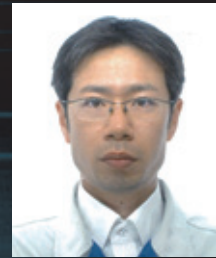


電気化学的手法を利用した燃料電池車用材料の評価技術

燃料電池は外部から供給した燃料(水素など)と酸素または空気を反応させ、この化学反応エネルギーを電気エネルギーに変換することで外部に電気を供給する発電装置である。

燃料電池による電力をモーターに伝え動力源とする燃料電池車(Fuel Cell Vehicle:FCV)は、走行時の有害排気ガス生成がゼロで大気汚染の原因物質が排出されないこと、エネルギー効率がガソリン内燃機関自動車(15~20%)の2倍程度(30%以上)と非常に高いこと、電気自動車(EV)に比べ航続距離が長く充電が不要であること、などのメリットから次世代自動車の本命として開発が進められている。

本稿ではFCV用燃料電池に使用される部材について主に電気化学的手法を用いる評価技術を説明する。



技術本部
材料ソリューション事業部
材料評価技術部
さかもと しゅん
坂本 俊



技術本部
材料ソリューション事業部
材料評価技術部
ふじわら のりこ
藤原 徳子

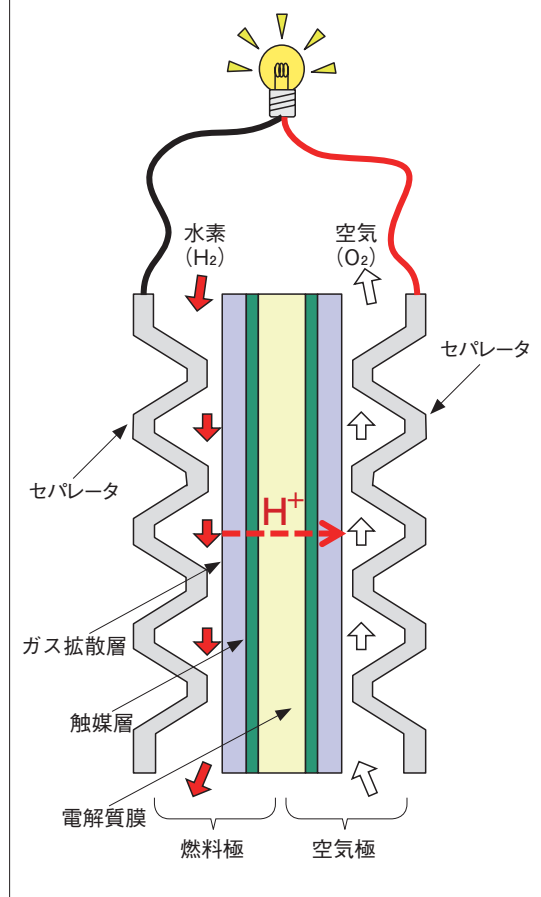
B-1 燃料電池セルの構造

燃料電池には電解質の種類により大きく4種の構造が知られているが、このうち固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell:PEFC)がFCV用燃料電池として使用されている。PEFCの基本構造は第1図に示すように、電解質である固体高分子膜、燃料極、空気極より構成される。燃料極へ供給された水素ガスは触媒の働きによりイオン化され、イオン交換膜である固体高分子膜中を移動し空気極の触媒上で酸素と反応し電気と水を生成する。PEFCは他の種類の

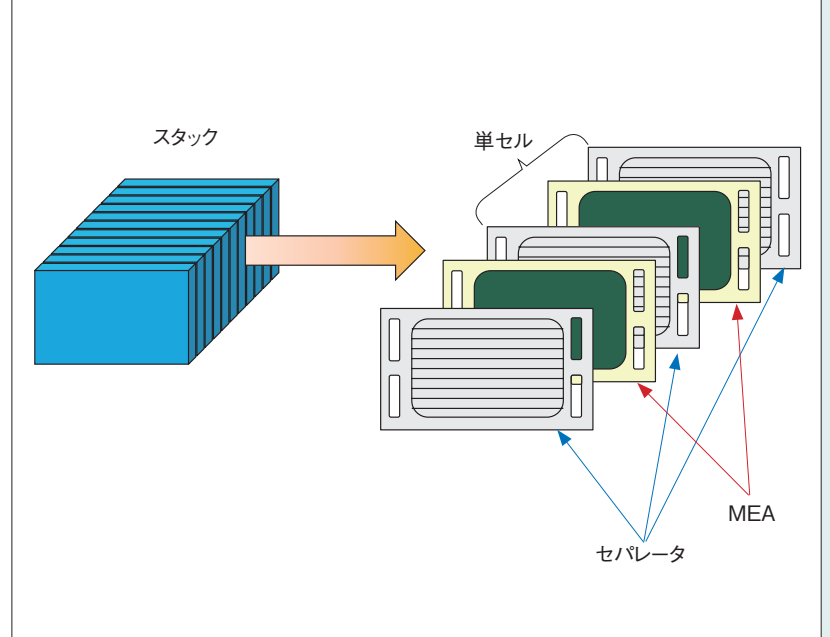
燃料電池と比べ、動作温度が低く常温での起動が可能である、セル抵抗が小さいため小型軽量化が可能であることからFCV用燃料電池として利用されている。ただし、現状では白金触媒の使用が必須でありFCVのコスト高の要因となっている。

PEFCの1セルあたりの起電力は1.23V(理論起電力)以下であるため、FCVでは燃料極、電解質膜、空気極を直列に積み重ねたスタックとして使用される(第2図)。電解質膜の両面に燃料極、空気極となる触媒層、ガス拡散層等を接着させたものを膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly:MEA)と呼ぶ。FCVのスタックでは、セパレータと呼ばれるガス流路も担う集電板とMEAが交互に数百枚ずつ積層される。セパレータ用の材料として当初カーボン材料が使用されていたが、機械的強度に優れ、成形が容易な金属材料のFCV用セパレータが開発されている。

第1図 PEFCの基本構造



第2図 燃料電池スタックの構造



B-2 発電評価装置によるMEAの評価

参考文献

*1)

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発基盤技術開発「セル評価解析の共通基盤技術」[セル評価解析プロトコル]平成24年12月学校法人大同学園、学校法人立命館、国立大学法人東京工業大学、一般財団法人日本自動車研究所

MEAの触媒層は、触媒である白金を担持したカーボン粉末に結着材(アイオノマー、PTFE)を加えることで層構造を形成している。水素極で生成した水素イオンは高分子膜、アイオノマーを通り、カーボン表面に担持された空気極の白金触媒表面で酸素と反応する。白金表面、電解質(アイオノマー)、酸化剤(ガス)の3相界面で効率のよい発電が可能であり、この条件を満たす白金表面の存在が重要である。

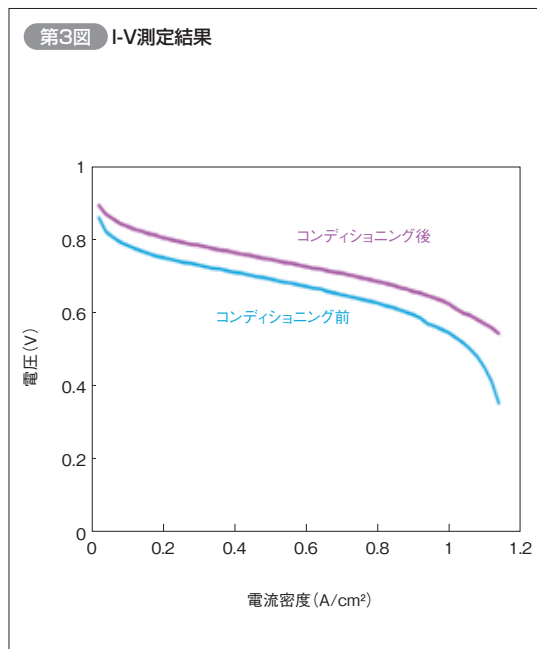
MEAの評価としては、セル組み立て時の電流電圧特性のほか、触媒に含まれる白金の比表面積(白金の活性を示す)の測定が重要な手法となる。運転による性能劣化の評価として、発電試験による触媒状態の変化(高電位運転の繰り返しにより白金の酸化・還元やカーボン担持体の酸化が生じる)の測定が行われている。

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)ではPEFC実用化のためセル評価解析の共通基盤技術として「セル評価解析プロトコル(2012年12月)」*1)を発表しており、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が提案する評価方法・プロトコルを基に、PEFC用MEAをセルに組み込み発電性能の評価を行う場合の標準手法を提唱している。このプロトコルでは初期性能評価および劣化サイクルなど目的に応じた10の手法を定めているが、このうち以下ではMEA状態の評価として重要なI-V測定およびECA測定について紹介する。

2-1 I-V測定

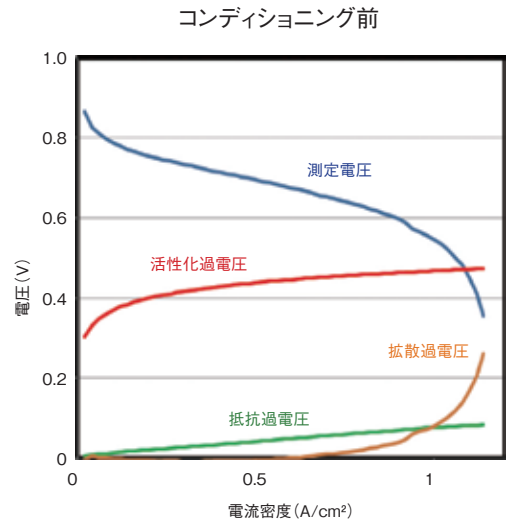
電流電圧特性を示すI-V測定は、セルの基本的性能を示す。第3図に初期コンディショニング(エージング、慣らし運転)前後のI-V測定結果の比較を示す。コンディショニング前で高電流密度の電圧の低下が顕著であるが、コンディショニングにより改善されている。さらにこのI-V測定データについて過電圧分離解析を行った

第3図 I-V測定結果

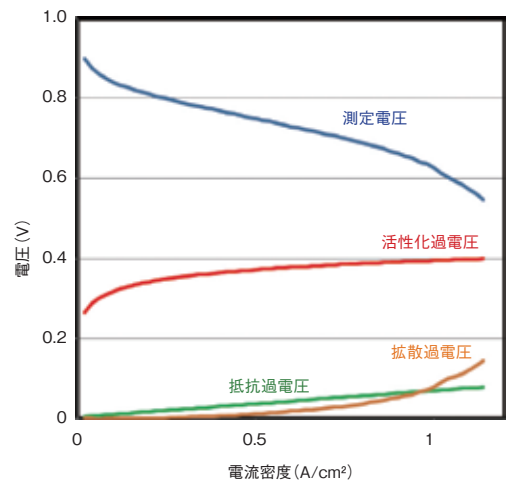


結果を第4図に示す。特にコンディショニング前で拡散過電圧が高電流密度で増加していることがわかる。電解質膜の加湿が不十分であるため、膜の物質輸送抵抗が大きいと推測される。

第4図 過電圧分離解析結果



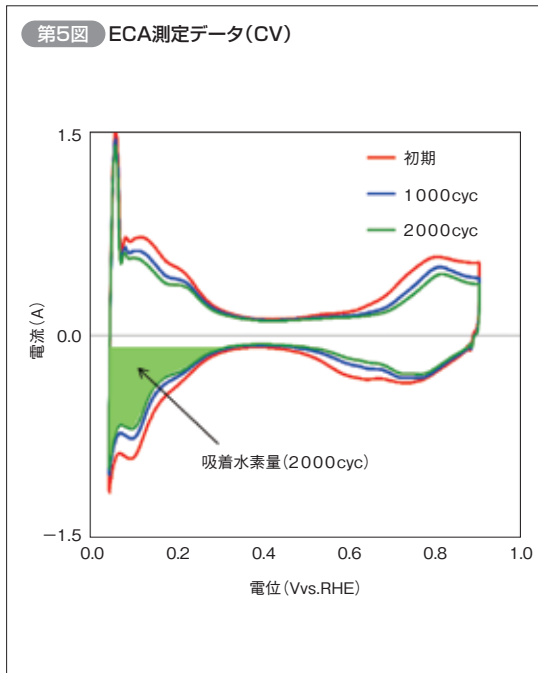
コンディショニング後



2-2 ECA (Electrochemical surface area)測定

単セルに組み込んだMEAのアノードに水素、カソードに窒素を送り、ポテンシostatにより0.05~0.9Vの範囲で水素の吸脱着、白金の酸化還元を繰り返すCV(サイクリックボルタンメトリー)を実施する。CVにより得られる水素吸着電気量、カソード極の白金担持量、セル面積より電気化学的有効表面積(ECA)を算出する。

白金触媒の劣化により白金粒子が粗大化することが知られている*2)。第5図に0.6⇔1.0Vの電位サイクル



を2000サイクルまで行った際の、ECA 測定の結果を示す。ECAは第5図に示した水素吸着によるピークの積算電荷量を $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (白金の単位活性面積当たりの吸着電荷量)で除することで活性白金表面積を求め算出する。第1表はこのようにして求めた白金表面積を触媒に含まれる白金量の単位重量あたりとして比較したものである。ECAはサイクル数の増加に従い低下し、2000サイクル後では初期の69%まで低下している。これは酸化還元繰り返しによる白金触媒の粒径増大が生じたため、触媒の反応表面積が低下したことによるものと解釈される。反応表面積の低下は水素イオンと酸素の反応サイトが減ることになるため、燃料電池の性能低下につながる。

第1表 ECA測定結果

サイクル数(回)	ECA ($\text{m}^2/\text{g-Pt}$)	ECA保持率
初期	82.5	(100%)
1000	65.2	79%
2000	56.6	69%

参考文献

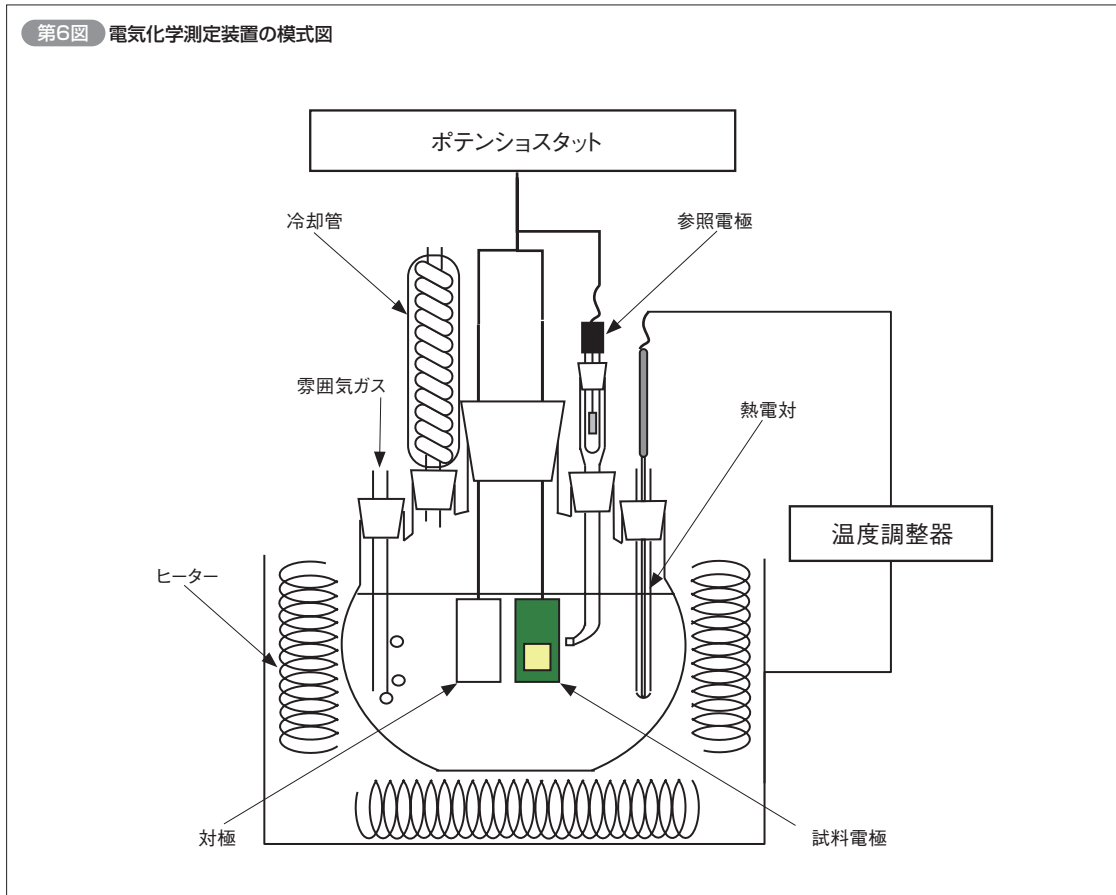
*2)
P. J. Ferreira, G. J. la O',
Y. Shao-Horn, D. Morgan,
R. Makharia, S. Kocha,
and H. A. Gasteiger,
J. Electrochem. Soc. 2005
152(11): A2256-A2271

B-3 電極部材の電気化学的測定

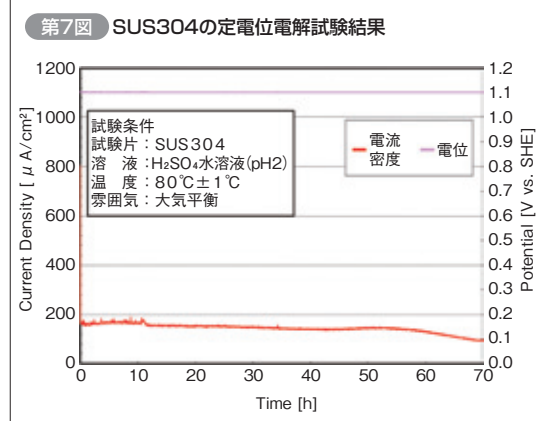
電極部材の評価を簡便に実機環境に近い条件で再現できる方法として、電気化学測定が適用できる。

燃料電池のセパレータや触媒はカソード側で高電位に分極されること、固体高分子膜から生成する硫酸と接触することなどから、アノード分極や定電位電解試験に

より実機環境を模擬することが可能である。いずれも第6図に示すように、試料電極、対極、参照電極、ヒーター、温度調整器、ポテンシostatで構成される装置で測定が可能である。当社では常時10セル程度の装置で並行して評価を実施している。



定電位電解試験結果を第7図に示す。本測定例では試験初期から終了まで、高い電流値を示しており、測定された電流がすべて試料極の溶解反応 ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) に用いられると仮定すると、ファラデーの電気分解の法則から試験中に3.6 μm 板厚が減少したと算出できる。ただし、電流値には試料極の溶解反応以外にも水の電気分解などが含まれているため、正確な腐食速度を求めるには、試験後の溶液中の金属イオン量を定量することが望ましいが、板厚減少率をこのような簡易評価で推測できる。金属イオンの溶出量が微量と予想される場合は、クリーンルームでセル洗浄等を行い、コンタミを低減させることも可能である。



B-4 低圧水素ガス中の SSRT 試験

参考文献

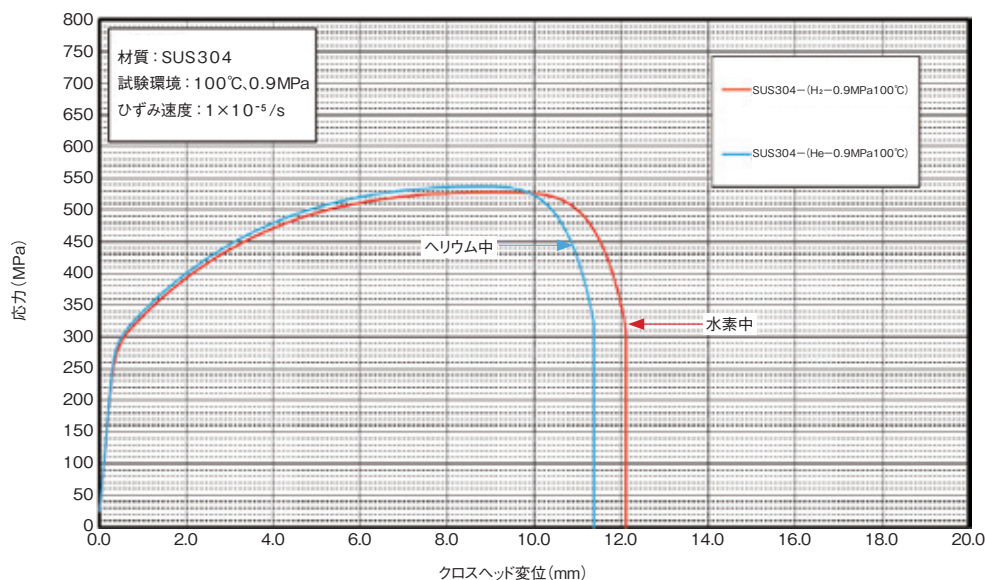
*3)
 長谷川正義ほか: 防食技術, vol.29(1980), pp.463-472

電気化学による燃料電池の評価について述べてきたが、当社ではそれ以外の手法でも燃料電池関連部材の評価を実施しているため、最後に紹介させていただく。

燃料電池車の普及にはインフラの普及が不可欠であり、水素ステーションを構成する金属材料も安価で安全な鋼種が求められている。材料の耐水素脆化特性評価にはSSRT法 (Slow Strain Rate Test) 等が用いられている。水素ステーション等の部材には、70MPa以上で使用される部材もあるが、1MPa以下の低圧で使用される部材も存在しており、当社ではその1MPa以下の水素ガス中での評価を可能としている。第8図に結果を示すが、水素中とヘリウム中の引張強さ、クロスヘッド変位は

明瞭な差異が認められず、低圧水素中ではSUS304は脆化を生じないことが示唆される。SUS304中の100°Cでの水素の拡散係数は、長谷川らの式*3)を用いると2.7×10⁻¹¹cm²/sと非常に小さい値であり、ごく表面のみに水素が拡散・侵入している状態であり強度への影響は無視できるものと推定される。ただし、試験片表面に微細クラックが生じた際、水素ガスが吸着することにより割れが生じる可能性もあるため、ガス中での評価も実施するのが望ましい。試験片中心部まで水素を均一に吸収させる場合には、加圧容器を用いて高温、高圧の水素へ暴露することが可能である。

第8図 水素ガス雰囲気中のSSRT試験結果



本稿では燃料電池車用材料について主に電気化学的手法を用いた評価を紹介した。セル評価プロトコルによるMEA評価については、紙面の関係よりI-V測定およびECA測定の測定例の紹介にとどまったが、クロスオーバー電流測定やORR活性測定および各種のサイクル劣化試験も対応可能である。また、当社では物

理解析技術等を活かしたMEA構成部材の状態分析も行っており、本稿で紹介した発電性能評価との組み合わせにより発電条件によるMEA劣化の評価の実施も可能である。MEAのみならず金属材料の評価についても評価技術の高度化を目指しお客様のニーズに応えていきたい。