

高性能化に向けた固体高分子形 燃料電池用電極層の改良と評価

鈴木正史*¹、加藤正樹*²、加藤一徳*³、木村圭介*⁴

Improvement and Evaluation of Electrodes for High-Efficiency Polymer Electrode Fuel Cells

Masashi SUZUKI*¹, Masaki KATO*², Kazunori KATOH*³ and Keisuke KIMURA*¹

Research and Development Division, AITEC*^{1~4}

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極中パーフルオロスルホン酸電解質の混合率の異なる種々の膜・電極接合体 (MEA) をホットプレスにより作製した。燃料電池単セルに組み込み燃料電池評価装置による発電試験、サイクリックボルタンメトリー (CV 測定) を行った。その結果、白金触媒量に対して 150% の電解質を電極中に混合させたとき、最大電流密度が $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ と最大であり、反応に寄与する白金表面積も $92.4\text{cm}^2\text{-Pt}/\text{cm}^2\text{-MEA}$ と最良であった。また、電流・電圧測定の結果から、理論式に基づき各種過電圧成分の分離を行った。その結果、MEA の作製条件の違いにより、膜抵抗および濃度過電圧の値に大きな差が生じることが明らかになった。すなわち、電極中の電解質のプロトン伝導性や水の排出性能が発電性能に影響を及ぼしていることが明確となった。

1. はじめに

現在、環境問題対策や化石燃料の枯渇の問題からエネルギーの多様化が求められており、その打開策の1つとして燃料電池が注目されている。特に固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、低温動作が可能であり、かつ、携帯電話電源から自動車・家庭用電源まで幅広い用途に対応できるため、実用化への研究が急速に進められている^{1~3)}。

PEFC 単セルの概念図を図1に示す。単セルは、中心部に電解質膜、その両側に電極、さらにその両側にセパレータで構成されている。電解質膜は、水素電極で生成されたプロトン (H^+) を酸素電極側へ速やかに移動でき (プロトン伝導性)、水素と酸素ガスが通過するのを防ぎ (ガスバリアー性)、水素電極と酸素電極間を電子的に導通させないこと (電子絶縁性) などが求められる。一般に用いられている電解質膜はパーフルオロスルホン酸膜と呼ばれるもので、図2に示す⁴⁾ような構造をもち、膜のガスバリアー性と電子絶縁性が優れている。また、側鎖末端にスルホン酸基があり、高いプロトン伝導性が得られる。水素電極部は、(1) 式の反応によるプロトンと電子の生成、酸素電極部では (2) 式の反応による水の生成が行われる。これらの反応には、一般に白金触媒が用いられ、カーボン担体 (直径 $10\sim 50\text{nm}$) に多くの白金微粒子 (直径 $1\sim 5\text{nm}$)

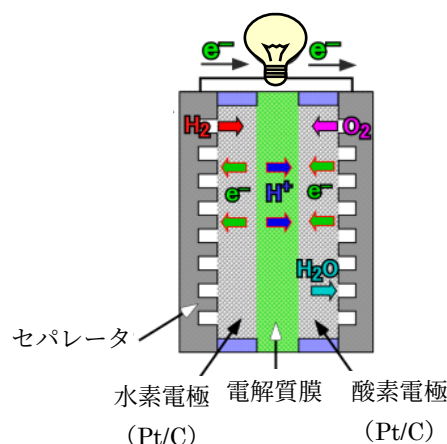


図1 PEMFC 単セルの概念図

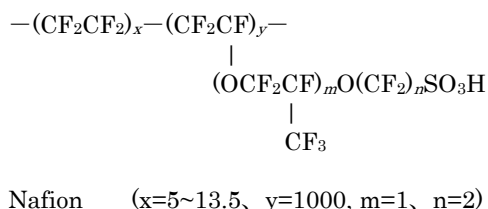
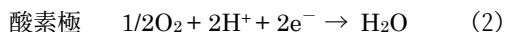
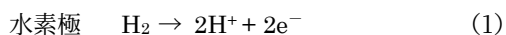


図2 パーフルオロスルホン酸の化学構造式⁴⁾

が担持されている (白金担持触媒: Pt/C)⁵⁾。電解質膜と水素・酸素電極部をホットプレスすることで膜-

*¹ 基盤技術部 (現工業技術部 機械電子室) *² 基盤技術部 (現産業労働部新産業課) *³ 基盤技術部 (現工業技術部 材料技術室) *⁴ 基盤技術部

電極接合体 (MEA) が作製される。



PEFC の発電性能は、電解質膜のプロトン伝導性、触媒の種類と表面積など、各原料の性能により変化するが、これらを複合化させた MEA の作製技術によっても大きく影響される。一般に MEA の水素・酸素電極中には、電解質膜と同種の化合物が混合されている⁶⁻⁸⁾。これにより、電解質膜から遠い触媒でも、電極中の電解質を介することで反応に寄与することが可能となり、白金触媒の使用量を大幅に削減できる⁹⁾¹⁰⁾。

著者らは、様々な電極中電解質添加量の MEA をホットプレスにより作製して燃料電池単セルに組み込み、燃料電池評価装置による発電試験を行ってきた¹¹⁾。得られた結果を基に、発電性能を低下させる主要因である活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧を分離し、その影響について検討を行った。さらに CV 測定により、電気化学反応場を増やす電解質量の最適化についての知見を得た。

2. 実験方法

2.1 MEA の作製

本研究に用いるパーフルオロスルホン酸膜 (Nafion 112) を $4 \times 4\text{cm}^2$ に切り出し、NEDO 固体高分子形燃料電池プロジェクトで設定された、以下の様な膜の標準前処理を順に行った¹²⁾。

- ① 3%過酸化水素水中煮沸(1h)
- ② 蒸留水中煮沸(1h)
- ③ 1M 硫酸中煮沸(1h)
- ④ 蒸留水中煮沸(1h)
- ⑤ 室温の蒸留水中に保管

MEA 作製工程は以下の通りである。40wt.%白金担持カーボン触媒の白金量に対して電解質の重量比が 60～230%となるように 5%パーフルオロスルホン酸分散液 (Nafion DE2020) を加えた。分散溶媒 (水:メタノール=1:10) を加え超音波で分散させた後、テフロンシート上にこの分散液を滴下し白金量が $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ の電極層を作製した。電解質膜の両側に電極層を挟み、ホットプレス (条件: 150°C 、5MPa、3min.) することで反応面積 5cm^2 の MEA を作製した。

2.2 発電試験

得られた種々の MEA を燃料電池標準単セル (Electrochem 社製 EFC-05-02、電極面積 5cm^2) に組み込み、燃料電池評価装置 (チノー社製

FC5100series) を用いて発電試験を行った。供給ガスの条件は、セル温度およびバブラー温度 80°C とし、反応ガスは水素電極側に飽和加湿水素ガス ($1.0\text{L}/\text{min.}$)、酸素極側に飽和加湿空気 ($2.5\text{L}/\text{min.}$) を供給した。

2.3 白金表面積の電気化学的特性評価

燃料電池評価装置を用い、水素電極側に飽和加湿水素ガス ($100\text{mL}/\text{min.}$)、酸素電極側に飽和加湿窒素 ($250\text{mL}/\text{min.}$) を供給し、ポテンシオスタット (AUTOLAB 社製 PGSTST302) により、サイクリックボルタンメトリー (CV 測定) を行った (走査速度 $50\text{mV}/\text{s}$ 、 $0.08\text{V} \sim 0.8\text{V}$)。

3. 実験結果及び考察

3.1 発電試験

各電解質混合率における MEA の発電試験の結果を図 3 に示す。白金量に対して電極中に混合する電解質量が 150% までは、最大電流密度が増加しているが、これ以上電解質を加えると急激に低下した。

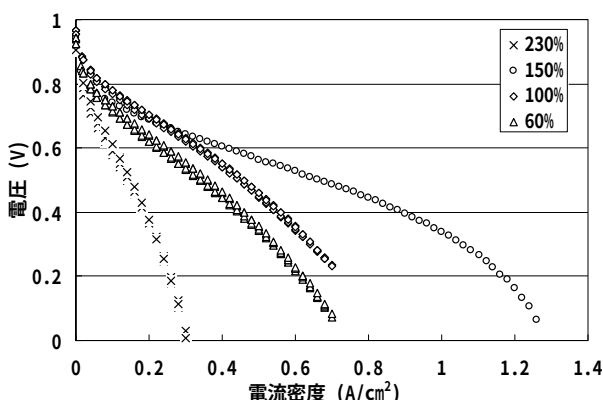


図3 各種電解質混合率における電流－電圧曲線

$$E = E_0 - R \times I - b \times \ln(I) - m \times \exp(n \times I) \quad (3)$$

(E; 電圧(V)、 E_0 ; 開回路電圧(V)、R; 膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)、I; 電流密度(mA/cm^2)、b; 活性化過電圧(V)、m; 濃度過電圧(V)、n; 濃度過電圧定数= $0.008(\text{cm}^2/\text{mA})$)

PEFC は他の電池と同様に、電流密度を高くすると種々の要因により電圧が低下する。燃料電池において考えられる電圧低下の主な要因は、①発電に必要な反応に対する触媒の能力 (活性化過電圧)、②高分子電解質膜中を通る水素イオンの移動能力 (抵抗過電圧)、③水素ガスなど反応物の供給能力と水など生成物の除去能力 (濃度過電圧) である。そこで発電試験の結果を (3) 式により、この 3 種の過電圧に分離し評価した¹³⁾。

この式から得られた開回路電圧、各種過電圧および

最大電流密度 (A/cm^2)、最大出力密度 (W/cm^2) を表 1 に示す。電解質 150wt% 混合のとき最も性能が良く、最大電流密度は $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ であった。また、最大出力密度は約 $0.36\text{W}/\text{cm}^2$ (0.44V 時) であった。電解質 150wt% 混合 MEA と他の MEA の結果を比較すると、開回路電圧 (E_0) と活性化過電圧 (b) はほとんど違いが見られなかった ($E_0=0.94\sim0.97\text{V}$ 、 $b=2.9\times 10^{-2}\sim3.2\times 10^{-2}\text{V}$)。これは、同種の Pt/C を用いていることに起因すると考えられる。

表 1 各種過電圧値と電池性能

電解質混合率				
(% v.s. Pt weight)	60	100	150	230
E_0 (V)	0.95	0.97	0.96	0.94
R ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0.60	0.52	0.17	0.53
b (V)	3.2×10^{-2}	2.9×10^{-2}	3.2×10^{-2}	3.1×10^{-2}
m (V)	4.8×10^{-3}	4.6×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}
最大電流密度 (A/cm^2)	0.74	0.86	1.3	0.30
最大出力密度 (W/cm^2)	0.19	0.23	0.36	0.08

電解質混合率 60%~150% までは、混合率の増加とともに膜抵抗 (R) が減少しており、電解質混合率 150% のときが $0.17\Omega\cdot\text{cm}^2$ と最も膜抵抗が低かった。このことは、Pt/C 間に電解質が混合されているため、白金触媒で生成したプロトンを移動させるパスが増加し、プロトン導電性が向上したことによるものと考えられる。また、電解質混合率 230% では、膜抵抗が増加しているが、これについては後述の濃度過電圧で考察を行った。

濃度過電圧 (m) の値は、電解質混合率 60、100% でそれほど差異は見られず ($4.8\times 10^{-3}\text{V}$ 、 $4.6\times 10^{-3}\text{V}$)、150% になると最も抵抗値が低かった。さらに電解質混合率を増やし 230% にすると濃度過電圧は 150% に比べて 4 倍の値を示した。濃度過電圧は高電流密度においてその過電圧値が顕著となり、電流-電圧曲線の右隅が急激に低下してしまう過電圧である。これは、発電によって副生成された水の排出能力に起因している。水の副生量は電流密度の値と比例しているため、電解質混合率 150% と 230% の場合の最大電流密度近傍を比較すると、4 倍以上水の副生量に違いがあることが分かる ($1.30\text{A}/\text{cm}^2$ (150%) v.s. $0.30\text{A}/\text{cm}^2$ (230%))。すなわち、電解質混合率 150% と 230% は過電圧値と水

の副生量差を考慮すると、16 倍程度の性能差があることが分かった。電極中 (特に酸素電極) の電解質が過剰に存在することで、ガスや水の通過する空隙を埋めてしまっていることが考えられる。また、本来、電解質混合率を高くすると、膜抵抗が低下すると考えられていたが、230% については、逆に 150% の場合より高くなってしまった。これは、(3) 式において濃度過電圧定数 (n) を $0.008\text{cm}^2/\text{mA}$ としているが、この定数では 230% の場合の濃度過電圧曲線に十分フィッティング出来ず、乖離がみられ、その差が膜抵抗部で補われたため、実際の膜抵抗よりも高く計算されたと考えられる。今後、発電試験において、電流-電圧の測点をさらに増やし、電解質混合率 230% の実際の曲線に沿う濃度過電圧定数を算出することが必要である。

3.2 白金表面積の電気化学的特性評価

電解質混合率 150% (v.s. Pt weight) の MEA を用いた CV 測定結果を表 4 に示す。

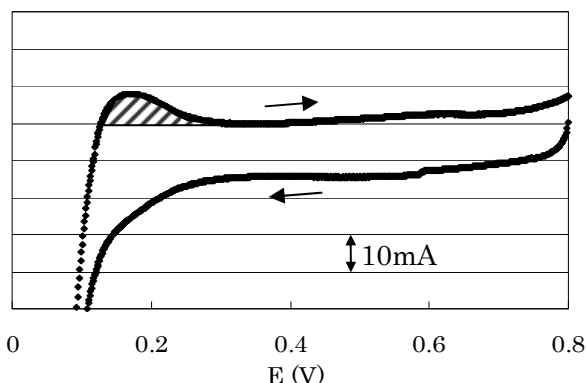


図 4 サイクリックボルタモグラム

(MEA 面積 5cm^2 、白金量 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ -MEA、電解質混合率 150% v.s. Pt weight)

CV 測定は、水素電極側に水素ガス、酸素電極側に酸素ガス (不活性ガス) を単セルに供給して行った。電位走査を行うことで水素/酸素ガス供給時に、(1) 式の反応で、本来消費されるべき水素ガスが白金表面に吸着脱離を繰り返し ($0.1\sim0.4\text{V}$ の間)、その水素吸脱着量が電流値として得られる。斜線部で示した部分は、白金の水素脱着領域であり、(4) 式により電気量 (C : クーロン) を求めることが出来る。

$$C = I \cdot ds \quad (A: \text{電流}, s: \text{秒}) \quad (4)$$

さらに、PEFC において $210\mu\text{C}$ が反応に寄与する白金表面積 1cm^2 に相当する¹⁴⁾ことから、各種電極中の白金表面積を求めた。その結果を表 2 に示す。

表2 各種電解質混合率における白金表面積

電解質混合率 (%)	白金表面積 ($\text{cm}^2_{\text{-Pt}}/\text{cm}^2_{\text{-MEA}}$)
60	61.5
100	62.0
150	92.4
230	43.2

一般に、白金表面積を測定する方法として、CO（一酸化炭素）を用いた CV 測定がある。この方法では、試料中の全白金表面積を測定してしまう。これに対して、本研究で行った CV 測定は、実際に反応に寄与する白金表面積を算出することが出来る。すなわち、PEFC の発電試験との関連性が期待できる手法である。

CV 測定結果より、発電性能の最も良かった電解質混合率は 150%であり、230%のものに比べて 2 倍以上の白金表面積を有していることが分かった。電解質混合率 230%では、電解質を過剰に混合することで、白金表面を電解質が覆ってしまい、水素の吸脱着が妨げられていると考えられる。一般に、白金表面 $0.1\mu\text{m}$ 程度まで電解質で覆われていても、水素がその電解質を通過し白金触媒に到達して反応すると言われている¹⁵⁾。すなわち、230%では電解質が $0.1\mu\text{m}$ 以上被覆されている部分が多く、水素の吸着と水の排出を大きく妨げていることが示唆された。

4. 結び

本研究により、水素・酸素電極中の電解質の混合量により、発電性能に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。さらに、高効率な PEFC 用電極作製を行うには、白金担体の性質・形状、白金担持量、白金の分散状態の評価観察が必要である。

現在、電極中に混合する電解質分散液は、種類が少なく他の化合物や分子量による影響を考察することが難しい。今後、膜に用いられている電解質の分子量より小さいものが市販されれば、電解質量を増やしても白金表面を覆う面積が減少し、さらに Pt/C 凝集体の内部に潜んでいる白金を有効利用することで、さらに高性能な電極が期待される。

PEFC は、実用化を目指して研究が急速に進められているが、耐久性、コストが大きな課題となっている。個々の部材の性能向上とともに、これらの複合化技術

の改良を進めることで、課題が克服されることが考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、ご協力いただいた大同工業大学工学部機械工学科 堀美知郎教授並びに燃料電池開発センターの皆様に感謝いたします。

文献

- 1) B.D. McNicol, D.A.J. Rand and K.R. Williams : *J. Power Sources*, **100**, 47(2001)
- 2) B. Wahdame, D. Candusso, X. Francoios, F. Harel, A. DeBernardinis, J.M. Kauffman and G. Coquery : *Fuel Cells*, **7**, 47(2005)
- 3) M. Arita: *Fuel Cells*, **2**, 10(2002)
- 4) 田村英雄：固体高分子形燃料電池のすべて, P38(2003), エヌ・ティー・エス
- 5) 田村英雄：固体高分子形燃料電池のすべて, P117(2003), エヌ・ティー・エス
- 6) E.A. Ticianelli, C.R. Derouoin, A. Redondo and S. Srinivasan : *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209(1988)
- 7) 渡辺政廣：燃料電池開発の新展開 熱・電気エネルギーシンポジウム講演集, 3, P97(1997)
- 8) Y. Fujita : *Denki Kagaku*, **53**, 812(1985)
- 9) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda and A. Ohta : *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3708(1998)
- 10) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara and A. Ohta : *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245(1996)
- 11) M. Suzuki, M. Kato and M. Hori : Proceedings of the Symposia of MRS-J, **18**, 262(2007)
- 12) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル, P118(2002), 丸善
- 13) F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T.K. Bose and A. Laperri : *Fuel Cells*, **1**, 66(2001)
- 14) 電気化学会編：電気化学測定マニュアル, P117(2002), 丸善
- 15) 立花圭一郎, 吉田博明, 衣本太郎, 内本喜晴, 菊池憲次, 小久見善八：電気化学会第 74 回大会講演要旨集, P87(2007)