

論文内容の要旨

論文題目

固体高分子形燃料電池における触媒層構造に関する研究

(Catalyst layer structure in polymer electrolyte membrane fuel cells)

氏名 千坂光陽

本論文は全4章で構成される。

第1章は研究の背景／目的について説明した。

第2章は「実験：有機溶媒及びMEA製作工程が触媒層構造に与える影響」と題し、全2節から構成される。ここで述べた触媒層構造の定義は、

- ・ 触媒層の三相界面
- ・ 触媒層の細孔分布
- ・ 触媒層の厚み

である。第2.1節「実験方法」では次節で行った実験方法について記述した。第2.2節「実験結果及び考察」は全2項から構成される。第2.2.1項「グリセリンが触媒層のマイクロ／ナノ構造に与える影響」においては、触媒インクに使用する有機溶媒としてグリセリンに着目し、(1)グリセリンの添加量および除去処理が触媒層の細孔分布に与える影響、(2)通常の製作工程により触媒層に残存するグリセリンが触媒層内に占める質量分率、(3)結果として得られる単セル発電性能特性を実験により解明した。第2.2.1項で得られた結論は以下の3点である。

1. グリセリンは触媒インクにおいて構成材料を分散させる役割を担っている。触媒インクにおけるグリセリンの濃度が低下すると、細孔容積が増加し、プロトン伝導率が低下するとともに三相界面が減少し、結果としてセル電圧の低下をもたらした。しかしながらグリセリンの濃度が増加すると、触媒層内にグリセリンが残存し細孔をブロックしてセル電圧が低下した。残存したグリセリンはスチーム処理を行うことにより除去することが可能である。
2. スチーム処理を行わないMEAに関しては触媒インクにおけるカーボンに対するグリセリンの質量比 r_{gc} を5としたときに最高の性能が得られる。
3. $r_{gc}=5$ のMEAとスチーム処理を行った $r_{gc}>5$ のMEAの細孔分布及び発電性能はほぼ同等である。

第 2.2.2 項「有機溶媒が触媒層構造に与える影響」においては触媒インク溶媒としてエチレングリコール及びプロピレングリコールが触媒層構造に与える影響を調べ考察した。具体的には、(1) MEA 製作工程が触媒層の細孔分布に与える影響を含め、触媒インク溶媒が触媒層の細孔分布に与える影響を解明した。ここでは考察のため、触媒インク溶媒に上述の 2 種類に加え、イソプロピルアルコールも使用して 3 種類の MEA を用いた。(2) これら 2 種類の触媒インク溶媒が触媒層の厚みに与える影響を解明した。(3) 二種類の触媒層における白金使用量が発電性能に与える影響を解明し、(1)及び(2)の結果を用いて考察した。発電結果に対しては既存の経験式を用いて解析し、触媒層内の三相界面及び物質移動に対して考察した。第 2.2.2 項で得られた結論は以下の 4 点である。

1. 触媒層におけるカーボンのアグリゲート間隙に起因する細孔直径は、パーフルオロスルホネートイオノマー(PFSI) が混合されることにより約 20 nm 増加する。
2. 触媒層の直径約 107 nm 以下の細孔容積は触媒インク溶媒により制御され、イソプロピルアルコールに比べ沸点が高いエチレングリコール、プロピレングリコールを用いることで増加させることが可能である。
3. 触媒層と固体高分子膜をホットプレスすることにより、触媒層の細孔直径が約 30 nm 程度小さくなる。PFSI が直径約 107 nm 以下の細孔内に浸入したと推定される。
4. エチレングリコールを触媒インク溶媒に使用して製作した触媒層はプロピレングリコールを触媒インク溶媒に使用して製作した触媒層に比べ(1)細孔容積が小さく、三相界面が大きいため 0.1 A/cm² 以下の低電流密度域においてはいかなる白金使用量でも高い電圧が得られる。(2) しかしながら 0.94 A/cm² 以上の高電流密度域において白金使用量を 0.3 mg/cm² とした場合には低い電圧を示した。前者は後者に比べその厚みが 1/1.3 であり、空隙率が小さいため、より小さい白金使用量において物質の移動が性能を決定したと推定される。

第 3 章は「計算：カソードにおける配列型触媒層の設計」と題し、既存のアグロメレートモデルを改良して、数値計算により配列型カソード触媒層の構造を設計した。具体的には構成材料の配置、構成比、サイズ及び触媒層厚みが発電性能に与える影響を明らかにし、最大出力密度を得る構造を示した。第 3 章で得られた結論は以下の 3 点である。

白金使用量が大きいとき、すなわち触媒層厚みが大きく流束は小さいときには

1. 発電性能は白金使用量にほとんど依存せず、最大出力密度を得るには配列構造を最適化しなければならない。電子伝導性チューブの中心間距離 d に最適値が存在し、チューブ半径 r_0 の約 2.8 倍である。
2. 配列構造のサイズ(r_0 及び d)を $1/a$ に低減することと電子伝導体表面にしめる白金表面積 A_1 を a 倍に増加させることが発電性能に同等の効果を持つ。

しかしながら白金使用量が小さいとき、すなわち触媒層の厚みが小さく流束が大きいときには

3. 発電性能は白金使用量に感度よく応答し、最大出力密度を得るには配列構造のサイズを低減し、電子伝導性チューブを可能な限り蜜につめる必要がある。

第 4 章は「結論」と題し、本研究全体を通して得られた知見をまとめた。