

# 高温作動型 PEFC の特性評価 (第 2 報)

源寄晃司\* , 富村哲也\*

## Evaluation of High-Temperature PEFC (Part 2)

Koji GENZAKI and Tetsuya TOMIMURA

Polybenzimidazole (PBI) electrolyte membrane is promising for high temperature PEFC (HT-PEFC). However, elution of phosphoric acid from PBI electrolyte membrane causes poor performance of HT-PEFC. Therefore, we tried to study mechanisms of this phenomenon. As a result, it was found that phosphoric acid included in membrane was eluted and flowed out with water produced by cell running below 100 .

Key words: HT-PEFC, PBI, Phosphoric acid, ICP, Stack Test

### 1 . 緒言

平成 21 年に家庭用として固体高分子形燃料電池 (PEFC) システム「エネファーム」が市場投入され,平成 23 年には,よりコンパクトな「新型エネファーム」や発電効率の高い固体酸化物形燃料電池 (SOFC) システムの販売が開始された.このように,燃料電池および水素関連技術は市場の拡大に伴って急激に向上しており,スマートエネルギーネットワーク社会の構築においても重要な役割を担うことが期待されている<sup>1)</sup>.

しかし,現状ではコスト・耐久性などまだ多くの課題も残されている.例えば,室温から 80 程度で作動する PEFC の電解質膜は,高加湿が必要なフッ素系や炭化水素系ポリマーが主流になっており,湿度や温度をコントロールする補機などが多数必要なことから,コスト増につながっている<sup>2)</sup>.

一方,電解質膜の開発は高温作動かつ低加湿化へと向かっており,耐熱性のある樹脂(ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)やポリベンゾイミダゾール(PBI)など)を用いた研究も進められている<sup>3,4)</sup>.作動温度が高温(100 以上)になることで,従来の PEFC システムに比べて廃熱利用の拡大や加

湿器等の補機が不要になり,システムコストが低減できると期待されている<sup>2)</sup>.

我々はこれまで,PBI 系電解質膜を用いた高温作動型 PEFC による 300 W 級の発電システム構築<sup>5)</sup>や PBI 系電解質膜に含浸されているリン酸の溶出がセル劣化に与える影響を評価してきた<sup>6)</sup>.本報では,この PBI 系電解質膜を対象として,溶出したリン酸によるセル劣化メカニズムの解明と劣化対策のための基礎データの取得を目的に,PBI 系高温作動型 PEFC の発電特性評価とリン酸溶出量の関係について検討を行ったので報告する.

### 2 . 実験方法

#### 2 . 1 発電試験

発電試験は DSS (Daily Start up and Shutdown) 方式で行った.手順は以下に示すとおりである.

発電装置に単セルを設置後,アノード・カソード共にドライ窒素ガスを流しながら昇温セル温度が所定温度に到達後,アノードに水素,カソードに酸素を供給し,開放電圧(OCV)が安定したことを確認した後,120 秒かけて負荷電流

\* プロジェクト研究課

値を 5 A まで上昇

負荷電流 5 A (一定) で発電

発電終了後ドライ窒素によりパージを行いセル内の水分を除去した後ドライボックス内でセルを保存

発電試験に使用した膜電極接合体 (MEA) などの各部材と燃料は以下のとおりである。

- ・ 膜電極接合体 (MEA) : 市販の PBI 系電解質膜
- ・ 電極面積 : 20.25 cm<sup>2</sup>
- ・ セパレータ等の単セルホルダー : JARI (日本自動車研究所) 標準セル
- ・ 供給燃料 : 水素 (無加湿), 酸素 (無加湿)
- ・ 燃料利用率 : 70 % (水素), 40 % (酸素)

## 2.2 リン酸の溶出試験

本研究で用いた PBI 系電解質膜にはリン酸が含まれているため、発電中に MEA に含まれるリン酸がセル外に溶出することが懸念される。そのため、図 1 に示すような実験系によって、アノード・カソード両極の排気側からセル外に排出される残ガスを純水トラップに通し、溶出されるリン酸を捕らえることとした。実験後のトラップ水は 30 分~1 時間ごとに回収し、ICP 発光分光分析装置を用いてトラップ水内に含まれているリン (P) の濃度を測定した。

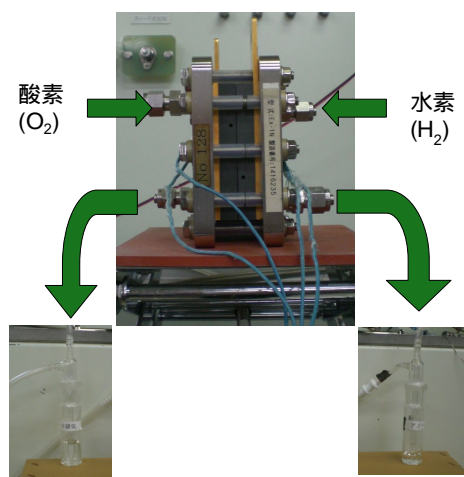


図 1 実験系のイメージ図

## 2.3 電圧安定性

PBI 系電解質膜を使用した MEA について、4 セルからなるショートスタックを用いて、電圧安定性を評価した。使用したスタックの模式図を図 2 に示す。ガスの流路は実使用環境を考慮し、水素と空気を無加湿でスタック上部から供給し、対極の下部から排気する対交流を採用した。

カソードの利用率を 50%, アノードの燃料利用率を 83.3%, 90.9% にそれぞれ固定し、0.2 A/cm<sup>2</sup> の一定電流を流した時の電圧安定性を評価した。

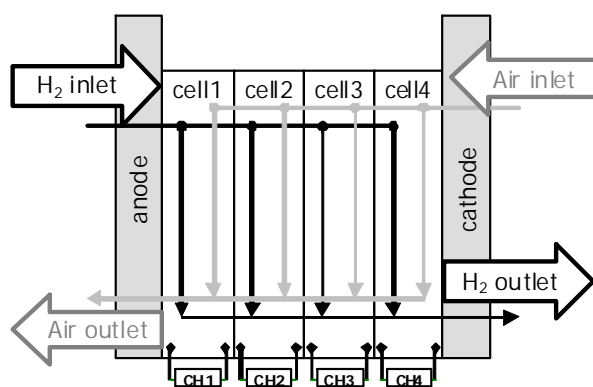


図 2 ショートスタック (4 セル) の模式図

## 3. 結果と考察

### 3.1 発電特性と溶出リン酸の関係

前報<sup>6)</sup>において、100 以上の作動温度であれば、顕著な電圧低下やリン酸の溶出がないことを確認しているが、運転の立ち上げ時など実際の作動環境下では、セル温度が 100 以下になる可能性が十分に想定される。そこで、セル温度を 70 に固定し、発電性能評価とリン酸溶出量の評価を行った。その結果を図 3 に示す。

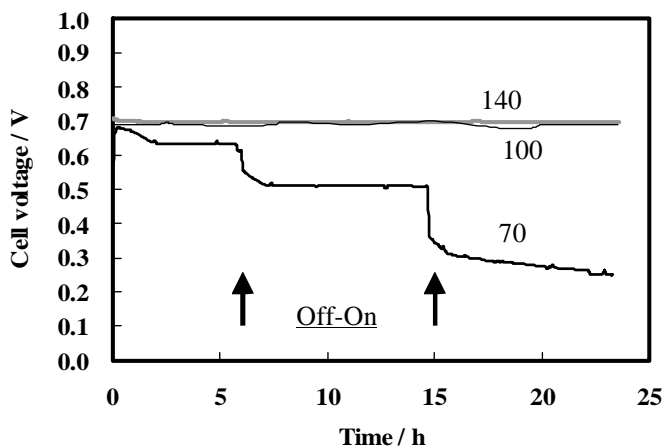


図 3 セル電圧の変化

100 以上では電圧低下が見られず安定に作動していたが、70 においては電圧低下が顕著に見られた。特に、発電開始時または DSS 方式による off-on 時に急激な電圧低下が見られた（図中矢印）。

次に、ICP 発光分光分析装置でトラップ水内のリン (P) の濃度分析を行った結果を図 4 に示す。

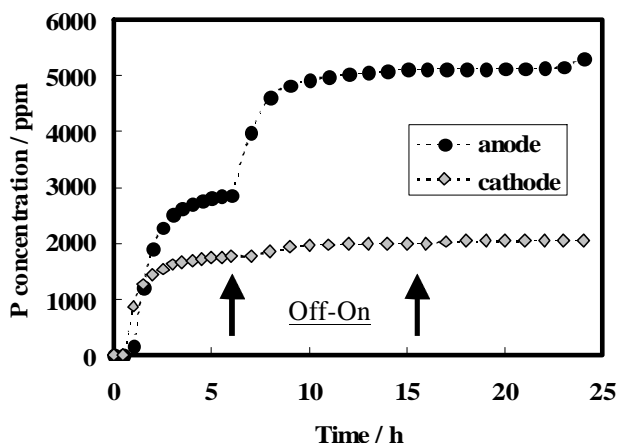


図 4 トラップ水内のリン (P) 濃度の変化

トラップ水内のリン (P) 濃度は発電開始から 1 時間程度で急激に上昇した。また、アノードにおいては 1 回目の off-on 後に大幅なリン濃度の上昇が見られた。セル温度が 70 と低いことから、生成水が気化することなく液体の状態が存在し、含浸されているリン酸が生成水に溶け出し、セル外に流れ出たと考えられる。その後、一旦停止によってセル温度が室温まで低下し、すべて液体となったセル内の水分が、再起動後のパージガス（ドライ窒素ガス）によって一気に流れ出すことで、トラップ水のリン濃度が急激に上昇したものと考えられる。

また、本実験においてセル電圧の低下とともにセル抵抗も上昇することがわかっている。これは、電解質膜内に含浸されているリン酸がセル外に流れ出すことによって電解質膜の導電率が低下することによると考えられる。以上から、セル劣化はセル内に発生する液体状の生成水へのリン酸溶出とその後のセル外への排出に起因することが示唆された。

### 3.2 電圧安定性

ショートスタック (4 セル) を用いて、PBI 系電解質膜を使用した高温作動型 MEA の電圧安定性を測定した。その結果を図 5、図 6 に示す。

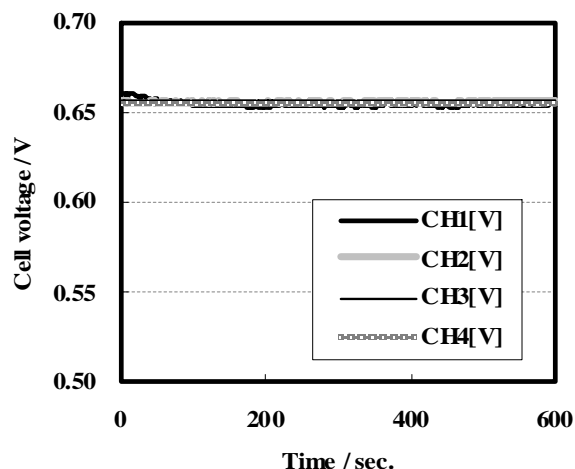


図 5 電圧安定性 (燃料利用率: 83.3%)

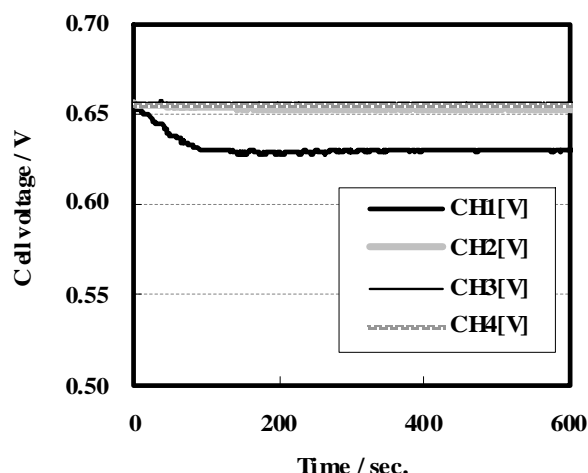


図 6 電圧安定性 (燃料利用率: 90.9%)

燃料利用率が 83.3 % の場合は各セルの電圧が安定しているが、90.9 % の場合は 1 つのセルで著しい電圧降下が見られた。この結果より、燃料利用率が 83.3 % 以下においては安定的に発電することが確認でき、通常の PEFC と比べても遜色ない結果であった。

### 3.3 スタックでの発電試験

PBI 系電解質膜を使用した高温作動型 MEA を用いて、より実作動環境下に近い 8 セルからなるスタックを試作し、発電試験を行った。その結果を図 7 に示す。これまでの試験結果をもとに、100 までドライ窒素ガスでパージしながら外部ヒータを用いて昇温し、その後は一定電流 (12 A) で発電試験を行った。

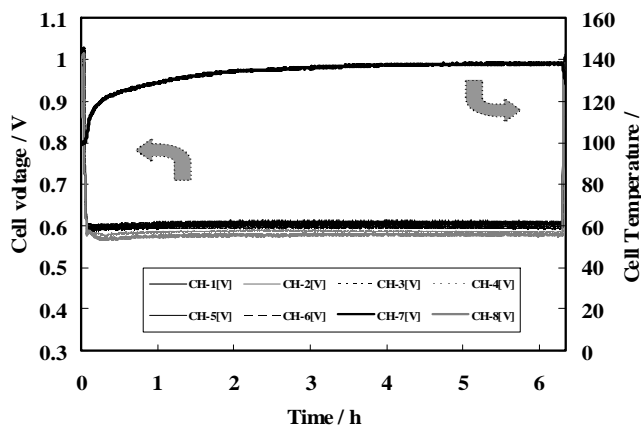


図7 発電時間と各セルの電圧 (CH1-8), またはセル温度の関係 (アノード側から CH1-8)

今回試作したスタックは, 100 °C からは外部ヒータを必要とすることなく, ジュール熱と反応熱によって 140 °C までセル温度が上昇することが確認できた. また, 各セルの電圧も安定しており, リン (P) の溶出も見られなかった. これらの結果より, セル温度が 100 °C に達するまでの間, 外部ヒータで昇温すれば, 無加湿での燃料供給やそれによるシステムの簡略化, 排熱の有効利用など高温作動型 PEFC 特有のメリットを活かした燃料電池システムが構築できると考えられる.

#### 4. 結論

本研究では, 高温作動型 PEFC の電解質膜として有望である PBI 系電解質膜に特有な劣化現象の解明とそのメカニズムの解析を行った. その結果,

セル内において生成水が気体の状態で存在する場合 (100 °C 以上) は安定的に作動することができるが, 液体で存在すると, 電解質膜内のリン酸が生成水とともに流れ出すことによってセルが劣化することがわかった. また, 低温時には 100 °C まで外部ヒータで昇温することで, 高温作動型 PEFC 特有のメリットを活かした燃料電池システムが構築できると期待される.

#### 参考文献

- 1) 門脇正天ほか: “自立対応燃料電池システムの現状報告および将来展望”, 第 18 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, p5-8 (2011)
- 2) 渡邊正義ほか: “広い温度範囲で無加湿運転が可能な固体高分子形燃料電池の電解質および電極設計”, NEDO 燃料電池・水素技術開発平成 22 年度成果報告シンポジウム要旨集, p211-212 (2011)
- 3) 前川康成: “燃料電池の実用化に向けて大きな一歩 - 高耐久性電解質膜の開発に成功 - ”, JAEA ニュース, 第 28 号, p1, (2009)
- 4) Y. Zhai et al.: “Degradation Study on MEA in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI High-Temperature PEMFC Life Test”, J. Electrochem. Soc., 154(1), B72-B76 (2007)
- 5) 庄山昌志ほか: “300W 級中温燃料電池スタックの開発”, 三重県工研技報, 34, p6-13 (2010)
- 6) 富村哲也ほか: “高温作動型 PEFC の特性評価”. 三重県工研技報, 35, p63-65 (2011)