

## ナノ・マイクロ多孔質場の形成と制御

### ～固体高分子形燃料電池電極触媒層の構造制御を目指して～



研究ノート

津島 将司\*, 鈴木 崇弘\*\*

Fabrication and control of nano-micro scale porous electrodes  
in polymer electrolyte fuel cells

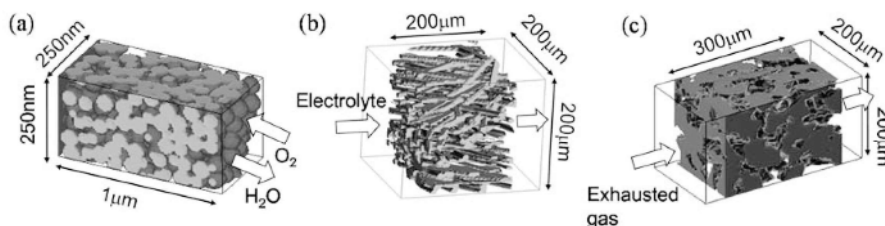
Key Words : porous media, electrodes, polymer electrolyte fuel cells,  
nano-micro fabrication

#### はじめに

多孔質場は限られた空間内において、異なる二相間の界面積の大幅な増大をもたらすことから、様々な工業分野で用いられている。図1は我々のグループで扱っている多孔質材料であり、固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell, PEMFC) の電極触媒層 (図1(a)), レドックスフロー電池 (Redox flow battery, RFB) の炭素ファイバー電極 (図1(b)), 自動車排ガス浄化用のセラミックフィルター (図

1(c)) の構造を示している。実際の使用においては、反応物質が多孔質空隙内を輸送され、多孔質表面に付与した触媒作用により化学反応が進行する。その際、生成物の系外への速やかな排出も求められる。

固体高分子形燃料電池であれば、反応物質は水素 (アノード側) または空気中の酸素 (カソード側) であり気相として供給される。レドックスフロー電池であれば電解液中の金属イオンが反応物質であり液相である。自動車排ガス用浄化フィルターでは気



(a) Catalyst layer for PEMFC (b) Fibrous electrode for flow battery (c) Ceramics filter for exhausted gas treatment

Fig.1 Variation of nano/micro porous materials used in fuel cells, batteries and filters.



\*Shohji TSUSHIMA

1972年5月生  
大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻  
博士後期課程修了 (1999年)  
現在、大阪大学大学院工学研究科機械工  
学専攻 教授 博士(工学)  
エネルギー反応輸送学, 熱流体工学  
TEL : 06-6879-7304  
FAX : 06-6879-7305  
E-mail : tsushima@mech.eng.osaka-u.ac.jp



\*\*Takahiro SUZUKI

1987年3月生  
東京工業大学大学院理工学研究科機械制  
御システム専攻博士課程修了 (2013年)  
現在、大阪大学大学院工学研究科機械工  
学専攻 助教 博士(工学)  
熱流体工学, 微細加工  
TEL : 06-6879-4491  
FAX : 06-6879-4491  
E-mail : suzuki@mech.eng.osaka-u.ac.jp

相として供給されるが、ディーゼルエンジンからの排ガス浄化においては、反応だけでなく、微粒子捕集などの機能も求められる。反応の促進という観点からは反応表面積の増大は効果的であることから、多孔質場はナノスケールからマイクロスケールの複雑構造を有することとなる。その一方で、反応生成物の輸送促進という観点からは多孔質構造の微細化は輸送係数の低下をもたらす。そのため反応と輸送を考えると、これらの多孔質構造の設計はトレードオフの関係となる。しかしながら、我々のグループでは、現状の問題点を明らかにした上で多孔質場の構造と作製方法を一から見直すことで、さらなる高性能化が実現できるものと考え、研究を進めている。本稿では、固体高分子形燃料電池の電極触媒層の構造制御を目指した我々の取り組みを紹介する。最初に、固体高分子形燃料電池における反応と輸送が

関わる課題を示す。その上で、電極触媒層の作製条件がナノ・マイクロ構造に及ぼす影響を示し、電極触媒層の構造制御を目指した乾燥過程の *in situ* (その場) センシングと固液挙動解析について述べる。

### 固体高分子形燃料電池における反応と輸送

固体高分子形燃料電池は、高い発電効率が実現できることから、家庭用コージェネレーションシステムおよび燃料電池自動車の動力源として一般への発売が開始されている。さらなる普及拡大<sup>(1)</sup>のためには低コスト化が必須であり、使用部材の低減、すなわち、より小さな燃料電池で大きな出力を実現する高出力密度化、が技術課題であるといえる。

固体高分子形燃料電池は、図2のように固体高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) の両側を電極触媒層 (Catalyst Layer, CL), 微細孔層 (Micro Porous Layer, MPL), ガス拡散層 (Gas

Diffusion Layer, GDL) で挟み、それぞれのガス流路から水素または酸素 (空気) を供給する構造となっている。電極触媒層は、白金 (またはその合金) 粒子 (粒径 2 ~ 5 nm 程度) を電子伝導体であるカーボン粒子 (直径 50 nm 程度) 上に担持した白金担持カーボン粒子とプロトン伝導体である電解質 (高分子アイオノマー) から構成される多孔質層である。物質輸送の観点から高性能な電極触媒層には、①プロトン (H<sup>+</sup>) 伝導 (電解質), ②電子伝導 (カーボン), ③反応生成物輸送 (空隙) のための連通した経路が形成され、かつ、触媒である白金粒子へプロトン、電子、反応物 (水素または酸素) が供給される構造となっていることが求められる (図3)。多孔質電極の最適構造の設計と製作という観点からは、プロトン、電子、反応生成物の輸送特性を把握した上で、電解質、カーボン、空隙の空間占有割合を設計し、その構造を実現する製作手法の確立が必要となる。

### 電極触媒層の作製条件とナノ・マイクロ構造

図4は電極触媒層断面の電子顕微鏡像である。電極触媒層中の高分子アイオノマー (I) とカーボン (C) の質量割合 (I/C) が 1.0 (図4(a)) と 3.0 (図4(b)) の異なる条件で作製された電極触媒層の構造を比較している。I/C=1.0 では連通した空隙構造が形成されているが、I/C=3.0 の条件では空隙に高分子アイオノマーが入り込み反応生成物の輸送経路が十分でないことがわかる。燃料電池の発電性能は I/C=1.0 において良好であることが実験によって示されている<sup>(2)</sup>。これらの電極触媒層は、材料である高分子アイオノマーと白金担持カーボン粒子を溶媒中で混合分散して触媒懸濁液を作製し、塗工、乾燥により作製されたものである。材料の混合割合だけでなく、それぞれの工程の操作条件により形成される触媒層

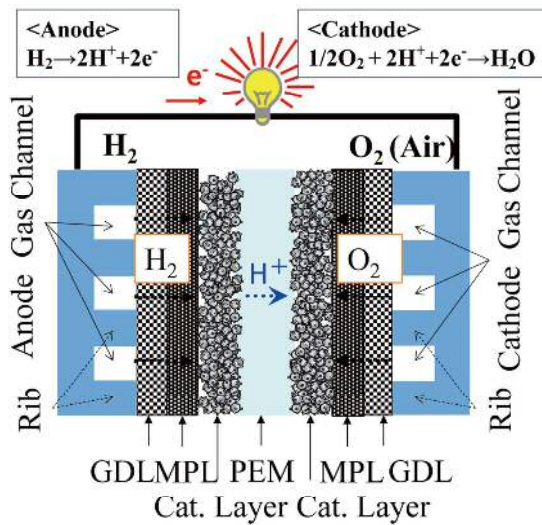


Fig.2 Schematic of a polymer electrolyte fuel cell

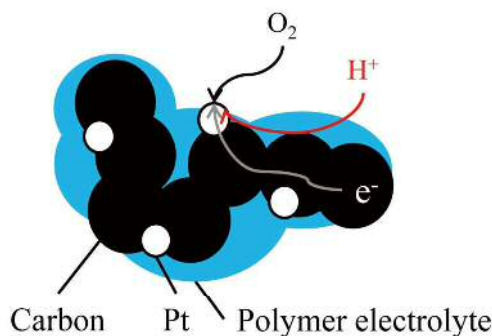


Fig.3 Transport path of proton, electron and reactant gas in catalyst layer in PEFC

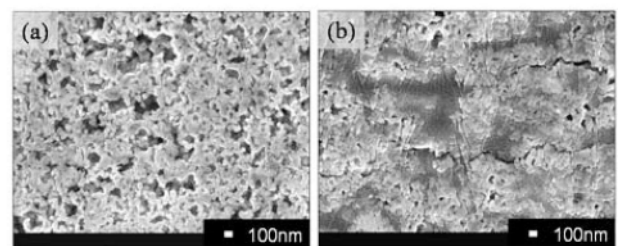
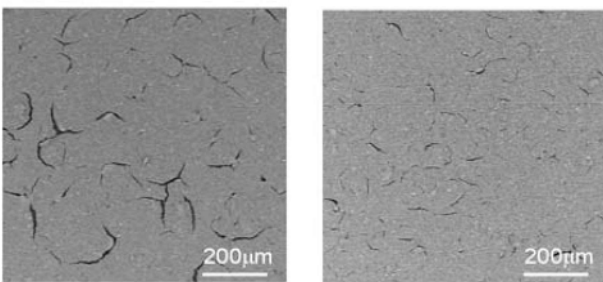


Fig.4 Cross-sectional SEM images of the catalyst layers with I/C 1.0 (a) and N/C 3.0 (b).

構造は異なり、その結果として電池性能が異なってくる。

図5は触媒懸濁液の乾燥工程における雰囲気湿度をそれぞれ10%と50%にした場合の電極触媒層の表面SEM像である。雰囲気湿度が小さい条件(10%RH)において、長さ200 $\mu\text{m}$ 、幅20 $\mu\text{m}$ 程度の比較的大きなき裂(クラック)の形成が確認される。従来、このようなマイクロクラックは抑制されるべきものとされてきた。しかしながら、我々のグループも含めて、マイクロクラックは燃料電池の発電時に発生する液体水の輸送経路として機能し、燃料電池の性能向上をもたらす可能性が指摘されてきている<sup>(3,4)</sup>。このような背景から、より積極的に電極触媒層のナノ・マイクロ構造を作りこむための研究開発を進めている。



(a) 10%RH (b) 50%RH

Fig.5 SEM images of the catalyst layers fabricated at different relative humidity.

### 電極触媒層の乾燥過程の in situ センシング

図6は触媒懸濁液の乾燥工程における炭素粒子ネットワークの形成を in situ (その場) センシングす

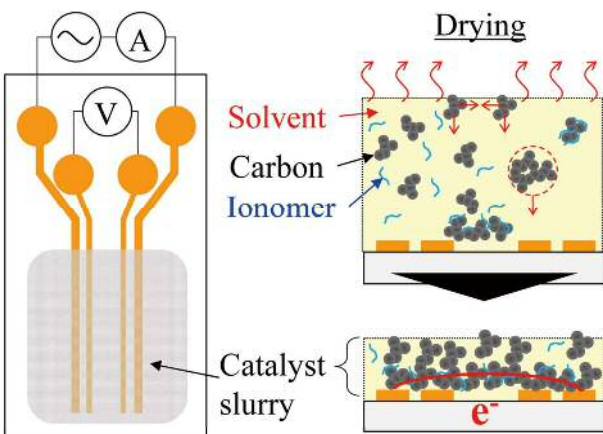


Fig.6 A microelectrode chip for in situ sensing the drying behaviors of the catalyst slurry.

るためにフォトリソグラフィ技術を用いて作製したマイクロ電極である<sup>(5)</sup>。幅100 $\mu\text{m}$ の4本のマイクロ電極上に触媒懸濁液を塗工し、交流四端子法により抵抗を時系列測定する。図7が測定例であり、ここでは、カーボンブラックと高分子アイオノマーに溶媒を混合させて触媒懸濁液を調合し、初期懸濁液質量に対するカーボンの質量割合(wt%)をパラメータとして比較した。触媒懸濁液の塗工直後は抵抗値がほとんど変化せず、その後、抵抗値が急激に低下した後に、一定値に収束することが示された。抵抗値の急激な低下は触媒懸濁液の乾燥に伴う炭素粒子の沈降堆積と端子間の導電ネットワークの形成を示している。さらに、カーボン質量割合を高くすると、急激な抵抗低下までの所要時間が短くなることが示された。

触媒懸濁液の乾燥過程においては、炭素粒子だけでなく、高分子アイオノマーの挙動についても重要であり、乾燥条件に依存して電極触媒層の厚さ方向に空間分布が形成されることが予想される。現在、交流四端子法を用いた触媒懸濁液の電気化学インピーダンス測定に取り組んでおり、それとともに数値シミュレーションによる検討も進めている。

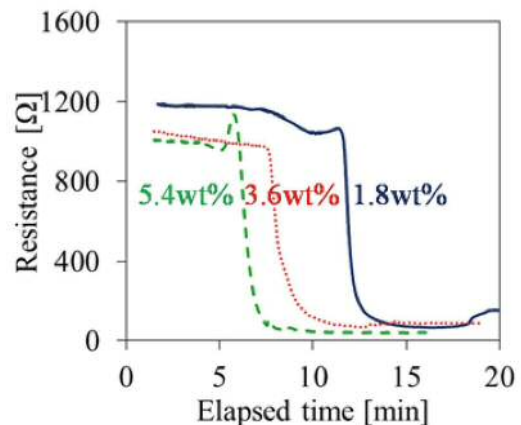


Fig.7 Temporal variation of high-frequency resistance of the catalyst slurry under drying

### 電極触媒層乾燥過程の固液成分挙動解析

図8は触媒懸濁液の乾燥過程における固相成分の厚さ方向分布を解析したものである<sup>(6)</sup>。ここでは、炭素粒子を粗大粒子(p1)、高分子アイオノマーを微小粒子(p2)としてモデル化し、p1とp2の初期体積割合が1.9%と1.7%、初期触媒懸濁厚さ100 $\mu\text{m}$ における解析結果を示している。乾燥過程は、蒸発

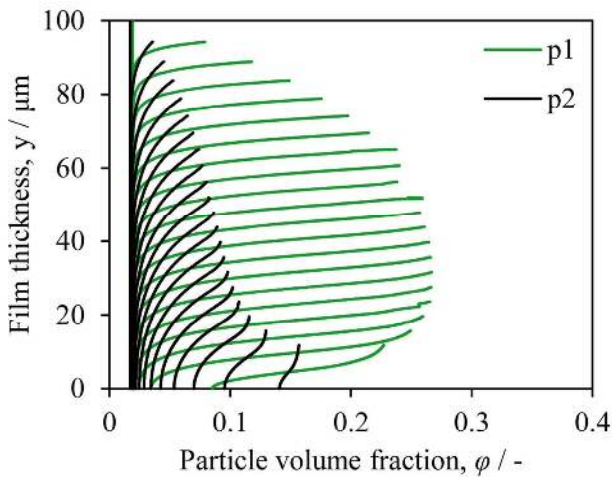


Fig.8 Particle distribution of two-component slurry in the evaporation regime.

支配, 沈降支配, 拡散支配の三つの形態に分類される<sup>(7)</sup>. ここでは, 我々のグループが実験的に観察した乾燥に伴い溶媒蒸発速度が低下<sup>(5)</sup>する現象について, 表層の固相粒子による有効蒸発面積の低下を考慮したモデルを構築した. 図より, 乾燥過程において粗大粒子は懸濁液表層に滞留するため, 厚さ方向に顕著な分布を形成することがわかる. その一方で, 微小粒子については拡散係数が大きいために厚さ方向の分布の形成は緩和されているものの, 懸濁液表層で体積割合の増大が確認される. 実際の電極触媒層においても, 図9に示すように電極触媒層の厚さ方向にフッ素(F)の分布が形成されていることが明らかになってきている. ここでは, 乾燥後の電極触媒層を電解質膜に熱転写しており, 電解質膜

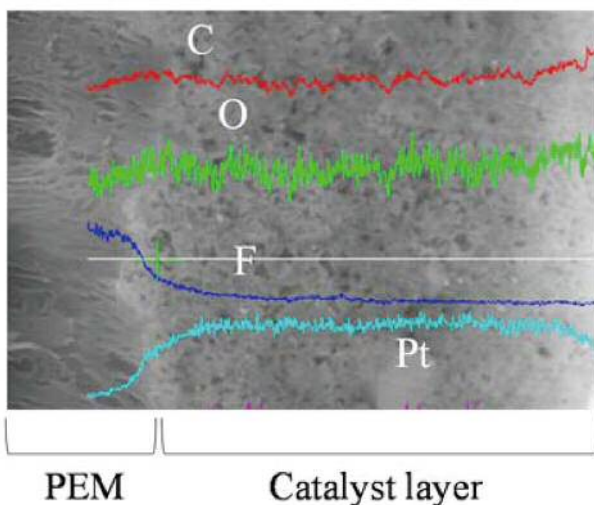


Fig.9 EDX analysis of the catalyst layer with hot-pressed on the polymer electrolyte membrane

近傍においてフッ素成分が増大していることは, 懸濁液の乾燥時に高分子アイオノマーが表層に滞留していたことを示唆している.

### まとめ

電極触媒層のナノ・マイクロ多孔質場の構造制御は, 固体高分子形燃料電池において, プロトン, 電子, 反応生成物の速やかな輸送と反応を実現するために重要である. これまで経験的に進められてきた部分も多く, 電池性能の一層の向上に向けては, 材料の混合, 塗工, 乾燥などの素過程を基礎的に明らかにした上で, 電池性能との相関を解明し, 構造制御手法を確立する必要がある. そのためには, 触媒懸濁液の構成する物質を「部品」として捉え, それをいかにして「組み立て」ていくのか, という機械工学からの視点が有用であると考えている. 当然, 最適な「設計」を明らかにすることも求められる. これらが揃って初めて, ナノ・マイクロ多孔質場の構造制御が実現でき, 「次世代のものづくり」につながるものと考えて研究を進めている.

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金の支援によってなされたものである. 関係各位に謝意を表す. また, 本研究を進めるにあたり, 支援していただいた教職員ならびに学生諸氏に謝意を表す.

### 参考文献

1. 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ), FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ, 2010年3月.
2. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, *Int. J. Hydro. Energy* **36**-19, 12361 (2011).
3. 津島将司, 松井陽平, 平井秀一郎, 第51回伝熱シンポジウム講演論文集 C213 (2014).
4. S. Tsushima, S. Hirai, *J. Therm. Sci. Tech.* **10**, 1-12 (2015).
5. T. Suzuki, M. Kobayashi, H. Tanaka, M. Hayase, S. Tsushima, *ECS Trans.* **69**-17, 465-470 (2015).
6. 鈴木崇弘, 津島将司, 第53回伝熱シンポジウム講演論文集, B211 (2016).
7. C. M. Cardinal, Y. D. Jung, K. H. Ahn, L. F. Francis, *AIChE Journal* **56**, 2769-2780 (2010).