

# 固体高分子形燃料電池の 劣化機構解析と劣化現象の解明

平成21年1月 燃料電池基盤技術研究懇話会 燃料電池実用化推進協議会

はじめに	1
1. 自動車用燃料電池におけるMEA劣化マップ(推定)	2
2. 電解質膜 (イオノマー)の劣化	2
劣化要因①・・・白金バンド 劣化要因②・・・OCV試験 劣化要因③・・・低加湿 炭化水素系電解質膜の劣化メカニズム	
3. 電極触媒の劣化	24
劣化要因①・・・反応面積低下の主要因 劣化要因②・・・正極濡れ進行の要因 劣化要因③・・・合金触媒の耐久性 劣化要因④・・・触媒層イオノマーの劣化	
4. 固体高分子形燃料電池の性能低下要因(推定)	30
5. まとめ	32

一目次一

はじめに

2008年7月の洞爺湖サミットにおいて世界的に再認識されたように、CO2の 削減と省エネルギーに関する技術開発は火急の課題である。その有力な手 段として、自動車用、定置用として固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発が 急ピッチで進められている。

高信頼性かつ低コストな燃料電池の実現には、劣化機構を解明し、それに 基づいた対策や、新材料開発が必要である。このような重要性から劣化機構 が活発に研究され、関連する国内外の学会・会議で最も注目されるセッション の一つとなっている。多くの研究成果が発表されるにつれて、お互いに矛盾す るような結果やこれまでの常識からは理解が困難な現象も目立つようになっ てきた。

こうした背景から、わが国の大学、研究機関、燃料電池関連企業の研究者 が集う燃料電池基盤技術研究懇話会では、PEFCの劣化現象、劣化機構に ついて、

・現状で何が分かって、どこで議論が分かれているかを整理する

・今後、研究すべき課題を明らかにする

ことを目的に、フランクかつ集中的に議論し、その内容をNEDOシンポジウム 「固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化への展望と今後の技術開 発の重要課題」(2008年2月7日、東京大学・安田講堂)において発表した。

本ブックレットは、発表時に著作権の関係で公開されていない資料や、その 後材料メーカー等から提供された追加資料を加えて取り纏めた。

低コストで高信頼性の燃料電池の実現には、産官学の関係者間での広範 な連携に基く総力をあげた取り組みが必要である。本資料が、今後の劣化機 構解明研究の一助となれば幸いである。

1

燃料電池基盤技術研究懇話会幹事代表

山梨大学内田 裕之





















![](_page_8_Figure_0.jpeg)

![](_page_8_Figure_1.jpeg)

![](_page_9_Figure_0.jpeg)

![](_page_9_Figure_1.jpeg)

![](_page_10_Figure_0.jpeg)

![](_page_10_Figure_1.jpeg)

![](_page_11_Figure_0.jpeg)

![](_page_11_Figure_1.jpeg)

![](_page_12_Figure_0.jpeg)

![](_page_12_Figure_1.jpeg)

![](_page_13_Figure_0.jpeg)

![](_page_13_Figure_1.jpeg)

![](_page_14_Figure_0.jpeg)

![](_page_14_Figure_1.jpeg)

![](_page_15_Figure_0.jpeg)

![](_page_15_Picture_1.jpeg)

![](_page_16_Figure_0.jpeg)

### 低加湿で未解離のSO<sub>3</sub>H基が・OHラジカルに攻撃される 側銷分解機權 $-CF_2SO_3H + HO \cdot \rightarrow -CF_2SO_3 \cdot + H_2O$ $-CF_2SO_3 \cdot \rightarrow -CF_2 \cdot + SO_3$ -CF<sub>2</sub>•+HO•→-CF<sub>2</sub>OH→Unzipping反応継続 対策: 膜中にラジカル分解作用のあるイオン等を含有させる。 1. •OHラジカルでX<sup>n+</sup>をX<sup>(n+1)+</sup>に酸化させてクエンチ 2. 透過してくるH,でX<sup>n+</sup>に再生 120℃、18%RHでのOCV試験および50%RHでの0.2 A/cm<sup>2</sup>連続放電で耐久性を実証 E. Endoh (旭硝子), ECS Trans., 16 (2008) 1229 [PEMFC8 in PRiME2008, Abstract #975]. この分解機構と劣化対策を支持する発表もあった。 Oパーフロロ電解質の種々の結合エネルギーを計算し、F<sub>3</sub>C−SO<sub>3</sub>Hが最も弱いと結論. F. D. Comms (GM), ECS Trans., 16 (2008) 235 [PEMFC8 in PRiME2008, Abstract #782]. OCe<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>のラジカル分解作用を確認。OCV試験で白金バンドが生成しても 膜は薄くならなかった。 F. D. Comms (GM), ECS Trans., 16 (2008) 1735 [PEMFC8 in PRiME2008, Abstract #1057].

![](_page_17_Figure_0.jpeg)

![](_page_17_Figure_1.jpeg)

![](_page_18_Figure_0.jpeg)

![](_page_18_Figure_1.jpeg)

![](_page_19_Figure_0.jpeg)

![](_page_19_Figure_1.jpeg)

![](_page_20_Figure_0.jpeg)

![](_page_20_Figure_1.jpeg)

![](_page_21_Figure_0.jpeg)

![](_page_21_Figure_1.jpeg)

![](_page_22_Figure_0.jpeg)

![](_page_22_Figure_1.jpeg)

![](_page_23_Figure_0.jpeg)

![](_page_23_Figure_1.jpeg)

![](_page_24_Figure_0.jpeg)

![](_page_24_Picture_1.jpeg)

![](_page_25_Figure_0.jpeg)

![](_page_25_Picture_1.jpeg)

![](_page_26_Figure_0.jpeg)

![](_page_26_Figure_1.jpeg)

![](_page_27_Figure_0.jpeg)

![](_page_27_Figure_1.jpeg)

![](_page_28_Figure_0.jpeg)

![](_page_28_Picture_1.jpeg)

## ナノカプセル法で合成したPt<sub>x</sub>Co/C触媒の物性値

山梨大学

触媒	金属担持率, wt% <sub>(by TG)</sub> ª	合金組成 (分析值) atom.% (by ICP) <sup>b</sup> Pt:Co	d <sub>xrd</sub> / nm	d <sub>TEM</sub> / nm
PtCo/C	47.7	49 : 51	2.2	<b>2.4</b> ± 0.9
Pt <sub>2</sub> Co/C	47.1	<mark>66 : 34</mark>	2.2	<b>2.1</b> ± 0.2
Pt <sub>3</sub> Co/C	47.7	74 : 26	1.9	<b>1.9 ± 0.3</b>
Pt/C 市販	46.7	100 : 0	2.6	<b>2.2</b> ± <b>0.6</b>

d<sub>XRD</sub>とd<sub>TEM</sub>は良く一致

a: 金属担持率はTGにより分析. 全ての触媒について金属担持率の仕込み値は50 wt%.

b: 合金組成はTG分析後の灰分を王水に溶解してICPで分析.

![](_page_29_Figure_6.jpeg)

![](_page_30_Figure_0.jpeg)

![](_page_31_Figure_0.jpeg)

![](_page_31_Figure_1.jpeg)

![](_page_32_Figure_0.jpeg)

![](_page_32_Figure_1.jpeg)

#### まとめ

- 劣化機構を解明し、それに基づいた対策、新材料開発により、高信頼性かつ低コストの燃料電池が実現する。このような認識のもとで産官学の真の協力関係の構築が必要である。
- ●その第一歩として、PEFC材料の劣化現象、劣化機構についての議論により、現時点で理解が進んでいる点と、今後の課題(炭化水素系電解質、電極触媒/担体、MEA)が整理できた。
- 劣化に関する実験では、影響する因子を整理し、実験条件をできる限り
  開示して共同で議論することが重要である。
- ●セル試験、運転条件を模擬したモデル実験、その場測定、可視化技術などの多角的な解析結果を体系的に議論したい。

#### 謝辞

劣化現象の真の理解のため、フランクなご意見を頂いた有識者の皆様、 貴重なデータをご提供頂いた全ての研究グループの皆様に深く感謝いた します。

![](_page_34_Picture_0.jpeg)

燃料電池実用化推進協議会(FCCJ) 電話:03-5979-7355 E-mail:info@fccj.jp