

燃料電池発電性能に及ぼす MEA 作製条件の影響

—MEA 接合温度の影響—

Effects of MEA fabrication conditions on the power generation of PEFC

—Effects of hot pressing temperature—

橋正 好行*¹ 沼田 智昭*² 北園 智美*² 大徳 浩志*²
Yoshiyuki HASHIMASA Tomoaki NUMATA Tomomi KITAZONO Hiroshi DAITOKU

Abstract

Single cell performance of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) is greatly influenced by the MEA fabrication conditions. In this study, the effects of hot-pressing temperature in fabricating MEA were examined. I-V test results and the observation of cross sectional SEM images of MEA indicated that the power generation of MEA was greatly influenced by the pressing temperature because the structure of the catalyst layer changed with the pressing temperature.

1. はじめに

燃料電池自動車の普及のためには、燃料電池本体の性能・耐久性の向上、コスト低減などの課題がある。これらの課題を解決するためには既存の材料を超える性能と耐久性、低コストな燃料電池材料を開発する必要がある。しかし、開発される新規材料の性能を評価する共通の方法がないため、各機関で個別の方法を適用して評価されている場合が多い。そのため、各研究機関で得られた評価結果を単純に比較することができない状況になっている。結果の横並び評価が可能になると、開発した材料の性能を他の既知の材料性能と比較できるので、材料開発の効率化に寄与できると考えられる。このような考えのもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「セル評価解析の共通基盤技術」プロジェクトが実施されている。

膜／電極接合体（Membrane Electrode Assembly, 以下「MEA」という）の状態では燃料電池材料を評価する場合、MEA の作製、セルの組立、発電試験装置への接続、発電操作など多くの工程の後で評価結果が得られる。同一仕様の材料、セルや発電試験装置を使用しても、触媒ペーストの組成などの MEA 作製条件が異なれば、得られる評価結果が異なってくる^{1)~3)}。このことが各研究機関で得られる評価結果の差の要因の一つ

になっている可能性がある。MEA の接合条件のうち、接合温度について文献を調査すると、市販の Nafion 系材料を用いて MEA を熱圧着する場合でも、120℃から 180℃と幅広い温度が記載されている。また、フッ素系以外の一部の炭化水素膜などの場合には、その熱変形温度の高さから Nafion 系の膜の場合よりも高温で接合する場合もある。したがって、MEA の接合温度の差が得られる評価結果に影響し、評価機関ごとの結果に差が生じてしまう可能性がある。

本研究では、同一の材料を使用した場合の MEA 接合温度が実際に得られる発電性能に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

2. 試験条件

2.1 MEA

(1) MEAの作製方法

田中貴金属工業株式会社製 Pt/C 触媒 (TEC10E50E) と電解質溶液 DuPont 製 Nafion® DE2020 を、触媒の C とイオノマーの重量比が 1:1 となるように混合・攪拌して触媒ペーストを作製した。触媒ペーストをブレード法でテフロンシートに塗布乾燥後、5cm 角のサイズに切り出して電極シートを得た。作製した 5cm 角の電極シートを触媒層を形成した面が電解質膜 Nafion211 と接す

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士(工学)

*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

るように膜の両側に設置し、設定したプレス温度で10分間加熱圧着した後テフロンシートを剥がし、MEAを得た。Pt担持量の設定は両極ともに $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。作製したMEAとSGL社製ガス拡散層24BCHをJARI標準セルに組み込んで発電試験を行った。

(2) MEAの接合温度について

示差走査熱量計などで測定されるNafionのガラス転移温度は 130°C 程度である。本研究では、設定するプレス温度を 135°C から 180°C まで変化させてMEAを作製し、性能を評価した。

2.2 単セル測定

電流－電圧特性（Current-Voltage characteristics, 以下「I-V性能」という）、サイクリックボルタンメトリー（Cyclic Voltammetry, 以下「CV」という）、およびリニアースweepボルタンメトリー（Linear Sweep Voltammetry, 以下「LSV」という）測定を行い、MEAの接合温度がこれらのどの測定項目にどの程度影響するかを調査した。I-V性能の測定条件をTable1に示す。CV, LSV測定は燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)およびNEDOセル評価解析プロジェクトで提案されている手法^{(4),(5)}を適用した。

Table 1 Test conditions

Cell temperature	80°C
Fuel / Air utilization ratio	70 / 40 %
Anode(=Cathode) dew point (Td)	50, 60, 70°C
Anode(=Cathode) outlet pressure	Atmospheric

3. 結果および考察

3.1 I-V測定

取得したI-V性能のうち接合温度 150°C 、 180°C の場合の結果をFig.1に示す。I-V性能は供給ガスの露点温度の影響を受けるだけでなく、接合温度の影響も受けることが確認された。Fig.1の結果から抵抗成分を除去したIR-free電圧を算出した結果をFig.2に示す。IR-free電圧で比較してもFig.1でみられた電圧差はなくならなかった。抵抗以外の過電圧も異なっていたものと考えられる。Fig.1のI-V性能から、過電圧の分離解析⁽⁶⁾を行って得た結果をFig.3に示す。(a)の活性化過電圧については顕著な差は認められなかった。(b)の抵抗

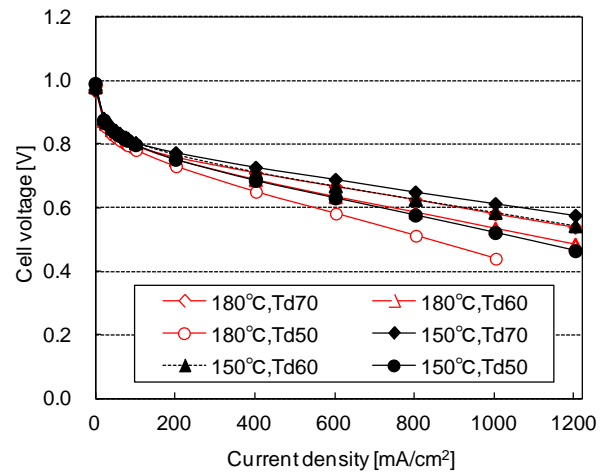


Fig. 1 Effects of press temperature on the I-V performance (Dew point 50, 60, 70°C)

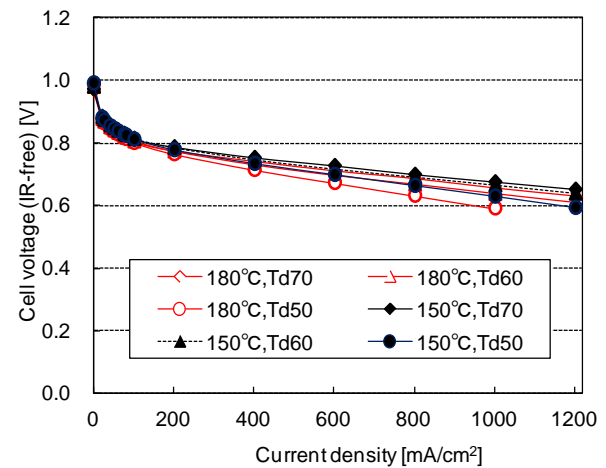


Fig. 2 Effects of press temperature on the I-V(IR-free) performance (Dew point 50, 60, 70°C)

過電圧については接合温度の影響が認められた。接合温度が 135°C から 150°C と高くなると露点温度によらず過電圧が減少した。Nafionのガラス転移温度を超えると触媒層と膜の接合界面や触媒層内粒子間の接触状態が良好になることなどが要因として考えられる。接合温度が 150°C を越えると過電圧が増加する傾向が観察された。スルホン酸基の状態など、熱による高分子物性の変化も要因の一つではないかと考えている。接合温度によらず露点温度が高くなるほど過電圧が減少した。一般的に言われているように露点温度が高くなるほど電解質成分のプロトン伝導性が向上するためと考えられる。(c)の拡散過電圧についても接合温度の影響が認められた。接合温度が 150°C を超えると、露点温度によらず拡散過電圧が増大した。また、露点温度が低いほど過電圧が増加した。今回

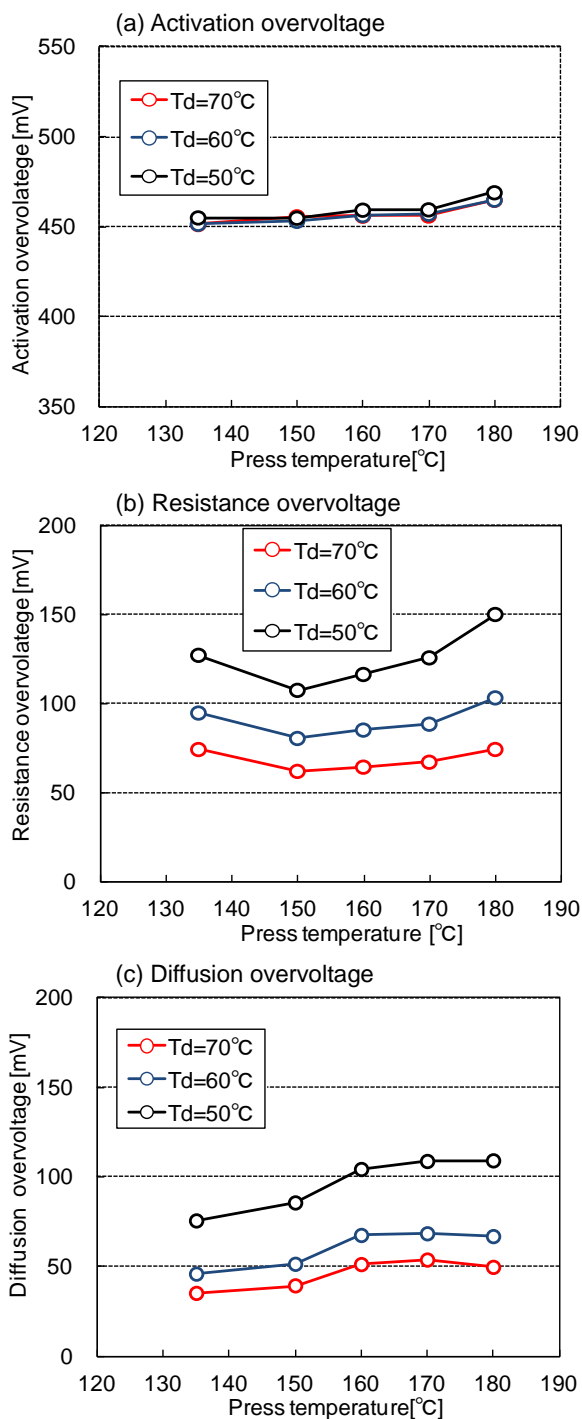
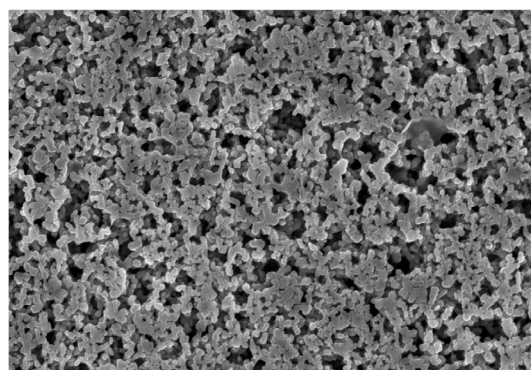


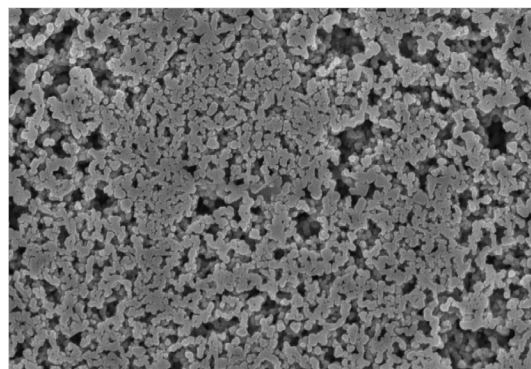
Fig. 3 Effects of press temperature on activation, resistance, diffusion overvoltage

の露点温度や発電電流密度の範囲ではセル電圧の安定性も高く、フラッディングなど触媒層内の水分による酸素透過性の阻害は生じていないものと考えられた。今回の条件の範囲では、触媒層の酸素透過性が低下した結果拡散過電圧が増加したものと考えられる。

接合温度が高いほど拡散過電圧が高くなった要因を解析するために、接合温度が135°CのMEAと170°CのMEAの電極触媒層をSEMで観察して比較した。得られたSEM像をFig.4に示す。プレス温度を135°Cとした電極触媒層に比べ、170°Cとした電極触媒層では、担体カーボン凝集体間の空隙が減少している様子が観察された。さらに、電極触媒層内の空隙のサイズを定量的に把握するために、電極触媒層の空隙率を水銀ポロシメーターで測定した。接合温度を135°CとしたMEAでは空隙率が59%、170°CとしたMEAでは空隙率が50%となった。この空隙率の大小関係はSEM像で観察された電極触媒層の構造観察で確認された傾向と定性的に一致していた。接合温度が高くなると電極触媒層内のイオノマー成分の熔融粘度が減少するなどの影響で、電極触媒層内部での触媒粒子の緻密化を伴った構造変化が生じたものと考えられる。触媒層内の空隙率の減少などの影響で触媒層内の白金への酸素ガス輸送性が低下する結果、プレス温度が高いMEAでは拡散過電圧が増加したものとする。



(a) 135°C



(b) 170°C

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the MEA in the center part of the catalyst layer

3.2 CV, LSV測定

接合温度を変えて作製したMEAのCV測定から得られた触媒表面積(ECA)をFig.5に、LSV測定結果をFig.6に示す。これらの結果から接合時のプレス温度はCV, LSVの測定結果には影響しないことを確認した。接合温度によって電極触媒層内の空隙構造は変化するものの、発電における酸素の透過性に比べて、影響はないものと考えられる。

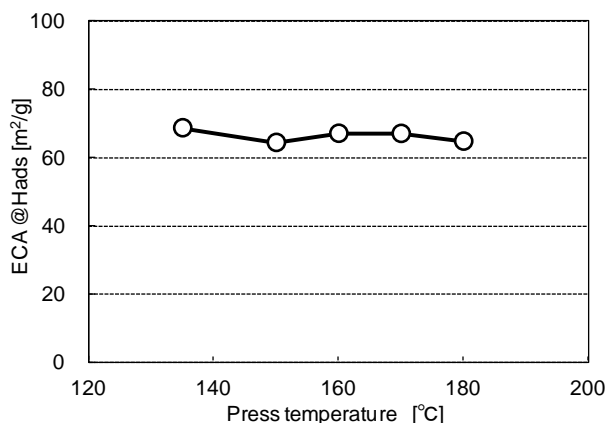


Fig. 5 Effects of press temperature on ECA

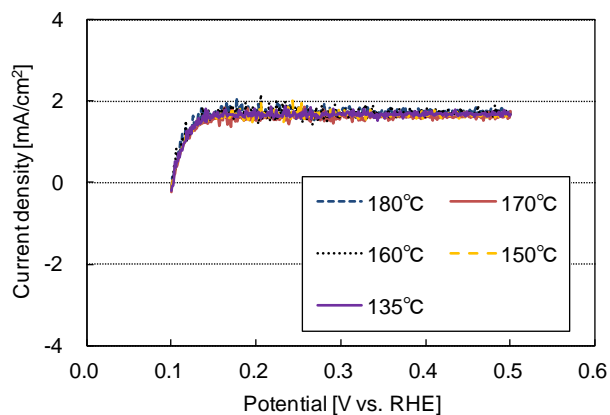


Fig. 6 Effects of press temperature on hydrogen crossover current density

4. まとめ

燃料電池材料の性能や耐久性は、材料単体の評価だけでは不十分であり、実際に使用されるMEAの状態でも評価する必要がある。しかし、MEA化の条件は複雑であり、また結果にどの程度影響するかは必ずしも明らかになっていない。今回はMEAの作製条件の一つである膜と電極との接合温度の差が、単セルとして発電させた場合のI-V

性能や、CV, LSVの測定結果に及ぼす影響を調査した。得られた結果から、接合温度のI-V性能への影響は大きい、CV, LSVの測定結果への影響は小さいことがわかった。

同じ材料を使用してMEAを作製しても、作製条件が異なれば得られるI-V性能にも差が生じるので、I-V性能を横並びで評価して材料特性を議論する場合にはMEAの作製条件の相違の影響についても確認する必要がある。

一方、CV, LSV測定の結果には接合温度の影響は認められなかった。今回使用した材料系で単純に触媒Ptの表面積の比較をする場合、電解質膜の水素クロスリーク特性を比較する場合には、接合温度の差を考慮する必要性は小さいものと考えられる。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託により実施した「セル評価解析の共通基盤技術」の成果の一部である。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) E. Passalacqua et al., Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance, *J. Electrochimica Acta*, 46(2001), pp. 799-805
- 2) J. M. Song et al., Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, *J. Power Sources* 94(2001), pp.78-84
- 3) Sung-Dae Yim et al., Fabrication of microstructure controlled cathode catalyst layers and their effect on water management in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 56(2011), pp. 9064-9073
- 4) http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf, 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, (2011), 2013.7.1.
- 5) <http://www.nedo.go.jp/content/100537089.pdf>, 固体高分子形燃料電池実用化技術開発「セル評価解析プロトコル」, 2014.8.20.