

固体高分子形燃料電池の高温・低加湿運転条件における触媒の挙動解析 A Study on Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Operating under High Temperature and Low Humidification.

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本研究では高温・低加湿条件下、加圧運転時における燃料電池触媒の挙動解析を通じた次世代触媒開発の指針確立を目標としており、本課題では従来触媒の Pt/C について解析を行った。その結果、120°C、0.3 MPa という条件で MEA を運転しつつ、XAFS スペクトルの計測に成功した。

キーワード： 水電解、酸素発生触媒

背景と研究目的：

自動車から排出される二酸化炭素や有害物質による地球温暖化や大気汚染、酸性雨などの環境問題が世界規模で問題となっている。そのような社会情勢の中、従来車を大幅に上回る高効率や、石油に代わる環境負荷の低い燃料の利用を可能にする次世代自動車の開発が強く求められており、その最有力候補としてあげられるのが、固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) を動力源とした燃料電池自動車 (FCEV: Fuel Cell Electric Vehicle) であり、一部の自動車会社により市場投入されている。

燃料電池自動車の本格普及に際しては、多くの実用化課題 (耐久性確保, 小型化, コスト低減など) の解決が不可欠となっている。システムの小型化やコスト低減を実現するためには、高温・低加湿運転による高電流密度化が有効となるが、燃料電池に用いられる電解質は、高温・低加湿条件でプロトン伝導性が低下し、セル電圧の低下を引き起こす。さらに、高電流密度条件では、カソード下流側において過剰な水分が多孔質部材内で凝縮し、反応ガスの輸送を阻害する現象 (フラッディング) が発生してセル電圧の低下を招く。このように、燃料電池内の物質輸送や電気化学反応にともなって発生する分極現象の的確な理解と、それにもとづく新たな技術の創出が不可欠となる。

これまで、高温・低加湿運転時におけるセル電圧の低下は、電解質膜のプロトン伝導性の低下 (抵抗分極増大) のみならず、下記の複数要因に起因すると考えられている。

- ・触媒層内のプロトン伝導性低下 (内部抵抗分極増大)
- ・触媒層内の反応ガスの輸送性低下 (濃度分極増大)
- ・触媒利用率の低下 (活性化分極増大)

上記の要因の内、本課題は高温・低加湿運転時における触媒に由来する『活性化分極』増大のメカニズムを世界に先駆けて XAFS を用いて解明し、次世代触媒の開発に必要な要素を抽出するための基礎研究として位置付けられた。高温・低加湿運転では、ガス供給圧力を上げることで、生成水の内部自己加湿による MEA (Membrane Electrode Assembly) の乾燥抑止が可能となるため、加圧条件での運転は必須となる。したがって、これまでの燃料電池研究であまり登場することのなかった『圧力』がパラメータとして加わることも特徴である。従来の運転条件 (低温・高加湿) では Pt の溶解析出や凝集が発電中に起こることがわかっている。高温・低加湿運転では凝集がさらに進むと予想される一方で、水由来の酸素種の Pt への被覆が抑制されるため、高電位における Pt 酸化物形成は抑制されるとの見解がある。これらの仮説を本課題で実験的に検証することを目指した。

実験：

Pt L₃-edge XAFS (11.6 keV) を BL14B2 の XAFS 計測装置群を用いて測定した。試料は MEA 化シアノードに Pd/C, カソードに Pt/C を用い、高温・高圧用 PEFC に挟んで用いた。PEFC の作動に必要な供給圧力は最大 0.3 MPa であり、BL14B2 に新たに導入された 0.3 MPa 以上のガス流通が可能な装置を

用いた。流量は最大で 100 mL/min とした。計測は、高温・低加湿条件（100°C、120°C、40%RH）、低温・高加湿条件（80°C、80%RH）で行った。後者の条件での計測は以前、既に行っていたが、再現性の確認、ならびにこの度の新作セルにおける挙動と以前のセルとの比較を行うため実施した。

結果および考察：

ガス供給ラインは BL14B2 に常設の設備を用いた。加湿器、セル、ポテンショスタット等は全て持ち込み、ガスラインを組んで実験を行った。初めての実験ということもあり、気密試験にかなりの時間を要した。測定途中で固体高分子膜が破損するなどトラブルが起きたため、全ての目標を達成することはできなかったが、120°C、0.3 MPa という条件で MEA を運転しつつ、XAFS スペクトルの計測に成功した。

今後の課題：

今回の実験で高温、高圧条件における測定が可能であることを実証できたため、運転温度を下げる、固体高分子膜の厚みを工夫するなどして、長時間の実験中に膜が破損することの無いようにする。また得られたデータと複雑な要因で決まる MEA の電気化学性能をどう結び付けるかが課題である。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 本間様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。