宮崎大学学術情報リポジトリ
University of Miyazaki Academic Repository

触媒層の違いによる固体高分子形燃料電池用MEAの劣化特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): polymer electrolyte fuel cell, membrane electrode assembly, catalyst layer 作成者: 古澤, 亮平, 三宅, 琢磨, 田島, 大輔, 迫田, 達也, Furusawa, Ryohei メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/5560

触媒層の違いによる 固体高分子形燃料電池用 MEA の劣化特性

古澤　亮平 a)・三宅　琢磨 b)・田島　大輔 c)・迫田　達也 d)

Comparison of Degradation Characteristics of Membrane Electrode Assembly for Polymer Electrolyte Fuel Cell with Different Catalytic Layers

Ryohei FURUSAWA, Takuma MIYAKE, Daisuke TASHIMA, Tatsuya SAKODA

Abstract

The purpose of this study is to clarify an effect on forming method of catalyst layer on the degradation characteristics of MEA (membrane electrode assembly). MEA performance is one of the important factors for the performance of PEFC (polymer electrolyte fuel cell). To improve the degradation characteristics of the MEA is possibly to contribute on improving the durability of the PEFC. In comparison with a conventional screen method for forming the catalyst layer, a spray method was able to suppress 8.6% reduction in power density. For the catalyst layer number, to increase the number of cathodes was possibly to suppress the degradation.

Keywords: polymer electrolyte fuel cell, membrane electrode assembly, catalyst layer

1. はじめに

現在、我が国において水素社会の実現を目指し様々な取り組みを行っている(1)。その背景には化石燃料の枯渇や価格高騰だけではなく、原子力に代わるエネルギー供給源の策定がある。東日本大震災以降、国内の原子力発電所のほとんどは稼働を停止し、それを補う形で天然ガスを用いた火力発電の発電量が増大しているが、天然ガスの供給はほとんどを海外からの輸入に頼っており、需要が増大した現在取引価格の上昇によって発電コストが増えているという問題がある(2)。そこで、化石燃料依存の社会システムからの脱却の一環として、水素社会の確立を目指している。水素を用いたシステムの例として燃料電池自動車やコジェネレーションシステムがある。燃料電池自動車は燃料電池によって水素と酸素から電気を作り出し、モーターを回転させることで運動エネルギーを得るものである。また、コジェネレーションシステムは燃料電池の稼働時に熱が発生するのを利用し、温水を生成するシステムである。どちらも従来の化石燃料を利用した装置に比べ、エネルギー変換効率が高く、近年問題になっている温室効果ガス発生しないため注目を集めている(3)。特に固体高分子形燃料電池 (PEFC:Polymer electrolyte fuel cell)は小型軽量で低温であっても高出力密度を期待できるため様々なフィールドにおける活躍が期待されている(4)。しかし、負荷変動のある環境や、長期的な利用によって劣化を生じるため、耐久性の更なる向上が必要となっている。

そこで本研究では、PEFC の心臓部であり、性能に大きく関係する膜電極接合体(MEA：Membrane electrode assembly)に着目した。PFFC では各電極において触媒である白金と電解質、反応を起こすガスによって構成される三相界面にて反応を行う(3)。この三相界面を有効的に形成できる構造をとることで PEFC の過電圧抑制や、出力の増加に繋がる。また、三相界面を有効的に形成できることで反応に寄与しない不活性白金の割合を減らすことができ、白金を有効活用できる(5)。また、PEFC の発電過程における反応速度は水素分子がイオン化する速度に律速することから、カソードの触媒量を考慮することにより、反応をスムーズにさせる必要があるなど触媒層は PEFC の性能を左右する重要な要素である。これまでに本研究グループでは、スクリーン印刷機を用いて MEA を作製し様々な評価を行ってきた。その結果、触媒層の形成を複数回行うことにより白金を均一に分散し、出力が増加することを明らかにしている。しかし、触媒層形成回数を複数回行うことや触媒層形成方法を変えることで MEA の耐久性が変化するか明らかにできていない。そこで本研究では、MEA の触媒層を変化させることで耐久性にどのような影響を及ぼ

a)電気電子工学専攻大学院生
b)工学部教育研究支援技術センター技術職員
c) IR0 研究員
d)電気システム工学科教授

すか検証を行い、触媒層形成を複数回行った MEA と触媒層形成方法を変えた MEA の性能を評価した。

2.　評価方法

2.1 MEA 作製方法

本研究では、従来の形成方法であるスクリーン法とスプレー法それぞれの形成方法で触媒層を形成した MEA を作製し、劣化特性を測定及び評価を行った。図 2.1 に MEA 作製フローを示す。また、表 2.1 に MEA に使用した材料を示す。MEA の作製手順は、初めに白金担持カーボンとナフィオン溶液を混合し、超音波撹拌機を用いて撹拌し触媒スラリーを作製する。作製したスラリーをスクリーン印刷機又はスプレー装置を用いてカーボンクロスに塗布を行い恒温室(30℃、30%)の雰囲気中で乾燥させ、スラリーに含まれるプロパノールを揮発させ触媒層を形成する。この際に触媒層形成回数を変化させた MEA では、乾燥後再び触媒層の塗布を行い形成回数を変化させる。作製した MEA はスプレー法で形成を行った MEA、スクリーン法でアノードの触媒層形成回数を 1 回とし、カソードの触媒層形成回数を 1 回または 2 回とした 2 種類、アノード、カソードの両方を 3 回とした計 4 種類を作製する。次に触媒層の形成を終えたカーボンクロスの触媒層側を、固体高分子膜を中心として挟むようにし、カーボンクロスの外側にガス拡散層であるカーボンペーパーを配置し、ホットプレス機によって表 2.2 の条件下で熱圧着し MEA の完成となる。図 2.5 は完成した MEA である。表 2.2 にホットプレスの条件、表 2.3 に作製に使用した装置を示している。

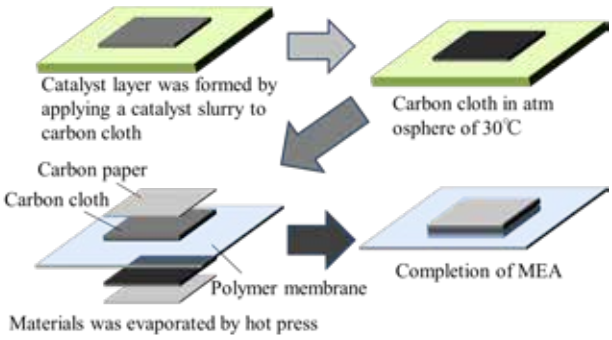


図 2.1　MEA 作製フロー

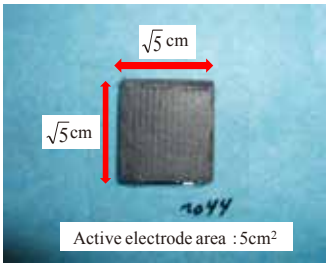


図 2.2　完成した MEA

表 2.1　MEA 作製に用いた試料

Name	Model number and product names	Manufacturer name
Nafion® Dispersion Solution	5% Nafion® Dispersion Solution DE520 CS type	Wako Co.,Ltd.
Carbon-supported platinum	EC-20-PTC 20wt%Pt/VXC72	Electrochem Co.,Ltd.
Carbon paper	EC-TP1-060T Carbon paper 19×19cm(Teflon treated)	TORAY Co.,Ltd.
Carbon cloth	EC-CC1-060T Carbon cloth 19×19cm(Teflon treated)	TORAY Co.,Ltd.
Polymer membrane	Nafion®212	Du Pont Co.,Ltd.

表 2.2　ホットプレス条件

Temperature [℃]	120
Pressure [MPa]	5
Time [min]	3

表 2.3　MEA 作製に使用した装置

Name	Model number and product names	Manufacturer name
Teflon plate	Nafuron sheet XJ-1119-040-01	Thrive SEIKOU Co.
Glass stirring rod	φ5×270　6-543-01	AS ONE Co.,Ltd.
Ultrasonic stirrer	US CREANER US-1R	AS ONE Co.,Ltd.
Spray equipment	Pulse spray type catalyst coating applicator 1B-1363	Nordson Co.Ltd
Screen printer	SCREEN PRINTER MEC-2400	MITANI micronics Co.,Ltd.
Hot press machine	Small heat press machine　AH-2003	AS ONE Co.,Ltd.
Thermostatic machine	Constant temperature dryer　DX302	Yamato Scientific Co.,Ltd.

2.2 実験方法

2.1 節で述べた方法により作製した MEA を単セル評価装置を用いて測定を行った。電位サイクル前の出力を測定し、2000 サイクルおきに i-V 特性、交流インピーダンスを測定し、評価を行った。評価はサイクリックボルタモグラム、i-V 特性より得られる最大出力密度、活性化過電圧、濃度過電圧、交流インピーダンス試験より得られる Cole-Cole プロットより行った[(6)(7)]。図 2.3 に i-V 特性、交流インピーダンス試験における実験回路、図 2.4 に CV 測定における実験回路を示す。また、表 2.4 に i-V 特性、交流インピーダンス試験における実験条件、表 2.5 に交流インピーダンス試験における測定条件、表 2.6 に CV 測定における実験条件を示す。

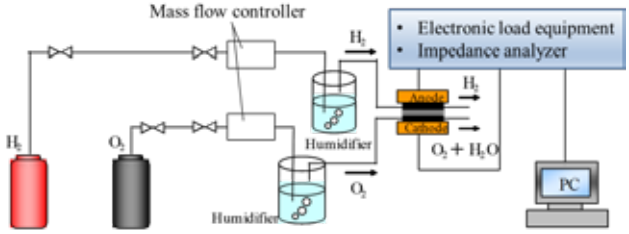


図 2.3　実験回路(i-V 特性試験と交流インピーダンス試験)

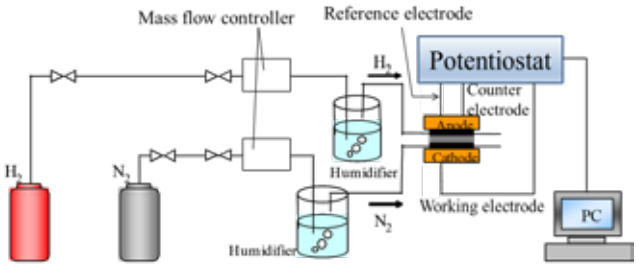


図 2.4 実験回路(CV 測定)

表 2.4　実験条件(i-V 特性、交流インピーダンス試験)

Gas flow late [ml/min]	Anode	300
	Cathode	300
Cell temperature [℃]		70
Humidity temperature [℃]		70
Vapor temperature [℃]		70
Piping temperature [℃]		75

表 2.5　交流インピーダンス試験における測定条件

Load current [A]	0.1
Frequency [Hz]	20000 ～ 0.01

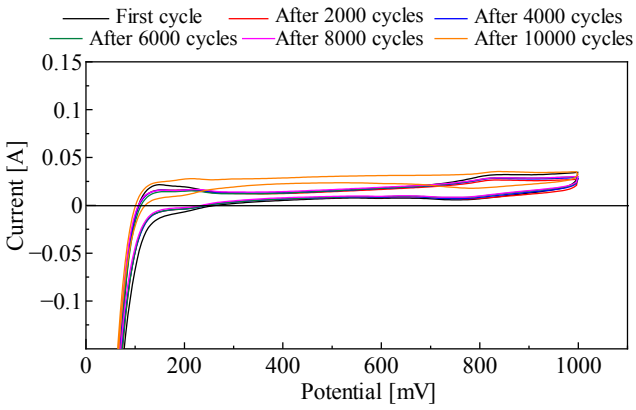
表 2.6　実験条件(CV 測定)

Initial potential [mV]		60
Holding potential time [s]		15
Scan of potential [mV/s]		100
Gas flow rate [ml/min]	Anode	300
	Cathode	50
Cell temperature [℃]		70
Humidity temperature [℃]		70
Vapor temperature [℃]		75

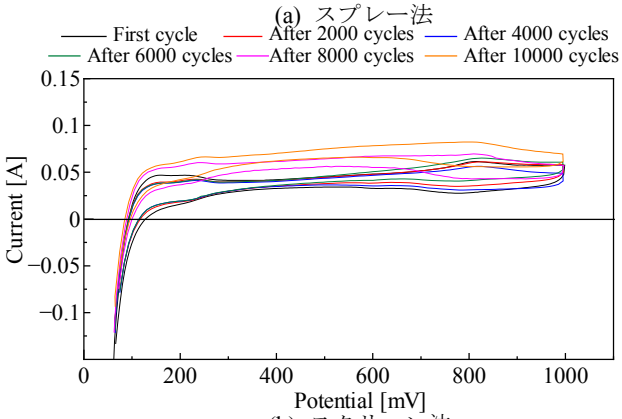
3. 実験結果および考察

3.1 触媒層形成方法の異なる MEA

図 3.5 に各 MEA のサイクリックボルタモグラムを示す。サイクリックボルタモグラムはサイクルを重ねる事で波形が小さくなっていることが分かる。これはサイクルを重ねる事で白金が溶解や再析出、凝集の影響を受け、白金の粒径が大きくなり表面積が小さくなったためであると考えられる。また、それぞれのグラフを比較するとスプレー法では 10000 サイクル後、スクリーン法では 8000 サイクル後に波形が上方にずれているが、これは水素がリークしたことが原因であると考えられる。図 3.6 に濃度過電圧を示す。濃度過電圧はどちらもサイクルを重ねる事で増加していることが分かる。これはガス拡散層に用いたカーボンクロスやカーボンペーパーには撥水加工が施されているが、電位サイクルを重ねると徐々に撥水性が失われ、余分な水分を MEA の表面に留めてしまい、ガスの拡散性が低下したためであると考えられる。図 3.7 に膜抵抗の推移を示す。膜抵抗はスプレー法が全体的に低いことが分かる。これは触媒層を均一に塗布したことで固体高分子膜と接する面積が増えたことで、膜抵抗を低減することができたと考えられる。また、増加量が低いことも分かる。これはクロスリークの発生を抑えることができたことで、クロスリークによって生成される過酸化水素の発生を少なくし、固体高分子膜の劣化を抑えることができたためであると考えられる。図 3.8 に各 MEA の活性化過電圧と最大出力密度を示す。活性化過電圧は大きな変化は認められなかった。最大出力密度は電位サイクル前の出力を 100%とすると、10000 サイクル後の出力はスクリーン法で作製した MEA は 75.7%まで減少している。一方、スプレー法で作製した MEA は 84.3%と出力の低下を抑えることができた。これは触媒層を均一に形成したことによってリークを抑制し、効率的に反応したことで白金の粒径変化を抑えたためであると考えられる。

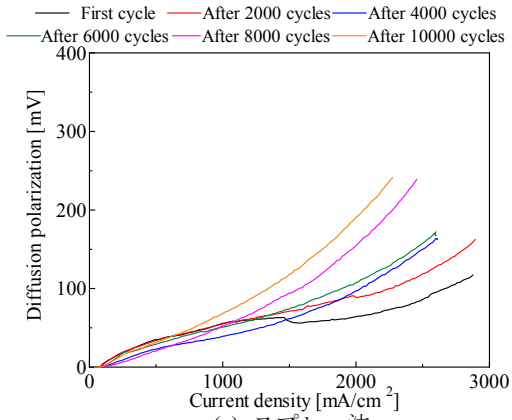


(a) スプレー法

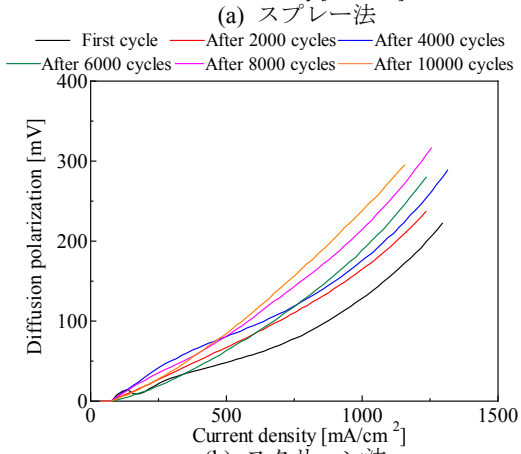


(b) スクリーン法

図 3.5 サイクリックボルタモグラム



(a) スプレー法



(b) スクリーン法

図 3.6 濃度過電圧

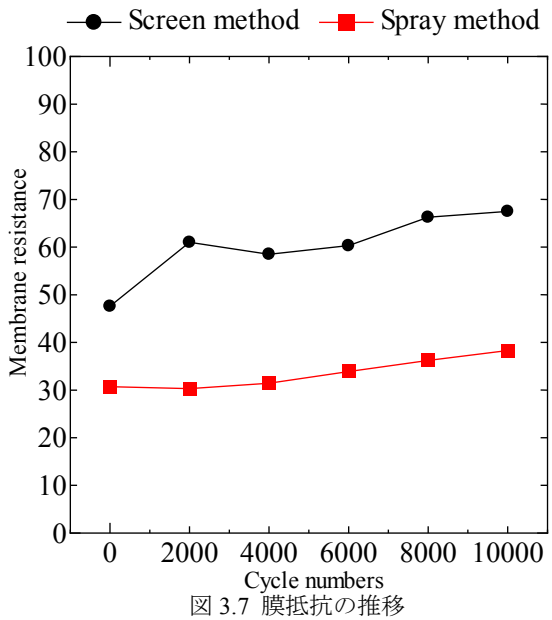
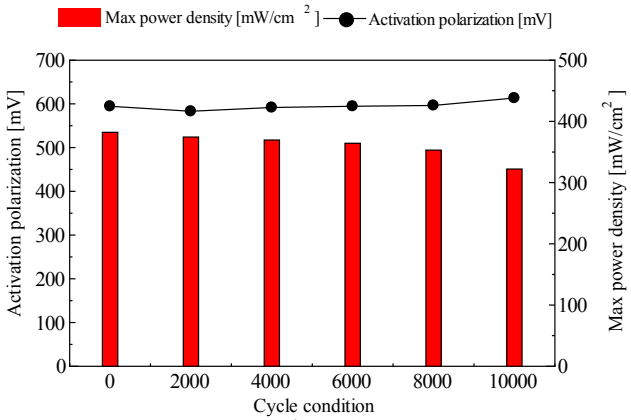
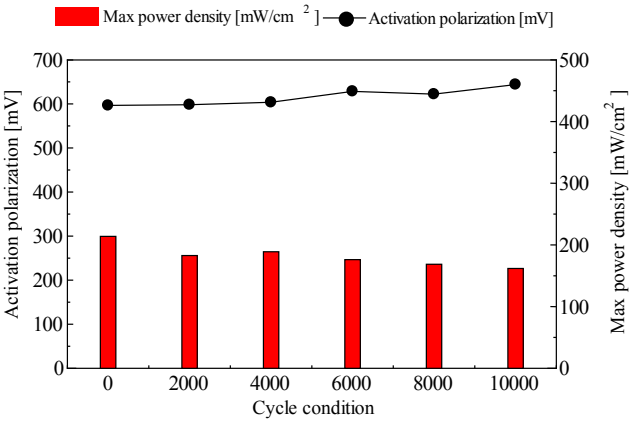


図 3.7 膜抵抗の推移



(a) スプレー法



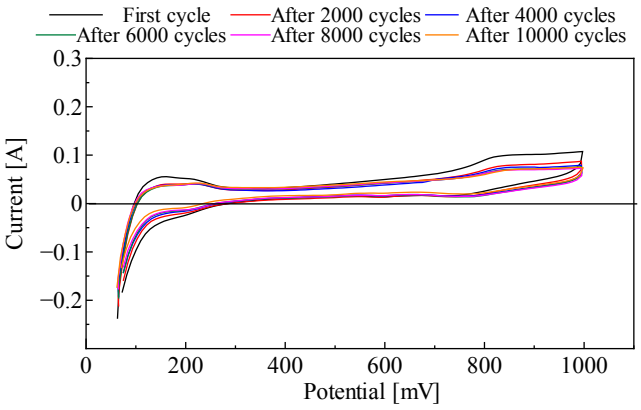
(b) スクリーン法

図 3.8 活性化過電圧と最大出力密度

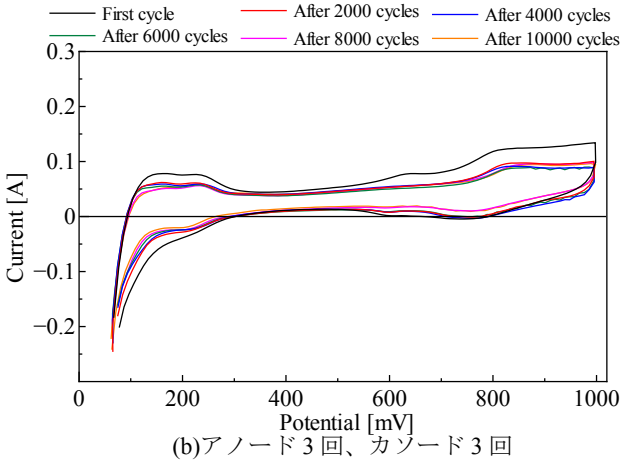
3.2 触媒層形成回数の異なる MEA

図 3.9 に各触媒層の形成回数を変化させた MEA のサイクリックボルタモグラム、表 2.7 にスクリーン法で作製した MEA のサイクリックボルタモグラムから算出した有効白金表面積を示す。サイクリックボルタモグラムの波形はサイクルを重ねることで面積が小さくなっていくことが分かる。有効白金表面積についてはアノード、カソードの触媒層形成回数を共に 1 回とした MEA はサイクリックボルタモグラムが小さすぎたため算出できなかった。他の MEA についてはサイクルを重ねることで有効白金表面積が小さくなっていることが分かる。これはサイクルを重ねることにより、白金粒子が溶解、再析出や凝集によって粒径が大きくなり、白金全体での表面積が小さくなったためであると考えられる。また、それぞれ比較するとアノード、カソード共に形成回数を 3 回とした MEA に比べ、アノードを 1 回、カソードを 2 回形成した MEA の方が有効白金表面積の減少を抑えることができた。濃度過電圧はカソードを 2 回にした MEA、アノードとカソードを 3 回にした MEA 共に 1 回のものと同様の傾向を示した。

図 3.10 に Cole-Cole プロットを示す。MEA は電位サイクルを重ねると反応抵抗が増加していることが分かる。特にアノード、カソード共に 1 回のものは反応抵抗の増加が著しいことが分かる。これはカソードに塗布した触媒量が少なく、白金の溶解や再析出、凝集による三相界面の減少による影響が、他の MEA より大きいためであると考えられる。また、膜抵抗の増加が大きいことからもリークが多く、固体高分子膜の劣化が発生していると考えられる。図 3.8 に各 MEA の最大出力密度と活性化過電圧を示す。活性化過電圧は触媒層形成回数を変えた場合もあまり変化は見られなかった。また、最大出力密度はサイクルを重ねることで減少している。特にアノード、カソードの触媒層形成回数を同一にした MEA は減少率が著しく形成回数 1 回の MEA は電位サイクル前の出力を 100%とすると 10000 サイクル後には 75.7%、形成回数 3 回の MEA は 79.9%まで出力が低下している。一方、アノードに比べカソードの形成回数を多くした MEA はカソードを 2 回としたものは 85.1%と出力の低下を抑えることができた。これはアノードの反応に比べ、カソードの反応の方が必要なエネルギーが大きく、カソードの触媒量をアノードに比べ多くすることで反応をスムーズに行えるようになったため有効白金表面積の減少を抑えることができたためであると考えられる。



(a)アノード 1 回、カソード 2 回

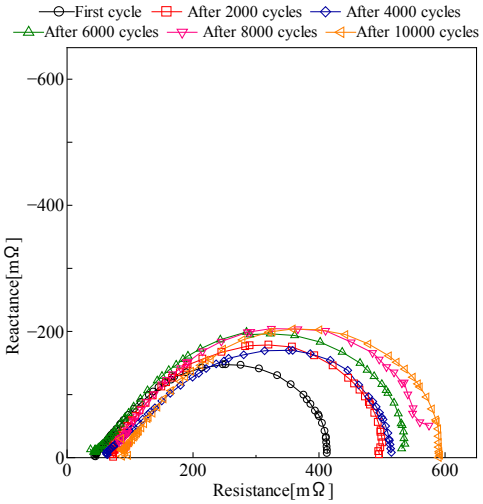


(b)アノード 3 回、カソード 3 回

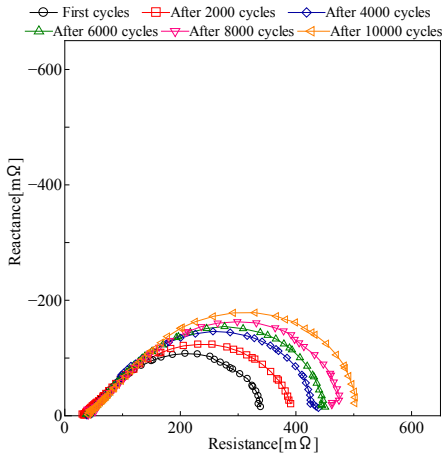
図 3.9 サイクリックボルタモグラム

表 2.7 有効白金表面積

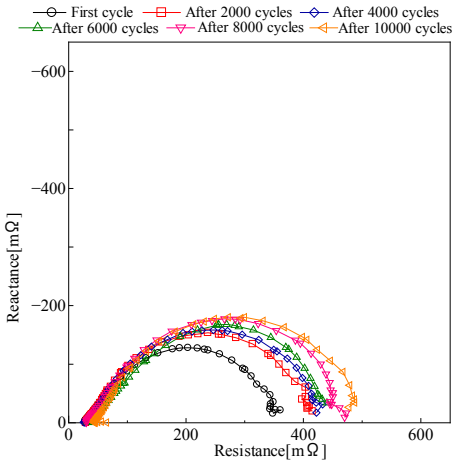
Cycle	A1C1[cm^2_{Pt}]	A1C2[cm^2_{Pt}]	A3C3[cm^2_{Pt}]
0	No Data	320.8	427.5
2000	No Data	288.6	373.3
4000	No Data	275.4	348.8
6000	No Data	257.2	333.0
8000	No Data	242.1	314.9
10000	No Data	230.1	309.9
The amount of change in the effective surface area of platinum	No Data	-90.7	-117.6



(a)アノード、カソード共に 1 回

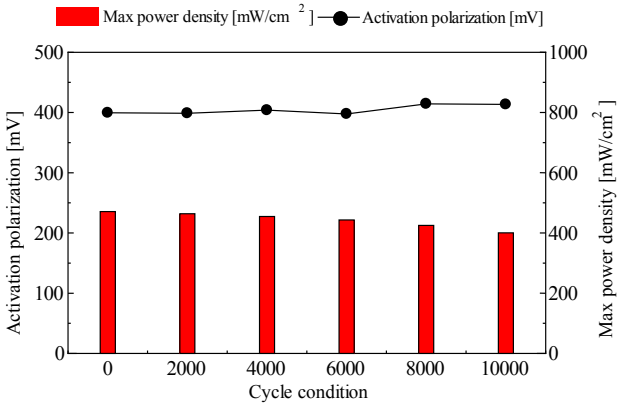


(b)アノード 1 回、カソード 2 回

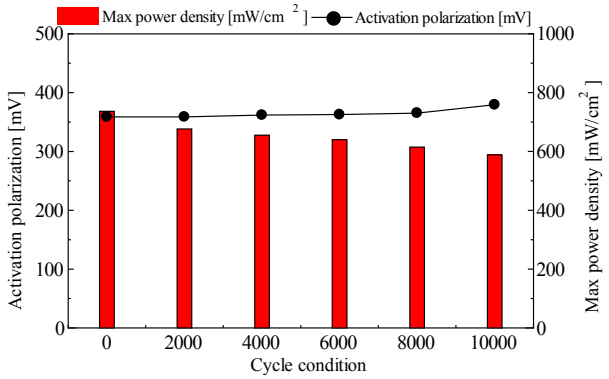


(c)アノード 3 回、カソード 3 回

図 3.10 Cole-Cole プロット



(a)アノード 1 回、カソード 2 回



(b)アノード 3 回、カソード 3 回

図 3.11 最大出力密度と活性化過電圧

3. 結論

本研究では、耐久性が高い MEA 構造を明らかにすることを目的とし、白金担持率 20wt%の白金担持カーボンを用いて、アノード、カソードの触媒形成回数をそれぞれ変化させ MEA、触媒層の形成方法をスプレー法に変えた MEA を電位サイクルによって耐久性を評価した。形成回数を変化させた MEA について、反応律速は水素のイオンの生成に律速しているが、反応に必要なエネルギーはカソードの反応がアノードの反応より大きいため、アノードの触媒量に比べ、カソードの触媒量が多く必要になる可能性があることを考慮し MEA の構造設計を行った。作製した MEA はスプレー法で触媒層を形成した MEA とスクリーン法でアノード、カソード共に触媒層形成回数を 1 回にした MEA と 3 回にした MEA の 2 種類、アノードの触媒層形成回数を 1 回、カソードの触媒層形成回数を 2 回としたの計 4 種類を作製した。その結果、アノードに比べ、カソードの触媒量を多くすることで有効白金表面積や最大出力密度の減少を抑えることができ、耐久性が向上することを確認した。また従来のスクリーン法に比べてスプレー法で形成を行うことで、リークを抑え、スクリーン法に比べ 8.6%出力密度の劣化を抑制できることを明らかにした。

参考文献

1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 : “水素エネルギー白書”, 2014.
2) 経済産業省資源エネルギー庁 : “エネルギー白書 2014”、p92, p93, p.143, p182, p190, p193, p199, 2014.
3) 電気学会・燃料電池発電次世代システム技術調査専門委員会 :「燃料電池の技術」、オーム社、p.2, p.9, p.56, p.72,p.94, 2002.
4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 :「燃料電池・水素技術開発 2009－2010」, 2009.
5) 広瀬研吉 :「燃料電池のおはなし」, 日本規格協会, pp.45-50, 1992
6) 五百蔵勉, 安田和明 :「分極曲線・サイクリックボルタンメトリー (2) 燃料電池 (PEFC)」, Electrochemistry, Vol.77, No.3, pp.263-268, 2009.
7) 高須芳雄, 吉武優, 石原達己 :「燃料電池の解析手法」, 化学同人, 2005