

東海大学大学院令和2年度博士論文

黒鉛セパレータを用いた固体高分子形  
燃料電池の実用性能向上に関する研究

指導 森山 裕幸 教授

東海大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻

温 君寧

# 目次

第 1 章 序論 .....	1
1.1. 本研究の背景 .....	2
1.2. 氷点下起動方法の従来研究と課題.....	4
1.2.1. FCVs 氷点下起動問題の由来 .....	4
1.2.2. FCVs 氷点下起動性能の目標と現状 .....	4
1.2.3. FCVs 氷点下起動の従来法とそれらの問題点 .....	7
1.3. 触媒層カーボン担体微細孔内 Pt の電気化学有効性評価の従来研究と課題 .....	11
1.3.1. PEFC 触媒層の紹介 .....	11
1.3.2. カーボン担体微細孔内 Pt の電気化学面積 (ECA) 評価 .....	15
1.3.3. ECA に対する従来認識とその進化および問題点 .....	17
1.3.4. ECA 計測に用いられた従来掃引速度 .....	17
1.3.5. 担体微細孔内部 Pt の ECA 評価不能に起因する現象 .....	20
1.4. 物質輸送速度の律速影響を受けるべきではない電気化学パラメータについて .....	21
1.5. 本研究の目的と概要 .....	24
第 2 章 AHP 法による氷点下起動時の実用性能向上策の提案 .....	26
2.1. はじめに .....	27
2.2. 水素ポンプ加熱法の原理 .....	28
2.3. 実験装置および実験条件 .....	32
2.2.1. 氷点下起動システム .....	32
2.2.2. プロトン交換膜の初期含水量 ( $\lambda_{initial}$ ) の計測 .....	35
2.2.3. AHP 法を利用した -30°C 起動実験のプロトコル .....	39

2.3. 実験結果および考察 .....	42
2.3.1. AHP 法を利用した -30°C 起動実験（代表例） .....	42
2.3.2. AHP 法の昇温効果に及ぼす影響要素 .....	44
2.3.3. AHP 法の -30°C 起動性能に関する試算 .....	53
2.4. まとめ .....	64
第 3 章 Pt 有効利用による発電時の実用性能向上策の解明 .....	65
3.1. はじめに .....	66
3.2. 実験装置および実験方法 .....	67
3.2.1. PEFC 単セルの仕様 .....	67
3.2.2. MEA の作製 .....	70
3.2.3. PEFC 単セル評価システムの構築 .....	82
3.2.4. ECA の測定方法と測定条件 .....	87
3.3. 実験結果および考察 .....	89
3.3.1. カーボン担体微細孔内 Pt の ECA 評価 .....	89
3.3.2. カーボン担体微細孔内 Pt の発電性能評価 .....	92
3.3.3. Pt 表面へのアイオノマー分散促進策 .....	95
3.4. まとめ .....	96
第 4 章 物質輸送律速の影響を受ける電気化学パラメータの明確 と計測時の適正な掃引速度の提案 .....	97
4.1. はじめに .....	98
4.2. 任意の掃引速度における $i_{\text{cross}}$ の測定方法 .....	99
4.3. 実験結果および考察 .....	101
4.3.1. $i_{\text{cross}}$ の掃引速度依存性 .....	101
4.3.2. 従来 LSV の測定誤差の定量化評価 .....	105
4.3.3. 従来 $i_{\text{dl charging}}$ の測定誤差の定量化評価 .....	105
4.3.4. $i_0$ と ORR 活性に対する掃引速度の影響 .....	107
4.4. まとめ .....	111

結論.....	112
謝辭.....	114
参考文献.....	116

## 本論文で用いた主な記号

$T_{PEM}$	: PEM (高分子電解質膜もしくはプロトン交換膜) 温度 [°C]
$T_{EP}$	: エンドプレート温度 [°C]
$\lambda$	: プロトン交換膜の含水量 [ $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ]
$\lambda_{\text{initial}}$	: プロトン交換膜の初期含水量 [ $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ]
$\lambda_{\text{sat}}$	: プロトン交換膜の飽和含水量 [ $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ]
RH	: 相対湿度 [%]
HFR or $R_{\text{HFR}}$	: 高周波 (1 kHz) での抵抗値 [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
$i$	: -30°C 起動時の電流密度 [ $\text{A cm}^{-2}$ ]
U	: -30°C 起動時の印加電圧 [V]
$P_{\text{ohmic}}$	: オーミック抵抗に起因する発熱率 [W]
$P_{\text{total}}$	: 外部から入力する仕事率の合計値 [W]
$Q_{\text{Input}}$	: 総入力エネルギー [J]
$Q_{\text{MEA}}$	: MEA でのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{BP}}$	: セパレータでのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{CC}}$	: 集電板でのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{IP}}$	: 絶縁板でのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{EP}}$	: エンドプレートでのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{Cell}}$	: PEFC の全体でのエネルギー消費量 [J]
$Q_{\text{Core}}$	: コア部品 (MEA と BP) でのエネルギー消費量 [J]
t	: -30°C からの起動時間 [s]
$\eta_1$	: 断熱効率 [%]
$\eta_2$	: 構造効率 [%]
$\eta$	: 氷点下起動効率 [%]
$c_{\text{PEM}}$	: プロトン交換膜の熱容量 [ $\text{kJ}/\text{m}^3 \text{ k}$ ]
$c_{\text{CL}}$	: 触媒層の熱容量 [ $\text{kJ}/\text{m}^3 \text{ k}$ ]
$c_{\text{GDL}}$	: ガス拡散層の熱容量 [ $\text{kJ}/\text{m}^3 \text{ k}$ ]
$c_{\text{BP}}$	: セパレータの熱容量 [ $\text{kJ}/\text{m}^3 \text{ k}$ ]

$c_{CC}$	: 集電板の熱容量 [kJ/ m <sup>3</sup> k]
$c_{IP}$	: 絶縁板の熱容量 [kJ/ m <sup>3</sup> k]
$c_{EP}$	: エンドプレートの熱容量 [kJ/ m <sup>3</sup> k]
Nafion wt. %	: 触媒インク中のアイオノマー含有量 [%]
$i_{cross}$	: 水素クロスオーバー電流 [mA/cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> ]
ECA	: 電気化学面積 [m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ]
$i_{dl\ charging}$	: 電気二重層充電電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> ]
$i_{short}$	: 短絡電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> ]
$i_0$	: 交換電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> <sub>ECA</sub> ]
$v$	: 電位掃引速度 [mV/s]
ORR activity	: 酸素還元反応面積比活性 [ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> <sub>ECA</sub> ]
$E_{cell}$	: セル電圧 [mV]
$\eta_{ohmic}$	: 抵抗分極 [mV]
$\eta_{dif}$	: 拡散分極 [mV]
$E_{rev}$	: 理論起電力 [mV]
$U_f$	: 燃料利用率 [%]
$U_{ox}$	: 酸素利用率 [%]

# 第 1 章 序論

## 1.1. 本研究の背景

燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicles, 以下 FCVs) は環境配慮性, 航続能力, 燃料のチャージ能力およびエネルギー変換効率といった面で優れているので, ゼロエミッション車 (Zero Emission Vehicle) あるいは新エネルギー車 (New Energy Vehicle) の一種として注目を浴びている [Fig. 1-1 を参考] <sup>[1-1] [1-2]</sup>. 2020 年には, トヨタ, ホンダおよびヒュンダイの 3 大自動車メーカーが最新の FCVs を市場に投入する予定である <sup>[1-3]</sup>.

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells, 以下 PEFC) は作動温度が低く, 軽量化と小型化が可能であることより, 現在の FCVs の主な動力源として一般的に用いられている <sup>[1-4]</sup>. PEFC の本格的な普及/商用化に際して, 発電性能, 氷点下起動性能および耐久性の向上やコストの削減など, 様々な難題に直面している <sup>[1-5] [1-6]</sup>.

PEFC の普及のための問題の一つとして氷点下起動性能の不足があり, FCVs の冬場の利用および寒冷地での普及の妨げになっているとよく知られている <sup>[1-7]~[1-14]</sup>. 特に商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いた PEFC の  $-30^{\circ}\text{C}$  起動が困難である <sup>[1-9][1-13][1-14]</sup>. 冷却水加熱法といった従来の補助起動方法が商用車に用いられた場合 <sup>[1-15]~[1-17]</sup>, エネルギー消費量が多いことと起動時間が長いことで起動効率が悪い.

PEFC の普及のためには発電性能の向上も必要不可欠である <sup>[1-6]</sup>. 触媒層内 Pt の有効利用は発電時の実用性能向上において極めて重要である <sup>[1-18][1-19]</sup>. しかし, カーボン担体微細孔に位置する数多くの Pt は水の層で被覆可能であるが <sup>[1-20]</sup>, 従来の電位掃引速度において Pt の電気化学面積 (以下 ECA) として評価不能の問題, および高出力性能に寄与しにくい問題がある.

従って, 本研究では, PEFC における氷点下起動性能向上の課題と発電性能向上の課題に注目して取り組んできた.

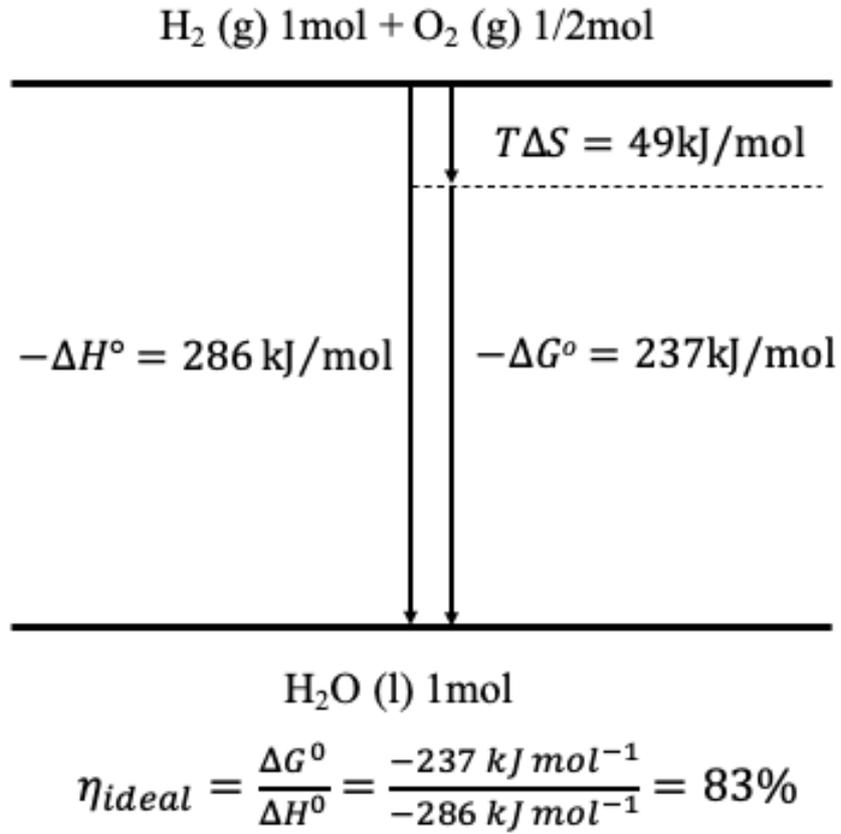


Fig. 1-1 Energy conversion efficiency of fuel cells at 25°C  
and 1 atm

## 1.2. 氷点下起動方法の従来研究と課題

FCVs の氷点下起動性能に関する研究開発は過去十年間で学術分野と産業分野の両方から大きな進展が見られたが、氷点下起動時の起動性能不足は依然として FCVs が広範囲での普及における技術的な障壁になっている<sup>[1-7]~[1-14]</sup>。この節では、氷点下起動方法の従来研究と課題について紹介する。

### 1.2.1. FCVs 氷点下起動問題の由来

PEFC の発電反応（式（1-1））、すなわち、酸素還元反応（oxygen reduction reaction，以下 ORR）での生成水は氷点下において凍結し、それによってガスの輸送通路がブロックされて発電反応が継続できなくなるので、氷点下起動が失敗してしまう<sup>[1-10][1-13]</sup>。



### 1.2.2. FCVs 氷点下起動性能の目標と現状

新エネルギー・産業技術総合開発機構（New Energy and Industrial Technology Development Organization，以下 NEDO）のロードマップによると、FCVs の起動最低気温の目標値が $-30^{\circ}\text{C}$ に設定されている<sup>[1-6]</sup>。一年中の最も寒い時期（2020年1月）でも世界中のほとんどの地域（観測点）が $-30^{\circ}\text{C}$ を下回らないこと<sup>[1-21]</sup>、および現行内燃機関車の使用温度が $-30^{\circ}\text{C}$ を下回らないことから（Table 1-1）、その目標値の設定が妥当だと判断した。

1つの現状として、熱容量が大きい黒鉛セパレータを利用した商用車は-30°Cから起動しにくいことがある<sup>[1-14]</sup>。その理由として、商用車に用いられた黒鉛セパレータの熱容量は乗用車の金属セパレータに比べて数倍も大きいので<sup>[1-9][1-13]</sup>、発電時における水の生成量とその凍結量が増加するため、ガス輸送通路の閉塞とそれによる起動失敗が起こりやすいと考えられる。また、商用車に黒鉛セパレータを用いた理由は耐久性とコストに対する要求が厳しいためである<sup>[1-13][1-26]</sup>。例えば、スタックの寿命において、乗用車は5000時間に対して、商用車は20000時間が求められる。もう1つの現状として、商用車の普及優先度が高いことがある。インフラ、すなわち、水素ステーションが不足している現状（日本全国135ヶ所（2020年12月時点））において<sup>[1-27]</sup>、路線バスや物流車などの商用車は一定の路線で走行する機会が多いため、普及しやすい。

Table 1-1 Conditions of use for current internal combustion engine vehicles<sup>[1-22]~[1-25]</sup>

Lower limit of flow point for diesel oil	Freezing temperature of cooling water in radiator	Lower Viscosity Limit of Engine Oil	Lower limits of flash point and melting/freezing point of gasoline
-30°C <sup>[1-22]</sup>	-34°C <sup>[1-23]</sup>	-35°C <sup>[1-24]</sup>	-40°C <sup>[1-25]</sup>

### 1.2.3. FCVs 氷点下起動の従来法とそれらの問題点

自己起動の代表例として、燃料電池自身の ORR による発熱方法がある「Table 1-2 を参考」<sup>[1-28]</sup>。そのメリットとして、外部電源の利用が不要であることが挙げられる。そのデメリットとして、ORR で生成した水の凍結に起因する起動失敗と耐久性低下が回避しにくいことが挙げられる<sup>[1-8] [1-13] [1-29]~[1-33]</sup>。乗用車は熱容量が小さい金属セパレータを用いられるので、トヨタ自動車(株)の Mirai が-30°C起動に成功したと報告されている<sup>[1-12] [1-37]</sup>。一方で、商用車は熱容量が大きいので、水の生成量とその凍結量が多いため、この方法では-30°C起動に実用できない。

補助起動の代表例として、外部ヒーターを用いた冷却水の加熱方法がある。そのメリットとして、熱容量が大きくても起動可能であることが挙げられる。そのデメリットとして、エネルギー消費量が多いことと時間ロスが大きいことが挙げられるため、この方法は商用車に実用できるが、効率が悪い。冷却水加熱法の原理と問題点については Fig. 1-2 で詳しく説明する。外部ヒーターで加熱された冷却水はポンプによって PEFC スタックに供給し、図示のような循環サイクルで流動される。加熱された冷却水は PEFC スタックのセパレータ内に位置し、膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, 以下 MEA) とセパレータ (Bipolar Plate, 以下 BP) は図示のような温度勾配による熱伝達で加熱される。この方法では、多くのエネルギー消費と長い起動時間が必要である。生成水が凍結しないように、MEA と BP を 0°C 以上に加熱すれば良いことに対して、温度勾配による熱伝達を利用すると、冷却水の加熱温度をそれ以上 (例えば 10°C) に上げる必要がある。そして、加熱する冷却水の量は多い。スタックだけでなく、ポンプ、配管、場合によってはラジエータ内の冷却水も加熱する必要がある。冷却水を流動させるためのポンプの駆動にもエネルギーの消費が必要である。さらに、ポンプは断熱されていないため、熱の散逸が多いので、より多くのエネルギー消費が考えられる。また、冷却水を加熱するヒーターの昇温にもエネルギーの消費が必要で、速く起動するほど、多くのエネルギーが消費される。一方で、加熱したい部材は MEA と BP にも

かわらず、この方法ではヒーター、冷却水、セパレータ、および MEA の順番で加熱していくため、遅い。また、冷却水は氷点下において粘度が高いため、流動性と熱伝達性と共に悪いため、起動にはより時間かかる。

また、冷却水加熱方法以外の補助起動方法も検討されている。Jiao らは氷点下起動を成功させるために、供給ガスを加熱する方法を試した<sup>[1-34][1-34] [1-35]</sup>。しかし、ガスは携帯可能な熱量が限られていることと熱伝達係数が小さいため、時間ロスとエネルギー損失が大きい。Wang らは水素ポンプを利用した氷点下起動方法を開発した「Fig. 1-3 を参考」<sup>[1-36]</sup>。この方法ではアノード極とカソード極にそれぞれ H<sub>2</sub> と Air を供給する。アノード極に正電圧を印加すると、カソード極では水素ポンプ原理に基づいて H<sub>2</sub> が生成し、さらに H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が激しい化学反応を引き起こして水を生成する。この過程において、PEFC はプロトンの移動に起因するオーミック抵抗から生じる熱、および H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の化学反応から生じる熱によって暖められる。しかし、この方法には二つの欠点がある。一つは生成水の凍結に起因する起動失敗が回避できない。もう一つは H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の激しい反応によりホットスポットが発生し、プロトン交換膜 (proton exchange membrane, 以下 PEM) を損傷する恐れがある。

Table 1-2 自己起動と補助起動の代表例<sup>[1-15]~[1-17][1-28]</sup>

	自己起動	補助起動
代表例	燃料電池自身の ORR による発熱 <sup>[1-28]</sup>	外部ヒーターを用いた 冷却水の加熱 <sup>[1-15]~[1-17]</sup>
メリット	外部電源の利用が不要	熱容量が大きくても 起動可能（理論上）
デメリット	ORR で生成した水の凍結に 起因する起動失敗と 耐久性低下が回避しにくい	エネルギー消費と 時間ロスが大きい
商用車の-30°C起動への 実用性	× (熱容量が大きいのので、 生成水の凍結が多い)	△ (エネルギー消費と 時間ロスが大きい)

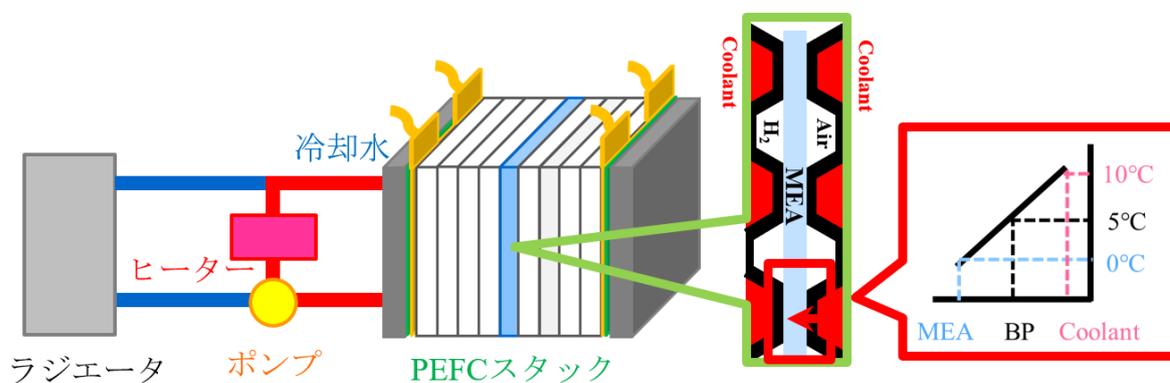


Fig. 1-2 Principles and problems of the cooling water heating method

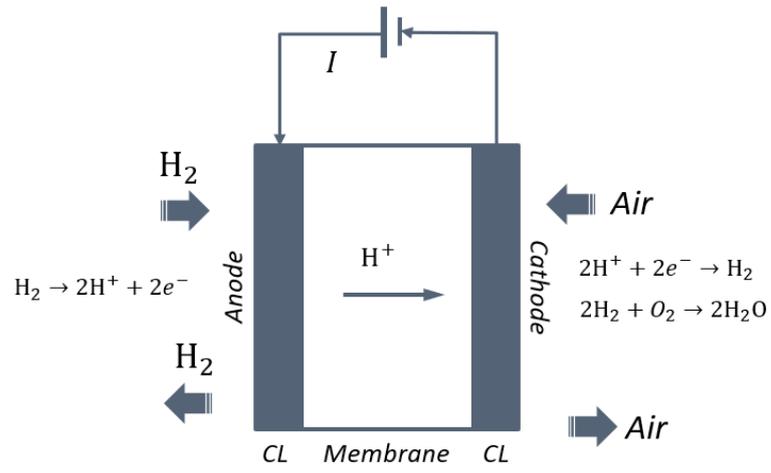


Fig. 1-3 The principle of the hydrogen pumping method used in Reference [1-36]

## 1.3. 触媒層カーボン担体微細孔内 Pt の電気化学有効性評価の従来研究と課題

触媒層内におけるカーボン担体微細孔に位置する数多くの Pt の有効利用は発電時の実用性能向上において極めて重要であるが、カーボン担体微細孔内 Pt に対する電気化学有効性評価が不十分である。この節では、カーボン担体微細孔内 Pt の電気化学有効性評価の従来研究と課題について紹介する。

### 1.3.1. PEFC 触媒層の紹介

#### (1). 触媒層部材の紹介

PEFC 単セルの内部構造図 (Fig. 1-4) から触媒層を拡大して、触媒層内に用いられた部材を紹介する。

アイオノマー (Ionomer) とはイオンとポリマーからの造語で<sup>[1-38]</sup>、プロトン伝導度と粘性ともに高い特徴により、触媒層内のプロトン伝導媒体と高分子膜 PEM にくっつけるための接着剤として一般利用されている<sup>[1-39] [1-40] [1-41]</sup>。

Pt 触媒は導電性カーボンブラックに担持した形で PEFC に一般利用されていて、電気化学反応が起こる場所となる。

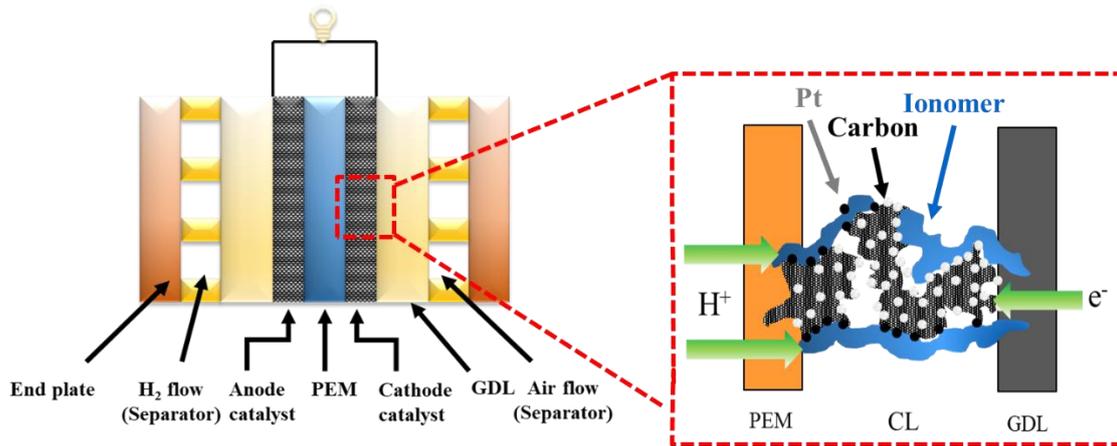


Fig. 1-4 The diagram of the internal structure of a PEFC single cell

## (2). 現行触媒層内の構造とアイオノマーの被覆状況

現行触媒層内の構造とアイオノマーの被覆状況を Fig. 1-5 を通して紹介する.

触媒インク調合時に、水の表面張力などによってカーボン同士の凝集体とアイオノマー同士の凝集体が形成されてしまう。そのうち、カーボン同士の凝集体のことを二次凝集体、その中の細孔のことを一次孔という。アイオノマー同士の凝集体は一次孔よりも大きいので、中には分散できない。そして、一個のカーボン担体を拡大してみると、アイオノマーが担体内の細孔に分散できないことがわかる。これはアイオノマーの分子サイズが大きいためである。また、一次孔にはアイオノマー被覆の無い担体が存在する<sup>[1-39] [1-42]~[1-48]</sup>.

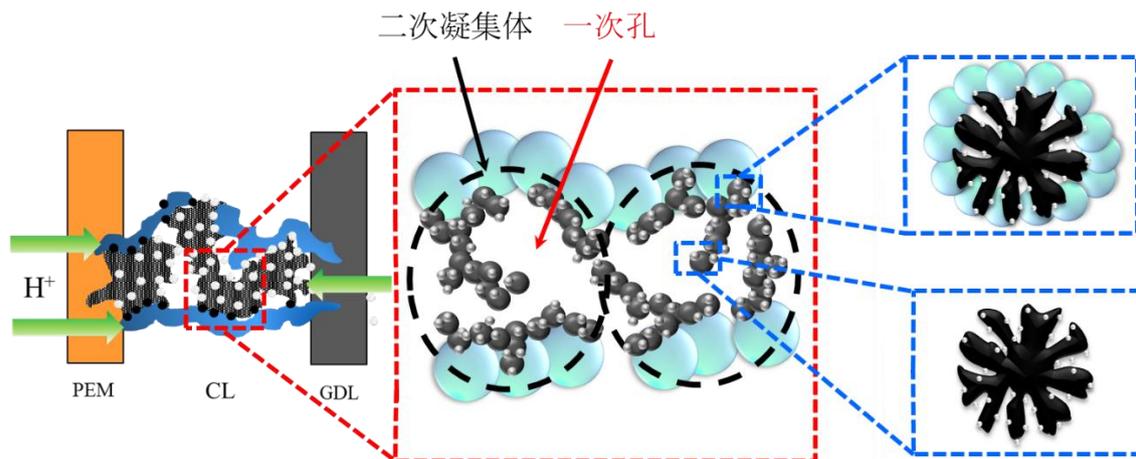


Fig. 1-5 Structure and ionomer coverage in the current catalyst layer

### 1.3.2. カーボン担体微細孔内 Pt の電気化学面積 (ECA) 評価

Fig. 1-4 と Table 1-3 に示すように、ケッチェンブラック (Ketjen black, 以下 KB) というカーボン担体は多孔性を有するので<sup>[1-49][1-50]</sup>, ほかのカーボン担体 (例えば, Vulcan) に比べてより多くの Pt が担持できるため<sup>[1-51]</sup>, 発電時の高出力性能に寄与することが期待されている.

しかし, 担持微細孔に位置する Pt は大多数 (51~70%) にもかかわらず<sup>[1-50][1-52]</sup>, それらに対する電気化学有効性評価が不十分である. 特に Pt の電気化学面積 (Electrochemical area, 以下 ECA) の評価である<sup>[1-53][1-54]</sup>.



Ketjen Black



Vulcan

Fig. 1-4 Schematic diagram of different carbon supports and the Pt located on them

Table 1-3 Comparison of specific surface area and position of Pt on different carbon supports<sup>[1-50] [1-51] [1-52]</sup>

	Specific surface area of supported Pt (m <sup>2</sup> /g-Pt) <sup>[1-51]</sup>	Percentage of Pt located in the micropores of carbon support (%) <sup>[1-50][1-52]</sup>
Ketjen Black	172.2	51~70
Vulcan	81.1	0

### 1.3.3. ECA に対する従来の認識とその進化および問題点

ECA とは触媒層内において電気化学的に利用可能な Pt 面積のことで、Pt 有効利用の評価指標として一般的に用いられている<sup>[1-18] [1-19]</sup>.

ECA に対する認識について、従来では Pt 表面でのプロトン伝導媒体の観点から認識されているので、それがアイオノマーの層で連続的に被覆されている Pt 表面積に相当すると思われた<sup>[1-42] [1-55]</sup>. そのため、Pt の大多数 (90%) が活性にならず電気化学的に有効利用できないと認識されている<sup>[1-55]</sup>.

一方で、最近では水の層もプロトン伝導媒体として ECA に寄与できることがわかった<sup>[1-20]</sup>. これは Pt 表面に水の層の被覆によって、アイオノマー被覆層の連結性向上効果、およびアイオノマーが分散できない二次凝集体内部への新たな伝導ネットワークの形成効果だと推測されている<sup>[1-20] [1-56]</sup>.

しかし、最近の認識でもわかっていない問題点がある. それは担体微細孔内 Pt に対する ECA 評価が不能である. 担体細孔内の Pt は分子サイズの小さい水で被覆可能であるが、従来の計測条件、すなわち、従来の電位掃引速度においては ECA として評価不能である. その理由は水の被覆層内のプロトン移動速度が遅いので、短い計測時間内においてプロトンがアクセスできないためだと考える. 計測時間は ECA 計測時の掃引速度で反映されるので、従来の掃引速度については 1.3.4.節で詳しく説明する.

### 1.3.4. ECA 計測に用いられた従来の掃引速度

ECA とは電気化学的に利用可能な Pt 面積のことであるため、

本来ならば、物質輸送速度の律速あるいは制限があってはならない<sup>[1-53]</sup>。すなわち、Pt表面に到達するまでのプロトン移動が速くても、遅くても、プロトンがアクセスできる Pt ならば、すべて ECA としてカウントしなければならない。しかし、現状では、Fig. 1-5 に示すように、プロトンの移動速度が遅いプロトン伝導媒体で被覆されている Pt (すなわち、水の層で被覆されている Pt) は多いので、短い計測時間内においてプロトンがアクセスできない Pt が多いため、ECA として評価不能な Pt が多い。

計測時間の長さは ECA 計測時において電位の掃引速度 (mV/s) で反映される。掃引速度が小さいほど、プロトンの移動に与える時間が長いので ECA になれる Pt が多い。従来では 20mV/s~50mV/s の掃引速度は一般的に利用されている<sup>[1-20][1-54][1-57][1-58][1-59]</sup>。このような速い掃引速度、すなわち、短い計測時間内では、アイオノマーで被覆されている Pt はほぼ ECA として評価できることに対して、水の層で被覆されている Pt はほとんど ECA として評価不能だと考える。大多数の Pt は担体微細孔内に位置して水の層で被覆されているので、そこへのプロトン移動は時間かかるため、従来の掃引速度では評価不能な ECA の割合が大きいと考える (Fig. 1-5 を参考)。

また、従来の速い掃引速度が暗黙で利用されている理由はアイオノマーで被覆されている Pt だけが ECA として認識されてしまったためだと考える。そこでのプロトン移動速度が速いので、短い計測時間でも、すなわち、速い掃引速度でも、プロトンがアクセスできて ECA になりやすい。

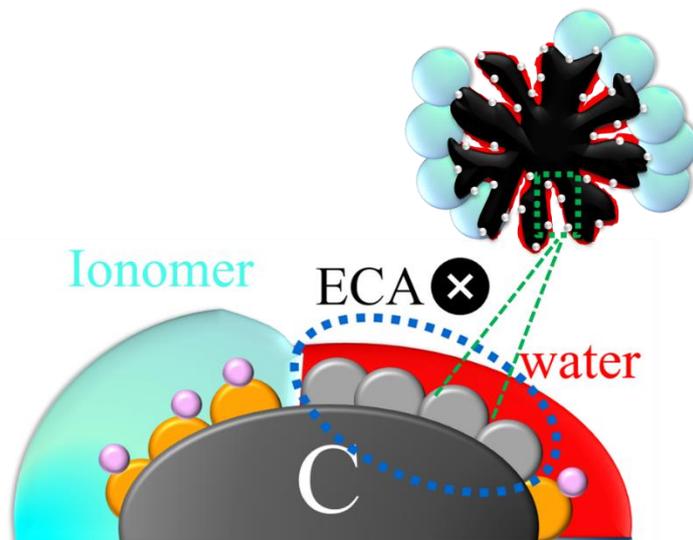


Fig. 1-5 The number and location of platinum, which is difficult to evaluate as an ECA

### 1.3.5. 担体微細孔内部 Pt の ECA 評価不能に起因する現象

担体微細孔内部 Pt の ECA 評価不能によって、以下のような現象が起こってしまう。

水の層が ECA に寄与できるとしても、プロトン吸着電流積算法で評価された ECA の値 ( $30\text{m}^2/\text{g}\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ ) は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, 以下 TEM) 写真の Pt 平均粒径と数から計算された Pt の比表面積 ( $120\text{m}^2/\text{g}\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ ) に比べて依然として小さい<sup>[1-18] [1-19] [1-50]</sup>。

また、本来ならば、相対湿度 RH100%において、アイオノマーの層と水の層の被覆割合が変わっても、ECA はプロトンの移動速度と関係ないので変わらないはずであるが、実際ではアイオノマーの含有量が異なったら ECA は一致しない<sup>[1-20]</sup>。

今まで解釈できなかったこれらの現象は ECA 計測時の掃引速度が速すぎるので、担体微細孔内部 Pt が ECA として評価されていないためだと考える。

## 1.4. 物質輸送速度の律速影響を受けるべきではない電気化学パラメータについて

物質輸送律速の影響を受ける電気化学パラメータは ECA だけではなく、水素クロスオーバー電流 (hydrogen crossover current, 以下  $i_{\text{cross}}$ ), 電気二重層充電電流 (Electric double layer charging current, 以下  $i_{\text{dl charging}}$ ), 交換電流密度 (Exchange current density, 以下は  $i_0$ ) および酸素還元反応面積比活性 (Oxygen Reaction Reduction Specific Activity, 以下 ORR 活性) も同様に受けていることは本研究で明らかにした. それらの電気化学特性評価に用いられる掃引速度は乖離しているため、物質輸送速度の律速影響を受けて精確評価されていない.

電気化学特性評価時の掃引速度乖離問題について、ORR 活性を代表例として説明する. ORR 活性が式 (1-2) で示されたように電流と電圧の分極特性 (IV curves, 以下 IV) における 0.9V での電流値と ECA によって計算される<sup>[1-58][1-61]</sup>.

$$\text{ORR activity} = \frac{i_{0.9V \text{ on IV curve}}}{\text{ECA}} \quad (1-2)$$

IV における 0.9V での電流値と ECA がそれぞれクロノアンペロメトリー (Chronoamperometry, 以下 CA) とサイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry, 以下 CV) によって計測される. しかし、CA の掃引速度が 0mV/s 相当に対して ECA に掃引速度 10~100mV/s が使われている. すなわち、測定パラメータの間に掃引速度が一致しないという問題が存在する. 掃引速度が 0mV/s の ECA についての研究報告は見当たらず、Kim らは ECA と掃引速度の相関を検討したが、検討範囲は狭い. また、外挿法で掃引速度 0mV/s の ECA を求めたが、信頼性が低い<sup>[1-54]</sup>.

Table 1-4 に PEFC 関連の電気化学パラメータ  $i_{\text{cross}}$ , ECA,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$ , ORR 活性の測定に用いられる掃引速度を挙げた<sup>[1-20][1-57]~[1-63]</sup>. Table 3-1 に示されたように, 上述以外にも同じ問題が存在し, 例えば, IV に  $i_{\text{cross}}$  の計測結果を使用しているが, この 2 つのパラメータの掃引速度が一致していない<sup>[1-58]</sup>.

Table 1-4 Effect of various potential sweep rate on electrochemical measurement<sup>[1-20][1-57]~[1-63]</sup>

Electrochemical parameter	Measurement item and potential sweep rate used in the electrochemical measurement (mV/s)		
$i_{\text{cross}}$	$i_{\text{cross}}$ (0.5~4) <sup>[1-57]~[1-62]</sup>		
ECA	ECA (10~100) <sup>[1-20] [1-57] [1-58] [1-61] [1-63]</sup>		
$i_0$ and ORR activity	IV curves (0) <sup>[1-57] [1-58]</sup>	$i_{\text{cross}}$ (0.5~4)	ECA (10~100)
$i_{\text{dl}}$ charging	$i_{\text{cross}}$ (0.5~4)	$i_{\text{cell(p)}}$ (10~100) <sup>[1-20]</sup>	-

ここで、 $i_{\text{cell(p)}}$ とは CV 正方向掃引時 0.4V でのセル電流である。

## 1.5. 本研究の目的と概要

1.2 節で述べた商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いた PEFC の $-30^{\circ}\text{C}$ 起動難題（エネルギー消費量が多いことと起動時間が長いこと）に対して，本研究では，エネルギー消費量が少なく，短時間で $-30^{\circ}\text{C}$ 起動が可能な交流水素ポンプ加熱法（Alternate hydrogen pump, 以下 AHP 法）を提案する．これによって，氷点下起動時の実用性能向上を図った．

1.3 節で述べた触媒層カーボン担体微細孔内 Pt に対する電気化学有効性評価が不十分問題に対して，本研究では，カーボン担体微細孔内に位置する水の層で被覆されている Pt に，ECA 評価と発電性能評価を行うことで，Pt 表面でのアイオノマー被覆が不可欠であることを明確した．これによって，Pt 表面（特に担体微細孔内の Pt 表面）へのアイオノマー分散被覆が Pt の有効利用による発電時の実用性能向上策として有効だと解明した．

1.4 節で述べた ECA 以外の物質輸送速度の律速影響を受ける電気化学パラメータに対して，本研究では，まず掃引速度が  $i_{\text{cross}}$  との相関を広範囲で調査し，その影響要素を検討する．それから，従来法の測定誤差を定量評価しながら，電気化学パラメータ（ $i_{\text{cross}}$ ,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$ , ORR 活性）の測定における適正な掃引速度を明らかにした．

以下には各章ごとの概略を示す．

第 1 章は序論であり，商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いた PEFC の $-30^{\circ}\text{C}$ 起動難題，触媒層カーボン担体微細孔内 Pt に対する電気化学有効性評価が不十分問題を提示する．

そして、それらの問題に対する本研究の着手点と解決策を明らかにした。

第 2 章では本研究が提案した AHP 法による氷点下起動時の実用性能向上策について紹介し、以下の内容が含まれる。(1). 水素ポンプ加熱法の原理；(2).  $-30^{\circ}\text{C}$  起動性能の実測結果 (PEFC 単セル)；(3). 昇温効果の影響要素の検討結果 ( $\text{H}_2$  流量, プロトン交換膜初期含水量 (initial water content in proton exchange membrane, 以下  $\lambda_{initial}$ ), 交流電圧の切替頻度)；(4).  $-30^{\circ}\text{C}$  起動性能の試算結果 (3 つの効率, スタックでの起動時間, エネルギー消費量) である。

第 3 章では本研究が解明した Pt の有効利用による発電時の実用性能向上策について紹介し、以下の内容が含まれる。(1). カーボン担体微細孔内 Pt の ECA 評価；(2). カーボン担体微細孔内 Pt の発電性能評価；(3). 触媒層内の Pt 表面 (特にカーボン担体微細孔内の Pt 表面) へのアイオノマー分散の必要性検討である。

第 4 章では ECA 以外の物質輸送速度の律速影響を受ける電気化学パラメータ ( $i_{cross}$ ,  $i_{dl\ charging}$ ,  $i_0$ , ORR 活性) に対して、従来法の測定誤差を定量評価しながら、適正な掃引速度を明らかにした。

第 5 章では本論文の総括として結論を述べる。

## 第 2 章 AHP 法による氷点下 起動時の実用性能向上策の提 案

## 2.1. はじめに

商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いた PEFC の  $-30^{\circ}\text{C}$  起動難題（エネルギー消費量が多いことと起動時間が長いこと）に対して，本研究では AHP 法を提案した．

本章では，まず水素ポンプ加熱法の原理について説明する．次に AHP 法を利用した  $-30^{\circ}\text{C}$  起動の実測結果を PEFC 単セルの代表例で紹介する．それから，AHP 法の昇温効果に及ぼす影響要素を明らかにする．最後に，AHP 法を PEFC スタックに導入する場合においた昇温効果（起動時間と単位質量エネルギー消費量），および特徴（効率，生成水の影響，実用性）について検討する．

## 2.2. 水素ポンプ加熱法の原理

片側電極内の  $H_2$  酸化反応で生成したプロトンと電子が外部電源からの印加電圧によって、反対側の電極に移動して還元反応で  $H_2$  を生成することができる。  $H_2$  のこのような電気化学輸送方法を水素ポンプという [2-1] [2-2]。

本研究では、この過程でのプロトンの移動に起因する発熱を利用して PEFC を昇温させる (Fig.2-1 を参考)。主に高分子電解質膜 PEM 内におけるプロトン移動時のオーミック抵抗から生じた発熱で昇温する。

ただし、外部電源を直流にした場合、定電圧での応答電流は時間経過につれて減少し、発熱効率は低下してしまう現象がある (Fig.2-2 を参考)。その起因は 2 つ考えられる。1 つは時間経過時の PEM 内の水の不均一分布に起因することがある (Fig.2-3 を参考)。プロトンの片側への移動につれて、PEM 内の水が片側に集中しやすいので、水の分布変化に起因するオーミック抵抗の増加が考えられる。もう 1 つは反応サイド付近での水素濃度は最初の水素リッチ状態に比べて時間が経つと低下するので、移動できるプロトンの量が減少するためである (Fig.2-4 を参考)。

従って、発熱効率を向上させるために、外部電源を交流にした (Fig.2-5 を参考)。交流電圧を印加することで、大電流と高い発熱効率が維持できる (Fig.2-6 を参考)。

このように、水素ポンプに基づいたプロトンの往復運動に起因する発熱で昇温する方法を AHP 法と定義する。

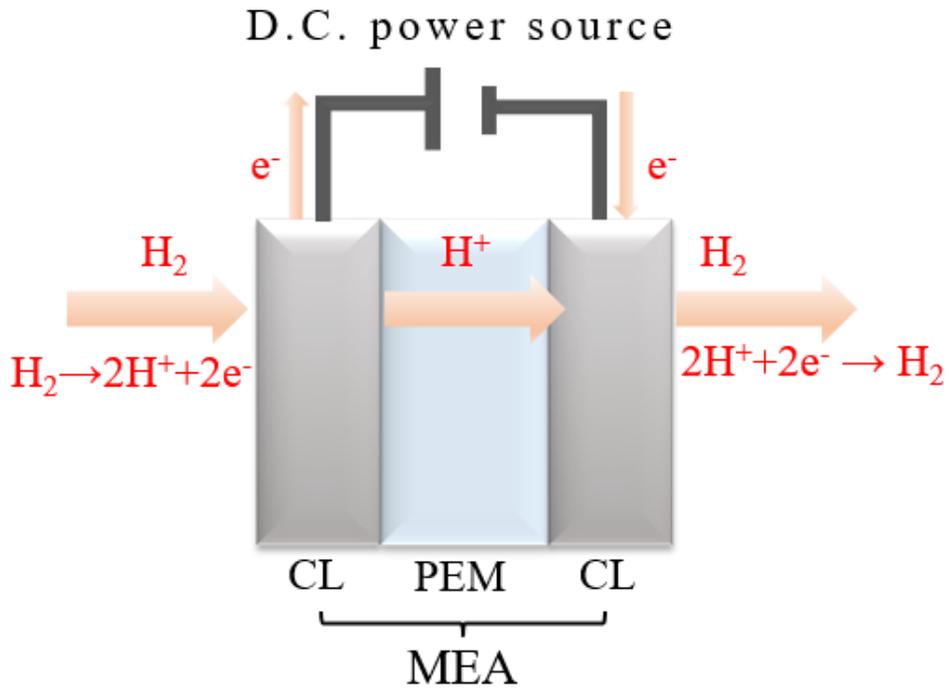


Fig.2-1 Principle of the DC hydrogen pump heating method

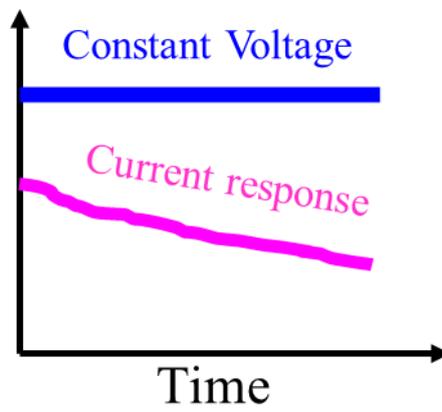


Fig.2-2 Time evolution of the response current when using the DC hydrogen pump heating method

## Water distribution

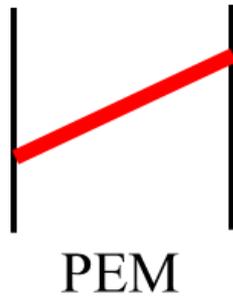


Fig.2-3 Distribution of water in the PEM when using the DC hydrogen pump heating method

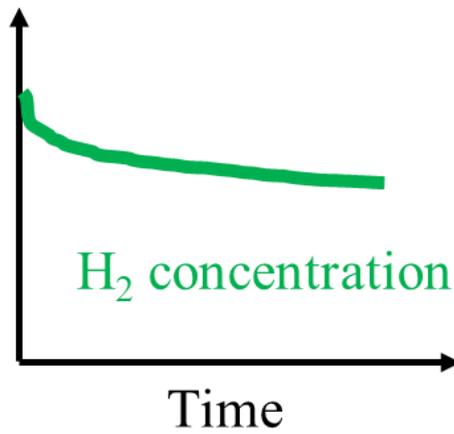


Fig.2-4 Time evolution of hydrogen concentration near the reaction side when using the DC hydrogen pump heating method

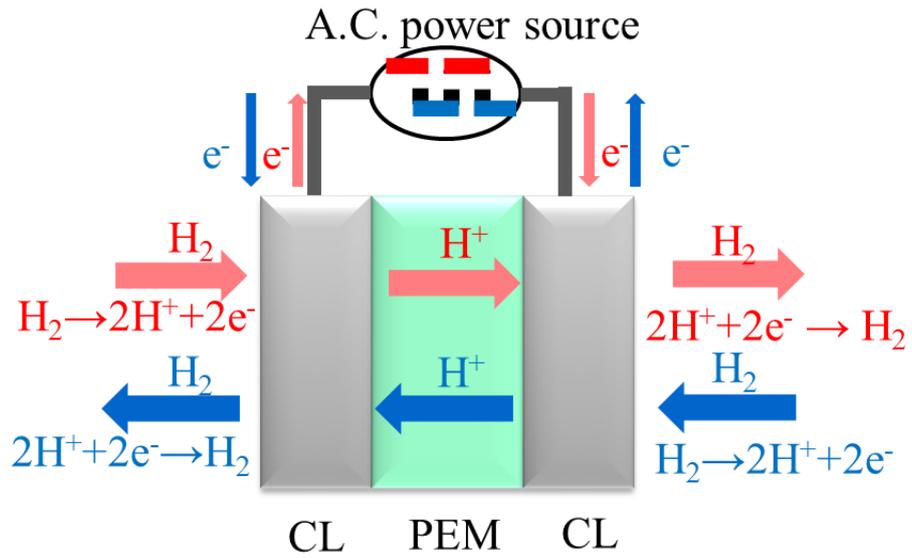


Fig.2-5 Principle of the AC hydrogen pump heating method

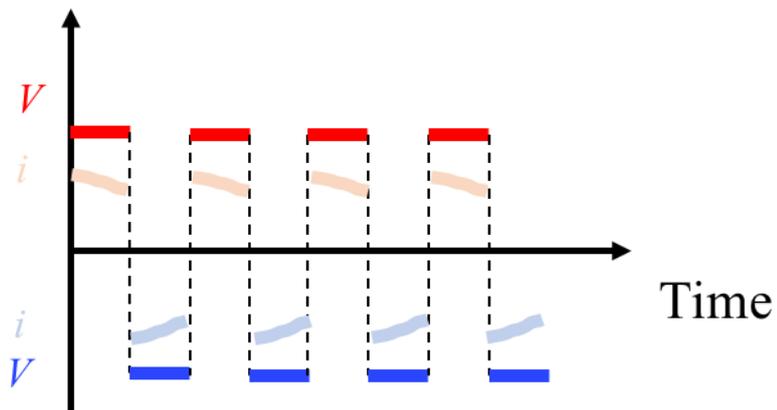


Fig.2-6 Time evolution of the response current when using the AC hydrogen pump heating method

## 2.3. 実験装置および実験条件

### 2.2.1. 氷点下起動システム

氷点下起動システムは、Fig.2-7 に示すように、PEFC 単セル、温度制御サブシステム、温度計測サブシステム、外部電源供給サブシステム、およびガス供給サブシステムといった 5 つの部分から構成している。

PEFC 単セル (①) は自作品である。白金担持量はカソードとアノードそれぞれ  $0.25$  と  $0.10 \text{ mg cm}^{-2}$  である。黒鉛セパレータは活性面積が  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  で、活性面積比が  $0.39$  である。黒鉛セパレータと集電板 (current collector plate, 以下 CCP) の厚みは熱容量の低減を図るために薄くしており、それぞれ  $1 \text{ mm}$  と  $0.3 \text{ mm}$  である。絶縁板 (insulating plate, 以下 IP) は放熱性の低減を図るために、熱伝導率の低い炭化カルシウム材を使用した。

氷点下温度はチャンバー (BPL-3, ESPEC Co. Ltd) とプラスチック製の箱 (②) で制御する。そのうち、プラスチック製の箱は熱対流の抑制を図るために外層に保温材を貼り付けている。PEFC 単セルはプラスチック製の箱に入れてチャンバー内に置いてある。

温度計測サブシステム (③) は自作の超微細熱電対、市販の T 型熱電対 (TT-T-30-SLE, OMEGA Co. Ltd), 温度レコーダー (TC-08, Pico Co. Ltd) および温度表示ソフトウェアで構成している。氷点下起動時の PEM 温度 ( $T_{\text{PEM}}$ ) を測定するために、直径  $50 \mu\text{m}$  と精度  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  の超微細熱電対を自作してガスケットと PEM の間に取り付けてある。そのうち、超微細熱電対はアルメル線とクロメル線を接続して製作した。市販の T 型熱電対 ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) はエンドプレート温度 ( $T_{\text{EP}}$ ) と環境温度 ( $T_{\text{C}}$ ) の測定に利用した。

外部電源の供給（VMP3, BioLogic Co. Ltd, ④）は交電圧の振幅と切替周波数（頻度）の制御に利用する．ガス供給サブシステム（⑤）はガス（ $H_2$  や  $N_2$ ）の流量制御に利用し，ガスポンペ，流量計，配管およびバルブによって構成している．Fig.2-7 の①と⑤の間にある 4 本の長さ 2m の配管はガスの供給に利用する．本研究の氷点下起動実験に供給するガスは乾燥ガスである．

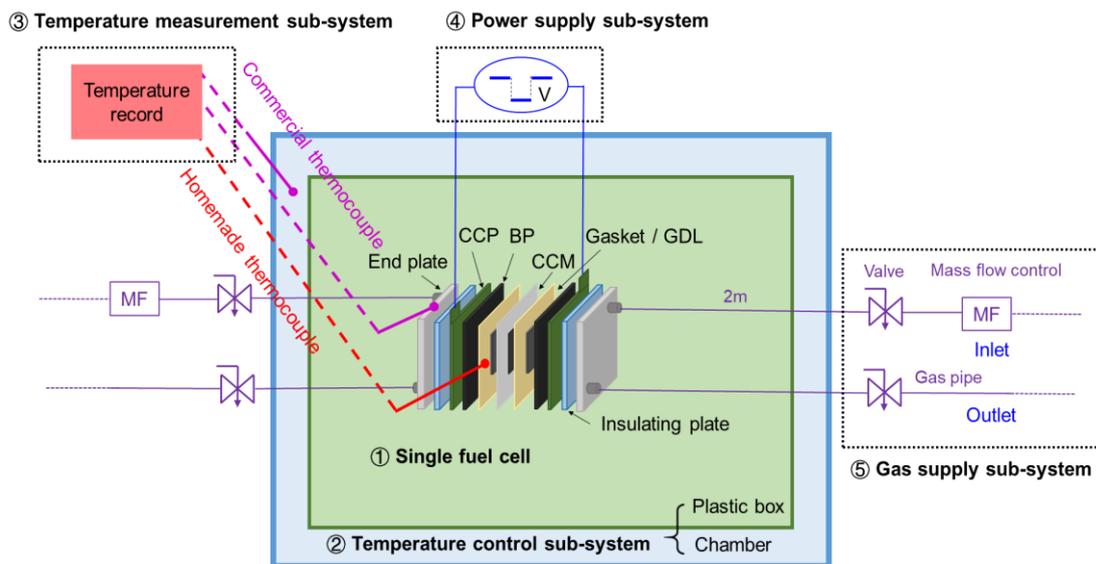


Fig.2-7 The diagram of sub-zero start-up system

## 2.2.2. プロトン交換膜の初期含水量 ( $\lambda_{initial}$ ) の計測

AHP 法は MEA (主に PEM) 内におけるプロトン往復運動時の発熱を利用する氷点下起動方法で、プロトンの移動は水に依存するため、プロトン交換膜の含水量 (water content in proton exchange membrane, 以下  $\lambda$ ) は AHP において大事なパラメータであることがわかる。  $\lambda$  は主に相対湿度 (Relative humidity, 以下 RH) の影響を受けるので、本研究では  $\lambda$  と RH の対応関係を明らかにして、プロトン交換膜の初期含水量 (initial water content in proton exchange membrane, 以下  $\lambda_{initial}$ ) の制御に利用する。

$\lambda$  は単位スルホン酸基あたりの吸水量 ( $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ) で定義され、式 (2-1) によって定量化できる。分子 (PEM (Nafion<sup>®</sup> 211) 内の吸水量のモル数) は材料の水分吸着脱離特性評価 (Evaluation of moisture sorption property) によって算出する。計測手順は以下となる。一枚の PEM サンプル (Nafion<sup>®</sup> 211) を蒸気吸着アナライザー (IGAsorp-CT, Hiden Isochema Co. Ltd) に入れて、80°C で 2 時間乾燥させてから In-situ 重量計測を行う。そして、RH を指定値に変え、重量が安定 (20min) 後、もう一度 In-situ 重量計測を行った。吸水前後の重量差がこのサンプルの 80°C での特定の RH における吸水重量で、このサンプルの吸水量のモル数は吸水重量から算出した。また、分母 (PEM 内のスルホン酸基のモル数) は等価質量 (equivalent weight, EW) から算出した。

$$\lambda = \frac{\text{The water absorption of the Nafion}^{\text{®}} \text{ 211 membrane sample at } 80^{\circ}\text{C} (\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}})}{\text{The moles of sulfonic acid groups in the Nafion}^{\text{®}} \text{ 211 sample} (\text{mol}_{\text{SO}_3^-})} \quad (2-1)$$

水分吸着脱離特性評価によって計測した 80°C で異なる RH においた PEM サンプル (Nafion<sup>®</sup> 211) 内の吸水量 (重量とモル数, 式 (2-1) の分子), およびそれによって算出した PEM サンプル

(Nafion<sup>®</sup> 211) 内のスルホン酸基のモル数 (式 (2-1) の分母) と  $\lambda$  を Table 2-1 に示す. そのうち, PEM サンプル (Nafion<sup>®</sup> 211) 内のスルホン酸基のモル数は, Nafion<sup>®</sup> 211 膜の EW 値 ( $EW_{\text{Nafion211}} = 1000 \text{ g}_{\text{Nafion211}}/\text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ) [2-3] から導出するイオン交換容量 (Ion Exchange Capacity,  $IEC = 1000/EW = 1.0000 \text{ m mol}_{\text{SO}_3^-}/\text{g}_{\text{Nafion211}}$ ) およびサンプルの重量 (21.9242 mg) で算出し,  $0.0219 \text{ m mol}_{\text{SO}_3^-} / 21.9242 \text{ mg}_{\text{Nafion211}^{\text{®sample}}}$  となる.

Fig.2-8 には RH と  $\lambda$  の関係を示す. 黒点と赤線は Table 2-1 に基づいた本研究の実測値とそのフィッティング結果に対して, 青線は文献[2-4],[2-5]のモデル試算結果である.  $\lambda$  は RH の増加につれて増大し, 高加湿領域 (70~100%) での増加率が高いことが確認できる. 本研究の実測値と文献値 [2-4][2-5] の間に生じたずれは異なる膜 (Nafion<sup>®</sup>211 と Nafion<sup>®</sup>117) による吸水能力の違いに起因する結果だと考えられる.

RH と  $\lambda$  の関係に基づき, 0~12 範囲内における任意の  $\lambda_{\text{initial}}$  はパージガスの RH (80°C) を調整して制御できる. その結果, RH が 40, 48, 56, 63, 70, 76, 91% における  $\lambda_{\text{initial}}$  はそれぞれ 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 8.0 となる.

Table 2-1  $\lambda$  calculated from evaluation of moisture sorption property

Water absorption by PEM samples (Nafion211 <sup>®</sup> ) at different RH (80°C)				Moles of sulfonic acid groups in PEM samples (Nafion211 <sup>®</sup> )	$\lambda$
RH	Weight	Water absorption of the sample (Nafion211 <sup>®</sup> )			
(%)	(mg)	$(m g_{H_2O} / 21.9242 mg_{Nafion211})$	$(m mol_{H_2O} / 21.9242 mg_{Nafion211})$	$(m mol_{SO_3^-} / 21.9242 mg_{Nafion211})$	$(mol_{H_2O} / mol_{SO_3^-})$
0.00	21.9242	0.0000	0.0000	0.0219	0.0
8.95	22.3786	0.4544	0.0252		1.3
9.05	22.3816	0.4574	0.0254		1.3
12.00	22.4493	0.5251	0.0292		1.5
16.00	22.5333	0.6091	0.0338		1.7
20.00	22.6128	0.6886	0.0383		1.9
24.00	22.6912	0.7670	0.0426		2.1
28.00	22.7701	0.8459	0.0470		2.4
32.00	22.8509	0.9267	0.0515		2.6
36.00	22.9338	1.0096	0.0561		2.8
40.00	23.0187	1.0945	0.0608		3.1
44.01	23.1046	1.1804	0.0656		3.3
48.00	23.1910	1.2668	0.0704		3.5
52.00	23.2777	1.3535	0.0752		3.8
56.00	23.3658	1.4416	0.0801		4.0
60.00	23.4568	1.5326	0.0851		4.3
64.00	23.5536	1.6294	0.0905		4.5
68.01	23.6552	1.7310	0.0962		4.8
72.00	23.7663	1.8421	0.1023		5.1
75.99	23.9009	1.9767	0.1098		5.5
80.00	24.0675	2.1433	0.1191	6.0	
84.01	24.2711	2.3469	0.1304	6.5	
88.00	24.5297	2.6055	0.1448	7.3	
92.07	24.8554	2.9312	0.1628	8.2	
96.02	25.4399	3.5157	0.1953	9.8	

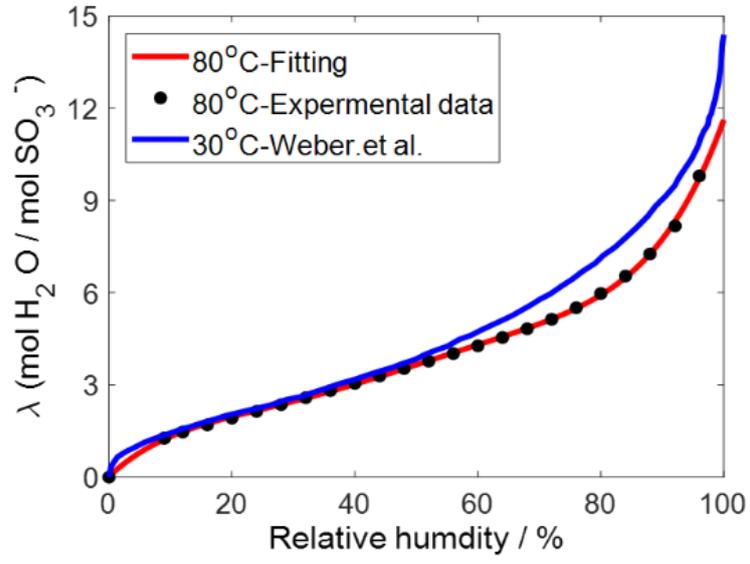


Fig.2-8 Relationship between  $\lambda$  and RH in PEM (Nafion<sup>®</sup>211 membrane, 80°C, 0-100%RH)

### 2.2.3. AHP 法を利用した -30°C 起動実験のプロトコル

起動プロトコルは  $\lambda_{initial}$  の設定, -30°C までの降温, および -30°C 起動実験で構成し, Fig.2-9 に示す.

$\lambda_{initial}$  の設定は一定湿度の N<sub>2</sub> ガスを PEFC 単セルの両極に流してパージすることでできる. 高周波での抵抗値 (high frequency impedance at 1 kHz, 以下 HFR) が PEM 内の含水量変化を反映する指針である. 例えば, 80 ± 0.5°C の PEFC 単セルに, RH76% の N<sub>2</sub> ガスを 0.04 L min<sup>-1</sup> の流量で 2 時間パージしたら, 安定した HFR が得られる. そのときの  $\lambda_{initial}$  は 5.5 とする. ほかの  $\lambda_{initial}$  は RH を変えることで設定できる. RH と N<sub>2</sub> の流量は PEFC テストベンチ (Toyo Co. Ltd, PEM Test 8900) で制御するほか, HFR は電気化学ワークステーション (BioLogic Co. Ltd, VMP3) で計測する.  $\lambda_{initial}$  設定終了後の PEFC 単セルを室内に放置して降温する. ただし, 降温過程での周囲の乾燥空気の侵入に伴う PEM 内の含水量変化を防ぐために, PEFC 単セルの出入口にある 4 つのバルブを遮断する.

-30°C までの降温はチャンバーでできる.  $\lambda_{initial}$  設定完了後の PEFC 単セルをチャンバー内のプラスチック製ボックスに移動し, Fig.2-7 の温度計測サブシステム (③), 外部電源の供給 (VMP3, BioLogic Co. Ltd, ④) およびガス供給サブシステム (⑤) に接続してから降温し, 降温中の温度と HFR を記録する.  $T_{PEM}$  が -30°C で安定してから PEFC 単セルの両側に乾燥 N<sub>2</sub> (0.04 ~ 0.10 L min<sup>-1</sup>) でパージを行い, 配管と単セル内に存在可能な空気を排出する. この状態での HFR が安定してから, 同じ流量の H<sub>2</sub> を供給する. この状態での HFR が安定してから, 交流電圧の振幅と切替周波数 (頻度) を選定して単セルに印加する.

$\lambda_{initial}$ , H<sub>2</sub> 流量, および交流電圧の切替周波数 (頻度) が氷点下起動能力に影響を及ぼすことを, 定量化実験

(3.5, 4.5, 5.5  $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mol}_{\text{SO}_3^-}$ ; 0, 0.04, 0.10  $\text{L min}^{-1}$ ; 0.5, 1.0, 2.5 Hz)

で検討する。ただし， $\text{H}_2$  流量の影響を検討するために， $\text{H}_2$  の供給方式を 3 種類（連続供給，供給停止および断続供給）変えて比較する。そのうち，供給停止とは  $\text{H}_2$  のパージをバルブの遮断によって止める制御方式で，氷点下起動時に必要な  $\text{H}_2$  は配管内の貯蔵  $\text{H}_2$  を利用する。断続供給とは連続供給と供給停止を一定の頻度で繰り返す制御方式である。

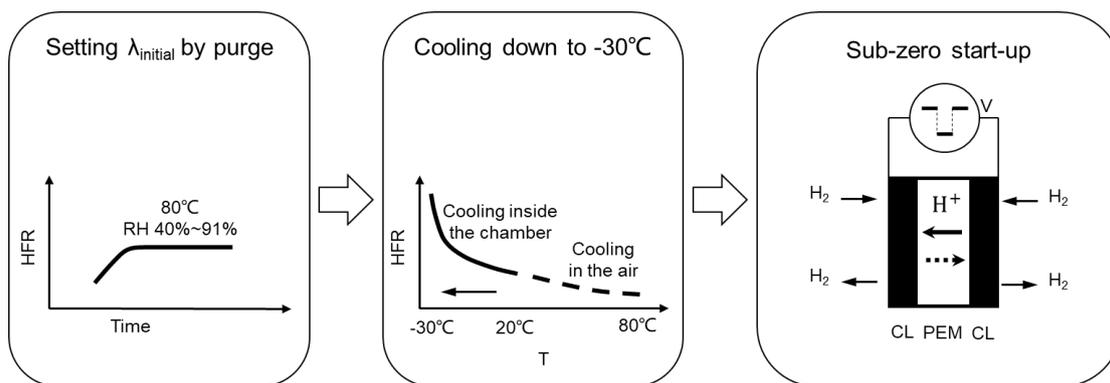


Fig.2-9 The protocol for AHP start-up experiments from  $-30^{\circ}\text{C}$

## 2.3. 実験結果および考察

### 2.3.1. AHP 法を利用した-30°C起動実験（代表例）

AHP 法を利用した-30°C起動実験結果を代表例で紹介する.

H<sub>2</sub> の供給が断続供給方式で利用された場合においた AHP 法の-30°C起動実験結果を Fig.2-10 に示す.

PEM 温度の時間推移から, 黒鉛セパレータを用いた PEFC 単セルを-30°C から 0°C まで起動させることができ, その所要時間は 7.2min であることがわかった.

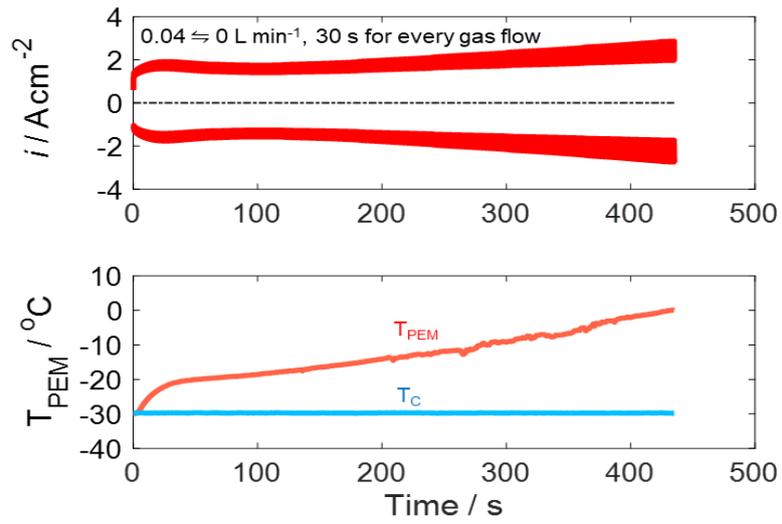


Fig.2-10 A successful AHP Start-up patterns at  $-30^{\circ}\text{C}$  with intermittent  $\text{H}_2$  Supply:  $0.04 \text{ L min}^{-1} \Leftrightarrow 0 \text{ L min}^{-1}$  (every 30 s)  
 $(\lambda_{\text{initial}} = 8.0; \pm 1.0 \text{ V}; 2.5 \text{ Hz})$

### 2.3.2. AHP 法の昇温効果に及ぼす影響要素

AHP 法の昇温効果に及ぼす影響要素に、 $H_2$  の流量、 $\lambda_{initial}$ 、および交流電圧の切替頻度があることは本研究で明らかになった。以下はそれらの詳細を説明する。

#### (1). $H_2$ の流量

Fig.2-11 は $-30^{\circ}C$ 起動における時間経過時の電流、抵抗値 HFR、および PEM 温度の推移図である。

100s までの初期段階において、通気状態 ( $0.04\text{ L/min}$  と  $0.1\text{ L/min}$ ) での温度上昇率は遮断状態 ( $0\text{ L/min}$ ) に比べて大きい。これは通気時の  $H_2$  濃度が高いので、 $H_2$  酸化反応でのプロトン生成量が増加し、より多くのプロトンが移動可能となるため、電流の上昇率と温度の上昇率が増加したと考える。

100s 以降の段階において、通気状態での温度上昇率は減少し、流量が大きいほど温度上昇率が小さい。これは温度上昇時の飽和水蒸気圧の増加と大流量供給時における水の蒸発促進による相乗効果だと考える。氷点下においても、飽和水蒸気圧は温度の増加につれて指数型に増加するので、この影響を受けて、PEM 内の水の蒸発でも温度の増加につれて顕著化すると考える。さらに、乾燥  $H_2$  の流量が大きいほど、蒸発された水が外に持ち出されやすいので、濃度勾配によって PEM 内の水の蒸発を促進する。このように、温度上昇時における含水量のロスが増加し、それによって HFR が増加し、電流が減少し、温度の上昇率が減少する。従って、乾燥  $H_2$  の供給は高い  $H_2$  濃度をもたらすことで AHP 法の高い発熱率および速い昇温効果に寄与できるが、温度上昇時の PEM 内の水の蒸発を引き起こしやすいため、昇温効果を低下してしまうことがわかった。

一方で、遮断状態では、外への水の持ち出しがないので、PEM 内

の水の蒸発が通気状態ほどではないため、HFR の低減と継続的な温度上昇が可能となる。ただし、 $H_2$  濃度が低いため、それによる昇温効果が限定的だと考える。

以上のことから、高い  $H_2$  濃度と少ない PEM 含水量のロスに AHP 法を利用した  $-30^{\circ}\text{C}$  起動の成否を握る重要なポイントだとわかったので、通気と遮断の利点を生かした断続供給方式を提案した。

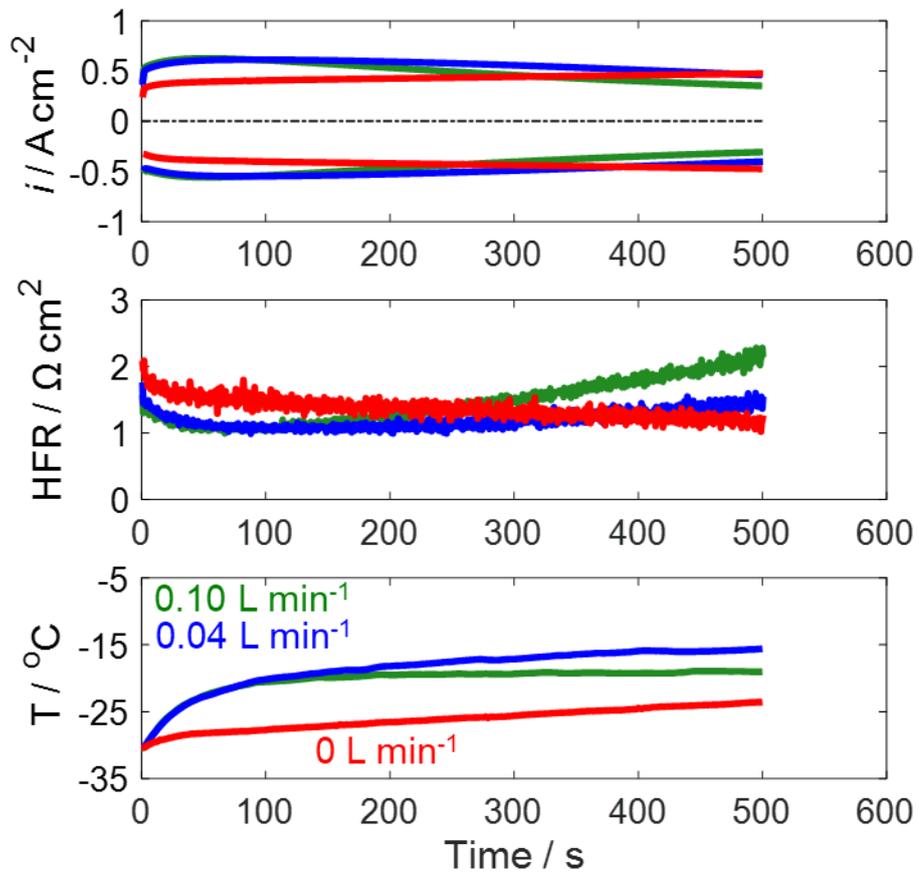


Fig.2-11 Start-up experiments from  $-30^\circ\text{C}$  by AHP method with continuous  $\text{H}_2$  supply with two flow rates and no  $\text{H}_2$  supply mode ( $\lambda_{\text{initial}} = 4.5; \pm 1.0 \text{ V}; 0.5 \text{ Hz}; 0, 0.04, 0.10 \text{ L min}^{-1}$ )

## (2). PEM 内の初期含水量 ( $\lambda_{\text{initial}}$ )

Fig.2-12 は  $\lambda_{\text{initial}}$  が 3.5, 4.5, 5.5 においた  $-30^{\circ}\text{C}$  起動時の電流, 抵抗値 HFR, および PEM 温度の時間推移図である.

温度の時間推移図から, PEM 内初期含水量が多いほど昇温効果が良いであることがわかる.  $T_{\text{PEM}}$  を  $-30^{\circ}\text{C}$  から  $5^{\circ}\text{C}$  上昇させるためには,  $\lambda_{\text{initial}}$  が 3.5, 4.5, 5.5 の場合にそれぞれ 4.9, 0.5, 0.4 min かった. しかし,  $80^{\circ}\text{C}$  での初期含水量の設定が  $-30^{\circ}\text{C}$  での飽和含水量以上の量にしてしまうと, 温度低下時において自由水が存在し, それらは氷点下において凍結する恐れがある (Fig.2-13 を参考).

次に,  $\lambda_{\text{initial}}$  が多い場合での凍結の有無を実証するために,  $+20^{\circ}\text{C}$  から  $-30^{\circ}\text{C}$  まで冷却中の HFR 変化と温度変化を確認した (Fig.2-14 を参考).  $\lambda_{\text{initial}}$  は赤の 11 と黒の 5 といった 2 ケースを選択した. さらに,  $-5^{\circ}\text{C}$  付近まで冷却した時の変化を拡大して確認した. PEM 温度の急上昇と HFR の急上昇は, 赤の 11 だけで観察された. これらの現象は初期含水量が多い場合に存在する自由水が氷点下において確かに凍結することを実証できた. 温度の急上昇は PEM 内の自由水が凍結する際に放出された潜熱から由来し, HFR の急上昇は自由水凍結時に生じた界面破壊や PEM 内の構造変化に起因すると考える.

従って, PEM 内自由水の凍結による劣化を避けるためには, 初期含水量の設定を  $-30^{\circ}\text{C}$  での飽和含水量以下に抑える必要があることがわかった.

$$\frac{P_{\text{ohmic}}}{P_{\text{total}}} = \frac{I^2 \times R_{\text{HFR}}}{U \times I} \quad (2-2)$$

また, プロトンの往復運動に起因するオーミック抵抗に起因する発熱率 ( $P_{\text{ohmic}}$ ) が外部から入力する仕事率の合計値 ( $P_{\text{total}}$ ) を占める割合は式 (2-2) で算出した.  $I$  は電流,  $R_{\text{HFR}}$  は 1kHz の交流

インピーダンス計で計測したオーミック抵抗の値， $U$  は印加したセル電圧である． Fig.2-12 の実験結果から， $P_{ohmic}$  が  $P_{total}$  の 60% を占めることはいずれの  $\lambda_{initial}$  においても確認できる．これは氷点下起動時に必要な発熱量が主にオーミック抵抗に起因するものだと意味する．

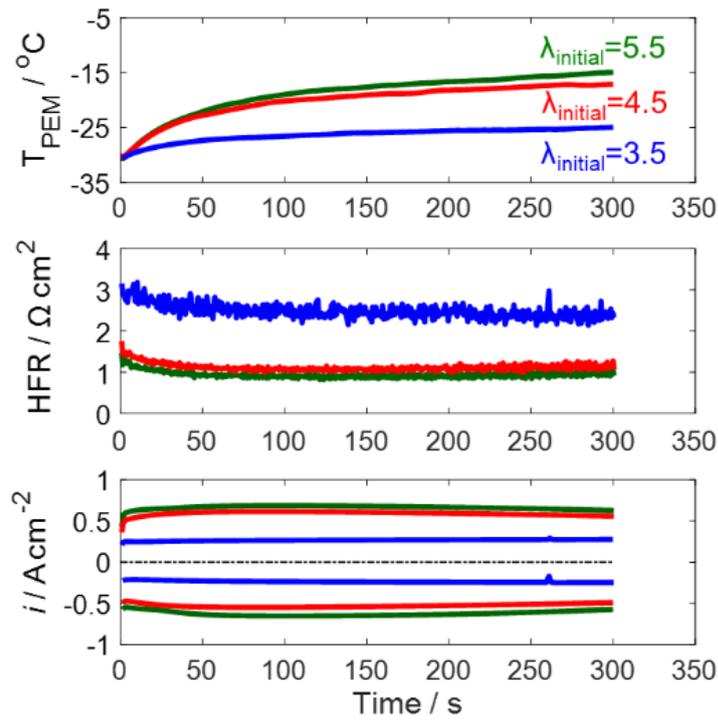


Fig.2-12 Start-up results from  $-30^\circ\text{C}$  at  $\lambda_{\text{initial}}$  of 3.5, 4.5 and 5.5 using the AHP method ( $\pm 1.0 \text{ V}$ ;  $0.5 \text{ Hz}$ ;  $0.04 \text{ L min}^{-1}$ )

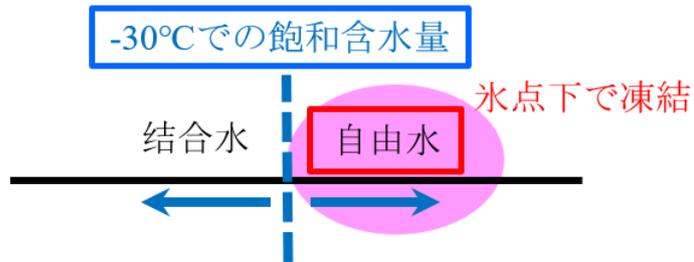


Fig.2-13 Sub-zero freezing phenomenon of free water

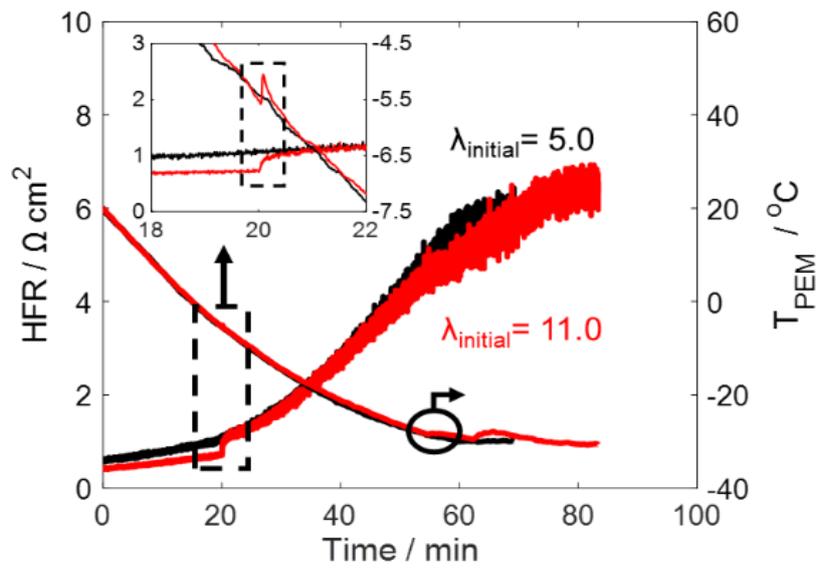


Fig.2-14 Changes in HFR and  $T_{\text{PEM}}$  during the temperature drop ( $20^{\circ}\text{C} \Rightarrow -30^{\circ}\text{C}$ ). ( $\lambda_{\text{initial}} = -5.0, 11.0$ ;  $\text{N}_2$  atmosphere)

### (3). 交流電圧の切替周波数（頻度）

交流電圧の切替頻度を 0.5, 1.0, 2.5Hz といった 3 ケースで検討した。Fig.2-15(a)はそれらの切替頻度での-30°C起動時においた電流と PEM 温度の時間推移図である。交流電圧の切替頻度が大きいほど、電流が大きくて昇温効果が良いであることがわかる。

さらに、起動開始時の一周目目の電流を拡大して比較した (Fig.2-15(b)を参考)。一周目目においた電流の平均値を算出し、0.5, 1.5, 2.5 Hz はそれぞれ 0.53, 0.58, 0.63 A cm<sup>-2</sup> となる。すなわち、交流電圧の切替頻度が大きいほど電流が大きい。

これは電位の印加時間が短いほど大電流の維持に必要な高い H<sub>2</sub> 濃度を提供しやすいこと、そして、PEM 内の水が短い時間で片側に集中しにくいので、水の分布変化に起因するオーミック抵抗が小さいことが考えられる (Fig.2-3 と Fig.2-4 を参考)。各周期も同様なことが起きているので、全体の電流が大きくて昇温効果が良い。

従って、発熱率を向上させるためには、交流電圧の速い切替を選択する必要がある。本研究での実験結果によると、適切な周波数範囲は 1.0 Hz 以上である。

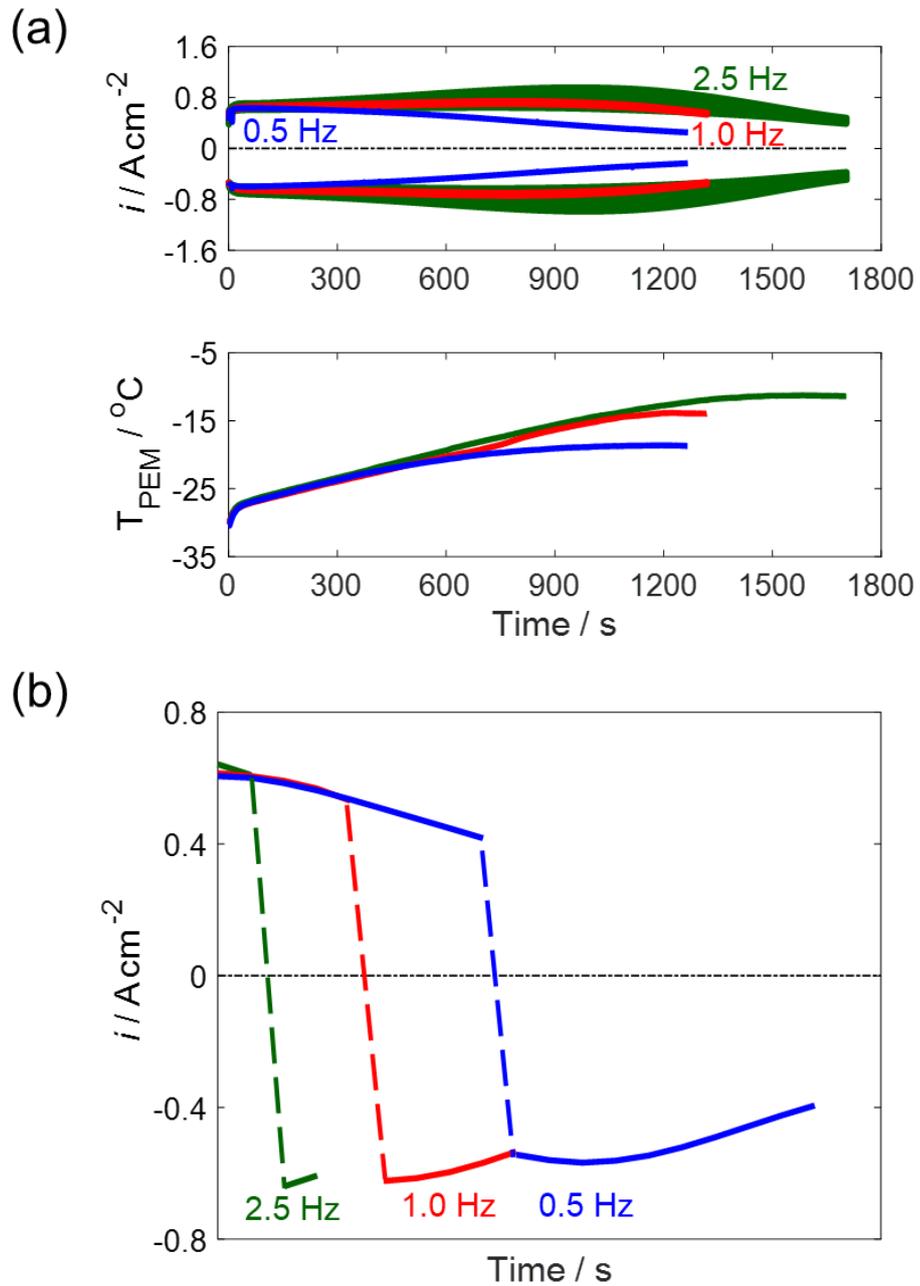


Fig.2-15 The start-up from -30 °C with three different frequencies by AHP method: (a) The results of start-up from -30 °C with 0.5, 1.0, 2.5 Hz ( $\lambda_{\text{initial}} = 5.5; \pm 0.8 \text{ V}; 0.04 \text{ L min}^{-1}$ ) ; (b) current density of the first cycle

### 2.3.3. AHP 法の-30°C起動性能に関する試算

#### (1). 効率の試算

AHP 法の-30°C起動プロセスを特徴づけるために，断熱効率 ( $\eta_1$ )，構造効率 ( $\eta_2$ )，および氷点下起動効率 ( $\eta$ ) といった 3 つのエネルギー効率を定義し，試算してから評価する．

#### (1-1). PEFC 単セル各部品の熱容量と消費エネルギー，および入力エネルギーの算出

効率を導出するために，PEFC 単セル各部品の熱容量とそこで消費したエネルギー，および外部から入力したエネルギーをそれぞれ算出し，Table 2-2 にまとめた．

PEFC 各部品の熱容量はそれぞれの材質からの比熱などの情報を利用して算出した．さらに，それを AHP 法起動時の上昇温度 (Fig.2-10) と掛け算することによって各部品で消費された熱量が算出できる．PEFC 単セルの場合，エンドプレートの熱容量が一番大きいので，そこで消費された熱量が一番多いことがわかる．MEA で発生した熱量は各部品，そして周囲環境に伝わっていく．

また，入力したエネルギーは実験代表例のデータ (Fig.2-10) を利用して式(2-3)で算出した．

$$Q_{Input} = \int UI dt = 3096.6 J \quad (2-3)$$

Table 2-2 PEFC 単セル各部品の熱容量とそこで消費したエネルギー (Fig.2-10 の起動結果をもとに)

部品	材質	比熱 $c$ ( $c_m ; c_v$ )	体積 $V$ [mm <sup>3</sup> ]	密度 $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	熱容量 $C$ ( $C=c_m \cdot m=c_m \cdot \rho \cdot V$ ) ( $C=c_v \cdot V$ ) [J/K]	上昇温度 $\Delta T$ [K]	消費熱量 $Q$ ( $Q=C \cdot \Delta T$ ) [J]
高分子電解質膜 PEM	パーフルオロ カーボン	1650 kJ/m <sup>3</sup> K	25.6	-	0.0422	30	1.3
触媒層 CL	Pt; C; パーフルオロ カーボン	3300 kJ/m <sup>3</sup> K	0.4×2	-	0.0026	30	0.1
ガス拡散層 GDL	カーボン繊維	568 kJ/m <sup>3</sup> K	94×2	-	0.1068	30	3.2
セパレータ BP	黒鉛	710 J/kg K	1024×2	2.3	3.2717	30	98.2
集電板 CC	銅	370 J/kg K	307×2	8.5	2.2933	30	68.8
絶縁板 IP	炭化カルシウム	1089 J/kg K	2432×2	2.2	11.7592	24.3	285.2
エンドプレート EP	高強度アルミ ニウム合金	796 J/kg K	25000×2	2.8	111.3842	18.5	2060.5

### (1-2). 断熱効率 ( $\eta_I$ )

断熱効率とは外部から入力したエネルギー ( $Q_{Input}$ ) に対して、PEFC 内部で消費されたエネルギーの割合 ( $Q_{Cell} = Q_{MEA} + Q_{BP} + Q_{CC} + Q_{IP} + Q_{EP}$ ) で、PEFC の断熱程度を反映する指標である。

本研究に用いられた単セルの断熱効率は 81.3 % である (Table 2-3 を参考)。これは外部から入力したエネルギーの大半が単セルの加熱に用いられたことを意味する。そして、ロスした 18.7 % については、熱として周囲環境に散逸したと考える。エンドプレートと周囲環境の間に存在する熱伝達を介して散逸した割合が大きい。

従って、断熱効率の向上を図るためには、熱伝達の熱伝達率 ( $h$ ) を減らすことが有効だと考える。具体的な対策として、例えば、保温用ボックスの外周にある保温材を厚くすることが挙げられる。

Table 2-3 断熱効率の試算と主な影響要素

効率	単セル (実測)	主な影響要素	主な改善方向	スタック (試算)
断熱効率 $\eta_1$ ( $\eta_1 = \frac{Q_{cell}}{Q_{inlet}}$ )	81.3%	h (熱伝達率) $A_{EP}$ (熱伝達断面積)	✓hの低減 (保温効果向上)	80%



Fig.2-16 Box for heat insulation and heat insulation material around its perimeter

### (1-3). 構造効率 ( $\eta_2$ )

構造効率とは PEFC 内部で消費されたエネルギー ( $Q_{Cell}$ ) に対して、コア部品である MEA と BP の昇温で消費されたエネルギー ( $Q_{Core} = Q_{MEA} + Q_{BP}$ ) の割合である。これは PEFC 全体の熱容量に対してコア部品の熱容量が占める割合を反映する指標である。

本研究に用いられた単セルの構造効率はわずかの 4.1 % である (Table 2-4 を参考)。これは入力した熱量のほとんどが非コア部品 (例えば、エンドプレート) の加熱に消費されたことを意味する。

構造効率の向上を図るためには、コア部品の熱容量が占める割合を増やすことが有効で、具体的には、例えば、MEA と BP の質量あるいは体積を増加することが挙げられる。

一方で、実際の PEFC スタックでは、数多くの MEA と BP が直列しているため、コア部品の熱容量の合計値が単セルに比べて非常に大きい。そして、大多数のコア部品はスタックの中心部に位置するため、ほぼ断熱境界条件にあると考えてよい。その結果、スタックでの構造効率は、単セルに比べて、かなり大きくて 80% ぐらいだと推定している。すなわち、AHP 法をスタックに利用する場合、単セルよりも効率よく速く起動できると考えられる。

Table 2-4 構造効率の試算と主な影響要素

効率	単セル (実測)	主な影響要素	主な改善方向	スタック (試算)
構造効率 $\eta_2$ ( $\eta_2 = \frac{Q_{core}}{Q_{cell}}$ )	4.1%	$C_{core}$ (MEAとBPの熱容量)	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ コア部品(MEAとBP)熱容量の増加 [質量と体積]</li> <li>✓ 非コア部品(EP)熱容量の低減 [材質とサイズ]</li> </ul>	80% ( $\frac{V_{MEA} + V_{BP}}{V_{stack}} = \frac{4}{5}$ )

#### (1-4). 氷点下起動効率 ( $\eta$ )

氷点下起動効率とは外部から入力したエネルギー ( $Q_{Input}$ ) に対して, PEFC 内部のコア部品の昇温で消費されたエネルギー ( $Q_{Core} = Q_{MEA} + Q_{BP}$ ) の割合である. これは PEFC の断熱条件や構造によって決まる.

本研究に用いられた単セルの氷点下起動効率は 3.3 %にとどまっている (Table 2-5 を参考). 入力した熱量のほとんどがコア部品以外のところに消費されたためである.

さらに, 本研究が提案する AHP 法は冷却水加熱法に比べて構造効率 ( $\eta_2$ ) が高いので, 零下起動効率 ( $\eta$ ) が高いことが Table 2-6 からわかる. 構造効率が高い理由として, 1つは, 冷却水の加熱は少量, もしくは不要だと考えられる. AHP 利用時の冷却水は流動する必要性がないので, 加熱するのはスタック内の分だけに制御できる. そして, 冷却水の温度勾配による熱伝達を利用しないので, 冷却水の温度を 10°C 以上に加熱する必要性もない. さらに, 冷却水を事前にスタックから排出すれば, 冷却水の加熱が不要になる. もう 1つは, 外部ヒーターやポンプの加熱にかかるエネルギー消費が不要である.

Table 2-5 氷点下起動効率の試算と主な影響要素

効率	単セル (実測)	主な影響要素	主な改善方向	スタック (試算)
氷点下起動効率 $\eta$ ( $\eta = \frac{Q_{core}}{Q_{input}} = \eta_1 \times \eta_2$ )	3.3%	$h; A_{EP}; C_{core}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <math>h</math>の低減</li> <li>✓ コア部品の熱容量増加</li> <li>✓ 非コア部品の熱容量低減</li> </ul>	64%

Table 2-6 AHP 法と冷却水加熱法の効率対比

効率	AHP法	冷却水加熱法
断熱効率 $\eta_1$ ( $\eta_1 = \frac{Q_{cell}}{Q_{inlet}}$ )	80%	80%
構造効率 $\eta_2$ ( $\eta_2 = \frac{Q_{core}}{Q_{stack} (+ Q_{coolent})}$ )	80% ( $\frac{V_{MEA} + V_{BP}}{V_{stack}} = \frac{4}{5}$ )	~40% ( $\frac{V_{MEA} + V_{BP}}{V_{stack}} = \frac{4}{5}, \frac{Q_{stack}}{Q_{coolent}} = \frac{1}{1}$ )
氷点下起動効率 $\eta$ ( $\eta = \frac{Q_{core}}{Q_{input}} = \eta_1 \times \eta_2$ )	64%	32%

## (2). 起動時間の試算

コア部品（MEA と BP）が断熱状態にあると仮定した場合，AHP法の-30℃起動時間を式(2-4)によって試算し，14.9 s となる．電流に平均値の 6.91 A（Fig.2-10）を代入した．

$$t = \frac{Q_{MEA} + Q_{BP}}{UI} = \frac{4.55 + 98.15 \text{ (J)}}{1.0 \text{ (V)} * 6.91 \text{ (A)}} = 14.9 \text{ s} \quad (2-4)$$

スタックの起動時間が単セルに比べて短い理由として，入力したエネルギーの大半はコア部品の加熱に利用できるのもので，構造効率が高いためである（Table 2-7 を参考）．

さらに，従来法の起動時間と比較してみよう（Table 2-8 を参考）．熱容量が小さい乗用車向けの自己発熱法は 50 秒以上<sup>[1-28]</sup>，熱容量が大きい商用車向けの冷却水加熱法は数分間であることに対して，AHP はわずかの 15 秒である．

従って，本研究が提案した AHP は従来の氷点下起動法より速いことがわかった．

Table 2-7 Experimental result for a single cell and estimated result for a stack in this study

PEFC with graphite bipolar plates	Time (-30°C→0°C)
Single cell (experimental result)	7.2 min
Stack (estimation result)	14.9 sec

Table 2-8 AHP 法と従来法における-30°C起動時間の比較<sup>[1-28]</sup>

	自己発熱	冷却水加熱	AHP
-30°C起動時間 (スタック)	>50sec (熱容量が小さい 乗用車)	数分間 (熱容量が大きい 商用車)	15sec (熱容量が大きい 商用車)

### (3).単位質量エネルギー消費量の試算

本研究で使用する PEFC 単セルコア部品 (MEA と BP) の単位質量エネルギー消費量を試算し, 米国エネルギー省 (US department of energy, DOE) が設定した目標と比較した.

コア部品 (MEA と BP) の単位質量エネルギー消費量は重量 (4.5 g) とエネルギー消費量 (102.7 J) から算出し, 22681 J/kg となる. 重量の計測は電子天秤 (ESJ60-4, Longteng Co. Ltd) で行った. これに周囲環境へのエネルギー散逸 (18.7%) を考慮に加えた結果, その値が 26922 J/kg となる.

その一方, DOE は氷点下起動時 (-20°C から 0°C まで) のエネルギー消費量の目標を挙げて, PEFC スタックの場合 (80 kW と 2000 W/kg) が 5.0 MJ と設定した<sup>[2-6]</sup>. そこから-30°C から 0°C までの目標エネルギー消費量を線形外挿法で算出し, 7.5 MJ となる. よって, 目標単位質量エネルギー消費量は 7.5 MJ / 40 kg の関係から算出し, 187500 J/kg となる.

その結果, 本研究で使用する PEFC 単セルコア部品 (MEA と BP) の単位質量エネルギー消費量は DOE の目標値の 14.4 %に過ぎないことがわかった.

## 2.4. まとめ

本章では，AHP 法について検討し，以下の結果を得た．

(1)．本研究が提案する AHP を利用すれば，商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いた PEFC の  $-30^{\circ}\text{C}$  起動は少ないエネルギー消費量と短時間で実現できるようになった．起動時間において，単セルでの実測値は 7.2min であることに對して，スタックでの試算値は 15sec である．その試算結果は従来法より速い．コア部品である膜電極接合体とセパレータの加熱に消費された単位質量エネルギー量は米国エネルギー省が挙げた目標値の 14.4%に過ぎない．

(2)．AHP 法の特徴は 3 つ挙げられる．①発熱を主にコア部品の昇温に利用できるので，構造効率が低い．②水が生成されないので，生成水の凍結に起因する起動失敗と劣化が回避できる．③利用時のスタック改造がほぼ不要で，ガスと電源の供給システムの調整のみで済むため，スタックへの実用性が高い．

(3)．AHP 法の影響要素は 3 つあることがわかった．①は水素の流量である．大きい水素流量は高い水素濃度に寄与できる一方，昇温時における高分子電解質膜内の含水量の減少をもたらしてしまうため，断続供給方式を利用する必要があることがわかった．②は高分子電解質膜内の初期含水量である．高い初期含水量はオーミック抵抗の低減と発熱率の増加に寄与する一方，膜電極接合体内の自由水の凍結問題を引き起こす恐れもあるため， $-30^{\circ}\text{C}$ での飽和含水量以下に抑える必要があることがわかった．③は交流電圧の切替頻度である．高い交流電圧の切替頻度が電流と発熱率の向上に寄与し，1Hz 以上が妥当であることがわかった．

## 第 3 章 Pt 有効利用による発電時の実用性能向上策の解明

### 3.1. はじめに

PEFC の普及のためには氷点下起動時の実用性能向上だけでなく、発電時の実用性能向上も不可欠である。

本章では、触媒層カーボン担体微細孔内 Pt に対する電気化学有効性評価が不十分問題に対して、本研究では、カーボン担体微細孔内に位置する水の層で被覆されている Pt に、ECA 評価と発電性能評価を行うことで、Pt 表面でのアイオノマー被覆が不可欠であることを明確した。これによって、Pt 表面（特に担体微細孔内の Pt 表面）へのアイオノマー分散被覆が Pt の有効利用による発電時の実用性能向上策として有効だと解明した。

## 3.2. 実験装置および実験方法

### 3.2.1. PEFC 単セルの仕様

本研究に用いられた試験用 PEFC 単セルは日本自動車研究所の標準単セルを参考にして自作したもので、ただし、電極面積は  $5\text{cm}^2_{\text{geo}}$  に変更した。Fig.3-1~Fig.3-3 には PEFC 単セルの実物写真、セル構造、およびセパレータを示す。エンドプレートの厚みは 12mm、ステンレス製で、集電板の厚みは 3mm、銅プレート製金メッキである。セパレータは樹脂含浸グラファイトプレートを使用し、流路は幅 1mm×深さ 1mm の 1 本サーペンタイン形である。ガス拡散層にマイクロポラス層付きカーボンペーパー（22BB, SGL 社製）を用いた。

MEA は転写法で作製した。触媒インクは白金担持カーボン TEC10E50E（46.6wt.%, 田中貴金属社製）、Nafion 分散溶液 Nafion DE521（equivalent weight (EW) = 1100 g/eq, Du Pont 社製）、分散促進剤である IPA（Isopropyl alcohol, 99.9%）および蒸留水で調合し、超音波攪拌機とマグネチックスターラー攪拌機によって攪拌した。アイオノマーの含有量以下 Nafion wt.% ,  $\text{Nafion wt.\%} = \text{Nafion}/(\text{Nafion}+\text{Pt}+\text{KB})$  は 30wt.% とした。アノードとカソードの塗布量はそれぞれ  $0.5\pm 0.01\text{mgPt}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  と  $0.4\pm 0.01\text{mgPt}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$  である。電解質膜は NRE 212（50 $\mu\text{m}$  thickness, Dupont 社製）を使用した。ホットプレス条件は 140 $^{\circ}\text{C}$ , 1.0MPa, 10min である。

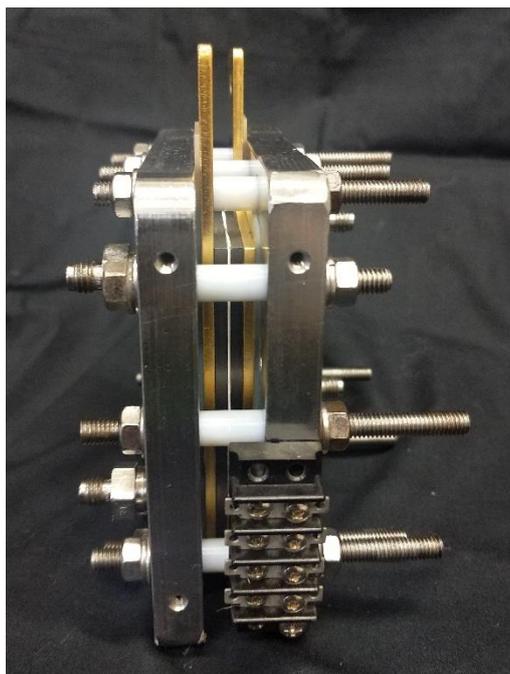


Fig. 3-1 Actual photo of a single PEFC

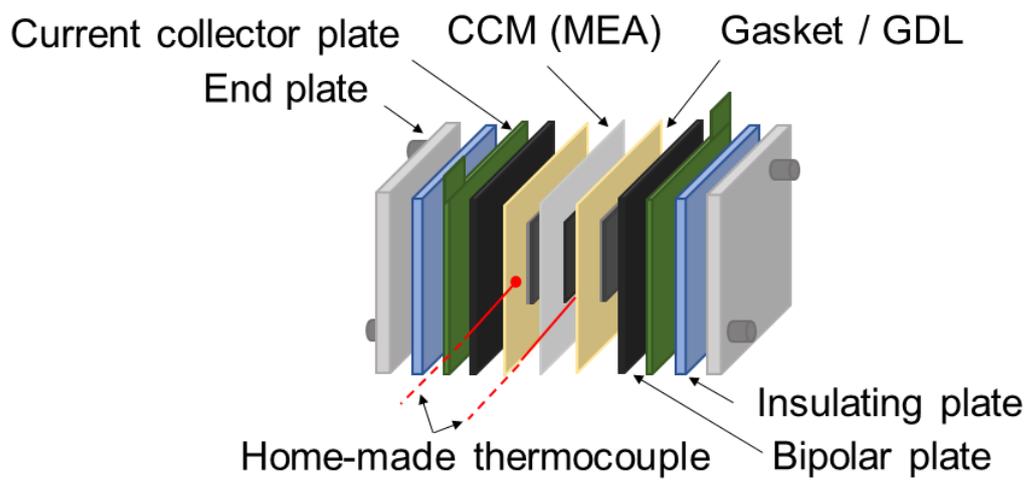


Fig. 3-2 Internal Structure of a single PEFC

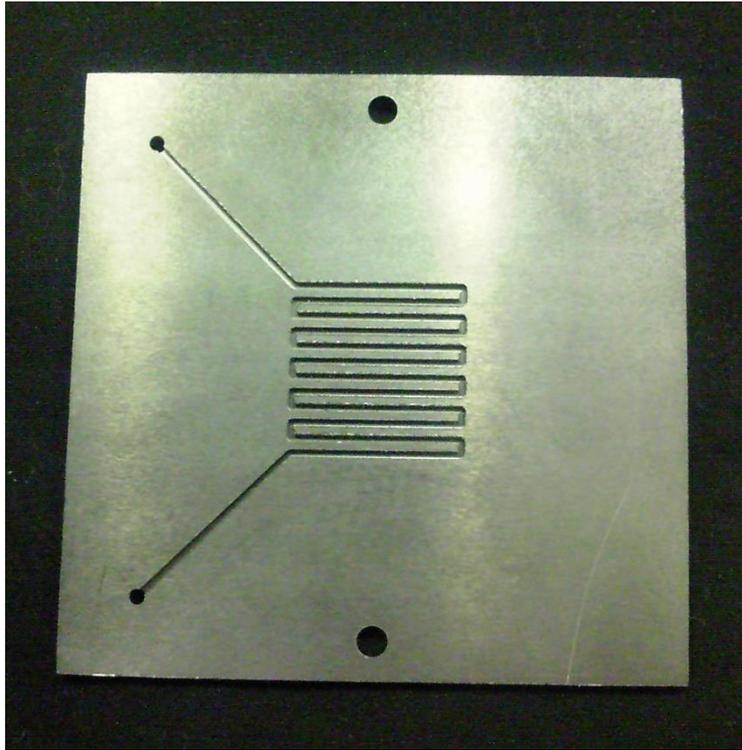


Fig. 3-3 Graphite separator

### 3.2.2. MEA の作製

電解質膜 (PEM) の両側に触媒層が形成された部材は MEA (膜電極接合体, Membrane Electrode Assembly) と呼ばれ, PEFC の発電を行う重要なコア部品である. その作製技術は発電性能に大きく影響を及ぼすので, 本研究では MEA の作製を試みた<sup>[3-2] [3-3] [3-4]</sup>.

#### (1). 触媒インクに添加するアイオノマー含有量 (Nafion wt.%) の選定

電極触媒として用いられる Pt にかかるコストは PEFC スタックコストの半分近くを占めるので<sup>[3-1] [3-2]</sup>, Pt の有効利用が FCVs のコスト削減および本格商用化において極めて重要である. Pt 触媒は導電性カーボンブラックに担持した形で PEFC に一般利用されている. KB は比表面積と多孔度ともに高い特徴により Pt の高分散化が可能であるため<sup>[1-49]</sup>, PEFC 触媒層内の Pt のカーボンブラック担持体として一般的に利用されている. しかし, 半数以上 (51%~70%) の触媒は KB のナノ細孔内に位置するので<sup>[1-50] [1-52]</sup>, そこでの Pt が有効に利用されているかについては懸念している.

PEFC 触媒層内における Pt 反応サイドでの発電反応 ( $\text{H}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) には Pt へのプロトン ( $\text{H}^+$ ) の伝導が必要であるため, Pt とカーボン表面での伝導媒体の被覆が望ましい. アイオノマーはプロトン伝導度と粘性ともに高い特徴により, 触媒層内のプロトン伝導媒体と接着剤として一般利用されている<sup>[1-39] [1-40] [1-41]</sup>. アイオノマーとはイオンとポリマーからの造語で, PEFC の MEA では固体高分子電解質として添加される Nafion のことである<sup>[1-38]</sup>. Ikeda らによると, Pt とカーボン表面でのアイオノマー被覆率が高いほど, 出力性能 (特に大電流領域) が高い<sup>[3-3]</sup>. Sadeghi らによると, アイオノマーの含有量が 30wt.%

前後 (I/C 比 (ionomer to carbon dry weight ratio) =0.8 に相当する) において Pt とカーボン表面でのアイオノマー被覆率が最大で、56% となる<sup>[3-4]</sup>。Xie らによると、アイオノマーの含有量が 27±6wt.% 範囲内での出力性能が最大である<sup>[1-39]</sup>。すなわち、アイオノマーの含有量が 30wt.%前後では Pt が発電反応に最も有効に利用されやすい。

Nafion wt.%が 30wt.%以上上回ってもアイオノマー被覆率が増加しない理由は触媒インク調合時の凝集体の形成と関係する。触媒インク調合時の溶媒に蒸留水だけが利用される場合、Nafion は疎水の主鎖を持つため、水中では完全に溶けることなく、10nm 前後の比較的大きなコロイド状に凝集してしまう。更に、Nafion の分子量が大きいいため、Nafion 同士の間では絡み合いやすくて、Nafion の凝集体が形成しやすい。その凝集体が数百ナノレベルまで大きくなり、一次孔のサイズよりも大きいいため、二次凝集体内部への Nafion の分散は物理的に困難だと考える「Fig. 3-4」<sup>[1-42][1-43]</sup>。その溶媒に表面張力の小さい分散促進剤である IPA を加えても、凝集体の解す効果 (アイオノマーの分散効果) が限定的である「Fig. 3-5 を参考」<sup>[1-43]</sup>。Uchida らが触媒インクの二次凝集体のコンセプトを提案し、著者らおよび Xie らがその存在を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 組成分析、STEM-EDS (Energy-Dispersive-Spectroscopy) 組成分析、および SEM (Scanning Electron Microscope) 写真と TEM (Transmission Electron Microscope) 写真によって確認した<sup>[1-39][1-44][1-45][1-46]</sup>。アイオノマーはこういった二次凝集体の内部 (一次孔および KB のナノ細孔) に拡散していないので<sup>[1-47][1-48]</sup>、アイオノマー被覆率の増加および Pt の有効利用に寄与できない可能性が大きい。

ここでは、出力性能が一番優れているアイオノマーの含有量、すなわち、30wt.%を選定する。アイオノマー被覆率が最大である

ためプロトン伝導度が最大であるに対して、アイオノマー被覆層がそれほど厚くないので酸素の拡散性が比較的に良いためである。

また、触媒インクに添加するアイオノマー含有量を I/C 比 (ionomer to carbon dry weight ratio) で表現する研究者もいるので、Nafion wt.%と I/C 比の間にある換算関係を Table3-2 に示す。

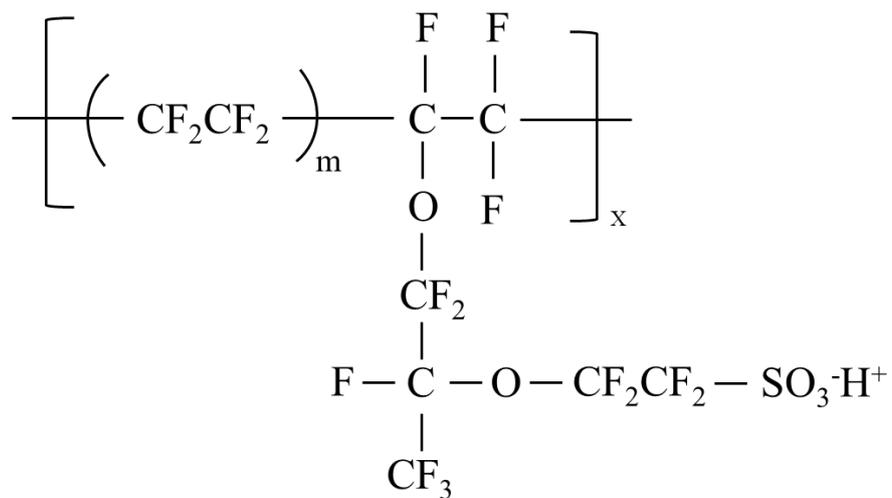


Fig. 3-4 Structural formula of the Nafion molecule

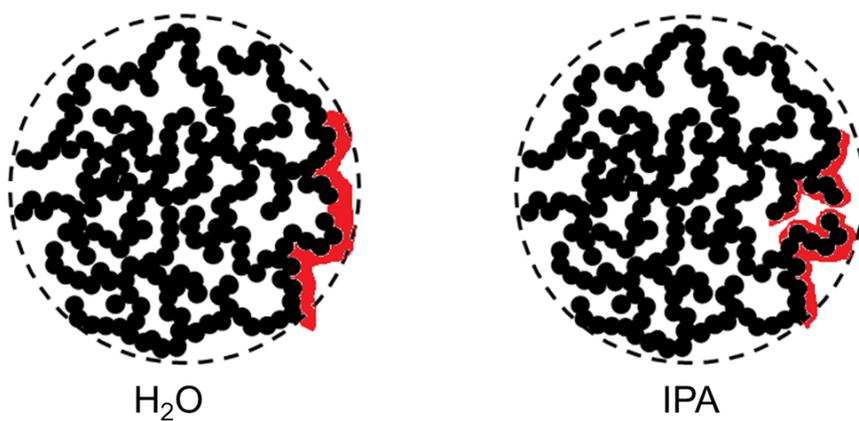


Fig. 3-5 Image of agglomerates and ionomer in catalyst layers

Table 3-2 The conversion relationship between Nafion wt. %  
and I/C ratio

Nafion wt. % [ionomer / (platinum + carbon + ionomer)]	I/C ratio [ionomer / carbon]
5.0 %	0.1 (0.098~0.099)
10.0 %	0.2 (0.207~0.209)
15.0 %	0.3 (0.330~0.331)
20.0 %	0.5 (0.467~0.469)
25.0 %	0.6 (0.623~0.625)
30.0 %	0.8 (0.801~0.804)
35.0 %	1.0 (1.007~1.010)
40.0 %	1.2 (1.246~1.251)
45.0 %	1.5 (1.530~1.535)
50.0 %	1.9 (1.869~1.876)

## (2). 熱転写法のホットプレス条件の選定

高分子電解質膜（PEM）への電極触媒の接合技術として、デカール（熱転写）法が一般的に利用されている<sup>[1-39]</sup>。

本研究では熱転写時の温度と圧力が発電性能に及ぼす影響を調査したうえでホットプレス条件を選定した。Hashimasa によると、プレス温度が 135°C~150°Cでの発電性能が高い<sup>[3-5]</sup>。その要因として、触媒層内の空隙率が比較的に高いこと（濃度過電圧が小さい）、および触媒層と PEM の接合界面や触媒層内粒子間の接触状態が良好であること（抵抗過電圧が小さい）が挙げられた。また、Suzuki によると、プレス圧力が 0.5MPa~2.0MPa での発電性能が高い<sup>[3-6]</sup>。その要因として、触媒層内の空隙率と細孔径が大きいこと（濃度過電圧が小さい）が挙げられた。

従って、本研究に用いられるホットプレス時の温度と圧力は 140°Cと 1.0MPa に選定した。

## (3). MEA の作製手順

MEA は触媒インクの調合、塗布およびホットプレスといったプロセスを経て作製される。以下のその作成手順について説明する。

### (3-1). 触媒インクの調合

触媒インクの調合手順は Fig. 3-6 に示すように、攪拌紙入りサンプル瓶に Pt 担持 KB 粉末、蒸留水と濃度 30%IPA 希釈溶液の混合溶媒を入れて攪拌する。攪拌後のサンプル瓶に電解質溶液を添加し再度攪拌を行う。攪拌終了後にインク濃度をチェックする。Pt 担持 KB 粉末と電解質溶液の添加量を割り出すための計算方法を以下のように説明する。

(3-1-1). Pt 担持 KB 粉末 (TKK 社製 46.6 wt.% Pt) 添加量の算出 (0.6mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> を实例に)

①Pt 担持 KB 粉末における Pt の重量割合が 46.6 wt.%であるから, Pt 担持 KB 粉末の重量 (1cm<sup>2</sup>あたり) を求める.

$$\text{例: } 0.6\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2 \Rightarrow 1.2876\text{mg}_{\text{Pt}\cdot\text{C}}/\text{cm}^2$$

②本研究で使われる MEA の触媒層の面積は 5cm<sup>2</sup>なので, ①の数字に 5 をかけて 5cm<sup>2</sup>あたりの Pt 担持 KB 粉末の重量を求める.

$$\text{例: } 1.2876\text{mg}_{\text{Pt}\cdot\text{C}}/\text{cm}^2 \times 5\text{cm}^2 = 6.4378 \text{mg}_{\text{Pt}\cdot\text{C}}/5\text{cm}^2$$

③複数枚の塗布と塗布ロスが発生を考慮して余分に触媒インクを作製する.

例:  $6.4378 \text{mg}_{\text{Pt}\cdot\text{C}}/5\text{cm}^2 \times 2 \text{枚} \times 8 \text{倍ロス} = 103.0048 \text{mg} = 0.10300 \text{g}$   
⇒Pt 担持 KB 粉末 (TKK 社製 46.6 wt.% Pt) 添加量は 0.10300 g である.

(3-1-2). 電解質溶液添加量の算出

本研究の触媒インクに添加するアイオノマー含有量 (Nafion wt.%) が 30%であることより, 和光純薬社製の濃度 10%の電解質溶液 (Nafion 10 solution wt. %) の添加量 ( $V_{\text{Nafion 10 solution wt. \%}}$ ) を算出する.

①アイオノマー含有量 (Nafion wt.%) と Pt 担持 KB 粉末添加量から, 乾燥状態での純 Nafion の重量を求める.

$$\text{Nafion dry wt. \%} = \frac{W_{\text{pure Nafion}}}{W_{\text{pure Nafion}} + W_{\text{Pt}\cdot\text{C}}} = 30\%,$$

$$\frac{W_{\text{pure Nafion}}}{W_{\text{pure Nafion}} + 0.1030 \text{g}} = 30\%,$$

$$\Rightarrow W_{\text{pure Nafion}} = 0.04414 \text{g}$$

②乾燥状態での純 Nafion の重量と電解質溶液の濃度から, 電解質溶液 (Nafion 10 solution wt. %) の添加重量と添加体積量を求める.

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Nafion 10 solution wt.}\%} &= \frac{W_{\text{pure Nafion}}}{10 \text{ solution wt.}\%} \\
 &= \frac{0.04414\text{g}}{10 \text{ solution wt.}\%} \\
 &= 0.44143 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Nafion 10 solution wt.}\%} &= \frac{W_{\text{Nafion 10 solution wt.}\%}}{\rho_{\text{Nafion 10 solution wt.}\%}} \\
 &= \frac{0.44143 \text{ g}}{1.05 \text{ g/ml}} \\
 &= 0.4204 \text{ ml} \\
 &= 420.4 \mu\text{l}
 \end{aligned}$$

⇒電解質溶液（Nafion 10 solution wt. %）の添加量は 420.4  $\mu\text{l}$  である。

### (3-1-3). 混合溶媒添加量について

(1).で述べたように，IPA はアイオノマー凝集体の分散促進剤として触媒インクに添加するが，高濃度（99%）の原液を使用すると Pt 担持 KB 粉末と激しい化学反応（燃焼）が起こるので，蒸留水と希釈してから使用する必要がある。

本研究の触媒インクに添加する IPA 希釈溶液の濃度は 30% とした。すなわち，IPA 原液と蒸留水の割合が 30% : 70% という意味である。

実際の塗布経験から言うと，触媒インク中の固体と液体の比例配分が塗布のしやすさとくっつき具合に顕著に影響を及ぼすので，触媒インクの粘度を上手に制御する必要がある。そのため，混合溶媒添加量は適切に対応しなければならない。

### (3-2). 触媒インクの塗布

テフロンシート（フッ素樹脂シート）は，耐熱性（ $\sim 260^\circ\text{C}$ ），低摩擦性（表面滑性），電気絶縁性，疎水性，および有機溶剤に

耐えるといった特徴を持つので、触媒インクの塗布と重量計測に適切である<sup>[1-39]</sup>。

本研究ではテフロンシートに触媒インクを塗布して、触媒層を作製する。Fig. 3-7 に示すように、テフロンシートの初期重量と規定塗布量からの重量換算によって目標重量を算出しておく。それから、Fig. 3-8 に示すように、テフロンシートを鉄板に固定した後エアブラシで触媒インクを塗布し乾燥させる。複数の乾燥を行った後、高精度電子天秤で重量計測を行い、目標重量に到達していなかったら再度塗布を行う。塗布、乾燥、計測を目標重量の誤差 1.0%以内になるまで繰り返し行う。

### (3-3). ホットプレス

Fig. 3-9 に示すように、ホットプレスを行う前にホットプレスヘッドと MEA を挟む鉄板を設定温度になるまで温めておく。温めている間にテフロンシートとナフィオン膜の位置合わせを行う。設定温度まで温められた鉄板に MEA をセットしホットプレスを行う。ホットプレス終了後にテフロンシートを剥がして MEA の作製が終了する。ホットプレス後の MEA 完成品を Fig. 3-10 に示す。

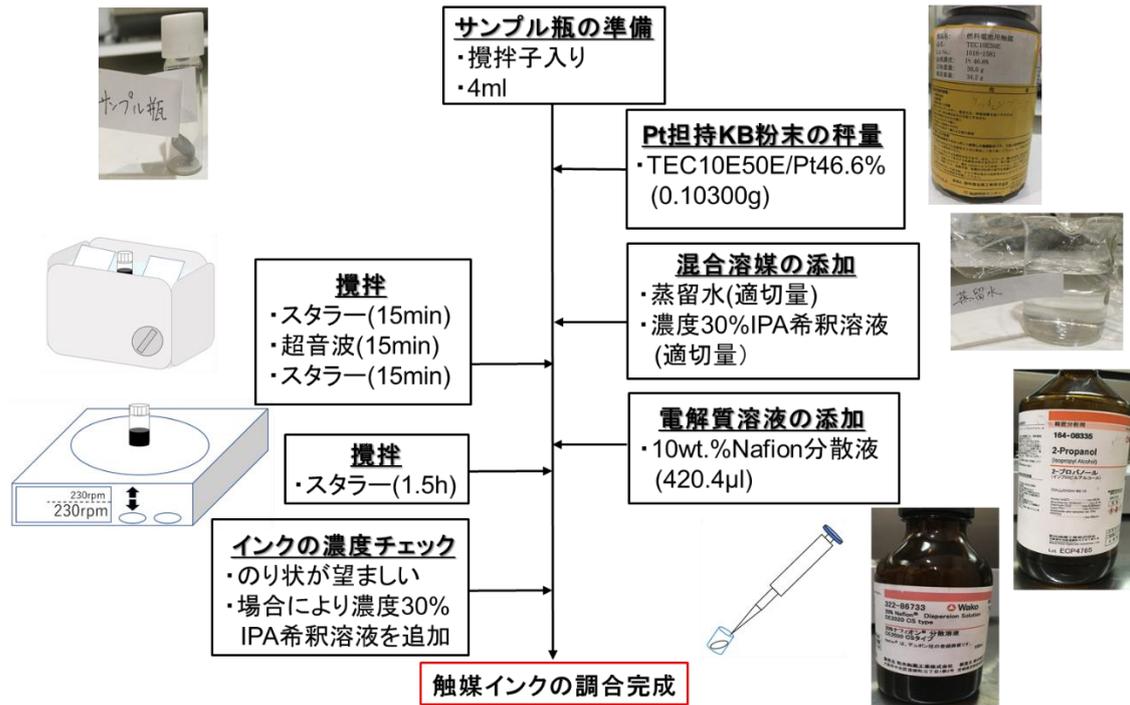


Fig. 3-6 Catalytic ink mixing procedure

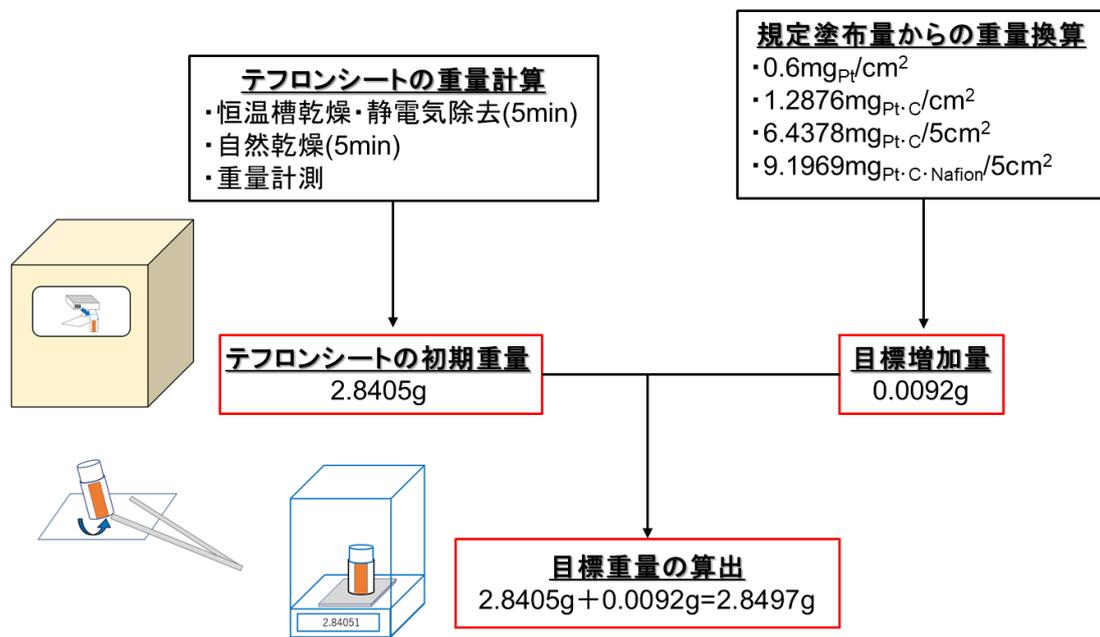
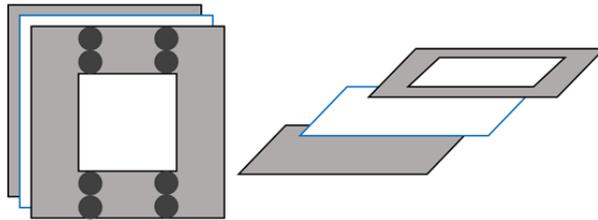


Fig. 3-7 Calculation of target weight

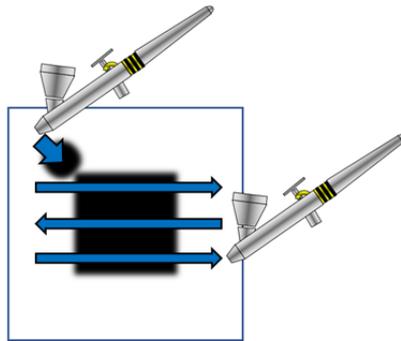
### 塗布過程

- ①テフロンシートの固定
- ②適量の触媒インクを用いた塗布作業
- ③乾燥(ドライヤー・恒温槽・自然乾燥)
- ④高精度電子天秤を用いた重量計測
- ⑤以上の目標重量到達まで繰り返し(誤差1.0%以内に)

①



②



③④

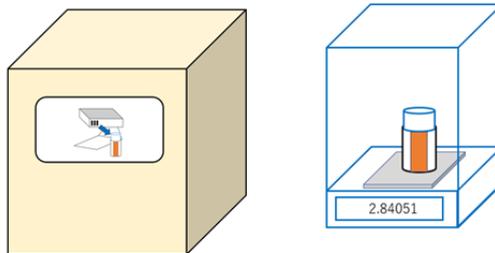


Fig. 3-8 Coating process

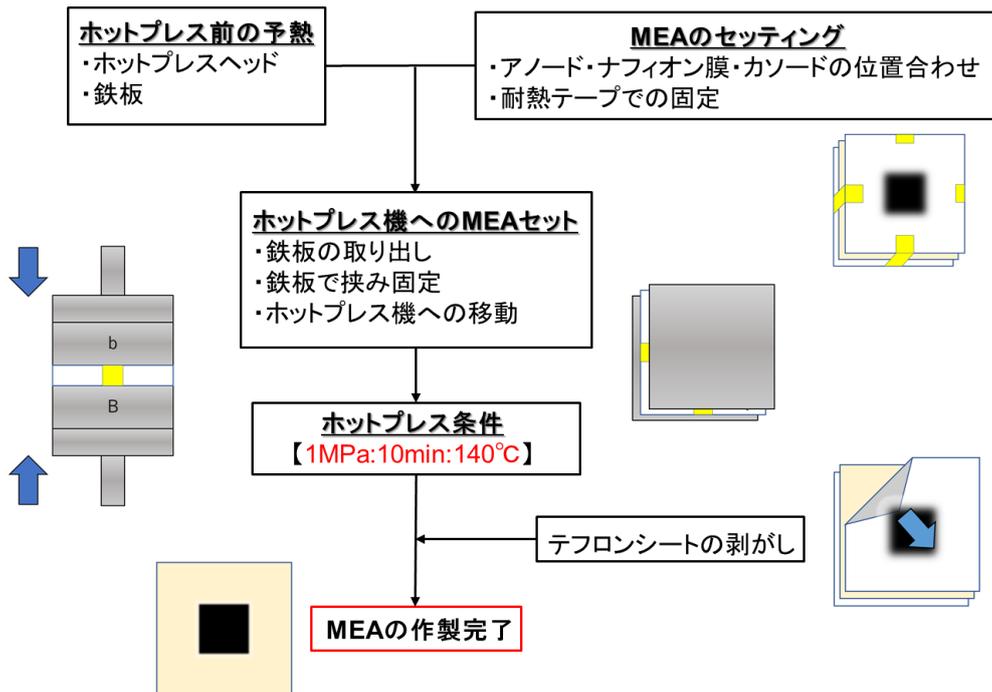


Fig. 3-9 Hot press process



Fig. 3-10 The finished MEA after hot-pressing

### 3.2.3. PEFC 単セル評価システムの構築

市販の PEFC 単セル評価装置は 1 千万円以上かかるので、本研究では安価・安定の簡易式 PEFC 単セル評価システムを構築した。その略図を Fig. 3-11 に示す。ガス流量制御はマスフローコントローラー 3660 (Kofloc 社製) を使用した。温度制御は単セルと加湿用バブラーに別々の恒温槽 DSR-115 (いすゞ社製) を使用した。セル温度は  $80 \pm 0.2^\circ\text{C}$  に制御し、セルの出口ガス湿度が 100%RH になるようにバブラーの恒温槽温度を制御した。リニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry, 以下 LSV), CV および CA にポテンショスタット HAL3001 と関数発生器 HB-305 (北斗電工社製) を用いた。温度以外のデータは高速データロガー GL7000 (Graphtec 社製), 温度は GL220 (Graphtec 社製) で収録した。内部抵抗 (HFR) は 1kHz の交流インピーダンス計 3660 (横河電機社製) で計測した。

安価・安定の簡易式 PEFC 単セル評価システムを構築するために試行錯誤を重ねた。ここではガス供給用配管の材質が窒素雰囲気での LSV と CV 計測結果に影響を及ぼした実例を述べる。接続の便利上、ガスボンベから PEFC 単セルまでの配管をすべてシリコンチューブにした「Fig. 3-12 を参考」。しかし、シリコンの材料特性より、外部環境からのチューブ内への空気侵入は避けられない。チューブ内で加圧させても、濃度差による空気侵入が完全に止めることができない。Fig. 3-13 にはシリコンチューブとステンレス管を使用した場合における水素クロスオーバー電流  $i_{\text{cross}}$  の計測結果を示す。ステンレス管の場合ではカソードが窒素雰囲気での水素の酸化電流 ( $0.4\text{V} \sim 0.5\text{V}$  での正電流,  $\text{H}_2 \Rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) は正しく計測できたのに対して、シリコンチューブの場合では空気の侵入により酸素の還元反応 ( $0.4\text{V} \sim 0.5\text{V}$  での負電流,  $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) が同時に起こるので「Fig. 3-14 を参考」、両者の相殺された電流が計測

されてしまった．酸素の混入原因を特定するには半年間費やしたので，この知見を今後の研究者に参考していただければ幸いである．

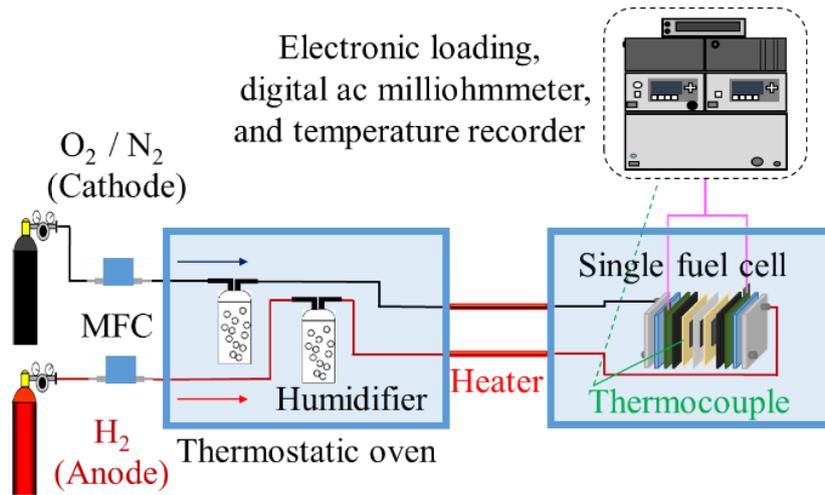
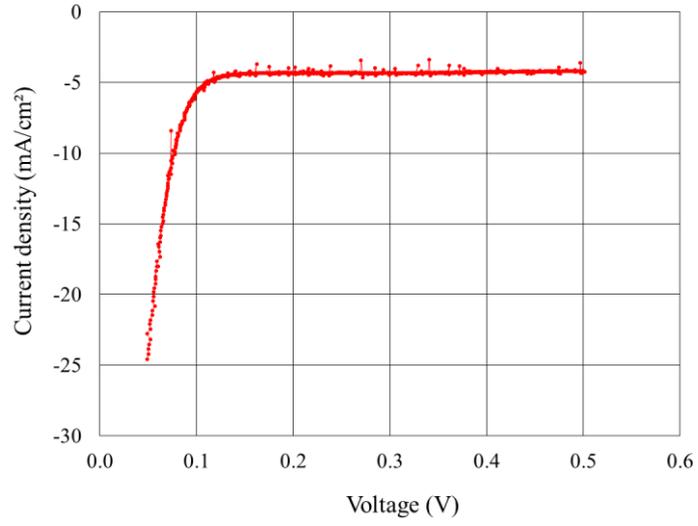


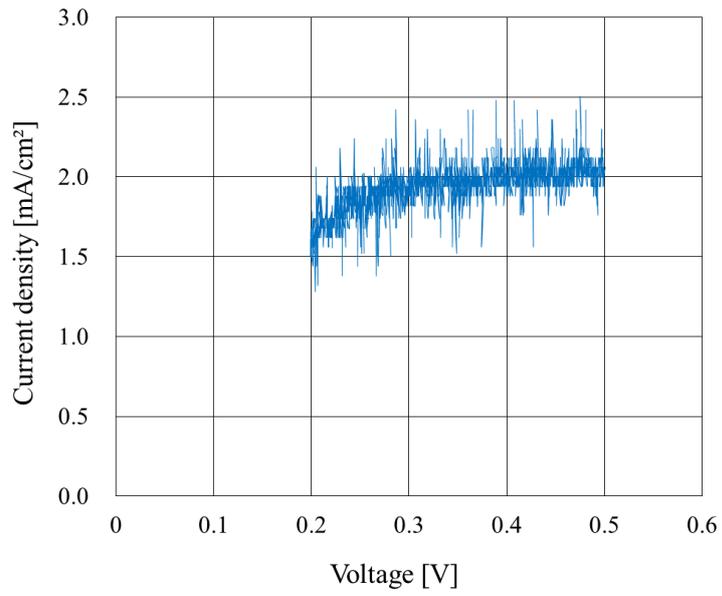
Fig. 3-11 The diagram of homemade PEFC test system



Fig. 3-12 Examples of silicon tubes and stainless steel pipes



(A). Example of the use of silicone tubes



(B). Example of using stainless steel pipes

Fig. 3-13 Results of hydrogen crossover current measurements

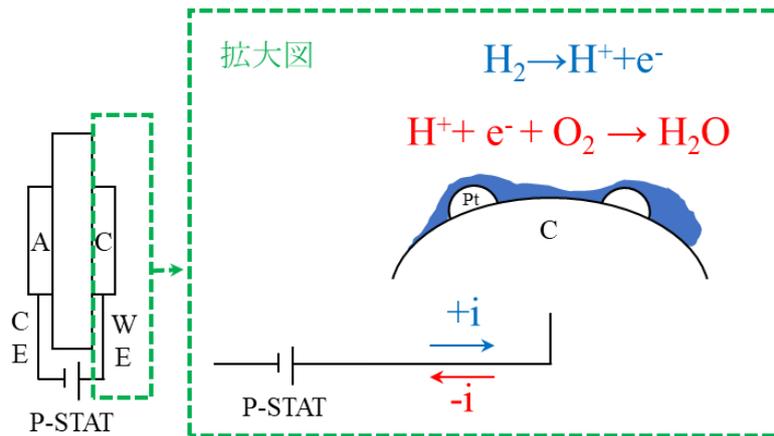


Fig. 3-14 Positive current during hydrogen oxidation and negative current during oxygen reduction

### 3.2.4. ECA の測定方法と測定条件

ECA の算出方法は NEDO のセル評価解析プロトコル<sup>[1-58]</sup>と Kocha ら<sup>[1-61]</sup>の方法を参考にし、式 (3-1) と Fig. 3-15 によって算出した。

$$ECA = \frac{Q_H}{210\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}} \times L_{\text{Pt}}} \quad (3-1)$$

ここで、 $Q_H$  ( $\text{mC}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ ) はサイクリックボルタモグラムの還元吸着波 ( $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$ ) によって計算された吸着電気量で、 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  は平滑多結晶 Pt 上の単一層電荷容量で<sup>[1-63]</sup>、 $L_{\text{Pt}}$  ( $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ ) はカソード Pt の塗布量である。 $Q_H$  の積分範囲は NEDO のセル評価解析プロトコルを参考にして、 $0.05\sim 0.4\text{V}$  とした。

ECA 計測時の電位掃引速度は 2, 10, 20, 50, 100mV/s に設定した。

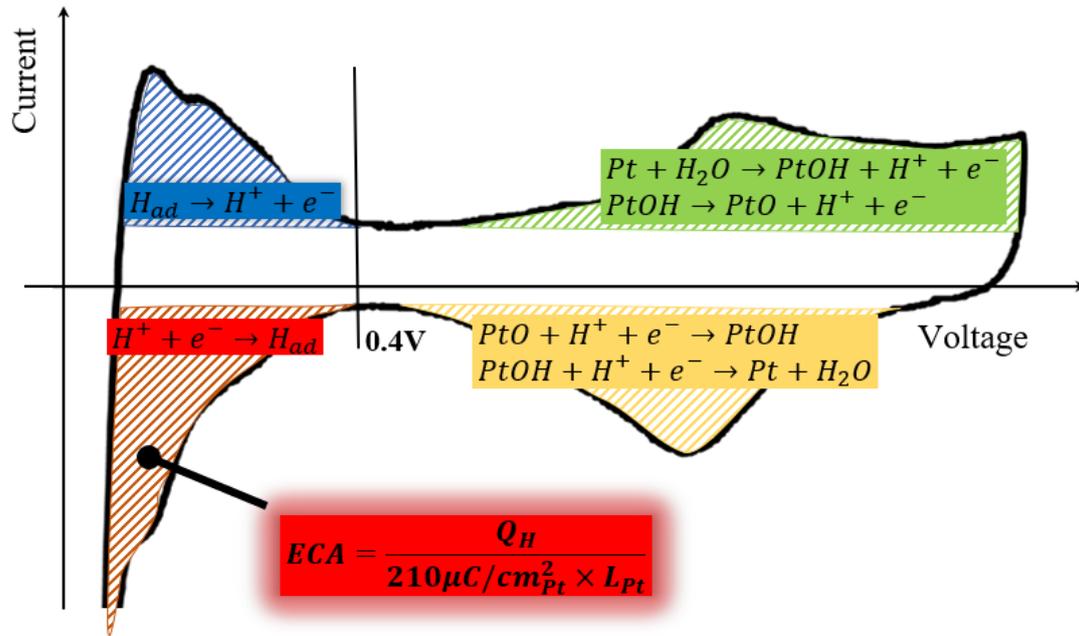


Fig. 3-15 Method for calculating proton adsorption current from cyclic voltammogram

### 3.3. 実験結果および考察

#### 3.3.1. カーボン担体微細孔内 Pt の ECA 評価

Fig.3-17 には掃引速度が 100mV/s から 2mV/s まで低減した場合のサイクリックボルタモグラムを示す。CV 負方向掃引時の 0.4V 以下の電位領域ではプロトンの吸着反応が起こる ( $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ )。プロトンの輸送速度は電子の輸送速度に比べて遅いため、この反応はプロトン輸送速度に律速されやすい。

Fig.3-18 にはプロトン吸着反応から由来した電気量を基づいて算出した ECA が掃引速度 (2mV/s~100mV/s) との相関を示す。ECA は掃引速度の低減につれて増えている。これはプロトン輸送の律速が掃引時間の増加につれて弱くなったためだと考える。さらに、掃引速度低減時の ECA 増加傾向は 2 パターンがあることがわかる。20mV/s までは穏やかな増加に対して、20mV/s 以下は急増加する。これは Pt 表面で被覆されているプロトン伝導媒体の違いに起因する結果だと考える。アイオノマーの層で被覆されている Pt 表面では、プロトンの移動速度が速いので、短い計測時間でもプロトン輸送の律速が無視できるため、従来の掃引速度 20mV/s~50mV/s を用いては評価できると考える。一方で、水の層で被覆されている Pt 表面では、プロトンがアクセスしにくいので、従来の掃引速度を用いては ECA として評価されにくいと考える。2mV/s での ECA は 20mV/s に比べて顕著に増加し、その増加率が約 35%である。これは掃引速度が十分に遅い場合、水の層で被覆されているプロトン輸送の律速を受けやすい Pt でも、電気化学活性になって ECA として評価できた意味をする。大半 (51%~70%) の Pt はアイオノマーが被覆できないカーボン担体の微細孔にあるので、

掃引速度が十分に遅い場合での ECA の急増加は主にカーボン担体微細孔内に位置する水の層で被覆されている Pt から由来すると考える。

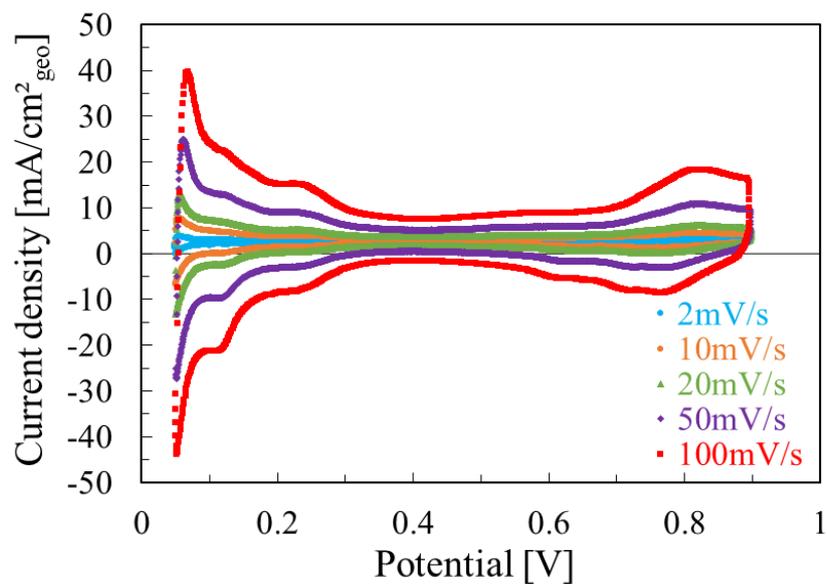


Fig.3-17 Cyclic voltammograms with various potential sweep rates  
 ( $\text{H}_2:\text{N}_2=200\text{cc}/\text{min}:0\text{cc}/\text{min}$ ;  $0.05\text{V}\sim 0.9\text{V}$ ;  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}100\%$ )

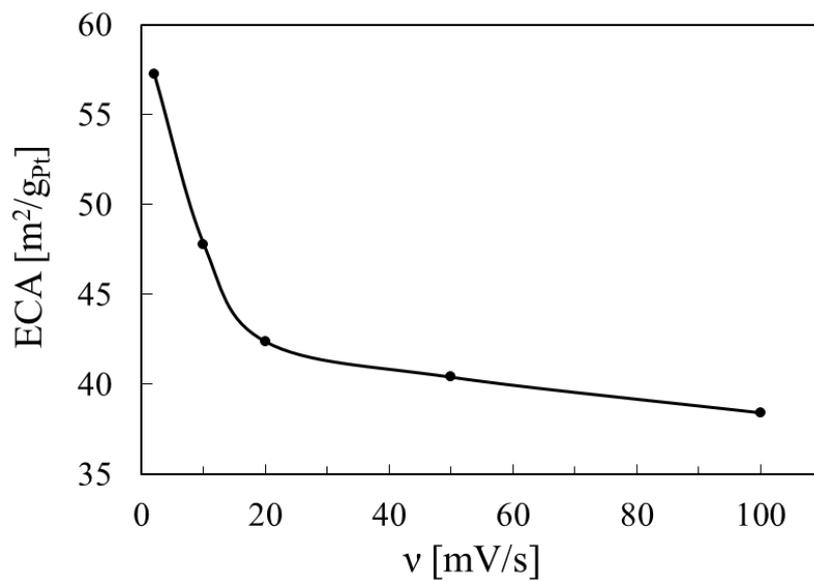


Fig.3-18 ECA at various potential sweep rates based on Fig.3-17

### 3.3.2. カーボン担体微細孔内 Pt の発電性能評価

Fig.3-19 には担体構造の異なる 2 種類のカーボン(KB と Vulcan) が PEFC 発電時に用いられた場合, 高出力性能が求められる 0.4V での電流値と内部抵抗値 (HFR) を示す.

KB は担持内部に微細孔があり, 大半 (50%以上) の Pt が中に位置してアイオノマーで被覆されにくい. 一方で, Vulcan は微細孔が存在しないので, 全ての Pt が外表面に担持されていて, アイオノマーで被覆されやすい.

KB は Vulcan に比べて, 0.4V での電流値が約 15%低いに対して, 内部抵抗値が約 19%高い. これは水の被覆層が Pt の有効利用に不利であることを意味する. その影響を受けて, 水の被覆層が発電時の大電流と高出力性能に寄与しにくい. その理由は水の層によるプロトン輸送能力が限定的であるためだと考える. KB の高い内部抵抗値 (HFR) は担体微細孔内の低いプロトン輸送能力を示した.

さらに, 文献 1-39 を基づき, 二次凝集体表面でのアイオノマー被覆率が違う場合においたプロトン伝導度の文献値を比較した. プロトンの伝導がアイオノマーの被覆層に依存する場合でのプロトン伝導度 (Nafion30wt.%) は, プロトンの伝導が水の層に依存する場合 (Nafion5wt.%) に比べて約 6 倍も高いことがわかった. 同様に, カーボン担体微細孔内 Pt のプロトン伝導媒体を水からアイオノマーに置き換えることができれば, プロトンの輸送能力の顕著な向上が予測できる. それによって, カーボン担体微細孔内の多くの Pt がより一層に有効利用できて, 大電流と高出力性能の向上に寄与できると期待している.

また, KB 担体は Vulcan に比べて担持 Pt の比表面積が 2.1 倍も大きいので (Table 1-3 を参考), より多くの Pt 表面にアイオノマー

の被覆ができれば，出力性能の向上に寄与できるポテンシャルは高い．

従って，Pt の更なる有効利用およびそれによる発電時の実用性能向上を図るためには，Pt 表面でのアイオノマー被覆が不可欠で，特に担体微細孔内の Pt へのアイオノマー分散被覆が極めて重要であることがわかった．

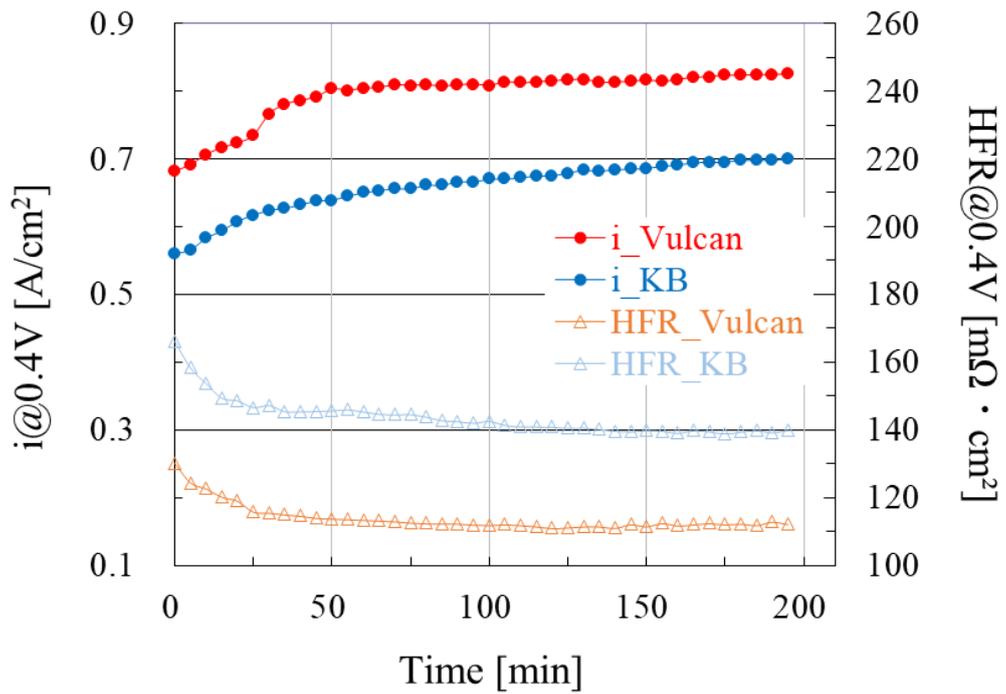


Fig.3-19 Current density ( $i@0.4V$ ) and internal resistance ( $HFR@0.4V$ ) at 0.4V for high power performance when two different carbon supports (Ketjen Black and Vulcan) are used to generate electricity in PEFCs.

### 3.3.3. Pt 表面へのアイオノマー分散促進策

Fig. 1-5 に示すように，Pt 表面へのアイオノマー分散促進策として，まず，二次凝集体内の一次孔へのアイオノマー分散が必要であり，触媒インク調合時に形成するアイオノマー凝集体を解す方法の開発が有力である．次に，カーボン担体微細孔内へのアイオノマー分散を図るために，分子サイズが小さいアイオノマーの開発が期待されている．また，Pt 表面でのアイオノマー被覆はガスの拡散に阻害する恐れがあるので，その通気性の制御も不可欠である．

### 3.4. まとめ

本章では，ECA 評価と発電性能評価の結果と考察から，以下の結果を得た．

(1)．カーボン担体微細孔内に位置する水の層で被覆されている Pt は ECA として評価できた．その理由はプロトン輸送速度の律速が解消できたためである．掃引速度を 20mV/s から 2mV/s まで低減することで，ECA が 35%増加した．

(2)．カーボン担体微細孔内に位置する水の層で被覆されている Pt は高出力性能に寄与しにくいことを明らかにした．その理由はプロトンがアクセスしにくいためである．カーボン担体である KB は Vulcan に比べて 0.4V での電流値が 15%低いに対して，内部抵抗値が 19%高い．一方で，KB 担体微細孔内にある水の被覆層をアイオノマーに置換えることで，プロトン輸送能力の増加とそれによる Pt の有効利用と出力性能向上が期待できることがわかった．

(3)．(1)．と(2)．より，Pt の有効利用による発電時の実用性能向上策として，Pt 表面へのアイオノマー被覆，特に担体微細孔内の Pt へのアイオノマー分散被覆が有効であることがわかった．

## 第4章 物質輸送律速の影響を受ける電気化学パラメータの明確と計測時の適正な掃引速度の提案

## 4.1. はじめに

物質輸送律速の影響を受けるべきではない電気化学パラメータは ECA だけではなく,  $i_{\text{cross}}$ ,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$  および ORR 活性も受けてことは本研究で明らかにした. それらの電気化学特性の測定に用いられる掃引速度は乖離しているので, 物質輸送律速を受けて精確評価されていない. 本研究は従来法の測定誤差を定量評価しながら, 電気化学パラメータ ( $i_{\text{cross}}$ , ECA,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$ , ORR 活性) の測定における適正な掃引速度を明らかにした.

## 4.2. 任意の掃引速度における $i_{cross}$ の測定方法

従来の LSV では掃引速度が高くなると、Fig.4-1 (A)に示したように  $i_{dl\ charging}$  の影響が顕著になる。そのため、 $i_{cross}$  の計測結果の中に  $i_{dl\ charging}$  が含まれ、過小評価される。本研究では、まず Fig.4-1 (B)に示したように、CA で 3 点以上の定電位の応答電流を計測し、 $i_{short}$  を得る。その次、任意の掃引速度において Fig.4-1 (C) に示した CV 測定から式 (4-1) によって  $i_{dl\ charging}$  を得る。Fig.4-1 (C) において、プロトンの吸着脱離電流と白金の酸化還元電流のない範囲では、例えば 0.4V 付近においた正掃引時の電流値 ( $i_{cell(p)}$ ) には  $i_{cross}$ 、 $i_{dl\ charging}$  および  $i_{short}$  しか含まないので、式 (4-2) によって  $i_{cross}$  が求まる。

また、掃引速度がゼロの  $i_{cross}$  測定は CA を利用した。この場合、 $i_{dl\ charging}$  の影響を受けないので、 $i_{cross}$  をより正確に計測できる。

$$i_{dl\ charging} = i_{dl\ discharging} = (i_{cell(p)} - i_{cell(n)})/2 \quad (4-1)$$

$$i_{cross} = i_{cell(p)} - i_{dl\ charging} - i_{short} \quad (4-2)$$

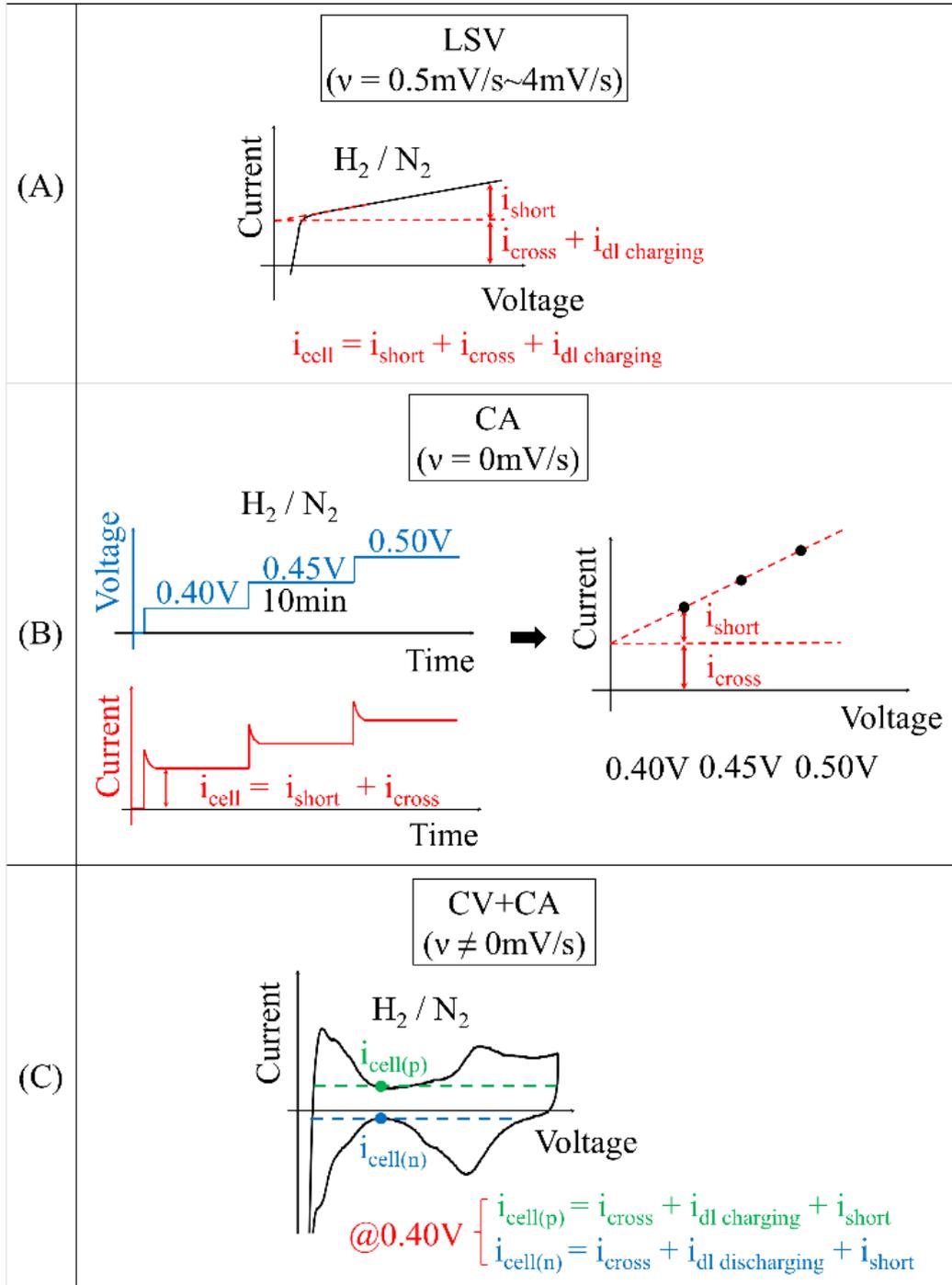


Fig.4-1 Calculation method of hydrogen crossover current at various potential sweep rates

## 4.3. 実験結果および考察

### 4.3.1. $i_{\text{cross}}$ の掃引速度依存性

まず，CA 測定（掃引速度が 0mV/s）を行い，その結果を Fig.4-2 に示す．印加電位 0.40, 0.45 および 0.50V において，いずれも 10 分間を保持し， $i_{\text{dl charging}}$  の影響を完全になくした上，電流を読み取り，その結果を Fig.4-3 にプロットし，回帰直線 ( $y=0.067x+1.539$ ) によって  $i_{\text{cross}}$  と  $i_{\text{short@0.40V}}$  を算出した．次に，CV 測定（掃引速度が 2, 20, 50, 100mV/s）を行い，その結果を Fig.4-4 に示す．式 (4-1) と式 (4-2) を利用して  $i_{\text{cross@0.40V}}$  を算出した．上記によって得られたすべての  $i_{\text{cross}}$  を Fig.4-5 にプロットし， $i_{\text{cross}}$  と掃引速度の相関を求めた ( $y=-0.0041x+1.510$ )．Fig.4-5 に示すように， $i_{\text{cross}}$  と掃引速度の関係は線形である．これは 0.40V~0.50V での水素反応速度が十分なので，反応速度の影響が無視でき， $i_{\text{cross}}$  は水素拡散速度だけに律速されるため，線形だと判断した<sup>[4-1]</sup>．ただし，掃引速度 0mV/s の  $i_{\text{cross}}$  測定値は近似線から大きくずれており，これは Fig.4-2 でもわかるように計測装置の分解能の限界に達しているため，ノイズの影響が大きいことが原因である．Fig.4-5 から掃引速度を 100 mV/s から 0mV/s まで低下させる時， $i_{\text{cross}}$  は最大 9.27%増加した (Table 4-2 参照)．また，参考のために，上記 CA と CV の測定値を Table 4-1 に示す．なお，CA と CV の測定は複数回実験によって再現性を確認しており，CV 測定において，すべての掃引速度について 3 サイクル目のデータを使用した．

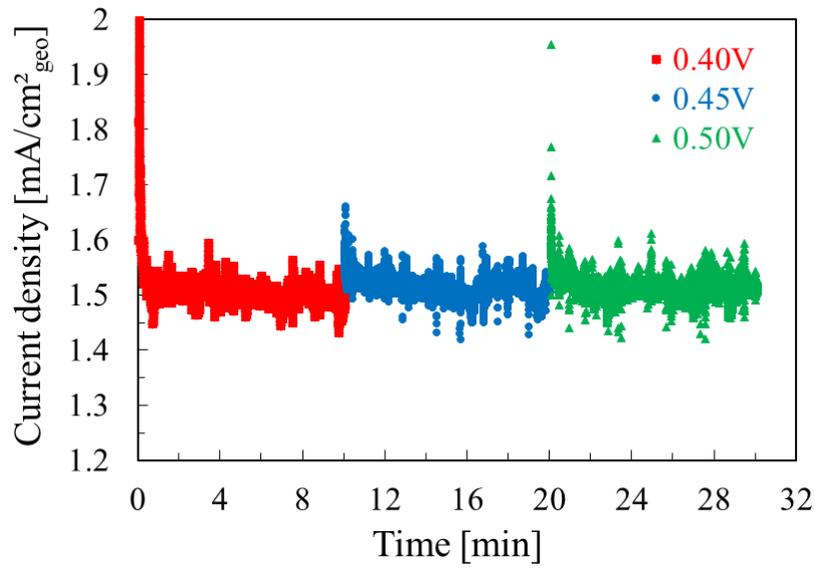


Fig.4-2 Chronoamperograms with various applied potentials  
(80°C, RH100%; 10min at every potential)

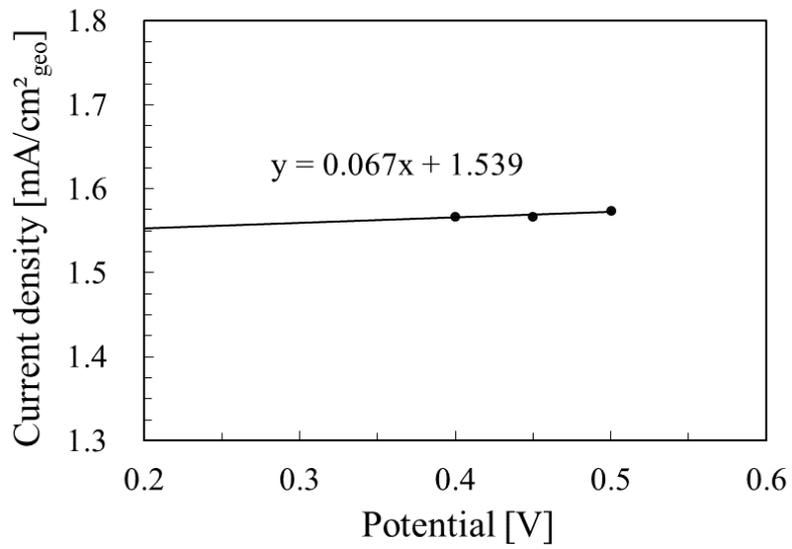


Fig.4-3 Current plots based on Fig. 3-19

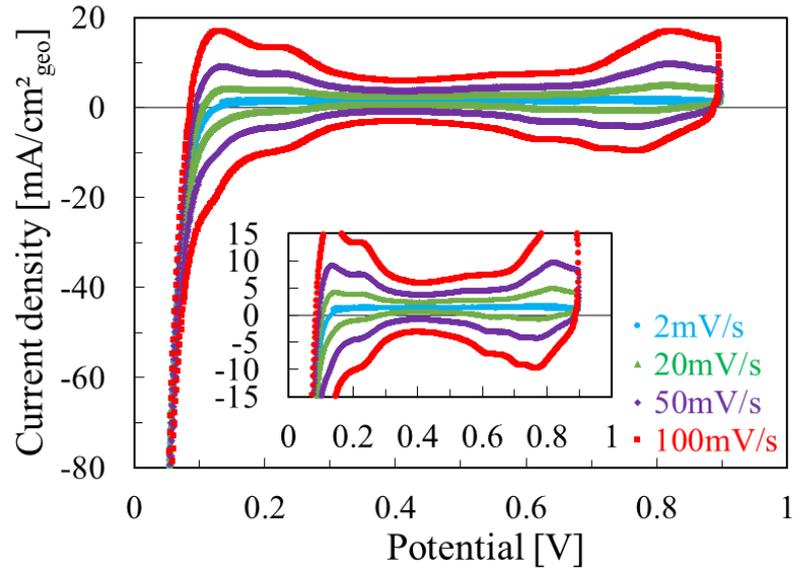


Fig.4-4 Cyclic voltammograms with various potential sweep rates  
 (H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=200cc/min:200cc/min; 0.05V~0.9V; 80°C, RH100%)

Table 4-1. Calculation results of current density at 0.40V based on  
 Fig.4-3 and Fig.4-4

v (mV/s)	i@0.40V (mA/cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> )			
	i <sub>cell(p)</sub>	i <sub>cell(n)</sub>	i <sub>dl charging</sub>	i <sub>cross</sub>
0	-	-	-	1.539
2	1.575	1.480	0.048	1.500
20	2.421	0.586	0.918	1.476
50	3.738	-0.790	2.264	1.446
100	5.918	-3.119	4.519	1.372

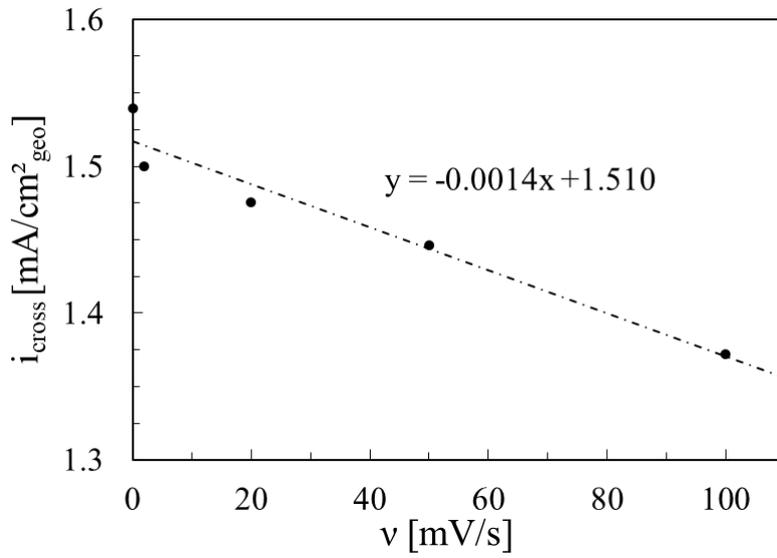


Fig.4-5 Relationship between hydrogen crossover currents and potential sweep rates based on based on Fig.4-1 and Table 4-2

Table 4-2 Calculation results of  $i_{\text{cross}@0.40\text{V}}$  based on Fig.4-5

v (mV/s)	$i_{\text{cross}@0.40\text{V}}$ (mA/ cm <sub>geo</sub> <sup>2</sup> )	Decrease rate (%)
0	1.510	-
2	1.507	0.19
4	1.504	0.40
20	1.482	1.85
50	1.440	4.64
100	1.370	9.27

### 4.3.2. 従来 LSV の測定誤差の定量化評価

従来 LSV の掃引速度は研究者によっておおむね 0.5~4mV/s が使われている<sup>[1-57]~[1-62]</sup>. Fig.4-5 および Table 4-2 から LSV を CA に変えても生じた誤差は最大で 0.40%である. すなわち, この掃引速度範囲ならば  $i_{dl\ charging}$  が十分に小さく, また水素拡散速度の影響もほぼ無視できると示唆する.

### 4.3.3. 従来 $i_{dl\ charging}$ の測定誤差の定量化評価

$i_{dl\ charging}$  の測定は通常 CV 測定のみで計算できるが (式 (4-1)), 研究者によって CA または LSV で計測した  $i_{cross}$  と CV で読み取った  $i_{cell(p)}$  を利用して計算する場合もある (式 (4-3) または式 (4-4))<sup>[1-20]</sup>. この場合, CA または LSV と CV の掃引速度の乖離が計測誤差を引き起こす.

$$i_{dl\ charging} = i_{cell(p)} - i_{cross} \quad (4-3)$$

$$i_{dl\ charging} = i_{cell(p)} - i_{cross} - i_{short} \quad (4-4)$$

誤差の大きさは CV (掃引速度=2mV/s) と CV (掃引速度=50mV/s) の場合を例にして試算してみた. その結果を Table 4-3 に示す. 本研究の実験条件では 2.83%の誤差が生じた. すなわち,  $i_{dl\ charging}$  の測定に用いられた複数の電気化学パラメータの掃引速度を統一することが必要である.

Table 4-3 Comparison of  $i_{dl \text{ charging}}$  calculation results based on  
Equation 4-1 and Equation 4-4

(The data are read from Table 4-1 and Table 4-4)

$i_{dl \text{ charging}}$ calculated based on Equation 4-1 (mA/ cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> )		$i_{dl \text{ charging}}$ calculated based on Equation 4-4 (mA/ cm <sup>2</sup> <sub>geo</sub> )	
$i_{cell(p)}$ (50mV/s)	3.738	$i_{short}$ (0mV/s)	0.028
$i_{cell(n)}$ (50mV/s)	-0.790	$i_{cross}$ (2mV/s)	1.507
$i_{dl \text{ charging}}$	2.264	$i_{dl \text{ charging}}$	2.200
Error	-	-	2.83%

#### 4.3.4. $i_0$ と ORR 活性に対する掃引速度の影響

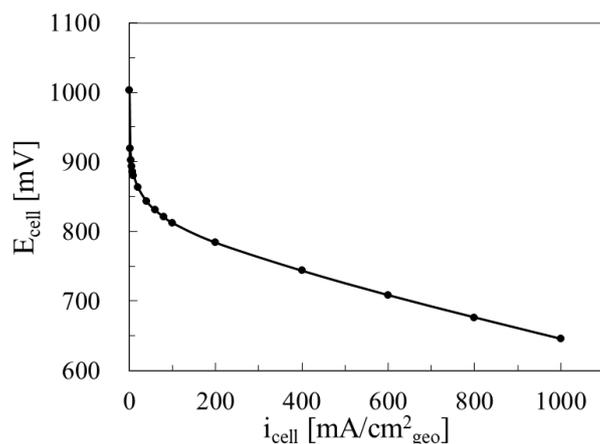
$i_0$  と ORR 活性の算出に IV 測定,  $i_{\text{cross}}$  測定および ECA 測定が必要である<sup>[1-58][1-61]</sup>. IV において, 各測定点の電流または電圧の保持時間は 2min~15min で, すなわち, 掃引速度は 0mV/s に相当する. 前述のように,  $i_{\text{cross}}$  は 0.5~4mV/s で, CV は 10~100mV/s なので, 掃引速度の乖離による誤差が生じる. 一方で,  $i_0$  と ORR 活性は反応速度を反映した指標であるので<sup>[1-61][4-2][4-3][4-4]</sup>, その議論を行うためには物質輸送速度の影響を排除する必要があると考察した. それで,  $i_{\text{cross}}$  測定および ECA 測定に用いられる掃引速度は 0mV/s あるいはその近くまで遅らせる必要がある. 本研究は従来手法 ( $i_{\text{cross}}$  は 2 mV/s, ECA は 50 mV/s) を例にして, その掃引速度の乖離をほぼ解消した手法 ( $i_{\text{cross}}$  は 0mV/s, ECA は 2mV/s) の結果と比べた.

$i_0$  と ORR 活性の算出方法は NEDO のセル評価解析プロトコルと Kocha らの方法を参考にした<sup>[1-58][1-61]</sup>. まず, Fig.4-6 (A)に示している IV で得たセル電圧  $E_{\text{cell}}$  (mV) と幾何面積電流密度  $i_{\text{cell}}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ ) を抵抗分極 ( $\eta_{\text{ohmic}}$ , mV), 拡散分極 ( $\eta_{\text{dif}}$ , mV) および  $i_{\text{cross}}$  で補正を行い, その結果を Fig.4-6 (B)に示す. 次に, 補正後の  $i_{\text{cell}}+i_{\text{cross}}$  の単位を幾何面積電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}$ ) から ECA 面積電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{ECA}}$ ) に変換する (式 (4-5)). さらに, 横軸を対数軸に変換し, その結果を Fig.4-6 (C)に示した.

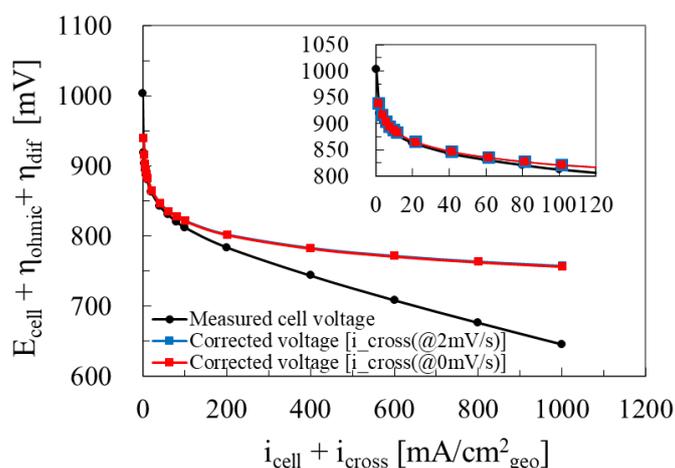
$$[\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{ECA}}] = \frac{[\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{geo}}]}{[\text{mgPt}/\text{cm}^2_{\text{geo}}] \times [m^2_{\text{ECA}}/\text{mgPt}]} \quad (4-5)$$

$i_0$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{ECA}}$ ) はターフェルプロット勾配の延長線と理論起電力  $E_{\text{rev}}$  (水素と酸素の雰囲気, 温度 80°C, 圧力 1atm,  $E_{\text{rev}}=1167\text{mV}$ ) の交点で, ORR 活性 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{ECA}}$ ) はターフェルプロットの 0.9V に

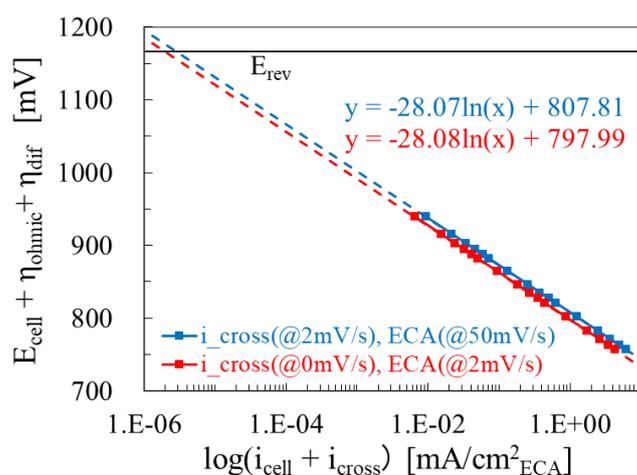
おける電流値である．計算結果を Table 4-4 に示す．掃引速度の乖離による  $i_0$  および ORR 活性の誤差は約 29% である．この誤差はほとんど掃引速度の乖離によって生じた ECA の変化に由来するもので (ECA の変化は 29.11%),  $i_{\text{cross}}$  の誤差による寄与がわずかである．これは ECA 測定では掃引速度をできるだけ 0mV/s まで遅らせる必要があることを意味する．



(A). Hydrogen/oxygen performance curve of a PEFC single cell at 80°C and 100%RH ( $U_f$ :8.7%,  $U_{ox}$ :4.4% @ 200 mA/cm<sup>2</sup><sub>geo</sub>)



(B). Correction of  $E_{cell}$  and  $i_{cell}$  based on  $\eta_{ohmic}$ ,  $\eta_{dif}$  and  $i_{cross}$



(C). Area unit conversion and logarithmic conversion for the x-axis

Fig.4-6 Calculation results of  $i_0$  and ORR activity at various potential sweep rates

Table 4-4 Calculation results of  $i_0$  and ORR activity based on Fig.4-5

v (mV/s)		$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> <sub>ECA</sub> )		ORR activity @0.90V ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> <sub>ECA</sub> )	
$i_{cross}$	ECA	$i_0$	Decrease rate (%)	ORR specific activity	Decrease rate (%)
2	50	$2.806 \times 10^{-6}$	-	37.467	-
0	2	$1.987 \times 10^{-6}$	29.19	26.441	29.43

## 4.4. まとめ

本章では，ECA 以外の物質輸送律速の影響を受ける電気化学パラメータ ( $i_{\text{cross}}$ ,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$ , ORR 活性) 計測時の掃引速度を検討し，以下の結果を得た．

(1).  $i_{\text{cross}}$  の掃引速度依存性が確認された．本研究の実験条件において，掃引速度を 100mV/s から 2mV/s に低下させた時， $i_{\text{cross}}$  はそれぞれ 9.08%増加した．これらは物質輸送の律速によるものである．

(2). 従来 LSV による  $i_{\text{cross}}$  測定に使われている掃引速度は  $i_{\text{dl charging}}$  を十分に小さく抑えることができ，計測誤差はほぼ無視できる．

(3). CA または LSV で計測した  $i_{\text{cross}}$  と CV で読み取った  $i_{\text{cell(p)}}$  を利用して  $i_{\text{dl charging}}$  を計算する場合は CV の掃引速度が 50mV/s とすると，2.83%の誤差が生じる．

(4).  $i_0$  と ORR 活性を算出するための IV 測定， $i_{\text{cross}}$  測定および ECA 測定において掃引速度の乖離による  $i_0$  および ORR 活性の誤差は約 29%である．この誤差はほとんど ECA の変化に由来するものである．

(5).  $i_{\text{cross}}$ ,  $i_{\text{dl charging}}$ ,  $i_0$ , ORR 活性の測定は複数のパラメータの掃引速度を統一する必要がある．本研究の検討範囲において，掃引速度を 2mV/s まで低下させれば測定精度が従来の掃引速度より顕著に改善できることがわかった．

## 第 4 章 結論

本研究では、PEFCにおける氷点下起動性能の向上課題と発電性能の向上課題に注目して取り組んできた。

氷点下起動性能の向上課題に対して、本研究では、AHP法による氷点下起動時の実用性能向上策を提案した。

(1). AHP法を利用することで、商用車向けの熱容量が大きい黒鉛セパレータを用いたPEFCの $-30^{\circ}\text{C}$ 起動は少ないエネルギー消費量と短時間で実現できるようになった。

(2). AHP法の特徴として、構造効率が低いこと、生成水の凍結に起因する起動失敗と劣化が回避できること、およびスタックへの実用性が高いことが挙げられる。

(3). AHP法の影響要素として、 $\text{H}_2$ の流量、 $\lambda_{initial}$ 、交流電圧の切替頻度が挙げられる。

発電性能の向上課題に対して、本研究ではPtの有効利用による発電時の実用性能向上策を解明した。それは触媒層内のPt表面（特にカーボン担体微細孔内のPt表面）へのアイオノマー分散被覆策である。その理由として、水の層で被覆されたPt表面ではアイオノマー被覆に比べてプロトン輸送能力が限定的だと考察した。そのため、Pt表面でのアイオノマー被覆が不可欠で、特にカーボン担体微細孔内へのアイオノマー分散被覆が極めて重要である。

また、ECA以外の物質輸送律速の影響を受ける電気化学パラメータ明らかにした。それは $i_{cross}$ 、 $i_{dl\ charging}$ 、 $i_0$ およびORR活性である。掃引速度を $2\text{mV/s}$ まで低下させれば測定精度が従来の掃引速度より顕著に改善できることがわかった。

# 謝辭

本研究を行うにあたり多大なるご指導，ご鞭撻ならびにご尽力を賜りました本学・動力機械工学科・陳之立教授，動力機械工学科・森山裕幸教授，中国清華大学・自動車学院・張劍波教授に心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたっては本学・工学部・機械工学科・岩森暁教授，理学部・物理学科・新屋敷直木教授，工学部・応用化学科・秋山泰伸教授，工学部・電気電子工学科・庄善之教授，工学部・動力機械工学科・吉永昌史講師に細部にわたってご査読，ご叱正をいただきました。ここに紙面を借りて深謝いたします。

また，数々の貴重なご助言をいただきました本学・工学部・動力機械工学科・吉永昌史講師，中国中南大学・化学化工学院・黄俊准教授，中国清華大学・自動車学院・小野圭研究員に深く感謝の意を表します。

最後に，本学の諸先生，諸先輩，ならびに陳之立研究室と森山裕幸研究室の諸氏，および中国清華大学張劍波研究室の諸氏に感謝いたします。

令和 2 年 9 月

温 君寧

## 参考文献

## 第 1 章の参考文献

- [1-1] Wang, Yun, et al: A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy*, Vol.88, No.4, pp.981-1007 (2011).
- [1-2] 太田健一郎, 鈴木裕一: 燃料電池, *表面技術*, Vol.54, No.12, pp.921-926 (2003).
- [1-3] DoE, U. S.: Compare fuel cell vehicles [Accessed on 22-Sep-2020], [http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv\\_sbs.shtml](http://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_sbs.shtml) (2020).
- [1-4] 太田健一郎, 石原顕光: 燃料電池用電極材料の展望, *電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌)*, Vol.126, No.10, pp.951-954 (2006).
- [1-5] Iden, Hiroshi, et al: An in situ technique for analyzing ionomer coverage in catalyst layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.693, pp.34-41 (2013).
- [1-6] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ (FCV・移動体) (2016).
- [1-7] Sekizawa, Koshi, et al: Recent advances in TOYOTA FCHV-adv fuel cell system, *ECS Transactions*, Vol.33, No.1, pp.1947-1957 (2010).
- [1-8] Biesdorf, Johannes, et al: Statistical analysis of isothermal cold starts of PEFCs: Impact of gas diffusion layer properties, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.163, No.10, pp.F1258- F1266 (2016).
- [1-9] Huang Fusen, et al: Influence of super-cooled water on PEMFC sub-freezing start-up capability and characteristics, *Journal of Automotive Safety and Energy*, Vol.10, No.1, pp.82-87 (2019).

- [1-10] Tabe, Yutaka, et al: Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol.208, pp.366-373 (2012).
- [1-11] 田部豊, 齋藤正堯, 福井薫, 近久武美: 固体高分子形燃料電池の氷点下起動に及ぼす温度影響と電池内凍結機構, *日本機械学会論文集 B 編*, Vol.77, No.773, pp.160-167 (2011).
- [1-12] Yoshida Toshihiko, and Koichi Kojima: Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society, *Electrochemical Society Interface*, Vol.24, No.2, pp.45-49 (2015).
- [1-13] Huang Fusen: Study on the influence of super-cooled water on PEFC sub-zero start-up capability and characteristics, [D]. Beijing: Tsinghua University, pp.12-13 (2018).
- [1-14] Wen Junning, et al: Alternate Hydrogen Pump Method Enables Start-Up from -30°C for Graphite-Bipolar-Plate Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.166, No.14, pp.F1112-F1116 (2019).
- [1-15] Luo, Yueqi, and Kui Jiao: Cold start of proton exchange membrane fuel cell, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.64, pp.29-61 (2018).
- [1-16] Lin Bruce: Thermal control of fuel cell for improved cold start, US Patent, No. US7534511 B2 (2009).
- [1-17] Limbeck Uwe et al: Method to cold-start a fuel cell system at sub-zero temperatures. US Patent, No. US2007/0224462 A1(2007).
- [1-18] Shinozaki, Kazuma, Tatsuya Hatanaka, and Yu Morimoto: Pt utilization analysis using CO adsorption, *ECS Transactions*, Vol.11, No.1, pp.497-507 (2007).

- [1-19] Shinozaki, Kazuma, Haruhiko Yamada, and Yu Morimoto: Relative humidity dependence of Pt utilization in polymer electrolyte fuel cell electrodes, effects of electrode thickness, ionomer-to-carbon ratio, ionomer equivalent weight, and carbon support, Journal of the electrochemical society, Vol.158, No.5, pp.B467-B475 (2011).
- [1-20] Soboleva, Tatyana, et al: PEMFC catalyst layers: the role of micropores and mesopores on water sorption and fuel cell activity, ACS applied materials & interfaces, Vol.3, No.6, pp.1827-1837 (2011).
- [1-21] 気象庁 (Japan Meteorological Agency) : 世界の天候データツール, <https://www.data.jma.go.jp/gmd/cpd/monitor/climatview/frame.php?s=1&r=0&d=0&y=2020&m=1&e=6&t=40.69999847412109&l=171.79998779296875&k=0> (2020).
- [1-22] 日本産業規格 : K 2204, <https://kikakurui.com/k2/K2204-2007-01.html> (2007).
- [1-23] 日本産業規格 : K 2234, <https://kikakurui.com/k2/K2234-2018-01.html> (2018).
- [1-24] Idemitsu 株式会社 : エンジンオイルの粘性, <https://www.idss.co.jp/carlife/idemitsu/zepro/knowledge/reading.html> (2020).
- [1-25] JXTG エネルギー株式会社 : 安全データシート, [https://www.eneos.co.jp/business/sds/gasoline/pdf/00102\\_r.pdf](https://www.eneos.co.jp/business/sds/gasoline/pdf/00102_r.pdf) (2010).
- [1-26] DoE, U. S.: Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22> (2015).
- [1-27] 燃料電池実用化推進協議会 : 商用水素ステーション情報, <http://fccj.jp/hystation/> (2020).

- [1-28] Manabe, Kota, et al: Development of fuel cell hybrid vehicle rapid start-up from sub-freezing temperatures, SAE Technical Paper, No. 2010-01-1092 (2010).
- [1-29] Wakatake Naoyuki, Yutaka Tabe, and Takemi Chikahisa: Water Transport in Ionomer and Ice Formation during Cold Startup with Supercooled State in PEFC, ECS Transactions, Vol.75, No.14, pp.623-630 (2016).
- [1-30] Ishikawa Yuji, Tohru Morita, and Masahiro Shiozawa: Behavior of water below the freezing point in PEFCs, Ecs Transactions, Vol.3, No.1, pp.889-895 (2006).
- [1-31] Mukundan, Rangachary, et al: Freeze/thaw effects in PEM fuel cells, ECS Transactions, Vol.1, No.8, pp.403-413 (2006).
- [1-32] Kim S., and M. M. Mench: Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Microstructure effects, Journal of Power Sources, Vol.174, No.1, pp.206-220 (2007).
- [1-33] Kim Soowhan, Byung Ki Ahn, and M. M. Mench: Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects, Journal of Power Sources, Vol.179, No.1, pp.140-146 (2008).
- [1-34] Luo Yueqi, and Kui Jiao: Cold start of proton exchange membrane fuel cell, Progress in Energy and Combustion Science, Vol.64, pp.29-61 (2018).
- [1-35] Jiao Kui, and Xianguo Li: Cold start analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells, International journal of hydrogen energy, Vol.35, No.10, pp.5077-5094 (2010).
- [1-36] Wang Hongwei, et al: Effects of reverse voltage and subzero startup on the membrane electrode assembly of a PEMFC, Journal of power sources, Vol.165, No.1, pp.287-292 (2007).

- [1-37] Kojima Koichi, and Toru Morita: Development of fuel cell hybrid vehicle in TOYOTA, ECS Transactions, Vol.16, No.2, pp.185-198 (2008).
- [1-38] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構次世代電池・水素部：固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 (2019).
- [1-39] Xie Jian, et al: Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies, Electrochimica Acta, Vol55, No. 24, pp. 7404-7412 (2010).
- [1-40] Wilson, Mahlon S., and Shimshon Gottesfeld: Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, Journal of applied electrochemistry, Vol.22, No.1, pp1-7 (1992).
- [1-41] Wilson, Mahlon S., and Shimshon Gottesfeld, High performance catalyzed membranes of ultra-low pt loadings for polymer electrolyte fuel cells, Journal of the Electrochemical Society, Vol.139, No.2, pp28-30 (1992).
- [1-42] 内田誠，柿沼克良，渡辺政廣：固体高分子形燃料電池の触媒層の Pt 削減と耐久性向上のための開発の歴史と将来設計，粉砕，Vol.56, pp.3-11 (2012).
- [1-43] 温君寧，陳之立：固体高分子形燃料電池の触媒有効面積の向上，動力・エネルギー技術の最前線講演論文集：シンポジウム，Vol.2015, No.20，一般社団法人 日本機械学会 (2015).
- [1-44] 温君寧，藤岡竜大郎，陳之立：固体高分子形燃料電池の触媒塗布法開発および性能評価，動力・エネルギー技術の最前線講演論文集，シンポジウム，Vol.2013, No.18. 一般社団法人 日本機械学会 (2013).
- [1-45] 温君寧，陳之立：固体高分子型燃料電池の触媒有効面積の向上 (燃料電池・二次電池とマイクロ・ナノ現象)，年次大会 2014，一般社団法人 日本機械学会 (2014).

- [1-46] 温君寧：固体高分子形燃料電池の触媒有効面積の向上，東海大学工学研究科修士論文梗概集 (2014).
- [1-47] Furuya, Yoshihisa, et al: Effect of ionomer coverage on pt-based catalyst on ORR activity, The Electrochemical Society, Vol. 40 (2012).
- [1-48] Malek, Kourosch, et al: Self-organization in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No.36, pp13627-13634 (2007).
- [1-49] 前野聖二：導電性カーボンブラック 「ケッチエンブラック EC」の構造と特徴，炭素, Vol.2006, No.222, pp140-146 (2006).
- [1-50] Jinnai Hiroshi, Richard J. Spontak, and Toshio Nishi: Transmission electron microtomography and polymer nanostructures, Macromolecules, Vol. 43, No.4, pp1675-1688 (2010).
- [1-51] Satake Takayasu, Yutaka Tabe, and Takemi Chikahisa: Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC, ECS Transactions, Vol. 86, No.13, pp171-178 (2018).
- [1-52] Uchida, Makoto, et al: Effect of the state of distribution of supported Pt nanoparticles on effective Pt utilization in polymer electrolyte fuel cells, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.15, No.27, pp 11236-11247 (2013).
- [1-53] 温君寧，陳之立：固体高分子形燃料電池における電気化学測定に対する電位掃引速度の影響，東海大学紀要（工学部）， Vol.60, No.1, pp.89-95 (2020).
- [1-54] Kim, Hee-Tak, et al: Electrochemical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell operated with dry-air feed, Journal of Power Sources, Vol.193, No.2, pp. 515-522 (2009).

- [1-55] Thompson, Scott D., Larry R. Jordan, and Maria Forsyth, Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol.46, No.10-11, pp.1657-1663(2001).
- [1-56] 温君寧, 陳之立: PEFC の ECA に及ぼす水の影響, 自動車技術会 関東支部学術研究講演会 2017, 一般社団法人 日本自動車技術会 (2017).
- [1-57] 吉田利彦, 大丸明正, 大間敦史, 篠原和彦, 飯山明裕: 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ), pp.16 (2011).
- [1-58] 大丸明正: セル評価解析プロトコル, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), pp16 (2012).
- [1-59] Jiang, Ruichun, H. Russell Kunz, and James M. Fenton: Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly (ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects, *Journal of Power Sources*, Vol.150, pp.120-128 (2005).
- [1-60] Inaba, Minoru, et al: Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol.51, No.26, pp.5746-5753 (2006).
- [1-61] Kocha, S. S.: Principles of MEA preparation, *Handbook of fuel cells*, Vol. 3, Chaper.37, pp.538-565 (2003).
- [1-62] DoE, U. S.: DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells, US DoE, USA, Vol. 3, Chaper.37, pp.2-3 (2011).
- [1-63] 中島裕典, 許斐敏明, 北原辰巳, 池田丈典: サイクリックボルタンメトリー法による固体高分子形燃料電池の発電状態カソード有効電極触媒面積の解析, *日本機械学会論文集 B 編*, Vol.75, No.758, pp.2068-2075 (2009).

## 第 2 章の参考文献

- [2-1] Matsumoto Hiroshige, et al: Electrochemical hydrogen pump using SrCeO<sub>3</sub>-based proton conductor: effect of water vapor at the cathode on the pumping capacity, Journal of the Electrochemical Society, Vol.148, No.10, pp.D121-D124 (2001).
- [2-2] Perry Kelly A., Glenn A. Eisman, and Brian C. Benicewicz.: Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane, Journal of Power Sources, Vol.177, No.2, pp.478-484 (2008).
- [2-3] Peron, Jennifer, et al: Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs, Journal of Membrane Science, Vol.356, No.1, pp.44-51 (2010).
- [2-4] Weber, Adam Z., and John Newman: Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells, Chemical reviews, Vol.104, No.10, pp.4679-4726 (2004).
- [2-5] Springer T, Zawodzinski T, Gottesfeld S, et al: Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, Journal of The Electrochemical Society, Vol.138, No.8, pp.2334-2342 (1991).
- [2-6] DoE, U. S.: DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>.

### 第 3 章の参考文献

- [3-1] 伊藤仁, 内村允宣, 大間敦史: 固体高分子形燃料電池における触媒層劣化現象とその電気化学的評価法, 炭素, Vol.266, pp.21-30 (2015).
- [3-2] Hennessy D.: Solid oxide fuel cell diesel auxiliary power unit demonstration, US DOE 2013 Annual Merit Review & Peer Evaluation Meeting, US DOE, Arlington, Virginia (2013).
- [3-3] Ikeda Kotaro, Nobuaki Nonoyama, and Yoshihiro Ikogi: Analysis of the ionomer coverage of Pt surface in PEMFC, ECS Transactions, Vol.33, No.1, pp1189-1197 (2010).
- [3-4] Sadeghi Ehsan, Andreas Putz, and Michael Eikerling: Effects of ionomer coverage on agglomerate effectiveness in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol.18, No.5, pp1271-1279 (2014).
- [3-5] 橋正好行, 沼田智昭, 北園智美, 大徳 浩志: 燃料電池発電性能に及ぼす MEA 作製条件の影響, JARI Research Journal, 20141002 (2014)
- [3-6] 鈴木崇弘: 固体高分子形燃料電池電極の構造形成と物質輸送現象に関する研究, 東京工業大学 (2013).

## 第 4 章の参考文献

- [4-1] Kocha, Shyam S., J. Deliang Yang, and Jung S. Yi: Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AICHE Journal*, Vol.52, No.5, p. 1916- 1925 (2006), doi: 10.1002/aic.10780
- [4-2] 邑瀬邦明：電気化学の基礎，第 45 回電気化学講習会～電気化学測定の基本から応用まで～，電気化学会関西支部(2015).
- [4-3] 津島将司，平井秀一郎：燃料電池の原理と特徴，*高温学会誌*，Vol35，No.5，pp. 224-230(2009).
- [4-4] 中島達哉：固体高分子形燃料電池電極の電解質特性に基づいた設計・開発，東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻博士論文 (2013).