

ナフイオン膜の熱劣化メカニズムの解明

佐賀翔直¹⁾、平山亮太¹⁾、山内健二²⁾、田島大輔³⁾、大坪昌久⁴⁾

Elucidation of heat deterioration mechanism of Nafion film

Yasunao SAGA, Ryouta HIRAYAMA, Kenji YAMAUCHI, Daisuke TASHIMA, Masahisa OTSUBO

Abstract

As a current state, a reactive mechanism and the deterioration mechanism of the fuel cells is not yet clarified before the practical use. The problem of deterioration in the fuel cells are "Durability of MEA", "Dissolution of platinum in catalyst" and "Surface corrosion of separator" etc. Then, the author paid attention to the deterioration of MEA. The purpose of this paper is elucidation of the heat deterioration mechanism of MEA. The film was heated with a hot press by four patterns of Normal, 80 °C, 100 °C, 130 °C and 150 °C and with a electric heating furnace by five patterns of 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C and 300 °C. And, MEA was analyzed by using XPS. Consequently, when an electric furnace is used above 250 °C, and a hot press is used above 130 °C, sulfur elements decrease in number. *It is considered that thermal cracking was caused by the sulfur element cluster.* As a result of destroying a cluster, the degree of ion migration fell. It turned out that this led to the output fall.

Key Words :

Fuel cell, Deterioration, MEA, XPS

1. はじめに

燃料電池は、自動車や家庭用電源、さらには携帯電話などのモバイル機器など、予想される市場が広いため、固体高分子形燃料電池（PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell）を中心として、注目を浴びている。しかし、実用化のための研究は進んでいるものの、劣化メカニズムについては確立されていないというのが現状である。一般に劣化として挙げられるのは、セルの長期運

転における劣化であるが、長期劣化は大阪科学技術センターにおいて約4万時間にわたる長期連続運転を行い、セルに現れる劣化現象は確認されなかった事を報告している。このことから、長期劣化試験は不可能とし、熱劣化に着目した。ここで以前、電池の特性を測る際に、セル温度として過剰な熱を加えてしまい、膜を焼損させた事例がある。その時の膜の写真を図1に、焼損した膜と通常の膜の特性の比較を図2に示す。



図1 焼損した膜

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学生

3) 物質エネルギー工学専攻大学院生

4) 電気電子工学科教授

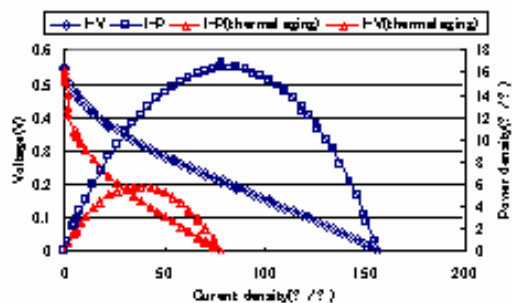


図2 通常の膜と熱劣化した膜の特性比較

熱劣化した事により、活性化分極が大きくなり、出力密度は約 3 分の 1、短絡電流は約 2 分の 1 に減少する結果となった。このように熱劣化は燃料電池の発電において出力低下の大きな原因となることが分かる。しかし、焼損した事が膜にどのような変化を与え、なぜ出力が低下したのかは明らかになっていない。そこで、本研究では膜-電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) の熱劣化メカニズムの解明を目的とした。さらに、MEA の劣化は固体高分子膜と触媒層の 2 つの部分で発生すると考え、固体高分子膜であるナフィオン膜の熱劣化について検討を行うことにした。加熱方法から検討をはじめ、実際に熱劣化させたナフィオン膜を X 線光電子分光装置 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) により測定、解析を行う。

2. 固体高分子膜について¹⁾

現在燃料電池に多く使われている電解質膜は、パーフルオロスルホン酸系のイオン交換膜である。この膜の分子構造を図 3 に示す。この膜はテフロン類似の主鎖にエーテル結合を介して側鎖にスルホン酸基が付いた構造である。このような膜は、デュポン社やダウ・ケミカル社、旭化成工業㈱や旭硝子㈱などが生産しており、構造的にはどれもほぼ同じである。

この膜をミクロ的に見ると、主鎖部分が集まった疎水性の骨格領域とイオン交換基を含む側鎖が集まった親水性のクラスター領域に相分離して構造となっている。このクラスター領域の大きさは、4nm 程度と言われている。クラスター領域に水を取り込んでこの中を水素イオンが移動する。このような導電形態を持っているため、この膜の導電率は含水率に依存している。

乾燥状態では、この膜はほとんど絶縁体だが含水率が増えると伝導率も高くなり、水中に浸けると伝導率が一番大きくなる。

一般にセラミックなどの純固体中を常温でイオンが動くのは抵抗が高いが、電解質水溶液は常温でも伝導率が高い。しかし、水溶液は扱いにくく移動用には不向きである。この材料は固体と水溶液の良い面を合せ持っているようなものであり、燃料電池以外にもさまざまな使用用途がある。

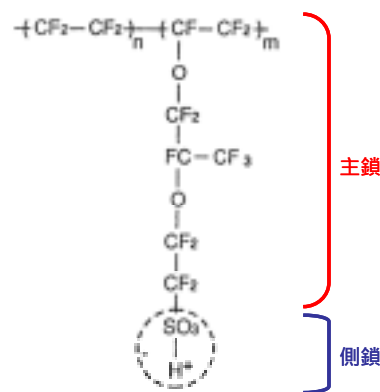


図3 ナフィオン膜の構造

3. 実験方法

ナフィオン膜は一般に耐熱温度が 120℃とされている。そこで、電気炉とホットプレス機の 2 種類を用いた。加熱温度は電気炉では 100℃、150℃、200℃、250℃、300℃の 5 パターン、ホットプレス機では 80℃、100℃、130℃、150℃の 4 パターンとし、加熱処理を行った。加熱時間は電気炉では 480 時間、ホットプレス機では 10 分間とした。またホットプレスの圧力は 7.5 MPa とした。これは、実際に MEA を作る際に印加される圧力を参考にしている。ここで、加熱方法を 2 種類で行う理由として、電気炉では熱のみ、ホットプレス機では熱と圧力の両方を加えられるためである。さらに、加熱した膜を XPS で観測する。実験条件を表 1, 2 に示す。

ナフィオン膜は F、C、O、S、H の 5 つの元素と CF が中心となる主鎖と SO₃H の側鎖とで構成されている。解析の方法として、加熱したナフィオン膜を F、O、C などの元素一つ一つについて測定を行う。得られたスペクトルから化合物を同定し、加熱温度変化における膜

中の化学変化を明らかにする。化合物の同定には、NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database³⁾を用いた。1つの膜に対しA、B、Cの3箇所にX線を当て、スペクトルを得た。試料台への配置図を図4に示す。

表1 加熱条件 (電気炉)

Heating temperature (°C)	100, 150, 200, 250, 300
Heating time (h)	480

表2 加熱条件 (ホットプレス)

Heating temperature (°C)	80, 100, 130, 150
Heating time (min)	10
Pressure (MPa)	7.5

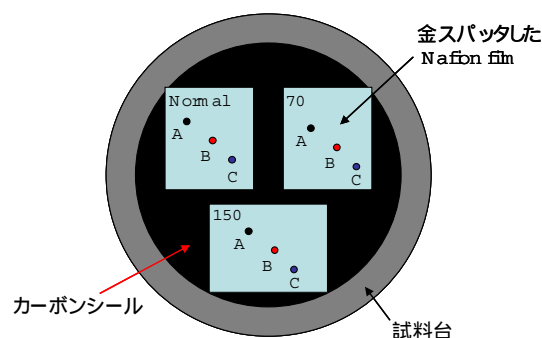


図4 ナフィオン膜配置図

4. 実験結果および考察

4.1 解析結果 電気炉

・O (酸素について)

測定結果を図5(a)～(e)に示す。加熱温度100°C、150°C、200°Cでは左側にピークが発生したのは酸素のピーク533eVの影響であり、530eVから533eVの間では側鎖となる SO_3H が関係した有機硫黄化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ を確認する事ができた。しかし、過熱温度250°Cでは533eV付近のピークが見られなくなった。このことから、高温化において乾燥することによって親水性のある側鎖が破壊されたのではないかと考えられる。また、ほぼ単ピークになったことから530eV付近のピークも違う物質になった可能性がある。同定を行った結果、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_2)$ という空気中の窒素と化合した

ような物質であった。このことから高い温度雰囲気下において、大気中の窒素がナフィオン膜で作られたラジカル内に入り込み、反応したものと考えられる。過熱温度300°Cはフッ素・炭素と同じ理由で同定には至らなかったが、こちらも加熱温度250°Cで同じピーク形状となることが分かった。

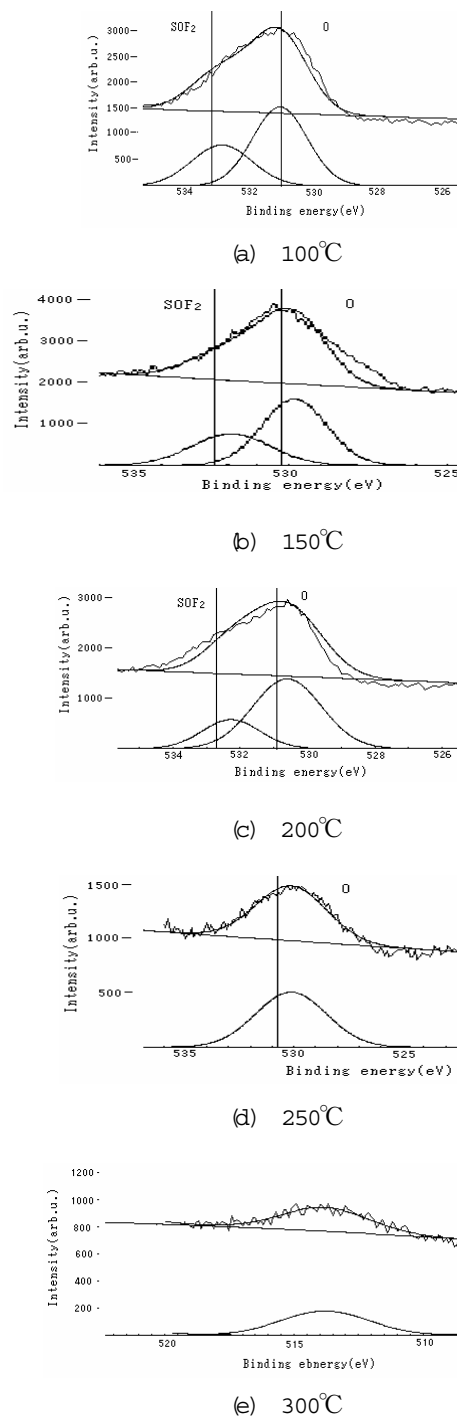


図5 各温度におけるOのXPSスペクトル

図 6 に 533eV にピークがあるものを物質 A、530eV にピークがあるものを物質 B として比較を行ったものを示す。図 4.32 より加熱温度を上昇することで物質 A の減少が見られた。つまり、532.8 eV にピークを持つ SOF_2 が熱により分解したものと考えられる。

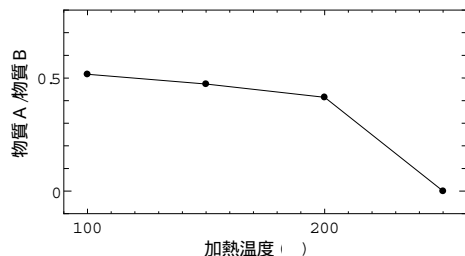


図 6 各温度における物質 A / 物質 B

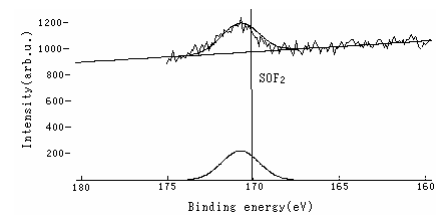
・S (硫黄)について

測定結果を図 7(a)～(e)に、図 8 に各温度における硫黄カウント数を示す。加熱温度 100°C、150°C、200°C では 170eV 付近にピークが見られた。250°C においても若干ピークらしいきものが見られた。同定した結果これは側鎖である SOF_2 であることが分かった。加熱温度 250°C、300°C では SOF_2 のピークが無くなっており、酸素解析と同様の結果となった。この事により、加熱温度 250°C 以上では硫黄が分解・気化することでナフィオン膜の側鎖が壊れ劣化に繋がっているものと考えられる。

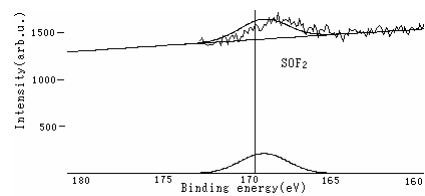
4.2 解析結果 ホットプレス機

・O (酸素)について

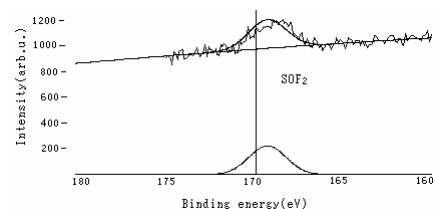
測定結果を図 9(a)～(d)に示す。電気炉同様、加熱温度 80°C、100°C では左側に山が膨らんだのは酸素のピーク 533eV の影響であり、530eV から 533eV の間では側鎖となる SO_3H が関係した有機硫黄化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ を確認する事ができた。また、加熱温度 130°C、150°C では 533eV 付近のピークが見られなくなった。これはホットプレス機での 250°C 加熱と同様の理由が考えられる。このことにより電気炉での加熱と比較して与える熱量が小さいにも関わらず同じ状態になったことから、圧力がナフィオン膜の劣化に与える影響が大きいことがわかる。



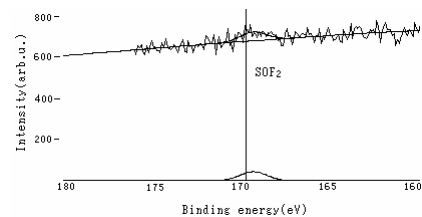
(a) 100°C



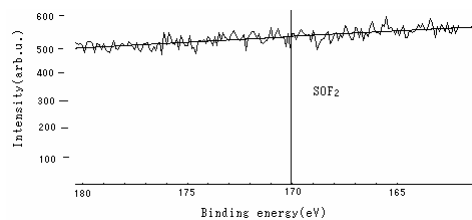
(b) 150°C



(c) 200°C



(d) 250°C



(e) 300°C

図 7 各温度における S の XPS スペクトル

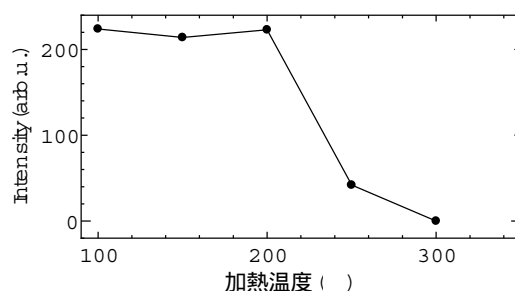


図 8 硫黄カウント数

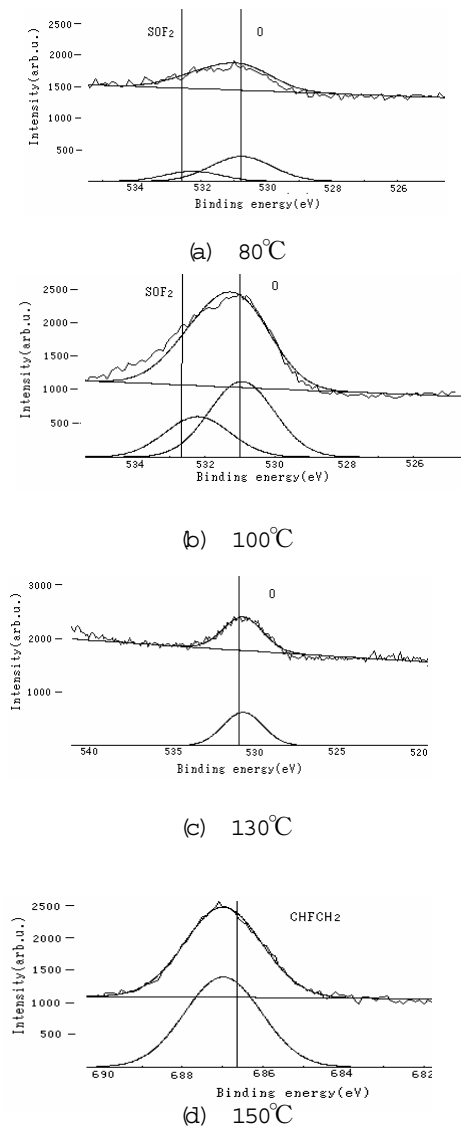


図9 各温度におけるOのXPSスペクトル

図10に533eVにピークがあるものを物質A、530eVにピークがあるものを物質Bとして比較を行ったものを示す。図10より電気炉での実験と同様に加熱温度を上昇することで物質Aの減少が見られた。つまり、532.8eVにピークを持つ SOF_2 が熱により分解したものと考えられる。

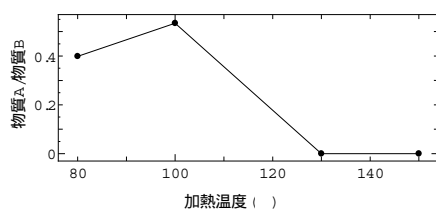


図10 ホットプレス加熱における酸素化合物比較

・S (硫黄)について

測定結果を図11(a)~(d)に示す。加熱温度 80°C ・ 100°C ではホットプレス機同様、170eV 付近にピークが見られた。130°Cにおいても若干ピークらしきものが見られた。これは側鎖である SOF_2 と思われる。加熱温度130°Cではほぼ、150°Cでは SOF_2 のピークが無くなっており、酸素解析と同様の結果となった。この事により、加圧時に加熱温度130°C以上では硫黄が分解・気化することでナフィオン膜の側鎖が壊れ劣化に繋がっているものと考えられる。

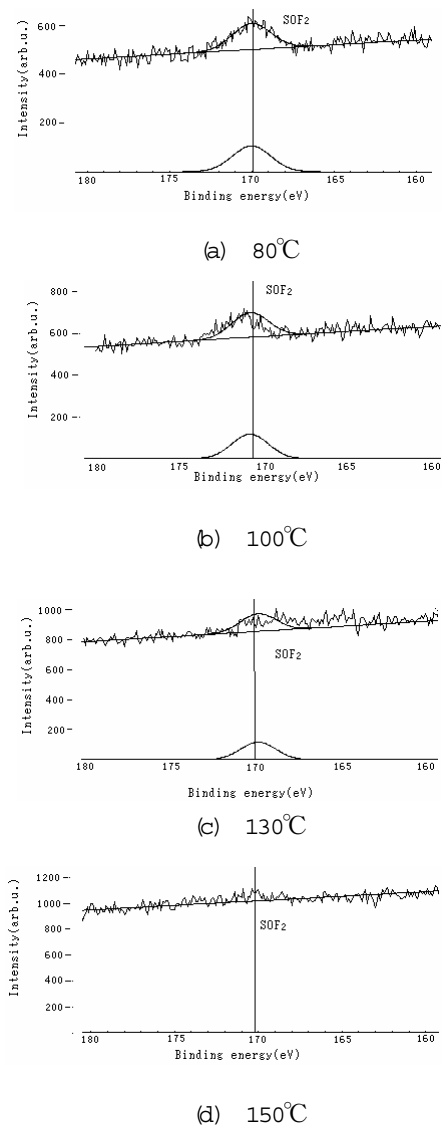


図11 各温度におけるSのXPSスペクトル

図12にホットプレスにおける加熱温度と硫黄カウント数の関係を示す。加熱温度を上昇させると硫黄が減少していることが分かる。

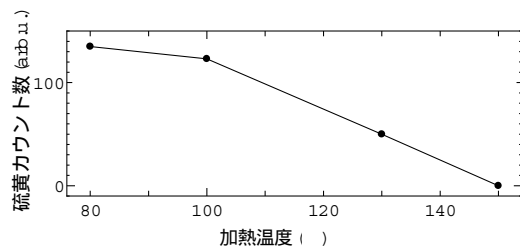


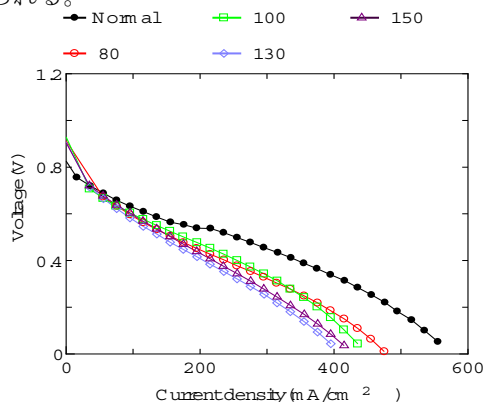
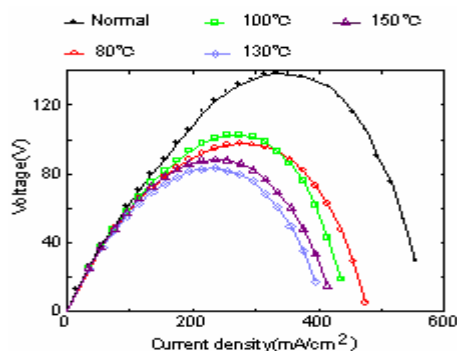
図 12 ホットプレス加熱における硫黄カウント数比較

4.3 MEA の作成および出力特性

実際に劣化したナフィオン膜を使用し MEA を作成、出力特性を調べることで活性化過電圧・抵抗過電圧・濃度過電圧のどの過電圧に影響するのかを調べた。

4.3.1 出力特性

図 13,14 に i -V、 i - p 特性を示す。ナフィオン膜に加熱する温度を上げると短絡電流および出力密度が減少するという結果が得られた。これは、80°C・100°Cでは膜を加熱することでナフィオン膜内の水分が無くなったために水素イオンの伝達が遅くなったためであり、130°C,150°Cでは ESCA 計測よりフッ素および硫黄が分解・気化することで主鎖の断裂、または側鎖の破壊によってクラスターが破壊されたことが原因であると考えられる。

図 13 i -V 特性図 14 i - p 特性

5. まとめ

本実験では、ナフィオン膜に着目し、熱劣化のメカニズムの解明を目的として、XPS を用いて化学的に分析を行った。その主な結果は以下の通りである。

(1)ナフィオン膜の熱劣化の方法として、電気炉とホットプレス機の 2 種類で検討を行った。その結果、劣化の大きな要因には熱だけではなく、圧力がある事が分かった。すなわち、膜の締め付け圧力が膜を劣化させる事が分かった。

(2)XPS で酸素を分析した結果、電気炉加熱では加熱温度 250°C,300°C で、ホットプレス加熱では 130°C,150°C で SOF_2 のピークが見られなくなった。この事は側鎖を構成している硫黄が分解・気化したためと考えられる。

(3)XPS で硫黄を分析した結果、電気炉加熱では加熱温度 250°C,300°C で、ホットプレス加熱では 130°C,150°C で硫黄成分がほぼ見られなくなった。これは、硫黄の融点が低いことから、高い温度雰囲気下において気化し、熱分解されたものと考えられる。また、この結果は酸素の分析結果と一致している。

(4)ホットプレス機にて熱劣化させたナフィオン膜を用いて MEA を作成し出力特性を測定したところ加熱温度を上昇させると出力密度が低下した。この事は、ナフィオン膜を加熱することで側鎖の構成物質である硫黄が分解・気化したことでクラスターが破壊され水素イオンの移動度が低下したためと考えられる。

参考文献

- 1) 池田宏之介：「入門ビジュアルテクノロジー燃料電池のすべて」、日本実業出版社、2001 年
- 2) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database ホームページ、2006 年
HP アドレス：<http://srdata.nist.gov/xps/>