

氏名	高橋 研人
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲第407号
学位授与年月日	平成29年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム
学位論文題目	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading Cathode Catalyst Layers Prepared by the Electrospray Method for Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) (静電スプレー法を用いた固体高分子形燃料電池における低白金カソード触媒層のセル性能向上)
論文審査委員	主査 教授 内田 誠 教授 犬飼 潤治 教授 柿沼 克良 教授 田中 功 大邱慶北科学技術大学（韓国）教授 Kim Hasuck 客員准教授 妹尾 博

学位論文内容の要旨

第1章では、固体高分子形燃料電池(PEFC)の構成要素と課題、目標とその実用化の意義について述べている。PEFCは幅広い分野に応用が期待されているが、発電性能(カソード性能)が低いことが課題である。その主な理由としてカソード内において反応物(電子や酸素ガス)の輸送パスが十分形成されておらず、触媒の利用率が低いことが先行研究で示されている。その改善のためには触媒層内のアイオノマー被覆状態やガス拡散能の向上が必要である。本研究では静電スプレー(ES)法という触媒層作製方法に着目し、触媒層の構造の観点から触媒の高利用率化を目的としている。同章にはES法の塗布メカニズムやメリットについても詳しい説明をしている。第2~4章では異なる触媒担体を用いた際のインク吐出安定性やセル性能と触媒層のモルフォロジーについて調査し、その結果を記載した。

第2章ではES法のためのPt担持グラファイトカーボンブラック触媒(Pt/GCB)およびPt担持TaドーパSnO₂触媒(Pt/Ta-SnO₂)による塗布モードを調査した。Pt/GCBを用いた

インクを塗布した際に、最も安定に微細な液滴を形成するコーンジェットモードが見られ、その形成条件はノズル内径やノズル - 基盤間の距離が大きくなるとノズル近傍の電場の減少により高電位側にシフトする傾向がみられた。Pt/Ta-SnO₂ を用いて作製されたインクの粘度は Pt/GCB を用いた場合の約 20%程度しかなく低粘度であった。その為インクを塗布しようとする重力によってインクがノズルから流れ出でしまい、当初コーンジェットモードは確認されなかった。そこでインク貯留槽内の負圧を制御することでこの問題を解決し、コーンジェットモードの形成を確認した。その形成条件は Pt/GCB と多少差異が見られたものの同様の傾向を示した。インクの粘度とインク貯留槽内の負圧には相関関係も確認され、この関係性は以後新規担体やバインダーなどによってインクの粘度が変化しても ES による塗布が可能であることを示しており、この ES 法の汎用性を高めるデータである。この結果から得られたコーンジェットモードを示す印加電圧やノズル内径、ノズル - 基盤間の距離は第 3、4 章で触媒層を作成するために使用された。

第 3 章では ES 法により、低 Pt 担持触媒層(0.05 mg_{Pt}/cm²)を調製した。触媒層のセル性能とモルフォロジーはパルススワールスプレー法(PSS)法で作製された触媒層と比較された。ES 法は PSS 法に比べて液滴が小さく正確な位置制御ができ、塗布位置を正確に制御するため触媒インクの損失を大幅に減少することに成功した。さらにその触媒層のモルフォロジー調査を行ったところ、白金担持量にほとんど違いはないにもかかわらず ES 法で調製した触媒層は PSS 法で調製したものより 3 倍近く厚く形成しており、細孔比率も増加していた。JARI 評価セル(電極面積 29.2cm²)で評価したところ、ECA および 0.85V における質量活性(MA)の増加が見られた。この効果は ES 法の触媒層中のアイオノマー被覆率の改善に起因し、その改善はアイオノマーを無染色で観察可能な TEM 画像からでも確認された。これらの効果は液滴内部から分裂する過程や液滴が滴下中に乾燥したことにより、アイオノマーの被覆状態が変化したこと由来すると結論付けた。

第 4 章では Pt/Ta-SnO₂ を用いた低 Pt 担持触媒層(0.05 mg_{Pt}/cm²)を ES 法により作製した。ES 法により調製した触媒層は、バインダーと担体材料の体積比率(I/S)を I/S = 0.7 および 0.2 の異なる 2 つの触媒層を作製し、PSS 法で作製した触媒層では I/S = 0.7 として作製し、それら 3 つの触媒層のモルフォロジーとセル性能と比較した。ES 法で作製された触媒層は PSS 法で作製されたものよりも厚くなった。この要因として ES I/S = 0.7 と ES I/S = 0.2 の細孔比率は PSS I/S = 0.7 よりも高い値を示し、触媒層の三次元解析によっても ES 法での空隙率の増大が確認された。ES 法で作製されたセル性能は I/S の違いにかかわらず、PSS で作製されたものよりも高い ECA を示し、その ECA から計算された Pt 利用率(U_{Pt})では、ES I/S = 0.2 は 100%に到達した。この増加はアイオノマーの被覆状態の改善に由来

し、その効果は TEM 画像によるアイオノマーの観察からも確認された。またそれらのセル性能は $ES\ I/S = 0.7$ 及び $ES\ I/S = 0.2$ が $PSS\ I/S = 0.7$ に比べて高い性能を示し、 $0.85V$ で質量活性が増加した。 I/S の違いは背圧をかけることで差が見られ、背圧が高いほど $ES\ I/S=0.2$ のものは著しく向上した。これらの結果は Pt/GCB で見られたようにアイオノマーの被覆率の改善と微小な液滴の形成によるものである。また I/S の減少によりセル性能に改善が見られたのは余分なアイオノマーが細孔内へ充填し、ガス拡散性を阻害したためであると結論付けた。

第 5 章では、本研究で得られた結果をまとめ、我々の結果は低 Pt 担持触媒層における高性能な PEFC カソードの開発のために有益であり、ES 法を用いた低 Pt 担持触媒層の作製は、PEFC の性能を改善し、コストを削減するために魅力的な方法であると結論付けた。さらに ES 法による触媒の高利用率化へのさらなる改善に向けた研究指針を提案している。実用化に向けては(1) Pt/GCB または $Pt/Ta-SnO_2$ を用いて ES 法で作製された触媒層の耐久性評価、(2)パターン構造をもつ触媒層の形成をあげた。(2)については例えばガス流路に沿って触媒層を形成する方法で、ES 法のメリットの一つである液滴の正確な位置制御によって、達成可能と考えられる。これらの取り組みは ES 法で作製された触媒層が高耐久性を持つことを証明し、さらなる触媒の高利用率化が可能となる。

論文審査結果の要旨

本論文では、PEFC の触媒の利用率の向上を目指したものである。静電スプレー(ES)法による触媒層が形成に挑戦し、異なる触媒担体を用いたインクの吐出安定性向上に取り組み、セル性能と触媒層のモルフォロジーの関係性を調査した。

第 1 章では、PEFC の構成要素と課題とその実用化の意義について述べている。特に今回注目した ES 法のメリットや塗布メカニズムについても詳細に説明し、十分な知識を有していることが確認できた。

第 2 章では ES 法による Pt/GCB および $Pt/Ta-SnO_2$ を用いた際の塗布モードを調査した。 Pt/GCB を用いたインクを塗布した際に、最も安定に微細な液滴を形成するコーンジェットモードが見られ、その形成条件はノズル近傍の電場を減少させると印加電圧が高電圧側にシフトする傾向を示した。 $Pt/Ta-SnO_2$ を用いたインクの粘度が Pt/GCB よりも低粘度であったためインク貯留槽内を負圧に制御すること安定な塗工を実現した。インクの粘度とインク貯留槽内の圧力の相関関係も見出し、新規の担体やバインダーなどによるインクの低粘度化に適応できる良い方法であり、ES 法の汎用性を高めた。

第3章では Pt/GCB を用いて ES 法により低 Pt 担持触媒層を調製した。そのセル性能とモルフォロジーはパルススワールスプレー(PSS)法で作製された触媒層と比較された。ES 法で調製した触媒層は PSS 法よりも厚く、その細孔比率は PSS 法の約 2 倍であった。またセル性能を評価したところ、ECA および 0.85V における質量活性の増加が見られた。この増加は ES 法の触媒層中のアイオノマー被覆率の改善に起因し、TEM によるアイオノマー観察からでも確認された。これらの効果は液滴内部から分裂する過程や液滴が滴下中に乾燥が促進されたことに起因する。ES 法で作製した触媒層についてセル評価だけでなくモルフォロジーの観点から詳細に議論し、特にアイオノマーの被覆状態の違いを明確に説明した。このような報告は先例がなく、この成果をまとめた論文は、早期に掲載が決定された。

第4章では Pt/Ta-SnO₂ を用いた低 Pt 担持触媒層を ES 法により作製し、前章と同様に PSS 法で作製されたものと比較した。その触媒層の厚さ、ECA と 0.85V における質量活性は Pt/GCB の結果と酷似しており、ES 法の優位性が確認された。また ES 法により調製した触媒層はバインダーと担体材料の体積比率(I/S)を $I/S = 0.7$ および 0.2 の異なる 2 つの触媒層が作製された。その違いは ECA や質量活性だけでなく、背圧をかけることでセル性能としても差が見られ、いずれにおいても ES $I/S=0.2$ のものが著しく向上した。I/S の減少によりセル性能に改善が見られたのは余分なアイオノマーが細孔内へ充填し、ガス拡散性を阻害したためセル性能が向上したと結論付けた。この成果は ES 法が PEFC の性能を改善するさらに魅力的な方法であることを示し、独創的かつ意義深く、この成果をまとめた論文も投稿後いち早く掲載が決定された。

第5章では、本研究で得られた結果をまとめ、ES 法による触媒の高利用率化へのさらなる改善に向けた研究指針を提案し、さらに耐久性評価など実用化に向けた課題を明らかにした。

以上の様に、これらの成果は著名な国際学会誌 Journal of Electrochemical society へ 2 報の掲載がなされ、審査委員より高い評価を得ている。これらの高橋氏の研究は PEFC の高性能化について広く関連業界での技術開発の高効率化に寄与するものである。以上により博士論文審査委員全員の合意において、本論文は博士(工学)の学位論文として適格と認め、合格と判断した。