

氏 名 吉宗 航

学位(専攻分野) 博士(工学)

学位記番号 総研大乙第286号

学位授与の日付 2024年3月22日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 Quantum Beam Analysis for Development of Polymer Electrolyte Fuel Cells

論文審査委員 主 査 青木 裕之
物質構造科学コース 教授
遠藤 仁
物質構造科学コース 准教授
瀬戸 秀紀
物質構造科学コース 教授

博士論文の要旨

氏 名：吉宗 航

論文題目：Quantum Beam Analysis for Development of Polymer Electrolyte Fuel Cells

脱炭素社会の実現に向けた技術のひとつとして、水素を燃料とする燃料電池車に期待が寄せられている。そのような背景をもとに、世界初の量産燃料電池自動車の販売が2014年に開始された。そのわずか6年後である2020年には、50%性能向上を達成した燃料電池車が市場に投じられている。商用車への展開を含めた燃料電池車の普及を見据え、さらなる研究開発が進められている。

燃料電池車には、駆動源として固体高分子形燃料電池が採用されている。固体高分子形燃料電池は多孔質部材の積層構造であり、物質輸送制限による性能低下が高機能化における課題のひとつになっている。本論文は、固体高分子燃料電池内部の物質輸送現象に焦点をあて実施した量子ビーム解析による構造解析に関する研究をまとめたものであり、電気化学反応場である触媒層を対象とした第1部と物質輸送特性を支配するガス拡散層を対象とした第2部で構成されている。

第1章では、高分子形燃料電池の高機能化に関する現状と課題を整理し、本論文で利用した量子ビーム解析手法の原理について簡潔にまとめ、本研究の目的について述べた。

第1部(第2-5章)では、中性子小角散乱法と中性子反射率法を用いて、白金及びカーボン表面への高分子電解質吸着挙動を調べた。触媒層は白金担持カーボンと高分子電解質から構成される。触媒層内部において、高分子電解質は偏析しているが、一部は白金表面への高密度な吸着層を形成し白金表面への酸素輸送を制限することで性能低下することが知られている。第2-4章では、触媒インクを対象に中性子小角散乱法を実施し、触媒層を製造するために作製する触媒インクの段階で、白金担持カーボン上に高分子電解質吸着層が形成されていることを明らかにした。白金担持量(第2章)、高分子電解質添加量(第3章)、温度(第4章)によって、触媒インクにおける高分子電解質の吸着状態が変化することを紹介し、触媒層における高分子電解質の吸着・偏析状態の制御方法の指針を提示した。第5章では、異なる表面性状のカーボン表面に対する高分子電解質の吸着挙動を中性子反射率法で評価した。シリコン基板上にスパッタ成膜したカーボン薄膜上に高分子電解質をスピコートにより成膜したものを触媒層のモデル試料として用いた。また、表面性状の異なるカーボン試料として、スパッタ処理により成膜した直後のもの、硝酸により親水化処理したもの、親水化処理後にアンモニア窒化処理したもの、を採用した。アンモニアにより窒化処理したカーボン表面上に高密度な高分子電解質層が形成されることを見出し、白金表面への高分子電解質吸着抑制手法として、カーボン材料の表面改質の可能性を見出した。

第2部(第6-8章)では、X線コンピュータ断層像(CT)法を用いて、ガス拡散層内部の細孔構造を調べた。ガス拡散層は、マイクロスケールの細孔を有する基材(カーボンファイバー層)とナノスケールの細孔を有するマイクロポラス層(カーボンブラック層)から構成され、複雑な細孔形態が酸素輸送を制限している。第6章では、実際の使用環境を模擬す

るために圧縮した燃料電池ガス拡散層の細孔構造を X 線マイクロ CT により評価解析し、構造から予測されるガス拡散性と燃料電池評価から評価したガス拡散性の相関関係を明らかにした。第 7 章では、液水存在下におけるガス拡散層のガス拡散性に着目し、凝縮により生成した液水と発電により生成した液水の存在下ではガス拡散性が異なることを示した。第 8 章では、マイクロポーラス層の細孔構造を制御手法として粉体成膜プロセスを提案し、毛細管力による液水排出能力を高めるために積層方向に対して細孔径に傾斜のある多層膜を作製した。粉体成膜マイクロポーラス層の細孔構造を X 線ナノ CT により評価解析し、界面が明瞭な多層膜が形成されていること、狙い通りに細孔径に傾斜が存在することを示した。さらに、このような細孔傾斜のある多層膜には、毛細管現象を駆動力とした液水排出効果があることを燃料電池性能評価により明らかにした。

第 9 章では、総括として本論文のまとめを示すとともに、今後の展開について述べた。

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 吉 宗 航

Title
論文題目 Quantum Beam Analysis for Development of Polymer Electrolyte Fuel Cells

高分子電解質燃料電池（PEFC）は水素と大気中の酸素から電流を発生するデバイスであり、近年に急速に普及している電動自動車のエネルギー源の一つとして注目されている。そのため PEFC は基礎的・応用的観点から盛んに研究が進められている。本博士論文は、PEFC の性能を支配するナノ～マイクロメートルスケールの内部構造に着目し、これを中性子と放射光を用いて明らかにした研究内容をまとめたものである。

本論文の背景と目的が述べられた第 1 章に続いて、論文は 2 部によって構成されている。PEFC では、白金粒子表面での水素と酸素の反応、生成したプロトンの輸送など様々なプロセスが生じているが、その中でも抵抗過電圧に大きな影響を与える酸素分子の拡散を支配する PEFC のナノ～マイクロメートルスケールの構造に着目している。第 1 部は PEFC 内で電気化学反応の場となる白金触媒を担持したカーボン粒子とアイオノマー（電解質官能基を有する高分子）で構成される触媒層のナノ構造解析を取り扱っており、第 2 部は電極へ水素・酸素ガスを供給するガス拡散層のマイクロメートルスケールの構造解析について述べられている。

第 1 部の第 2～4 章では中性子小角散乱による触媒層の構造解析を行った。触媒層は白金ナノ粒子が担持されたカーボン粒子とアイオノマーで構成されたフィルムであるが、その成膜に用いる溶液（触媒インク）におけるカーボン粒子状へのアイオノマーの吸着状態を評価した。カーボン粒子の粒径分布をシュルツ分布によって近似し、アイオノマー分散液のスペクトルをテンプレートとした解析を行うことで、白金担持カーボン粒子へのアイオノマーの吸着挙動を定量的に評価することに成功した。触媒層作製時におけるアイオノマー濃度や調製温度とアイオノマーの吸着量との相関を明らかにすることで、効率の高い触媒層を作製するための設計指針を与える知見を得た。第 5 章ではアンモニア処理によるカーボン改質による電池特性の向上のメカニズムに着目し、カーボン表面におけるアイオノマーのナノ構造の観点から研究を行った。構造評価のためのモデル系として、平面上カーボン基板上のアイオノマー吸着膜に対して中性子反射率による構造解析を行った。その結果、アンモニア処理したカーボン表面近傍に密度の高いアイオノマーの界面層を形成することを明らかにした。さらに X 線光電子分光や分子動力学計算を併用することで、このような界面層の形成は、アンモニア処理によってカーボン表面に導入された窒素原子上の正電荷による強い静電相互作用によるものであることが示された。

第 2 部では触媒層に空気を供給するガス拡散層を放射光を用いたイメージングによって評価した。ガス拡散層は内部に細孔を有した構造となっており、その三次元構造をトモグラフィによって直接観察し、燃料電池中におけるガスの拡散経路を定量的に評価した。圧縮水銀ポロシメトリーでの評価を合わせて行うことで、拡散層中のナノメートルからマ

マイクロメートルスケールの細孔構造と酸素の輸送特性について研究し、ガス拡散層中の酸素の拡散係数が細孔径と空隙率によって決定されることを明らかとすることで、細孔の構造から酸素ガスの拡散係数を予測することを可能にした。また、PEFC 動作時に発生する液体の水の分布とガス拡散との関係を明らかにするとともに、新しいガス拡散層の作製プロセスを提案した。

本研究は、産業的に重要な PEFC の性能を支配する因子をナノ～マイクロメートルスケールの構造の観点から量子ビームを用いて明らかにしたものであり、今後の PEFC の高性能化に向けた設計を行う上で重要な情報を与えるものと考えられる。本論文にまとめられた研究成果は、査読付き英文国際誌に筆頭著者として 7 報の論文を投稿、採択されている。さらに、筆頭発表者として国際会議において 5 件、国内学会では 14 件の研究発表がなされている。

博士論文本審査では、予備審査において指摘された事項（研究のまとめや今後の展望に関して、PEFC の技術開発や応用の観点だけでなく、背景となる学術的な観点からも論じるよう検討すること）について適切に対応されたことを確認した。

以上より、本審査委員会では博士論文審査は合格であると判断した。