

固体高分子形燃料電池(PEFC)用電解質膜への添加物の
XAFS による化学状態の解明
Clarifying the Chemical State of Additives in the Membranes
for Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) by XAFS

田沼 敏弘^a, 伊藤 孝憲^b
Toshihiro Tanuma^a, Takanori Ito^b

^a旭硝子(株)中央研究所, ^bAGC セイミケミカル(株)
^aAsahiGlass Co., Ltd. Research Center, ^bAGC Seimi Chemical Co., Ltd.

固体高分子形燃料電池用膜の化学的耐久性向上のために用いる添加物の膜内での化学状態を蛍光 XAFS により調べた。Ce₂(CO₃)₃ を添加した場合、耐久試験の前後で Ce-L_{III} 吸収端エネルギー (E_0) はほとんど変わらないが、MnCO₃ 添加の場合には、試験後に Mn-K 吸収端エネルギー E_0 は高くなる。これは、系内で Ce³⁺ がラジカル酸化により Ce⁴⁺ となっても速やかに還元され Ce³⁺ のみが観測されるが、Mn²⁺ の場合にはラジカル酸化により生成する Mn³⁺ の還元反応は比較的遅く、系内に存在する価数の高い Mn の影響が表れているためと考えられる。

キーワード： PEFC、燃料電池、膜、ラジカル分解、Ce、Mn、耐久性、蛍光 XAFS

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC)は、高いエネルギー変換効率と環境負荷が低い発電装置として次世代の自動車、非常用電源、家庭用コージェネレーションシステムなどに用いるために世界中で研究開発がすすめられている。PEFC の電解質にはフッ素系のイオン交換膜を用いることが多い。電極触媒層は白金担持カーボンと高分子電解質膜と同成分のイオノマーを混合して形成する。高分子電解質膜をアノード、カソード電極ではさみ一体化させたものが PEFC の基本的な構成単位であり、MEA (Membrane Electrode Assembly) と呼ばれる。PEFC の実用化にあたっては MEA の発電性能と耐久性の向上が大きな課題となっている。PEFC では低加湿運転時や開回路放置時の電解質膜の劣化が大きく、これらの化学的な劣化は系内に発生する過酸化水素に起因するヒドロキシラジカル、ヒドロペルオキシラジカルなどによる分解と考えられている[1][2]。こうした電解質膜の劣化を抑制するためにラジカル捕捉剤として Ce や Mn 化合物を膜や電極に添加する方法が提案されている[3-11]。金属原子はカチオンとしてイオン交換膜のスルホン酸基が配位した状態で膜内に取り込まれるが、約 20 μm の固体高分子燃料電池用膜への金属添加量は微量であるため、その化学状態を調べることは通常的分析手法では困難であり、これまで膜中での金属カチオンの化学状態を調べた研究例はなかった。そこで本課題では蛍光 XAFS を用い、膜の内部に微量に存在する金属原子の化学状態に関する知見を得ることを目的とした。

実験：

1. 高分子電解質、標準試料：

- ・旭硝子製高分子電解質ポリマーA(イオン交換樹脂)、IEC= 910 meq/g, (IEC: Ion Exchange Capacity : ポリマー1 g あたりのスルホン酸基のミリ当量)
- ・ポリマーA を用い作製した高分子電解質膜に、MnCO₃、MnO₂、Ce₂(CO₃)₃ をそれぞれ添加した試料の、乾燥状態、発電により含水 (hydrate) した状態 (OCV 試験前)、OCV 試験後、の 9 種。
- ・標準試料 : MnCO₃, MnO₂, Mn(CF₃SO₃)₂, Ce₂(CO₃)₃, CeO₂, Ce(CF₃SO₃)₃
Mn(CF₃SO₃)₂ は炭酸マンガんにトリフルオロメタンスルホン酸水溶液を添加し、水を蒸発させて調製。他は試薬として購入。

2. 添加法・膜の作製法：

- ・金属化合物の添加量：ポリマーA のスルホン酸基の 15%相当をカチオンの配位に用いる量(膜

中の金属含有量：約 0.3 mol%

- ・所定量の Mn, Ce の炭酸塩をポリマーA 溶液(固形分濃度 28wt%, 溶媒組成 EtOH/Water = 6/4) に添加しマグネチックスターラーで 12 時間攪拌。透明で均一になったポリマーA 溶液をアブリケーターで poly(ethene-co-tetrafluoroethene)フィルム(ETFE フィルム)に塗工したものを 80°C オープンで 15 分間予備乾燥した後、160°C オープンで 30 分間乾燥し、25 ミクロン(ベースフィルムを含まない)程度の膜とした。
- ・所定量の MnO₂ 微粉末をエタノール中で超音波分散させ、ポリマーA 溶液(固形分濃度 10wt%, 溶媒 EtOH)に添加し、遊星式攪拌機でよく攪拌したポリマーA 溶液を用いて上述の方法で 25 ミクロン程度の膜とした。

3. MEA の作製、XAFS 測定前の準備：

カーボン担体に白金が触媒全質量の 50 質量%含まれるように担持された触媒(田中貴金属工業社製、TEC10E50E)10g に、蒸留水 56.6g、エタノール 53.4g、ポリマーA 溶液(固形分 20%、溶媒組成 EtOH/Water = 6/4)の 20.0g を添加し、よく攪拌した。さらに遊星ボールミルを用いて混合、粉碎し、触媒層形成用スラリーを得た。ETFE フィルムの表面に、触媒層形成用スラリーを白金量で 0.4mg/cm² となるようにダイコータで塗布し、オープン中 80°C で乾燥させて、触媒層転写用シートを得た。2. で製法を説明した高分子電解質膜(厚さ約 25 μm)の両側に触媒層転写用シートをアノード、カソードとしてホットプレス法により転写して、MEA(電極面積：25 cm²)を得た。

・MEA 発電条件：セル温度 80°C、Anode/Cathode 加湿 100%RH、常圧、燃料利用率：70%、酸素利用率：50%、0.2 A/cm²、150 時間

・OCV(Open Circuit Voltage: 開回路電圧)試験条件：セル温度 120°C、Anode/Cathode 加湿 18%RH、常圧、150 時間、ガス流量(燃料利用率：50%、酸素利用率：50%、OCV なので電流は流れていないが、回路を閉じると 0.2 A/cm² 相当の電流が流れるガス量を供給した。)

MEA を発電させる前の MEA 内の膜を乾燥膜(dry membrane)とし、0.2 A/cm² で 150 時間発電することで膜内に水を生成させた後の膜を含水膜(hydrated membrane)とした。OCV 試験は MEA を 150 時間発電した後の含水膜を用いた。

OCV 試験では、水素と酸素を MEA に流しているため、膜をリークする水素と酸素が反応し系内で H₂O₂ が生成し、H₂O₂ からはヒドロキシラジカル、ヒドロペルオキシラジカルが生成する。このため OCV 試験は電解質膜の化学的劣化に対する加速試験法の一つとして用いられている[1][2][7][8]。

4. XAFS 測定用の膜の準備：

MEA をフッ素系溶剤(HCFC-225cb: CCl₂FCF₂CHClF)で濡らし、表面の触媒層を濾紙で擦ることによりアノード、カソードの触媒層を丁寧に除去し、露出した膜の部分について蛍光 XAFS 測定を行った。

実験条件：

実施ビームライン：BL14B2

測定元素及びその吸収端：Ce-L_{III}、Mn-K

モノクロ結晶面方位：Si(111)

測定手法：蛍光法

検出器及び条件：19 素子 Ge 半導体検出器、試料への X 線入射角を 45°とし、反射角 45°方向に検出器を設置

吸収端エネルギー(E₀)の算出法

Mn K 端：吸収端理論値を基準にし、-200~-50 eV のスペクトルを直線近似した線を延長してバックグラウンドとする。EXAFS 領域 150~800 eV の直線近似の延長線との差で規格化し、規格化した吸収が 0.5 となるエネルギーを E₀ とした。

Ce L 端：Mn K 吸収端と同様に決定した。ただし EXAFS 領域を 150~400 eV とした。

結果および考察：

1. 高分子電解質膜(ポリマーA)の金属添加物(Mn, Ce)への影響

添加物として MnCO_3 , MnO_2 , $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ を約 0.3 mol% 添加したポリマーA、及び標準サンプルの蛍光 XAFS スペクトルを図 1, 2 に示す。

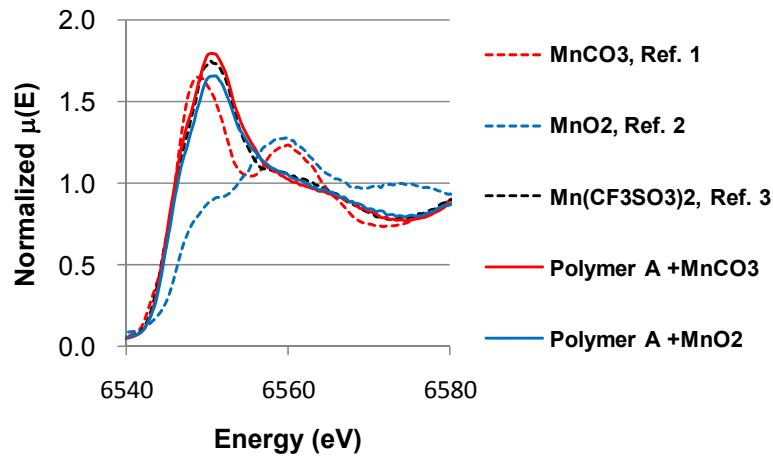


図 1. ポリマーA 中 Mn と Mn 標準物質(Ref. 1-3)の XANES スペクトル

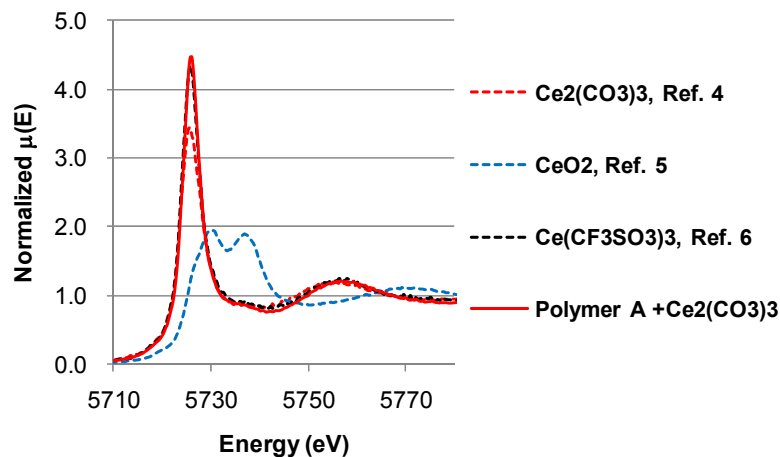


図 2. ポリマーA 中 Ce と Ce 標準物質(Ref. 4-6)の XANES スペクトル

図 1 から MnO_2 添加膜内で Mn は 2 価の Mn として存在していることがわかる。つまり、 MnO_2 添加膜で耐久性が向上するのは、 MnO_2 が直接関与しているのではなく、膜内で Mn^{2+} となり関与していることを示している。また、図 2 から $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 添加膜内で Ce は 3 価の Ce として存在している。Mn、Ce のいずれを添加した場合でもモデル化合物として測定したトリフルオロメタンスルホン酸塩とほぼ同じスペクトルとなっており、構造はこれらと同様と推定される。

2. OCV 試験(120°C, 18%, 150h)の影響

OCV 試験では、水素と酸素を MEA に流しているため、膜をリークする水素と酸素が反応し H_2O_2 が生成しており、下記のように H_2O_2 は系内でヒドロキシラジカル、ヒドロペルオキシラジカルの生成と関わっている[4][12]。

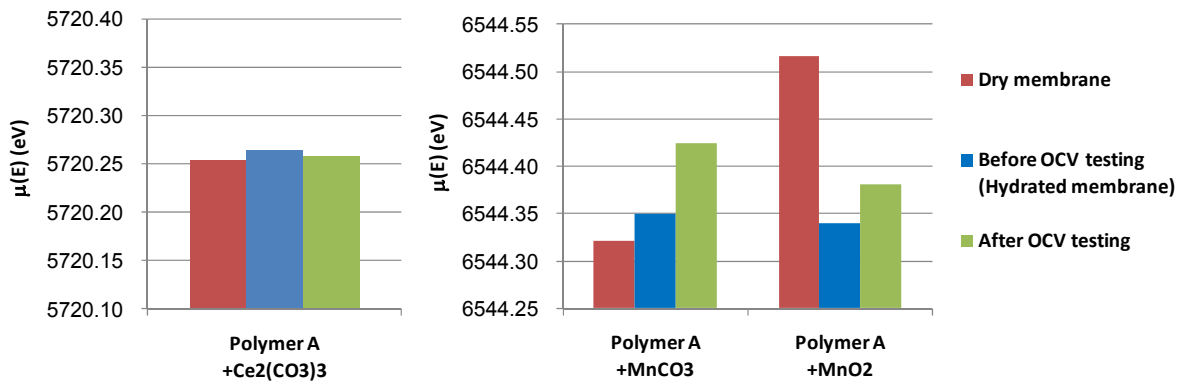
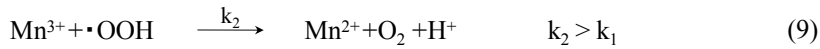
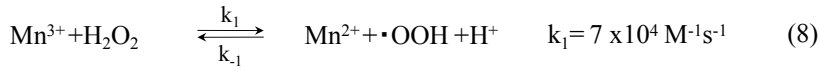
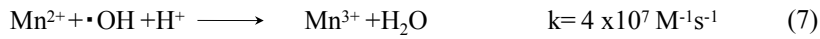
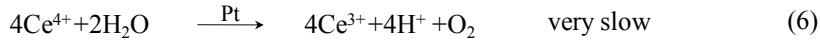
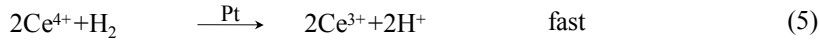
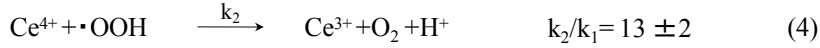
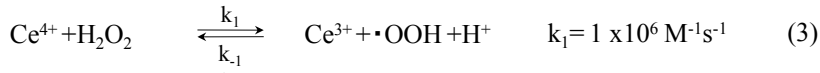
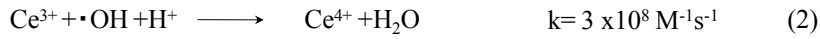
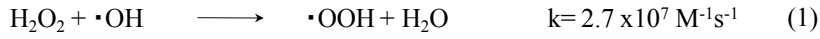


図 3. Ce, Mn 添加膜の乾燥状態(発電試験前)、含水状態(発電試験後、OCV 試験前)、含水状態(OCV 試験後)での吸収端エネルギー (E_0) の比較

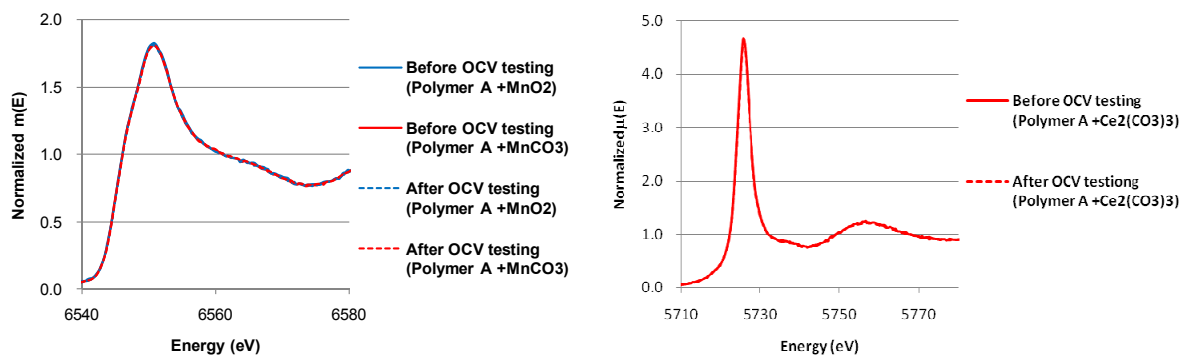


図 4. ポリマーA 中 Mn, Ce の OCV 試験前後の XANES スペクトル

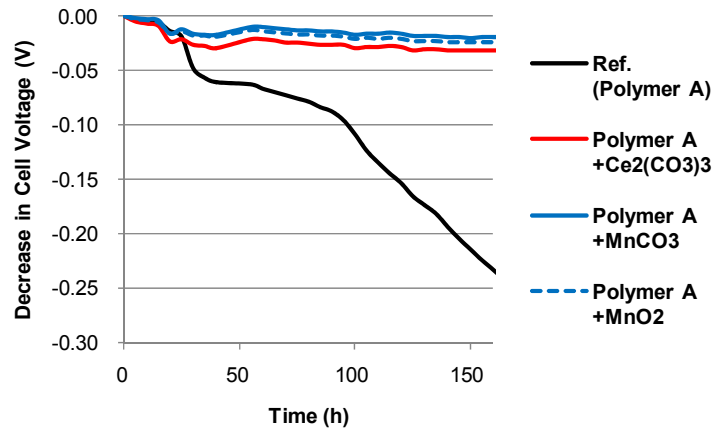


図 5. Ce, Mn 添加膜使用 MEA を用いた OCV 試験における開回路電圧の低下

図 3 に示すように、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ を添加した場合、OCV 試験の前後で E_0 はほとんど変わらない。これは、OCV 試験中に系内で生成するヒドロキシラジカルとの反応(2)により Ce^{4+} が生成するものの、還元反応(4)が非常に速いため直ちに還元され、 Ce^{3+} のみが観測されるためである。一方、 MnO_2 の Mn は 4 価であるが、図 1 に示したように MnO_2 添加膜中 Mn は 2 価に近い。吸収端エネルギーを詳細に比較すると図 3 に示したように乾燥状態では MnO_2 添加膜は MnCO_3 添加膜より Mn の吸収端エネルギーが若干高く、高価数 Mn が混在していると思われる。しかし、 MnCO_3 、 MnO_2 を添加した膜で作製した MEA を発電すると、いずれも Mn はほぼ同じ状態 (Mn^{2+}) になり、その後の OCV 試験により E_0 は高エネルギー側へシフトする。 MnO_2 は燃料電池運転中の系内で発生する H_2O_2 により Mn^{2+} に還元されるので、 Mn^{2+} がヒドロキシラジカルの捕捉剤として機能しているが、高価数 Mn から Mn^{2+} への還元反応(9)は Ce の場合の反応(4)よりも遅いため、系内に存在する価数の高い Mn の影響が表れ、 E_0 が高エネルギー側へシフトしているものと考えられる。 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 添加膜と同様に、 CeO_2 添加膜でも耐久性が向上すると報告されている[10]が、この場合も MnO_2 の場合と同様に、 CeO_2 が直接関与しているのではなく、燃料電池運転中の系内で発生する H_2O_2 により還元された Ce^{3+} がラジカル捕捉剤として機能しているものと推察している。

図 4 に示すように、ポリマー A 中の Mn、Ce の XANES スペクトルは OCV 試験前後で差が見られなかった。また図 5 に示すように、添加物の無い膜を用いた MEA の OCV 試験では経時的に電圧が大きく低下したが、Mn、Ce 化合物を添加した膜を用いた MEA では OCV 試験前後で電圧の大きな低下は見られず、これらの電解質膜では劣化が抑制されていることを確認した。

結論：

PEFC 用高分子電解質膜に Mn、Ce 化合物を添加すると膜の化学的耐久性が向上するが、膜の蛍光 XAFS 解析の結果、これらの金属は膜内でそれぞれ 2 価、3 価のイオンとして存在していることを初めて確認した。膜の OCV 試験前後で Ce では E_0 はほとんど変化しないが、Mn では E_0 の高エネルギーシフトが観測された。これは酸化されたイオンの還元される速さが、Ce では非常に速く、Mn ではそれほど速くないため、Mn の場合にはラジカル酸化を受けた価数の高い化学種の影響が出ていると考えられる。

今後の展開：

膜への CeO_2 添加で膜の耐久性が向上するメカニズムを解明するため、 CeO_2 添加膜での OCV 試験前後の E_0 の変化を調べるとともに、燃料電池運転中の in situ での添加金属の化学状態の変化をとらえたい。

参考文献：

- [1] F. D. Coms, *ECS Transactions*, **16**, 235 (2008).
- [2] S. Hommura, et al., *J Electrochem Soc*, **155**, A29 (2008).
- [3] T. T. H. Cheng, et al., *J Electrochem Soc*, **160**, F27 (2013).
- [4] F. D. Coms, et al., *ECS Transactions*, **16**, 1735 (2008).

- [5] M. Danilczuk, et al., *Macromolecules*, **43**, 3352 (2010).
- [6] M. Danilczuk, et al., *Macromolecules*, **42**, 8943 (2009).
- [7] M. Lei, et al., *J. Power Sources*, **230**, 96 (2013).
- [8] B. P. Pearman, et al., *J. Power Sources*, **225**, 75 (2013).
- [9] P. Trogadas, et al., *ECS Transactions*, **16**, 1725 (2008).
- [10] P. Trogadas, et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, B113 (2008).
- [11] P. Trogadas, et al., *Chemical Communications*, **47**, 11549 (2011).
- [12] M. M. Mench, et al., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, p. 25, Academic Press (2012).