

燃料電池 M E A の熱劣化メカニズムの解明

宮内孝明¹⁾、佐賀翔直¹⁾、平山亮太²⁾、田島大輔¹⁾、大坪昌久³⁾

Elucidation of heat deterioration mechanism of M E A for Fuel cell

Takaaki M IYAU CHI, Yasunao SAGA, Ryouta HIRAYAMA, 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 M E A", "Dissolution of platinum in catalyst" and "Surface corrosion of separator" etc. Then, the authors paid attention to the deterioration of M E A. The purpose of this paper is elucidation of the heat deterioration mechanism of M E A. Nafion film was heated with a hot press by three patterns of Normal, 70 °C, and 150 °C. And, M E A was analyzed by using ESCA. Consequently, the authors confirmed OH in the film heated at 150 °C. The film generates the compound when reacting with nitrogen under the high temperature atmosphere. The OH is included in this compound. It has been understood that F structure of the film inside is attacked by OH, and it is deteriorated. The ratio of the active oxygen and oxygen in the Nafion film was calculated. Consequently, Oxides in the film contain about 5 times from Normal in the state of 150 °C.

Key Words :

Fuel cell, Deterioration, M E A, ESCA

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。この事から、長期劣化は不可能とし、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) 電気電子工学科教授

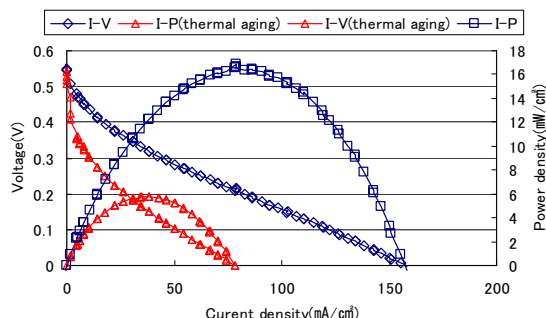


図2 通常の膜と熱劣化した膜の特性比較

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MEA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ESCAにより測定、解析を行う。

2. 固体高分子膜について¹⁾

現在、PEFCで使用されている主要な固体高分子電解質膜はスルホン酸フルオロポリマー(一般的にはフルオロエチレンと呼ばれている)である。これらのうちで最もよく知られているのはNafion®(DuPont社の製品)であり、これは1960年代以降にいくつもの変種とともに開発された。

電解質材料の構成は基本的で最もわかりやすい人工の高分子、ポリエチレンである。その分子構造はエチレンに基づいている。この基本的な高分子の水素をフッ素で置換する。このプロセスは他の化合物にも利用されておりパーフルオリネーションと呼ばれている。基本的単位はテトラフルオロエチレンと呼ばれている。変形した高分子はポリテトラフルオロエチレンまたはPTFE®と呼ばれ、ICI(Imperial Chemical Industry)社の登録商標、テフロン®の名で販売されている。

テフロンは、フッ素と炭素の間の強力な結合力により化学的浸食に強い耐久性を持っている。もう一つの重要な特徴は、非常に疎水性が高いという点である。そのため電極に使用すると、生成した水を電極から除去し水があふれるのを防ぐことができる。

PTFE高分子は「スルホン化」(側鎖が付加され、末端にスルホン酸 HSO_3 が付く)されている。複雑な分子のスルホン化は化学処理では広く利用されている技法である。図3にナフィオン膜の構造を示す。

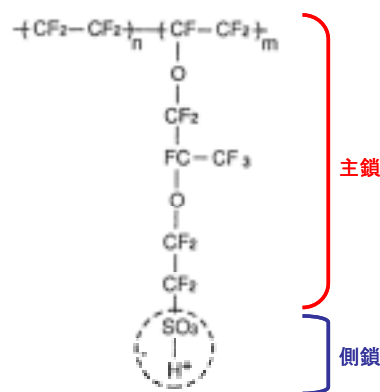


図3 ナフィオン膜の構造

3. ESCAについて²⁾

光電子分光は、いろいろな分析手段と同様に、物理学者の手によってはじめて開発され、その確立とともに、化学、金属学および表面化学の広い分野にその利用がすすめられている。その原理は一定のエネルギーをもつX線や光を分子あるいは固体表面に照射したとき、放出される光電子エネルギーを解析するもので、これによって物質内部にある電子のいろいろなエネルギー準位を探り、電子の束縛エネルギー、物質内原子の結合状態と電荷の分布など電子状態についての知識を得る事ができる。

また一般に、光電子分光装置はESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)と呼ばれているが、光源としてアルミニウム、マグネシウムなどの特性軟X線を使用しているため、この手法をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と呼ぶのが次第に普及している。

真空中で固体表面にX線を照射するとX線によってエネルギーを受け取った表面原子から電子が飛び出し

てくる。この電子は、X線などの光の照射によって発生するため光電子と呼ばれている。この光電子は、元素に固有のエネルギーを有するため、このエネルギー分布を測定することによって元素の定性分析や定量を行うことができる。表面から深いところで発生した光電子は、表面に出てくる前にその運動エネルギーを失う。測定で得られた運動エネルギー E_k から下式より、結合エネルギー E_b を得る事が出来る。

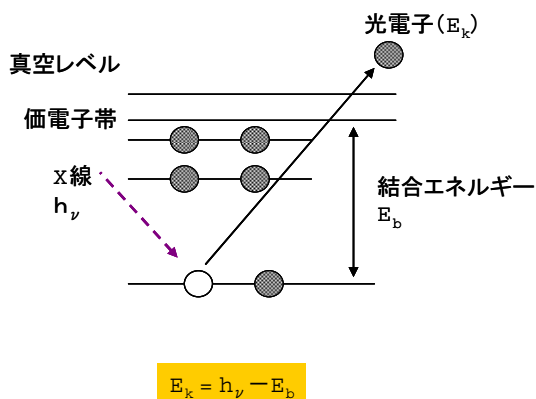


図4 ESCA原理図

4. 実験方法

加熱方法として、ナフィオン膜を電気炉とホットプレスの2種類で加熱した。電気炉とホットプレスの2種類を用いて加熱温度を70°C、100°C、130°C、150°Cの4パターンとし、加熱を行った。加熱時間はそれぞれ10分間、またホットプレスの圧力は7.5 MPaとした。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からである。加熱した膜を走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) にて観察を行う。実験条件を表12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5に示す。

表1 加熱条件 (電気炉)

heating temperature (°C)	70, 100, 130, 150
heating time (min)	10

表2 加熱条件 (ホットプレス)

heating temperature (°C)	70, 100, 130, 150
heating time (min)	10
pressure (MPa)	7.5

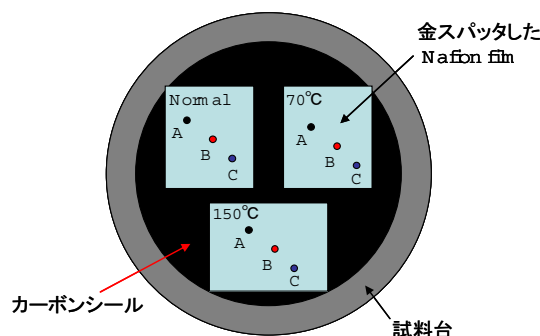


図5 ナフィオン膜配置図

5. 実験結果および考察

5.1 ナフィオン膜の熱処理試験

図5 (a~d) にホットプレス加熱でのSEM観察結果を示す。電気炉とホットプレスの2種類で加熱を行った結果、電気炉加熱ではSEM像に変化は認められなかった。しかし、ホットプレス機で加熱したナフィオン膜は温度を変化させると共に、SEM像に変化を確認することが出来た。70°Cではほとんど変化がないが、耐熱温度である100°Cにおいて白いモヤのようなものが析出されたことが分かる。150°Cでは、更にその表面に粒状の変化が観測できた。したがって、ホットプレス機での加熱によりナフィオン膜に何らかの物理的変化を起こしたことを確認できた。よって、ナフィオン膜の表面上の化学変化が推測され、加速劣化が行われたもの考えられる。

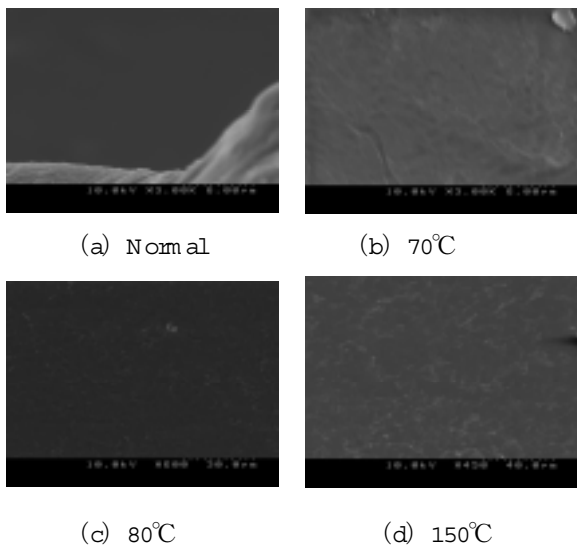


図5 SEM 観察結果 (ホットプレス加熱)

5.2 ナフィオン膜の温度変化に対する ESCA 分析

フッ素はナフィオン膜において、CF 結合として存在し、膜中で最も重要な主鎖を構成している。膜中のフッ素スペクトルの測定結果を図 6~8 に示す。Normal 状態において同定を行った結果、685.5eV のピークは CF 結合、686.5eV では CHFCH₂ などの水素が結合した化合物であった。フッ素は酸化力が強く、反応性が極めて強いことからフッ化物を作りやすい。よって、689eV に見られるはずの CF₂ が CHFCH₂ などに変化したものと考えられる。150°C では Normal 状態で見られた CF 結合のピークがなくなるという現象が見られた。この結果から、主鎖となる CF 結合が断裂していることが分かる。150°C に見られるピークは Na や K などの物質がフッ素と絡み合った化合物が確認された。これはフッ化物を作ったと考えられ、このフッ素系のガスの発生が、ポリマー骨格を分解したのと考えられる。

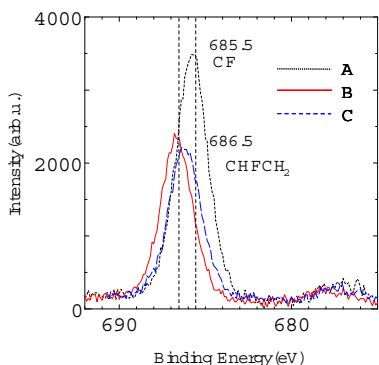


図6 フッ素スペクトル (Normal)

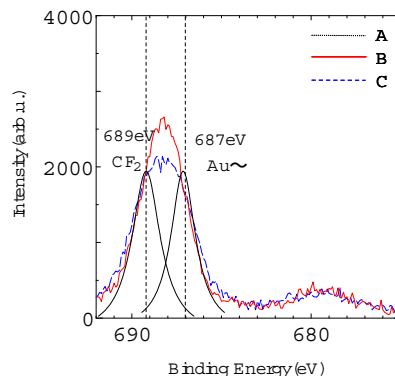


図7 フッ素スペクトル (70°C)

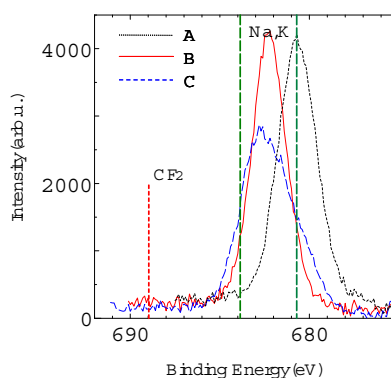


図8 フッ素スペクトル (150°C)

酸素は主鎖と側鎖を繋ぐ単体で存在するものと、スルホン酸基に含まれるものの 2 種類がある。酸素の測定結果を図 9~11 に示す。Normal 状態において、酸素のピーク 533eV の影響を確認できた。また、530eV から 533eV の間では側鎖となる SO₃H が関係した SOCH₃ や C₆H₅2SO などの有機硫黄化合物を確認する事ができた。150°C では 530eV 以下にピークが見られ、酸素のピーク、側鎖のピーク、どちらも確認する事ができず、CH₃-(C₅H₃N)-N=N-(C₆H₃) (OH) (OH) という化合物のピーク値を得た。この事から 150°C の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、反応したのと考えられる。さらに、この化合物はヒドロキシルラジカル (OH) を 2 つ含んでいる。ヒドロキシルラジカルは活性酸素と呼ばれる分子種のなかで最も酸化力が強い。活性酸素は分子鎖を分解する性質を持つため、側鎖の強い酸化力も伴い、側鎖の脱離に繋がったのと考えられる。

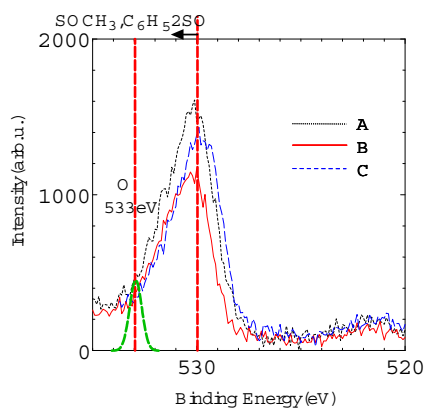


図 9 酸素スペクトル (Normal)

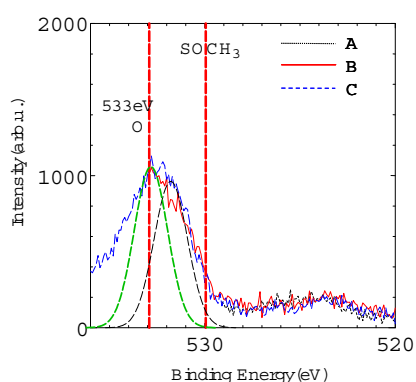


図 10 酸素スペクトル (70°C)

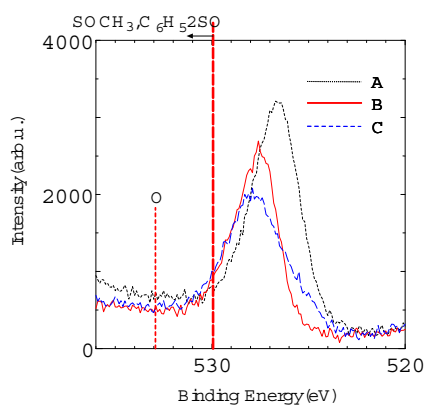


図 11 酸素スペクトル (150°C)

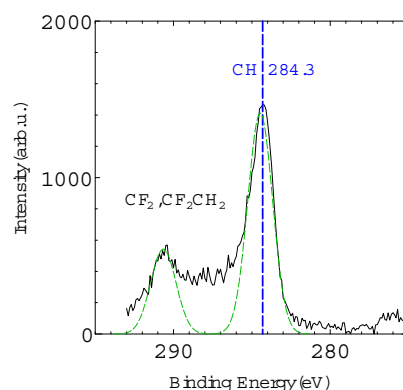


図 12 炭素スペクトル (70°C)

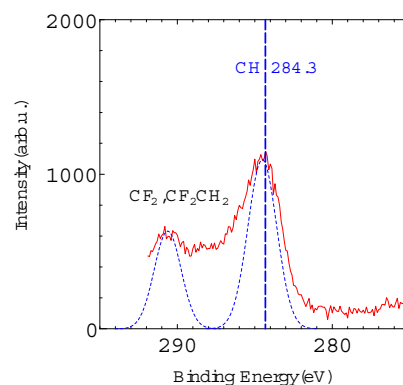


図 13 炭素スペクトル (70°C)

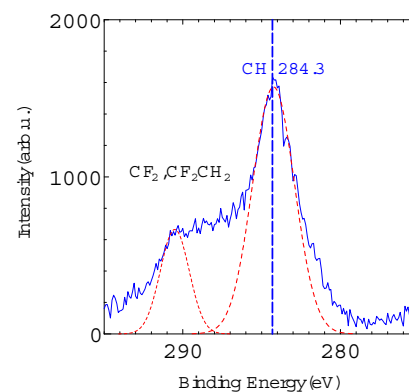


図 14 炭素スペクトル (150°C)

炭素についての同定結果を図 12~14 に示す。Normal、70°C、150°Cのすべての状態において、CF₂のピークを確認した。解析の結果、炭素でCF₂を見ると、ナフィオン膜は温度変化に対してフッ素とは違い、常にCF結合の状態を保っていることが分かる。これは、炭化物が化学的に安定しているためである。

5.3 フッ素に対する酸素比について

活性酸素が劣化に与えるという要因を踏まえて、膜中のフッ素を基準として酸素の割合を図 15 に示す。Normal、70°Cにおいて割合は約 0.4 でほぼ一定であった。この時点では、ヒドロキシルラジカルは存在せず、硫黄化合物や酸素単体の影響であると言える。しかし、150°Cという高温雰囲気下では、割合が約 5 倍の 2.16 という数値となった。この事からヒドロキシルラジカルが存在し、膜中に通常の約 5 倍の酸化物または活性

酸素が含まれている事が分かった。

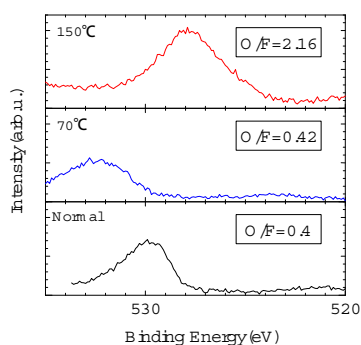


図 15 フッ素に対する酸素比

5. まとめ

本実験では、MEA（膜-電極接合体）中の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、その熱劣化の方法から SEM による膜表面の観察を行い、ESCA 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) ナフィオン膜を、電気炉とホットプレス機の 2 つの方法で加熱し、その膜表面を SEM にて観察を行い、劣化しているかを確認した。その結果、ホットプレス機で加熱した試料にのみ表面上に変化があった。熱以上に、圧力が劣化の原因であることが分かった。
- 2) 膜中に存在する元素一つ一つに対して分析を行った結果、ナフィオン膜を劣化させる要因となる物質は酸素のスペクトルにおいて確認が出来た。膜が 150°C という高温雰囲気下において大気中の窒素と結合し、活性酸素の中でも強酸性を示すヒドロキシルラジカルを含んだ化合物が生成されていることが分かった。このヒドロキシルラジカルの強酸性により膜中のフッ素構造が切断されたと考えられる。
- 3) ナフィオン膜の主な構成物質であるフッ素に対して、劣化の要因となる活性酸素や酸素の割合を求めた。その結果、150°C において通常より約 5 倍の酸化物を含んでいることが分かった。

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) 染野檀、安盛岩雄：「表面分析」、講談社、1976 年
- 3) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database ホームページ、2006 年
HP アドレス：<http://srdata.nist.gov/xps/>