

昭和 55 年 度

サンシャイン計画委託研究開発成果報告書

燃 料 電 池 の 研 究

(アルカリ水溶液電解質燃料電池の研究)

昭和 56 年 3 月

NEDO 図書・資料室



010018339-1

富士電機製造株式会社

「燃料電池の研究（アルカリ水溶液電解質燃料電池の研究）」

富士電機製造株式会社

昭和 5 6 年 3 月 264 頁

研究目的

燃料電池の大形化，高電圧化，低価格化を考慮した最適な概念設計を行うとともに，実用化に適した電極材料，触媒の選択及びセル構造の検討を行うことを目的とした。

目 次

1. は じ め に	1
2. 概 要	2
3. 触媒電極の研究	8
3.1 触媒電極構造の研究	8
3.1.1 水素電極の研究	9
(1) ラネーニッケル系触媒電極	9
(2) 白金添加炭素触媒電極	28
(3) 評価のまとめ	33
3.1.2 酸素電極の研究	47
(1) 銀添加炭素触媒電極	47
(2) 白金添加炭素触媒電極	65
(3) 評価のまとめ	67
3.1.3 電極構造の改良	74
(1) 耐ガス圧性能の改良	74
(2) 結果の評価	79
3.1.4 電極製法の改良	94
(1) ドクターブレード法の研究	94
(2) 電極の評価	96
3.2 電極の連続放電試験	103
3.2.1 25 cm ² 電極による試験	103
(1) 水素電極	103
(2) 酸素電極	131
(3) 結果の評価	135
3.2.2 100 cm ² セルによる試験	169
(1) 連続放電試験	169
(2) 結果の評価	170
3.3 触媒電極のまとめ	171

4. セル構造の設計および製作	183
4.1 セル構造の改良	184
4.1.1 昭和54年度試作セルの分解調査	184
(1) 調査観察	184
(2) 結果の検討	186
4.1.2 1000 cm ² セルの研究	191
(1) 100 cm ² セルによる検討	191
(2) 1000 cm ² セルの設計, 製作	192
(3) 1000 cm ² セルの試験	196
4.1.3 モールドカーボン板を用いた100 cm ² セルの試験	213
(1) セルの運転	213
(2) 結果の検討	215
4.2 セル構成部材の研究	218
4.2.1 構成材料の物性	218
(1) カーボン板	218
(2) 液室スペーサ	222
(3) ガスケット	225
(4) 接 着 剤	227
(5) 電 極	230
(6) 結果の要約	230
4.2.2 バイポーラプレート用板材の試作	244
(1) モールドカーボン板の試作	244
(2) 樹脂枠付カーボン板の試作	248
(3) 結果の検討	250
4.3 セル構造のまとめ	250
5. 今後の課題	252
6. おわりに	264

1. はじめに

富士電機製造株式会社はサンシャイン計画の水素エネルギー技術の研究開発のうち、水素利用技術の研究の一つである燃料電池（アルカリ水溶液電解質燃料電池）の研究を昭和53年度より委託され、研究を進めてきた。

第一年度である昭和53年度には、出力100kWの燃料電池を対象にした概念設計と、実用化に適した触媒、電極材料の選択、および概念設計の結果を反映させた単セル構造の試作を行った。

第二年度である54年度には、53年度に選択した触媒および電極材料について高性能化の検討と製法の改良を行った。また、53年度試作の1000cm²単セルの試験により機能、構造などを評価し、単セル構造と製造方法に改良を加えるとともに、電極以外の単セル構成部材（セル枠体、スペーサ類、シール材料など）の材質、使用条件、構造、製作方法などにつき調査し試験を行った。

55年度は、これまでに検討してきた触媒電極について、3000時間の連続放電を行って電極性能を評価した。また54年度試作の4セル積層電池を分解調査し、この結果を基にセル構造を改良して試験評価した。電極以外の単セル構成部材については、モールドカーボン板について、製法を検討し、ガスケット材料であるゴムについても長期耐久性を試験した。これらの研究結果の概要を第2章に、詳細を第3章触媒電極の研究、第4章セル構造の設計および製作に記し、今後の研究課題を第5章にまとめた。

研究実施責任者 富士電機製造株式会社

エネルギー技術開発部主幹技師	小 林 喬
“ 主査	田 島 博 之
“	小 関 和 雄

2. 概 要

2.1 従来の経過

昭和53年度。出力100kWの燃料電池を対象に概念設計を行った。まず各種運転方式について熱、物質収支を計算し、水素ガス循環を主体とする方式が良いと考察した。さらに共通電解液に基づく漏洩電流による電力損失を計算し、電解液系統を5ブロック程度に分けると損失を数%以下に抑えられる結果を得た。また電極面での漏洩電流分布測定結果から、電極への悪影響は電解液出入口の形状を工夫することにより防止できるものと考察した。

触媒および電極材料については、ラネーニッケル、白金添加活性炭、銀添加活性炭など、およびカーボニルニッケル、カーボン系材料などを対象に触媒の製法と電極構造などについて検討し、実用化に適した材料の選択を進めると共に電極製法の基礎を固めた。

セル構造については、概念設計の結果を反映させ、カーボン製パイボラプレートを用いたガスケットシールによる積層構造の単セルおよび8セル積層電池などの試設計、試作を行った。

昭和54年度。触媒電極については、酸素電極について活性炭担体に代る耐食性の優れたカーボンブラックおよびグラファイト担体を見だし、これを用いた銀添加炭素触媒電極、白金添加炭素触媒電極を試作し、評価した。水素電極については、ラネーニッケル触媒についてジルコニウム、鉄等の第三元素を含有した触媒が耐酸化性があり、寿命的にも安定であることがわかった。また白金添加活性炭水素電極については、金属ニッケル粉を混合することにより寿命に関して改良を行った。

電極製法に関しては、ドクターブレード法によるシート成形について検討し、膜厚精度および初期電極特性について、良好なものを得た。

単セル構造に関しては、53年度試作、電極面積1000 cm²の8セル積層電池のヒートサイクル試験および熱物質収支に関する試験を行い、本セル構造は機能的に問題がないとの結果を得た。また全接着方式による4セル積層電池を製作し、その性能を試験評価した。

セル構成材料については、市販品のうち、パイボラプレート材料、シーリング材料、電解液スペーサなどについて、実使用条件下における耐久性について評価した。

2.2 研究成果概要

(1) 触媒電極の研究

54年度までに検討した成果の上にたち、1000 cm^2 電極を主対象に高性能、長寿命化のための改良を続けると共に、実用に適した電極製法についても検討を続けた。

酸素電極については、54年度に見いだした耐食性の優れたカーボンブラックおよびグラファイト粉末と、55年度に新たに見いだした3種類のカーボンブラック粉末を担体とした銀触媒電極について、3000時間の連続放電試験を通じ評価を行った。この結果、高表面積を有するファーネスブラックおよび天然コロイド状黒鉛を担体とした電極が、電流密度100 mA/cm^2 および150 mA/cm^2 の放電において安定な性能を示した。白金添加炭素電極については、グラファイトを担体とした電極で初期特性が良好なものについて、連続放電により評価したがなお改良を要する。

水素電極については、これまでの研究で耐酸化性が確認されたジルコニウム-鉄、チタン-鉄、ジルコニウム、チタン-モリブデン等の第3元素を含有したラネーニッケル触媒電極について、3000時間の連続放電試験を実施した。この結果、ジルコニウムを添加した電極が、電流密度100 mA/cm^2 、150 mA/cm^2 の放電試験において安定な性能を示した。白金添加炭素電極については、活性炭を担体としたものが分極が少なく、寿命的にも安定であることが判った。その他グラファイトを担体とした電極についても連続放電試験を通じ評価した。第1図に酸素電極および水素電極の150 mA/cm^2 での連続放電試験例を示す。

連続放電試験においては、3000 $\text{mm H}_2\text{O}$ 以上のガス圧条件での寿命への影響についても検討した。このような高ガス圧下の作動のための電極としては、54年度に焼結ニッケル膜付電極を試作したが、本年度は焼結ニッケル膜について、さらに高耐圧でも特性が低下しない膜に改良した。また、焼結ニッケル膜と触媒膜の結着力を強化するためニッケル膜の製法に工夫をこらし、長期間の放電に十分耐えられる強度の電極を開発した。

電極製法については、従来のシート成形法に代わるドクターブレード法による製膜の検討を続け、54年度の研究では良好な電極特性の得られなかったラネーニッケル電極についても、電極膜の洗浄、乾燥方法の改良により、従来法に匹敵する特性を得た。このラネーニッケル極を含め、ドクターブレード法により製膜した各種水素電極、酸素電極についても、連続放電試験により評価した。

(2) セル構造の設計および製作

54年度はモールド成形によるカーボン板を機械加工したバイポーラプレートを用いた全接着方式の4セル積層電池(電極面積 1000 cm^2)を試作し、400時間以上にわたって試験を行い、機能的に問題ないとの結果を得た。本年度はこの電池を分解調査し、細部について接着部や電極の状態等について観察を行うと共に、接着したモールドカーボン板を 80°C 、10規定KOH水溶液中に長時間浸漬し、その接着強度の低下を測定した。この結果セル接着部について長期間の使用では一部剝離のおそれがあることを認めた。また接着試験片の結果からも、接着部強度の経時変化についてなお見きわめる必要があると考えられ、55年度の試作セルについては、ガスケットシールを主体とする容積効率の高い積層セルを設計、製作し、I-V特性の測定および550時間の連続放電試験を行った。第2図に試作セルを、第3図にI-V特性を示す。この試験から本セル構造が機能的に問題ないとの結果を得た。さらに、電極面積 100 cm^2 のカーボン製バイポーラプレートを用いたガスケットシール方式のセルによる2000時間の連続放電試験を実施し、これを確認した。この試験では同時に触媒電極の研究から得られたいくつかの電極を用いて、セルとしての性能を比較検討し、酸素電極については、天然コロイド状黒鉛を担体とした銀添加炭素電極が、水素電極については、ジルコニウムを含有したラネーニッケル電極が安定な性能を示すことを確認した。第4図に2000時間の連続放電試験例を示す。

100 cm^2 セルの連続放電試験においては、 $2000\text{ mm H}_2\text{O}$ のガス圧条件下でも935時間の連続放電を実施し、このような高ガス圧運転の寿命への影響も検討した。試験の結果は非常に安定した特性を示し、高ガス圧による運転がセル寿命の向上に効果があることが判った。

セル構造については、共通電解液に基づく漏洩電流によるカーボンプレートの電食を防ぐために、カーボン製バイポーラプレートの周囲に非導電性樹脂を用いた枠をモールド成形し、この中に電解液通路を設ける構造を提案した。また部分的な試作も行ない、適用可能な見通しを得た。

セル構成材料については、バイポーラプレートの材料であるモールドカーボン板について、長期間の耐食性に問題が見られたフラン樹脂を結合剤としたカーボン板に代り、本年度はポリフェニレンオキシド樹脂およびポリスルホン樹脂を結合剤としたカーボン板を試作し、耐食性を評価すると共に、樹脂含量、原料黒鉛粉の粒径および成型条件を固め、そ

の製法を確立した。またポリフェニレンオキシド樹脂カーボン板を機械加工したバイポーラプレートを上述の高ガス圧運転試験用のセルに用い、実使用下での耐久性を試験した。

ガスケット材料であるゴムについては、各メーカーの試作品を実使用条件下で長時間の耐久性試験を実施し、EPR系のゴム材料の中でこれまでより優れたものを見いだした。

2.3 今後の課題

(1) 触媒電極の研究

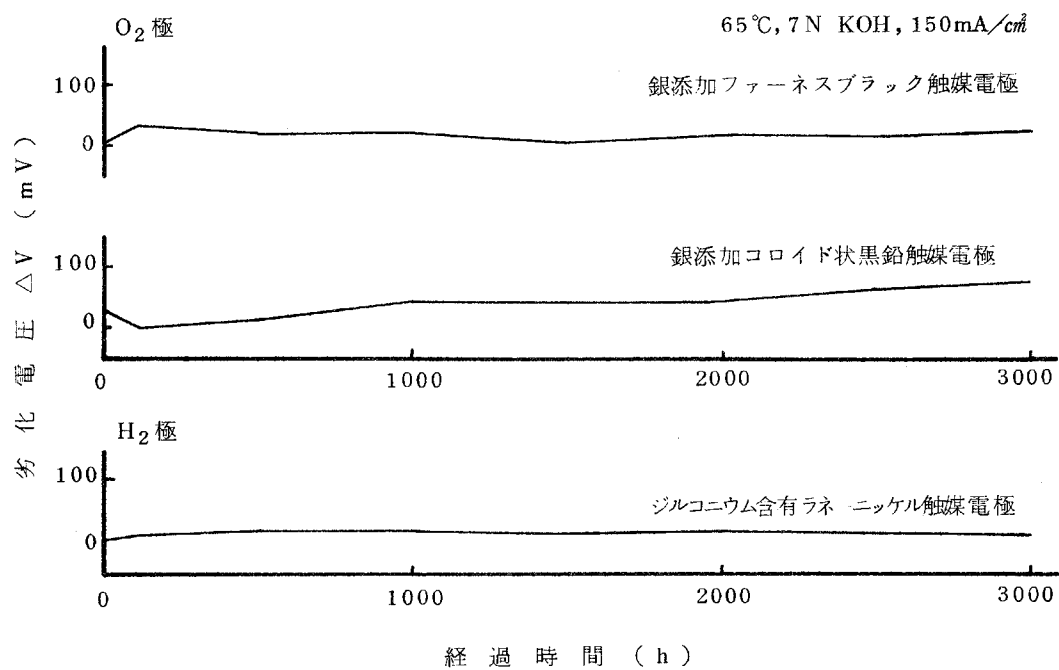
55年度までの研究で1000 cm²の電極を対象に、その製法を固めてきた。今後はさらに大形の電極について、これまでの研究で得られた電極性能を保証しうる製造条件を明らかにすることが必要である。

(2) セル構造の研究

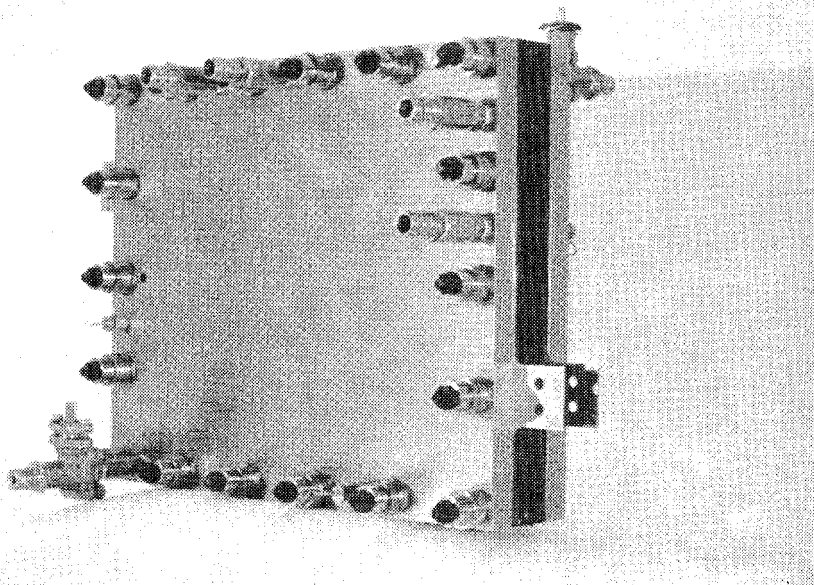
これまでの研究で得られた基本構造に基づき、さらに大面積電極のセル構造について詳細を検討することが必要である。

(3) 発電システムの研究

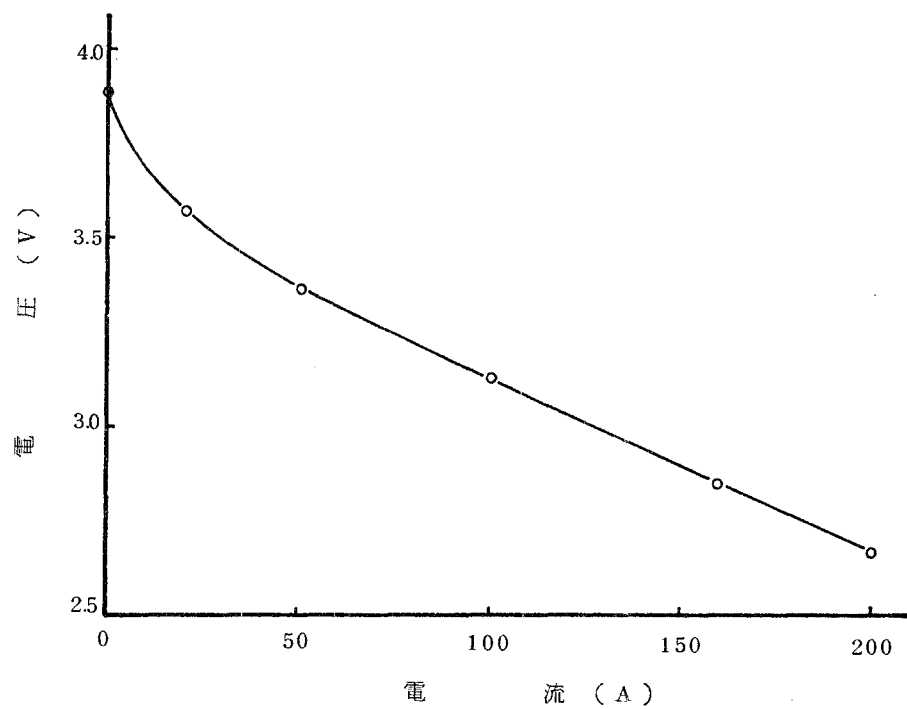
100 kWの概念設計をみなおすと共に、最終的には供給循環部、制御部、必要によっては直交変換装置を含めた100 kW発電システムを試作し、総合的に技術評価を行うことが大事である。



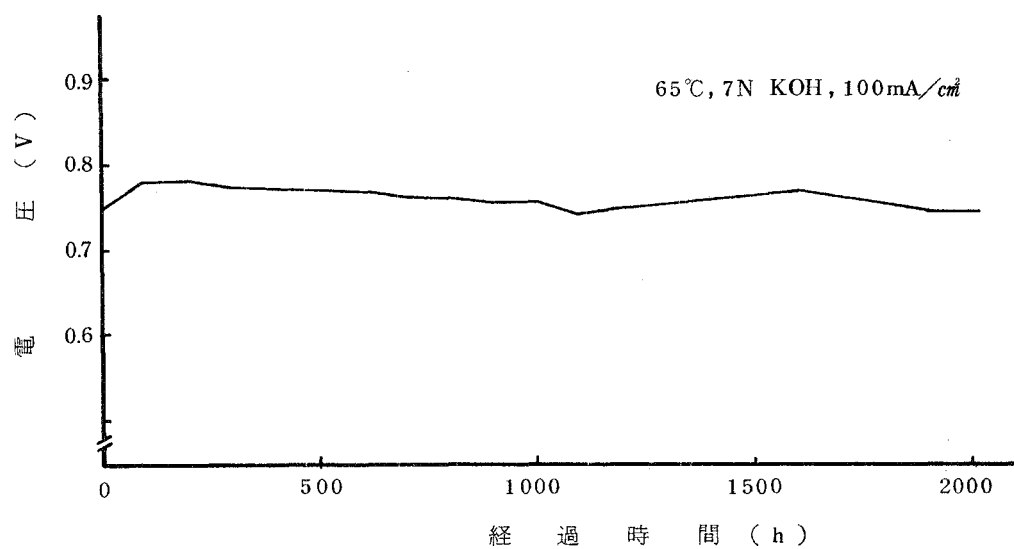
第1図 電極連続放電試験



第2図 試作電池 (4セル積層)



第3図 1000 cm^2 4セル積層電池の特性



第4図 1000 cm^2 セル連続放電試験

3. 触媒電極の研究

54年度までに検討した成果の上にたち、1000 cm^2 電極を主対象に高性能、長寿命化のための改良を続けると共に、実用に適した電極製法についても検討を続けた。

酸素電極については、54年度に見いだした耐食性の優れたカーボンブラックおよびグラファイト粉末と、55年度に新たに見いだした3種類のカーボンブラック粉末を担体とした銀触媒電極について、3000時間の連続放電試験を通じ評価を行った。この結果、高表面積を有するファーネスブラックおよび天然コロイド状黒鉛を担体とした電極が、電流密度100 mA/cm^2 および150 mA/cm^2 の放電において安定な性能を示した。白金添加炭素電極については、グラファイトを担体とした電極で初期特性が良好なものについて、連続放電により評価したがなお改良を要する。

水素電極については、これまでの研究で耐酸化性が確認されたジルコニウム-鉄、チタン-鉄、ジルコニウム、チタン-モリブデン等の第3元素を含有したラネーニッケル触媒電極について、3000時間の連続放電試験を実施した。この結果、ジルコニウムを添加した電極が、電流密度100 mA/cm^2 、150 mA/cm^2 の放電試験において安定な性能を示した。白金添加炭素電極については、活性炭を担体としたものが分極が少なく、寿命的にも安定であることが判った。その他グラファイトを担体とした電極についても連続放電試験を通じ評価した。

連続放電試験においては、3000 $\text{mm H}_2\text{O}$ 以上のガス圧条件での寿命への影響についても検討した。このような高ガス圧下の作動のための電極としては、54年度に焼結ニッケル膜付電極を試作したが、本年度は焼結ニッケル膜について、さらに高耐圧でも特性が低下しない膜に改良した。また、焼結ニッケル膜と触媒膜の結着力を強化するためニッケル膜の製法に工夫をこらし、長期間の放電に十分耐えられる強度の電極を開発した。

電極製法については、従来のシート成形法に代わるドクターブレード法による製膜の検討を続け、54年度の研究では良好な電極特性の得られなかったラネーニッケル電極についても、電極膜の洗浄、乾燥方法の改良により、従来法に匹敵する特性を得た。このラネーニッケル極を含め、ドクターブレード法により製膜した各種水素電極、酸素電極についても、連続放電試験により評価した。

3.1 触媒電極構造の研究

3.1.1 水素電極の研究

電極を高性能、長寿命とするためには、触媒活性の向上と共に、反応物質の拡散が良く、電解液で完全に濡れてしまわない電極構造にする必要がある。そのため、一般的には第3.1.1-1図に例示するような薄膜状多層構造電極とするが、反応ガスの拡散を良くし、液濡れ防止の役割をもつ電極の撥水層としては、昭和53、54年度の研究からグラファイト粉を原料とする膜の製法を確立した。また液側層としては、焼結ニッケル膜を用いることを昭和54年度から試みた。

水素電極については、昭和54年度の25cm²寿命試験において、この焼結ニッケル膜を付けたラネーニッケルS5電極が3000mmH₂Oの高ガス圧試験条件下で良好であったことから、昭和55年度は、高ガス圧条件での電極特性改良も含めて、ラネーニッケル系触媒及び少量の貴金属を添加した活性炭触媒電極について検討した。

(1) ラネーニッケル系触媒電極

昭和54年度に検討したラネーニッケル合金触媒（ラネーニッケルD3，ラネーニッケルS1，ラネーニッケルS2，ラネーニッケルS4，ラネーニッケルS5）の中から、特性の悪かったラネーニッケルS4触媒を除くラネーニッケルD3，ラネーニッケルS1，ラネーニッケルS2，ラネーニッケルS5触媒を用いた電極について、高ガス圧作動電極の特性改良、プレス条件の改良及び電極構造の改良を行なった。

a 高ガス圧作動電極の特性改良

昭和54年度は、ラネーニッケルS2電極（PTFE-D含量30部）の液側層に焼結ニッケル膜を付した高耐ガス圧電極を試作、評価したが、ガス圧が高くなる程分極が大きくなる傾向を示した。これは、ガス圧が高くなるに従い三相界面が触媒層から焼結ニッケル層に移行し、結果的に触媒層内で形成される三相界面の面積が少なくなるためと考える。そこで昭和55年度は、触媒層の撥水性を落して電解液の浸透性を高めることにより、高ガス圧下で三相界面が触媒層内に維持されるように、触媒層内のPTFE-Dの混合量を変えて、高ガス圧条件での特性を調べた。また、プレス圧力の影響についても検討した。

イ 実 験

電極の製法：ラネーニッケル S 1 合金，ラネーニッケル S 2 合金，ラネーニッケル S 5 合金，ラネーニッケル D 3 合金の $44\mu\text{m}$ 以下の粉末を展開（KOH水溶液でアルミニウムを溶出し，水洗真空乾燥，部分酸化を行なう）し触媒を製造した。第 3.1.1-1 表に合金成分，第 3.1.1-2 表に展開後の触媒成分を示す。電極は，上記触媒に PTFE-D（ポリ四弗化エチレン水性ディスパージョン，三井フロロケミカル製テフロン 30J）を加え，混練後シート状に成形した層を触媒層，グラファイト粉（ $44\sim 63\mu\text{m}$ ）に PTFE-D を加え混練後シート状に成形した層を撥水層とし，この両者を重ね，更に焼結ニッケル膜層（単層法焼結膜）を触媒層に重ねてプレスし電極とした。又，焼結ニッケル膜を使用しない場合は，ラネーニッケル層を PTFE-D の混合量を変えた二層（混合量の少ない方を液側層，多い方を触媒層とする）とし，撥水層との間にニッケル網を挟んでプレスし電極とした。

測定方法：電極の分極測定は，次の方法によった。面積 3.3cm^2 の円形に電極を切り出し，測定セル（第 3.1.1-2 図）にセット後，濃度が 7 規定の KOH 水溶液を入れた電解液槽に浸漬し，所定温度，ガス圧力（通常は 65°C $120\text{mm H}_2\text{O}\sim 6000\text{mm H}_2\text{O}$ ）で I-V 特性を測定した。I-V 特性は，電極に定電流電源より一定電流を流し，その時の電極電位をルギン管を用いて酸化水銀基準極に照合して測定した。

ロ 結果及び考察

1 PTFE-D 量の影響

各種電極について，PTFE-D 含量を 10 $\sim$ 30 部に変えて分極特性を試験した。結果を次の図に示す。

ラネーニッケル D 3：I-V 特性を第 3.1.1-3 図 $\sim$ 第 3.1.1-5 図に示し，まとめた図として第 3.1.1-6 図に示した。

ラネーニッケル S 1：I-V 特性を第 3.1.1-7 図 $\sim$ 第 3.1.1-9 図に示し，まとめた図として第 3.1.1-10 図に示した。

ラネーニッケル S 2：I-V 特性を第 3.1.1-11 図，第 3.1.1-12 図に示し，まとめた図として第 3.1.1-13 図に示した。

ラネーニッケル S 5：I-V 特性を第 3.1.1-14 図 $\sim$ 第 3.1.1-16 図に示し，まとめた図として第 3.1.1-17 図に示した。

これらの結果より，PTFE-D量を下げることにより概して高ガス圧時の特性が向上しているが，その傾向は触媒によって異なっており，それぞれ次の傾向を示した。

ラネーニッケル D 3 は，低ガス圧（ $250\text{ mm H}_2\text{O}$ ），高ガス圧（ $2000\text{ mm H}_2\text{O} \sim 4000\text{ mm H}_2\text{O}$ ），高電流密度（ 300 mA/cm^2 ）の条件において PTFE-D量が20部の電極が良好な特性を示している。PTFE-D量が10部の電極は，高ガス圧（ $2000 \sim 4000\text{ mm H}_2\text{O}$ ）でやや特性低下が見られ，PTFE-D量が30部の電極は，高電流密度（ 300 mA/cm^2 ）で特性低下を示し，又ガス圧が高ガス圧になるに従って特性低下を大きく示している。

ラネーニッケル S 1 は，PTFE-D量が10部，20部，30部と増えるに従って特性低下が見られ，中でも PTFE-D量が30部の電極は特性低下が大きい。又，低ガス圧（ $250\text{ mm H}_2\text{O}$ ）よりも高ガス圧（ $2000 \sim 4000\text{ mm H}_2\text{O}$ ）の方の特性が良好な値を示している。

ラネーニッケル S 2 は，PTFE-D量が10部の電極と PTFE-D量30部の電極では，PTFE-D量の少ない PTFE-D量10部の電極が良好な値を示している。PTFE-D量が10部，30部の両電極共，ガス圧を $2000\text{ mm H}_2\text{O}$ 程度にすると最も良い特性を示すが，ガス圧を $2000\text{ mm H}_2\text{O}$ より高くすると，ガス圧が高くなるに従って特性の低下を示す。

ラネーニッケル S 5 は，PTFE-D量が20部の電極が，低ガス圧（ $120\text{ mm H}_2\text{O}$ ），高ガス圧（ $3000\text{ mm H}_2\text{O} \sim 6000\text{ mm H}_2\text{O}$ ），高電流密度（ 300 mA/cm^2 ）の条件下でも良好な特性を示している。PTFE-D量が30部の電極は，PTFE-D量が20部の電極に比べ大きな特性低下を示し，高電流密度（ 300 mA/cm^2 ）の放電はできないことを示している。PTFE-D量が20部，30部の両電極共，ガス圧を高くするに従って特性もやや向上している。

ii プレス圧の影響

プレス圧力が高ガス圧時の特性に及ぼす影響を知るために，ラネーニッケル S 2 電極について，PTFE-D量が20部の条件で，プレス圧力を20，40，50 kgf/cm^2 と変えて，ガス圧が $120 \sim 6000\text{ mm H}_2\text{O}$ の範囲で分極特性を測定した。結果を第3.1.1-18図～第3.1.1-20図に，又まとめた図として第3.1.1-21図に示す。

プレス圧力が40 kgf/cm^2 の電極が，低ガス圧（ $120\text{ mm H}_2\text{O}$ ），高ガス圧（ $2000\text{ mm H}_2\text{O} \sim 6000\text{ mm H}_2\text{O}$ ）においても，安定した良好な特性を示している。このことから，

プレス圧力は $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ が適当であると思われる。

b プレス条件の改良（温度，時間）

昭和54年度の試作電極のプレス条件は， 350°C 3分間に設定したが，プレス条件は温度と時間の組合せによって電極特性に影響を与えるのでプレス温度と時間のいくつかの組合せについて，電極特性への影響を調べた。

イ 実 験

電極：液側層は焼結ニッケル膜，触媒層はラネーニッケル S 5 触媒に PTFE-D を 25 部混合した膜，撥水層はグラファイト粉末（ $44\sim 63\mu\text{m}$ ）に PTFE-D を 20 部混合した膜を使用した。

プレス条件： 330°C 4分， 370°C 4分， 350°C 3分， 350°C 4分の4種について行なった。プレス圧は， $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ とした。

ロ 結果及び考察

測定結果を第3.1.1-22図に示す。 330°C 4分間プレスの電極と 350°C 3分間プレスの電極が良好な値を示し， 350°C 4分間プレスと 370°C 4分間プレスの電極は，特性低下が大きい値を示している。このことから，PTFEの融点（ 327°C ）付近である 330°C では，プレス時間を長くしても特性の低下は起きず，PTFEの融点より高い 350°C ， 370°C では，プレス時間を長くすることでPTFEが軟化し触媒の表面を覆う割合が大きくなり三層界面の反応面積が減少し結果的に特性の低下が生ずると考えられる。

c 電極構造の改良（反応層の二層化）

高ガス圧時の特性を改良するためには，PTFE-D量を30部以下に下げる必要があることが判ったが，一方，後述する 25cm^2 寿命試験結果からは，PTFE-D量が20部の電極で，低ガス圧時に劣化が大きいことが判った。そこで，低ガス圧，高ガス圧の両条件においても特性及び寿命を満足させるために，触媒層の PTFE-D 量が20部と30部の二層にした電極を試作し特性試験を行なった。

イ 実 験

電極：液側層は焼結ニッケル膜，触媒層はラネーニッケル S 5 触媒で PTFE-D 量が 20 部，30 部の二層構造の膜，撥水層はグラファイト粉（ $44\sim 63\mu\text{m}$ ）に PTFE-D 量が 20 部の膜を使用し， 350°C $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 3 分間 プレスして製作し，又，比較のために，反応層の PTFE-D 量が 20 部と 30 部の単層構造の電極も製作した。

ロ 結果及び考察

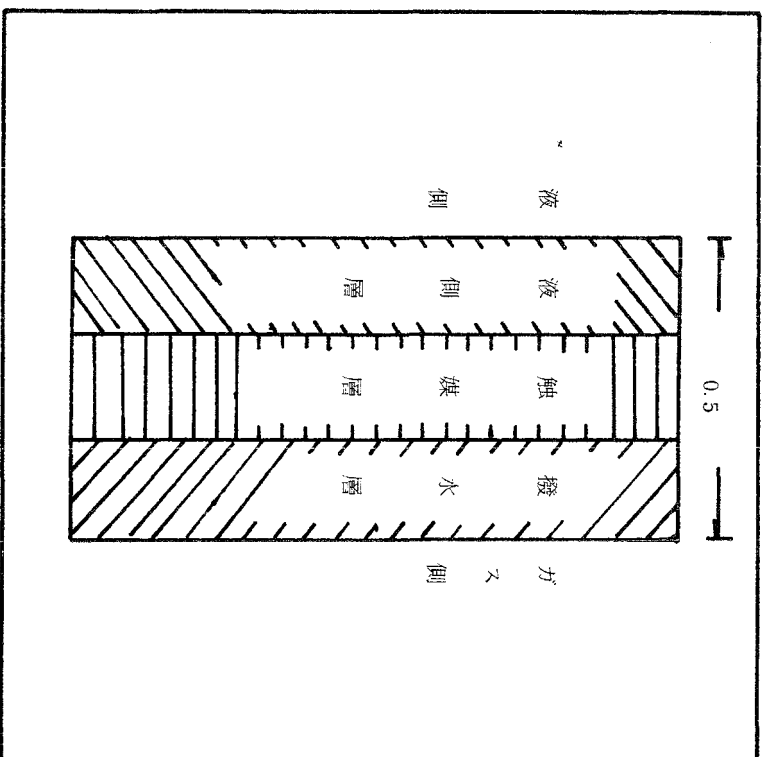
測定結果を第 3.1.1-23 図，第 3.1.1-24 図，第 3.1.1-25 図に示す。触媒層の PTFE-D 量が 20 部，30 部の二層構造の電極は，低ガス圧（ $250\text{mm H}_2\text{O}$ ），高ガス圧（ $2000\sim 4000\text{mm H}_2\text{O}$ ）時の特性が，触媒層の PTFE-D 量が 20 部の単層構造の電極とほぼ同等の良い特性を示している。又，後述する 25cm^3 寿命試験結果からも判断できる様に，低ガス圧下においても寿命的に安定であることを確認している。

3.1.1-1 表 ラネーニッケル合金成分分析表

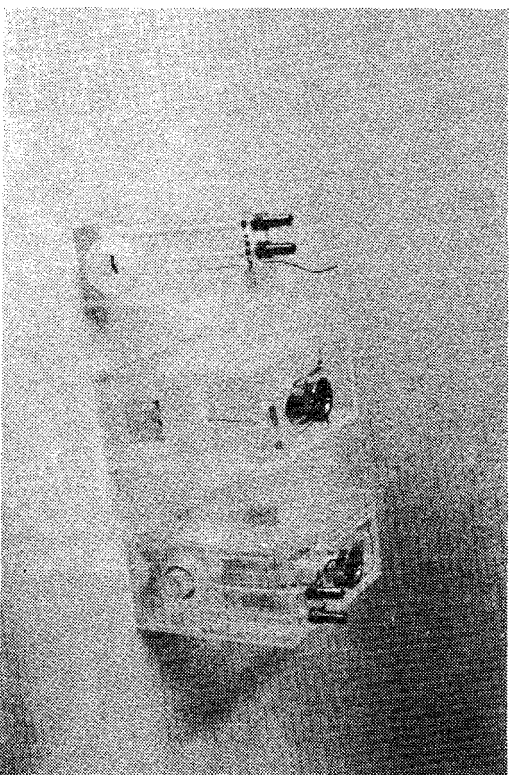
品 名 分析成分	ラネーNi S 1	ラネーNi S 2	ラネーNi S 3	ラネーNi S 4	ラネーNi S 5	ラネーNi D 3
Ni (%)	3 6.5 2	3 5.5 7	2 4.7 3	4 5.7 4	4 5.8 1	5 0.8 8
Fe (%)	4.9 3	4.6 3	—	—	—	—
Ti (%)	1.1 1	—	0.9 5	2.4 0	—	0.6 4
Al (%)	5 7.4 3	5 6.1 8	5 1.0 9	4 9.7 4	4 9.0 5	4 2.1 0
Zr (%)	—	1.5 3	—	—	2.1 0	—
Mo (%)	—	—	1 7.7 6	—	—	6.4 0

3.1.1-2 表 展開後のラネーニッケル成分分析表

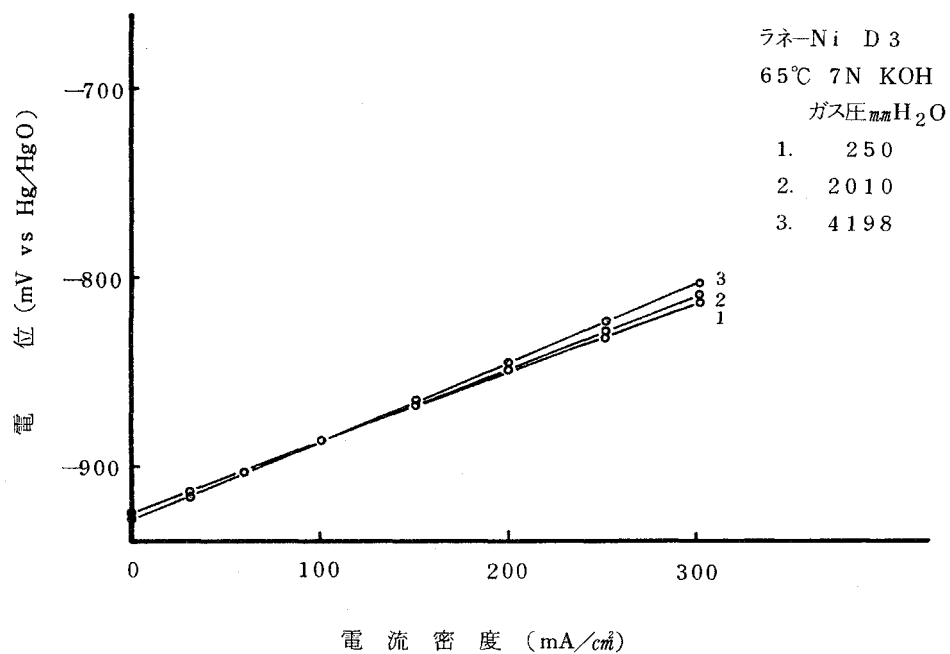
品 名 分析成分	ラネーNi S 1	ラネーNi S 2	ラネーNi S 3	ラネーNi S 4	ラネーNi S 5
Ni (%)	7 5.7	7 7.7	6 3.5	8 6.6	9 1.3
Fe (%)	1.0.0	9.6	—	—	—
Ti (%)	1.8	—	1.3	3.8	—
Al (%)	1 2.5	1 1.6	1 6.4	9.6	7.1
Zr (%)	—	1.1	—	—	1.6
Mo (%)	—	—	1 8.8	—	—



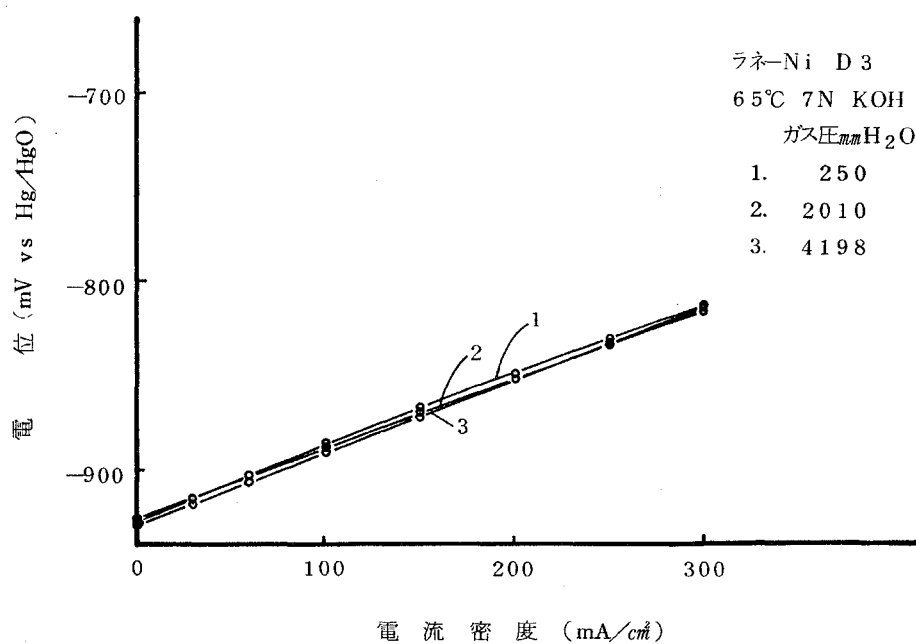
第3.1.1-1図 電極構成例



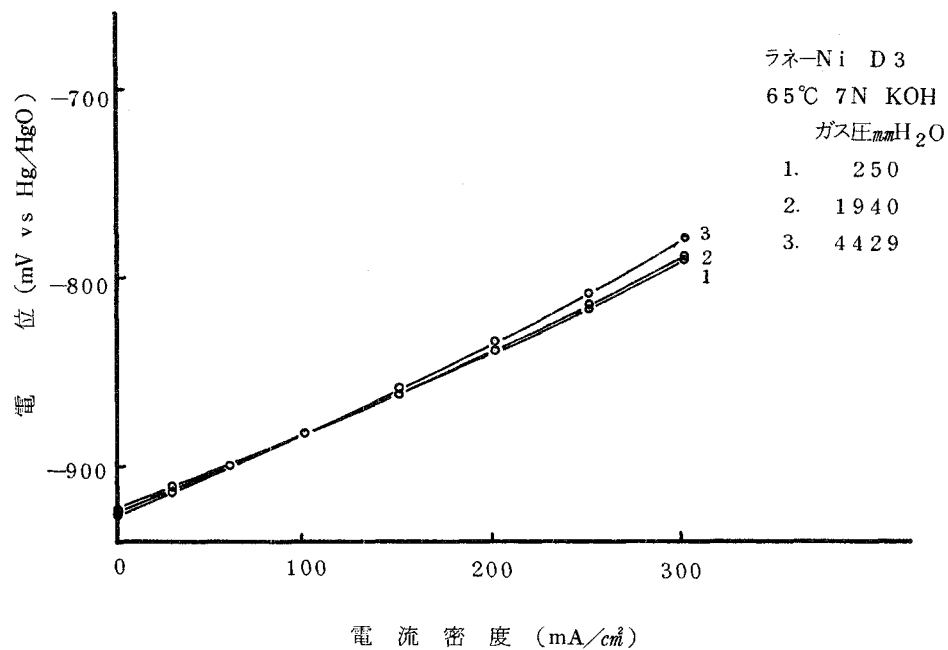
第3.1.1-2図 3.3 cm^2 電極 1-V 特性測定用セル



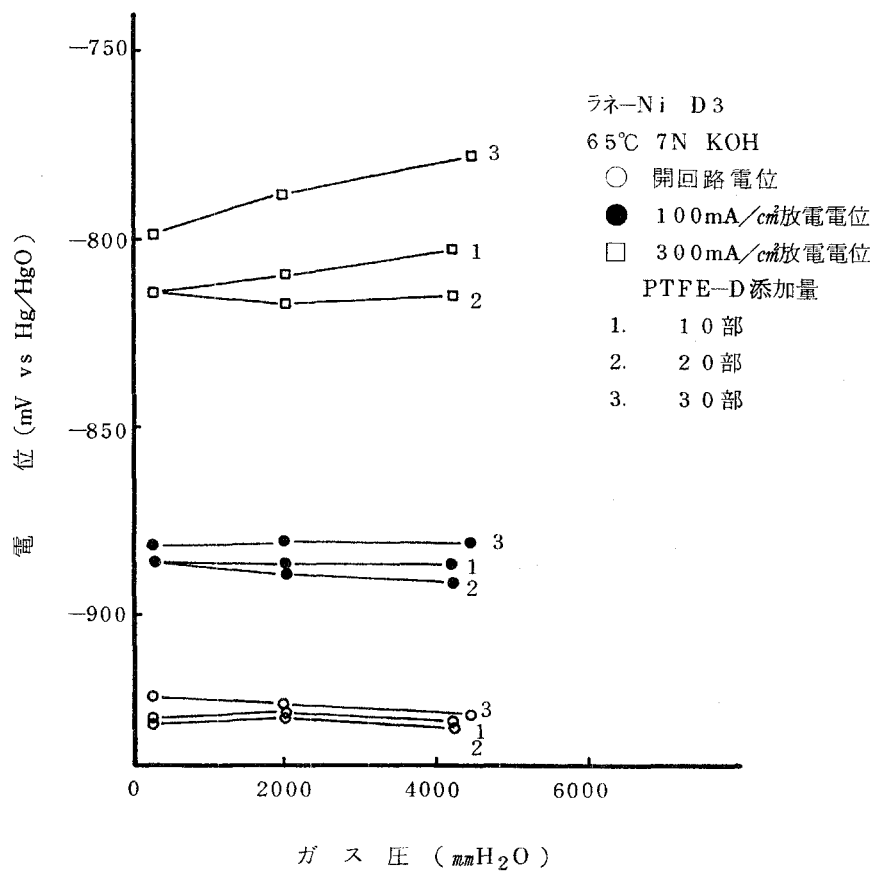
第3.1.1-3図 PtFE-D添加量の影響 (PtFE-D 10部)



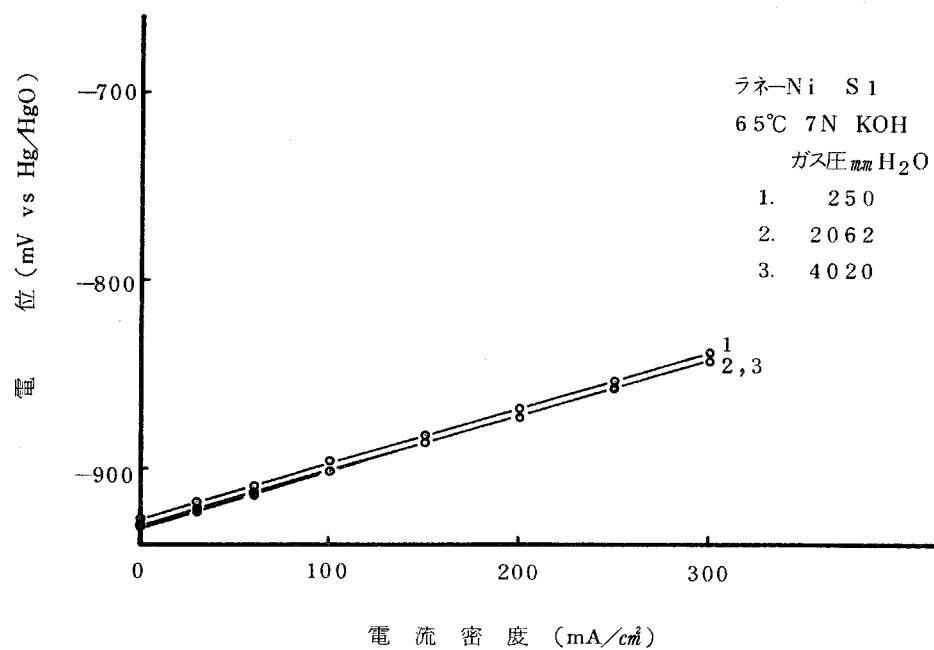
第3.1.1-4図 PtFE-D添加量の影響 (PtFE-D 20部)



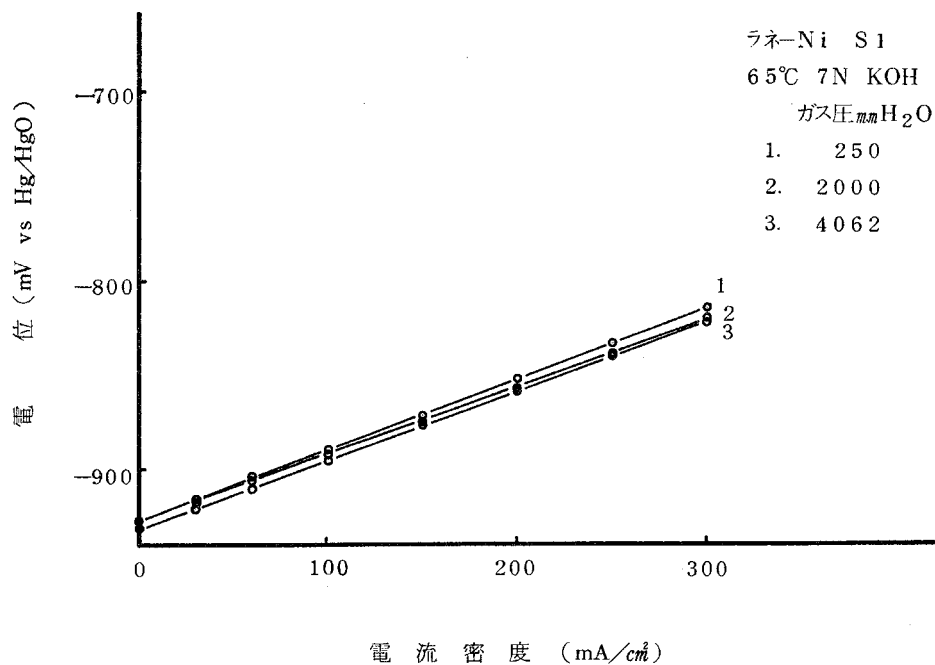
第3.1.1-5図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 30部)



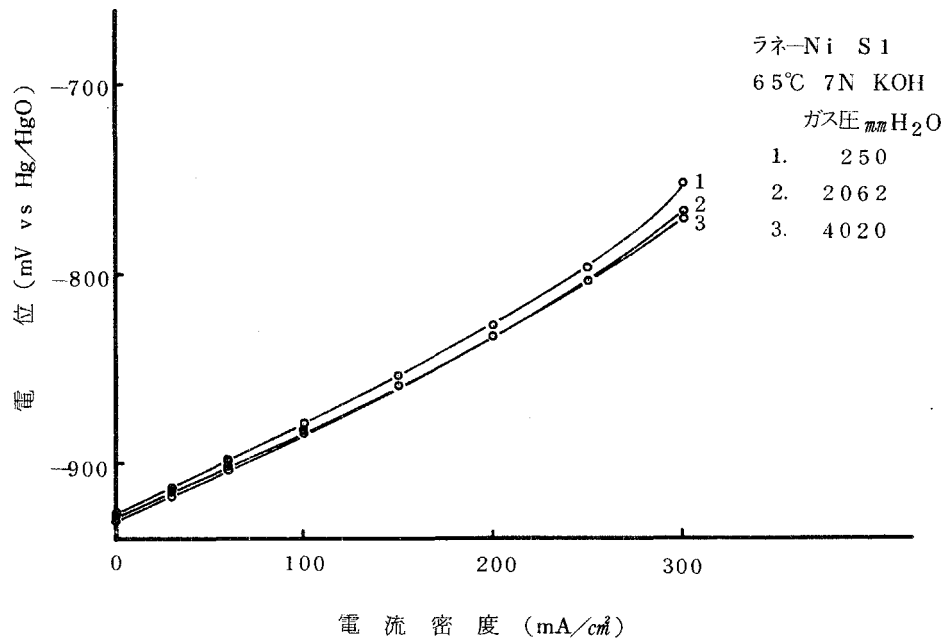
第3.1.1-6図 PTFE-D添加量の影響



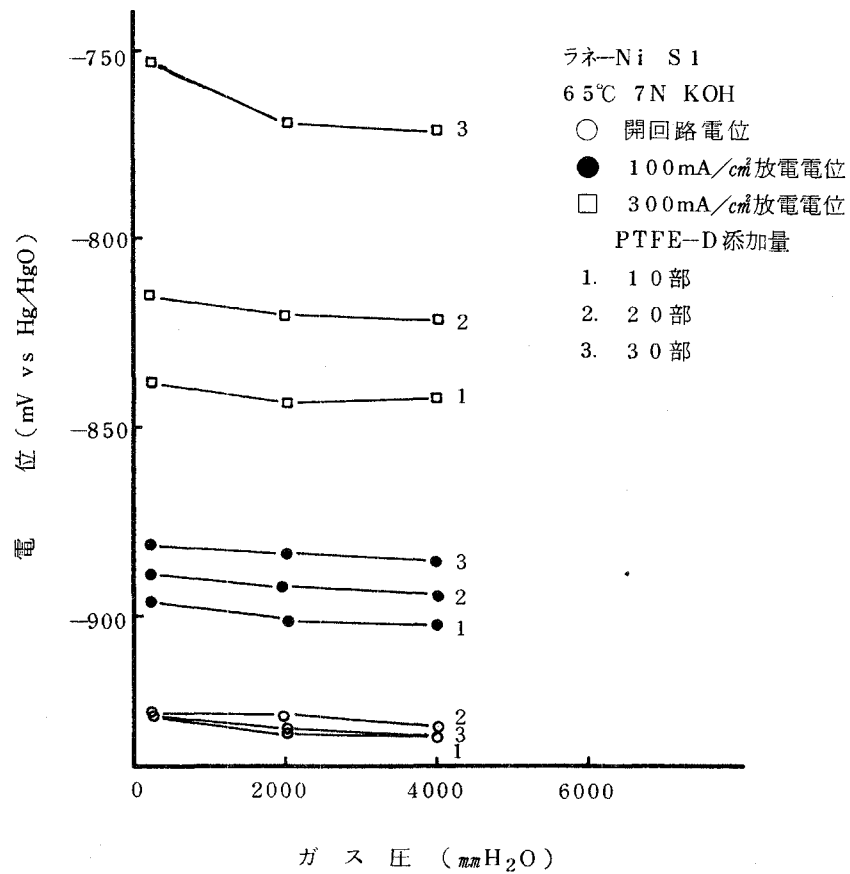
第3.1.1-7図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 10部)



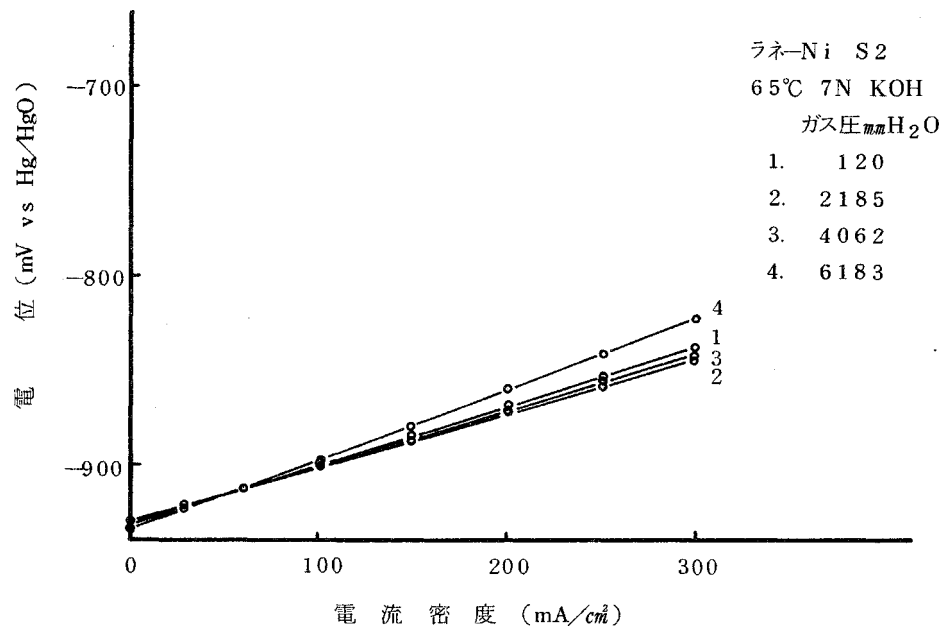
第3.1.1-8図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 20部)



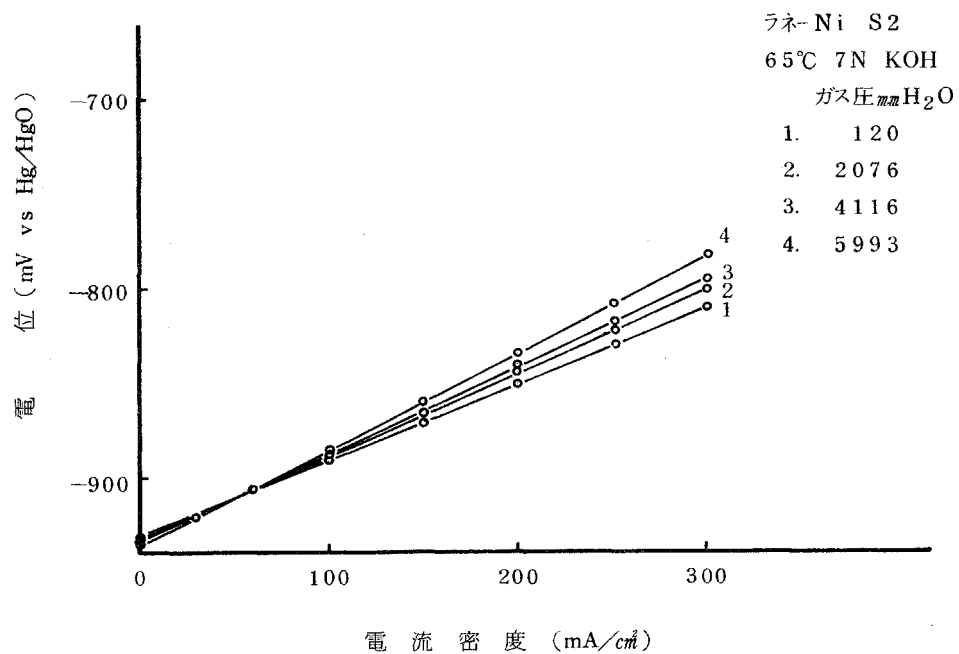
第3.1.1-9図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 30部)



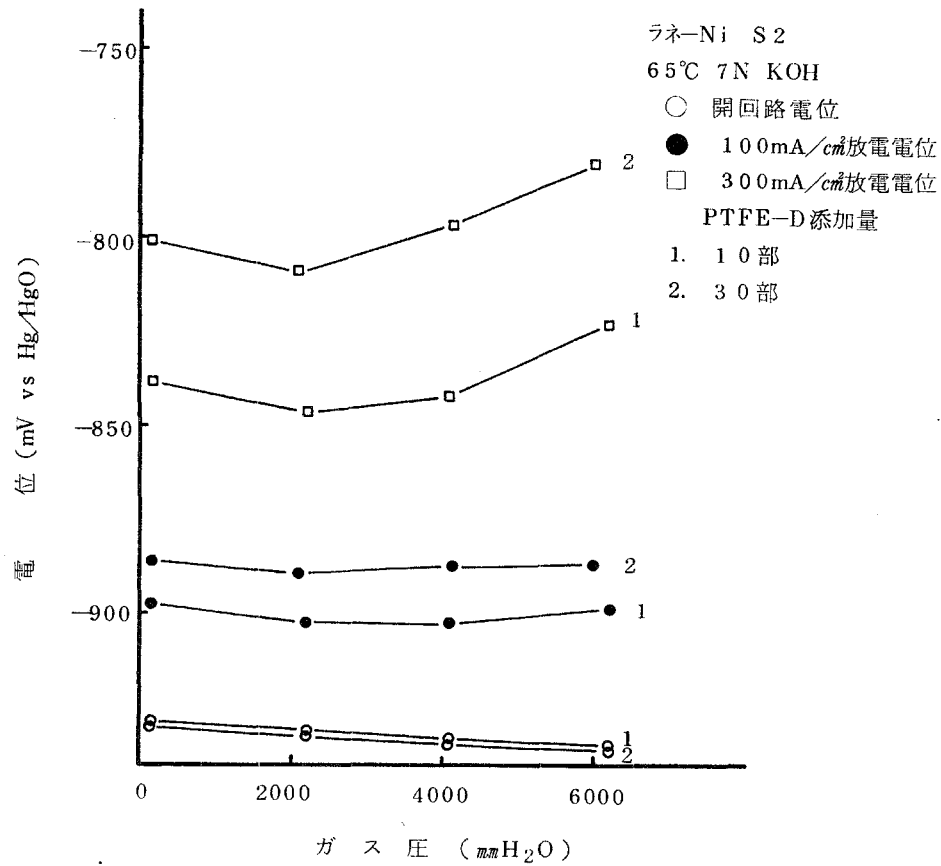
第3.1.1-10図 PTFE-D添加量の影響



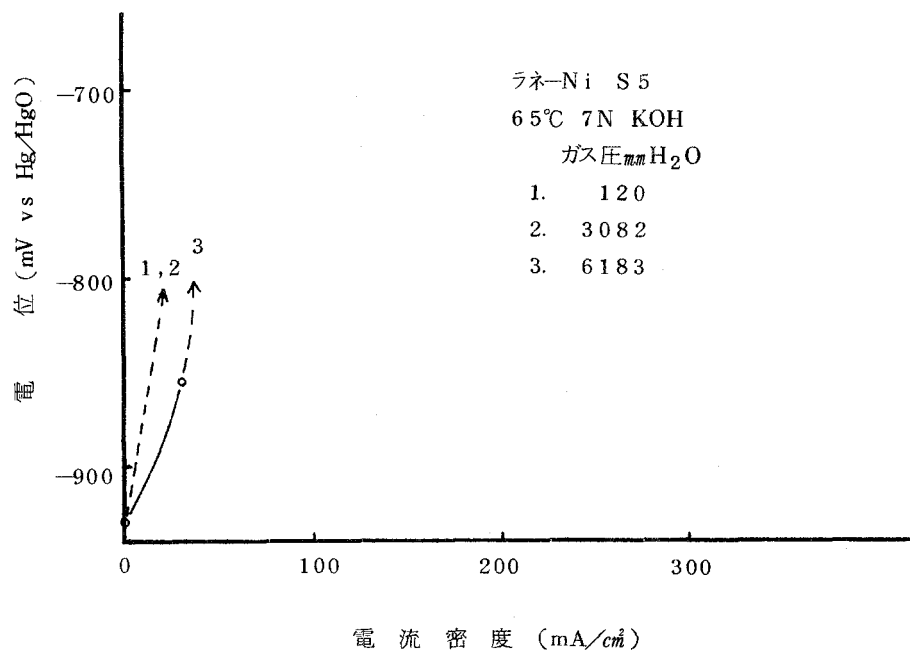
第 3.1.1-11 図 PTFE-D 添加量の影響 (PTFE-D 10 部)



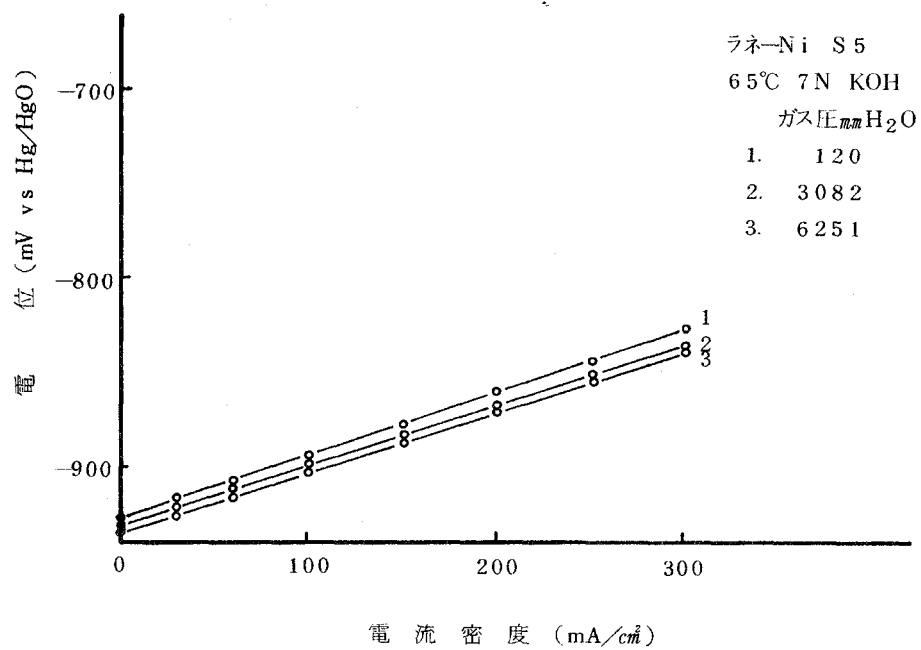
第 3.1.1-12 図 PTFE-D 添加量の影響 (PTFE-D 30 部)



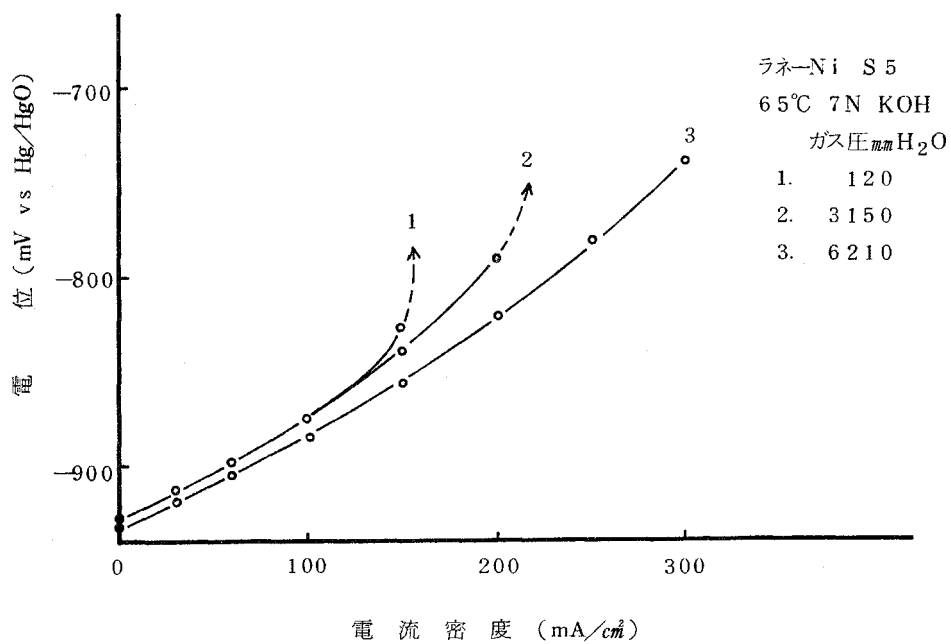
第3.1.1-13図 PTFE-D添加量の影響



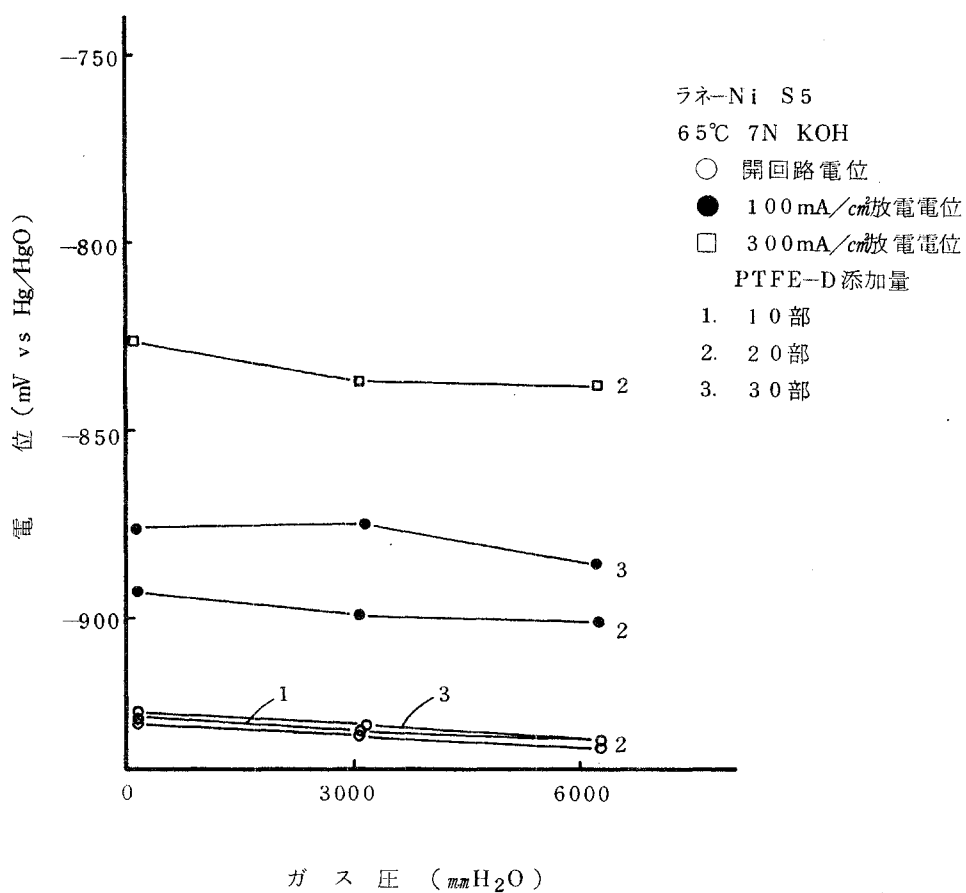
第3.1.1-14図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 10部)



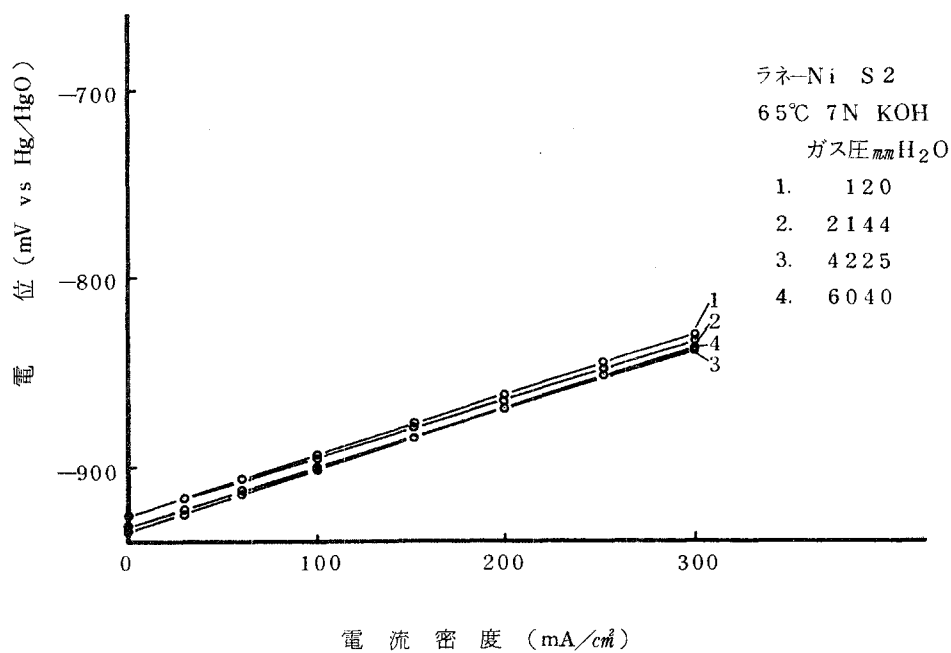
第3.1.1-15図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 20部)



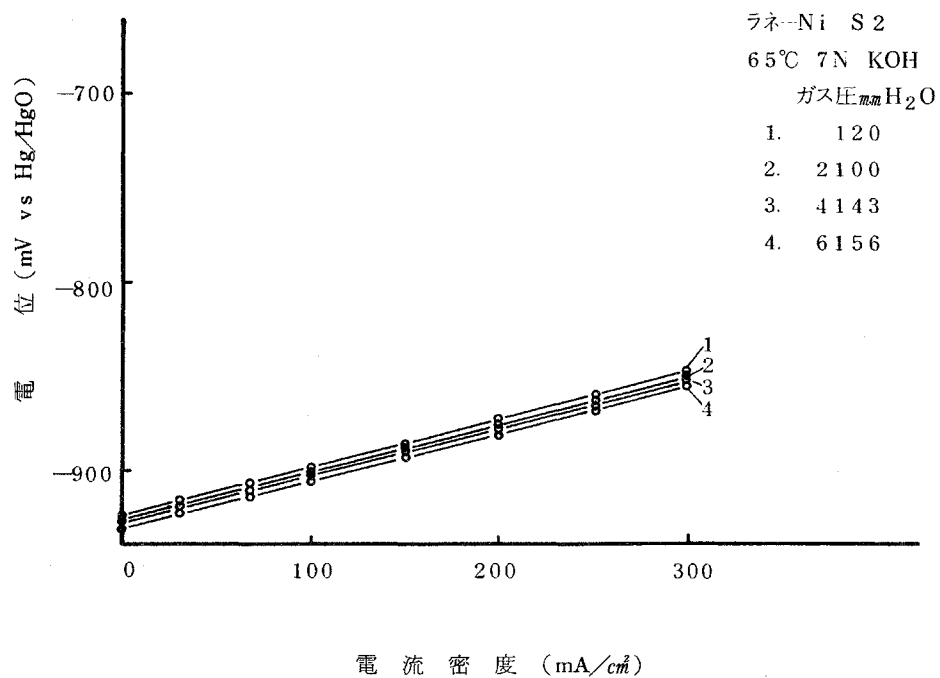
第3.1.1-16図 PTFE-D添加量の影響 (PTFE-D 30部)



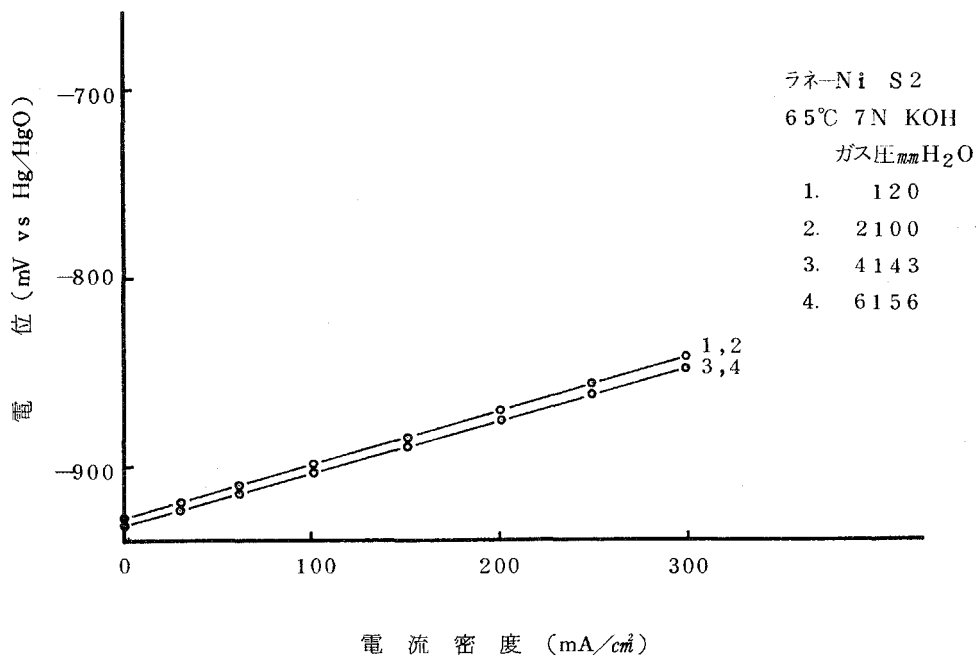
第3.1.1-17図 PTFE-D添加量の影響



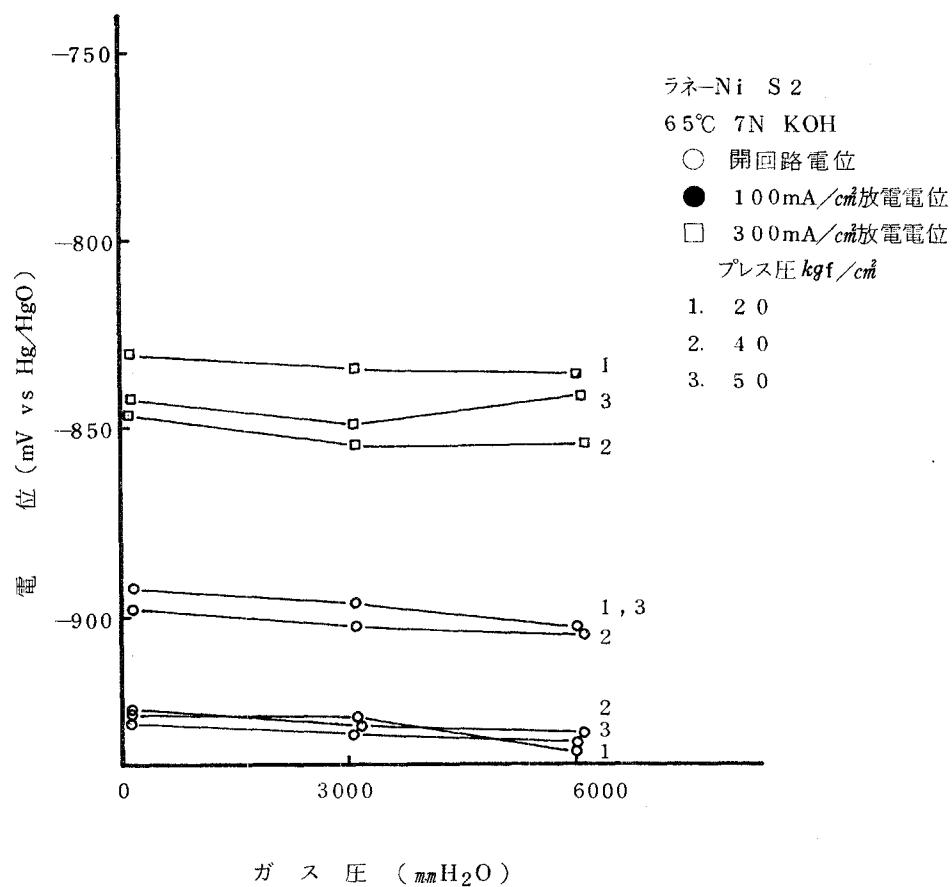
第3.1.1-18図 プレス圧の影響 (プレス圧 20 kgf/cm²)



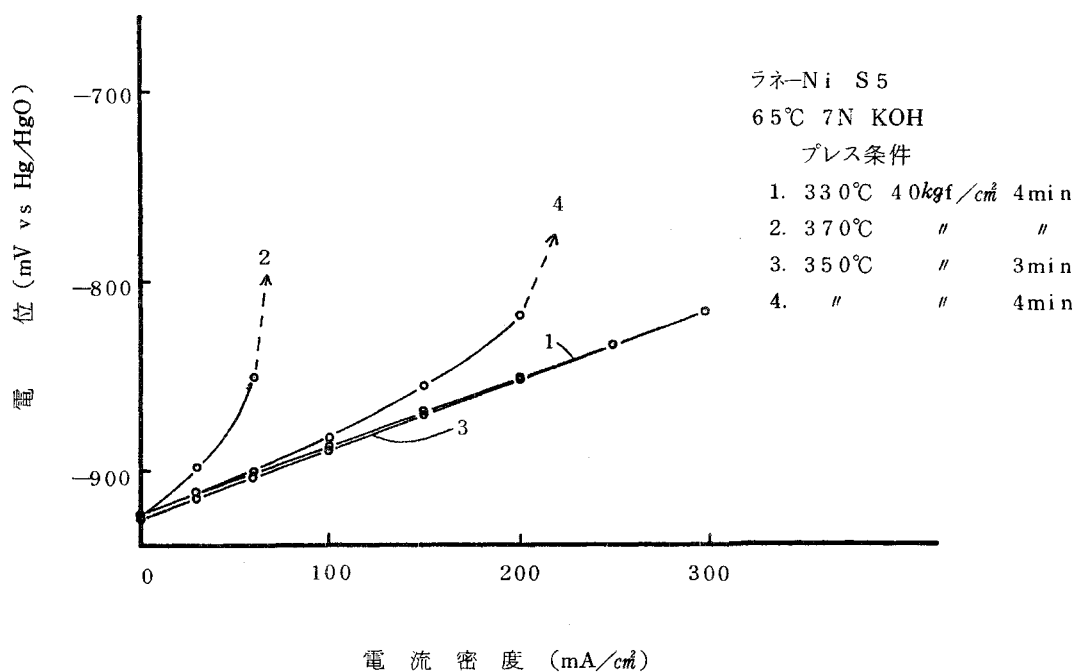
第3.1.1-19図 プレス圧の影響 (プレス圧 40 kgf/cm²)



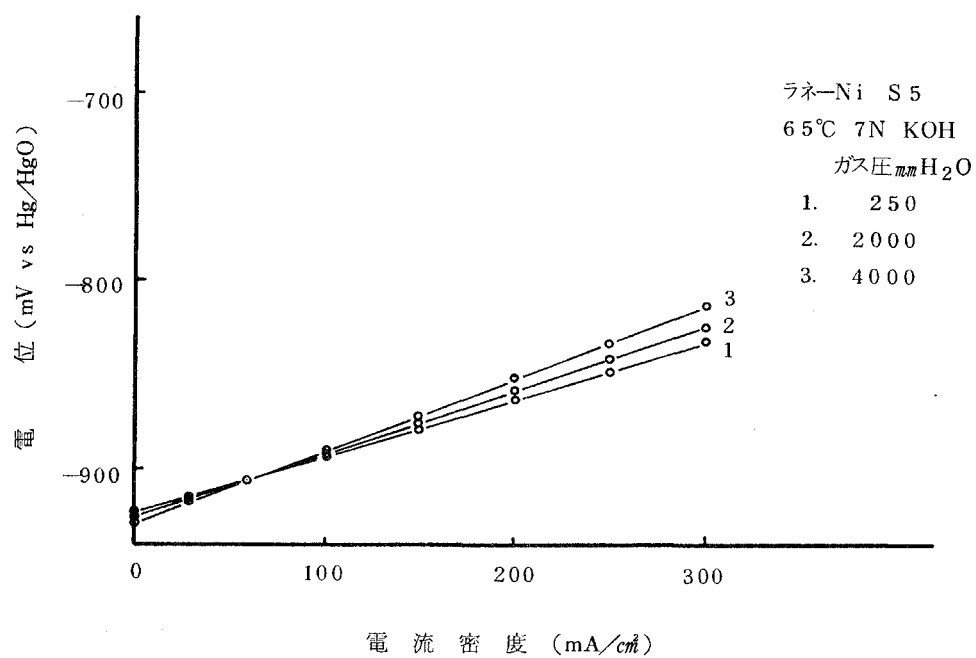
第3.1.1-20図 プレス圧の影響 (プレス圧 50 kgf/cm²)



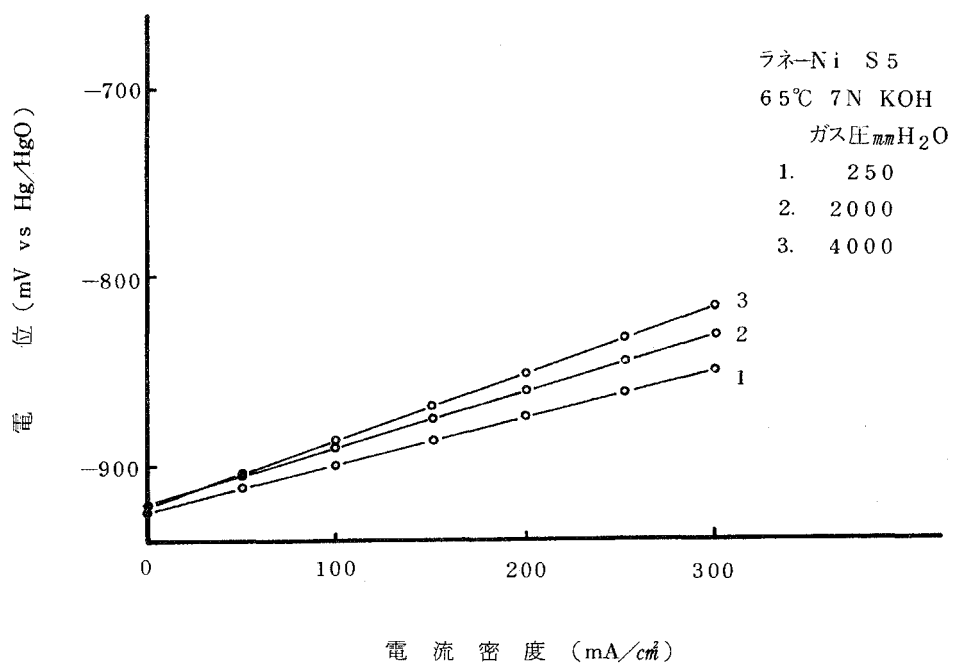
第3.1.1-21図 プレス圧の影響



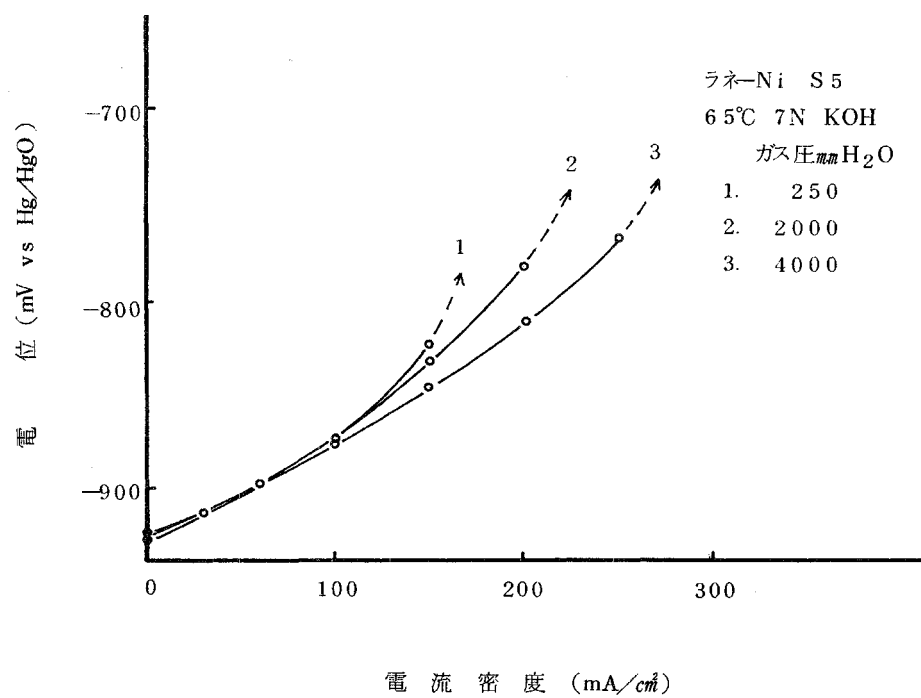
第3.1.1-22図 プレス温度、時間の影響 (PTEE-D25部)



第 3.1.1-23 図 2 層構造電極の特性 (PTFE-D 20 部, 30 部の 2 層)



第 3.1.1-24 図 単層構造電極の特性 (PTFE-D 20 部)



第3.1.1-25図 単層構造電極の特性 (PTFE-D 30部)

(2) 白金添加炭素触媒電極

昭和54年度に検討した電極は、液側層のないものあるいはラネーニッケルD2を液側層に用いたニッケル網付の白金添加活性炭触媒電極であった。しかし、この電極構造は耐ガス圧性能が低いため、昭和55年度は高ガス圧作動を目的として、液側層を焼結ニッケル膜として用いた電極について改良を進めた。改良の過程で液側層がない場合と焼結ニッケル膜を液側層とした場合では、電極製造条件が大きく異なることがわかり、このため本研究ではあらためて焼結ニッケル膜付白金添加活性炭電極について、製造条件を検討した。

また触媒については仕様指定による他メーカーの触媒についても検討した。

a 白金添加活性炭触媒電極

焼結ニッケル膜付電極について、焼結ニッケル膜の影響、製造条件の影響（撥水剤、プレス圧力、プレス時間）、ガス圧の影響を検討した。また触媒層を2層化した電極についてもその特性を測定した。その他電極のX線回折、電子顕微鏡観察により触媒の白金担持状態を調べた。

イ 実 験

1 触媒電極の製法

① 触媒の製法

通常は次の方法により触媒を製造した。

- 25 μm 以下に篩分けた原料活性炭粉末（ 株 ツルミコール社製Type PA）に、水を加えて泥状にする。
- 塩化白金酸水溶液（0.193 mol/l）を加えて、十分に攪拌混合して凍結後、真空乾燥する。
- 電気炉で水素還元する。（予備還元 120℃ 1時間 本還元 350℃ 5時間）

② 電極の製法

- 液側層の製法

液側層は焼結ニッケル膜（3.1.3参照）を使用する。

- 触媒層の製法

触媒（白金126 mg/g活性炭）にカーボニルニッケル（The International

Nickel Company Inc製Type 287）を触媒に対する体積混合割合で2/3と

なるように混合して、水を加えて泥状にする。それに PTFE-D (ポリ四弗化エチレン水性ディスパーション 三井フロロケミカル社製テフロン 30J) と FEP-D (四弗化エチレン-六弗化プロピレン共重合樹脂水性ディスパーション 三井フロロケミカル社製テフロン 120) を加えて混練し、シート状にした。

○ 撥水層の製法

撥水層はグラファイト (日本カーボン㈱製人造黒鉛 Type GA-4) を $44 \sim 63 \mu\text{m}$ に篩分けて、PTFE-D と FEP-D を加え混練し、シート状にした。

○ 膜の焼成

膜の焼成は、焼結ニッケル膜に直接に触媒層を合せて、加熱プレスをした。

③ I-V 測定

ラネーニッケル電極と同様な装置を用い、ガス圧を $70 \text{ mm H}_2\text{O}$ として常法に従い測定した。

ロ 結果及び考察

Ⅰ 焼結ニッケル膜の影響

焼結ニッケル膜の特性への影響を調べるために、焼結ニッケル膜を付けた電極と付けない電極で触媒層の FEP-D 添加量を変えた 2 種類について特性を比較した。第 3.1.1-3 表に電極の製造条件を示す。表内の液側層がない電極は焼結ニッケル膜付電極から焼結ニッケル膜をはがした電極である。結果を第 3.1.1-26 図に示す。同じ PTFE-D, FEP-D 添加量の触媒層に焼結ニッケル膜液側層を付けることにより、特性が悪くなり、さらに FEP-D 添加量が多くなるとその現象は著しくなる。この原因として液側層の厚みによるイオンの拡散障害がまず考えられるが、ラネーニッケル触媒電極では焼結ニッケル膜の影響がみられないことから、活性炭触媒層の性状などに基因するものと考えられる。

Ⅱ 製造条件の検討

① PTFE-D 及び FEP-D 添加量の影響

第 3.1.1-4 表に PTFE-D と FEP-D の添加量を変えた電極の製造条件を示し、第 3.1.1-27 図に特性結果を示す。PTFE-D 添加量が 120 部以上になると特性が著しく悪くなる。(図で 60 部と 90 部、120 部と 150 部の特性が PTFE-D 添加量との関係で逆になっているのは、焼結ニッケル膜の厚みのバラツキなどが原因の一つと考えられる。)

また FEP-D 添加量の影響も同図に示す様に，15 部と 30 部では添加量が多い方が特性が悪い。

② プレス圧力による影響

第 3.1.1-5 表はプレス圧力を変化させた電極の製造条件を示す。特性結果を第 3.1.1-28 図に示す。この結果から 30kgf/cm^2 から 90kgf/cm^2 の範囲ではあまり特性に影響しないことが判った。

③ プレス時間の影響

第 3.1.1-6 表に電極プレス時間を変えた電極の製造条件を示す。また特性結果を第 3.1.1-29 図に示す。この図から判るように電極のプレス時間を長くすると特性は悪くなる。

Ⅲ ガス圧の影響

第 3.1.1-7 表の電極を使用し，ガス圧を $3800\text{mmH}_2\text{O}$ までの特性を測った。結果を第 3.1.1-30，31 図に示す。図から判るようにガス圧を上昇させると特性はわずかに悪くなってくる。これはガス圧を上昇させることにより，その反応界面が徐々に焼結ニッケル膜内に移行させていったために特性低下を起したものと考えられる。この結果からガス圧を高くすることは，電極特性の向上は望めない。しかし，寿命試験における触媒の“ぬれ”による特性劣化等を考慮すると，ある程度のガス圧を高めることは必要であるため，今後，さらに電極改良が必要と考えられる。

Ⅳ 触媒層の 2 層化

焼結ニッケル膜を付けたことにより，特性の低下を改良する目的で触媒層を 2 層化し，焼結ニッケル膜に近い層の PTFE-D 添加量，FEP-D 添加量を少なくした電極を試作し，その特性をガス圧 $220\sim 3840\text{mmH}_2\text{O}$ の範囲で測定した。電極の製造条件を第 3.1.1-8 表に，結果を第 3.1.1-32 図に示す。比較のため触媒層が単層の電極での，焼結ニッケル膜付電極および焼結ニッケル膜のない電極の特性（製造条件は第 3.1.1-3 表の 3，4）を同じく第 3.1.1-32 図に示す。またガス圧の影響を第 3.1.1-33 図に示す。図で判るように 2 層化により特性の改良された。この原因として次のことが考えられる。

活性炭担体は粒径が $25\mu\text{m}$ 以下と比較的に粗く，またラネーニッケル触媒に比較して撥水性が高く，触媒層の耐ガス圧性能が著しく低い（約 $20\text{mmH}_2\text{O}$ ）ため，わずかなガス圧をかけるだけでも，気泡が焼結ニッケル膜と触媒層の反応面を覆ってしまうため，触媒面積が減少するものと思われる。（焼結ニッケル膜のない電極は洩れガスは液側にバブ

ルされるため、触媒面積の減少は少ない。) このことにより触媒層の撥水性をおとし親水性をもたせて、ガスの透過をさまたげることにより、三相界面を触媒層内に維持することができたと考える。ただ撥水性をおとすことは、電極のぬれを促進させることになるので、寿命が低下するおそれがあり、このため2層化によりそれを防ぐ工夫をこうじた電極の寿命試験に関して、今後確認していく必要がある。

V X線回折及び電子顕微鏡観察結果

第3.1.1-34, 35図に粉体含浸法で製造し、初期特性を確認した触媒電極のX線回折および電子顕微鏡観察結果を示す。第3.1.1-34図はX線回折結果である。チャート内のシャープなピークは触媒層内に混合しているカーボニルニッケル粉のピークである。また18°付近にある小さなピークはPTFEのピークである。しかし、触媒中の白金は検出できなかった。また第3.1.1-35図の電子顕微鏡観察結果でも、明らかな白金結晶の観察はできなかった。このことから活性炭表面に担持されている白金は、非常に微細な(電子顕微鏡の分解能である0.05μm以下)粒子あるいは非晶質状となって活性炭面に担持されているものと考えられる。

b 外注触媒の検討

これまで研究してきた触媒は、主として内製触媒であるが、その他外注触媒についても検討した。

イ 実 験

i 外注触媒の銘柄

触媒は、日揮化学㈱及び日本エンゲルハルド㈱に、触媒担体を供与あるいは銘柄を指定して、製造した触媒について検討した。

日揮化学㈱製触媒

- ① E18D1 ツルミコールPA(※1) 白金添加12% 水素還元
- ② E19D1 ファーネスブラックKT(※2) 白金添加12% 水素還元
- ③ E20D1 コロイド状黒鉛(※3) 白金添加12% 水素還元
- ④ E20D2 コロイド状黒鉛(※3) 白金添加12% ホルマリン還元

日本エンゲルハルド㈱製触媒

⑤ F-01 コロイド状黒鉛(※3) 白金添加12% 水素還元

⑥ F-02 活性炭(※4) 白金添加12% 水素還元

⑦ F-03 活性炭(※4) 白金添加12% ホルマリン還元

※1 ツルミコール社製 Type PA活性炭

※2 ライオンアクゾ社製 ケッチエンブラック

※3 日本黒鉛工業社製 天然黒鉛 Type A USP 25 μ m以下

※4 日本エンゲルハルド社製活性炭

ii 電極の製法

○ ②を除く全ての触媒は次の方法で電極を製造した。

触媒に水を加えて泥状にし、PTFE-Dを加えて混練したあと、シート状に成型し、ニッケル網に重ねて、ホットプレスして電極とした。

○ ②のファーンエスブラック触媒は、2次粒子を形成し、アルコールに対しての分散性が悪いので、この電極膜は次の様な方法で製造した。

・界面活性剤(三洋化成(株)製オクタポール100)を加えた水に触媒を投入し、超音波をあてながらよく攪拌する。

・イソプロピルアルコールで洗浄してから塊状とする。

・以下は他の触媒と同様である。

ただし、触媒層は触媒のみと、触媒にカーボニルニッケルを触媒に対する体積比として2/3となる様に混合している2種とした。プレス条件は、300℃ 30kgf/cm² 3分間とした。

ロ 結果及び考察

第3.1.1-9表に外注触媒を使用した電極の製造条件を記す。その特性結果を第3.1.1-36, 37図に示し、比較のために内製白金添加活性炭電極と、内製白金添加コロイド状黒鉛電極の特性を付す。第3.1.1-36図はカーボニルニッケルを混合した電極である。

外注触媒電極の中で最も良い電極はF-01で、内製コロイド状黒鉛電極とほぼ同等な特性を示している。(開回路での電位差が4mV, 300mA/cm²での電位差は5mVで、開回路での差を引くと、1mVの差しかない。) また内製活性炭電極に比べると300mA/cm²で、約30mV良い値を示している。しかし、その他の触媒は内製触媒より良い特性を示すものはなかった。またE19D1の電極は、ほとんど放電ができなかった。これは触媒

の撥水性が高く，反応に必要な三相界面ができなかったものと思われる。

第 3.1.1 - 37 図はカーボニルニッケルを混合しない電極の特性である。内製コロイド状黒鉛電極が最も良く，次いで F-01，内製活性炭電極の順に特性が悪くなる。しかし電極の寿命を改良するためには，触媒にカーボニルニッケルを混入させる必要があり，そのカーボニルニッケルを混合した電極に於いて，比較すると，F-01 触媒は内製触媒と同様に使用できる。

(3) 評価のまとめ

焼結ニッケル膜付水素電極の分極特性に関して評価をまとめると次のようになる。なお連続放電特性をも含めた評価は第 3.3 章「触媒電極のまとめ」に記す。

a ラネーニッケル触媒電極

- ① 高ガス圧（4000 mm H₂O）作動用電極の PTFE-D 添加量は，低ガス圧（200 mm H₂O）の場合より少ない。最適添加量は 10～30 部の範囲で次の通りである。

ラネーニッケル D3，S5-20 部

“ S1，S2-20 部

- ② 高ガス圧作動用電極の最適プレス条件は次のとおりである。

プレス圧： 40 kg f/cm²

プレス温度—時間： 350℃—3 分以下

- ③ 触媒層の 2 層化（PTFE-D 量 20 部—30 部）により，連続放電特性を損わずに分極特性を改良できる。（寿命特性については第 3.2.1 (1) に記載）

b 白金添加活性炭触媒電極

- ① 焼結ニッケル膜を液側層に用いると，分極特性が悪くなる。（100 mA/cm² で約 28 mV の低下）

- ② PTFE-D，FEP-D の添加量はそれぞれ 90 部以下，15 部以下が良い。

- ③ プレス条件の影響は次のとおり

プレス圧力： 30～90 kg f/cm² では影響なし（プレス温度，300℃）

プレス時間： 2 分以下が良い。

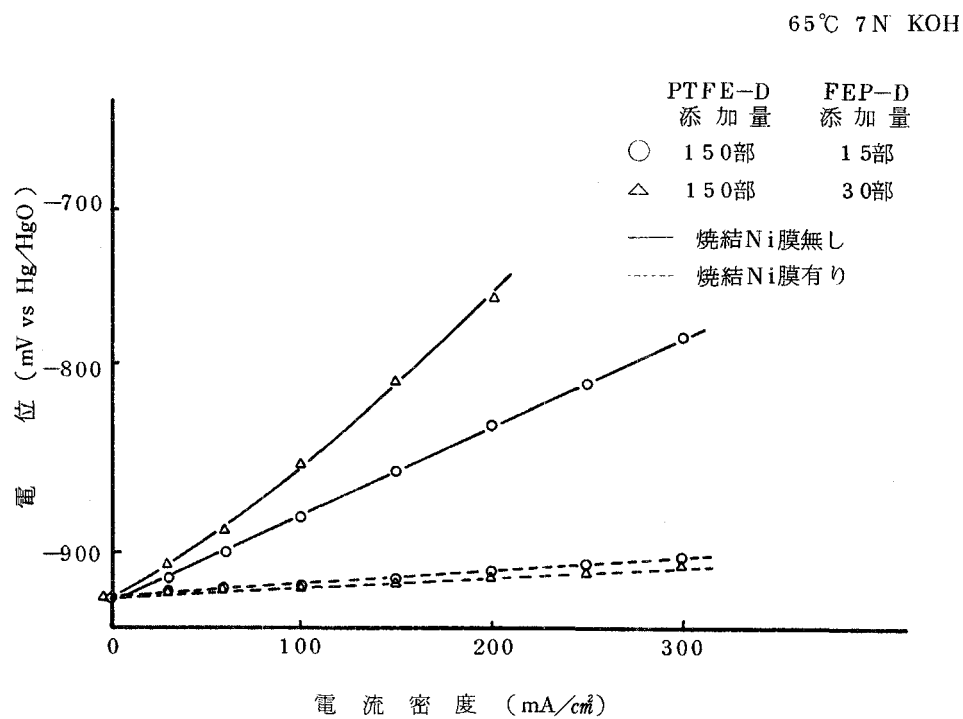
- ④ 撥水剤添加量の多い電極（PTFE-D 150 部，FEP-D 15 部）ではガス圧力が高

ほど（200～4000 mm H₂O）特性が悪い。

- ⑤ 連続放電特性を損わずに分極特性を改良するために触媒層を2層化（PTFE-D, FE
P-D量60部，15部－150部，30部）した電極は200～4000 mm H₂O の範囲で
良好な特性を示す。（連続放電特性は未確認）

第 3.1.1 - 3 表 焼結ニッケル膜の影響

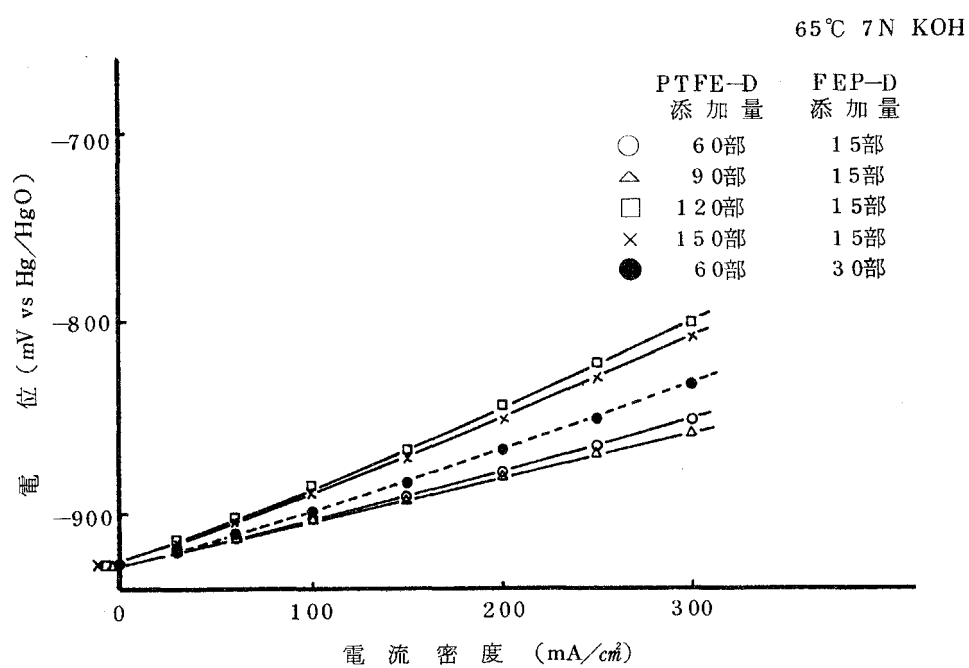
	液 側 層	触 媒 層	撥 水 層	プレス条件	P t 使用量 (mg/cm^2)
1	焼 結 N i 膜	P T F E - D 1 5 0 部	グラファイト P T F E - D 2 0 部	温 度 3 0 0 °C	0.2 4
2	—	F E P - D 1 5 部		圧 力 3 0 kgf/cm^2	0.2 2
3	焼 結 N i 膜	P T F E - D 1 5 0 部	F E P - D 1 0 部	時 間 3 min	0.2 5
4	—	F E P - D 3 0 部			0.2 7



第 3.1.1.-26 図 焼結ニッケル膜の影響

第 3.1.1 - 4 表 PTFE-D 及び FEP-D 添加量の影響

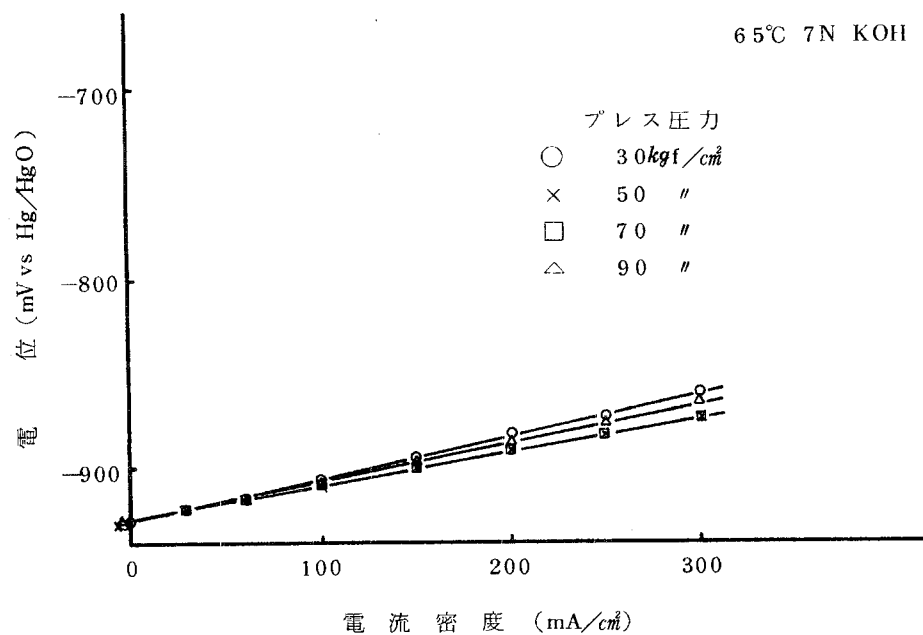
	液側層	触媒層		プレス条件	Pt 使用量 (mg/cm^2)
		PTFE-D 添加量 (部)	FEP-D 添加量 (部)		
1	焼結 Ni 膜	60	15	温度 300°C	0.46
2		90		圧力 30 kgf/cm ²	0.39
3		120		時間 2 min	0.35
4		150			0.37
5		60	30		0.40



第 3.1.1 - 27 図 PTFE-D 及び FEP-D 添加量の影響

第 3.1.1-5 表 プレス圧力による影響

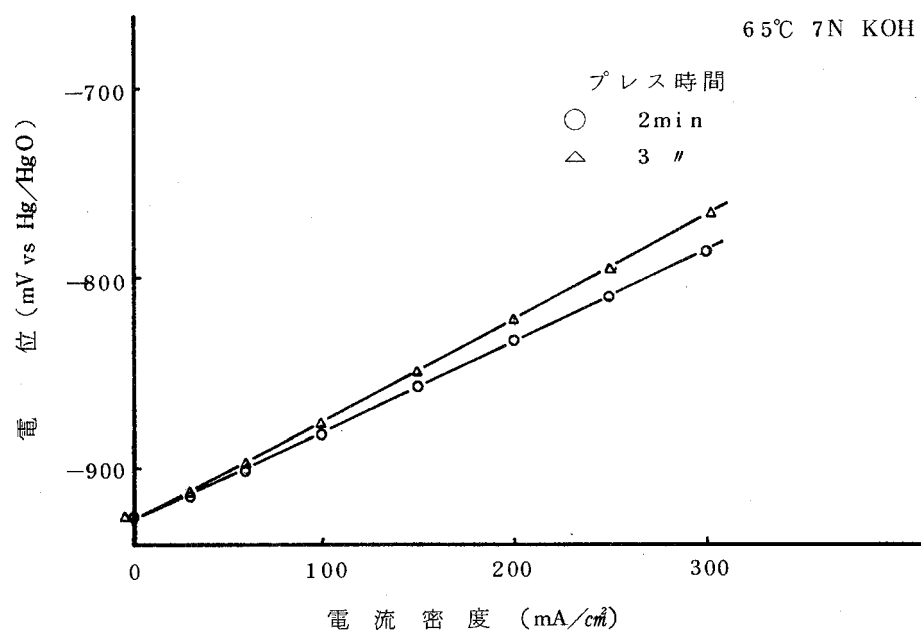
	液 側 層	触 媒 層		撥 水 層	プレス条件	プレス圧力 (kgf/cm^2)	Pt 使用量 (mg/cm^2)
		親 水 層	反 応 層				
1	焼結 Ni 膜	PTFE-D 60 部	PTFE-D 150 部	グラファイト PTFE-D 20 部	温 度 300°C	30	0.28
2						50	
3		FEP-D 15 部	FEP-D 30 部	FEP-D 10 部	時 間 2 min	70	
4						90	



第3.1.1-28 図 プレス圧力の影響

第 3.1.1 - 6 表 プレス時間の影響

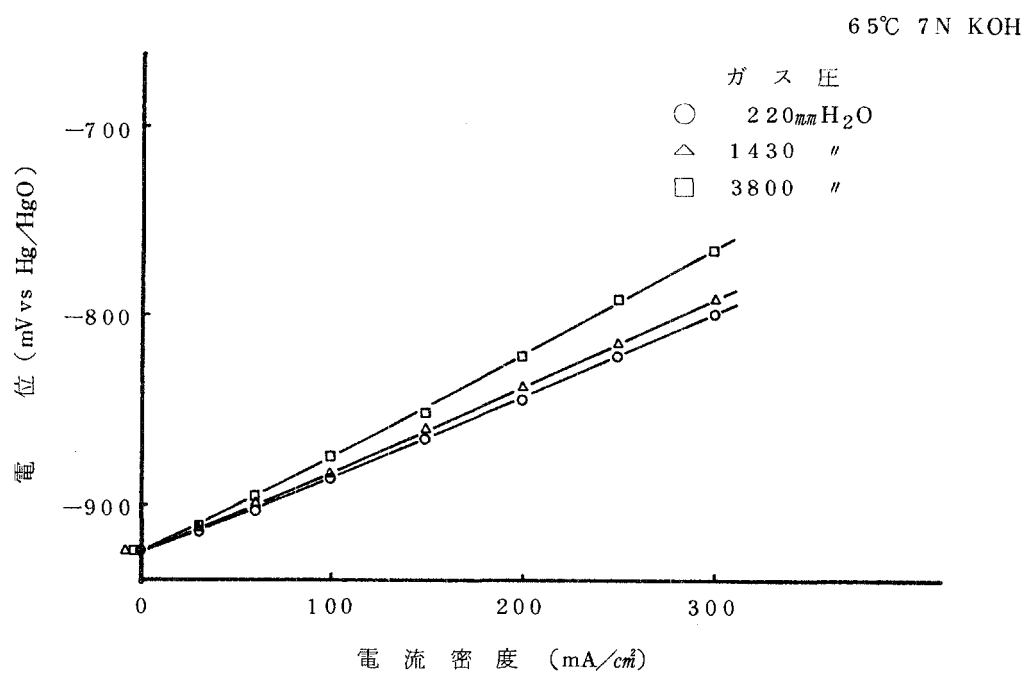
	液 側 層	触 媒 層	撥 水 層	プレス条件	焼成時間 (min)	Pt 使用量 (mg/cm^2)
1	焼結 Ni 膜	PTFE-D 150 部	グラファイト PTFE-D 20 部	温 度 300°C	2	0.21
2		FEP-D 15 部	FEP-D 10 部	圧 力 30 kgf/cm^2	3	



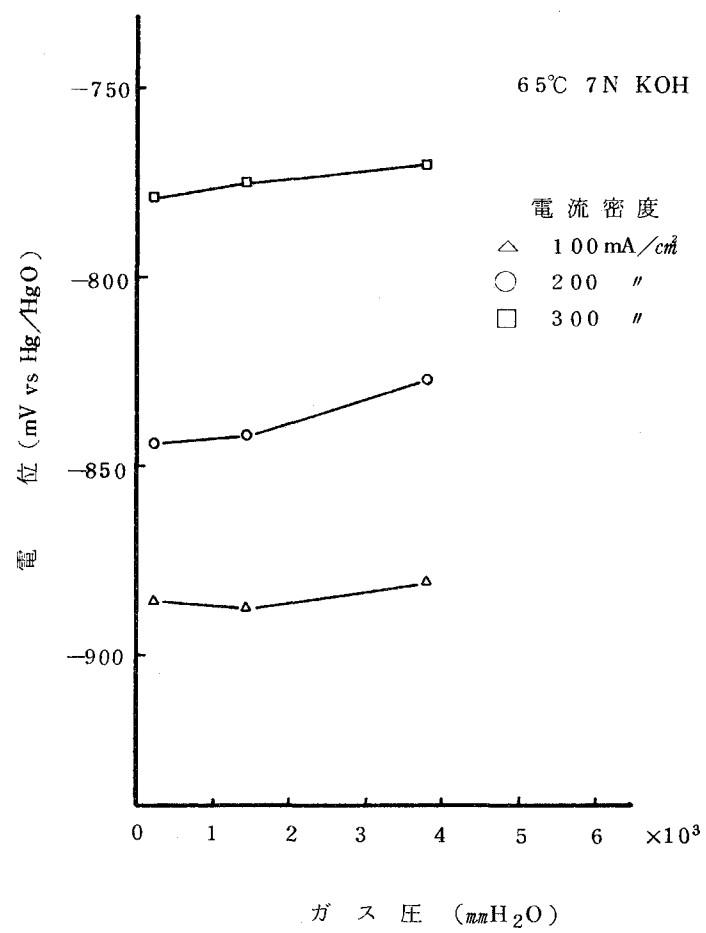
第 3.1.1 - 29 図 プレス時間の影響

第 3.1.1 - 7 表 ガス圧の影響

	液側層	触媒層	撥水層	プレス条件	Pt 使用量
1	焼結Ni膜	PTFE-D 150部 FEP-D 15部	グラファイト PTFE-D 20部 FEP-D 10部	温度 300℃ 圧力 30kgf/cm ² 時間 3min	0.27 mg/cm ²



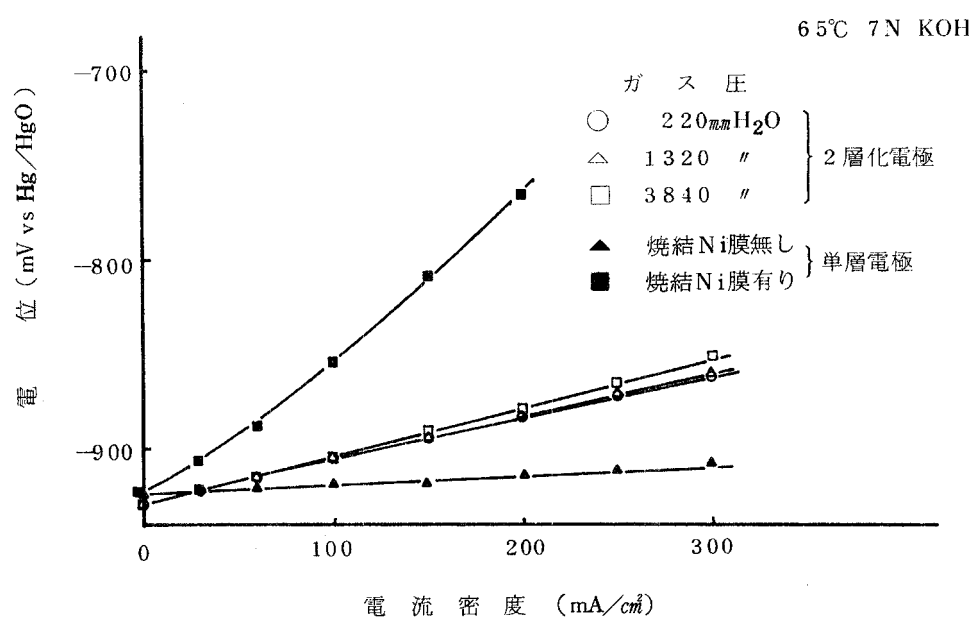
第3.1.1-30図 ガス圧の影響(1)



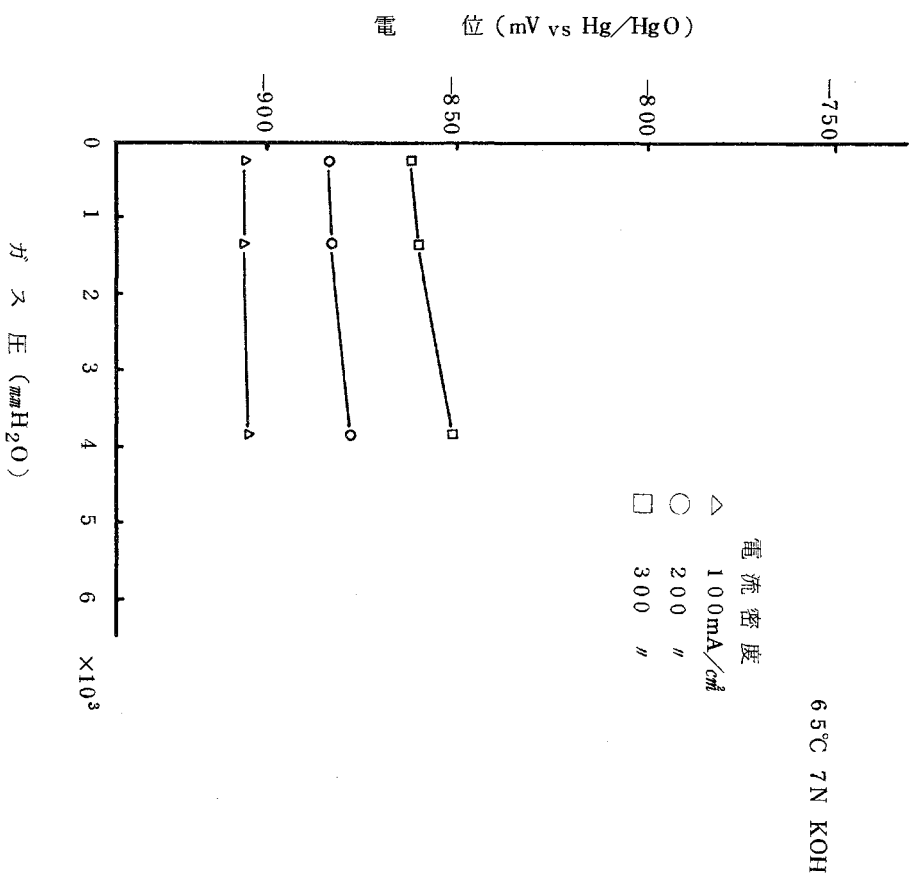
第3.1.1-31図 ガス圧の影響(2)

第 3.1.1 - 8 表 触媒層の 2 層化

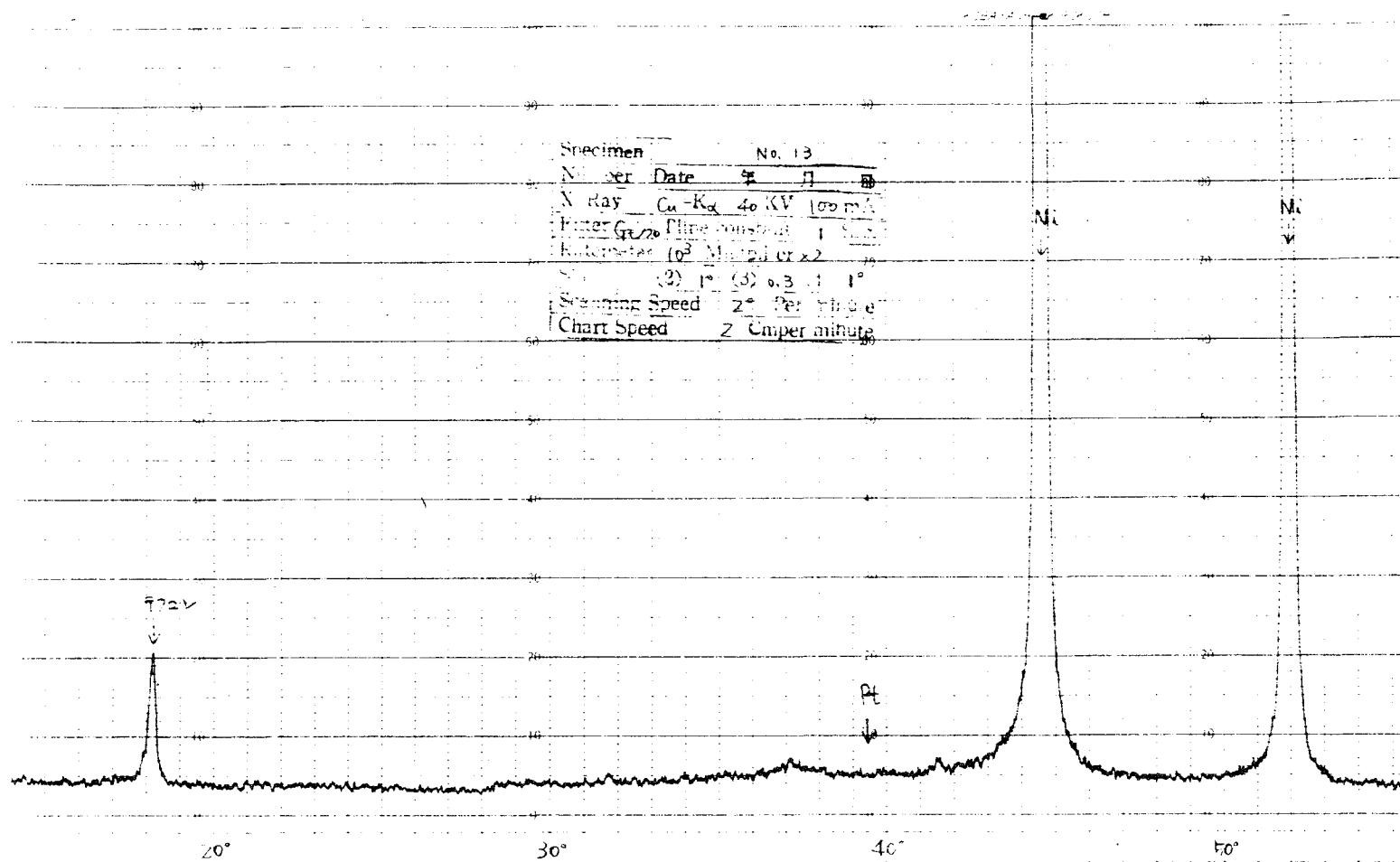
	液 側 層	触 媒 層		撥 水 層	プレス条件	Pt 使用量
		親 水 層	反 応 層			
1	焼結 Ni 膜	PTFE-D 60 部 FEP-D 15 部	PTFE-D 150 部 FEP-D 30 部	グラファイト PTFE-D 20 部 FEP-D 10 部	温度 300°C 圧力 30kgf/cm ² 時間 2 min	0.28 mg/cm ²



第 3.1.1 - 32 図 触媒層の 2 層化 (1)



第3.1.1-33 図 触媒層の2層化(2)



第 3. 1. 1 - 34 図 X線回折チャート



(a)

$\times 1,000$



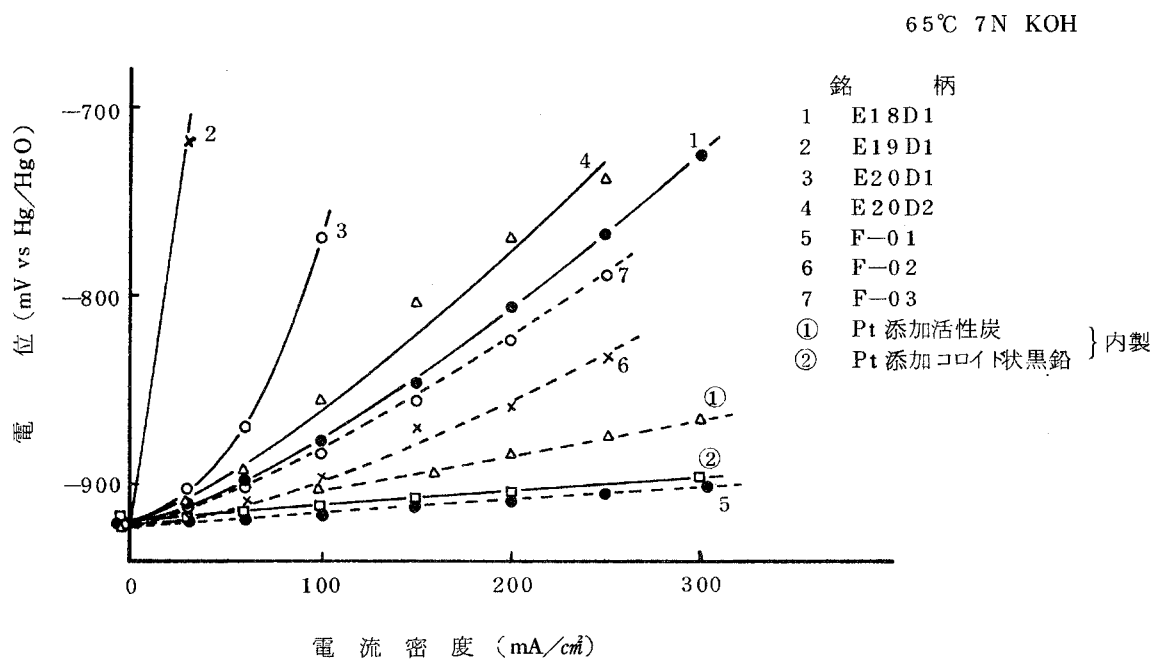
(b) (a)の拡大像

$\times 10,000$

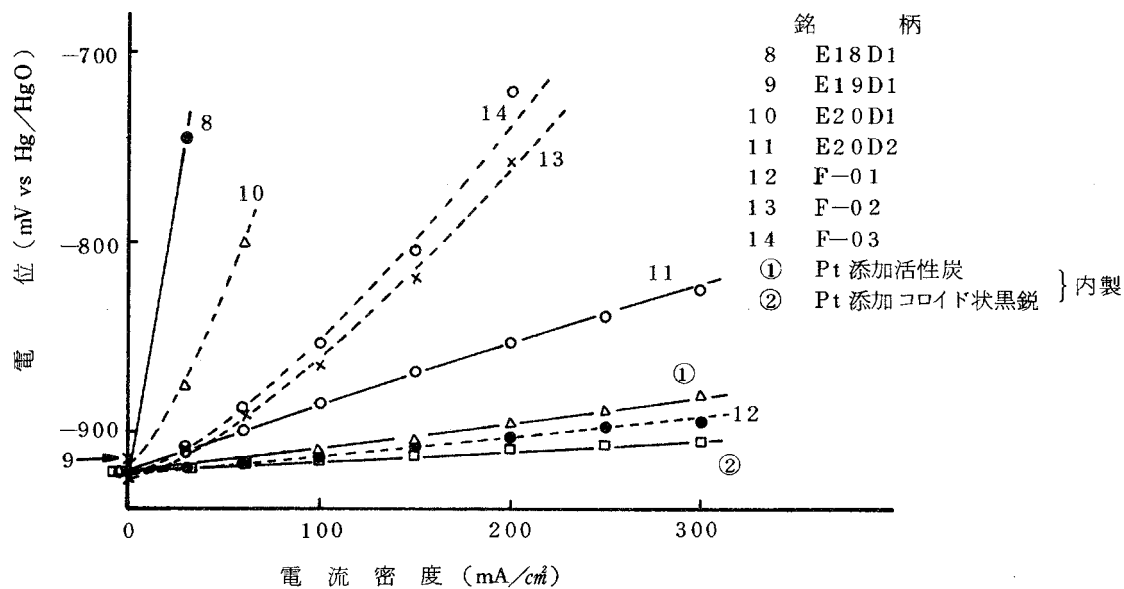
第3.1.1 - 35図 電子顕微鏡観察結果

第 3. 1. 1 - 9 表 白金添加外注触媒電極製造条件

	銘 柄	Pt 担持量 (%)	Pt 使用量 (mg/cm ²)	カーボニル Ni 体積混合 割合	PTFE-D 添 加 量 (部)	プレス条件
1	E 1 8 D 1	1 2	0. 4 9	2 / 3	1 8 0	温 度 3 0 0 °C
2	E 1 9 D 1		0. 2 3		1 8 0	
3	E 2 0 D 1		0. 5 0		3 0	
4	E 2 0 D 2		0. 4 3		3 0	
5	F - 0 1		0. 4 8		3 0	
6	F - 0 2		0. 4 1		1 8 0	
7	F - 0 3		0. 5 3		1 8 0	
8	E 1 8 D 1		0. 3 4	—	6 0	圧 力 30kgf /cm ²
9	E 1 9 D 1		0. 1 8		6 0	
10	E 2 0 D 1		0. 3 7		1 0	
11	E 2 0 D 2		0. 5 6		1 0	
12	F - 0 1		0. 4 1		1 0	
13	F - 0 2		0. 3 7		6 0	
14	F - 0 3		0. 4 1		6 0	
						時 間 3 min



第3.1.1-36図 白金添加外注触媒電極(1)



第3.1.1-37図 白金添加外注触媒電極(2)

3.1.2 酸素電極の研究

54年度の研究で耐食性と電極性能で向上がみられたファーネスブラックおよびコロイド状黒鉛担体を用いて、これらに銀および貴金属を添加した炭素触媒電極についてその改良を続けた。また新たに4種類のファーネスブラックについてもこれらを担体とした電極について試作評価した。

(1) 銀添加炭素触媒電極

a 銀添加ファーネスブラック触媒電極

ファーネスブラックとして54年度に見い出したライオンアクゾ(株)製ケッチェンブラック(以下ファーネスブラックKTと略称)、および55年度に新たに選定した次の4種類のファーネスブラック、三菱化成(株)製ミツビシ#2300、#2350、日鉄化学(株)製ニテロン#300、Godfrey L. Cabot, Inc. 製バルカンXC-72を選び、これらに銀を添加した触媒電極の性能を評価した。

イ 実 験

i 触媒電極製法

① 触媒の製法

ファーネスブラックを担体とした触媒は通常次の方法により製造した。

- 硝酸銀水溶液にファーネスブラック粉末を浸す。
- 真空凍結乾燥する。
- 電気炉中で還元する(予備還元: 120℃ N₂中, 本還元: 350℃ H₂中)。

② 電極の製法

基本的製法は水素電極と同じである(3.1.1(1)aイ参照)。ただし触媒層は通常触媒とカーボニルニッケル(The International Nickel Company, Inc. 製 Type 287)とを同体積ずつ混合し、またファーネスブラックは二次粒子を形成し易いため、界面活性剤(三洋化成工業(株)製オクタポール100)を使用し十分に分散させてからPTFE-D(ポリ4弗化エチレン水性ディスパーション)を添加して膜状とした。PTFE-Dの添加量は、特に断わらない限りファーネスブラック(銀無添加)100部に対し120部とし、担体、銀添加量等を変更する場合には電極中のPTFE-Dの体積割合が上記の標準電極中のPTFE-Dの体積割合と等しくなるように調整した。

(PTFE-D体積 / (触媒体積 + カーボニルニッケル体積) = 0.127)

電極の液側層兼基材として焼結ニッケル膜を使用し、これに触媒層および撥水層（グラファイト層）をホットプレスした。ホットプレス条件は、380℃、20 kgf/cm²を基本とした。

ii 測定方法

① I-V測定

水素電極と同様の装置を用いて、常法に従い測定した。

② 比表面積

BET法に基づく下記装置を用い測定した。

使用機器：(株)島津製作所製 比表面積自動測定装置 MIC2200型

③ Tap密度

(株)セイシン企業製 Tap密度測定器を使用し、20mlシリンダーに試料を入れ、プラスチック板上5cmから落下させる。これを容積が一定となるまで繰り返し、その容積(ml)および試料の重量(0.1gの単位まで)を測定し、密度を次式より求めた。

$D=W/V$ D:密度(g/ml) W:重量(g) V:一定となった後の体積(ml)

ロ 結果及び考察

i ファーネスブラックKT

54年度の研究で電極特性試験及び連続放電試験で有望な結果を得た銀添加ファーネスブラックKT触媒電極について次の項目について検討した。①高ガス圧作動特性、②プレス条件の影響、③ドクターブレード法による電極、④造孔剤入電極、⑤外注触媒、⑥電子顕微鏡観察結果

① 高ガス圧作動特性

電極の作動ガス圧を高くすることにより電極特性及び寿命の向上が期待できるためその検討を行った。第3.1.2-1図に作動ガス圧4000 mm H₂OにおけるPTFE-D添加量とI-V特性の関係を示す。また第3.1.2-2図、第3.1.2-3図にPTFE-D添加量45.7部(標準電極)、15.2部の電極のガス圧と電位の関係を示す。PTFE-D添加量を減らすほど特性が良い。作動ガス圧は高くするほど特性が向上する(6000 mm H₂Oまで)。ただしこれは液側層として使用する焼結膜が十分な耐ガス圧を有し反応面が触媒層に維持される場合に限られる。

② プレス条件の影響

電極をセル枠に接着した場合、電極にはセル温度が上昇したり下降したりするのに伴い引っ張りまたはたわみの力が加わる。また特に高ガス圧作動の場合電極には液側を凸にする力が働く。そこで焼結ニッケル膜を液側層とする電極において焼結膜と触媒層の間の剝離強度が問題となるので、電極のプレス温度、圧力を高めて強度をあげることを試みた。このためプレス条件の電極特性に及ぼす影響を調べた。結果を第 3.1.2-1 表に示す。電位特性はプレス圧力 40 kgf/cm^2 、プレス温度 380°C まで上げてても低下しなかった。また剝離強度も後述（第 3.1.3-5 表参照）するように最低でも 5 kgf/cm^2 を超えているためこの範囲で十分使用可能であると考えられる。

③ ドクターブレード法による電極

電極製法の簡易化を目的として研究したドクターブレード法による製膜電極の特性を評価した。第 3.1.2-4 図に低ガス圧（ $200 \text{ mm H}_2\text{O}$ ）、第 3.1.2-5 図に高ガス圧（ $4000 \sim 4400 \text{ mm H}_2\text{O}$ ）の条件におけるドクターブレード法電極の PTFE-D 添加量の影響を示す。低ガス圧、高ガス圧共 PTFE-D 添加量 53.3 部が最も特性が良い。また従来の混練後シート状に成形する方法（以後従来法と呼ぶ）により同一触媒から製造した電極特性（PTFE-D 45.7 部標準電極で電位 $-49 \text{ mV vs Hg/HgO at } 100 \text{ mA/cm}^2$ ）に比べ良い。しかしこれはドクターブレード法が従来法に比べて触媒と結着剤兼撥水剤である PTFE-D との混合がやや不均一であるおそれがあり、このため電極が濡れ易いことによるものと考えられ、電極寿命を考慮すると特に低ガス圧においては PTFE-D 添加量を増す必要があると思われる。

最も良い特性を示した PTFE-D 添加量 53.3 部の電極について従来法電極と同様、剝離強度を上げる目的でプレス温度、プレス圧力の影響を調べた。結果を第 3.1.2-6 図に示す。プレス条件による I-V 特性の差は少ない。

④ 造孔剤入電極

電極膜中に造孔剤を入れ、加熱プレスしてこれを昇華させることにより電極の多孔度を増し、特性及び寿命の向上、触媒使用量の低減化を検討した。造孔剤としては $35 \sim 60^\circ\text{C}$ で熱分解する炭酸水素アンモニウム（ NH_4HCO_3 ）を選び、その混合量を 100 部、200 部、400 部の 3 種類、プレス成形条件を

A：室温 100 kgf/cm^2 1 分プレス後、 380°C 焼成のみ 5 分

B：室温 40 kgf/cm^2 1 分プレス後、 380°C 20 kgf/cm^2 5 分

の2種類とした。結果を第3.1.2-2表及び第3.1.2-7図、第3.1.2-8図に示す。第3.1.2-2表の測定値は触媒層単層（カーボニルニッケルを同体積混合）についての測定結果であり、電極重量はプレス前後で造孔剤の添加量に応じて減少している。プレス後の電極密度は、プレス条件Bについては造孔剤の添加量にかかわらずほぼ一定であり、これは加熱により造孔剤が昇華してできた孔が加圧されてつぶれたためであると考えられる。プレス条件Aについては造孔剤量が多いほどプレス後の密度が小さくなっており、これは造孔剤の昇華によってできた孔が残り、造孔剤量が多いほど電極が多孔質になっていると考えられる。I-V特性は造孔剤添加量100部が最も良く、400部が悪いがその差は極めてわずかである。単位電極面積当りの銀量は造孔剤添加量が多いほど少なくなっており、触媒量の低減には本方法が効果のあることを確認した。しかし特性の向上にはつながらなかった。また寿命については後述するように顕著な効果はなかった。

⑤ 外注触媒

ファーネスブラックKTに銀を添加した触媒を日揮化学㈱に製造依頼して特性評価した。結果を第3.1.2-9図に示す。I-V特性が内製に比べて約100mV悪いという結果であった。

⑥ 電子顕微鏡観察結果

銀添加ファーネスブラックKT触媒電極（カーボニルニッケルを同体積混合）の触媒層の電子顕微鏡写真を第3.1.2-10図に示す。白色部が銀の偏析部、黒色部がファーネスブラックKTの露出部である。電極製膜時に界面活性剤を使用し超音波で分散しているにもかかわらず一部に大きなファーネスブラックKTの塊がみられる。これは有効触媒表面積の減少につながり好ましくなく分散を良くする必要がある。

ii ミツビシ#2300, #2350, ニテロン#300

55年度あらたに3社（三菱化成工業㈱、日鉄化学工業㈱、Godfrey L. Cabot, Inc.），4銘柄のファーネスブラックを選定し、電極特性、及び寿命を評価した。銘柄は、各社の銘柄のうち粒径が小さく表面積が大きな下記の銘柄を選んだ。ここでは電極特性について記す。

① 三菱化成工業㈱製 ミツビシ #2300

② 三菱化成工業㈱製 ミツビシ #2350

③ 日鉄化学工業㈱製 ニテロン#300

④ Godfrey L. Cabot, Inc. 製 バルカンXC-72

第 3.1.2-3 表に各銘柄の比表面積，タップ密度等の物性測定値を示す。比較のためファーネスブラック KT，コロイド状黒鉛をつけ加えた。第 3.1.2-11 図及び第 3.1.2-12 図にこれらに銀を添加した触媒電極の I-V 特性を示す。ミツビシ #2350 が最も特性が良くミツビシ #2300，バルカン XC-72 がこれに続きニテロン #300 が最も特性が悪い。ニテロン #300 の特性が悪いのは担体の表面積が小さいためと考えられる。#2350 はファーネスブラック KT より良い性質を示している。#2300 と #2350 の違いは含まれる揮発分とそれに伴う pH 値だけでこの値が特性に関係しているとも考えられる。

b 銀添加コロイド状黒鉛触媒電極

54 年度に見い出したグラファイトとしては大きな比表面積を持つコロイド状黒鉛（日本黒鉛工業㈱製 AUSP 天然黒鉛）に銀を添加した焼結ニッケル膜付触媒電極について下記項目の検討を続けた。i PTFE-D 添加量，プレス条件の影響，ii ドクターブレード法による電極，iii 外注触媒，iv 電子顕微鏡観察結果

イ 実 験

i 触媒電極製法

触媒電極製法はファーネスブラックの場合とほぼ同じである（3.1.2(1) a i i 参照）。ただし原料は 500 メッシュ以下に篩分けてから使用し，また電極製造時には界面活性剤を使用しなかった。PTFE-D 添加量はファーネスブラックと同じく $\text{PTFE-D 体積} / (\text{触媒体積} + \text{カーボニルニッケル体積}) = 0.127$ を標準とした。

ii 測定法

ファーネスブラックと同様の方法で測定した（3.1.2(1) a ii 参照）。

ロ 結果及び考察

i PTFE-D 添加量，プレス条件の影響

焼結ニッケル膜と触媒層との結着強度を増すために，PTFE-D 添加量，プレス温度，プレス圧力を上げることを検討し，これが電極特性に及ぼす影響を調べた。第 3.1.2-4 表に PTFE-D 添加量，プレス条件を変えた電極の特性（150 mA/cm² 放電時の電位）を示す。電極の液側層はニッケル網付焼結ニッケル膜とした。特性は，PTFE-D 添加量が少ないほど良く，プレス条件による差はあまり大きくないが PTFE-D 添加量が多いと高

温（ 380°C ），高圧力（ $40\sim60\text{ kgf/cm}^2$ ）のプレスで若干の劣化がみられる。

ii ドクターブレード法による電極

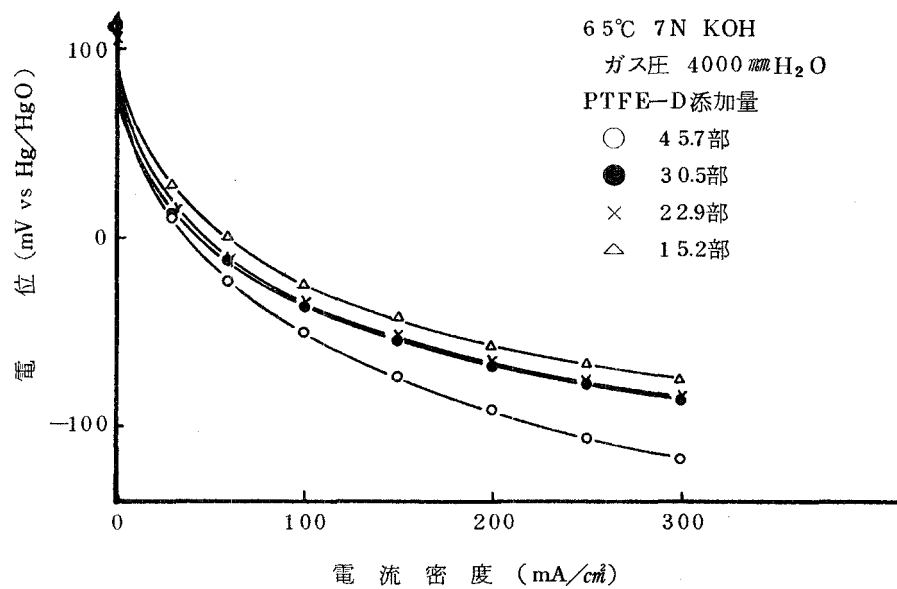
ドクターブレード法を用いた電極について PTFE-D 添加量を変えて製造した電極の I-V 特性を第 3.1.2-13 図に示す。液側層はやはりドクターブレード法で製膜した焼結ニッケル膜とした。I-V 特性は PTFE-D 添加量が少ないほど良いが，その差は従来法に比べ少ない。

iii 外注触媒

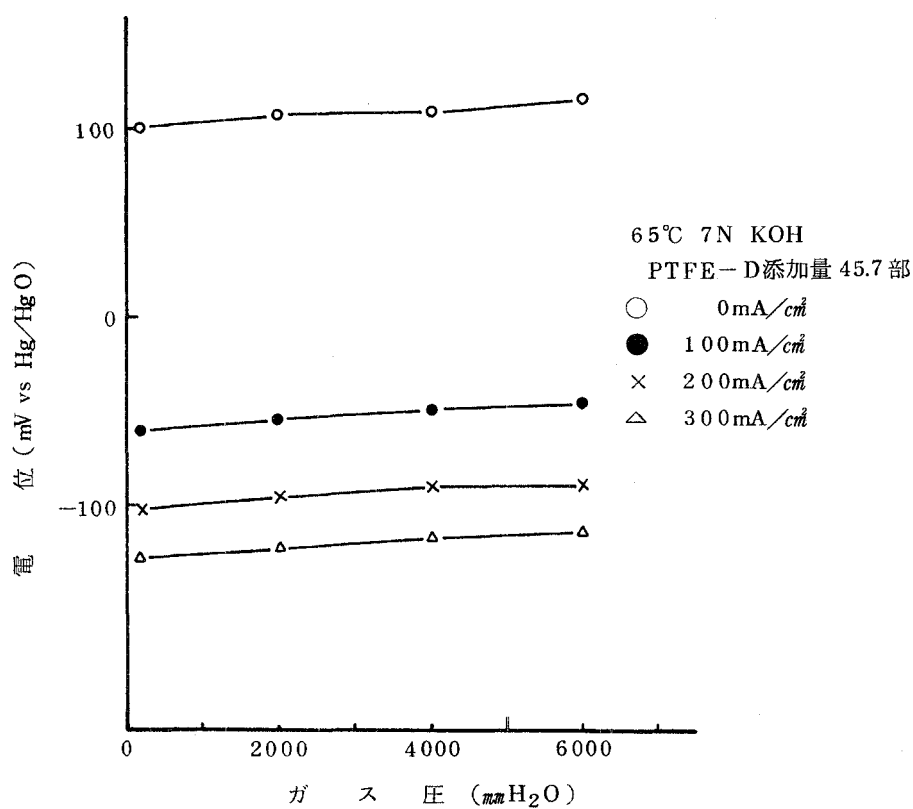
コロイド状黒鉛に銀を添加した触媒を日揮化学㈱に製造依頼して特性評価した。結果を第 3.1.2-14 図に示す。I-V 特性が内製に比べて $40\sim50\text{ mV}$ 悪いという結果であった。

IV 電子顕微鏡観察結果

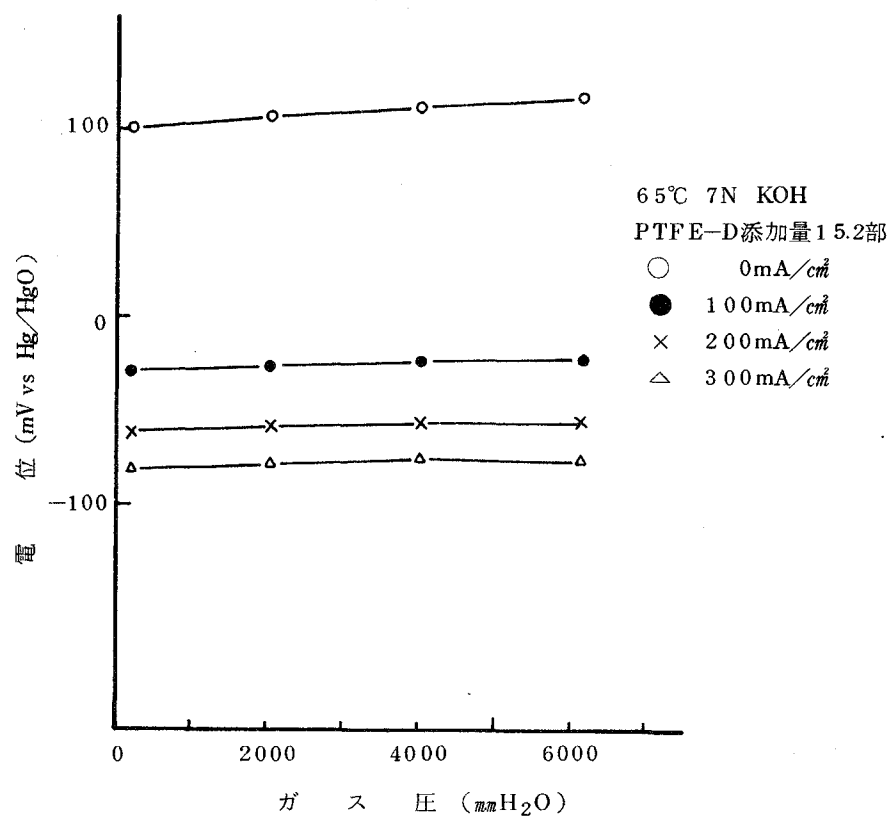
銀添加コロイド状黒鉛触媒電極（カーボニルニッケルを同体積混合）の触媒層の電子顕微鏡写真を第 3.1.2-15 図に示す。白色部が銀の偏析部，黒色部がコロイド状黒鉛の露出部である。塊状のコロイド状黒鉛も存在するがファーンズブラック K T に比べると粒径の均一性が高い。



第3.1.2-1図 Ag添加ファーンエスブラックKT PTFE-D添加量の影響



第3.1.2-2図 Ag添加ファーンエスブラックKT ガス圧力の影響(1)



第3.1.2-3図 Ag添加ファーンエスブラックKT ガス圧力の影響(2)

第3.1.2-1表 プレス条件の影響

Ag添加ファーンエスブラックKT

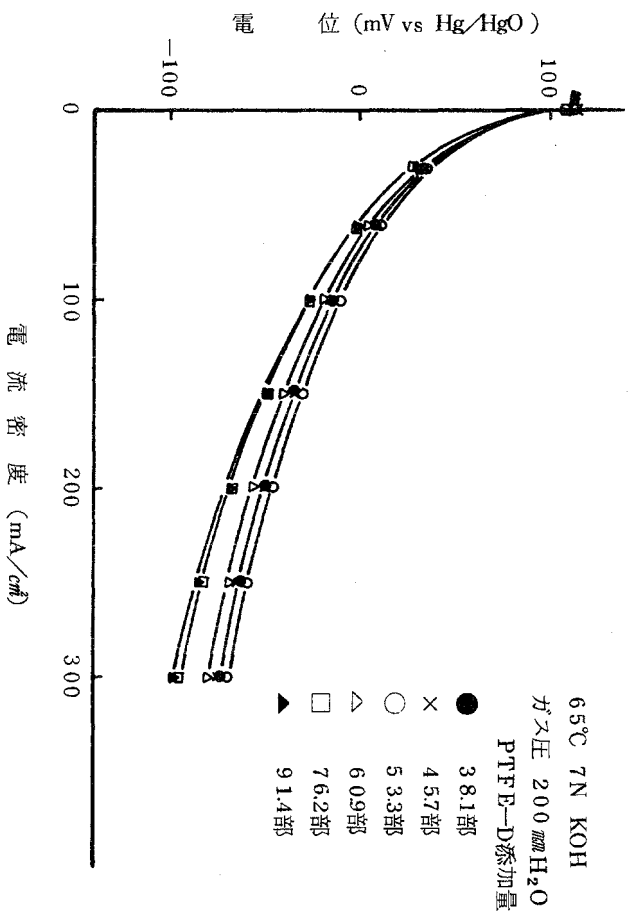
Ni網付焼結Ni膜

プレス温度 ℃	プレス圧力 kgf/cm ²	電位※ mV vs Hg/HgO
350	20	-74
	40	-69
380	20	-75
	40	-77

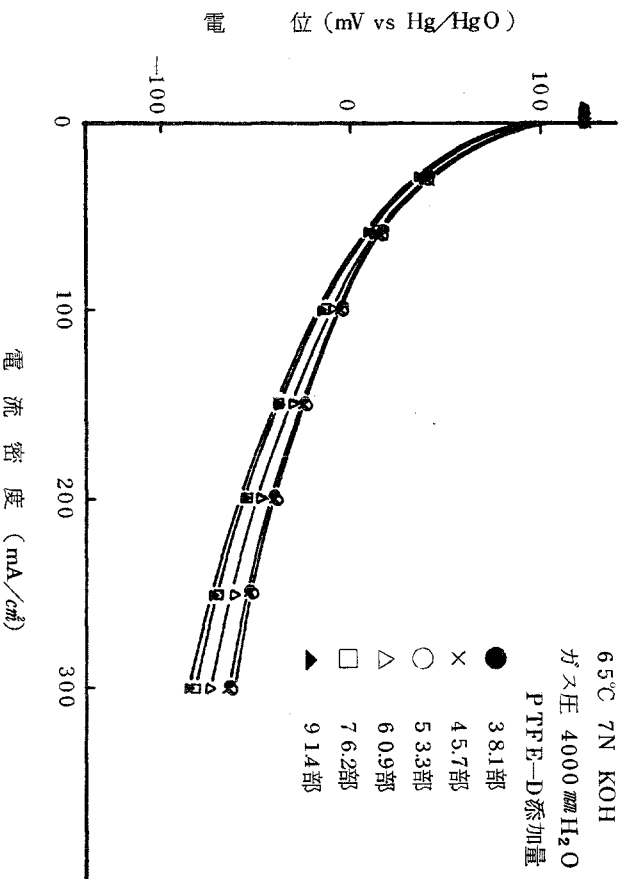
ドクターブレード製法による焼結Ni膜

プレス温度 ℃	プレス圧力 kgf/cm ²	電位※ mV vs Hg/HgO
350	20	-62
	40	-60
380	20	-60
	40	-61

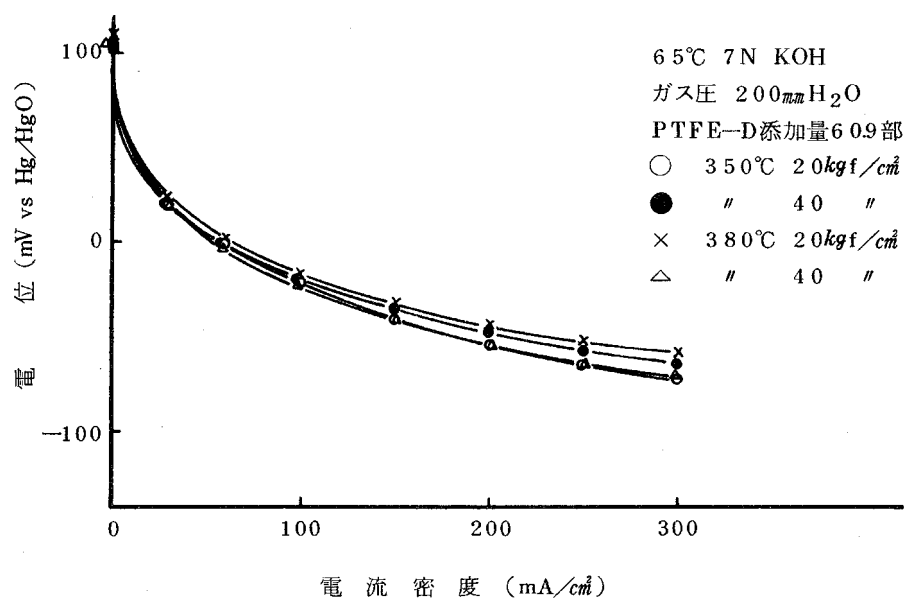
※ 電流密度 150 mA/cm² 放電時の電位



第3.1.2-4図 Ag添加フラーネスプラックKT ドクタープレート法 PTFE-D添加量の影響(1)



第3.1.2-5図 Ag添加フラーネスプラックKT ドクタープレート法 PTFE-D添加量の影響(2)



第3.1.2-6図 Ag添加ファーンズブラックKT ドクターブレード法 プレス条件の影響

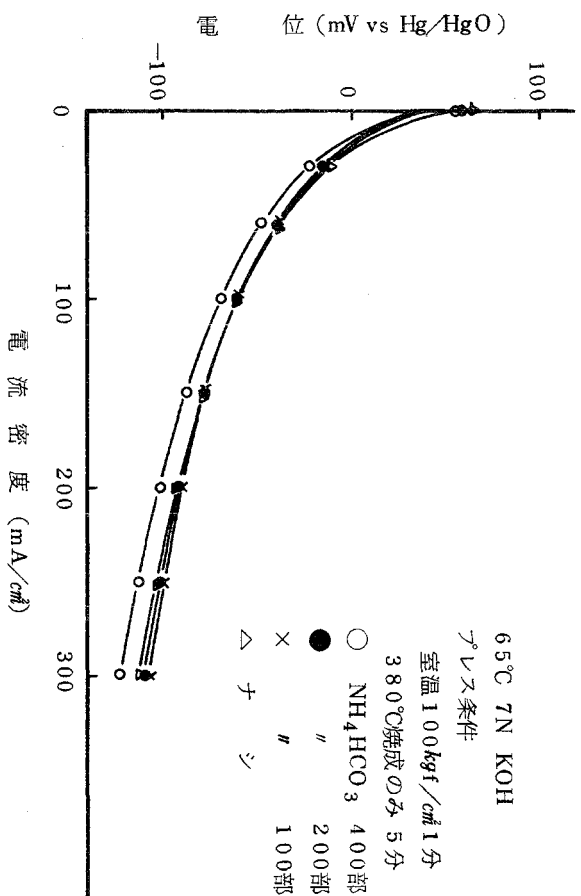
第3.1.2-2表 造孔剤入電極

NH ₄ HCO ₃ 添 加 量 ※1	プ レ ス 条 件	Ag 量 mg/cm ²	プレス後膜厚 cm	プレス後重量 g/cm ²	重量減少率 %	プレス前密度 g/cm ³	プレス後密度 g/cm ³
400部	A※2	2.55	0.0268	0.0388	20.5	1.04	1.45
"	B※3	4.28	0.0172	0.0413	21.3	1.07	2.40
200部	A	3.85	0.0331	0.0550	11.7	1.15	1.66
"	B	5.15	0.0237	0.0526	12.1	1.18	2.22
100部	A	4.80	0.0320	0.0620	5.1	1.25	1.94
"	B	5.61	0.0283	0.0640	5.4	1.19	2.26
ナ シ	A	7.24	0.0397	0.0852	1.0	1.47	2.15
"	B		0.0365	0.0844	1.2	1.44	2.31

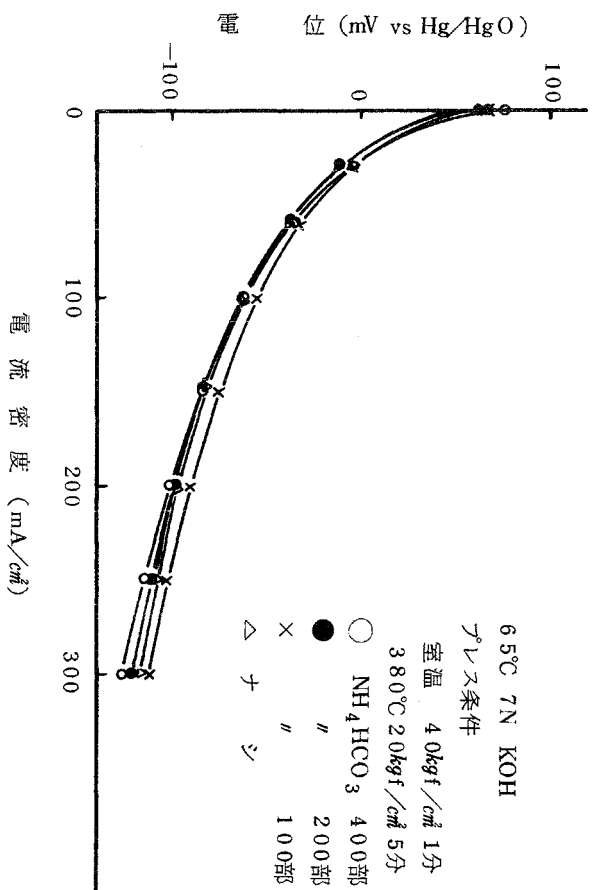
※1 触媒量に対する部数

※2 室温 100kgf/cm² 1分 380°C 5分焼成

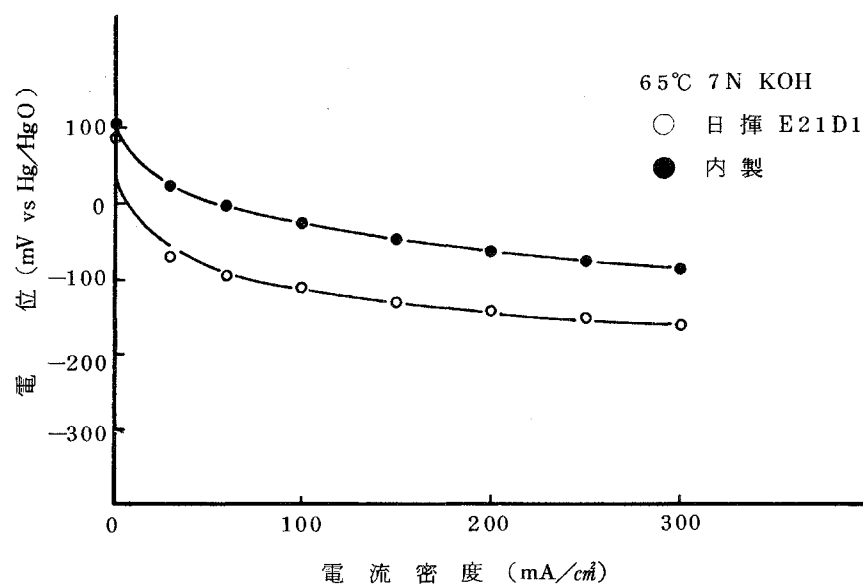
※3 室温 40kgf/cm² 1分 380°C 20kgf/cm² 5分



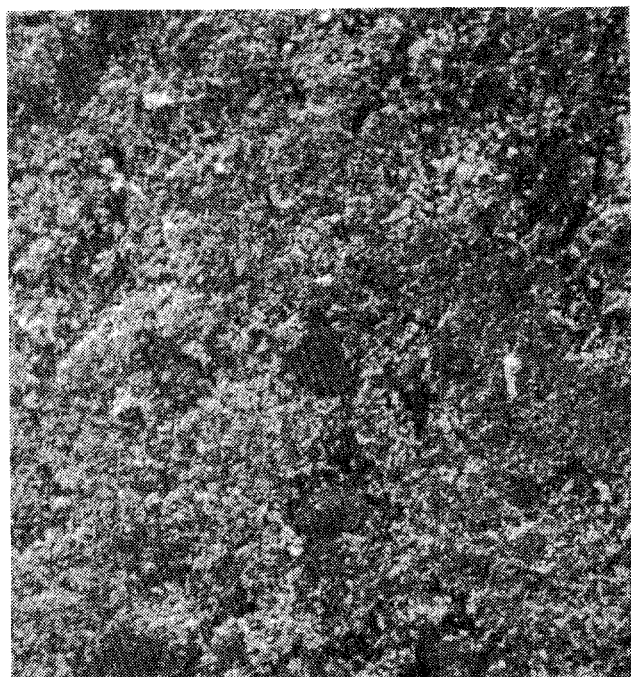
第3.1.2-7図 造孔剤入電極 (1)



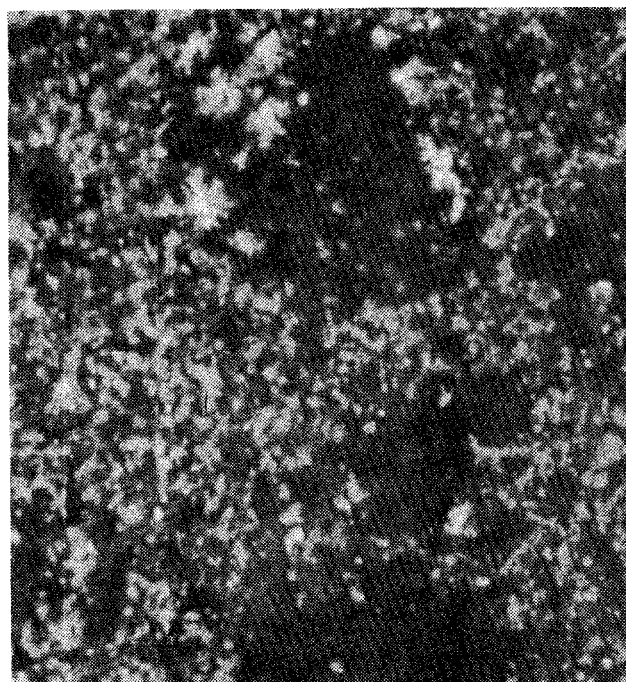
第3.1.2-8図 造孔剤入電極 (2)



第3.1.2-9図 Ag添加ファーネスブラックKT 外注触媒



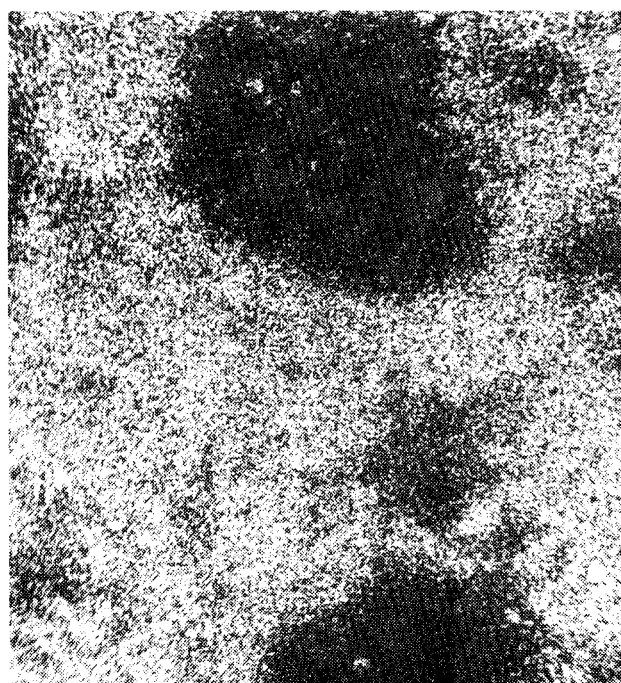
外観像 ×150



組成像 ×500

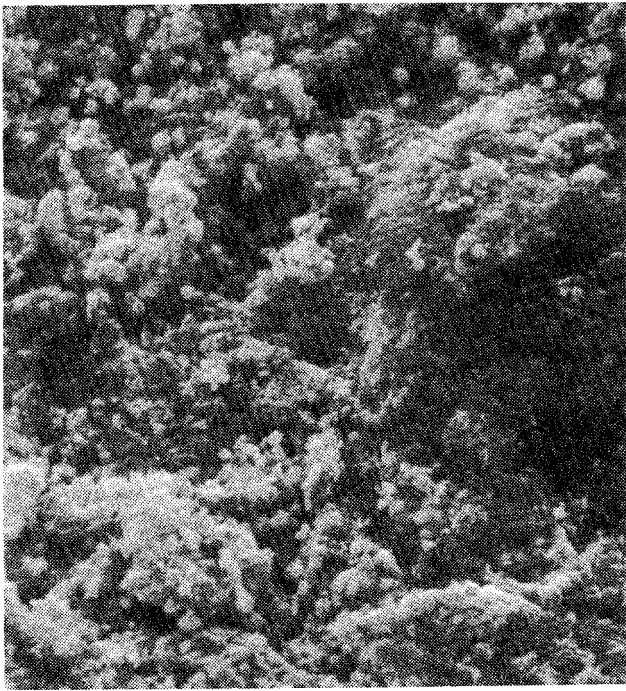


Ag のX線像 ×500



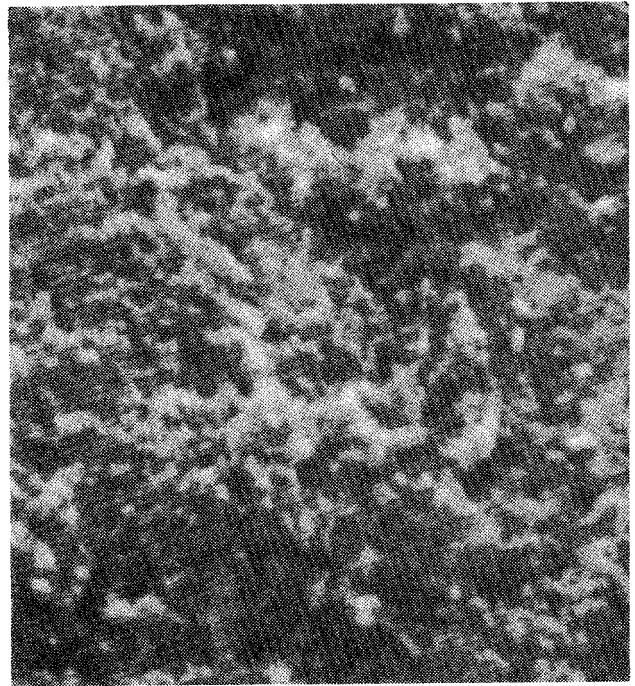
Ni のX線像 ×500

第3.1.2-10図-(1) Ag添加ファーンブラックKT電極電子顕微鏡写真



外観像

×1,000



外観像

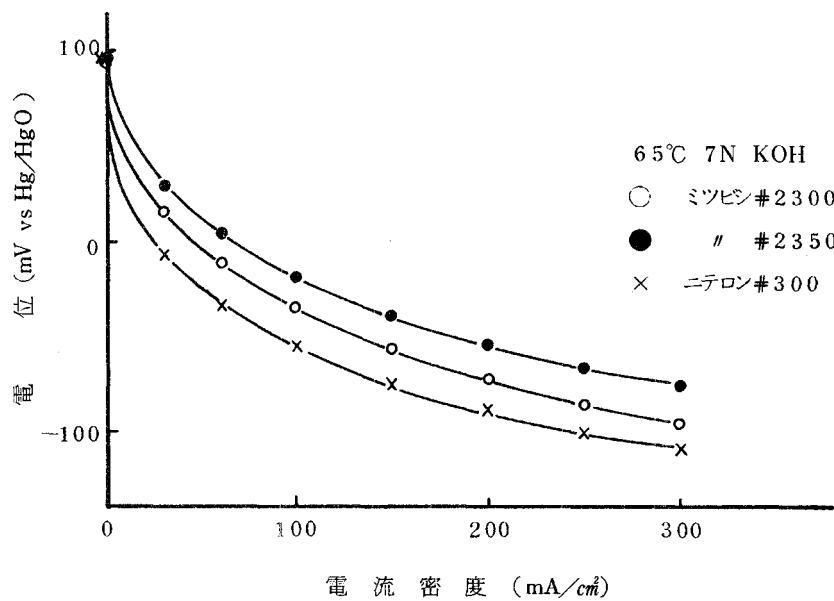
×10,000

第3.1.2-10図-(2) Ag添加ファーンブラックKT電極電子顕微鏡写真

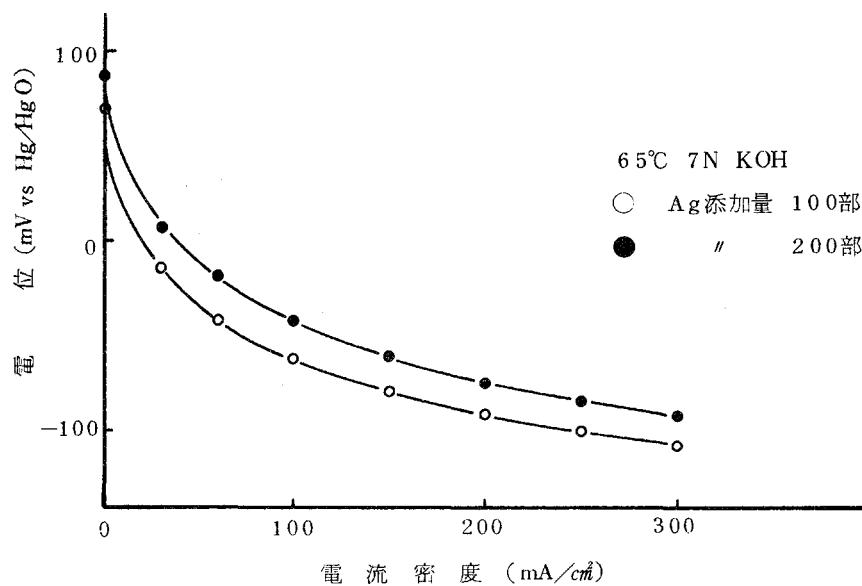
第 3.1.2 - 3 表 カーボン担体の物性

銘 柄	比表面積 m^2/g	Tap 密度 g/cm^3	粒 径※ μm	揮発分※ %	pH値※
ミ ツ ビ シ #2300	300	0.387	0.015	10.0	2.0
" #2350	276	0.350	0.015	2.0	7.0
日鉄ニテロン# 300	135	0.446	0.023	1.7	7.7
バルカン XC-72	226	0.348	0.029	1.8	—
ファーネスブラック KT	883	0.177	0.030	1	9.5
コロイド状黒鉛	451	0.433	0.3×0.003	—	—

※ カタログ値



第 3.1.2 - 11 図 Ag 添加ファーネスブラック ミツビシ #2300, #2350, ニテロン #300



第3.1.2-12図 Ag添加ファーンレスブラック ハルカンXC-72

第3.1.2-4表 PTFE-D添加量，プレス条件の影響

Ag添加コロイド状黒鉛

従来法

Ni網付焼結Ni膜

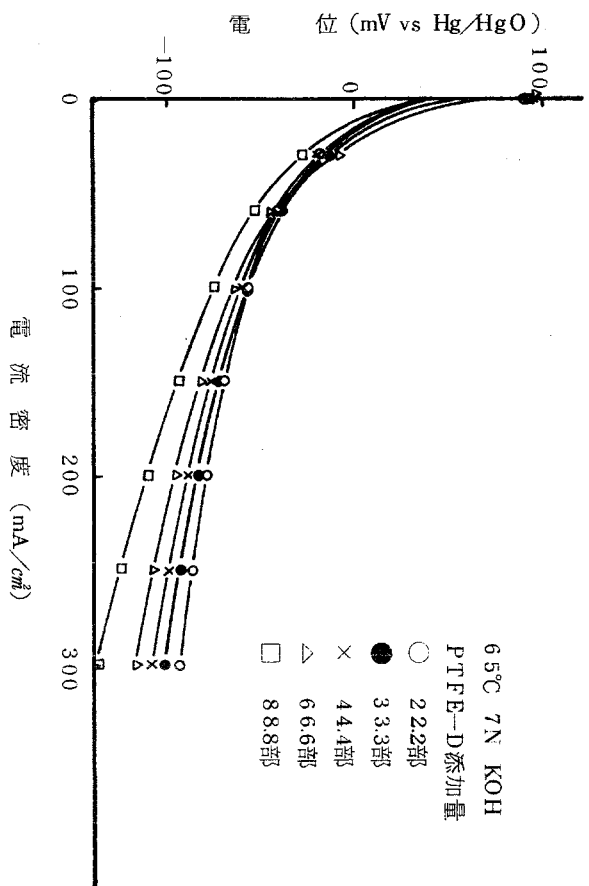
プレス温度 350℃

プレス圧力 kgf/cm ²	PTFE-D量	電位* mV vs Hg/HgO
20	22.2部	-71
	33.3部	-82
	44.4部	-91
40	22.2部	-71
	33.3部	-82
	44.4部	-94
60	22.2部	-75
	33.3部	-82
	44.4部	-92

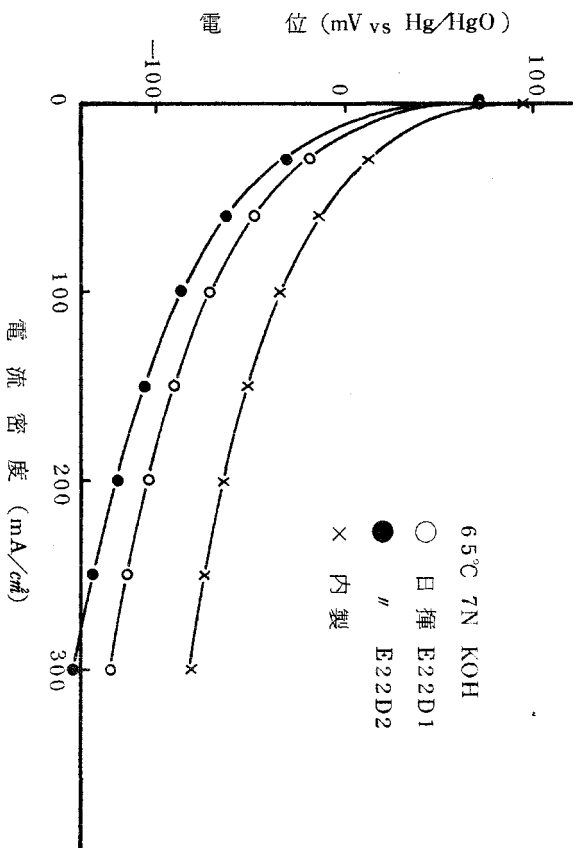
プレス温度 380℃

プレス圧力 kgf/cm ²	PTFE-D量	電位* mV vs Hg/HgO
20	22.2部	-79
	33.3部	-80
	44.4部	-98
40	22.2部	-69
	33.3部	-91
	44.4部	-101
60	22.2部	-79
	33.3部	-89
	44.4部	-112

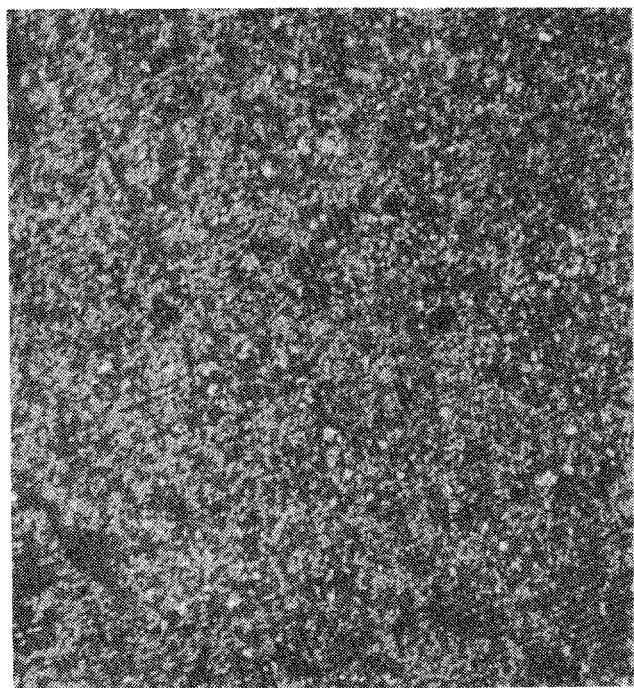
* 電流密度 150 mA/cm² 放電時の電位



第3.1.2-13図 Ag添加コロイド状黒鉛 ドクターゾー法 PTFE-D添加量の影響

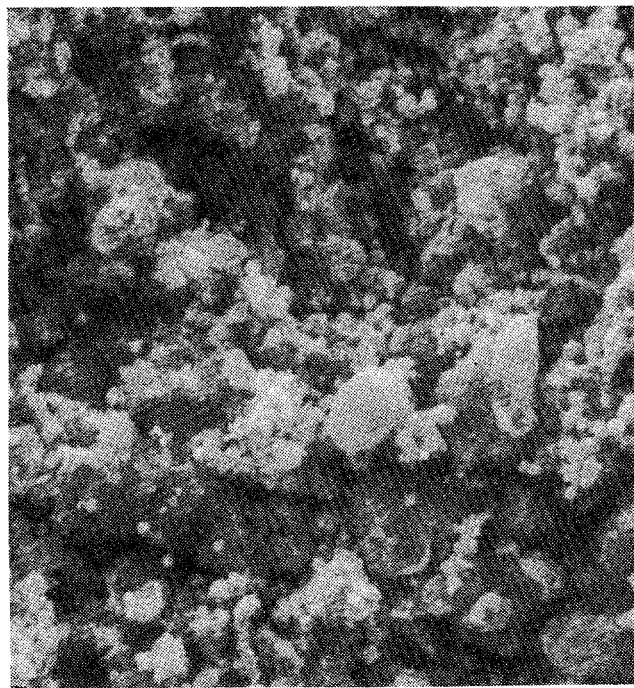


第3.1.2-14図 銀添加コロイド状黒鉛 外注触媒



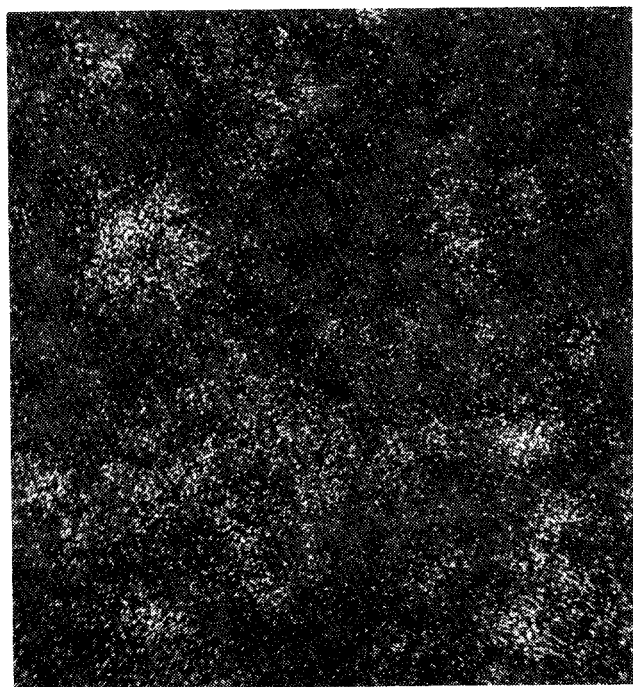
組成像

×150



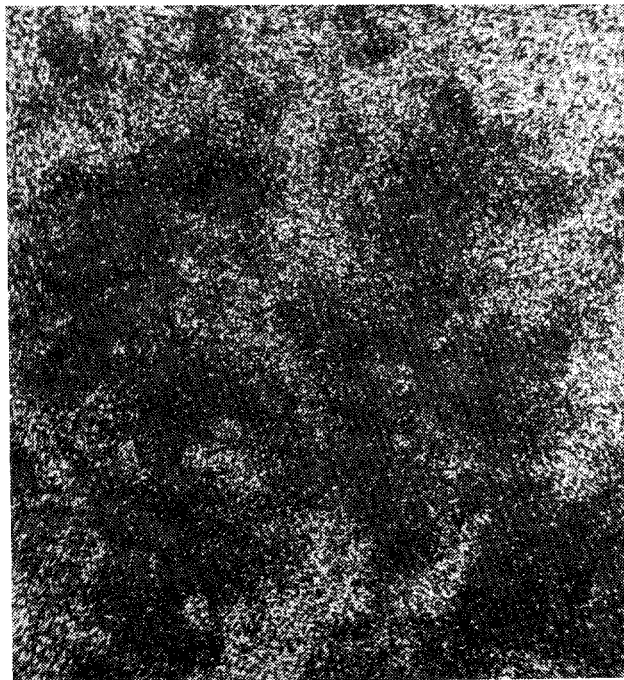
外観像

×1,000



AgのX線像

×1,000



NiのX線像

×1,000

第3.1.2-15図 Ag添加コロイド状黒鉛電極電子顕微鏡写真

(2) 白金添加炭素触媒電極

酸素電極の触媒として銀系の他に白金を微量添加 ($1.09\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下)したコロイド状黒鉛担体電極およびファーネスブラック K T 担体電極を試作検討した。

a 白金添加コロイド状黒鉛触媒電極

イ 実 験

検討した触媒は次の通りである。

コロイド状黒鉛 (日本黒鉛工業(株)製 A U S P) 白金添加 $60 \sim 126\text{mg}$ /担体 1g 水素還元

ロ 結 果

昭和54年度の研究では電極のプレス温度を PTFE-D の溶融温度以下である 300°C としていたが、液側層として焼結膜を使用する場合、プレス温度 300°C では液側層と触媒層が結着しないためプレス温度を溶融温度以上にあげることを検討した。第 3.1.2-16 図及び第 3.1.2-17 図に I-V 特性に及ぼす電極プレス温度の影響を示す。従来法、ドクターブレード法いずれの方法で製造した電極も、プレス温度が低いほど特性が良いが、電流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ において 300°C と 350°C の特性の差は約 5mV 、 350°C と 380°C の特性の差も約 5mV (従来法) と小さい。したがってプレス温度は 350°C 以上とすることが可能である。

第 3.1.2-18 図にコロイド状黒鉛に対する白金添加量を変えた触媒電極の I-V 特性を示す。担体 1g 当りの白金添加量を 60mg 、 90mg 、 126mg と増やすにつれて特性は約 15mV ずつ向上する (電流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$)。これ以上白金添加量を増やすと、単位電極面積当りの白金量が実用可能な量を越えるため、越えないようにするためには触媒層の厚みを極度に薄くする必要があり不適当と考える。白金添加量 $126\text{mg}/\text{g}$ の電極は銀添加コロイド状黒鉛とほぼ同等の特性である。

b 白金添加ファーネスブラック K T 触媒電極

イ 実 験

検討した触媒は次の通りである。

ファーネスブラック K T (株)ライオンアクゾ製ケッチェンブラック) 白金添加 $126 \sim$

400 mg/担体1 g 水素還元

ロ 結果及び考察

白金添加コロイド状黒鉛触媒電極と同様に I-V 特性に対する電極プレス温度及び白金添加量の影響を調べた。ただしファースブラック K T はコロイド状黒鉛に比べて単位重量当りの体積が約 2.5 倍と大きく（第 3.1.2-3 表参照），したがって担体 1 g 当りの白金添加量を 126 mg 以内でなく 400 mg 程度まで増やすことが可能でその範囲内で検討した。結果を第 3.1.2-19 図及び 3.1.2-20 図に示す。コロイド状黒鉛電極と同様にプレス温度による特性の差は小さい。白金添加量については，担体 1 g 当りの白金添加量を 126 mg，250 mg，400 mg と増やすにつれて特性は向上するが，銀添加ファースブラック触媒電極に比較して特性上劣る。そこで PTFE-D 添加量を標準電極の $\frac{1}{2}$ に減らした電極を作り特性比較した。結果を第 3.1.2-21 図に示す。PTFE-D 添加量 30 部の電極が 60 部の電極より特性が良く，またプレス温度による特性の差はさらに小さくなる。しかし銀添加ファースブラック K T 触媒に比べて 20～30 mV 特性的に劣る。これはファースブラック K T は撥水性が高くまた表面積が大きく，銀は白金に比べ添加量が 5 倍であるため添加した銀により担体の表面をおおって電極の撥水性を弱めているためと考えられる。したがって白金添加量を増やせない以上，より均一に担体表面をおおうように触媒の製法を検討する必要がある。

ｃ 外注触媒の評価

日揮化学(株)及び日本エンゲルハルド(株)に製造依頼した触媒を白金添加水素電極と同一の条件で電極とし特性を評価した。

イ 実 験

検討した触媒は次の通りである。

日揮化学(株)製

- | | | | | |
|---|-------|----------------|---------------------|----------------|
| ① | E18D1 | ツルミコール PA (※1) | 白金添加量 136 mg/担体 1 g | 水素還元 |
| ② | E19D1 | ファースブラック K T | 白金添加量 | 〃 |
| ③ | E20D1 | コロイド状黒鉛 | 白金添加量 | 〃 |
| ④ | E20D2 | コロイド状黒鉛 | 白金添加量 | 〃 ホルマリン還元 |

日本エンゲルハルド(株)製

- | | | | | |
|---|------|---------|---------------------|------|
| ⑤ | F-01 | コロイド状黒鉛 | 白金添加量 136 mg/担体 1 g | 水素還元 |
| ⑥ | F-02 | 活性炭(※2) | 白金添加量 | 〃 |
| ⑦ | F-03 | 活性炭(※2) | 白金添加量 | 〃 |
- ホルマリン還元

※1 (株)ツルミコール製 Type PA活性炭

※2 日本エンゲルハルド(株)製活性炭

電極製造条件をまとめて第3.1.2-5表に示す。

ロ 結果及び考察

第3.1.2-5表に示した電極のI-V特性を第3.1.2-22図～第3.1.2-24図に示す。日揮化学(株)製E18D1, E19D1, E20D1, E20D2はカーボニルニッケルを混合する, しないにかかわらず特性が悪く, 最も特性の良いE20D1でも内製触媒(白金添加コロイド状黒鉛)に比べ約20mV劣る(電流密度100mA/cm²)。一方エンゲルハルド(株)製F-01, F-02, F-03については, いずれもカーボニルニッケルを混合しない電極の方が触媒層の単位体積当りの白金量が多いため特性が良く, F-01(白金添加コロイド状黒鉛)は内製触媒と同等あるいはそれ以上の特性を示しており, 外注触媒を使用することも可能であると考えられる。また特に同じ活性炭を担体とし, 白金添加量も同じであるF-02とF-03を比較すると, ホルマリン還元を行なったF-03が水素還元を行ったF-02より約1.5mV(電流密度100mA/cm²)良い特性を示しており, コロイド状黒鉛, フェーネスブラックKTについてもホルマリン還元によりさらに特性向上が望める。

(3) 評価のまとめ

焼結ニッケル膜付酸素電極の分極特性に関して評価をまとめると次のようになる。なお連続放電特性をも含めた評価は第3.3章「触媒電極のまとめ」に記す。

a 銀添加炭素触媒電極

イ フェーネスブラックKT担体電極

- ① PTFE-D添加量は15.2～45.7部の範囲では少ないほど特性が良い。
- ② 上記範囲の電極の作動ガス圧力の影響は圧力が高いほど特性が良い。(添加量に関係

なく、約 $1.1 \text{ mV} / 1000 \text{ mm H}_2\text{O}$)

- ③ 高ガス圧作動時の特性は、耐ガス圧性能の高い焼結ニッケル膜を用いることによって改良される。(網付焼結膜から三層法焼結膜に変更。)
- ④ プレス条件は最高 40 kgf/cm^2 , 380°C までは特性に影響ない。
- ⑤ 焼結ニッケル膜と触媒層とのはくり強度は、プレス圧力が 20 kgf/cm^2 でも 5 kgf/cm^2 以上あり十分である。
- ⑥ ドクターブレード法による電極の特性は従来法による電極の特性より良い。
- ⑦ 造孔剤を用いることにより、特性をそこなわずに銀添加量を減らすことができる。
- ⑧ 55年度に見いだした新担体中では三菱#2350 フェーネスブラックが最も特性が良く、フェーネスブラック K T 担体電極をしのぐ。

ロ 天然コロイド状黒鉛担体電極

- ① PTFE-D 添加量は $22.5 \sim 44.4$ 部の範囲では少ないほど特性が良い。
- ② プレス条件の影響は、プレス圧 $20 \sim 60 \text{ kgf/cm}^2$, プレス温度 $350 \sim 380^\circ\text{C}$ の範囲では特性に影響しない。
- ③ ドクターブレード法による電極の特性は、PTFE-D 量が $22.2 \sim 88.8$ 部の範囲では、少ないほど良い。

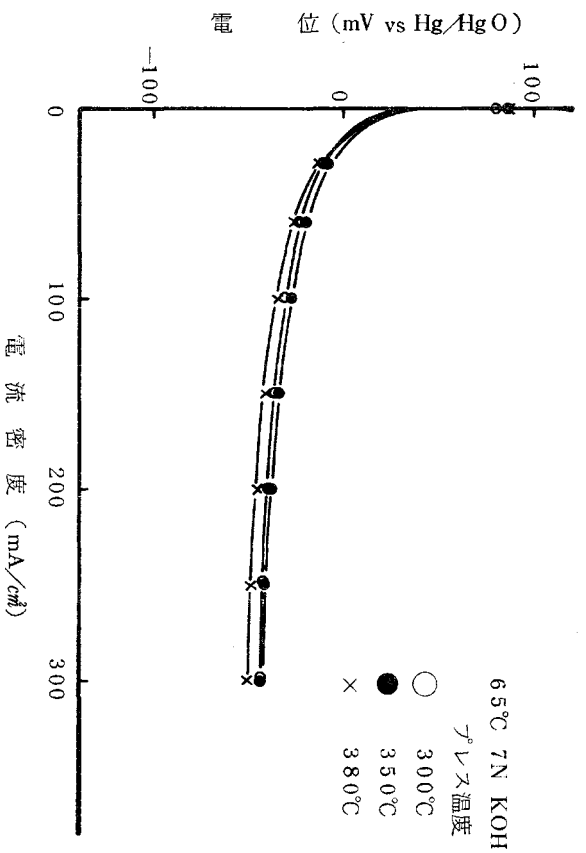
b 白金添加炭素触媒電極

イ 天然コロイド状黒鉛担体電極

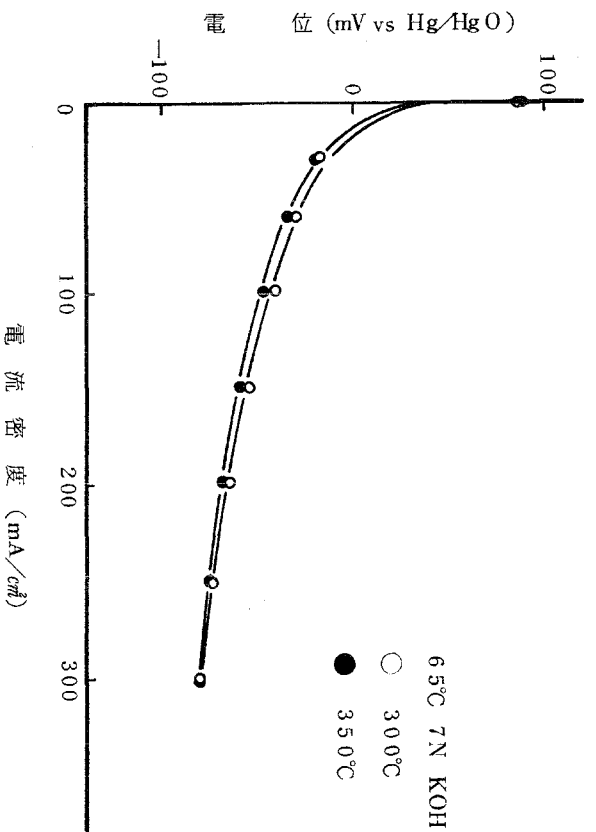
- ① プレス温度の影響は 300°C から 380°C まで変化させても $5 \text{ mV} (100 \text{ mA/cm}^2)$ 程度の特性低下で小さい。
- ② 白金添加量は、担体 1 g 当り $60 \sim 126 \text{ mg}$ の範囲では 100 mA/cm^2 において、 $4.5 \text{ mV} / 10 \text{ mg Pt}$ の割合で特性が向上する。

ロ フェーネスブラック K T 担体電極

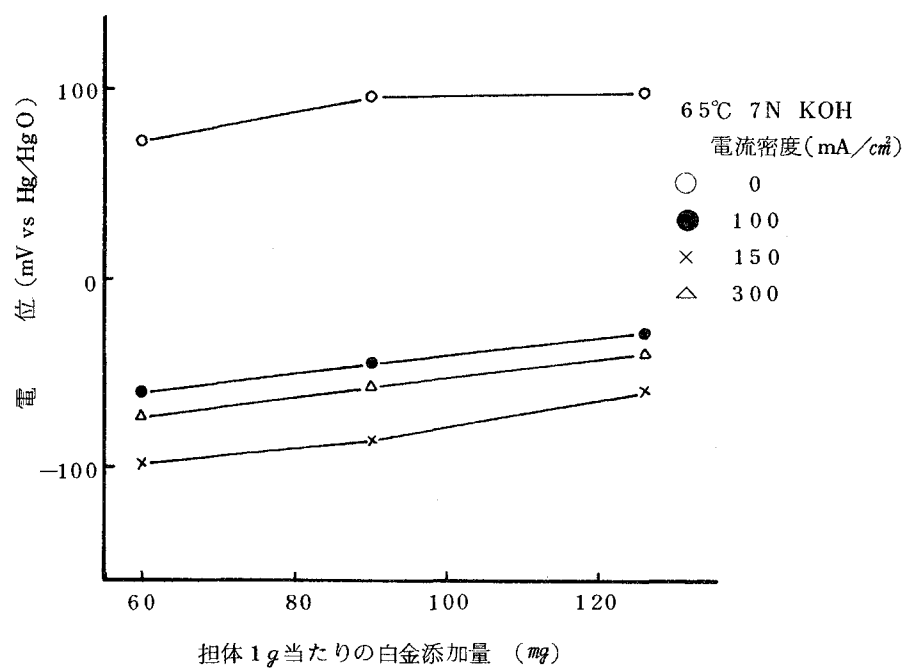
- ① 白金添加量は担体 1 g 当り 250 mg 以上必要、これ以下だと特性が急激に低下する。
- ② 上記添加量の電極においては、プレス温度の影響は 300°C から 350°C に変化させても $4 \text{ mV} (100 \text{ mA/cm}^2)$ の低下を示すにとどまる。



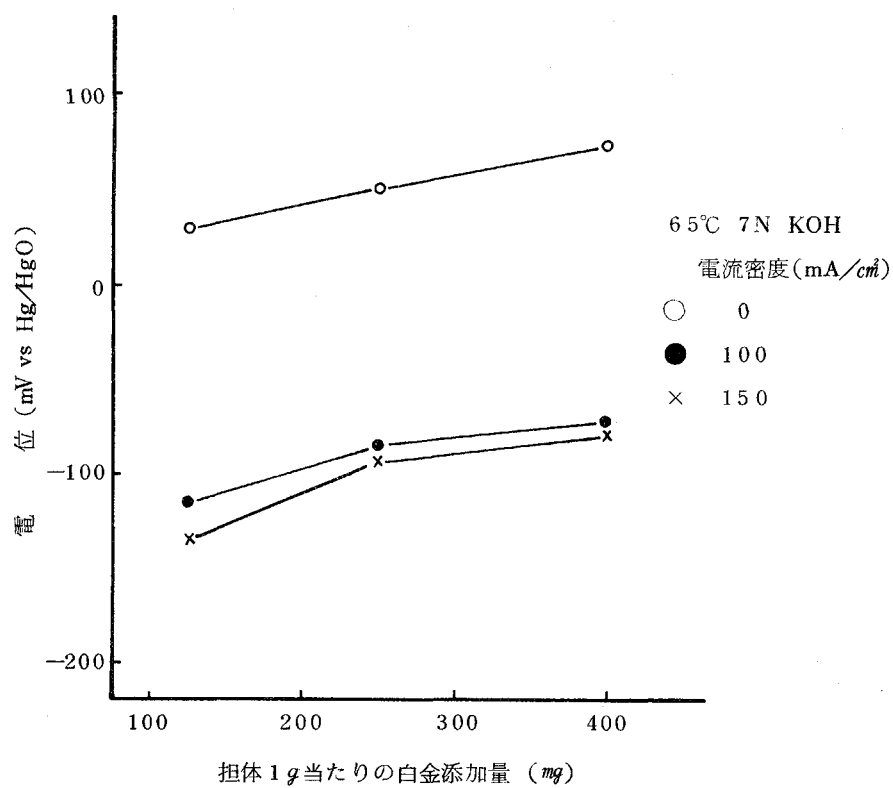
第3.1.2-16図 Pt添加コロイド状黒鉛 プレス温度の影響(1) 従来法



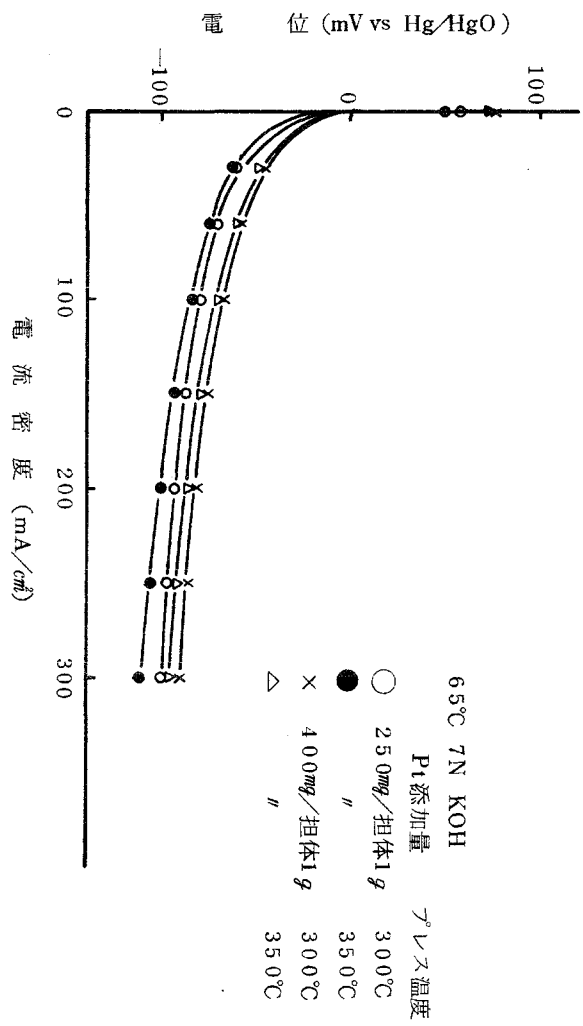
第3.1.2-17図 Pt添加コロイド状黒鉛 プレス温度の影響(2) ドクターブレード法



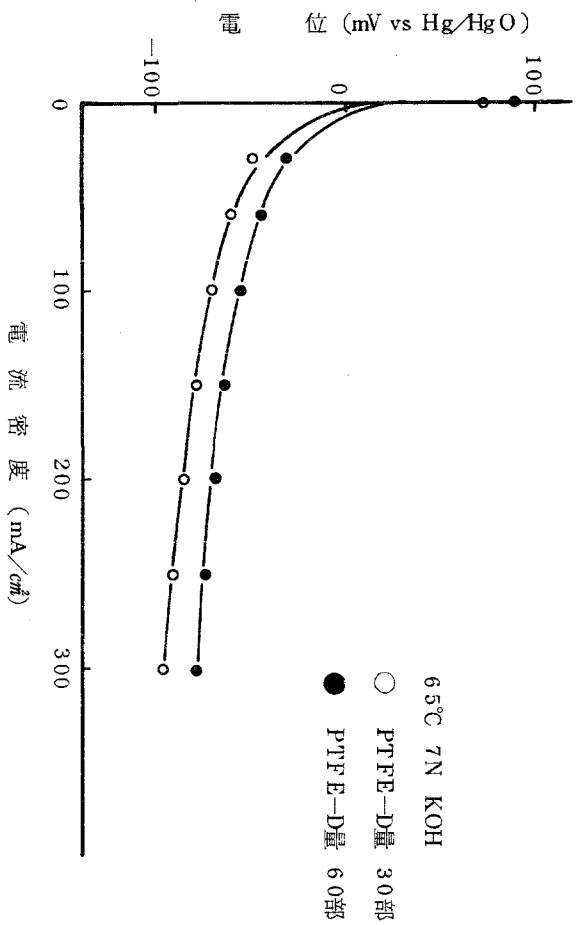
第 3.1.2-18 図 Pt 添加コロイド状黒鉛 Pt 添加量の影響



第 3.1.2-19 図 Pt 添加ファーネスブラック KT Pt 添加量の影響



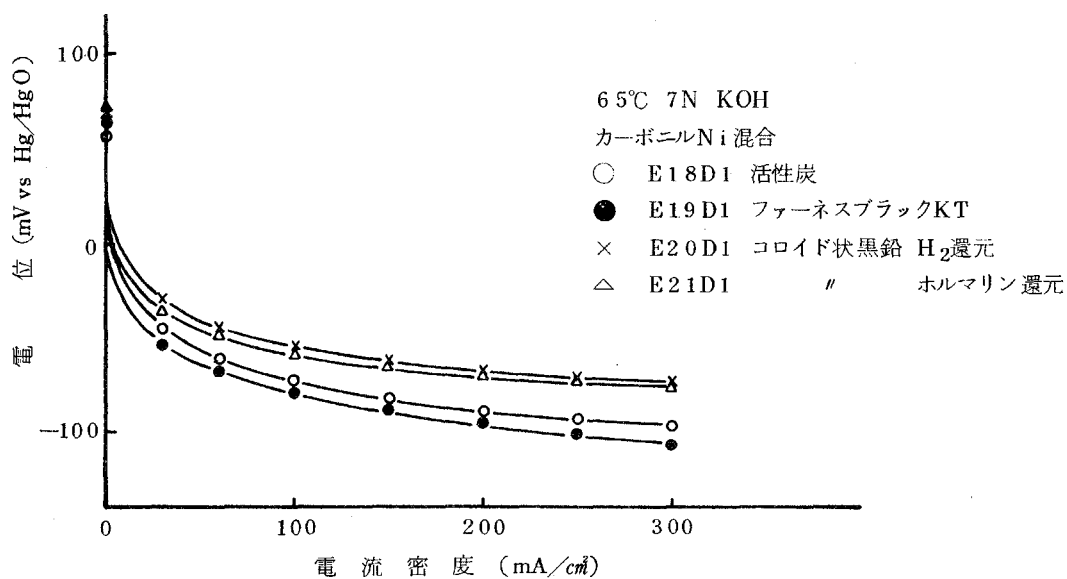
第3.1.2-20図 Pt添加Pt-Ni合金の温度の影響



第3.1.2-21図 Pt添加Pt-Ni合金の温度の影響

第 3.1.2 - 5 表 Pt 添加外注触媒電極製造条件

	銘 柄	Pt 担 持 量 (%)	Pt 使 用 量 (mg/cm ²)	カーボニル Ni 体積混合 割 合	PTFE-D 添 加 量 (部)	プレス条件
1	E18D1	12	0.49	2/3	180	温 度 300℃ 圧 力 30kgf/cm ² 時 間 3 min
2	E19D1		0.23		180	
3	E20D1		0.50		30	
4	E20D2		0.43		30	
5	F-01		0.48		30	
6	F-02		0.41		180	
7	F-03		0.53			
8	E18D1		0.34	-	60	
9	E19D1		0.18		60	
10	E20D1		0.37		10	
11	E20D2		0.56		10	
12	F-01		0.41		10	
13	F-02		0.37		60	
14	F-03		0.41			



第3.1.2-22図 日揮触媒(1)

3.1.3 電極構造の改良

一般に電極は、液側層、触媒層、撥水層から構成される薄膜多層構造を有している。液側層は、電解液との親和を良くしてガスが電解液中に吹抜けるのを防ぐ役割を持つ層である。触媒層は、電解液、触媒、ガスが三層界面を形成し、触媒反応を効率よく起こす様に電解液およびガスが適当に浸透、拡散することが必要な層である。撥水層は、高い撥水性を持ち電解液の漏れを防ぐと共に、ガスの透過性に秀れた層が要求される。ここでは、液側層について昭和54年度に引続き焼結ニッケル膜液側層の改良を行なった。

(1) 耐ガス圧性能の改良

燃料電池の運転においては、高ガス圧で運転を行なう方が低ガス圧で運転を行なうより電極特性、電極寿命の向上が期待できる。電池を高ガス圧で運転するには、液側層のガス吹抜圧を高圧にする必要がある。本研究では、液側層として使用する各種の焼結ニッケル膜を試作し、それらの物性を評価した。

a 焼結膜の製造方法

液側層の物性としては、ガス吹抜圧が高いことの他に液側層内のイオンの拡散抵抗を小さくすることも電極特性を良好にするために必要である。また、液側層と触媒層との結着が強いことも電極強度の上から重要である。本研究では、3種類のカーボニルニッケルを用いて、5種の製法による焼結膜を試作し、それらの物性を試験した。以下に各種焼結膜の製法を記す。

イ 従来法による単層焼結ニッケル膜（以下単層法焼結膜と略称）

カーボニルニッケル粉末 Type 123, Type 287, Type 255 に PTFE-D を 10 部添加混練後、従来法によりリシート状に成形し、350℃で3分間プレス後、水素雰囲気炉中 900℃で1時間加熱焼結を行なった。

ロ 40メッシュニッケル網付焼結ニッケル膜（以下網付焼結膜と略称）

単層法焼結膜と同様、シート状にしたカーボニルニッケル Type 123 膜に 40メッシュのニッケル網を重ねプレス後、水素雰囲気炉中 900℃で1時間加熱焼結を行なった。

ハ 250メッシュ網目付焼結ニッケル膜（以下網目付焼結膜と略称）

単層法焼結膜と同様に，シート状にしたカーボニルニッケル Type 123 膜に 250メッシュ金網を付けプレスし，プレス後網を取り外し，これを水素雰囲気炉中 900℃で1時間加熱焼結を行なった。

ニ 3層法焼結ニッケル膜（以下3層法焼結膜と略称）

カーボニルニッケル Type 123 と PTFE-D を混練しシート状に成形した膜 2 枚とグラファイト粉末（250メッシュアンダー）に PTFE-D を混練しシート状に成形したもの 1 枚を，グラファイトシートが中になるように重ね再度シート状に成形した。この物をプレス後，水素雰囲気炉中 900℃で1時間加熱焼結を行なった。取り出した膜は，上下2枚（それぞれ片面凹凸）のカーボニルニッケル Type 123 焼結膜が，グラファイト層を離けい層として取り出せる。この2枚の膜を水で洗浄し，加熱乾燥を行なった。

ホ ドクターブレード法による焼結膜（以下DB法焼結膜と略称）

カーボニルニッケル Type 123 粉と PTFE-D をエチレングリコールとイソプロピルアルコール中で混合分散させたスリップ液を製膜器（第 3.1.4-1 図及び第 3.1.4-2 図参照）で吸引して膜状にする。この膜をプレスし，水素雰囲気中 900℃で加熱焼結を行なった。

以上各種製法で作成した焼結膜の表面写真を第 3.1.3-1 図に示す。また，各焼結膜の形状的特徴を第 3.1.3-1 表に示す。

b 焼結膜の物性

上述の方法で作成した焼結膜について，液側層に要求される次の物性を試験した。

- i 耐ガス圧
- ii みかけ比重，気孔率
- iii 電解液含浸時のイオン導電性
- iv はくり強度

イ 耐ガス圧

- i 測定方法

製造した焼結膜を分極特性試験用セル（電極面積 3.3 cm^2 ）にセット後、 65°C 7 規定 KOH 水溶液を入れた電解液層に浸漬し、徐々にガス圧を高くして、電解液側の膜面よりガスの気泡が漏れ始めるのを観察し、その時のガス圧を耐ガス圧とした。

ii 結果及び考察

耐ガス圧試験結果を第 3.1.3-2 表に示す。カーボニルニッケル Type 123 で比較（単層法，網付，網目付，3 層法，DB 法，の焼結膜）すると，耐ガス圧の高い方から，単層法，網目付，3 層法，網付，DB 法，の焼結膜の順になっている。これは，第 3.1.3-2 表のみかけ比重，気孔率から，単層法焼結膜のみかけ比重が一番大きく，逆に気孔率は低く示しており，このため，ち密な膜状態になっていると考えられる。このことから，みかけ比重が大きく気孔率の小さい焼結膜が耐ガス圧も高いと判定できる。ただ，DB 法焼結膜が網付焼結膜よりみかけ比重が大きく，気孔率は低いのに耐ガス圧が低い結果がでているが，これは，膜が均一に仕上がっておらず，一部大なる孔が存在したためと考えられる。

また，カーボニルニッケル粉の種類で比較すると，耐ガス圧は，カーボニルニッケル Type 123，カーボニルニッケル Type 287，カーボニルニッケル Type 255 の順に大きい。カーボニルニッケル Type 255 の耐ガス圧が $2484\text{ mm H}_2\text{O}$ と，みかけ比重，気孔率の値から見て低い理由は，カーボニルニッケル Type 255 の膜が均一に仕上がっておらず，一部大なる孔が存在したためと考えられる。

ロ みかけ比重，気孔率

i 測定方法

製造した焼結膜を $40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ に切断し，膜厚測定，膜重量測定後，計算によりみかけ比重及び気孔率を求めた。

ii 結果及び考察

各焼結膜のみかけ比重，気孔率を第 3.1.3-2 表に示す。カーボニルニッケル Type 123 で比較すると，みかけ比重の大きい順からいうと単層法，網目付，3 層法，DB 法，網付の焼結膜で，気孔率は逆にみかけ比重が大きい方が小さくなる。気孔率で，網付焼結膜が一番大きいのは第 3.1.3-1 図-b に示す様に，ニッケルネットが付いているためにカーボニルニッケル粉を焼結する時に生ずる収縮が小さいと考えられる。又，網付，DB 法，3 層法，網目付，単層法の順に気孔率が小さくなっているのは，製法の違いによると考えられる。

また、カーボニルニッケル粉の種類で比較すると、みかけ比重は、カーボニルニッケル Type 123，カーボニルニッケル Type 255，カーボニルニッケル Type 287 の順に大きく、気孔率は、逆にカーボニルニッケル Type 287，カーボニルニッケル Type 255，カーボニルニッケル Type 123 の順で大きく示している。

ハ 電解液含浸時のイオン導電性

Ⅰ 測定方法

焼結膜を、65℃ 7規定KOH水溶液を入れた電気抵抗セル（Talkand Salkindの方法第3.1.3-2図）にセットし、電流を流した時の膜の両面での電位を、酸化水銀基準極を基準にして測定し、その差から膜間の電圧ドロップを示した。

Ⅱ 結果及び考察

カーボニルニッケル Type 123 使用焼結膜について、65℃ 7規定KOH中でのイオン導電性を第3.1.3-3図、第3.1.3-4図及び第3.1.3-3表に示す。焼結膜a（単層法焼結膜）は、イオン導電性が最も小さいが、これは第3.1.3-2表から、気孔率の最も小さい膜であることが原因と思われる。網目付焼結膜と3層法焼結膜は、ほとんど同等のイオン導電性を示し、又、膜1mm当りに換算した値で見ると、網付焼結膜も同等の値を示している。DB法焼結膜は、一番イオン導電性が大きい、これは製膜法の違いによるものと思われる。

ニ はくり強度

Ⅰ 測定方法

焼結膜に触媒層、撥水層を、プレス温度350℃、プレス圧力40kgf/cm²で3分間プレスした電極をサンプルとした。15mm×15mmに切断した各サンプルの両面に接着剤を塗付し、直径10mmの円柱の2本のホルダーで電極を上下から挟み接着し、これを引張試験機（新光通信工業(株) TOM 2000型）により引張はくり強度を求めた。

Ⅱ 結果及び考察

各焼結膜付水素電極及び、2種の焼結膜付酸素電極について引張試験を行なった。結果を第3.1.3-4表及び第3.1.3-5表に示す。水素電極では、網付焼結膜と3層法焼結膜を使用した電極の強度が大きい、これは、第3.1.3-1図の焼結膜の表面写真からも判る様に、前者は、ニッケル網に触媒層がからむように付くことで結着力が強く、後者は、

小さな凹凸を多数持ち，触媒層との結着面積が大きいために結着力が強いと考えられる。酸素電極では，網付焼結膜と D B 法焼結膜の付いた電極の両方とも，焼結膜と触媒層の間の結着が良く，触媒層と撥水層の間ではくりが生じていた。

c 電極特性に及ぼす焼結膜の影響

ラネーニッケル S 5 水素電極および銀添加ファーネスブラック K T 酸素電極について，焼結膜の特性への影響を知るために，各種焼結膜（液側層）を変えた場合の電極特性を測定した。水素電極については，第 3.1.3-5 図，第 3.1.3-6 図，第 3.1.3-7 図にそれぞれガス圧が $250\text{ mm H}_2\text{O}$ ， $2000\text{ mm H}_2\text{O}$ ， $4000\text{ mm H}_2\text{O}$ の時の電極特性を示す。まとめた図を第 3.1.3-8 図に，また酸素電極としては，ガス圧 $300\text{ mm H}_2\text{O}$ の時の電極特性を第 3.1.3-9 図に，まとめた図を第 3.1.3-10 図に示す。

イ 実 験

電極：① 水素電極は，次の条件の電極を使用した。

i 液側層は各種焼結膜，触媒層は PTFE-D 層 20 部ラネーニッケル S 5，撥水層は PTFE-D 量 20 部グラファイト粉（ $44\sim 63\mu\text{m}$ ）

ii プレス条件は， 350°C ， 40 kgf/cm^2 で 3 分プレス。

② 酸素電極は，次の条件の電極を使用した。

i 液側層に PTFE-D 量 15 部ラネーニッケル D 2，触媒層に PTFE-D 量 60 部相当銀 200 部添加ファーネスブラック K T，撥水層に PTFE-D 量 20 部グラファイト粉（ $44\sim 63\mu\text{m}$ ），この電極の液側層に更に各種焼結膜を付けた電極を使用した。

ii プレス条件は，室温で 20 kgf/cm^2 1 分プレス後， 350°C 0 kgf/cm^2 2 分 40 kgf/cm^2 3 分プレス。

測定条件：電極を面積 3.3 cm^2 の円形に切り出し，測定セル（第 3.1.1-2 図）にセット後， 65°C 7 規定 KOH を入れた電解液槽に浸漬し，以下の条件で I-V 特性を測定した。

○ガス圧 水素電極は $250\text{ mm H}_2\text{O}$ ， $2000\text{ mm H}_2\text{O}$ ， $4000\text{ mm H}_2\text{O}$

酸素電極は $300\text{ mm H}_2\text{O}$

ロ 結果及び考察

第 3.1.3 - 5 図～第 3.1.3 - 10 図より次のことが考察される。

Ⅰ 水素電極

- ① DB法焼結膜付電極と 3 層法焼結膜付電極が良好な値を示している。
- ② DB法焼結膜付電極は、 $4000\text{ mm H}_2\text{O}$ のガス圧力でやや特性低下を示しているが、これは DB法焼結膜が均一な膜になっていなかったためにガス漏れを生じたと思われる。
- ③ 3 層法焼結膜付電極は、高圧になるに従いやや特性が良くなっている。
- ④ 網付焼結膜付電極は、低ガス圧では DB法焼結膜付電極、3 層法焼結膜付電極とほぼ同等の電極特性を示すが、高ガス圧になるに従い特性低下を示している。これは、焼結膜の電解液保持力が弱く、3 層界面が移動し液側層に移るためと考える。
- ⑤ 単層法焼結膜付電極は、特性がやや悪く、低ガス圧より高ガス圧の方が若干良い結果を示している。
- ⑥ 網目付焼結膜付電極は、焼結膜の厚みが厚いため、他の電極に比べ特性は悪いが、高圧になるに従い特性は良くなっている。

Ⅱ 酸素電極

- ① DB法焼結膜付電極が最も良い特性を示し、次に 3 層法焼結膜付電極が良い特性を示している。
- ② 網付焼結膜、網目付焼結膜、単層法焼結膜の付いた電極は、ほぼ同等の特性を示している。
- ③ 焼結膜付水素電極に比べ、焼結膜付酸素電極は焼結膜の種類による違いが顕著に表われていないが、これは、電極放電に伴うイオンの拡散速度が水素電極と酸素電極では違うこと、液側層が焼結膜とラネーニッケル D 2 の 2 層になっていることなどが原因と思われる。

以上のことから、電極特性で見た場合、3 層法焼結膜と DB法焼結膜が良い結果を示している。この結果は、前に述べた膜のイオン導電性からの評価とも一致する。

(2) 結果の評価

以上の試験結果をまとめると、次のようになる。

- 単層法焼結膜は、耐ガス圧は良好であるが、電解液含浸時のイオン導電性が小

さく，電極触媒層との結着力が弱い。

- 網付焼結膜は，電極触媒層との結着は良好であるが，耐ガス圧がやや低い。
- 網目付焼結膜は，耐ガス圧は良好である。電解液含浸時のイオン導電性は若干小さい。

○ 3層法焼結膜は，電極触媒層との結着，電解液含浸時のイオン導電性，耐ガス圧から見て良好である。

○ D B法焼結膜は，電解液含浸時のイオン導電性は良好であるが，電極触媒層との結着，耐ガス圧が悪い。

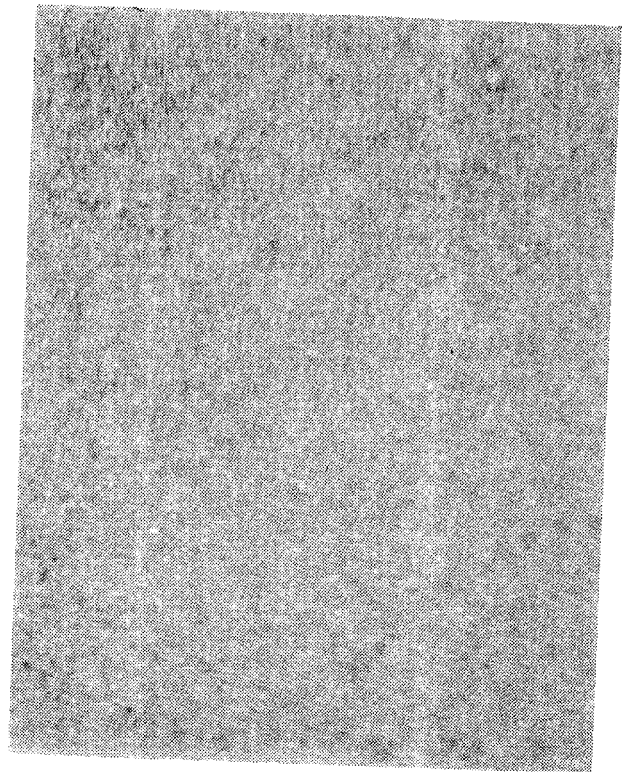
これらのことより，3層法焼結膜が最も良いと考える。又，D B法焼結膜については，膜の生産性や，電極の特性面から見た場合に有望であると考ええる。

※焼結ニッケル膜 a,b,c,d,e は、焼結膜の触媒層と接する面を写した写真である。

焼結膜の電解液と接する面は、すべて焼結膜 a の触媒層側と同様である。

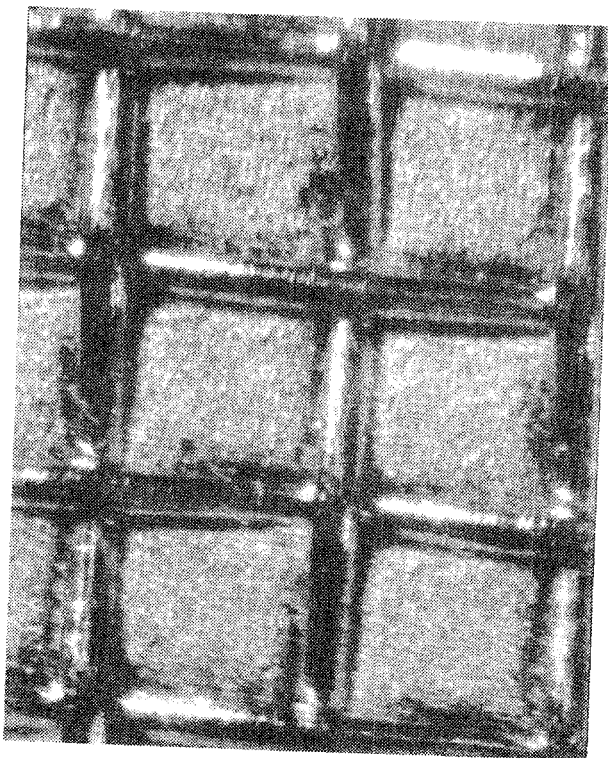
a 単層法焼結膜

×50



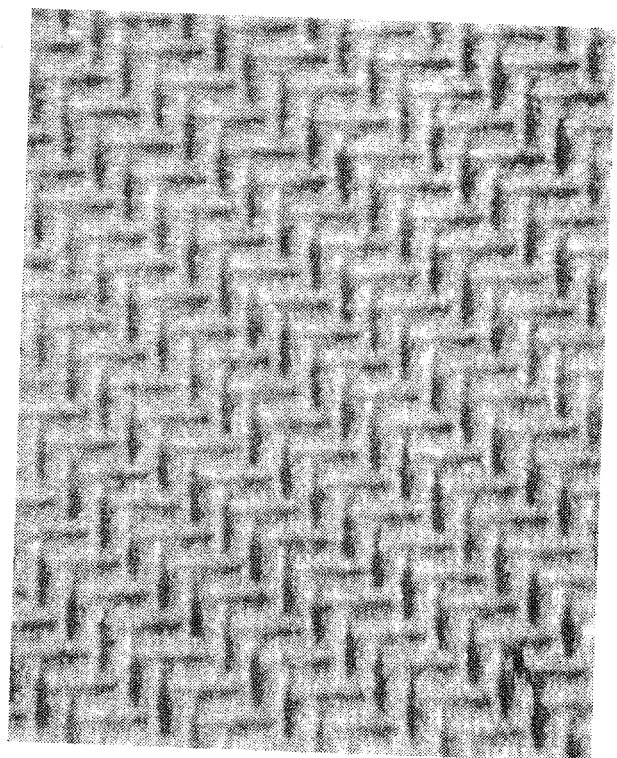
b 網付焼結膜

×50



c 網目付焼結膜

×50



第3.1.3-1図(1) 焼結膜表面写真

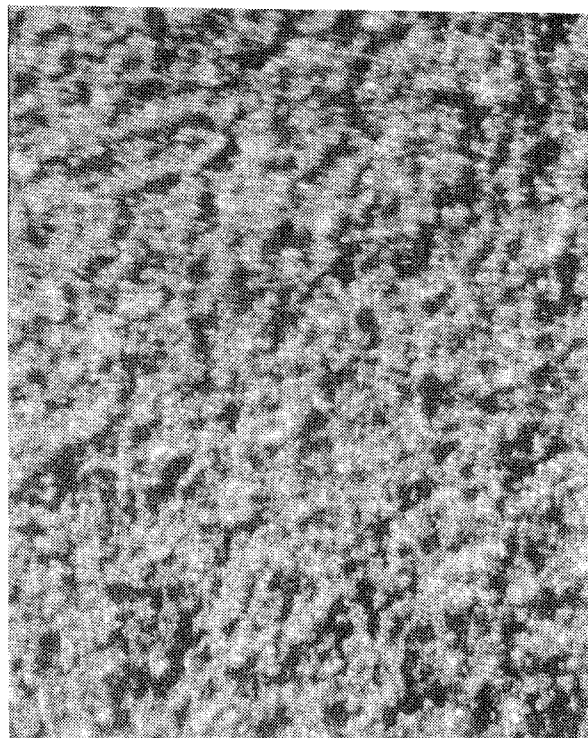
d 3層法焼結膜

×50



e DB法焼結膜

×50



第3.1.3-1図(2) 焼結膜表面写真

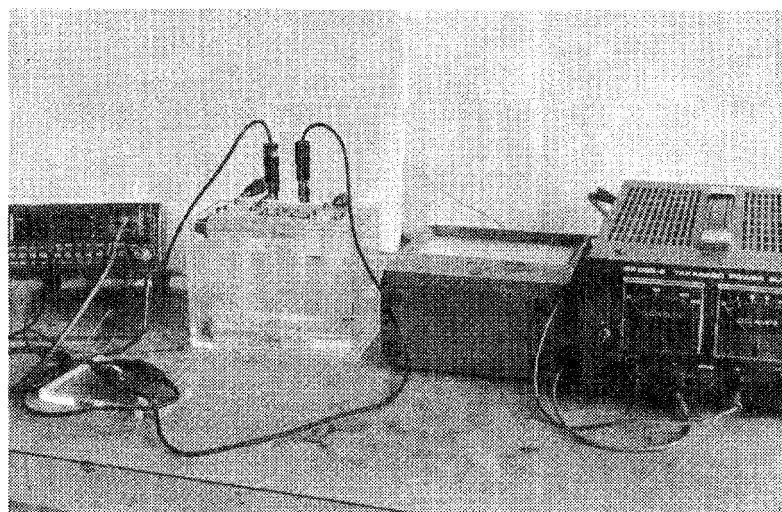
第 3.1.3 - 1 表 各焼結膜の形状的特徴

焼 結 膜 名 称	特 徴
単 層 法 焼 結 膜	○ 膜の表の面と裏の面の区別なく、表面状態が平面状になっている。 ○ 膜の表面が平面であるため、電極触媒層との結着力が小さい。
網 付 焼 結 膜	○ 膜の表の面は、単層法の面と同様。 ○ 膜の裏の面は 40 メッシュのニッケル網が付いている。 ○ 網を付けることで、電極触媒層との結着性を単層法焼結膜に比べ改良している。
網 目 付 焼 結 膜	○ 膜の表の面は、単層法の面と同様。 ○ 膜の裏の面に、250 メッシュの網の型を付けている。 ○ 電極触媒層との結着性を改良している。
3 層 法 焼 結 膜	○ 膜の表の面は、単層法の面と同様。 ○ 膜の裏の面は、グラファイト粉粒子により表面を凹凸にしている。 ○ 電極触媒層との結着性を改良している。 ○ 従来法で 3 層にした膜を作成することで各層を薄膜にでき、電解液含浸時のイオン導電性が大きくできる。
D B 法 焼 結 膜	○ 膜の表の面は単層法と同様。 ○ 膜の裏の面は、グラファイト粉粒子により表面を凹凸にしている。 ○ 膜の作成工程の簡易化を考慮した膜。 ○ 膜を薄膜にできるために、電解液含浸時のイオン導電性が大きくできる。

第 3.1.3 - 2 表 焼 結 膜 の 物 性

膜記号	焼結膜の種類	厚 み (mm)	みかけ比重 (g/cm ³)	気 孔 率 (%)	耐 ガ ス 圧 (mmH ₂ O)
a	単 層 法 焼 結 膜 (123) ※	0.210	5.53	37	7516
b	網 付 焼 結 膜 (123) ※	0.383	3.58	60	3300
c	網 目 付 焼 結 膜 (123) ※	0.245	4.77	46	5884
d	3 層 法 焼 結 膜 (123) ※	0.179	4.12	53	3708
e	D B 法 焼 結 膜 (123) ※	0.245	3.90	56	2924
f	単 層 法 焼 結 膜 (287) ※	0.147	5.07	43	5476
g	単 層 法 焼 結 膜 (255) ※	0.130	5.11	42	2484

※ カーボニルニッケルの Type を示す。



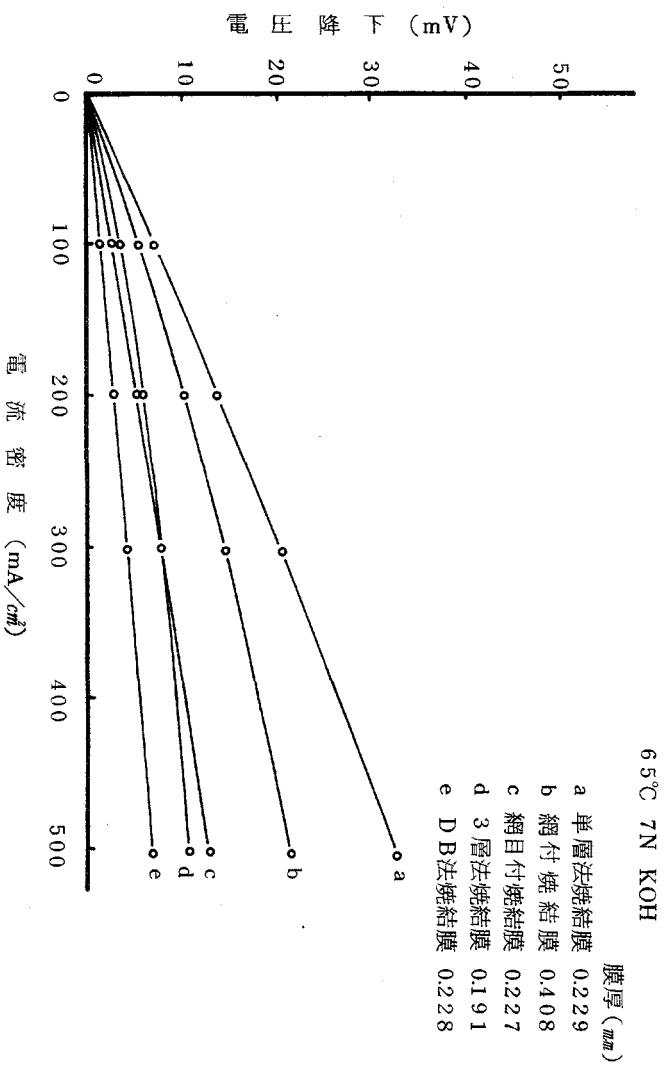
第3.1.3-2図 イオン導電性測定装置

第3.1.3-3表 焼結膜の電解液含浸時のイオン導電性

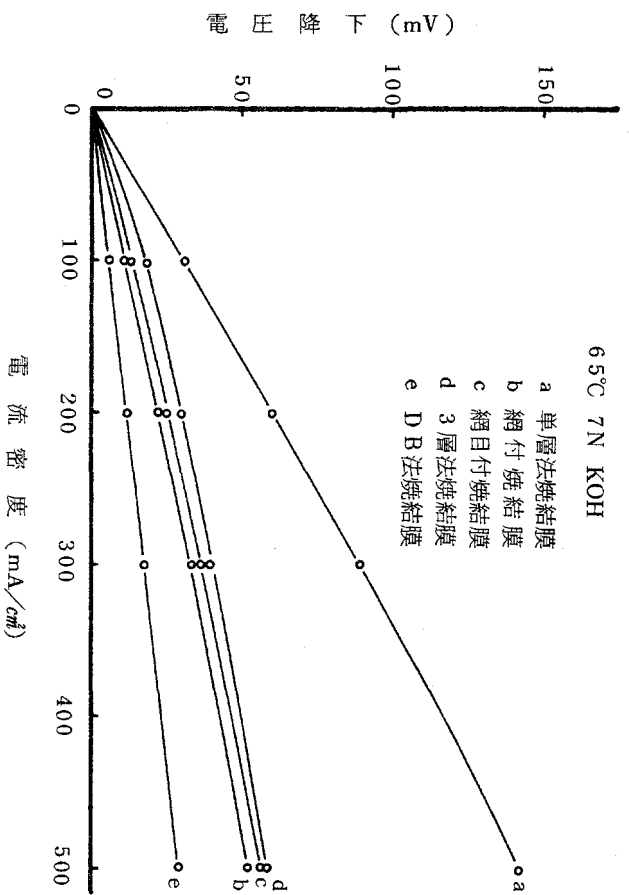
65℃ 7規定 KOH

膜記号	焼結膜の種類	膜 厚 (mm)	膜 の 両 面 に お け る 電 位 差 (mV)				
			50mA/cm ²	100mA/cm ²	200mA/cm ²	300mA/cm ²	500mA/cm ²
a	単層法焼結膜	0.229	3.6	7.1	13.7	20.4	32.5
			15.7 ※	31.0 ※	59.8 ※	89.1 ※	141.9 ※
b	網付焼結膜	0.408	2.7	5.3	10.2	14.5	21.3
			6.6 ※	13.0 ※	25.0 ※	35.5 ※	52.2 ※
c	網目付焼結膜	0.227	1.3	2.6	5.0	7.6	12.9
			5.7 ※	11.5 ※	22.0 ※	33.5 ※	56.8 ※
d	3層法焼結膜	0.191	1.7	3.4	5.9	7.5	10.9
			8.9 ※	17.8 ※	30.9 ※	39.3 ※	57.1 ※
e	DB法焼結膜	0.228	0.7	1.4	2.7	4.0	6.7
			3.1 ※	6.1 ※	11.8 ※	17.5 ※	29.4 ※

※ 膜厚を1mmに換算した値



第3.1.3-3図 焼結膜の電解液含浸時のイオン導電性



第3.1.3-4図 焼結膜の電解液含浸時のイオン導電性 (膜厚1mm換算)

第 3.1.3 - 4 表 水素電極のはくり強度

触媒層 ラネー-Ni S5

撥水層 グラファイト (44~63 μ m) PTFE-D 20部

焼結膜の種類	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg f / cm^2	はくり強度 kg f / cm^2	電極製膜法	触媒層 PTFE -D添加量(部)	はくり箇所
単層法焼結膜	350	40	2.23	従来法	30部	焼結膜と 触媒層間
			4.08			
網付焼結膜			4.78			
			4.69			
網目付焼結膜			4.01			
			3.24			
3層法焼結膜			4.97			
			4.08			
			4.71			
DB法焼結膜			1.94			
			2.13			

第 3. 1. 3－5 表(1) 酸素電極のはくり強度

触媒層 Ag 添加フーネスグラック KT
撥水層 グラフテイト (44~63 μ m) PTFE-D 20 部

焼結膜の種類	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg f/cm ²	はくり強度 kg f/cm ²	電極 製 膜 法	触媒層 PTFE -D 添加量(部)	はくり箇所
網 付 焼 結 膜	3 5 0	2 0	5.7 7	従 来 法	4 5. 7	Base, 一部 Cat
			6.1 1			Cat, 一部 Base
			9.3 9			Base, 一部 Cat
	3 8 0	2 0	1 0.3 2			Base
			5.2 7			Cat, 一部 Base
			5.2 4			Cat
D B 法焼結膜	3 5 0	2 0	1 2.7	従 来 法	4 5. 7	Base, 一部 Cat
			9.3 4			"
			1 3.9 2			Base
	3 8 0	2 0	6.3 4			Cat, Base
			1 2.7			Base
			1 7.6 2			"
D B 法焼結膜	3 5 0	2 0	7.3 9	従 来 法	4 5. 7	Cat, 一部 Base
			1 3.3 8			Cat
			7.2 4			Cat, 一部 Base
	3 8 0	2 0	1 7.4 5			Base, 一部 Cat
			3.7 5			Cat, Base
			1.8 0			"
D B 法焼結膜	3 5 0	2 0	2.6 9	ボクスター レベル法	5 3. 3	"
			4.1 0			Base, 一部 Cat
			5.2 1			"
	3 8 0	2 0	4.0 6			"
			6.0 1			Cat, Base
			5.1 0			Cat, 一部 Base

※ はくり箇所 Cat: 触媒層中
Base: 撥水層中

第 3.1.3 - 5 表(2) 酸素電極のはくり強度

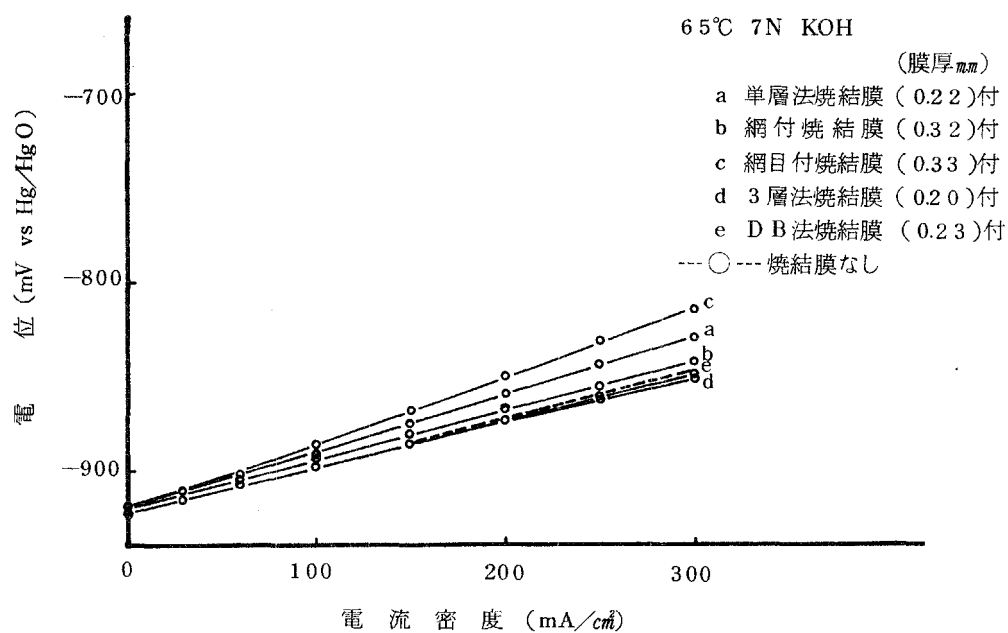
触媒層 Ag 添加コロイド状黒鉛
撥水層 グラファイト (44~63 μ m) PTFE-D 20 部

焼結膜の種類	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg f/cm ²	はくり強度 kg f/cm ²	電 極 製 膜 法	触媒層 PTFE -D 添加量 (部)	はくり箇所
網 付 焼 結 膜	350	20	7.5	従 来 法	22.2	Cat
			5.5			
			4.8		33.3	Base
			16.3			
			20.1		44.4	
			11.3			
		40	11.0		22.2	Cat, Base
			8.6			
			17.7		33.3	
			20.0			
			18.1		44.4	
			10.6			
		60	19.0		22.2	Base
			8.5			
			12.3		33.3	
			19.2			
			20.8		44.4	
			23.1			
	380	20	5.4		22.2	Cat
			14.6			
			14.6		33.3	Cat, Base
			16.5			Base
			20.1		44.4	
			24.0			
		40	17.2		22.2	Cat
			12.6			
			12.9		33.3	Base
			19.2			
			23.6		44.4	
			21.9			
		60	14.5		22.2	Base
			15.3			Cat, Base
			21.1			Base
			23.9		33.3	
			15.8			
			28.9		44.4	

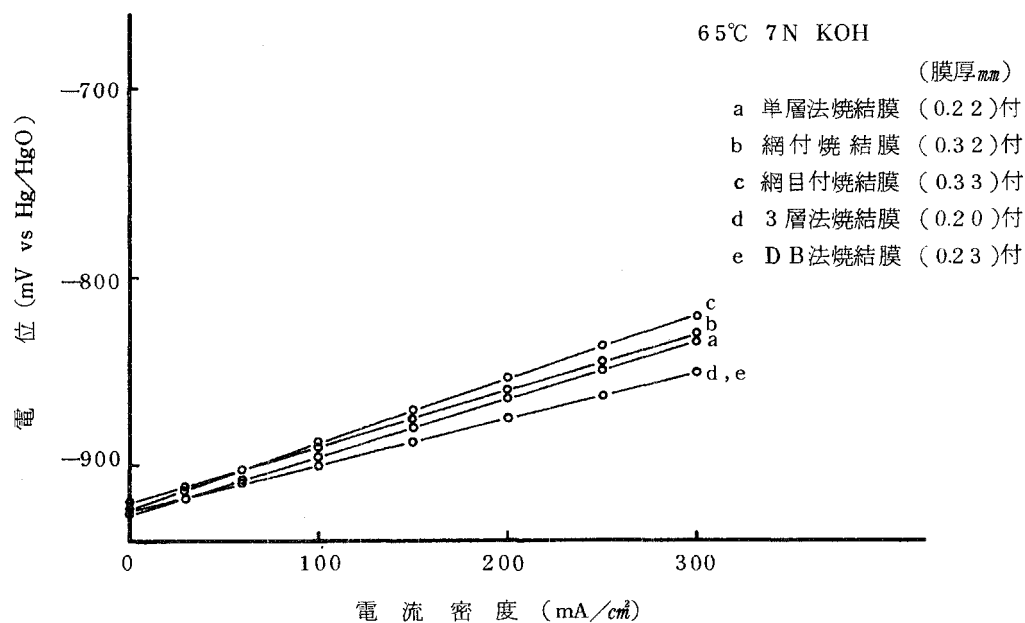
第 3. 1. 3 - 5 表(3) 酸素電極のはくり強度

触媒層 Ag 添加コロイド状黒鉛
撥水層 グラファイト (44~63 μm)

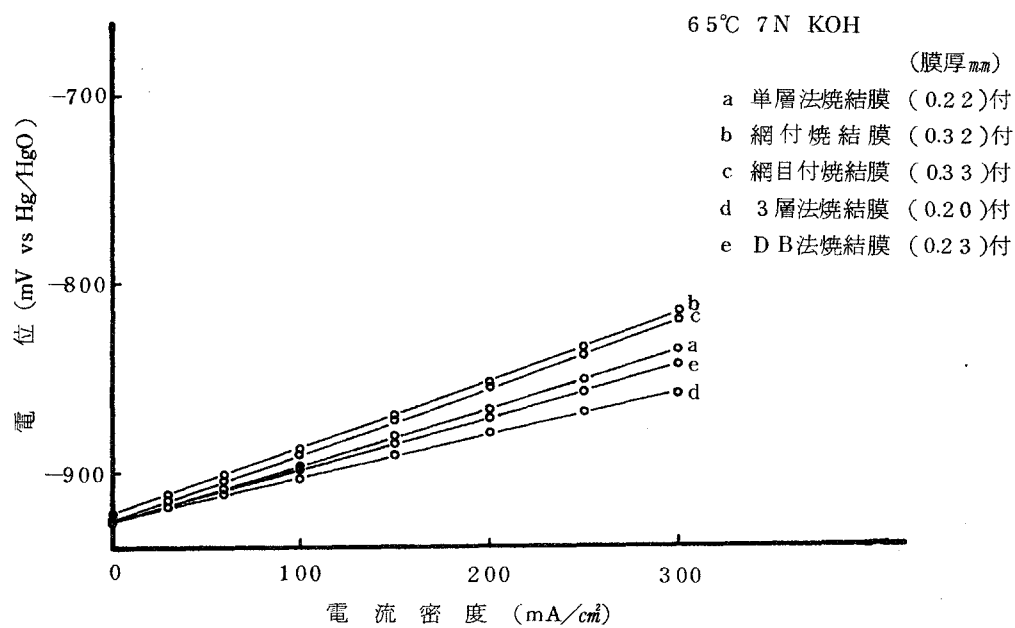
焼結膜の種類	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg f / cm^2	はくり強度 kg f / cm^2	電 極 製 膜 法	触媒層 PTFE -D 添加量 (部)	はくり箇所
D B 法焼結膜	350	20	3.57	ドクター ブレード法	11.1	Cat
			3.54			Base, 一部 Cat
			4.70		16.7	Base
			6.88			
			0.87		22.2	Base, Cat
			4.42			
			1.97		33.3	Base, 一部 Cat
			2.31			
			2.93		44.4	Base, Cat 一部 焼結膜, 触媒層間
			6.37			Base



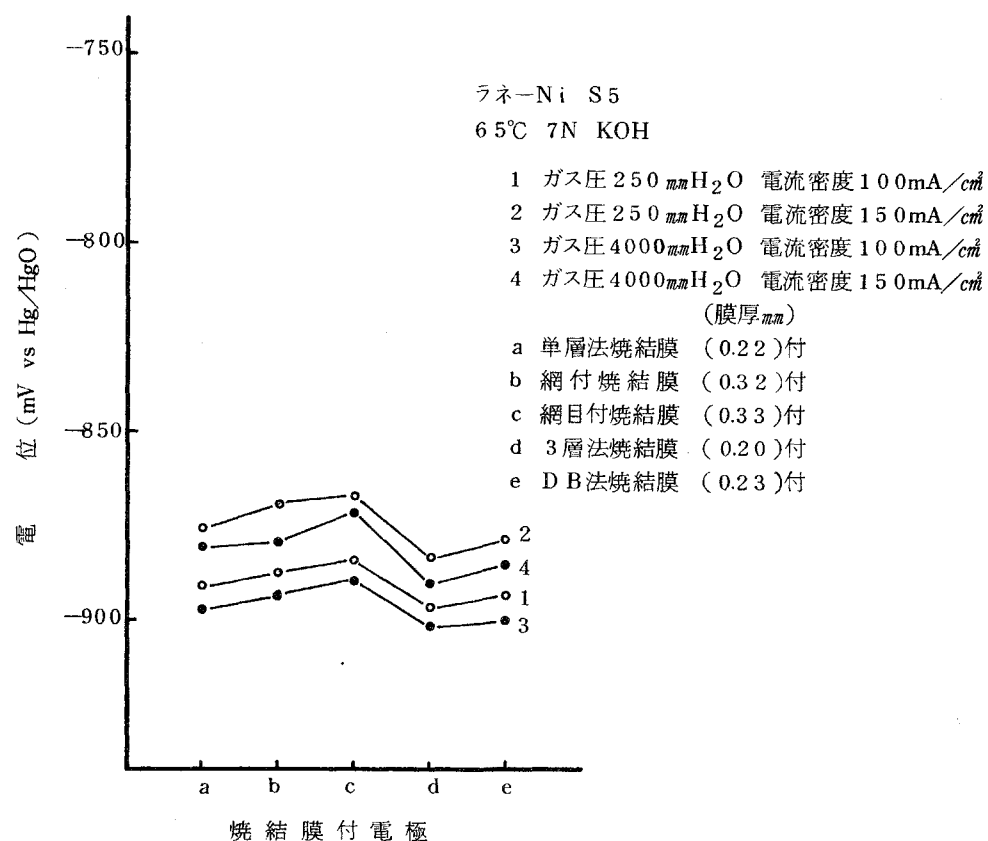
第 3.1.3-5 図 ラネーNiS5電極への焼結膜の影響 (ガス圧 250 mm H₂O)



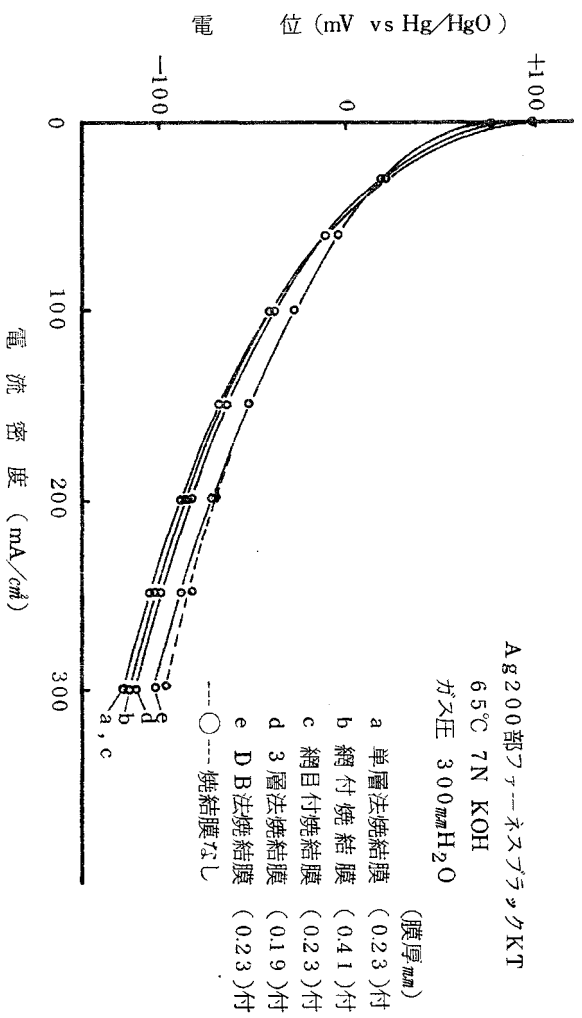
第 3.1.3-6 図 ラネーNiS5電極への焼結膜の影響 (ガス圧 2000 mm H₂O)



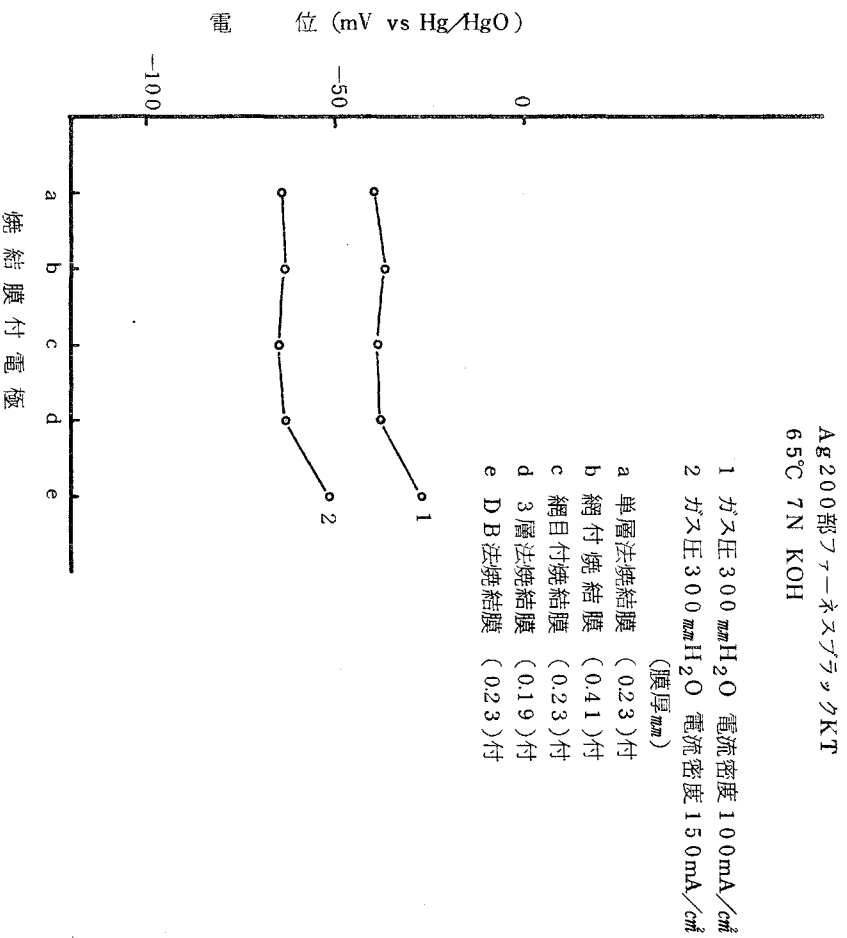
第3.1.3-7図 ラネーNiS5電極への焼結膜の影響(ガス圧4000 $mm\ H_2O$)



第3.1.3-8図 各種焼結膜付ラネーNiS5電極の特性比較



第3.1.3-9図 AgフラーネスラックKT電極への焼結膜の影響 (ガス圧 300 mm H₂O)



第3.1.3-10図 各種焼結膜付AgフラーネスラックKT電極の特性比較

3.1.4 電極製法の改良

昭和54年度の報告で、実用に適した電極製法として、ドクターブレード法を検討し、白金添加コロイド状黒鉛触媒電極、銀添加活性炭触媒電極については、十分な電極強度を持ち、大略良好な特性の電極を得た。しかし、ラネーニッケル触媒については良い電極特性が得られず、また銀添加ファーネスブラックKT触媒電極においては、電極特性が良いものが得られたが、電極面のヒビ割れにより電極強度は十分でなかった。

昭和55年度は、この点の改良と、昭和54年度では検討しなかった白金添加活性炭触媒電極の製膜を行った。さらに焼結ニッケル膜を液側層にした電極についても、ドクターブレードによる製法を検討した。

(1) ドクターブレード法の研究

ドクターブレード法は、エレクトロニクス用セラミックスの成形に多く用いられているが本方法を電極の製膜法として一部改良し、電極試作に応用を試みた。粉末の分散剤としては、エチレングリコールを選定したが、これは次の理由による。すなわち、①触媒層に混合して用いる炭素粉末とカーボニルニッケルが製膜中に比重の差によって分離するのを防ぐ。②スラリーの粘度はエチレングリコールの粘度で規定されるため、混合粉末量の多少によって粘度が変わらず、したがって層の厚みを調整するには、混合粉末量を変えるのみでスラリーの全量は一定にできる。③197℃に加熱することで揮発により除くことができる。また、水に可溶であるので洗浄が簡単などである。本研究では、各種製膜条件、方法を試みた結果、以下に述べる方法で良好な結果を得た。

a 電極材料

実験に用いた触媒、電極基材及び分散剤は次の通りである。

- ① ラネーニッケル S 2 (水素電極触媒)
- ② ラネーニッケル S 5 (水素電極触媒)
- ③ 白金 126 mg/g 添加活性炭 (水素電極触媒)
- ④ 銀 200 部添加ファーネスブラックKT (酸素電極触媒)
- ⑤ ラネーニッケル D 2 (液側層材)
- ⑥ 焼結ニッケル膜 (液側層材)
- ⑦ グラファイト 44~63 μ m (撥水層材)

- ⑧ カーボニルニッケル Type 287 (触媒層内混合材, 但し炭素触媒のみに混合する)
- ⑨ カーボンペーパー E 7 1 5 (電極基材, 呉羽化学(株)製)
- ⑩ エチレングリコール (分散剤, 和光純薬(株)製試薬特級)
- ⑪ イソプロピルアルコール (洗浄剤 和光純薬(株)製試薬特級)
- ⑫ PTFE-D (結着剤 三井フロロケミカル社製テフロン 3 0 J)

b 装置及び製膜準備

第 3.1.4-1 図にドクターブレード法製膜装置の概略図を第 3.1.4-2 図にその外観図を示す。この装置の上部は分散剤を吸引できる様に多数の孔があいている。そこにカーボンペーパーを敷き, さらに電極型枠 (アクリル製 10.40 cm^2 , 厚さ 2.0 mm) と, アプリケーター (アクリル製, 混合スラリーを塗布する容器) の順に乗せる。装置本体は, 真空ポンプあるいは水流ポンプと接続して, カーボンペーパーを吸引できるようにする。さらに吸引量を調節できるようにバルブ及びバイパス回路を設ける。なお装置本体は水平に設置する。

c 製膜方法

ラネーニッケル D 2 を液側層とする電極, および焼結ニッケル膜を液側層とする電極について, 基本的な製膜方法はそれぞれ次の方法で行った。

イ ラネーニッケル D 2 液側層電極

○ 撥水層の製膜

- ① カーボンペーパーはエチレングリコールを塗布し, 十分に濡らす。
- ② グラファイトを所定量秤量し, エチレングリコールを 500 ml 加え十分攪拌混合させて, 所定量の PTFE-D を添加し, 2 分間攪拌混合する。
- ③ アプリケーター中に混合スラリーを 300 ml 程度入れ, 第 3.1.4-1 図の A 部から B 部へなめらかに滑らして混合スラリーを塗布する。
- ④ 塗布後, 真空ポンプあるいは水流ポンプで吸引し, エチレングリコールを分離する。
- ⑤ 完全に吸引したあと吸引を止め, B 部にあるアプリケーターに残りの混合スラリーを全て入れ A 部までなめらかに滑べらして, 混合スラリーを塗布する。
- ⑥ ④の操作をして, エチレングリコールを分離する。

○ 触媒層の製膜

⑦ 触媒を所定量秤量し，撥水層と同様な方法で行い撥水層上に製膜する。ただし，エチレングリコール量は 350 ml とする。

○ 液側層の製膜

⑧ ラネーニッケル D 2 を所定量秤量し，撥水層と同様な方法で行い，触媒上に製膜する。ただしエチレングリコール量は 220 ml とする。

⑨ 十分に分散剤を分離した後，電極型枠をはずしカーボンペーパーごと，ろ紙を敷いたアルミ板に乗せ，ロールプレスして余分なエチレングリコールを除く。

⑩ ⑨の操作を 3 回繰返す。この時ろ紙を取り換える。

⑪ ろ紙を剝し，アルミ板に乗せて，乾燥工程へ進む。

ロ 焼結ニッケル膜液側層電極

i カーボンペーパー付電極

撥水層，触媒層までの製膜はラネーニッケル D 2 液側層電極と同様であるが，触媒層の製膜が終了後 3.1.4 (1) a への⑨，⑩，⑪と操作し，電極の乾燥工程が終了後，焼結ニッケル膜層に合わせてプレス成型する。

ii カーボンペーパー無し電極

撥水層，触媒層までの製膜はラネーニッケル D 2 液側層電極と同様であるが，触媒層の製膜が終了後，3.1.4 (1) a への⑨，⑩と操作し，乾燥工程へ進む前に次の操作が必要である。

- 電極膜が湿った状態の時，触媒層に焼結ニッケル膜を合せプレス成型する。
- 焼結ニッケル膜を下側にして，カーボンペーパーを剝し，乾燥する。

d 電極乾燥方法

電極の乾燥方法は，使用触媒により異なるが，通常は次の方法で行った。

- ラネーニッケル系触媒：空気中加熱乾燥（50℃）
- 白金添加炭素触媒：真空加熱乾燥（100℃）
- 銀添加炭素触媒：空気中加熱乾燥（110℃）

(2) 電極の評価

a 水素電極特性

水素電極触媒として、ラネーニッケル S 2 , S 5 触媒, および白金添加活性炭触媒について検討した。

イ ラネーニッケル S 2 , S 5 電極

昭和 5 4 年度にラネーニッケル電極の特性が得られなかった原因としては、乾燥の不十分、乾燥時の酸化劣化、エチレングリコールによる触媒被毒等が考えられるので、ラネーニッケル S 2 触媒については次の各種条件で電極を試作し、最適条件を検討した。焼成条件は、 350°C 40 kgf/cm^2 の加圧下で 3 分間、窒素雰囲気中で行った。なおこの段階では電極に液側層を付けずに検討した。

- ① 製膜後、真空加熱乾燥 (37°C 15 時間以上)
- ② 製膜後、イソプロピルアルコール 1000 ml で洗浄後、真空乾燥 (常温 17 時間以上)
- ③ 製膜後、空気中加熱乾燥 (80°C 15 時間以上)
- ④ 製膜後、空気中加熱乾燥 (50°C 15 時間以上)
- ⑤ 製膜後、イソプロピルアルコール 1000 ml で洗浄後、空気中加熱乾燥 (50°C 15 時間以上)

上記の 5 方法で、電極膜を製造し特性を測った。第 3.1.4 - 3 図に測定結果を示す。図で判るように、⑤の方法が従来方法とほぼ同等の特性が得られた。これは膜をイソプロピルアルコールで洗浄することにより、エチレングリコールが除かれ、また残ったエチレングリコールも低温で乾燥させることにより、電極の酸化劣化を起こすことなく飛ばすことができたと考えられる。イソプロピルアルコールで洗浄後、真空乾燥 (②の方法) では十分に乾燥しきれず、エチレングリコールが残ったため悪い特性を示したと思われる。また製膜後、 80°C で乾燥したもの (③の方法) は触媒が酸化劣化したものと思われる。次にラネーニッケル S 5 触媒について、⑤の方法で製膜し、その再現性をみた。なおこの電極は焼結ニッケル膜を付け、カーボンペーパーを剥いだ電極で行った。第 3.1.4 - 4 図にその特性を示す。この電極も従来方法とほぼ同等の特性を示した。また第 3.1.4 - 5 図に反応ガス圧を変えた時の特性を示した。

ロ 白金添加活性炭触媒電極

この電極は、焼結ニッケル膜を付け、製膜後純水 2000 ml で洗浄し、真空加熱乾燥 (100°C 10 時間以上) を行った。電極焼成条件は 300°C 30 kgf/cm^2 , 3 分とした。

第 3.1.4 - 6 図に特性結果を示す。焼結ニッケル板を付けたため、特性が若干おちるが、従来方法の焼結ニッケル膜付き電極とほぼ同等の特性を得た。

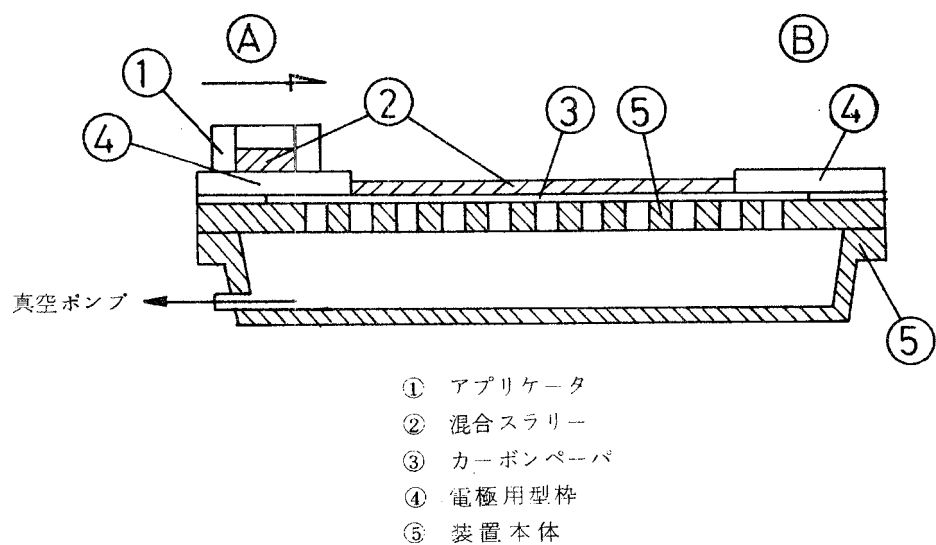
b 酸素電極特性

イ 銀 200 部添加ファーネスブラック K T 触媒電極

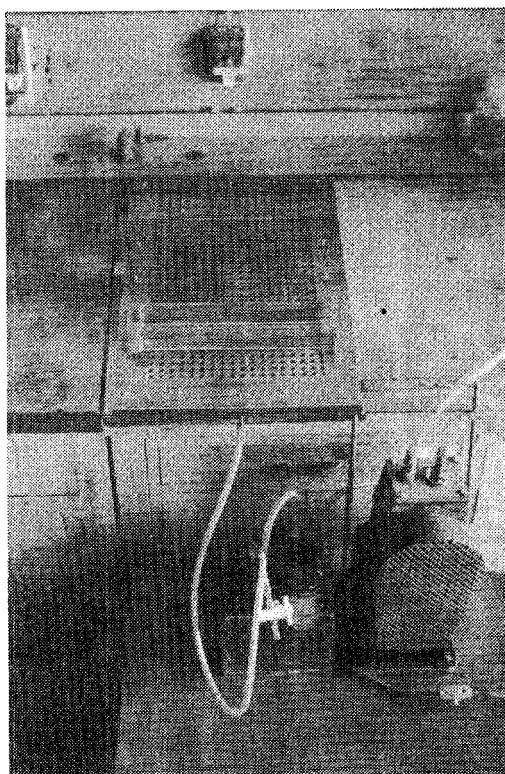
ファーネスブラック K T を担体とした電極特性は従来方法とほぼ同等な特性を得ている（昭和 54 年度報告 321 d ロ Ⅱ 参照）が、ラネーニッケル D 2 を液側層とすると、膜の乾燥中にヒビ割れを生じた。しかし、電極膜を乾燥する直前に、室温での低圧の加圧プレスあるいは焼結ニッケル膜を付けることによって、電極のヒビ割れを防止することが可能となった（3.1.4 (1) a Ⅱ 参照）。また参考として第 3.1.4 - 7 図にこの方法で製膜し、反応ガス圧が 4000 mm H₂O の時の特性を測った。さらに従来方法で製膜した電極特性も付記した。図中からも判るように従来方法と変らない特性（図中の特性差は焼結ニッケル膜の厚みムラによるものと思われる。）を示した。

c 評 価

本製膜法での電極製膜は現在使用されている触媒のすべてに対して可能になった。しかし、後述するように電極寿命に関しては、まだ従来方法に匹敵する特性が得られておらず今後も、製膜方法を検討する必要がある。

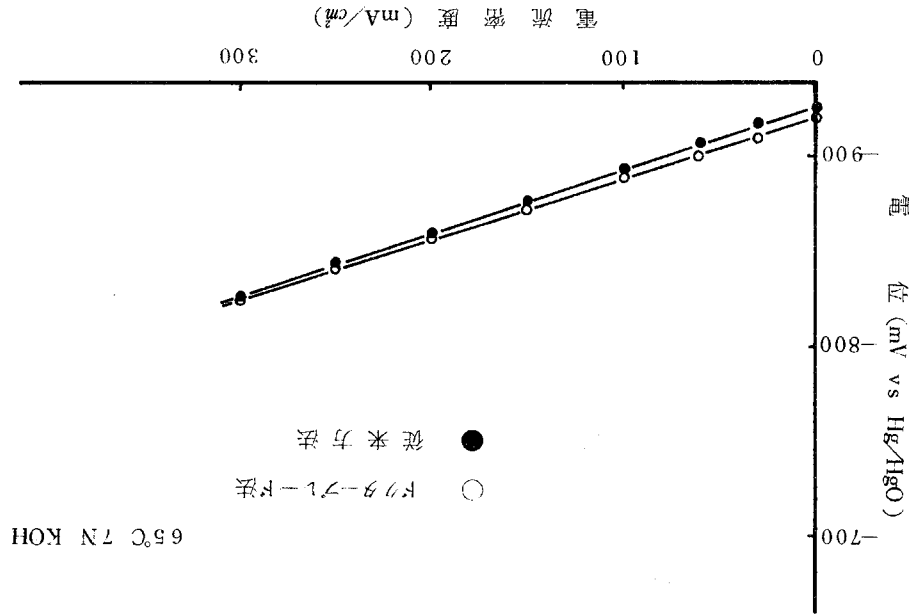


第 3.1.4-1 図 ドクターブレード法製膜装置

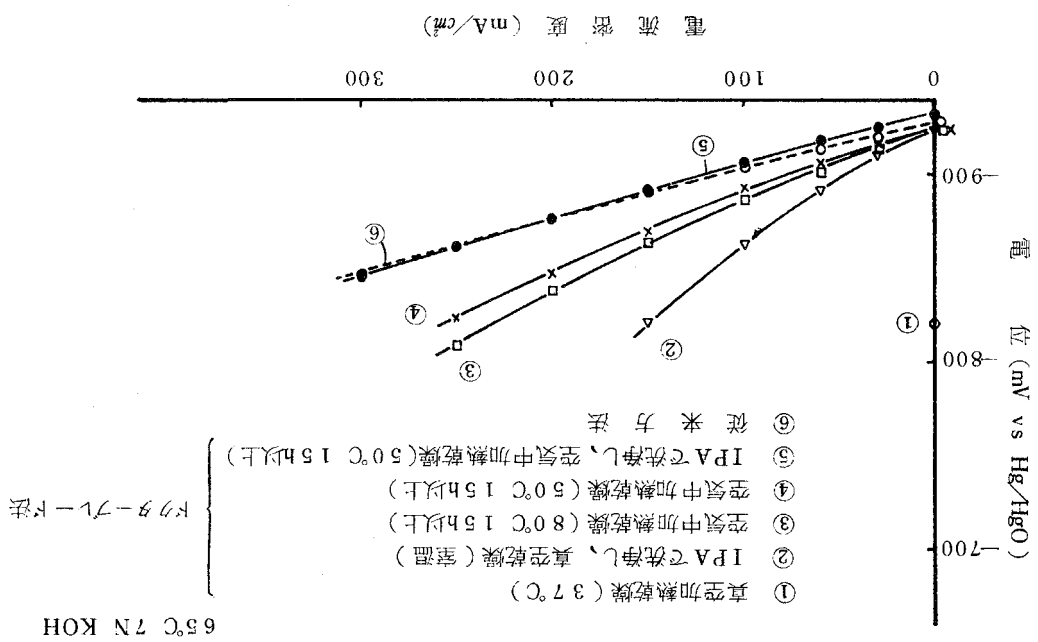


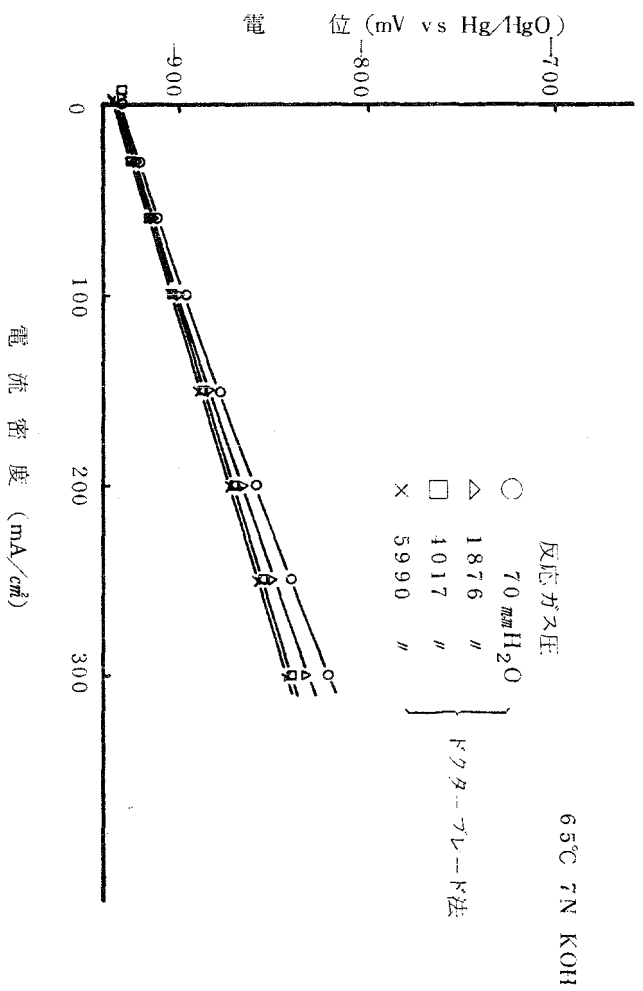
第 3.1.4-2 図 ドクターブレード法製膜装置（外観）

第3.1.4-4図 焼結Ni膜付ラネーニッケルS5触媒電極の特性

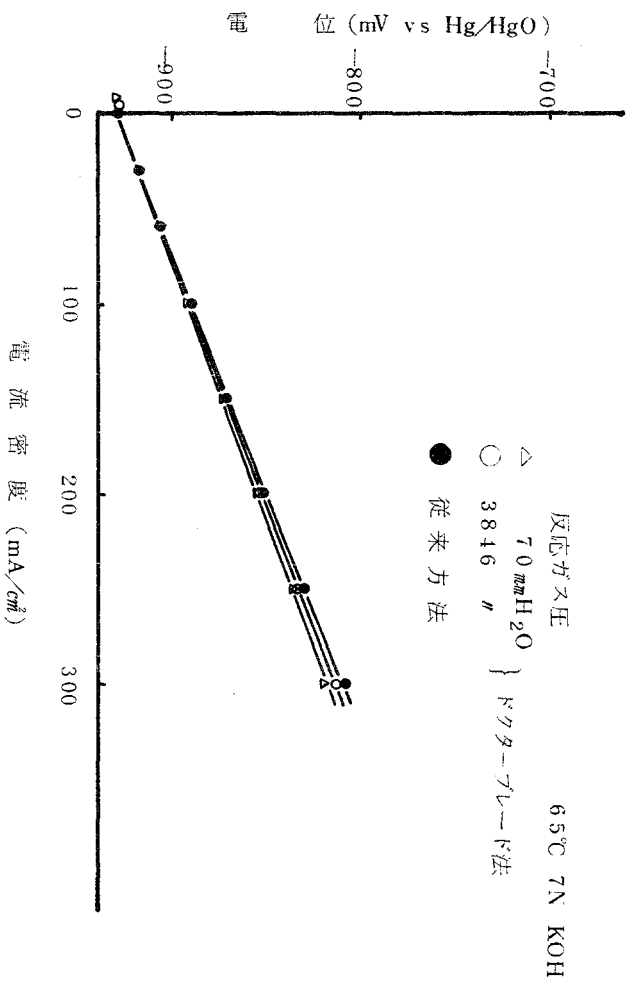


第3.1.4-3図 ラネーニッケルS2触媒電極

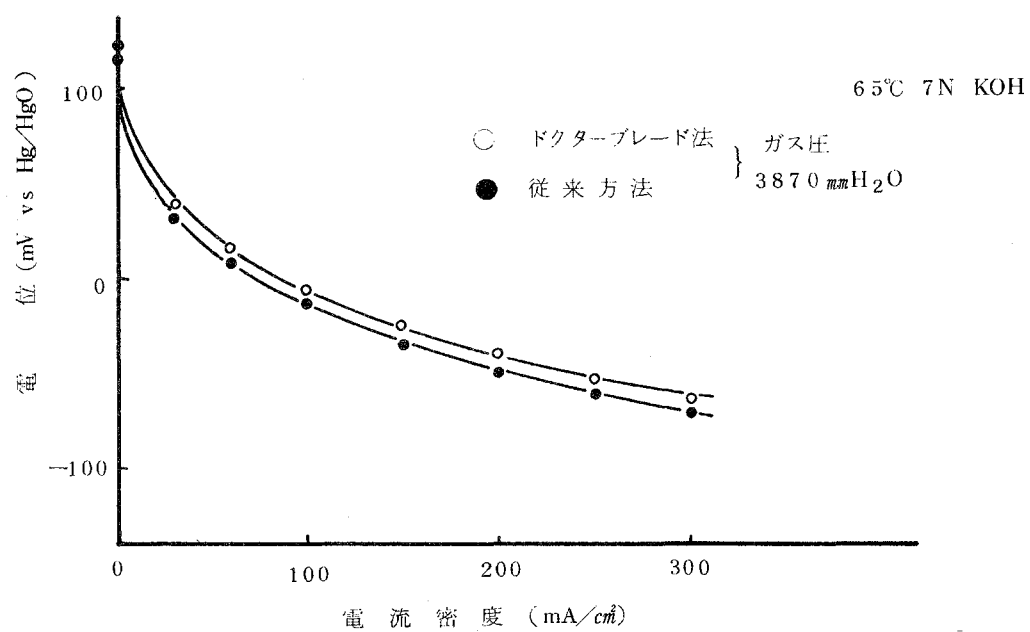




第3.1.4-5図 焼結Ni膜付ラネーニッケルS5触媒電極の特性
(反応ガス圧の影響)



第3.1.4-6図 焼結Ni膜付白金添加活性炭触媒電極の特性



第3.1.4-7図 焼結Ni膜付銀200部添加ファーネスブラックKT触媒電極の特性

3.2 電極の連続放電試験

触媒電極の性能は最終的には連続放電試験により評価する必要がある，このため本研究では，電極面積 25 cm^2 の各種電極を連続放電試験装置を用いて放電し評価した。またいくつかの電極については電極面積 100 cm^2 のカーボン製バイポーラプレートセルに組み込み実使用下での連続放電性能を評価した。

3.2.1 25 cm^2 電極による試験

触媒電極の研究で得られた各種触媒，電極構造，電極製法を比較するため，高圧 ($250\text{ mm H}_2\text{O} \rightarrow 3000\text{ mm H}_2\text{O}$) 高電流密度 ($100\text{ mA/cm}^2 \rightarrow 150\text{ mA/cm}^2$) の作動条件を含めて作動面積 25 cm^2 の電極による 3000 時間の連続放電試験を行ない性能を評価した。

(1) 水素電極

a ラネーニッケル系触媒電極

ラネーニッケル D3，ラネーニッケル S1，ラネーニッケル S2，ラネーニッケル S5 電極について高ガス圧 ($3000\text{ mm H}_2\text{O}$)，高電流密度 (150 mA/cm^2) での試験を含めた種々の条件で 3000 時間の連続放電試験を行なった。またドクターブレード法によって製膜した電極についても連続放電により評価した。さらに連続放電後，電極を水洗した場合の特性復帰についても試験した。これらの結果は，各試験条件ごとに表に示した。また代表的な例については図に示した。

イ 実 験

測定法：水素電極と酸素電極をそれぞれアクリル製試験セル枠（電極有効面積が 25 cm^2 ）に接着または O リングを使用して組み込み（水素電極用試験セルには，さらに基準電極として小面積の標準的な水素電極を接着），互いに向い合わせて 65°C の電解液槽に浸漬し，一対の電池を形成（第 3.2.1-1 図）し，これにカーボン抵抗負荷及び定電流電源を直列に継ぎ，定電流で強制放電を行なった。試験装置を第 3.2.1-2 図に示す。測定は，基準電極に対する電位を一定時間ごとにデータ収録装置（榊横河電機製作所 ヨーダック 80）で記録した。

標準的な放電条件は次の通りである。

ガス圧： 低圧 $250\text{ mm H}_2\text{O}$ 高圧 $3000\text{ mm H}_2\text{O}$

ガス流量： 1 0 0 mA/cm² H₂ 4 ℓ/min O₂ 2 ℓ/min

1 5 0 mA/cm² H₂ 6 ℓ/min O₂ 3 ℓ/min

試験に供した電極は主に従来法で製膜（本文中特にことわらない限り左記方法の電極）したものである。

電極の構造は次の通りである。

液側層： 焼結ニッケル膜

触媒層： ラネーニッケル触媒膜

撥水層： グラファイト粉（4 4 ～ 6 3 μm）膜

なお一部，触媒層と撥水層の間に 4 0 メッシュのニッケル網を付け，液側層に焼結ニッケル膜の代りとして触媒層と同じ触媒の膜を使用した電極も用いた。

ロ 結果及び考察

ⅰ 電流密度の影響（2 5 0 mm H₂ O）

ラネーニッケル D 3，ラネーニッケル S 1，ラネーニッケル S 2，ラネーニッケル S 5 について，電流密度 1 0 0 mA/cm² 及び 1 5 0 mA/cm² で連続放電試験を行なった。結果を第 3. 2. 1 - 1 表に示す。また代表的な例を第 3. 2. 1 - 3 図に示す。これらのデータは，いずれも低ガス圧で設定の結果であるが，1 0 0 mA/cm² の電流密度で最も劣化の少ない電極はラネーニッケル D 3 で平均速度が 0.0 0 6 4 mV/h である。しかしながら，1 5 0 mA/cm² の電流密度では，いずれの電極も 2 5 0 mm H₂ O のガス圧下では 1 0 0 mA/cm² での平均劣化速度の 3. 5 倍～2 0 倍と大きい値を示し，電流密度の寿命への影響が非常に大きいことが判った。

ⅱ ガス圧の影響

寿命の改良を目的として，ラネーニッケル D 3，ラネーニッケル S 1，ラネーニッケル S 2，ラネーニッケル S 5 について，ガス圧 3 0 0 0 mm H₂ O で連続放電試験を行なった。また，ラネーニッケル S 5 については 1 5 0 mA/cm² での試験も実施した。結果を第 3. 2. 1 - 2 表に示す。また代表的な例を第 3. 2. 1 - 4 図に示す。

これらの試験結果をまとめると次のことがいえる。

① PTFE-D 量が 3 0 部の電極は，ラネーニッケル S 5 を除いては，高ガス圧ではむしろ劣化が大きい。

② PTFE-D 量が 2 0 部の電極は，高ガス圧で作動することにより劣化速度を小さく

することができる。最も劣化が小さい電極は、ラネーニッケル S 5 で平均劣化速度が 0.0035 mV/h である。

③ ラネーニッケル S 5 電極では、高ガス圧において 150 mA/cm^2 の放電を行なった電極が、平均劣化速度 0.0035 mV/h と低ガス圧において 150 mA/cm^2 の放電を行なった電極（第 3.2.1-1 表参照）に比べ劣化速度が小さい。高電流密度での放電は、高ガス圧にすることにより寿命の改良が可能な見通しを得た。

iii 触媒層の二層化の試み

電極特性と寿命の両方の改良を目的として、ラネーニッケル S 5 電極で二重層電極（液側層側に PTFE-D 量 20 部、撥水層側に PTFE-D 量 30 部）について、低ガス圧及び高ガス圧条件で連続放電試験を行なった。結果を第 3.2.1-3 表に示す。また代表的な例として第 3.2.1-5 図に示す。ガス圧 $250 \text{ mm H}_2\text{O}$ では、平均劣化速度が 0.0022 mV/h と良好な値を示した。

iv ドクターブレード法による電極の評価

ドクターブレード法（以下 DB 法と略称）により製膜した電極の寿命評価を目的としてラネーニッケル S 5 電極の触媒層の PTFE-D 量が 20 部と 30 部の二層電極についてガス圧が $250 \text{ mm H}_2\text{O}$ と $3000 \text{ mm H}_2\text{O}$ で連続放電試験を行なった。結果を第 3.2.1-4 表に示す。また代表的な例について第 3.2.1-6 図に示す。

低ガス圧においては劣化が大きい。高ガス圧では良好であるが、データ数が 1 ケと少ないために、連続放電試験の再確認が必要である。DB 法の電極は、低ガス圧で劣化が大きいことから、寿命に関しなお改良が必要と考える。

v 水洗後の特性復帰

長期間放電後、電極を水洗真空乾燥することにより、特性が復帰するかどうかを見るために、3000 時間放電後のラネーニッケル S 5 電極（DB 法電極）の水洗真空乾燥を試みた。第 3.2.1-7 図に初期及び水洗前と水洗後の I-V 特性を示す。水洗真空乾燥 1 時間後は、水洗前の電位に比べ 150 mA/cm^2 で 29 mV 良くなっている。しかし、初期の特性には復帰していない。又、水洗真空乾燥放電 117 時間後は、水洗前より逆に 22 mV 悪くなっている。この理由の一つとして、水洗の不充分が考えられるが、その他にこの電極（DB 法ラネーニッケル S 5 電極）は初期に比べ 120 mV も劣化している電極であるために、電極内部まで電解液（KOH）が浸透していると考えられ、水洗真空乾燥を行なっても残留 KOH の影響で、電極のぬれの進行が速められ再放電後短時間で劣化が進行して

しまうと考えられる。又、電極の劣化程度からみて触媒層のニッケルの酸化による不可逆的劣化も考えられる。

b 白金添加炭素触媒電極

粉体含浸法で白金を担持させた活性炭触媒（株）ツルミコール社製 Type P A）とグラファイト触媒（日本黒鉛工業社製 天然黒鉛 Type A U S P）に各種結着剤（PTFE-D，FEP-D，ETFE）を添加した電極，および液側層（ラネーニッケル D 2，焼結ニッケル膜）を違えた電極について寿命への影響を検討した。

なお，白金使用量は 0.3 mg/cm^2 以下とした。

イ 実 験

電極製造条件および試験方法は次のようにした。

- 白金担持量は 126 mg/g — 活性炭あるいはグラファイトとした。
- 液側層は次の 2 種とした。
 - ・ラネーニッケル D 2 に PTFE-D 添加量を 5 部とし，触媒層に抱き合せて従来方法で製膜した。
 - ・焼結ニッケル膜はドクターブレード法で製膜して，製造したものを使用した。（第 3 1.3-1 図参照）
- 触媒層にはカーボニルニッケル（The International Nickel Company Inc 製 Type 2 8 7）を混合した。混合割合はみかけの体積比（タップ密度の測定より計算）で触媒：カーボニルニッケル = 1：2 とした。
- 撥水層の材料は次の 2 種とした。
 - ・グラファイト（日本カーボン製 Type G A - 4 4 3 ~ 6 3 μm ）
 - ・カーボニルニッケル（触媒層の混合物と同種）
- 弗素系の結着剤は電極強度を増すため，低融点樹脂の FEP-D あるいは ETFE（エチレンー四弗化エチレンコーポリマー 旭硝子（株）製 アフロン C O P 粉末）を PTFE-D と共に混入させた。
- 試験方法はラネーニッケル電極と同様である。

ロ 結果及び考察

活性炭を担体にした電極，およびコロイド状グラファイトを担体とした電極について試験した。

ⅰ 白金添加活性炭触媒電極

活性炭担体電極は，次の項目についてその影響の試験は，① PTFE-D，FEP-D添加量の影響 ②撥水層の影響 ③電流密度の影響 ④焼結ニッケル膜液側層の影響 ⑤ドクタープレート法による電極の評価の5点である。

① PTFE-D，FEP-D添加量の影響

ラネーニッケル D2 を液側層とした電極について，PTFE-D，FEP-D添加量の影響を試験した。第 3.2.1-5，6 表に電極製造と 3000 時間の連続放電後の結果を示す。また第 3.2.1-8 図にその代表例を示す。この結果から PTFE-D 添加量と FEP-D 添加量の組合せが 150 部-15 部，150 部-30 部，180 部-30 部の範囲では，180 部-30 部と多くしたものについては若干劣化が大きい傾向にあるが，添加量の影響は小さく，いずれも安定した性能を示した。

② 撥水層の影響

ラネーニッケル D2 を液側層とした電極について，撥水層をカーボニルニッケルとグラファイトとしたもので比較試験した。第 3.2.1-7 表に PTFE-D を 240 部，ETFE を 15 部と触媒層の結着剤添加量を一定にした電極の撥水層をカーボニルニッケルとグラファイトに代えた電極製造条件を示す。また第 3.2.1-8 表に 3000 時間の連続放電後の結果を示す。さらに第 3.2.1-9 図にその代表例を示す。カーボニルニッケル撥水層電極の平均劣化速度は 0.0195 mV/h で，グラファイト撥水層電極の平均劣化速度は 0.0072 mV/h である。この結果撥水層材としては，カーボニルニッケルよりグラファイトが良いと考える。

③ 電流密度の影響

ラネーニッケル D2 を液側層とした電極について，電流密度を 100 mA/cm^2 と 150 mA/cm^2 として，連続放電試験を実施した。第 3.2.1-9，10 表に使用した電極の製造条件と 3000 時間の連続放電後の結果を示す。また第 3.2.1-10 図にその代表例を示す。電流密度が 150 mA/cm^2 になると平均劣化速度が約 5 倍と著しく大きくなっており，高電流密度での放電についてはさらに改良が必要である。

④ 焼結ニッケル膜液側層の影響

焼結ニッケル膜液側層電極について、寿命改良を目的として高ガス圧での連続放電を実施した。第 3.2.1-11, 12 表に高圧ガス試験電極の製造条件と連続放電後の結果を示す。第 3.2.1-11 図にその代表例を示す。電極の平均劣化速度は、 0.3873 mV/h と非常に悪い結果であった。これは電極構造および運転条件に大きな原因があると思われる。すなわち、第 3.1.1(2) a ロで述べたように活性炭は粒子が粗いため、高ガス圧により焼結ニッケル膜と活性炭触媒層との間に気泡が押し込まれて、三相界面が減少し、電極本来の特性を引き出せなかったものと思われる。以上のことから活性炭担体電極については、高ガス圧作動はむしろ寿命に悪影響をおこすことが判り、今後は担体の選定あるいは撥水剤の量の検討を含めて改良する必要がある。

⑤ ドクターブレード法による電極の評価

第 3.2.1-13, 14 表に焼結ニッケル膜を液側層とし、ドクターブレード法で製膜した電極を高ガス圧および低ガス圧の作動条件で寿命を評価した電極の製造条件と連続放電結果を示す。また第 3.2.1-12 図にその代表例を示す。電極の平均劣化速度は $250 \text{ mm H}_2\text{O}$ のガス圧で 0.0729 mV/h 、 $3800 \text{ mm H}_2\text{O}$ では 0.0678 mV/h と非常に悪い。この電極も三相界面が焼結ニッケル膜におしつけられた結果と思われる。

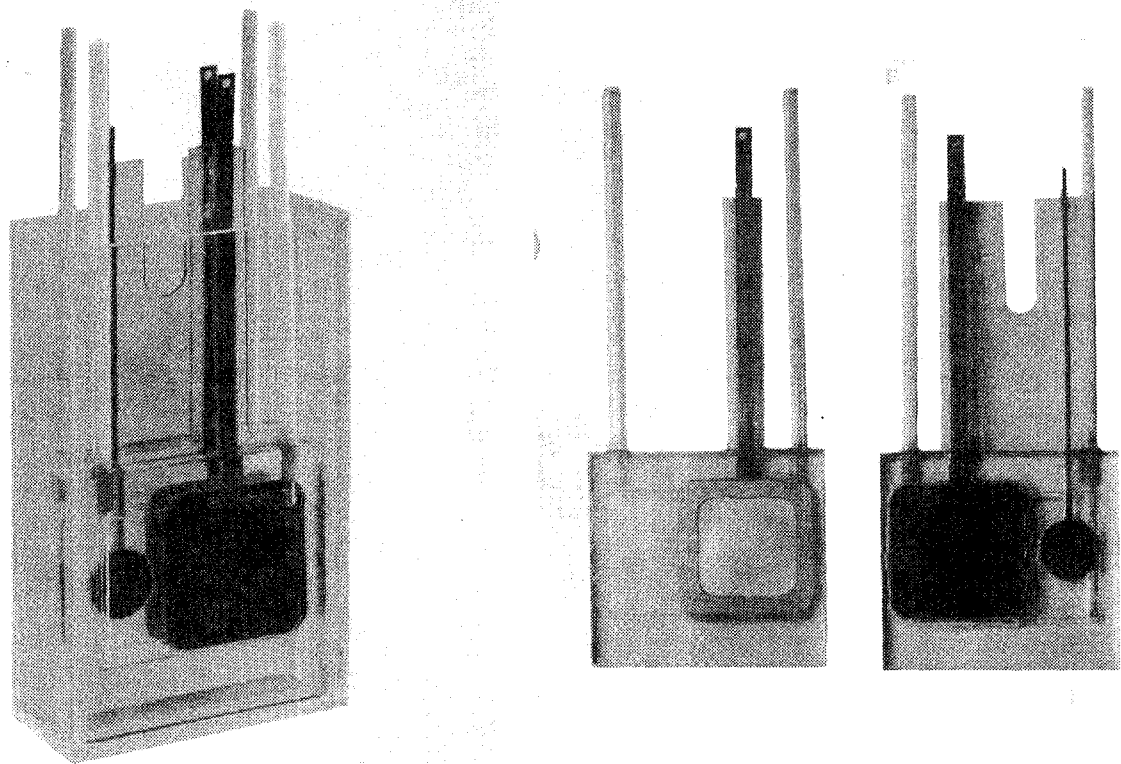
ii 白金添加コロイド状黒鉛触媒電極

白金添加コロイド状黒鉛電極は、焼結ニッケル膜を液側層として①電流密度、②ガス圧③製膜法を変えた電極（従来方法、ドクターブレード法）について試験を行った。第 3.2.1-15, 16 表に電極製造条件と、連続放電試験の結果を示し、第 3.2.1-13 図にその代表例を示す。電極の平均劣化速度をみると従来方法の電極では、 0.0613 mV/h で、ドクターブレード法の電極では 0.0404 mV/h とあまり良くない、これも焼結ニッケル膜の影響と考えられる。この対策は第 3.1.1(2)ロⅣに記した触媒層の 2 層化電極を含めて改良していきたい。

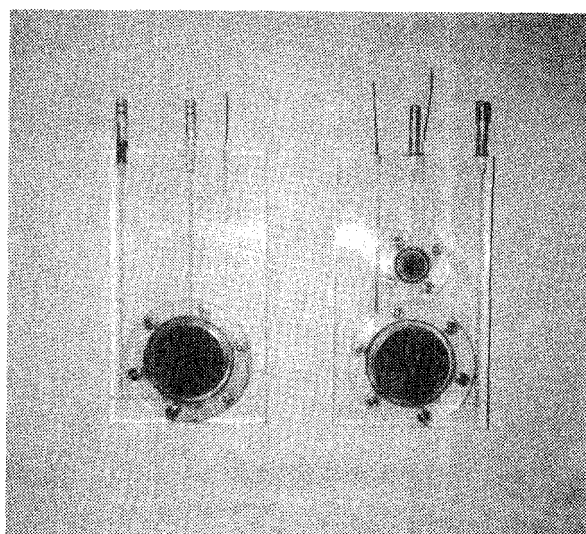
ハ 評 価

白金添加活性炭あるいは、コロイド状黒鉛電極で多種にわたり試験した結果、ラネーニッケル D 2 液側層電極で良好な成績を収めることができたが、焼結ニッケル膜液側層電極については、触媒層の撥水剤量あるいは適正な運転条件等の検討を進める必要がある。

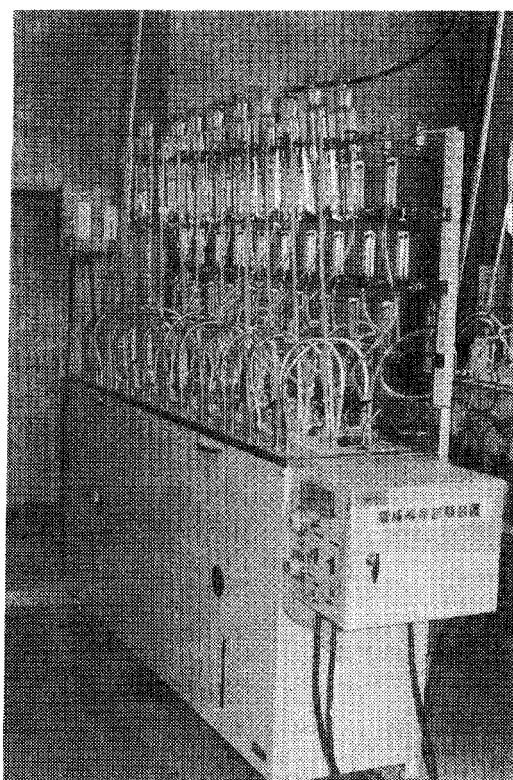
また、高電流密度での運転については、寿命延長のための撥水剤添加量等の製造条件の検討を行う必要がある。



第3.2.1-1図(a) 連続放電試験用セル（接着法）



第3.2.1-1図(b) 連続放電試験用セル（Oリング法）



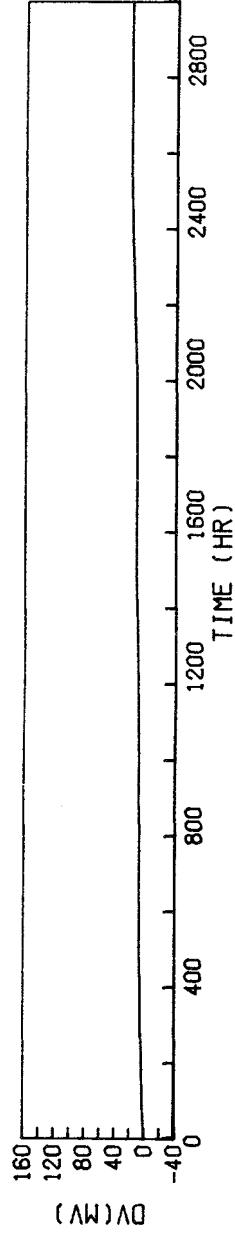
第3.2.1-2図 連続放電試験装置

第 3.2.1 - 1 表 電流密度の影響 (3 0 0 0 時間)

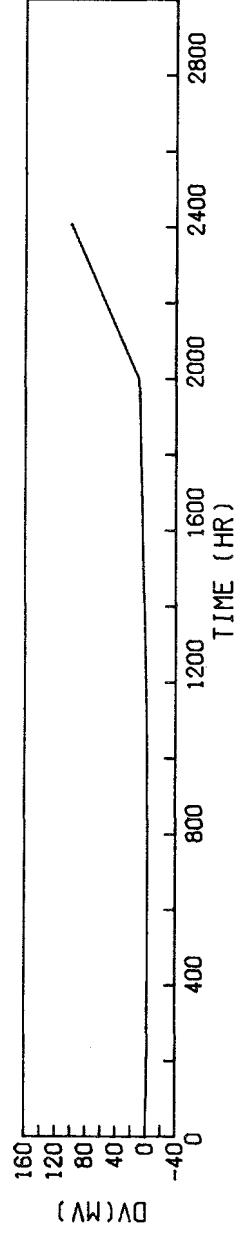
6 5 ° C 7 規 定 K O H ガ ス 圧 2 5 0 m m H ₂ O

セル No.	触 媒 層	PTFE-D量 (部)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	劣 化 電 圧 (mV)	劣 化 速 度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
1591	ラネーニッケル D3	3 0	1 0 0	1 7	0.0057	0.0064
1601				2 1	0.0070	
2731			1 5 0	1 0 0	0.0415 ※	0.1258
2741				1 0 0	0.2100 ※	
3281	ラネーニッケル S1	3 0	1 0 0	6 0	0.0200	0.0109
3291				5	0.0017	
3861			1 5 0	1 0 0	0.0464 ※	0.0464
2991	ラネーニッケル S2	3 0	1 0 0	4 8	0.0160	0.0145
3011				3 9	0.0130	
3831			1 5 0	1 0 0	0.1451 ※	0.1057
3841				1 0 0	0.0663 ※	
4671	ラネーニッケル S5	2 0	1 0 0	1 0 0	0.0538 ※	0.0797
4681				1 0 0	0.1056 ※	
4721			1 5 0	1 0 0	0.2817 ※	0.2817
4741				1 0 0	0.2817 ※	

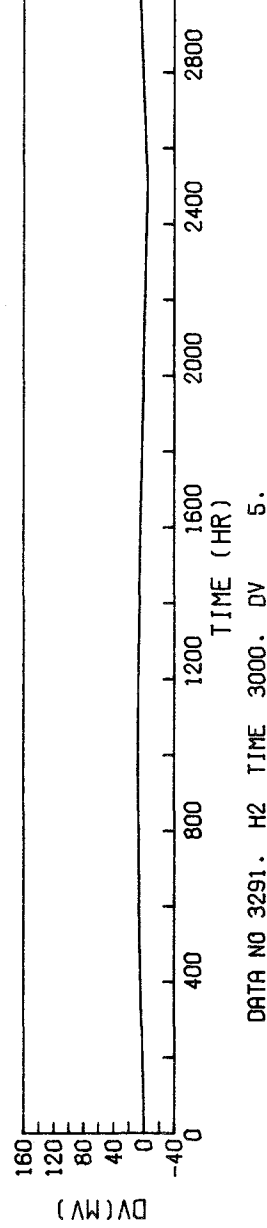
※ $\frac{100 \text{ mV}}{100 \text{ mV劣化時間}}$ で求めた値



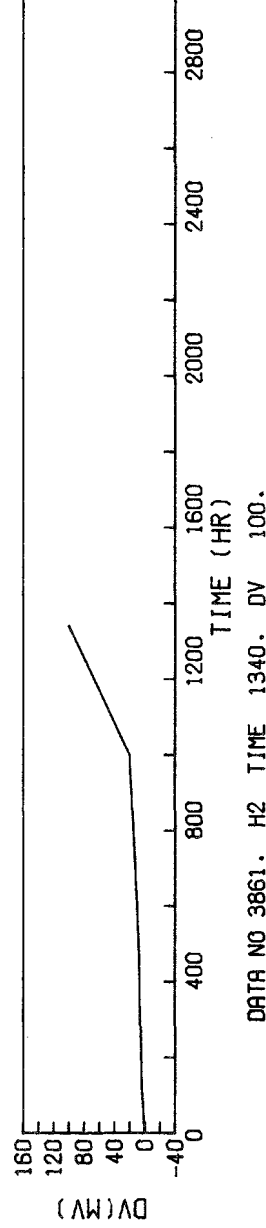
ラネ-Ni D3 PTFE-D 30部 100mA/cm² 250ml H₂O



ラネ-Ni D3 PTFE-D 30部 150mA/cm² 250ml H₂O

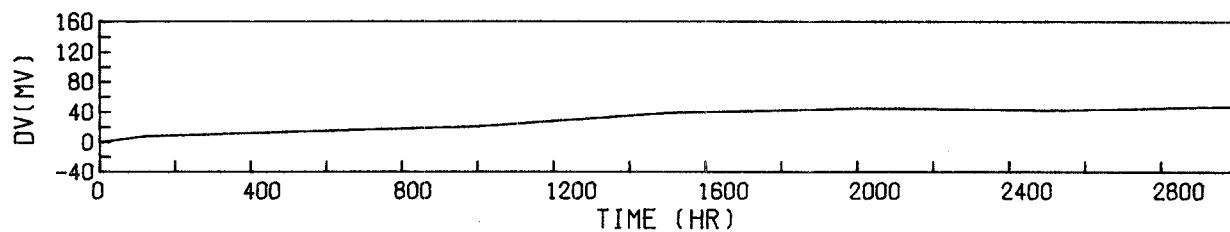


ラネ-Ni S1 PTFE-D 30部 100mA/cm² 250ml H₂O



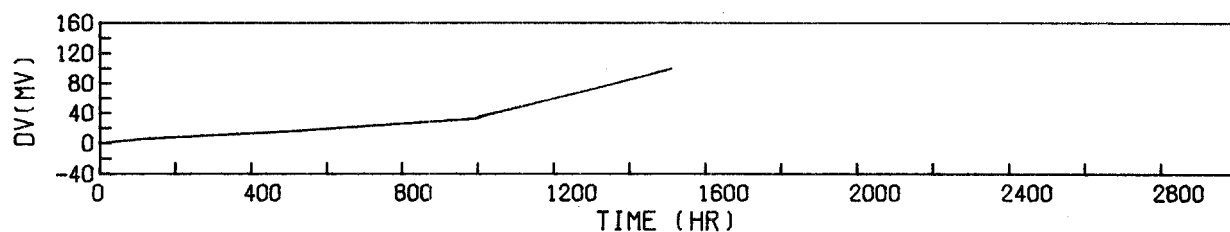
ラネ-Ni S1 PTFE-D 30部 150mA/cm² 250ml H₂O

第 3.2.1 - 3 図 (I) 電流密度の影響



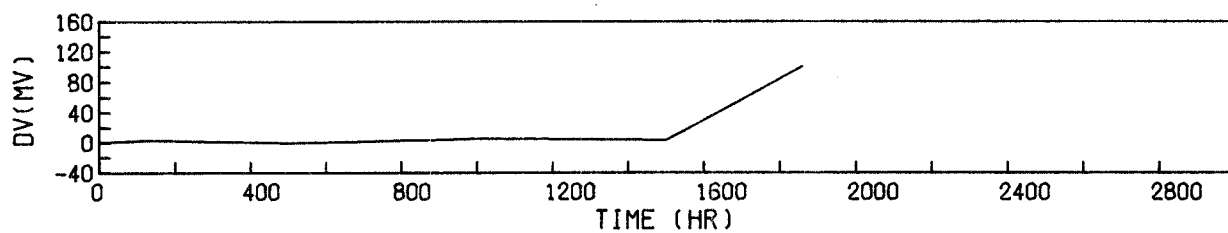
DATA NO 2991. H2 TIME 3000. DV 48.

ラネーNi S2 PTFE-D 30部 100mA/cm² 250mm H₂O



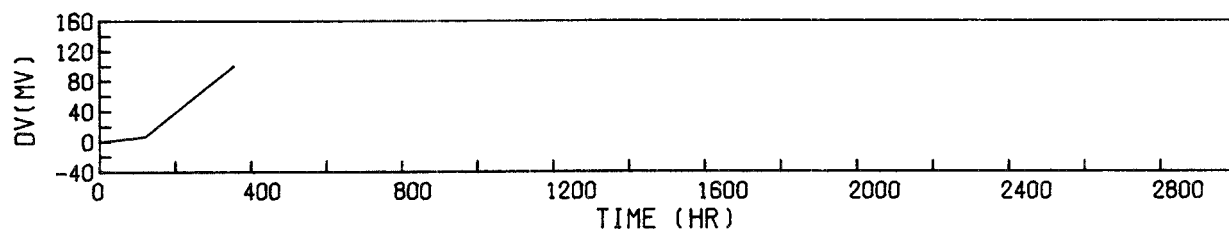
DATA NO 3841. H2 TIME 1508. DV 100.

ラネーNi S2 PTFE-D 30部 150mA/cm² 250mm H₂O



DATA NO 4671. H2 TIME 1859. DV 100.

ラネーNi S5 PTFE-D 20部 100mA/cm² 250mm H₂O



DATA NO 4721. H2 TIME 355. DV 100.

ラネーNi S5 PTFE-D 20部 150mA/cm² 250mm H₂O

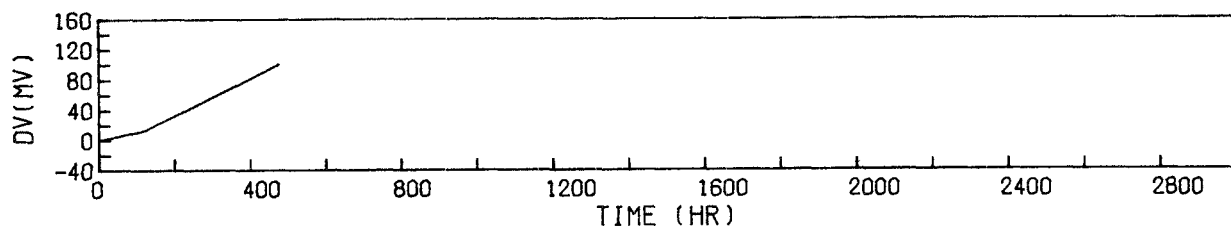
第 3.2.1 - 3 図 (2) 電流密度の影響

第 3. 2. 1 - 2 表 ガス圧の影響 (3 0 0 0 時間)

6 5 °C 7 規定 KOH ガス圧 3 0 0 0 mmH₂O

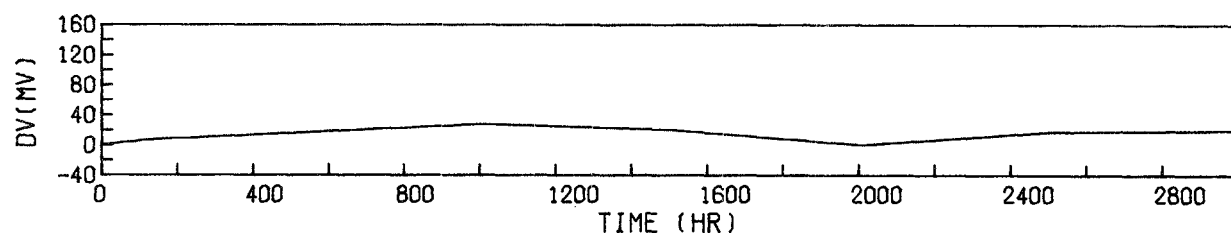
セル №	触 媒 層	電 流 密 度 (mA/cm ²)	PTFE-D (部)	劣化電圧 (mV)	劣化速度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
3731	ラネーニッケル D3	100	30	100	22727※	1.2414
3741				100	0.2101※	
4391	ラネーニッケル		20	69	0.0230	0.0149
4401				20	0.0067	
3751	S1		30	100	0.1553※	0.1009
3761				100	0.0464※	
3771	ラネーニッケル S2		30	100	0.0951※	0.0700
3781				100	0.0448※	
4531	ラネーニッケル S5		20	36	0.0120	0.0090
4541				18	0.0060	
3811			30	35	0.0117	0.0147
3821				53	0.0177	
4301		150	20	10	0.0033	0.0035
4321				11	0.0037	

※ $\frac{100\text{mV}}{100\text{mV劣化時間}}$ で求めた値



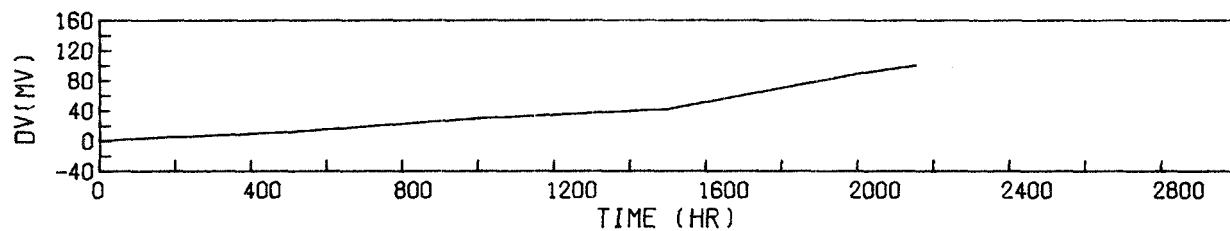
DATA NO 3741. H2 TIME 476. DV 100.

ラネーNi D3 PTFE-D 30部 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 3000mm H₂O



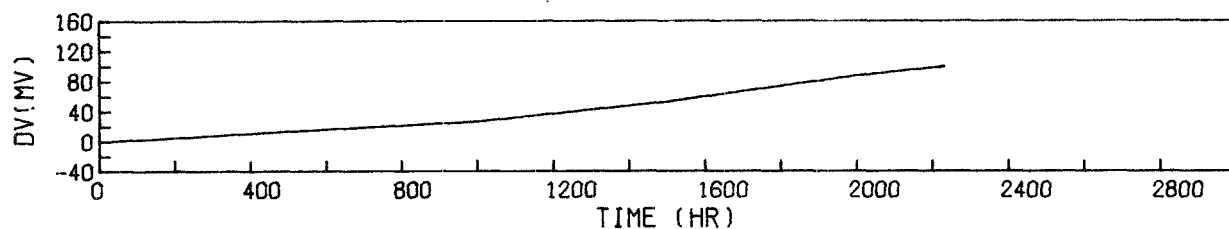
DATA NO 4401. H2 TIME 3000. DV 20.

ラネーNi S1 PTFE-D 20部 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 3000mm H₂O



DATA NO 3761. H2 TIME 2155. DV 100.

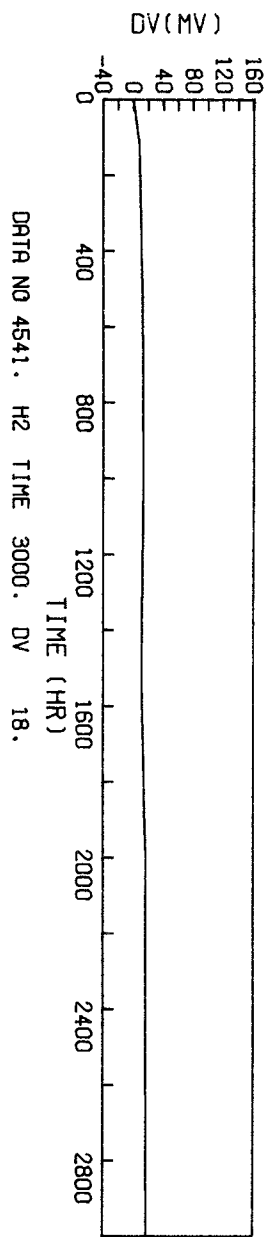
ラネーNi S1 PTFE-D 30部 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 3000mm H₂O



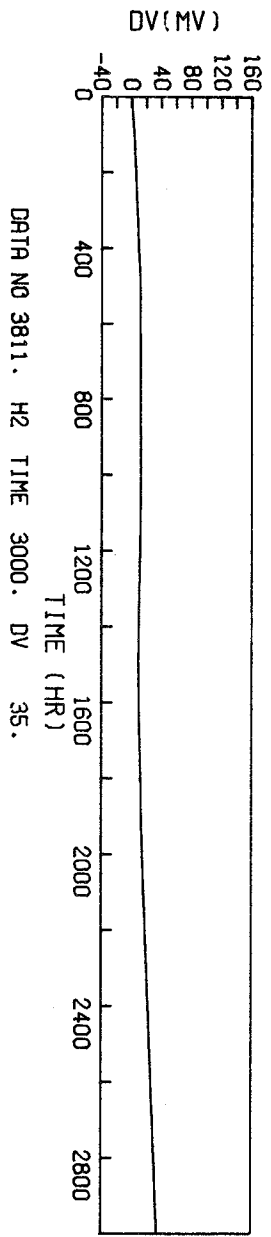
DATA NO 3781. H2 TIME 2231. DV 100.

ラネーNi S2 PTFE-D 30部 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 3000mm H₂O

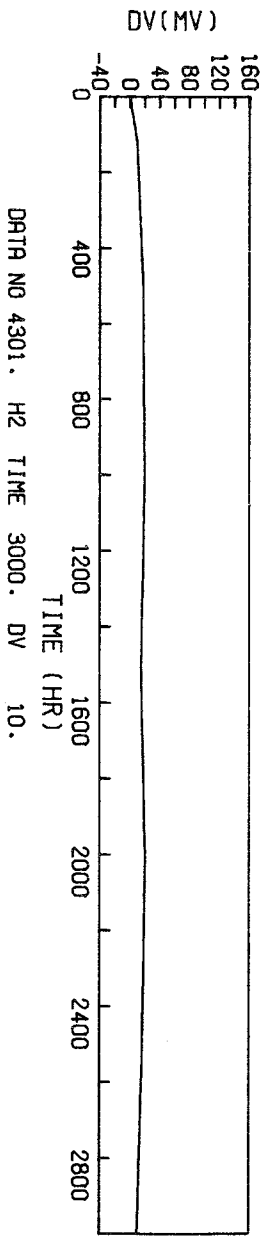
第 3.2.1-4 図 (1) ガス圧の影響



ラネーNi S5 PTFE-D 20部 100 mA/cm² 3000 mm H₂O



ラネーNi S5 PTFE-D 30部 100 mA/cm² 3000 mm H₂O



ラネーNi S5 PTFE-D 20部 150 mA/cm² 3000 mm H₂O

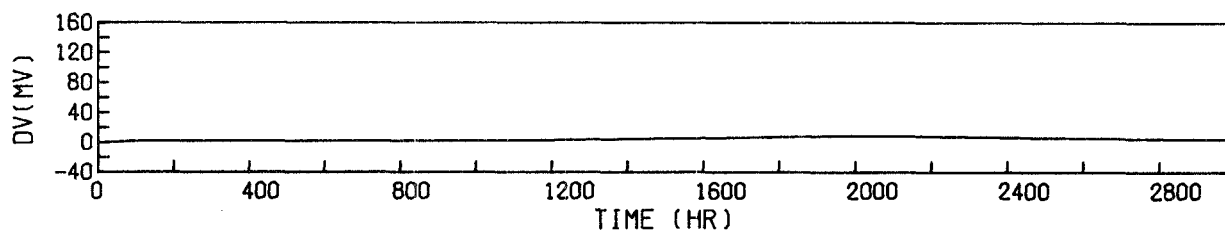
第3.2.1-4図 (2) ガス圧の影響

第 3.2.1 - 3 表 触媒層の 2 層化の試み (3 0 0 0 時間)

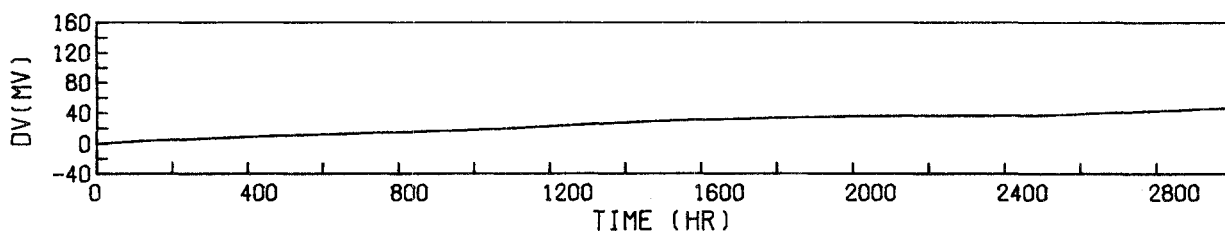
触媒層 (PTFE-D 20 部, 30 部 2 層電極)

6 5 ° C 7 規 定 K O H 1 0 0 m A / c m ²

セル No.	触 媒 層	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)	劣 化 電 圧 (mV)	劣 化 速 度 (mV / h)	平均劣化速度 (mV / h)
4881	ラネーニッケル	2 5 0	4	0.0013	0.0022
4891			9	0.0030	
4931	S 5	3 0 0 0	47	0.0157	0.0169
4941			54	0.0180	



ラネーNi S5 PTFE-D 20, 30部 100mA/cm² 250mm H₂O



ラネーNi S5 PTFE-D 20, 30部 100mA/cm² 3000mm H₂O

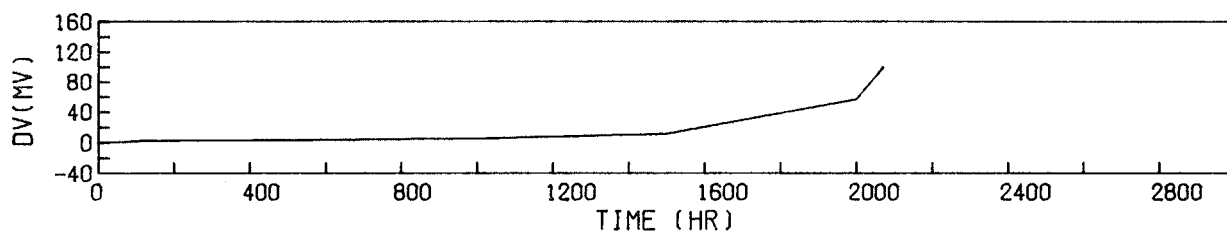
第 3.2.1 - 5 図 触媒層の 2 層化の試み

第 3.2.1 - 4 表 ドクターブレード法による電極の評価 (3000 時間)
触媒層 (PTFE-D 20 部, 30 部 2 層電極)

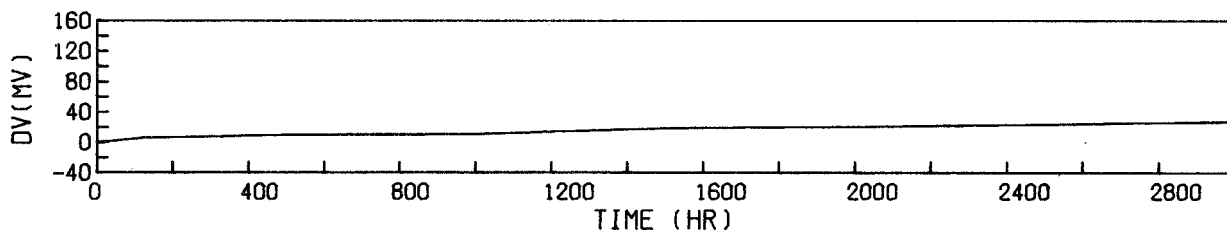
65 °C 7 規定 KOH 100 mA/cm²

セル No.	触 媒 層	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)	劣化電圧 (mV)	劣化速度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
4983	ラネーニッケル S 5	250	100	0.0483*	0.0496
4991			100	0.0508*	
4521		3000	28	0.0093	0.0093

* $\frac{100\text{mV}}{100\text{mV劣化時間}}$ で求めた値

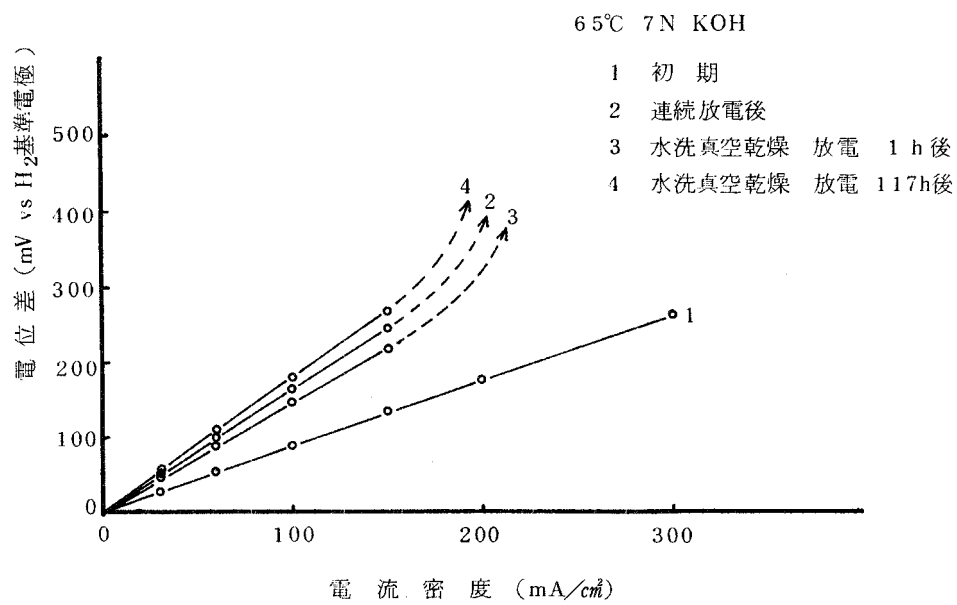


ラネーNi S5 PTFE-D 20, 30 部 100mA/cm² 250mm H₂O



ラネーNi S5 PTFE-D 20, 30 部 100mA/cm² 3000mm H₂O

第 3.2.1 - 6 図 ドクターブレード法による電極の評価



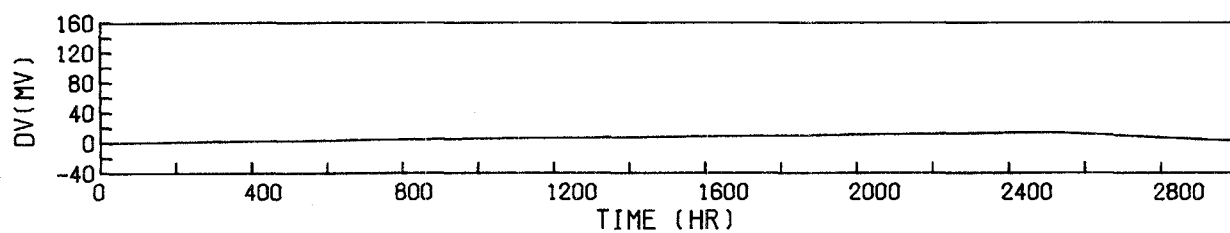
第3.2.1-7図 ラネーNiS5電極水洗前後I-V特性

第 3.2.1 - 5 表 PTFE-D, FEP-D 添加量の比較

	材 料	PTFE-D 添 加 量 (部)	FEP - D 添 加 量 (部)	電 流 密 度 (mA / cm^2)	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)
液 側 層	ラネーニッケル D2	5	—	100	250
触 媒 層	Pt 添 加 活 性 炭	150 ~ 180	15 ~ 30		
撥 水 層	グラファイト	20	10		

第 3.2.1 - 6 表 PTFE-D, FEP-D 添加量の比較 (3000 時間)

セル No	触 媒 層		Pt 使用量 (mg / cm^2)	劣 化 電 圧 (mV)	劣 化 速 度 (mV / h)	平均劣化速度 (mV / h)
	PTFE-D 添 加 量 (部)	FEP - D 添 加 量 (部)				
3891	150	15	0.24	19	0.0063	0.0045
3901				2	0.0006	
3911				20	0.0066	
3923	150	30	0.24	15	0.0050	0.0050
3931				15	0.0050	
3961	180	30	0.21	28	0.0093	0.0075
3971				17	0.0057	



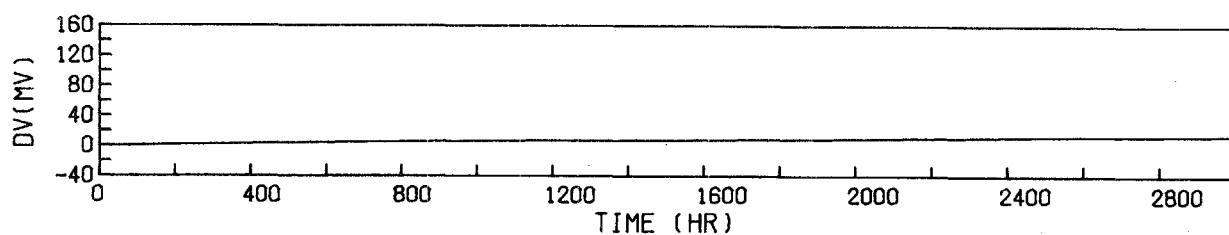
DATA NO 3901. H2 TIME 3000. DV 2.

PTFE-D 添加量 150 部

FEP-D 添加量 15 部

100 mA/cm²

250 mm H₂O



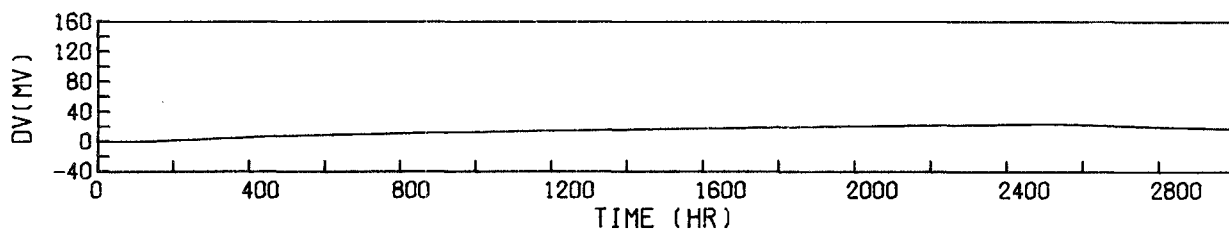
DATA NO 3923. H2 TIME 3000. DV 15.

PTFE-D 添加量 150 部

FEP-D 添加量 30 部

100 mA/cm²

250 mm H₂O



DATA NO 3971. H2 TIME 3000. DV 17.

PTFE-D 添加量 180 部

FEP-D 添加量 30 部

100 mA/cm²

250 mm H₂O

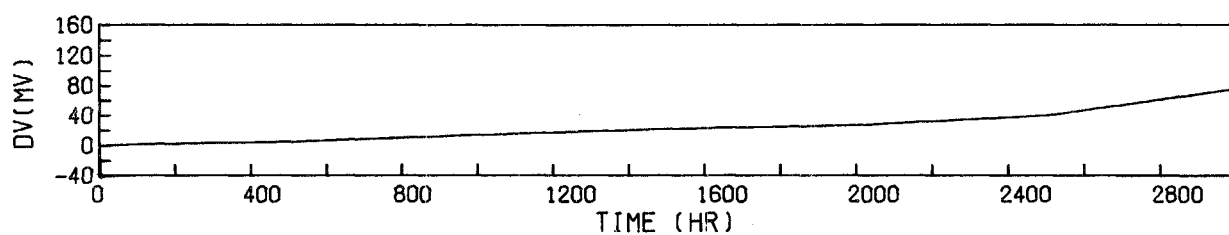
第 3.2.1 - 8 図 白金添加活性炭触媒電極 PTFE-D, FEP-D 添加量の影響

第 3.2.1 - 7 表 撥 水 層 の 影 響

	材 料	PTFE-D 添 加 量 (部)	ETFE 添 加 量 (部)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)
液 側 層	ラネーニッケル D 2	5	—	100	250
触 媒 層	Pt 添加活性炭	240	15		
撥 水 層	カーボニル Ni	30	20		
	グラファイト	20	10		

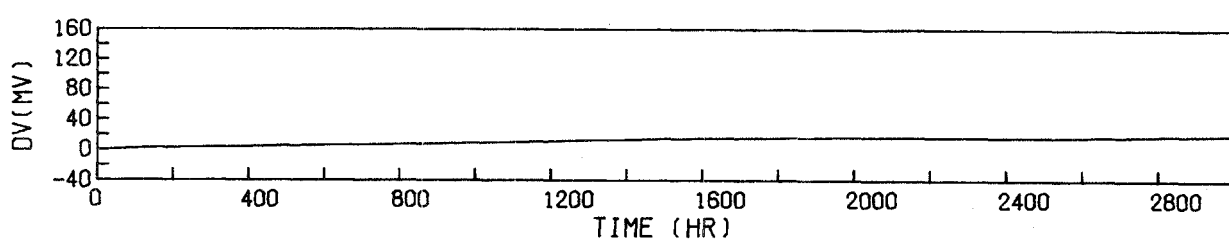
第 3.2.1 - 8 表 撥水層の影響 (3000 時間)

セル No	撥 水 層	Pt 使用量 (mg/cm ²)	劣化電圧 (mV)	劣化速度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
3651	カーボニル Ni	0.25	51	0.0170	0.0195
3661			66	0.0220	
3671	グラファイト	0.25	20	0.0067	0.0072
3681			23	0.0077	



DATA NO 3651. H2 TIME 3000. DV 76.

カーボニルニッケル撥水層 100 mA/cm^2 $250 \text{ mm H}_2\text{O}$



DATA NO 3671. H2 TIME 3000. DV 20.

グラファイト撥水層 100 mA/cm^2 $250 \text{ mm H}_2\text{O}$

第 3.2.1 - 9 図 白金添加活性炭触媒電極撥水層の影響

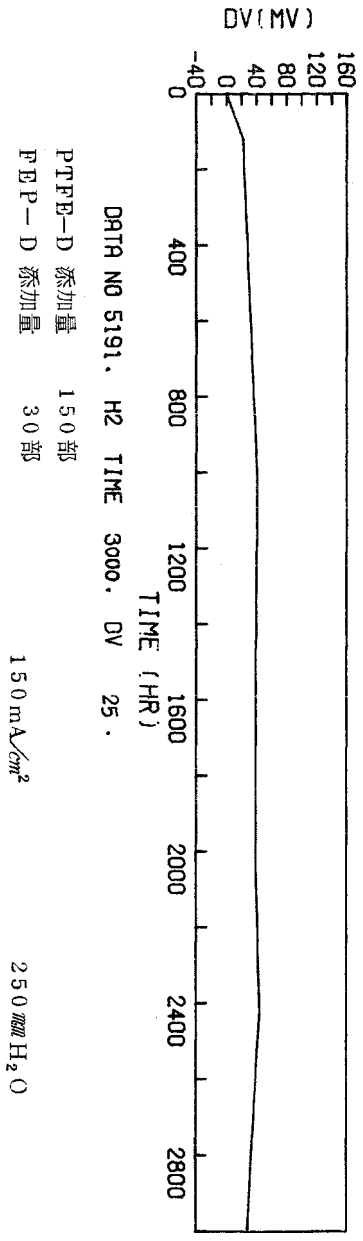
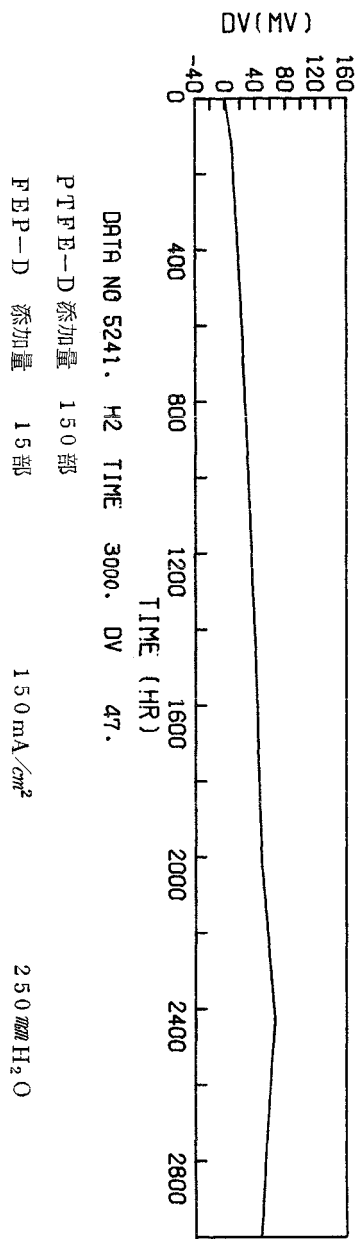
第 3.2.1 - 9 表 電流密度の影響

材	料	液 側 層	触 媒 層	撥 水 層
PTFE-D 添 加 量 (部)	5	フネニッセル D 2	Pt 添 加 活 性 炭	グラファイト
FE P-D 添 加 量 (部)	150	—	15 ~ 30	10
電 流 密 度 (mA/cm ²)	100	~ 150	250	

第 3.2.1 -10 表 電流密度の影響 (3000 時間)

セル No	触 媒 層		Pt 使用量 (mg/cm ²)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	劣化電圧 (mV)	劣化速度 (mV/h)	平 均 劣化速度 (mV/h)
	PTFE-D 添 加 量 (部)	FE P-D 添 加 量 (部)	0.24	100	19 20	0.0063 0.0066	0.0064
3891	150	15					
3911	150	15	0.24	100	150	0.0157	0.0314
5231	150	30	0.24	100	150	0.050	0.0050
5241	150	30	0.24	100	150	0.050	0.0050
3931	150	30	0.25	150	25	0.0083	0.0248
5171	150	30	0.25	150	99	※0.0412	
5191	150	30	0.25	150	25	0.0083	

劣化電位
劣化電位までの時間
※ で求めた値



第 3.2.1 - 10 図 白金添加活性炭触媒電極電流密度の影響

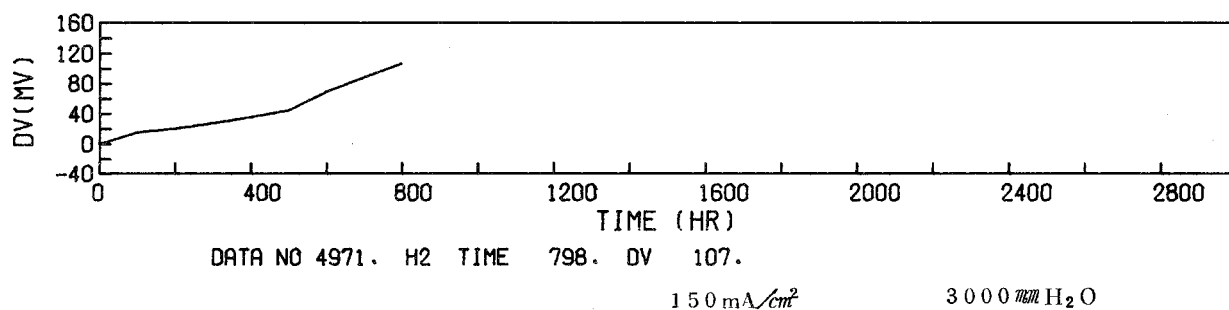
第 3.2.1 - 11 表 焼結ニッケル膜液側層の影響

	材 料	PTFE-D 添 加 量 (部)	FEP-D 添 加 量 (部)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)
液 側 層	焼結Ni膜	—	—	150	3000
触 媒 層	Pt 添加 活 性 炭	150	15		
撥 水 層	グラファイト	20	10		

第 3.2.1 - 12 表 焼結ニッケル膜液側層の影響

セル No	液 側 層	Pt 使用量 (mg/cm ²)	劣 化 電 位 (mV)	劣 化 速 度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
4971	焼結Ni膜	0.3	107	0.1340※	0.3878
5121			77	0.6416※	

※ $\frac{\text{劣化電位}}{\text{劣化電位までの時間}}$ で求めた値



第 3.2.1 - 11 図 白金添加活性炭触媒電極焼結ニッケル膜の影響

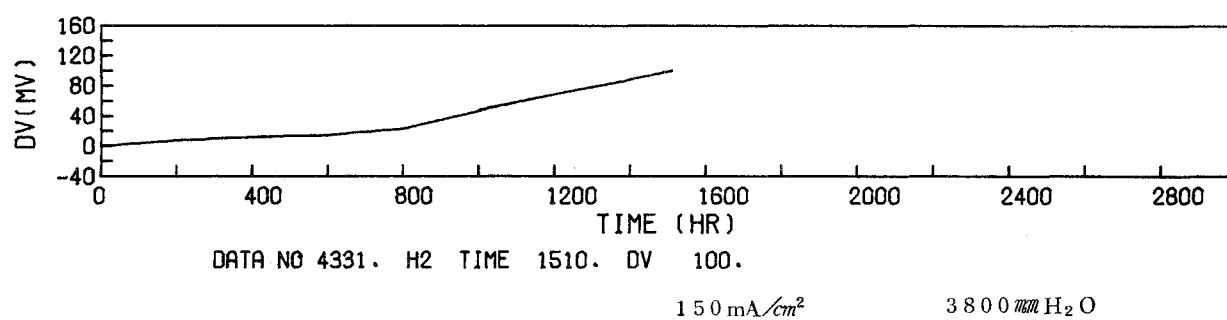
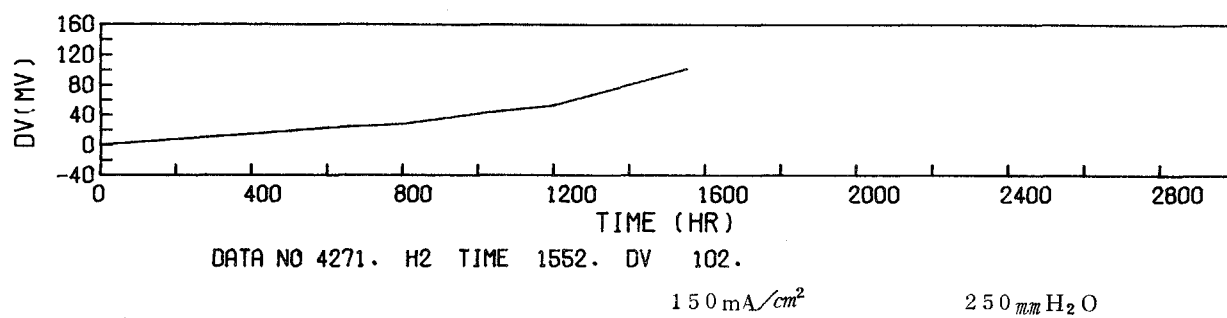
第 3.2.1-13 表 ドクターブレード法電極（製造条件）

	材 料	PTFE-D 添 加 量 (部)	FEP-D 添 加 量 (部)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)
液 側 層	焼 結 Ni 膜	—	—	150	250 ~ 3800
触 媒 層	Pt 添 加 活 性 炭	180	30		
撥 水 層	グラファイト	20	10		

表 3.2.1-14 表 ドクターブレード法電極の寿命試験結果

セル No.	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)	Pt 使用量 (mg/cm ²)	劣 化 電 位 (mV)	劣 化 速 度 (mV/h)	平均劣化速度 (mV/h)
4271	250	0.3	102	0.0657*	0.0729
4291			104	0.0802*	
4331	3800	0.3	100	0.0662*	0.0678
4341			100	0.0694*	

※ $\frac{\text{劣化電位}}{\text{劣化電位までの時間}}$ で求めた値



第 3. 2. 1. - 12 図 白金添加活性炭触媒電極

ドクターブレード法電極の寿命試験結果

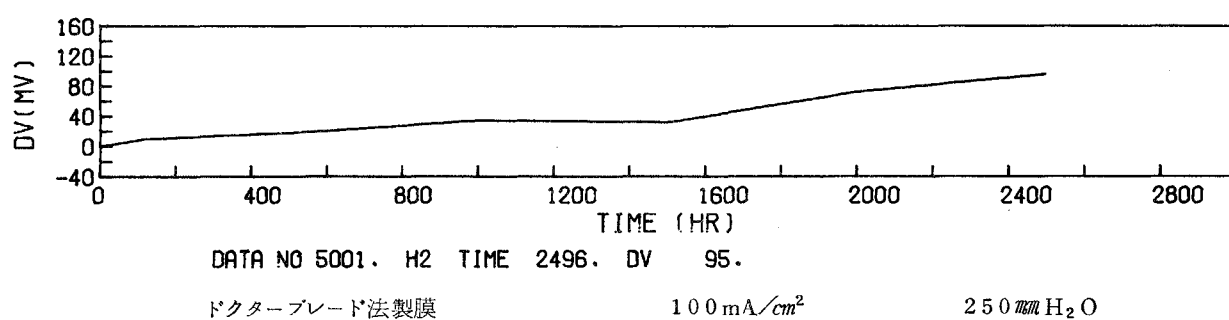
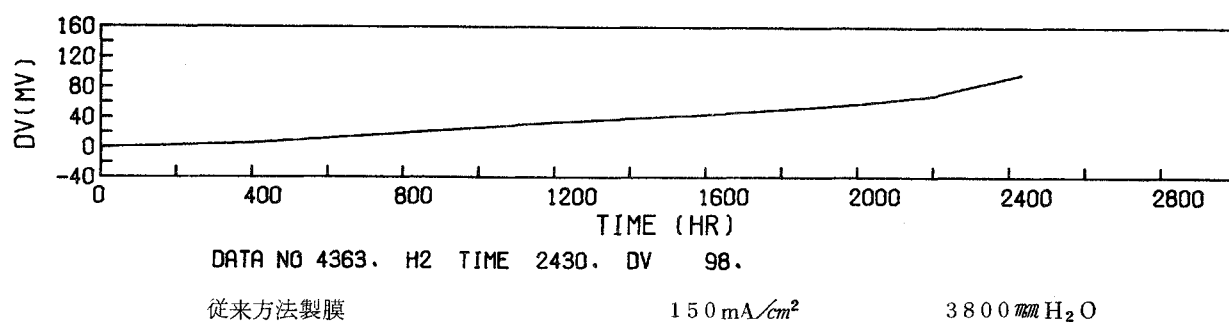
第 3.2.1 - 15 表 白金添加コロイド状黒鉛電極（製造条件）

	材 料	PTFE-D 添 加 量 (部)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)	製 膜 法
液 側 層	焼 結 Ni 膜	—	100 ~ 150	250 ~ 3800	従来方法 or ドクター ブレード法
触 媒 層	Pt 添 加 コロイド状黒鉛	30			
撥 水 層	グラファイト	20			

表 - 3.2.1 - 16 表 白金添加コロイド状黒鉛電極の寿命試験

セル No	製 膜 法	ガ ス 圧 (mm H ₂ O)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	Pt 使用量 (mg/cm ²)	劣化電位 (mV)	劣化速度 (mV/h)	平 均 劣化速度 (mV/h)
4361	従来方法	3800	150	—	98	0.0402*	0.0613
4371					105	0.0772*	
4381					100	0.0667*	
5001	ドクター ブレード法	250	100	0.3	95	0.0381*	0.0437
5011					103	0.0493*	

※ $\frac{\text{劣化電位}}{\text{劣化電位までの時間}}$ で求めた値



第 3.2.1 - 13 図 白金添加コロイド状黒鉛触媒電極の寿命試験結果

(2) 酸素電極

各種銀添加炭素電極（ファーネスブラック，グラファイト），貴金属添加炭素電極の3000時間の連続放電試験を行い比較評価した。また放電後の電極を水洗乾燥することによる特性の復帰状態を観察し，さらに放電後の電極の電子顕微鏡観察，X線回折による解析を行ない考察した。

a 実験

試験方法及び測定方法共水素電極と同様の方法で行った(3.2.1(1)aイ)

試験条件も水素電極と同様，電流密度を2種類（ 100 mA/cm^2 ， 150 mA/cm^2 ），作動ガス圧力を2種類（ $250\text{ mm H}_2\text{O}$ ， $3000\text{ mm H}_2\text{O}$ ）とした。なお電極電位は初期において不安定であるため放電開始120時間後の安定した電位を基準として劣化電圧を計算した。

b 結果と考察

イ 銀添加炭素触媒電極

電極の製膜法には、従来の混練後シート状に成形する方法（以後従来法と称す）とドクターブレード法があり、この製膜方法及び作動ガス圧、電流密度により分類して結果を次のように表にまとめた。

- | | | | | |
|----------------|-----------|------------------------------------|-------------------------------|-------------|
| ○ 銀添加ファーネスブラック | 従来法 | 2 5 0 <i>mm</i> H ₂ O | 100mA/ <i>cm</i> ² | 第3.2.1-1 7表 |
| | | | 150mA/ <i>cm</i> ² | 第3.2.1-1 8表 |
| ○ 銀添加ファーネスブラック | 従来法 | 3 0 0 0 <i>mm</i> H ₂ O | 100mA/ <i>cm</i> ² | 第3.2.1-1 9表 |
| | | | 150mA/ <i>cm</i> ² | 第3.2.1-2 0表 |
| ○ 銀添加ファーネスブラック | ドクターブレード法 | 2 5 0 <i>mm</i> H ₂ O | | 第3.2.1-2 1表 |
| ○ 銀添加ファーネスブラック | ドクターブレード法 | 3000 <i>mm</i> H ₂ O | | 第3.2.1-2 2表 |
| ○ 銀添加コロイド状黒鉛 | 従来法 | 2 5 0 <i>mm</i> H ₂ O | | 第3.2.1-2 3表 |
| ○ 銀添加コロイド状黒鉛 | 従来法 | 3000 <i>mm</i> H ₂ O | | 第3.2.1-2 4表 |
| ○ 銀添加コロイド状黒鉛 | ドクターブレード法 | | | 第3.2.1-2 5表 |
| ○ 造孔剤入電極 | | | | 第3.2.1-2 6表 |

i	銀添加ファーネスブラック	従来法	250 mmH ₂ O
---	--------------	-----	------------------------

ファーネスブラック電極として、ライオンアクゾ(株)製ケッチェンブラック(以下ファー

ネスブラック K T と略称)，三菱化成㈱製 #2300，#2350，Godfrey L. Cabot，Inc. 製バルカン XC-72 の 4 銘柄について連続放電試験を行った。結果を第 3.2.1-17 表，第 3.2.1-18 表及び代表例を第 3.2.1-14 図～第 3.2.1-15 図に示す。電流密度 100 mA/cm^2 で，ファーネスブラック K T は平均劣化速度が $0.0124 \sim 0.0217 \text{ mV/h}$ と劣化が比較的小さく，#2300，#2350 は劣化が大きい。バルカン XC-72 もやや劣化が大きい。

電流密度 150 mA/cm^2 の試験で電極の厚みの影響を調べた結果，電極の仕上げ厚みを 1.8 mm と標準の 3 倍の厚みにすると平均劣化速度が 0.0088 mV/h と劣化が小さくなっている。

ii 銀添加ファーネスブラック 従来法 $3000 \text{ mmH}_2\text{O}$

試験結果を第 3.2.1-19 表，第 3.2.1-20 表及び代表例を第 3.2.1-16 図～第 3.2.1-17 図に示す。低圧と同様に電流密度 100 mA/cm^2 でファーネスブラック K T のみ平均劣化速度が 0.0141 mV/h と劣化が小さく，他の 3 銘柄は劣化が大きい。ファーネスブラック K T でもセル №4560，4570，4580 は劣化が大きい，これは液側層として従来法による単層法焼結ニッケル膜を使用していることが何らかの影響をしているためと思われる。

電流密度 150 mA/cm^2 のファーネスブラックは， 100 mA/cm^2 と比較するとやや劣化が大きい，平均劣化速度が 0.0238 mV/h （最高 0.0087 mV/h ）で良好である。ガス圧力による影響は顕著にみられない。

iii 銀添加ファーネスブラック ドクターブレード法 $250 \text{ mmH}_2\text{O}$

ドクターブレード法電極の連続放電試験は従来法電極の試験で劣化の小さかったファーネスブラック K T についてのみ行った。結果を第 3.2.1-21 表及び代表例を第 3.2.1-18 図に示す。電流密度 100 mA/cm^2 で，PTFE-D 添加量 45.7 部標準電極は劣化大（平均劣化速度 0.0874 mV/h ）。PTFE-D 添加量を 53.3 部に増やした電極は平均劣化速度が 0.0259 mV/h と劣化が比較的小さくなっているが，従来法電極（全平均劣化速度 0.0164 mV/h ）と比較すると大きい。

iv 銀添加ファーネスブラック ドクターブレード法 $3000 \text{ mmH}_2\text{O}$

試験結果を第 3.2.1-22 表及び代表例を第 3.2.1-19 図に示す。電流密度 100 mA/cm^2 では低圧に比べむしろ劣化が大きく期待した成果は得られなかった。代表例として示した第 3.2.1-19 図（高圧，セル №4940）を第 3.2.1-18 図（低圧，セル №4880）と比較してみると，2000 時間程度までは高圧の方が劣化が小さく良好であるがその後急激

に劣化を始めている。これは高圧で作動させると電極が電解液側に凸状となり，ドクターブレード法電極は従来法電極と比べて機械的強度が弱いため電極のセル枠との接着部に割れが発生するためであると考えられる。したがって電極の機械的強度の増大及びセル枠への固定方法を改良することにより劣化速度を小さくすることが可能であると考え。低圧と異なり電流密度 150 mA/cm^2 でも 100 mA/cm^2 と差がない。

V 銀添加コロイド状黒鉛 従来法 $250 \text{ mmH}_2\text{O}$

試験結果を第 3.2.1-23 表及び代表例を第 3.2.1-20 図に示す。劣化は小さく，特にプレス温度が 350°C で，カーボニルニッケルを同体積混合し PTFE-D 添加量が 22.2 部の電極は非常に劣化が小さい (0.0027 mV/h)。電流密度による違いは少ない。

VI 銀添加コロイド状黒鉛 従来法 $3000 \text{ mmH}_2\text{O}$

試験結果を第 3.2.1-24 表及び代表例を第 3.2.1-21 図に示す。電流密度 100 mA/cm^2 では総平均劣化速度が 0.0153 mV/h とやや低圧に比べ劣化が小さく高圧にした効果がみられるが，電流密度 150 mA/cm^2 では劣化が大きい。

VII 銀添加コロイド状黒鉛 ドクターブレード法

試験結果を第 3.2.1-25 表及び代表例を第 3.2.1-22 図に示す。低圧では従来法電極に比べ著しく劣化が大きい (平均劣化速度 100 mA/cm^2 : 0.4001 mV/h , 150 mA/cm^2 : 0.7500 mV/h)。高圧にすると平均劣化速度が 0.0822 mV/h と低圧に比べるとかなり小さくなるが従来法電極に比べると大きい。

VIII 造孔剤入電極

ファーネスブラック K T 電極の膜製造時に造孔剤 (炭酸水素アンモニウム) を入れ，焼成してこれを除去することにより多孔性を増した電極 (3.1.2(1) a ロ | 参照) の連続放電試験を行った。高圧用の電極は，室温 100 kgf/cm^2 ， 380°C 焼成のみのプレス条件 (プレス条件 A) では焼結ニッケル膜液側層と触媒層の結着強度が弱いため 380°C 15 kgf/cm^2 (プレス条件 B) で加熱結着させており造孔剤の効果が少なくなっている。結果を第 3.2.1-26 表及び代表例を第 3.2.1-23 図に示す。高圧では劣化大。低圧でも平均劣化速度が 0.0369 mV/h とやや大きく期待した寿命向上の効果がみられなかった。

ロ 白金添加炭素触媒電極

ファーネスブラック K T 及びコロイド状黒鉛に白金を添加した触媒電極の連続放電試験を行った。結果を第 3.2.1-27 表及び代表例を第 3.2.1-24 図に示す。最も劣化の小

さい高圧の白金添加ファーネスブラックK T触媒電極でも平均劣化速度が 0.0729 mV/h と劣化が大きい。

ハ 連続放電試験終了電極の水洗乾燥による特性復帰

連続放電試験で特性が劣化した電極（銀添加ファーネスブラックK T，銀添加バルカンXC-72）を十分に水洗乾燥しI-V特性を測定した。電極の種類及び試験条件を第3.2.1-28表に、I-V特性を第3.2.1-25図，第3.2.1-26図に示す。比較のため同じ

電極の初期特性及び連続放電終了時の特性を付す。連続放電開始時には図の○の電位であり，長時間に亘る放電で図の×の電位まで劣化したが，これを水洗乾燥することによって図の●まで大きく特性が復帰している。ただし完全には復帰せず $35\sim40\text{ mV}$ 初期電位より悪い。乾燥により特性が復帰することから，電極の劣化の原因の一つは電極の“ぬれ”によるものと考えられる。復帰しない部分については，これが，水洗の不充分によるものか，あるいは触媒能力の低下によるものかはさらに検討が必要である。

ニ 電子顕微鏡観察，X線回折

連続放電試験で特性劣化した電極（銀添加ファーネスブラックK T，銀添加コロイド状黒鉛）の電子顕微鏡観察，X線回折を行った。結果を第3.2.1-29表及び電子顕微鏡写真を第3.2.1-27図，X線回折チャートを第3.2.1-28図に示す。電子顕微鏡観察によると，8004時間の連続放電試験を行った銀添加ファーネスブラックK T電極は大きな担体粒子の周辺にみぞが発生していることがわかる。（試験前の電極の電子顕微鏡写真は第3.1.2-10図参照）一方銀添加コロイド状黒鉛電極は試験前後で外見上の相違はない。第3.2.1-28図は銀添加ファーネスブラックK T電極の連続放電前後のX線回折チャートである。試験後のチャートには 33.3° ， 38.8° ，等に，試験前にはみられなかった水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ の弱いピークがあらわれている。銀の平均結晶子径は $1800\sim2100\text{ \AA}$ で試験前後で有意差は認められない。また酸化銀のピークはみられない。以上のことから，触媒（銀）自身の変化より担体の溶解（脱離）及び触媒層の混合材料であるカーボニルニッケルの一部酸化が特性劣化の一因となっていると考えられる。

第3.2.1-29図～第3.2.1-33図はファーネスブラックK T，バルカンXC-72，アセチレンブラック，コロイド状黒鉛，活性炭（櫛ツルミコール製Type P A）のX線回折チャートである。コロイド状黒鉛は $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ の部分にシャープな回折線が存

在する。これはグラファイトの(002)ピークである。その他の材料については $20^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$ の部分にブロードな回折パターンがみられ、非晶質炭素の存在を示している。このブロードな回折パターンは材料により差違があり、よりブロードであるほど秩序性が低い。

測定結果からコロイド状黒鉛、アセチレンブラック、バルカンXC-72、ファーネスブラックKT、活性炭の順に担体構造の秩序性すなわち耐食性が高いことがわかる。耐食性が高いことは電極寿命を決める一つの要素ではあるが、その他に電極の比表面積が大きいことも寿命の要素の一つである。比表面積の大きさは活性炭、ファーネスブラックKT、コロイド状黒鉛、バルカンXC-72、アセチレンブラックの順であり、結局長寿命のための電極担体としては、この両方の要素をかねそなえることが必要で、これら二つの特性を考慮すると、コロイド状黒鉛とファーネスブラックKTが適当であると考ええる。この判断は寿命試験の結果とも一致する。

ホ まとめ

これまでの試験結果をまとめると次のようになる。

1. 触媒担体としてファーネスブラックKT、コロイド状黒鉛の2種類が良好。
2. 電極製法については、ドクターブレード法は従来法に比べて劣化が大きい。ただし、ファーネスブラックKT電極については適用可能な見込みはある。そのためには電極の機械的強度を増し、セル構造も電極に余分な力が加わらないようにする必要があり、運転は高ガス圧が望ましい。
3. 電流密度を $100\text{mA}/\text{cm}^2$ から $150\text{mA}/\text{cm}^2$ にあげることは可能である。
4. ガス圧力の影響は、3000時間の試験結果では高圧、低圧で顕著な差はない。
5. 電極の厚みを増すと寿命がのびる。
6. 造孔剤を適用することによる寿命の向上はみられない。
7. 白金添加炭素電極は銀添加炭素電極に比べ劣化が大きい。
8. 連続放電試験により特性が劣化した電極を水洗乾燥するとほぼ特性が復帰する。

(3) 結果の評価

各種条件で実施した連続放電試験の結果を定性的にまとめると第3.2.1-30表のようになる。これらについて下記のことが考察される。

製膜法については、ドクターブレード製法で製造した電極は従来製法で製造した電極に比べて劣化が大きく、これは電極構成材料の混合がやや不均一なためと考えられる。しかしラネーニッケル S 5 水素電極及び銀添加ファーネスブラック K T 酸素電極については適用可能な見込は得られている。

高電流密度化 ($100 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow 150 \text{ mA/cm}^2$) は酸素電極及びラネーニッケル S 5 水素電極について可能性が大きい。白金添加炭素触媒水素電極についてはなお検討を要する。

高ガス圧化 ($250 \text{ mm H}_2\text{O} \rightarrow 4000 \text{ mm H}_2\text{O}$) の効果はラネーニッケル S 5 電極、ドクターブレード製法による電極のように親水性の高い電極についてはあらわれているが、その他の電極については 3000 時間程度の連続試験では明確でない。ラネーニッケル S 5 水素電極は高ガス圧では PTFE-D 添加量を従来の 30 部から 20 部に減らすのが良く、低ガス圧では高い撥水性を必要とするため 20 部と 30 部の 2 層構造とするのが良い。酸素電極はラネーニッケル電極と比べて機械的強度がやや弱いいため高ガス圧にしても PTFE-D 添加量を減らして親水性を増すことは不適當であると考えられる。

白金添加炭素触媒酸素電極は劣化が大きくさらに検討を要する。

さらに本連続試験を行った結果から、3000 時間までの劣化速度で以後も劣化が続くと仮定し 10000 時間以上の連続放電の可能性を検討すると次のようになる。

水素電極については、ラネーニッケル電極についてラネーニッケル D 3、ラネーニッケル S 1、ラネーニッケル S 2、ラネーニッケル S 5 の電極のうちのいくつかの電極が 100 mA/cm^2 の電流密度で、またラネーニッケル S 5 電極については電流密度 150 mA/cm^2 でも実用可能な範囲内の劣化で充分 10000 時間以上の放電が可能である。また白金添加炭素触媒電極についてはラネーニッケル D 2 を液側層とする低ガス圧作動の電極のうち多くの電極が 100 mA/cm^2 の電流密度で 10000 時間以上の放電が可能である。

酸素電極については、銀添加ファーネスブラック K T、銀添加コロイド状黒鉛電極のうちの多くの電極が 100 mA/cm^2 あるいは 150 mA/cm^2 の電流密度で充分 10000 時間以上の連続放電が可能である。

第 3.2.1 - 17 表 酸素電極, Ag 添加ファーネスブラック (3000 時間)

従 来 法

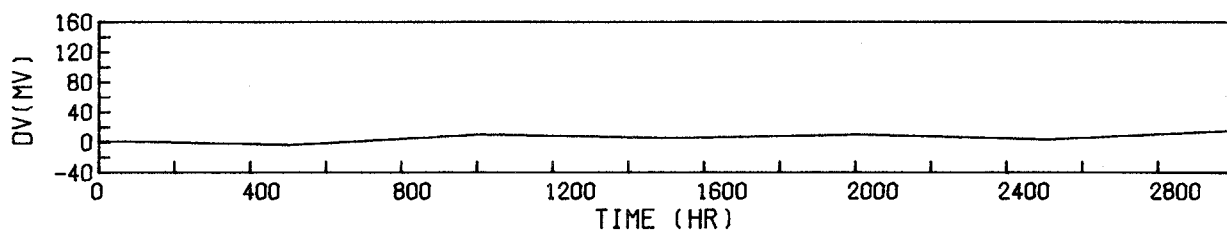
低ガス圧 (250 mm H₂O)

電 流 密 度	※ ¹ C-Ni 混合割合
100 mA/cm ²	1 : 1

セルNo	担 体 の 種 類	Ag 添加量	PTFE - D量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
3270	ファーネスブラック KT	100 部	38.7 部	55	0.0183	0.0217
3290	"	"	"	93	0.0310	
3450	"	"	"	47	0.0157	
3980	"	"	45.7 部	39	0.0130	0.0135
3990	"	"	"	42	0.0140	
3350	"	"	64.5 部	54	0.0180	0.0180
3890	"	200 部	31.2 部	16	0.0053	0.0124
3900	"	"	"	82	0.0273	
3910	"	"	"	14	0.0047	
4840	ミ ツ ビ シ #2300	"	18.4 部	94/2158h	0.0436	0.0447
4850	"	"	"	140/2519h	0.0556	
4860	"	"	"	75/2158h	0.0348	
4800	ミ ツ ビ シ #2350	"	19.6 部	77/2158h	0.0357	0.0404
4810	"	"	"	115	0.0383	
4820	"	"	"	102/2158h	0.0473	
4650	バルカン XC-72	"	22.8 部	65	0.0217	0.0336
4660	"	"	"	150	0.0521 ^{※2}	

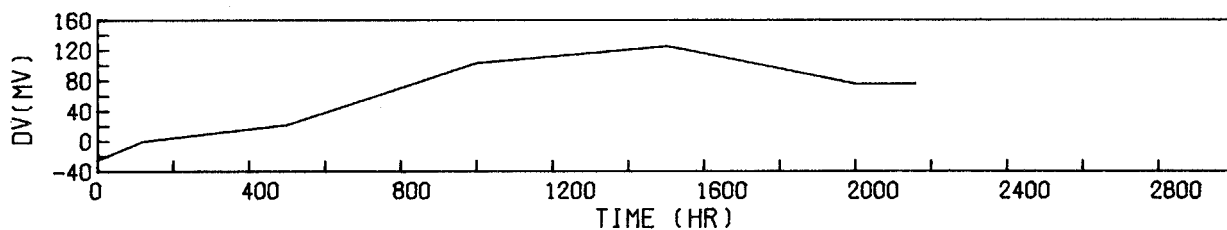
※1 カーボニルニッケル

※2 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



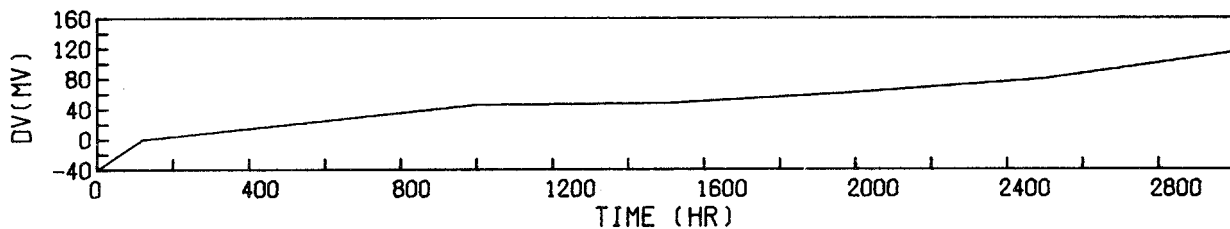
DATA NO 3890. 02 TIME 3000. DV 16.

Ag・ファーネスブラック KT



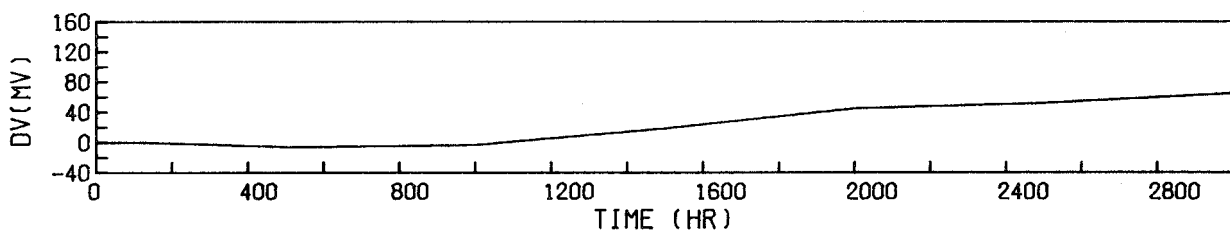
DATA NO 4860. 02 TIME 2158. DV 75.

Ag・ミツビン #2300



DATA NO 4810. 02 TIME 3000. DV 115.

Ag・ミツビン #2350



DATA NO 4650. 02 TIME 3000. DV 65.

バルカン XC-72

第 3.2.1-14 図 Ag 添加ファーネスブラック 従来法 低ガス圧 (250 mm H₂O) 100 mA/cm²

第 3.2.1 - 18 表 酸素電極, Ag 添加ファーンエスブラック KT (3000 時間)

従 来 法

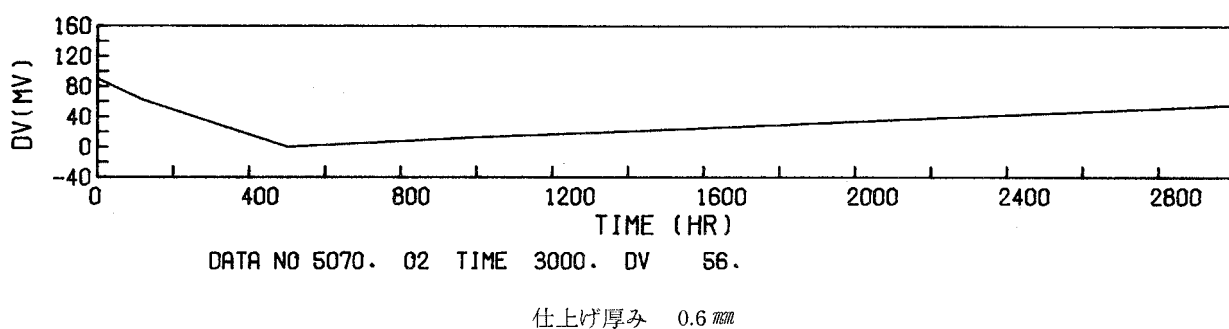
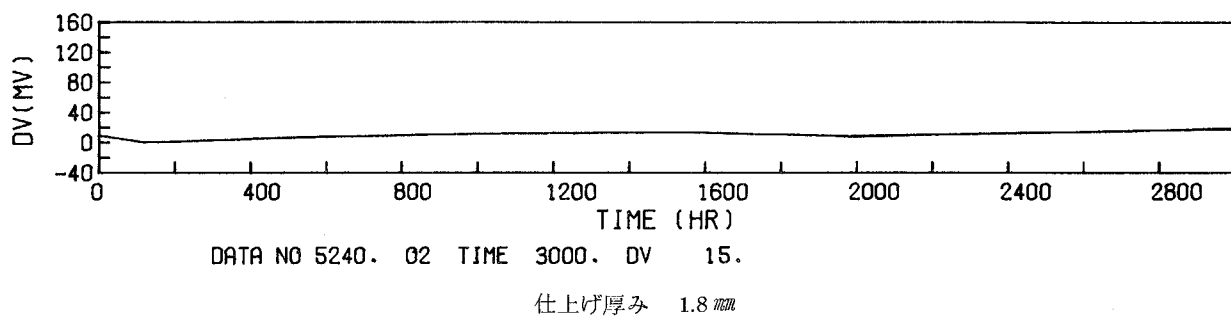
低ガス圧 (250 mm H₂O)

電 流 密 度	Ag 添 加 量	C-Ni ^{※1} 混合割合
150 mA/cm ²	200 部	1 : 1

セルNo	担 体 の 種 類	仕上げ厚 mm	PTFE - D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
5230	ファーンエスブラック KT	1.8	45.7 部	43	0.0143	0.0088
5240	"	"	"	15	0.0050	
5250	"	"	"	21	0.0070	
5060	"	0.6	45.7 部	150	0.0558 ^{※2}	0.0433
5070	"	"	"	56	0.0187	
5080	"	"	"	166	0.0553	

※1 カーボニルニッケル

※2 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



第 3.2.1-15 図 Ag 添加ファーンエスブラックKT 従来法 低ガス圧 (250 mm H₂O) 150 mA/cm²

第 3.2.1 - 19 表 酸素電極, Ag 添加ファーンেসブラック (3000 時間)

従 来 法

高ガス圧 (3000 mm H₂O)

電 流 密 度	※1 C-Ni 混合割合
100 mA/cm ²	1 : 1

セルNo	担 体 の 種 類	Ag 添加量	PTFE - D 量	液側層	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
3670	ファーンেসブラックKT	100 部	45.7 部	イ※2	39	0.0130	0.0141
3730	"	"	"	"	33	0.0110	
3740	"	"	"	"	55	0.0183	
4560	"	200 部	30.3 部	ロ※3	150	0.0679※5	0.0657
4570	"	"	"	"	150	0.0791※5	
4580	"	"	"	"	150	0.0500	
4430	ミツビシ #2300	100 部	18.4 部	イ※2	150	0.0812※5	0.1304
4440	"	"	"	"	150	0.1923※5	
4500	"	"	"	"	150	0.1179※5	
4460	ミツビシ #2350	"	21.7 部	ハ※4	150	0.1562※5	0.1479
4470	"	"	"	"	150	0.2679※5	
4630	"	"	"	イ※2	83/1171h	0.0709	
4640	"	"	"	"	113/1171h	0.0965	
4390	バルカン XC-72	200 部	22.8 部	ハ※4	150	0.1136※5	0.1038
4400	"	"	"	"	150	0.1059※5	
4410	"	"	"	"	150	0.0920※5	

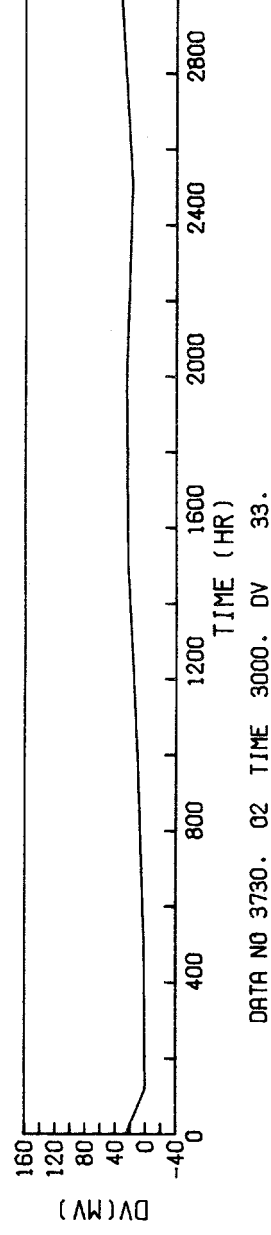
※1 カーボニルニッケル

※2 網付焼結膜

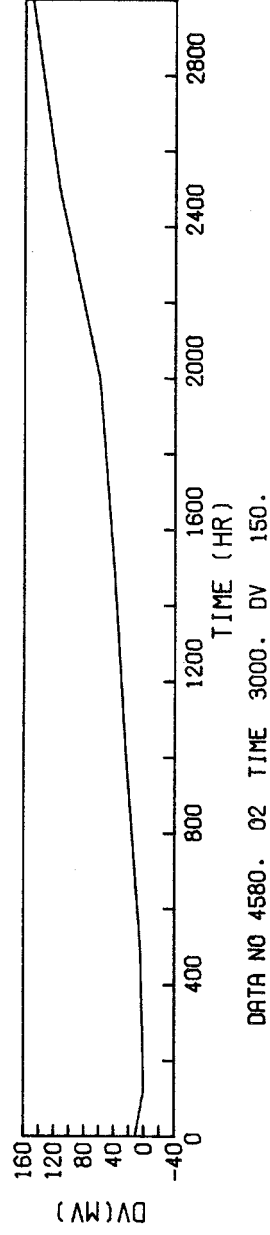
※3 単層法焼結膜

※4 3層法焼結膜

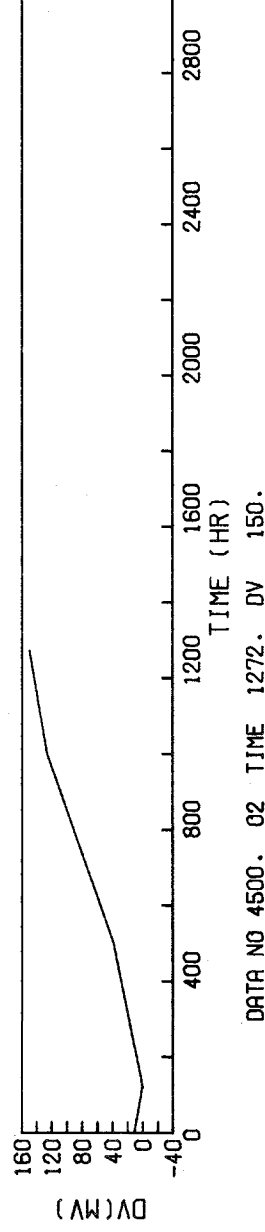
※5 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV劣化時間}}$ で求めた値



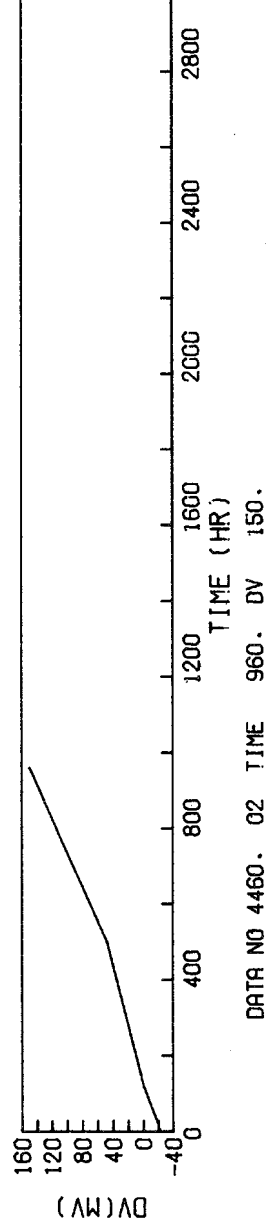
Ag·ファーンレスブラック KT (1)



Ag·ファーンレスブラック KT (2)

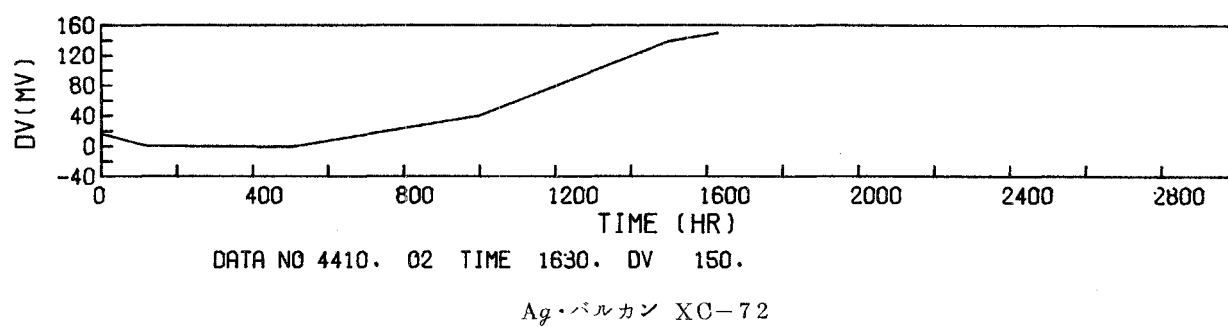


Ag·ミツビシ #2300



Ag·ミツビシ #2350

第 3. 2. 1-16 図 (1) Ag 添加ファーンレスブラック 従来法 高ガス圧 (3000 mmH₂O) 100mA/cm²



第 3. 2. 1-16 図 (2) Ag 添加ファーネスブラック 従来法 高ガス圧 (3000 mm H₂O) 100 mA/cm²

第 3.2.1 - 20 表 酸素電極, Ag 添加ファーネスブラック KT (3000 時間)

従 来 法

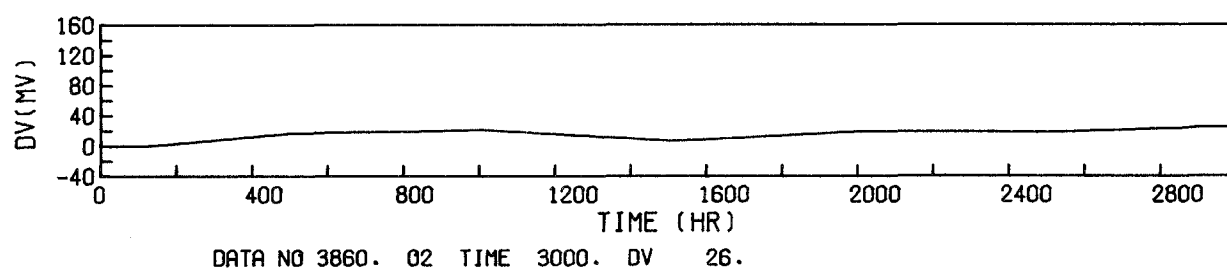
高ガス圧 (3000 mm H₂O)

電 流 密 度	Ag 添 加 量	※1 C-Ni 混合割合	液 側 層
150 mA/cm ²	100 部	1 : 1	1 ※2

セルNo	担 体 の 種 類	PTFE-D量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
3830	ファーネスブラック KT	45.7 部	68	0.0227	0.0238
3840	"	"	60	0.0200	
3850	"	"	90	0.0300	
3860	"	"	26	0.0087	
3870	"	"	76	0.0253	
3880	"	"	109	0.0363	

※1 カーボニルニッケル

※2 網付焼結膜



第 3.2.1 - 17 図 Ag 添加ファーネスブラック KT 従来法 高ガス圧 (3000 mm H₂O) 150 mA/cm²

第 3.2.1 - 21 表 酸素電極, Ag 添加ファーンブラック KT (3000 時間)

ドクターブレード法

低ガス圧 (250 mm H₂O)

担体の種類	電流密度
ファーンブラック KT	100 mA/cm ²

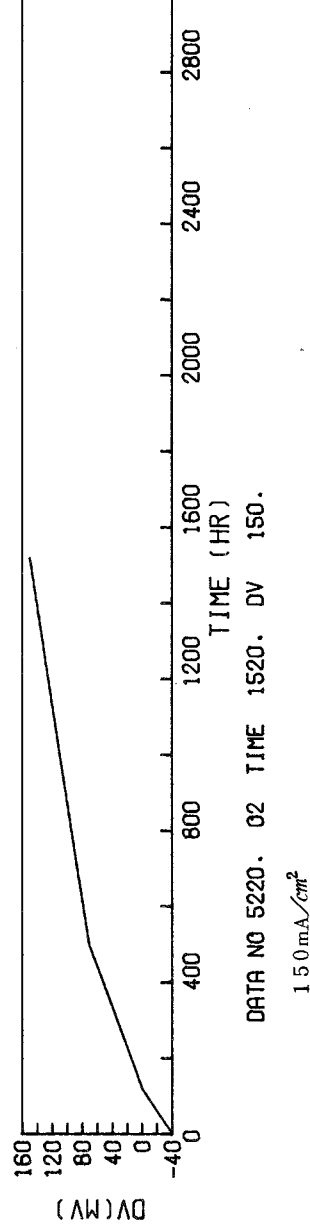
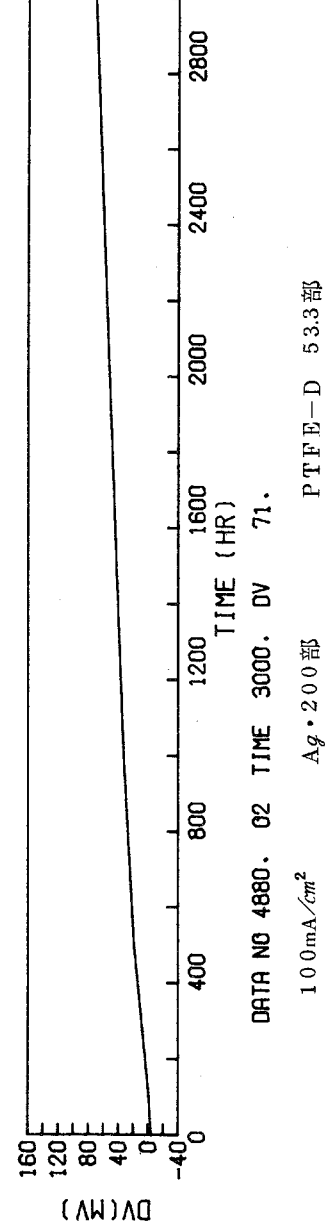
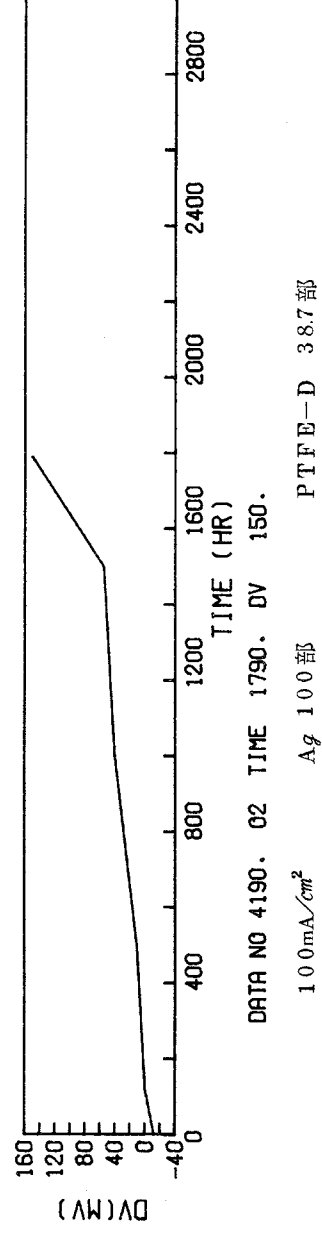
セルNo	Ag 添加量	C-Ni ^{※1} 混合割合	PTFE-D量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4170	100 部	1 : 1	45.7 部	150	0.0909 ^{※2}	0.0874
4190	"	"	"	150	0.0838 ^{※2}	
4670	200 部	1 : 2	68.9 部	150	0.0938 ^{※2}	0.0943
4680	"	"	"	111/1171h	0.0948	
4880	"	1 : 1	53.3 部	71	0.0237	0.0259
4890	"	"	"	84	0.0280	

担体の種類	電流密度	C-Ni ^{※1} 混合割合
ファーンブラック KT	150 mA/cm ²	1 : 1

セルNo	Ag 添加量	PTFE-D量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4230	100 部	45.7 部	150	0.0932 ^{※2}	0.0932
5210	200 部	"	127/2172h	0.0585	0.0786
5220	"	"	150	0.0987 ^{※2}	

※1 カーボニルニッケル

※2 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



第 3.2.1-18 図 Ag 添加フッ素ブラック KT ドクターブレード法 低ガス圧 (250mm H₂O)

第 3.2.1 - 22 表 酸素電極, Ag 添加ファーンエスブラック KT (3000 時間)

ドクターブレード法

高ガス圧 (3000 mm H₂O)

担体の種類	電流密度	Ag 添加量	※1 C-Ni 混合割合
ファーンエスブラック KT	100 mA/cm ²	200 部	1 : 1

セルNo	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4930	61.2 部	54 ※2	0.0270	0.0265
4940	"	34 ※2	0.0170	
4950	"	71 ※2	0.0355	
5150	45.7 部	150	0.1344 ※3	0.1256
5160	"	150	0.1168 ※3	

担体の種類	電流密度	Ag 添加量	※1 C-Ni 混合割合
ファーンエスブラック KT	150 mA/cm ²	200 部	1 : 1

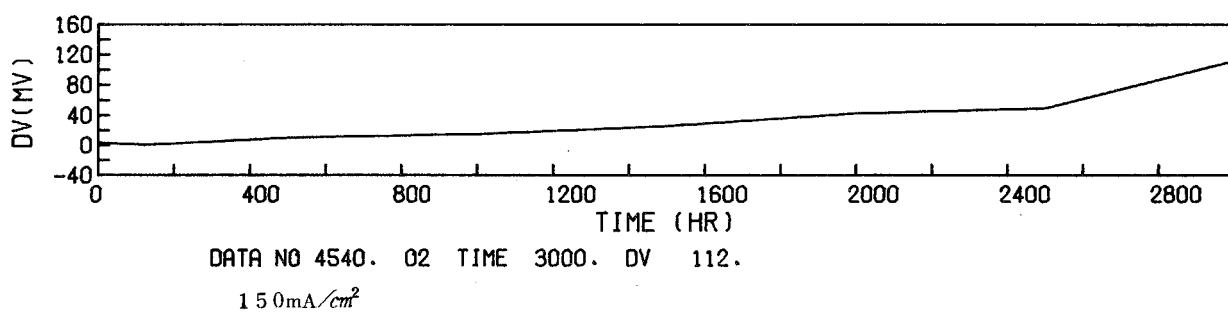
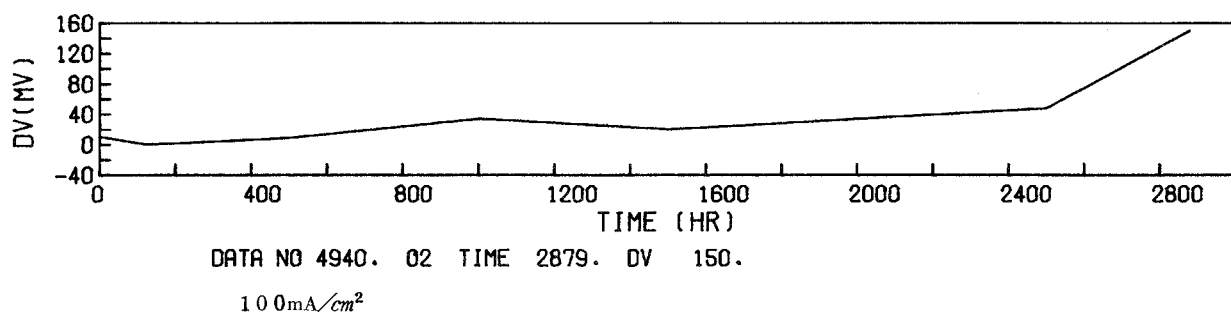
セルNo	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4530	53.3 部	150	0.0590 ※3	0.0463
4540	"	112	0.0373	
4550	"	128	0.0427	
4900	59.3 部	150	0.0732 ※3	0.0712
4910	"	150	0.0691 ※3	

※1 カーボニルニッケル

※2 2000 h 後の劣化電圧

電極の接着境界部にひび割れが発生したため。

※3 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



第 3.2.1-19 図 Ag 添加ファーンエスブラックKT ドクターブレード法 高ガス圧 (3000 mmH₂O)

第 3.2.1 - 23 表 酸素電極, Ag 添加コロイド状黒鉛 (3000 時間)

従 来 法

低ガス圧 (250 mm H₂O)

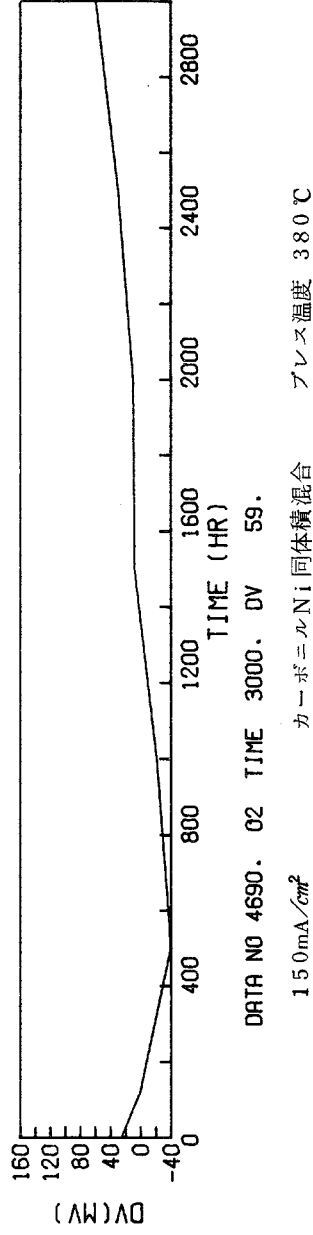
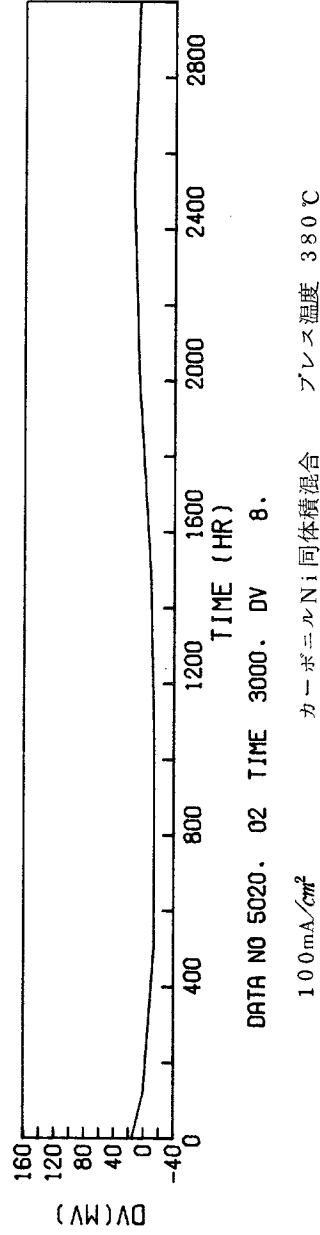
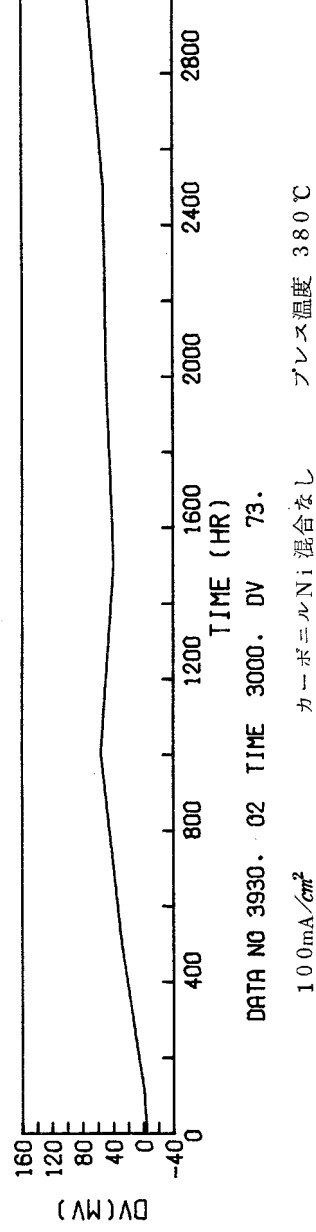
担体の種類	電 流 密 度	Ag 添 加 量
コロイド状黒鉛	100 mA/cm ²	100 部

セルNo	C-Ni ※ 混合割合	PTFE-D 量	プレス温度	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
3920	ナ シ	11.1 部	380℃	79	0.0263	0.0253
3930	"	"	"	73	0.0243	
3970	1 : 1	22.2 部	"	98	0.0327	0.0327
5000	"	"	350℃	8	0.0027	0.0027
5020	"	"	"	8	0.0027	

担体の種類	電 流 密 度	Ag 添 加 量	PTFE-D量	プ レ ス 温 度
コロイド状黒鉛	150 mA/cm ²	100 部	22.2 部	380℃

セルNo	C-Ni ※ 混合割合	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4690	1 : 1	59	0.0197	0.0269
4700	"	106	0.0353	
4710	"	77	0.0257	

※ カーボニルニッケル



第3.2.1-20 図 Ag添加コロイド状黒鉛 従来法 低ガス圧 (250 mmHg H₂O)

第 3.2.1 - 24 表 酸素電極, Ag 添加コロイド状黒鉛 (3000 時間)

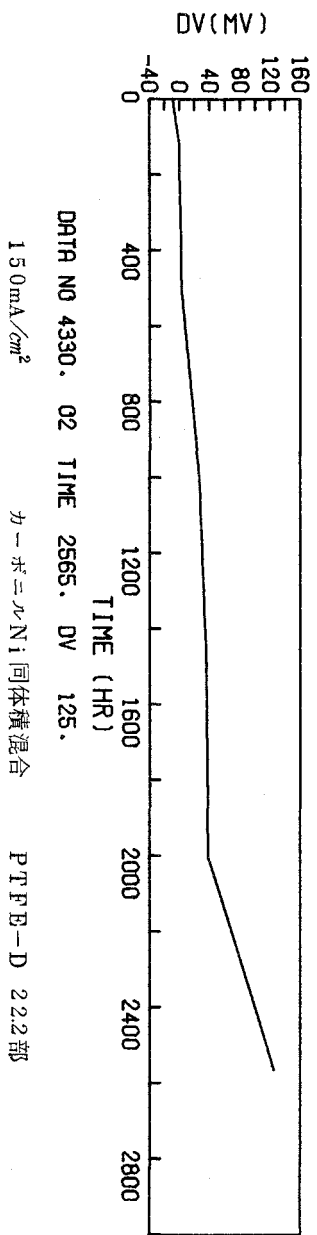
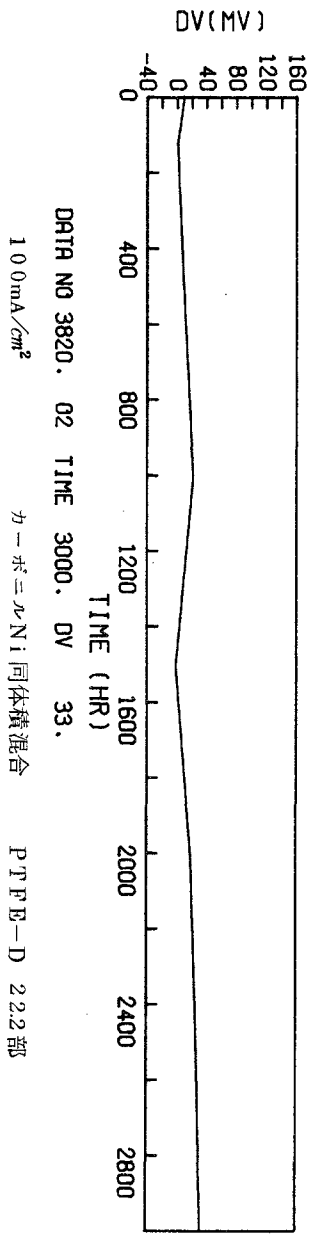
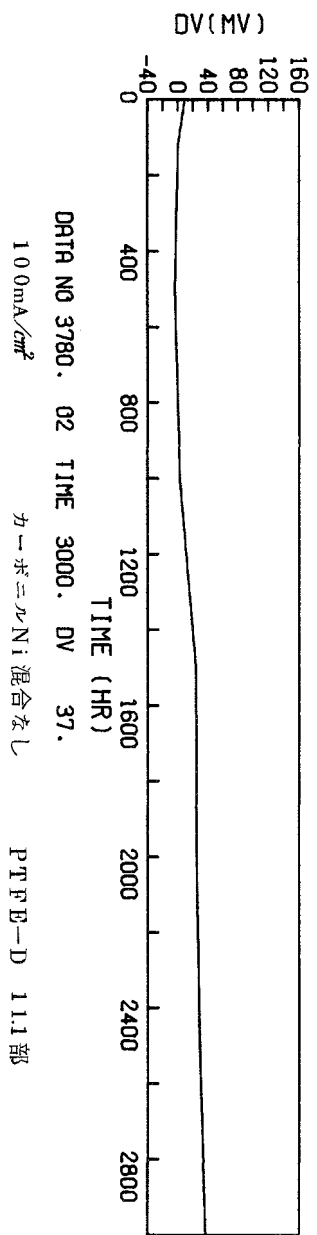
従 来 法

高ガス圧 (3000 mm H₂O)

担体の種類	Ag 添 加 量	プ レ ス 温 度
コロイド状黒鉛	100 部	380°C

セルNo	電流密度 mA/cm^2	※ C-Ni 混合割合	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
3770	100	ナ シ	11.1 部	61	0.0203	0.0163
3780	"	"	"	37	0.0123	
3790	"	"	22.2 部	49	0.0163	0.0162
3800	"	"	"	48	0.0160	
3820	"	1 : 1	"	33	0.0110	0.0121
4520	"	"	"	47	0.0157	
4330	150	"	"	125/2565	0.0487	0.0649
4620	"	"	"	150	0.0500	
4790	"	"	"	136/1416	0.0960	

※ カーボニルニッケル



第3.2.1-21 図 Ag 添加コロイド状黒鉛 従来法 高ガス圧 (3000 mmH₂O)

第 3.2.1 - 25 表 酸素電極，Ag 添加コロイド状黒鉛（3000 時間）

ドクターブレード法

担体の種類	ガス圧	Ag 添加量
コロイド状黒鉛	250 mm H ₂ O	100 部

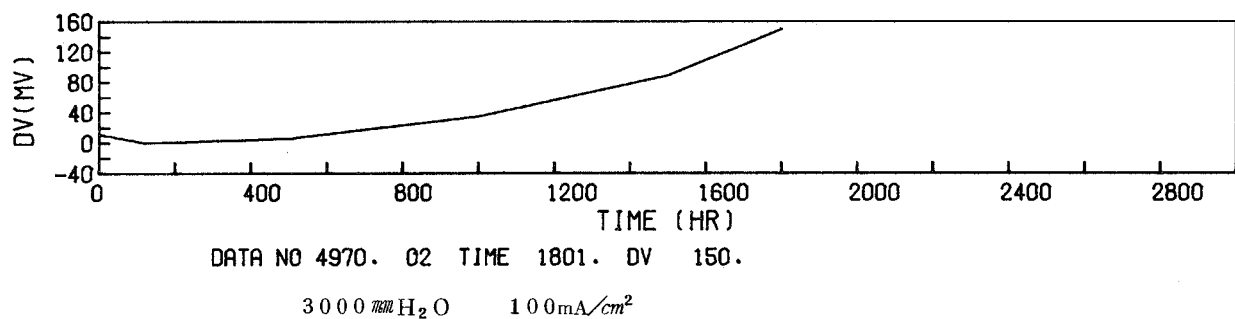
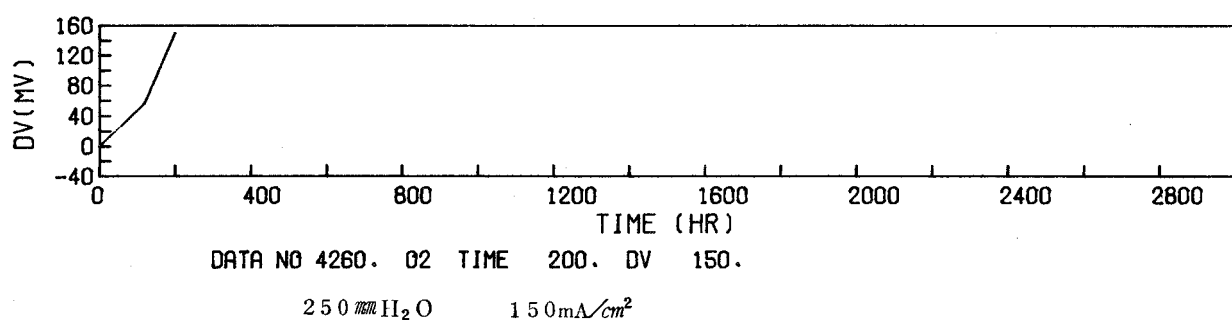
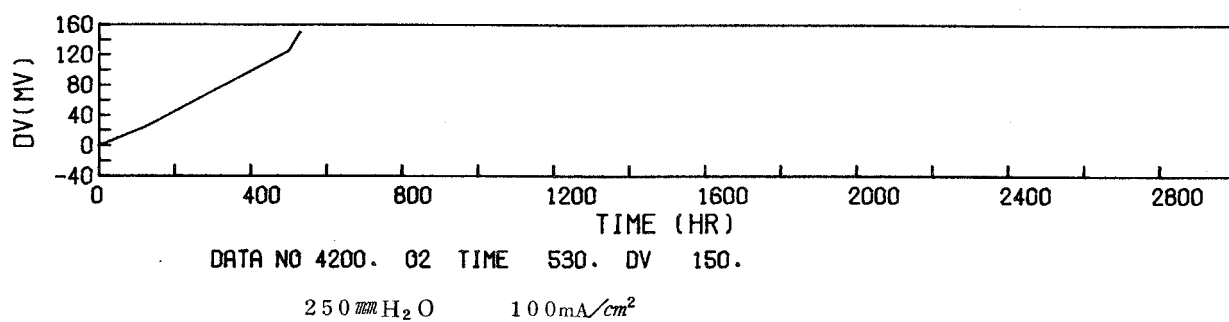
セルNo	電流密度 mA/cm^2	※1 C-Ni 混合割合	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4200	100	1 : 1	22.2 部	150	0.2830 ^{※2}	0.4001
4210	"	"	"	150	0.5172 ^{※2}	
4260	150	"	"	150	0.7500 ^{※2}	0.7500
4250	"	"	"	150	0.7500 ^{※2}	

担体の種類	ガス圧	Ag 添加量
コロイド状黒鉛	3000 mm H ₂ O	100 部

セルNo	電流密度 mA/cm^2	※1 C-Ni 混合割合	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4970	100	1 : 1	33.3 部	150	0.0833 ^{※2}	0.0822
4980	"	"	"	150	0.0811 ^{※2}	

※1 カーボニルニッケル

※2 $\frac{150 mV}{150 mV \text{ 劣化時間}}$ で求めた値



第 3. 2. 1-22 図 Ag 添加コロイド状黒鉛 ドクターブレード法

第 3.2.1 - 26 表 酸素電極，造孔剤入電極（3000 時間）

従 来 法

担 体 の 種 類	Ag 添 加 量	NH_4HCO_3 添 加 量	※1 C-Ni 混 合 割 合	PTFE-D 量
ファーネスブラック KT	200 部	200 部	1 : 1	45.7 部

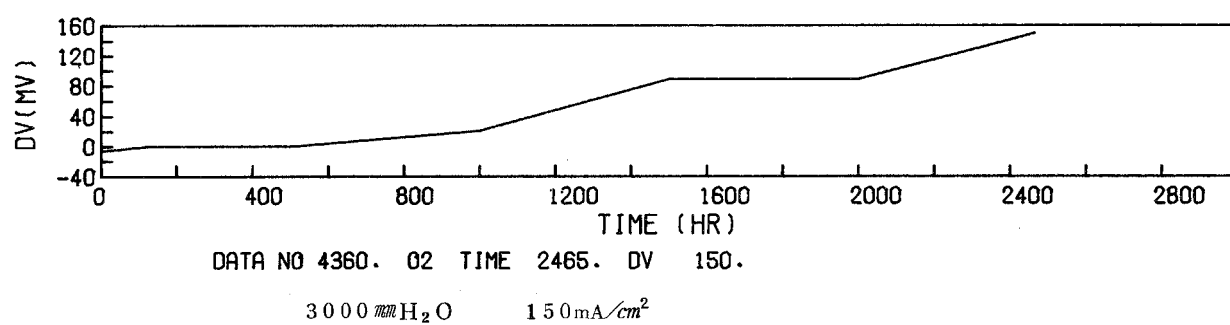
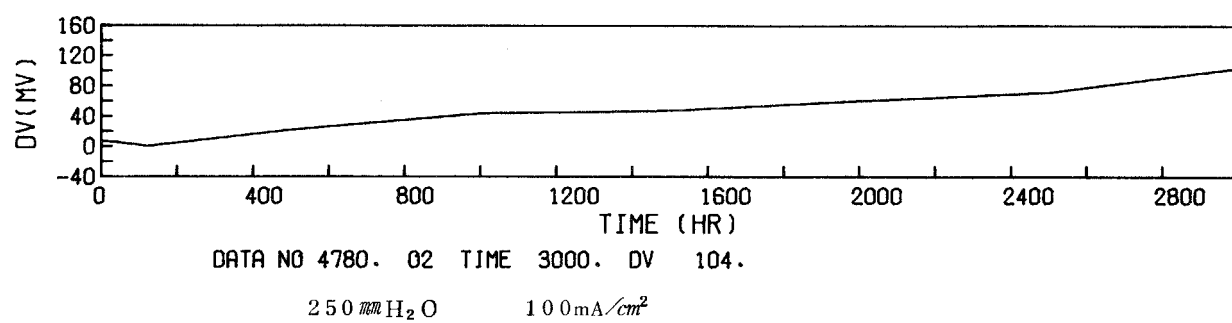
セルNo.	ガス圧力 $\text{mm H}_2\text{O}$	電流密度 mA/cm^2	プレス条件	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4770	250	100	A ^{※2}	117	0.0390	0.0369
4780	"	"	"	104	0.0347	
4360	3000	150	B ^{※3}	150	0.0609 ^{※4}	0.1086
4370	"	"	"	150	0.1563 ^{※4}	

※1 カーボニルニッケル

※2 室温 $100 \text{ kgf}/\text{cm}^2 \rightarrow 380^\circ\text{C}$ 焼成のみ

※3 室温 $40 \text{ kgf}/\text{cm}^2 \rightarrow 380^\circ\text{C}$ 焼成 $\rightarrow 380^\circ\text{C}$ $15 \text{ kgf}/\text{cm}^2$

※4 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



第 3.2.1-23 図 造孔剤入電極

第 3.2.1 - 27 表 酸素電極, Pt 添加炭素触媒 (3000 時間)

従 来 法

ガ ス 圧	電 流 密 度	※1 C-Ni 混合割合
250 mm H ₂ O	150 mA/cm ²	1 : 1

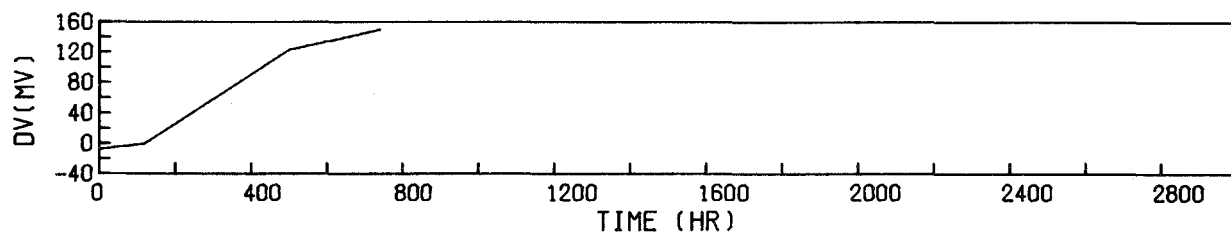
セルNo	担 体 の 種 類	Pt 量 mg Pt/g 担体	PTFE-D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
5170	コロイド状黒鉛	60	39.8 部	150	0.2027 ^{※2}	0.2616
5180	"	"	"	150	0.3205 ^{※2}	
5190	ファーネスブラックKT	400	44.7 部	150	0.1126 ^{※2}	0.1147
5200	"	"	"	150	0.1168 ^{※2}	

ガ ス 圧	※1 C-Ni 混合割合
3000 mm H ₂ O	1 : 1

セルNo	担体の種類	電流密度 mA/cm ²	Pt 量 mg Pt/g 担体	PTFE - D 量	劣化電圧 mV	劣化速度 mV/h	平均劣化速度 mV/h
4420	コロイド状黒鉛	100	126	39.6 部	106/720h	0.1472	0.1403
4480	"	"	"	"	118/720h	0.1639	
4490	"	"	"	"	79/720h	0.1097	
5110	"	150	"	45.9 部	150	0.1190 ^{※2}	0.1587
5120	"	"	"	"	150	0.1984 ^{※2}	
5130	ファーネス ブラック KT	"	400	45.0 部	150	0.0749 ^{※2}	0.0729
5140	"	"	"	"	150	0.0708 ^{※2}	

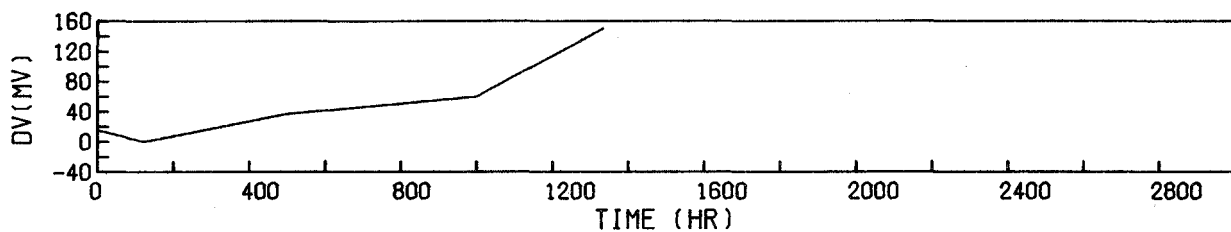
※1 カーボニルニッケル

※2 $\frac{150 \text{ mV}}{150 \text{ mV 劣化時間}}$ で求めた値



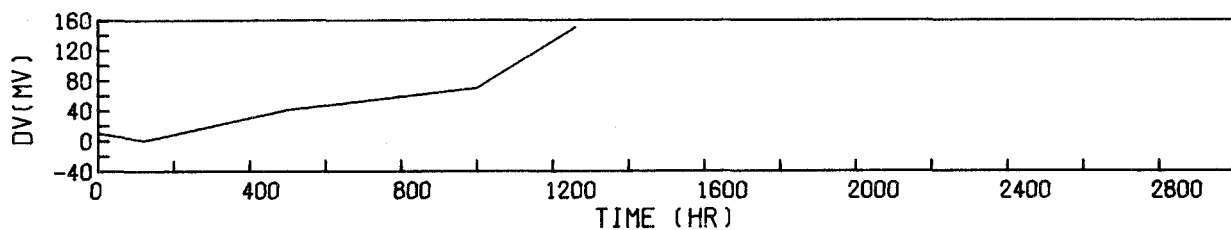
DATA NO 5170. 02 TIME 740. DV 150.

Pt・コロイド状黒鉛 250 mm H₂O



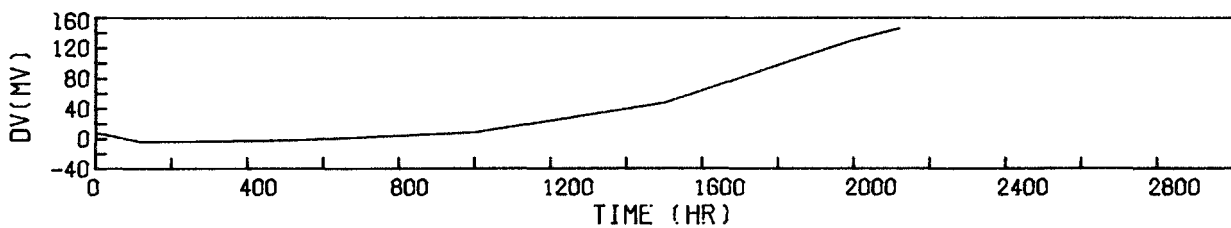
DATA NO 5190. 02 TIME 1332. DV 150.

Pt・ファーネスブラックKT 250 mm H₂O



DATA NO 5110. 02 TIME 1260. DV 150.

Pt・コロイド状黒鉛 3000 mm H₂O



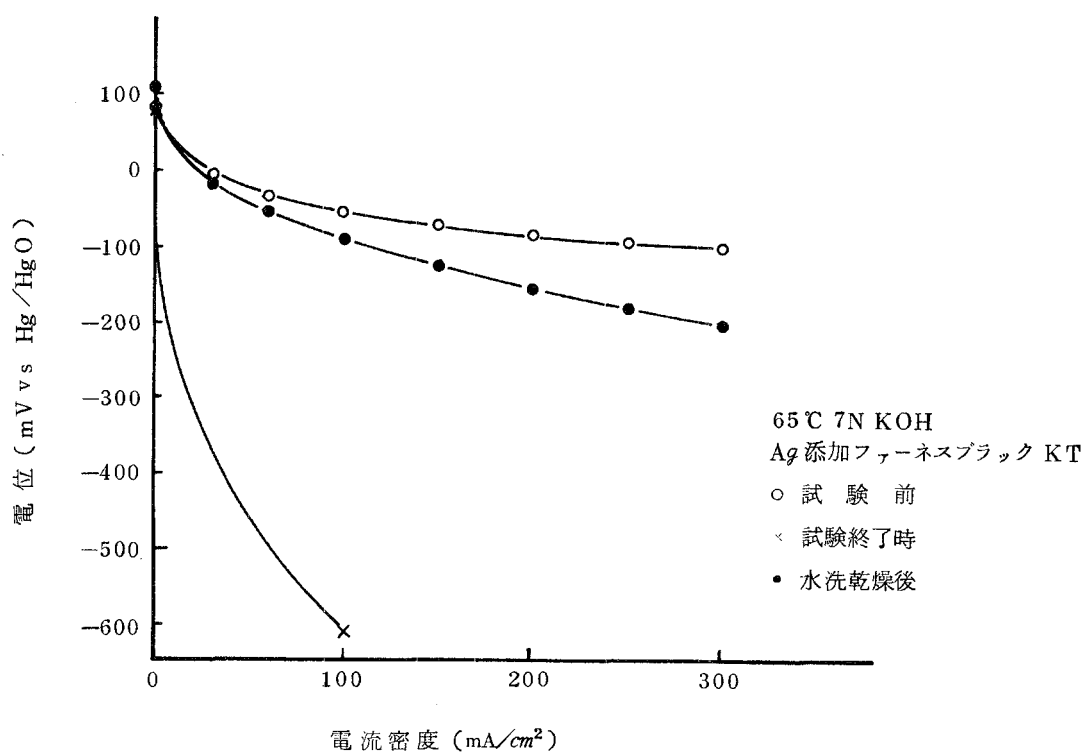
DATA NO 5140. 02 TIME 2120. DV 150.

Pt・ファーネスブラックKT 3000 mm H₂O

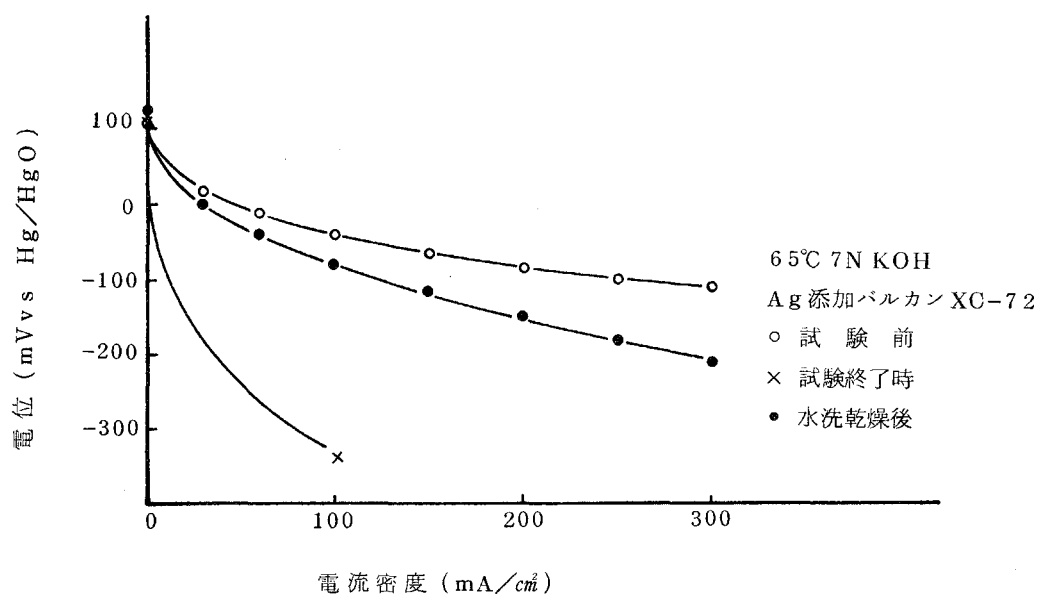
第 3.2.1-24 図 Pt 添加触媒

第 3.2.1 - 28 表 連続放電試験条件 (水洗乾燥による特性復帰)

触 媒 層	放電電流密度 mA/cm^2	放 電 時 間 h	終了時電位劣化 mV
ファーネスブラック KT + カーボニルニッケル	100	8004	561
バルカン XC-72 + カーボニルニッケル	100	3226	320



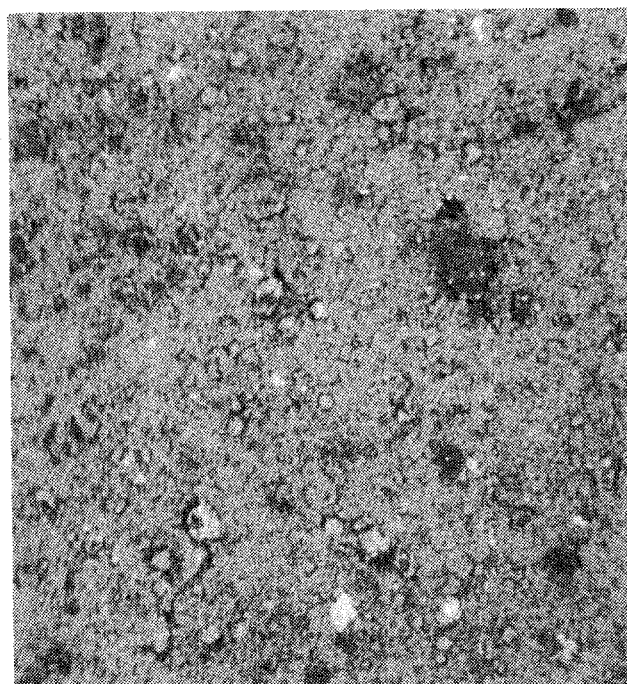
第 3.2.1 - 25 図 連続放電試験終了電極の水洗乾燥による特性復帰 (1)



第 3.2.1 - 26 図 連続放電試験終了電極の水洗乾燥による特性復帰(2)

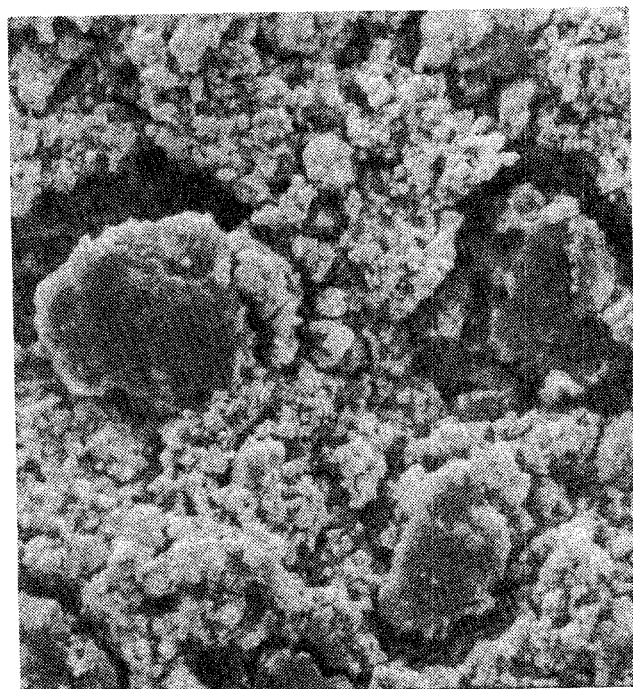
第 3.2.1 - 29 表 連続放電試験条件 (電子顕微鏡観察, X線回折)

触 媒 層	放電電流密度 mA/cm^2	放 電 時 間 h
ファーネスブラック KT + カーボニルニッケル	100	8004
コロイド状黒鉛 + カーボニルニッケル	150	2464



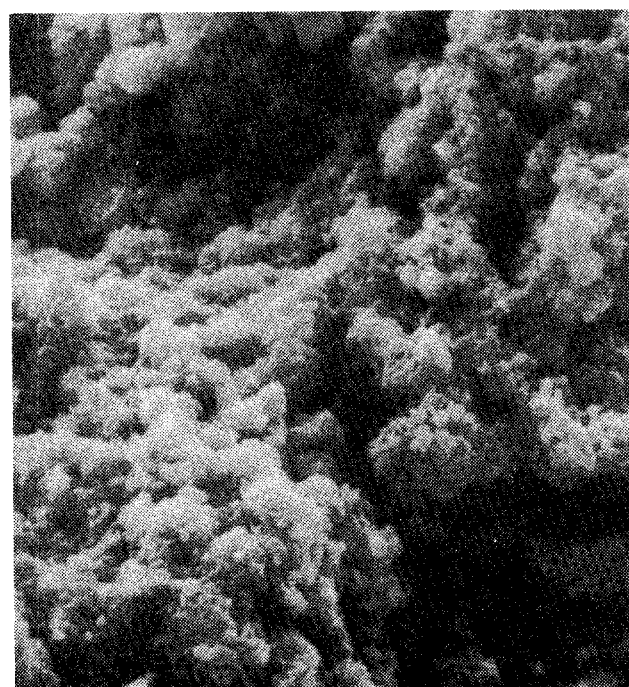
組成像

× 5 5



外観像

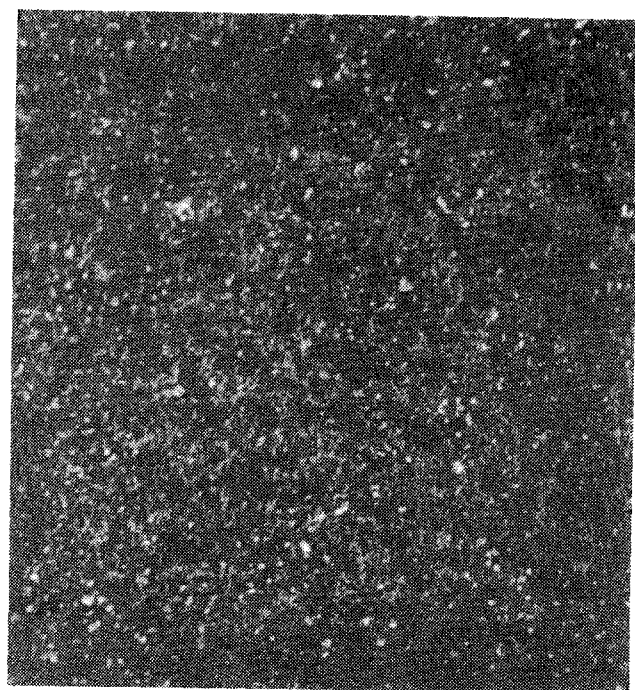
× 5 0 0



外観像

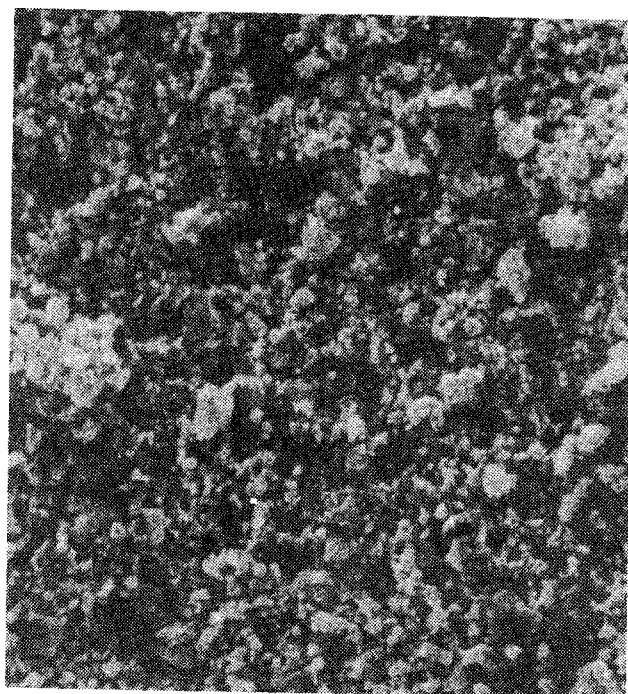
× 3,0 0 0

第 3.2.1 - 2 7 図(1) Ag 添加ファーネスブラック KT 電極 (連続放電後) 電子顕微鏡写真



組成像

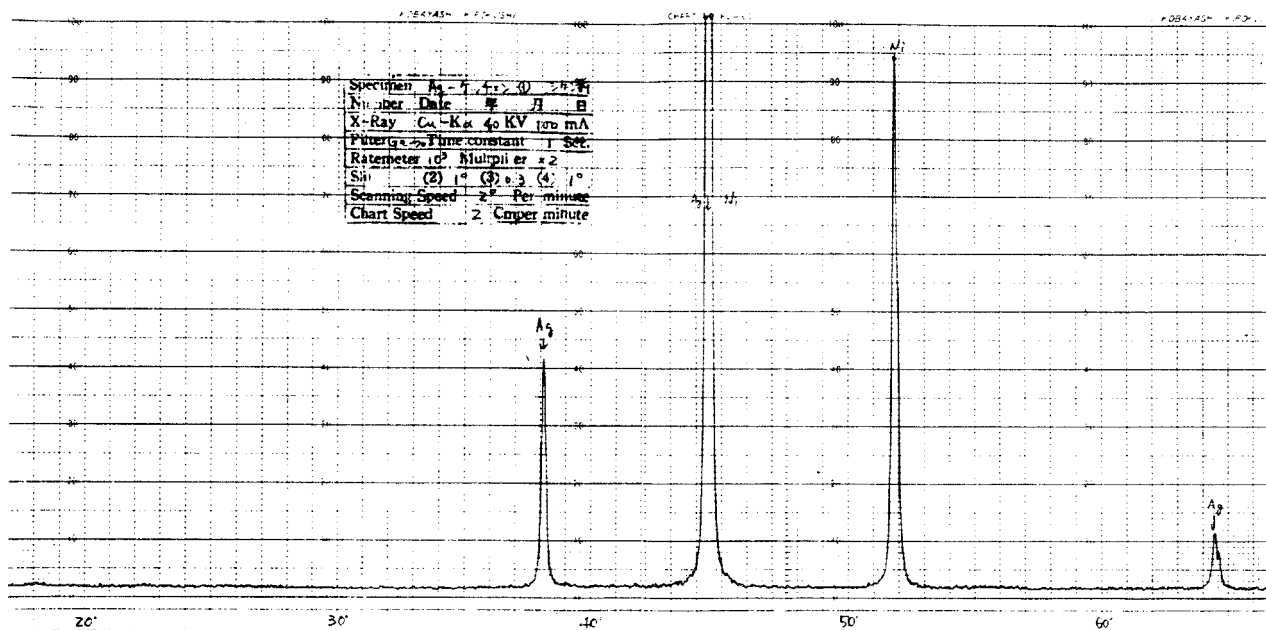
×150



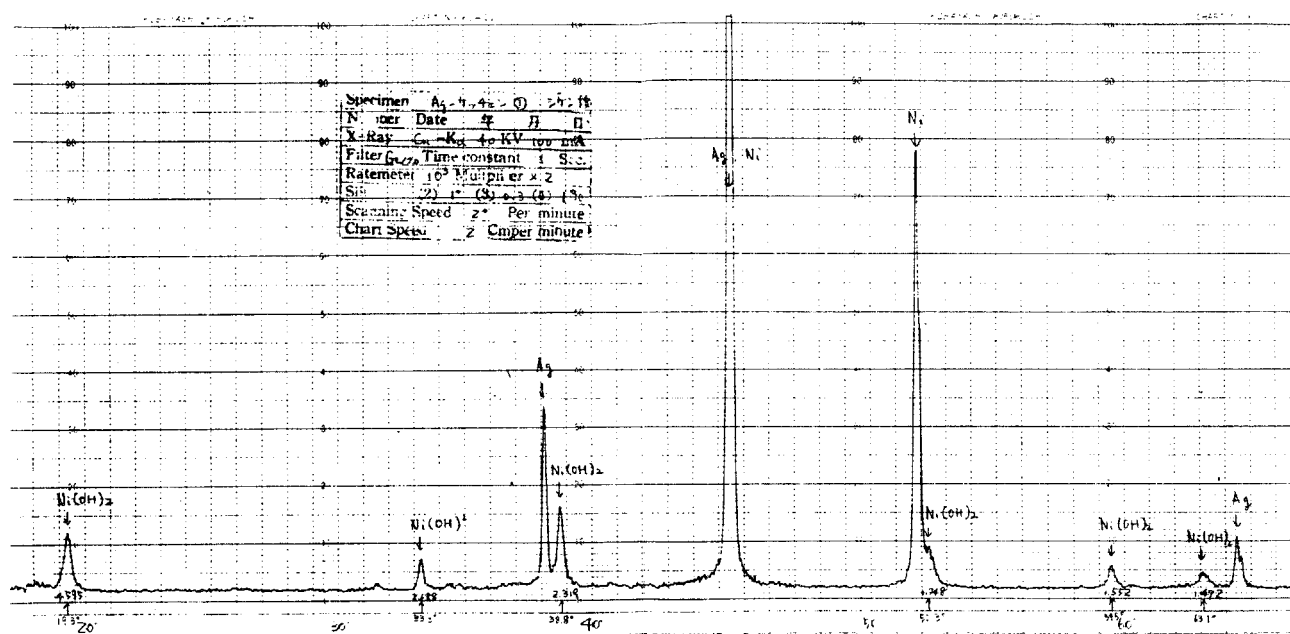
外観像

×500

第3.2.1-27図(2) Ag添加コロイド状黒鉛電極(連続放電後)電子顕微鏡写真

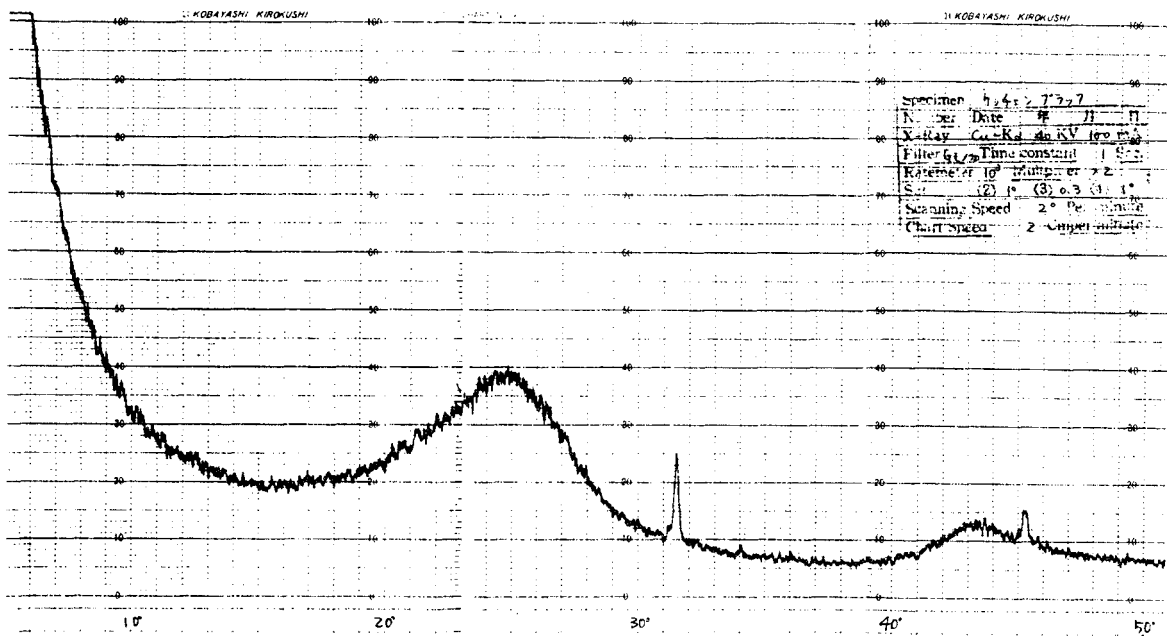


連続放電前

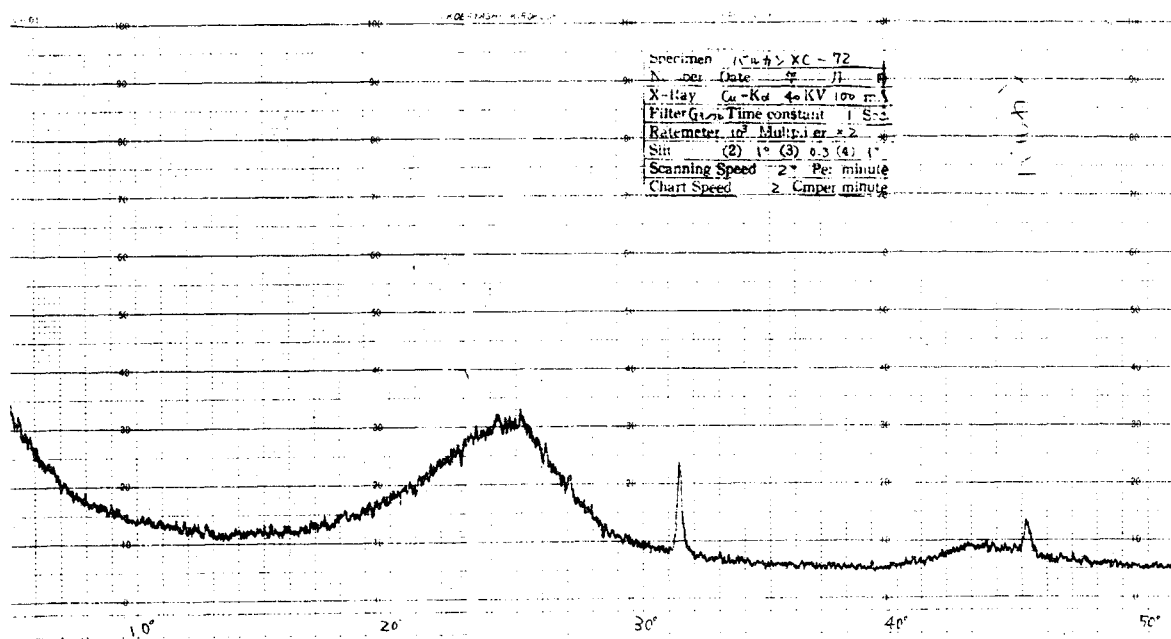


連続放電後

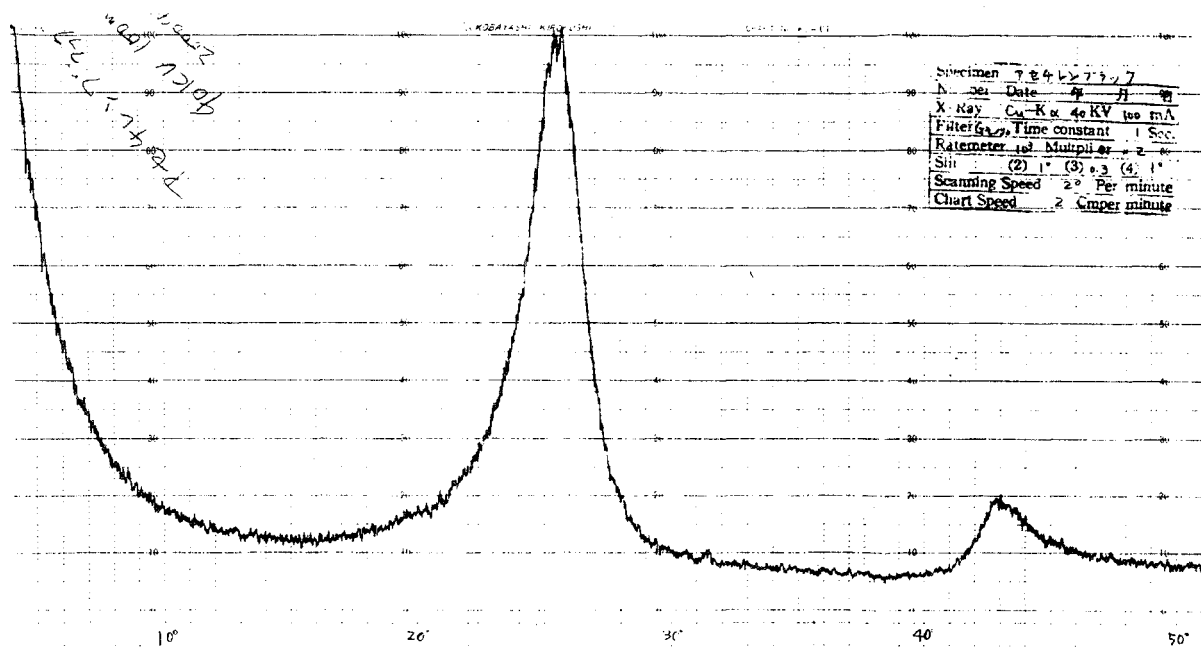
第 3.2.1-28 図 Ag 添加ファーンズブラックKT電極 X線回折チャート



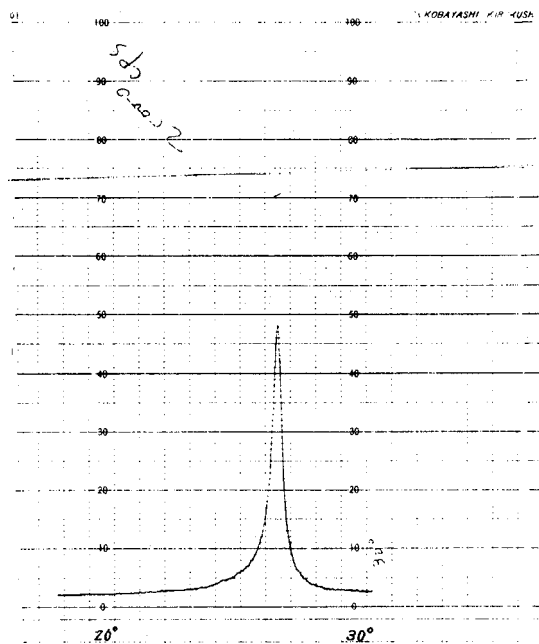
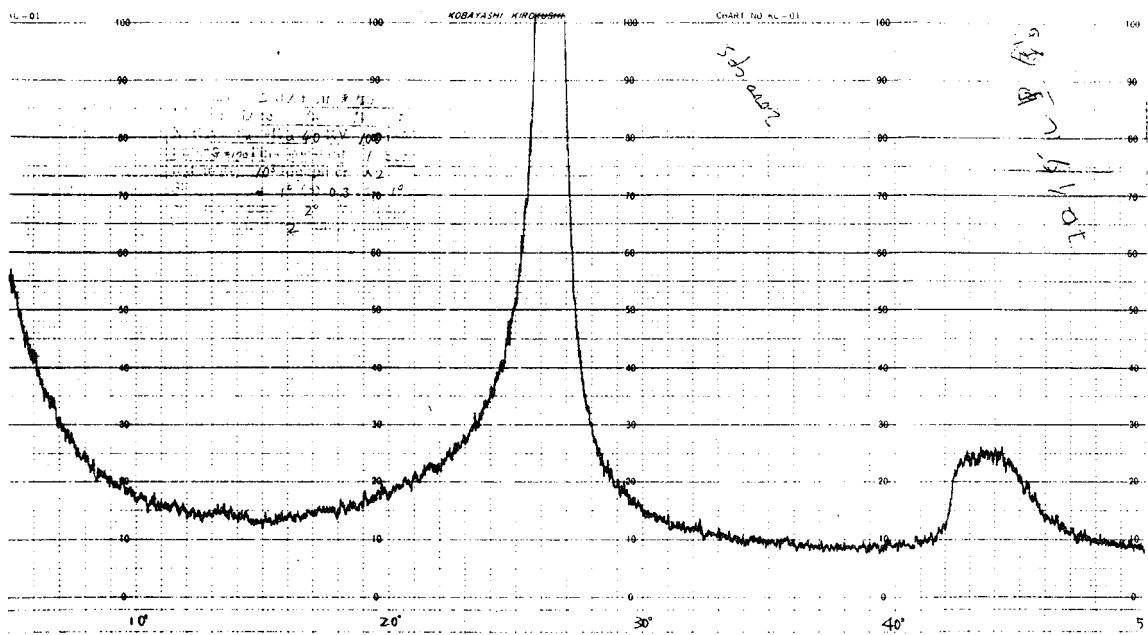
第 3.2.1-29 図 ファーネスブラックKT X線回折チャート



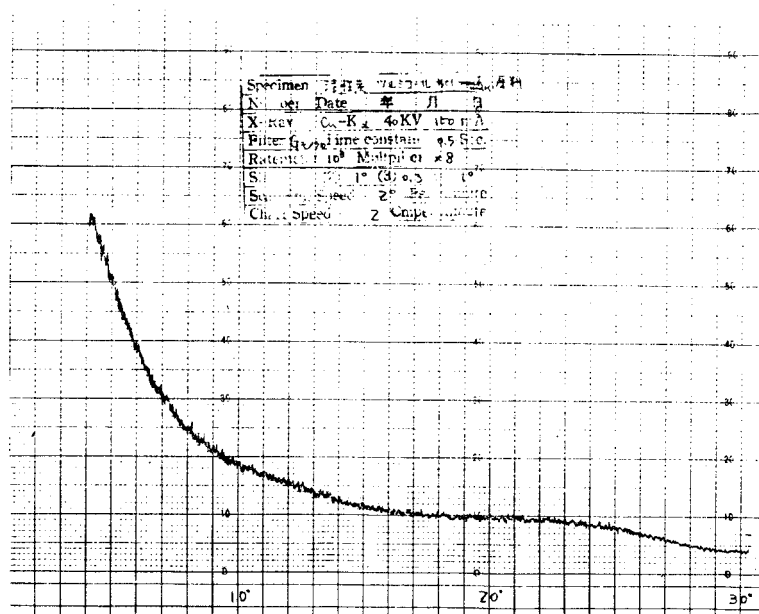
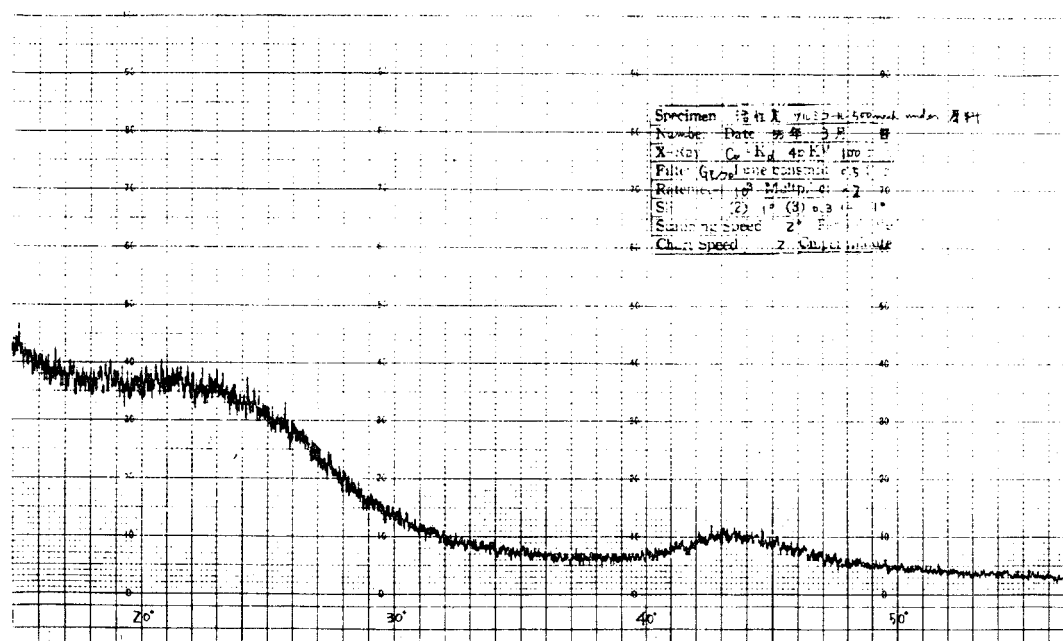
第 3.2.1-30 図 バルカン XC-72 X線回折チャート



第 3.2.1-31 図 アセチレンブラック X線回折チャート



第 3.2.1-32 図 コロイド状黒鉛 X線回折チャート



第 3.2.1 - 33 図 活性炭 X線回折チャート

第 3.2.1 - 30 表 連続放電試験まとめ

		製 膜 法		電 流 密 度 mA/cm^2		ガ ス 圧 mmH_2O	
		従来法	ドクター ブレード法	100	150	250	4000
水 素 電 極	ラネーNi S5	○	△	○	○	○	○
	Pt 添加活性炭	○	×	○	×	○	×
酸 素 電 極	銀添加ファーネス ブラックKT	○	△	○	○	○	○
	銀添加 コロイド状黒鉛	○	×	○	○	○	○
	Pt 添加 炭素触媒	×	—	×	×	×	×

○ 良い △ やや悪い × 悪い — データ無し

3.2.2 100 cm²セルによる試験

電極面積 100 cm²のカーボン製バイポーラプレート構造のセルを用いて 2000 時間の連続放電試験を実施した。試験にはこれまでに研究した各種の電極を使用し，実使用下での連続放電性能を評価した。

(1) 連続放電試験

a 実 験

カーボン製バイポーラプレートを使用した 2 セル積層 100 cm²セル（第 4.1.2 - 2 図，第 4.1.2 - 3 図参照）を用い，これを 4 組（ $\#1 \sim \#4$ ）並列接続して計 8 組の電池の 2000 時間に亘る連続放電試験を行った。試験条件を第 3.2.2 - 1 表に示す。電極は水素電極としてラネーニッケル S 5 及び白金添加炭素電極，酸素電極として銀添加ファーンエスブラック K T 及び銀添加コロイド状黒鉛電極を選び，第 3.2.2 - 2 表に示す組み合わせで電池を形成した。

b 結 果

電池電圧の経時変化を第 3.2.2 - 1 図～第 3.2.2 - 2 図に示す。 $\#3$ のセルは 2 セル共放電開始後 100 時間以内に， $\#1 - 1$ のセルは約 2000 時間で， $\#4 - 2$ のセルは 1400 時間で急激な劣化を起した。その他のセルの電圧劣化はほぼ直線的と考えられ，この直線の傾きから電圧劣化速度を求め第 3.2.2 - 3 表に示す。また各セルの初期及び最終（ $\#3$ セルを除く）の I - V 特性を第 3.2.2 - 3 図～第 3.2.2 - 6 図に示す。 $\#1$ セル， $\#3$ セルについては試験終了後セルを水洗乾燥し，電極の I - V 特性を測定した。結果を初期 I - V 特性と比較して第 3.2.2 - 7 図～第 3.2.2 - 10 図に示す。水素電極と酸素電極を比較すると，水洗乾燥により特性が復帰しない部分は $\#1 - 1$ セルでは酸素電極（銀添加ファーンエスブラック K T）， $\#3$ の両セルでは水素電極（白金添加活性炭）が大きい。

c 考 察

8 組の電池のうち $\#3$ の 2 セルの著しい特性劣化は， $\#3$ の 2 セルのみ水素電極として白金添加活性炭電極を使用していることから，この白金添加活性炭水素電極の劣化によるものと考えられる。これは貴金属添加炭素触媒水素電極（3.1.1 (2) 参照）の項で述べたように液側層として焼結ニッケル膜を使用すると三相界面が触媒層の中に維持されにくいた

めであると考えられる。

残りの6セルを比較すると、 $\#1-1$ 、 $\#4-2$ の2セルの電圧劣化が大きい。これは水素、酸素どちらの電極の劣化か断定はできないが、 $\#1-1$ セルについて試験前後の電極特性の差が酸素電極の方が大きいこと、及び第3.2.2-2表と第3.2.2-3表を比較してみると劣化の大きなセルはいずれも酸素電極が銀添加ファーネスブラックKT電極であり（ $\#1-1$ 、 $\#2-2$ 、 $\#4-2$ ）、劣化の小さなセルは銀添加コロイド状黒鉛電極である（ $\#1-2$ 、 $\#2-1$ 、 $\#4-1$ ）ことから、銀添加ファーネスブラックKT酸素電極の劣化によると推定される。

ラネーニッケルS5水素電極と銀添加コロイド状黒鉛酸素電極の組み合わせである $\#1-2$ 、 $\#2-1$ 、 $\#4-1$ のセルの劣化速度は平均すると 0.018mV/h で、 25cm^2 電極による低ガス圧での連続放電試験結果（ラネーニッケルS5：平均 0.0022mV/h 、コロイド状黒鉛：平均 0.0177mV/h ）とほぼ一致する結果を示している。

銀添加ファーネスブラックKT電極の劣化については、試験セル数が少ないこともありより多くの試験結果から考察する必要がある。

(2) 結果の評価

試験の結果を各電極についてまとめると次のようになる。

水素電極

- ラネーニッケルS5 劣化が小さく良好。
- 白金添加活性炭 著しく劣化が大きい。作動ガス圧が高く焼結ニッケル膜液側層と触媒層の間にガスがたまるためと思われる。

酸素電極

- 銀添加コロイド状黒鉛 劣化が小さく良好。
- 銀添加ファーネスブラックKT 劣化が大きいと思われるが試験セル数が少ないこともありより多くの試験結果から判断する必要がある。

以上の結果から10000時間以上の連続放電の可能性を検討すると、ラネーニッケルS5水素電極と銀添加コロイド状黒鉛酸素電極の組み合わせで実用可能な範囲内での劣化で放電可能である。

3.3 触媒電極のまとめ

55年度の研究で検討した電極の種類を研究項目別にあげると第3.3-1表のようになるが、これら各種電極の中から、分極特性および連続放電特性に関し最良な電極とその製造条件、製膜方法を、触媒層、液側層、撥水層それぞれについて選定すれば次のようになる。

①水素電極触媒層

○触媒：ラネーニッケルS5

○製膜方法：高ガス圧用 従来法およびドクターブレード法

低ガス圧用 従来法

○電極製造条件：PTFE-D添加量 高ガス圧用 20部

低ガス圧用 20部-30部の2層化

プレス圧力 40 kgf/cm^2

プレス温度-時間 $350^\circ\text{C}-3\text{分間}$

②酸素電極触媒層

○触媒：銀添加ファーネスブラックKTおよび銀添加コロイド状黒鉛

○製膜方法：高ガス圧用 従来法（両触媒共）

ドクターブレード法（ファーネスブラックKTのみ）

低ガス圧用 従来法（両触媒共）

○電極製造条件：PTFE-D添加量 ファーネスブラックKT

従来法 45.7部

ドクターブレード法 53.3部

コロイド状黒鉛 22.2部

プレス圧力 20 kgf/cm^2

プレス温度-時間 ファーネスブラックKT $380^\circ\text{C}-5\text{分間}$

コロイド状黒鉛 $350^\circ\text{C}-5\text{分間}$

③液側層

○原料：カーボニルニッケルType123

○製膜方法：3層法

○製造条件：PTFE-D添加量 10部

プレス圧力 40 kgf/cm^2

プレス温度－時間 350℃－3分間

焼結条件 900℃ 1時間

④撥水層

- 原料：グラファイト 粒径4.4～6.3μm
- 製膜方法：従来法およびドクターブレード法
- 製造条件：PTFE-D添加量 20部

上記の結論を得た理由は次の通りである。

①水素電極触媒層

- 触媒：ラネーニッケルS5が150mA/cm²で電極連続放電実績が優れている。
- 製膜方法：連続放電実績より従来法がドクターブレード法より優る。ただし、高ガス圧作動なら、連続放電実績からみて、ドクターブレード法でも可能性がある。
- 電極製造条件：
 - ・PTFE-D添加量。高ガス圧作動電極では分極特性が20部が最も良く、連続放電実績も優れている。2層化電極は連続放電特性が悪い。低ガス圧作動電極では2層化したものが分極特性、連続放電特性共良好である。
 - ・プレス圧力。40kgf/cm²が分極特性が最も良い。
 - ・プレス温度－時間。350℃－3分間以上に温度をあげるか、時間を長くすると分極特性が悪くなる。またこれ以下だと機械強度上から心配がある。

②酸素電極触媒層

- 触媒：両触媒共、連続放電実績が優れている。150mA/cm²での連続放電も可能である。
- 製膜方法：連続放電実績より従来法がドクターブレード法より優る。ただし高ガス圧作動なら、連続放電実績よりファーンেসブラックKTについては可能性あり。コロイド状黒鉛は連続放電試験結果からドクターブレード法では難しい。
- 電極製造条件：
 - ・PTFE-D添加量。ファーンেসブラックKTは従来法では45.7部以下では連続放電結果が良くない。ドクターブレード法では53.3部が分極特性が最も良く、また、連続放電結果も良好である。45.7部におとすと、寿命が短い。コロイド状黒鉛は22.2部が分極特性が最も良く、連続放電実績も良い。
 - ・プレス圧力。20kgf/cm²で焼結ニッケル膜と触媒層との結着強度が十分ある。

- ・プレス温度－時間。ファーネスブラック K T は 3 8 0 ℃－5 分間で分極特性，連続放電実績共良い。コロイド状黒鉛は 3 8 0 ℃では寿命が短い。3 5 0 ℃では良い放電実績を持つ。

③液側層

3 層法焼結ニッケル膜が，触媒層との結着が強く，イオン導電性，耐ガス圧性能も高い。

④撥水層

5 3 年度の研究成果より，上記粒径，PTFE-D 添加量でガス透過性，耐漏液性共良好であり，また，5 3，5 4，5 5 年度の電極連続放電の実績より，従来のカーボニルニッケル層に十分代りうる。

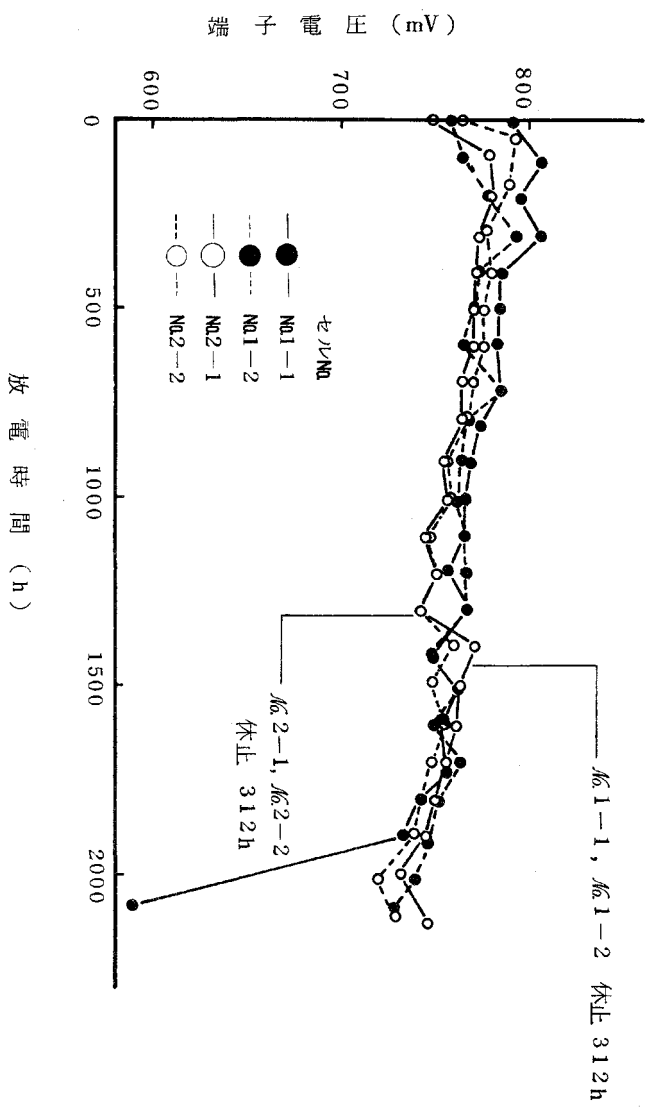
なお，白金添加炭素触媒電極についてはまだ改良を必要とし，ドクターブレード法により製膜した電極についても寿命に関し，若干の改良を要する。

第 3.2.2 - 1 表 100 cm^2 セル連続放電試験条件

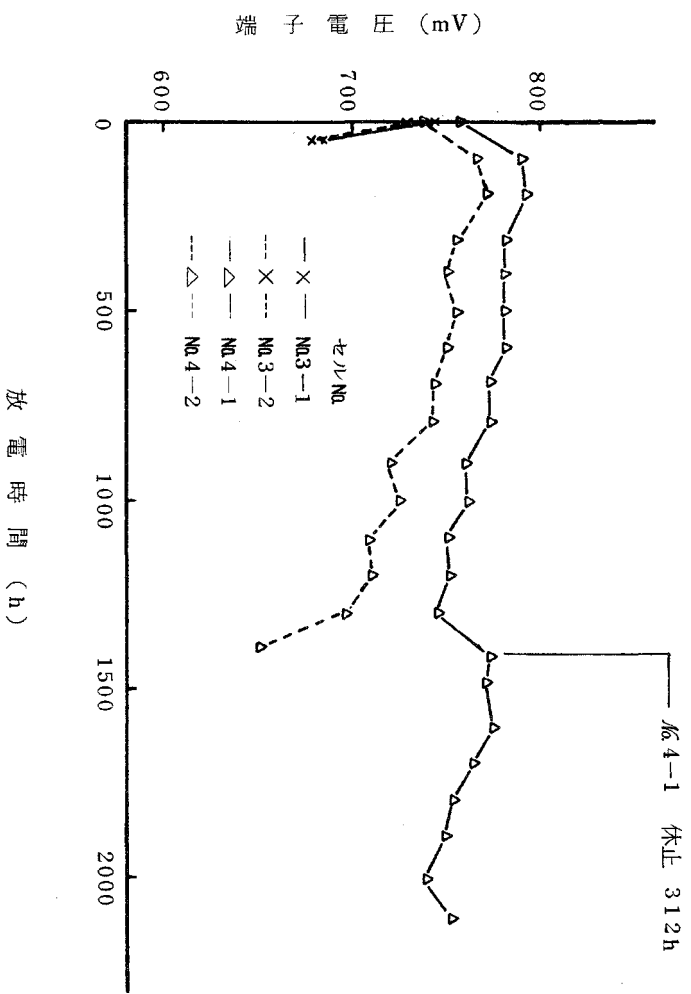
電解液温度	電解液濃度	ガス圧力	液圧力	放電電流密度
65℃	7N KOH	1100 $\text{mm H}_2\text{O}$	600 $\text{mm H}_2\text{O}$	100 mA/cm^2

第 3.2.2 - 2 表 100 cm²セルの電極構成

セル番号	電 極	触 媒 層	液 側 層
№ 1 - 1	H ₂	ラネー-N i S 5	ニッケル網付 焼結ニッケル膜
	O ₂	A g・ファーネスブラックK T + カーボニルニッケル	"
№ 1 - 2	H ₂	ラネー-N i S 5	"
	O ₂	A g・コロイド状黒鉛	"
№ 2 - 1	H ₂	ラネー-N i S 5	"
	O ₂	A g・コロイド状黒鉛	"
№ 2 - 2	H ₂	ラネー-N i S 5	"
	O ₂	A g・ファーネスブラックK T + カーボニルニッケル	"
№ 3 - 1	H ₂	P t・活 性 炭 + カーボニルニッケル	"
	O ₂	A g・ファーネスブラックK T + カーボニルニッケル	"
№ 3 - 2	H ₂	P t・活 性 炭 + カーボニルニッケル	"
	O ₂	A g・コロイド状黒鉛 + カーボニルニッケル	"
№ 4 - 1	H ₂	ラネー-N i S 5	ドクターブレード 製法による焼結ニ ッケル膜
	O ₂	A g・コロイド状黒鉛 + カーボニルニッケル	ニッケル網付 焼結ニッケル膜
№ 4 - 2	H ₂	ラネー-N i S 5	3層法 焼結ニッケル膜
	O ₂	A g・ファーネスブラックK T + カーボニルニッケル	ニッケル網付 焼結ニッケル膜



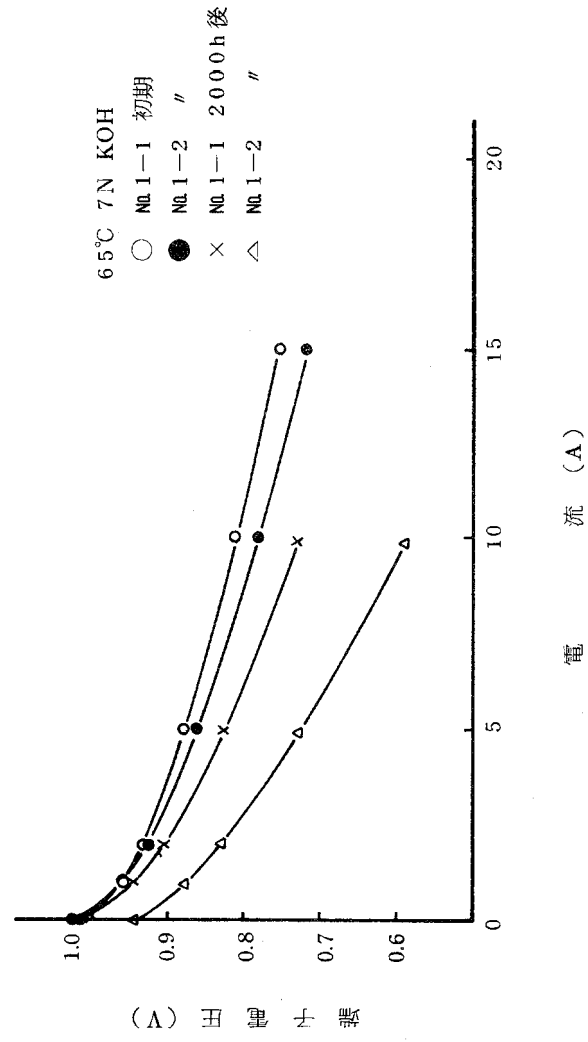
第3.2.2-1図 100cm²セル電圧経時変化(セルNo.1, セルNo.2)



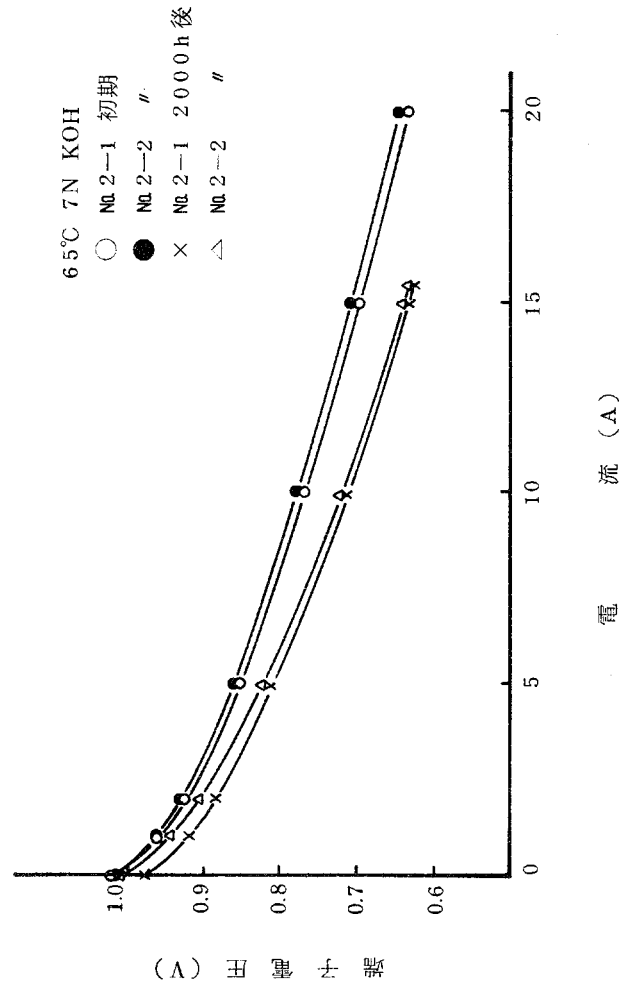
第3.2.2-2図 100cm²セル電圧経時変化(セルNo.3, セルNo.4)

第 3. 2. 2 - 3 表 1 0 0 cm^2 セル電圧の経時変化

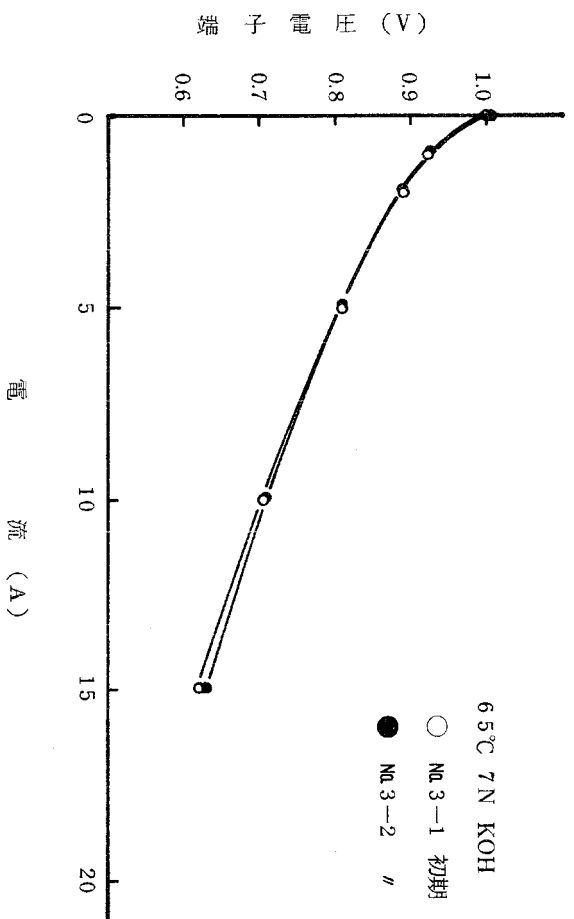
セ ル 番 号	平 均 劣 化 速 度 (m V / h)
No 1 - 1	2 0 0 0 時 間 で 劣 化
No 1 - 2	0.0 2 2
No 2 - 1	0.0 1 7
No 2 - 2	0.0 2 7
No 3 - 1	1 0 0 時 間 以 内 に 劣 化
No 3 - 2	1 0 0 時 間 以 内 に 劣 化
No 4 - 1	0.0 1 6
No 4 - 2	1 4 0 0 時 間 で 劣 化



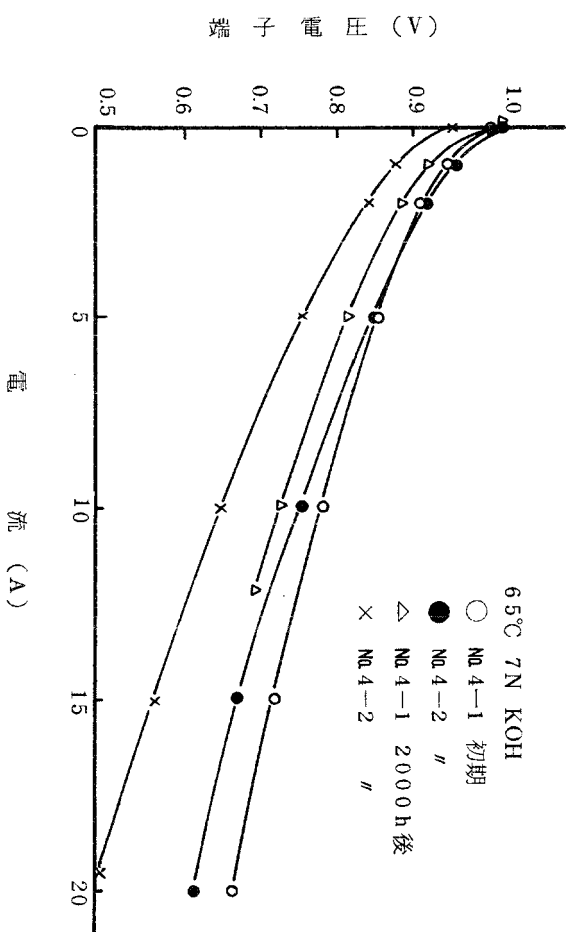
第3.2.2-3図 100 cm²セル I - V 特性 セルNo. 1



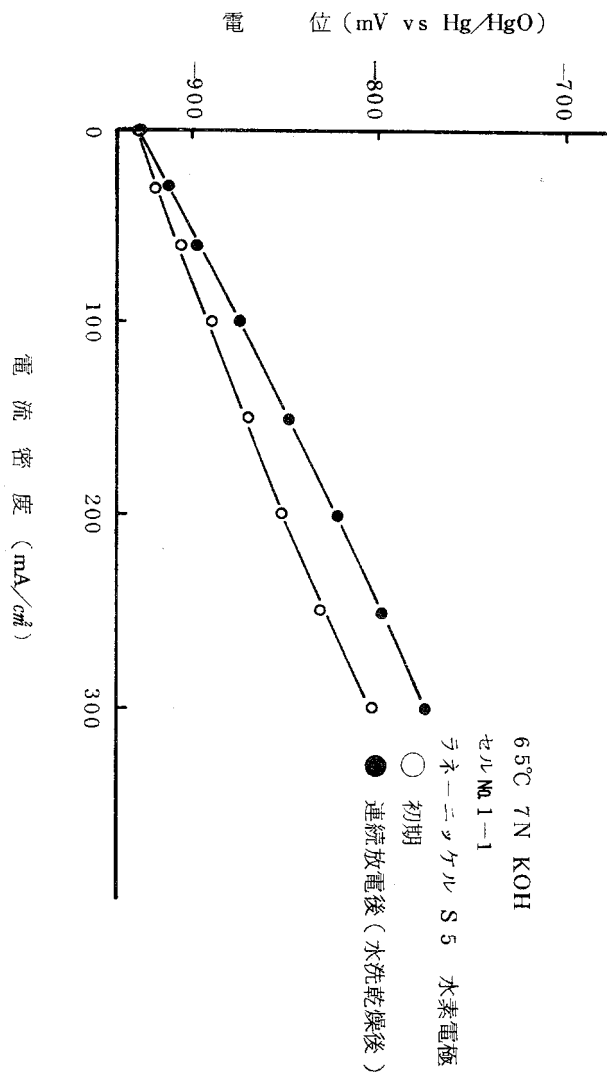
第3.2.2-4図 100 cm²セル I - V 特性 セルNo. 2



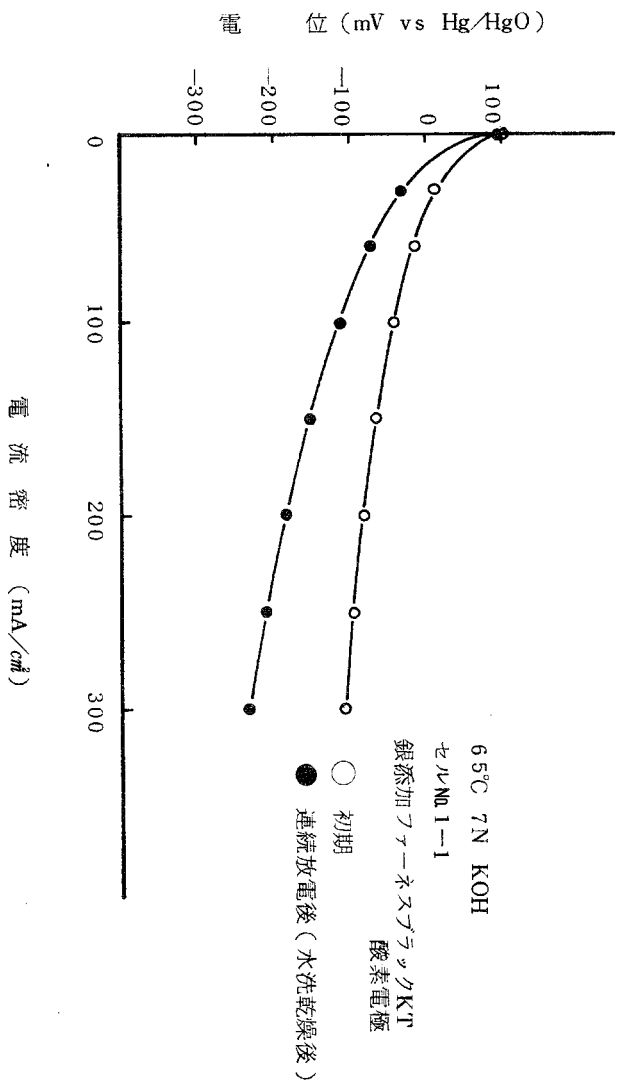
第3.2.2-5図 100 cm²セル I-V特性 セルNo. 3



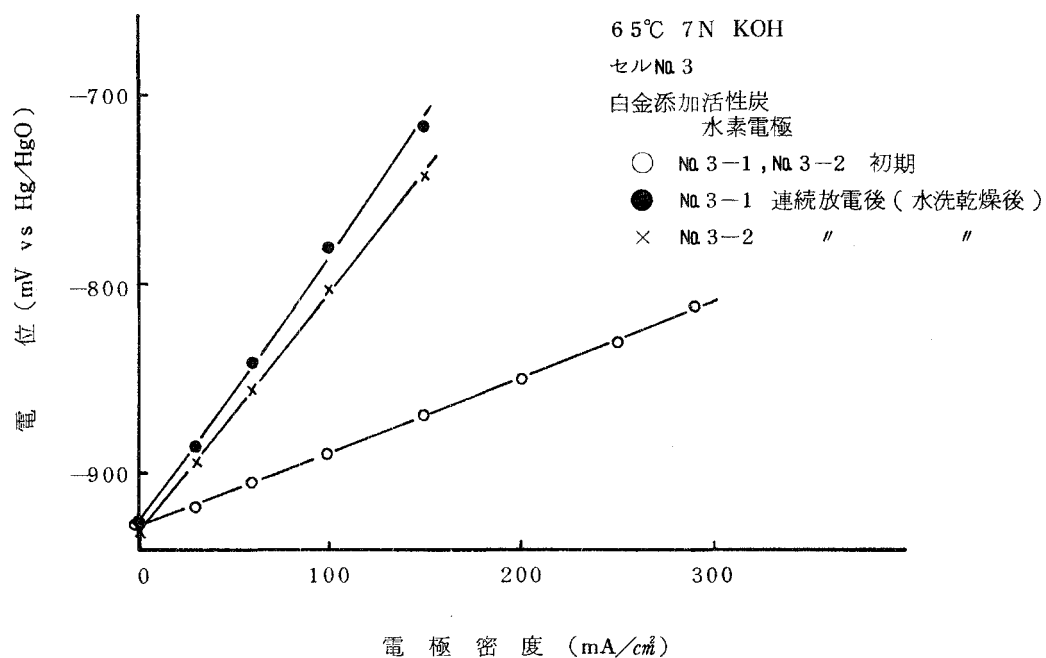
第3.2.2-6図 100 cm²セル I-V特性 セルNo. 4



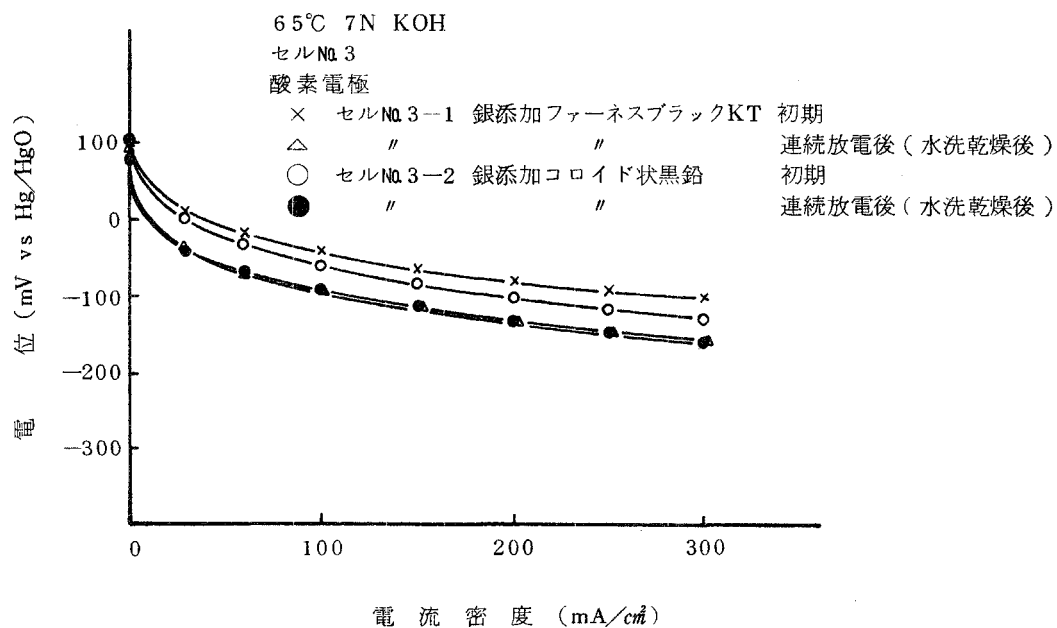
第3.2.2-7図 100 cm²セル電極 連続放電後の特性 (1)



第3.2.2-8図 100 cm²セル電極 連続放電後の特性 (2)



第3.2.2-9図 100 cm²セル電極 連続放電後の特性 (3)



第3.2.2-10図 100 cm²セル電極 連続放電後の特性 (4)

第 3.3 - 1 表 試験電極一覧表

測定 項目	初 期 分 極 特 性	連 続 放 電 特 性
水 素 電 極 の 研 究	焼結膜付ラネーNi D 3 " S 1 " S 2 " S 5 " S 5 (2 層) 焼結膜付Pt 活性炭 焼結膜ナシPt 活性炭 " Pt フェーネスブラックKT " Pt コロイド状黒鉛	焼結膜ナシラネーNi D 3 焼結膜付ラネーNi D 3 " S 1 " S 2 " S 5 " S 5 (2 層) ラネーNi D 2 膜付Pt 活性炭 焼結膜付Pt 活性炭 " Pt コロイド状黒鉛
酸 素 電 極 の 研 究	焼結膜付Ag フェーネスブラックKT " Ag バルカンXC-72 " Ag 三菱#2300 " Ag 三菱#2350 " Ag ニテロン#300 " Ag コロイド状黒鉛 " Ag フェーネスブラックKT (造孔剤入) 焼結膜ナシPt フェーネスブラックKT " Pt コロイド状黒鉛 " Pt 活性炭	焼結膜付Ag フェーネスブラックKT " Ag バルカンXC-72 " Ag 三菱#2300 " Ag 三菱#2350 " Ag コロイド状黒鉛 " Ag フェーネスブラックKT (造孔剤入) ラネーNi D 2 膜付 Ag フェーネスブラックKT " Ag コロイド状黒鉛 焼結膜付Pt フェーネスブラックKT " Pt コロイド状黒鉛
電 極 構 造 の 改 良	焼結膜付ラネーNi S 5 " Ag フェーネスブラックKT ラネーNi D 2 膜付 Ag フェーネスブラックKT	
電 極 製 法 の 改 良 (ドクタープレート法)	焼結膜ナシラネーNi S 2 焼結膜付ラネーNi S 5 " Pt 活性炭 焼結膜付Ag フェーネスブラックKT	焼結膜付ラネーNi S 5 焼結膜付Ag フェーネスブラックKT " Ag コロイド状黒鉛 焼結膜付Pt 活性炭 " Pt コロイド状黒鉛

4. セル構造の設計および製作

54年度はモールド成形によるカーボン板を機械加工したバイポーラプレートを用いた全接着方式の4セル積層電池(電極面積 1000cm^2)を試作し、400時間以上にわたって試験を行い、機能的に問題ないとの結果を得た。本年度はこの電池を分解調査し、細部について接着部や電極の状態等について観察を行うと共に、接着したモールドカーボン板を 80°C 、10規定KOH水溶液中に長時間浸漬し、その接着強度の低下を測定した。この結果セル接着部について長期間の使用では一部剥離のおそれがあることを認めた。また接着試験片の結果からも、接着部強度の経時変化についてなお見きわめる必要があると考えられ、55年度の試作セルについては、ガスケットシールを主体とする容積効率の高い積層セルを設計、製作し、IV特性の測定および550時間の連続放電試験を行った。この試験から本セル構造が機能的に問題ないとの結果を得た。さらに、電極面積 100cm^2 のカーボン製バイポーラプレートセルを用いたガスケットシール方式のセルによる2000時間の連続放電試験を実施し、これを確認した。この試験では同時に触媒電極の研究から得られたいくつかの電極を用いて、セルとしての性能を比較検討し、酸素電極については天然コロイド状黒鉛を担体とした銀添加炭素電極が、水素電極についてはジルコニウムを含有したラネーニッケル電極が安定な性能を示すことを確認した。

100cm^2 セルの連続放電試験においては、 $2000\text{mm H}_2\text{O}$ のガス圧条件下でも935時間の連続放電を実施し、このような高ガス圧運転の寿命への影響も検討した。試験の結果は非常に安定した特性を示し、高ガス圧による運転がセル寿命の向上に効果があることが判った。

セル構造については、共通電解液に基づく漏洩電流によるカーボンプレートの電食を防ぐために、カーボン製バイポーラプレートの周囲に非導電性樹脂を用いた枠をモールド成形し、この中に電解液通路を設ける構造を提案した。また部分的な試作も行ない、適用可能な見通しを得た。

セル構成材料については、バイポーラプレートの材料であるモールドカーボン板について、長期間の耐食性に問題が見られたフラン樹脂を結合剤としたカーボン板に代り、本年度はポリフェニレンオキシド樹脂およびポリスルホン樹脂を結合剤としたカーボン板を試作し、耐食性を評価すると共に、樹脂含量、原料黒鉛粉の粒径および成型条件を固め、その製法を確立した。またポリフェニレンオキシド樹脂カーボン板を機械加工したバイポーラプレートを上述の高ガス圧運転試験用のセルに用い、実使用下での耐久性を試験した。

ガスケット材料であるゴムについては、各メーカーの試作品を実使用条件下で長期間の耐久性試験を実施し、EPR系のゴム材料の中でこれまでより優れたものを見いだした。

4.1 セル構造の改良

4.1.1 昭和54年度試作セルの分解調査

昭和54年度試作セルは、セル容積効率の向上とセル組立ての簡略化のために、セルの積層組立て方式として、電極を取り付けたバイポーラプレートを多数積み重ね積層接着する方式を採用した（以下接着方式と記す）。この方式で4セル積層電池を2個試作した。

1号機のセルは連続運転中にバイポーラプレート間のセル側面の接着部に剝離が発生し、運転を終了した。そこで2号機のセルは、安全を期し側面に補強板の追加接着を行ない、更に締付けボルトを追加して、400時間以上の連続運転など一連の試験を行った。このセルでは連続運転中、電解液中にガス洩れが観測された。そこで試験終了後のセルを分解し接着方式によるセル構造の問題点を見出し、昭和55年度試作セルの設計資料とした。

(1) 調査観察

セル側面のガス共通路をはずした後、セル周囲部を横形フライスで切断し、電解液室を境に順次電極のついたバイポーラプレートをはずし分解調査を行った。

1号機及び2号機セルを分解調査した結果、特に異常が見られた点について以下に記述する。

a バイポーラプレート間の接着部の剝離

バイポーラプレート間は短絡（単位セルの陽、陰極間の短絡）を防ぐため、0.1 mm厚のポリプロピレン製不織布を介して接着している。

セル運転中に剝離した箇所は、バイポーラプレートとポリプロピレン製不織布との間である。剝離した面を第4.1.1-1図に示した。また比較のために、正常な接着部を強引に引きはがした面を第4.1.1-2図に示した。

剝離した方の面は、強引に引きはがした面に比べ平滑であり、またセル連続運転中にアルカリ溶液に触れ、黄色に変色していた。

この剝離原因は次の点が考えられる。

- ① ポリプロピレン製不織布に接着剤が吸い取られ、接着剤量が不足した。

② 接着剤を塗布したバイポーラプレートを積み重ね、組立て接着する工程で、接着剤の表面が一部室温で硬化し、完全に接着できなかった。

③ セル締付板の締付けボルトは電流取り出し端子を避けるため、側面には設けず上下面のみに設けた。このことにより応力が側面に集中した。

以上の原因が重なり、運転時の熱膨張、収縮により、接着力の弱い部分が剝離したと思われる。

b 水素電極のしわの発生

異常のあった水素電極の電解液側全面を第 4.1.1-3 図、また異常部の拡大図を第 4.1.1-4 図に示す。図に示すように、電極の左側にしわが発生し変色していた。また同セルの電解液室スペーサ(第 4.1.1-5 図)、及び酸素電極(第 4.1.1-6 図)にも、しわと対応した部分に変色が見られた。

しわの発生原因は、バイポーラプレートと電極との線膨張係数の違いにより電極にたわみが発生し、そのたわみが一ヶ所に集まったことにより発生したものと思われる。

また変色については、次に示すような過程を経て、水素電極触媒上で直接酸化反応が起こり、部分的に発熱したためと思われる。

① 水素電極にしわが発生し、電極が割れた。

② 電極の割れた箇所から、電解液室に水素ガスが洩れ、その気泡のある箇所に電解液が入らなかった。

③ 電解液のない部分は酸素ガスが酸素電極を通して電解液室に洩れ、②の水素ガスと混合した。

④ 混合したガスが水素電極触媒上で直接酸化反応を起こし発熱した。

c バイポーラプレート周囲接着部の電極割れの発生

電極をバイポーラプレート周囲部に接着して取り付けられている電極の一部に第 4.1.1-7 図に示すような割れが発生した。

この割れ原因についても、bのしわの発生原因と同じく、線膨張係数の違いによるものと思われる。

(2) 結果の検討

接着方式の積層セル構造については、今後次のような改良が必要である。

① バイポーラプレート間の剝離

イ バイポーラプレート間の絶縁シートは、あらかじめポリプロピレン製不織布に接着剤を含浸しておくか、またはノンポラスで接着性の良い絶縁シートを用いる。

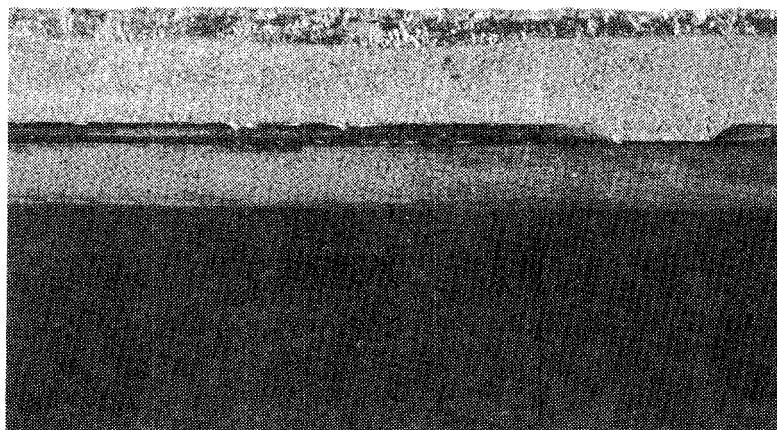
ロ 可使時間の長い接着剤を用いる。（一般には可使時間の長い接着剤は硬化温度が高いため、高温で被毒を受けない電極を開発する必要がある）

ハ 集中応力が発生しないようなセル構造及びセル構成材料を選定する。

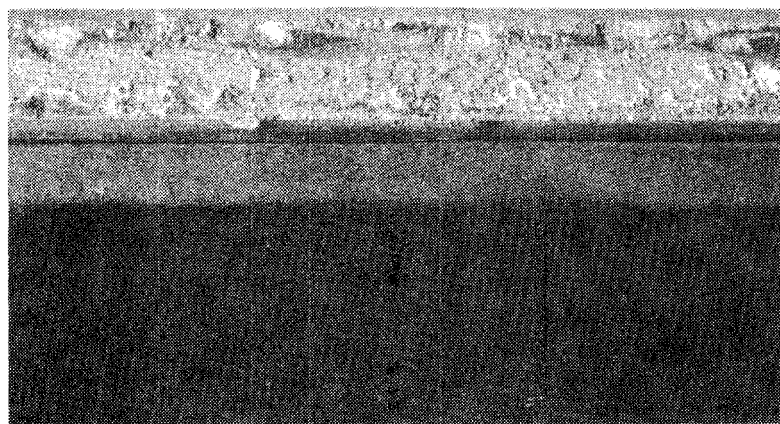
② 電極のしわ、われ等の発生

特に問題となったのは、バイポーラプレートと電極との線膨張係数の違いであった。電極の線膨張係数を操作することは、電極の本来の特性を損う恐れがあるので難しい。

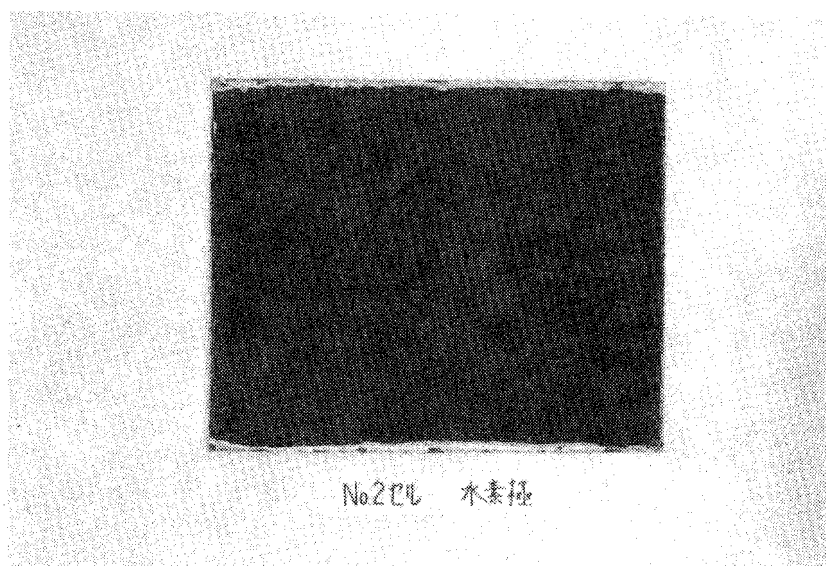
そこでバイポーラプレートの線膨張係数を電極のそれに近ずける改良が必要である。



第4.1.1-1図 剝離した面



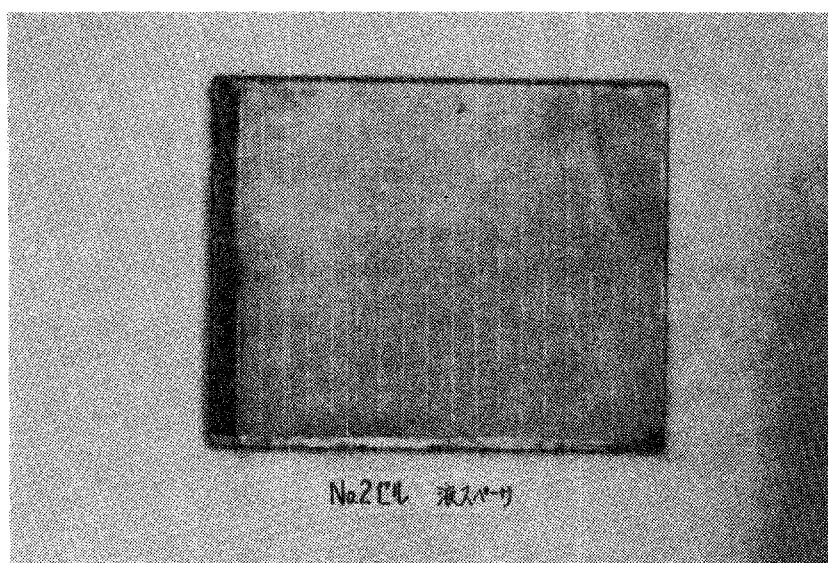
第4.1.1-2図 引きはがした面



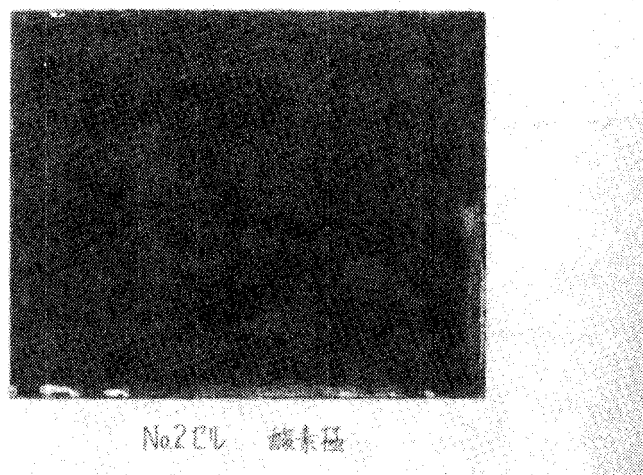
第4.1.1-3図 水素電極電解液側面



第4.1.1-4図 水素電極異常部の拡大図



第4.1.1-5図 電解液室スペーサ



第4.1.1-6図 酸素電極電解液側面



第4.1.1-7図 接着部の電極割れ

4.1.2 1000 cm²セルの研究

昭和54年度は、カーボン製バイポーラプレートを用いた全接着方式の4セル積層電池の可能性を検討し、機能的に問題ないとの結果を得た。しかし分解調査の結果、接着部に長期間の使用では一部剥離の恐れがあることなどを認めたので、55年度はさらに本構造について、積層電池の信頼性を増すためにガスケットシールを主体とし、しかも容積効率の高い構造のセルの設計、製作を試みた。設計にあたっては容積効率を高めるために、100 kW発電セル全体の構成を見直すと共に、電極面積1000 cm²のセルを用いてガスケットシールの確実性を確認した。

(1) 1000 cm²セルによる検討

カーボン製バイポーラプレートを用いたガスケットシール方式による1000 cm²2セル積層セルを2000時間運転し、セル構造を評価した。

a セル構造

1000 cm²セル構成材料は、バイポーラプレート材にフラン樹脂を含浸した焼結カーボン（東海カーボン（株）製不浸透黒鉛）、液室スペーサにポリプロピレン網70目、14目、14目、70目を重ねたもの、ガスケットに1 mm厚のネオプレンゴム、硬度60°を使用し、電極には55年度に開発した焼結ニッケル膜付の電極を用いた。またセルの締付圧力は、液室スペーサのもつ圧縮弾性を利用して電極とバイポーラプレートとの接触面に1.5 kgf/cm²以上の接触圧を与えるように調整した。試作した1000 cm²セルの図面を第4.1.2-1図に、写真を第4.1.2-2図に示す。また断面構成図を第4.1.2-3図に示す。

b セル内部抵抗の測定

セル内部の抵抗による電圧降下には次の点が考えられる。

- ① 電極とバイポーラプレート間の接触抵抗による電圧降下
- ② 電極間の電解液部の液抵抗による電圧降下
- ③ バイポーラプレートの固有抵抗による電圧降下

ここでは①と②の電圧降下を測定した。

イ 実 験

第 4.1.2-3 図に示すように 100 cm^2 セルには、水素電極及び酸素電極のグラファイト撥水層から引出した測定用リード線イハとバイポーラプレート内より引出したリード線ロニを取り付けた。

- ① 電極とバイポーラプレート間の集電部の接触抵抗による電圧降下は水素電極側ではイロ間、酸素電極側はハニ間で測定した。（イロ，ハニ間にはカーボン板の抵抗も含まれるが，カーボン板の抵抗は $7.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と小さいので無視した。）
- ② 液抵抗による電圧降下はカレントインタラプターを用いて，測定点イハ間の電圧変化から求めた。なお測定リード線イハは電極の撥水層より引出しているので，電極の厚み方向の抵抗による電圧降下も含まれる。

ロ 結果および考察

接触抵抗による電圧降下の測定結果を第 4.1.2-4 図に示す。またインタラプターでの測定結果も同図に示す。電極内での電圧降下が大きい，これは電極の焼結ニッケル膜内での電解液抵抗が大きいと考えられる。焼結ニッケル膜については，第 3.1.3 項に記したようにその後製作方法を工夫し，より電解液抵抗の小さいものに改良した。

長期間（2000 時間）の接触抵抗の変化についても測定した結果，第 4.1.2-5 図に示すように抵抗の増大はみられなかった。

その他 2000 時間までの目視観察結果では，セルについて液洩れ，ガス洩れは観察されず，ガスケットシール方式によるセル構造が長期にわたり安定であることを確認した。

(2) 1000 cm^2 セルの設計，製作

a 100 kW 燃料電池の構成

昭和 53 年度の概念設計において， 100 kW 燃料電池の概念構成を示したが，このうちセルスタック部分の容積効率を一層高めるために，その配列構成を再検討した。

イ スタック構成

第 4.1.2-6 図にその概念図を示す。スタックの構成は第 4.1.2-1 表に示すように

- ① 1 スタック（320 セル）を 4 個の大ブロック（1 ブロック 80 セル）に分割する。
- ② 大ブロックは電解液系に関してのみその真中で仕切ることにより，さらに 2 個の小ブ

ブロック（40セル）に分割する。

構成の特徴は

- ① 大ブロック毎に1個の電解液タンクを持つ。
- ② 電解液タンクから2個の小ブロックへの配管は，配管内の電解液抵抗が1 kΩ以上になるような長さをとることにより，実質的に電解液系に関し1スタックを8ブロックに分割する。
- ③ ガスは大ブロック単位で各セルに並列供給する。

以上の液，ガス供給排出系統を第4.1.2-7図に示す。

スタック全体の大きさは約2000×400×700 mmである。（電解液タンクを除く）

b 漏洩電流の検討

イ 漏洩電流の計算

100 kW燃料電池では，DC200 V以上の電圧とするため320個の単セルを電氣的に直列接続する。またこの100 kW燃料電池は自由電解液形のセル構造をとるが，上述の構成では，電解液に関し実質上8個の独立した循環系統を持つ。この場合，小ブロック内では共通な電解液通路を通じて電氣的に接続されるため漏洩電流が流れ，この分燃料電池の内部損失電力となる。ここでは本構成における内部損失電力を計算し考察した。

い 計算方法

小ブロック内の電氣的接続および電解液通路の状況は第4.1.2-8図のようになっている。

n個の単セルから成る小ブロックの共通電解液通路の母管内の液抵抗を1スパン当りR（Ω），各単セルの枝管内の液抵抗をr（Ω），各セルの電圧をU（V）とし，k番目の母管内通過電流をI_k（A），セルの枝管内通過電流をi_k（A）とすると，

$$i_k = \frac{\alpha(\alpha^{n-1} - \alpha^{k-1})}{(\alpha-1)(\alpha^n+1)} \cdot \frac{U}{r}$$

$$I_k = \frac{\alpha(1-\alpha^{n-k})(1-\alpha^k)}{(\alpha-1)^2(\alpha^n+1)} \cdot \frac{U}{r}$$

と示される。ただしαは

$$\alpha = (2r + R + \sqrt{4rR + R^2}) / 2r$$

と示される値である。

また小ブロック内の損失電力 P_B は各単セルの損失電力の総和となるので、次のように表わされる。

$$\begin{aligned} P_B &= 2 \times \sum_{k=1}^{n-1} I_k \cdot U \\ &= 2 \left\{ n - \frac{(\alpha+1)(\alpha^n-1)}{(\alpha-1)(\alpha^{n+1}-1)} \right\} \frac{U^2}{R} \end{aligned}$$

上式で 2 倍しているのは共通電解液通路が供給側と排出側にあるためである。

(計算方法の詳細は昭和 53 年度成果報告書 P 34 を参照)

ii 計算結果および考察

以上の式において $n = 40$, $r = 7.2 (\Omega)$, $R = 0.079 (\Omega)$, $U = 0.83 (V)$ とした時の i_k の計算結果を第 4.1.2-9 図に示す。 i_k の最大は両端のセルで、196.1mA である。

また $P_B = 86.8W$, したがってスタック全体では 8 倍して 694W となる。

枝管内通過電流 i_k が電極に及ぼす影響については、53 年度の実験 (200 mA で実験) 結果より、電解液の出入口の形状を工夫することにより防止できるものと考えられる。

また損失電力の全出力 (100 kW) に対する割合は 0.69% であり、設計上許容できる限度内 (数%以下) に十分入っている。

ロ 漏洩電流による電食に対する対策

漏洩電流は内部損失電力となる他に、基板であるカーボン板から流れ出すとその部分に電食を生じる。カーボン板の電食は後述する実験結果 [4.2.1(1)b へ参照] から水素標準電極に対し +1.0 V の電位の附近から生じているものと思われるが、カーボン板の電流電圧曲線を測定すると第 4.1.2-10 図のようになり、第 4.1.2-9 図に示した漏洩電流のすべてがカーボン板から流れ出す (あるいは流れ込む) とすると、小ブロックの真中よりプラス側の単セルでは、カーボン板の電位は標準水素電極に対して 1.5 V 以上と考えられる。したがってこれらのセルでは電食と同時に酸素ガスの発生が考えられる。また電流が流れ込むすべてのセルではカーボン板上からの水素ガスの発生が考えられる。

このため電食の対策として、カーボン製バイポーラプレートの周囲に非導電性のプラスチック枠をモールドし、その中に共通電解液通路（ガス通路も含む）を設ける構造を考えている。

c 1000 cm^2 セルの設計、製作

100 kW級の燃料電池本体は4.1.2(2) a 100 kW燃料電池の構成で記述した様に、単位セルを80個積層した集合電池（以下セルブロックと記す）4個で構成できる。

昭和54年度試作セルは容積効率を良くするために単位セル積層に接着方式を用いたが、分解調査した結果バイポーラプレート間の接着部に剝離した現象が見られた（4.1.1昭和54年度試作セルの分解調査参照）。この剝離は反応ガス、電解液の洩れ原因となるので、昭和55年度試作セルは比較的熱による集中応力が発生し難いゴムパッキンによる積層方式をとり、しかも容積効率が高く、信頼性の高いガスケットシール方式を目指した。

セルの基本構成を第4.1.2-11図に示す。図に示すようにバイポーラプレート面上の周辺部に電極を接着し、昭和54年度試作セル同様ガス室を形成させた。電解液室は電極を取り付けた2枚のバイポーラプレート間にゴムパッキンを介して作られる空間に液室スペーサを挿入して形成される構造とした。

またガス及び電解液を各単位セルへ供給又は排出する共通通路はバイポーラプレート周辺部に設けた。このことによりセル本体の容積効率が低くならないように、次に示す共通通路構成とした。

共通電解液通路は第4.1.2-7図に示すようにセルブロックの中間（単位セル40と41番目の間）に仕切り板を設け、左側面及び右側面に各々に供給、排出口を設ける2系列とし、1つの共通電解液通路から分枝する各単位セルへの枝管の数を少なくすることにより、共通電解液通路断面積を小さくした（共通電解液通路の断面積は均等分配をとるために、枝管の断面積の和と同程度とる必要があるため、枝管の数が少ないほど共通通路断面積は小さくなる。）。

また共通ガス通路は、①セルブロック毎にガスを分配供給することにより、共通通路断面積を小さくし（昭和53年度概念設計では、300セルスタックで1つの共通通路を持つ構造とした）、さらに②ブロック毎の共通通路を複数個に分けて設計することにより、1通路当りの断面積を小さくし、共通通路を締付けボルト間のデットスペースにおさめた。

以上のようなセル構造とすることにより、昭和54年度試作セルに比べ容積効率を5%良くした。

1000 cm^2 のバイポーラプレートの図面を第 4.1.2-12 図、写真を第 4.1.2-13 図に示す。また 4 個の単位セルを積層した試作電池の写真を第 4.1.2-13 図に示す。

試作電池を設計するに当たり、特に考慮した点を次に示す。

① バイポーラプレート：ガス室に相当する溝寸法は、昭和 54 年度試作セル同様に接触抵抗による電圧降下を防ぐため、凹凸部共に 2 mm 巾とした。またバイポーラプレートのゴムパッキンと接する周囲部全周に V 溝を設け、ガス及び電解液のシールの向上を図ると共に、セル締付け時にゴムパッキンが逃げるのを防いだ。

なおバイポーラプレートはフラン樹脂を含浸した焼結カーボン板を機械加工して用いた。

② 液室スペーサ：昭和 54 年度選定したポリプロピレン製不織布に液通路用溝をエンボス加工したスペーサは電解液室に圧縮挿入すると溝の形状が変わり、通路断面積が小さくなるために、圧力損失が大きくなり所定の流量を流すことが出来なかった。そこでこれに代るものとして空間部が大きいポリプロピレン製のネットを 3 枚（70，14，70 目）重ねて使用することにより圧力損失をおさえた。また集電方法は液室スペーサの圧縮弾性力を利用し電極のガス側面をバイポーラプレートに 1.5 kgf/cm^2 以上で押しつけて集電する昭和 54 年度と同じ方式を採用した。

③ 集電板：電池の出力密度を均一にするため、両端の水素電極及び酸素電極を取り付けたカーボン板に電流取り出し端子が両側にある厚み 2 mm の銅板を加圧接触させ集電した。

④ セル締付板：セル締付板はセル構成材料の熱膨張による締付け荷重の変化を吸収させるため、皿バネを介して締付けた。

(3) 1000 cm^2 セルの試験

a 運転条件の検討

燃料電池の運転中に発生する熱はこれを系外に連続的に除去し、セルを特性の良い範囲でかつ連続発電可能な一定の条件範囲で運転しなければならない。

昭和 53 年度には、概念設計においてセル運転条件を、電解液温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、電解液濃度 8 規定、反応ガス圧 1500 mm H_2O と設定した。しかし昭和 54 年度の電極の連続放電試験の結果より、80 $^{\circ}\text{C}$ では電極の劣化が大きいことがわかり、55 年度は 65 $^{\circ}\text{C}$ に定めて電極の連続放電試験を行った。したがって燃料電池の熱バランスを 65 $^{\circ}\text{C}$ の条件で、電解液濃度、ガス循環量について検討しなおした。（70 $^{\circ}\text{C}$ の場合も計算）

またセル性能の低下も考慮して、性能を 150 mA/cm^2 で 0.83 V、及び 0.6 V の 2 つの

ii 酸素ガス循環による除去熱

酸素ガス循環で除去する熱は，水素ガスの冷却と同様な計算で求めると次のようになる。

$$\left(\frac{403.3 P_{\text{KOH}} \cdot \text{Ent in}}{1054.3 - P_{\text{KOH}}} - 10.25 + 0.1574 \Delta t \right) \mu_o \quad \dots\dots (4.2)$$

iii 電解液循環による除去熱

電解液循環量×比熱×セル出入口温度差

$$\begin{aligned} &= U_{\text{KOH}} \times 0.975 \times 10 \quad U_{\text{KOH}}: 320 \text{セルの循環量} [l/min] \\ &= 9.75 U_{\text{KOH}} \quad \dots\dots (4.3) \end{aligned}$$

iv 発生熱

セルからの発生熱は，消費水素エネルギーから電池出力を差し引いた値である。

$$\begin{aligned} &\text{水素消費量} \times \text{燃焼エネルギー} - \text{単セル電圧} \times \text{セル数} \times \text{電流} \times 60 \div 4.184 \\ &= 1003.2 \times 3.049 - U \times 320 \times 450 \times 60 \div 4.184 \\ &= 3058.8 - 2065 U \quad \dots\dots (4.4) \end{aligned}$$

v ガス循環比の算出

除去熱の合計は，式(4.1)，(4.2)，(4.3)の和である。連続運転するためにはこの除去熱の合計と発生熱(4.4)が等しい。水素ガス循環比 μ_H と酸素ガス循環比 μ_o を等しく運転する時，その時の循環比 μ は次式で与えられる。

$$\mu = \frac{2809.2 - 2065 U}{\frac{1210 P_{\text{KOH}}}{1054.3 - P_{\text{KOH}}} \times \text{Ent in} - 30.74 + 0.4661 \Delta t} \quad \dots\dots (4.5)$$

計算結果を，第4.1.2－14図に示す。

ロ 計算結果の検討

ガスの循環比は，エゼクタポンプの能力から最大1.5倍程度であるので，単電池電圧が0.6Vでの熱バランスを考えると，第4.1.2－14図より，65℃で運転できるのは，電解液濃度が6規定以下が望ましく，また電極寿命の点から温度は低い方が望ましい。以上を考慮して，濃度7規定，温度65℃での運転を検討する。電池電圧が0.83Vのときには，ガス循環比を1.2.6倍として運転し，電池電圧が低下するに従い，ガス循環比を上げ

て運転する。循環比が1.5倍必要になるのは、セル電圧が0.73 Vであり、0.73 V以下まで低下した時は、熱の除去は不十分となり、運転温度は上昇する。運転温度が上昇すると、ガス循環による除去熱が増加し、ある一定の温度でバランスする。(4.5)式の μ を1.5とした時の運転温度とセル電圧との関係を第4.1.2-15図に示す。この図は、セル電圧が低下した時の飽和温度を示している。これから濃度7規定で運転するセルの電圧が0.6 Vまで低下した時の運転温度は、67.8℃となる。この67.8℃は、電極寿命の点からも許容出来る範囲である。

以上より、電解液濃度7規定、温度、65℃の条件で運転すれば、53年度で提案した8規定、80℃の条件で運転することを想定した熱除去方式の水素ガス、酸素ガス循環及び電解液循環方式で運転可能との結論を得た。

b 1000 cm²セルの試験

下記の運転条件で、電極面積1000 cm²の4セル積層電池を運転し、その機能を評価した。

イ 実 験

運転条件

電解液：7規定KOH水溶液

電解液流量：110 ml/min

ガス圧：300 mm H₂O

電 極

水素電極：ラネーニッケルD2液側層ラネーニッケルS5電極

酸素電極：ラネーニッケルD2液側層銀添加ファーネスブラックKT電極

ロ 結果及び考察

初期I-V特性を第4.1.2-16図に示す。発電電流100 A時の端子電圧は3.32 V (0.83 V/セル)で、電池出力密度は83 mW/cm²、また150 A時は3.11 V (0.778 V/セル)で117 mW/cm²であった。

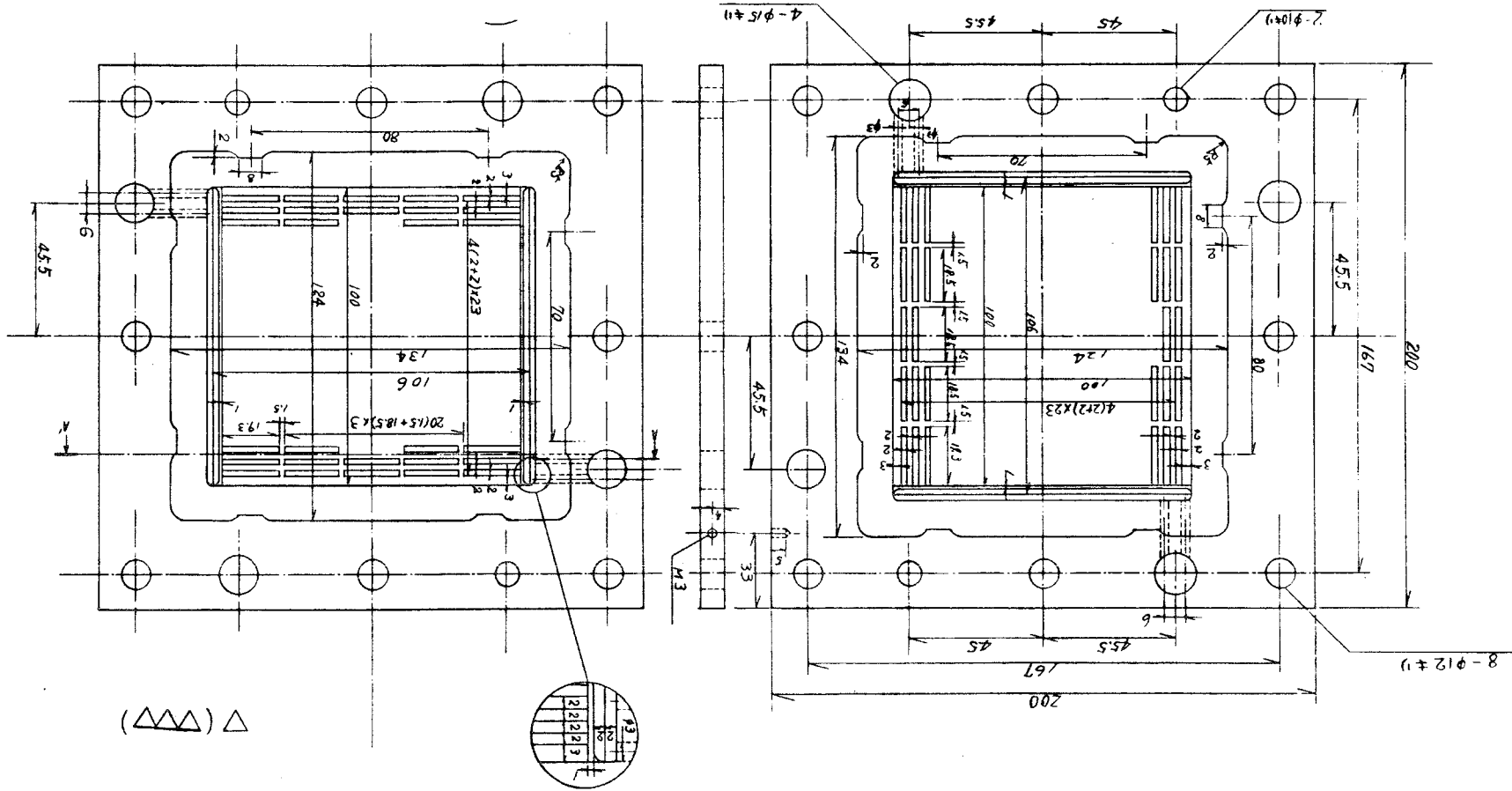
発電電流100 Aで520時間の連続運転の経時変化を第4.1.2-17図に示す。520時間の平均電圧劣化率は0.086 mV/h/セルであるが、スタートした時より370時間経

過した後は，ほぼ横ばいとなりセル電圧の劣化は認められなかった。

またこのセルに用いた電極を同時に電極連続放電試験を行った。その結果は，水素電極の劣化速度が平均 0.024 mV/h ，酸素電極が平均 0.037 mV/h で合計 0.061 mV/h となり，セルの電圧劣化速度に近い値を示している。

このことにより，本セル構造が機能的には問題ないことを確認した。

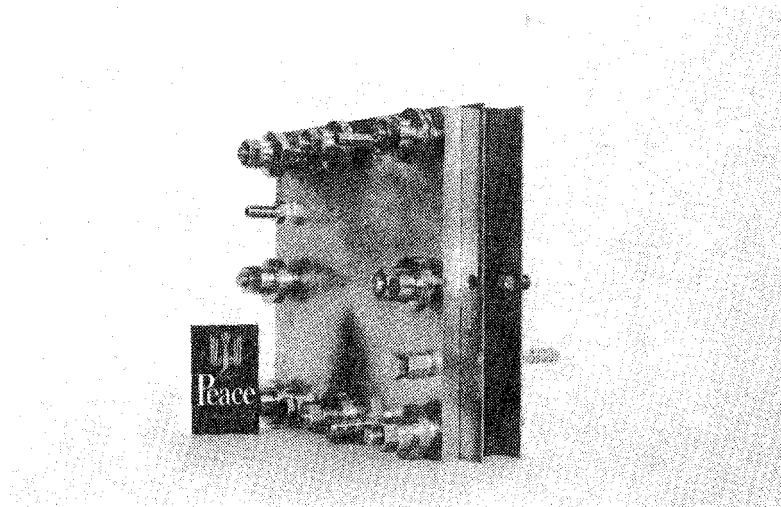
三 角 法



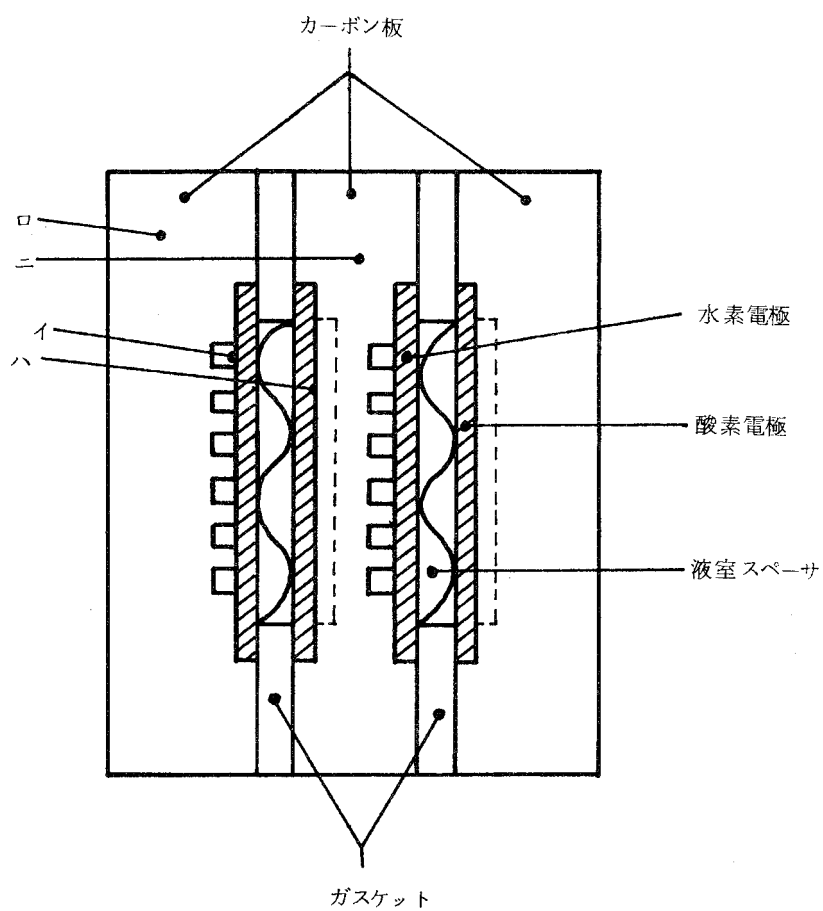
第4.1.2-1図 100 cm² バイポーラプレート

図	名	図面番号	材	材	単位
4	100 cm ² バイポーラプレート	FC30090	6 IS2L		
5	電池				
6	電池				
7	電池				
8	電池				
9	電池				
10	電池				
11	電池				
12	電池				
13	電池				
14	電池				
15	電池				
16	電池				
17	電池				
18	電池				
19	電池				
20	電池				
21	電池				
22	電池				
23	電池				
24	電池				
25	電池				
26	電池				
27	電池				
28	電池				
29	電池				
30	電池				
31	電池				
32	電池				
33	電池				
34	電池				
35	電池				
36	電池				
37	電池				
38	電池				
39	電池				
40	電池				
41	電池				
42	電池				
43	電池				
44	電池				
45	電池				
46	電池				
47	電池				
48	電池				
49	電池				
50	電池				
51	電池				
52	電池				
53	電池				
54	電池				
55	電池				
56	電池				
57	電池				
58	電池				
59	電池				
60	電池				
61	電池				
62	電池				
63	電池				
64	電池				
65	電池				
66	電池				
67	電池				
68	電池				
69	電池				
70	電池				
71	電池				
72	電池				
73	電池				
74	電池				
75	電池				
76	電池				
77	電池				
78	電池				
79	電池				
80	電池				
81	電池				
82	電池				
83	電池				
84	電池				
85	電池				
86	電池				
87	電池				
88	電池				
89	電池				
90	電池				
91	電池				
92	電池				
93	電池				
94	電池				
95	電池				
96	電池				
97	電池				
98	電池				
99	電池				
100	電池				

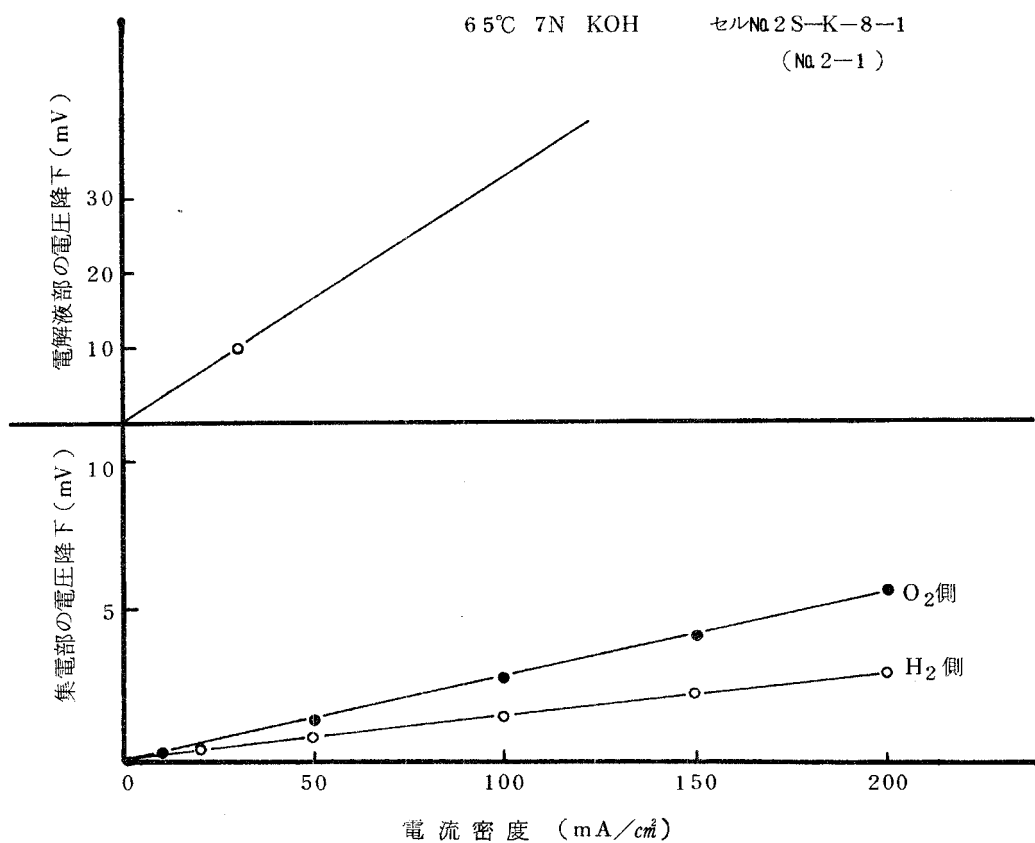
図	名	図面番号	材	材	単位
4	100 cm ² バイポーラプレート	FC30090	6 IS2L		
5	電池				
6	電池				
7	電池				
8	電池				
9	電池				
10	電池				
11	電池				
12	電池				
13	電池				
14	電池				
15	電池				
16	電池				
17	電池				
18	電池				
19	電池				
20	電池				
21	電池				
22	電池				
23	電池				
24	電池				
25	電池				
26	電池				
27	電池				
28	電池				
29	電池				
30	電池				
31	電池				
32	電池				
33	電池				
34	電池				
35	電池				
36	電池				
37	電池				
38	電池				
39	電池				
40	電池				
41	電池				
42	電池				
43	電池				
44	電池				
45	電池				
46	電池				
47	電池				
48	電池				
49	電池				
50	電池				
51	電池				
52	電池				
53	電池				
54	電池				
55	電池				
56	電池				
57	電池				
58	電池				
59	電池				
60	電池				
61	電池				
62	電池				
63	電池				
64	電池				
65	電池				
66	電池				
67	電池				
68	電池				
69	電池				
70	電池				
71	電池				
72	電池				
73	電池				
74	電池				
75	電池				
76	電池				
77	電池				
78	電池				
79	電池				
80	電池				
81	電池				
82	電池				
83	電池				
84	電池				
85	電池				
86	電池				
87	電池				
88	電池				
89	電池				
90	電池				
91	電池				
92	電池				
93	電池				
94	電池				
95	電池				
96	電池				
97	電池				
98	電池				
99	電池				
100	電池				



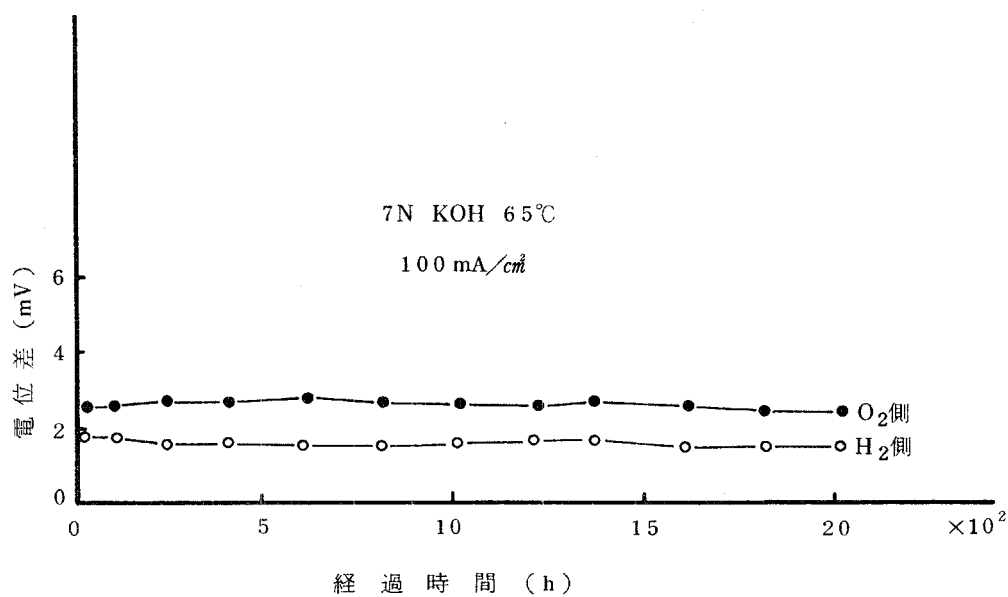
第4.1.2-2図 100 cm^2 セル (2セル積層)



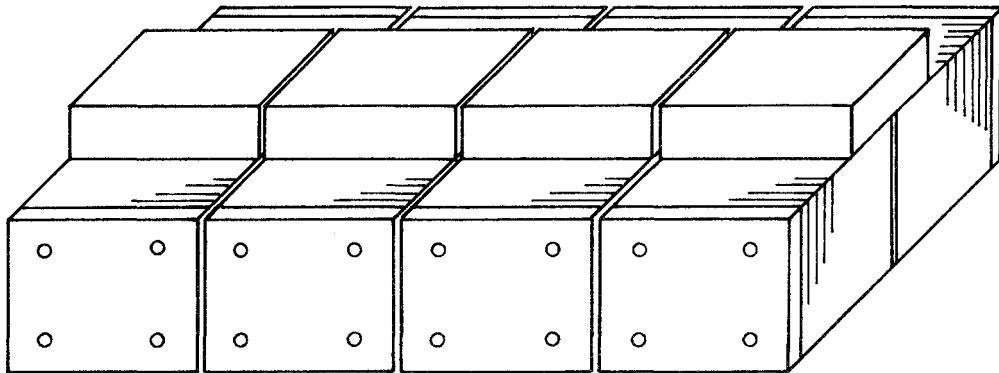
第4.1.2-3図 100 cm^2 2セル積層断面構成



第4.1.2-4図 セル内の抵抗による電圧降下

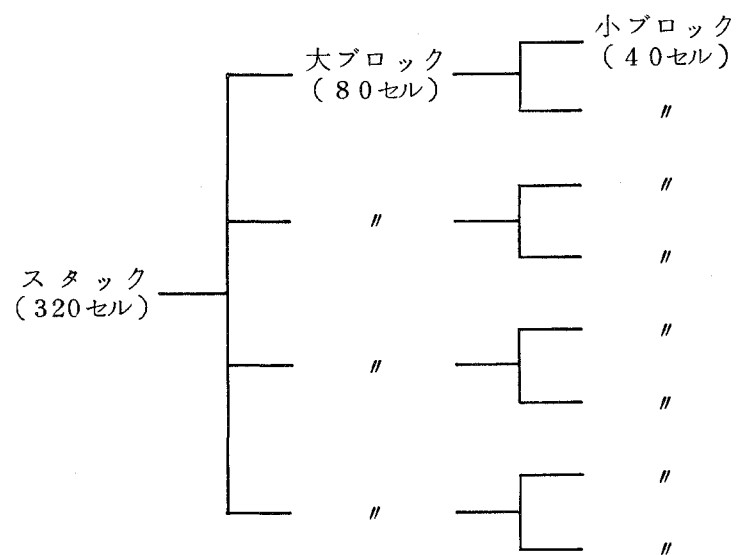


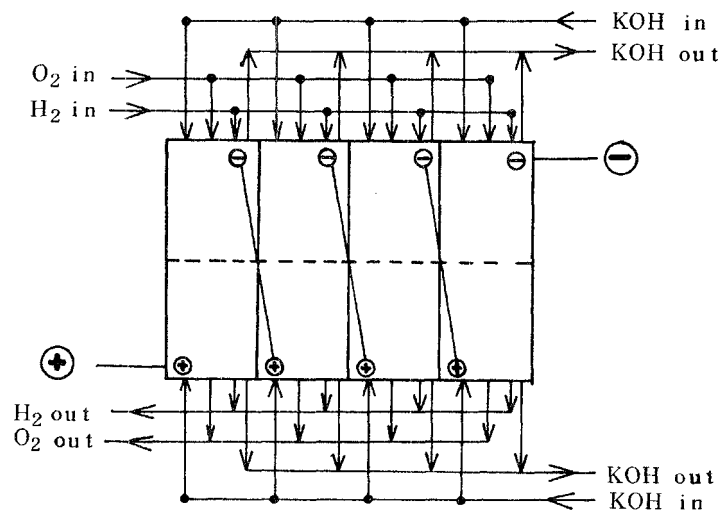
第4.1.2-5図 接触抵抗連続試験経過



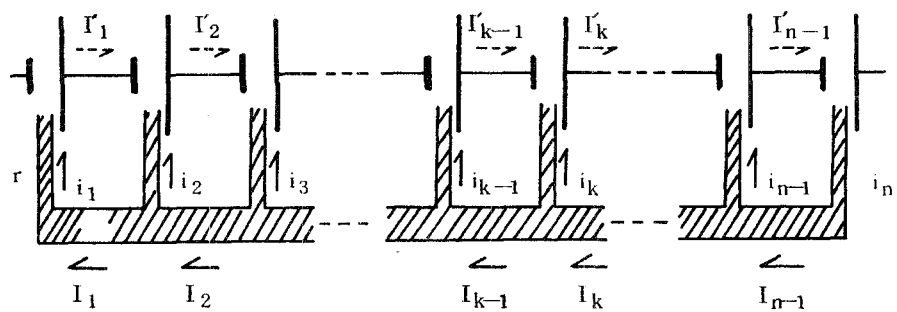
第4.1.2-6図 100 kWセルスタック概念図

第4.1.2-1表 100 kWセルスタックの構成

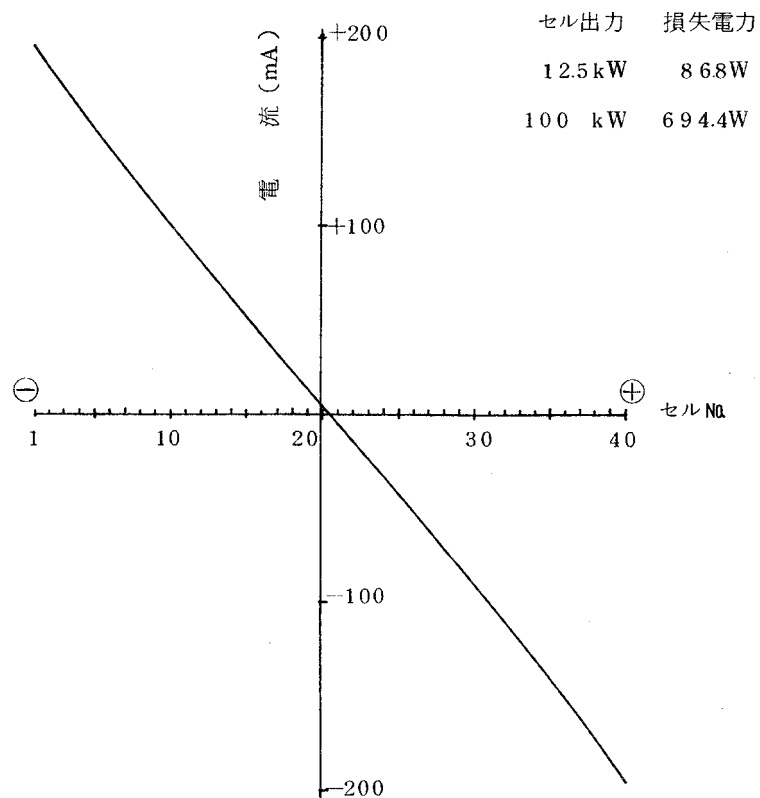




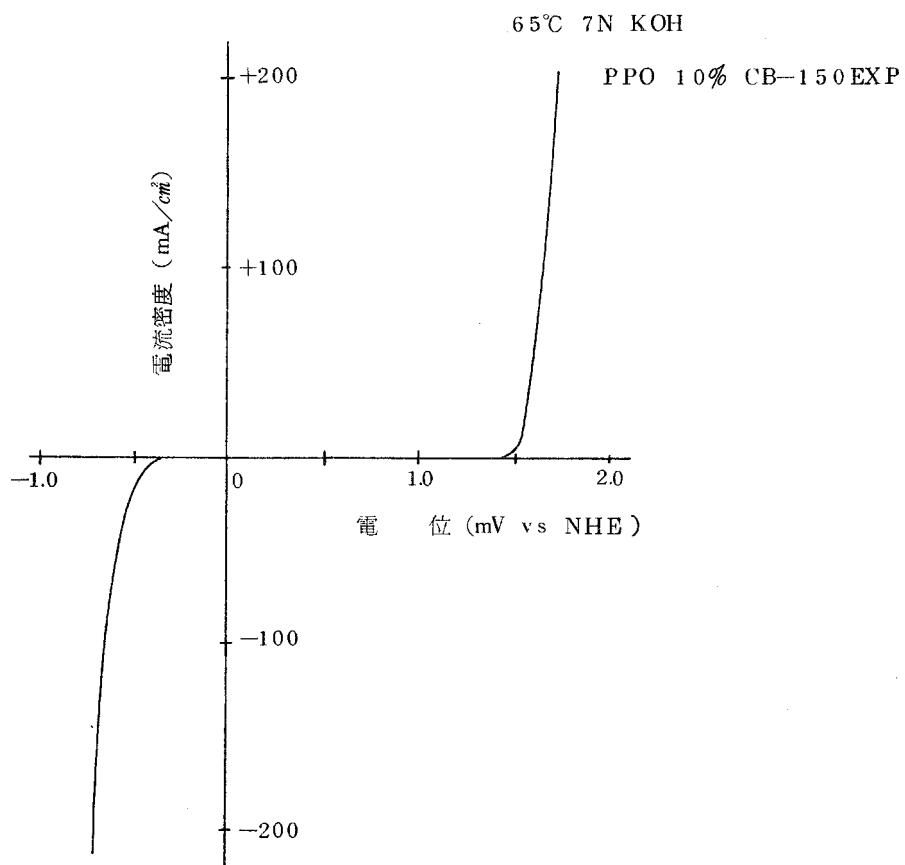
第4.1.2-7図 液, ガス供給排出系統



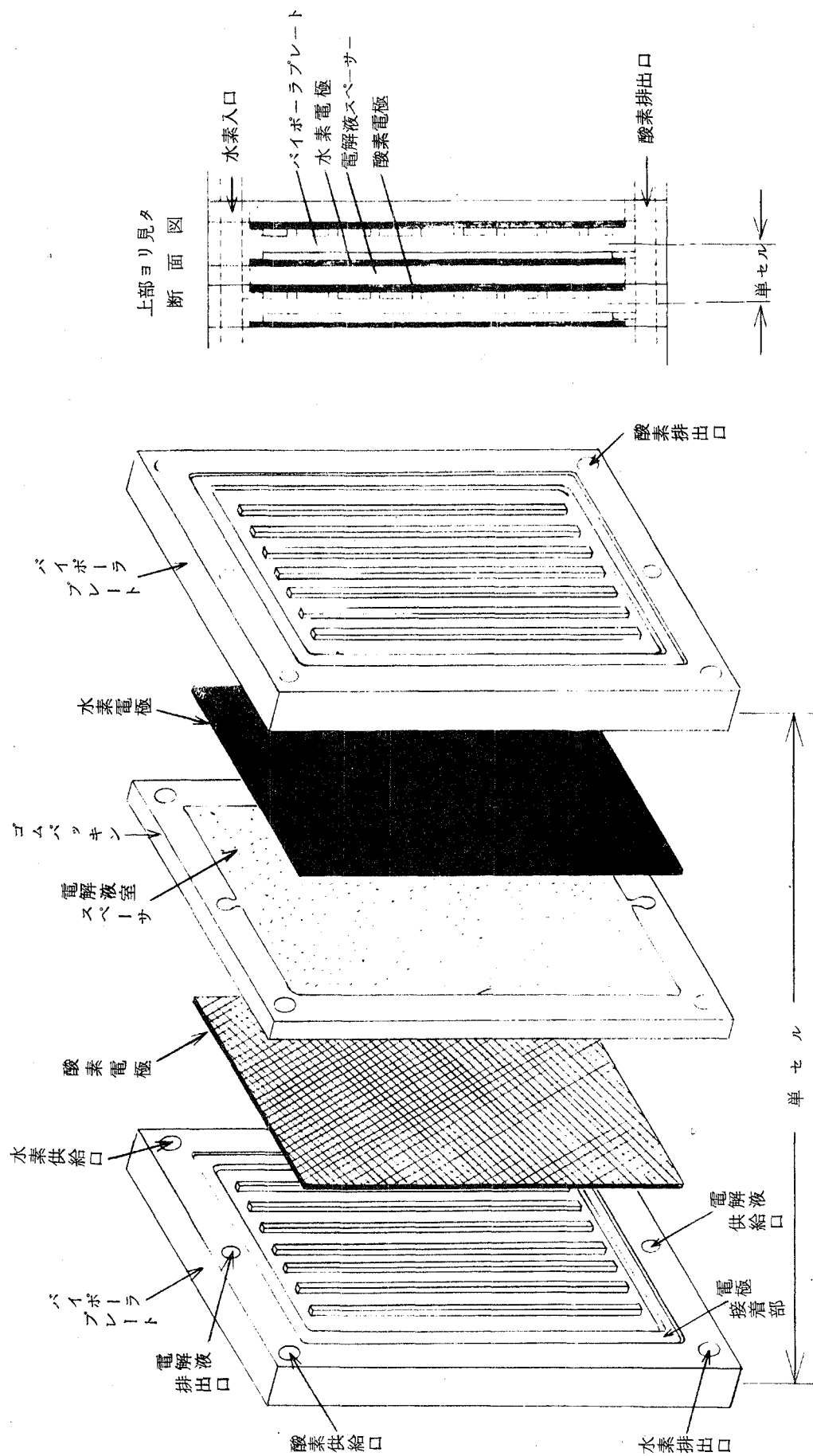
第4.1.2-8図 小ブロック内の電氣的構成



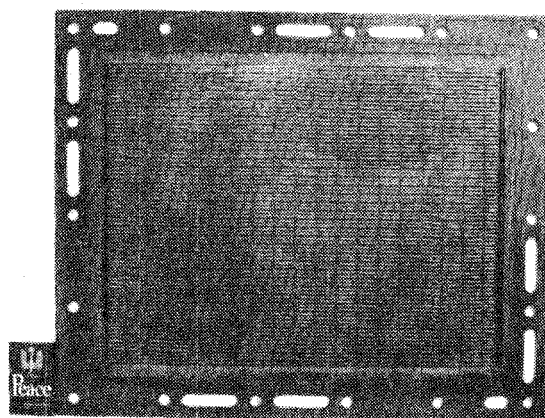
第4.1.2-9図 40セル (12.5 kW) 積層時の漏洩電流



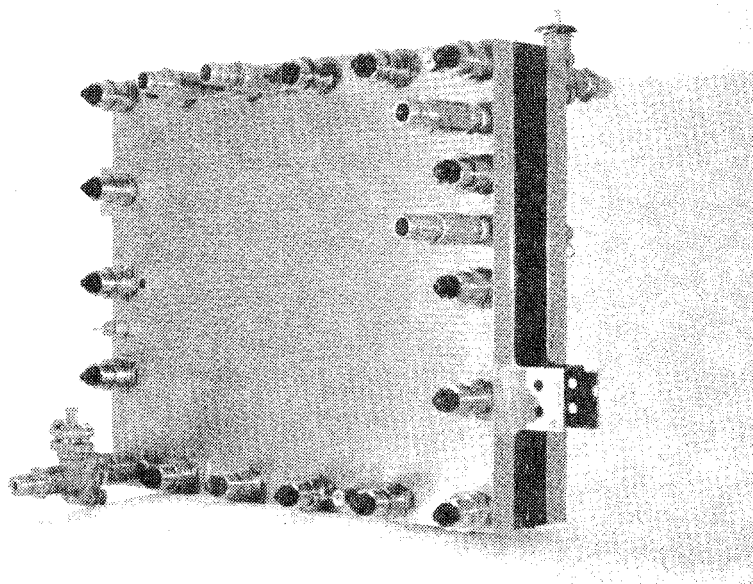
第4.1.2-10図 カーボン板ボルタングラム



第 4.1.2-11 図 バイポーラプレートを使用した単セル構造略図



バイポーラプレート

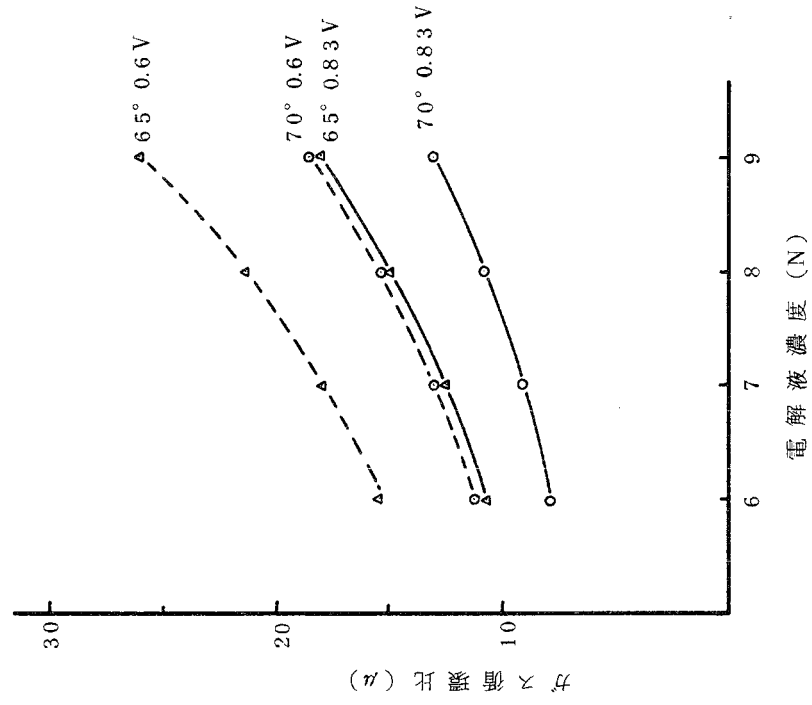


試作電池（４セル積層）

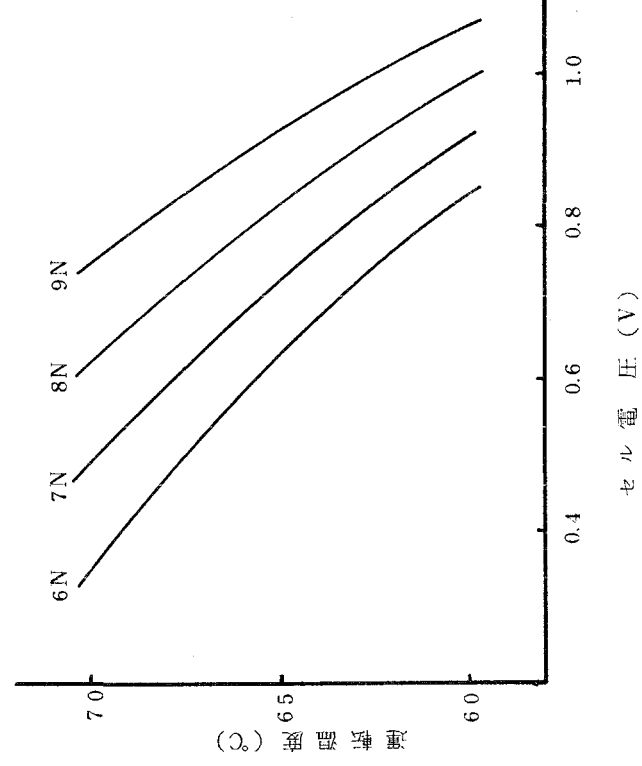
第 4. 1. 2 - 13 図 試 作 電 池

第 4. 1. 2 - 2 表 熱 収 支 計 算 数 値 表

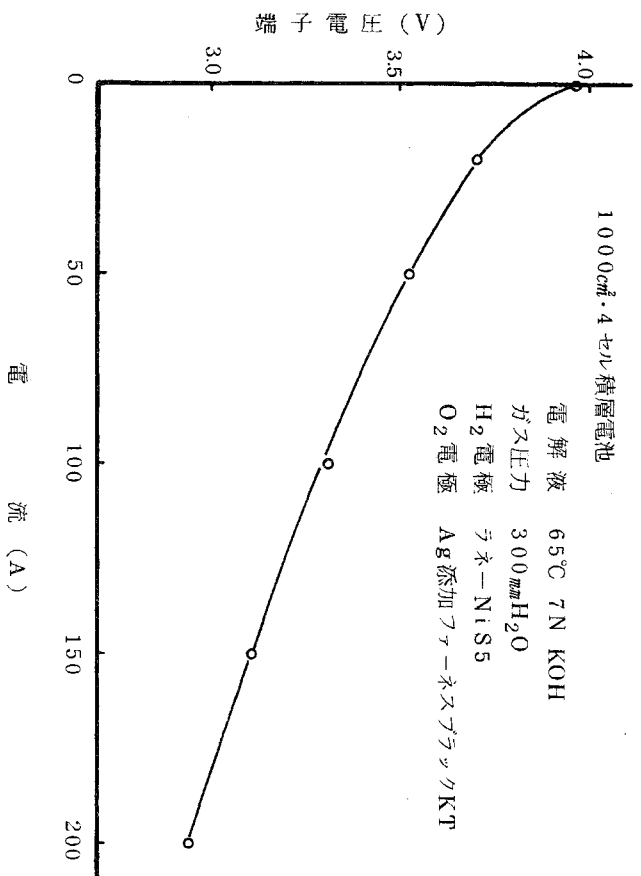
運 転 温 度		6 5 °C	7 0 °C
電解液	セ ル 入 口 温 度	6 0 °C	6 5 °C
	セ ル 出 口 温 度	7 0 °C	7 5 °C
	流 量 (1 セル)	8 0 ml / min	
ガ ス	圧 力	4 0 0 0 mm H ₂ O G = 1 0 5 4. 3 mm Hg abs	
	セ ル 入 口 温 度	3 5 °C	
	セ ル 出 口 温 度	6 8 °C	7 3 °C
	熱 交 出 口 温 度	3 5 °C	
	セル出口水蒸気飽和度	1 0 0 %	
	水 素 供 給 量	1 0 0 3. 2 Nl / min	
	酸 素 供 給 量	5 0 1. 6 Nl / min	
その他	室 温	3 5 °C	
	セ ル 数	3 2 0 セル	
	電 圧 初 期	0. 8 3 V (単セル)	
	末 期	0. 6 0 V (単セル)	
	電 流	4 5 0 A	



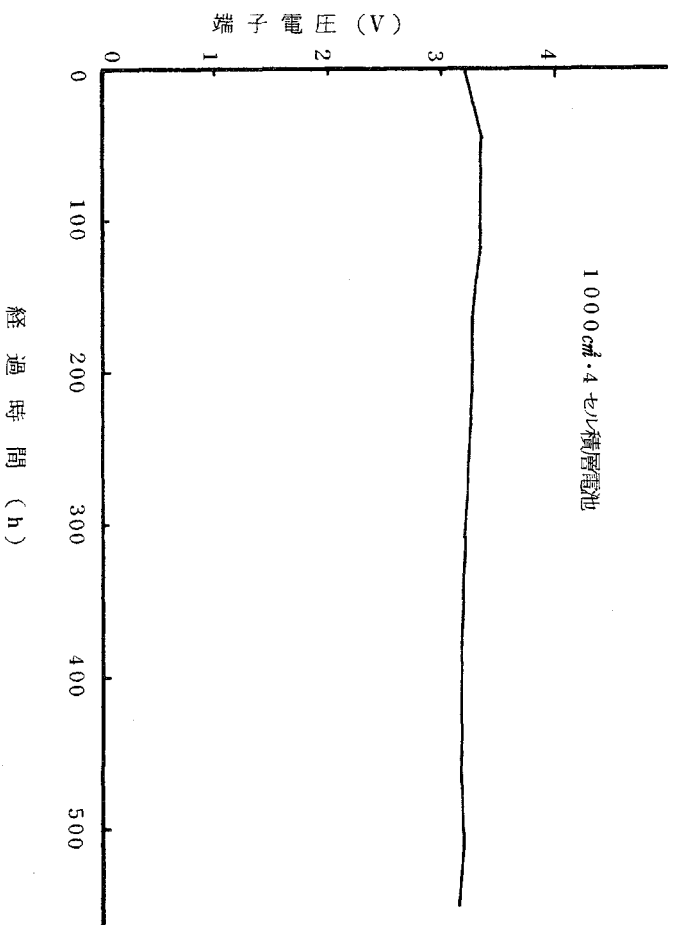
第4.1.2—14図 電解液濃度とガス循環比との関係



第4.1.2—15図 ガス循環比を15倍とした時のセル電圧と運転温度との関係



第4.1.2-16図 I - V 特性



第4.1.2-17図 連続運転経時変化

4.1.3 モールドカーボン板を用いた100 cm²セルの試験

本年度開発したモールドカーボン板(4.2.2(1)bバイポーラプレート用カーボン板の試作参照)を機械加工でバイポーラプレートに製作し,4.1.2(1)aに示す構造と同じ電極作動面積100 cm²の2セル積層電池を組立て,2000 mm H₂Oのガス圧条件で約900時間の連続運転を行ない,セルとしての機能を評価した。

(1) セルの運転

反応ガス圧力を変え,電池の特性変化を調べ,その結果より連続運転のガス圧力を決め連続運転を行った。

a ガス圧力変更試験

イ 実 験

運転条件

電解液:65℃,7規定KOH水溶液

ガス圧:300,1000,2000,2500 mm H₂O

ガス循環流量:水素3ℓ/min,酸素1.5ℓ/min

電 極

水素電極:焼結ニッケル膜ラネーニッケルS5(ドクターブレード法)

酸素電極:焼結ニッケル膜銀添加ファーンズブラックKT(")

ロ 結果及び考察

測定結果は第4.1.3-1図に示す。ガス圧が2000 mm H₂Oまでは電池特性の向上が見られるが,それ以上圧力を上げて特性は上がらない。また集電部の電極とバイポーラプレート間の接触抵抗による電圧降下は,ガス圧力を上げるに従がい徐々に増える傾向を示しているが,ガス圧力が300と2500 mm H₂Oの時の変化値はわずかに0.19 mVと無視できる値であった。

b 高圧の反応ガスによる連続運転試験

ガス圧力変更試験に引続き,約900時間の連続運転試験を行った。

イ 運転条件

電解液：65℃，7規定KOH水溶液

ガス圧力：2000~~mm~~ H₂O

ガス循環流量：水素3ℓ/min，酸素1.5ℓ/min

発電電流：10A

ロ 結 果

セルの初期I-V特性を第4.1.3-2図，セル端子電圧及び集電部の電圧降下（2セル分の水素側と酸素側の合計）の経時変化を第4.1.3-3図に示す。セル端子電圧の劣化率は0.020mV/hセルであった。

c セル内部抵抗の測定

セル内部抵抗を負荷遮断時の電圧変化及び電極間電圧の直接測定法の2つの方法から求めることを試みた。

イ 測定方法

i 負荷遮断法

セルの負荷を遮断すると，セル電圧は瞬時に上昇する部分と，その後おだやかに上昇する部分が観測される。この瞬時に上昇する部分は，セル内の抵抗分極に起因するIR降下と考える。

そこで電磁オシロ（㈱三英製作所製TYPE FR-102）を用いて，遮断特性を測定した。

ii 直接測定法

4.1.2(1)bに記述したと同じ方法により，第4.1.2-3図のイロ，ハ間の集電部の電圧降下を測定した。

ロ 結果及び考察

負荷遮断法による測定結果を第4.1.3-4図に示す。図から見られるように，負荷を遮断した時，瞬時に電圧が上昇する部分がある。この電圧上昇からセル内の抵抗を計算すると次のようになる。

$$0.13\text{ V}/10\text{ A}\div 2\text{ セル}=6.5\times 10^{-3}\ \Omega/\text{セル}$$

一方直接測定法からセル内の抵抗を計算すると次のようになる。

集電部	$1.00\times 10^{-3}\ \Omega/\text{セル}$
電解液	1.14×10^{-3}
バイポーラプレート	0.54×10^{-3}
電 極	1.22×10^{-3}
合 計	$3.90\times 10^{-3}\ \Omega/\text{セル}$

以上の結果ではセル内の抵抗に若干の差があるが、差については今後測定方法及び電流分布の不均一に起因するセルの測定箇所によるバラツキなどについて検討を加えたい。

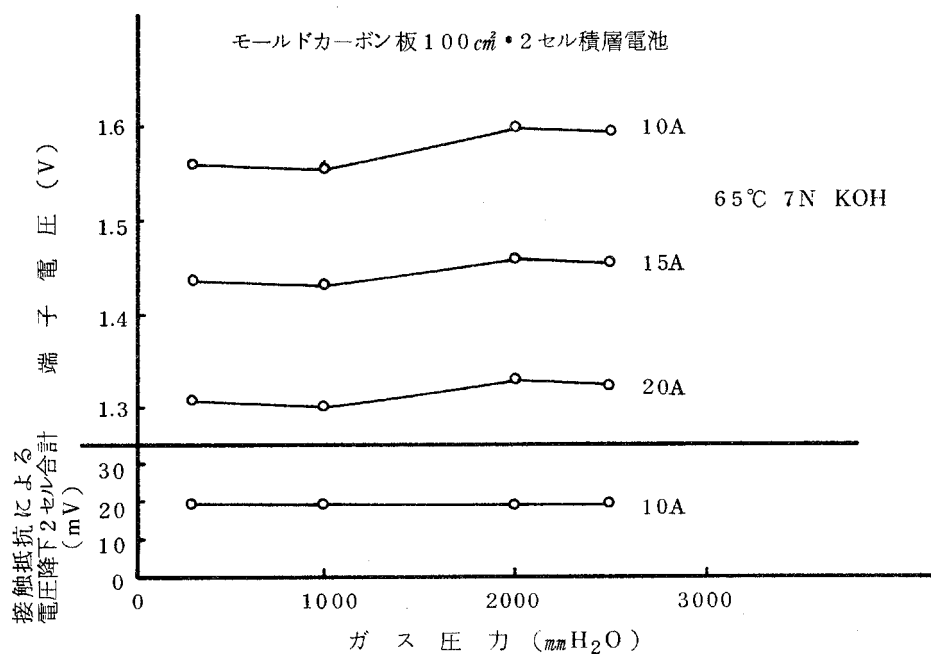
さらにその解析結果から、各部分の抵抗分担を明らかにし、それに基づき各部分の抵抗を減らす努力をしたい。

(2) 結果の検討

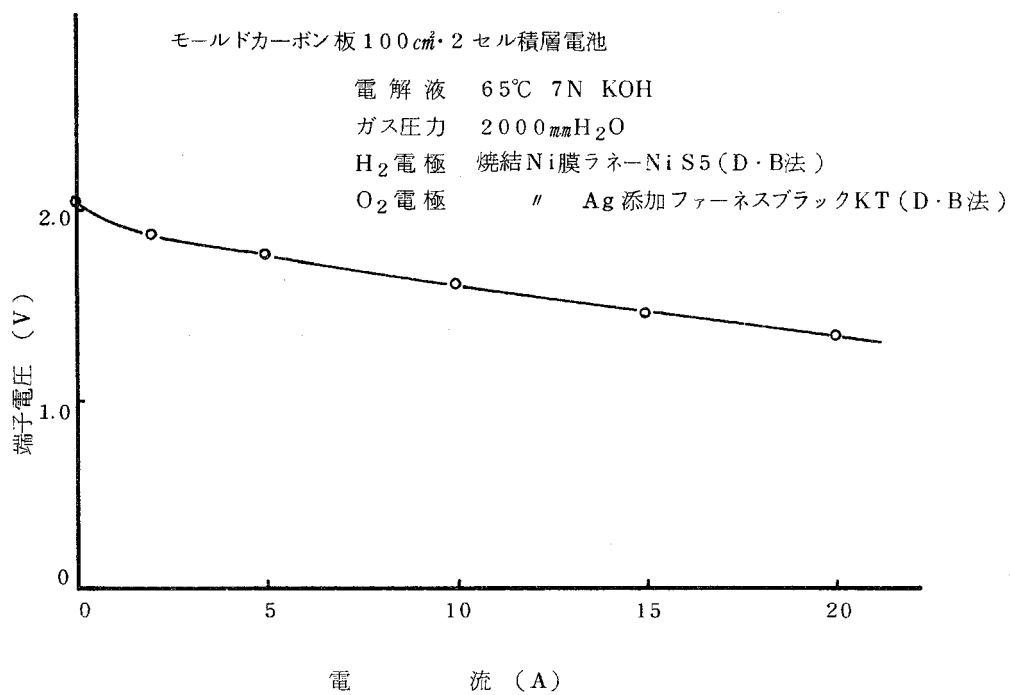
本年度開発したモールドカーボン板をバイポーラプレートに用いたセルの連続運転による電極とカーボン板間の集電部の接触抵抗による電圧降下はわずかに増加の傾向を示しており、その増加量は935時間経過後で5 mVであった。更に長時間の運転を行ない、調査検討する必要がある。

セルの端子電圧の劣化率については、 $0.020\text{ mV}/(\text{h}\cdot\text{セル})$ (接触抵抗による変化を差引いた値)であった。このセルに用いたドクターブレード法焼結ニッケル膜電極の3000 mm H₂Oガス圧条件連続放電試験での劣化速度はラネーニッケルS5水素電極が $0.010\text{ mV}/\text{h}$ (第3.2.1-4表,セルNo.4521),また銀添加ファーンエスブラックKT酸素電極が平均 $0.026\text{ mV}/\text{h}$ (第3.2.1-22表,セルNo.4930~4950(2000時間後の値))であり合計 $0.036\text{ mV}/\text{h}$ とセルの電圧劣化率とほぼ一致した。

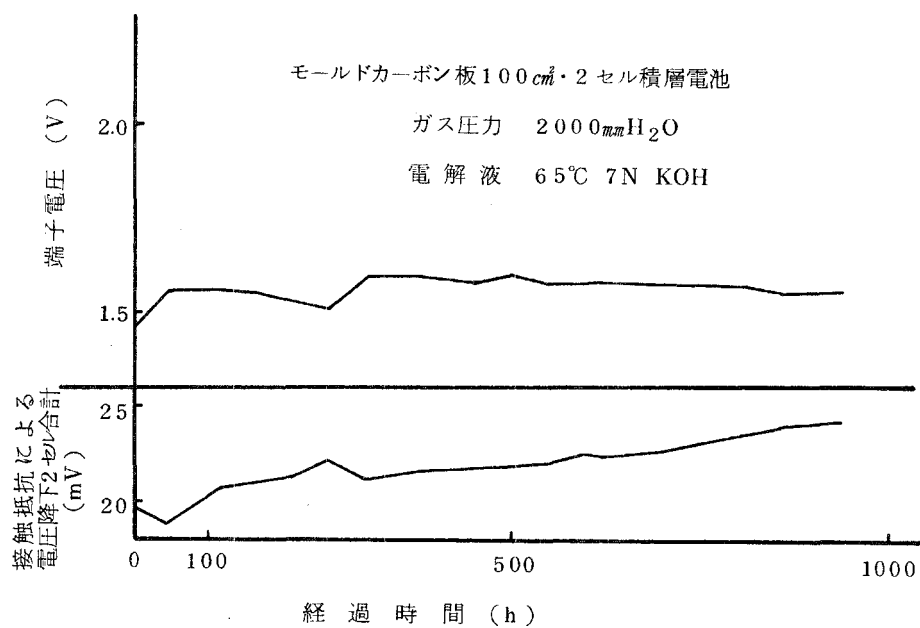
以上のことより高ガス圧条件での本セル構造が機能的に問題ないことを確認した。



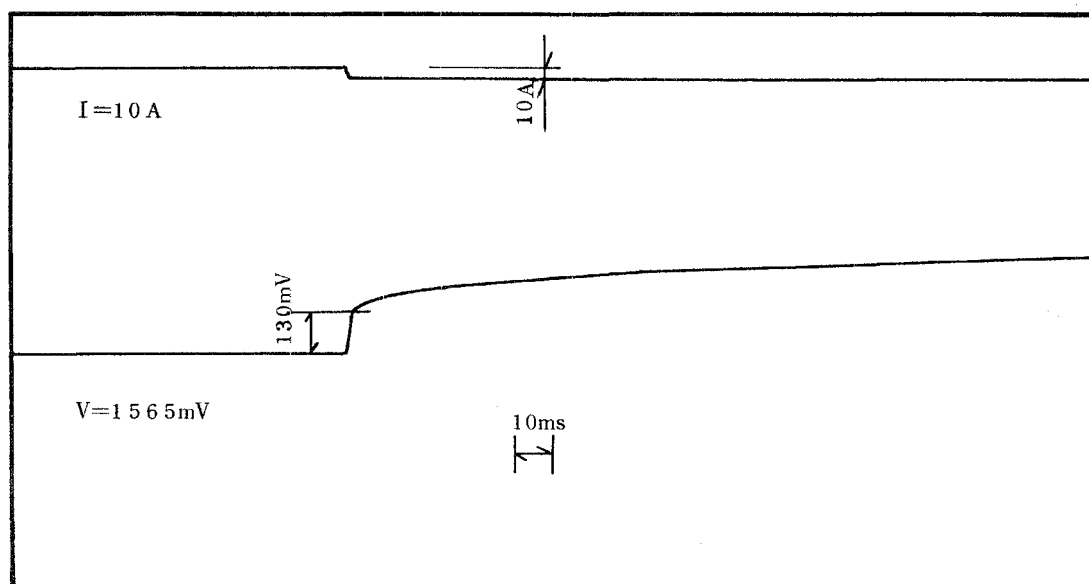
第4.1.3-1図 ガス圧力による特性変化



第4.1.3-2図 I - V 特性



第4.1.3-3図 連続運転経時変化



第4.1.3-4図 モールドカーボン板 100cm^2 ・2セル積層電池の負荷遮断特性

4.2 セル構成部材の研究

セル構成部材については、各種材料（カーボン板、液スペーサ、ガスケット、接着剤、電極）についてその物性を測定し評価すると共に、バイポーラプレート材料であるカーボン板についてその製法を検討した。

4.2.1 構成材料の物性

(1) カーボン板

バイポーラプレートは低コスト、大型化、量産化を考慮すると、モールド成形で製作できることが望ましい。そこで54年度はフラン樹脂を結合剤としたモールドカーボン板について、各種物性を試験した。その結果、耐薬品性に問題があることが判り、55年度はこの改良を主眼にメーカ試作品及び自社試作品について、実使用条件下で長期間耐薬品性を試験し評価した。

また、カーボン板の組成変化を電気化学的に知る手段として、自然電極電位測定、定電流測定、電流電位特性測定を行った。

さらに、カーボン板を接着した際の接着強度を各種カーボン板について測定し、接着剤との適合性を試験した。

a 耐薬品性

イ 実 験

実験方法—微量の酸素ガスをバブリングした80℃、10規定KOH水溶液中に試料を浸漬し、200、500、1000、2000時間後の厚み、重量変化、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。カーボン板は水素ガス、酸素ガス及び電解液に触れているが、電解液に電極から溶け込んだガスのうち水素ガスは存在してもカーボン板に影響を与えにくい、酸素ガスが存在すると酸化反応が起こり影響すると考えられたので、微量の酸素ガスをバブリングしながら実験を行なった。実験中の写真を第4.2.1-1図に示す。

試験材料—試験に供した材料は次の通りである。

- ① ポリフェニレンオキシド樹脂（10％）モールドカーボン板（55年度試作品）
- ② ポリサルホン樹脂（10％）モールドカーボン板（55年度試作品）
- ③ フラン樹脂モールドカーボン板（ニカシール化工機^(株)製、54年度使用品）

測定は各点につき5サンプルを測定し、平均した。

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-2図に示す。ポリフェニレンオキシド樹脂，ポリサルホン樹脂を結合剤としたカーボン板においては，各物性共大きな変化は見られず材料として使用可能と考える。比較のため測定した54年度使用の，フラン樹脂を結合剤としたカーボン板は2000時間で内部に亀裂が発生し，材料として不適であることが判った。（第4.2.1-3図）

なお，上記の材料の他に，フラン樹脂の熱硬化時間を長くしたカーボン板，耐熱アクリル樹脂を結着剤（17%）としたカーボン板についても耐薬品性試験を実施したが，前者は96時間後に，全面にヒビ割れが認められ，0.76%の重量減が観測された。後者は，213時間で試料全部が崩壊し，いずれも使用は不可能なことが判った。

また，カーボンが多量に混合された樹脂の成形では，インジェクション成形は困難なため，コンプレッションにより成形するが，ポリフェニレンオキシド樹脂，ポリサルホン樹脂は熱可塑性樹脂であるので，コンプレッション成形においては成形後金型を冷却する必要がある，量産性に劣る欠点を有する。このため熱硬化性樹脂を結着剤としたカーボン板の開発も望まれるので，この予備検討としてポリブタジエン樹脂をとりあげ，〔日本曹達（株）製 Nisso-PB B-4000〕の耐薬品性を試験した。結果を第4.2.1-4図に示す。図が示すように，曲げ強さの低下，曲げ弾性率の上昇が大きく結着剤としては適用が難しいと思われる。

b 電気化学的特性

イ 自然電極電位測定

カーボン板の素材である，カーボン，結合剤，あるいは含まれる不純物等が，アルカリ溶液中で溶解あるいは酸化等の化学変化をおこすと，自然電極電位に変化が現われることが予想される。これを確認するために下記の実験を行った。

1 実験

被測定カーボン板（ $10 \times 10 \times 4$ ）を 21°C ，10規定KOH中に浸漬し，酸化水銀電極を照合電極として，カーボン板の電位を測定した。試験に用いたカーボン板の種類は次の通りである。

- ① ポリフェニレンオキシド樹脂（10%）カーボン板（CB-150EXP）
- ② ポリサルホン樹脂（13%）カーボン板（CB-150EXP）

ii 結果及び考察

測定の結果を、54年度使用のカーボン板（フラン樹脂モールドカーボン板 ニカシー
ル化工機(株)製 L-420）および53年度使用カーボン板（フラン樹脂含浸焼結カーボ
ン板 東海カーボン(株)製 G-152L）と比較して第4.2.1-5図に示す。

試験した電極の電位はいずれも純カーボン板の電位に近く、また耐薬品性試験において
亀裂が見られたL-420と比較して安定した電位を示しており、耐薬品性が高いことが推
定される。

ロ 定電流測定

共通な電解液通路を持つ直列接続した積層電池では、この通路を通して漏洩電流が発生
し、第4.1.2(2)b項に記したように、1スタック中の真中よりプラス側の単電池には電流
が流れ込み、これによりバイポーラプレートの液通路部に電食が発生する。本実験におい
ては、一定電流をカーボン板に流してその電食量を測定した。

i 実 験

試験条件

- ① 電解液：10規定KOH水溶液，室温
- ② 電流：100 mA
- ③ 放電時間：51時間
- ④ 電極面積：5 cm²

試 料

ポリフェニレンオキシド樹脂（10%）カーボン板（CB150）

ii 結果および考察

測定結果を54年度に使用したフラン樹脂カーボン板L-420と比較して第4.2.1-6
図に示す。50時間後のプラス側カーボン板の電食量は2.3%でL-420よりは少ないが
無視しえない。

電食の対策としては、1つはコーティングが考えられ、これについて次のような予備的
な検討を行った。

試料：テフロンFEPコーティングカーボン板皿（50φ×深さ20 mm）

試験方法：皿の中に7規定KOH水溶液を満し、約10 mmの間隔で対極を浮べ、25 V
の電圧を皿と対極間にかけた。

この状態では初期には $0.01\ \mu\text{A}$ の電流しか流れなかったが、30分後に $4\ \mu\text{A}$ にふえ1ヶ所よりガス発生が観測され、その後急激に電流は増大した。その後さらにもう1ヶ所よりガス発生がみられた。ガス発生個所には、第4.2.1-7図に示すような1 ϕ 程の膜の破壊が観測され、その他小さなピンホールの発生も見られた。この現象は電解液が膜中のピンホールに徐々に浸透し、カーボン表面に到達した時に急激な電流の上昇が観測されるものとする。

以上の実験結果から完全なコーティングの信頼性は低いものと判断され、これ以外の電食対策として第4.1.2.(2)bに記したように、カーボン製バイポーラプレートの周囲に非導電性のプラスチック枠をモールドし、その中に液通路を設ける構造を提案した。

ハ 電流電位特性

カーボン板の腐食電位および腐食電流の大きさを知るために、各種カーボン板について電流電位特性を測定し解析した。

Ⅰ 実 験

試料：用いた試料は次の通りである。

ポリフェニレンオキシド樹脂(13%)CB-150EXPカーボン板

ポリフェニレンオキシド樹脂(10%)CB-150EXPカーボン板

ポリフェニレンオキシド樹脂(10%)CB-100カーボン板

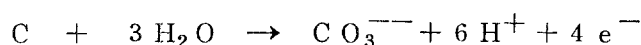
ポリサルホン樹脂(13%)CB-150EXPカーボン板

フラン樹脂カーボン板 ニカシール化工機(株)製L-420

測定方法：7規定KOH水溶液、65℃中にカーボン板(面積 $3.3\ \text{cm}^2$)を浸漬し、酸化水銀電極を照合電極として、ポテンシオスタットを用いて測定した。測定は電極を約15分間電位 $-500\ \text{mV vs Hg/HgO}$ ($+426\ \text{mV vs NHE}$) に保ち、電位が安定した後 $500\ \text{mV/min}$ の速度で $+600\ \text{mV vs Hg/HgO}$ ($+1574\ \text{mV vs NHE}$) まで掃引した。

Ⅱ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-8図に示す。カーボンはアルカリ水溶液中では次の反応により酸化する。



この反応の電位は理論的には水素電位にほぼ等しく、この電位より貴な電位領域において

は酸化反応が進行する。第 4.2.1－8 図の測定結果では，酸素の理論発生電位（1.23 V vs NHE）より卑な電位において，わずかの酸化電流が観測される。この電流はカーボンの酸化電流と見られ，測定した 5 種のうちでは浸漬試験の結果から耐食性に劣る結果が出た L-420 が最も大きく，耐食性との関連が考えられる。しかし，いずれのカーボン板でも酸化電流が見られることから，電食対策が必要である。

c 接着性

結着剤の異なる 3 種のカーボン板について接着強度を比較した。

i 実 験

カーボン板（4×10×50）2 枚を片側重ね接着（接着面積 10×10）したものを 80℃，10 規定 KOH 水溶液の酸素バブリング中に浸漬した。このものを一定時間後に取り出して，万能試験機 TCM-5000（新興通信工業株）を使用し，下記条件で引張りせん断強さを測定した後，最大荷重を接着面積で除して接着強さとした。測定は各点 3 サンプルを測定し，平均した。

- (1) 引張り速さ：5 mm/分
- (2) 測定温度：27℃
- (3) チャック間：30 mm

試料：ポリサルホン樹脂（10%）カーボン板

ポリフェニレンオキシド樹脂（10%）カーボン板

フラン樹脂カーボン板 L-420

接着剤：エポキシ系接着剤（主剤エピコート 828，硬化剤トーマイド）

ii 結 果

2000 時間までの測定結果を第 4.2.1－9 図に示す。54 年度に用いたフラン樹脂カーボン板については著しい強度の低下が見られたが，55 年度に開発したポリフェニレンオキシド樹脂，ポリサルホン樹脂カーボン板については，長期間十分な結着強度を維持することを確認した。

(2) 液室スペーサ

液室スペーサは燃料電池内で次の様な働きをする。

- ・液室スペーサの圧縮による反発力を利用して，電極の撥水層面とバイポーラプレート面

を押しつけ，接触集電を確実にする。

- ・水素電極と酸素電極との接触短絡を防ぐ。
- ・電解液の流れの分布をよくする。
- ・漏れたガスが対極に触れないようにする。

したがってこれらの目的に沿って次の様な特性が要求される。

- ・耐薬品性：80℃，最高10規定のKOH水溶液中で十分な耐食性があること。
- ・親水性：KOH水溶液を注入する時，スペーサ中にガスが滞留すると，電極作動面積の減少や，電極がぬれないため電極からのガス漏れ発生の原因等セルに悪影響をおよぼすのでぬれやすいこと。
- ・圧縮応力と歪量の関係が適正であること：昭和53年度成果報告書（P113，b接触抵抗）に記載した，接触圧力（荷重）と接触抵抗による電圧降下との関係により，バイポーラプレートと電極間は 1.5 kgf/cm^2 の接触圧力が必要である。その圧力のとき，歪量が小さいとセル構成部材（バイポーラプレート，電極，液室スペーサ）の厚み方向に厳しい寸法精度が要求される。
- ・電解液含浸時の電圧降下が少ないこと：電極間の電解液の抵抗は，電池の内部抵抗になるのでセル出力を下げないために極力抑える必要がある。

これらの特性を満たす液室スペーサとして，54年度はポリプロピレン不織布（日本バイリーン㈱製OR125）を選定して1000 cm^2 セルに使用した。しかし運転の結果から，液流路抵抗が大きいこと，セルを水洗乾燥等の休止処理を行うと再運転時にスペーサへの液の浸み込みが悪い（親水性処理効果がなくなる）こと，などの問題点があることが判った。

そこで55年度はOR125の親水性の改良を試みると共に，ポリプロピレンネットを液室スペーサとしてとりあげ，その物性を試験した。ポリプロピレンネットは液室スペーサに要求される性能のうち，漏れガスが対極にふれないようにすることは防ぎえないが，これは電極の耐ガス圧性能を上げることで解決した。

試験は下記項目について実施した。

- a. 親水性 b. 圧縮応力－歪量 c. 圧力永久歪量

a 親水性

ポリプロピレン不織布OR125の親水性を増すために表面をプラズマ処理し，その効果

を確かめた。

イ 実 験

試料作成：OR125を 15×100 に切断し，10規定KOH水溶液中に室温で2時間浸漬した後，水洗乾燥を行なうことにより，市販のOR125にほどこしてある親水性処理物質を除去した。次にこの試料をそれぞれ5，30，120秒間プラズマ処理（処理条件：出力レベル50W，真空度0.2mmHg以下）した。

測定方法：試料の一端を26℃，7規定KOH水溶液中に浸し，そのしみ上り距離を時間経過と共に測定した。

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-10図に示す。この結果からプラズマ処理を2分程度行えば効果あることを確認した。

b 圧縮応力-歪量

イ 実 験

試料：①ポリプロピレン不織布OR125（厚さ1.5mm）を 15×15 に切断して試験片とした。

②14目のポリプロピレン網2枚を70目のポリプロピレン網2枚で挟み試験片とした。

試験方法：万能試験機TCM-5000〔新興通信工業(株)〕を使用し，下記条件における圧縮応力-歪特性を測定した。試験片は良く磨いた黄銅円板（ $14 \times \phi 40$ ）にはさんだ。

①圧縮速さ 0.5 mm/min

②圧縮荷重 0～1.5 kgf/cm²および0～3.0 kgf/cm²

③測定温度 25℃および80℃

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-11図に示す。セルの締付圧力は2kgf/cm²前後なので，この附近での荷重当りの変形量が大い方が，セルおよび電極に要求する厚さ精度が小さくてすむ。

55年度のセルに用いたポリプロピレンネットはポリプロピレン不織布に較べて，2 kgf/cm²

前後での変形量の変化が小さく，さらに弾性のある網を必要とする。

c 圧縮永久歪

セルが運転される間は，液室スペーサは適正な反発力を維持していなければならない。
そこで2000時間までの圧力永久歪を測定した。

イ 実 験

試料：圧力応力-歪量測定と同じ構成のポリプロピレン網

試験方法：JISK6301に準じ，ステンレス板で試料をはさみ，25%圧縮変形させたものを80℃，10規定KOH水溶液中に浸漬し，一定時間後に取り出して圧縮永久歪変形率を測定した。第4.2.1-12図に測定用の治具を示す。変形率は次式により計算した。

$$CS = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

CS；圧縮永久歪率(%)
 t_0 ；試験片の原厚(mm)
 t_1 ；試験片を圧縮装置から取り出し，
30分後の厚さ(mm)
 t_2 ；スペーサの厚さ(mm)

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-13図に示す。(測定値は4サンプルの平均) この結果では，変形率が2000時間で60%近くに達している。セルは運転温度の変化に伴い膨張収縮を繰返すが，低温作動時にはカーボンバイポーラプレートと電極との接触圧が十分でなくなる恐れもある。しかし第4.1.2(1)項に記したように，2000時間のセル運転経過からは接触抵抗にはなんらの変化もみられないことから，圧縮永久歪は小さい方が望ましいものの現在の物性値でも，支障はないと考える。

(3) ガasket

ガス，液のシール方法として，接着シールとガasketシールなどが考えられる。ここではガasketシール用として使用されるゴム材について検討した。

このゴムは高温(80℃)，高濃度(10規定)のKOH水溶液，反応ガスの水素ガス，酸素ガスと単独又は共存した状態で接触する。これらのものに触れた時，ガasketとし

での機能劣化を起こしてはならない。またシール部の温度変化に伴う寸法変化を吸収させるため、圧縮永久歪の小さいゴム材料が要求される。これらの点に留意し、54年度は各種ゴム材料を試験した結果、ニトリル系ゴム（日本オイルシール工業㈱製A923）を選定した。しかしながらこのゴム材も2000時間の浸漬試験後に表面が溶解することがわかり、長期の使用には必ずしも十分でないと判断した。そこで55年度は、より優れたゴム材料を求めて、次の2種類を選定した。

EPR系ゴム 日本オイルシール工業㈱製 E617

ブチル系ゴム 藤倉ゴム工業㈱製 試作品

これらのゴム材料について、次に示す項目の試験を行ない評価した。

a 耐薬品性 b 圧縮永久歪特性

a 耐薬品性

イ 実 験

3号ダンベル形状に切断した試験片を、微量の酸素ガスをバブリングした80℃、10規定KOH水溶液中に浸漬し、100、200、500、1000及び2000時間後の重量、厚さ、硬度、引張強さ、および伸びを測定した。

硬度の測定はJISK6301（5.2 スプリング式硬さ試験）に従った。引張り強さ、伸びの測定は万能試験機TCM-5000（新興通信工業㈱）を使用し、下記の条件で4サンプルずつ測定し平均した。

① 引張り速さ；200 mm/min

② 測定温度 ；18～25℃

引張り強さ及び伸びはJISK6301-1975に規定された方法で求め、測定値を大きいものから順に並べて、それぞれ $S_1 > S_2 > S_3 > S_4$ とし、次式を用いて計算した。

$$T_B \text{ 又は } E_B = 0.5 S_1 + 0.3 S_2 + 0.1 (S_3 + S_4) \quad T_B : \text{引張り強さ}$$

E_B : 伸び率

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-14図に示す。また比較のため昨年度に選定したニトリル系ゴム（日本オイルシール工業㈱製A923）の昨年度の測定結果も合せて同図に示す。

ブチル系ゴム試作品は重量および厚みの減少が大きい。ニトリル系ゴムA923は引張

り強度，伸び，厚みの減少が大きい。一方 E P R 系ゴム E 6 1 7 は 2 0 0 0 時間経過後も物性の変化が小さく，耐薬品性は前二者より優れていると判断される。

b 圧縮永久歪

イ 実 験

測定方法は第 4. 2. 1 (2) c 項に記した方法と同じである。測定は各点 4 サンプルで行った。

ロ 結果および考察

測定結果を第 4. 2. 1 - 1 5 図に示す。また 5 4 年度に測定したニトリルゴム A 9 2 3 の結果も同図に示す。耐薬品性の良かった E 6 1 7 は A 9 2 3 より永久歪が大きいが使用し得る範囲にあり，耐薬品性が良好なことを考慮すると，A 9 2 3 より優れていると判断される。

(4) 接着剤

接着強度はセルの強度を決定する主要な因子の一つである。本研究では従来使用しているエポキシ系接着剤を含めたいくつかの新しい接着剤について，その接着強度を測定した。

a 各種セル構成材料とカーボン板との接着強度

従来使用しているエポキシ系接着剤（主剤エピコート 8 2 8 ，硬化剤トーマイド）を用いて，各種セル構成部材とカーボン板との接着強度を 2 0 0 0 時間実使用条件下で試験した。

イ 実 験

試料：カーボン板（L 4 2 0 ： 4 × 1 0 × 6 0 ）と各種セル構成部材を片側重ね接着（7 0 ℃ 5 時間硬化）したもので，材料組合せは次の通りである。

カーボン板－カーボン板

〃 ー酸素電極（液側ラネーニッケル層）

〃 ー水素電極（ 〃 ）

〃 ーグラファイト膜

〃 ーゴム板（A 9 2 3 ）

測定方法：試料を耐薬品性試験と同じ条件で浸漬し，同じ時間間隔で引張りせん断強度

を万能試験機 TCM-5000(新興通信工業㈱)を使用して下記条件で各点 3 サンプル測定した。接着強さは最大荷重を接着面積で除した値で示した。

引張り速さ 5 mm/分

測定温度 18 ~ 28℃

チャック間 30 mm

ロ 結果および考察

測定結果を第 4.2.1-16 図に示す。ただしこの結果はカーボン板同志の接着強度データを除いては、すべて接着部以外で破断しているため真の接着強度を示していない。しかし接着強度は測定値以上であることは明らかであるので、接着強度はカーボン板同志を除いては十分と言える。カーボン板同志の接着強度のみ著しい低下を示した原因についてはさだかでないが、カーボン板以外の材料は弾性が非常に大きいため、熱膨張率のちがいによる接着界面に加わるせん断力はカーボン板と接している面のみに加わるのに対し、カーボン板で接着層の両面が挟まれた場合は、せん断力が倍加されるためとも考えられる。

b 新接着方式の試み

従来使用しているエポキシ系接着剤は液状でべたつくことや、可使時間が室温で 2 時間程度と短く作業工程に時間的制限があるなどの欠点がある。そこで 54 年度には耐アルカリ性のあるものの中から取り扱いやすく、可使時間が長い接着剤として次のものを選定した。

◎液状の接着剤

接着部に液状の接着剤を塗布した後、接着能力を低下させない温度で熱処理することにより、接着剤の流れやべたつきをなくすことができる。またこの状態で長時間の保存が可能であり、接着時にはただ単に重ね合せ、所定の圧力と温度を加えることにより接着可能である。

① NCO150〔京都セラミックス㈱〕

② 主剤 XB2879A, 硬化剤 XB2879B〔日本チバガイギー㈱〕

◎クロス基材に含浸した接着剤

この種のものは、特にバイポーラプレート間の接着に用いるもので、クロス基材は隣接したバイポーラプレートの短絡を防ぐ働きをももたせられる。この接着剤についても可使

時間が長く，取り扱いやすい。

① EPP516〔株寺岡製作所〕

② 耐熱EPP〔株有沢製作所〕

55年度は以上の接着剤を用いてカーボン板を接着し，その強度を測定した。

イ 実 験

カーボン板（L420， $4 \times 10 \times 60$ ）どうしを片側重ね接着（接着面積 11×10 ）したものを次の条件で硬化させた。

NC0150：Bステージ化 80℃ 10時間—接着 150℃ 90分

XB2879A—XB2879B：125℃ 30分

EPP516：150℃ 1時間

耐熱EPP：150℃ 5時間

以上の試料を万能試験機TCM-5000（新興通信工業株）を使用し，下記条件で引張りせん断強さを測定した後，最大荷重を接着面積で除して接着強さとした。試料は各サンプルについて3個測定し平均値をとった。

引張り強さ 5 mm/分

測定温度 25℃

チャック間 30 mm

ロ 結果および考察

測定結果を第4.2.1-1表に示すがいずれも十分な強度を示した。しかしながらこれらの接着剤は硬化温度が125～150℃と高く，接着時に電極はその温度にさらされるが，ラネーニッケル水素電極を120℃以上で処理するとわずかではあるが特性劣化が見られること（54年度成果報告書参照），全接着方式のセル構造の場合は，150℃で耐熱性のある液スパーサを必要とすること（54年度および55年度に用いた液スパーサはポリプロピレンで耐熱100℃）などの点より，これらの新接着剤の適用は断念した。従来使用の接着剤の，可使時間が短いことによる作業工程の制限は，セル構造を全接着方式からガスケットシール方式に変更するに伴ない解決された。

(5) 電 極

電極はバイポーラプレートと接着により一体化される。従って線膨張係数が等しいことが望ましい。このため電極の線膨張係数を測定し検討データとした。

a 実 験

試料：次の3種の電極を測定した。

①焼結ニッケル膜付酸素電極（焼結ニッケル－フェーネスブラックKT－グラファイト）

②ニッケル網付酸素電極（ラネーニッケルD2－フェーネスブラックKT－グラファイト）

③ “ 水素電極（ラネーニッケルD2－ラネーニッケルS5－グラファイト）

試験方法：TMA引張荷重法によった。

b 結果および考察

測定結果を第4.2.1表に示す。この値はカーボンプレート（PPO13%）の線膨張係数 $2.3 \times 10^{-6}/K$ より大きい。〔4.2.2(1)aロⅢ参照〕このためカーボン板と高い温度で接着すれば冷却時に引張られ、逆に室温で接着すれば、運転時にたわむ傾向にある。電極はたわみ方向には比較的強いものであるが、できるだけ、線膨張係数が等しいようにすることが望ましい。

(6) 結果の要約

a カーボン板

54年度に用いたフラン樹脂を結合剤としたカーボン板は、長期間の耐薬品性に劣ること、55年度に試作したポリフェニレンオキシド樹脂またはポリサルホン樹脂を結合剤としたカーボン板は長期使用に耐えうることが判った。

また上記三種カーボン板の電気化学的特性を測定した結果、自然電極電位の安定性、電流電位特性における酸化電流の大きさが、耐薬品性と関連があることが判った。さらに定電流通電試験の結果から、55年度試作カーボン板においても電食は無視しえないこと、対策としてカーボン表面をコーティングすることは効果がうすいことが判明した。

カーボン板の接着強度については、55年度試作カーボン板を用いれば、従来のエポキシ系接着剤で、十分な強度が長期間維持されることが判った。

b 液室スペーサ

55年度液室スペーサとして用いたポリプロピレン網は、液流路抵抗が小さいが、圧縮力に対する変形量が小さいこと、また圧縮永久歪が大きいことがわかり、実使用上は問題がなかったものの、これら物性の改良が必要である。

c ガスケット

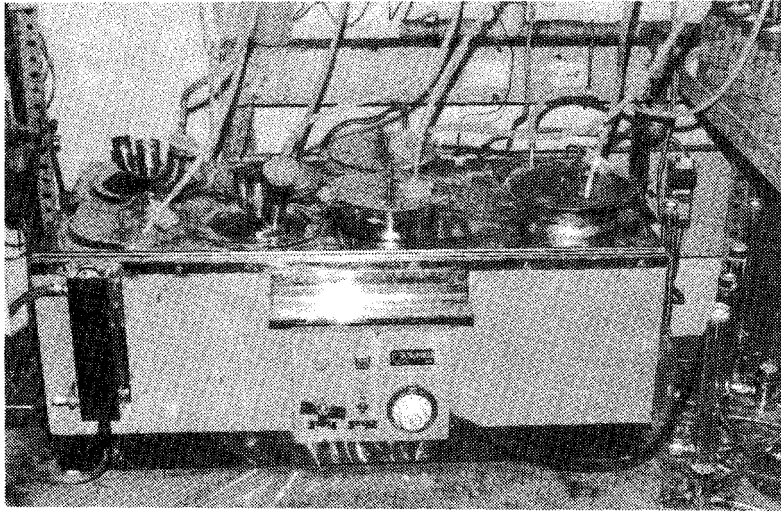
EPR系ゴムのうちE617（日本オイルシール社製）が54年度に選定したニトリル系ゴムのA923（日本オイルシール社製）より耐薬品性に優れ、圧縮永久歪が若干大きいものの総合的には優れていると判定した。

d 接着剤

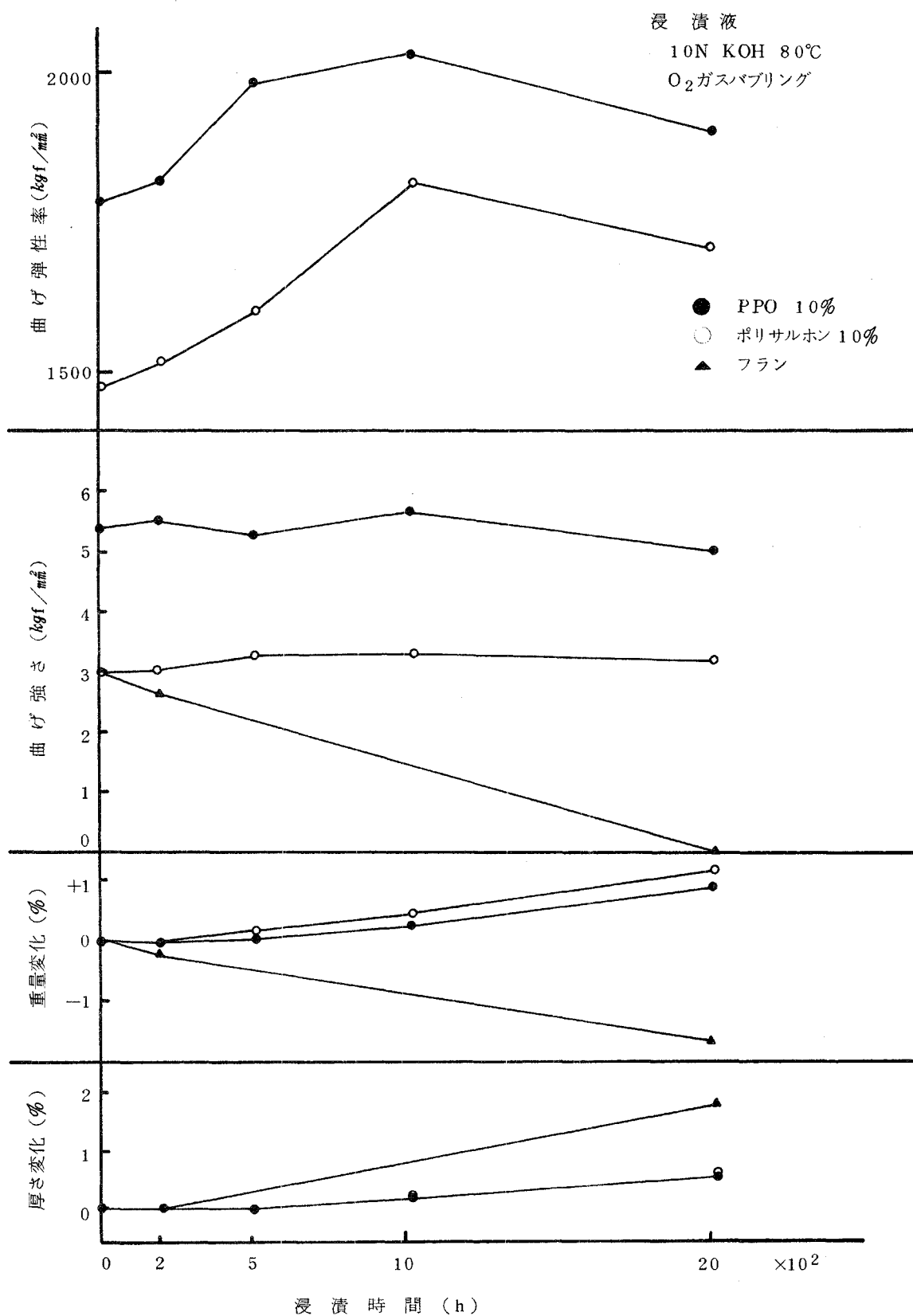
可使時間が長く、また接着作業の効率化が期待できるいくつかの新らしい接着剤を試みたが、接着強度は十分なもののいずれも硬化温度が高く、電極に悪影響を及ぼすおそれがあるので、使用を断念した。従来の接着剤が可使時間が短いことによる作業工程の制限は、セル構造をガスケットシール方式に変更するに伴ない解決された。

e 電 極

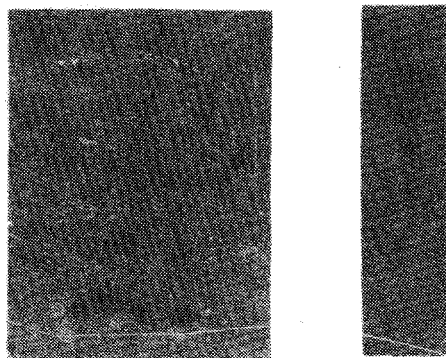
電極の線膨張係数を測定した結果、カーボン板の約8倍の値を示した。できれば、カーボン板の線膨張係数を電極のそれに近づけることが望ましい。



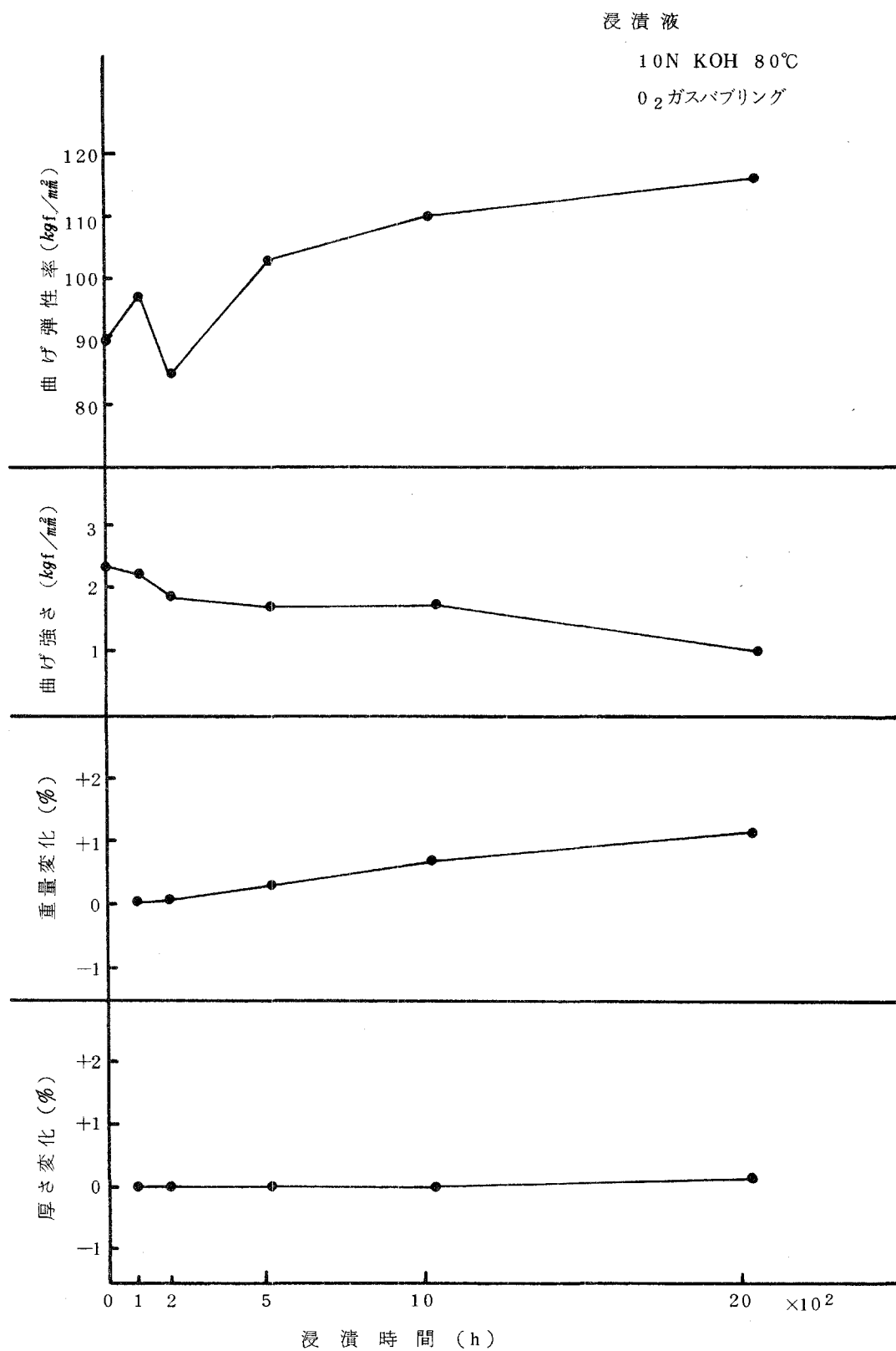
第4.2.1-1図 モールドカーボン板浸漬試験



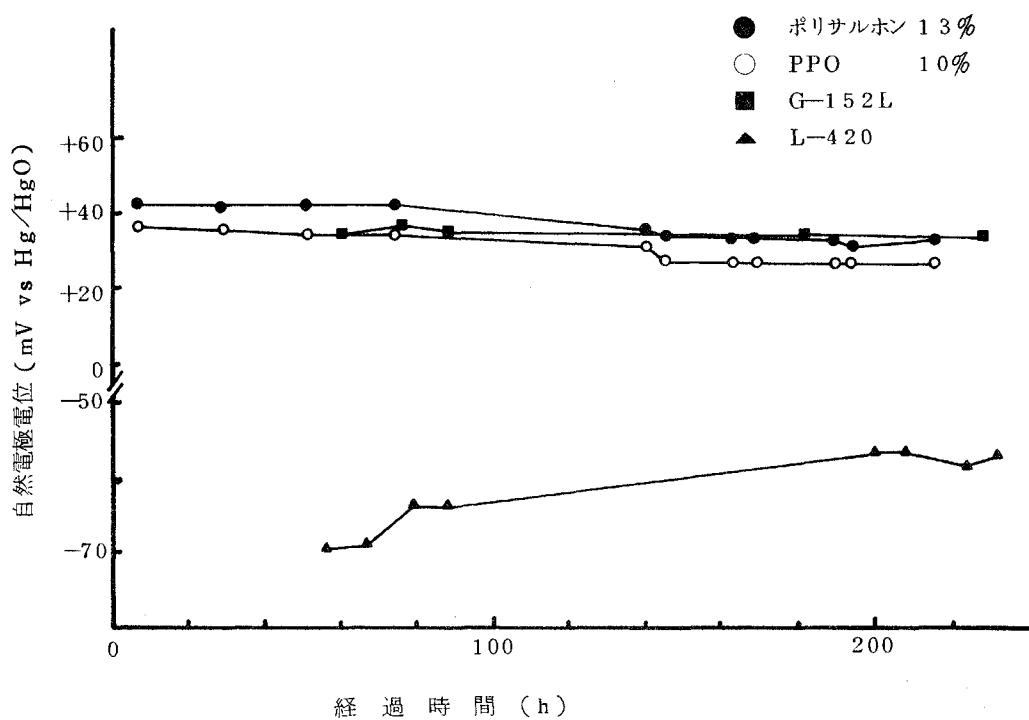
第4.2.1-2図 モールドカーボン板の耐薬品性



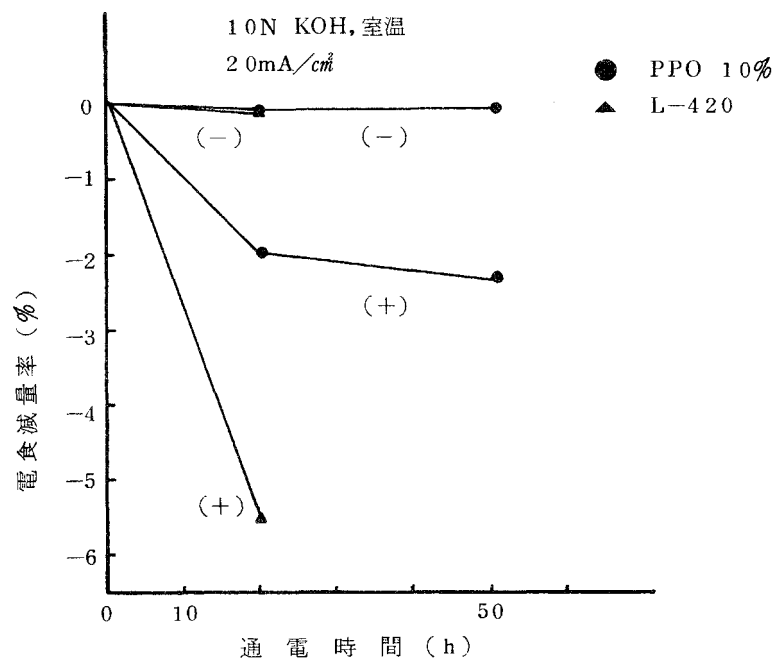
第4.2.1-3図 フラン樹脂カーボン板2000時間後



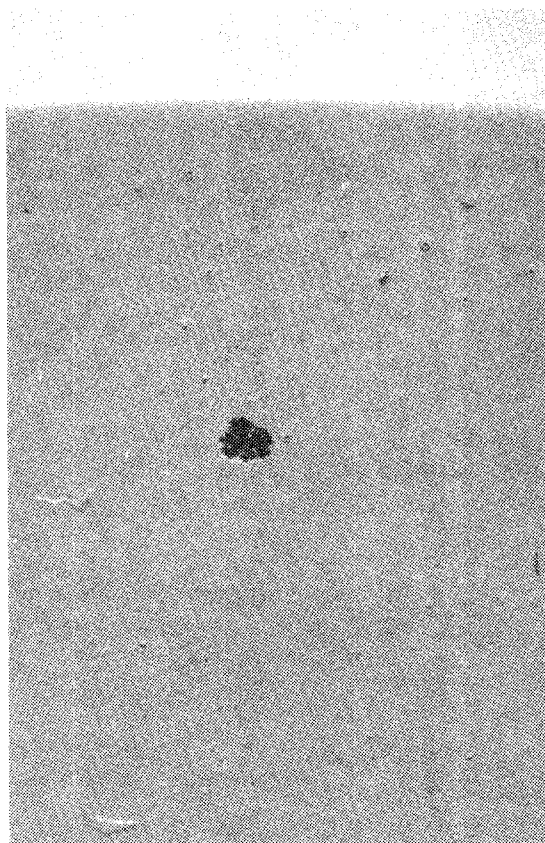
第4.2.1-4図 ポリブタジエン樹脂の耐薬品性



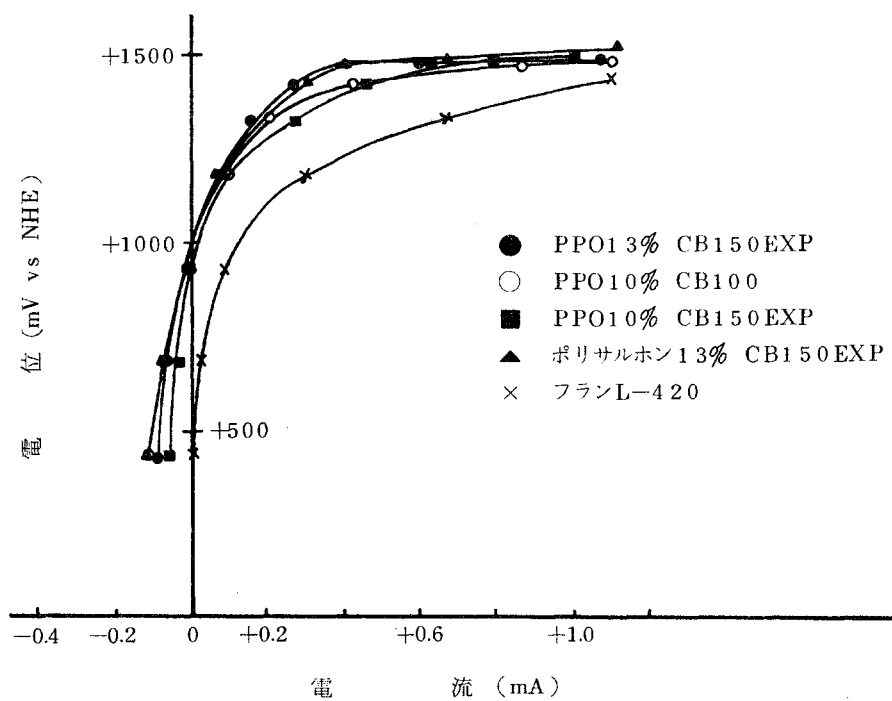
第4.2.1-5図 カーボン板の自然電極電位



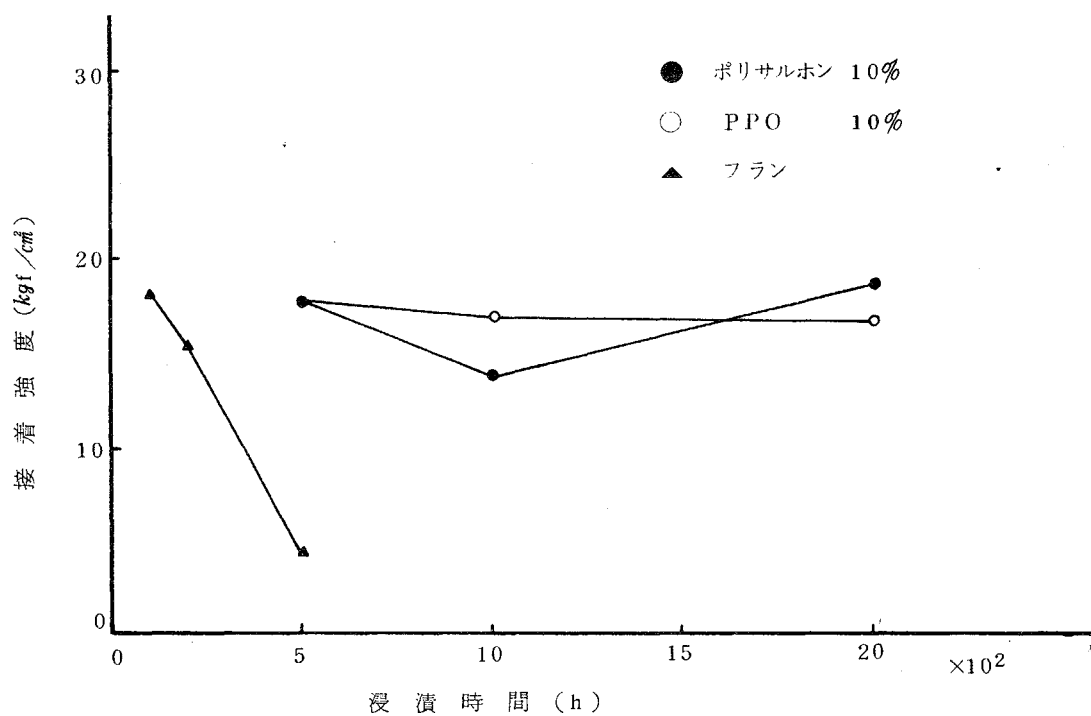
第4.2.1-6図 カーボン板の電食量



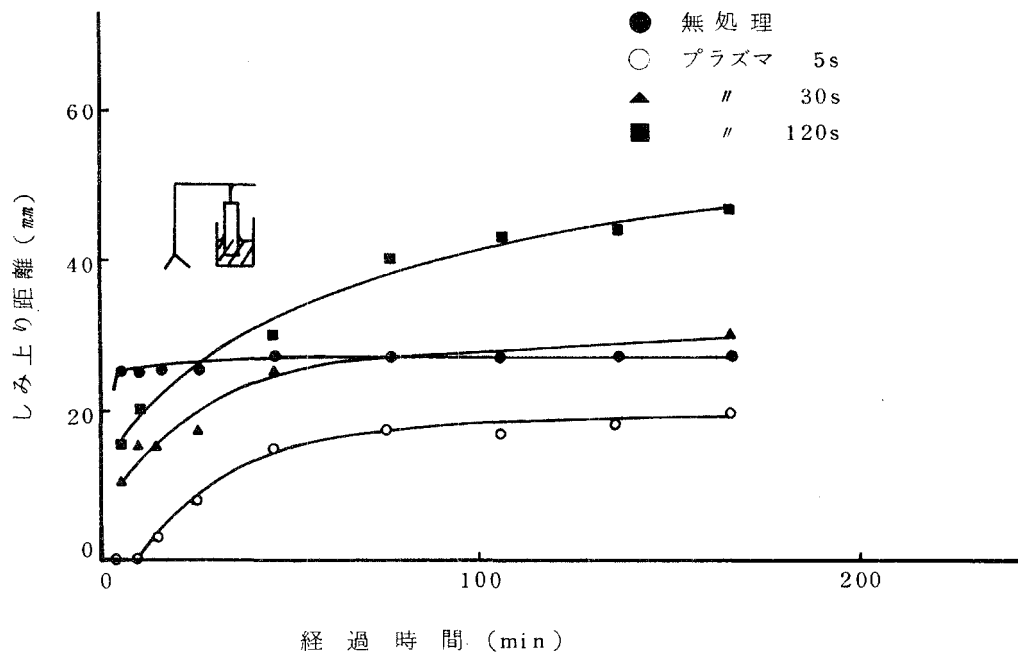
第4.2.1-7図 FEPコーティング膜の破壊



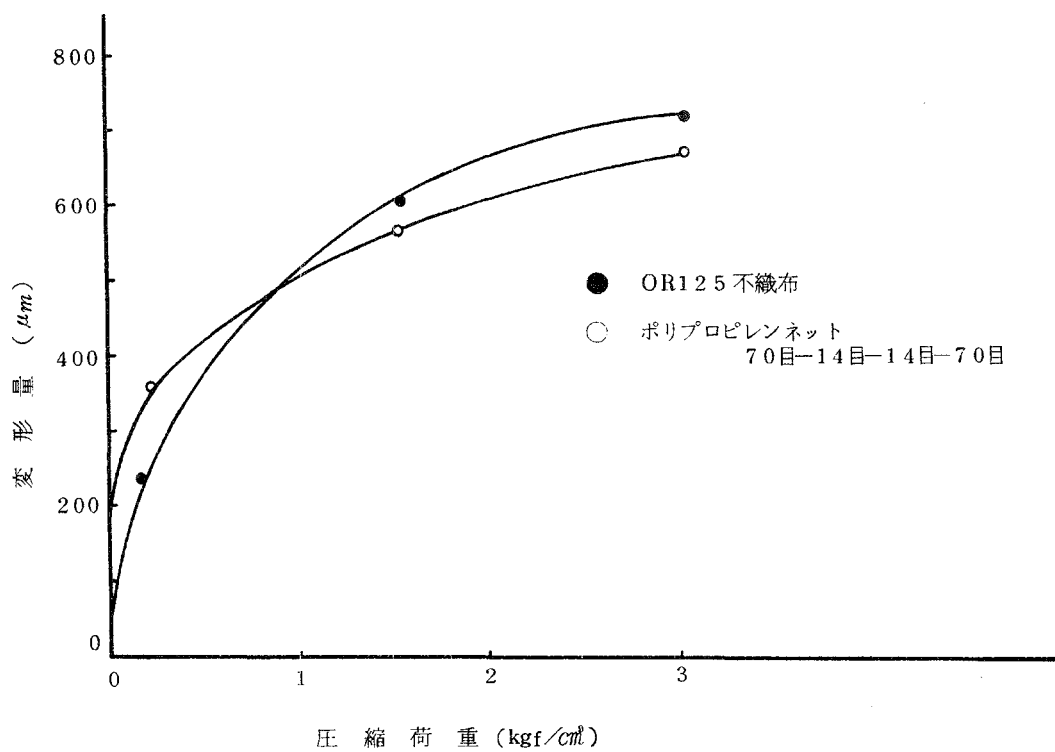
第4.2.1-8図 カーボン板の電流電位特性



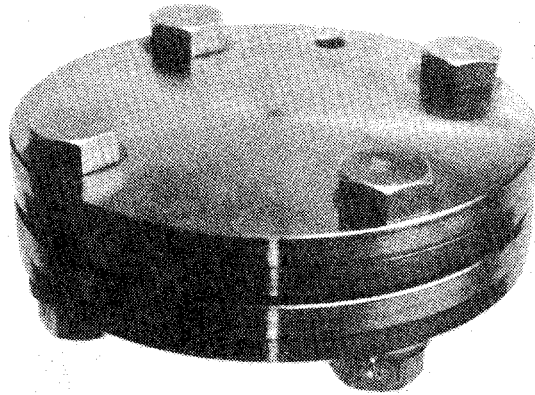
第4.2.1-9図 モールドカーボン板の接着強度



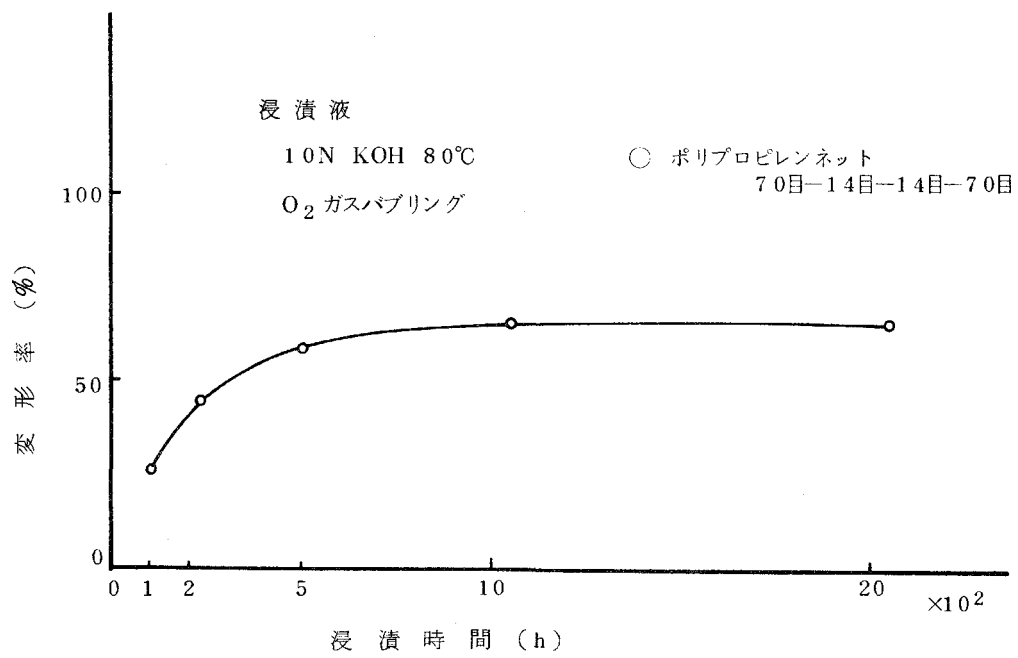
第4.2.1-10図 プラズマ処理による親水性



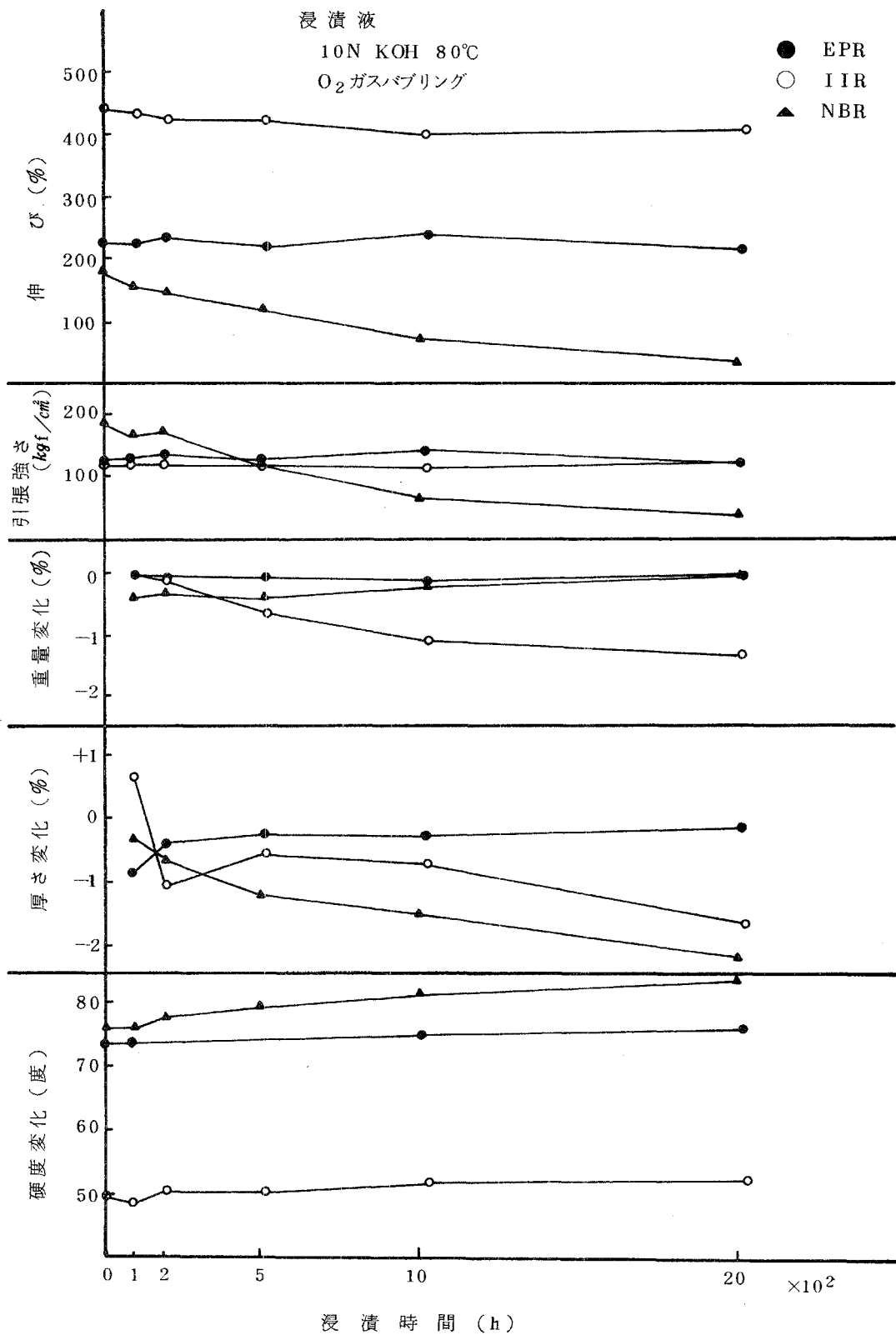
第4.2.1-11図 液室スパーサの圧縮応力-歪量



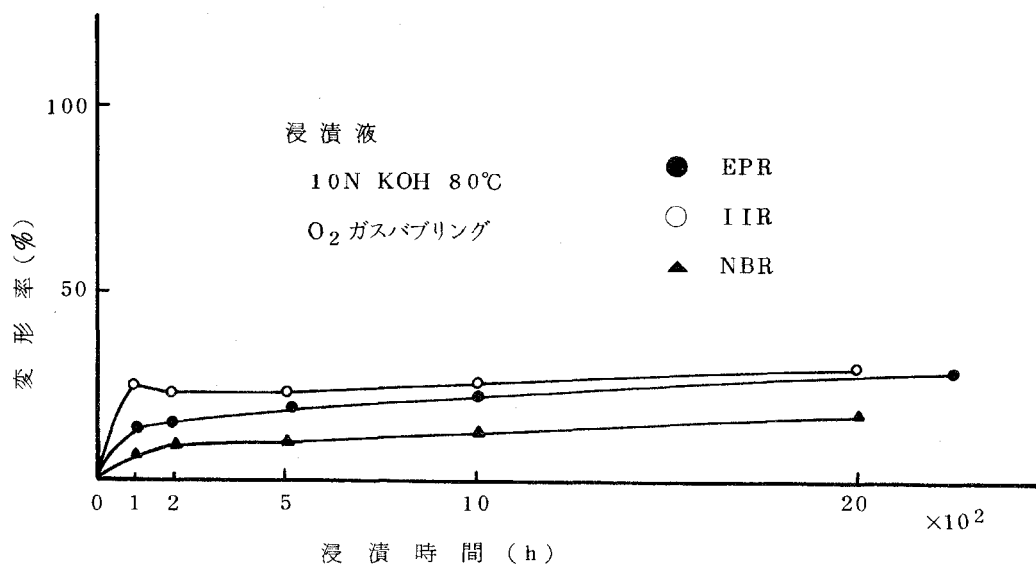
第4.2.1-12図 液室スパーサ圧縮永久歪測定治具



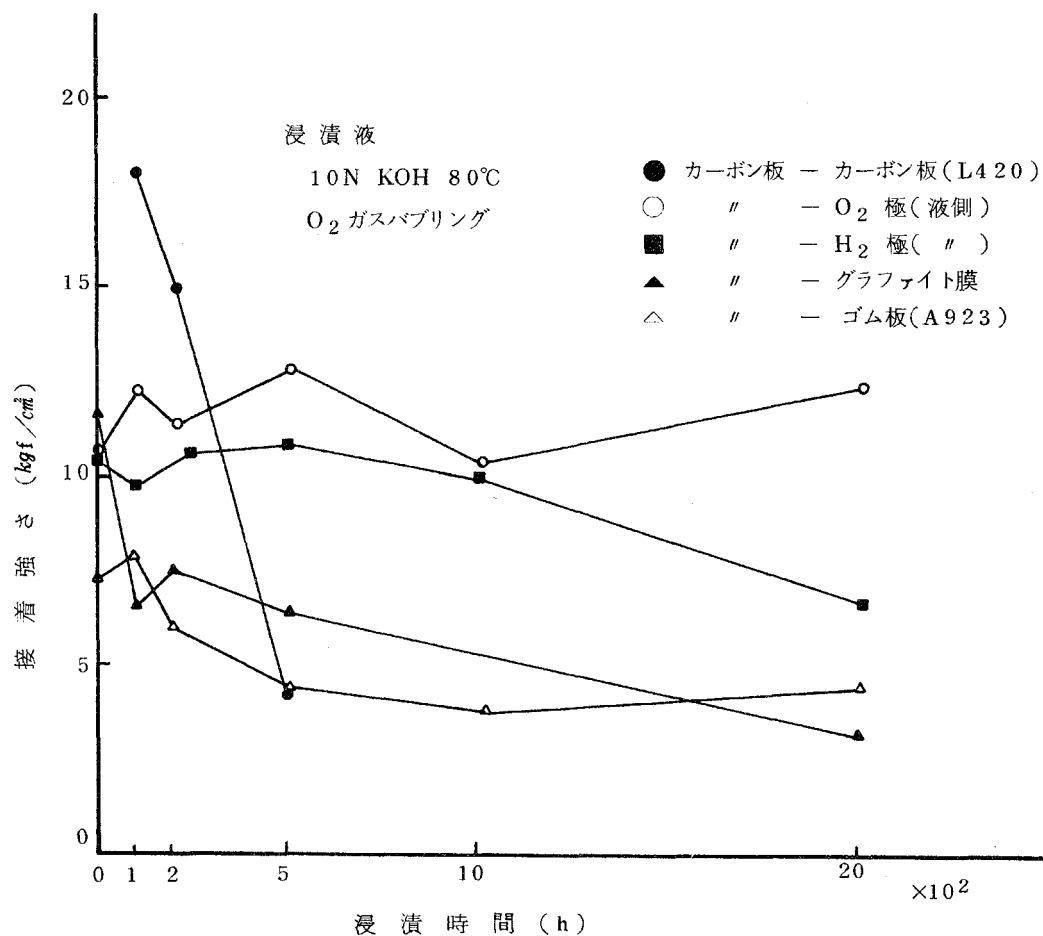
第4.2.1-13図 液室スパーサの圧縮永久歪



第4.2.1-14図 ゴム材の耐薬品性



第4.2.1-15図 ゴム材の圧縮永久歪



第4.2.1-16図 アルカリ液浸漬による接着力の変化

第 4.2.1 - 1 表 各種接着剤の接着強さ

接 着 剤 名	測定温度	接 着 強 さ
NCO 150	27℃	22.7 kgf/cm^2
XB2879 A:B	25	19.2
EPP516	25	38
耐 熱 EPP	25	32.4

第 4.2.1 - 2 表 電極の線膨張係数

電 極 名	ℓ (mm)	α 30~100℃ (K^{-1})
焼結ニッケル膜付酸素電極	15	1.9×10^{-5}
ニッケル網付酸素電極	15	1.1×10^{-5}
ニッケル網付水素電極	15	1.1×10^{-5}

4.2.2 バイポーラプレート用板材の試作

バイポーラプレートは低コスト化，大形化，量産化を考慮するとモールド成型できることが望ましい。昭和54年度は特にバイポーラプレートとして使用できる可能性をもつ市販のモールドカーボン板について電氣的，化学的な物性試験を行なった結果，電解液であるアルカリ水溶液に長時間浸漬すると亀裂が入るなどの問題があった。また直列に電気接続した積層セルは，セル内の漏洩電流によりカーボン製バイポーラプレート周辺部に設けた共通の電解液通路部に電食が発生する（昭和54年度成果報告書，4.1.1昭和53年度試作セルによる検討参照）。これらの問題点を解決するため，(1)モールドカーボン板の試作，(2)樹脂枠付カーボン板の試作を行った。

(1) モールドカーボン板の試作

100φの試験片による試作検討と，それに基づく300角のバイポーラプレート用カーボン板の試作を行った。

a 100φの試験片による検討

モールドカーボン板は次に示す物性が要求されるので，これらの点を考慮して試作した。

- ① アルカリ水溶液中で十分な耐食性があること。
- ② 電気抵抗が小さいこと。
- ③ 反応ガスである水素が透過しないこと。
- ④ 線膨張係数が電極のそれに近いこと。

モールドカーボン板の原料を決めるため，①カーボン粉の種類，②カーボン粉間の結着剤，及び③結着剤含量の3項目について変えた原料をメーカーに試作依頼し（日本黒鉛工業（株）製グラコンボ粉），入手した原料を圧縮成型して，寸法3mm×100mmφの試験片を製作した。試料原料の種類を第4.2.2-1表に，また成型条件を第4.2.2-2表に示した。

これらの試験片について，先ず次に示す①～③の項目の試験を行ない材料を選定した後，更に④，⑤の項目の試験を行ない決定した。

イ 試験方法

- ① 電気抵抗：カーボン試験片を，表面に水銀を付けアマルガム化した2枚の銅板（厚さ3mm）間にはさみ第4.2.2-1図に示す装置で3kgf/cm²の荷重を加え，銅板間に電流を流

し銅板間の電圧降下を測定した。その測定値よりモールドカーボン板の厚み方向の電気抵抗を計算した。なお銅板の抵抗及び水銀との接触抵抗による電圧降下はきわめて小さいので計算上無視した。

② 比重：精度よく切削加工した試験片の重量を計り，その値より計算した。

③ ガス透過性：昭和54年度ガス透過性の測定方法（昭和54年度成果報告書4.2.2(4)ガス透過性参照）と同様に 1 kgf/cm^2 の水素圧力を加え，カーボン試験片を透過したガス洩れ量を精密膜流量計（スタンダードテクノロジー(株)製SF-11L）を用いて測定した。

なお試験片の厚みは約 3 mm ，測定面積 38 cm^2 である。

④ 曲げ強さ：測定はひずみゲージ式万能試験機TCM-5000（新興通信工業(株)）を使用し，クロス移動速度を 2 mm/min とした。試験片の形状及び試験支持状況を第4.2.2-2図に示す。また曲げ弾性率も同時に計算した。

⑤ 線膨張係数：測定は微少定荷重形熱機械測定器TMA（理学電機(株)）を使用し，圧縮荷重法で行った。測定条件は，昇温速度： $2.5\text{ }^\circ\text{C/min}$ ，圧縮荷重： 1 g ，標準試料；長さ 15 mm の石英ガラスとした。

ロ 結果および考察

ⅰ 電気抵抗，比重，ガス透過性

第4.2.2-1表の原料を第4.2.2-2表の条件で成形したカーボン板について，電気抵抗，比重，ガス透過性を測定した結果を第4.2.2-3表に示す。この結果から次のⅱおよびⅲに記した材料を選定し，曲げ強さ，線膨張係数を測定した。

ⅱ 曲げ強さ

ガス洩れがなく，電気抵抗が小さいポリフェニレンオキシド樹脂を $13\text{ wt}\%$ 混合した3種類（カーボン粉種類はCB-100，CB-150処理，CB-150EXPとした）のカーボン板について，各5サンプルずつ測定した。平均値を第4.2.2-4表に示す。CB-150EXPのカーボン粉を用いたカーボン板は曲げ強さが 5.84 kgf/mm^2 と一番強く，また弾性率は 1670 kgf/mm^2 と一番小さく，他のものに比べ柔軟性があった。

ⅲ 線膨張係数

結着剤にポリフェニレンオキシド樹脂を用い，その結着剤の含量及びカーボン粉の種類の違いによる線膨張係数の変化を調べるため，結着剤含量を 10 と $13\text{ wt}\%$ 及びカーボン粉をCB-150EXPとCB-100を組合せた原料を用いたカーボン板について測定を

行った。

測定結果を第 4.2.2-5 表に示すようにカーボン粉の違いによる変化はほとんどないが、結着剤の含量については、13 wt% のものが $2.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり 10 wt% のもの ($1.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) より若干大きい。

CB-150EXP 種のカーボン粉にポリフェニレンオキシド樹脂を 13 wt% 混合したモールドカーボン板 (以下 P13-CB150EXP と記す) と Ni ネット付電極との線膨張係数の違いによる寸法差 $\Delta \ell$ は $6.9 \times 10^{-4} \ell$ (ℓ は電極の長さ) で、L-420M ($\Delta \ell$ は $1.52 \times 10^{-3} \ell$) に比べ約半分となった。

$$\Delta \ell = \ell \times (\alpha_1 - \alpha_2) \times \Delta t$$

P13-CB150EXP $\Delta \ell$: 線膨張係数の違いによる寸法差
 ℓ : 電極の最大の長さ
 α_1 : 電極の線膨張係数 $1.1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$
 $\Delta \ell = 6.9 \times 10^{-4}$
L-420M α_2 : モールドカーボン板の線膨張係数
 P13-CB150EXP; $2.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
 L420-M; $3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$
 $\Delta \ell = -1.52 \times 10^{-3}$ Δt : 温度変化 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$
一負号は温度を上げた時カーボン板の方
が伸びることを意味する。

ハ 評 価

以上の測定結果よりバイポーラプレート材料としては、CB-150EXP のカーボン粉に結着剤として熱可塑性のポリフェニレンオキシド樹脂を 13 wt% 混合したものを選定した。これを原料にしたカーボン板の物性をまとめると次の通りである。

- ① 厚み方向の電気抵抗は $5 \sim 7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ とモールドカーボン板としては小さい。
- ② 1 kgf/cm^2 の圧力の水素でガス洩れがない。
- ③ 長時間のアルカリ浸漬でも特に著しい変化は認められない (4.2.1(1)カーボン板参照)。

ポリスルホン樹脂を用いたカーボン板は、ガス洩れが若干ある (第 4.2.2-3 表参照) が、さらに細かく検討することによりバイポーラプレート材料として使用可能であると考えられる。

熱硬化性の耐熱性アクリル樹脂を用いたカーボン板はアルカリ溶液中に浸漬すると、泥状にくずれてしまい耐薬品性がなかった。(4.2.1(1)カーボン板参照)

ｂ バイポーラプレート用カーボン板の試作

100φの試作検討結果より、電極作動面積100cm²のバイポーラプレート用モールドカーボン板材料として、ポリフェニレンオキシド樹脂を用いたP13-CB150EXPとし、寸法12×300×300mmのモールドカーボン板を試作した。

本試作モールドカーボン板の物性値は第4.2.2-6表に示すように、小面積の試作カーボン板の物性値(第4.2.2-3表参照)とはほぼ一致した。

この結果から本試作モールドカーボン板がバイポーラプレートとして適用できる見通しを得たので、このモールドカーボン板を用い、①グラファイト電極との接触抵抗による電圧降下の測定、及び②電極付モールドカーボン板のヒートサイクル試験を行った。

イ グラファイト電極との接触抵抗による電圧降下の測定

ⅰ 試験方法

よく磨いた黄銅板電極の間にカーボン板、グラファイト電極、カーボン板の順にはさみ接触圧力を1～3kgf/cm²の範囲で変え、黄銅板電極間に電流を流しカーボン間の電圧降下を測定した。その測定値からカーボン板、及び電極の厚み方向の抵抗による電圧降下を差し引いて接触抵抗による電圧降下を計算した。なお測定は第4.2.2-1図に示す装置を用いた。

ⅱ 結果および考察

計算結果を第4.2.2-3図に示す。また比較のために昭和54年度に市販のモールドカーボン板L-420Mを用い測定した値を付記した。

接触抵抗による電圧降下は市販のモールドカーボン板と同じであった。また接触圧力による電圧降下の傾向も同じように、圧力が2kgf/cm²までは変化割合が大きい、それ以上の圧力では小さい。2kgf/cm²の接触圧力の時の電圧降下は約2mV(100mA/cm²通電時)であった。

ロ 電極付モールドカーボン板のヒートサイクル試験

ⅰ 試験方法

モールドカーボン板と焼結膜付電極との熱膨張係数の違いにより、割れや剝離の発生の有無を調べるため、200角のモールドカーボン板に電極をエポキン樹脂で接着し第4.2.2-4図に示すようなセルを模擬したものを作り、室温と80℃のヒートサイクルを行なった。

Ⅱ 結 果

レポートサイクルを42回行ったが、割れなどの異常はみられなかった。

(2) 樹脂枠付カーボン板の試作

カーボン製バイポーラプレート周囲部に設けた共通の電解液通路部の電食を防ぐために、第4.2.2-5図に概略断面図を示すような、導電性カーボン板の周囲部に非導電性樹脂枠を設け、その樹脂枠内に共通の電解液通路を設けるバイポーラプレート構成を考えた。

この考えを検討するために、a 樹脂枠原料の選定、b 樹脂枠付カーボン板試験片の製作を行った。

a 樹脂枠原料の選定

この周囲部の樹脂は次に示す物性が要求される。

- ① 電気抵抗が大きいこと。
- ② 線膨張係数が内側のカーボン板のそれに近いこと。
- ③ 耐薬品性があること。
- ④ カーボン板との結着が充分であり、ガス洩れがないこと。

樹脂枠部の材料を決めるに当り、第4.2.2-7表に示す組成のモールド板について、体積抵抗率、及び線膨張係数を測定した。なお樹脂には内側のカーボン板と結着性を良くするため、カーボン板の結着剤と同系の樹脂を選んだ。また線膨張係数をカーボン板のそれに近ずけるため、耐薬品性のカーボン粉又はカーボン繊維を混合させた。

イ 測定方法

①体積抵抗率：体積抵抗率が $1000\Omega\text{cm}$ 以上の試験片については、JIS K 6911-1979 (熱硬化性プラスチック一般試験方法) に準じた、第4.2.2-6図の測定回路図中に示す断面図のように、試料の両面に銀導電塗料を塗布した。この試料を銀メッキ黄銅板電極ではさみ、電極間にDC500Vの電圧を印加し、1分後の試料通過電流を測定し、計算により求めた。

また $1000\Omega\text{cm}$ 以下の試験片については、ホイトラストソリッド Type 2755 (株) 河電機製作所製) を使用して測定した。

②線膨張係数：4.2.2(1)イ⑤と同方法で求めた。

ロ 結果及び考察

測定結果を第 4.2.2-8 表に示す。

ポリフェニレンオキシド樹脂にカーボン粉を 20 wt % 混合したものは、体積抵抗率が $1000\Omega\text{cm}$ とカーボン板のそれに比べ 2×10^4 倍大きい。また線膨張係数も $4.8 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ とカーボンを混合しないものより若干小さくなった。

b 樹脂枠付カーボン板試験片の製作

圧縮成型法及び射出成型法による検討を行った。

イ 圧縮成型法

バイポーラプレートを模擬した第 4.2.2-7 図に示すような、カーボン板の周囲に樹脂枠を設けた試験片を第 4.2.2-9 表に示す組合せで製作（成型方法は第 4.2.2-10 表に示す）し、それらの試験片につきヒートサイクル前後のガス透過量測定を行った。

i 試験方法

温度 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ （空気中）と 80°C （水中）のヒートサイクルを 50 回行ない、クラックの発生を目視検査とガス透過量（測定方法は 4.2.2(1)イ③と同じ）の変化から調べた。

ii 結 果

検査結果を第 4.2.2-9 表に示す。すべての試験片ともガス透過量の増加はなく、目視検査でもクラックの発生は認められなかった。

ロ 射出成型法

カーボン板を予め金型にセットしておき、ノリル樹脂（エンジニアリング・プラスチック（株）製 SE160-802）を射出させるダブルインゼクションモールドで行った。

結果は第 4.2.2-8 図に示すように樹脂枠部がカーボン板より剝離した。これはノリル樹脂とのカーボン板の接合部が熔融しないために、結合強度が得られないことが原因と考えられる。

このことより熔融結合は困難と考える。

今後は機械的結合について、接合部の形状を変え（①くさび形にする，②接合面積を広くとる），検討していきたい。

(3) 結果の検討

これまで検討した結果、バイポーラプレートは第4.2.2-5図に示す形状で、内側のカ
ーボン板にはCB-150EXPのカーボン粉に結着剤としてポリフェニレンオキソ
ン樹脂を13wt%混合したもの、周縁の樹脂枠にはポリフェニレンオキソ
ン樹脂にカーボン粉を20wt%混合したものを同時に加熱圧縮成型で製作することにより、充分バイポーラ
プレートとして使用できる見通しを得た。

なお本年度は熱硬化性樹脂に耐薬品性のものが見い出せなかったために熱可塑性樹脂を
使用したが、今後耐薬品性のある熱硬化性樹脂が開発されれば検討すべきである。

4.3 セル構造のまとめ

① セル構成部材

バイポーラプレート用カーボン板については、原料、結合剤の種類、含量、プレス条件
について製法を固め、最終的には実使用条件下での耐薬品性試験などの結果から、CB-
150EXPカーボン粉にポリフェニレンオキソン樹脂を13wt%混合したカーボン板が
バイポーラプレートとして使用できる見通しを得た。またガスケットについては、EPR
ゴム系の中から従来より優れたものを選定した。

液室スベーサについては、ポリプロピレン網を用いたが、なお圧縮応力一歪量、圧縮永
久歪特性について改良を要する。

② 単セル構造

カーボン製バイポーラプレートとガス、液のガスケットとしてゴムパッキンを用いたセ
ル構造の1000および100cm²セルの運転結果より、本セル構造が機能的に適用可能であ
る見通しを得た。

また共通の電解液通路部の電食防止については、通路が位置するバイポーラプレート周
囲部を非導電性の樹脂枠とする考えを固めた。

③ セル運転条件

昭和53年度はセル運転条件を電解液温度80℃、濃度を8規定として熱バランスの計
算を行ったが、電極の連続放電試験結果より、80℃では劣化が大きい。そこで65℃の
条件下で熱バランスを計算しなおした結果、電解液が65℃、7規定の条件でも、53年
度提案した熱除去方式の水素ガス、酸素ガス循環及び電解液循環方式で運転可能との結論
を得た。

また作動ガス圧力は、高圧での連続放電試験結果が良好なことより、 $3000\text{ mm H}_2\text{O}$ に高めた。

④ セル特性

1000 cm^2 セル試験結果より、約 120 mW/cm^2 の電池特性を得、またモールドカーボン板 100 cm^2 セルでの高ガス圧力運転結果より、作動ガス圧を数千 $\text{mm H}_2\text{O}$ まで高めることにより、セルの長寿命化の見通しを得た。

さらに 1000 cm^2 、 100 cm^2 、モールドカーボン板 100 cm^2 セルの電圧劣化率は、いずれも電極連続放電試験結果とほぼ一致した。したがって電極放電試験結果より、一番劣化速度の小さい電極を用いると、低ガス圧、電流密度 100 mA/cm^2 の場合は、水素電極に触媒層が2層のラネーニッケルS5電極（第3.2.1-3表、セルNo4881、劣化速度 0.0013 mV/h ）、酸素電極に銀添加コロイド状黒鉛（第3.2.1-23表、セルNo5000、劣化速度 0.0027 mV/h ）を用いれば、セル電圧劣化率は 0.004 mV/h 程度の電池性能が期待できる。また高ガス圧、電流密度 150 mA/cm^2 の場合は、水素電極に触媒層が単層のラネーニッケルS5電極（第3.2.1-2表、セルNo4301、劣化速度 0.0033 mV/h ）、酸素電極に銀添加ファーンズブラックKT電極（第3.2.1-20表、セルNo3860、劣化速度 0.0087 mV/h ）を用いれば、セル電圧劣化率は 0.012 mV/h 程度の電池性能が期待できる。

5. 今後の課題

昭和53年度より昭和55年度までの3年間の研究で、電力用大型燃料電池として必要な特性を考慮した発電セルの構成概念をまとめると共に、触媒電極については実用に適した材料、触媒を研究し、製法を固めてきた。またセル構造についても、カーボン製バイポーラプレート構造が機能的に適用可能な見通しを得た。しかし今後、アルカリ水溶液電解質型燃料電池の実用化を図っていくためには、なお検討を進めていくことが必要であり、これまでの研究の中からそれらの課題をひろうと次のようなことがあげられる。

(1) 触媒電極について

a 水素電極

イ ラネーニッケル電極について、分極特性と寿命の両方を満足させる試みとして、触媒層の2層化を試み、比較的良い結果を得たが、さらに数多くの試験で確認する必要がある。

ロ 白金添加活性炭電極について、焼結ニッケル膜を用いた電極の製法確立と、特に高電流密度(150 mA/cm^2)での寿命改良が必要である。また活性炭以外の担体についても、寿命のある電極製法を確立する必要がある。

b 酸素電極

イ 銀添加炭素電極については、ファーネスブラックKT担体と天然コロイド状黒鉛担体のいずれを選定するか課題が残っている。 100 cm^2 セルでの連続放電試験結果では、天然コロイド状黒鉛担体電極が良い結果を示したが、なお多くの試験から慎重に選定する必要がある。

ロ 白金添加炭素触媒電極については、寿命の改良が急務である。

c 電極構造

イ 本年度は焼結ニッケル膜付電極の製法を固めたが、今後は 2000 cm^2 以上の大面積電極における、焼結ニッケル膜の耐ガス圧性能および各種物性の均一性を保証しうる技術を確立することが必要である。

d 電極製法

イ ドクターブレード法により製作した電極については，電極およびセルでの連続放電試験において，良い結果を示したものもあるが，なお寿命に関して常に安定した性能の電極が得られるよう，今一步の改良が必要である。

(2) セル構造について

a バイポーラプレート

イ セル構造については，カーボン製バイポーラプレートの周囲を非導電性の樹脂枠で囲む構造を提案したが，今後は実際にこの構造のセルを成形する技術を確立する必要がある。

ロ モールドカーボン板の製法として，熱可塑性樹脂であるポリフェニレンオキシド樹脂あるいはポリサルホン樹脂を結合剤とするコンプレッションによる成形法を固めたが，成形の効率化を考えると，熱硬化性樹脂の中から耐薬品性の高いものを選択して結合剤として用いる方向も今後考えるべきである。

b セル構成材料

イ 液室スペーサについては，ポリプロピレン網を用いたが，なお圧縮応力一歪量，圧縮永久歪等の物性に不満足な点があり，新しい材料の選定が望まれる。

ロ ガスケットについては，圧縮永久歪特性に関し，さらに改良の要がある。

ハ 接着剤については，硬化温度が低く，耐アルカリ性が高いもので，作業が容易なシート状の接着剤の開発が待たれる。

以上の他に今後大形化，大容量化を目指すためには，さらに次のようなことがあげられる。

すなわち触媒電極については，55年度までの研究で1000cm²の電極を対象に，その製法を固めてきたが，今後はさらに大形の電極について，これまでの研究で得られた電極性能を保証しうる製造条件を明らかにする必要がある。

セル構造については，これまでの研究で得られた基本構造に基づき，さらに大面積電極のセル構造について詳細を検討することが必要である。

さらに発電システム全体については，100kWの概念設計をみなおすと共に，最終的に

は供給循環部，制御部，必要によっては直交変換装置も含めた 1 0 0 kW 発電システムを試作し，総合的に技術評価を行うことが大事である。

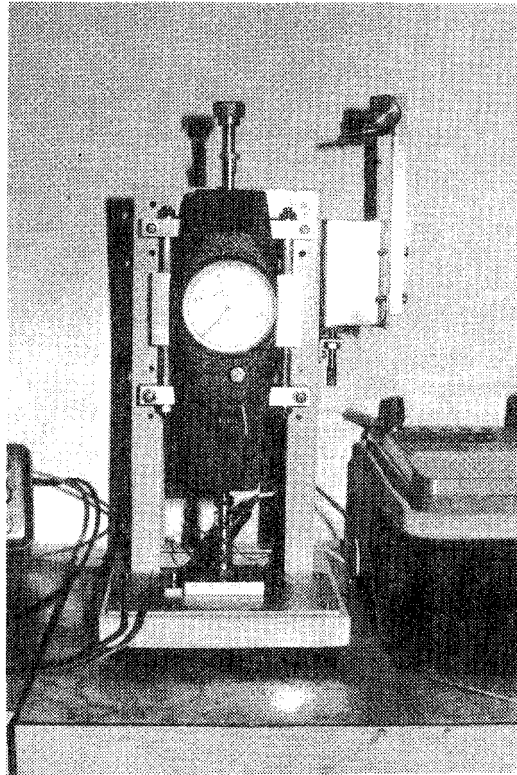
第 4.2.2 - 1 表 モールドカーボン板原料

カーボン粉名	結着剤名	樹脂含量 (wt %)
特 C P	ポリスルホン樹脂	20
ACP-1000	"	10
CB-150	"	"
CB-150EXP	"	10, 13
CB-150処理	"	"
CB-100	"	"
ACP-1000	PPO樹脂※	10
CB-150	"	"
CB-150EXP	"	10, 13
CB-150処理	"	"
CB-100	"	"
特 C P	耐熱性アクリル樹脂	10

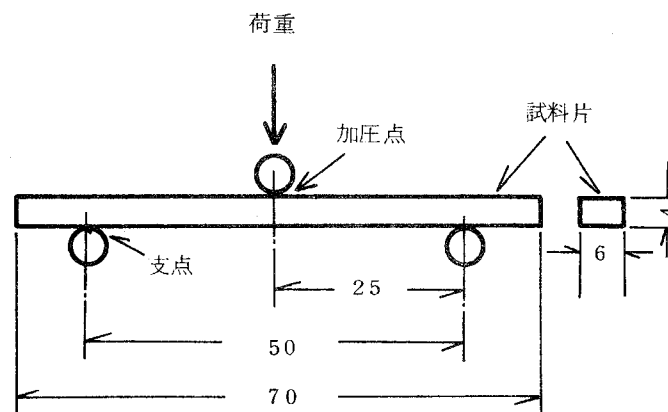
※ PPO樹脂はポリフェニレンオキシド樹脂の略号

第 4.2.2 - 2 表 モールドカーボン板の成型条件

	成 型 条 件
1. 予備成型	温度；室温，圧力；150 kgf/cm ² ，時間；1分
2. 加熱成型	温度； イ) 結着剤にポリスルホン樹脂を用いた板 340℃ ロ) " ポリフェニレンオキシド樹脂を用いた板 320℃ ハ) " 耐熱アクリル樹脂を用いた板 200℃ 圧力；127～150 kgf/cm ² 時間；15分
3. 離 型 (温度)	ポリスルホン樹脂 ポリフェニレンオキシド樹脂 耐熱性アクリル } 150℃以下 } 80℃以下



第4.2.2-1図 電気抵抗測定装置



(加圧点および支点は $\phi 6.35$ の丸鋼)

曲げ試験の支持状況

第4.2.2-2図 試験片の形状および試験片の支持状況

第 4.2.2 - 3 表 100φ モールドカーボン板の物性値

結着剤 ポリスルホン樹脂									
樹脂含量 種 類	10 wt%			13 wt%			20 wt%		
	比 重	抵 抗 10^{-2} $\Omega \cdot cm$	ガス洩量 ml/min	比 重	抵 抗 10^{-2} $\Omega \cdot cm$	ガス洩量 ml/min	比 重	抵 抗 10^{-2} $\Omega \cdot cm$	ガス洩量 ml/min
特 C P	—	—	—	—	—	—	1.80	7.9	0
ACP-1000	1.79	2.4	27.8	—	—	—	—	—	—
CB-150	1.91	2.8	1.4	—	—	—	—	—	—
CB-150 EXP	1.89 1.87	5.2 3.8	3.4 7.4	1.92	5.5	0.7	—	—	—
CB-150 処理	1.86 1.87	6.4 4.9	14.0 28.6	1.91 1.92	9.1 6.5	0.6 1.0	—	—	—
CB-100	1.94	4	0.6	1.94 1.95	5.6 6.3	0 0.2	—	—	—
結着剤 ポリフェニレンオキシド樹脂									
ACP-1000	1.83	6.3	3.8	—	—	—			
CB-150	1.96	7.2	0	—	—	—			
CB-150 EXP	1.88 1.86	5.1 5.8	0.4 1.6	1.89 1.90	5.3 6.1	0 0			
CB-150 処理	1.90 1.89	3.1 3.9	0.4 1.6	1.88 1.90	5.2 5.8	0 0			
CB-100	1.94 1.91	3.8 3.6	0 0	1.90	4.7	0			
結着剤 耐熱アクリル樹脂 (17 wt%)									
特 C P							1.70	53	0.43

第 4.2.2 - 4 表 カーボン粉の違いによる曲げ特性

カーボン粉種類	曲げ強さ (kgf/mm ²)	曲げ弾性率 (kgf/mm ²)
CB-150EXP	5.84	1670
CB-150処理	5.15	1673
CB - 100	5.79	1990

結着剤 ポリフェニレンオキシド樹脂 13wt %
測定温度 90℃

第 4.2.2 - 5 表 モールドカーボン板線膨張係数

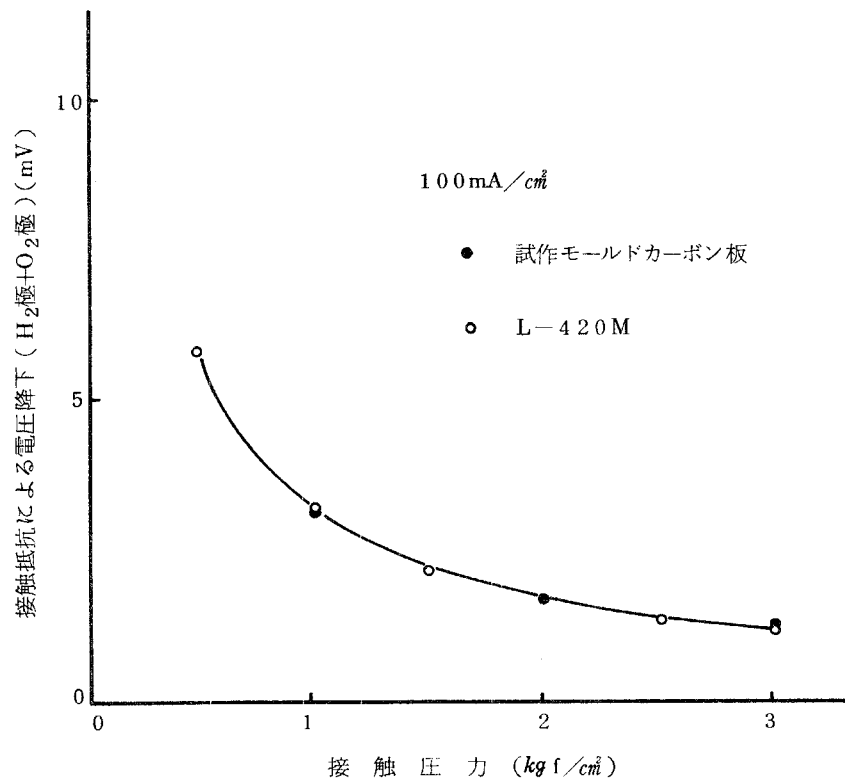
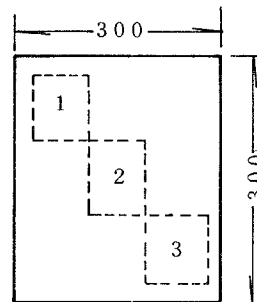
カーボン粉 種類	樹脂含量 線膨張係数 (°C ⁻¹)	
	10wt %	13wt %
CB-150EXP	1.4×10^{-6}	2.3×10^{-6}
CB-100	1.1×10^{-6}	—

結着剤 ポリフェニレンオキシド樹脂
測定温度 30℃～100℃

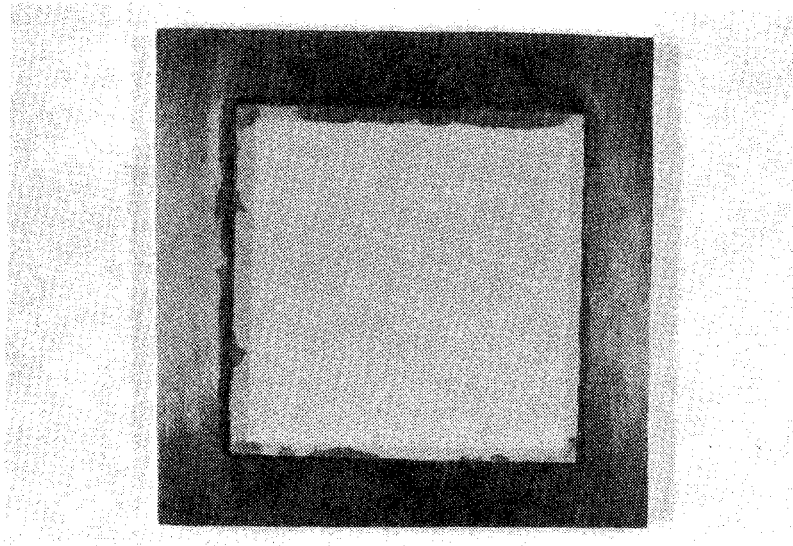
第 4.2.2-6 表 バイポーラプレート用モールドカーボン板の物性

測 定 箇 所	比 重	電気抵抗 $\Omega \cdot cm$	ガス透過量 ml/min
1	1.92	0.065	0
2	1.93	0.061	0
3	1.91	0.059	0

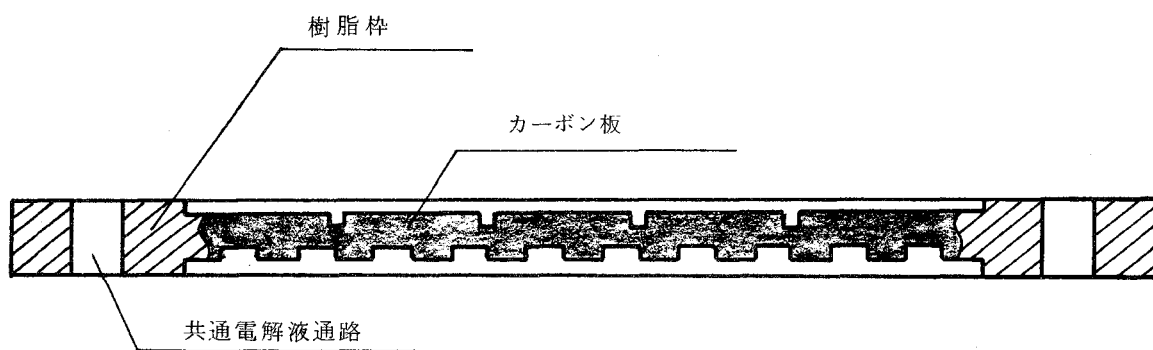
注) 測定箇所



第 4.2.2-3 図 接触抵抗による電圧降下 (接触圧力の影響)



第4.2.2-4図 電極付モールドカーボン板

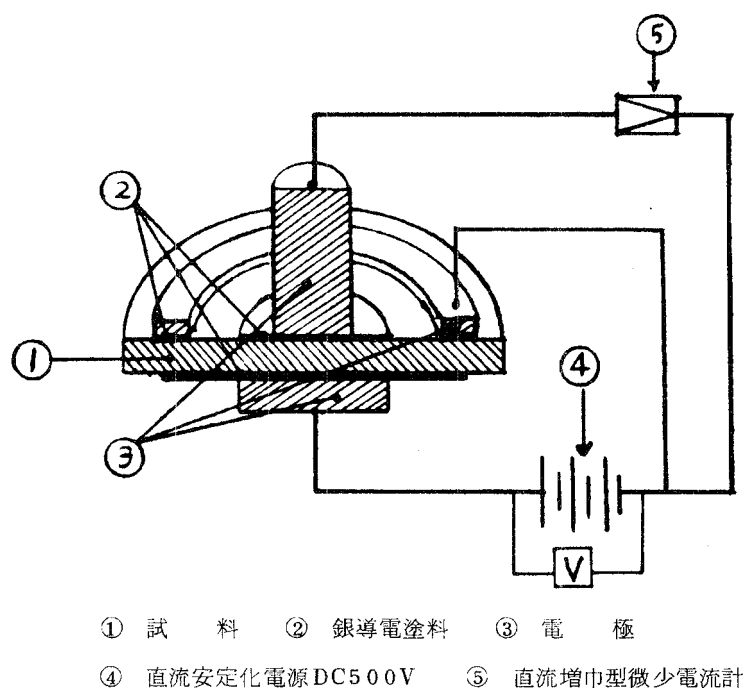


第4.2.2-5図 樹脂棒付バイポーラプレート概略断面図

第 4.2.2 - 7 表 樹脂枠部の材料組成

樹 脂 名	カーボン形状	カーボン含量 (wt %)
PPO樹脂※	粉	10
"	"	20
"	"	30
"	繊 維	10
534ノリル樹脂	"	10

※ PPO樹脂はポリフェニレンオキシド樹脂の略号

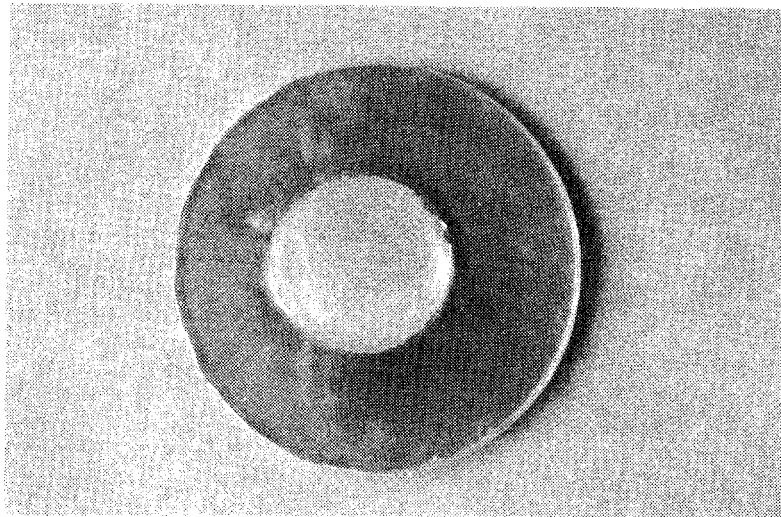


第4.2.2-6図 体積抵抗率の測定回路

第 4.2.2 - 8 表 樹脂枠部の物性値

試料No	樹 脂 名	カーボン形状	カーボン含量	体 積 抵 抗 率	線 膨 張 係 数
A	PPO※	粉 体	10 wt%	$2.3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$	$5.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$
B	"	"	20	1.0×10^3	4.8×10^{-5}
C	"	"	30	3.5×10	3.9×10^{-5}
D	"	短 繊 維	10	6.4×10^{15}	5.8×10^{-5}
E	534 ノリル	"	10	8.6×10^9	5.2×10^{-5}

※ PPOはポリフェニレンオキシド樹脂の略称



第4.2.2-7図 樹脂枠付カーボン板

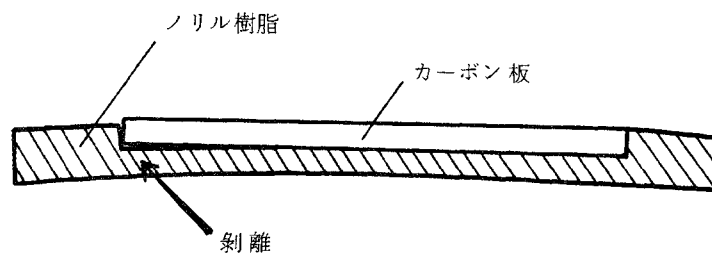
第 4.2.2 - 9 表 樹脂枠付カーボン板の組合せとヒートサイクル試験結果

組 合 せ			ヒートサイクル後の ガス洩れ変化量	クラック発生 有 無
樹 脂 枠 試料№*	カ ー ボ ン 板			
	結着剤名と含量	カ ー ボ ン 粉 名		
B	PPO, 13wt%	CB-150EXP	無	無
D	"	"	"	"
E	"	"	"	"

※ 第 4.2.2 - 8 表の試料No.と同じ。

第 4.2.2 - 10 表 樹脂枠付カーボン板の製造条件

製 造 手 順	条 件
1. 予備成型	200℃, 0 - 65 kgf/cm ² , 3分 - 2分
2. 加熱成型	320℃, 0-150 kgf/cm ² , 3分 - 2分
3. 離 型	自然冷却で150℃以下, 冷却中の保持圧力 ; 65 kgf/cm ²



第 4.2.2 - 8 図 射出成型法による樹脂付カーボン板

6. おわりに

サンシャイン計画に基づく水素利用技術研究の一つとして、アルカリ水溶液電解質燃料電池について、触媒、電極の研究と電極製法の改良を行うと共に、高電圧化、低価格化、大容量化に適した積層形セルの改良、セル構成部材の検討を行うことを目的に研究を行ない、各章でのべてきた結果を得た。今後の技術的課題については第5章に記した通りである。

おわりに、本研究の遂行にあたり、通商産業省工業技術院サンシャイン計画本部水素担当開発官殿はじめ、関係の方々の御指導を頂いたこと、また、研究結果について通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所第一部電気化学研究室高橋室長はじめ、関係の諸先生方の御意見、御教示を頂いたことを記し、謝意を表します。

JN00C02⁹⁴

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ通商産業
省工業技術院サンシャイン計画推進本部の許可を受
けて下さい。

電 話 03-434-5644~7（直通）