μm 厚くしたものである。

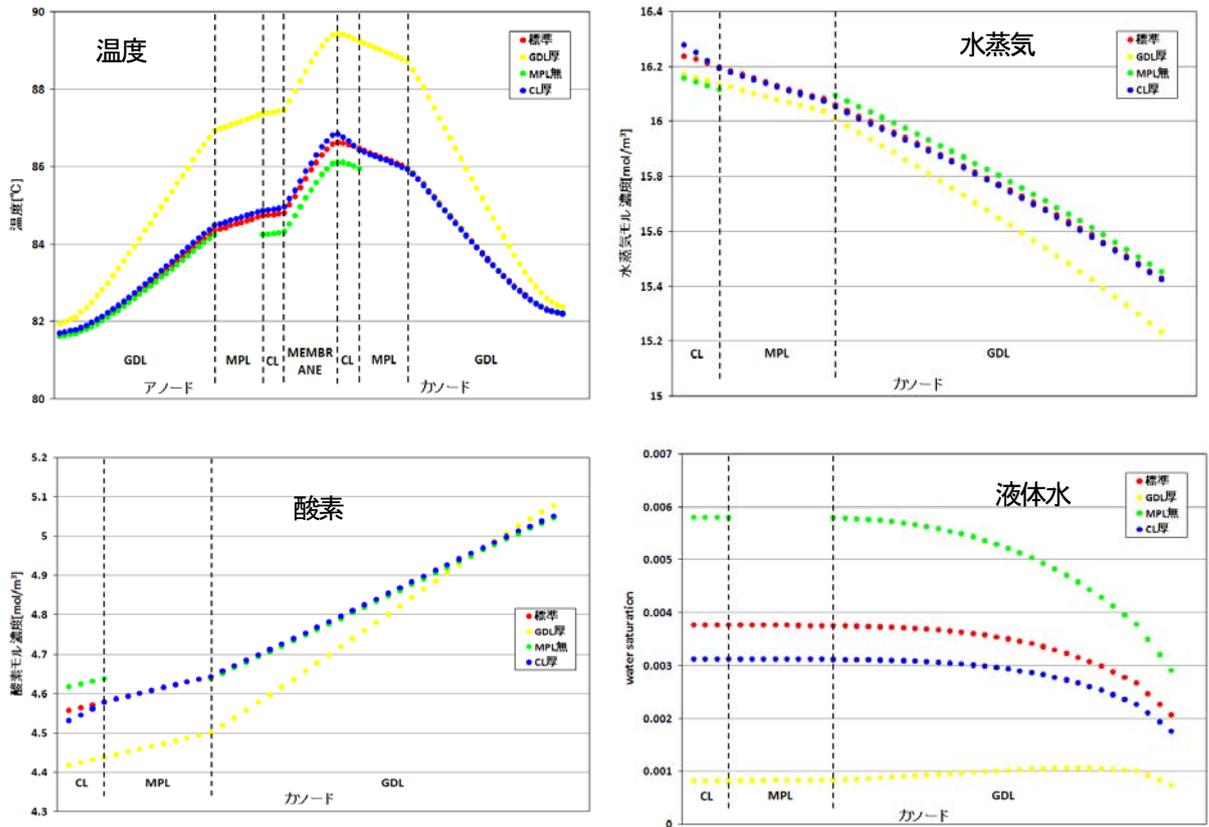


図 3.2-41 厚さが異なる層における物性比較

層の厚さの合計は、

$$\text{MPL 無} < \text{標準} < \text{CL 厚} < \text{ガス拡散層厚}$$

となっている。グラフでは比較しやすいように、各層を一致させて示している。

温度的には、各層の膜厚の合計に比例して温度が上昇している。各層毎に熱伝導率が多少異なるが、結果的には、膜厚の合計が支配的である。したがって、熱的な観点からは各膜厚は薄い方が望ましいと言える。また、ガス拡散層が厚くなると、触媒層における酸素濃度が低下する。酸素及び水蒸気の濃度分布は、各層内において直線的な分布となっており、気体の供給および排出は、対流ではなく拡散律則と言える。したがって、厚みの影響が大きい結果となっている。液体水については、厚みが大きくなると温度が上昇し、凝縮量が低下している。MPLの有無は液体水の分布に影響を与えると思われるが、本モデルでは液体水を均一のみスト流として扱っているため、影響を反映するには限界があるようである。

物性の影響についても検討を行った。ここではガス拡散層の熱伝導率の影響を、次頁の図 3.2-42 に示す。左の図は厚み方向の熱伝導率を 2.5W/mK に固定し、面内方向の熱伝導率を 10、15、20、30W/mK と変化させたもの、右の図は面内方向を 30W/mK で一定とし、厚さ方向を 2.5、3.75、5.0、7.5W/mK と変化させたものである。横軸は、アノードからカソードに至る位置を示している。ガス拡散層の熱伝導が温度上昇に与える影響は大きく、温度差は大きく変化している。どちらも熱伝導率を 3 倍に変化させているが、面内方向の熱伝導率の影響の方が大きくでている。

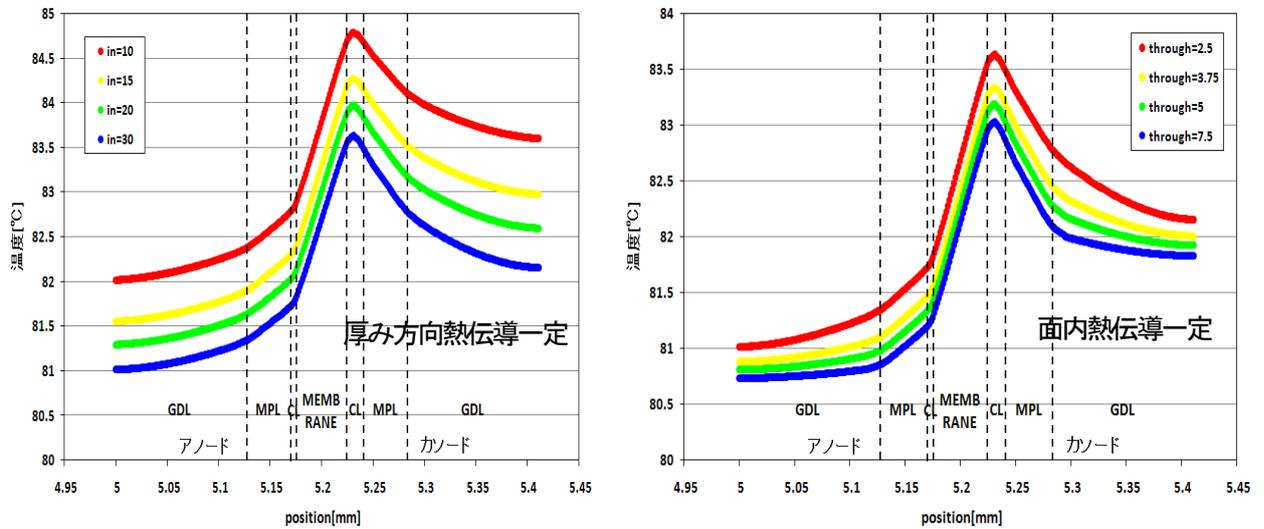


図 3.2-42 熱伝導率の違いによる温度分布

③高温における触媒層モデリング (テキサス大学)

100°C以上の高温におけるセル内部の過渡特性を想定したモデリングを行った。

各層内は均一な層として扱い、各物質各相の支配方程式を用いて解析を行っている。特に触媒層内のアイオノマーに関しては過渡特性を考慮して水の吸着および脱着を考慮している。

仮定としては、全圧一定、温度は一様、単相流、吸着量は一定、ガス輸送は拡散のみ（対流は扱わない）としている。アノードガス拡散層、アノード触媒層、電解質膜、カソード触媒層、カソードガス拡散層における支配方程式を、表 3.2-5 から表 3.2-9 (93 頁) に示す。

また、解析には、各層の空隙率、アイオノマーの体積割合、平均細孔半径、輸送係数、吸脱着速度、浸透係数を使用するが、100°C以上の物性が確保できていないものもあるため、解析結果は80°Cにおける過渡特

表 3.2-5 アノードガス拡散層に用いた支配方程式

Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = \sigma_s^e \nabla \phi_1$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0$
Flux of hydrogen gas, N_{H_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{H_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{H_2}$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{P_G D_{0,H_2}^{eff}} (p_0 N_{H_2} - p_{H_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of hydrogen, p_{H_2}	$p_0 + p_{H_2} = P_G$

表 3.2-6 アノード触媒層に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{e_i}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm} + s_{vsorp}$ $N_{wm} = -\frac{e_i^{eff}}{V_m} D_\lambda^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5\lambda i_2}{22F}$ $s_{vsorp} = k_a(\lambda_{eq} - \lambda)$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = a_{i_2}^o i_{HOR} E$
Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0 - s_{vsorp}$
Flux of hydrogen, N_{H_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{H_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{H_2} - \frac{1}{2F} a_{i_2}^o i_{HOR} E$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,H_2}^{eff}} (p_0 N_{H_2} - p_{H_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of hydrogen, p_{H_2}	$p_0 + p_{H_2} = p_G$

表 3.2-7 電解質膜に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{1}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm}$ $N_{wm} = -\frac{1}{V_m} D_\lambda^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5\lambda i_2}{22F}$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = 0$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$

性を示す。図 3.2-43 は、アノード側相対湿度 90%、カソード側相対湿度 50%において、初期セル電圧 1.1V を 0.5V に変化させた場合の、電解質膜内部の水分の時間変化を示すものである。横軸は膜厚方向を示し、178 μm の電解質膜の両側に 20 μm の触媒層を設置している。初期状態においてはアノードおよびカソード側の相対湿度の影響により、アノード側の水分量が高くなっている。その後発電によりセル電圧が低下すると、カソード側に水が生成し、カソード側の水分量が増加する。解析結果からは、100

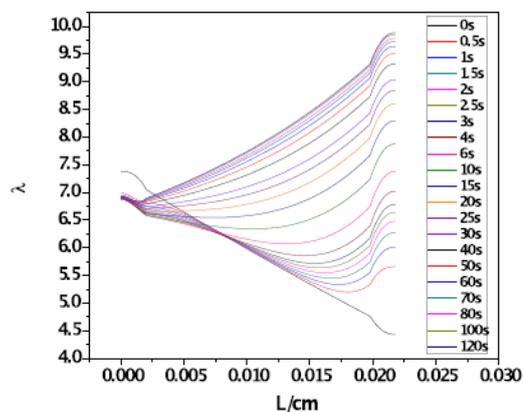


図 3.2-43 触媒層および電解質膜内の水分分布

秒以内で水分量が一定状態に漸近しており、また、水の分布はほぼ直線状態を示していることから定常状態に近い状況に達している。図 3.2-44 はその時のプロトン伝導の変化を示すものである。60 秒程度で一定値に近い値を示している。

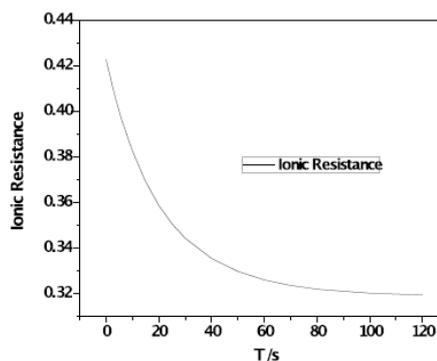


図 3.2-44
プロトン伝導
の変化

表 3.2-8 カソード触媒層に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{e_s}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm} + \frac{1}{2F} a_{12}^o i_{ORR} E + s_{vsorp}$ $N_{wm} = -\frac{e_s^{eff}}{V_m} D_{\lambda}^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5 \lambda i_2}{22F}$ $s_{vsorp} = k_a (\lambda_{eq} - \lambda)$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = a_{12}^o i_{ORR} E$
Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0 - s_{vsorp}$
Flux of oxygen, O_2	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{O_2} - \frac{1}{4F} a_{12}^o i_{ORR} E$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,O_2}^{eff}} (p_0 N_{O_2} - p_{O_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of oxygen	$p_0 + p_{O_2} = p_G$

表 3.2-9 カソードガス拡散層に用いた支配方程式

Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = \sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0$
Flux of oxygen, N_{O_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{O_2}$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,O_2}^{eff}} (p_0 N_{O_2} - p_{O_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of oxygen	$p_0 + p_{O_2} = p_G$

なお、本モデルは100℃以上の温度領域における解析にも対応しているが、現状では使用可能な物性が取得できていないため、今後の物性の取得を待って対応する。

(5) 特許・論文・発表等

表 3.2-10 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	0	1	1
研究発表・講演	6	6	12
合 計	6	7	13

(6) 達成度

サブテーマ「セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析」、サブテーマ「熱伝導／電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明」およびサブテーマ「応力分布測定技術の確立」については、各測定項目に関して目標とした発電温度・湿度・凝結圧下における測定技術を確立し、データ蓄積およびその依存性を把握することができ、目標を達成した。

一方、サブテーマ「計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明」に関しては、上記測定データが使用可能な熱・物質シミュレーションモデルを開発し、物質移動の限界の発生に関して示唆することができた。しかしながら、より具体的な改善策の提案には、触媒層にフォーカスした輸送メカニズムの解析が必要であると言える。

表 3.2-11 物質移動研究における研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究成果	達成度
[1]: セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明	セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明	左記計測技術を確立し、メカニズムを推定した。 具体的には、発電条件における温度 (~80℃、120℃) 湿度 (~90%RH) 凝結圧下の水蒸気およびガスの透過試験技術を確立し、温度および凝結圧の影響を測定した。また、ガス拡散層とともにマイクロポーラス層、触媒層との多層膜の測定を行い、水蒸気の透過挙動を明確化した。さらには、発電条件における温度 (~80℃) 凝結圧下の液体水の透過挙動計測技術を確立し、圧縮応力の依存が大きいことを見出し、内部空隙率の影響であると考察した。なお、100℃から 120℃の測定に関しては、測定技術は確立できたが、詳細なデ	○

		<p>ータ計測に至っていない。今後、自動車用燃料電池で必要となる環境条件を精査し、データ蓄積を図る。</p> <p>一方、温度(～80℃)湿度(～90%RH)におけるガス拡散層およびファイバの親疎水性評価として、水接触角の計測技術を確立し、上市試料のデータ取得を実施し温度、湿度、表面、さらには水滴径の影響を明確化した。</p> <p>⇒ データは企業のセル設計に活用されている。企業最新開発品のデータ取得依頼も受けている。</p> <p>研究機関からの共同研究申込みを受けている。</p>	
<p>[2] : 熱伝導/電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明</p>	<p>熱伝導性の計測技術の確立とメカニズム解明 電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明</p>	<p>左記計測技術を確立し、メカニズムを推定した。</p> <p>具体的には、発電条件における温度(～80℃、120℃)湿度(～90%RH)締結圧下の熱伝導特性について、特にその構造に由来する異方性を考慮した計測技術を確立し、上市試料について、温度、湿度、および締結応力の影響に関するデータ取得を実施し、構造との関係を考察した。また、発電条件における温度(～80℃、120℃)湿度(～90%RH)締結圧下の電気伝導特性について異方性を考慮した計測技術を確立し、上市試料について、温度、湿度、および締結応力の影響に関するデータ取得を実施した。さらに、触媒層についてもデータ蓄積を行った。</p> <p>⇒ データは企業のセル設計に活用されている。企業最新開発品のデータ取得依頼も受けている。</p>	<p>○</p>

<p>[3]: 応力分布測定技術 確立</p>	<p>応力分布測定技術の確立</p>	<p>左記技術を確立した。 具体的には、発電条件における温度（～120℃）湿度（～90%RH）のチャンバー内でセル面内方向に生じる応力分布を測定する技術を開発し、試作セルを用いて、温度、湿度の影響を測定した。 ⇒ 今後公表予定、企業のセル設計に活用される。</p>	<p>○</p>
<p>[4]: 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明</p>	<p>計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明</p>	<p>左記シミュレーション技術モデルを開発し、メカニズムを提示した。 具体的には触媒層における物質移動現象解析に不可欠である構造の観察技術として、走査型プローブ顕微鏡の検討を実施し、ケルビンフォース顕微鏡が有用であることを見出し、70℃-相対湿度80%環境条件下で触媒層の構造観察に成功し、これによりモデル化に成功した。 ついで、燃料電池内部での熱・物質移動シミュレーションを実施した。計算に用いる物性・特性値は上記の各測定結果を用い、検証のため触媒層の温度計測を行った。計算結果から、高電流密度においてリブ下部において物質移動の限界による反応ガス不足が発生することが判明した。 ⇒ 今後公表予定 企業のセル設計に活用され、低コスト化・高性能化に資する。</p>	<p>△</p> <p>物質移動速度の向上に関する提案については2012年までに達成見込み</p>

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

4. まとめ

4. 1 目標の達成度

本事業の各研究開発項目（テーマ）の主な目標、研究開発成果、および達成度を以下にまとめる。

表 4.1-1 主な研究開発項目の達成度

研究開発項目 (テーマ)	目標	研究開発成果	達成度
【1】 電極触媒 研究	<ul style="list-style-type: none"> ・サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立 ・ナノメートルオーダーで制御された三相界面を持つ触媒/担体の開発 ・超薄膜における触媒活性に影響を及ぼす下地基板の影響を明確化 ・構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態を制御した白金ナノ粒子)の合成技術確立 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記技術の各要素技術を確立 ⇒研究機関からの技術採用の相談を受け要素技術を紹介 ・左記触媒/担体の開発に成功 ⇒次世代触媒層材料として注目されている ・下地基板の影響を明確化 ・左記技術を確立 ⇒研究機関からの技術採用の相談を受けている 	○
【2】 電解質 材料研究	<ul style="list-style-type: none"> ・実作動環境に対応した雰囲気での高次構造解析および水挙動解析技術の確立 ・実作動環境に対応した雰囲気でのガス透過率と自由体積計測技術の確立 ・化学的劣化を確認するためのイメージング技術、機械的劣化評価技術の確立 ・電解質開発のモデルとなりうる実用可能な炭化水素系電解質膜の開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記手法を確立、メカニズムを解明 ⇒4社、1大学へ技術移転 ・左記手法を確立、メカニズムを解明 ⇒共同研究申込みあり ・単膜での評価法を確立 ・左記電解質膜の開発に成功 ⇒メーカーから技術供与の依頼を受けている 	◎
【3】 物質移動 研究	<ul style="list-style-type: none"> ・セル構成要素に関する高温水蒸気、ガス等透過挙動計測技術確立、メカニズム解析 ・熱伝導/電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明 ・応力分布測定技術の確立 ・計測データを活用したシミュレーションによるミクロ物質移動メカニズムの解明 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記計測技術を確立、データ蓄積および温度/湿度/締結圧の影響を把握 ⇒データを企業のセル設計に活用、企業開発品の測定依頼、研究機関から共同研究申込みあり ・前述測定データが使用可能な熱/物質移動シミュレーションモデルを開発 ・物質移動の限界発生に関する指針提示 	○

			⇒今後公表予定 企業のセル設計に活用され 低コスト化・高性能化に資す る	
--	--	--	---	--

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

4. 2 成果の意義

本事業は、前述の様に、燃料電池の心臓部となる電解質膜電極接合体(MEA) およびガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)における発電効率損失に関わる現象の計測・解析技術の開発を通じて、メカニズム解明に基づく革新的材料創製やシステム設計の指針作りに貢献することを目的として実施したものであり、創出された研究開発成果の意義を以下に記す。

(1) 電極触媒研究

前述の様に、燃料電池本格普及に向けての最大課題である低コスト化と高性能化は、電極触媒の寄与が大きいが、とりわけカソードの活性過電圧の低減と劣化抑制に向けてのアプローチが切望されている。産業界からは、カソードにおける酸素還元反応(ORR)の反応機構の定量化およびそれに影響を与える各種因子の特定が切望されている。

ORR 反応追跡は従来電気化学的検討あるいは電子分光学的検討で行われてきたが、明確な結論が出ていない。本事業成果である表面増強振動分光法は、電気化学法の課題である時間分解が可能であること、また電子分光法の課題である電解質界面での測定が困難である点を克服出来ることを示したことで画期的なものと言える。とりわけ、時間分解振動分光法と電気化学マイクロ流路を組み合わせた計測システムは、従来は酸素還元反応の速度論的計測技術に応用された例が無いが、本研究により実現の可能性を示すことが出来た。また、耐久性に優れる表面増強赤外吸収分光基板の簡便な調製法の開発により、計測精度を飛躍的に増加させることが出来、いくつかの研究グループより公表結果に対する照会を受けるとともに共同研究の相談を受けている。開発技術は今後分光解析の分野で幅広い応用が期待出来る。さらには、白金量低減の旗頭であるコアシェル型触媒をモデル化した超薄膜系での諸現象解明に資する解析技術開発を目標とし、白金超薄膜/単結晶基板に適した技術開発に成功し合わせて活性化要因の特定等に成功した。

以上の成果はいずれも今後の触媒材料開発を促進し、産業界が切望する触媒高性能化、低コスト化に結びつくものである。

現実の触媒系は構造・構成等が複雑であることから、反応メカニズム解明をより精緻に行うために、極めて均一かつ単純化したモデル触媒あるいはモデル触媒/担体が必須である。本事業では、担体の構造、サイズを均一に制御したメソポーラス担体および、先端的なナノテクノロジーの適用により、従来の触媒調製技術では不可能であったサイズ・形状や異種金属複合構造、組織化状態を制御した白金ナノ粒子(群)の合成技術を成果として創出したORRの精緻解析に大きな貢献を果たしたものである。また、メソポーラスカーボン担体の開発では、直接合成法によりポアサイズの制御を向上させることで、メソ孔に特有と思われる白金溶解抑制等の特異な性質を発現させ高性能触媒の開発への足懸りになると思われる。また、メソポーラスカーボン担体を垂直配向自立膜(自己支持膜)として合成する方法も見出しており新たな触媒層構築の選択肢として産業界/学界から注目を浴びており、論文引用も10件を超えている。

白金ナノ粒子合成技術は、これにより白金触媒の革新的性能向上に向けた開発の促進が期待できるものであり、研究グループから技術供与に関する相談を受けている。

(2) 電解質材料研究

前述の様に、燃料電池本格普及に向けての最大課題である低コスト化と高性能化には、電解質材料の寄与も大きい。とりわけ高温・低加湿条件下において大電流密度作動を実現するためには、物質移動に伴う損失(拡散過電圧)の大きな要因である電解質材料中のプロトン伝導性等の向上検討が急務である。これを受けて、本事業ではプロトン伝導性を律する要因解明技術の確立を目標に掲げた。これまでプロトン伝導性は比較的大面積(10mm 四方以上)のマクロ測定により求められるものであり、本来のミクロ的構造との相関が考察し難いことが課題であったが、本事業では、電気化学原子間力顕微鏡と核磁気共鳴の汎用装置を用い、燃料電池作動環境雰囲気を実現出来る様に改良する試みと新しい解析手法の開発を実施した。いずれの計測解析手法とも技術確立に成功しミクロ的なプロトン伝導経路の可視化やプロトン伝導を律する水の易動性を定量的に考察するに至った。因みに、電気化学原子間力顕微鏡(e-AFM)によるプロトン伝導パスの直接観察や、核磁気共鳴(NMR)法による水の拡散係数や緩和時間分布測定技術は世界トップレベルの解析手法であり、多くの照会を受けている。また、再現性に優れた構造既知のモデル電解質材料を新規に開発し測定対象とすることにより、ブロック共重合ポリマーの優位性のあるべき材料の指針として提示出来た。低加湿条件、とりわけ高温下におけるプロトン伝導性の確保は今後のMEA設計、如いては燃料電池システムの低コスト化に大きく寄与出来るものと言える。

電解質材料の特性の中でガス透過性は、重要な因子であり、かつ電解質膜と触媒層電解質(アイオノマー)では相反する特性が要求されていることからそのメカニズム解明等が待たれていた。本事業においては、この解明に自由体積の概念から取り組み、課題であった実作動環境での計測技術(陽電子消滅法を活用)を確立し、そのメカニズム解明に成功した。

上記のプロトン伝導ならびにガス透過に関する研究開発成果については、まさに世界に比類の無い精度を有するものであり、かつ小面積単膜でも評価が可能であることから、材料研究現場での迅速な評価ツールとして有用であり、事業期間内に計4企業・1大学に技術移管が完了し、材料開発現場での開発促進に貢献した。

また、炭化水素系電解質材料は、その合成技術の自由度が高いことや、汎用材料をベースに用いることが出来る事等から、期待されて久しいものの、プロトン伝導性や、耐久性等からその実現には時間がかかるものと目されていた。しかしながら、本事業では、世界に先駆けてマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その化学構造と高次構造、物性の相関を解明することができた。さらに、開発した炭化水素系モデル電解質材料は、産業界提案の暫定目標を概ね満たすなど優れた性質を有することからその将来性に大きな期待が寄せられており、企業(電解質膜メーカー、スタックメーカー)からの技術提供の申込みを受けている。

(3) 物質移動研究

燃料電池のコスト低減、性能向上の一つのアプローチとして、反応ガスや生成した水蒸気・液体水の物質移動速度の改善により、発電時の電流密度を増加させ、小型化設計の実現を目的とするものである。特に、物質移動に伴う損失の最大要因である触媒層及びガス拡散層における物質移動の改良検討に資するために、反応ガス、水、熱、および電気等の物質移動計測技術開発を目標とし、燃料電池実作動環境条件下での測定技術検討を実施した。従来、燃料電池セルの設計には各種のシミュレーションによる最適化が行われているが、そこに用いられるデータは室温、大気雰囲気、ブロック試料等の所謂汎用データが用いられていた。本事業においては、温度のみではなく、高湿度状態と、さらには締結圧力に相当する応力印加状態を、おのおの独立して制御できる測定技術を確立した。これにより、現状の燃料電池の作動状態(温度~80℃、湿度~

100%RH、締結圧力～2MPa) におけるデータ蓄積と各因子の影響を明確化し、今まで室温での物性値を使用せざるを得なかった業界に対して、有効な情報を提供した。さらに、産業界からの要請により開発した 120°C までの加湿状態の測定を可能にする技術に関しても、加圧条件への対応とともに、高温の加圧下における湿度制御の確立は、世界に例を見ないものである。

また、接触角の測定に関して 10 μm 程度までの液滴を測定できる技術は世界初であり、実際に測定結果から液滴径の影響が明確化されたことは、MEA の設計に関して与える影響は大きい。これらの計測技術により得られる計測データの蓄積と公開は、世界に先駆けるものであり、スタックメーカーにおいて設計およびシミュレーションに利用されている。

さらに、測定データを用いたシミュレーションにより、MEA 内の熱および物質移動を解析し、物質移動の限界を推定した。限界はリブ部の触媒層において発生し、経験的な知見を裏付けることができた。

「物質移動の限界の把握とそれを打破する設計指針の確立」には、触媒層にフォーカスしたより詳細な解析が必要であり、次期事業の課題として提案している。

4. 3 知的財産権等の取得

事業期間中に、産業技術総合研究所固体高分子形燃料電池先端基盤研究センターおよび北陸先端科学技術大学院大学で各 1 件（計 2 件）の特許出願があり、適切な手続きにより進められている。

前者は、「メソ孔カーボン担体自立膜の製造方法」として、メソ細孔の細孔径および細孔間隔を均一に制御したカーボン担体自立膜の製法特許であり、次世代触媒層の有力な候補材であることを期待し、外国出願（米国・EC 向け）とした。北陸先端科学技術大学院大学の出願は、現状最適サイズと言われている 3 ナノメートル (nm) 近傍の立方体型白金触媒粒子を任意サイズ (2.5～10nm) で均一に作製する製法特許、「形状、サイズ、配列を緻密制御した立方体型金属ナノ粒子の製造方法」である。現状国内出願であるが、状況を見て国外出願も想定している。

4. 4 成果の普及

成果の普及については、タイムリーな発表に心がけるとともに、発表メディアも学界・産業界の注目度の高いものを取りこむようにし、有効性の高い成果普及に努めた。

知的財産、成果普及について下記の表にまとめる。

表 4. 4-1 特許、論文、外部発表等の件数

	2008 年	2009 年	2008-09 年 計
	H20 年	H21 年	
特許出願(権利化)	0	2	2
論文(査読付き)	13	23	36
論文(査読無し)	0	3	3
研究発表・講演	87	77	164
新聞雑誌等への掲載	0	2	2
展示会への出展	0	3	3
合計	100 件	110 件	210 件

平成 22 年 8 月 31 日現在

産業界に向けての迅速な公開を目指して、産業界の燃料電池技術者を対象としたイブニングセミナー（非公開）およびFC-Cubic ワークショップ（公開）を計4回開催し、延 299 人の参加を得た。

具体的には、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）の会員企業技術者を対象として、下記3回のイブニングセミナーを実施した。

- ① 電極触媒関連テーマ（山梨大学の招待講演を含む）、2008年7月15日
- ② 電解質関連テーマ（山梨大学との共催）、2008年11月17日
- ③ 物質移動関連テーマ（自動車・定置用燃料電池メーカーからの招待講演を含む）、
2009年11月10日

いずれのセミナーに於いても、テーマを明確にして直接技術者に問いかけること、論文投稿受理あるいは口頭発表予稿送付直後のフレッシュな内容を公開すること、さらには研究者間の距離を短くするためにポスター発表形式とする等の工夫を織り込んだ。

これと並行して、公開制のFC-Cubic ワークショップを1回開催した（2009年4月8日）。本事業の研究成果とそれに関連する国内外の話題について招待講演を通じて同時に提供し、産業界に総合的な情報公開とベンチマーキングをねらいとして実施した。比較的小規模のワークショップとすることで、発表者～聴講者の距離感を縮める工夫を織り込み、結果として人的連携の強化が果たせた。

また、日本企業は複数企業が集合している場では活発な議論が進みにくいことを受けて、直接企業を訪問する形式での交流会を開催した。2008年度はアイシン精機、日産自動車、松下電器（現パナソニック）、トヨタ自動車、東芝燃料電池システムズ、米国General Motors、本田技術研究所と、また2009年度は新日本石油（現JX日鉱日石エネルギー）との実績（企業によっては複数回）を重ねた。

上記取り組みの成果として、期待に違わず技術展開を希望する企業が続出したため、NEDO 技術開発機構との検討を経て、公募制度による技術成果移転制度を新たに設定し、公開公募⇒外部委員による採択審査を経て計6社の企業（住友化学、東亜合成、W. L. Gore & Associates、東洋紡績、ジャパングアテックス、日産自動車）への技術移転を図った。結果として、展開途中での2社の合併および1社の燃料電池事業からの撤退により実質4社となったが、電解質関連技術3テーマ、また物質移動関連1テーマの移転が期間中に進み、それぞれ素材開発あるいはMEA開発等の促進に貢献した。具体的には、企業における開発試作品の評価を本事業成果をツールとして実施し、適切な改良指針を創出した。一部の開発品は、すでに製品化検討に織り込まれている。