

## 研究論文

## 凍結乾燥を用いた固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の作製

村上英司\*1、鈴木正史\*1、梅田隼史\*2、鈴木陽子\*3

## Preparation of MEA for PEFC by Freeze Drying

Eiji MURAKAMI\*1, Masashi SUZUKI\*1, Junji UMEDA\*2 and Yoko SUZUKI\*3

Industrial Research Center\*1\*2 Research Support Department\*3

凍結乾燥を用いた固体高分子形燃料電池（PEFC）用の膜電極接合体（MEA）の作製技術を開発した。具体的には MEA を水等の溶媒に浸漬したのち凍結乾燥を行うことで、電極の微細構造変化を試みた。電子顕微鏡観察により、凍結乾燥 MEA は未処理 MEA と比較して大きな空隙を多数有していることが確認された。種々の作製条件検討の結果、電解質／触媒カーボン担体重量比を変更することで発電特性が向上した。また電位サイクルによる耐久試験を実施し、発電特性の向上が持続的であることを確認した。

## 1. はじめに

PEFC は高出力密度、低温作動などの特徴を有し、低炭素社会の実現に向け、燃料電池自動車、家庭用コジェネレーションシステムとしての普及が期待されている。PEFC のさらなる普及のためには低コスト化が必要不可欠であり、部材コストの低減およびシステムの簡素化が強く求められている。

PEFC は図 1 のような構造であり、特に電極触媒層の微細構造は発電特性に大きな影響を及ぼす因子である。電極では発電により生成水が生じ、発電量が多くなると生成水がガスの供給を妨げ、電圧の大幅な低下を招く（濃度過電圧）。これを防ぐため、一般的にマイクロポラス層と呼ばれる水の排出を促進する層が備えられるが、部材コストの低減、システムの簡素化、小型化（薄型化）の観点から、構成部材の増加は好ましくないといえない。

そこで電極の微細構造変化を期待し、膜電極接合体を水等の溶媒に浸漬したのち凍結乾燥を行った PEFC 用 MEA 作製技術を開発した。これまでの当センターで得られた知見として、マイクロポラス層無しでも優れた発電特性を示すことが判明しているが、その詳しいメカニズムは明らかになっていない。本研究では、メカニズムの解明と電極微細構造の制御方法に関する知見を深めることを目的として、種々の条件での MEA の作製、凍結乾燥を行い、作製した MEA の発電特性の評価および電極微細構造の分析を行った。MEA の作製条件については、具体的には以下の項目について検討した。

- (A) 電極に含まれる電解質の量が凍結乾燥後の微細構造および発電特性に及ぼす影響
- (B) 電極に含まれるポリテトラフルオロエチレン

(PTFE) が凍結乾燥後の微細構造および発電特性に及ぼす影響

また、電位サイクル試験による負荷変動耐久試験を行い、凍結乾燥による性能向上効果の持続性について検証した。

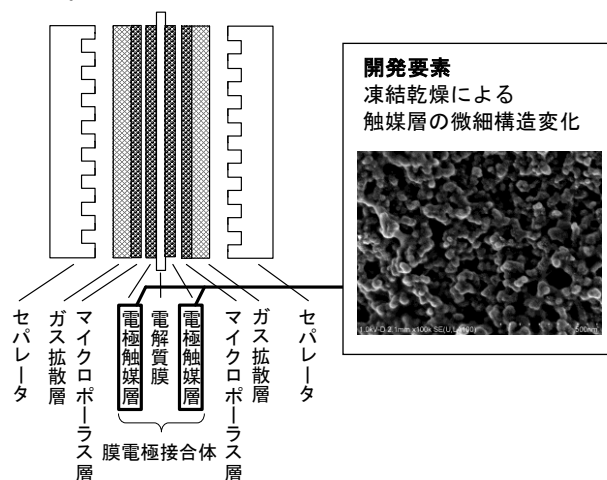


図 1 PEFC 単セルの模式図

## 2. 実験方法

## 2.1 試薬および実験装置

白金担持カーボン触媒は白金担持カーボン触媒 50wt%品（エヌ・イーケムキャット社製）を用いた。電解質は 5%Nafion 分散溶液 DE520（デュボン社製）を用いた。PTFE 分散液は 31-JR（三井デュボンフロロケミカル社製）を用いた。電解質膜は NafionNRE212（デュボン社製）を用いた。ガス拡散層は TGP-H-090（東レ社製）を用いた。

電子顕微鏡観察は走査型電子顕微鏡 SU-70（日立ハイ

\*1 産業技術センター 自動車・機械技術室 \*2 産業技術センター 自動車・機械技術室（現化学材料室）

\*3 共同研究支援部 計測分析室

テクノロジーズ社製)を用いた。

発電特性評価は燃料電池評価装置 FC5131-138 (チノ一社製)を用いた。燃料電池標準単セルは EFC-05-02 電極面積  $5\text{cm}^2$  (エレクトロケム社製)を用いた。

交流インピーダンス測定および負荷変動耐久試験はポテンショ/ガルバノスタット PGSTAT302 (オートラボ社製)を用いた。

## 2.2 種々の条件での MEA 作製

MEA 作製および凍結乾燥は以下の手順で行った。

白金担持カーボン触媒、電解質、メタノールを超音波攪拌により混合し電極インクとした。この電極インクを白金担持量が  $0.2\text{mg-Pt}/\text{cm}^2\text{-MEA}$  となるように PTFE シート上に塗布し、乾燥させた。電解質膜を、塗布した PTFE シートで挟持し、 $150^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$  の条件でホットプレスを行った後、PTFE シートを剥離し、MEA を得た。MEA を蒸留水に浸漬し、減圧により触媒層内の空気を脱気した後、凍結乾燥を行った。

なお電極中の電解質および PTFE の量は、表 1 のように変更して種々の条件で MEA を作製した。

表 1 MEA の作製条件

サンプル名	触媒 カーボン担体 (C) に対する電解質 (I) の重量比 [I/C]	触媒カーボン 担体に対する PTFE の重量比	検討項目
I/C = 0.50	0.50	0	A
I/C = 0.66	0.66	0	A
I/C = 0.80	0.80	0	A
PTFE 有り	0.66	0.14	B

## 2.3 電子顕微鏡による微細構造の観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて MEA の触媒層表面の微細構造を観察した。

## 2.4 燃料電池評価装置による発電特性評価

### 2.4.1 電流電圧特性評価

MEA をガス拡散層とともに燃料電池標準単セルに組み込み、燃料電池評価装置を用いて発電試験を行った。セル温度は  $80^\circ\text{C}$  とし、反応ガスはアノード側に飽和加湿水素、カソード側に飽和加湿空気を供給した。反応ガスの供給量はガス利用率アノード 70%、カソード 40% で試験を行った。

### 2.4.2 交流インピーダンス法による内部抵抗測定

発電試験と同様の条件において、ポテンショ/ガルバノスタットを用いて、交流電流  $100\text{mA}$  を重畳し、交流周波数  $10\text{Hz}$  における内部抵抗測定を行った。内部抵抗値から、低電流密度における活性化過電圧 (酸化還元時

の反応抵抗) と高電流密度における濃度過電圧を評価したり。

## 2.5 凍結乾燥による性能向上効果の持続性検証

電位サイクルによる負荷変動耐久試験を行い、凍結乾燥による性能向上効果の持続性について検証した。試験条件は燃料電池実用化推進協議会が提唱するプロトコルに基づき<sup>2)</sup>、ポテンショ/ガルバノスタットを用いて、 $0.6\text{V}$  3 秒間、 $1.0\text{V}$  3 秒間を 1 サイクルとした電位サイクル試験を 10000 サイクル実施した。電位サイクル試験の前後で発電特性の評価、サイクリックボルタンメトリーによる有効白金表面積測定を行った。

有効白金表面積測定は、以下の方法で実施した。アノード側に飽和加湿水素、カソード側に飽和加湿窒素を供給し、ポテンショ/ガルバノスタットを用いて、スイープ速度  $50\text{mV}/\text{s}$ 、 $0.05\text{-}0.9\text{V}$  の範囲でサイクリックボルタンメトリーを実施した。図 2 に測定例を示す。図 2 中の斜線部の水素吸着電流量から、有効白金表面積を算出した。

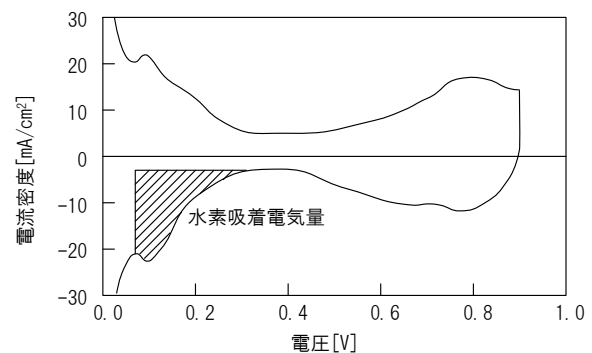


図 2 サイクリックボルタンメトリーによる有効白金表面積の評価

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 電子顕微鏡による微細構造の観察

走査型電子顕微鏡を用いて MEA の電極触媒層微細構造を観察した。結果を図 3、4、5 に示す。凍結乾燥 MEA は未処理 MEA と比較して大きな空隙を多数有していることが確認された。これは凍結乾燥により空隙の大きさが変化し、生成水の排出が促進されていることを示唆している。

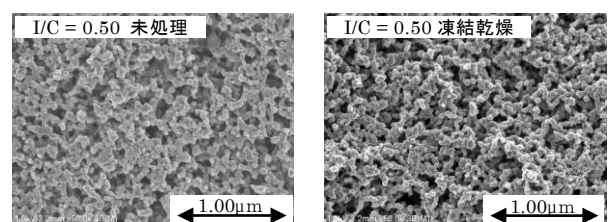


図 3 I/C = 0.50 の SEM 観察像

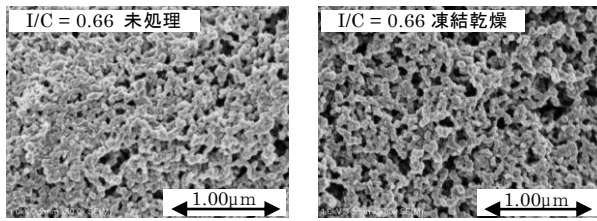


図4 I/C = 0.66 の SEM 観察像

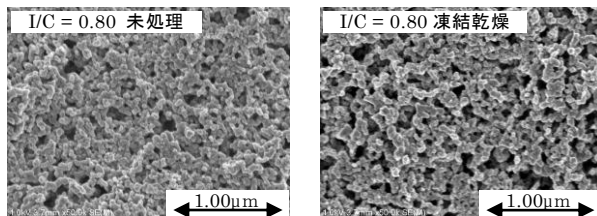


図5 I/C = 0.80 の SEM 観察像

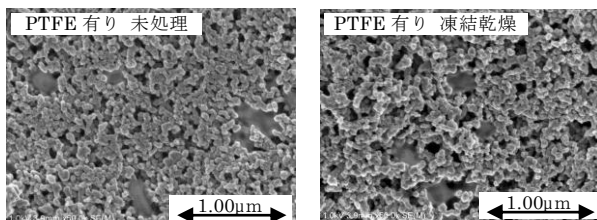


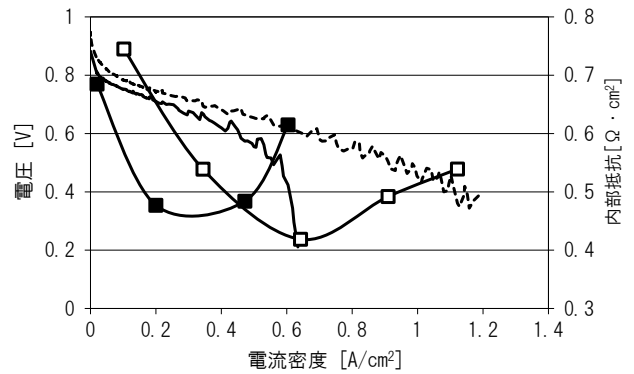
図6 PTFE 添加時の SEM 観察像

### 3.2 燃料電池評価装置による発電特性評価

(A) 電極に含まれる電解質の量が凍結乾燥後の発電特性に及ぼす影響

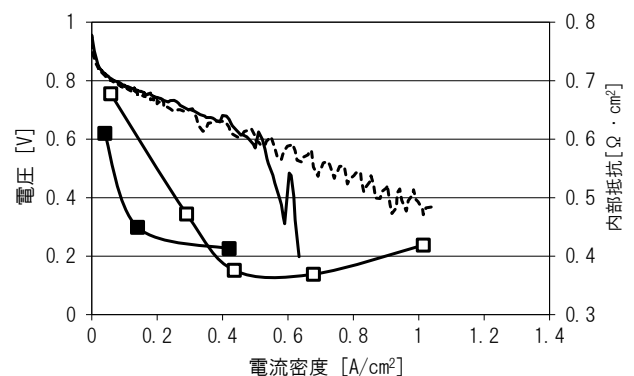
I/C = 0.50、0.66、0.80 における電流電圧特性および内部抵抗を図7、8、9に示す。また系列名とともに最大出力密度を示す。いずれの条件においても、未処理 MEA は高電流密度域において大きな電圧降下がみられた。一方、凍結乾燥 MEA では、高電流密度においても安定して発電が可能であった。抵抗値が未処理 MEA に比べて抑制されていることから、これらの結果は生成水の排出が促進されていることを示唆している。

I/C = 0.80 の最大出力密度は 528 mW/cm<sup>2</sup> であり、良好な結果が得られた。凍結乾燥 MEA は高電流密度域における濃度過電圧の増大が抑制される一方で、低電流密度域において活性化過電圧が増大する傾向にある。これは凍結乾燥時の電解質の膨潤および膨張により、三相界面が減少していることが原因の一つとして予想される。I/C = 0.80 においては電極触媒層内に含まれる電解質が多くなることで、三相界面の減少が抑制され、発電特性が向上したと推測される。



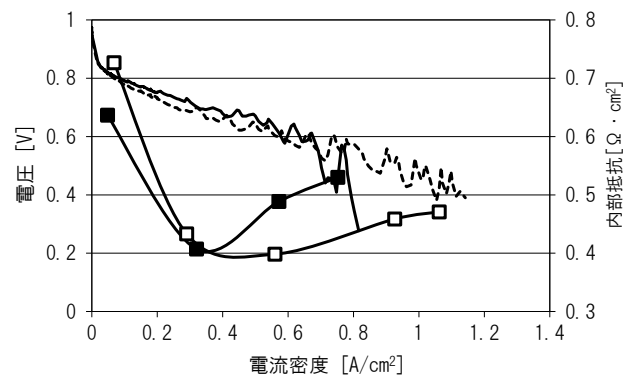
— I/C=0.50 未処理 305mW/cm<sup>2</sup>    - - - I/C=0.50 凍結乾燥 502mW/cm<sup>2</sup>  
 ■ 抵抗 I/C=0.50 未処理    □ 抵抗 I/C=0.50 凍結乾燥

図7 I/C = 0.50 における発電特性



— I/C=0.66 未処理 318mW/cm<sup>2</sup>    - - - I/C=0.66 凍結乾燥 420mW/cm<sup>2</sup>  
 ■ 抵抗 I/C=0.66 未処理    □ 抵抗 I/C=0.66 凍結乾燥

図8 I/C = 0.66 における発電特性



— I/C=0.80 未処理 436mW/cm<sup>2</sup>    - - - I/C=0.80 凍結乾燥 528mW/cm<sup>2</sup>  
 ■ 抵抗 I/C=0.80 未処理    □ 抵抗 I/C=0.80 凍結乾燥

図9 I/C = 0.80 における発電特性

(B) 電極に含まれる PTFE が凍結乾燥後の発電特性に及ぼす影響

電流電圧特性および内部抵抗を図10に示す。PTFE を加えた MEA は PTFE 無しの MEA と比較して濃度過電圧が抑制されていることが分かった。凍結乾燥を行うことで、より高い電流密度においても、安定して発電が

可能となることが分かった。これは電極中に含まれる PTFE の撥水性によって、生成水の排出が促進され、さらに凍結乾燥によって発電性能が向上したことを示唆している。

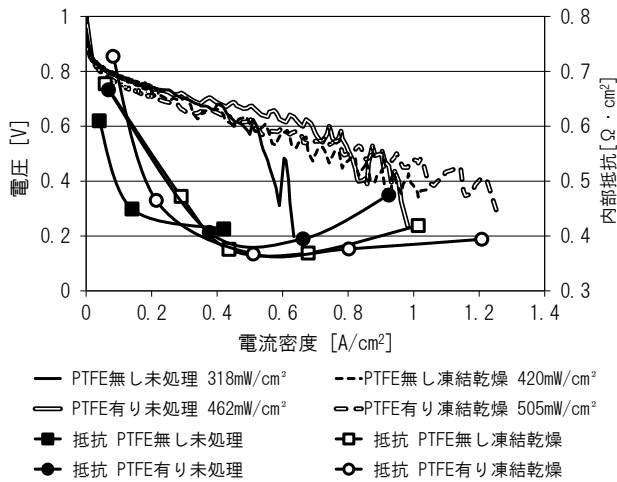


図10 PTFE 添加時の発電特性

### 3.3 負荷変動耐久試験

#### 3.3.1 負荷変動耐久試験前後の電子顕微鏡による微細構造の観察

$I/C = 0.66$  で作製し、凍結乾燥を行った MEA の負荷変動耐久試験前後の電極触媒層の電子顕微鏡観察像を図11に示す。凍結乾燥 MEA は、耐久試験後も、空隙を有する構造を保っていることを確認した。一方、カーボン上の白金が粗大粒子化している様子が見られた。

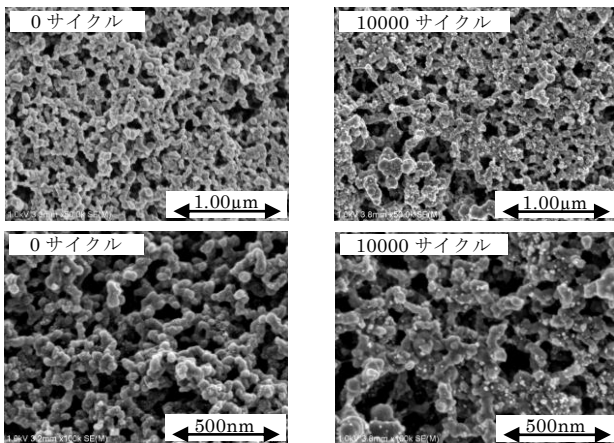


図11 負荷変動耐久試験前後のSEM観察像

#### 3.3.2 負荷変動耐久試験前後の発電特性

負荷変動耐久試験前後の発電特性を図12に示す。耐久試験後の MEA は活性化過電圧が増大しているが、耐久試験前と同様に高電流密度で安定して発電が可能であることが分かった。サイクリックボルタンメトリーによる耐久試験前後の有効白金表面積の測定結果を表2に示す。耐久試験後は白金の粗大粒子化により有効白金表

面積が減少していることが分かった。

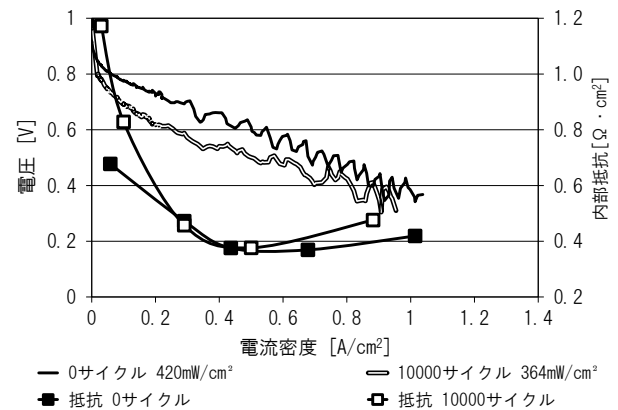


図12 負荷変動耐久試験前後の発電特性

表2 負荷変動耐久試験前後の

有効白金表面積の測定

有効白金表面積 [m <sup>2</sup> /g <sub>Pt</sub> ]	
0 サイクル	10000 サイクル
127.1	47.8

## 4. 結び

電子顕微鏡観察により、凍結乾燥 MEA は未処理 MEA と比較して大きな空隙を多数有していることが確認された。これより、凍結乾燥により空隙の大きさが変化し、生成水の排出が促進されていることが示唆された。

$I/C = 0.80$  で作製し、凍結乾燥を行った MEA の最大出力密度は 528 mW/cm<sup>2</sup> であり、良好な結果が得られた。

負荷変動耐久試験を実施したところ、白金の粗大粒子化による活性化過電圧の増大が確認されたものの、耐久試験後も高電流密度で安定して発電が可能であることが分かった。

## 付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成 24 年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発にて実施した内容の一部である。

## 文献

- 1) N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama : *Journal of Power Sources*, **159**, 905 (2006)
- 2) 燃料電池実用化推進協議会, 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, P22(2011)