〔原著論文〕

燃料電池触媒層のクラックの起点解析

樋口 雄紀^{*1}・熊野 尚美^{*1}・原田 雅史^{*1}
工藤 憲治^{*1}・石井 昌彦^{*1}・中村 浩^{*1}

(受付 2018 年 10 月 2 日・審査終了 2019 年 2 月 4 日)

(早期公開 2019 年 4 月 1 日・DOI:10.1295/koron.2018-0053)

要 旨 固体高分子形燃料電池の触媒層は、触媒インクと呼ばれる粒子分散液(スラリー)を塗布・乾燥させることで製造しているが、その際にクラックが発生し問題となることがある。粒子が分散しただけの単純なスラリーの場合についてはクラックの要因や対策が明らかにされているが、燃料電池の触媒インクは、アイオノマーを含むより複雑なスラリーであり、クラック発生メカニズムが十分に明らかになっていない。今回、固体高分子形燃料電池の触媒層におけるメカニズムを解明するため、乾燥・クラック発生時の触媒層内部の疎密構造を放射光を用いたX線ラジオグラフィにより測定した。その結果、触媒インク中に含まれる凝集物がクラックの起点になる場合と乾燥時に周囲よりも疎な部位がクラックの起点になる場合の二種類の状況が存在することを明らかにした。触媒インク中の凝集物と、乾燥時の疎密を制御することでクラック密度を制御できるようになると考えられる。

1 序 論

固体高分子形燃料電池の触媒層は、触媒インクと呼ばれる触媒を担持した導電性粒子をポリマーであるアイオノマーとともに水やアルコールに分散させた粒子分散液(スラリー)を塗布・乾燥して成膜することで得ている。しかし、乾燥・成膜の工程において触媒層のクラックの発生が問題となることがある。燃料電池の触媒層では、クラックが性能に対して良くなる場合¹⁾も耐久性に対して悪くなる場合もある²⁾。その結果、燃料電池性能と耐久性や生産性の最適化にはクラック密度の制御が必要であり、そのためには触媒層におけるクラック発生メカニズムの理解が重要である。

スラリーを塗布・乾燥して製造する膜状の機能部品は燃料電池の触媒層以外にも、各種電池の電極や光学フィ

ルムなど多数あり、成膜時のクラックの発生要因の解明とその対策について研究が行われている。粒子が分散しただけの単純な系のスラリーのクラックについてはモデル化もされており^{3)~5)}、乾燥速度を低速にする、分散粒子の濃度を小さくする、膜厚を薄くするなどの定性的なクラック発生対策法も提示されている⁶⁾。しかし、燃料電池の触媒層・触媒インクは分散粒子が階層的な凝集構造をとるため粒子サイズの広がりが高く、また高分子であるアイオノマーも加えており、その種類や濃度によりクラックの発生しやすさも変化する。燃料電池の触媒インクはこれまでにモデル化されている系よりも複雑なスラリーとなっているため、現状はクラックの発生メカニズムを明確にできていないとも言えない。また、先述のような定性的なクラックの対策も製品性能や生産性と背反することがあり、最適条件を効率的に探索するためにクラック発生メカニズムを明らかにする必要がある。

クラック発生メカニズムの解析には発生後の情報だけでなく、クラックが生じる前の状態や、クラックが

^{*1} (株) 豊田中央研究所 (〒480-1192 長久手市横道 41 番地 の 1)

生じている過程の構造に関する情報が必要である。光学的手法や凍結して観察する手法などいくつかの手法によって、各種スラリーの乾燥過程におけるクラックの観察がこれまでに行われている⁶⁾。しかし、燃料電池の触媒インクのような不透明な試料の場合は光学的手法による観察では表面の構造しかわからない。このため、たとえば一般的に凝集物があるとクラックが発生しやすくなることが知られているが⁷⁾、表面に露出していない触媒インク中の凝集物の存在は光学的手法ではわからず、燃料電池の触媒層では適当な手法ではない。他方、凍結させて測定する手法⁸⁾や凍結に加えて断面を出して観察する手法⁹⁾は、内部構造が維持されているかどうかの懸念が存在し、また構造の変化を追うことは難しい。このように、既存の手法では燃料電池の触媒層の内部構造とその変化を直接測定することは困難である。

そこで筆者らは燃料電池の触媒層の内部構造の測定手法として、X線イメージング技術に着目した。X線イメージング技術の内、X線の減衰を可視化するラジオグラフィーは、レントゲン撮影として医療や空港の手荷物検査などで広く用いられている技術である。そしてX線の光源として、単色性が高く、広がり角が小さく、輝度が高い放射光を用いることで、 μm レベルの高い空間分解能のイメージを短時間で得ることができる。試料自体に操作を加える必要がない非破壊測定法であるため、放射光を用いたX線イメージングでは他の手法では測定が困難な内部構造の *in situ* 測定が可能である。

燃料電池触媒層におけるクラックの発生メカニズムを解明し、クラック密度を制御するために、今回、燃料電池触媒層スラリーを塗布した後の乾燥・成膜過程において、クラックが生じる様子を放射光を用いたX線ラジオグラフィーで観察した。非破壊で内部構造の測定が可能であるという特徴を利用して、触媒層内部の疎密構造を *in situ* で測定し、クラックの起点の条件について検討を行った。

2 実 験

三種類の燃料電池の触媒インクをカバーガラスに塗布し、乾燥させながらクラックの発生過程を放射光を用いたX線ラジオグラフィーで観察した。

2.1 触媒インク

触媒インクは白金担持カーボンとして田中貴金属工業(株)製、TEC10V30E (カーボン：Vulcan XC72R®, 白金担持量 30 wt%) を用いて、超純水およびアイオノマーとして Figure 1 にその構造の例を示すようにスルホン酸基をもつ側鎖と炭素・フッ素からなる骨格で構成されるナフィオンの分散液(D2020)を順に加えた後、高分散処理((株)SMT製超音波ホモジナイザーUH-600または(株)スギノマシン製湿式微粒化装置HJP-25001を使用)を行

Figure 1. Chemical structure of Nafion.

Table 1. Sample specifications of catalyst inks and thickness of catalyst layer

	Solids concentrations	Added alcohol	High dispersing Process Device	Thickness of Catalyst layer
With clumps	20 wt%	1-Propanol	UH-600	6 μm
Without clumps	15 wt%	Ethanol	HJP-25001	15 μm
For thick film	20 wt%	Ethanol	UH-600	30~40 μm

い、さらにアルコール(エタノールまたは1-プロパノール)を添加し調製した。処理ごとに遊星式かくはん・脱泡装置(KURABO製, MAZERUSTAR KK-50S)を用いてかくはんと脱泡を行ってから次の処理を行った。水/アルコール重量比が2/1、固形分濃度が15または20 wt%, Nafion/カーボン重量比が3/4(固形分の成分割合は白金20 wt%カーボン46 wt%ナフィオン34 wt%)となるようにそれぞれを添加する量を調整した。

これらの操作で調製した触媒インクから、光学顕微鏡による観察で、凝集物が多いインク、凝集物が少ないインクを一種類ずつ選び、厚塗り用のインクを加えた合計三種類のインクの乾燥過程をX線ラジオグラフィーにより測定・解析を行った。それぞれのインクの特徴と各触媒インクから得られた試料の乾燥膜厚を Table 1 に示す。

2.2 測定

触媒インクを塗布したカバーガラスをサンプルチェンジャーにテープで固定し、Figure 2 に示すように垂直に立てた状態で設置し、乾燥させながらX線ラジオグラフィーを測定した。この際、触媒インクの塗布完了からX線ラジオグラフィーの測定開始までは2分から3分のインターバルがあった。測定はSPring-8 BL33XU(豊田BL)で実施した。

使用したX線エネルギーは12.0 keVであり、X線検出器として浜松ホトニクス(株)製のX線カメラ(シンチレータLuAG-10cとCMOSカメラC11440-22C)を用いた。視野約1.33×1.33 mmの範囲を約0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の解

像度と 16bit の分解能で測定した。1 枚の露光時間は 100 ms で、1 秒あたりおよそ 1 枚または 2 枚の間隔で繰り返し測定を行った。

また、触媒層の基材であるカバーガラスによる吸光の寄与を差し引き、触媒インク・触媒層のみの吸光度を導出するために、それぞれの試料は何も塗布していないカバーガラスと対してサンプルチェンジャーに固定し、各測定において試料に続いてカバーガラスのみの透過光強度分布 (透過像) を測定した。

得られた透過像から各ピクセルの吸光度の導出には画像処理ソフト ImageJ¹⁰⁾ を使用した。触媒層の組成が空間分解能 (μm 程度) のスケールでは均一であることを仮定した場合、吸光度の変化は触媒層の面密度の変化であると考えることができる。

2.3 X線ラジオグラフィ

Figure 3 の概念図のように X 線をサンプルに照射すると、X 線が吸収・散乱され、後方のスクリーンなどにはその影が現れる。サンプルが X 線の一部を透過させる程度の厚みで、またその厚みや密度にムラがある場合、後方のスクリーンなどには対応した透過 X 線の強度のムラが現れる。このとき透過 X 線の測定に X 線カメラを用いることで、リアルタイムに透過像を得ることができる。

照射光強度と透過光強度の関係を、散乱や屈折された X 線の成分を無視して単純化すると、次の式 (1) で表すことができる。

$$I = I_0 \times \exp(-\mu \times d) \quad (1)$$

I 透過光強度

I_0 照射光強度

μ 線減弱係数

d サンプル厚み

式 (1) は式 (2) のように変形できる。

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu \times d = \mu_m \times d_a \quad (2)$$

μ_m 質量線減弱係数

d_a 面密度

式 (2) で示されるように照射光強度と透過光強度の比の対数値 (吸光度) から質量線減弱係数と面密度 (ここでは光軸上の面積当たりのサンプルの質量) の積を求めることができる。質量線減弱係数は X 線のエネルギーと対象の元素に依存性があるが、X 線が単色光でサンプルの組成が一定であれば質量線減弱係数は定数となるため、吸光度は面密度に比例する。したがって X 線の照射光強度と透過光強度の比を測定することで、試料の面密度分布 (二次元の疎密構造) を求めることができる。

ただし、実際の測定では測定値にはノイズが含まれている。また照射光強度と透過光強度に極端に差がある場合吸光度の測定精度が悪くなるため、内部構造をもたないリファレンス材料の透過光強度を照射光強度の代わりに基準光強度としたり、試料の基材やホルダーのみの透過光強度を基準光強度としたりする。これらを考慮した吸光度の導出式は次の式 (3) のようになる。

$$A = \ln \frac{I_0 - I_{\text{dark}}}{I - I_{\text{dark}}} \quad (3)$$

A 吸光度

I_0 照射光強度または基準光強度 (リファレンスやホルダーなどの透過光強度)

I 試料透過光強度

I_{dark} ノイズ (光非照射時測定)

Figure 2. (Color online) Experimental set-up for X-ray radiography at SPring-8 BL33XU beam line.

Figure 3. (Color online) Conceptual image of X-ray radiography.

3 結果と考察

3.1 触媒インク中に凝集物を含む場合のクラック発生過程

凝集物を多数含む触媒インクをカバーガラスに塗布し、乾燥・クラック発生過程をX線ラジオグラフィで観察した結果のうち、測定開始時(0秒後)、10秒後、20秒後、40秒後の吸光度像をFigure 4(a)に示す。図で明るいほど吸光度が高い部位であることを示す。

Figure 4(a)で複数のクラックの発生を観察できた。また、白い粒が多数確認でき、凝集物であると考えられる。凝集物がほかの部位よりも白く観察されたということは、面密度が高いか、組成が他の部分と異なり実効原子番号が大きいか、またはその両方である。前者については膜厚が他よりも厚い、つまり凝集物が存在している部位は他よりも盛り上がっていると考えられ、共焦点顕微鏡による光学的観察で他の部位よりも盛り上がっている凝集物を確認できた。後者については、触媒層の構成元素の線吸収係数¹¹⁾を考慮すると、凝集物は他よりも体積あたりの白金の量が多いと推定される。なおFigure 4(a)の各図の左に見える構造はX線の光路上(ミラー上)に存在した埃によるアーティファクトであると考えられる。

クラックについて詳細に検討するため、Figure 4(a)の40秒後の図中に示す四角の範囲を拡大し、時間の刻みを細かくしてFigure 4(b)および4(c)に示す。Figure 4(b)で、クラックは測定直後から図の中央の凝集物近傍で発生し、凝集物に沿う形で進展した。測定開始6秒後にはそれまでのクラックとほぼ垂直方向にもクラックが発生し、合計3方向に進展した。また、測定開始12秒後には、図左下の凝集物近傍でクラックが発生し、図中央のクラックと同じように凝集物に沿う形と、それにほぼ垂直の方向の合計3方向にクラックが進展した。またFigure 4(c)では測定開始10秒後から図の中央の凝集物自身にクラックが生じ、12秒後にはクラックが凝集物以外の触媒層にも進展し、凝集物と凝集物の間にもクラックが生じることで、クラックが十字方向に広がった。以上の結果から、燃料電池の触媒層に凝集物が存在する場合、凝集物を起点としてクラックが発生することが示された。

欠陥がない均一な触媒層が乾燥する場合は、収縮に伴う応力は一様に分布するが、触媒層に欠陥が存在する場合は、欠陥の周囲で応力の流れが途絶えてしまう。欠陥が空隙である場合には、そこにかかるべき荷重は空隙の先端に集中し、強度を上回ると破壊しクラックが生じる。欠陥が凝集物である場合、凝集物の部位にかかるべき荷重が凝集物の周りに回り込み、たとえば凝集物と触媒層の間の空隙や、凝集物により膜厚が薄くなった部位

Figure 4. (Color online) Cracks in catalyst layer with many clumps. (b) and (c) are enlarged areas of indicated by squares in (a).

Figure 5. (Color online) Catalyst layer with clumps and cracks.

Figure 6. (Color online) Cracks of catalyst layer without clumps.

Figure 7. (Color online) X-ray transmission image of the reference (X-ray intensity distribution).

に集中する。そして、強度を上回ると Figure 5 に示すようにクラックの発生につながると考えられる。また凝集物の強度が小さい場合には凝集物自身がクラックの起点となると考えられる。このように、アイオノマーを含んでいる燃料電池の触媒層においても単純なスラリーの場合と同じように凝集物の存在はクラックを生じやすくすることを確認できた。

3.2 触媒インク中に凝集物を含まない場合のクラック発生過程

凝集物が少ない触媒インクをカバーガラスに塗布し、乾燥・クラック発生の過程を X 線ラジオグラフィーで観察した結果のうち、測定開始時 (0 秒後)、190 秒後、215 秒後、228 秒後、240 秒後、265 秒後、365 秒後を Figure 6 に示す。視野内のクラックは右下から進展し、

およそ 50 秒で視野全体に広がった。発生したクラックどうしは多くが連結したが、クラックの起点 α 、 β のように視野内を起点とするクラックが多数確認できた。

リファレンスであるカバーガラスの透過像を Figure 7 に示す。X 線の強度分布と対応しており、明るい部位ほど X 線の強度が強いことを示す。透過像にはシンチレーターのダメージが映っているが、吸光度像を導出する割り算の過程で消える。X 線ビームと視野のサイズの関係から視野内で大きな光強度の差がある。視野内で X 線が最も強い中央上部は輝度値約 32000 に対して、視野内で最初にクラックが生じた部位の輝度値は約 5500 で 1/5 以下の強度であった。視野内の光強度が小さい部位からクラックが生じているため、X 線の照射により乾燥順序を変えるような温度上昇や、X 線の電離作用が原因

Figure 8. (Color online) Enlarged picture of Figure 4 (after 240 sec.).

となるクラックの発生はなかったと考えられる。視野の下側の方が触媒層がわずかに薄く、また端に近く早く乾燥したため、Figure 6のようなクラックの生じ方をしたと考えられる。

次に、各測定時間における触媒層全体の乾燥の進展を確認するために、吸光度の時間変化を評価する。Figure 8に吸光度の平均を求めた領域(A)を示す。ここでFigure 8はFigure 6の240秒後の画像を用いて例示している。Figure 8領域(A)の範囲の平均吸光度の変化をFigure 9(a)に示す。Figure 9(a)の横軸は測定開始からの経過時間を示す。左縦軸は、測定開始時からの吸光度の変化である。

Figure 9(a)において、乾燥速度に対応するグラフの傾きが視野内のクラックの発生終了ごろに変化していることがわかる。変化前は表面からの分散媒の蒸発、変化後は内部からの分散媒の蒸発に対応していると考えられる。また、測定開始からクラック発生までの乾燥に伴う平均吸光度の変化は等速であった。触媒インクの分散媒は水とエタノールである。水よりもエタノールの方が蒸気圧が高く先に蒸発するため、混合液の蒸発であれば乾燥速度が途中で変化すると考えられる。しかし、平均吸光度の変化は等速であるため、触媒インクの塗布から測定開始までの間にエタノールの蒸発はほぼ終了しており、水の蒸発を観察していたと考えられる。

また、クラックの起点がどのような部位であったかを示すために、Figure 8図中に示すクラックの起点 α を含む(B)の範囲について吸光度のラインプロファイルを取得した。さらに各時間のラインプロファイルから、(A)の範囲の各時間の吸光度の平均値を差し引き、相対吸光度のラインプロファイルを求めた結果をFigure 9(b)に示す。また、Figure 9(b)の階調を変えて疎密変化を強調し

た図をFigure 9(c)に示す。Figure 9(b), 9(c)いずれも横軸は時間軸で測定開始からの経過時間を示す。縦軸は位置である。

Figure 9(b), および疎な部位を強調したFigure 9(c)より、クラックの起点となった部位について、クラックの発生前から周辺よりも疎な部位であったことがわかった。また、クラックの起点となった疎な部位は測定開始時にはすでに形成されていた。乾燥膜厚が約15 μm であるため、水の蒸発による膜厚変化は70 μm 程度が予測される。Figure 9(a)の平均吸光度変化はすべて水の蒸発による変化であるとして、水の線吸収係数¹¹⁾を用いて吸光度変化を膜厚変化に換算した値をFigure 9(a)の右縦軸に示す。測定中に変化した膜厚が70 μm に近く、水の蒸発としては初期の段階から測定していたと考えられる。したがって、クラックの起点となった疎は、水の蒸発よりも前であるアルコールの蒸発過程で形成されており、分散媒組成と濃度の変化に伴って分散していたアグロメレートどうしが凝集していく過程で疎な部位が形成されたと推測される。

3.3 膜厚を厚くした場合のクラック発生過程

3.2節の結果を受け、傾向がより明確に示されることが考えられる膜厚が厚い試料で同様の測定を行った。またこの際、触媒層の疎密を強調するために、屈折コントラストが強く出るよう、カメラ長を長く(約1 cmから約20 cm)して測定した。測定結果をFigure 10に示す。160秒後には視野外で発生したクラックが視野内に進展してきた。230秒後にはさらに二つのクラックが視野内に進展してきて、260秒後にはそれらはつながった。390秒から392秒にかけて図左で視野内を起点とするクラックが生じた。さらに488秒後には視野内に起点が含まれるクラックが新たに発生した。

Figure 10におけるクラックはFigure 6, 8と比較して全体的にサイズが大きく、明瞭に識別できる。また、Figure 11にクラックの起点付近の拡大図の時間変化を示す。クラックの起点は発生から周囲よりも黒い、すなわち吸光度が低く、低面密度であったと考えられる。

また、クラック発生時の観察結果を拡大してFigure 12(a)に示す。図中に範囲を示すクラックの起点を含む吸光度のラインプロファイルの時間変化を取得し、Figure 12(b)にFigure 9(c)と同様に疎な部位を強調表示して示す。また変化をよりわかりやすくするために等高線をFigure 12(c)に示す。Figure 12(b)はFigure 9(c)よりもS/Nがよく、Figure 12(c)とあわせて、クラックの発生前、さらには流動停止前から、クラックの起点は周囲より疎であったことがわかる。なお、Figure 12(c)に顕著に見えるクラックの壁面近傍の極端な吸光度の変化は、X線の屈折で疎密変化が強調されたアーティファクトである。このように、膜厚が厚い試料において

Figure 9. (Color online) Absorbance (area density) during drying of catalyst layer. (a) is change of average absorbance and thickness estimated. (b) and (c) are line profiles of area density include of crack initiation site.

もクラックの起点は、クラック発生前から周囲よりも低面密度であり、疎な部位がクラックの起点となっていることを確認できた。

ラジオグラフィーで観察される疎な部位として、Figure 13の触媒層断面のイメージ中に示すように、低

密度なアグロメレートやアグロメレート間の隙間などが膜厚方向に集まった部位、内部の空洞、表面ラフネスのへこみ部分およびそれらの複合が考えられる。表面からの乾燥から内部からの乾燥に乾燥過程が変わる時間付近でクラックが生じているため、表面近くにクラックの

Figure 10. (Color online) Cracks of thick catalyst layer.

Figure 11. (Color online) Enlarged pictures of crack initiation site.

起点があると考えられる。したがって表面付近の空洞や表面のへこみが起点になっていると推測される。コンピュータ断層撮影のような三次元の観察を *in-situ* で行うと、どのような疎な部位が起点となっているかより明確にできると考えられる。

一方で、Figure 12(b) 中にはクラックの起点以外にも疎な部位は存在しており、すべての疎な部位がクラックの起点になるわけではない。たとえば、クラックが形成された際にその近傍は変形し応力が緩和されているため、既存のクラックの近傍は新たなクラックの起点にはならないと考えられる。膜が均質で均一に乾燥・収縮して応力が発生するのであれば、既存のクラックの中央で応力が大きくなり、クラックが発生すると考えられる^{12),13)}。この試料の場合も既存のクラックから離れた

領域で応力が大きくなっていると考えられ、そのような領域に疎な部位が存在するとクラックの起点となると考えられる。

Figure 14(a) および 14(b) に視野内を起点としたクラック付近を拡大し、それぞれのクラック発生時 (0 秒) と 1 秒前、30 秒前をそれぞれコントラストを調整して示す。Figure 14(a) 中に ①～③ の 3 つの疎な部位が確認できる。このうち ① が大きなクラックに進展したが、①の周囲も比較的疎であることがわかる。

Figure 14(b) のクラックは Figure 14(a) のクラックよりも発生が後であることもあり、疎密が小さく起点がそれほど明確ではないが、既存のクラックの中央付近を起点にクラックが発生したことがわかる。またクラックの起点付近に比較的疎な部位が線状に広がっていることもわ

Figure 12. (Color online) Absorbance (area density) during drying of catalyst layer. (a) is a picture of crack initiation time (after 391 sec. in Figure 11) (b) and (c) are line profiles of area density include of crack initiation site.

Figure 13. (Color online) Catalyst layer with examples of low area density site.

かる。Figure 14(a), 14(b) いずれの場合も、比較的疎な部位の形状と発生したクラックの方向が対応しており、疎な形状に合わせてクラックが進展しやすいと考えられる。一方、大きなクラックに発展しなかった疎な部位②および③は周囲の比較的疎な領域が①よりも小さく

かつ円形に近い。とくに③は疎な部位の形状が円に近く、クラックに進展しにくかったと推測される。

以上のことから、膜の端部または既存のクラックからの距離や、疎な部位とその周囲の疎密とその形状もクラックの起点となる条件になっていると考えられる。

4 結 論

固体高分子形燃料電池の触媒層における乾燥・成膜時のクラック発生のメカニズムを解明し、クラック密度を制御するために、光学顕微鏡などによる観察ではわからない乾燥時の触媒層内部の疎密構造を、放射光を用いたX線ラジオグラフィーを用いて測定した。

触媒インクの乾燥・クラックの発生過程のその場観察から、凝集物と周囲よりも疎な部位の二種類のクラック

Figure 14. (Color online) Enlarged pictures of crack initiations in catalyst layer. ①②③ are low area density sites.

の起点があることを示した。この結果から、たとえばよりクラックを生じにくい触媒層を作るためには凝集物と疎な部位ともに減らすことが必要であると考えられる。

また、クラックの起点となった疎な部位が形成されるのは触媒インクが流動停止するよりも前であり、アルコールの蒸発過程で疎な部位が形成されたと推測された。疎な部位の位置やその周囲の疎密とその形状もクラックの起点の条件になっていると推測された。今後、クラックの起点となる条件を定量的に明確にし、その条件を満たす部位を制御できれば、クラック密度を最適化した燃料電池の触媒層が作れるようになると期待できる。

謝 辞 本実験の実施にあたり山口聡氏、野中敬正氏から技術指導をしていただき、松永拓郎氏には実験に協力していただきました。ラジオグラフィー測定はSPring-8 BL33XUで行いました。(Proposal Noは2017A7033 2017B7033 2018A7033 および2018A7035)。関係諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 津島将司, 鈴木崇弘, 生産と技術, **68**, 62 (2016).
- 2) S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, and S. Grot, *J. Power Sources*, **157**, 650 (2006).

- 3) A. F. Routh, *Rep. prog. Phys.*, **76**, 046603 (2013).
- 4) K. B. Singh and M. S. Tirumkudulu, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 218302 (2007).
- 5) K. B. Singh, L. R. Bhosale, and M. S. Tirumkudulu, *Langmuir*, **25**, 4284 (2009).
- 6) 山口由岐夫, 大嶋 寛, 神谷秀博, 辻 佳子, 淵上修三, 山村方人, “分散・塗布・乾燥の基礎と応用 プロセスの理解からのづくりの革新へ”, テクノシステム, 東京 (2014).
- 7) A. E. Idiart, C. M. López, and I. Carol, *Mater. Struct.*, **44**, 415 (2011).
- 8) 久米卓志, 織田政紀, 岸本裕子, 岡田譲二, 川田裕三, 佐野友彦, 八木直人, 上杉健太郎, 平成20年度SPring-8重点産業利用課題成果報告書, 2008A1798 (2008).
- 9) C. C. Roberts and L. F. Francis, *J. Coat. Technol. Res.*, **10**, 441 (2013).
- 10) C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods*, **9**, 671 (2012).
- 11) NIST, XCOM, <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database> (Jan. 2018).
- 12) P. Bacchin, D. Brutin, A. Davaille, E. Di Giuseppe, X. D. Chen, I. Gergianakis, F. Giorgiutti-Dauphiné, L. Goehring, Y. Hallez, R. Heyd, R. Jeantet, C. Le Floch-Fouéré, M. Meireles, E. Mittelstaedt, C. Nicloux, L. Pauchard, and M. L. Saboungi, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, **41**, 94 (2018).
- 13) K. L. Jang, S. Kim, B. H. Jeong, J. G. Oh, B. K. Hong, and T. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 11644 (2017).

[Original Papers]

Analysis of Crack Initiation Sites of Fuel Cell Catalyst Layers

Yuki HIGUCHI^{*1}, Naomi KUMANO^{*1}, Masashi HARADA^{*1}, Kenji KUDO^{*1}, Masahiko ISHI^{*1}, and Hiroshi NAKAMURA^{*1}

^{*1}*Toyota Central R&D Labs., Inc. (41-1 Yokomichi, Nagakute 480-1192, Japan)*

The catalyst layers in fuel cells are manufactured by drying slurries called catalyst inks. Since cracks which often appear in the catalyst layer affect the performance of fuel cell, it is important to control the formation of the cracks in the manufacturing processes. Understanding the formation mechanisms of cracks helps to control the crack formation. However, the mechanisms are not sufficiently clarified because catalyst inks are complex slurries. In this paper, we investigated the density structures during the drying processes of catalyst layers in a fuel cell by radiography observations using synchrotron X-rays at the SPring-8 BL33XU beam line in order to clarify the crack formations. The results reveal that the cracks are generated at lower density areas than the surroundings as well as at clumps in the drying film. We conclude that controlling both the density distribution during the drying process and the clumps in the catalyst ink is effective for controlling the size and concentration of the cracks.

KEY WORDS Fuel Cell Catalyst / Crack / Radiography /

(Received October 2, 2018; Accepted February 4, 2019; Advance Publication April 1, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 196—206 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan