

静電噴霧法を用いた直接メタノール形燃料電池用  
触媒薄膜作製に関する研究

江 頭 雅 之

## 目次

1 章 序論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 触媒層の作製方法 .....	3
1.3 静電噴霧法により燃料電池の触媒層を作製した研究例 .....	5
1.4 本研究の目的および論文の構成 .....	6
2 章 DMFC および静電噴霧法の原理 .....	10
2.1 DMFC の構成 .....	10
2.2 DMFC の原理 .....	11
2.3 DMFC の特徴 .....	15
2.4 各部材の役割 .....	16
2.4.1 触媒の働き .....	21
2.5 その他の燃料電池の種類と特徴 .....	22
2.6 静電噴霧法の原理および特徴 .....	26
3 章 静電噴霧法による触媒層の作製 .....	31
3.1 燃料極側の触媒溶液の作製 .....	31
3.2 静電噴霧法による噴霧状態の観察方法 .....	31
3.2.1 流量 $L=0.5$ mL/h の噴霧状態の観察結果 .....	33
3.2.2 流量 $L=1.0$ mL/h の噴霧状態の観察結果 .....	38
3.2.3 流量 $L=1.5$ mL/h の噴霧状態の観察結果 .....	40
3.2.4 流量 $L=2.0$ mL/h の噴霧状態の観察結果 .....	42
3.2.5 流量に対する噴霧状態の比較・検討 .....	45
3.3 静電噴霧法を用いた作製時の乾燥温度の検討 .....	48
3.4 表面の比較 .....	53
3.5 総括 .....	58
4 章 発電性能試験 .....	60
4.1 空気極の作製 .....	60
4.2 DMFC の組み立て .....	60
4.3 DMFC の作動方法 .....	61
4.3.1 Cole-Cole プロットによる交流インピーダンス評価方法 .....	62
4.3.2 四端子法による発電性能試験方法 .....	64
4.4 Cole-Cole プロットの測定結果 .....	65
4.5 発電性能試験結果 .....	69

4.6 総括 .....	71
5 章 熱による電解質劣化の確認 .....	74
5.1 実験方法 .....	74
5.2 発電性能試験結果 .....	75
5.3 交流インピーダンス法による Cole-Cole プロットの結果 .....	78
5.4 総括 .....	81
6 章 総括 .....	83
6.1 静電噴霧法による触媒層の作製 .....	83
6.2 発電性能試験 .....	84
6.3 熱による電解質劣化の確認 .....	85
使用器具 .....	86
使用材料 .....	87
謝辞 .....	88

# Study on Fabrication of the Thin Catalyst Layer for Direct Methanol Fuel Cell by Electrostatic Spray

Masayuki Egashira

A direct methanol fuel cell (DMFC) is paid attention as new energy source. The DMFC is generates electric power by chemical reaction of methanol and oxygen. The DMFC is expected as power source for portable device, because DMFC does not require a reformer and a hydrogen storage technology. Therefore DMFC can be easily down sized as compared with other fuel systems. Improvement of power generation performance of DMFC is expected by increasing surface area of catalyst layer. In this study, electrostatic spray was investigated as a method increasing surface area of catalyst layer for DMFC.

The purpose of this study is to find the optimum spray condition of electrostatic spray as a fabrication of catalyst layer for DMFC. First, optimum electrostatic spray condition was investigated. To do, the applied voltage and the flow rate of solution were changed. As a result, the electrostatic spray of stable cone jet mode was obtained when the applied voltage between -7.0 and -8.0 kV, and the flow rate was 0.5 mL/h. Next, the drying temperature was investigated during the spray. The drying temperature was changed from 40 to 120 °C. As a results, particle size of catalyst layer of 120 °C was smaller than catalyst layer of 40 °C. Therefore, surface area of catalyst layer was increased with the increase drying temperature during the spray. Performance of DMFC was improved with the increase in drying temperature in the range of 40 to 100 °C. However, performance of DMFC was not improved over 120 °C in drying temperature. Finally, the degradation of electrolyte was investigated by heat. As a result, the performance of DMFC was most decreased when drying temperature was 120 °C. It is thought that, the electrolyte of catalyst layer was degraded by heat. From the above, it was found that the optimal drying temperature was 100 °C.

# 1 章 序論

## 1.1 研究背景

近年、水素と酸素を反応させて電力を取り出すクリーンなエネルギー源である燃料電池に注目が集まっており、企業が積極的に燃料電池の開発を行ったり、NEDO が燃料電池・水素技術開発ロードマップを制定するなど実用化に向けた研究や取り組みがなされている<sup>(1)</sup>。現在、燃料電池を用いた製品は TOYOTA の燃料電池自動車である「MIRAI」や、三菱日立パワーシステムズの「HIBRID-FC」と呼ばれる燃料電池と、ガスタービンシステムを複合した高効率発電システムなどが販売されている。これらの燃料電池製品は水素を用いて発電を行う燃料電池であり水素貯蔵技術や改質器といった設備が必要になってしまうため燃料電池システムを構成するのに比較的大型になるという欠点がある。2009 年に東芝が販売したモバイル燃料電池「Dynario」は直接メタノール形燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)を採用しており水素を用いないため改質器や水素貯蔵合金を必要とせず上記の製品と比較して非常に小型である。また、2015 年にはフジクラが出力 200 mW/cm<sup>2</sup> 以上の DMFC を開発した。この製品は移動体市場、非常用電源市場、可搬型電源市場など DMFC の特徴を生かし高出力のポータブル用電源として活躍が期待されている<sup>(2)</sup>。

しかし、DMFC を市場に普及させる課題として発電性能の低さが挙げられる。発電性能が低い理由としてメタノールクロスオーバーと呼ばれる現象が生じてしまうことにある。メタノールクロスオーバーとはメタノールが燃料極側から電解質膜を通り空気極へと透過してしまう現象であり、メタノールが空気極へと到達することで DMFC の出力が低下してしまう<sup>(3)</sup>。さらに、もう一つ発電性能が低い理由として触媒として白金を利用するが、その表面しか反応に寄与しないため効率が悪いことが挙げられる。DMFC は電力を生成する際、メタノー

ルと酸素を反応させるため白金を必要とするが、白金の表面しか反応しない。そのため、粒子状の白金が大きいと白金の利用率が低くなり DMFC の発電性能も低くなってしまふ。白金の利用率を向上させ発電性能を向上させるためには、より多くの白金を使用しなければならないが、白金は高価で生産量に制約があるためコストが増加してしまうという課題が存在する。使用する白金を抑えつつ白金の利用率を向上させる方法として触媒層の表面積を増大させる方法がある。触媒層は表面積を増加させることで反応面積が増加する。それにより、発電性能も向上できるので触媒層の表面積を増加させることが研究課題となっている。

触媒層を作製する方法としてスプレー法<sup>(4)</sup>やスクリーン印刷法<sup>(5)</sup>などがあげられるがその中でも梅田らや BENITEZ R.らが白金を担持したカーボンと電解質を溶剤に溶かした溶液を用いて固体高分子形燃料電池の触媒層を静電噴霧法と呼ばれる方法により作製する研究を行った<sup>(6)-(7)</sup>。BENITEZ R.らの結果より、静電噴霧法を用いて触媒層を作製した場合、触媒層が微粒子状に堆積し表面の凹凸が増加するため表面積が増加することが示唆され、発電性能が向上したことが分かった。これらの研究を皮切りに静電噴霧法により固体高分子形燃料電池の触媒を電解質膜に塗布する研究<sup>(8)</sup>や、ガス拡散層であるカーボンペーパーやカーボンクロスに静電噴霧法を用いて塗布を行う研究<sup>(9)-(15)</sup>が発表された。上記の研究結果から、静電噴霧法により触媒層を作製した場合、電極面積のスケールアップが可能であること、固体高分子形燃料電池の発電性能は溶液中の電解質と触媒の混合比に依存すること、他の手法と発電性能を比較した時に向上することが分かっている。そして、静電噴霧法により固体高分子形燃料電池の触媒層を作製した場合、最大出力は  $500 \text{ mW/cm}^2$  程度まで向上している<sup>(13)</sup>。

静電噴霧法により触媒層を作製した従来の研究では、低温または熱を加えて

いない状態で触媒層を作製しており、この場合、溶液を室温で乾燥させるため堆積基板とノズルの距離が離れている。静電噴霧法は帯電液滴が接地電極に到達するまで溶剤の蒸発により分裂を繰り返すため帯電液滴をさらに微細化させる。そのため、電極間距離を増加させることにより溶剤を含まない粒子が堆積基板に到達し熱処理により乾燥させなくても触媒層の形成が可能となる。しかし、電極間距離を増加させた場合、分裂により生じた液滴同士がクーロン斥力により反発するため噴霧範囲が広がってしまう。それにより、塗布されない白金量が増大してしまい白金のロスが増えてしまうという課題が発生する。

静電噴霧法により触媒層を作製する場合、塗布する白金量の損失を低減する方法として電極間距離を狭める方法が考えられる。電極間距離を狭めた場合、常温で液滴の乾燥に時間がかかり塗布された液滴同士が凝集し結合すると考えられる。そのため、噴霧中の熱処理による堆積基板の乾燥が重要となる。しかし、従来の研究では堆積基板の乾燥温度は 50 °C または熱処理を加えていない状態の 2 通りでしか行われておらず、乾燥温度に対して燃料電池の発電性能および触媒層の表面がどのように変化するか研究されていない。

## 1.2 触媒層の作製方法

触媒層の作製は、貴金属触媒を担持した炭素材料と電解質をアルコールに溶かし、溶液にして塗布することで作製する方法が一般的である。このとき、塗布する対象はカーボンペーパーか電解質膜に対して行われる。電極となる触媒層と水素イオンの通り道である電解質膜を合わせた部材を膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly: MEA) と呼び、DMFC の発電性能は MEA の出来によって大きく左右される。そして、MEA の性能を向上するために触媒層の表面積を増加させることが最も一般的な方法となる。触媒層を作製する方法として

以下のようなものがある。

### (1) 静電噴霧法<sup>(16)-(18)</sup>

静電噴霧法とは金属細管に流れている液体に対して数千ボルトの高電圧を印加することで金属細管の先端にある液体表面の形状が変化し微粒子状に分裂させる方法である。静電噴霧法は印加電圧によってコーンジェットモードやマルチジェットモードといった噴霧形態を変化させることが可能となる。静電噴霧法は溶液の導電率、溶液の粘度、金属細管に供給する流量、装置の構造、媒質の絶縁性によって噴霧形態も変化する<sup>(16)</sup>。本研究では触媒層の作製に静電噴霧法を用いた。静電噴霧法の原理は2章にて述べる。

### (2) ハケ塗り

ハケ塗りは貴金属触媒を担持した炭素材料と電解質とアルコールなどの溶媒を混ぜた溶液を塗布基板に垂らしハケやヘラなどで引き伸ばし触媒層を形成する方法である。触媒溶液を垂らした後、ハケで塗布した溶液を引き延ばし熱処理により乾燥をさせて溶液中の溶媒を揮発させる。これを塗布される触媒量が目標の触媒量に到達するまで繰り返し行う。MEA 作製方法の中で最も簡単な方法となる。

### (3) スプレー法<sup>(4)</sup>

スプレー法は一般的に貴金属触媒を担持した炭素材料と電解質、アルコールなどの溶媒を混ぜた溶液をスプレーによって塗布する方法となる。上記の材料を混合した触媒溶液をスプレーによって霧状に噴射し堆積基板に塗布を行う。その後、熱処理によって乾燥させ溶媒を揮発させて触媒層を形成する方法とな

る。スプレー法の中でも空気の圧力によって溶液を霧状に噴射するエアスプレー法がハケ塗りと合わせて触媒層を作製する方法の中で最も一般的な方法となる。エアスプレー法は吹き付け距離や空気の圧力により塗装表面が変わる。

#### (4) スクリーン印刷法<sup>(5)</sup>

スクリーン印刷法とは版画のようにヘラなどで溶液をメッシュと呼ばれる網目上のパターンに押し出し堆積基板に溶液を塗布する方法である。スクリーン印刷法はメッシュを用いて塗布面をひび割れさせることで表面積を増加させる。このメッシュの網目を変化させることで触媒層の表面積も変化させることができる。溶液は貴金属触媒を担持した炭素材料と電解質を混ぜたペーストなどを塗布する。

### 1.3 静電噴霧法により燃料電池の触媒層を作製した研究例<sup>(6)-(15)</sup>

静電噴霧法を用いて PEFC の触媒層を作製する研究について 2005 年に梅田らや BENITEZ.R.らが発表を行った。梅田らは電解質膜である Nafion 膜に対して静電噴霧法により触媒層を形成した。また BENITEZ.R.らは静電噴霧法を用いてカーボンペーパーに対して塗布を行い従来の塗布方法である含浸法およびスプレー法を用いて作製した触媒層との発電性能を比較し、静電噴霧法で作製した触媒層の方が発電性能が高いことを示した。これは静電噴霧法で触媒層を形成した場合、微粒子状に触媒層が堆積するためだと考えられている。この二つの研究を皮切りに固体高分子形燃料電池の触媒層を静電噴霧法を用いて作製する研究が行われるようになった。

既存の研究成果として、静電噴霧法により触媒溶液を塗布する際、触媒粉末と電解質には最も発電性能が高くなる比率が存在すること、また、その研究か

ら従来の作製方法よりも少量の電解質の量で発電性能が向上すること、静電噴霧法により触媒層を容易にスケールアップが行えることなどがあげられる。

静電噴霧法はドライスプレー法と呼ばれる噴霧を行いながら熱処理によって乾燥を行い塗布された溶液中の溶媒を揮発させる方法の一種である。よって静電噴霧法を用いて薄膜を作製する際、常時熱処理により乾燥を行う必要がある。しかし、既存の研究では室温で乾燥を行うためノズルと堆積基板の距離が離れており、50℃の低温および熱処理を行わない二通りの温度でしか触媒層の作製を行っていない。従って触媒層作製時の乾燥温度が燃料電池の発電性能に与える影響について研究されていない。

#### 1.4 本研究の目的および論文の構成

本研究の目的は静電噴霧法を用いて DMFC 用の燃料極側の触媒層を作製する際の適切な作製条件の検討である。既存の研究では調べられていなかった白金とルテニウムを担持されたカーボンと電解質を混合した溶液を静電噴霧法により印加電圧と流量を変化させることで安定して均一な噴霧をできる条件を明らかにした。さらに、静電噴霧法により乾燥温度を変化させ触媒層を作製した。その後、作製した試料の表面を走査型電子顕微鏡(Scanning micro scope :SEM)を用いて観察し乾燥温度によって表面形状がどのように変化するかを調べた。触媒層を作製した後、交流インピーダンス法および四端子法を用いて作製時の乾燥温度が DMFC の性能にどのような影響を与えるかについて調べた。最後に作製時の熱処理の温度が高すぎることで、触媒層中の電解質が劣化したことを明らかにした。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では本研究の背景を述べ、触媒層の作製方法、静電噴霧法により触媒層を作製した研究例、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章では本研究で用いた DMFC の構造や DMFC の原理、他の燃料電池の紹介、静電噴霧法の原理や特徴について述べた。

第 3 章では静電噴霧法を用いて触媒溶液を噴霧し安定した噴霧が得られる条件を印加電圧および流量を変化させて検討した。そして、得られた噴霧条件を用いて乾燥温度を変化させ触媒層を作製し SEM により表面を観察した結果について述べた。

第 4 章では静電噴霧法により乾燥温度を変化させて作製した触媒層を用いて I-P 特性による発電性能試験および交流インピーダンス法により DMFC のインピーダンスを測定し比較した結果について述べた。

第 5 章では熱による触媒層中の電解質劣化確認試験の結果について述べた

第 6 章では総括を述べた。

## 参考文献

- (1) 水素・燃料電池戦略協議会:水素・燃料電池ロードマップ～水素社会の実現に向けた取組の加速～ 経済産業省サイト, pp.26-29, 平成 28 年 3 月 22 日  
URL <http://www.meti.go.jp/press/2015/03/20160322009/20160322009-c.pdf>
- (2) 高橋裕哲 大橋正和:1 kW ダイレクトメタノール型燃料電池システム,フジクラ技報, **1**[128] (2015) pp.1-5
- (3) 田村茂:燃料電池の基礎マスター, pp.118-121, 電気書院 (2009)
- (4) 伊藤栄基 弦巻茂 森賀卓也 山田明彦 野島繁 井上元 松隅洋介 峯元雅樹: 固体高分子形燃料電池の劣化防止に関する研究, 化学工学論文集,**35**[3] (2009)pp.304-311
- (5) 浦川侑己 田島大輔:反応律速を考慮した MEA による劣化の抑制 電気学会論文誌 A, **133** [1] (2012)pp.30-31

- (6) BENITEZ R., SOLER J., DAZA L. Novel method for preparation of PEMFC electro spray technique: Journal of Power Sources, **151**(2005)pp.108-113
- (7) UMEDA Minoru, KAWAGUCHI Syunsuke, UCHIDA Isamu: Characterization of Membrane Electrode Assembly for Fuel Cells Prepared by Electrostatic Spray, Jpn J App Phys Part1, **45**[7](2006)pp.6049-6054
- (8) A.M. Chaparro, P.Ferreira-Aparicio, M.A.Folgado, A.J. Martin, L.DAZA: Catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell prepared by electro spray deposition on Nafion membrane, Journal of Power Sources, **196**[9](2011) pp.4200-4208
- (9) MARTIN S., GARCIA-YABARRA P.L., CASTILLO J.I.: Electro spray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cell cathodes Journal of Power Sources **195**[9](2010)pp.2443-2449
- (10) MARTIN S., GARCIA-YABARRA P.L., CASTILLO J.I.: High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electro spraying, International Journal of Hydrogen Energy **35**[19](2010)pp.10446-10451
- (11) S.Martin, B.Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, J.L.Castillo: Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electro spray method, Journal of Power Sources, **229**(2013)pp.179-184
- (12) B.Martinez-Vazquez, D.G.Sanchez, J.L.Castillo, K.A.Friedrich, P.L.Garcia Ybarra Scaling up and characterization of ultralow-loading MEAs made up by electro spray International Journal of Hydrogen Energy, **40**[15](2015) pp.5384-5389
- (13) A.M. Chaparro, M.A. Folgado, P.Ferreira-Aparicio, A.J.Martin, I. Alonso-Alvarez, and Daza: Properties of Catalyst Layers for PEMFC Electrodes Prepared Electro spray Deposition: Journal of Electrochemical Society, **157** [7] pp.B993-B999 (2010)
- (14) BENITEZ R., SOLER J., DAZA L.: Novel method for preparation of PEMFC electro spray technique, Journal of Power Sources, **151**(2005)pp.108-113
- (15) A.M. Chaparro, B.Gallardo, M.A.Folgado, A.J. Martin, L.DAZA: PEMFC electrode preparation by electro spray :Optimization of catalyst load and ionomer content, Catalyst Today, **143**(2009)[3-4] pp.237-241

- (16) M.Cloupeau, B.Prunet-Foch: Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes, *Journal of Electrostatics*, **25** (1990)[2] pp.165-184
- (17) LENGORO I W,奥山喜久夫: 静電噴霧法による液滴およびイオンの発生, *粉体工学誌*, **37**(2000)[10] pp.753-760
- (18) 平岡賢三: エレクトロスプレーの本質を読み解く, TMS 研究会, **2013**(2013)[2]

## 2章 DMFC および静電噴霧法の原理

### 2.1 DMFC の構成<sup>(1)(2)</sup>

DMFC の構造図を Fig. 2-1 に示す。DMFC は図中の左からエンドプレート、セパレーター、ガスケット、カーボンペーパーと触媒層が一体となった電極、電解質膜から構成される。

エンドプレートはボルトを用いて各部材を固定する役割を持つ。ガスケットは燃料漏れを防ぐために用いられる。カーボンペーパーは燃料や酸素を拡散させて均一に触媒層に供給し、余分な水分を DMFC の外部に排出する機能がある。さらにカーボンペーパーは触媒層で生成された電子を集め、DMFC に接続された負荷へと流す集電板の役割を持つ。触媒層は供給された燃料を酸化させることにより水素イオンと電子を生成し、生成された水素イオンと電子、酸素を還元させて水を生成することができる。電解質膜は触媒層から生成された水素イオンのみを対向電極へと通過させることができる。

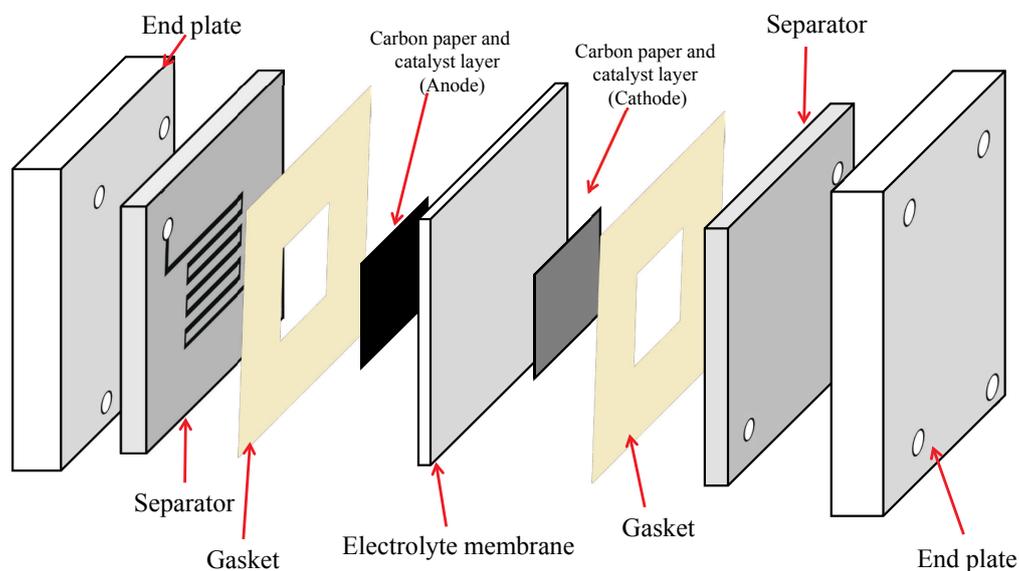


Fig.2-1 Structure of DMFC

## 2.2 DMFC の原理<sup>(1)-(3)</sup>

Fig. 2-2 は Fig. 2-1 に示した部材を燃料電池として組み立て断面図として見た図である。同図左からセパレーター、カーボンペーパー、電解質、触媒、カーボン、電解質膜である。Fig.2-2 に示す触媒粉末は電解質と触媒、カーボンからなりカーボンペーパーとして張り合わせたものが DMFC の電極として働く。また、触媒層粉末中の電解質と電解質膜は同じ材料で構成される。

DMFC の原理は燃料極(アノード)にメタノール燃料を、空気極(カソード)に酸素を供給することで発電を行う。メタノールがカーボンペーパーを通り燃料極側の触媒層に到達した時に(1)式の反応が起こる。



この反応はメタノール分子 1 個に対して 6 個の水素イオンと電子が生成されることを意味しており、このとき、触媒層側では三相界面と呼ばれる領域が形成

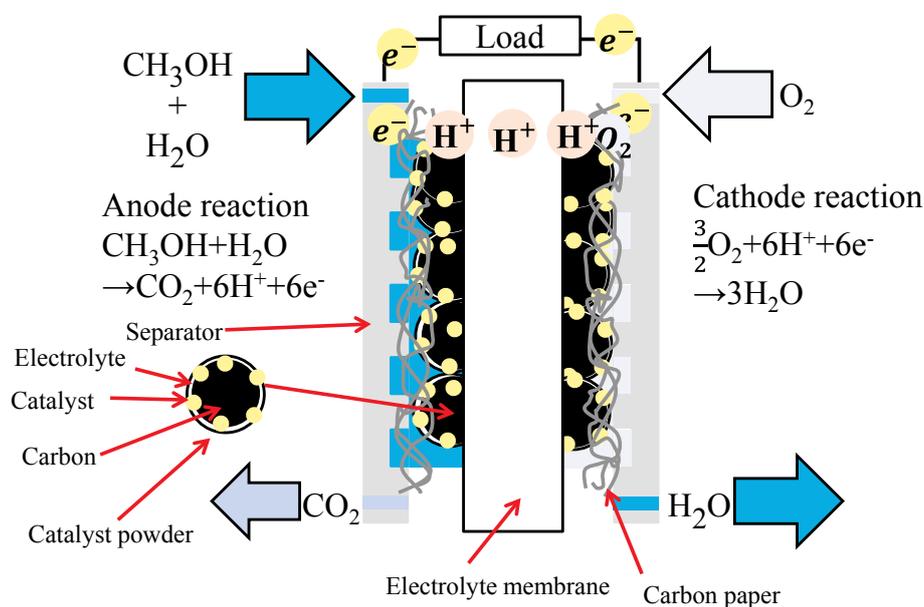


Fig.2-2 The principle of DMFC

される。三相界面の概念図を Fig.2-3 に示す。三相界面は電子の通り道となる固体と生成された水素イオンの通り道となる電解質と燃料の 3 つが接した領域を指す。DMFC はこの領域からメタノール燃料を酸化させ水素イオンと電子・二酸化炭素を生成する。生成された水素イオンは燃料極および空気極の触媒層中の電解質と電解質膜を通り空気極へと到達する。三相界面により生成された電子は触媒層中の炭素材料からカーボンペーパー・セパレーターを通り負荷へと流れ空気極側へと到達し二酸化炭素は燃料電池の外部へと排出される。空気極側に到達した水素イオンと電子は燃料極同様に三相界面で還元反応により酸素と反応し水を生成する。このとき、空気極の反応式は(2)式で示され DMFC の全反応式は(3)で示される。(1)～(3)式は矢印よりも左側が反応前の状態を表し矢印よりも右側が反応後の状態を表す。

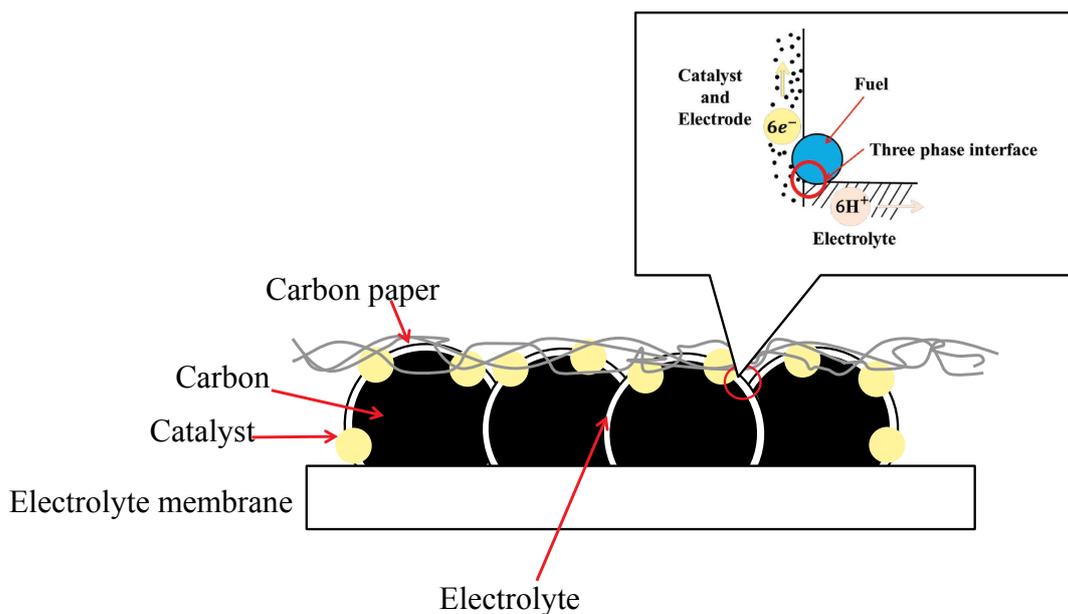
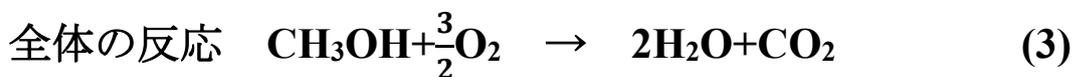
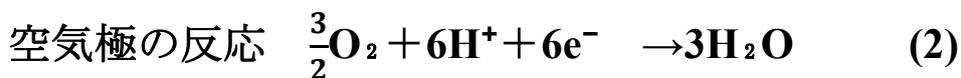


Fig.2-3 Concept of three phase interface

(3)式の反応が起こった時、反応前に保有していたエネルギーよりも反応後に保有していたエネルギーの方が少なくなり余剰なエネルギーが発生する。燃料電池は、反応後の放出された余剰エネルギーを用いて電力を生成する。その放出されたエネルギーはエントロピーと呼ばれる熱エネルギーに変換されるものとギブズの自由エネルギーと呼ばれる電力に変換できるエネルギーに分けられる。

(3)式の反応が起こったときにメタノール 1 [mol]あたり -702 [kJ/mol]のギブズ自由エネルギー- $\Delta G$ を放出する。さらに(1)式より 1 個のメタノールが酸化されることにより 6 個の電子が生成されることになる。

ここで、電池反応時に放出する電気エネルギー $W$ は電位差  $V[V]$ 、電流  $i[A]$ が時間  $t[s]$ まで流れた場合、以下のように記述できる<sup>(3)</sup>。

$$W = V \int_0^t i dt = Vq \quad [J] \quad (4)$$

ここで $q$ は積算電荷量[C]となり電流  $i[A]$ が時間  $t[s]$ まで流れた場合の総電荷量となる。1 [mol]のメタノール全てが反応した場合、積算電荷量  $q[C]$ は以下のように記述できる。

$$q = n N_A q_e = nF \quad [C] \quad (5)$$

ここで、 $n$ は 1 個の燃料が反応したときに生成される電子数、 $N_A$ がアボガドロ定数  $6.022 \times 10^{23}$ 、 $q_e$ は電子の電荷素量  $1.602 \times 10^{-19}[C]$ 、 $F$ はファラデー定数  $96485[C/mol]$ を表しアボガドロ定数  $N_A$ と電子の電荷素量  $q_e$ の積で示される。1 mol のメタノール全てが反応し放出されるギブズ自由エネルギー- $\Delta G$ 全てが電力に変換できた場合(4)式とギブズ自由エネルギー- $\Delta G$ は以下の関係で記述できる。

$$W = -\Delta G = Vq \quad [J] \quad (6)$$

(5)式および(6)式を用いて電位差  $V[V]$ を起電力  $E^0[V]$ と改めて記述すると以下のよう記述される。

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{nF} \quad [V] \quad (7)$$

(3)式の反応時に放出されるギブズ自由エネルギーは-702 [kJ/mol]となる。またメタノール 1 個が反応した場合に 6 個の電子が生成されるため(7)式を用いてそれぞれの値を代入し DMFC の理論上の起電力  $E^0$  を導出すると以下のようになる。

$$E^0 = \frac{702 \times 10^3}{6 \times 9.6485 \times 10^4} = 1.21[V] \quad (8)$$

DMFC の理論上の起電力は電極電位  $E^0$  により示されるが実際の燃料電池の電圧はネルンストの式により決定される。ネルンストの式を(9)式に示す<sup>(2)</sup>

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_i}{\alpha_o} \quad (9)$$

ここで  $E^0$  は DMFC の理論上の起電力を示しており、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度[K]、 $n$  は反応時に生成される電子の数を示している。そして  $F$  はファラデー定数 96485[C/mol]を示す。また  $\alpha_i$  はメタノールなどの反応させたい物質の活量で(3)式の矢印よりも左側の物質がそれに相当する。逆に  $\alpha_o$  は反応生成物の活量となり反応時に生成される物質の活量で(3)式の矢印よりも右側の物質がそれに相当する。活量とは、濃度に近い性質を持つ。

式(9)より、もし生成物の活量  $\alpha_o$  が一定の値を保った状態で燃料の濃度が増加した場合、反応物の活量  $\alpha_i$  が増加するため燃料電池の電圧も増加することになる。逆に、もし反応物の活量  $\alpha_i$  が一定に保たれていると仮定し生成物の活量  $\alpha_o$  を増加させると燃料電池の電圧は減少することを式(9)は示している。しかし、理論上では燃料の濃度を上げると電圧は増加するが DMFC はメタノールの濃度を増加させるとメタノールクロスオーバーが発生し DMFC の電圧が減少する。

### 2.3 DMFC の特徴

固体高分子形燃料電池の一種である直接メタノール形燃料電池(Direct Methanol Fuel cell: DMFC)とは水素ではなくメタノールを燃料として用いて発電を行う燃料電池である。一般的な燃料電池は都市ガスなどから改質器により水素を作り出したり、水素貯蔵合金により水素を保管し燃料電池に供給している。しかし、DMFC は燃料であるメタノールを直接発電部分に供給し電力を得ることができる。この特徴により DMFC は携帯電話やノートパソコンのバッテリーとして応用が期待されておりポータブル用電源として応用研究が盛んになされている。DMFC は固体高分子形燃料電池と同じ構造をしており電解質も同じ高分子膜を用いる。DMFC はメタノールと酸素を化学反応させるために固体高分子形燃料電池と同じく触媒を用いて発電を行う。固体高分子形燃料電池と大きく違うのは燃料を供給する燃料極側の触媒に白金の他にもルテニウムを用いていることである。ルテニウムを用いる理由は後述する。DMFC は燃料電池の種類の中で唯一液体を取り扱う燃料電池であり DMFC は大きく分けてアクティブ形とパッシブ形の 2 種類に大別される。アクティブ形はポンプを用いてメタノール燃料や酸素を DMFC に供給するタイプの燃料電池となる。

一方パッシブ形の DMFC は重力や自然対流により燃料や酸素を供給する燃料電池となる。アクティブ形とは違い、ポンプを用いないため全燃料電池の種類の中で最も小型に適している。DMFC は東芝が 2009 年に「Dynario」と呼ばれるモバイル電池を 3000 台限定で販売した。またヤマハが 2005 年に DMFC を用いた「FC-Dii」という燃料電池バイクを発表した。さらにフジクラは 1 kW の出力が可能な DMFC システムの開発に成功している<sup>(4)</sup>。このように、DMFC は他の燃料電池とは違い小型化が容易なため移動体電源、定置用電源、など用途の幅が非常に広い。また燃料供給を行う際、水素を用いないため水素インフラの整

備がいないといった DMFC 独自のメリットがある。

#### 2.4 各部材の役割

それぞれの部材の写真を Fig.2-4 に示す。(a)~(f)にエンドプレート、セパレーター、ガスケット、ガス拡散層、触媒層、イオン交換膜をそれぞれ示す。エンドプレートにはボルトをはめ込む穴がありこの穴にボルトを差し込んで締結することで部材の固定を可能にしている。セパレーターには燃料や空気の通り道となる蛇行型の流路が彫ってある。セパレーターは集電板となるカーボンペーパーと接触させることによって電氣的に接続され燃料電池に接続された負荷に電子を供給する。そのため、セパレーターには電気抵抗が低い材料が望まれる。また、電解質膜に用いられる Nafion は強酸性であり<sup>(2)</sup>セパレーターには耐腐食性が要求されるため一般的にはカーボンか金属が選ばれる。本研究では、電気抵抗率が低いことや耐腐食を持っており、加工が容易なことからステンレス鋼 (SUS316)をセパレーターの材料として用いた。燃料電池はいかに燃料を均一に触媒層に供給できるか。そして、余分な水分を排出できるかによって性能が大きく変わってくる。そのため、セパレーターの流路の設計は重要であると考えられる。セパレーターの流路形状を検討する研究例として高園らは従来の蛇行形流路と対向楕形流路、これら二つの形状を合わせたサーペンタインハイブリッド形流路を用いて PEFC のインピーダンスや発電性能の比較を行っている<sup>(5)</sup>。

ガスケットは DMFC を組み立てた際に燃料などが漏れないようシールするために用いられる。ガスケットの主な材料としてシリコンがあげられる。

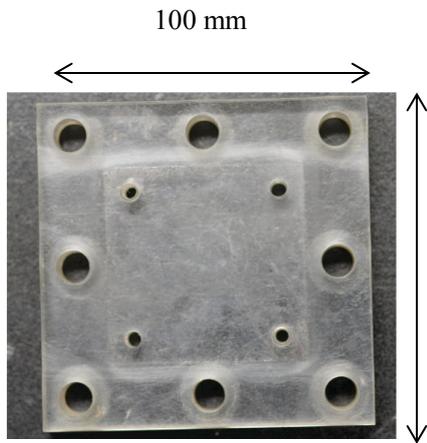
ガス拡散層は主にカーボンペーパーやカーボンフェルトといった炭素繊維状のものが用いられる。式(1)より燃料電池は生成物の濃度が高くなるとそれらが電極表面を覆い反応が阻害されてしまい電圧降下が生じてしまう。そのため、DMFC の生成した水や二酸化炭素を外部に素早く排出しなければならない。一

一般的にカーボンペーパーなどにはテフロンといった撥水加工がなされており DMFC の外部に水分の排出を手助けする作用を持つ。また、カーボンペーパーは集電板の役割を持ち生成された電子を集め触媒層からセパレーターへの電子の経路となる。

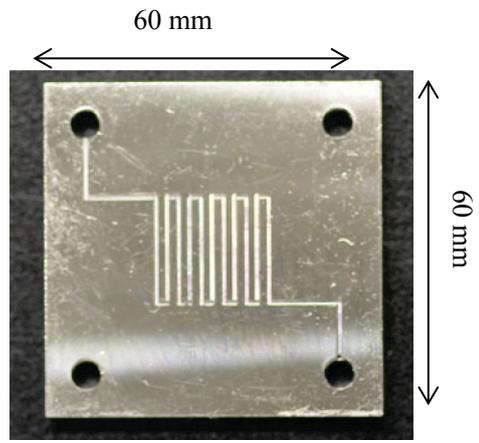
触媒層は DMFC の化学反応を起こす部分となる。触媒層は貴金属触媒を担持した炭素材料と電解質で構成される。このとき、Fig.2-2 のように触媒層では三相界面と呼ばれる反応領域を形成し、燃料極側では、水素イオンと電子を生成する。この水素イオンは触媒層中の電解質が移動経路となり対向電極へと到達する。一方、電子は炭素材料を移動経路としてカーボンペーパーへと到達する。また、DMFC の触媒層は燃料極と空気極で用いる貴金属触媒が異なる。燃料極側では、白金の他に触媒としてルテニウムを用いる。これは被毒と呼ばれる現象を防ぐためである。被毒とは白金が一酸化炭素を吸着することで白金表面を覆うことで反応面積が低下してしまう現象である。メタノールは酸化するときいくつかの反応経路に分かれて二酸化炭素を生成する。二酸化炭素を生成する反応経路の一つに一酸化炭素が中間体として生成され、これが原因となり被毒を起こしてしまう。ルテニウムはこの被毒を防ぐ作用を持っている。これは、白金とルテニウムがそれぞれ違う物質を酸化させるためだと考えられている。白金はメタノール燃料を酸化させ、ルテニウムは一酸化炭素を酸化させることで一酸化炭素を二酸化炭素にする。生成された二酸化炭素は燃料電池外部に排出される。このように、ルテニウムは燃料極側の性能低下を防ぐ役割を持つ。白金とルテニウムは原子比率で 1:1 が最も被毒を防ぐと言われている。空気極には触媒として白金が一般的に用いられ燃料極側で生成した水素イオンと電子、供給する酸素との化合を促進させることができる。

電解質膜は触媒層で生成されたイオンのみを対向電極へと通す役割を持つ。

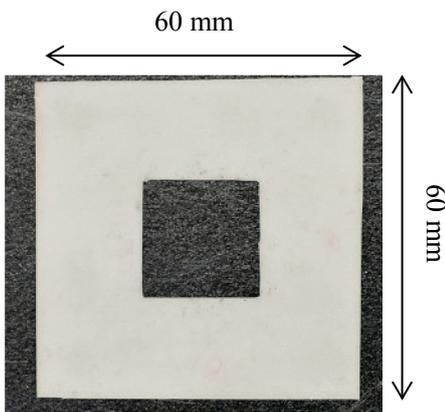
電解質膜はカチオンのみを通す陽イオン交換膜とアニオンのみを通す陰イオン交換膜があり用いる電解質膜によりそれぞれ PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)、AEMFC(Anion Exchange Membrane Fuel Cell)と呼ばれる。PEFC や DMFC では主に陽イオン交換膜が用いられ、その中でも Dupont 社が販売・製造している Nafion 膜が広く用いられる。Nafion はエチレンの水素をフッ素原子に置換したテトラフルオロエチレンを重合させたポリテトラフルオロエチレン(テフロン)をスルホン化し側鎖にスルホン酸基を付与した構造をしている。Fig.2-5 に Nafion の構造式を示す。Nafion はこのスルホン酸基がイオン交換基となり水素イオン部分がイオンを電導する。また、Nafion は外側が撥水性を持ち内部にはスルホン酸基が凝集した結果、イオンクラスターを形成する。スルホン酸基には水素イオンが存在しておりこれらが凝集してイオンクラスターを形成する。そのため、Nafion 膜は強酸を示す。このイオンクラスターは水分を保有できこの水がイオンクラスターにあることで水素イオンは Nafion 内部を移動できる。



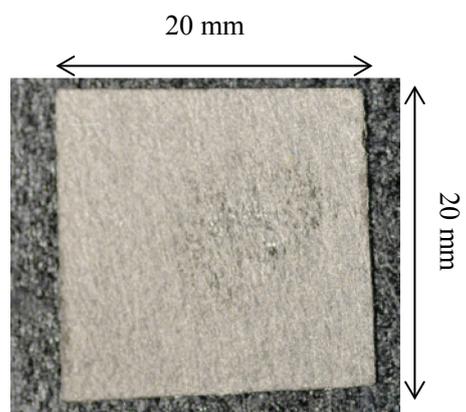
(a) End plate



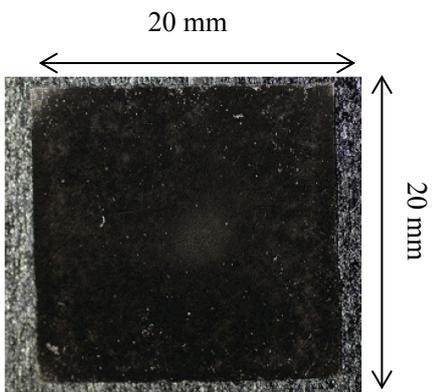
(b) Separator



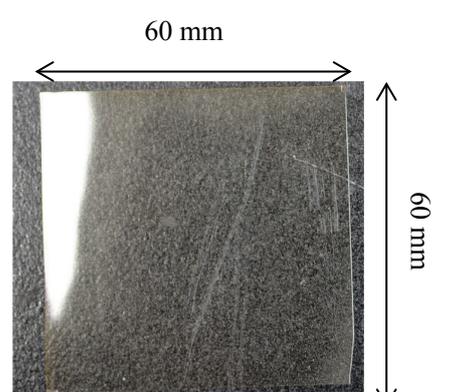
(c) Gasket



(d) Gas diffusion layer



(e) Catalyst layer



(f) Electrolyte membrane

Fig. 2-4 Parts of DMFC

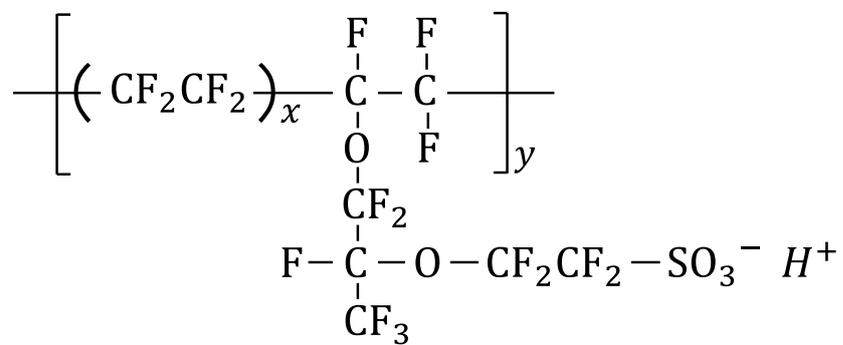


Fig. 2-5 Structural formula of Nafion

#### 2.4.1 触媒の働き

DMFC はメタノールと酸素を反応させて電力を得るが、反応を促進させるために触媒が必要となる。Fig.2-6 には触媒を用いた場合と用いなかった場合の反応時のエネルギー遷移を示す。Fig.2-6 は反応する前の物質のエネルギーおよび反応後の物質のエネルギーがどのように移り変わっていくかを表している。反応物と生成物のそれぞれが有しているエネルギー差は標準エンタルピーと呼ばれ反応の際に放出される熱エネルギーを示しており、標準エンタルピーからエントロピー $TS$ を差し引いた値がギブズ自由エネルギーとなる。反応物から生成物へと反応を起こす際、反応物が現在持っているエネルギーよりも高いエネルギーの位置を活性化状態といい、化学反応は、反応物のエネルギーが活性化状態に到達してから開始される。触媒を用いない場合はその活性化状態が高い位置に存在するため化学反応が起きにくく、触媒は活性化状態の位置を下げる作用があるため、反応が促進される。そして生成物の保有しているエネルギー状態から活性化状態に到達させるまでに必要なエネルギーが活性化エネルギーとなりこの活性化エネルギーが大きいほど活性化損失も増加する<sup>(6)</sup>。しかし、全ての白金が化学反応に寄与しているわけではなく、どうしても反応時に用いられない白金も存在する。そのため、表面積を増加させることにより燃料と白金が触れ合う領域を増大させることにより白金の利用率が増大し、活性化損失が減少する。

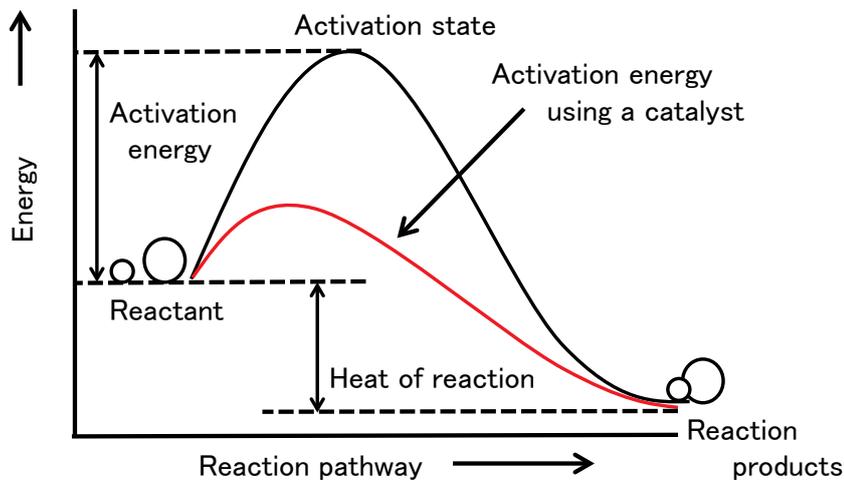


Fig. 2-6 Energy transition of during chemical reaction

## 2.5 その他の燃料電池の種類と特徴

燃料電池の種類は用いる電解質によって異なる以下に DMFC 以外の燃料電池と特徴を述べる

### (1) 固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)<sup>(2)(6)</sup>

SOFC は電解質にイオン導電性を持ったセラミックスを使用し発電を行う燃料電池であり燃料電池の種類の中で 800~1000 °C という最も高温で動作する。高温で動作するため発電する際に触媒を必要としない。白金を必要としないため一酸化炭素による触媒被毒がなく水素以外にも炭素系の燃料であるメタン、プロパン、ブタンなども利用可能となる。

SOFC は平板構造と円筒構造の二つに分かれており、平板形は円筒形に比べて高い出力を持っている。また、円筒形よりも簡単な構造をしているため低コストな作製方法を用いて電解質に電極となる材料を蒸着できる。一方、円筒形の大きな利点としてガス封止用のシールが比較的容易であることが挙げられる。

SOFC はガス封止性を高めるためガラスによるシールを行うがガラス中のシリカが陽極へと移動してしまいそれによってセルの性能低下を招く。しかし、円筒形はシールが比較的容易なためこれらの問題がない。SOFC は現在、三浦工業株式会社による「業務用 4.2 kW 固体酸化物燃料電池システム」や三菱日立パワーシステムズの「HIBRID-FC」などが販売されており定置用電源システムとしての開発が主流である。

## (2) 熔融塩炭酸塩形燃料電池( Molten Carbonate Fuel Cell :MCFC)<sup>(2)(6)</sup>

MCFCは電解質に炭酸塩と呼ばれる材料を用いて発電を行う燃料電池である。MCFC に用いられる炭酸塩は 500 °C以上で液体になりイオン導電率を示す材料である。MCFC の動作温度は 600~700 °Cで動作を行う。MCFC も SOFC と同様に化学反応を起こすのに触媒を必要としないため水素以外の燃料も用いることが可能である。MCFC は 2002 年より熔融塩炭酸形燃料電池発電システム技術組合が NEDO から委託を受けて中部電力の川越火力発電所にて 300 kW 級の MCFC を導入し実証実験を行った。また 2005 年には愛知万博にて実証実験の一環として生ごみをメタン発酵させたガスを燃料として運転する実証実験が行われた<sup>(7)</sup>。

## (3) リン酸形燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)<sup>(2)</sup>

リン酸形燃料電池は電解質にリン酸を用いた燃料電池となり 200 °Cで運転される。リン酸形燃料電池は上記の 2 つの燃料電池とは異なり運転温度が低いいため化学反応を行うのに貴金属触媒である白金を必要とする。PAFC は富士電機が 1998 年に 100 kW のリン酸形燃料電池を販売しており 2010 年までに 25 台に納入されている。主な納入先はビルや病院オフィスビルといった施設のコージェネレーションシステムとして用いられている。PAFC の燃料として LP ガスや都

市ガスなどが利用される。また富士電機システムズでは 2009 年よりコストダウンを行った 100 kW のリン酸形燃料電池である「FP-100i」が販売されている。

#### (4) 固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)<sup>(2)(7)</sup>

固体高分子形燃料電池は電解質に固体高分子膜を利用して発電を行う燃料電池であり DMFC は固体高分子形燃料電池の一つである。運転温度はおよそ 80 °C である。PAFC と同様に運転温度が低いため燃料と酸素を化学反応させるため貴金属触媒となる白金が必要となる。NEDO が制定している水素・燃料電池ロードマップより、燃料電池自動車として燃料電池システムを形成した時に必要となるコストの内、触媒がおよそ 5 割を占めている。そのため、PEFC に用いる白金を如何にコスト削減できるかが普及の重要課題となる。PEFC は燃料電池自動車や家庭用燃料電池システム、燃料電池バイクなどで利用が期待され燃料電池の種類の中でも最も利用形態が広い。その中でも、TOYOTA の燃料電池自動車「MIRAI」やスズキの燃料電池バイクである「バーグマンフーエルセル」といった燃料電池を電源として利用する燃料電池車として注目を集めている。

また、経済産業省は家庭用燃料電池の価格目標を 2019 年までに 80 万円、燃料電池自動車の普及台数を 2020 までに 4 万台程度、2030 年までに 80 万台を目標とした。それに伴い水素ステーションの整備目標も制定し 2020 年までに 160 箇所、2025 年までに 320 箇所の整備を目標としている。それぞれの燃料電池の特徴と用途を表 1 にまとめた<sup>(8)</sup>。

Table1 Types and use of fuel cell

Type	Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)	Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)
ion	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Electrolyte	Polymer electrolyte membrane	Polymer electrolyte membrane	Phosphoric acid	Carbonate	YSZ
Operating temperature	Room temperature 80 °C	80 °C	200 °C	650 °C	1000 °C
Fuel	Methanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ,CO	H <sub>2</sub> ,CO
Use	•Portable device	•Fuel cell vehicle •Distributed power source	•Stationary power source	•Stationary power source	•Stationary power source

## 2.6 静電噴霧法の原理および特徴<sup>(9)-(13)</sup>

静電噴霧法とは、液体が流れる金属細管と接地電極の間に数千ボルトの電圧を印加することで、金属細管の先端にある液体の表面形状を変化させ分裂させる現象である。静電噴霧法の原理は詳しくは解明されていないが以下のように考えられている。

金属細管に流出した液体は電界によって液体が帯電し表面に電荷が生じる。液体表面に生じた電荷がクーロン力により対向電極に引っ張られ細管の先端で Taylor コーンと呼ばれる円錐形に変化する。このとき、クーロン力が液体の表面張力に打ち勝つと Taylor コーンの先端より液体が分裂され帯電液滴が対向電極である接地電極へと放出されると考えられる<sup>(11)-(13)</sup>。Fig. 2-6 に左の図は液体表面が電界によって歪められる前の形状を表し右の図は液体表面が電界によって歪められた後の形状を示す。

さらに、Taylor コーン先端から放出された帯電液滴は Fig. 2-7 に示すよう微細化を繰り返して接地電極に到達する。微細化を繰り返す理由は以下の通りである。Taylor コーンの先端から放出された帯電液滴には表面に存在している電荷同

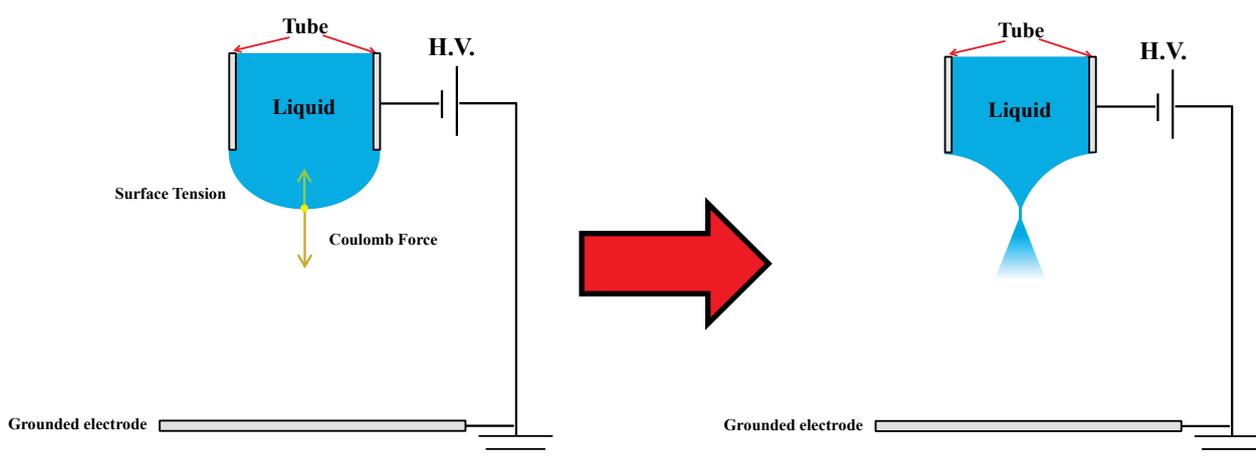


Fig. 2-6 Principle of electrostatic spraying

士のクーロン斥力と液体の表面張力が働く。放出された帯電液滴は揮発によって徐々に体積が縮小していく。クーロン力は距離の 2 乗に反比例するので揮発により体積が縮小していくにつれて大きくなっていく。液滴の表面に働くクーロン斥力と表面張力が釣り合い分裂を起こさない体積限界を Rayleigh 限界と呼び、帯電液滴は Rayleigh 限界よりも体積が小さくなると分裂をする。Rayleigh 限界による帯電液滴の分裂は Taylor コーン先端から接地電極に到達するまで繰り返し微細化される。

静電噴霧法の特徴として印加電圧によって噴霧形態が変化することにある。印加電圧によって噴霧形態が変化の様子を Fig. 2-8 に示す。印加電圧が 0[V] のときは金属細管から液体が垂れる。そこから液体に電圧が印加されると Fig.2-8 の 2 に移行し液体が垂れる間隔が短くなる。さらに、電圧を印加すると噴霧形態が 3 に移行し液糸が発生するようになる。噴霧形態 3 から印加を増加

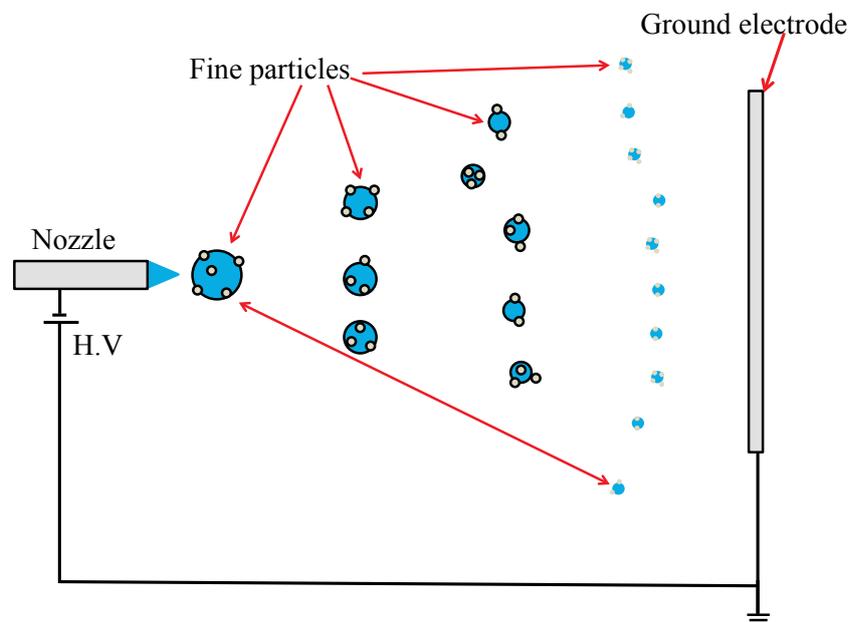


Fig.2-7 Process of droplets subdivision

させると 4 に移行する。この噴霧状態をコーンジェットモードと呼ぶ。コーンジェットモードにより生成される粒子は単分散に近く噴霧形態の中で最も均一な噴霧ができると考えられる。さらにコーンジェットモードにより生成される粒径は次式で近似できる<sup>(10)</sup>。

$$D_d = G(\varepsilon)(Q\tau)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{K} \quad (11)$$

$D_d$ は液滴の径を示し  $Q$  は液体の流量を示す。 $G$  は液体の比誘電率  $\varepsilon$  に依存する値であり、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率を示す。さらに  $\tau$  は帯電緩和時間であり  $K$  は溶液の導電率を示す。この式から、静電噴霧法はノズルに供給する溶液の流量を大きくしていくと生成される帯電液滴の粒径も大きくなることが分かる。つまり、生成する粒子の大きさを簡単にコントロールできると考えられる。噴霧形態 4 から印加電圧を増加させると噴霧形態 5 に移行し液柱が複数発生するようになる。この噴霧形態をマルチジェットモードと呼ぶ。マルチジェットモードからさらに電圧を印加すると金属細管の先端からコロナ放電が発生するようになる。

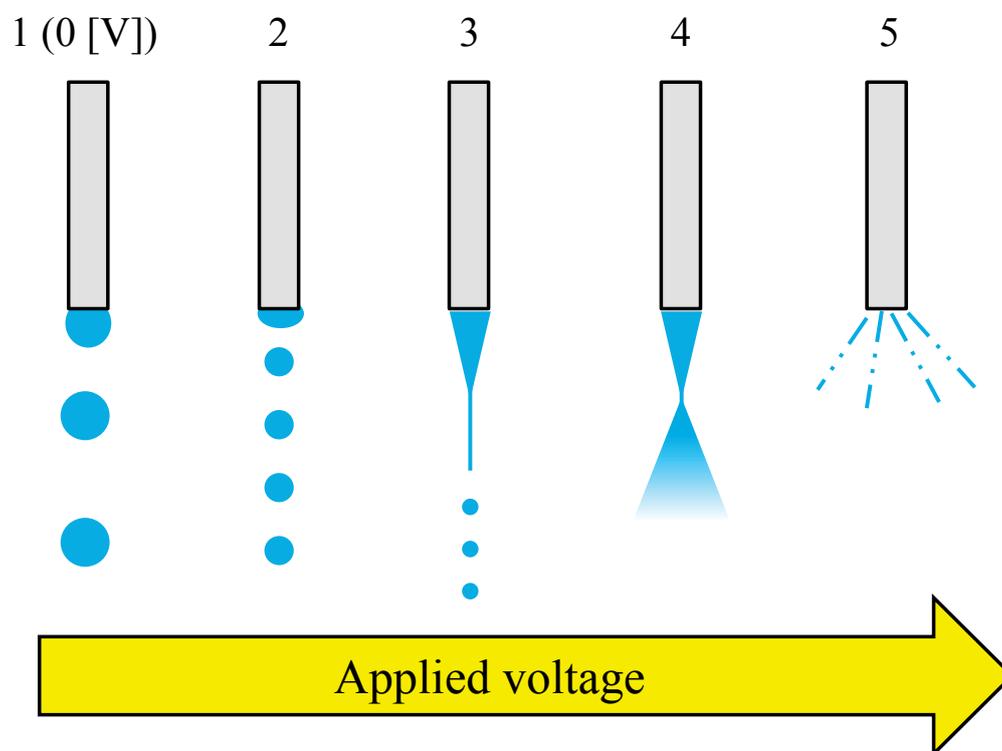


Fig.2-8 Relationship between spraying mode and applied voltage

## 参考文献

- (1) 田村茂: 燃料電池の基礎マスター, pp.118-121, 電気書院(2009)
- (2) James Larminie Andrew Dicks 共著 槌屋治紀: 訳:解説燃料電池システム, pp.6-9,64-65, 176-290, オーム社(2006)
- (3) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会 編: 水素・燃料電池ハンドブック, pp.70-71, オーム社(2006)
- (4) 高橋裕哲 大橋正和: 1 kW ダイレクトメタノール型燃料電池システム, フジクラ技報, **1**[128](2015)pp.1-5
- (5) 高園康隼, 清水慧, 中島裕典, 北原辰巳:サーペタインハイブリッド形流路を有する PEFC に関する研究 (第 5 報, 電気化学インピーダンス分光法による内部抵抗解析), 日本機械学会(B 編), **79**[808](2013)pp.238-249
- (6) 麦倉良啓, 吉葉史彦, 渡辺夫, 伊崎慶之, 安井肇一, 山本融, 森則之, 伊藤響: 燃料電池発電技術 -MCFC 実用化への挑戦-, 電中研レビュー, [51](2004)pp.15-17, 21-33,97-104
- (7) 中部電力:愛知万博燃料電池特集, 技術開発ニュース, **113**(2005)pp.5-10
- (8) M.Cloupeau, B.Prunet-Foch: Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes Journal of Electrostatics, **25**[2] (1990)pp.165-184
- (9) LENGORO I W,奥山喜久夫:静電噴霧法による液滴およびイオンの発生 紛体工学誌, **37**[10](2000)pp.753-760
- (10) 平岡賢三:エレクトロスプレーの本質を読み解く, TMS 研究会, **2013**[2] (2013)
- (11) 原野安土,宝田恭之,定方正毅:最新微粒化技術とエアロゾル 静電微粒化法を用いた新しい環境浄化技術の開発, エアロゾル研究, **17**[1](2002)pp.23-28
- (12) 山内俊幸, 山名正人, 光武義雄, 前川哲也, 須田洋, 奥山喜久夫:静電霧化における放電メカニズムの解析, エアロゾル研究, **23**[4](2008)pp.263-268
- (13) 静電気学会編:静電気ハンドブック, pp.738-744, オーム社(2008)

### 3 章 静電噴霧法による触媒層の作製

第 3 章では静電噴霧法を用いて触媒溶液の噴霧を行い DMFC 用の燃料極側の触媒層を作製するための適切な噴霧条件を検討した。既存の研究では、PEFC の触媒層を作製する研究がなされている。しかし、DMFC の燃料極側の触媒層は白金 Pt とルテニウム Ru の合金が担持されている。そこで、本章では、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持した Pt-Ru/C と電解質を溶剤に混合した溶液を用いて、安定した噴霧を得るために溶液の流量を変化と印加電圧を変化させて、噴霧条件を観察した。次に乾燥温度を変化させて触媒層を作製し適切な乾燥温度を検討した。以下に実験方法および実験結果を述べる。

#### 3.1 燃料極側の触媒溶液の作製<sup>(1)</sup>

燃料極側に用いた溶液は Pt-Ru/C 粉末(20 % on Vulcan XC-72)と電解質である Nafion 溶液(Aldrich, 10 wt. % Nafion)中の固形分の質量比率が 1:1 になるよう混合し、固形分の質量が全体の 1%になるよう 70 %エタノール水溶液で希釈した。その後、溶液に超音波攪拌を 3 時間行い触媒溶液を得た。作製した溶液を、マルチ水質測定器(CD-4307SD, マザーツール)を用いて導電率を測定した。その結果、作製した触媒溶液の導電率は  $70.7 \mu\text{S}$  となった。

#### 3.2 静電噴霧法による噴霧状態の観察方法

静電噴霧法を用いて燃料極側の溶液の噴霧を行った。装置の概略図を Fig. 3-1 に示す。本装置は溶液を噴射するためのノズル電極、溶液をノズル電極に供給するためのシリンジポンプ(TERUMO, CSP-100)、接地電極となる  $120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$  のアルミ板、溶液に電圧を印加するための直流高圧電源で構成されている。ノズル電極は内径  $0.8 \text{ mm}$ 、外径  $1.4 \text{ mm}$  のものを用いた。噴霧状態の確認は暗室

内で行った。暗室内で静電噴霧法により 3.1 節で述べた方法で作製した燃料極側の触媒溶液の噴霧を行った。噴霧装置に対してキセノンランプ(E7536, 浜松ホトニクス)の光を照射し噴霧状態の観察を行った。その際、デジタル一眼レフカメラ(D5200, Nikon)を用いて噴霧状態を記録した。カメラの撮影条件として、カメラのシャッタースピードを 1/125 秒, 焦点距離を 105 mm としマクロレンズを用いて撮影した。噴霧条件はノズル電極に供給する溶液の流量  $L$  およびノズル電極に対する印加電圧  $V_a$  を変化させて噴霧状態の確認を行った。流量は 0.5 mL/h から 2.0 mL/h まで 0.5 mL/h 毎に変化させた。また、印加電圧  $V_a$  は噴霧を開始する直前の -4 kV から噴霧形態がマルチジェットモードに移行する -9 kV まで -0.5 kV ずつ変化させ観察を行った。このときの電極間距離  $d=30$  mm で一定とした。

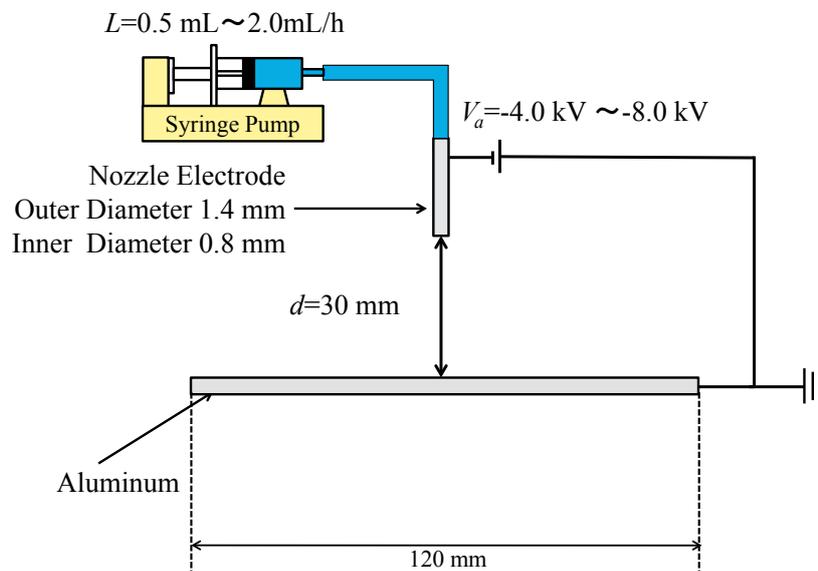


Fig. 3-1 Experimental setup for electrostatic spray

### 3.2.1 流量 $L=0.5$ mL/h の噴霧状態の観察結果

噴霧した写真の拡大図を Fig. 3-2 に示す。上部の赤い枠で囲った部分がノズル電極となり、ノズル電極先端が供給されている溶液となる。Fig. 3-3 では、流量  $L=0.5$  mL/h のときに印加電圧  $V_a$  を変化させたときの噴霧状態の観察結果を示す。 $V_a=4.5$  kV までは噴霧が開始せず、液だれの状態でノズル電極から溶液が放出されていた。そして  $V_a=5.0$  kV から噴霧が開始されていた。しかし、連続して写真を撮り噴霧の様子を観察してみると  $V_a=5.0$  kV では噴霧が断続的に行われているのが分かる。静電噴霧法はノズル先端に形成された液柱から液滴が分裂した際に、Taylor コーンが振動することが知られている<sup>(2)</sup>。この振動は Taylor コーンの先端から帯電液滴を放出した際、液体表面に働く静電気力が液体の表面張力よりも弱くなり、Taylor コーンが形成できなくなるためだと考えられる。

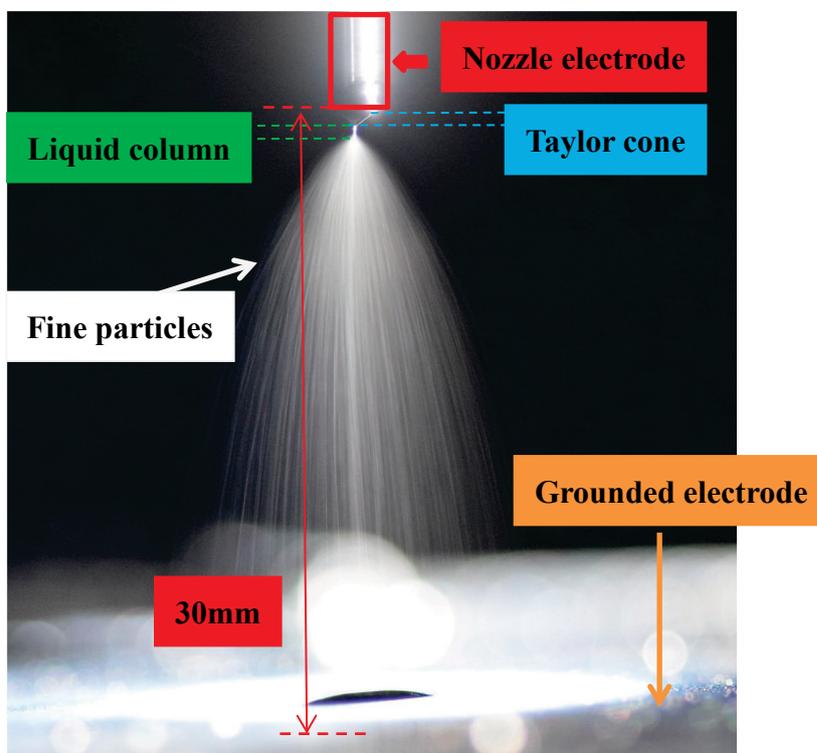


Fig. 3-2 Magnified photo of electrostatic spray

$V_a = -5.5$  kV でもコーンジェットモードとしてきれいに見えるが噴霧が安定しなかった。さらに  $V_a = -5.0$  kV と同様に噴霧が安定せず、噴霧の中心に太く白い線が観察された。これは、径が大きい噴霧粒子だと考えられる。今回、堆積基板に用いるカーボンペーパーは 2.2 節で述べたように撥水加工が施してある。そのため、大きい粒子がカーボンペーパーに塗布されてしまうと液だまりが生じてしまうと考えられる。また、この液だまりがカーボンペーパーに生じた際は撥水加工により液滴の形状で存在すると考えられる。電界は尖った形状の箇所に集中しやすいことから、平坦な堆積基板よりも尖った液滴形状の液だまりに集中してしまうため、触媒溶液も液だまりに集中して塗布されると考えられる。結果として均一な噴霧を妨げる原因になると考えられる。この原理を Fig.3-4 に示す。

この白い線は  $V_a = -6.5$  kV まで生じているが  $V_a = -7.0$  kV からは白い線が生じなくなった。 $V_a = -7.0$  kV の噴霧状態で中心付近が白い太線のように濃く見えているのは小さい粒子同士が集中して塗布されているからだと考えられる。これは、 $V_a = -6.5$  kV では大きな粒子が放出され、 $V_a = -7.0$  kV では小さい粒子が放出されたためだと考えられる。

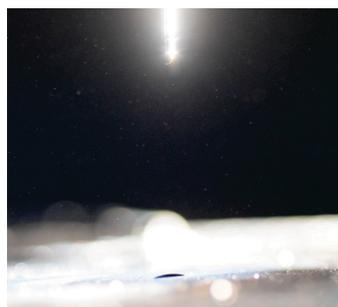
これらの理由は以下の現象により説明できる。 $V_a = -5.0$  kV から  $-6.5$  kV までは液体表面に加わる静電気力が弱く、弱い力で液体が引っ張られることになるので大きい粒子を放出する。 $V_a = -7.0$  kV からは、液体表面に加わる静電気力が強いいため、強い力で液体が引っ張られることになるため小さい粒子を放出する。印加電圧を変化させて Taylor コーンを比較した画像を Fig. 3-5 に示す。(a)の画像は噴霧が開始され始めた  $-5.0$  kV のときの画像であり、(b)が  $-6.5$  kV, (c)が  $-8.0$  kV のときの画像である。印加電圧によって Taylor コーンの長さが違うことが分かり、印加電圧が増加されるごとに Taylor コーンが小さくなっている。この理由とし

て、印加電圧が低いほど静電気力が弱く、液体の表面張力を完全に打ち消すことが出来ないためだと考えられる。

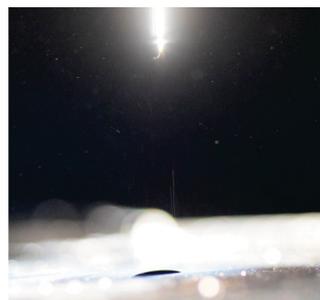
さらに液柱は、Taylor コーンよりも体積が小さいので、電荷密度が高いと考えられる。 $V_a=-5.0\sim-6.5$  kV までは印加電圧が低いため、液柱から表面張力を打消して液滴を放出するには、径の大きい液滴でないと電荷量が小さいため強いクーロン斥力が働かず液柱から分裂が起きないと考えられる。 $V_a=-7.0$  kV では印加電圧が高いため液柱の電荷密度が  $V_a=-5.0\sim-6.5$  kV よりも大きいので、小さい液滴でも、十分に分裂できるだけのクーロン斥力を保有できるので小さい液滴が放出されると考えられる。この噴霧状態がコーンジェットモードと呼ばれ静電噴霧法により生成される帯電液滴の粒径が最も単分散に近い粒度分布を示すと言われている<sup>(3)</sup>。

印加電圧をさらに増加した状態で噴霧状態を観察すると  $V_a=-8.0$  kV まで安定したコーンジェットモードが得られることが分かった。また、印加電圧を  $V_a=-8.5$  kV まで増加させるとコーンジェットモードが安定しなくなり、Taylor コーンが傾き始めさらに、印加電圧を増加させるとマルチジェットモードになることがわかる。マルチジェットモードはコーンジェットモードよりも、噴霧範囲が広く噴霧の均一性を欠いてしまうことから触媒層の作製には適切でないと考えられる。

以上の結果から、溶液の流量  $L=0.5$  mL/h 時には  $V_a=-7.0\sim-8.0$  kV の電圧範囲であればコーンジェットモードが得られることがわかった。



(a)  $V_a = -4.0$  kV



(b)  $V_a = -4.5$  kV



(c)  $V_a = -5.0$  kV



(d)  $V_a = -5.5$  kV



(e)  $V_a = -6.0$  kV



(f)  $V_a = -6.5$  kV



(g)  $V_a = -7.0$  kV



(h)  $V_a = -7.5$  kV



(i)  $V_a = -8.0$  kV



(j)  $V_a = -8.5$  kV



(k)  $V_a = -9.0$  kV

Fig. 3-3 Results of electrostatic spray at a flowrate of 0.5 mL/h

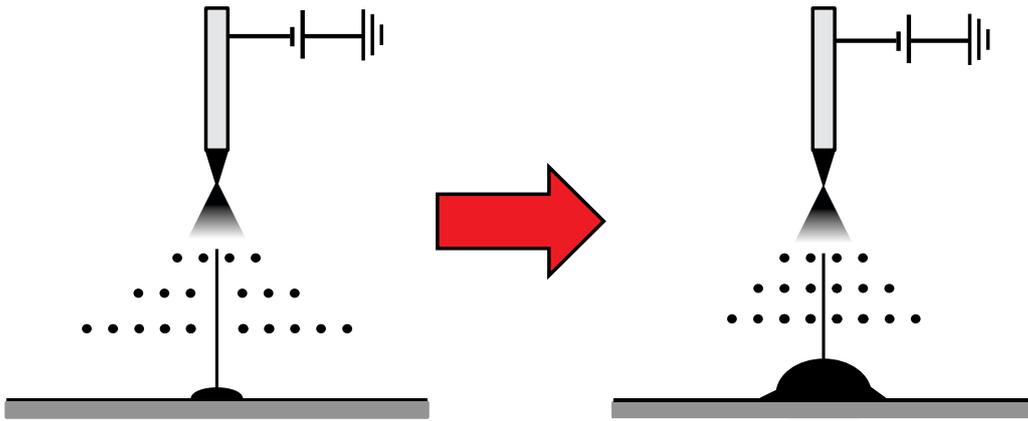


Fig. 3-4 growth process of liquid pool



(a) -5.0 kV



(b) -6.5 kV



(c) -8.0 kV

Fig. 3-5 Magnified photo of taylor cone

### 3.2.2 流量 $L=1.0$ mL/h の噴霧状態の観察結果

Fig. 3-6 は溶液の流量  $L=1.0$  mL/h のときに印加電圧  $V_a$  を変化させたときの噴霧状態を示す。溶液の流量  $L=0.5$  mL/h の時と同じように  $V_a=-4.0$  kV では噴霧開始が起こらない。次に  $V_a=-4.5$  kV を観察してみると Taylor コーンが形成され始めた。しかし、写真を連続で撮影し噴霧状態を観察すると液体に働く静電気が弱いため、帯電液滴を放出した後は液体の表面張力により Taylor コーンの形成が崩れ断続的な噴霧が行われていた。そこから  $-5.5$  kV まで断続的な噴霧が行われていた。 $-6.0$  kV まで印加電圧を増加すると、断続的な噴霧ではなく、安定した噴霧が得られた。しかし、連続して写真を撮影すると断続的に白く太い線が放出されているのがわかった。この白く太い線も流量  $0.5$  mL/h のときと同じように液体に加わる静電気が弱いため発生していると考えられ、この白く太い線も大きな液滴だと考えられる。 $V_a=-6.5$  kV までは白く太い線が発生するが、 $V_a=-7.0$  kV になると溶液の流量  $L=0.5$  mL/h の時と同じように写真中央の白い線が消えるようになる。そして、 $V_a=-8.0$  kV までコーンジェットモードが維持できるようになっているのが分かる。

そこから、さらに電圧を印加すると  $V_a=-8.5$  kV では噴霧状態がコーンジェットモードとマルチジェットモード、両方が混在している状態となり噴霧が安定しなかった。 $V_a=-9.0$  kV では、Taylor コーンが傾き始めており、噴霧状態がマルチジェットモードに移行する頻度が  $V_a=-8.5$  kV のときよりも多かった。

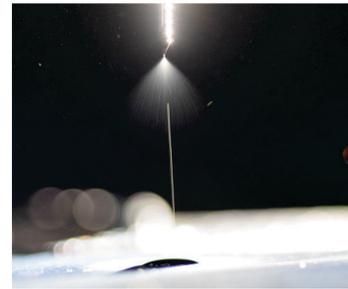
以上の結果より流量  $L=1.0$  mL/h のときに均一な噴霧を得るには  $V_a=-7.0\sim-8.0$  kV までの電圧範囲であれば適切であることがわかった。



(a)  $V_a = -4.0$  kV



(b)  $V_a = -4.5$  kV



(c)  $V_a = -5.0$  kV



(d)  $V_a = -5.5$  kV



(e)  $V_a = -6.0$  kV



(f)  $V_a = -6.5$  kV



(g)  $V_a = -7.0$  kV



(h)  $V_a = -7.5$  kV



(i)  $V_a = -8.0$  kV



(j)  $V_a = -8.5$  kV



(k)  $V_a = -9.0$  kV

Fig. 3-6 Results of electrostatic spray at flowrates of 1.0 mL/h

### 3.2.3 流量 $L=1.5$ mL/h の噴霧状態の観察結果

次に溶液の流量  $L=1.5$  mL/h の時、Fig. 3-7 より  $V_a=-4.0$  kV では特にノズル電極近傍の液体が Taylor コーン形状にならない。 $V_a=-4.5$  kV の噴霧状態を連続で撮影した結果断続的ではあるが Taylor コーンを形成し液滴の分裂が開始された。そして  $V_a=-5.0$  kV の時には静電噴霧現象が発生するが静電気力が弱いため、写真中央に白く太い線が見られる。 $V_a=-6.5\sim-7.0$  kV での噴霧状態を連続で撮影し観察した結果、マルチジェットモードのような噴霧状態になっているのがわかる。 $V_a=-6.5\sim-7.0$  kV で噴霧したとき、コーンジェットモードに安定せず Taylor コーンが形成されたり崩れたりを繰り返していた。それにより、Taylor コーン近傍がぶれてしまい、噴霧状態を撮影した瞬間マルチジェットモードのように写ってしまったと考えられる。

$V_a=-6.5\sim-7.0$  kV のときコーンジェットモードが安定しなかった理由として、流量が大きい状態で液体表面に与えた静電気力が弱く、帯電液滴を放出した際、液体の表面張力により液体が Taylor コーンを保てなくなる瞬間に液体に弾性力が働き一気に帯電液滴を放出するためだと考えられる。帯電液滴を放出した時に液体の表面張力によって Taylor コーンの形成が崩れる図を Fig.3-8 に示す。

流量  $L=1.5$  mL/h 時には  $V_a=-7.5\sim-8.0$  kV までコーンジェットモードが安定した。そして、写真を連続して撮影し  $V_a=-8.5$  kV まで増加させると、コーンジェットモードが安定しなくなり Taylor コーンが維持できなくなってくることがわかった。さらに  $V_a=-9.0$  kV まで印加電圧を増加させるとマルチジェットモードが得られた。

以上の結果より  $V_a=-7.5\sim-8.0$  kV であればコーンジェットモードが得られることが分かった。

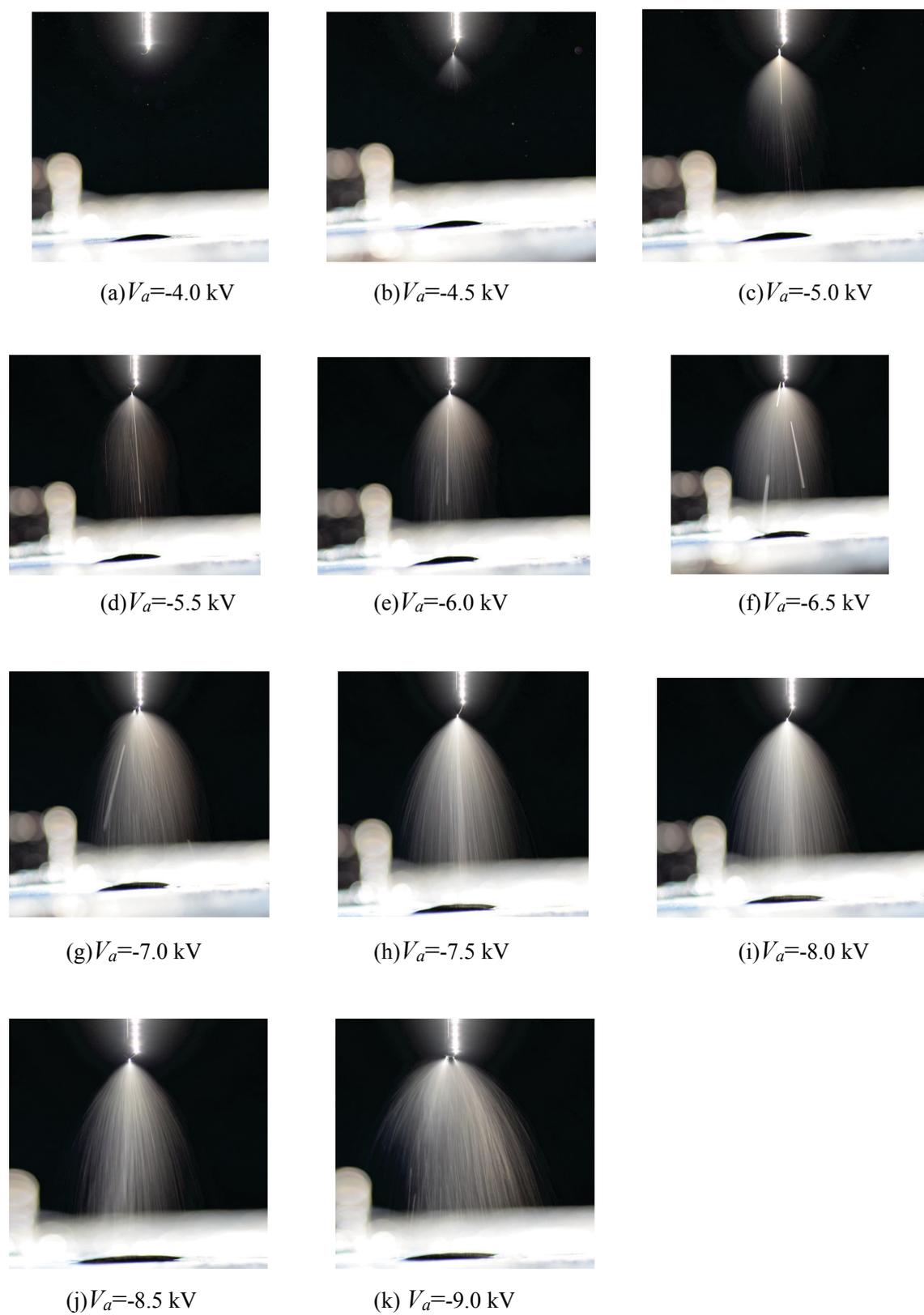


Fig. 3-7 Results of electrostatic spray at flowrates of 1.5 mL/h

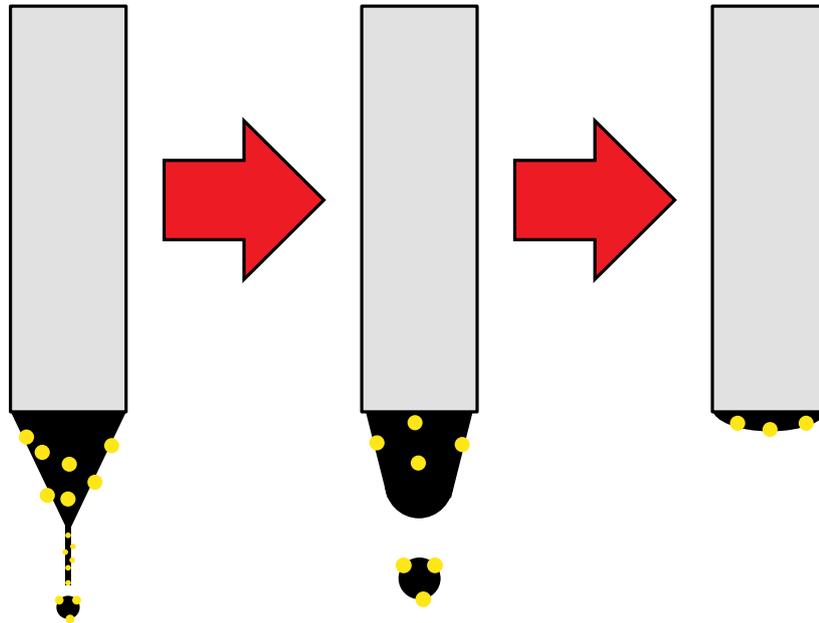


Fig. 3-8 The state of Taylor cone collapsed by surface tension

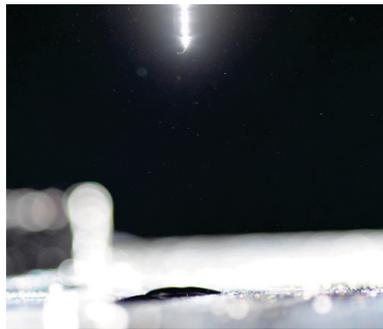
### 3.2.4 流量 $L=2.0$ mL/h の噴霧状態の観察結果

最後に溶液の流量  $L=2.0$  mL/h の時には、流量  $L=1.5$  mL/h の時と同じように  $V_a=-4.0$  kV-では Taylor コーンが形成されず  $V_a=-4.5$  kV からは断続的に噴霧が開始されるようになる。また  $V_a=-5.0$  kV $\sim$  $-5.5$  kV では噴霧粒子が微細化しきれず大きい粒子が放出されてしまう。 $V_a=-6.0$  kV $\sim$  $-6.5$  kV では画像からマルチジェットモードのように見えるが、写真を連続して撮影し観察するとコーンジェットモードが安定していないことがわかった。このことから、3.2.3 節のときと同じように、流量に対して印加電圧が適切ではないため噴霧状態が安定せず、Taylor コーンがぶれてしまいマルチジェットモードのように見えたと考えられる。

$V_a=-7.0\sim-8.5$  kV では写真連続してみると、が安定していないことがわかった。特に $-7.5$  kV と $-8.0$  kV では、マルチジェットモードのような噴霧状態に見えるほど Taylor コーンの形成が崩れてしまっている。また、 $V_a=-7.0\sim-8.5$  kV の各印加

電圧ごとに連続した画像を見てみると Taylor コーンが上下に振動しているのがわかった。この理由として、分裂した液体の量に対して、ノズルに供給している溶液の流量が多いため、Taylor コーンの形状を一定に保つのが難しく安定した噴霧ができないと考えられる。もしくは、流量 1.5 mL/h のときと同じように、表面張力に対して静電気力が弱いため、分裂しづらくなっているためだと考えられる。さらに、そこから印加電圧を増加させると、 $V_a=9.0$  kV でマルチジェットモードに移行することが画像からわかる。

以上の結果より流量  $L=2.0$  mL/h の時に安定してコーンジェットモードが得られる条件がなかった。しかし、印加電圧-8.5 kV であれば安定に近いコーンジェットモードが得られることが分かった。



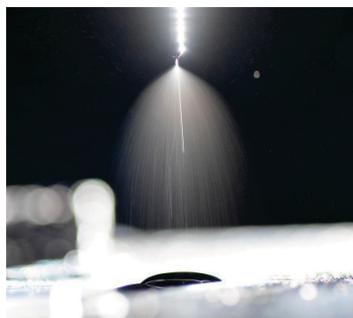
(a)  $V_a = -4.0$  kV



(b)  $V_a = -4.5$  kV



(c)  $V_a = -5.0$  kV



(d)  $V_a = -5.5$  kV



(e)  $V_a = -6.0$  kV



(f)  $V_a = -6.5$  kV



(g)  $V_a = -7.0$  kV



(h)  $V_a = -7.5$  kV



(i)  $V_a = -8.0$  kV



(j)  $V_a = -8.5$  kV



(k)  $V_a = -9.0$  kV

Fig. 3-9 Results of electrostatic spray at flowrates of 2.0 mL/h

### 3.2.5 流量に対する噴霧状態の比較・検討

本節では 3.2.1 節から 3.2.4 節で得られた噴霧結果を用いて適切な流量の決定を行った。結果を比較したものを Fig. 3-10 に示す。同図(a), (b), (c), (d)の画像の流量  $L$  はそれぞれ 0.5 mL/h, 1.0 mL/h, 1.5 mL/h, 2.0 mL/h であり、印加電圧は-8.0 kV のものを用いた。画像を比較すると 0.5 mL/h から 1.5 mL/h までは流量を増加させる毎に色が濃くなり噴霧範囲が広がっているのが分かる。これは、流量が増加するほど生成される粒子が多くなったからだと考えられる。さらに(10)式より、生成される粒子径は溶液の流量によって変化するため、流量を増加すると径が大きい粒子が大量に塗布されると考えられる。

表面を微粒子状に堆積させるのに必要なことは、径の小さい微粒子が塗布されること、溶媒の揮発が早い状態で乾燥を行い粒子同士が凝集・結合するのを防ぐことだと考えられる。そのため、流量を増加した場合は粒子径が大きい粒子が大量に放出されるため、溶媒の揮発が遅くなっている状態で乾燥が行われ堆積基板に付着した際、粒子同士の凝集・結合が促進されると考えられる。

流量が少ない場合、流量を増加したときよりも小さい粒子が放出され乾燥しやすくなるため、より表面積の大きい成膜が可能であると考えられる。しかし、流量が少ない場合、作製効率の低下を招く。さらに、作製時間が長くなることで、溶液中の溶剤が熱により乾いてしまい、固形化することにより、ノズルが詰まってしまうという問題が発生する。実際に 0.5 mL/h で 14 時間の噴霧を行うとノズルが詰まってしまったことにより 7 時間程度で噴霧が傾き始めたり、ノズルが詰まってしまい噴霧が完全に停止することがあった。こういった問題を回避するため作製に時間をかけることができない。そのため、0.5 mL/h を下限とした。今回用いた静電噴霧装置は、下向きに溶液を噴霧するためノズルの真下に熱処理を行っている堆積基板がある。そのため、熱がノズル方向に向かって

いくため、噴霧している最中はノズルも温められる。噴霧中の流量が速いと溶液が乾き、固形化する前に粒子として放出されると考えられる。

以上により、噴霧時の流量  $L$  は、作製にかかる時間とノズルのつまりにくさ、本研究の目的である微粒子が堆積する薄膜の作製条件を考慮して 0.5 mL/h が適切だと考えた。そのときの印加電圧は  $V_a=-7.0\sim-8.0$  kV が適切であると考えられる。

しかし、 $V_a=-7.0\sim-7.5$  kV、3.5 時間で作製したとき、噴霧が安定せず  $V_a=-8.0$  kV が一番安定したので印加電圧は-8.0 kV を用いた。



(a) 0.5mL/h



(b) 1.0 mL/h



(c) 1.5 mL/h



(d) 2.0 mL/h

Fig. 3-10 Comparison of spraying mode

### 3.3 静電噴霧法を用いた作製時の乾燥温度の検討<sup>(5)</sup>

触媒層の作製に用いた装置を Fig.3-11 に示す。本装置は溶液を噴射するためのノズル電極，溶液をノズル電極に供給するためのシリンジポンプ(TERUMO, CSP-100), 堆積基板となる 20 mm × 20 mm × 0.19 mm のカーボンペーパー(東レ,TGP-H-60 5% Wet proofing), 接地電極となる 120 mm × 120 mm のアルミ板，溶液に電圧を印加するための直流高圧電源，アルミ板を加熱するためのヒーター, ヒーターの温度を制御するための温度調節器(アズワン株式会社, EC-II)から構成される。ヒーターは Fig.3-12 のようになっており銅板の下に 25 mm × 50 mm の大きさのセラミックヒーターを配置し銅板を温めている。静電噴霧法による作製は、その銅板の上にアルミ板を置いて噴霧を行っている。

噴霧条件として印加電圧  $V_a = -8.0$  kV とした。さらに、電極間距離  $d = 30$  mm, 溶液の流量  $L = 0.5$  mL/h とした。用いたノズル電極の内径は 0.8 mm、外径は 1.4 mm とした。ヒーターの温度は温度センサ(三和電気計器株式会社, T-300PC)とデジタ

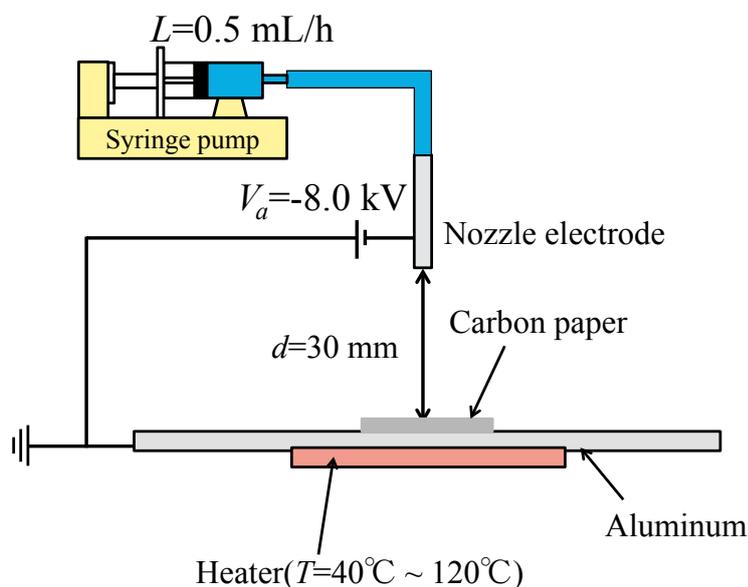


Fig. 3-11 Experimental setup for fabrication of catalyst layer by electrostatic spray

ルマルチメーター(三和電気計器株式会社, PC20)を用いて計測した. さらに温度調節器により温度が一定なるように制御し、アルミ板の温度は 40~120 °Cまで 20 °Cずつ変化させた。このアルミ板の温度を触媒層の乾燥温度  $T$  と定義する。静電噴霧時の室内の温度はエアコンにより一定に制御した。静電噴霧による燃料極側の触媒溶液の塗布は 3.5 時間行った。

静電噴霧法により触媒溶液を噴霧した結果を Fig. 3-13 に示す。図中の赤い線は 20 mm × 20 mm のカーボンペーパーの位置を示している。さらに、静電噴霧法によりカーボンペーパーに塗布された触媒である白金とルテニウムの合金の重さと白金の重さを以下の式で算出した結果を Fig. 3-14 に示す。

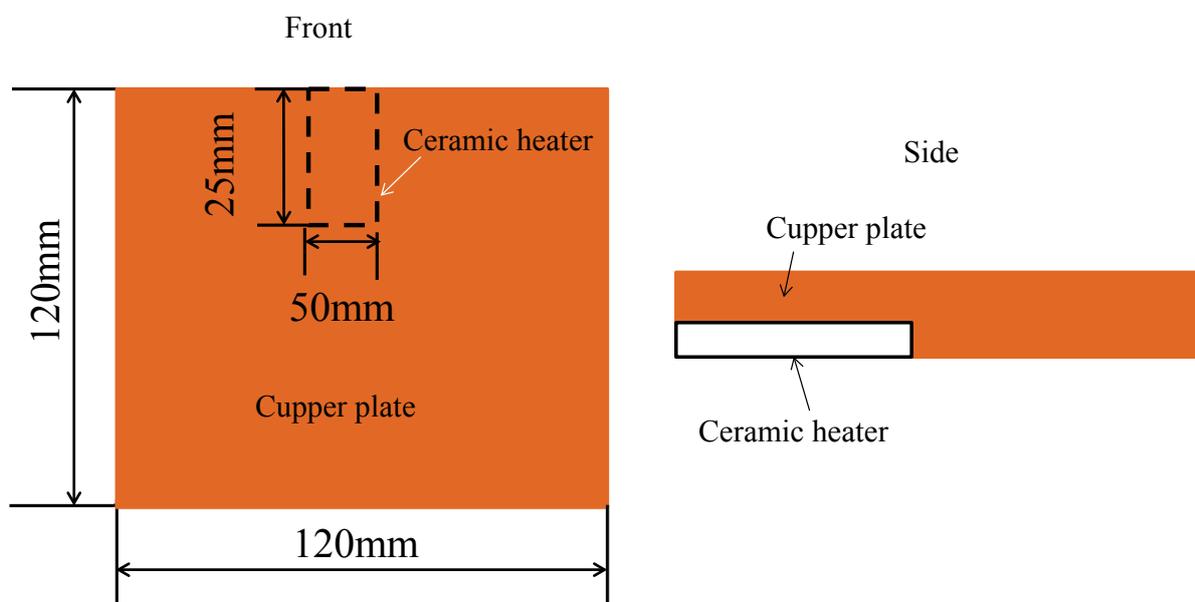


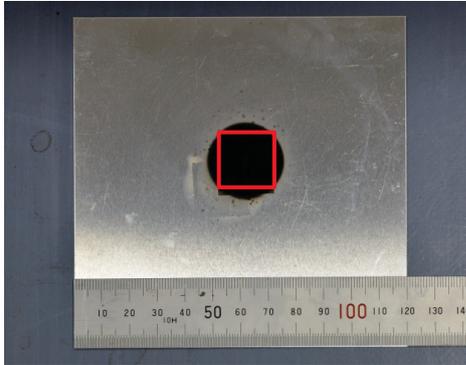
Fig.3-12 Structure of heater

$$Pt_A = \frac{(m_A - m_B)}{2} \times 0.2 \times \frac{2}{3} \quad [\text{mg}] \quad (12)$$

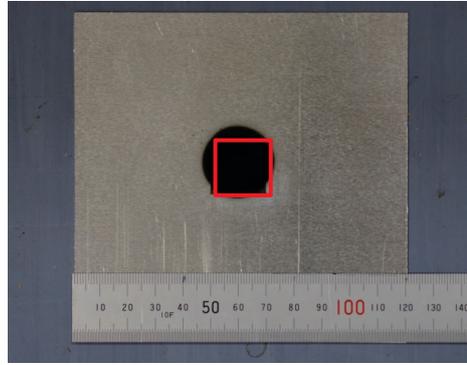
ここで  $m_A$  は塗布した後のカーボンペーパーの重さを示しており  $m_B$  は塗布する前のカーボンペーパーの重さを示す。Nafion と Pt-Ru/C が質量比で 1:1 になる様にしているので  $\frac{(m_A - m_B)}{2}$  [mg] が塗布された Pt-Ru/C の重さを示しており係数 0.2 が塗布された Pt-Ru/C 粉末中の Pt-Ru の割合を示している。また、係数 2/3 が塗布された Pt-Ru 中の Pt の割合を示す。

Fig. 3-13 の噴霧結果を見ると噴霧された範囲が乾燥温度  $T$  に依存せずほぼ同じ面積に対して噴霧されているのが分かる。しかし、噴霧した結果を見てみると写真では分からないが噴霧された箇所を中心の色が異なっていた。これは噴霧の中心は粒子密度が濃く噴霧の中心が他の箇所に比べ温度が低くなり溶剤の揮発が遅くなったため変色したと考えられる。

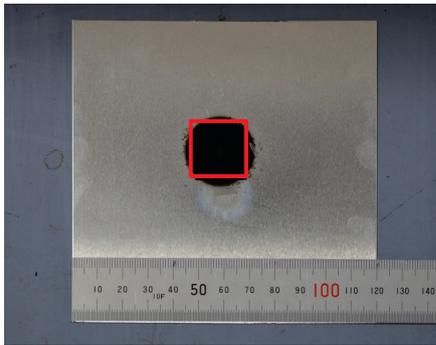
Fig. 3-14 より白金量は乾燥温度によらずほぼ一定で約 1 mg になっているのが分かる。さらに塗布されたルテニウムも大きく差がないことがわかる。



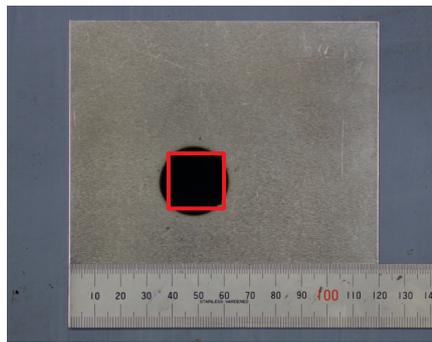
(a)  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$



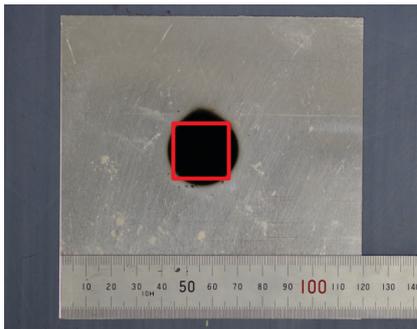
(b)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$



(e)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$



(f)  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3-13 Photos of the catalyst layer fabricated by electrostatic spray

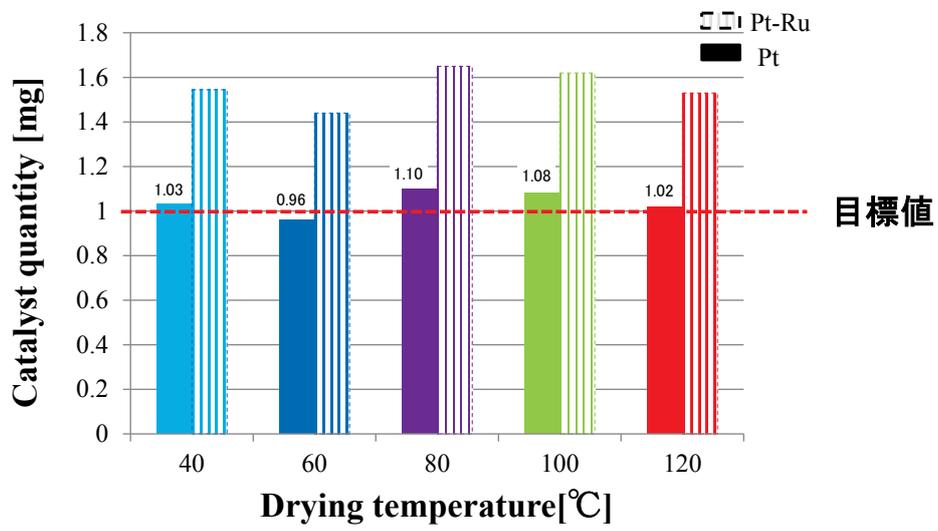


Fig. 3-14 Results of Catalyst quantity by electrostatic spray

### 3.4 表面の比較

乾燥温度  $T$  を  $40\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  の間で変化させ、作製した触媒層を SEM により表面の観察を行った。観察した結果を Fig. 3-15 と Fig.3-16 に示す。Fig. 3-15 は倍率を 50 倍で撮影した画像であり、Fig. 3-16 は 200 倍で撮影した画像である。それぞれの図に示している白い線はスケールとなっており、Fig. 3-15 は  $200\text{ }\mu\text{m}$ 、Fig. 3-16 は  $50\text{ }\mu\text{m}$  となっている。さらに、SEM による表面の観察は作製した触媒層で生じた色が違う部分を外して観察を行った。

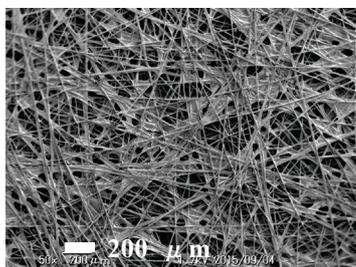
Fig. 3-15 より (a) はカーボンペーパーの表面を撮影した画像であり、(b)～(f) の画像は、それぞれ  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製した試料の表面である。(a) より、カーボンペーパーの繊維近くに膜のようなものが観察できる。カーボンペーパーは撥水性を持たせるためカーボン繊維にテフロンがコーティングされており、カーボン繊維付近に存在している膜はコーティングされたテフロンだと考えられる。

また、(b)～(f) より、全ての試料では表面が繊維状に触媒層が堆積していることがわかる。これは、カーボンペーパーの気孔率が 78% と大きく、カーボンペーパーの内部に存在している隙間が多いためだと考えられる。そのため、カーボンペーパーに粒子が到達し触媒粉末が蒸着するときは、カーボンペーパーの繊維かコーティングされたテフロンに付着するか、隙間を通り接地電極に粒子が到達すると考えられる。静電噴霧法により触媒層を作製し完成したあとに接地電極であるアルミ板を観察すると、ほとんど接地電極に到達した粒子が観測されなかった。さらに触媒層の裏面を観察すると塗布前と色があまり変わらなかった。このことから、カーボンペーパーの裏側や通過する粒子が少ないのではないかと考えられる。この理由として、静電噴霧法により生成された溶剤を含んだ粒子が大きく、カーボンペーパーが複雑に繊維が絡み付いた構造を保有

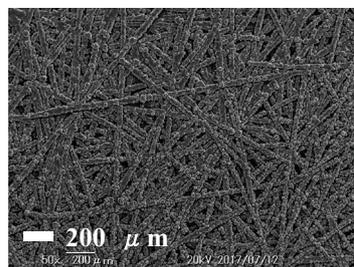
しているからだと考えられる。まず、カーボンペーパーの表面を観察すると小さい穴が節々に見える。静電噴霧法により放出された粒子は、この穴よりも大きいので小さい穴を通過できないため、繊維に付着されと考えられる。また、静電噴霧法により放出された粒子はカーボンペーパー中の大きい穴を通過できると考えられる。しかし、カーボンペーパーの表面はカーボン繊維が複雑に絡み付いているため、様々な穴径が存在している。そのため、大きい穴を通過しても表面よりも深い所に存在しているカーボン繊維かコーティングされたテフロンに付着されと考えられる。

Fig. 3-16 に示す拡大した結果を見ると、乾燥温度  $T=40$  °C で作製した場合、表面が微粒子状に堆積していないことが分かる。そして作製時の乾燥温度が高くなるほど微粒子状に堆積していくようになるのが分かる。これは乾燥温度が低い場合、溶媒が揮発する前に溶液同士が結合したため微粒子状に堆積しなかったと考えられる。そして乾燥温度  $T$  が上昇するごとに溶媒が揮発する速度が速くなり微粒子の形状を維持したまま堆積したと考えられる。静電噴霧法は既存の研究から溶液が微粒子状に堆積するため表面積が増加すると考えられている<sup>(7)</sup>。そのため、乾燥温度  $T$  が上昇すると触媒層の表面積も増加した状態で堆積すると考えられる。

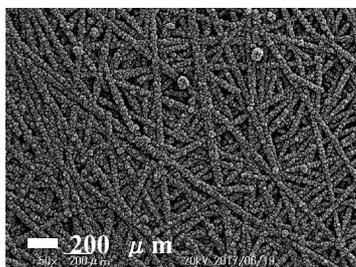
さらに同図から、Photoshop を用いて表面に堆積している粒子径を計測した。計測方法として、画像の中から 15 個ランダムに粒子を選定し粒子の直径を計測し平均値を求めた。そして  $T=40$  °C のときは、微粒子状の表面でないことから粒子状に近い形状のものを粒子として計測した。その結果を Fig. 3-17 に示す。乾燥温度が高いほど、堆積している粒径も小さくなっていることがわかる。このことから、乾燥温度が高いほど表面の形状が微細になっているので表面積も増加すると考えられる。



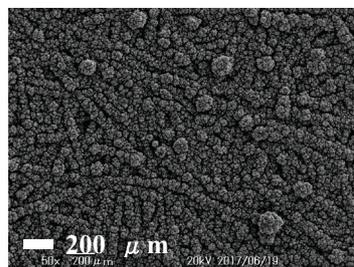
(a) Carbon paper



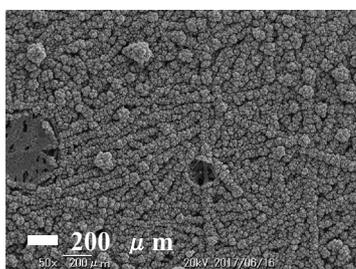
(b)  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$



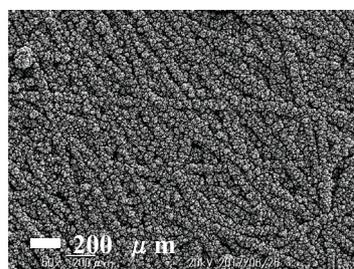
(c)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



(d)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

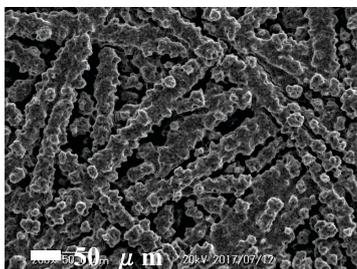


(e)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

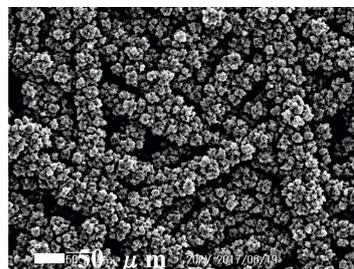


(f)  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

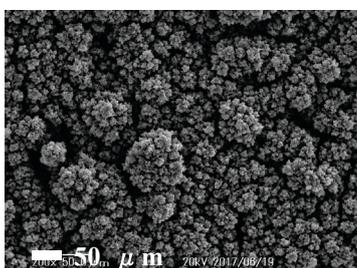
Fig. 3-15 SEM images of surface of catalyst layer by magnification 50



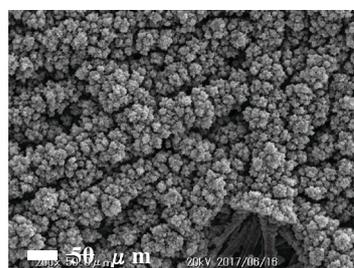
(a)  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$



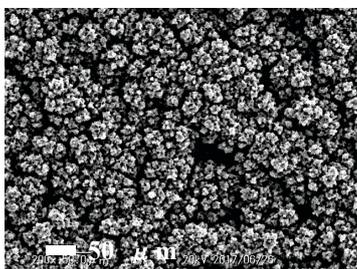
(b)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c)  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$



(d)  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$



(e)  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3-16 SEM images of surface of catalyst layer by magnification 200

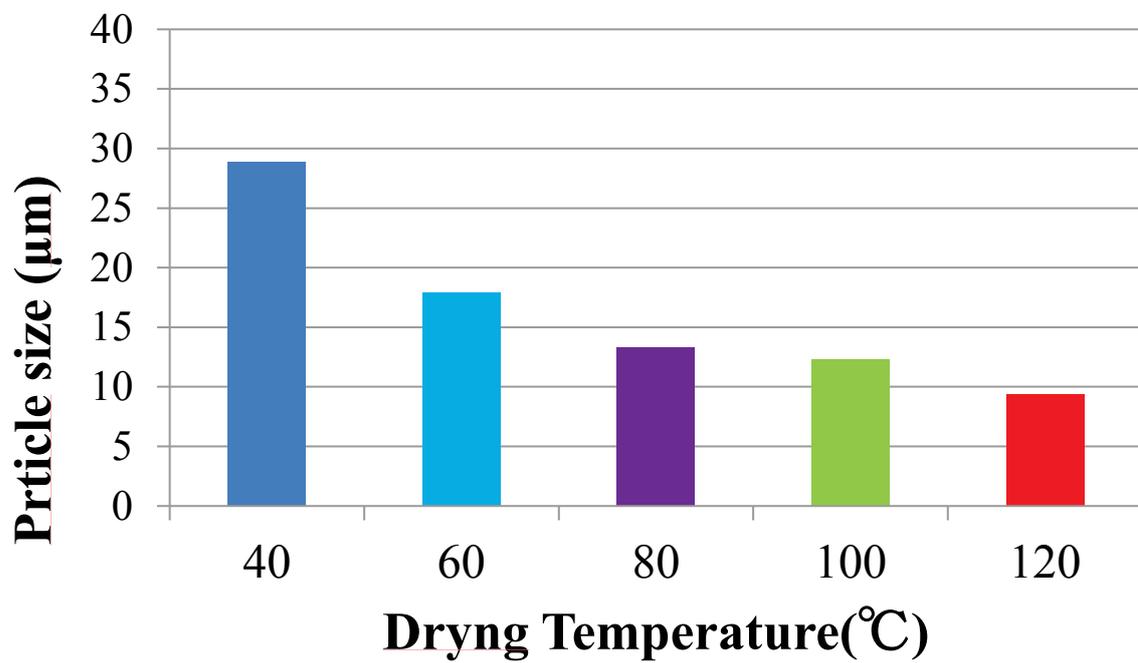


Fig. 3-17 Results of measurement of particle size

### 3.5 総括

3章では静電噴霧法を用いて燃料極側の触媒層を作製した。以下に3章から得られた知見を示す。

- (1) 流量と印加電圧を変化させて噴霧状態を観察した結果、コーンジェットモードが得られる印加電圧はおよそ  $V_a = -7.0 \sim -8.0$  kV の間で得られることがわかった。しかし、流量が増加するほど安定しづらくなった。
- (2) 静電噴霧法により堆積基板の乾燥温度を変化させて触媒溶液を噴霧した結果、堆積範囲には大きく影響しないことが分かった。しかし、全ての触媒層には色が異なる箇所が存在していることが分かった。これは噴霧の中心は粒子が集中してしまい、温度が低くなることで、溶剤の揮発が遅くなったためだと考えられる
- (3) SEM により作製した触媒層を倍率 50 倍で観察した結果、全ての試料がカーボン繊維に沿って粒子が堆積していることがわかった。これは、カーボンペーパーの気孔率が高いことと構造が複雑であるため、このような堆積をしたと考えられる。また、表面を倍率 200 倍で観察した結果、乾燥温度によって表面が違うことが分かった。これは、乾燥温度によって溶媒が揮発する速度が変わるためだと考えられる。堆積基板の乾燥温度が低い場合、溶媒の揮発速度が遅いため揮発する前に塗布された溶液同士が結合し微粒子状に堆積しなくなることが分かった。
- (4) 観察した表面の SEM 画像を用いて堆積している粒子の大きさを計測した。その結果、作製時の乾燥温度が高くなるほど堆積する粒子径も小さくなることがわかった。このことから、作製時の乾燥温度を増加させると表面積が増加すると考えられる。

## 参考文献

- (1) Masayuki Egashira, Satoshi Mikami, Kodai Yamaoka, Shota Yazawa, Yusuke Kudo, Tetsuo Makita: The Optimization of Electrostatic Spray Condition to Fabricate MEA for DMFC, Proc. of The International Conference on Electrical Engineering 2016, (ICEE2016), CD-ROM
- (2) 山内俊幸, 山名正人, 光武義雄, 前川哲也, 須田洋, 奥山喜久夫: 静電霧化における放電メカニズムの解析, エアロゾル研究, **23**[4] (2008)pp.263-268
- (3) LENGORO I W,奥山喜久夫, 静電噴霧法による液滴およびイオンの発生, 紛体工学誌 **37**[10](2000) pp.753-760
- (4) 「エアロゾルプロセスによるナノ機能材料の合成とその制御」 静電噴霧法によるナノ粒子の合成および計測: LENGGORO Wuled,奥山喜久夫, エアロゾル研究, **20**[2] (2005) pp.116-122
- (5) 江頭雅之, 小林紀輝, 北岡徳大, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中西哲也: 静電噴霧法を用いたDMFC用触媒層の乾燥温度を変化させた時の性能の推移, 静電気学会講演論文集, **2017**(2007)pp. 87-92
- (6) 江頭雅之, 白川雄基, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 蒔田鐵夫: 静電噴霧法により作製した触媒層を用いたDMFCの発電性能評価, 電気気学会全国大会講演論文集, **2017**(CD-ROM) Page.ROMBUNNO.1-102
- (7) BENITEZ R., SOLER J., DAZA L.: Novel method for preparation of PEMFC electro spray technique, Journal of Power Sources, **151**(2005)pp.108-113

## 4 章 発電性能試験

### 4.1 空気極の作製<sup>(1)</sup>

空気極側に用いた溶液は Pt/C 粉末(20 % on Vulcan XC-72)と電解質となる Nafion 溶液(Aldrich, 10 wt. % Nafion)中の固形分の質量比率が 1:1 になるよう混合し、固形分の質量が全体の 1%になるよう 70 %エタノール水溶液で希釈したものをを用いた。その後、溶液に超音波攪拌を 3 時間行い空気極側の触媒溶液を得た。

空気極側の触媒層はハケ塗りにより作製した。作製手順は以下の通りである。スポイトにより空気極側の触媒溶液を 20 mm × 20 mm のカーボンペーパーに滴下し、ハケを用いて溶液をカーボンペーパー全体に引き伸ばし、ヒーター(Thermo Fisher scientific, HPA1914B)によって 110 °Cで乾燥させ、その後自然冷却させた。この手順を触媒溶液中の Pt/C と Nafion の合計の重さが 40 mg になるよう繰り返し行った。これは、20 mm × 20 mm のカーボンペーパーに対して 4 mg の白金が塗布される計算になる。塗布された白金量は以下の式を用いて算出した。

$$Pt_C = \frac{m_A - m_B}{2} \times 0.2 \text{ [mg]} \quad (13)$$

ここで、 $m_A$ は作製した触媒層の重さであり、 $m_B$ が空気極側の触媒溶液を塗布する前のカーボンペーパーの重さである。さらに Nafion と Pt/C が重量比で 1:1 になる様にしているので $\frac{m_A - m_B}{2}$  [mg]が塗付された Pt/C の重さを示し係数 0.2 が塗布された Pt/C 中の Pt の割合を示す。

### 4.2 DMFC の組み立て<sup>(1)(2)</sup>

3.3 節で静電噴霧法により作製した燃料極側の触媒層と 4.1 節で作製した空気極側の触媒層を用いて DMFC を Fig.2-3 のように組み立てた。用いた部材の概略図を Fig.4-1 に示す。エンドプレートには部材を固定するために 8 か所に  $\phi 10$  の

穴を設けた。さらに、セパレーターの流路は 20 mm × 20 mm 反応面に燃料や空気が通るよう深さ 0.5 mm の蛇行型の溝を彫り、セパレーターの材料には耐酸性と導電性を持つステンレス鋼材(SUS316)を用いた<sup>(2)</sup>。さらに Fig.3-1(c)のシールの役割を持つガスケットはシリコン製で 10 mil のものを用いた。Fig.4-1(d)に電解質膜(Nafion117, デュポン社)は 60 mm × 60 mm の大きさに膜抵抗を下げるため 0.5 mol/L の硫酸に 12 時間以上浸した<sup>(3)</sup>。Fig.4-1(e)のカーボンペーパーは 2 章で述べた触媒層とカーボンペーパーが一体のものを用いた。

全ての部材を Fig.2-3 のように組み立てた後、エンドプレートに設けられた穴にボルトを差し込みボルトにより部材の固定を行った。このとき、ボルトはデジタルトルクレンチ(eclatorq,WP-030)を用いて 1.5 N・m の力で全てのボルトを締めて DMFC を完成させた<sup>(1)</sup>。

#### 4.3 DMFC の作動方法<sup>(1)(4)</sup>

4.1 節で組み立てた DMFC の発電性能試験および交流インピーダンス法によるインピーダンスの評価を行った。発電性能試験測定の概略図を Fig.4-2 に示し

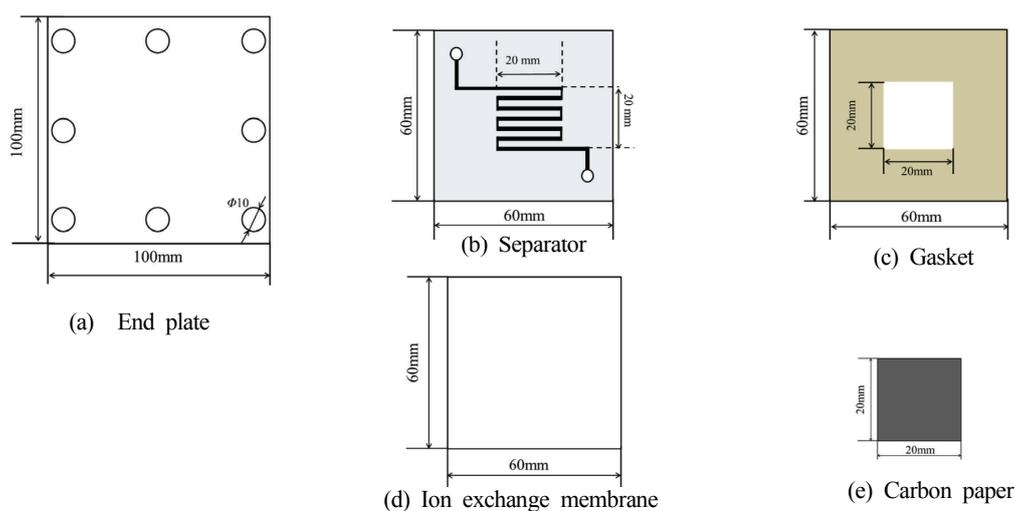


Fig. 4-1 Schematic of component parts of DMFC

DMFC の作動条件を以下に記載する。

燃料極側にはシリンジポンプ(TERUMO, CSP-100)を用いて純水で希釈した体積比率 3 %のメタノールを流量 2.0 mL/min で供給した。空気極側にはエアポンプを用いて流量 2000 mL/min で空気を供給し DMFC を発電させた。発電させた DMFC の Cole-Cole プロットおよび I-V 特性、I-P 特性を FC インピーダンスメーター(菊水電子工業, KFM2005)を用いて測定した。

Cole-Cole プロットの測定は周波数範囲 0.03 Hz ~ 10 kHz で行い負荷電流は 40 mA として測定を行った。さらに、重畳電流は 16.5 mA で行った。運転温度を 25 °C で行った理由として熱を加えたまま DMFC を運転すると電解質膜が熱で変形するため、それを防ぐのに常温である 25 °C で運転を行った。

#### 4.3.1 Cole-Cole プロットによる交流インピーダンス評価方法<sup>(5)</sup>

Cole-Cole プロットとは交流インピーダンス法に基づいて行う化学電池の内部インピーダンスの測定方法である。交流インピーダンス法は測定対象に対して交流信号を与えることにより電荷の移動抵抗・溶液抵抗といった電気化学の現象や電極と電解質の界面の状態をインピーダンスとして表現できる方法である。

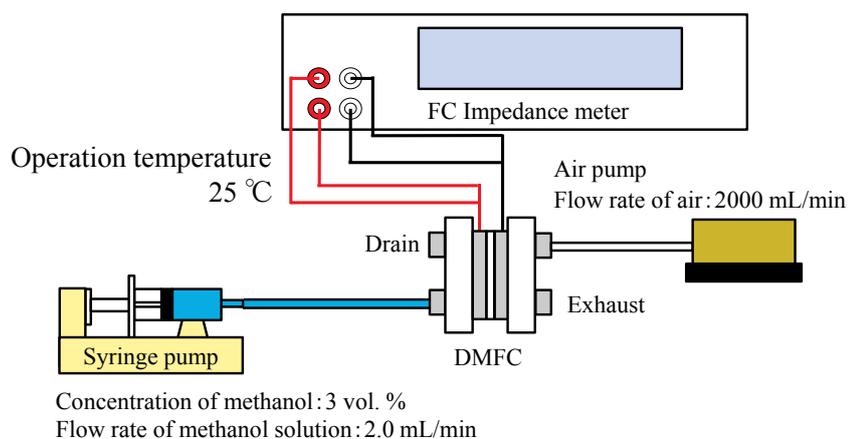


Fig. 4-2 Schematic of evaluation apparatus for performance of DMFC

そして、周波数ごとに電気化学インピーダンスの軌跡を描いたものが Cole-Cole プロットであり、得られた軌跡から等価回路のパラメーターを推定することができ、燃料電池の等価回路は Fig.4-3 で表される。

$R_s$  が膜抵抗であり、電気抵抗に相当するものとなる。この膜抵抗はセパレーターやカーボンペーパーの電気抵抗や電解質膜の等価抵抗の合計値を示す。膜抵抗は電気抵抗値を示しているのので、触媒層と電解質膜の接触度合いや触媒層の膜厚によっても変化すると考えられる。 $R_c$  は活性化損失であり、化学反応の起こりやすさを示し、この活性化損失が小さければ小さいほど化学反応が起こりやすくなる。活性化損失を減少させる方法として以下の方法がある<sup>(6)</sup>。一つ目は DMFC の運転温度を増加させることで化学反応を起こりやすくする方法である。もう一つは触媒層の表面積を増加させる方法となる。 $C_d$  は電気二重層容量と呼ぶ。これは電極と電解質に生じる界面をインピーダンスとして模擬したものである。この  $C_d$  は Cole-Cole プロットの形状からは判断できないため計算によって算出される。

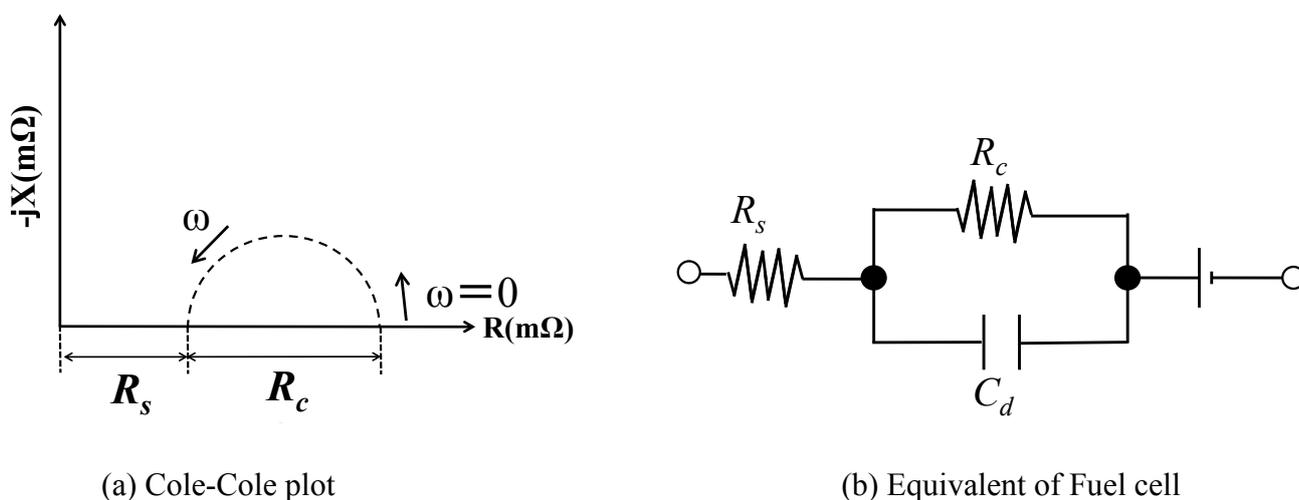


Fig.4-3 Cole-Cole plot and equivalent of DMFC

このインピーダンスを Cole-Cole プロットで表すとき縦軸は負の虚数軸、横軸が実数軸の半円で描かれる。(a)に示すように半円の位置が膜抵抗  $R_s$  を示し、半円の直径が活性化損失  $R_c$  を示す。このパラメーターは次式で表せられる。

$$Z = R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega R_c C_d} \quad [\Omega] \quad (14)$$

ここで  $Z$  は等価回路のインピーダンスを示し、 $j$  は虚数単位を示す。さらに  $\omega$  は等価回路に与える信号の角周波数[rad/s]を示している。

#### 4.3.2 四端子法による発電性能試験方法

四端子法とは、低抵抗を測定する際に用いられる測定方法である。四端子法を行う測定回路を Fig.4-5 に示す。四端子法による発電性能試験は燃料電池に接続している可変抵抗を変化させることで測定できる。可変抵抗が限りなく大きい場合は開放状態とみなせるため燃料電池から電流は流れず電圧計には燃料電池の開放電圧が表示される。可変抵抗を小さくした場合、燃料電池から可変抵抗に電流が流れるようになる。燃料電池には Fig.4-3(b)の等価回路のような内部

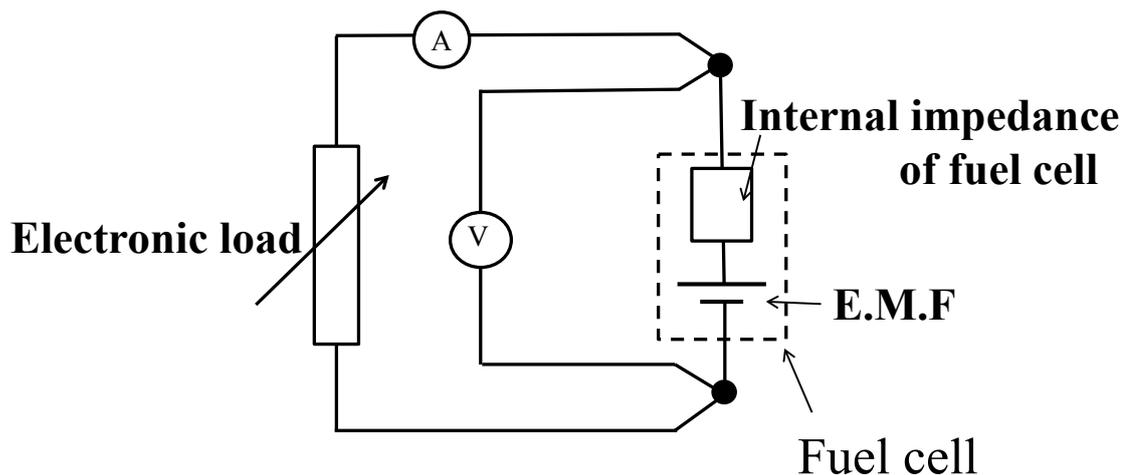


Fig. 4-5 Measuring circuit of four terminal method

インピーダンスが存在していると考えられており燃料電池から電流が流れた場合、内部インピーダンスによる電圧降下が生じる。そのため燃料電池から大きな電流を出力すると内部インピーダンスによる電圧降下が大きくなり、燃料電池の端子電圧が小さくなる。燃料電池の発電性能試験は可変抵抗の値が限りなく大きい場合である開放状態から端子電圧が 0V になる短絡状態まで可変抵抗を変化させることで測定される。可変抵抗を開放状態から短絡状態まで変化した時の電圧  $V$  と電流  $I$  の変化を測定したものを I-V 特性と呼ばれる。I-V 特性は燃料電池の分野で一般的に用いられる評価方法となる。また電圧  $V$  の変化ではなく I-V 特性より計算した電力  $P$  と電流  $I$  の変化を表示したものを I-P 特性と呼び、I-V 特性と同様に一般的に用いられる。

電源の出力電力は電力供給最大の法則より電源の内部インピーダンスと負荷抵抗が同じ時に最大になる。したがって、燃料電池の内部インピーダンスと負荷抵抗の値が一番近いところが最大電力点となり、その点を中心として山なりの形状になる。

#### 4.4 Cole-Cole プロットの測定結果

4.3 節で述べた方法により、DMFC のインピーダンスを測定した結果を Fig.4-6 に示す。このとき、DMFC の燃料極には  $T=40\sim 120$  °C の乾燥温度で作製した触媒層を用いた。Cole-Cole プロットの位置を比較すると作製時の乾燥温度が高くなるにつれて半円の位置が左にシフトしていることから、堆積基板の乾燥温度を増加させると膜抵抗  $R_s$  も減少していることが分かる。この理由として、二つの理由が考えられる。一つ目は乾燥温度が高くなるほど、微粒子状に表面が堆積していることから、触媒層の空隙率が向上し膜厚が増加したと考えられる。そのため同じトルクで部材を固定しても触媒層が電解質膜と接触しやすくなったためだと考えられる。

もう一つの理由として表面積が増加したことにより電解質膜との接触面積が増加し、電極の電気抵抗が減少したためだと考えられる。そして、作製時の乾燥温度が低い場合、粒子状に堆積しなかったことから空隙率が減少し膜厚が薄くなっていると考えられる。そのため、同じトルクで DMFC として固定しても電解質膜と接触しづらくなり膜抵抗  $R_s$  が増加したと考えられる。また、表面が微粒子上に堆積していないことから電解質膜との接触面積が小さいので電気抵抗が増大したと考えられる。

さらに Cole-Cole プロットの直径を比較すると、 $T=40\sim 100$  °C の範囲では乾燥温度が高くなるほど半円の直径が小さくなることがわかる。活性化損失  $R_c$  を減少させる方法として、白金の利用率が增大させるために触媒層の表面積を増加させることを述べた。また、第 3 章で述べたように作製時の乾燥温度  $T$  を増加させたことにより、表面積が増加したことを示した。このことは、100 °C の乾燥温度で作製した触媒層は 40~80 °C の乾燥温度で作製した触媒層よりも白金の利用率が大きいと考えられる。しかし、120 °C の乾燥温度で作製した触媒層の Cole-Cole プロットの半円の直径は 100 °C のものよりも増大していることがわかる。これは、乾燥温度を高くしすぎると触媒層中の Nafion が劣化してしまい化学反応を起きにくくなってしまったためだと考えられる。

また、Cole-Cole プロットを用いて FC インピーダンスメーターにより計算したインピーダンスの結果を Fig.4-7 および Fig.4-8 に示す。Fig.4-7 は作製時の乾燥温度  $T$  ごとの膜抵抗  $R_s$  を示し Fig.4-8 は乾燥温度  $T$  ごとの活性化損失  $R_c$  を示す。Fig.4-7 より乾燥温度が高くなるほど、膜抵抗  $R_s$  が低くなっていることがわかる。これは上記で述べたように乾燥温度が増加したことで膜厚が増加し電解質膜と接触しやすくなったか、表面積が増加したため、接触面積が増加したためだと考えられる。しかし、100 °C と 120 °C の膜抵抗  $R_s$  を比較してみると、僅かに増加し

ていることが分かる。これは触媒層中の電解質が劣化したことによりイオン伝導率が低下したと考えられる。

Fig.4-8 より活性化損失  $R_c$  は  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$  で作製した触媒層が最も活性化損失  $R_c$  小さく  $100\text{ }^\circ\text{C}$  を中心に乾燥温度  $T$  が高い場合および低い場合ともに活性化損失  $R_c$  が増加していることが分かる。これは乾燥温度が  $100\text{ }^\circ\text{C}$  よりも低い場合は、表面積が小さく白金の利用率が低いためだと考えられ、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  よりも温度が高い場合は、電解質が劣化したことで反応面積が減少したためだと考えられる。

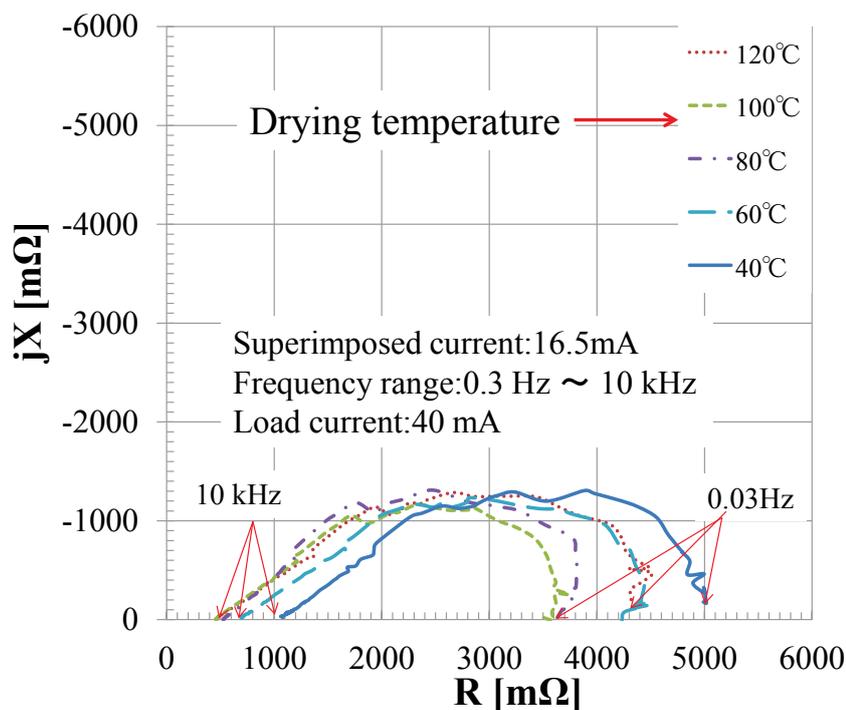


Fig. 4-6 Results of Cole-Cole plot

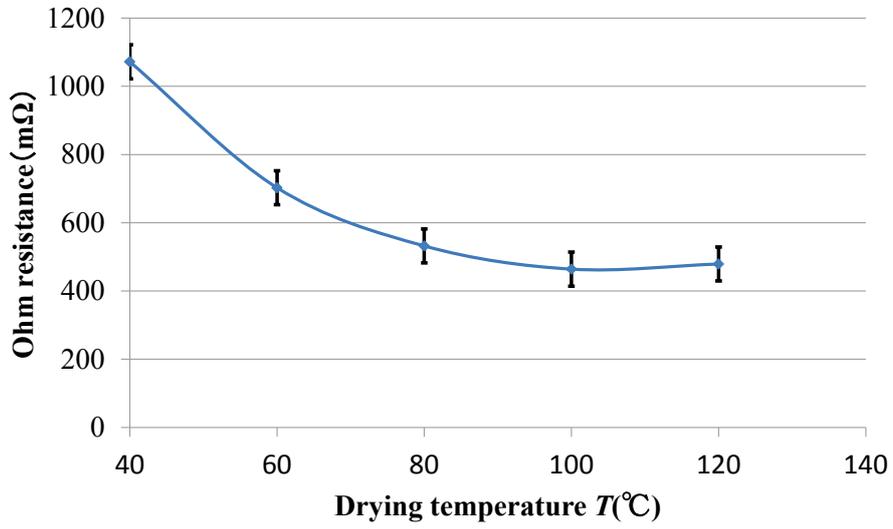


Fig. 4-7 Membrane resistance to obtained by Cole-Cole plot

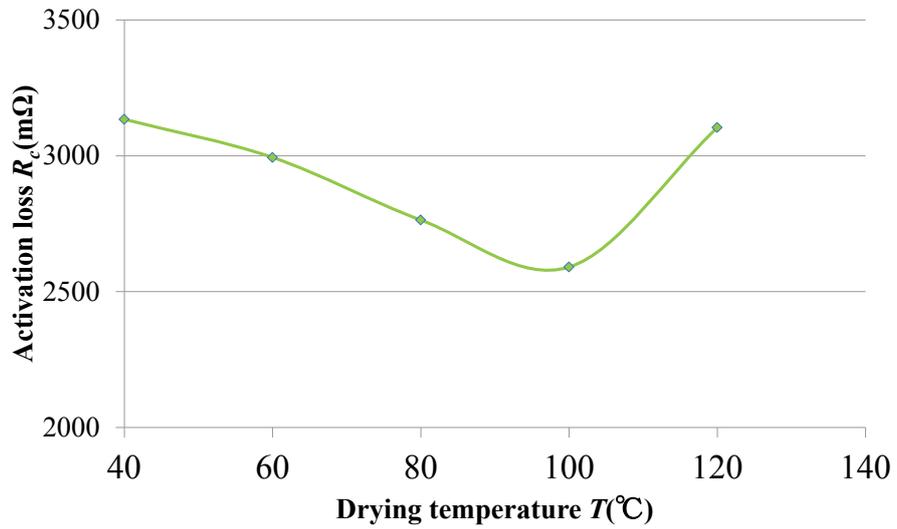


Fig. 4-8 Activation loss to obtained by Cole-Cole plot

#### 4.5 発電性能試験結果

I-V 特性の結果を Fig. 4-9 に示す。DMFC の開放電圧を抽出した結果を Fig. 4-10 に示す。また V を P で表した I-P 特性を Fig. 4-11 に示す。

開放電圧の計測結果より、全ての試料ではおよそ 0.5 V 付近であることがわかった。また、DMFC の理論起電力は 1.21V だが、今回の結果では大幅に低いことがわかる。これは、メタノールクロスオーバーの影響と DMFC の作動温度が低いことにより活性化損失が増大したことが原因だと考えられる。

I-P 特性は横軸が単位電極面積当たりの出力電流を表した電流密度を示し、縦軸が単位電極面積当たりの出力できる電力密度を示す。この I-P 特性の面積が大きいほど高い発電性能を有することを意味する。Fig. 4-10 より、乾燥温度  $T$  が 40 ~ 100 °C の範囲では乾燥温度が高くなるほど発電性能が高くなることが分かる。Cole-Cole プロットの結果では  $T=40 \sim 100$  °C の範囲では乾燥温度が高くなるほど半円の直径が小さくなっていることから、活性化損失  $R_c$  が小さくなってお

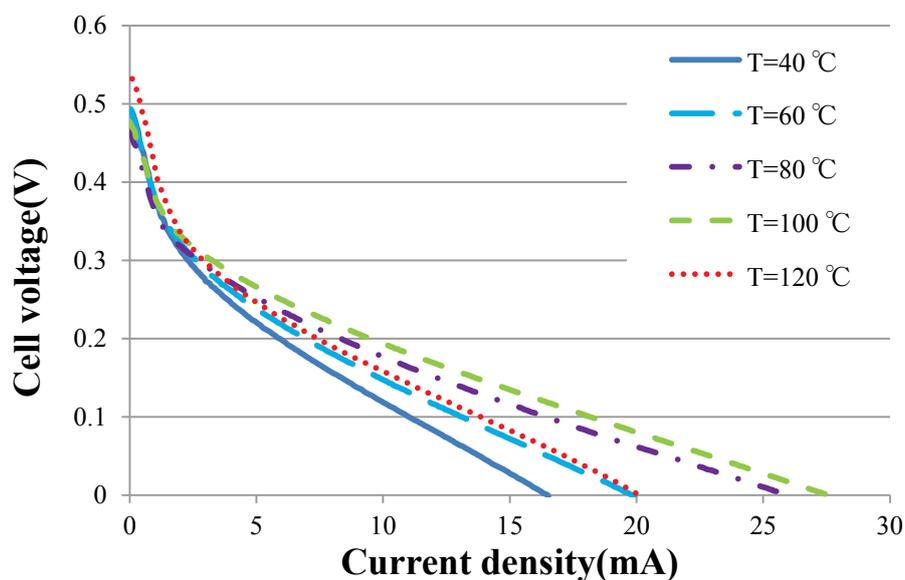


Fig. 4-9 Results of I-V characteristic

り作製時の乾燥温度が高くなるにつれて酸化還元反応を起こしやすい触媒層になっていることが分かった。活性化損失  $R_c$  が減少したということは、触媒が燃料と多く触れられる領域が増加していることを意味している。そのため、活性化損失  $R_c$  が減少した結果と Fig.3-8 の結果を照らし合わせると作製時の乾燥温度が高くなるにつれて触媒層の表面積が増加していると考えられる。しかし 120 °C で作製した触媒層を用いた場合、発電性能が 100 °C よりも大幅に減少していることが分かる。これは 4.4 節で述べたように作製時の熱によって触媒層中の電解質が劣化し反応面積が減少したためだと考えられる。

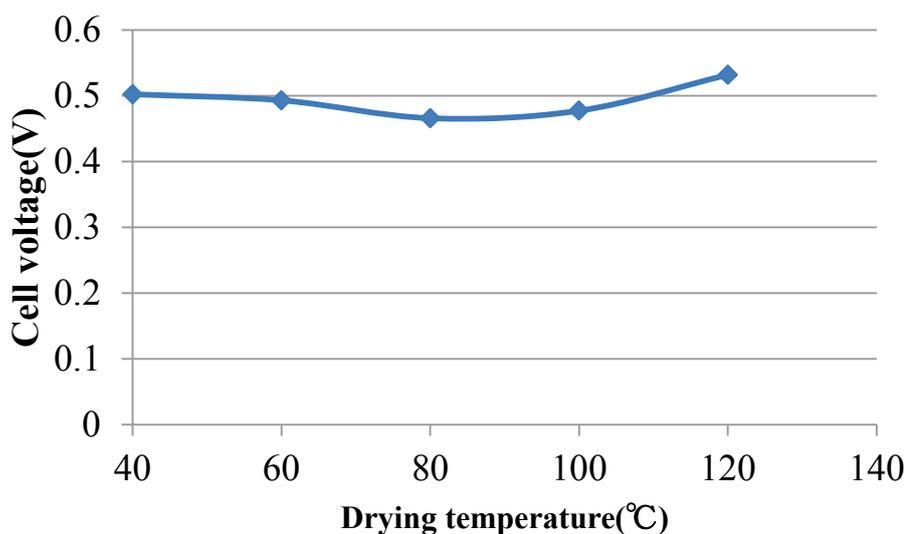


Fig. 4-10 Result of open circuit voltage

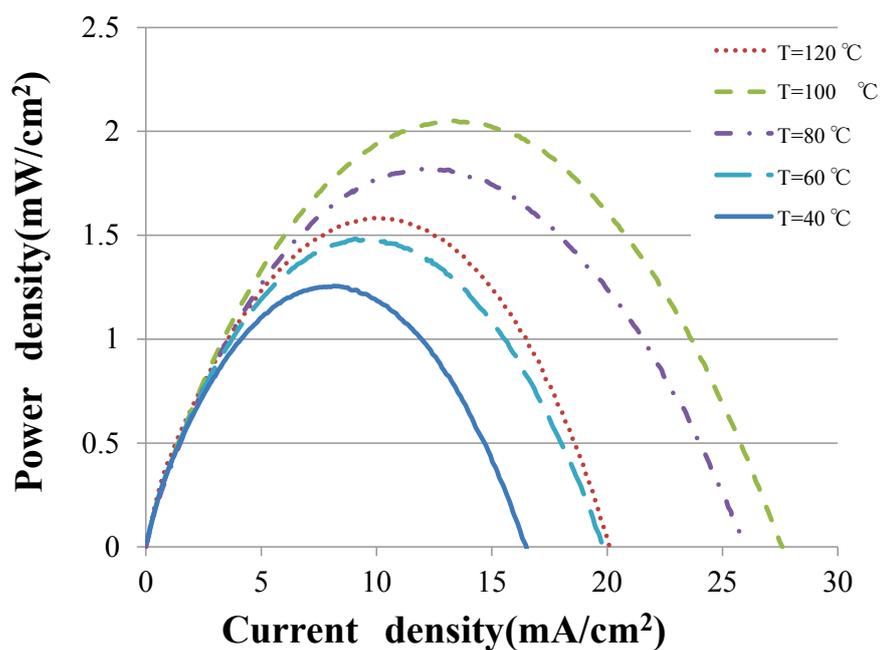


Fig. 4-10 Results of I-P characteristic

#### 4.6 総括

4 章では静電噴霧法により堆積基板の乾燥温度を変化させて作製した触媒層を用いて Cole-Cole プロットの測定および発電性能試験を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) インピーダンスの測定結果を用いた Cole-Cole プロットから膜抵抗  $R_s$  を乾燥温度ごとに比較した結果、膜抵抗  $R_s$  は乾燥温度が増加するごとに減少していく傾向にあることが分かった。これは、乾燥温度ごとに溶媒の揮発速度が違うためだと考えられる。SEM の結果と照らし合わせると乾燥温度が低い場合、触媒層が微粒子状に堆積しないため膜厚が薄くなり電解質膜と接触しづらくなったか表面積低く接触面積が小さいため膜抵抗が減少したのではないかと考えられる。
- (2) インピーダンスの測定結果を用いた Cole-Cole プロットから、活性化損失  $R_c$

は乾燥温度 100 °Cを中心に増加することが分かった。 $T=120$  °Cの時に活性化損失  $R_c$  が増加する理由として触媒層中の電解質が高すぎる熱によって劣化したためだと考えられる。

- (3) I-V 特性およびI-P 特性により発電性能を作製した乾燥温度ごとに比較してみると、 $T=40\sim 100$  °Cまでは作製時の乾燥温度が増加していくと発電性能が増加していくことが分かった。これは、作製時の乾燥温度が高い場合、微粒子状に堆積するため、反応面積が増加したため発電性能が向上していくと考えられる。120 °Cの時に発電性能が低下した理由として、触媒層内の電解質が劣化したことにより反応面積が減少したためだと考えられる。

#### 参考文献

- (1) 江頭雅之,小林紀輝,北岡徳大,矢澤翔大,工藤祐輔,中西哲也: 静電噴霧法を用いたDMFC用触媒層の乾燥温度を変化させた時の性能の推移, 静電気学会講演論文集, **2017(2017)**pp. 87-92
- (2) 橋本昌樹: 静電噴霧法で作製した直接メタノール型燃料電池用電解質膜の作製と評価,日本大学生産工学部 平成22年度卒業論文(2011)pp.10-13
- (3) UMEDA Minoru, KAWAGUCHI Syunsuke, UCHIDA Isamu:Characterization of Membrane Electrode Assembly for Fuel Cells Prepared by Electrostatic Spray, Jpn J App Phys Part1, **45**[7](2006) pp.6049-6054
- (4) 江頭雅之,白川雄基,矢澤翔大,工藤祐輔,蒔田鐵夫: 静電噴霧法により作製した触媒層を用いたDMFCの発電性能評価, 電気気学会全国大会講演論文集, **2017** Page.ROMBUNNO.1-102(CD-ROM)
- (5) 板垣昌幸: 電気化学インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析, pp.4,61,82, 丸善出版(2014)
- (6) James Larminie Andrew Dicks 共著 槌屋治紀 訳: 解説燃料電池システム

pp.6-9,pp.64-65, オーム社(2006)

## 5章 熱による電解質劣化の確認

4章の実験結果から120℃の乾燥温度で作製した触媒層の発電性能およびインピーダンスは、100℃よりも発電性能が低下しインピーダンスが増大したことが分かった。この原因として作製時の高すぎる熱により触媒層中の電解質が劣化したためインピーダンスが増加し発電性能が低下したと考えられる。5章では熱による電解質の劣化を確認する。

### 5.1 実験方法

3.1節で作製した燃料極側の触媒溶液を用いてハケ塗りにより触媒層を作製した。このとき、従来法であるハケ塗りを用いて新たな触媒層を作製した理由として3章で作製した触媒層は使用回数を重ねると触媒被毒によって白金に一酸化炭素が吸着し、反応面積が減少することによって徐々に性能が低下してくる。

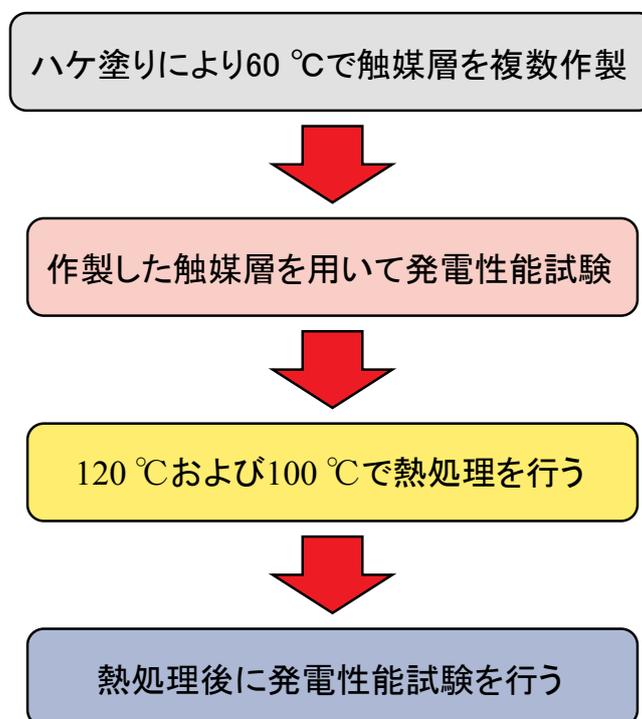


Fig.5-1 Flowchart of experiment

そのため、3章で作製した触媒層を熱処理し劣化させ運転すると熱による電解質の劣化なのか使用頻度による劣化なのか分からなくなる。そのため、性能にバラつきは生じるがハケ塗りにより燃料極側の触媒層を新たに作製しその中で最も性能の良いものを用いた。作製時の乾燥温度は電解質が熱により劣化しないと考えられる 60 °C で作製した。塗布した白金量は 1 mg として作製を行った。

触媒層中の Nafion の劣化を確認するため以下の実験フローに基づき実験を行った。今回行った実験フローを Fig.5-1 に示す。本実験では  $T=60$  °C の乾燥温度によりハケ塗り作製した触媒層を用いて発電性能試験を行った。このとき、DMFC の運転条件は 4.3 節と同様の作動条件で実験を行った。次に 60 °C で作製した触媒層の中で最も性能が良い試料を二つ選定し 120 °C および 100 °C の乾燥温度でそれぞれ 3.5 時間熱処理を加えた。その後、熱処理を加えた燃料極側の触媒層を用いて DMFC の運転を行い Cole-Cole プロット、I-V 特性、I-P 特性の測定を行い、さらに最大電力点の比較を行った。周波数範囲は 0.03 Hz ~ 10 kHz でを行い、負荷電流は 20 mA で行った。負荷電流の値が前章と違うのは 4.1 節で作製した触媒層を熱処理した所 40 mA の電流を出力できず、そのまま Cole-Cole プロットを測定してしまうと周波数が低い時に容量側のインピーダンスが増加してしまい電圧降下により DMFC の端子電圧が 0 V になってしまう。今回はそれを防ぐため負荷電流の値を 20 mA とした。さらに、重畳電流は 16.5 mA として測定を行った。

## 5.2 発電性能試験結果

Fig.5-2 から Fig.5-4 まで熱処理前後の結果を示す。Fig.5-2 は I-V 特性の結果であり、Fig.5-3 は I-P 特性の結果、Fig.5-4 は最大電力点を抽出した結果である。Fig.5-3、Fig.5-4 より熱処理を加えた後最大電力点が 100 °C および 120 °C の時は

どちらも下がることが分かる。これは、静電噴霧法よりも熱処理の時間が多いためだと考えられる。静電噴霧法では熱処理の時間が3.5時間だが今回用いた実験ではハケ塗りの作製時間に2時間程度かかり、さらに3.5時間それぞれの温度で熱を加えているので静電噴霧法よりも熱処理の時間が多いそのため、100℃でも性能が低下したのではないかと考えられる。また、120℃の熱処理を加えた触媒層の方が低下の割合が大きい。このことから、触媒層中のNafionは熱によって劣化し性能が低下したと考えられる。

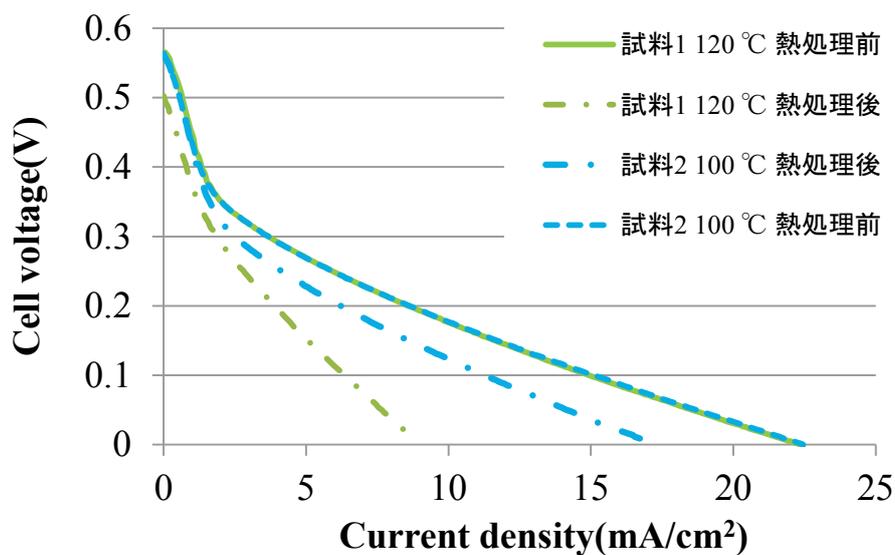


Fig.5-2 Change of I-V characteristic when heat treatment

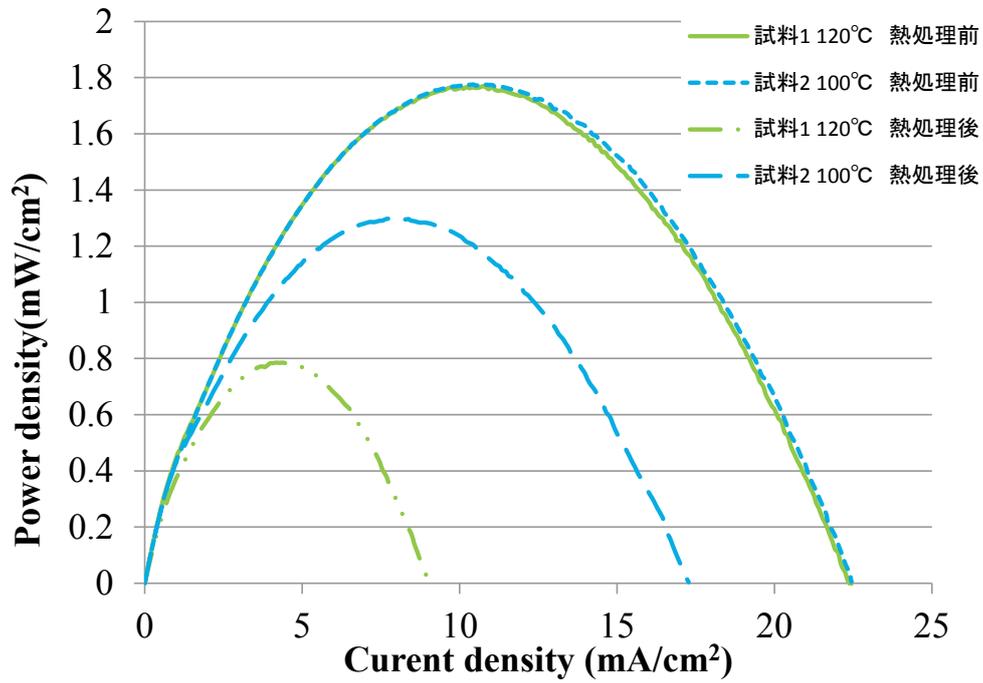


Fig.5-3 Change of I-P characteristic when heat treatment

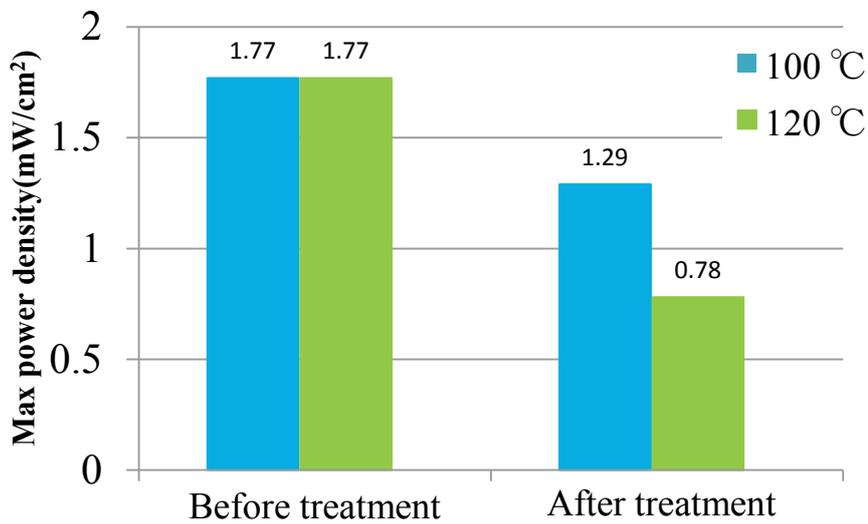


Fig.5-4 Change of max power density when heat treatment

### 5.3 交流インピーダンス法による Cole-Cole プロットの結果

5.1 節で作製した触媒層の熱処理を行う前と行った後のインピーダンスを Cole-Cole プロットにより測定した。結果を Fig.5-5 および Fig.5-6 に示す。さらに Fig.5-7 には Cole-Cole プロットから読み取ったインピーダンスの膜抵抗  $R_s$  を示す。Fig.5-5 および Fig.5-6 より 120 °C と 100 °C のインピーダンスを比較すると 100 °C のインピーダンスは若干半円の直径が大きくなっているがほとんど変化がないが、120 °C で熱処理を行った場合、膜抵抗  $R_s$  が大幅に変化している。これは熱によって触媒層内の電解質が劣化し、電気抵抗が増大したことを意味している。触媒層中の Nafion は生成した水素イオンの通路の役割を持ち Nafion の内部には水素イオンのみが通れる箇所が存在する<sup>(1)(2)</sup>。この水素イオンの通り道が熱によって破壊されたためイオン導電率が減少し膜抵抗が増加したのではないかと考えられる。

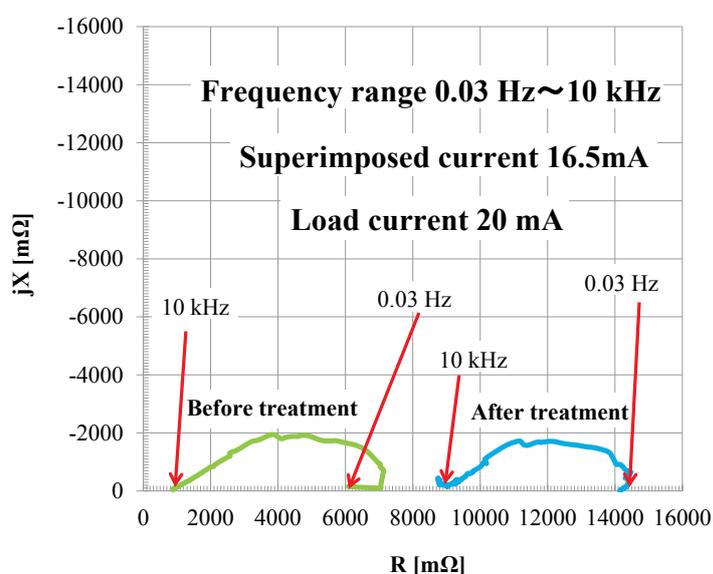


Fig.5-5 Results of Cole-Cole plot  
when heat treatment by 120 °C

しかし、この結果は4章と整合性が取れない。この結果は触媒層の構造が違うためだと考えられる。触媒層内の電解質材料は二つの役割が存在する。一

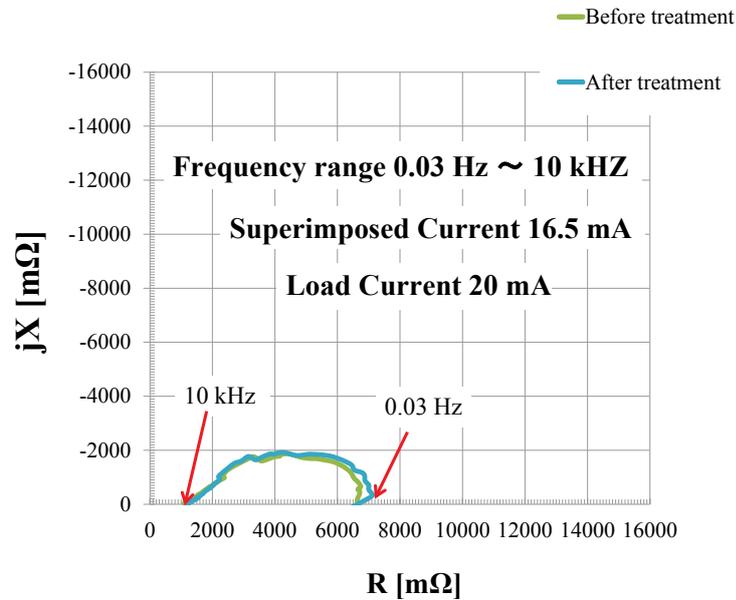


Fig. 5-6 Results of Cole-Cole plot when heat treatment by 100 °C

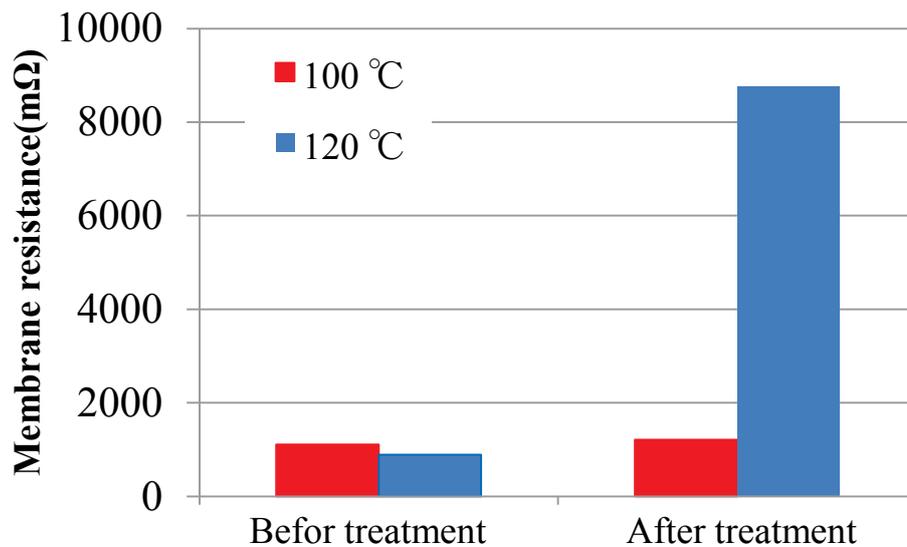


Fig.5-7 Change of membrane resistance when heat treatment

つ目は、Fig.2-3 に示したように反応面積として、三相界面を形成する役割である。もう一つの役割は、燃料極側で生成された水素イオンの燃料極から空気極への経路となることである。触媒層内の電解質材料が水素イオンの経路として用いられる割合と、反応面積に用いられる割合は同じ電解質材料を塗布しても触媒層の構造によって変わると考えられる。作製方法ごとの触媒層内の電解質材料の劣化の様子を Fig.5-8 に示す。

静電噴霧法の場合は、ハケ塗りで作製した触媒層よりも表面積が大きく、電解質材料が反応面積として用いられる割合が大きい。作製時の乾燥温度が高く

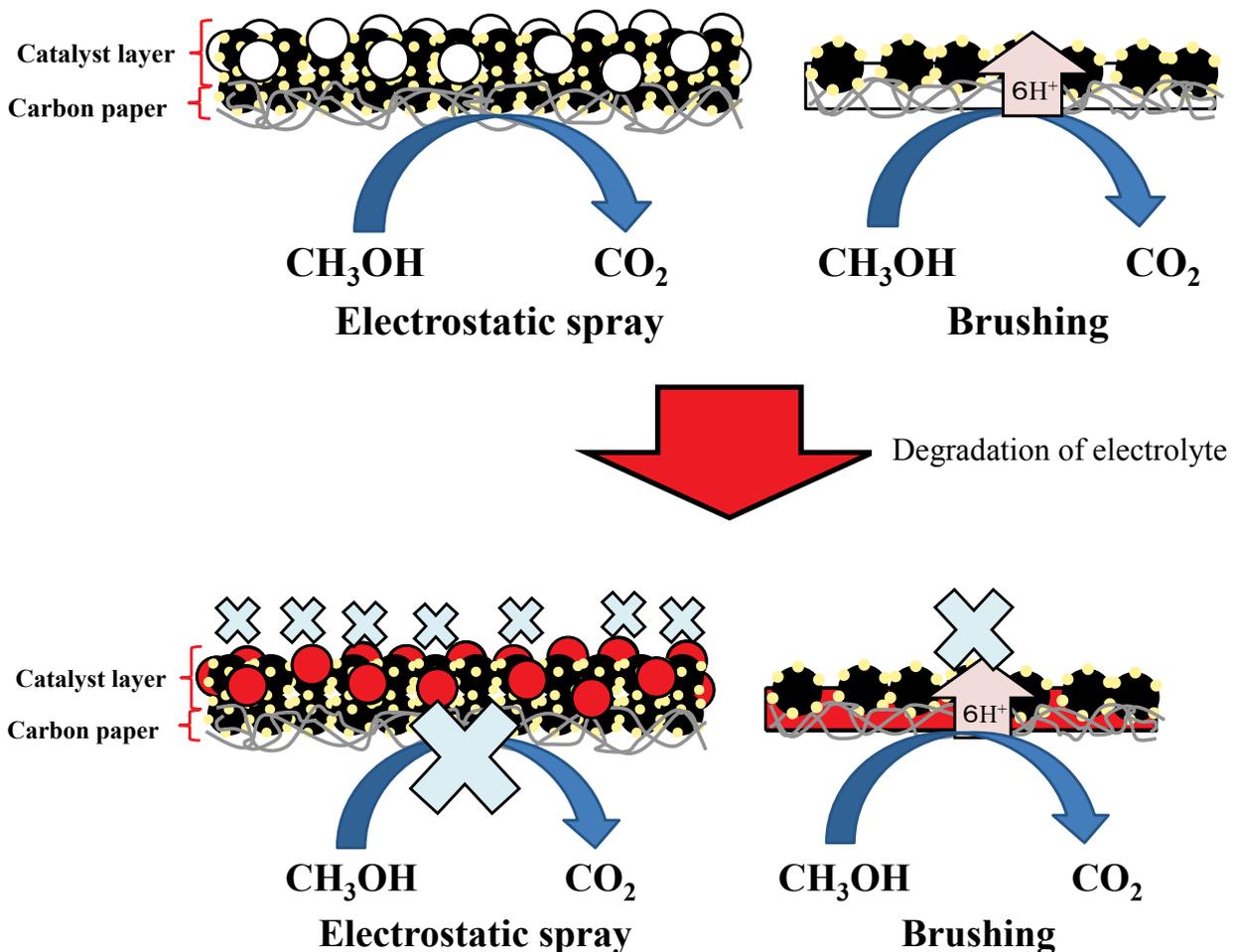


Fig.5-8 Discrepancy of increasing impedance by catalyst layer structure

なるほど触媒層の堆積した粒子径が小さくなっていったことから、反応面積も増加したと考えられる。その結果、40~100 °Cの範囲では活性化損失が減少したと考えられる。しかし、120 °Cで触媒層を作製した場合、電解質材料が劣化してしまい、三相界面が形成できなくなり活性化損失が増大したと考えられる。

ハケ塗りで作製した触媒層は静電噴霧法で作製した触媒層よりも表面積が小さいと考えられる。そのため、触媒層内の電解質材料は水素イオンの経路として用いられる割合が多いと考えられる。そのため、電解質材料が高すぎる熱によって劣化した場合、水素イオンの経路が破壊されると考えられる。その結果、ハケ塗りで作製した触媒層の膜抵抗  $R_s$  が増加したと考えられる。

#### 5.4 総括

5章では熱による電解質劣化の確認を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) ハケ塗りによって60 °Cで触媒層を作製した後、120 °Cおよび100 °Cで熱処理を行い発電性能を比較した。その結果、100 °Cと120 °Cで熱処理を行った場合発電性能が低下したが120 °Cで熱処理を行った触媒層の方が低下の割合が大きかった。このことから、熱処理時の温度が高いほど触媒層中の電解質材料が劣化しやすいと考えられる。

(2) 発電性能試験を行った後 Cole-Cole プロットを測定しインピーダンスの計測を行った。その結果、120 °Cで熱処理を加えた触媒層の膜抵抗が増大した。これは、触媒層中の Nafion の劣化によりイオン電導率が低下したことを意味する。このことから、熱によって Nafion が劣化したことにより水素イオンの通り道が破壊され結果として発電性能の低下につながったのではないかと考えられる。

また、4章の交流インピーダンス法の結果と違い、触媒層内の電解質材料の劣

化によって膜抵抗が増大した理由として、触媒層の構造が違うからだと考えられる。触媒層の構造が違うため、水素イオンの経路や反応面積としての役割に用いられる割合が異なり、DMFCのインピーダンスの膜抵抗が増加したと考えられる

#### 参考文献

- (1) 田辺繁:燃料電池基礎マスター, pp.71-72, 電気書院(2009)
- (2) James Larminie Andrew Dicks 共著 槌屋治紀 訳 解説燃料電池システム pp.6-9,pp.64-65, オーム社(2006)

## 6章 総括

本研究では静電噴霧法を用いて DMFC 用触媒層を作製するための最適条件を明らかにすることを試みた。まず始めに静電噴霧状態を観察することで安定したコーンジェットモードが得られる噴霧条件を検討した。その後、DMFC 用の触媒層を作製し、作製時の乾燥温度  $T$  により触媒層の表面や発電性能および DMFC のインピーダンスがどのように変化するかを調べた。さらに、 $T=100$  °C および  $T=120$  °C で熱処理を行い熱による触媒層中の電解質を確認した。得られた知見を以下に示す。

### 6.1 静電噴霧法による触媒層の作製

(1) 静電噴霧法を用いて燃料極側の触媒溶液を噴霧しコーンジェットモードが得られる噴霧条件の検討を行った。その結果、全ての流量で  $V_a=-7.0\sim-8.0$  kV の範囲でコーンジェットモードにより均一な噴霧ができることが分かった。さらに、印加電圧  $V_a$  が  $-7.0$  kV よりも低かった場合噴霧中に液だれの様な径の大きい液滴が発生することが分かった。これは、 $V_a=-7.0$  kV 以下で噴霧をする場合、液滴が分裂を起こす際に触媒溶液の表面張力が Taylor コーン先端に生じている静電気力よりも大きいため微細化を阻害すると考えられる。この白い線は触媒層を作製する際、カーボンペーパーの撥水性によって液だれを生じてしまうと考えられる。

(2) 3.2 節で得られた噴霧条件を元に堆積基板の乾燥温度を変化させて触媒層の作製を行った。その結果、噴霧範囲は乾燥温度  $T$  に依存しないことが分かった。しかし、作製した触媒層の表面を SEM で観察してみると表面が乾燥温度ごとに変っており低い乾燥温度で作製した場合、触媒層が微粒子状に堆積しないこ

とが分かった。これは、乾燥温度ごとに溶媒が揮発する速度が違うためだと考えられる。乾燥温度が低い場合、溶液中の溶媒が揮発する前に塗布された溶液の粒子同士が凝集により結合してしまい大きな粒子となってしまうため微粒子状に堆積しないと考えられる。そして、作製時の乾燥温度が高くなるにつれて微粒子状に堆積していくのが分かる。このことから、作製時の乾燥温度が高いほど触媒層の表面積が大きくなると考えられる。

## 6.2 発電性能試験

(1) 乾燥温度  $T$  を変化させて触媒層を作製し DMFC の I-V 特性・I-P 特性による発電性能および Cole-Cole プロットを測定した。その結果、 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  で作製した触媒層を用いた場合、作製時の乾燥温度が高くなるほど発電性能が向上していることが分かった。これは、作製時の乾燥温度が変わると触媒層の表面形状が変わるためだと考えられる。Cole-Cole プロットの結果より、乾燥温度  $T$  が高くなるにつれて膜抵抗  $R_s$  および活性化損失  $R_c$  が減少していくのが分かった。これは作製時の乾燥温度が高くなるにつれて微粒子状に堆積するためだと考えられる。膜抵抗  $R_s$  は燃料電池の抵抗値の合計を表している。そのため、微粒子状に触媒層が堆積する場合、空間を多く含むようになり膜厚が厚くなり表面積も増加すると考えられる。触媒層の表面積や膜厚が増加するほど電解質膜と接する場所が多くなり生成された水素イオンが通りやすくなると考えられる。その結果、膜抵抗  $R_s$  が減少したと考えられる。

活性化損失  $R_c$  についても  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲では乾燥温度  $T$  が高くなるにつれて減少していることが分かる。活性化損失  $R_c$  は触媒の利用率が向上すれば減少すると言われている。このことから、作製時の乾燥温度  $T$  を増加させると触媒が微粒子状に堆積し白金の利用率が増加したと考えられる。そのた

め活性化損失  $R_c$  が減少したと考えられる。

しかし、乾燥温度  $T=120$  °C で作製した触媒層は乾燥温度  $T=100$  °C の触媒層よりも活性化損失  $R_c$  および膜抵抗  $R_s$  が増加しているのが分かる。それに伴い、発電性能が低下したことが分かった。これは乾燥温度  $T=120$  °C の時、触媒層中の電解質材料が熱によって劣化したためだと考えられる。触媒層中の電解質材料はメタノール燃料から水素イオン取り出す役割を持っており熱により劣化したため化学反応が起こりづらくなり活性化損失が増加したと考えられる。

### 6.3 熱による電解質劣化の確認

乾燥温度  $T=120$  °C で作製した際の触媒層中の電解質材料の劣化を確認するために乾燥温度  $T=60$  °C でハケ塗りにより触媒層を複数枚作製し I-P 特性および Cole-Cole プロットを測定した。その後、作製した触媒層を  $100$  °C および  $120$  °C で熱処理を行った後に DMFC に組み込んで I-P 特性および Cole-Cole プロットにより評価を行い温度による触媒層中の電解質材料の劣化を検討した。その結果、 $100$  °C で熱処理を行った触媒層よりも  $120$  °C で熱処理を行った触媒層の方が I-P 特性の低下の割合が大きかった。さらに Cole-Cole プロットの結果より  $120$  °C で熱処理を行った触媒層は膜抵抗  $R_s$  が増加したことが分かった。これは、触媒層中の電解質材料が高すぎる熱によって劣化することにより水素イオンの経路が壊れたため膜抵抗  $R_s$  が増加したと考えられる。

また、電解質材料が劣化しても触媒層の構造によって大きく異なることがわかった。これは触媒層の構造が異なることで同じ電解質材料を塗布しても、水素イオンの経路と反応面積に用いられる割合が異なるからだと考えられる

## 使用器具

器具名	型式	メーカー
直流高圧電源	HSL-10W	
注射針		星盛堂医療機器
スライダック	V-130-5	ADVANTEST
デジタルマルチメーター	PC20	三和電気計器株式会社
シリンジポンプ	CSP-100S	大研医器株式会社
シリンジ(10ml)	SS-10SZ	TERUMO
シリンジ(50 ml)	SS-50ESZ(横口)	TERUMO
超音波洗浄機	AS486	アズワン株式会社
マイクロセラミックヒーター	MS-2	坂口電熱株式会社
ヒーター	HPA1914B	Thermo Fisher scientific,
デジタルトルクレンチ	WP-030	eclatorq
電子天秤	AUW220D	島津製作所
リアルサーフェスビュー顕微鏡	VE-7800	キーエンス
FC インピーダンスメーター	KFM2005	菊水電子工業株式会社
白金薄膜測温抵抗体温度センサ	T-300PC	三和電気計器株式会社
温度調節器	EC-II	アズワン株式会社
マルチ水質測定器	CD-4307SD	マザーツール
エアポンプ	CHIKARAα4000SW	株式会社ニッソー

## 使用材料

材料	等級・型式	メーカー
エタノール	鹿 1 級	関東化学株式会社
メタノール	鹿 1 級	関東化学株式会社
0.5 mol/L 硫酸		関東化学株式会社
精製水		有限会社 大和化研
電解質膜	Nafion117	Dupont
Nafion 溶液	DE1021	Dupont
Pt-Ru/C (20 % on Vulcan XC-72)		
Pt/C (20 % on Vulcan XC-72)		
カーボンペーパー	TGP-H-60	東レ株式会社

## 謝辞

この度は私の博士論文を完成させるにあたり、多くの方のご指導・ご支援いただきしました。

主査である中西哲也教授には、私が不出来なばかりに多大なご迷惑をおかけ致しました。さらに学位論文の審査後には休みの日などに論文の修正を手伝っていただき大変助かりました。また、公聴会前に自信を持って発表しろという言葉は大変励みとなりました。中西先生の多大なご助力があったからこそ未熟な私が学位論文を完成できました。

副査である小井戸純司教授には英語の表現や文章の表現などを指導していただきました。私の拙い文章が分かりやすくなるよう指導していただきました。私の論文が他者にも分かりやすく読みやすくなったのは小井戸先生の指導のおかげです。

副査である機械工学専攻の野村浩司教授には燃料電池と静電噴霧法の研究の専門家として、本論文の完成にあたり多大なご助力をいただきました。私が間違えていた部分の指摘や、私が考えていなかったことを質問していただいたことで私の論文の完成度が高くなり、燃料電池や静電噴霧法の理解もさらに深まりました。今回、お忙しい立場でありながら私の学位論文の指導・審査を担当していただき大変感謝いたします。

蒔田鐵夫特任教授には、私が博士後期課程1年～2年まで指導教授を担当され研究の進め方のご指導をいただきました。私のことを常に気にかけてくれ、研究の進捗状況が良くないときに的確なアドバイスをしてくださり、大変感謝いたします。

工藤祐輔准教授には、私が学部3年生のときにゼミナール配属されてから博士論文を完成するまで指導教員として、大変お世話になりました。私が研究に

煮詰まったときに相談に乗ってくれたり、博士はどういう風に研究を進めていくかなど、研究者としての心構えを時には厳しく、時には優しく教えて頂きました。また、学論文を執筆中に常に私の体調に気を使ってくくださったことはすごく嬉しかったです。本論文が完成したのは工藤先生のご指導や支援があったからだと考えております。本論文の作成にあたり多大なご支援・ご指導心より感謝いたします。

助手の矢澤翔大先生には私が4年生のときから研究の指導だけでなく先輩として後輩にどう接するか、先輩としての在り方や大学院生としての心構えを教えていただきました。私が後輩に指導できるようになったのも矢澤先生が普段から私に先輩としての在り方を教えてくださったおかげです。また、ゼミでは毎回の確かなコメントをくださったおかげで研究が大いに捗りました。

本研究の発案者である橋本昌樹氏には、私が大学4年生のときに研究を進めるにあたり、必要な知識であったり論文の指導などを厳しくしてくださいました。私がこの研究を遂行できたのも私が4年生のときに橋本先輩が指導してくださいったおかげです。

大学院生の伊藤ヒカル氏、田中智之氏、今井寛弥氏には私が学位論文を執筆中に、WINCOMの仕事の代理を引き受けてくれたり、雑務や後輩の指導などを行ってくれて大変助かりました。おかげで無事、学位論文が完成しました。

共同研究者である三上智士氏、山岡昂大氏、白川雄基氏、小林紀輝氏、北岡徳大氏には研究を行うにあたり多くの実験を行っていただきました。本論文が完成したのは皆様の助力があったおかげです。実験が失敗したり、成功したり研究の苦楽を皆様と共にした日々は、私の人生で最も楽しい時間でした。皆様が、この研究に興味を持ってくれたおかげで、私が指導者としての経験を積むことができました。指導者として未熟な私ではありましたが皆様のおかげで貴

重な経験をすることができました。本研究の皆様のご尽力、心より感謝いたします。

工藤研究室の皆様にはゼミなどで研究の議論をしたことで、より完成度の高い論文を仕上げることができました。また、皆様がゼミの時間に質問してくれたおかげで、どのように発表したら専門外の人に自分の行ったことを分かりやすく伝えられるかを学ぶことができました。

最後に本研究の遂行にあたり多くのご指導・ご支援、心より感謝申し上げます。