

高耐久・低コスト燃料電池 UEA の開発

Development of High-durability and Low-cost UEA for Fuel Cell Stack

加藤 高士¹

Takashi KATO

山本 昌邦¹

Masakuni YAMAMOTO

金岡 長之³

Nagayuki KANAOKA

中原 章¹

Akira NAKAHARA

寺田 聡¹

Satoru TERADA

大倉 拓也¹

Takuya OHKURA

野田 明宏²

Akihiro NODA

要 旨

Honda の新構造燃料電池スタックの中で、発電を担う Membrane Electrode Assembly およびその外周樹脂枠構造体から構成される、Unitized Electrode Assembly において、従来燃料電池スタックに対して出力性能を維持しながら、耐久性の向上とコストの低減を実現した Unitized Electrode Assembly 仕様を構築した。具体的には電極触媒への Pt 合金触媒の適用による活性向上から Pt 量を従来仕様に対し 1/5 に低減し、電解質膜の膜厚を 3/5 に低減した。また、外周樹脂構造体に対しては、汎用樹脂フィルムを採用することで従来の射出成型品からコストを 1/2 以下に低減した。

上記変化点に伴う耐久性の観点では、Unitized Electrode Assembly 各部材の劣化モデル構築と精度向上に取り組み、得られたモデルをベースに材料仕様限界範囲を運転制御へ反映することで、さらなる耐久性と低コストの両立を達成した。

ABSTRACT

Honda's newly structured fuel cell stack features a Unitized Electrode Assembly, which consists of a Membrane Electrode Assembly that generates electricity and an outer resin frame structure. Specifications of the Unitized Electrode Assembly were developed that have greater durability and lower cost than the previous fuel cell stack, while maintaining its output performance. Specifically, the amount of Pt was reduced to 1/5 that of the previous specifications due to increased activity by using a Pt alloy catalyst for the electrode catalyst, and the thickness of the electrolyte membrane was reduced to 3/5. For the outer resin structure, the cost was reduced to less than half that of the previous injection-molded product by using a general-purpose resin film.

As for the durability associated with the above-mentioned changes, the researchers developed degradation models for the various components of the Unitized Electrode Assembly and worked to increase the accuracy of those models. These efforts achieved both increased durability and lower costs by reflecting the material specification limit ranges in operation control based on the models obtained.

1. まえがき

2023 年 7 月に地球沸騰化の時代と警告される⁽¹⁾まで地球温暖化は深刻化している。2023 年に開催された Conference of the Parties(COP)28 では、2015 年の COP21 で採択されたパリ協定の 1.5°C 目標達成に向けては隔たりがあることが明らかになり⁽²⁾、気温上昇の要因で

ある温室効果ガス排出の低減や吸収に向けた動きが活発化している。

特に水素についてはカーボンニュートラルだけでなくエネルギーレジリエンスの観点でも重要視されている⁽³⁾。

Honda では水素エネルギーの可能性に着目し、1980 年代後半より燃料電池の基礎研究を開始した。現在では乗用車だけでなく、商用車や定置電源など、幅広く様々な用途

¹ 先進パワーユニット・エネルギー研究所

E-mail: takashi_kato@jp.honda

² 先進パワーユニット・エネルギー研究所、博士(工学)

³ American Honda Motor Co., Inc.

に活用するために、さらなる耐久性の向上とコストの低減が急務となっている。

こうした中、Honda はゼネラルモーターズと共同で開発した新構造燃料電池スタックにおいて、従来燃料電池スタックに対して出力性能を維持しながら、耐久性を 2 倍以上、コストを 1/3 に低減した⁽⁴⁾。

その発電機能を担う Membrane Electrode Assembly (MEA) およびその外周樹脂枠構造体から構成される、Unitized Electrode Assembly (UEA) において、従来の UEA では耐久性を確保するために電極触媒の白金 (Pt) やプロトン輸送を担うフッ素系の高分子電解質であるアイオノマー成分を多く適用しており、コストへの影響が大きくなっていた。また、外周樹脂構造体は発電セルの構成から射出成型を選択していたため、成型性から 250 μm 以上の厚みが必要となり、セルを薄くして出力密度を向上させることが容易ではなかった。

2. 開発のねらい

従来スタックの UEA 構造を Fig. 1 に示す。発電セルは 3 枚のステンレス (SUS) 製セパレーターで、2 枚の UEA を挟む構造となっている⁽⁵⁾。この発電セルを数百枚積層してスタックが構成されている。また、UEA は MEA とその外周の樹脂構造体で構成されている。従来 UEA での材料コスト比率を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように、カソード触媒および電解質膜のコスト割合が高い。電極触媒の Pt と電解質膜の主成分であるアイオノマーは高価でかつ量産効果も得にくいため、UEA のコスト低減には使用量を低減する対策が効果的である。

また、3 番目にコストへの影響が大きなガス拡散層 (Gas diffusion layer: GDL) に関しては量産によるコスト低減効果が見込めたことから、4 番目にコストへの影響が大き

く、出力密度の向上を図れる外周樹脂構造体の構造簡素化に注力することとした。

よって、従来の燃料電池スタックに対して同等以上の出力性能と耐久性を確保しつつ、以下を実現することを開発の狙いとした。

- (1) 電極触媒の Pt 量の低減
- (2) 電解質膜のアイオノマー量の低減
- (3) 外周樹脂構造体の構造簡素化

また、MEA の耐久性は Pt やアイオノマーの使用量低減と背反の関係であり^{(6), (7)}、耐久性確保とコスト低減の両立は課題の一つとなる。耐久性の影響度と材料の劣化因子を定量的に表現可能な UEA 各部材の劣化モデルを構築した。そのモデルをベースに材料の仕様限界に対して適切な運転環境となるよう制御をおこなうことで耐久性の確保を合わせて実施した。

新構造スタックの UEA 構造を Fig. 3 に示す。発電セルは 2 枚のバイポーラプレート (Bipolar plate: BPP) で、1 枚の UEA を挟む構造となっている⁽⁴⁾。そこで UEA の耐久性の向上とコスト低減を両立させた技術内容について紹介する。

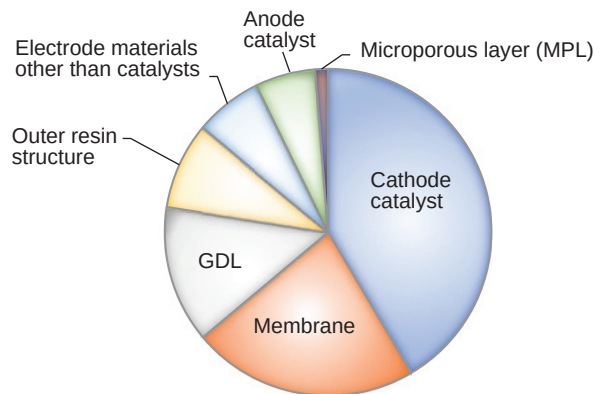


Fig. 2 Material cost breakdown in previous UEA

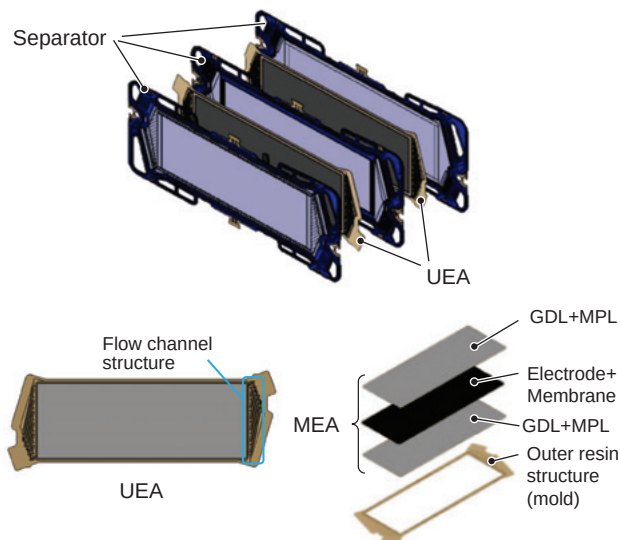


Fig. 1 Structure of previous power generation cell and UEA

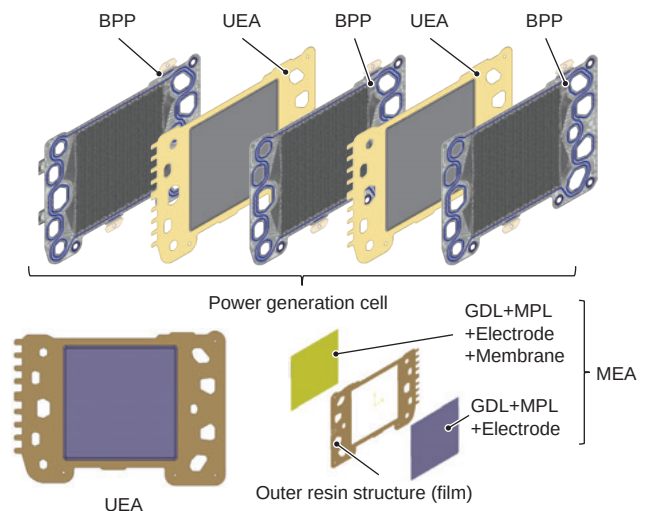


Fig. 3 Structure of new power generation cell and UEA

3. 電極触媒の Pt 量の低減

3.1. Pt 合金触媒

電極触媒には貴金属の Pt が適用されている。そのため、コスト低減には Pt 量の低減が効果的である。しかし、Pt 量の低減により発電に有効な Pt 表面積が減少すると発電性能が低下する。発電性能は発電に有効な Pt 表面積と触媒活性の積で求められる⁽⁸⁾。そこで、従来の UEA で適用していた Pt 触媒に対し、触媒活性の高い Pt 合金触媒の採用により活性向上を図った。Pt 合金触媒適用による性能向上効果を Fig. 4 に示す。Pt 合金を担持させるカーボンとしては多孔質カーボンを採用し、アイオノマーが浸入できないカーボン細孔内にも Pt 合金粒子を担持した。これによりアイオノマーによる触媒被毒を抑制できること⁽⁹⁾、Pt 合金化による酸素還元反応の効率向上⁽¹⁰⁾と合わせて、従来の Pt 触媒に対し 2 倍以上の活性向上を実現した。Pt 合金触媒の採用により従来同等の触媒活性を実現したことから、Pt 触媒と同等のセル電圧を得るための Pt 表面積を 1/4 程度に低減することができた。また、出力確保のためには電流密度を引き上げた際に電圧低下を抑制することが必要である。電圧低下抑制のために、Pt 合金担持率を 3/5 へ低減することで、高電流密度での酸素還元反応を確保し目標のセル出力を達成した。さらに、次節で述べる劣化モデルを構築し、運転環境を適正に制御することで性能低下を抑制している。

上記により、従来と同等の発電性能を確保しながら、Pt 量をスタックあたりで 1/5 に低減した。

3.2. 電極触媒の劣化の抑制

Pt 量を低減したことにより発電に有効な Pt 表面積の減少によるセル電圧低下への影響は大きくなる。そのため、電極の劣化による発電に有効な Pt 表面積の減少を抑制する必要がある。

電極触媒の劣化メカニズムを Fig. 5 に示す。燃料電池の発電域である 0.6 から 0.8 V では負荷変動による電圧変動により、Pt 表面が酸化・還元され、Pt が溶出と析出を繰り返す。

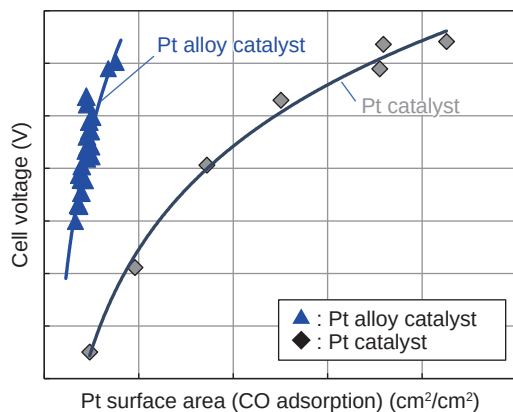


Fig. 4 Performance comparison of Pt catalyst and Pt alloy catalyst

返すオストワルド成長により Pt 表面積の減少が発生する。起動時や開回路電圧付近での発電により、電圧が 0.85 V を超えると Pt の酸化による溶出量が増加する。さらに、起動時においてアノード極に酸素が存在すると 1.5 V 程度までカソードの電位が上昇し、Pt 粒子の粒径増大に加えて、担体カーボンも劣化することが知られている⁽¹¹⁾。そのため、停止中にアノード極が空気環境にならないような制御を実施してカソードの電位上昇を抑制している。また、運転中の劣化に対しては劣化モデルを構築し、後述の電解質膜と共に温度低下など運転条件の設定により劣化を抑制した。

電極の劣化モデルは約 50 cm² の発電面積を有する単セルを用い、実験計画法による耐久テストにより劣化因子とその影響度を確認し、モデル構築をおこなった。Fig. 6 に電位と保持時間に対する劣化影響の確認結果を示す。

Fig. 6 と同様に温度および湿度の影響も実験計画法で確認した結果より、式 (1) に示す温度、湿度および電位によって構成されるモデルを構築した。高温、高湿度および高電位になるほど劣化が促進される⁽¹²⁾。

$$\theta_i = k_i(V, t) \times k_{Temp}(V, Temp) \times k_{RH}(V, RH) - r_i(V, t) \times r_{Temp}(V, Temp) \times r_{RH}(V, RH) \quad (1)$$

θ_i : 発電に有効な Pt 表面積の減少量

t : 時間

$Temp$: 温度

RH : 湿度

V : 電位

k : 高電圧側の係数

r : 低電圧側の係数

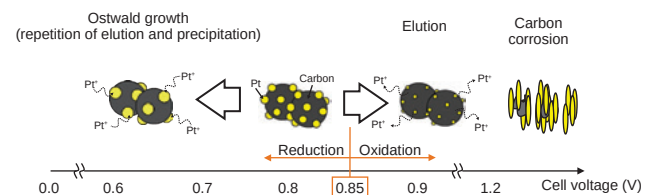


Fig. 5 Mechanism of electrode catalyst degradation

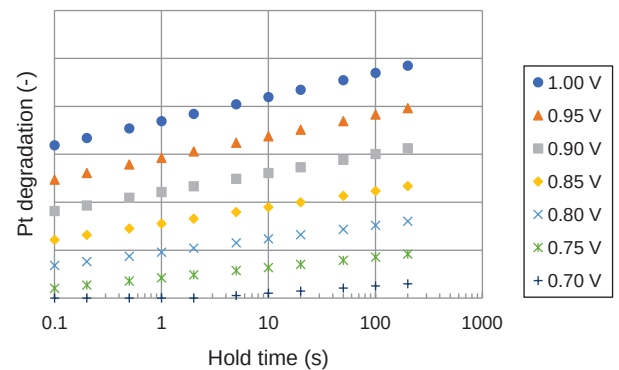


Fig. 6 Effect of potential and time on Pt degradation at 80°C

FC システムでの耐久試験をおこなった際の運転履歴から式 (1) より算出される発電に有効な Pt 表面積の推移と耐久テスト完了後の実測値の比較を Fig. 7 に示す。目標とする性能は達成しているが、モデルによる予測よりも実測の方が、劣化が進行している結果であった。これは、運転履歴を用いた計算に使用している温度が冷却水の温度を使用しているためと考えられる。触媒近傍の温度は過電圧による発熱により冷却水温よりも高いためである。この予実のかい離を性能に置き換えると約 5 kW の差となるが、必要な耐久性は確保することができていることを確認した。今後、残寿命予測のさらなる精度向上は必要である。

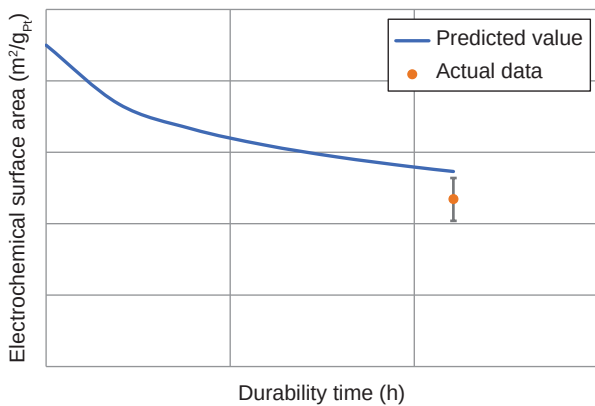


Fig. 7 Comparison of actual and predicted electrode degradation during FC system durability testing

4. 電解質膜のアイオノマー量の低減

4.1. 電解質膜の薄肉化

電解質膜の薄肉化はコスト低減以外にも、プロトン導電性の向上による発電性能の向上とカソードからアノードへの水移動量を増加させ、膜の保水性や発電セル内のフラッディング抑制に効果的である。一方で、電解質膜はカソードとアノードのガスを遮断する機能が求められるため、薄肉化によりガスの透過量が増加し、燃費の低下が懸念される。そのため、発電性能と燃費影響を考慮した結果、薄肉化に伴う化学劣化および機械劣化への対処および独自の新しいMEAコーティングプロセスと配合を採用することで、従来のスタックに比べて電解質膜の厚さを 3/5 まで減らすことができた。

4.2. 電解質膜の化学的劣化への対処

電解質膜の劣化は化学的な劣化と機械的な劣化がある⁽¹³⁾。

電解質膜の化学的な劣化のメカニズムを Fig. 8 に示す。発電反応で副次的に生成される H_2O_2 と Fe イオン等との反応により OH ラジカルが生成される。 OH ラジカルにより電解質膜の主鎖末端が攻撃されるアンジッピング反応

や主鎖切断により分子量が低下する。主鎖切断が発生すると末端基が増加するため、加速度的に劣化が促進する⁽¹⁴⁾。劣化は高温、低加湿になるほど促進することが知られている⁽¹⁵⁾。劣化の起点となる H_2O_2 の生成はカソード側からアノード側に透過する酸素の量の影響も大きいと考えられる。膜厚を低減することによりガスの透過量は増加するため、劣化の促進が懸念される。

Fig. 8 に示す劣化メカニズムより、電極の劣化と同様に、温度および湿度、さらに電流および O_2 分圧の影響を単セルでの実験計画法により確認し、式 (2) に示す電解質膜の劣化モデルを構築した。式 (2) は化学的な劣化ストレス量を示し、そのストレス量と分子量保持率の関係を式 (3) に示す。耐久性の確保に対しては電極と同様に劣化モデルを構築し、運転環境の制御をおこなった。

$$S_C = \exp(C_{\text{Temp}} \times \text{Temp} + C_{\text{RH}} \times \text{RH} + C_J \times J + C_1) \times C_{\text{PO}_2} \times P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

$$Mw = \exp(C_{\text{Sc}} \times S_C \times t) + C_2 \quad (3)$$

S_C : 化学劣化ストレス

Mw : 分子量保持率

t : 時間

Temp : 温度

RH : 湿度

J : 電流密度

P_{O_2} : O_2 分圧

C : 各劣化要素に対する係数

式 (2) に示すように、劣化モデルは温度、湿度、電流密度、酸素分圧によって構成される。特に湿度に対しては低湿度になると膜の劣化が一気に促進するため、スタックへの投入湿度を一定値以上となるよう運転する制御をおこない耐久性を確保している⁽¹⁶⁾。

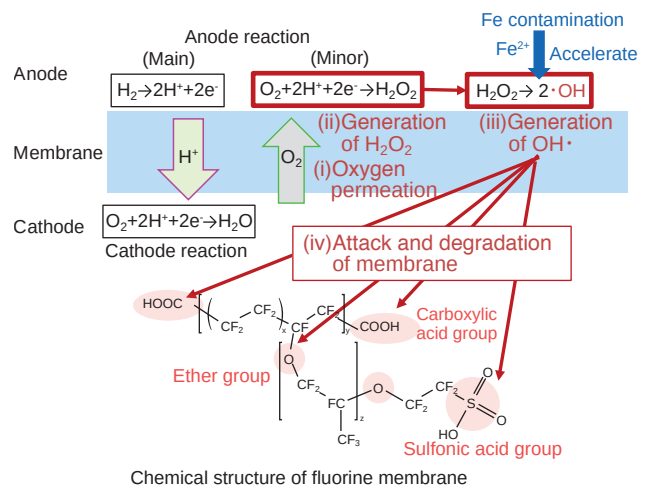


Fig. 8 Mechanism of membrane chemical degradation

FC システムでの耐久試験をおこなった際の運転履歴から式 (2) および (3) により算出される電解質膜の分子量保持率の推移と耐久テスト完了後の実測値の比較を Fig. 9 に示す。実測値の幅は積層位置およびセル面内の複数個所の実測値のばらつきを示す。予測値に対し、実測値は劣化が推進している結果であった。必要な耐久性は確保できていることを確認できているが、このかい離は Fe 混入による劣化の加速によるものと推定される。耐久テスト時に混入した最大の Fe 量より劣化加速を考慮した場合は実測値のばらつき下限とほぼ一致することが確認できている。

4.3. 電解質膜の機械的劣化への対処

電解質膜の湿度変化による膨潤収縮の繰り返しにより発生する電解質膜の機械的な劣化は電極のクラックにより加速する⁽¹⁷⁾。

電極のクラックに対しては、電極インク成分の適正化及び表面性状の品質管理によりクラック自体の発生頻度を抑制した。また、高強度の膜補強材の採用により、クラック部に発生する電解質膜の劣化ストレスに対するタフネスを向上させ、クラック影響の抑制を実現している。

5. 外周樹脂構造体の構造簡素化

5.1. 樹脂フィルム

外周樹脂構造体の構造簡素化に対しては、セパレーターに流路構造を集約したことで、UEA の樹脂枠に流路構造が不要となり、本 UEA では汎用樹脂フィルムの打ち抜き成型に置換して⁽¹⁸⁾外周構造を簡素化した。フィルムの適用が可能となったことから、BPP の材質である SUS 材と線膨張係数が近い、汎用樹脂フィルムを貼り合わせる構造を採用し、Fig. 3 に示すような UEA 構造とした。

従来では高価なエンジニアリングプラスチックの精密射出成形を採用していた。射出成型では成型性から 250 μm 以上の厚みが必要であったが、汎用樹脂フィルムを適用す

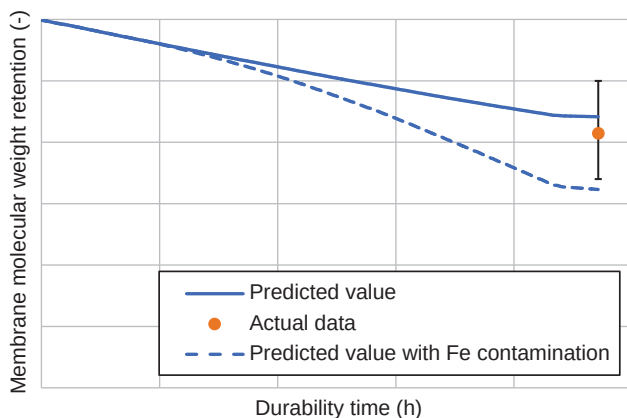


Fig. 9 Comparison of actual and predicted membrane degradation during FC system durability testing

ることで厚みを 50% 以上低減することが可能となり、容積出力密度の向上を図ることができた。さらに、1 枚あたりで従来からコスト半減も達成した。

5.2. 強度耐久性

樹脂フィルムは Fig. 3 で示したように、BPP に挟持されている。発電時には BPP の流路に流れるカソードガスとアノードガスのガス差圧による応力が樹脂フィルムに発生する。その応力の緩和のために BPP による樹脂フィルムの保持間距離を設定した。また、発電により水が生成する燃料電池では加水分解による化学的な劣化が起こる。そのため、化学的な劣化による樹脂フィルムの強度低下を考慮し、カソードとアノード間のガス差圧に対する機械強度設計をおこなった。

ガス差圧に対しては、Fig. 10 に示すように有限要素法のシミュレーションにより BPP による保持間の距離と発生する応力の関係を確認し、BPP での拘束間の距離を管理することで発生応力を抑制した。結果として十分な強度耐久性を確保できた。

6. まとめ

新構造燃料電池スタックに適用されている低コスト UEA はゼネラルモーターズとの共同開発により、従来 UEA に対し以下を達成した。従来燃料電池スタックに対し、出力性能を維持しながら、耐久性 2 倍以上、コスト 1/3 低減の実現⁽⁴⁾に貢献した。

- (1) 劣化抑制予測をおこなった Pt 合金触媒、多孔質カーボンおよび低担持率化の適用により、電極の Pt 量を 1/5 に低減した。
- (2) 化学・機械的劣化の対処および独自のコーティングプロセスの採用により電解質膜の膜厚を 3/5 に低減した。
- (3) 外周樹脂構造体の構造簡素化をおこなうことで、肉厚を 1/2 に低減した樹脂フィルムを適用できた。

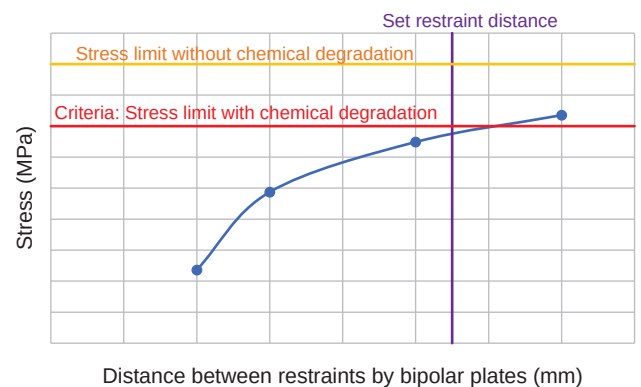


Fig. 10 Relationship between stress and retention interval distance by BPP

参考文献

- (1) <https://press.un.org/en/2023/sgsm21893.doc.htm>, (参照 2024/5/31)
- (2) https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/cop28_01.html, (参照 2024/5/31)
- (3) <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2021/html/1-3-2.html>, (参照 2024/5/31)
- (4) 石川暢一, 岩井田学, 内藤秀晴, 稲井滋, 吉田弘道, 室本信義: 高耐久・低コスト新構造燃料電池スタック, Honda R&D Technical Review, Vol. 37, p. 19-25
- (5) 菊池英明, 加地勇人, 西山隆之, 小此木泰介, 原田仁: CLARITY FUEL CELL 搭載の新型燃料電池スタックの開発, Honda R&D Technical Review, Vol. 28, No. 2, p. 44-51
- (6) Kocha, S. S.: Chapter 3 - Electrochemical Degradation: Electrocatalyst and Support Durability, Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation, ACADEMIC PRESS, p. 89-214, (2012), doi: 10.1016/B978-0-12-386936-4.10003-X
- (7) Zatoń, M., Rozière, J., Jones, D. J.: Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review, Sustainable Energy & Fuels, Royal Society of Chemistry, Vol. 1, Issue 3, p. 409-438, (2017), doi: 10.1039/C7SE00038C
- (8) Vielstich, W.: Ch. 43 Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model, Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, Wiley, Vol. 5 and 6, p. 631, (2009)
- (9) 豊田章男, 高橋剛, 井田敦巳, 奥村暢夫, 中村謙五, 山下顕: 第2世代燃料電池システムの開発, 一般財団法人機械振興協会, 第56回機械振興賞受賞者業績概要, p. 25-28, (2022), <https://www.jspmi.or.jp/system/file/3/1381/N56-07.pdf>, (参照 2024/5/31)
- (10) Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M.: Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 146 No. 10, p. 3750-3756, (1999), doi: 10.1149/1.1392544
- (11) Reiser, C. A., Bregoli, L., Patterson, T. W., Yi, J. S., Yang, J. D., Perry, M. L., Jarvi, T. J.: A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 8, No. 6, p. A273-A276, (2005), doi: 10.1149/1.1896466
- (12) 山本昌邦, 松森裕史: Pt ストレスを指標とする燃料電池電極触媒の劣化予測, Honda R&D Technical Review, Vol. 28, No. 1, p. 37-44
- (13) 陣内亮典: 燃料電池の原理と応用, 280p., (2023)
- (14) Hommura, S., Kawahara, K., Shimohira, T., Teraoka, Y.: Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155, No. 1, p. A29-A33, (2008), doi: 10.1149/1.2800171
- (15) Perry, M. L., Daring, R. M., Kandoi, S., Patterson, T. W., Reiser, C.: Operating Requirements for Durable Polymer-Electrolyte Fuel Cell Stacks, Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer, p. 399-417, (2009), doi: 10.1007/978-0-387-85536-3_20
- (16) 尾崎浩靖, 山崎薫, 小川隆行, 間庭秀人, 三浦種昭, Todd W. HUSTON: 新型燃料電池システムの開発, Honda R&D Technical Review, Vol. 37, p. 12-18
- (17) Uchiyama, T., Kato, M., Ikogi, Y., Yoshida, T.: Mechanical Degradation Mechanism of Membrane Electrode Assemblies in Buckling Test Under Humidity Cycles, Journal of Fuel Cell Science and Technology, ASME, Vol. 9, Issue 6, 061005 (8 pages), (2012), doi: 10.1115/1.4007814
- (18) https://global.honda.jp/tech/Hydrogen_Fuel_Cell_System_FC/, (参照 2024/5/31)

■著者■



加藤 高士



中原 章



大倉 拓也



山本 昌邦



寺田 聡



野田 明宏



金岡 長之