

氏名	田中 俊貴
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86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 Performance and Durability of Fuel Cells Using Hydrocarbon Ionomers (炭化水素系高分子電解質を用いた燃料電池の性能と耐久性に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 宮 武 健 治 教授 内 田 誠 教授 犬 飼 潤 治 教授 柿 沼 克 良 教授 飯 山 明 裕 准教授 大 山 拓 次

学位論文内容の要旨

燃料電池は酸素と燃料を燃焼するのではなく電気化学反応させることによって電気エネルギーを創出するデバイスであり、発電時に二酸化炭素などの物質が発生せずエネルギー変換効率が高いことから、内燃機関に変わる発電装置として世界的に社会導入が進められている。特に、プロトン導電性の高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)は、小型軽量化が可能で低温から作動することができるため、電気自動車や家庭用熱電併給システムとして実用化もされている。PEFCの本格的な普及に向けては、性能および耐久性の一層の向上に加えて低価格化が必要である。とりわけ、電気化学反応を加速するための電極触媒と高分子電解質膜は主要な構成材料として、既存化合物の改良だけでなく新物質開発など活発な研究開発が進められている。本学位論文は燃料電池における高分子電解質の役割を理解して、次世代材料として期待されている炭化水素系高分子電解質の性能を発電中のセル中において引き出すことを目的とすると共に、耐久性向上のための指針を得ることを目指した。炭化水素系電解質を薄膜として用いた際の課題と解決法を提案した点だけでも優れた内容となっているが、電極触媒層内での挙動を詳細に解析することにより起動

時における劣化抑制に繋がった点は独創的であり、大変興味深い。以下に本学位論文の各章の内容をまとめる。

第1章では、本研究の背景と目的、解決しようとする課題へのアプローチ方法について述べている。エネルギー・環境問題とその改善に向けた燃料電池の役割について、包括的に考察すると共に、基本構造、現在主に用いられている構成材料とその問題点についても纏めている。次に、Nafion に代表されるフッ素系高分子電解質を用いた場合の利点や欠点、代替材料としての芳香族系高分子電解質の研究開発状況についても、最新の文献を引用しながら紹介した。芳香族系高分子電解質は薄膜としての検討例は非常に多く、主鎖構造やスルホン酸基の置換位置や密度がプロトン導電性、化学安定性、機械強度に大きく影響することがわかっている。これらの先行研究から、どのような膜がベンチマークとして優れているかを理論的に考察している。さらに、化学的に安定であることが実証されている炭化水素系高分子電解質としてスルホン酸化ポリフェニレン(SPP-QP)薄膜に焦点を絞り、機械強度の耐久性についてセル中での課題を明確にした。他方、炭化水素系高分子電解質をバインダーに使用した研究は十分になされていない。SPP-QP バインダーが Nafion バインダーとは異なった挙動を示すこと、特に、白金触媒上への吸着状態が強いことが課題であることを述べ、本研究では特異吸着がカソード性能や耐久性に及ぼす効果を調べる意義について簡潔に説明した。

第2章では、SPP-QP 薄膜を用いた燃料電池の発電特性に加えて、機械特性の劣化挙動解析と耐久性向上の指針について纏めている。先行研究において SPP-QP はセル中においても極めて優れた化学安定性を示すことが実証されているが、膨潤に伴う膜の破断やピンホールの形成挙動については十分に理解されていなかった。申請者はこの課題を解決することを目的にガス拡散層(GDL)との界面に着目し、通常カーボンペーパーから成る硬い hard GDL とカーボンクロスから成る柔軟な soft GDL を用いた膜電極接合体を作製し、乾湿サイクル試験によりそれらの違いの効果を検証した。セルの発電性能は GDL によりほとんど変化がなかったが、電解質膜の機械強度を加速して評価する乾湿サイクル試験(米国エネルギー省が推奨し、80°Cで相対湿度 0%と 150%を2分ごとに繰り返す条件)において顕著な差が認められた。hard GDL を用いた場合には4000 サイクル程度でガスの透過が著しく増大し、薄膜が破断したことが確認されている。SPP-QP の化学構造や分子量はほとんど変化がなく、触媒層との接触端部において、薄膜膨潤に伴う大きな変形圧力がかかることが原因であることを突き止めている。他方、soft GDL を用いた場合には変形圧力が緩和され、同条件で30000 サイクル後でも SPP-QP 薄膜の機械劣化は起こらなかった。

第3章では、SPP-QP を電極触媒層バインダーとして用いた燃料電池の発電特性と耐久性

を電気化学的に詳細に解析した結果を考察している。通常 Nafion バインダーを用いて触媒層を作製する場合には溶媒として水および低級アルコールの混合溶媒を用いるが、SPP-QP はこれら溶媒に不溶でありジメチルアセトアミド(DMAc)などの高沸点溶媒を用いなければならない。申請者は溶媒の特性に合わせた作製方法を見出し、均一な触媒層の作製に成功している。まずカソード触媒層に用いて発電特性を測定したところ、高湿度・低湿度いずれの条件においても Nafion バインダー電極を用いたセルよりも低い性能を示した。カソード触媒の電気化学特性を詳細に解析し、高湿度では SPP-QP の膨潤により酸素や水の拡散が阻害されること、低湿度では SPP-QP が触媒表面上に特異吸着することが原因であることを突き止めた。次に同様の手法により SPP-QP バインダーを用いてアノード触媒層を作製し水素酸化反応活性を測定すると、Nafion バインダーを用いた場合とほぼ同等であり、アノード用バインダーとして機能していることを確認した。PEFC 起動時にはアノード側に混入した酸素が還元されることによりカソード触媒層の劣化(カーボン担体の酸化とそれに伴う触媒粒子の脱落)が起こることが知られている。SPP-QP をアノードバインダーとして用いれば起動時のアノードにおける酸素還元反応が抑制されるはずとの着想で、起動を模擬したガス置換耐久性試験を行った結果、1000 サイクル後のカソードの電気化学活性表面積の維持率は、アノードに Nafion を用いた場合が 18%まで低下していたのに対して、SPP-QP を用いた場合では 37%に抑制されており、劣化が抑えられていることを確認した。さらに、耐久性試験後の分極特性評価の結果、SPP-QP をアノードに用いたセルは Nafion を用いた場合よりも優れた性能を示した。耐久性試験後の抵抗値は、Nafion を用いた場合では 5.0 倍にまで増大していたが、SPP-QP を用いた場合では 2.5 倍の増大に抑えられていた。これらの結果より、SPP-QP をアノードバインダーに用いることで、PEFC 起動時のカソード触媒の耐久性が向上することを実証することができた。評価後のセルのポスト解析として FIB-SIM による触媒層の断面解析も実施しており、申請者の主張を裏付ける結果が得られている。

第 4 章は本博士研究の纏めと将来展望を述べている。特に、炭化水素系電解質の特徴を活かした燃料電池の新しいアイデアを具体的に述べ、期待される効果についても考察している。

論文審査結果の要旨

本学位論文は、炭化水素系高分子電解質、特に、スルホン酸化ポリフェニレンが燃料電池の発電性能や耐久性に及ぼす効果を詳細に解析した研究を纏めたものである。プロトン導電性の高分子電解質は固体高分子形燃料電池 PEFC の心臓部ともいえる構成部材であり、これまでのところパーフルオロ系のスルホン酸化高分子 PFSA が専ら用いられている。フッ素を含まない新規高分子材料の研究も活発に行われてきているが、耐久性が不十分であることが欠点である。最近、化学的安定性に極めて優れた炭化水素系高分子としてスルホン酸化ポリフェニレン SPP-QP が開発された。燃料電池発電における性能と酸化安定性も確認されている。本研究では、この SPP-QP の特徴を把握して PEFC の性能と耐久性改善に結びつけるための基本概念を構築することを目的としている。特に、電解質薄膜、電極触媒層バインダーそれぞれにおける課題を明確にし、その解決法を提案している点が極めて優れている。

第1章は、炭化水素系高分子電解質の構造や物性に関して既存研究で明らかになっていることを整理し、PEFC の性能と耐久性を共に向上させるためのアプローチについて提案した内容になっている。特に含水率が大きいことによる膨潤収縮が乾湿サイクルを伴う発電条件では致命的になること、触媒層バインダーとして物質移動や吸着挙動が明確となっていないことに焦点を絞っており、申請者の着眼点の独自性が評価できる。また、性能に関しては PFSA 系をベンチマークとして比較した場合に、どの部分の過電圧を低減させるべきかとの観点から研究の方向性を明確に定めている。

第2章では、PEFC の加速劣化モードの一つである乾湿サイクル試験における SPP-QP 膜の現状把握と改良方法について纏めている。膨潤収縮が等方性でなく異方性を示すことも考慮しながら加速劣化試験を行い、これまで PFSA 膜と共に使用されている強度は高いが柔軟性に欠けるガス拡散層を用いると SPP-QP の破膜が早期に起こることを指摘している。破膜が起こるメカニズムについてポスト解析の結果から詳細に論じており、申請者の深く正しい考察を認めることができた。部分的に機械的な負荷がかかる膜電極接合体の構造を柔軟なガス拡散層で改善するという独自のアイデアは優れており、膜材料の利点を損なうことなく欠点のみを改善する画期的な手法として評価できる。30000 サイクル後でも薄膜の劣化を抑制できたことは、この手法の学術的な意義を示すだけにとどまらず、実用的な観点からも価値が高いことを示すものである。

SPP-QP を触媒層バインダーとして用いた燃料電池の性能と耐久性を、アノード、カソードそれぞれで検討した結果を第3章では展開した。まずカソードに用いた際の性能の指標

として、電気化学活性表面積、白金表面酸化電気量、触媒の質量活性に着目し、湿度を変化した際に各指標がどのように影響を受けるのか、Nafion と SPP-QP で異なる原因はなぜか、との本質的な問いに正確かつ適切な手法で答えている。特に、スルホン酸基や芳香族 π 電子が酸素還元電位において白金表面に強く吸着することを解説し、高分子構造の改善点にも言及した点は優れている。炭化水素系電解質を触媒層バインダーに用いた研究例は限られているが、本研究で得られた成果は新材料の課題と可能性を明確に示すものとして重要性が高い。本研究の特に独創的な点は、SPP-QP の特異吸着特性を活用してカソード触媒の劣化抑制に用いたことである。PEFC は発電停止時にアノード内部に空気が混入し、発電開始時に空気中の酸素が還元する反応が起こるが、この際に必要となるプロトンがカソードのカーボンの酸化によって供給される問題がある。SPP-QP をアノードバインダーに用いることにより、起動時劣化を大きく改善することを実験的に初めて実証した。性能の劣化は 1000 サイクル後の発電特性、サイクリックボルタムグラム、触媒層の観察により丁寧に確認しており、申請者の仮説を裏付ける内容となっている。

第 4 章では本研究で得られた成果の纏めとして炭化水素系電解質の将来展望を述べている。部分的なフッ素化や嵩高い置換基の導入など高分子構造の設計についても、独自の思想を述べている。また、事業創造の観点からは薄膜およびバインダーとしての特徴と製造コストを考慮した SPP-QP の課題と可能性を的確に述べており、燃料電池分野の貢献に繋がる基礎研究として評価できる内容である。

以上の審査内容に基づいて、田中俊貴氏は博士(工学)の学位にふさわしい基礎・専門知識に加えて、優れた課題解決能力を有しているものと判断した。発表能力及び質疑応答能力も優れており、高いレベルであった。博士学位論文の内容は、英国王立化学会などが発行する学術雑誌に査読付き学術英語論文 2 報としても発表しており、また国内外の学会でも積極的に発表した。担当した審査員全員の合意のもと、本論文は博士(工学)の学位論文として相応しい内容であると認め、最終試験に合格と判定した。