課題番号　2024A-A42

# 広Q範囲測定による燃料電池触媒インクの階層構造解析

Hierarchical Structure Analysis of Fuel Cell Catalyst Inks by Wide-Q Range Scattering Measurements

長谷川　直樹　　原田　雅史　　吉野　修平

Naoki HASEGAWA　　Masashi HARADA　　Shuhei YOSHINO

（株）豊田中央研究所

（概要）

固体高分子形燃料電池（PEFC）の作製に用いられる触媒インクの構造解析の一環として、触媒の白金担持カーボンに吸着せず溶媒に分散している遊離アイオノマーの構造に関して、溶媒組成(水/アルコール)が及ぼす影響を、コントラスト変調小角中性子散乱（SANS）法で明らかにした。カーボンとアイオノマーに対する溶媒のコントラストを変調した結果から、アイオノマーの部分散乱関数を抽出することができ、溶媒組成によるアイオノマー構造の変化を観測できた。水/アルコール比の増加にともない、遊離アイオノマーに由来するイオンクラスター―のショルダーは明確になった。

キーワード：燃料電池・触媒インク・アイオノマー・コントラストマッチング

## １．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の普及に向けて、更なる高性能化・高耐久化の目標が掲げられている。PEFC の高性能化には、酸素還元反応の触媒となる白金微粒子を担持したカーボン(Pt/C)と、触媒へプロトンを伝導させるアイオノマーとからなる触媒層内の多孔構造、すなわち、酸素が拡散する細孔構造、電子が伝導するカーボン担体の凝集構造、そしてプロトンが伝導するアイオノマーのネットワーク構造の最適化が必要である(図 1)。触媒層は、Pt/C、アイオノマー、溶媒からなる触媒インクを塗工、乾燥することで作製されるため、触媒層の構造最適化には触媒インク内の Pt/C とアイオノマーとからなる階層的な凝集構造を最適化する必要がある。

我々はこれまでに、触媒層の製造工程で管理されている触媒インクの粘度が、カーボンに対するアイオノマーの吸着率で変化すること、そしてアイオノマー吸着率が溶媒の極性(ハンセン溶解度パラメーターの双極子モーメント力，HSP-δP)により制御できることを実験的に明らかにした[1]。しかし、触媒インクの粘度に大きな影響を及ぼすカーボンの分散メカニズムについての理解、またアイオノマーの Pt/C への吸着形態や遊離アイオノマーによるネットワーク構造の形成メカニズムについての理解はまだ十分でなく、触媒インクの構造解析を段階的に進めている。本研究では、触媒インク中で Pt/C に吸着せず溶媒に分散している遊離アイオノマーの構造に、水/アルコールの溶媒組成(極性)が及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

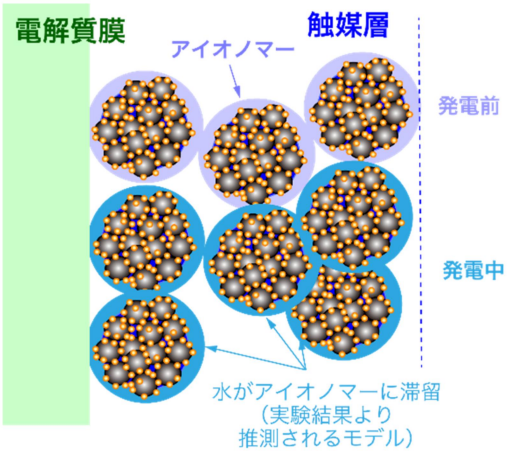


図 1．発電中の燃料電池単セル内の空気極触媒層

## ２．方法

水/アルコールの重量比が 90/10、75/25、60/40、20/80 の触媒インクを調製した。アルコールとしてエタノールを用い、アイオノマーは Nafion（D2020、Sigma-Aldrich)、カーボンは Vulcan

（TEC10V30E、田中貴金属）とした。触媒インクにおけるアイオノマーの分散構造は、これまで、小角中性子散乱法（SANS）によりコントラストを変調して解析されてきた[2]。SANS でコントラスト変調をするため、水/アルコールの一部を重水素化した試料も用意した。

触媒インクの SANS 測定を SANS-J における集光型 SANS(F-SANS) 測定で、USANS 測定を二結晶型超小角散乱装置 PNO で実施した。空セルの SANS でバックグラウンド補正し、非干渉性散乱を考慮して絶対散乱強度を求めた。そして、触媒インクの SANS にはカーボンとアイオノマーの散乱が含まれているので、重水素化した試料でコントラスト変調した結果から、アイオノマーの散乱 $S_{ii}$ を抽出した[2]。

## ３．結果及び考察

図 1 に、水/アルコール比が異なる触媒層における、アイオノマーの分散構造を表す SANS を示す。いずれも、Q～4×10-3 $Å^{-1}$ と Q～1×10-1 $Å^{-1}$ においてショルダーが観測された。その強度は、水比が 60 以下の場合より 75 以上の場合のほうが大きかった。

$4×10^{-3} Å^{-1}$ のショルダーはカーボンで排除されたアイオノマーに由来し、カーボンの分散構造と吸着状態の違いを反映していると解釈される。一方、$1×10^{-1} Å^{-1}$ 近傍でシフトするショルダーは溶媒に分散したアイオノマーのクラスタ構造に由来し、水/アルコール比が増加すると、明確になることを示した。

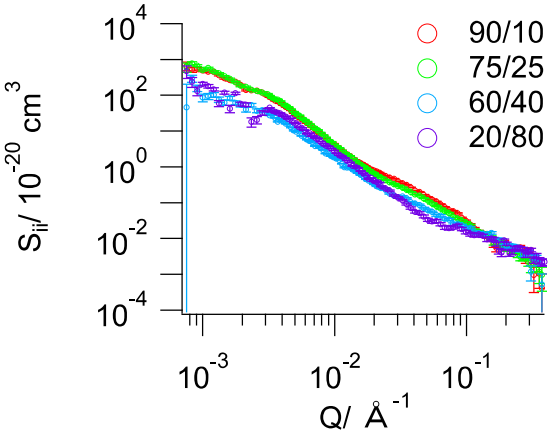


図 1　水/アルコール比によるアイオノマーの分散構造の変化

## ４．引用(参照)文献等

[1] S. Yoshino et al, *Colloid Surface A*, 691 (2024) 13847

[2] M. Shibayama et al, *Appl. Polym. Sci.*, 131 (2014) 39842. Kusano et al, Polymer Journal (2015) 47, 546.