環状モノマーから構成される高酸素透過性アイオノマー: 合成・物性・固体高分子形燃料電池用カソードへの適用

High Oxygen Permeability Ionomer Composed of Cyclic Monomers: Synthesis, Properties, and Application to Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes

平居丈嗣*・本村了*・渡壁淳*・中山優*・宮嶋達也**・田本加代子***・内田誠*** Takeshi Hirai, Satoru Hommura, Atsushi Watakabe, Suguru Nakayama, Tatsuya Miyajima, Kayoko Tamoto, and Makoto Uchida

固体高分子形燃料電池(PEFC)の高性能化に向けてカソード用アイオノマーの高性能化が必要 とされており、酸素還元反応の律速過程を軽減する高酸素透過性アイオノマー(HOPI)に注目が 集まっている。我々はフルオロスルホニル基を有する環状モノマー(SMD-E4)の新規合成法を開 発し、一次構造が全て環状モノマーから成る新規アイオノマーを合成した。基礎物性の評価から、 このアイオノマーが電解質の基本性能を維持しつつHOPIとして望まれる性能を示すことが示され た。HOPIをカソードに適用した膜電極接合体(MEA)の発電性能を詳細に調査した結果、特に 低湿度や高電流密度での性能向上を確認した。また、過電圧分離解析から触媒活性向上に起因する 活性化過電圧低減と、酸素透過性向上に起因する濃度過電圧低減も明らかとした。これは、触媒層 中の細孔容量を高く保つHOPIの特性がもたらすPt触媒とアイオノマーとの特異吸着の有効な回 避、およびアイオノマー自身の酸素透過性向上に加え、触媒層中の細孔容量の確保に因る Knudsen拡散向上に起因する。また高性能膜と組み合わせた発電評価から、HOPIをカソードに用 いたMEAが高性能かつ湿度に対する性能変動の小さい優れた特性を示すことを見出した。これら の結果から、HOPIは次世代PEFCに必要な低加湿・高出力密度といった厳しい条件下でその性能 を十分に発揮し、PEFCの高性能化実現に重要な働きを示すことが明らかとなった。

To enhance polymer electrolyte fuel cell (PEFC) performance, cathode ionomer performance must be improved by developing high oxygen - permeability ionomers (HOPIs) to mitigate the oxygen reduction reaction rate-limiting process of oxygen transport. We have developed a synthetic route for a cyclic monomer with a fluorosulfonyl group and synthesized an ionomer composed entirely of the cyclic monomers. Preliminary investigations have proven that the expected HOPI performance was achieved while maintaining basic electrolyte performance. The evaluation of the membrane electrode assembly in the fuel cell, with the HOPI as a cathode ionomer, showed confirmed improvements, particularly under low humidity and high current density conditions. The results of overvoltage component analysis showed a decrease in activation overvoltage and concentration overvoltage because of improved catalytic activity and enhanced oxygen permeability, respectively. These were attributed to the abilities of HOPI, including the prevention of specific adsorption between Pt catalysts and ionomers, improved oxygen transport due to high ionomer permeability, and increased Knudsen diffusion resulting from pore volume preservation in the catalyst layer. Cell evaluations combined with a high-performance membrane have shown that an MEA using the HOPI as a cathode ionomer exhibited enhanced performance and high robustness against humidity variations. Based on these results, the HOPI can fully demonstrate its performance under the harsh operating conditions of next-generation PEFCs, such as low humidity and high current density, indicating its crucial role in realizing high-performance PEFCs.

^{*}AGC株式会社 材料融合研究所 (takeshi.hirai@agc.com, satoru.honmura@agc.com, atsushi.watakabe@agc.com, suguru.nakayama@agc.com) **AGC株式会社 先端基盤研究所 (tatsuya.miyajima@agc.com)

^{***}山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター(ktamoto@yamanashi.ac.jp, uchidam@yamanashi.ac.jp)

1. 緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は水素および空気 中の酸素から電気化学的に電気を生み出す発電機であ り、CO₂フリー水素の活用による持続可能なエネルギ ーシステム構築に向けたキーデバイスとして期待され ている。PEFCは定地利用におけるコジェネレーショ ンシステムやモビリティ用動力源での活用、オフグリ ッドにおける発電手段等としての活用が検討されてい る。一方、CO₂排出量抑制の観点では、その寄与率が 高い運輸部門での脱炭素化が必須である。特にトラッ クをはじめとするHeavy Duty Vehicle(HDV)や航 空分野における寄与率が高いが、これらの用途は高負 荷・高出力・連続使用時間が長い等の特徴があり、リ チウムイオン電池をはじめとする既存の二次電池の活 用は困難と想定されているため、PEFCの適用に対す る期待が大きい。

PEFCの高性能化は触媒・電解質膜・アイオノマー といった構成部材の性能に寄与するところが大きい。 HDVのように高出力が求められる用途では、電解質 膜のプロトン輸送抵抗を可能な限り低減することに加 え、触媒活性を高めること、および触媒周辺の物質輸 送性を高めることにより、高活性・高出力なPEFCを 実現することが重要となる。触媒活性および物質輸送 性の向上は触媒および触媒担体の設計により実現可能 と考えられており、精力的な研究開発が進められてい る。一方、これらの性能向上は触媒を被覆し膜から伝 導してきたプロトンを触媒の反応中心へと供給する役 割を有する、アイオノマーの高性能化によっても実現 可能なことが先行研究により示されてきた。例えば、 Peronらは高イオン交換容量 (IEC=1.3, 1.4, 1.5 meq.g⁻¹) の短側鎖アイオノマーをカソードへ適用することで、 高電流密度での発電性能が向上することを報告してい る⁽¹⁾。またParkらは短側鎖アイオノマーの適用によ り、質量活性 (mass activity, MA) が向上すること を報告している⁽²⁾。一方、高電流密度条件では酸素 輸送性が律速になることから、高酸素透過性アイオノ マー(HOPI)の適用が顕著な高性能を示すことが報 告されている。Yamadaらはアイオノマーの密度を下 げる分子設計で酸素溶解性および透過性を約2倍に高 めることが可能であり、HOPIのカソードへの適用に より酸素還元電流の増大による触媒活性向上が見ら れ、I-V(電流-電圧)性能が向上することを報告した。 また発電性能を維持する観点ではPtの使用量低減が 可能になるとのコンセプトを提示した^(3,4)。Shimizu らは、HOPIの適用により発電性能の向上と共に、 IECにより触媒層の酸素拡散性および触媒の耐久性が 変動することを示し、HOPIを適用した触媒層設計の 指針を示した⁽⁵⁾。最近の研究ではアイオノマーの酸 素透過性を高める具体的なモノマー例が複数提案され ており、2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (MDO) $^{(6)}\xspace$, perfluoro (2-methylene-4-methyl-1,3dioxolane) (PFMMD)⁽⁷⁾, perfluoro-(2,2-dimethyl-1.3-dioxole) (PDD)⁽⁸⁻¹¹⁾ のように、ポリマーの主鎖 に環構造を導入できるモノマーとの共重合によりアイ オノマーの酸素透過性が向上し、発電性能の向上に有 効なことが示されている。これは、環構造が主鎖周辺 に立体障害を生じるため、Nafionで見られる主鎖の パッキングによる結晶化を阻害すること、およびポリ マー密度の低下により自由体積が増加することによ り、酸素溶解性/透過性が高まるためと考えられてい る^(12,13)。

一方、HOPIの分子設計の観点では、文献上で示さ れてきた具体的なスルホン酸モノマーの構造は、 perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octene sulfonyl fluoride (PSVE) と1,1,2,2-tetrafluoro-2- (1,2,2trifluoroethenoxy)ethanesulfonyl fluoride (C2-PSVE)の2例に代表される直鎖型のスルホン酸モノマ ーしか例が無く⁽⁶⁻¹¹⁾、スルホン酸モノマーの更なる改 良によるHOPIの物性、およびカソード適用時のPEFC 性能に関する知見は十分でなかった。そこで我々は、 スルホン酸モノマー自体に環構造を導入した際の知見 を得るべく、環構造を有するスルホン酸モノマー、お よび疎水性環状モノマーとの共重合による全環型アイ オノマーを合成し、物性と性能評価および各種解析を 通じてその性能向上メカニズムを検討した⁽¹⁴⁾。

2. 実験方法

2.1. 使用材料

2-[difluoro(trifluorooxiranyl)methoxy]-1,1,2,2-tetrafl uoroethanesulfonyl fluoride(1)、2-(difluoromethylene) -4,4,5-trifluoro-5- (trifluoromethyl)-1,3-dioxolane (MMD)、hexafluoropropylene oxide (HFPO)、アサヒ クリンAC-2000/AE-3000、IQ100B アイオノマーはAGC 社から供給された。Diisopropyl peroxydicarbonate (日 油社製 パーロイルIPP)、白金担持カーボンブラック触媒 (Pt/CB、田中貴金属工業社製 TEC10E50E、Pt担持量 = 47%)、プロトン交換膜 (Chemours社製 Nafion NR211)、アイオノマー分散液 (Chemours社製 Nafion D520CS, D521CS)、ガス拡散層 (GDL、Freudenberg Performance Materials社製 H23C10) は購入可能なグ レードの品を用い、購入形態のまま用いた。その他の試薬 は純正化学社より購入し、特級グレードのものを用いた。

2.2. SMD-E4モノマーの合成

公知の物質である2-[difluoro(trifluorooxiranyl) methoxy]-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride (1)に、1.1当量のN,N-dimethyl formamide (DMF) を反応させて、2,4-bis{difluoro[1,1,2,2-tetrafluoro-2-(fluorosulfonyl)ethoxy]methyl}-4-fluoro-5-oxo-1,3dioxolane-2-carbonyl fluoride(2)を収率86%で得た (Fig. 1)。2に触媒量のフッ化セシウムの存在下、1.24 当量のHFPOを反応させた後蒸留し、2-{difluoro [2,3,3,5-tetrafluoro-6-oxo-5-(trifluoromethyl)-1,4-dioxan-2-yl]methoxy}-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride(3)を収率62%で得た。次に、3に触媒量のフ ッ化セシウムの存在下で加熱し異性化させたのち、蒸 留することで4-{difluoro[1,1,2,2-tetrafluoro-2-(fluorosulfonyl)ethoxy]methyl}-4,5,5-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-1,3-dioxolane-2-carbonyl fluoride (4)を収率72%で得た。最後に4をガラスビーズ存在下 で熱分解させたのち、蒸留精製することで、純度 99.1%のSMD-E4モノマーを収率41%で得た。

2.3. MMD-co-SMD-E4アイオノマーの合成

重合開始剤としてパーロイルIPP、溶媒としてアサ ヒクリンAC-2000を用い、SMD-E4とMMDの両モノ マーを40 °Cで21時間反応させた(Fig. 1)。AC-2000/ AE-3000/methanolの混合溶媒に反応液を注いでポリ マーを析出させ、同溶媒を用いて再沈殿を2度繰り返 した。ポリマーを150 ℃で真空乾燥させ、MMD-co-SMD-E4共重合体(アイオノマー前駆体)を収率87% で得た。次に、共重合体を260 ℃/4 MPaでホットプ レスして厚み100 µmの膜を得た。膜をアルカリ溶液 (水酸化カリウム/ジメチルスルホキシド/水= 15/30/55 mass%) に80 ℃で88 時間浸漬したのち、3 mol L⁻¹の塩酸に繰り返し浸漬した(50 ℃/30分 × 5 回)。超純水で繰り返し洗浄して残存する酸分を除去 したのち窒素気流下で乾燥し、MMD-co-SMD-E4ア イオノマーの膜を得た(以後、本共重合体からなるア イオノマーをMMD/SMD-E4と表記する)。

2.4. アイオノマー膜の物性測定

プロトン伝導率は4端子法を用いた交流インピーダ ンス法により、LCRメーター(キーサイト・テクノロ ジー社製 E4980AL) で周波数 = 20-300 kHz、印加電 圧 = 1 Vの条件におけるインピーダンスを求め、 Cole-Cole plotの実軸交点から膜抵抗を得て、膜の断 面積から伝導率へ変換することにより求めた。含水率 とλ (SO₃H基当たりのH₂O吸着物質量)は、膜を予 め120 ℃で12時間真空脱気した後、水蒸気吸着量測定 装置 (マイクロトラック・ベル社製 Belsorp18-HT) により80℃における水蒸気吸着量を求め、含水率は アイオノマーの単位乾燥重量当たりの、λは単位スル ホン酸物質量当たりの値に換算して求めた。酸素透過 係数はガス/水蒸気透過量測定装置(GTRテック社 製 GTR-100XFAG2)を用いて各温度・湿度における 酸素ガス透過量を求め、膜の断面積および厚さから透 過係数に換算して求めた。貯蔵弾性率および損失正接 $(\tan \delta)$ は動的粘弾性測定装置 (アイティー計測制御 社製 DVA-225) を用い、周波数 = 1 Hz、昇温速度 = 2 ℃ min⁻¹の条件で測定して得た。ポリマーの高次 構造の情報は小角X線散乱測定(SAXS)により得た。 装置はRIGAKU社製NANO-PIXを用い、線源には Cu-Kaを、検出器はHipix6000とした。SAXS測定時 には温度30℃、相対湿度50%の制御下で30分以上保 持した後に測定に供した。得られた散乱イメージを1 次元プロファイルに変換し、透過率補正、空セル補 正、試料厚み補正を実施した。

2.5. アイオノマー分散液の調製

ガラス製のオートクレーブにMMD/SMD-E4と1-プ ロパノール、超純水を仕込み、100 ℃で5時間加熱撹 拌することでアイオノマーを分散させた。冷却後、ろ 紙(アドバンテック東洋社製 PF040)で濾過して分 散液を得た。溶媒の組成はガスクロマトグラフィーに よる絶対検量線法より定量した。固形分濃度は赤外線 水分計(ケット科学研究所社製 FD-620)を用いて 160 ℃で40分乾燥後の残渣重量から算出した。イオン 交換容量(IEC)は濃度既知の分散液を0.05 mol L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液でpH = 5を終点として滴 定し、アイオノマーの乾燥重量当たりのスルホン酸量 を定量することで得た。

2.6. 膜電極接合体 (MEA) の作製

Pt/CB、エタノール、超純水を遊星ボールミルで遠 心加速度 = 6.7 m s²の条件で30分分散させた後、ア イオノマー溶液を加えて更に180分分散させて触媒イ ンクを調製した。カーボン担体に対するアイオノマー の重量比(I/C)は0.6から1.0の間で調整した。触媒 インク中の固形分濃度はアノードで6.7 mass%、カソ ードで4.2 mass%とし、エタノール/水/1-プロパノー ルの溶媒組成はアノードで43.0/38.5/18.5 mass%、カ ソードで48.0/37.5/14.5 mass%とした。パルススワー ルスプレー装置(PSS、Nordson社製)を用いて電解 質膜の両面にアノードおよびカソード用の触媒インク を塗布し、触媒層付き電解質膜(CCM)を成形した。 塗布面積は42.25 cm²、Pt担持量はアノードで0.5 ± 0.01 mg cm^{-2} , $\pi \gamma - \tilde{r} = 0.01 \text{ mg cm}^{-2} \geq 1.5$ CCMは140 ℃/2 MPaで2分間ホットプレスすること でアニーリングを施した。25 cm²の開口部(すなわ ち電極面積)を設けた複数枚のポリエチレンナフタレ ート製およびポリエーテルスルホン製のサブガスケッ トでCCMを挟み込み、130 ℃/1.5 MPaで2分間ホッ トプレスすることで複合化し、サブガスケット付き CCMの開口部をマイクロポーラス層(MPL)付き GDLで挟み込むことで、MEAを作製した。

2.7. 燃料電池評価および電気化学的評価

燃料電池評価は、シングルサーペンタイン流路を有 するセパレータでMEAを挟み込むAGC社製オリジナ ルセルにより、燃料電池評価システム(東陽テクニカ 社製 AutoPEM)を用いて行った。セルの締結圧は感 圧紙を用い、0.8-1.2 MPaとなるよう調節した。評価 に先立ち、80 °C/100% RH条件で0.7 A cm²の一定電 流密度で14時間発電することでコンディショニング (慣らし運転)を行った。発電評価は80 °C、 20/30/40/60/80/100% RHの温湿度条件下、アノード に水素ガス(利用率 = 70%)、カソードに空気または 酸素ガス(利用率 = 50/11%)を流して背圧 = 150 kPa(絶対圧)にて実施し、各電流密度で6分間保持 した際の安定した電圧値を取得した。各湿度条件での 評価前に、リニアスイープボルタンメトリー(LSV) およびサイクリックボルタンメトリー(CV)を行っ た。LSVはアノードに水素ガス(0.05 Nl min⁻¹)を、 カソードに窒素ガス(0.21 Nl min⁻¹)を流通させ、電 位を0.05 Vから0.5 Vへ、0.5 mV s⁻¹の速度で掃引させ て取得した。CVはLSVと同じガス条件でセットアッ プした後、測定の安定化を目的として測定直前にカソ ードへの窒素ガス供給を停止して測定した⁽¹⁵⁾。0.05-0.95 Vの電位範囲を0.05 V s⁻¹の速度で掃引し、5サイ クル目の波形を取得した。電気化学的表面積 (ECSA)は、CVで得られた水素吸着電気量 $Q_{\rm H}$ より 求めた。LSVから求めたリーク電流を加味した非ファ ラデー領域をベースラインとし、水素吸着領域と水素 発生領域の間の変曲点から引いた垂直線とCV波形と で囲まれた領域を積分して $Q_{\rm H}$ を算出し、Ptの単位表 面積あたりの水素吸着電気量を210 μ C cm⁻²と仮定し てECSAへ換算した。

過電圧分離はNEDO PEFCセル評価解析プロトコ ルを参照して行った⁽¹⁶⁾。H₂とO₂を燃料とした燃料電 池反応の平衡電位($E_{rev(p_{H2},p_{O2},T)}$)は、式(1)から 算出した⁽¹⁷⁾。

$$\begin{split} E_{rev(p_{H2},p_{O2},T)} &= 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) \\ &+ \frac{2.303 RT}{4F} \times \log \left[\left(\frac{p_{H2}}{p_{H2}^*} \right)^2 \left(\frac{p_{O2}}{p_{O2}^*} \right) \right] \end{split}$$

ここで、R, p_{H2} , p_{O2} , T, Fはそれぞれ、ガス定数、 加湿ガス中の水素および酸素分圧、絶対温度、ファラ デー定数であり、参照圧力 p_{H2} および p_{02} はそれぞれ 101.3 kPaを用いた。横軸を電流密度の常用対数、縦 軸をIRフリー電圧としたTafelプロットを作製し、プ ロット上の0.01, 0.02, 0.03 A cm²の3点を通る回帰式 を求めた。過電圧分離の解析点の電流密度値を上記回 帰式に代入し、得られた電圧と式(1)で求めた平衡 電位との差を活性化過電圧(η_{act})として求めた。次 に解析点の電流密度と内部抵抗値(Ω cm²)の積を 抵抗過電圧(η_{ohnic})として算出した。最後に解析点 における前述のTafel回帰式とIRフリー電圧値との差 分を濃度過電圧(η_{conc})として求めた。平衡電位と セルのI-V測定における電圧値(V_{cell})、各過電圧の値 は式(2)の関係となる。

$$E_{rev(p_{H2}, p_{O2}, T)} - V_{cell} = \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{conc}$$
(2)

触媒層におけるプロトン輸送抵抗は電気化学的イン ピーダンス分光法 (EIS) により行った⁽¹⁶⁾。アノー ドに水素ガス (0.05 Nl min⁻¹)、カソードに窒素ガス (0.21 Nl min⁻¹)を流通させ、80 ℃常圧下で測定した。 交流振幅は10 mV、バイアス電圧は0.45 Vとし、20 kHzから0.2 Hzへ周波数を掃引してインピーダンスを 取得した。インピーダンスの実数成分(Z')と、配線 およびセルに由来するインダクタンス成分を補正して 得た虚数成分(Z'')とをプロットし、高周波領域に おける直線部分を外挿した直線(約45°線)と実軸と の交点を電解質膜のプロトン輸送抵抗(R_{pem})として 求めた。次に前述の外挿線と低周波数領域に見られる 直線との交点とを求め、この交点の実数成分と R_{pem} との差分が $R_{CL,H}^+/3$ ($R_{CL,H}^+$: 触媒層のプロトン輸送 抵抗)になるとして $R_{CL,H}^+$ を算出した。

限界電流密度 (i_{lim}) の測定は、再現性向上の為 Wangらによる改良法で測定した ⁽¹⁸⁾。電圧を0.3 Vか ら0.06 Vにかけて-0.03 Vずつ段階的に下げ、5分間保 持後の還元電流の安定値を取得した。水素または過酸 化水素発生電流との区別の為、酸素還元反応 (ORR) の限界電流は還元電流の変化量が減少から増加に転じ た変曲点の値として測定し、電流量を電極面積 (1.21 cm²) で補正することで i_{lim} に変換した。アノードに水 素ガス (0.5 Nl min⁻¹) を、カソードに希釈酸素ガス (O₂/N₂ or He = 0.5/99.5%, 1.0 Nl min⁻¹) を流通させ、 50/65/80 °C、30% RH、背圧150 kPaの条件で i_{lim} を 取得した。 i_{lim} は式 (3) を用いて酸素輸送抵抗へ変 換した。

$$R_{\text{total}} = C_{0_2,\text{GC}} \frac{4F}{i_{\text{lim}}} \tag{3}$$

ここで、R_{total}は式(4)に示す通り、各酸素輸送 抵抗を合計した全酸素輸送抵抗であり、C₀₂,GCは MEAに供給されるガス中の酸素濃度、Fはファラデ ー定数である。C₀₂,GCは全てのガスが理想気体であり、 酸素はORRにより消費され、発電により生じた水は 気化すると仮定した時の、MEAへの導入ガスと排出 ガスの平均値として算出した。

$$R_{\text{total}} = R_{\text{DM}} + R_{\text{other}} = R_{\text{DM}} + R_{\text{CL,gas}} + R_{\text{CL,ion}}$$
(4)

式(4)中、*R*_{DM}はGDLやMPLでの拡散など、大 きな孔径で支配的な分子拡散に由来する酸素輸送抵抗 であり、Rotherは分子拡散以外の要因に基づく酸素輸 送抵抗の合計である。Rotherはさらに、触媒層内の微 細孔で支配的なKnudsen拡散に由来する酸素輸送抵 抗(R_{CL.gas})と、アイオノマー中の透過に由来する酸 素輸送抵抗 (R_{CLion}) とに分けられる。R_{DM}とR_{other}の 分離は、希釈酸素ガスのバランスガスをN2からHeに 変えた条件でR_{total}を測定し、分子拡散に対する酸素 拡散係数の差から両抵抗を分離する方法を用いた⁽¹⁹⁾。 酸素拡散係数は、Fuller-Schettler-Giddings式を用い てN₂、He、H₂Oに対するO₂の2成分系の拡散係数を 求め、Wilke式により多成分ガスである加湿希釈酸素 ガス中の酸素拡散係数D_{02N2} H20およびD_{02He} H20を得 た⁽²⁰⁾。R_{CL,gas}とR_{CL,ion}の分離は両者の温度依存性差を 利用して行った。Knudsen拡散支配下の酸素透過係 数はT^{0.5}に比例する。一方アイオノマー中の酸素透過 係数の温度依存性はバルク膜のデータを取得して用い た(式(5)、(6))。両者の温度依存性の差から、 80/65/50 ℃における実測R_{other}値に対して最小二乗法 でフィッティングして $R_{CL, gas}$ と $R_{CL, ion}$ を決定した。

2.8. CCMの物理的特性評価

Pt/CBの細孔状態を評価するために、ガス吸着測定 装置(Anton Paar社製 Autosorb-iQ-MPXR)を用い て77 Kにおける窒素吸着測定を行った。CCMサンプ ルを予め80 ℃で24時間真空脱気した後、 $P/P_0 = 10^7$ ~0.95 (P: 測定圧力、 P_0 : 飽和圧力)の範囲で測定を 行った。比表面積はBrunauer-Emmett-Teller (BET) 法にて、細孔容量分布はquenched solid density functional theory (QSDFT) 法にて解析し て得た。ヒステリシス容量は $P/P_0 = 0.5$ における等温 線の脱着容量と吸着容量との差分から算出した。触媒 層の重量は、CCMの重量から同面積の膜の重量を差 し引くことで得た。

触媒層の水蒸気吸着量は水蒸気吸着量測定装置(マ イクロトラック・ベル社製 Belsorp18-HT)により測 定した。CCMサンプルを予め120 C/12時間の真空 脱気させた後、 $P/P_0 = 3.0 \times 10^4 \sim 0.95$ の圧力範囲で 353 Kにおける水蒸気吸着等温線を測定した。CCM の等温線から別途測定した電解質膜の等温線を引き去 ることで、触媒層に由来する等温線を得た。

触媒層の形態観察は、極低加速電圧走査電子顕微鏡 (ULV-SEM、日立ハイテク社製 SU9000)を用い、 先行文献⁽²¹⁾に記載の手法により行った。CCMから 触媒層を剥がし取った後、観察用の銅製グリッドへ載 せた。リターディング法による二次電子像を加速電圧 $V_a = 1.8 \text{ kV}$ 、リターディング電圧 $V_d = 1.5 \text{ kV}$ (着地 電圧 $V_l = V_a - V_d = 0.3 \text{ kV}$)の条件で取得した。

3. 結果と考察

3.1. 分子設計とアイオノマーの合成

今回我々は、環構造を有するスルホン酸モノマーを アイオノマーに導入し、主鎖を構成する全てのモノマ ーを環構造とすることにより高い酸素透過性を発現す ることを期待した。環構造を有するスルホン酸モノマ ーとしてSMD-E4が知られており、電解質膜用アイオ ノマーへ適用した報告例がある^(4, 22)。今回、スルホ ン酸モノマーとしてSMD-E4を用い、またアイオノマ ーの疎水部を形成するモノマーとして同様の環構造を 有するMMDを採用した。2-(difluoromethylene) -1,3-dioxolane (MD)構造を有するアイオノマーは高 酸素透過性を示すことが知られており⁽²³⁾、構成モノ マーを全てMD骨格とすることで高い酸素透過性が期 待できる。

SMD-E4はSO₂F基を有する炭化水素構造を直接フ ッ素化法により全フッ素化する方法で合成することが できる^(24, 25)。直接フッ素化法は汎用性が高く、多様 な構造のモノマーを低コストで製造可能であるが、反 応性が極めて高く取扱いが危険なF₂ガスを安全に取 り扱う技術と設備が必要となる。今回我々はF₂ガス を使用しない簡便なSMD-E4合成ルートを開発し、公 知物質である2-[difluoro (trifluorooxiranyl) methoxy]-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride (1)を原料に、市販試薬を用いて4つの反応数で合成 できた (Fig. 1)。

アイオノマーの前駆体ポリマーはSMD-E4とMMD をラジカル共重合して得た。MD骨格を有するモノマ ーは通常のオレフィンのラジカル重合と同様に、2重 結合部位が直線状に連結する構造でポリマーを形成す る⁽²⁶⁾。一方、PSVEのような非環状ビニルエーテル に比べて重合性が高く、単独重合も可能である。すな わちSMD-E4は「単独重合性を有するスルホン酸モノ マー」という点で特異なモノマーであり、高IEC化と 高重合度の両立が困難なPSVEやC2-PSVEからなる ポリマーとは異なり、任意のIECで高重合度のポリマ ーを得ることができる。またMMDとSMD-E4の共重 合は両者の共重合反応性比が同一のため、重合系に仕 込んだ両者のモル比率は重合初期から終期まで変わる ことがなく、任意の転化率における生成ポリマーの共 重合比は仕込みの組成と同一となる。この特性により MMD-co-SMD-E4は一次構造の制御が容易かつ組成 分布が均一となる特徴がある。前駆体ポリマーはアル カリによる加水分解とイオン交換処理を経て、SO₃H 基を有するMMD/SMD-E4アイオノマーへ変換した。

MMD/SMD-E4は水および1-プロパノール中で加 温撹拌することで分散液が得られる。後述の電池評価



Fig. 1 Synthetic route of SMD-E4 monomer and MMD-co-SMD-E4 copolymer.

を行うにあたり、IEC・分散液および触媒インク中の アイオノマー濃度・溶媒組成・触媒層成形プロセス等 の差は電池性能へ与える影響が大きいことが知られて いる^(2, 27-30)。そのため、アイオノマーー次構造の影 響を可能な限り正確に評価するべく、一次構造以外の パラメータは全て同一となるよう工夫した。すなわ ち、MMD/SMD-E4の比較対象には同IECのNafion D520CSを用い、D520CSと同一固形分濃度・同一溶 媒組成となるようにMMD/SMD-E4分散液の組成を 調節した。両アイオノマー分散液のIECおよび組成は Table 1.に示した通りである。

Table 1 IEC and Compositions of Ionomer Soluti	ons.
--	------

	Nafion D520CS	MMD-co-SMD-E4
IEC/mequiv g ⁻¹	1.05	1.10
solid content/mass%	5.35	5.35
H ₂ O/mass%	43.9	44.5
1-propanol/mass%	48.5	49.7
others/mass%	2.2	0.4

3.2. 電解質特性

アイオノマーを触媒層のバインダーに用いた場合、 アイオノマーは触媒上で数nmオーダーの薄膜状で存 在する。薄膜とバルク膜では分子鎖の配向状態の差に より各種物性が異なることが知られており⁽³¹⁾、本研 究のように触媒層用アイオノマーの用途では薄膜状態 のアイオノマー物性を理解することが重要となる。し かし実際のMEAにおける触媒層中のアイオノマーの 膜厚分布は理想的な系とは異なり一定では無い。また 薄膜状アイオノマーの物性測定はバルク膜に比べて難 易度が高く誤差も生じやすい。その為、まずはバルク 膜としてのアイオノマー特性を理解することを目的と して各種物性評価を行った。

アイオノマーの含水率は両者で若干の差異を生じた ものの、λはほぼ同一であることから、含水率差は IECの微差に由来するものと考えられる (Fig. 2 (a), (b))。すなわちMMD/SMD-E4のように一次構造が 大きく変化しても、スルホン酸基周辺の含水挙動は変 化しないことが明らかとなった。λの影響が大きいプ ロトン伝導率に関しても両者の差は小さい(Fig. 2 (c))。Katzenbergらの先行研究⁽⁷⁾では、MMD/ PSVEアイオノマー薄膜(100-700 nm)は低い伝導率 を示すことが報告されており、その原因をMD骨格に 由来するglassy matrixの導入による伝導パス形成阻 害としているが、MMD/SMD-E4ではそのような傾 向は観測されなかった。組成が異なるため明確な判断 はできないが、少なくとも我々の結果のように十分に バルクと見なせる厚みでは、glassy matrixによる伝 導率低下は無視できるものと考えられる。

アイオノマーのSAXSプロファイルを**Fig. 2 (d)** に 示す。Nafionは $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に結晶間ドメイン間 隔由来のピークが、 $q = 1.9 \text{ nm}^{-1}$ 付近にイオンクラス ターのドメイン間隔に由来のピークがそれぞれ認めら れる。一方、MMD/SMD-E4はq = 1 nm⁻¹以下にピー クが検出されないことから非晶性であると判断され る。イオンクラスターのドメイン間隔(d)はNafion で3.35 nm、MMD/SMD-E4で3.62 nmとなり、後者 のドメイン間距離が大きい。これは嵩高い分子構造に よりスルホン酸基が会合し難くなる為と考えられる。

動的粘弾性測定から、MMD/SMD-E4が高い弾性 率と軟化温度を有することが分かる(Fig. 2 (e))。前 駆体ポリマーの状態から既に軟化温度が高温化してい ることから、軟化温度の上昇は環構造の導入により主 鎖近傍が嵩高くなり、主鎖の運動性が制限されること に起因すると考えられる。Nafionでは70 ℃付近から 貯蔵弾性率の低下が始まるのに対し、MMD/ SMD-E4は150 ℃付近までガラス状態を保ち、軟化開 始点はtanδのピーク温度基準で約80 ℃高温化してい る。つまり、一般的なPEFCの作動温度ではMMD/ SMD-E4はより軟化し難く高い弾性率を維持する。燃 料電池MEAはセルスタックの締結圧に因る圧縮応力 に晒されており、構成部材には変形への耐性が望まれ る。将来的に燃料電池の高温作動が求められた際に、 触媒層の構造やポロシティを長期間に渡り保つ観点 で、触媒層用アイオノマーの高軟化温度化は望ましい 特性と考えられる。また主鎖骨格の嵩高さは酸素透過 性に対しても優位に働く。ガス透過性は湿度依存性を 有するが、低湿度条件ではNafion膜に比べ2倍程度高 くなっており、触媒層用アイオノマーとして有効な可



Fig. 2 Properties of Nafion 520CS and MMD-*co*-SMD-E4 IEC1.1 ionomer (HOPI) bulk membranes. Humidity dependence at 80 °C of (a) water uptake, (b) λ (H₂O/SO₃H), (c) proton conductivity, (f) oxygen permeability. (d) SAXS profiles at 30 °C and 50% RH, and (e) temperature dependence of dynamic mechanical analysis. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.



Fig. 3 Fuel cell performance. IR-included H₂/air polarization curves and IR of MEAs with Nafion (D520CS) or HOPI (MMD-*co*-SMD-E4 IEC1.1 ionomer) at 80 °C and (a) 100% RH, (b) 60% RH, and (c) 30% RH. Overvoltage component analysis results of each MEA at 1.5 A cm⁻² and 80 °C, (d) activation overvoltage, (e) ohmic overvoltage, and (f) concentration overvoltage. Each data point was based on n = 3 averaged using independent MEAs. Error bars represent the standard deviations. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.

能性が見出された (Fig. 2 (f))。

3.3. 燃料電池評価

電解質膜にNafion NR211 (25 μm) を、カソード アイオノマーにHOPIとしてMMD/SMD-E4を適用し たMEAの80 ℃における燃料電池性能をFig. 3 (a)-(c) に示した。比較対象としてNation D520CSを用 い、アイオノマー差の影響とI/C依存性を評価した。 HOPIの適用によりI/C = 0.6および0.8において高い I-V性能を示すことが分かる。両アイオノマーの性能 差は、低湿度条件および高電流密度領域でより顕著に 表れる。一方HOPIではI/C = 1.0において顕著な性能 低下が見られるが、低電流密度領域および低湿度条件 では性能が高く維持されていることから、フラッディ ング(生成水による触媒細孔内の閉塞現象)の発生に 起因すると考えられる。各MEAのI-V曲線から1.5 A cm⁻²で過電圧分離を行った結果から、HOPIの適用に より活性化および濃度過電圧が低減されることが確認 された (Fig. 3 (d)-(f))。すなわち、HOPIはその名 が示す通りの高酸素透過性により触媒層内の酸素輸送 性を改良するだけでなく、Pt触媒のORR活性も向上 させることができる。各過電圧の傾向を以下に示す。

- 活性化過電圧(ŋ_{act}):低湿度ほど過電圧は上昇するが、40% RH以下ではその傾向がより顕著となる。HOPIの適用により過電圧は低下し、低湿度ほど過電圧差が大きくなり、40% RH以下ではNafion比で40~65 mVの過電圧低減効果がある。HOPIではI/C依存性は小さいが、Nafionでは高I/Cほど過電圧が低減する傾向が見られる。
- ・抵抗過電圧(η_{ohmic}):アイオノマー種およびI/C依存性が小さい。これは抵抗測定に用いられる電流遮断法が直列抵抗成分のみを観測するためであり、直

列抵抗である電解質膜抵抗の寄与が大きい反面、多 段並列成分(伝送線モデル)で表現される触媒層の プロトン輸送抵抗の寄与が小さくなるためである。

 · 濃度過電圧 (η_{conc}): フラッディングにより触媒層
内の細孔が閉塞したと考えられるI/C = 1.0を除き、
HOPIの適用により過電圧は低下する。湿度低下に
伴い差が広がる傾向が見られ、30% RHではNafion
比で最大約70 mVの低減効果が見られる。

3.4. ORR活性

カソードのCV波形、ECSA、質量活性 (MA)、お よび面積比活性 (specific activity, SA) をFig. 4に示 した。両アイオノマーでCV波形に有意な差は無かっ たが、ECSAはHOPIの方が大きく、両アイオノマー 共にI/C = 0.8付近で極大値が見られる。ECSAに極 大値が存在することは先行研究でも指摘されており、 同様の傾向となった(32,33)。触媒の有効利用率の指標 であるMAはHOPIにおいてI/C = 0.8で極大値を有す るのに対し、NafionではI/C = 0.6-1.0の間で単調増加 を示した。ECSAとMAから求めたSAは触媒の2次元 界面における触媒活性の指標であるが、HOPIでは明 確なI/C依存性が無い一方、NafionではI/Cに対し単 調増加を示した。この傾向は前述の η actの傾向と一致 する。すなわちNafionはアイオノマー量を増やすと 触媒活性が良化する傾向にあるが、HOPIはI/Cに対 する触媒活性の感度は低い。実MEAにおけるNafion の傾向は、アイオノマー量が増えるほど触媒被毒が増 加しORR活性が下がるとされる基礎的な先行研究 (MEAではなく回転リング電極法による評価)の結果 と逆傾向となっており興味深い⁽³⁴⁾。

次に、触媒活性に関する考察を深める為に窒素吸着 法で触媒層の細孔構造やアイオノマー被覆の状態を検 討した。吸着等温線およびBET法による細孔の比表 面積 (Fig. 5 (a), (c)) から、Nafionに比べてHOPI が触媒の細孔を塞ぎにくいことが明らかである。両ア イオノマー共にI/Cの増加に伴い細孔容量および比表 面積は単調減少するが、HOPIではNafionに比べ2倍 程度の容量・比面積を保つことができる。吸着等温線 のP/P₀ = 0.5における吸着容量と脱着容量の差分で定 義されるhysteresis volumeは窒素吸着におけるキャ ビテーションの発生量と相関があることから、触媒担 体におけるボトルネック型細孔の容量を反映している と考えられている⁽³⁵⁾。Nafionではhysteresis volume が単調減少する一方、HOPIでは挙動は一様ではない ものの、I/Cを増やしてもhysteresis volumeが保た れている (Fig. 5 (d))。この特異的挙動の原因は明確 で無いが、HOPIは触媒担体や担体粒子間に形成され る細孔へ侵入し難くなる結果、粒子凝集体(アグリゲ ート)間の結着点として働くアイオノマー量が増加す ることで、粒子あるいはアグリゲート間に新たなボト ルネック型細孔を形成するためと推測している。 QSDFT法による細孔径分布(Fig.5(b))からも HOPIが細孔容量を維持する傾向が見られるが、細孔 サイズと残存細孔容量との相関は明確で無い。3-8 nmの孔径を有するカーボン一次粒子上に存在する微 細なナノ細孔、または10 nm以上の孔径を有する一次 粒子またはアグリゲート間に存在する細孔の両者にお いて、HOPIはNafionに比べて細孔容量を保持してい るが、その相対的強度に細孔サイズ依存性は見られな



Fig. 4 (a) Comparison of CV (I/C = 0.8), I/C dependence of (b) ECSA at 40 °C and 100% RH, (c) mass activity (MA), and (d) specific activity (SA) at 0.9 V (IR-free) and 80 °C in H_2/O_2 . Each data point was based on n = 3 averaged using independent MEAs. Error bars represent the standard deviations. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.



Fig. 5 N₂ adsorption measurement of CCMs per unit mass catalyst. (a) Isotherm, (b) pore size distribution by the QSDFT method, I/C dependence of (c) BET specific surface area, and (d) hysteresis volume. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.



Fig. 6 ULV-SEM measurement of cathode CL. (a,b) Nafion and (c,d) HOPI at I/C = 0.8. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.

かった。

アイオノマーの被覆状態を観察するため、低加速 SEMにて触媒層の観察を行った(Fig. 6)。Nafionで はPt/CB粒子やアグリゲートが形成する凹凸がはっき り見えるのに対し、HOPIはPt/CBをダマ無く被覆し つつも粒子やアグリゲートが形成する凹凸を平滑化す るように被覆している。またアグリゲート間により多 くのアイオノマーが存在しており、Pt/CBの被覆に寄 与していないHOPIが線状または薄膜状に伸びてアグ リゲート間を結着している。このような傾向は、HOPI が孔径の小さな細孔に侵入し難い傾向を定性的に支持 している。また触媒層全体の厚みはHOPIで4 µm、 Nafionで6 µmと観測された。一見するとHOPIから なる触媒層はポロシティが低いように見えるものの、 実際には約30 nm以下の領域でポロシティが高いこと は窒素吸着から明らかである。またFig. 6から目視観 測できる様に100 nmオーダーの大きな細孔が相対的 に少ない一方、後述するKnudsen拡散領域の効率的 な酸素拡散に必要な細孔容量を確保できていることか ら、全体としては無駄な細孔空間を排して密な触媒層 を形成することで、酸素やプロトンの効率的な輸送に 適した細孔構造を形成していると考えられる。

以上の解析から明らかになった通り、HOPIを適用 した触媒層は触媒の細孔容量・比表面積の低下を抑制 できる。Pt/CB触媒におけるPt粒子はカーボン担体の 細孔内外に1-5 nm程度の粒径で存在することが知られ ており⁽³⁶⁾、細孔容量で1-100 nmオーダーの広域な領 域の空隙にPt粒子が存在している⁽³⁷⁾。その為、これ ら細孔径領域で細孔容量・比表面積を維持できること は、HOPIがNafionと比べてPt粒子との物理的接触を 回避できていることを意味している。すなわちアイオ ノマーによる触媒被毒を軽減できることが、HOPIの適 用によるORR活性向上の要因の1つと考えられる⁽³⁴⁾。

3.5. 触媒層のプロトン輸送抵抗

先述の通り、過電圧分離で表現される抵抗過電圧 η_{ohmic}は主に電解質膜に由来するプロトン輸送抵抗が 反映されるため、触媒層のプロトン輸送抵抗を評価す る指標として適切でない。そこで、EISにより電解質 膜に由来するオーム抵抗 (Rpem) と触媒層に由来する プロトン輸送抵抗 (R_{CLH}+) とに分離して後者のプロ トン伝導挙動を評価した (Fig. 7 (a))。いずれの MEAもR_{pem}は同一となったが、これは電解質膜が同 じであることに加え、上記の成分分離が精度良く実現 出来ている為である。NafionとHOPIを比較すると、 I/Cが増加するとR_{CLH}+が低下する挙動は両者とも同 様だが、R_{CLH}⁺の絶対値はHOPIの方が低いことが分 かった。また触媒層の含水率は、同一I/CではHOPI の方が高くなった(Fig. 7 (b))。一般的にアイオノマ ーは高含水環境ほど高伝導率を示すため、HOPIから なる触媒層の保水性の高さがR_{CLH}+低下の一因と考え られる。また先述の通り触媒層の厚みはHOPIの方が 薄い為、伝導パスが短く済むことがR_{CLH}+低下のもう 1つの要因と考えられる。

3.6. 触媒層の酸素輸送抵抗

過電圧分離における η concの挙動から明らかな通り、 HOPIのI/C = 1.0ではフラッディングが起きており、 発電生成水の滞留により酸素透過が阻害されている。



Fig. 7 (a) Proton transport resistance in CCMs measured by EIS at 80 °C and 30% RH. The data was based on n = 3 averaged using independent MEAs. Error bars represent the standard deviations. (b) I/C dependence of water uptake of the CL. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.

一方フラッディングによる拡散阻害を受けていない触 媒層に関しては、細孔構造やアイオノマー薄膜内の酸 素透過性の差異により性能差が生じるものと考えられ る。酸素供給の律速度の指標であるO₂ gainで両触媒 層のガス輸送特性を評価した(Fig. 8 (a))。O₂ gain はカソードガスを空気から酸素へ変更した際(すなわ ち酸素濃度が約5倍)の電圧増分として定義される ^(5, 38, 39)。HOPIでは電流密度の増加に伴うO₂ gainの 増加が効果的に抑えられており、HOPIからなる触媒 層が優れた酸素輸送性を有することが示された。

 O_2 gainは簡便かつ実発電環境での評価であること から有用な指標だが、触媒層からGDLにかけての各 酸素輸送抵抗の合成成分を評価しているため、HOPI 適用による改善が、アイオノマー自身の酸素輸送抵抗 の改善に起因するのか、または触媒層構造の変化等に 起因するのかを判別できない。その為、我々は実験項 にて詳述したNonoyamaらの報告⁽¹⁹⁾による手法を用 い、限界電流密度測定から各酸素輸送抵抗成分の分離 定量解析を試みた。この際にアイオノマー中のガス透 過性の温度依存性を把握する必要があるが、Nafion とHOPIで異なることが想定されたため、**Fig. 8 (b)** に示すように両者の酸素透過係数(P_{O_2})の温度依存 性を改めて測定し、式(5)および(6)に示す透過 係数の回帰式を得た。

$$P_{0_{2,\text{Nafion}}} = -2.72 \times 10^{-8} \log\left(\frac{1000}{\text{T}}\right) + 1.43 \times 10^{-8}$$

$$(\text{cm}^3 \text{ cm} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1})$$
 (5)

$$P_{0_2,\text{HOPI}} = -1.80 \times 10^{-8} \log\left(\frac{1000}{\text{T}}\right) + 1.10 \times 10^{-8}$$

 $(\text{cm}^3 \text{ cm} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1})$ (6)

R_{DM}、R_{CL,gas}、R_{CL,ion}を分離した結果をFig. 8(c) に示した。両者でR_{DM}が変わらないのは、分子拡散に 及ぼす影響が大きいGDLやMPLが共通の為である。 HOPIではRotherがNafionの約半分まで大きく減少して おり、これは先行研究で示されているHOPIの傾向と 同じである⁽⁸⁻¹¹⁾。一方、我々はR_{other}をR_{CLgas}とR_{CLion} へ分離する試みをHOPI適用系で初めて行い、両抵抗 共にNafionの半分程度まで減少していることが分か った。R_{CLion}の減少は嵩高い分子構造によりアイオノ マー自身の酸素透過性が高まることに加え、Pt表面 における高密度層形成が軽減される結果、自由体積の 増加および分子配向性の緩和により酸素輸送抵抗が低 減するためと考えられる。R_{CL.gas}についてはR_{other}に 占める寄与がR_{CLion}に比べて小さいとされてきた為、 先行研究では解析上無視されることが多かったが、今 回の我々の解析ではRotherに占めるRCL.gasの割合がか なり高いことも示された。これは検証に用いたPt/CB が微細細孔構造に富んだ多孔性担体であることに由来 すると考えられる。Knudsen拡散は100 nmより小さ な細孔領域では分子拡散よりも寄与が大きくなるとさ れており、触媒内に存在するミクロ孔やメソ孔の領域



Fig. 8 (a) O₂ gain at 80 °C and 30% RH. Each data point was based on n = 3 averaged using independent MEAs. Error bars represent the standard deviations.
(b) Temperature dependence of oxygen permeability coefficient of Nafion and HOPI bulk membranes at 30% RH. (c) Oxygen transport resistance component analysis results of CCMs with Nafion and HOPI (I/C = 0.6) at 80 °C and 30% RH. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.

ではKnudsen拡散が支配的になると考えられる⁽¹⁹⁾。 先述の窒素吸着測定(Fig. 5)から明らかな通り、 HOPIはNafionに比べてKnudsen拡散支配の細孔領域 における細孔容量を2倍程度高く保つことができてお り、これがR_{CLgas}の半減の原因と説明できる。すなわ ち、HOPIはアイオノマー自身に由来する酸素輸送抵 抗のみならず、触媒層中の細孔容量を高く保つ効果に よりKnudsen拡散支配を受ける酸素輸送抵抗も低減 させることができる。後者の寄与は、アイオノマーに よる被毒防止を意図したメソポーラスカーボン担体等 の多孔性担体の適用時に、その効果をより発揮するこ とが期待される。

3.7. 最適化条件における発電性能

I-V性能の検討から、カソードアイオノマーの最適 I/CはNafion、HOPI共に0.8であることが見出された。 このI/C条件で、実用的な燃料電池におけるMEA構 成に近づけた条件での発電性能を確認した。アノード のPt使用量を0.5から0.1 mg cm⁻²へ下げると共に、ア イオノマーをAGC社製IQ100B (I/C = 0.8) に変更し た。電解質膜は高伝導率化の為、tetrafluoroethyleneco-PSVEアイオノマー (IEC1.25) からなる25 μm膜 を用いた。その他カソードのPt使用量や発電評価条 件は実験項に記載の条件とした。評価結果をFig. 9に 示した。NR211膜を用いたMEAは高加湿条件では比 較的高い性能を示すが、実用上望まれる低加湿条件に おいては膜抵抗の増加により著しい性能低下を引き起 こし、出力密度を高めることができない。一方、 IEC1.25膜のように高性能膜を用いることで、低加湿 条件においても高電流密度性能を維持することができ る。また、高性能膜を適用してもNafion D520CSをカ



Fig. 9 Fuel cell performance. IR-included H₂/air polarization curves and power densities of MEAs with combination of NR211/IEC1.25 membranes and Nafion/HOPI ionomers at 80 °C and (a) 100% RH, (b) 20% RH. Overvoltage component analysis results of the MEAs composed of IEC1.25 membrane using (c) Nafion and (d) HOPI at 2.4 A cm⁻² and 80 °C. Each data point was based on n = 3 averaged using independent MEAs. Error bars represent the standard deviations. Reprinted from reference 14 under a Creative Commons CCBY 4.0 license.

ソードに用いたMEAでは湿度低下に伴い ŋ actおよび η concが増加し性能は限定的となるが、HOPIの適用に より両過電圧を抑制し、高い電流密度および出力密度 を実現することができる。特にHOPIは湿度低下に伴 い η_{conc} が低下していくというNafionには見られ無い 優位性が見られ、 η_{act} の増加を η_{conc} の低下で補填す る効果により、湿度に対するロバスト性が高いMEA となっている。最高出力点で比較すると、Nafion D520CSとNR211膜からなるMEAに対し出力は220% /電流密度で230%の増加となり、またアイオノマー のみが異なるIEC1.25膜のMEAに対し出力/電流密 度共に140%の増加となり、著しい性能向上が確認さ れた。本例のように、次世代燃料電池に求められる低 加湿・高出力密度のような厳しい運転条件において、 HOPIはその価値を最大限に発揮し、燃料電池性能を 高度に発揮するための重要なアイテムであることが分 かる。

4. 総括

本研究ではスルホン酸基を有する環状モノマー (SMD-E4)と疎水性の環状モノマー(MMD)との 共重合により、一次構造が全て環状モノマーから成る 新規HOPIの合成に成功した。HOPIの電解質として の基本的特性評価から、プロトンの輸送性能はNafion と同等ながら高い酸素透過性を示すことが明らかにな った。HOPIをMEAのカソードに適用することで、 特に低湿度や高電流密度領域での発電性能向上が示さ れた。過電圧分離からは η act と η conc の両者で改善が 見られ、ECSA、MA、SAといったORR活性に関す る因子や酸素輸送性の向上が確認された。触媒層の詳 細解析からは細孔容量を維持するというHOPIの特性 が確認され、Ptとアイオノマーの物理的接触頻度低 減が η_{act} 低減の要因の1つとして示唆された。また酸 素輸送抵抗の成分分離解析から、HOPIはアイオノマ ー自身の透過性に起因する酸素輸送抵抗に加え、細孔 容量の維持によるKnudsen拡散由来の酸素輸送抵抗 の低減にも寄与することが解明された。最後に、高性 能膜およびPt使用量を低減した実用PEFCに近い MEA構成において、80 ℃/20% RH条件ではNafion 比で140%以上の出力向上を確認した。また低湿度化 に伴い η_{conc} が低下するという特異な特性により、湿 度に対するロバスト性の高いMEAが実現できる可能 性が示された。

以上より、次世代PEFCに求められる低加湿・高出 力密度といった厳しい運転条件において、HOPIはそ の性能を最大限に発揮し、PEFC性能を飛躍的に高め る為の重要なアイテムであることが示された。

謝辞

本研究の一部は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)の支援により行われ た。関係各位に感謝する。

—参考文献—

- J. Peron, D. Edwards, M. Haldane, X. Luo, Y. Zhang, S. Holdcroft and Z. Shi, Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers, *J. Power Sources*, 196 (2011): 179-181.
- (2) Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe and M. Uchida, Effects of short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes, *J. Power Sources*, **275** (2015): 384-391.
- (3) K. Yamada, S. Hommura and T. Shimohira, Effect of High Oxygen Permeable Ionomers on MEA Performance for PEFC, *ECS Trans.*, **50** (2013): 1495.
- (4) S. Kinoshita, T. Shimohira, A. Watakabe, S. Hommura, S. Saito, T. Tanuma and K. Yamada, (Plenary) Development of PFSA Ionomers and Their Use in Fuel Cells, *ECS Trans.*, 75 (2016): 575.
- (5) R. Shimizu, Y.-C. Park, K. Kakinuma, A. Iiyama and M. Uchida, Effects of Both Oxygen Permeability and Ion Exchange Capacity for Cathode Ionomers on the Performance and Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018): F3063-F3071.
- (6) A. Rolfi, C. Oldani, L. Merlo, D. Facchi and R. Ruffo, New perfluorinated ionomer with improved oxygen permeability for application in cathode polymeric electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 396 (2018): 95-101.
- (7) A. Katzenberg, A. Chowdhury, M. Fang, A. Z. Weber, Y. Okamoto, A. Kusoglu and M. A. Modestino, Highly Permeable Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers for Improved Electrochemical Devices: Insights into

Structure-Property Relationships, J. Am. Chem. Soc., 142 (2020): 3742-3752.

- (8) R. Jinnouchi, K. Kudo, K. Kodama, N. Kitano, T. Suzuki, S. Minami, K. Shinozaki, N. Hasegawa and A. Shinohara, The role of oxygen-permeable ionomer for polymer electrolyte fuel cells, *Nat. Commun.*, **12** (2021): 4956.
- (9) N. Macauley, R. D. Lousenberg, M. Spinetta, S. Zhong, F. Yang, W. Judge, V. Nikitin, A. Perego, Y. Qi, S. Pedram, J. Jankovic, I. V. Zenyuk and H. Xu, Highly Durable Fluorinated High Oxygen Permeability Ionomers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Adv. Energy Mater.*, **12** (2022): 2201063.
- (10) J. P. Braaten, N. N. Kariuki, D. J. Myers, S. Blackburn, G. Brown, A. Park and S. Litster, Integration of a high oxygen permeability ionomer into polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes for high efficiency and power density, *J. Power Sources*, **522** (2022): 230821.
- (11) S. Fang, G. Liu, M. Li, H. Zhang, J. Yu, F. Zhang, M. Pan and H. Tang, Tailoring Ionomer Chemistry for Improved Oxygen Transport in the Cathode Catalyst Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, ACS Appl. Energy Mater., 6 (2023): 3590-3598.
- (12) A. Kongkanand and M. F. Mathias, The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 (2016): 1127-1137.
- (13) R. Jinnouchi, K. Kudo, N. Kitano and Y. Morimoto, Molecular Dynamics Simulations on O2 Permeation through Nafion Ionomer on Platinum Surface, *Electrochim. Acta*, 188 (2016): 767-776.
- (14) T. Hirai, S. Hommura, A. Watakabe, T. Miyajima, S. Nakayama, K. Tamoto and M. Uchida, Effects of Humidity and Produced Water on Specific Adsorption of High Oxygen Permeability Ionomers Composed Entirely of Cyclic Monomers on Cathode Performance for Polymer Electrolyte Fuel Cells, ACS Appl. Energy Mater. (2024):
- (15) R. N. Carter, S. S. Kocha, F. Wagner, M. Fay and H. A. Gasteiger, Artifacts in Measuring Electrode Catalyst Area of Fuel Cells through Cyclic Voltammetry, *ECS Trans.*, 11 (2007): 403.
- (16) NEDO PEFC cell evaluation analysis protocol; 2023. https://www.nedo.go.jp/content/100963953.pdf.
- (17) H. A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M. F. Mathias and B. Sompalli. Chapter46 Beginning-of-life MEA performance — efficiency loss contributions. In *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3; John Wiley & Sons, 2010; pp 593-610.
- (18) S. Wang, Y. n. Liang, D. Li, Z. Zhang and J. Zhang, Analysis and proposition of limiting current density measurement protocol, *Int. J. Hydrogen Energy*, 47 (2022) : 23762-23771.
- (19) N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi and T. Yoshida, Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011): B416-B423.

- (20) R. Taylor and M. Duss, 110th Anniversary: Column Efficiency: From Conception, through Complexity, to Simplicity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019): 16877-16893.
- (21) K. Kakinuma, M. Kawamoto, K. Tamoto, M. Yamaguchi, S. Honmura, A. Iiyama and M. Uchida, Evaluation of Ionomer Distribution on Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Use of a Low Acceleration Voltage Scanning Electron Microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 168 (2021): 054510.
- (22) T. Hirai and Y. Morizawa. Chapter 8 Fluorinated Ionomers and Ionomer Membranes: Monomer and Polymer Synthesis and Applications. In *Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications*, Vol. 2; The Royal Society of Chemistry, 2017; pp 179-205.
- (23) Y. Okamoto, H. Zhang, F. Mikes, Y. Koike, Z. He and T. C. Merkel, New perfluoro-dioxolane-based membranes for gas separations, *J. Membr. Sci.*, 471 (2014): 412-419.
- (24) T. Okazoe, A. Watakabe, M. Ito, K. Watanabe, T. Eriguchi, K. Kashiwagi and S.-z. Wang. Processes for producing a fluorosulfonyl group-containing compound and a compound led from the fluorosulfonyl group-containing compound. US7271229B2, 2007.
- (25) T. Okazoe, D. Shirakawa and K. Murata, Application of liquid-phase direct fluorination: novel synthetic methods for a polyfluorinated coating material and a monomer of a perfluorinated polymer electrolyte membrane, *Appl. Sci.*, 2 (2012): 327-341.
- (26) W. Liu, F. Mikeš, Y. Guo, Y. Koike and Y. Okamoto, Freeradical polymerization of dioxolane and dioxane derivatives: Effect of fluorine substituents on the ring opening polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42 (2004): 5180-5188.
- (27) S. Takahashi, T. Mashio, N. Horibe, K. Akizuki and A. Ohma, Analysis of the Microstructure Formation Process and Its Influence on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel-Cell Catalyst Layers, *ChemElectroChem*, 2 (2015): 1560-1567.
- (28) T. Van Cleve, S. Khandavalli, A. Chowdhury, S. Medina, S. Pylypenko, M. Wang, K. L. More, N. Kariuki, D. J. Myers, A. Z. Weber, S. A. Mauger, M. Ulsh and K. C. Neyerlin, Dictating Pt-Based Electrocatalyst Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells, from Formulation to Application, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (2019): 46953-46964.
- (29) Y. Shimizu, R. Murata, R. Kokogawa, T. Suzuki and S. Tsushima, Fabrication and Evaluation of Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Comparison of Decal and Inkjet Printing Techniques, *ECS Trans.*, 98 (2020): 55.
- (30) S. Cho, K. Tamoto and M. Uchida, Effect of an Electrospray-Generated Ionomer Morphology on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *Energy Fuels*, 34 (2020): 14853-14863.
- (31) A. Kusoglu and A. Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.*, 117

(2017): 987-1104.

- (32) S. M. Andersen and L. Grahl-Madsen, Interface contribution to the electrode performance of proton exchange membrane fuel cells – Impact of the ionomer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016): 1892-1901.
- (33) A.-C. Scherzer, P. Schneider, P. K. Herring, M. Klingele, N. Zamel and D. Gerteisen, Modeling the Morphological Effects of Catalyst and Ionomer Loading on Porous Carbon Supports of PEMFC, *J. Electrochem. Soc.*, 169 (2022): 034509.
- (34) K. Shinozaki, Y. Morimoto, B. S. Pivovar and S. S. Kocha, Suppression of oxygen reduction reaction activity on Ptbased electrocatalysts from ionomer incorporation, *J. Power Sources*, **325** (2016): 745-751.
- (35) A. Kobayashi, T. Fujii, K. Takeda, K. Tamoto, K. Kakinuma and M. Uchida, Effect of Pt Loading Percentage on Carbon Blacks with Large Interior Nanopore Volume on the Performance and Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells, ACS Appl. Energy Mater., 5 (2021): 316-329.
- (36) M. Uchida, Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Yano, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe, Effect of the state of distribution of supported Pt nanoparticles on effective Pt utilization in polymer electrolyte fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013): 11236-11247.
- (37) H. Yano, T. Akiyama, P. Bele, H. Uchida and M. Watanabe, Durability of Pt/graphitized carbon catalysts for the oxygen reduction reaction prepared by the nanocapsule method, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010): 3806-3814.
- (38) Y. Garsany, R. W. Atkinson, M. B. Sassin, R. M. E. Hjelm, B. D. Gould and K. E. Swider-Lyons, Improving PEMFC Performance Using Short-Side-Chain Low-Equivalent-Weight PFSA Ionomer in the Cathode Catalyst Layer, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018): F381-F391.
- (39) Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe and M. Uchida, Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **315** (2016): 179-191.