

高分子電解質膜への 電極触媒の接合技術

Binding Method of Electrocatalysts onto Polymer Electrolyte Membrane



三宅明子

技術開発本部
研究開発部
第1研究室
学術博士

まえがき

イオン伝導体は、通常、電解質溶液や熔融塩のような液体であることが多い。このような液体では、電解質が溶媒中で解離しキャリアイオンとなり、粘性の低い溶媒中を移動することができるため、高いイオン伝導性を示す。それに対し、Nafion[®]を代表とするプロトン伝導性高分子膜はイオン伝導を担う酸基が膜に固定化されており、含水状態のときにプロトンが水和イオン ($H^+(H_2O)_n$) の形で移動する。

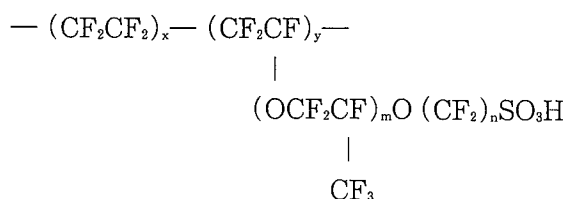
このプロトン伝導性高分子膜（高分子電解質膜）の性質を利用して、当社では純水の電気分解による水電解式水素酸素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を商品化している。また近年、水電解の逆反応である固体高分子型燃料電池にも注目が集まっており、プロトン伝導性高分子膜が21世紀のキーマテリアルの一つと言っても過言ではない。

本稿では、水電解における膜と電極触媒の接合技術について述べ、電極膜接合体の高性能化の現状を紹介する。

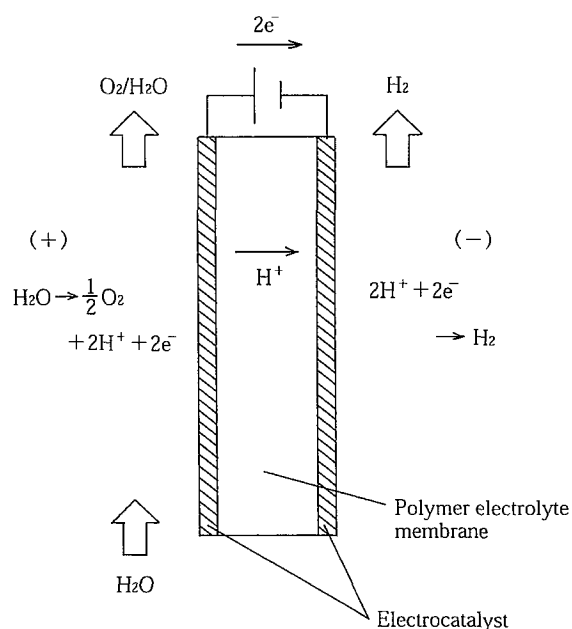
1. 高分子電解質膜の特徴と水電解

第1図に水電解の原理図を示した。陽極に供給した純水が分解して酸素を発生し、同時に生成したプロトンが膜内を移動し、陰極で水素が発生する。したがって、高分子電解質膜（以下では膜と呼ぶ）は、(1)陽極と陰極のガスを隔てるセパレーターであり、(2)イオン伝導体であり、(3)電極触媒の担体でもある。

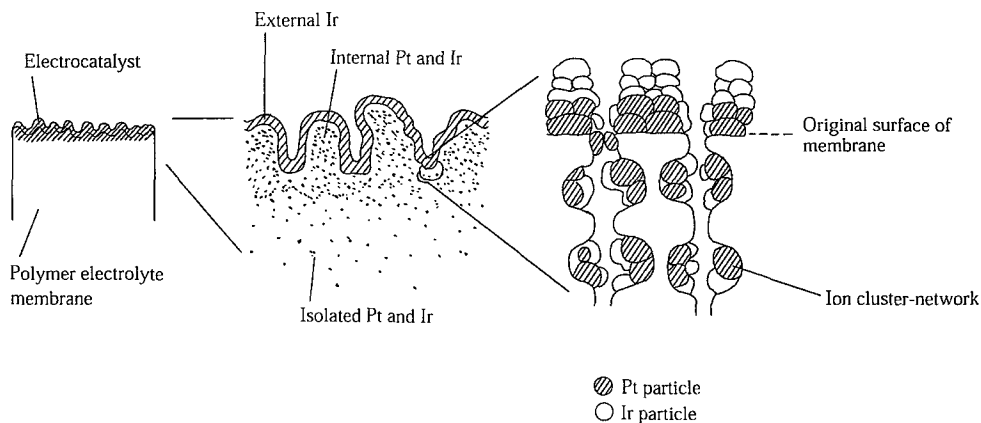
水電解あるいは燃料電池に用いられる膜は、次の化学構造をもつパーフルオロカーボンスルホン酸膜である。



疎水性の強い主鎖部分と親水性のスルホン酸基を含む側鎖から成る。膜を含水処理すると、スルホン酸基と水分子が会合して、疎水性マトリックス中に親



第1図 高分子電解質膜による水電解の原理
Fig. 1 Principle of water electrolysis using polymer electrolyte membrane.



第2図 化学メッキ法による電極膜接合体 (Pt-Ir) のモデル

Fig. 2 Model of membrane electrode assembly (Pt-Ir) processed by chemical plating method.

水性のネットワークが形成される¹⁾。このような膜には Nafion[®] (DuPont) 以外に, Aciplex[®] (旭化成), Flemion[®] (旭硝子) などがある。

膜の含水率によってプロトンの移動度は影響され, 同一処理条件では EW (Equivalent Weight, イオン交換容量 (eq/g) の逆数) が小さいほうが含水率が高い。膜厚50~200 μm で, 主鎖部分の結晶性を弱めない程度に側鎖を導入した EW 値900~1100の膜が水電解では一般的に使用されている。

2. 電極触媒の接合

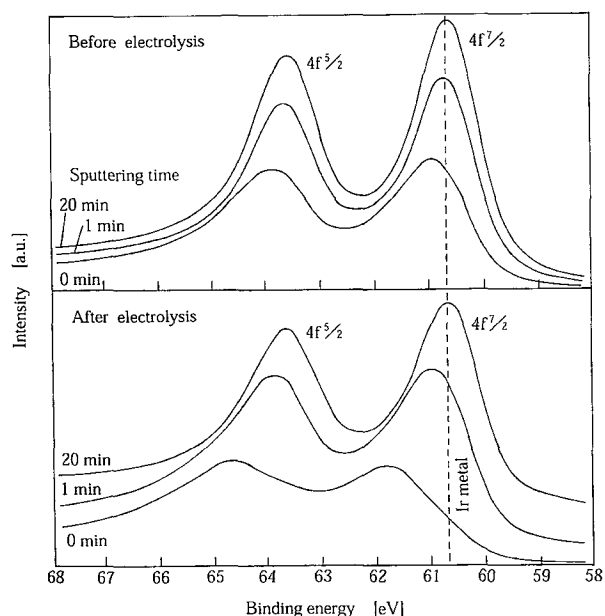
プロトン伝導性を示す膜は強酸性であるため, 膜の両面に接合する電極触媒は耐酸性でなければならない。また, 触媒活性の点から白金族金属に限定される。陽極触媒としては Pt, Ir が, 陰極触媒としては Pt が高活性であり²⁾, これらの合金や酸化物も使用される。

電解性能は電極触媒の種類により決まるが, 電極触媒の構造, 膜への接合方法によっても左右される。接合方法には, 大阪工業技術研究所で開発された化学メッキ法 (湿式法)³⁾ と, 米国 General Electric 社で開発された熱圧着法 (ホットプレス法, 乾式法)⁴⁾ がある。

2.2 化学メッキ法

化学メッキは, 吸着・還元・成長工程から成る。まず, 白金錯イオンを膜に吸着 (イオン交換) させる。次に還元剤で温和な条件で処理すると, 膜内部の白金イオンが膜表面に拡散して還元析出する。その上に, 無電解メッキにより Pt や Ir を成長させる。還元までで膜表面に析出させることのできる Pt 量は, 膜のスルホン酸基量に依存する。

これらの工程に先立って膜の表面粗化を行う。こ



第3図 80 °C 電解前後の Pt-Ir/Nafion 117 の XPS スペクトル

Fig. 3 XPS spectra of Ir on Pt-Ir/Nafion 117 before and after water electrolysis at 80 °C.

の表面粗化は膜と触媒の接合強度を高めるだけでなく, 電解反応に寄与する表面積を増大させる目的で行う。プラストあるいは化学エッチングなどの表面粗化法や Pt の還元条件を検討し, Pt の析出状態を制御する試みも行われている^{5,6)}。

第2図に Pt-Ir メッキの触媒構造モデル図を示した。無電解メッキで成長する Ir は, 膜の外表面だけでなく膜内部の Pt 上にも成長する。膜内部の Pt-Ir 層で主に電解反応が進行すると考えられる。

Pt と Ir を比較すると、Ir のほうが活性が高いが Pt に比べ化学的安定性が劣る⁷⁾。30℃付近で1.4 A/cm²の電流密度で電解すると初期電圧が2 V を越え、電圧が時間とともに上昇した。一方、80℃の電解では電圧上昇が抑えられ、さらに、80℃で電解した後30℃で電解しても急激な電圧上昇は起こらなかった。X線光電子分光法により Ir 表面分析を行った結果、第3図に示すように、80℃の電解後に Ir 表面に Ir 酸化物が形成されているためであることがわかった。すなわち、30℃では陽極酸化により Ir の溶出が起こるが、80℃では酸化物の形成が促進され安定化すると考えられる。さらに、Pt-Ir メッキの安定性は、表面粗化の程度にも影響されることがわかった。

2.3 ホットプレス法

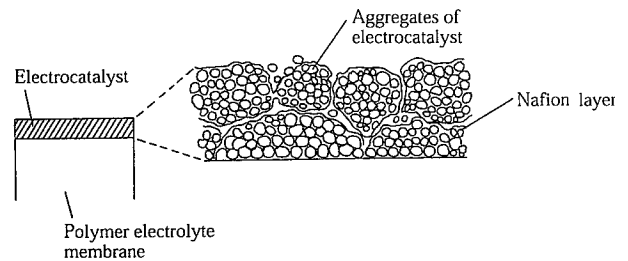
ホットプレス法では、圧延、スクリーン印刷、スプレー塗布など種々の方法で電極触媒をフィルム状に成形し、これを膜の両面に加熱圧着する。熱圧着温度は、膜のガラス転移点以上120~170℃が一般的である。

圧延のような方法では、触媒にフッ素樹脂粉末を結着材として混ぜて成形し、350℃程度で焼結した後、膜と同じ成分の溶液(5 wt% Nafion[®] 溶液)を塗布して膜と熱圧着する。

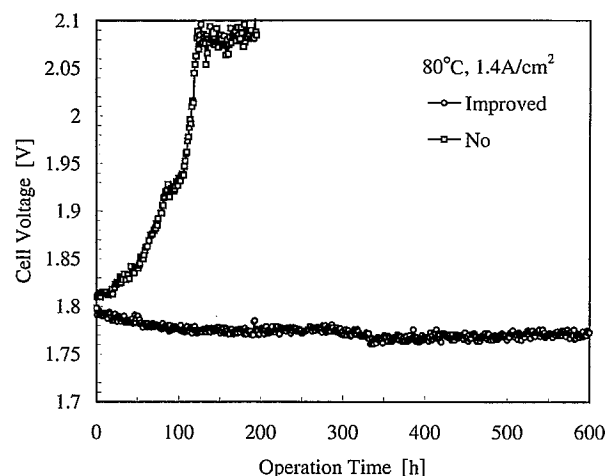
スクリーン印刷やスプレー塗布のような方法では、触媒層を薄くし易い。フッ素樹脂粉末を使用せず、触媒と Nafion[®] 溶液のみを混合して樹脂フィルム上に薄膜層を形成し、これを膜に熱圧着する。熱圧着後、樹脂フィルムを剥がすので、一種の転写であり“Decal 法”と呼ばれる⁸⁾。

いずれの方法でも、電極触媒と膜成分の混合層を膜との界面に形成することによって、膜を表面粗化することなく電極反応場を三次元化することが可能である(第4図)。また、ホットプレス法では、金属に限らず触媒選択の自由度が高い。高活性、かつ化学的に安定な IrO₂ 触媒を膜に接合できる。

第5図に、スクリーン印刷で陽極に IrO₂、陰極に Pt 黒を形成したホットプレス膜の電解結果を示す。触媒と Nafion[®] 溶液の混合インクを2~3回繰り返して印刷することにより所定の触媒厚さにする。このとき、膜と電極触媒界面で Nafion[®] が不足するとホットプレス後の膜と電極触媒の密着性が悪くなり、電圧が急激に上昇する現象が見られた。膜との界面で Nafion[®] の割合を増やし、触媒表面では触媒の割合を増やして傾斜組成にすることにより、電圧上昇はなくなることがわかった。



第4図 ホットプレス法による電極膜接合体のモデル
Fig. 4 Model of membrane electrode assembly processed by hot-press method.

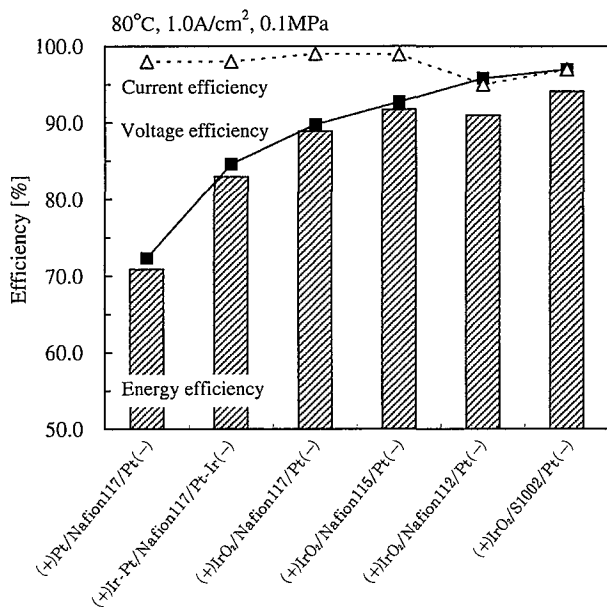


第5図 ホットプレス法(スクリーン印刷)における電極膜密着性の改善効果
Fig. 5 Improvement effect of contact strength between electrocatalyst and membrane in screen printing and hot-press method.

3. 水電解の高性能化

電解電圧は、理論分解電圧、陽極過電圧、陰極過電圧およびオーム損失(膜抵抗、接触抵抗を含む)の和である。電解電圧を下げ電力原単位(kWh/Nm³-H₂)を低減するには、陽極過電圧と膜抵抗を下げる事が重要である。陽極過電圧の低減は、すでに述べたように IrO₂ を陽極触媒として使用することにより達成される。膜抵抗の低減のためには、膜厚を薄くし EW 値の低い膜を使用する。

第6図に、膜の種類を変えて陽極に IrO₂、陰極に Pt 黒を形成したホットプレス膜の電解性能を化学メッキと比較して示した。このホットプレス膜には、スプレー塗布で形成した触媒フィルムを用いた。



第6図 種々の電極膜接合体の電解性能
Fig. 6 Electrolysis performance of various membrane electrode assemblies.

Nafion[®] 117, 115, 112はEW=1100で乾燥状態での膜厚がそれぞれ180, 120, 50 μ mである。Aciplex[®] S-1002はEW=950で膜厚が50 μ mである。ここで、図中の値は、

$$\text{電圧効率 (\%)} = (\text{理論稼働電圧} / \text{実際の電解電圧}) \times 100$$

$$\text{電流効率 (\%)} = (\text{実際の水素発生量} / \text{理論発生量}) \times 100$$

$$\text{エネルギー効率 (\%)} = \text{電圧効率} \times \text{電流効率} / 100$$

である。

膜厚が薄くなるとともに電圧効率が上がり、EW

の低い(イオン交換容量の高い)Aciplex[®] S-1002で、80 $^{\circ}$ C、1 A/cm²における電圧効率は97%に達した。しかし、薄膜では対極への水素あるいは酸素の透過量が増加するため、電圧効率が向上する反面、電流効率が低下する。結果として、最も膜抵抗が低いAciplex[®] S-1002で94%のエネルギー効率が得られた。対極へのガス透過量は、電極触媒の構造を多孔質化し、発生した水素と酸素を速やかに触媒層から離脱させることにより低減することが可能である。今後、さらにエネルギー効率の向上が期待される。

むすび

本稿では、高分子電解質膜への電極触媒の接合方法を中心に述べたが、他にもモジュール化技術、装置化技術の集積がHHOGには必須である。これらについては別の機会に改めて触れたい。

燃料電池自動車の開発や、燃料電池と水電解の両機能を併せ持つ再生型燃料電池の開発も進められている。21世紀を迎え、水素エネルギー時代は着実に近づいており、高分子電解質膜を用いた電極触媒接合技術の更なる革新が望まれる。

[参考文献]

- 1) T. D. Gierke, Electrochem. Soc., Fall Meeting (1977)
- 2) M. H. Miles and M. A. Thomason, J. Electrochem. Soc., 123 (10) 1459-1461 (1976).
- 3) 竹中啓恭, 鳥養栄一, 特開昭55-38934 (1980)
- 4) US Patent 3297484 (1967)
- 5) 谷俊宏ほか, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集, No. 97-25 (1997)
- 6) 横山直也ほか, ソーダ工業技術討論会講演要旨集, 23, 104-107 (1999)
- 7) M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution", Houston, NACE (1974)
- 8) US Patent 5211984 (1993)