固体高分子形燃料電池

固体高分子形燃料電池には、一般に化学的安定性が炭化水素系ポリマーに比べてきわめて高いと言われているフッ素系イオン交換ポリマーが広く用いられているが、このフッ素系ポリマーでも条件によっては劣化が起こる。本稿では、燃料電池運転環境下でのフッ素系イオン交換ポリマーの劣化機構と、最近開発された高耐久性の膜・電極接合体 (MEA) について紹介する。

寺田一郎*・中川秀樹**

Polymer Electrolyte Fuel Cell

Ichiro TERADA* and Hideki NAKAGAWA**

Research Center* and New Business Development & Promotion Center**

E-mail: ichiro-terada@agc.co.jp* and hideki-nakagawa@agc.co.jp**

Abstract: Perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers have been extensively used for Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) because it is generally said that they have considerably higher chemical stability over hydrocarbon-based polymers. However, PFSA polymers can be degraded under severe operating conditions such as high temperatures or low humidity conditions.

Degradation mechanism of PFSA polymers during fuel cell operation and the performance of the newly developed MEAs are presented.

Keywords: Fuel Cell/Polymer Electrolyte Membrane/Membrane Electrode Assembly/Fluoropolymer/Durability

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、リン酸型燃料電池 (PAFC) や熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC)、固体電解質型燃料電池 (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。

心臓部である燃料電池スタックの中には、イオン交換膜と触媒電極層が積層された、膜・電極接合体 (MEA) が装填されており、この MEA の性能が燃料電池の特性を決定することとなる。従来は温度 70℃ 以下で、かつ加湿度 100% 付近の湿度で運転されていたが、実用化に向かって、より高い温度、およびより低い加湿度で運転可能な MEA の要求があり、これらの要求に対して、改良された MEA が種々提案されている。なかでもイオン交換ポリマーの改良は耐久性に大きく影響するため、非常に重要であり、新

規なフッ素系ポリマーや非フッ素系ポリマー、およびそれらを用いた補強膜などの検討がなされている。

本稿では、固体高分子形燃料電池用の膜および MEA に要求される特性をまとめるとともに、とくに水素/酸素型燃料電池用膜・電極接合体についてのポリマー劣化挙動に関して最近解析されてきている結果や、その結果を基に新たに開発された膜・電極接合体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図 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触媒電極層、さらにその外側に多孔質カーボン系材料からなるガス拡散層が積層され、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

* (左)

旭硝子(株)中央研究所 (221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地)・PEMFC プロジェクトリーダー、工学博士。1986年 九州大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程中退。専門は分離膜、イオン交換膜。

** (右)

旭硝子(株)新事業推進センター (同上)・統括主幹。1986年 京都大学大学院工学研究科合成化学専攻修士課程修了。専門は有機合成、有機光化学、ポリマーアロイ。

図1 固体高分子形燃料電池の原理

表1 燃料電池用 MEA の構成部材と要求特性

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
ガスケット・シール	ガスシール性, 化学的安定性, 耐熱性, 耐クリープ性

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, さらにカソード側で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起こり, 燃料がも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°C において -285.8 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°C 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。

表1に燃料電池用 MEA の構成部材と, それらに要求される特性をまとめた。これらの特性の中でもっとも重要な特性は, 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

図2 パーフルオロスルホン酸ポリマーの化学構造

図3 ポリマー分解劣化機構解明のための新規試験法

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°C 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する。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, おも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図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, 一般的な炭化水素系ポリマーと比較すると優れるが, 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確保できなかった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⁾。図3に試験法の概略図を示す。通常行われるOCV試験やフュエルセル試験とは異なり, 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。

この試験法を用いて, 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。その結果を図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。 F イオン排出速度については, 図3に示すように KOH 水溶液でトラップし, その水溶液中の F イオン濃度をイオンクロマトグラフィーで測

図4 ポリマー分解劣化試験結果

図5 パーフルオロスルホン酸ポリマーの推定分解機構

定して求めた。劣化後の膜の分子量分布を測定したところ、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、主鎖切断が起きているものと考えられ、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図5に示した。分解劣化機構としては、これまではポリマーの不安定末端から起こることが提案されていたが³⁾、それだけではなく、主鎖からも起こっていることが明らかとなった。Delaneyら⁴⁾もFeSO₄を含浸した膜を過酸化水素蒸気にさらす気相フェントン試験と通常の液相フェントン試験で比較した検討を行い、ポリマー分解機構としては、末端からのものと主鎖で起こる二つのモードがあることを確認している。

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を基に、各種の改良された膜およびMEAが検討されている。以前はポリマーの分解劣化はポリマー末端で起こると言われていたため、改良検討はおもにポリマー末端のフッ素化処理であったが、最近ではフッ素化処理だけでなく、ポリマーの化学構造の検討やMEAの構造検討、膜補強体の検討、添加剤による劣化防止検討などが行われている。

岩田ら⁵⁾は補強材を用いた物理的補強構造を導入し、かつ化学的安定性を高めた電解質ポリマーを使用した膜を作

図6 NPCを用いたMEAの120℃、18%RHでの開回路耐久試験

製し、分解劣化の指標であるフッ素イオン溶出速度が1/5に抑制されることを明らかにしており、また丸山ら⁶⁾も類似の検討で耐久性が大幅に改善された膜を作製している。三宅ら⁷⁾は化学的安定性を高めた新規な複合膜を作製し、100℃でのON-OFF耐久試験で3,000時間を超える耐久性を確認しており、その他、Emeryら⁸⁾は添加剤を加えることで膜の化学的耐久性が改善されることを明らかにしている。

筆者らは従来とは異なる化学構造をもつ新規なポリマーコンポジット(NPC)を開発しMEAを作製して、その耐久性の評価を行った^{9), 10)}。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℃、

図7 NPCを用いたMEAの120°C, 50%RHでの定電流密度連続発電耐久試験

図8 改良触媒を用いたNPC系MEAの120°C, 50%RHでの連続発電試験

相対湿度80~100%と比較して、より厳しい条件である120°C, 相対湿度18%を選択し、かつ電位が高くてカソードでの水生成がない開回路運転で行った。図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1,000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。

図7には、120°C, 相対湿度50%で0.2 A/cm²の定電流密度発電連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4,000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 μV/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、カソード電極の厚みが約1/3まで減少しており、とく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、とくにカソード触媒の担体として耐久性が高いと思われる開発品触媒を用いて検討を行った。その結果を図8に示す。種々の検討の結果、カソードPt量を0.2 mg/cm²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5,000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。

5. まとめ

燃料電池用フッ素系電解質膜およびMEAに関しての最近の進歩について記載した。電解質ポリマーに関しては、化学的耐久性を向上させるための各種の検討がなされており、燃料電池スタックの耐久性は大幅に改善されつつある。筆者らが検討している新規ポリマーコンポジット(NPC)を用いる系でも、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。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開発していきたいと考えている。

文 献

- 1) E. Endoh, S. Honmura, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto: Abstract 1884, The 206th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2004)
- 2) S. Honmura, K. Kawahara, T. Shimohira: 2005 Fuel Cell Seminar Abstracts, No. 103 (2005)
- 3) D. E. Curtin, R. D. Losenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack: *J. Power Sources*, **131**, 41 (2004)
- 4) W. E. Delaney, W. Liu: *ECS Transactions*, **11**(1), 1093 (2007)
- 5) 岩田 良, 角田勝治, 本松 誠, 賀来群雄, G. Escobedo, R. L. Perry, A. DiAndreth: 第14回燃料電池シンポジウム予稿集, p. 32 (2007)
- 6) 丸山将史, 坂本 敦, 石川雅彦, 鈴木健之, 難波隆文: 第14回燃料電池シンポジウム予稿集, p. 35 (2007)
- 7) 三宅直人: NEDOシンポジウム 固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化への展望と今後の技術開発の重点課題予稿集, p. 63 (2008).
- 8) M. Emery, M. Frey, M. Guerra, G. Haugen, K. Hintzer, K. H. Lochhaas, P. Pham, D. Pierpont, M. Schaberg, A. Thaler, M. Yandrasits, S. Hamrock: *ECS Transactions*, **11**(1), 3 (2007)
- 9) E. Endoh, H. Kawazoe: Abstract 763, The 207th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2005)
- 10) E. Endoh, H. Kawazoe, H. Nakagawa: Abstract 1187, The 208th Meeting Abstracts of the Electrochemical Society (2005)