

UDC : 621.352.6

5. 固体高分子形燃料電池用膜・電極接合体の開発

Development of Membrane Electrode Assembly for Polymer Electrolyte Fuel Cell

寺田 一郎*
Ichiro Terada

固体高分子形燃料電池用膜・電極接合体の旭硝子における最近の開発状況について報告する。膜の劣化を加速し、評価する新規な手法を提案し、劣化した膜の解析を行った。その結果より劣化機構を推定し、新規なポリマーコンポジット (NPC) 膜からなるMEAを新たに開発した。NPCからなるMEAは、運転温度120℃、相対湿度50%の条件で4000時間の運転が可能であったが、セル電圧の低下が確認された。カソード電極に耐久性のある触媒を適用することで、この電圧低下は改善された。また、白金バンドと膜劣化の関係についての検討がなされた。

Recent progress of MEAs for polymer electrolyte fuel cell at Asahi Glass Co., Ltd. was reported. Novel method for accelerating and assessing membrane degradation was proposed, and degraded membrane was analyzed. Degradation mechanism was estimated by this analysis, and a MEA, which is composed of a new polymer composite (NPC) membrane was newly developed. Although the NPC MEA can be operated for more than 4000 hours at 120℃ and 50% relative humidity (RH), the cell voltage decline was observed. This decline was improved by the adoption of durable catalyst for cathode electrode. The relationship between Pt band and membrane degradation was also investigated.

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、リン酸形燃料電池 (PAFC) や熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)、固体電解質形燃料電池 (SOFC) などの燃料電池に比較して、低温作動、高出力密度などが特徴であり、住宅用コージェネレーションシステムや自動車用電源、携帯用小型電源など、次世代のエネルギー機器として期待が高まっており、自動車メーカーや電気メーカー、パーツメーカーなどで盛んに研究が行われている。

心臓部に使用されている膜・電極接合体 (MEA) に関しては、水分管理や高出力の面で有利な薄膜に対する要求があり、またアノード電極触媒層のCO被毒耐性や自動車用途の場合にはラジエーター容量の低減などの観点で有利な耐熱性に関する期待も増大

してきている。また、燃料電池の運転環境下ではラジカルが発生し、電解質膜ポリマーが化学劣化を起こすため、化学的耐久性の高い膜が求められる。

ここでは、固体高分子形燃料電池用の膜・電極接合体に要求される特性をまとめるとともに、特に水素／酸素型燃料電池用MEAについてのポリマー劣化挙動に関して、当社が解析してきた結果や、その結果を基に新たに開発したMEAの特性や耐久性についても記述する。

2. 固体高分子形燃料電池用膜・電極接合体への要求特性

固体高分子形燃料電池の作動原理図をFig. 1に示す。一般的には、イオン交換膜の両側に白金含有触媒とイオン交換樹脂の混合物からなるガス拡散電極

*中央研究所 統括主幹研究員 (E-mail : ichiro-terada@agc.co.jp)
Senior Manager of Research Center

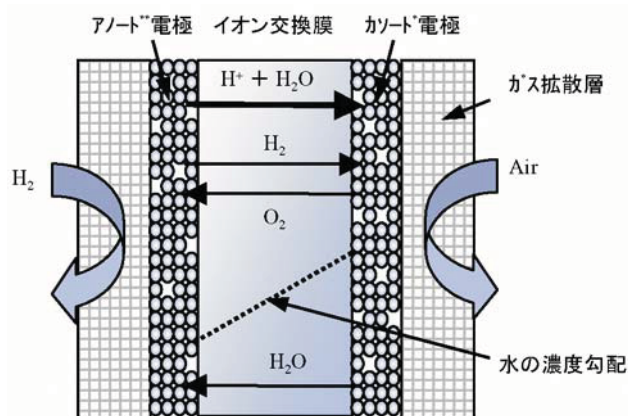


Fig. 1 Principle of polymer electrolyte fuel cell.

層、更にその外側にカーボン系材料からなる集電体層（ガス拡散層ともいう）が積層され、アノード側に水素、カソード側に空気または酸素を供給する。アノード側では、触媒の作用で水素がプロトンと電子に解離し、プロトンはアノード触媒を被覆しているイオン交換樹脂、イオン交換膜、カソード触媒を被覆しているイオン交換樹脂と移動しカソード触媒表面へと到達する。一方、電子はカーボン材料および外部回路を介してカソード側へと移動し、カソード触媒表面へと到達する。カソード触媒表面では、これらのプロトンと電子、さらにカソード側へ供給される酸素が反応し水を生成する。このようにイオン交換膜が存在することで水素の酸化と酸素の還元が別の場所でおこり、燃料が持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる。

$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応では燃焼熱は、25℃において286 kJ/molであり、水素－酸素両極間の標準起電力が1.229 Vであることから、取り出せる電気エネルギーを計算すると、237.3 kJ/molであるので、25℃での理想熱効率は約83%ということになる。しかしながら、実際には膜抵抗や電極の抵抗、接触抵抗などの抵抗損、電極での活性化過電圧、原料ガスの濃度分極から生じる濃度過電圧の影響でこれより小さいものとなる。そこで、これらの抵抗損や過電

圧をできるだけ少なくして、高効率でエネルギーを取り出すことが必要とされる。また、燃料電池運転環境下ではOHラジカルが発生するため、安定的な性能発現のためには化学的安定性に優れた素材が求められる。

これらのことから燃料電池用MEAの構成部材には、以下のような特性が求められる。これらの特性の中で最も重要な特性は、膜の化学的安定性であり、一般的に化学的安定性が高いと言われているパーフルオロスルホン酸系ポリマーが従来用いられてきたが、このパーフルオロスルホン酸系ポリマーでさえも、90℃以上の高温条件や低加湿の条件では分解が起こり、短時間でアノード側からカソード側への水素リークが増大したり、発電特性が低下するという問題が発生していた。この原因としては、機械的要因と化学的要因が考えられるが、主には化学的要因の影響が大きく、カソードまたはアノード中の触媒白金上で水素と酸素が反応し過酸化水素を発生させ、その過酸化水素から生成するラジカルがポリマーを攻撃して分解が起こると言われている。そこで、このパーフルオロスルホン酸ポリマーの劣化機構に着目し、解析を行った。

3. パーフルオロスルホン酸ポリマーの劣化機構解明検討

パーフルオロスルホン酸ポリマーの化学構造をFig. 2に示す。このパーフルオロスルホン酸ポリマーを使用したMEAの耐久性は、炭化水素系ポリマーと比較すると格段に優れるが、パーフルオロスルホン酸ポリマーといえども従来のポリマーではラジカルの攻撃による分解劣化が進行し、低加湿や高温の運転条件では十分な耐久性が発現できなかった⁽¹⁾。この分解劣化機構を解明するため、実際の燃料電池の運転環境を模擬した試験法を考案し、解析を行った⁽²⁾。Fig. 3に試験法の概略図を示す。通常行われるOCV試験やフェントン試験とは異なり、ガス状の過酸化水素に膜を暴露する試験手法であり、劣化後のポリマーの解析が容易であることが特徴である。

Fig. 3の試験法を用いて、旭硝子製の従来のパーフルオロスルホン酸膜（SH-50膜）について検討を行った。その結果をFig. 4に示す。膜重量は経時的に急激に減少し、対応してFイオン排出速度が上昇した。劣化後の膜の分子量分布を測定したところ、

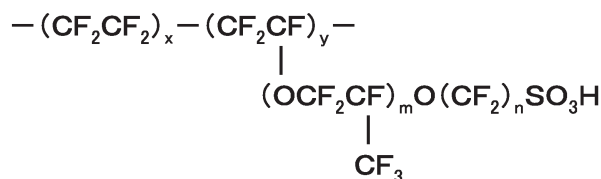


Fig. 2 Chemical structure of perfluorinated sulfonate polymer.

Table 1 Requirement to MEA Component.

構成部材	要求特性
膜	化学的安定性、高プロトン導電性、ガス遮断性、高機械的強度、高水移動性、電極接合性、ハンドリング性、厚み均一性、低コスト、信頼性
触媒電極層	触媒高活性、触媒金属溶出耐性、触媒金属粒径安定性、触媒担体腐食耐性、被覆樹脂の高プロトン導電性、被覆樹脂の化学的安定性、高ガス拡散性、電極構造、電極排水性、低コスト、信頼性
ガス拡散層	高ガス拡散性、高導電性、排水性、厚み均一性、低コスト、信頼性
ガasket・シール	ガスシール性、化学的安定性、耐熱性、耐クリープ性

過酸化水素ガスに対する暴露時間とともに分子量は急激に低下しており、主鎖切断が正在进行のものと考えられ、約700時間で、数平均分子量が1/20に低下した。以上の結果から推定される分解機構をFig. 5に示した。分解劣化機構としては、これまで提案されていたポリマーの不安定末端からのみではな

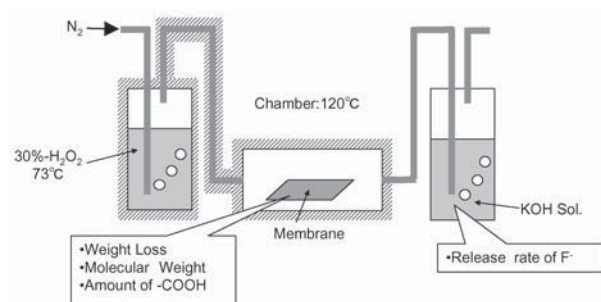
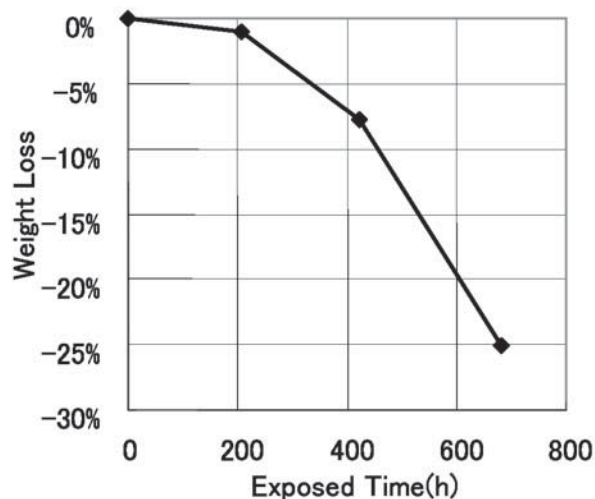
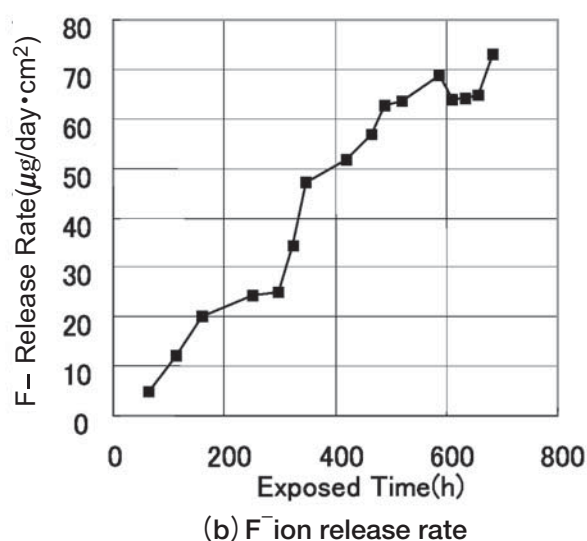


Fig. 3 Schematic representation of a new method for the assessment of membrane degradation.



(a) Membrane weight



(b) F⁻ ion release rate

Fig. 4 Results of accelerated degradation tests of perfluorinated polymer: (a) membrane weight loss, (b) F⁻ ion release rate.

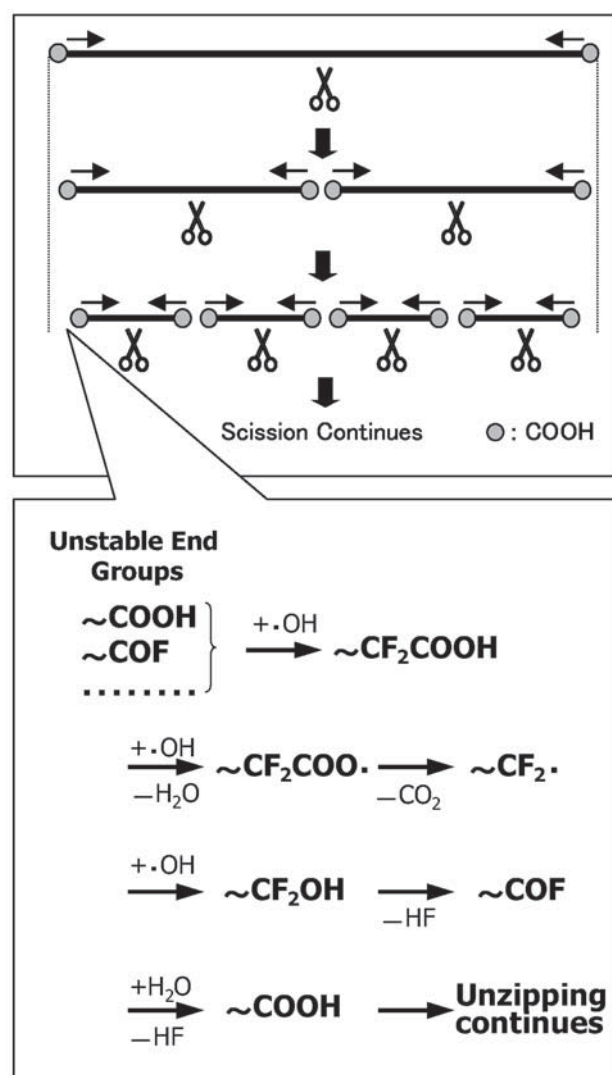


Fig. 5 Estimated degradation mechanism of perfluorinated ion exchange polymer.

く、主鎖からも起こっていると考えられる。

4. ポリマー分解劣化対策検討とMEAの安定性向上検討

上記の分解劣化機構検討結果を基に、従来とは異なる化学構造を持つ新規なポリマーコンポジット(NPC)を用いてMEAを作製し、その耐久性の評価を行った⁽³⁾⁽⁴⁾。耐久性の評価方法としては、通常の固体高分子形燃料電池運転条件である温度60～80℃、相対湿度80～100%と比較して、より厳しい条件である120℃、相対湿度18%を選択し、かつ電位が高くカソードでの水生成がない開回路運転で行った。Fig. 6にその結果を示す。従来のパーフルオロスルホン酸ポリマーを用いたMEAの場合には約10～20時間でポリマー分解が激しく進行し、それ以上の運転が不可能であったが、NPCを使用したMEAでは1000時間以上の運転が可能で、開回路電圧もほぼ一定に保持された。

Fig. 7には、120℃、相対湿度50%で0.2 A/cm²の連

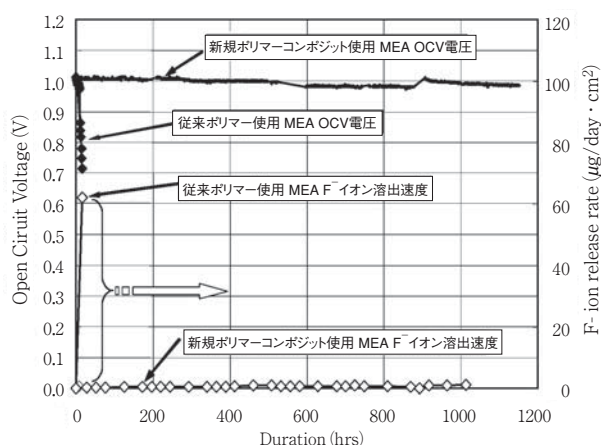


Fig. 6 OCV durability test of NPC-MEA at 120°C, 18%RH.

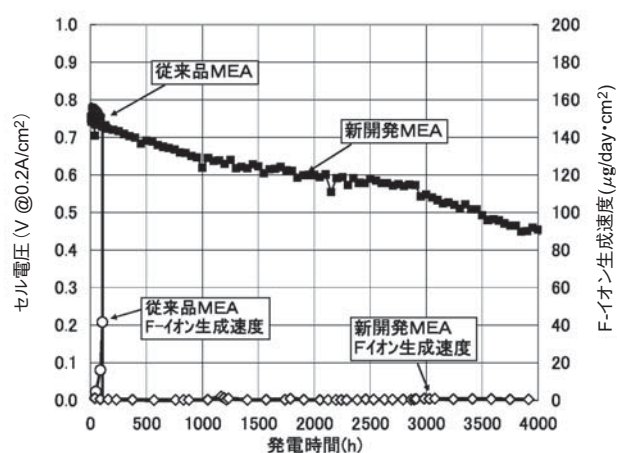


Fig. 7 Durability test of NPC-MEA at 120°C, 50%RH.

続試験を行った結果を示す。従来のポリマーでは100時間程度で運転が不可能となったが、新規ポリマーコンポジット系では4000時間の運転が可能であった。しかしながら、このMEAは発電時間とともに電圧が低下し、電圧低下率は約75 $\mu\text{V}/\text{h}$ と大きいものであった。そこでこの電圧低下の原因を究明するため、MEAを分析したところ、膜は劣化している様子がなかったが、カソードの厚みが約1/3まで減少しており、特にカソード触媒の担体カーボンが消失していることが明らかとなった。MEAの安定性向上のためには、高分子電解質膜の化学的安定性だけでなく、触媒電極層の化学的安定性も要求される。今回の場合は、カソード触媒の担体が腐食を起こしていることが明らかであったため、カソードに耐久性を向上した担体を用いて新たに開発した触媒を用いて検討を行った。その結果をFig. 8に示す。種々の検討の結果、カソードPt量を0.2 mg/cm^2 と従来の1/3に低下させたにもかかわらず、特性は比較的良好で5000時間以上の運転が可能であり、また電圧低下率も小さく、安定性の向上したMEAとなっていることがわかった。

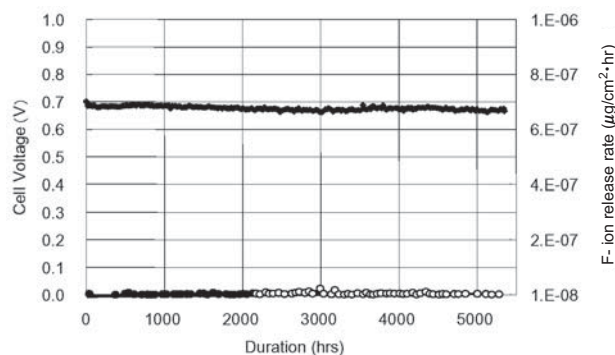


Fig. 8 Durability test of improved NPC-MEA at 120°C, 50%RH.

5. Ptバンドの膜劣化に与える影響についての検討

固体高分子形燃料電池の運転環境下では、上記の膜劣化だけでなく触媒金属の溶解・析出が起り、それが膜の劣化に影響を与えるという報告が最近されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。そこで、湿度環境を変化させた電位サイクル試験でPt溶解析出の程度を把握するとともに、OCV試験で劣化した膜の劣化状態の厚み方向分布を測定し、関連性について評価を行った。

Fig. 9に電位サイクル試験の条件を示す。0.7 Vから1.05 Vの電位幅を、10 mV/secの速度で変化させることを繰り返し、定期的にサイクリックボルタメトリーによりPt表面積を測定した⁽⁷⁾。Fig. 10に通常のPt系触媒を用いたMEAの電位サイクル試験でのPt表面積低下率のサイクル回数依存性を示す。いずれの相対湿度の場合にも、電位サイクルとともにPt表面積が低下するが、より高い相対湿度の場合にその低下が顕著であった。この試験に関して、約3000回の電位サイクル後の各MEAサンプルのSEM断面観察を行ったところ、カソード側から約5 μm 付近にPtバンドが観察され、その程度は相対湿度の上昇とともに明確になっていることがわかった。以上のことから、電位の変化によりPtが溶解・析出を繰り返しながら触媒層から膜へと拡散して析出しPtバンドとなり、表面積は減少していくが、これは相対湿度が高い場合により顕著であると言える。一方、膜の劣

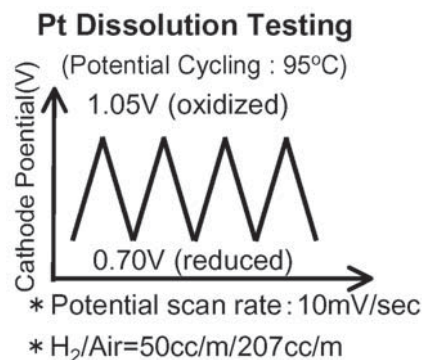


Fig. 9 Test condition of potential cycling.

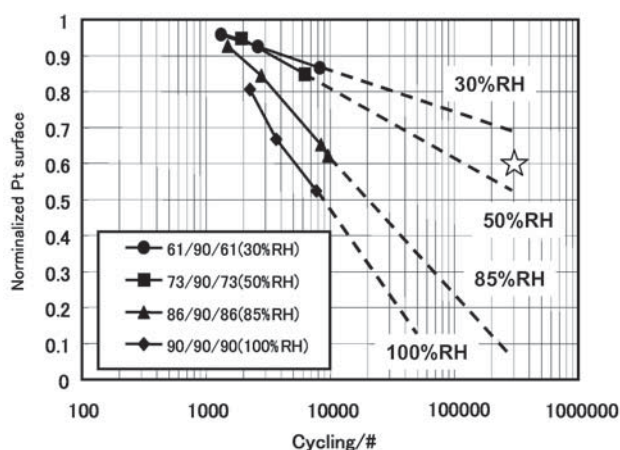


Fig. 10 RH dependence of Pt surface deterioration rate by potential cycling.

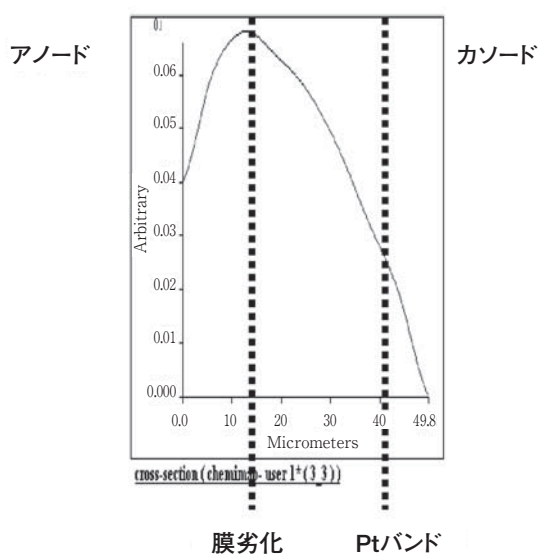


Fig. 11 COOH concentration profile of degraded membrane by OCV test.

化は一般に相対湿度が高い領域では起こりにくいため、Ptバンドの形成と膜の劣化は直接的な関連性が低いと考えられる。

次に、OCV試験で劣化した膜の劣化状態について、イメージングIRを用いて厚み方向の評価を行った⁽⁸⁾。

Fig. 11に、90℃、相対湿度18%でOCV試験を行い、劣化した膜 (50 μm) 中のカルボン酸濃度のあるクロスセクションで厚み方向にプロットした結果を示

す。カルボン酸濃度は化学的劣化の指標となるため、カルボン酸濃度が高い部分がより劣化していると言える。Fig. 11から、この劣化サンプルでは、中心付近よりアノード側でより劣化が促進されており、Ptバンドが形成されるカソードから約5 μm 付近では劣化はあまり顕著ではなかった。

以上の結果からも、Ptバンドと膜の劣化については直接的な関連性はないものと推測できる。

6. 結 言

燃料電池用フッ素系電解質膜およびMEAに関して当社開発における最近の進歩について記載した。電解質膜に関しては、新規ポリマーコンポジット (NPC) を用いることで、化学的安定性が飛躍的に向上することが明らかとなった。また、MEAの安定性に関しては、電解質膜だけでなく触媒電極層の化学的安定性も非常に重要であり、触媒担体の改良もMEAの安定性向上に寄与することを示した。しかしながら、最近報告されているPtバンドと膜劣化挙動の相関性については、あまりないものと推定された。今後は燃料電池用MEAに対する要求と期待はますます高いものとなり、実用試験に耐え、かつ品質とコストに優れるものが求められると考えられ、それらの要求に耐えうるものを開発していきたいと考えている。

—参考文献—

- (1) E. Endoh, S. Honmura, S. Terazono, H. Widjaja and Y. Takimoto, Abstract 1884, The 206th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2004).
- (2) S. Honmura, K. Kawahara and T. Shimohira, 2005 Fuel Cell Seminar Abstracts, No.103 (2005).
- (3) E. Endoh and H. Kawazoe, Abstract 763, The 207th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2005).
- (4) E. Endoh, H. Kawazoe and H. Nakagawa, Abstract 1187, The 208th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2005).
- (5) A. Ohma et al, *ECS Trans.*, **3**, 519 (2006).
- (6) 稲葉 稔、NEDOシンポジウム、「固体高分子形燃料電池の高耐久化への展望」、6 (2007).
- (7) S. Terazono, K. Yamada, T. Tanuma, T. Isemura and T. Miyajima, Meeting Abstracts of Fuel Cells Science & Technology 2006, P4.9 (2006).
- (8) 本村 了、安斎潤子、下平哲司、2006年電気化学秋季大会予稿集, 2C21, 73 (2006).