

氏名	大辻 寛二
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第82号
学位授与年月日	令和4年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Study on Water Management to Suppress the Hysteresis Phenomenon in Anion Exchange Membrane Fuel Cells (アニオン交換膜形燃料電池におけるヒステリシス現象抑制のための水管理に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 内田 誠 教授 宮武 健治 教授 柿沼 克良 教授 大山 拓次 教授 犬飼 潤治 教授 飯山 明裕

## 学位論文内容の要旨

本論文は、持続可能な社会を担う水素エネルギーシステムの核となるアニオン交換膜形燃料電池(AEMFCs)について、水管理性能向上による高性能化・高耐久化を目的とした研究である。

第1章では、本研究の背景、目的について記載している。水素はエネルギーキャリアとして有望である。水素は長期にわたり貯蔵可能であり、変動する電力需要のバランスとして適している。しかし、水素システムは依然として他の電力システムより高価であり、低コスト化のためにはシステムコストの40%を占める触媒コストの低減が要不可欠である。AEMFCsは、燃料電池系内がアルカリ条件となるので、安価な遷移金属といった触媒を使用可能であり、酸素還元速度が向上することから、次世代の低コスト燃料電池として研究されている。AMEMs 技術的課題の最たるものは反応による水の生成と消費による水管理である。触媒や電解質といった各種構成材料性能はそれ自身の特性に着目したそれぞれの評価が行われているが、実用化のための実作動に近い流路量条件下での水管理は複雑であり、その解明こそが更なる性能・耐久性向上につながることは明白である。本研究では

AEMFCs の水管理問題に主眼を置き、実用条件下の際カソードへ非貴金属触媒を用いた場合に発現する電流-電圧(I-V)ヒステリシス現象について研究し、セル内の水輸送に原因があることを突き止めた。また、触媒とその膜界面における適切な水管理と水輸送経路の形成によって、高性能化を実現するための戦略を見出した。

第 2 章では、カソードに非貴金属触媒である鉄-窒素-炭素触媒(Fe-N-Cp) と、膜およびアイオノマーとして本研究で開発されたアニオン交換アイオノマー (四級化ポリ (アリーレンパーフルオロアルキレン)、QPAF-4) を用いた AEMFC を作製し、実用ガス流量条件下におけるセル発電性能について検討した。Fe-N-Cp 触媒層を用いたセルは、両電極とも常圧下で I-V 曲線に大きなヒステリシスを示し、これらのヒステリシス現象の原因は、カソード触媒層の水の吸収能力の差から生じることがわかった。より詳細に言うと、カソード反応活性サイトへの液体水の供給不足がヒステリシス現象として発現すると示唆された。Tafel スロープ成分分析やモルフォロジー解析からも、水蒸気ではなく液体水の輸送が大きな制限因子(ヒステリシス現象に繋がる)であり、アノードからの水の逆拡散もカソード反応のための重要な液体水供給源であることを明らかにした。この I-V ヒステリシス現象は、本論文で初めて提言した。

第 3 章では、第 2 章の結果を踏まえ、I-V ヒステリシス現象の抑制を目的とした水管理能力の向上について、本論文では 2 つのアプローチを検討した。まず、カソード反応活性部位への液体水の供給を増やすために、膜厚を薄くし、膜表面を親水化して逆拡散水の量を増加させた。これにより膜とカソードの界面での液体水輸送を改善し、アノード、カソードの両方で I-V ヒステリシス現象をなくすことに成功した。また、各種膜特性評価から、親水化は内部の水の拡散性を改善するのではなく、表面のアニオン伝導と水の輸送経路の改善に寄与することを明らかにした。この効果は、I-V ヒステリシスが最初に観測された吸水率の高い Fe-N-Cp 触媒においても、ヒステリシス現象の抑制という形で確認された。次に、触媒層の観点から、I-V ヒステリシスを抑制するために、最近開発された高比表面積・高活性である Fe-N-Cc 触媒を用いて、触媒層の水吸収性を低減させ、適切な三相界面の発達による I-V ヒステリシス現象の抑制を図った。ガス吸着測定などにより、Fe-N-Cc 触媒の高い疎水性により、Fe-N-Cc 触媒の細孔内に水が入り込まず Pt/CB のカーボン担体であるケッチェンブラックと特性が似ていることがわかった。これは Fe-N-Cc の前駆体であるブラックパール<sup>®</sup>の疎水性に起因することが示唆された。そしてその Fe-N-Cc 触媒を用いたセルの初期発電試験結果、その高い疎水性により触媒層内部に吸収される液水の量が減少し、反応に必要な液水が確保されたため、I-V ヒステリシス現象の抑制に繋がったことを明らかにした。また、Fe-N-Cc を用いたセルのオーム抵抗が低い理由は、触媒層に吸収される液

体水の体積が抑えられたことで膜中の水分量が増加したため、膜のアニオン伝導率が高いまま維持されたと推定された。これらの膜と触媒層の改良により、I-V ヒステリシス現象の主な原因が液水の輸送であることが示唆され、適切な水管理と水輸送経路の形成による AEMFC の高性能化・実用化に向けた戦略を提案した。

第 4 章では、上記の成果を整理すると共に、今後のアノード触媒層における水管理性能の改善に向けた触媒層指針や、さらなる AEMFC の高性能・高耐久化のための三相界面の発達方法について提案している。また、水素エネルギーシステムを実現するための水素の製造方法、つまり AEMFCs を逆作動させることで水を水素へ電解するアニオン交換膜形水電解についても記載している。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、持続可能な社会を担う水素エネルギーシステムの核となるアニオン交換膜形燃料電池 (AEMFCs) について、水管理性能向上による高性能化・高耐久化を目的とした研究である。

第 1 章では、本研究の背景、目的について説明している。本研究では AEMFCs 概要と位置づけを明確に示し、その水管理問題に主眼を置き、実用条件下の際カソードへ非貴金属触媒を用いた場合に発現する電流-電圧 (I-V) ヒステリシス現象について研究し、セル内の水輸送に原因があることを突き止めた。また、触媒とその膜界面における適切な水管理と水輸送経路の形成によって、高性能化を実現するための戦略について、現状と課題をまとめ、本研究の位置づけと目指すところを明確に説明した。十分な知識を有していることを確認した。

第 2 章では、カソードに非貴金属触媒である鉄-窒素-炭素触媒 (Fe-N-Cp) と、膜およびアイオノマーとして本研究で開発されたアニオン交換アイオノマー (四級化ポリ (アリーレンパーフルオロアルキレン)、QPAF-4) を用いた AEMFC を作製し、実用ガス流量条件下におけるセル発電性能について検討した。Fe-N-Cp 触媒層を用いたセルは、両電極とも常圧下で I-V 曲線に大きなヒステリシスを示し、これらのヒステリシス現象の原因は、カソード触媒層の水の吸収能力の差から生じることがわかった。これは世界で初めて提言したものであり、今後の膜電極接合体 (MEA) 設計に対し非常に重要な意味を持ち、意義深い成果であると考えられる。

第 3 章では、第 2 章の結果を踏まえ、I-V ヒステリシス現象の抑制を目的とした水管理能

力の向上への電解質膜とカソード触媒の 2 つの改良によるアプローチを検討した。これらの膜と触媒層の改良により、I-V ヒステリシス現象の主な原因が液水の輸送であることが示唆され、適切な水管理と水輸送経路の形成による AEMFC の高性能化・実用化に向けた戦略を提案した。これらの成果は AEMFCs の MEA 設計指針を確立したとしておおいに評価できる。

第 4 章では、今後のアノード触媒層における水管理性能の改善に向けた触媒層指針、さらなる AEMFC の高性能・高耐久化のための三相界面の発達方法について、水電解システムへの応用など総括的な議論がなされた。各材料の構造設計とその解析手法に関する提案が十分にできていることを確認した。

以上の内容は著名な国際学会誌 *Journal of Power Sources* へ 2 報掲載され、審査委員より高い評価が得られ。このことが示すようにこの研究は、AEMFCs の高性能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。