

触媒層積層型 MEA の性能評価

柴田 耕一郎¹⁾・矢岡 寿成²⁾・田島 大輔³⁾・酒井 剛⁴⁾・大坪 昌久⁵⁾

Performance evaluation of MEA by accumulating structure of catalyst layer

Koichiro SHIBATA, Toshinari YAOKA, Daisuke TASHIMA, Go SAKAI, Masahisa OTSUBO

Abstract

The polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is used polymer membrane as the electrolyte. However, the moisture control of polymer membrane has become important, because that auxiliary equipment such as humidifying machines is needed. But, it is difficult to develop a mobile humidifying equipment. Therefore, the thin polymer membrane with self humidifying system was developed. The system manages moisture using the water generated from the cathode. However, the decreasing of the open circuit voltage because of crossing leak of gas have become problems for the thin polymer membrane. The purpose of this paper is to improve the open circuit voltage by preventing crossing leak of the gas, and control activation polarization and improve power density. Then, we attended to the catalyst layer of membrane electrolyte assembly (MEA) as an accumulating structure. As a result, an excellent characteristic was shown by accumulating structure (Anode: 2 layers Cathode: 3 layers) of MEA. In addition, activity of both electrodes was increased, and high power density was obtained by small amount of Pt in electrodes compared with the commercial MEA.

Key Words :

Membrane electrolyte assembly (MEA), Polymer electrolyte fuel cell (PEFC),

1. はじめに

燃料電池は、石油や石炭などの、化石燃料を燃やすことで生じる窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)などの有害物質や、地球温暖化の1つの原因とされる二酸化炭素(CO_2)の排出が抑えられる。また、熱エネルギーを経ることなく直接電気エネルギーに変換できるため、高いエネルギー変換効率が得られるクリーンで環境にやさしい発電装置として注目されている。その中でも、固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer

Electrolyte Fuel Cell) は、小型・軽量で高出力密度であるという特徴を有することから、分散型電源、電気自動車などの駆動用電源としての応用が期待されている。しかし、PEFCの動作は、高分子膜の水管理が重要であり、十分な出力を得るには、加湿器などの補機が必要となる。そこで、現在、十分な水管理を行うため、カソード生成水を有効活用した高分子薄膜(膜厚: 20~40 μm)の開発¹⁾が進められている。しかし、薄膜化の問題点として、ガスのクロスリークに伴う、開回路電圧の低下が懸念される。本研究では、膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の触媒層を積層化することでリークしてくるガスを効率よく反応させ、活性化過電圧の抑制を図り、開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage)、出力密度の向上を目的としている²⁾。

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) 物質環境化学科助教授

5) 電気電子工学科教授

2. MEA の作製方法

MEA の作製に用いた試料は Electro Chem 社製 EC-NS-05(250ML) Nafion 溶液 5%(1.2ml), EC-20-PTC 20wt%/VXC72 (100mg)を用いた。イオン交換膜にはナフィオン-115 膜 EC-NM-115 を用いた。MEA の作製はホットプレス法³⁾により行った。MEA の作製方法を図 1 に示す。白金担持カーボンとナフィオン溶液をスラリー状になるまで超音波攪拌機により 30 分、十分に攪拌し、得られた試料をスクリーン印刷機によりカーボンクロスの上に塗布し、触媒層を形成した。積層数を増やす工程として、触媒層を 30 分、60°C の恒温槽で十分乾燥させた後、再度、スクリーン印刷機を用いて触媒層を形成する。(※一層の場合この工程を除く)そして、過酸化水素水、硫酸で十分に膜処理されたイオン交換膜を中心とし、触媒層となるカーボンクロス、カーボンペーパーの順に挟みホットプレス機により加熱し蒸着させ、MEA を作製した^{4,5)}。ホットプレスの条件は温度 130°C, 圧力 7.5MPa, 時間 3min である。

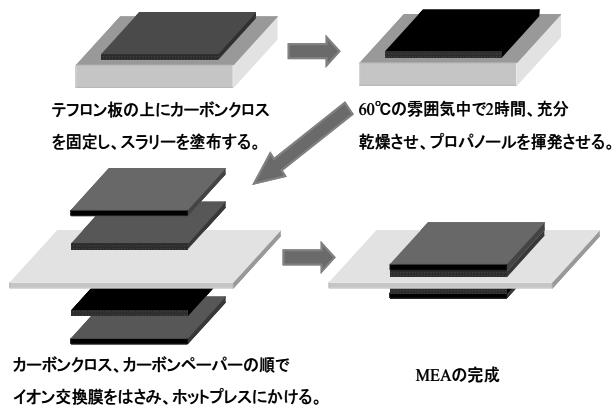


図 1 MEA の作製方法

3. 触媒層積層型 MEA の有効性

3.1 触媒層積層型 MEA の有効性

通常 1 層である触媒層の場合、供給ガスに対する触媒反応が遅く、未反応ガスは膜内を透過し、対極で水の生成によるフラディングや膜の劣化に起因する強酸化性のラジカルの生成など MEA の性能に影響を与える。触媒層積層型 MEA の利点は、図 2 に示すように、触媒層を通過した未反応ガスを無駄なく反応させることが期待され、性能の向上に繋がると考えられる。

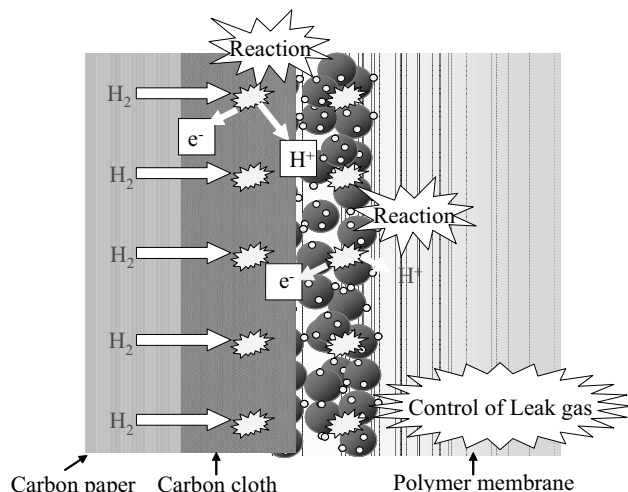


図 2 触媒層積層型 MEA の利点(アノード反応機構)

3.2 実験方法

アノード側とカソード側の両電極において、単純に触媒層の積層数を重ねた 4 枚の MEA サンプルをホットプレス法により試作し、触媒層を積層することで、実際に過電圧を抑制し、OCV, 出力密度の向上に繋がるか検討を行った。作製した触媒層構造を表 1 に示す。図 3 に試作した MEA の構成モデルを示す。試作した MEA の電気的特性の評価には、Micro Equipment 社製 FC 単セル評価試験装置、電子負荷装置に KIKUSUI 社製 LOADED IMPEDANCE METER SPEC40026, また、標準セルに Electro Chem 社製 FC25-01SP を用いた。実験方法は、電子負荷装置の負荷電流を下限電圧 0V になるまで徐々に上げ、その時の電流、電圧、膜抵抗を電子負荷に付随する Kikusui SPEC70XXX インピーダンスメータにより測定した。評価は、分極分離法から得られた活性化過電圧、濃度過電圧、OCV 比較、i-V 特性、i-p 特性により行った。

表 1 各サンプルにおける触媒層の積層数

Number of accumulating of catalyst layers [layer]	
Sample 1	1
Sample 2	2
Sample 3	3
Sample 4	4

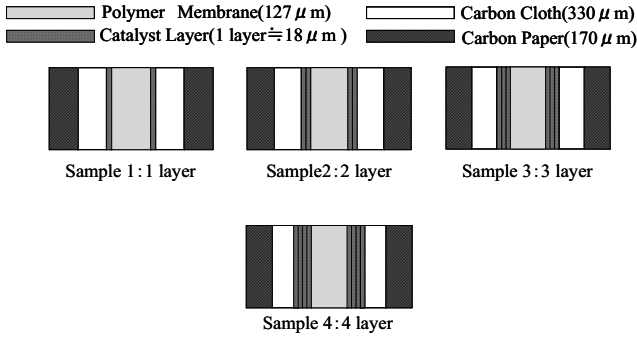


図3 試作したMEAのモデル

3.3 実験結果

図4にOCVと初期活性化過電圧を示す。図4より積層数を増やすことで、活性化過電圧が抑制され、OCVが向上している結果が得られた。特に触媒層4層タイプのSample 4で高い活性が得られ、OCVは968mVと高い電位を示した。図5に濃度過電圧を示す。図5より、積層数を増やすことで高電流密度域において高い濃度過電圧の影響が現れることが分かった。特にSample 4では、低電流密度域から濃度過電圧の影響が現れた。これは、積層数を増したことにより、発電時に生成する水が厚く積層した触媒層内部でフラディングを起こし、ガスの供給に滞りが起きたのが原因であると考えられる。図6にi-V特性i-p特性を示す。図6より、Sample 2の触媒層2層のタイプで最大出力密度382mW/cm²が得られた。これは、活性化過電圧や濃度過電圧をバランスよく低減させることができたからであると考えられる。Sample 3において出力密度はSample 2と同等の値が得られたが短絡電流密度が低い値となった。これは上述したように、濃度過電圧の影響が大きく現れたため、出力密度の向上には至らなかった。特に濃度過電圧が高い値であったSample 4では出力密度が低下することが分かった。以上のことから、触媒層の積層化は活性化過電圧の低減、OCVの向上に有効であることが分かった。

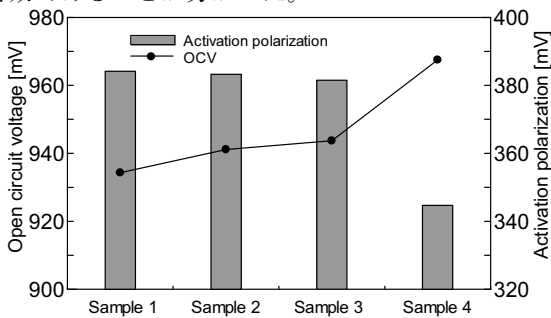


図4 OCVと活性化過電圧

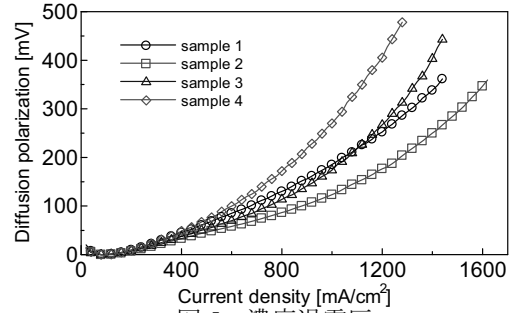


図5 濃度過電圧

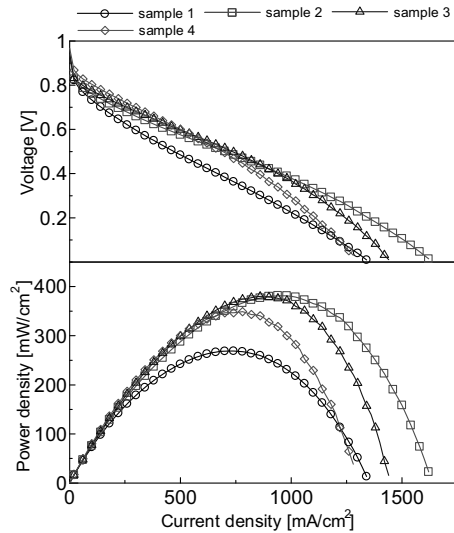


図6 i-V特性, i-p特性

4. 最適な触媒層積層構造の検討

4.1 燃料電池の反応機構

PEFCの発電は両電極で起こる酸化還元反応により進行し、アノードでは2電子反応、カソードでは4電子反応が起こる。さらに、カソードでは、O₂が還元される経路に複雑な律速段階が伴い図7に示すように、経由する反応過程に過酸化水素を発生しやすいことが分かっている。このように、各電極は反応速度に違いがあり、カソードでの反応は特に遅いとされる⁹⁾。

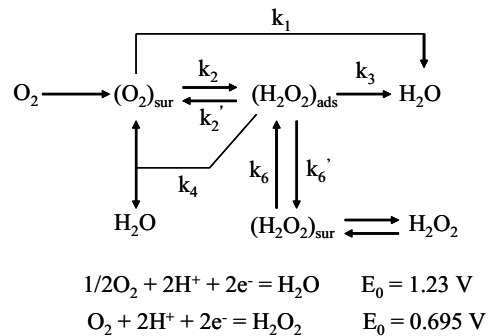


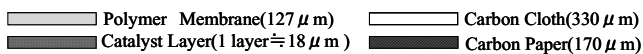
図7 酸素の還元反応(概略図)

4.2 実験方法

両電極での反応速度を考慮に入れた、触媒層積層型 MEA を 3 枚試作し、最適な触媒層構造の検討を行った。作製した触媒層構造を表 2 に示す。図 8 に試作した MEA のモデルを示す。本実験では、単純に積層した MEA サンプルとの比較を兼ねて 3.2 節で得られた結果と比較を行った。また、出力密度の低下が著しかった 3.2 節で得られた Sample 4 は除外した。実験方法は、電子負荷装置の負荷電流を下限電圧 0V になるまで徐々に上げ、その時の電流、電圧、膜抵抗をインピーダンスメータにより測定した。評価は、分極分離法から得られた活性化過電圧、濃度過電圧、OCV 比較、イオン伝導率⁷⁾、i-V 特性、i-p 特性により行った。

表 2 各サンプルにおける触媒層の積層数

Number of accumulating of catalyst layers [layer]	
Sample 1	1
Sample 2	2
Sample 3	3
Sample 5	Anode: 1 Cathode: 2
Sample 6	Anode: 1 Cathode: 3
Sample 7	Anode: 2 Cathode: 3



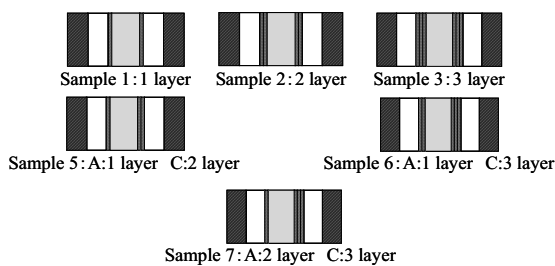


図 8 試作した MEA のモデル

4.3 実験結果

図 9 に活性化過電圧と OCV の関係を示す。図 9 より、単純に積層数を増した構造の MEA より両電極における反応速度を考慮した MEA 構造の方が反応場の活性が高いことが分かった。これは、カソード電極、アノード電極での触媒反応がバランスよく行われていることが考えられる。特に低い値を示した構造は Sample 7 であり、Sample 1 と Sample 7 で比較したところ Sample 1 に比べ、Sample 7 は OCV で 40mV の向上、

活性化過電圧で 30mV の低減ができていたことが分かった。図 10 に濃度過電圧を示す。図 10 より、カソード触媒層を 3 層積層した Sample 3, Sample 6, Sample 7 において、高電流密度域での濃度過電圧の影響が見られた。この結果、電極反応が進行するに連れ、カソード側で生成された水が過剰となり、厚く堆積した触媒層内部にフラディングが発生し、ガス拡散性の低下に影響したものと考えられる。特に Sample 6 で濃度過電圧が高くなった理由として、カソード触媒層が 3 層であるのに対し、アノード触媒層が 1 層であることから、アノードの反応場が少なく、カソードで生成される水の散逸が効率よく行われなかったためであると考えられる。Sample 1 においても同様であり、高い濃度過電圧を示している。図 11 にイオン伝導率を示す。図 11 より、Sample 7 でイオン伝導率が最も高いことが分かった。これは効率良くプロトンの交換が行われていることを示している。Sample 1, Sample 6 において、イオン伝導率は低い値となった。これは、上述したようにアノードの反応場が少ないことが原因であり、プロトンの交換が不十分であるため低下したものと考えられる。図 12 に i-V 特性、i-p 特性を示す。図 12 より、Sample 7 (Anode: 2 層, Cathode: 3 層) で 436mW/cm² の最大出力密度が得られた。これは最も活性化過電圧の影響を低減し、イオン伝導性が高く維持できたからであると考えられる。

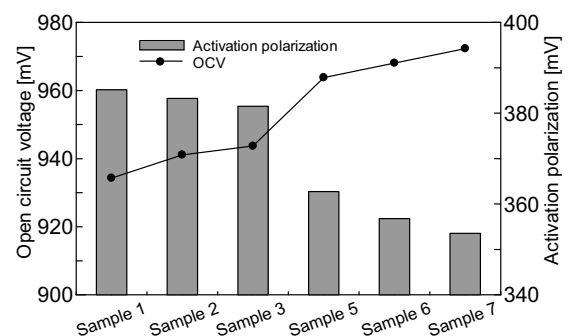


図 9 OCV と活性化過電圧

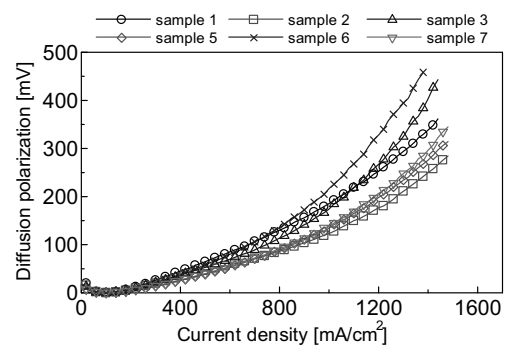


図 10 濃度過電圧

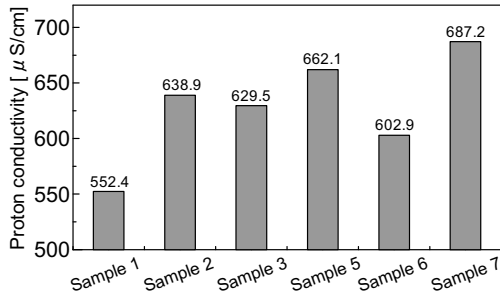


図 11 イオン伝導率

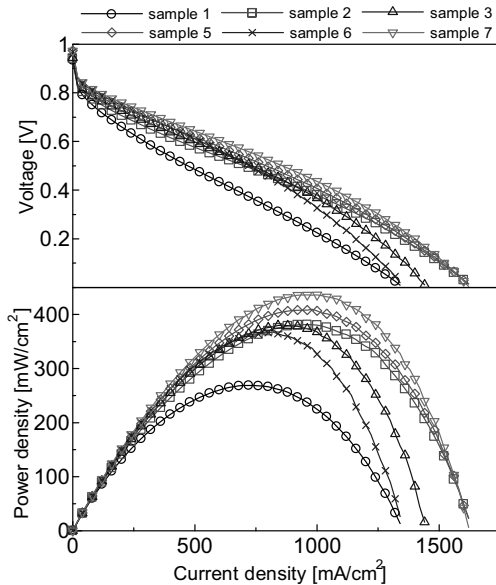


図 12 i-V 特性, i-p 特性

- 3) 高須芳雄, 吉武優, 石原達巳:「燃料電池の解析手法」, 化学同人 (2005)
- 4) 柴田耕一郎, 田島大輔, 大坪昌久, 酒井剛, 本田親久:「燃料電池 MEA 作成技術の検討と評価」平成 18 年電気学会電力・エネルギー部門大会, No.212, pp.13-14 (2006)
- 5) 柴田耕一郎, 矢岡寿成, 田島大輔, 大坪昌久, 酒井剛, 本田親久:「燃料電池 MEA 作成技術の検討と評価(2)」平成 18 年電気関係学会九州支部連合大会, 02-2A-12 (2006)
- 6) 小久見善八, 松本広重, 高須芳雄, 他:「第 46 回化学セミナー 次のブレークスルーを生み出すための電気化学—燃料電池, リチウム電池, キャパシタの”基礎”および”測定例”とその考え方—」, 電気化学会関西支部 (2006)
- 7) 有山裕介, 福澤直也, 伴康隆, 鵜野将年, 内藤均, 井野博満, 曾根理嗣:「固体高分子形燃料電池の無加湿運転手法に係る研究」, 平成 18 年電気学会全国大会, Vol.7, No.7-007 (2006)

5. まとめ

両電極の反応速度を考慮した, 触媒層の積層構造にすることで, 単純に積層した構造に比べ, 活性化過電圧の抑制により開回路電圧の向上, 出力密度の向上に繋げる事ができた。また, 最適な積層数はアノード 2 層, カソード 3 層であることが分かった。

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構における戦略的創造研究推進事業に基づいて行われたことを記し, 関係者に謝意を表する。

参考文献

- 1) 比嘉充:「高分子分離膜と機能性ゲルの開発」繊維学会予稿集 Vol.61, No.1, P.320 (2006)
- 2) 矢岡寿成, 柴田耕一郎, 田島大輔, 大坪昌久, 酒井剛, 本田親久:「MEA 触媒層積層化効果の検討」, 応用物理学会九州支部シンポジウム, P-4 (2006)