- J. Hydrogen Energy*, **26**, 665 (2001).
- 29) V. V. Galvita, G. L. Semin, V. D. Belyaev, V. A. Semikolenov, P. Tsiakaras, and V. A. Sobyenin, *Appl. Catal. A General*, **220**, 123 (2001).
- 30) M. Marquovich, X. Farriol, F. Medina, and D. Montané, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 4757 (2001).
- 31) L. Garica, R. French, S. Czernik, and E. Chornet, *Appl. Catal. A General*, **201**, 225 (2000).
- 32) B. Gaudernack and S. Lynum, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 1087 (1998).
- 33) M. Steiberg, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, 771 (1999).
- 34) S. Kurasawa, M. Inoue, and S. Uemura, *Pacificchem 2000*, AREA 10-583 (2000).
- 35) T. Takeguchi, S. Furukawa, and M. Inoue, *J. Catal.*, **202**, 14 (2001).

- 36) K. Otsuka, T. Seino, S. Kobayashi, and S. Taskenaka, *Chem. Lett.*, **1999**, 1179.
- 37) N. Z. Muradov, *Energy Fuels*, **12**, 41 (1998).
- 38) N. Z. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 1165 (2001).
- 39) 井上正志, 倉澤俊佑, 未発表データ.

●著者プロフィール

氏名：井上 正志 Masashi INOUE

所属：京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻（〒606-8501 京都市左京区吉田本町）

役職：教授

趣味：囲碁, 古寺巡礼

③ PEFC 用ガス拡散電極の要素技術とその設計指針

内田 誠

1 緒言

PEFC は高分子であるイオン交換膜を電解質とするため、反応場である気-液-固の三相界面が膜と電極触媒層との接合界面に限られていた。そのため触媒である Pt の利用率が低く多量の Pt 触媒を必要としていた。民生用電源としての実用化・普及にはコストが重要な要因となり、高価な Pt を多量に使用することは好ましくない。そこで電極触媒層中に高分子電解質（以下 PFSI とする）を導入して Pt 利用率を向上させる種々の試みがなされて¹⁻³⁾、Pt 量は 10 分の 1 程度の 0.4~0.5 mg/cm² に低減された。しかし、この場合でも Pt 利用率は 15~20% 程度⁴⁾と低いため、最近ではさらに Pt 利用率を向上させることにより Pt 量を 0.05 mg/cm² や 0.12 mg/cm² に低減した報告がある^{5,6)}が、まだ十分な特性が得られているものは少ない。

筆者らは独自の電極作製方法を開発し、これにより PFSI の分散性を向上させ、Pt 利用率を高めて単電池の分極特性を向上させた⁷⁾。また、膜電極接合体（以下 MEA とする）の細孔分布を解析し、PFSI がガスチャネルとして機能する直径 0.04~1.0 μm の細孔に分布していることを明らかにした⁸⁾。さらに、触媒担体カーボンの最適化と電極製法の改善による PFSI の高分散化を検討し、Pt 利用率を向上させた⁹⁻¹¹⁾。こうした取り組みの中で、PEFC 用電極の高性能化のための設計指針を得た。本稿では、このような設計指針を得るまでの道のりを少し詳細に記述することによって、電解質溶液とは状況の異なる、PEFC における電解質と電極触媒との接合について、考えるべきパラメータを具体的に紹介したいと思う。

2 固体高分子型燃料電池

2.1 固体高分子型燃料電池の概要

電極の設計概念図を Fig.1 に示した。水素極及び酸素極の

Fig. 1 Schematic cross-section of the membrane/electrode assembly.

電極構造は、いずれも触媒層とガス拡散層からなる二層構造の電極である。必要に応じて電極の水分量制御のために、拡散層には撥水性制御層を設ける場合もある。基本的には水素極と酸素極はほぼ同じ構造である。ここで触媒層は粒径 1~3 nm の Pt 微粒子を担持した炭素微粉末 (Pt-C) と、その表面を被覆しているイオン交換膜と同様の材料である PFSI とからなる。

PEFC の発電反応は、水素極（負極）では、

酸素極（正極）では、

である。電極なかでも触媒層において、水素極で生成した水

Fig. 2 Paste process shown schematically.

Fig. 3 Specific pore volume distributions in the M&E assemblies with various Flemion PFSI content on AB 18.

素イオンが移動するプロトンチャネルは PFSI によって、電子チャネルは炭素微粉末によって、ガスチャネルは炭素微粉末間の空隙によって形成されている。場合によっては、造孔材を用いて本来カーボン担体が形成する空隙をさらに拡大する工夫がなされる場合もある。反応ガス（水素または酸素）はこのガスチャネルを通り、PFSI 中を拡散して反応サイト（Pt 粒子表面）へ供給される。

2. 2 固体高分子型燃料電池の要素技術

2. 2. 1 電極の作製技術の開発⁷⁾

触媒層の製法を検討することによって PEFC の分極特性の高性能化を試みた。触媒層は、PFSI と触媒担体がそれぞれのネットワークを連続させた状態で均一に高分散された構成を必要とするが実現されていなかった。そこで、Fig. 2 に示す独自の電極作成法（ペースト法）を開発した。PFSI 溶液と種々の有機溶媒とを混合しコロイド状分散液を生成させ、このコロイド状の PFSI を触媒担持炭素微粉末に吸着させることで触媒ペーストを作製し、この触媒ペーストを多孔質電極板に塗布し、イオン交換膜とホットプレスして接合した。

PFSI のコロイドは誘電率 3-10 の有機溶媒によって生成した。中でも酢酸ブチルが最適な分散状態を示し、PFSI の溶

Fig. 4 Relationships between the specific pore volumes in the M&E assemblies and the Flemion PFSI content.

Fig. 5 Schematic of the internal structure of the catalyst layer.

液を塗布する従来の方法¹⁾より 2 倍以上の出力密度を示した。この方法により、触媒層中に PFSI のより良質なプロトンネットワークを形成することが可能となったと考えられる⁷⁾。

2. 2. 2 電極の細孔構造の解析⁸⁾ 触媒層の改良にあたり、その構造と機能の関係を明確にするため、まずペースト法で作製した MEA の細孔分布と PFSI 量の関係を検討した。その結果、PFSI は直径 0.04~1.0 μm にある細孔に分布して

いることを明らかにした⁸⁾ (Fig. 3, Fig. 4). Fig. 3の細孔分布のピークはカーボンの二次粒子間に形成される細孔(一次孔)¹²⁾に帰属するとみられ、0.04~1.0 μm の細孔はカーボンの二次粒子の集合体であるアグロメレート間に形成される細孔(二次孔)¹²⁾によるものと考えた。

これらの知見に基づき、液体電解質を用いるガス拡散電極とペースト法によるPEFC用電極との触媒層のモデル図をFig. 5に示した。(a)は液体電解質を用いるガス拡散電極のモデル図である。電解液は主として毛細管現象によってカーボンの二次粒子間に形成される一次孔内に保持される¹³⁾。よって、反応場である気-液-固の三相界面は一次孔内に形成され、アグロメレート内に存在するPt触媒が反応に寄与する。二次孔は反応ガスを供給するガスチャネルとして機能すると報告されている¹²⁾。

一方、(b)のPEFC用電極の場合、電解質であるPFSIは二次孔にのみ分布し、三相界面はガスチャネルとしても機能する二次孔内に形成される。よってアグロメレート内のPtはPFSIと接触できず反応に寄与しない。したがってPtの利用率は液体電解質を用いたものと比較して低いと推測した。

このモデルが正しいとすれば、高分子電解質を用いた電極の反応面積を拡大するためには、従来の液体電解質の電極とは異なる設計思想が必要である。そこで、以下に示した3項目の改善策を得るに至った。

- ①アグロメレート内の細孔容積の大きい担体を選択し、PFSIをアグロメレート内部に導入して触媒との接触面積を拡大する。
- ②カーボン担体表面の細孔容積の小さい担体を選択し、反応に寄与しない触媒の存在確率を減少させる。
- ③PFSIをPt担持カーボン担体に高分散状態で吸着させ、触媒との接触面積を拡大する。

Fig. 6 Effects of the carbon supports on the polarization curves of the cells comprised of Flemion PFSI 1.0 mg/cm^2 and the Flemion membrane at 50°C and 0.1 MPa. Pt loading 0.5 mg/cm^2 .

そこで①及び②はカーボン担体の最適化を検討し、③は電極作成工程の改善を検討した。

2.2.3 カーボン担体の最適化^{10,11)} 種々のカーボン担体を用いた単電池の分極特性をFig. 6に示した。カーボン担体の違いによる影響は大きく、アセチレンブラック (AB) 系の担体が良好な特性を示した。対照的に、オイルファースブラックの#3950やBlack pearls, Ketjen black 600 JD, N330はほとんど放電できなかった。これらのファースブラックは接合強度が極端に低く、電極の剥離が観察された。また、フラiddiング(生成水による目詰まり)する傾向が見られた。触媒層中のPFSIは結着剤としての働きも兼ねているので、担体の影響でPFSIの吸着状態が変化し結着力が失われたためと判断した。

各種のカーボン担体を用いたMEAの細孔分布をFig. 7に示した。カーボン担体の違いによって細孔の分布状態が大き

Fig. 7 Specific pore volume distributions of the M&E assemblies with various carbon supports and Flemion PFSI 1.0 mg/cm^2 loading

Fig. 8 Relationship between the specific pore volume in the pore zone from 0.04 to 1.0 μm and the current densities of the cells at 850 mV (IR-free), ●: various carbons with PFSI content 1.0 mg/cm^2 , and ○: AB or AB2 with PFSI content 1.2, 1.5, 2.0 mg/cm^2 .

Fig. 9 Specific pore-volume distributions of the various carbon supports by N₂ adsorption calculated by BJH method.

Fig. 10 Relationship between the specific pore volume of pores smaller than 8 nm in the carbon blacks and current densities of the cells at 850 mV (IR-free).

く異なり、中でも PFSI が分布する領域 (0.04–1.00 μm) では、高特性を示した AB 系のピークが大きかった。

細孔径 0.04–1.00 μm の PFSI の分布する領域の細孔容積と反応律速域での電流密度との関係を Fig. 8 に示した。●は PFSI 量を 1.0 mg/cm^2 添加した電極の結果を示し、◎は PFSI 量を増加させた電極の結果を示した。PFSI 量を 1.0 mg/cm^2 とした場合の 0.07 cm^3/g 以下の細孔容積では、細

孔容積の増加に伴って電流密度が直線的に増大した。しかし、細孔容積 0.095 cm^3/g を示した担体では特性が著しく低下した。ところが、PFSI 量を増加させると電流密度が増大して再び直線関係が得られた。つまり、細孔容積と反応面積との間に明確な相関関係が得られた。

以上の結果は、次のように考察した。この PFSI が分布する細孔領域の容積が増大することによって PFSI と Pt 触媒との接触面積が増加し、反応面積が拡大した。ただし、細孔容積が著しく増大し PFSI 量が不足すると PFSI の連続性が失われ、プロトン伝導が阻害されるため特性が低下した。PFSI の添加量を増加して適正化すると PFSI の連続性が確保されて反応面積は拡大した。この領域の細孔容積の増加はカーボン担体のアグロメレート内の細孔拡大によって確保された。

したがって、触媒担体最適化の第一の指針は我々が提案した改善策①の通り、アグロメレート内の細孔容積の大きい担体を選択することと結論できた。

次に、種々のカーボンブラックの細孔分布を窒素吸着法 (BJH 法) で測定した結果を Fig. 9 に示した。カーボン担体の細孔のほとんどは直径 10 nm 以下であった。カーボンブラックの一次粒子径は 10–40 nm であるので、細孔のほとんどは一次粒子表面に存在するとみられた。また、比表面積の大きいカーボン担体ほど細孔容積が大きい結果となったことから、表面積の大半は直径 10 nm 以下の細孔からなると考えられた。よって Pt 粒子は、これらの細孔が多く存在するカーボン担体ほど細孔の内部に担持されるために、分子径の大きい高分子電解質で被覆されることなく反応に寄与できないと判断された。

確認のため Fig. 10 に、8 nm 以下の細孔の容積と触媒反応が主体である反応律速領域での電流密度との関係を示した。細孔容積の増加に伴って特性が低下し、反応面積が減少する傾向が得られた。この結果を、以下のように考察した。Pt 触媒の担持重量は一定であるため、細孔容積の増加に伴ってカーボンの一次粒子内部の細孔に取り込まれる Pt 量が増加した。PFSI は分子が大きくこれらの細孔内部には吸着しないため、細孔内部の Pt は三相界面を形成できない。したがって細孔内部の Pt は反応に寄与せず、逆に一次粒子表面の PFSI と接触可能な Pt 量が、減少して反応面積が低下したと推測された。

以上の結果より、我々の改善策②の通り Pt を有効に機能させるためにはカーボンの一次粒子表面に細孔を持たない担

Fig. 11 Dropping process of the catalyst layer.

Fig. 12 Influence of the Pt loading on the hydrogen-oxygen polarization curves of the cells containing the Flemion membrane at 50°C and 0.1 MPa.

Fig. 13 Fine particles model of Pt-C with PFSI for catalyst layer.

体を選択することが、触媒担体最適化の第二の指針となることがわかった。

2.2.4 電極製法の最適化とPt量低減^{9,11)} カーボン担体をABに変更し、さらにPt量を0.1 mg/cm²にまで低減したが、従来のAB18と同等レベルの特性は得られなかった。そこで、PFSIの高分散化によってPFSIのPt触媒への被覆率を増大し、Pt利用率を向上させる目的でペースト法を改良し、滴下法を開発した。その滴下法をFig. 11に示した。ペースト法ではPFSIコロイドを生成(Fig. 2(b))した後にPt-Cを添加した(Fig. 2(c))。しかしこの方法では、PFSIのコロイド同士が凝集している可能性が大きかった。滴下法では、あらかじめPt-Cを酢酸ブチルに分散させた状態(Fig. 11(a))でPFSI溶液を滴下した(Fig. 11(b))。この手法によりPFSIコロイド同士が凝集する前に、微細なコロイドのままPt-Cに吸着することが期待された。

この滴下法を用いた電極作製法の分極特性への影響をFig. 12に示した。滴下法による単電池は、従来のペースト法による単電池に対して分極特性が向上し、Pt量0.1 mg/cm²に低減しても従来のAB 18でPt量0.5 mg/cm²の

Fig. 14 Ultra fine particles model of Pt-C with PFSI for catalyst layer.

ものと同等以上の分極特性を示した。活性化分極の支配域である抵抗補正後の850 mVでの電流密度はペースト法では9 mA/cm²であるのに対し、滴下法では11.5 mA/cm²であった。よって滴下法ではペースト法と比較して反応面積が約1.3倍に増加しPt利用率が向上したと判断した。

さらに滴下法では高電流密度域での電圧も高く、1200 mA/cm²での電圧は、カーボン担体がAB、Pt量が0.5 mg/cm²である従来の単電池と同等性能であった。これは反応面積が増加しただけでなく、PFSIが微細な状態でPt-Cに吸着したためにPtを被覆するPFSIの厚みが結果的に減少して、反応ガスの反応サイトへ透過が容易になったためと考えられた。

以上の結果より、改善策③の通り、触媒利用率を増大するためには、滴下法によりPFSIをカーボン担体に高分散な状態で吸着させることが、第三の指針となることがわかった。

3 結言および今後の展開

以上、PEFCについて、要素技術および検討結果を紹介した。カーボン担体を最適化し、高分子電解質をコロイド化して触媒表面に吸着させる独自の触媒層の調製法により、触媒利用率の高い高性能な電極を開発した。この取り組みにおいて、従来の液体を電解質に用いた系とは異なるPEFC特有の反応界面のモデルが明らかとなり、その高性能化のための下記の3つの触媒層の設計指針が得られた。

- ①アグロメレート内の細孔容積の大きい担体を選択し、PFSIをアグロメレート内部に導入して触媒との接触面積を拡大する。
- ②カーボン担体表面の細孔容積の小さい担体を選択し、反応に寄与しない触媒の存在確率を減少させる。
- ③PFSIをPt担持カーボン担体に高分散な状態で吸着させ、触媒との接触面積を拡大する。

この設計指針によれば、一次粒子の細孔は少ないが、ストラクチャーがよく発達したカーボン担体を触媒とすることにより、さらに反応面積が増大することが示された。また、本研究では、PFSIを高分散させることに取り組んだが、PFSI

そのものを低分子化することによってさらに反応面積を増大できることが示された。

例えば、PFSI 粒子の微細化が実現できた場合、カーボン担体のアグロメレートとの関係は Fig. 13 に示したようになることが期待される。アグロメレート内に PFSI が導入しにくい担体 (Fig. 13(a)) も、PFSI 粒子を微細化することによってカーボン担体のアグロメレートの細孔内部にも PFSI を導入して、細孔内部の触媒粒子を活用し、さらに反応面積を増大できる可能性がある (Fig. 13(b))。

また、さらに PFSI 粒子の細分化が実現できると、Fig. 14 に示したように、さらに反応面積の拡大を期待できる。設計指針②では、カーボン担体の一次粒子細孔内に担持された触媒は、PFSI と接触せず、反応に寄与しない (Fig. 14(a)) ため、担体の一次粒子の細孔をなくすことを示唆した (Fig. 14(b))。しかし、さらに PFSI を微細化できれば Fig. 14 の(c) に示したように、カーボン担体の一次粒子内にも PFSI が導入でき、細孔内部の触媒粒子を活用できる。また、触媒の担持密度の最適化も行えば、さらに反応面積を増大できる可能性がある。これらの取り組みには、触媒層のインクやペーストの分散性など、レオロジー的な最適化も必要と考える。

以上のように、直接に観察することが困難な触媒層の細部構造も、多くの実験結果より予想することが可能になる。その結果より、設計指針を得、各構成材料の開発方向を明確にすることによって、さらなる高性能化が実現できると考えている。

PEFC 発電システムの実用化には、ここに紹介した触媒層の高性能化はごく一部の開発要素であり、システム中の全ての部分において、高性能化、低コスト化、信頼性向上、寿命、製造プロセスの開発など様々な技術の蓄積が必要である。筆者らもその一端を担うものとして、実用化を目指して日々努力していきたい。本論では、これまでの研究結果の概要を簡単に紹介したが、より詳しくは参考文献に示した原著を参照していただきたい。

文 献

- 1) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209 (1988).
- 2) 渡辺政廣, 燃料電池開発の新展開 熱・電気エネルギーシンポジウム講演集, Vol.3, p.97 (1997).
- 3) Y. Fujita, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **53**, 812 (1985).
- 4) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275 (1988).
- 5) E. J. Taylor, E. B. Anderson, and N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L 45 (1992).
- 6) M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 355 (1995).
- 7) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463 (1995).
- 8) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4143 (1995).
- 9) Y. Fukuoka, M. Uchida, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, p.612, *Abstract of Fuel Cell Seminar*, Fuel Cell Seminar Organizing Committee, Orlando, FL (1996).
- 10) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245 (1996).
- 11) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3708 (1998).
- 12) M. Watanabe, M. Tomikawa, and A. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
- 13) 高橋武彦, 燃料電池, 共立出版, p.39 (1992).

●著者プロフィール

氏名: 内田 誠 Makoto UCHIDA
 所属: 松下電器産業(株)くらし環境開発センター FC 事業開発室 (〒570-8501 大阪府守口市八雲中町 3-1-1)
 役職: チームリーダー
 趣味: トライアスロン, スキー

4 ダイレクトメタノール燃料電池用 電解質膜のシステム設計

山口 猛央

1 はじめに

固体高分子型燃料電池は小型・軽量・低温作動の特徴を持ち、自動車用動力源、各家庭単位のコージェネレーションシステムにおける発電機、ポータブル電源への適用をめざして現在活発に研究が行われている。固体高分子型燃料電池の欠点は水素が気体であり、エネルギー密度が低いことである。このため水素を高圧で貯蔵するか、メタノール・ガソリンなどの液体燃料を改質器により水素に変換し、生成した水素を燃料電池に供給するなどの方法が取られる。最近になって、Fig. 1 に示すように液体燃料であるメタノールを電池に直接供給し、電気化学反応を起こすことで改質器を用いずに電気を取り出すことができる直接メタノール燃料電池 (Direct

Fig. 1 Schematic illustration of direct methanol fuel cell.