

西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

一目次一

| 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 |

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、

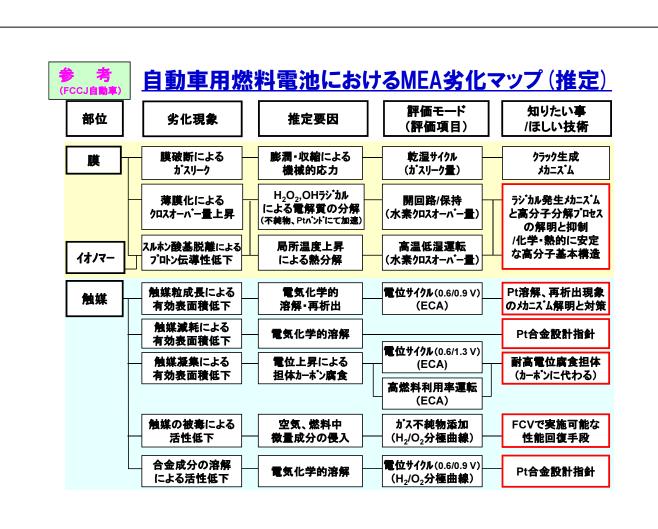
- ・現状で何が分かって、どこで議論が分かれているかを整理する
- ・今後、研究すべき課題を明らかにする

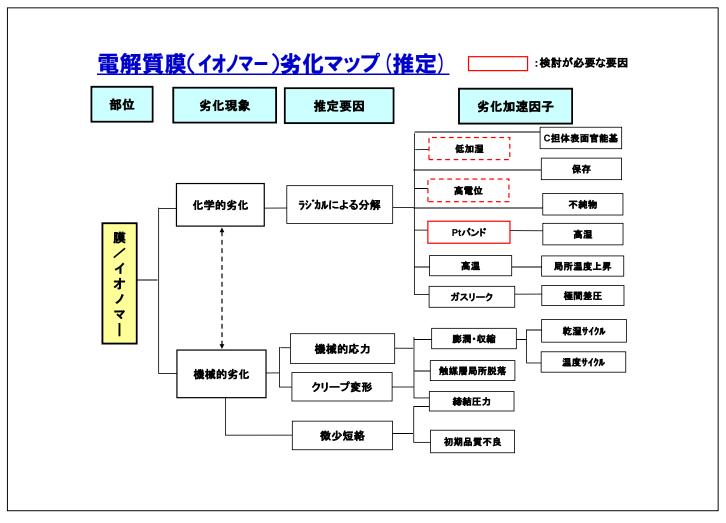
ことを目的に、フランクかつ集中的に議論し、その内容をNEDOシンポジウム「固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化への展望と今後の技術開発の重要課題」(2008年2月7日、東京大学・安田講堂)において発表した。

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。

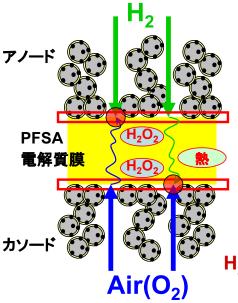
燃料電池基盤技術研究懇話会幹事代表 山梨大学 内田 裕之





パーフルオロスルホン酸 (PFSA) 系電解質膜の 化学的劣化機構

出発点:反応ガスクロスリークがPFSA分解を引き起こす



①セル試験:

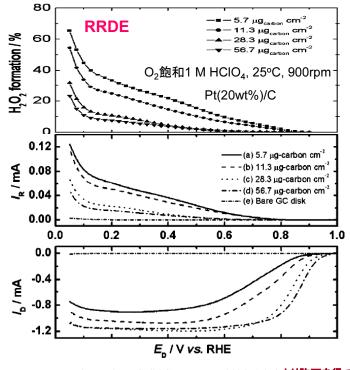
- ・アノード/カソードの分離困難
- ・電解質膜の種類や含水率によりクロスリーク量 が異なる = "速度定数"の比較が困難
- ・評価に時間がかかる

② H₂O₂浸漬試験:

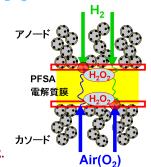
- H₂O₂ (ラジカル) 劣化のみを仮定
- ・セル中でのH2O2濃度は不明

H₂O₂生成が多いのはアノード?カソード?

Pt/C触媒におけるH₂O₂生成(1)

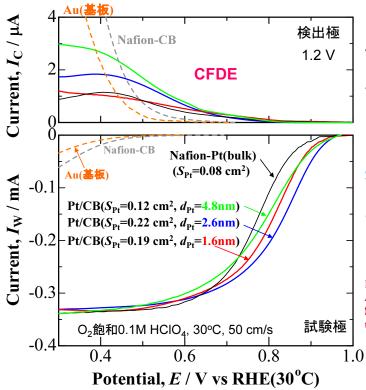


- ●水素電位に近くなると、H₂O₂生成率がかなり高くなる。
- → OCV試験のアノード、カソード ともに絶対値が同じクロスリーク 電流が流れている.
- H₂O₂生成率の高いアノード側での生成速度が高いと判断できる.
- ●Pt/C量が多いとH₂O₂生成率は 低下
- → H。O。はPt上で分解されやすい.



M. Inaba et al., Electrochem. Solid-Stae Lett., 7 (2004) A474 より許可を得て転載. Copyright (2004), The Electrochemical Society

Pt/C触媒におけるH₂O₂生成(2)

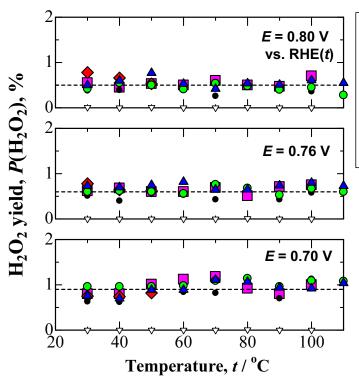


チャンネルフロー二重電極法 によるORR活性とH₂O₂生成 率の温度、触媒粒径依存性 の解析

●Nafionを被覆したカーボンブラックで0.6 V以下の低電位でのH₂O₂生成率はほぼ100%

H. Yano et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 4932より許可を得て転載. (Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies)

H_2O_2 生成率 $P(H_2O_2)$ の粒径・温度・電位依存性



- ▽ Pt(バルク) Nafion無し
- Nafion-Pt(パルク)
- 50.4wt%, d_{Pt}=4.8 nm
- ▲46.7wt%,d_{Pt}=2.6 nm
- \bullet 19.4wt%, d_{Pt} =1.6 nm
- 19.3wt%,*d*_{Pt}=**2.6** nm
- ●Nafion被覆なしのPt板 (パルク)ではH₂O₂生成しない.
- ●Nafion被覆によりPt板 (バルク)でもH2O2生成.
- ●生成率は、粒子サイズ、 温度に依らず一定. 電位が 下がると増加.

H. Yano et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 4932より許可を得て転載. (Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies)

① Ptバンドは、電解質劣化の要因か? Ptバンドは、H₂O₂発生やラジカル発生の要因か?

<Ptパンド劣化加速要因説の主要根拠>

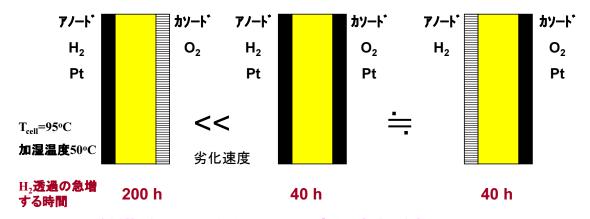
- ・カソード側のみが存在するMEAにおいても膜劣化が生じる(旭化成)
- •ON/OFFサイクルで劣化した膜中の空洞周辺にPt粒子が無数に観察された(旭化成)
- •Ptバンドができにくい触媒では、膜劣化は抑制される(日産自動車)
- Ptバンド周辺で、ラマン分析から膜劣化を観察(日産自動車)
- ・極端な低加湿では膜劣化は抑制される(米国ゴア)→白金バンドが生成しないため?
- ●予めPtバンドを生成させた膜に触媒層をつけてOCV試験すると劣化促進(豊田中研)

<Ptバンド非加速要因説の主要根拠>

- -Ptバンドを含む膜断面分析より、アノード側にカルボン酸の分布が多い(旭硝子)
- ・高加湿ほどPtバンドはできやすい(旭硝子)
- ・白金微粒子は過酸化水素を分解する働きがある(山梨大)

OCVでの膜劣化に対する白金触媒の影響

N. Miyake(旭化成) et al., 206th ECS Meeting, Abstract 1880 (Hawaii, 2004).



Pt触媒がカソード側にあると、劣化速度が大きい。

→ Ptバンドがカソード側に生成すると劣化を加速する?

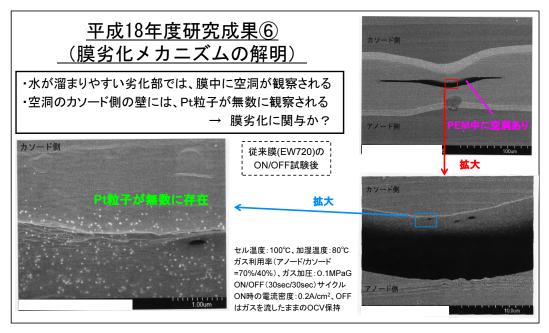
H₂O₂がアノード側で多く生成する機構では説明できない。

膜内のガス透過速度はH₂の方が速いので、カソード側白金触媒で局部燃焼して熱分解するのでは? ガスの加湿度が高いと抑制できるのは冷却効果?





ON/OFFサイクルで劣化した膜のSEM観察

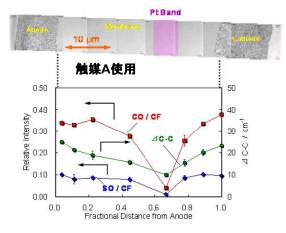


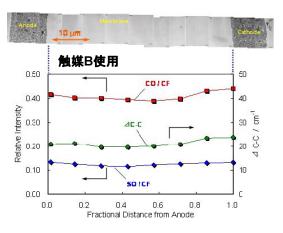
「新規高温高耐久膜の研究開発」 平成18年度NEDO成果発表シンポジウム 2006.7.11

膜劣化に対する白金バンドの影響

A. Ohma et al., 212th ECS Meeting, Abstract 502 (Washington DC, 2007)より許可を得て転載.

Copyright (2007), The Electrochemical Society



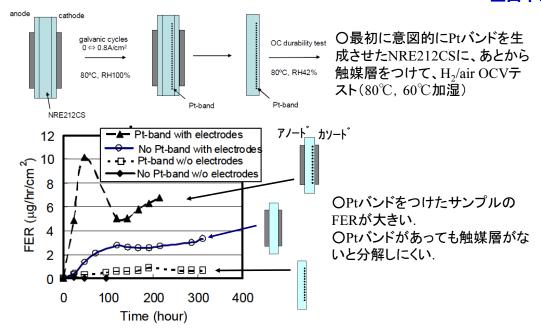


触媒Aと触媒Bを用いたセルでOCV試験48 h後、膜断面を顕微ラマン分析。

- 触媒AセルではPtバンドが生成し、その部分のC-C、C-O、S-Oが低下:側鎖分解を示唆.
- 触媒BセルではPtパンドが生成せず、ラマンスペクトルに変化無し。 Ptバンドが膜劣化を加速すると結論。
- *ただし旭硝子の遠藤氏(Abstract 501)はPt存在下で顕微ラマンのレーザー光を照射すると膜分解が起こると主張.

予めPtバンドを生成させた電解質膜でのOCV試験

豊田中研



N. Hasegawa et al., ECS Trans., 16 (2008) 1713 [PEMFC8 in PRiME2008]より許可を得て転載. Copyright (2008), The Electrochemical Society

検討が必要な劣化要因(電解質)

① Ptバンドは、電解質劣化の要因か? Ptバンドは、H₂O₂発生やラジカル発生の要因か?

<Ptバンド劣化加速要因説の主要根拠>

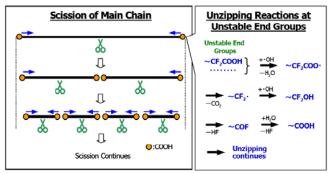
- ・カソード側のみが存在するMEAにおいても膜劣化が生じる(旭化成)
- ・ON/OFFサイクルで劣化した膜中の空洞周辺にPt粒子が無数に観察された(旭化成)
- -Ptパンドができにくい触媒では、膜劣化は抑制される(日産自動車)
- •Ptバンド周辺で、ラマン分析から膜劣化を観察(日産自動車)
- 極端な低加湿では膜劣化は抑制される(米国ゴア)→白金バンドが生成しないため?
- ■予めPtバンドを生成させた膜に触媒層をつけてOCV試験すると劣化促進(豊田中研)

<Ptバンド非加速要因説の主要根拠>

- -Ptバンドを含む膜断面分析より、アノード側にカルボン酸の分布が多い(旭硝子)
- ・高加湿ほどPtバンドはできやすい(旭硝子)
- ・白金微粒子は過酸化水素を分解する働きがある(山梨大)

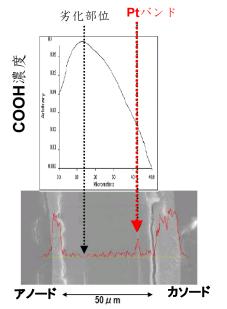
膜劣化部位と白金バンドの位置は一致しない

E. Endoh(旭硝子) et al., 212th ECS Meeting, Abstract 501 (Washington DC, 2007)および ECS Trans., 11 (2007) 1083より許可を得て転載. Copyright (2007), The Electrochemical Society



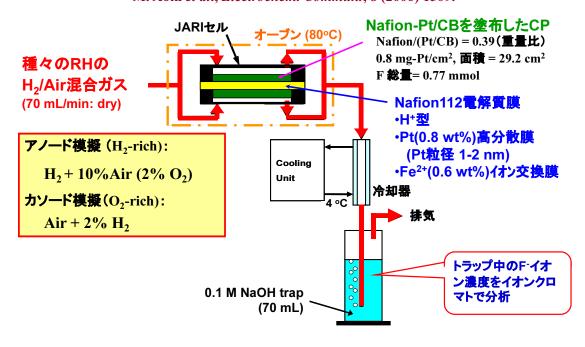
- O COOHが分解のindicator
- O 顕微FTIRで膜中のCOOHを測定.
 Ptバンドの生成位置と[COOH]は一致しない.
 Pt高分散PEMでOCVテストすると劣化(FER)小.
 Ptバンドは膜劣化とは無関係と結論.
- ○精製したPt黒電極でOCVテスト: FER=0 Ketjen blackのみではFERが急増.

*FER;F⁻放出速度

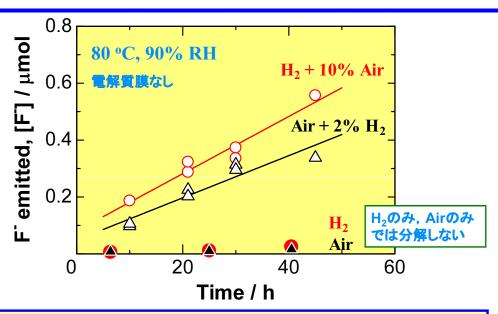


電解質分解速度の新しい評価手法(山梨大学)

単セルでの測定ではなく、クロスオーバー量、温度、湿度を制御して劣化速度を測定 M. Aoki et al., Electrochem. Commun., 8 (2006) 1509.



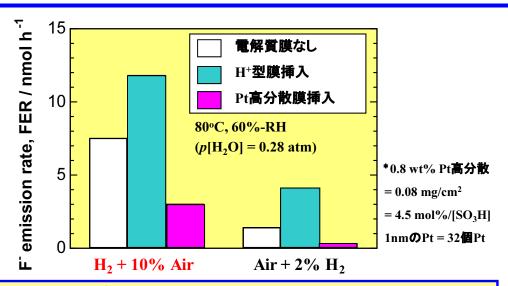
F-イオン発生量の時間変化



混合ガスを流すとNafionが分解し、10時間後以降のFイオン発生量は H_2 -rich、 O_2 -richともに時間に対して直線的に増加した(再現性も良好)。この傾きからF⁻発生速度: FERを求めた。

M. Aoki et al., Electrochem. Commun., 8 (2006) 1509より許可を得て転載. Copyright (2006), Elsevier

電解質膜挿入時のF-イオン発生速度の変化



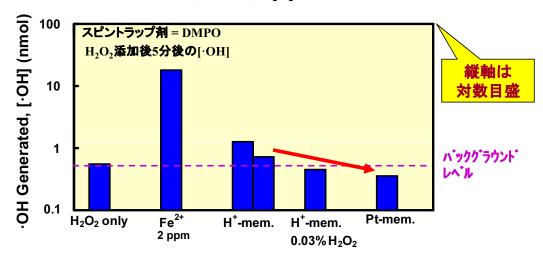
H+型膜を入れるとFERが顕著に増加した.

Pt高分散膜を入れると、「膜なし」および「H+型膜挿入」時よりもFERが大幅に抑制された. H,とO,の反応量は膜の有無に依らず一定=電解質膜の分解は熱分解ではない!

M. Aoki et al., Electrochem. Commun., 8 (2006) 1509より許可を得て転載. Copyright (2006), Elsevier

ESRによる OHラジカル濃度 [•OH] の測定

各々の膜を 0.3 % (or 0.03%) H₂O₂水溶液(室温)に浸漬.



H⁺型膜により[•OH]が増加:Nafion膜自体の酸触媒効果(それほど強くはないが).

Pt高分散膜はH₂O₂やOHラジカルを分解して電解質の分解を抑制することが確認できた.

M. Aoki et al., Electrochem. Commun., 8 (2006) 1509より許可を得て転載. Copyright (2006), Elsevier

検討が必要な劣化要因(電解質)

① Ptバンドは、電解質劣化の要因か? Ptバンドは、H₂O₂発生やラジカル発生の要因か?

<Ptバンド劣化加速要因説の主要根拠>

- ・カソード側のみが存在するMEAにおいても膜劣化が生じる(旭化成)
- ・Ptバンドができにくい触媒では、膜劣化は抑制される(日産自動車)
- •Ptバンド周辺で、ラマン分析から膜劣化を観察(日産自動車)
- ・極端な低加湿では膜劣化は抑制される(米国ゴア)→白金パンドが生成しないため?
- ・予めPtバンドを生成させた膜に触媒層をつけてOCV試験すると劣化促進(豊田中研)

<Ptバンド非加速要因説の主要根拠>

- -Ptパンドを含む膜断面分析より、アノード側にカルボン酸の分布が多い(旭硝子)
- ・高加湿ほどPtバンドはできやすい(旭硝子)
- ・白金微粒子は過酸化水素を分解する働きがある(山梨大)

現時点の理解

- ・H₂O₂は、Ptバンド周辺、またはPtバンドからアノード側よりで、多く発生する
- ・Ptバンドは、ラジカル発生の主要因ではない(Ptはラジカルを分解する)
- ・Ptが多く存在する触媒層のアイオノマーは分解しにくい
- •Ptバンドが生成した膜にはPt²⁺/Pt⁴⁺が含まれており、これがラジカル生成中心となっている可能性がある [J. Péron, Y. Nedellec, D. J. Jones, and J. Rozière, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1209]

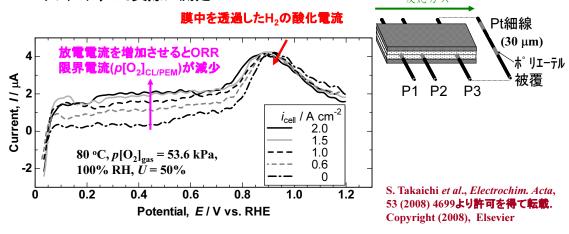
電解質膜の劣化メカニズムに関しては、いまだ相反する結果が示されている状況にあり、一定の解釈が困難である。 今後、より定量的な実験、計算等によって解析を進め、これらの現象の理解を促進していくことを提言する。

② OCV試験によって、何故、膜劣化が加速するか?

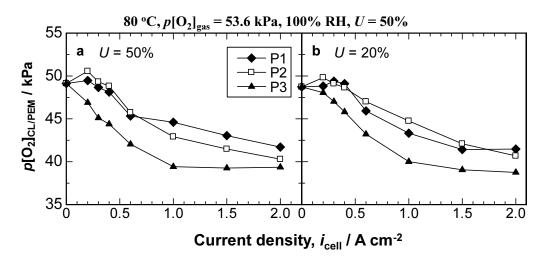
<現状での理解>

- -ガスリーク量が多い(電極反応でガスが消費されないためp[O₃], p[H₃]が高い)
- Ptパンドが形成しやすい??(マイナーな要因?)

カソート・触媒層/電解質膜界面のp[O₂]_{CL/PEM}を膜中に挿入したPt細線のオールタモク・ラムで実際に測定.



カソード触媒層/膜界面の $p[0_2]$ の変化



- ・OCVでガスリーク量が多いこと、および、その放電電流、ガス利用率、ガス流路にそった変化を定量的に測定できた.
- ・触媒層/膜界面の $p[O_2]$ 実測により、濃度分極やフラッディング挙動の予測が可能になる = ガスチャンネルに沿った $p[O_2]$ 可視化技術と補完しあう

S. Takaichi et al., Electrochim. Acta, 53 (2008) 4699より許可を得て転載. Copyright (2008), Elsevier

③ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速するか?

<現状での理解>

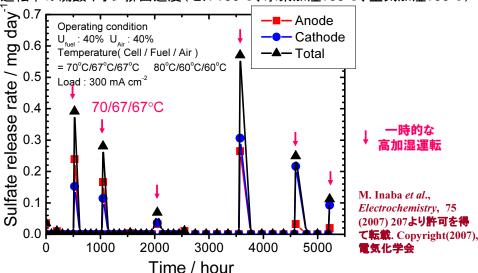
- ●低加湿では不純物、過酸化水素が膜内に蓄積。高加湿運転では凝縮水による洗浄効果がある(同志社大)
- ・H2O2が加湿水により希釈されない
- 気相と液相の過酸化水素で分解機構が異なる?
- ・未解離のSO₃H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(旭硝子)
- ・極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される



なぜ低加湿で劣化?:硫酸イオン排出速度



低加湿連続運転中の硫酸イオン排出速度(セル:80℃、水素加湿:60℃、空気加湿:60℃)



一時的に高加湿条件にしたときに高濃度の硫酸イオンを検出。 → 高加湿条件下での凝縮水による洗浄効果 低加湿条件下では、過酸化水素、不純物等が膜内に蓄積

③ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速するか?

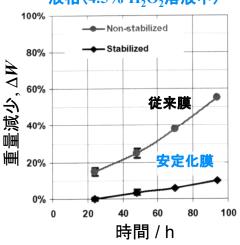
く現状での理解>

- ・低加湿では不純物、過酸化水素が膜内に蓄積。高加湿運転では凝縮水による洗浄効果がある(同志社大)
- ・H₂O₂が加湿水により希釈されない
- 気相と液相の過酸化水素で分解機構が異なる?
- ・未解離のSO₃H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(旭硝子)
- ・極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される

液相と気相のH2O2(フェントン試験)での分解モードの違い

W. Delanay(米国ゴア) et al., ECS Trans., 11 (2007) 1093より許可を得て転載. Copyright (2007), The Electrochemical Society

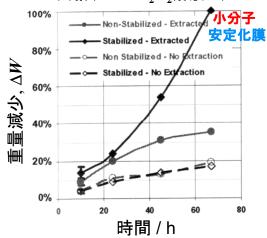
液相(4.5% H,O,溶液中)



液相H。O。:

・安定化膜が圧倒的に分解しにくい. ・抽出物(小分子)は殆ど生じない.

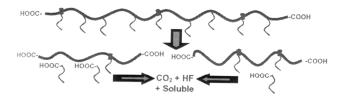
ともに温度80℃ **気相(4.5% H₂O₂溶液上)**



気相H₂O₂:

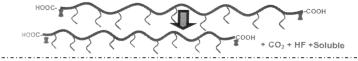
- ・抽出しない場合、 ΔW は安定化の有無によらず小さい(< 20%).
- ・安定化膜からの抽出物(小分子)が多い.

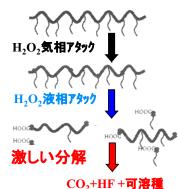
気相では主鎖切断がメイン(小分子生成)



懇話会でのコメント: 含水率が異なり、SO₃H の解離度が異なる?

液相では末端COOH基からの分解がメイン





- 気相 + 液相モードは各単独モート・よりもはるかに分解が速い。○自動車ではこのモート・となる。
- W. Delanay *et al.*, *ECS Trans.*, 11 (2007) 1093より許可を 得て転載. Copyright (2007), The Electrochemical Society

検討が必要な劣化要因(電解質)

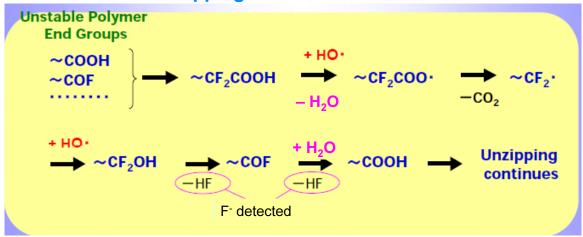
③ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速するか?

<現状での理解>

- 低加湿では不純物、過酸化水素が膜内に蓄積。高加湿運転では凝縮水による洗浄効果がある。(同志社大)
- •H₂O₂が加湿水により希釈されない
- ・気相と液相の過酸化水素で分解機構が異なる?
- -未解離のSO₃H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(旭硝子)
- ・極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される
 - ・膜の劣化に水が関与している?
 - ・加湿が少ないとガスリークが少ない
 - ・触媒が充分に濡れていないと、H₂O₂ができにくい
 - 低加湿では、スルホン酸基が解離しにくく、ラジカル発生源として の酸触媒として機能しにくい?

フツ素系電解質膜分解に対する湿度の影響

Unzipping Reaction at PFSA



極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される。 完全dryでは分解しないとのコメント有り。

→ 膜の劣化に水が関与している

E. Endoh (旭硝子) et. al., ECS Trans., 11 (2007) 1083より許可を得て転載. Copyright (2007), The Electrochemical Society.

低加湿で未解離のSO₃H基が・OHラジカルに攻撃される 側鎖分解機構

$$-CF_2SO_3H + HO \cdot \rightarrow -CF_2SO_3 \cdot + H_2O$$

 $-CF_2SO_3 \cdot \rightarrow -CF_2 \cdot + SO_3$
 $-CF_2 \cdot + HO \cdot \rightarrow -CF_2OH \rightarrow Unzipping反応継続$

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Xⁿ⁺をX⁽ⁿ⁺¹⁾⁺に酸化させてクエンチ
- 2. 透過してくるH,でXn+に再生

120℃、18%RHでのOCV試験および50%RHでの0.2 A/cm²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。

〇パーフロロ電解質の種々の結合エネルギーを計算し、F₃C-SO₃Hが最も弱いと結論. F. D. Comms (GM), ECS Trans., 16 (2008) 235 [PEMFC8 in PRiME2008, Abstract #782].

 OCe^{3+}/Ce^{4+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} 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)6, ECS Trans., 16 (2008) 1735 [PEMFC8 in PRiME2008, Abstract #1057].

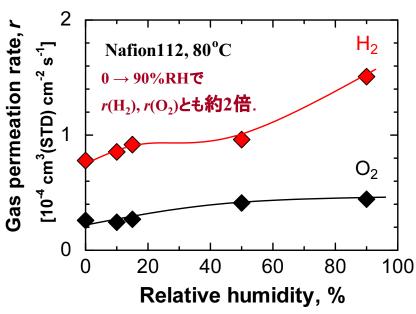
③ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速するか?

く現状での理解>

- 低加湿では不純物、過酸化水素が膜内に蓄積。高加湿運転では凝縮水による洗浄効果がある。(同志社大)
- •H₂O₂が加湿水により希釈されない
- 気相と液相の過酸化水素で分解機構が異なる?
- ・未解離のSO₃H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(旭硝子)
- ・極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される
 - ・膜の劣化に水が関与している?
 - → ・加湿が少ないとガスリークが少ない
 - ・触媒が充分に濡れていないと、H₂O₂ができにくい
 - 低加湿では、スルホン酸基が解離しにくく、ラジカル発生源として の酸触媒として機能しにくい?

ナフィオン中のガス透過速度の湿度依存性

データの出典: N. Asano et al., J. Am. Chem. Soc, 128 (2006) 1762.



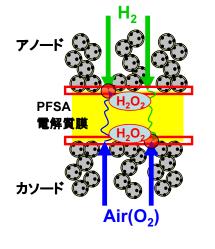
低加湿でガスリークが少ない

③ 低加湿によって、何故、膜劣化が加速するか?

く現状での理解>

- 低加湿では不純物、過酸化水素が膜内に蓄積。高加湿運 転では凝縮水による洗浄効果がある。(同志社大)
- •H₂O₂が加湿水により希釈されない
- 気相と液相の過酸化水素で分解機構が異なる?
- ・未解離のSO₃H基が・OHラジカルにより攻撃され、側鎖分解が起こる(旭硝子)
- ・極端な低加湿条件では、むしろ劣化が抑制される
 - ・膜の劣化に水が関与している?
 - ・加湿が少ないとガスリークが少ない
 - →・触媒が充分に濡れていないと、H,O,ができにくい
 - ・低加湿では、スルホン酸基が解離しにくく、ラジカル発生源として の酸触媒として機能しにくい?

クロスリークしたH2とO2の反応性の湿度依存性(山梨大)



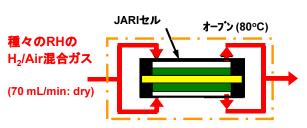
低加湿では、膜近傍のPt/CB触媒のみが利用される $=H_2O_2$ は膜近傍に局在し、Pt触媒で分解されにくい

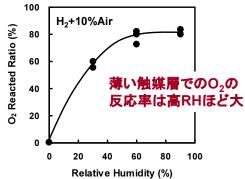
クロスリークガスと反応ガスによる局部電池反応

 $H_2 \to 2 H^+ + 2 e^-$

 $2 H^+ + O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$

アイオノマーの加湿度により利用されるPt量(位置)が 変化



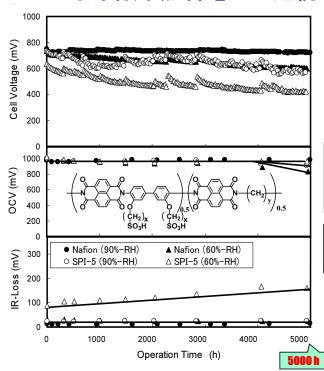


④ 炭化水素系電解質の劣化メカニズムはフッ素系と異なるか?

く現状での理解>

- ・水溶液中のフェントン反応では、フッ素系に比べ、炭化水素系は劣化しやすいにもかかわらず実セルでは、それほど劣化しない
- ・炭化水素系膜は、ガスリークしにくいため、過酸化水素(ラジカル)が 発生しにくい
- ・ラジカルによる分解以外に、加水分解するものもある
- ・炭化水素系は、劣化に伴い分子量が小さくなる(膜外に除去されにくい)
- ・炭化水素系は、OCV試験による劣化が少ない(東レ)
 - →炭化水素系膜では、OCV試験が加速試験となり得るか不明であり、 実発電評価を合わせた解析を行っていく必要がある
- ・炭化水素系膜では、Ptパンドが生成しにくい(東レ)

スルホン酸化ポリイミト・SPI-5電解質膜を用いた水素酸素燃料電池の連続運転試験(山梨大)



全セルとも5000h問題なく

運転できた

セル電圧低下はNafion使用の電極劣化 が主因

- •Mass Activityの低下
- ・O₂−gainの増加

OCV:膜内がスクロスリークの指標

- ・安定に推移
- ·一部セルで4000h以降低下

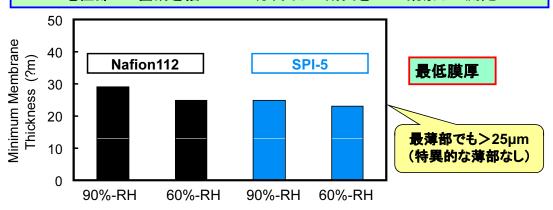
IRロス: 膜の導電性の指標

-SPI-5/60%-RHで増加

M. Aoki et al., J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1154より許可を得て転載. Copyright (2006), The Electrochemical Society.

連続試験後の電解質膜の最低厚さ

電極部5~7箇所を幅5mmに切り出しの断面をSEM観察して測定



4000h以降に一部セルで開回路電圧が低下したのは、電解質膜の分解による膜厚減少が原因ではない。

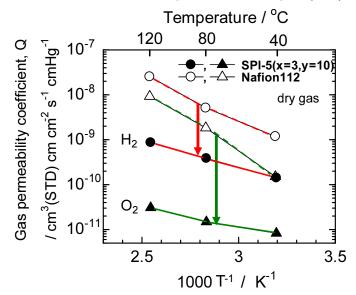
電極端部での物理的な損傷の可能性が高い。(膜が変形していた)

電解質膜厚さ減少は、Nafion112とSPI-5で同等。

M. Aoki et al., J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1154より許可を得て転載. Copyright (2006), The Electrochemical Society.

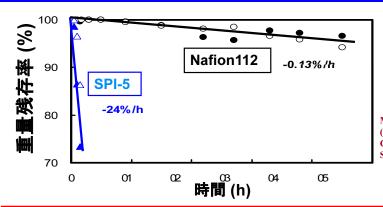
SPI-5とNafionのガス透過率の比較

データの出典: N. Asano et al., J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 1762.



- •Nafionに比べて、水素は約1桁、酸素は2桁も透過率が低い.
- ・高温においてSPIがガス遮蔽に有利.

運転前膜のフェントン試験での重量減少速度



フェントン試験条件: 80℃ H₂O₂=3% FeSO₄=2ppm

M. Aoki et al., J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1154より許可を得て転載. Copyright (2006), The Electrochemical Society.

同一H₂O₂濃度で、SPI-5の重量減少速度は、Nafion112の190倍。

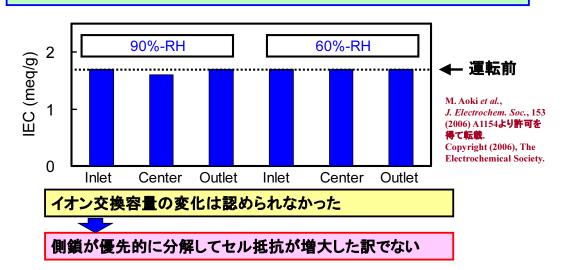
H,O,生成により電解質膜が分解して薄くなったと仮定すると、

SPI-5はクロスリーク量がNafion112の数十分の1で、 H_2O_2 生成が遅いことにより相殺され、膜厚さ減少速度が同等になったと推定される。

ガス透過率に差がある膜に対し、フェントン試験の重量減少速度を基にセル試験時の膜厚減少速度の予想は困難。

SPI-5膜のイオン交換容量(IEC)

NaCIでNa型に置換後、遊離したH+をNaOHで中和滴定

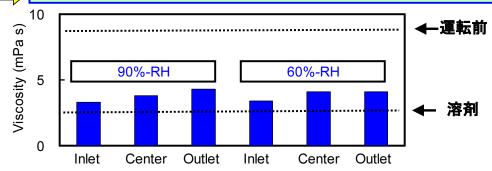


SPI-5膜は、IECが維持され、膜厚減少もNafion112と同等で高耐久であった

SPI-5膜の耐久性の課題: 脆化

Nafion112との違いは、5000h運転後は膜が脆くなっていたこと





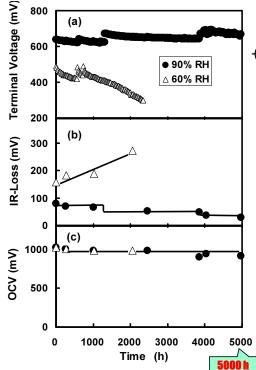
5000 h運転後は分子量が低下していた (脆化の原因)

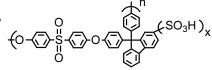
NMR: 主鎖/イミド結合の切断に起因するピークが検出された (フェントン試験後にも出現する)

M. Aoki et al., J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1154より許可を得て転載. Copyright (2006), The Electrochemical Society.

* 別のSPI膜でも、5000h運転時の安定性と同様な主領分解が報告されている: A. Kabasawa et al., Electrochim. Acta, 54 (2009) 1076.

スルホン酸化ポリエーテルSPE-1電解質膜の開発と水素酸素燃料電池の連続運転試験(山梨大)







高加湿条件(90%RH)で**5000 h**の 連続運転に成功

IRロス:膜の導電性の指標

- ・90%RHセルでは僅かに低下
- ·60%RHセルでは増大

OCV:膜内がスクロスリークの指標 両セル共に安定に推移

M. Aoki et al., Electrochem. Commun., 8 (2006) 1412より許可を得て転載. Copyright (2006), Elsevier

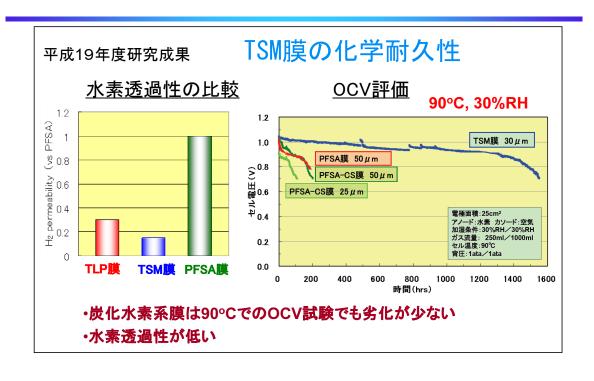
④ 炭化水素系電解質の劣化メカニズムはフッ素系と異なるか?

く現状での理解>

- ・水溶液中のフェントン反応では、フッ素系に比べ、炭化水素系は劣化しやすいにもかかわらず実セルでは、それほど劣化しない
- ・炭化水素系膜は、ガスリークしにくいため、過酸化水素(ラジカル)が発生しにくい
- ・ラジカルによる分解以外に、加水分解するものもある
- ・炭化水素系は、劣化に伴い分子量が小さくなる(膜外に除去されにくい)
- 炭化水素系は、OCV試験による劣化が少ない(東レ)
 - →炭化水素系膜では、OCV試験が加速試験となり得るか不明であ り、実発電評価を合わせた解析を行っていく必要がある
- ・炭化水素系膜では、Ptバンドが生成しにくい(東レ)

NEDO成果報告会 (東レ, 2008年6月23日)

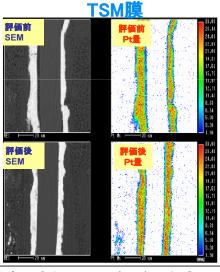
高性能炭化水素系電解質膜の研究開発



NEDO成果報告会 (東レ, 2008年6月23日)

高性能炭化水素系電解質膜の研究開発

平成19年度研究成果 OCV評価 (150h)後の膜観察



炭化水素系膜では、膜厚変化、触媒量変化もない。Ptバンドは生成しにくい。

④ 炭化水素系電解質の劣化メカニズムはフッ素系と異なるか?

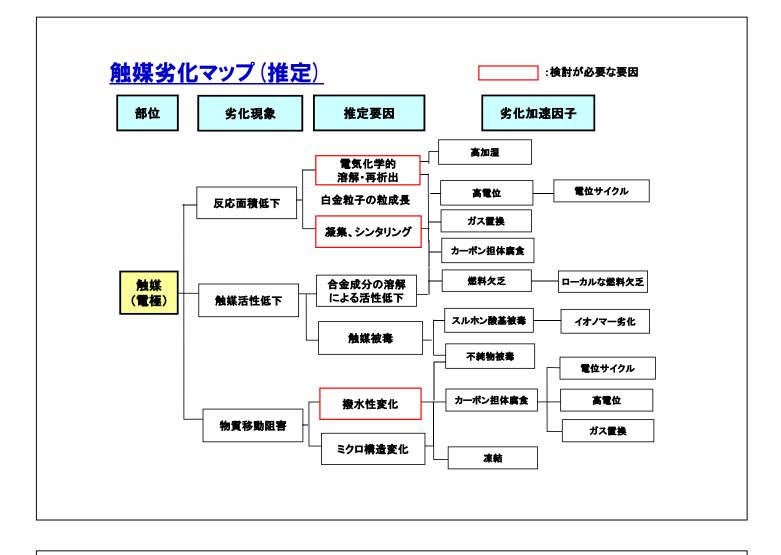
<現状での理解>

- ・水溶液中のフェントン反応では、フッ素系に比べ、炭化水素系は劣化しやすいにもかかわらず 実セルでは、それほど劣化しない
- ・炭化水素系膜は、ガスリークしにくいため、過酸化水素(ラジカル)が発生しにくい
- ・ラジカルによる分解以外に、加水分解するものもある
- ・炭化水素系は、劣化に伴い分子量が小さくなる。(膜外に除去されにくい)
- ・炭化水素系は、OCV試験による劣化が少ない(東レ)
 - →炭化水素系膜では、OCV試験が加速試験となり得るか不明であり、 実発電評価を合わせた解析を行っていく必要がある
- ・炭化水素系膜では、Ptパンドが生成しにくい(東レ)

<炭化水素系の一般的特徴>

- ・低加湿で導電率が極端に低下する場合がある
- ■急に機械的強度が低下する場合がある
- ■加湿によるガスリーク依存性は低い
- ■分解を検出する手法が困難である

炭化水素系の劣化メカニズムには、まだ不明な点が多いので、さらなる研究が必要



検討が必要な劣化要因(触媒)

① 反応面積低下の主要因は、溶解析出か、凝集・シンタリングによる粒成長か

<溶解析出要因説の主要根拠>

- ・XAFS/電気化学測定より、Pt粒径によって電子状態が変化することを確認(京都大学)
- -Pt溶解度測定(横浜国大)→Pt酸化物が溶解する。低電位では溶解しない?
- ・電位走査範囲によって、Pt表面積変化に影響を及ぼす。酸化物形成時にPt溶出 (横浜国大、長岡技科大、日産)
- 溶解再析出によるECA減少をモデル化可能 (豊田中研: PRiME2008, Abstract#800).

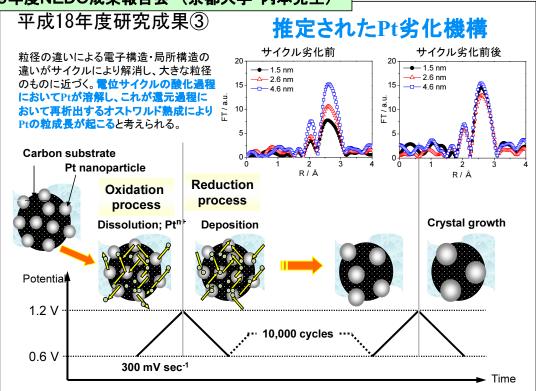
<凝集·シンタリング説の主要根拠>

- -定格連続運転(~0.7 V)でも、反応面積は確実に低下する。
- ・カーボン腐食により、Ptが凝集する
- ・カーボン担体上で白金微粒子は移動しやすい(京都大学、立命館大)



両方起こっている可能性が高い

19年度NEDO成果報告会 (京都大学·内本先生)



19年度NEDO成果報告会 (京都大学)

平成18年度研究成果④

Pt溶存種の検出

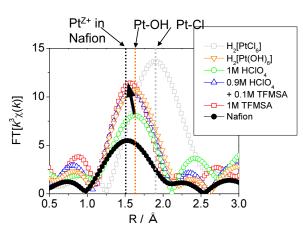


Fig. Radial structure functions obtained by Fourier transform of Pt- $L_{\rm III}$ edge EXAFS of Pt^{Z+} in Nafion117 and references.

H₂[Pt(OH)₆] と1M HCIO₄中に溶解したPt 溶存種のピーク位置がほぼ一致。また、XANESからも両者の電子構造が類似していることがわかった。したがって、1M HCIO₄中のPt^{Z+}の構造は、Pt(**IV**)で、6配

OH₂
OH₂
OH₂
OH₂

であると推定される。 $HCIO_4$ にTFMSA を加えるにつれて結合距離が低距離側 ヘシフト。これは、上記の構造の H_2 O配位子が CF_3SO_3 ・基に置換されたためだと考えられる。

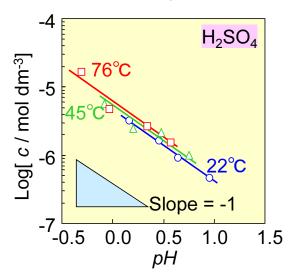
そして、Nafion中のPt^{Z+}はTFMSAに溶解したものと距離が近い。ただし、DW値が大きく、局所構造は乱れている。以上の結果を踏まえて、Nafion117中のPt^{Z+}の構造は、配位子としてスルホ基が一部配位した構造であると考えられる。構造に歪みが大きい要因は、Nafion鎖の立体的要因により、理想的な構造を取れないためだと考えられる。

19年度NEDO成果報告会 (横浜国立大学·太田先生)

酸性溶解

$C_{ extstyle Pt/PtO_x}$ as a function of pH in $H_2 SO_4$

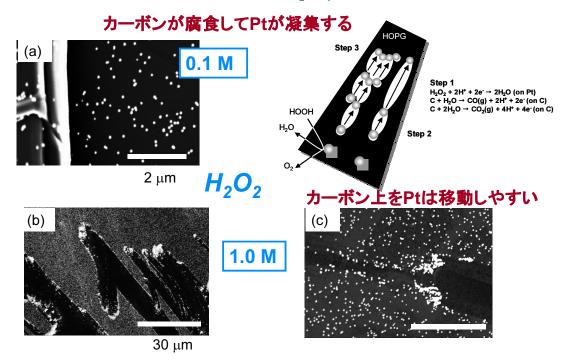
PtO₂ + H₂O + H⁺
$$\rightarrow$$
 Pt(OH)₃⁺ [Pt(OH)₃⁺] = K [H⁺]
PtO+H₂O+½O₂+H⁺ \rightarrow Pt(OH)₃⁺ [Pt(OH)₃⁺] = K' [H⁺] $p_{O_2}^{1/2}$



19年度NEDO成果報告会 (京都大学·小久見先生)

硫酸中でのH₂O₂によるHOPGの酸化

Pt/HOPG, 酸素飽和1 M H₂SO₄, 室温, 15h



検討が必要な劣化要因(触媒)

② 正極の濡れは、触媒層、MPL、GDLのいずれの機水性低下が主原因か

く現状での理解>

- ・現象としてはGDLに凝縮水が溜まり、フラッディングが起こることが示されている(LANL、豊田中研)
- ・初期特性におけるフラッディング抑制には、GDLの選択が効果的である(パナソニック)
- ・触媒層の担体の酸化により、酸素の拡散性の低下が加速される。(東芝、大阪市工研)
- ・MPLの機水性低下も、フラッディングの起こりやすさへの影響大
- •GDLに凝縮水が溜まるような状態でも、触媒層は完全に水没しない可能性もある?
 - →触媒層の温度は、周囲より数度程度高いので水没しない(京都大学)
- セパレーターまでイオンでつながっている一局部電池を構成している(部品総研、トヨタ)



<課題>

- ・現時点では、何を解明すれば解決するかが明確でないため、対処療法となっている。
- ・撥水性低下に対する加速手法を検討する必要がある。

③ 合金触媒は耐久性が高いか?低いか?

く現状の理解>

- ・合金成分は溶出しやすいが、耐久性は合金化度に依存する
- •Co:Pt=1:4~5程度で安定化する傾向も見られる
- ■合金触媒は元々勅経が大きいため、勅成長速度が遅い?
- -酸処理の影響で担体が酸化され、フラッディングしやすくなる可能性がある

今後、見極めが必要

ナノカプセル法で合成したPtxCo/C触媒の物性値

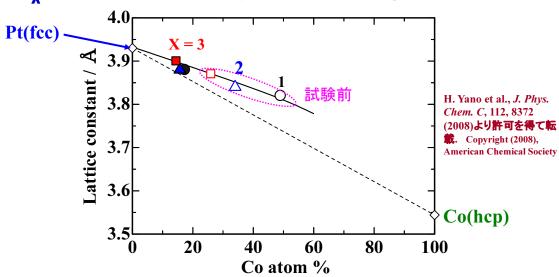
山梨大学

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

d_{XRD}とd_{TEM}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.

Pt_xCo格子定数の組成依存性 [70°C硫酸 (pH 1) 耐食試験後]



- •浸漬13日後のCo含有量は15~17 atom%の狭い範囲に収束.
- ・XRDパターンではCo、Co酸化物、単味Ptに帰属されるピークは検出されず.
- •格子定数の組成依存性は試験前と同じ=固溶合金を維持.
- → 合金化度が高く組成が均一であることが高耐食性に重要。

4 触媒層のイオノマーは劣化するか?

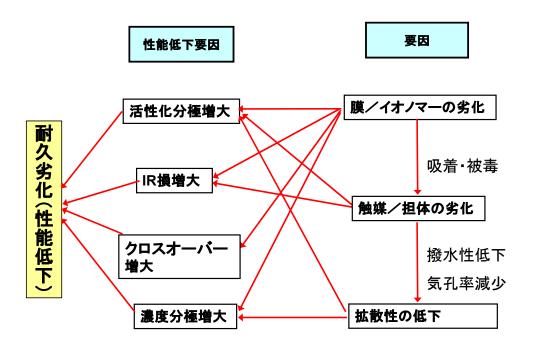
く現状の理解>

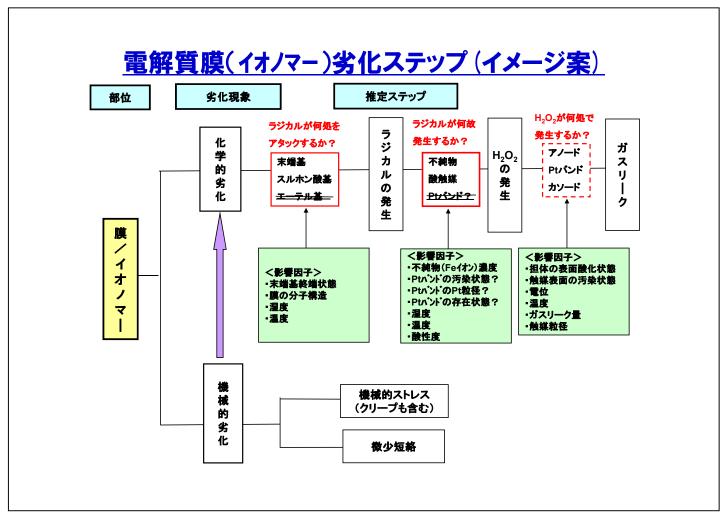
- ・周辺にPtが多いため、劣化抑制効果がある
- ・炭化水素系膜にフッ素系イオノマーを用いても、F⁻イオンの リリースは検出できない(富士電機、山梨大)
- ・イオノマーが溶け出るか? → ほとんどない
- •S系不純物で触媒被毒されると、フッ素系イオノマーが分解されやすくなる(JARI、電池討論会2008)

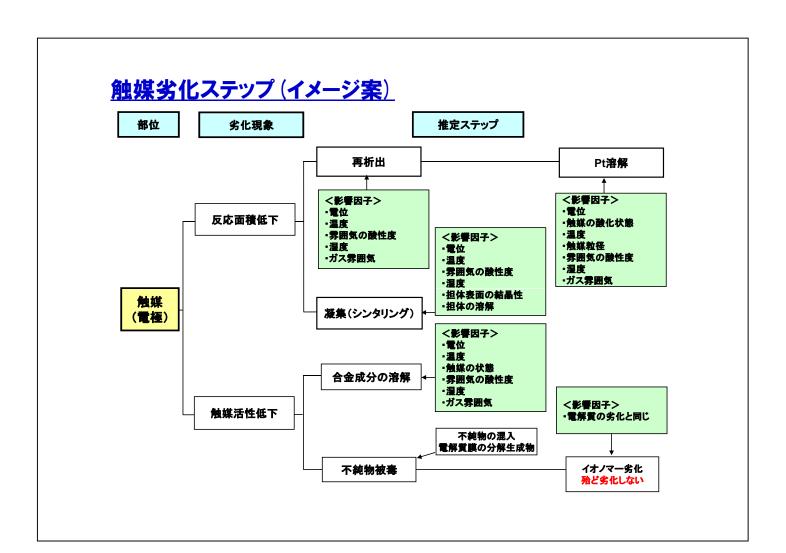


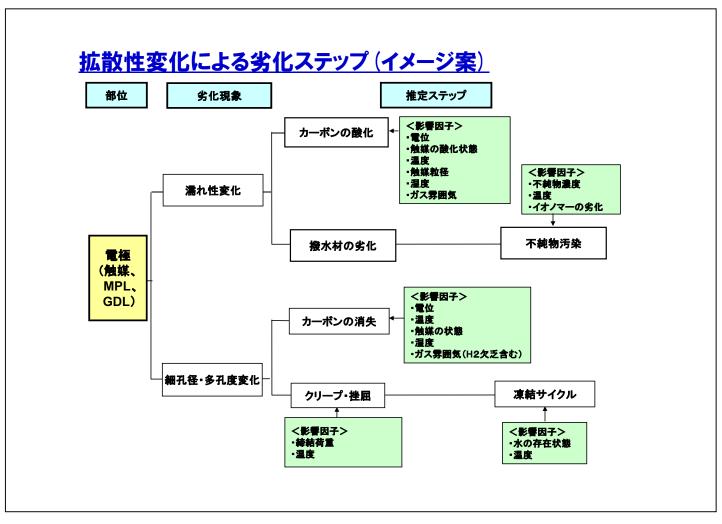
- ・通常の運転では、イオノマーは、ほとんど劣化していないと思われる。
- ・イオノマーの劣化による触媒被毒(劣化)への影響は少ない。

固体高分子形燃料電池の性能低下要因(推定)









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。



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