

## 論文内容の要旨

※ 論文内容の要旨を以下確認する

申請者	大野由佳		
最終学歴	中京大学		
現職	大同大学・ 燃料電池研究センター特別研究員		
世話指導専攻	材料・環境工学	世話指導教員	堀美知郎
論文題目: Study on Cell Performance and Durability of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells			

### 要旨

#### [ 研究背景と研究目的 ]

70～80℃の低温域で作動する固体高分子形燃料電池(LT-PEMFC)を電源とする家庭用コージェネレーション・システムの本格的な実用化に向けては、更なる低コスト化が急務である。しかし、LT-PEMFCでは、その欠点である水を介したプロトン伝導により加湿が不可欠となること、運転温度が100℃以下と低く十分なシステム効率が得られないこと、また低温運転のため、電極触媒のCO耐性が低くなりCO選択除去器が不可欠となることなどから、そのシステムは非常に複雑で高価なものとなり商用化に向けた大きな課題となっている。

これらの問題を解決すべく、システムの簡素化、低コスト化並びに高効率化を目指し、150℃から200℃の運転温

度域において、無加湿状態で十分な耐熱性を有し、かつ、プロトン伝導を備える酸と化学結合する高分子を電解質膜とする次世代形 PEMFC の開発が盛んに行われている。中でも、高分子にリン酸を含浸させた電解質膜を組み込み、150～170℃の温度域で作動する固体高分子形燃料電池 (HT-PEMFC) が特に注目されている。しかし、こうした HT-PEMFC に関しては、10,000 時間を超えて耐久性を検証した報告は皆無に近い。また、その HT-PEMFC のセル電圧低下の因子としては、リン酸が電解質膜や触媒層からの蒸発や流出、あるいは、白金系電極触媒の粒成長などが考えられるが、その影響度を定量化した報告もないし、セル電圧低下のメカニズムを解明した報告もない。

そこで、本研究では、リン酸を高分子膜 PBI に含浸した電解質膜を組み込んだ単セルを準備して、初期性能評価試験と耐久性評価試験を実施すると共に、EPMA や TEM を用いたポスト解析によって、並びに、分子動力学的手法によって、セル電圧低下に及ぼす各種影響因子を同定し、それらの影響度を定量化した。また、そうした結果を受け、リン酸を高分子膜 AB-PBI に含浸した電解質膜を組み込んだ単セルを準備して、20,000 時間に近い発電試験を実施し、その結果を基に 40,000 時間の耐久性を見通した。

## [章構成と結果]

本研究は、HT-PEMFC に関して、セルの高性能化のはかること、セル電圧低下の支配因子を同定し、長期耐久性に見通しを得ることを目的する。以下に各章毎の内容と結果を示す。

第 1 章では、諸言として、HT-PEMFC の研究開発の背景、セルの構成、HT-PEMFC の特徴、HT-PEMFC の残された課題、および、本博士論文の構成について示す。

第 2 章では、リン酸ドーピング率が異なる PBI 膜からなる電解質膜を組み込んだ単セルを準備し、発電試験に供した。その結果、電解質膜のリン酸ドーピング率を管理することで、触媒層のリン酸量を制御でき、セル高性能化の見通しを得ることが出来た。

第 3 章では、リン酸をドーピングした PBI (PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 電解質膜を組み込んだ単セルについて、2 年間に亘る発電試験、および、その過電圧分離と TEM によるポスト解析を実施した。その結果、セル寿命の末期近くに起こる急激なセル電圧の低下までのセル電圧の漸減が、触媒の粒成長と触媒層のリン酸の蒸発による電極触媒の活性表面積の低下によることを明らかにした。

第 4 章では、分子動力学的手法を用いて、第 3 章で得られた電極触媒の粒成長とリン酸の蒸発による触媒活性表面積の漸減に起因するセル電圧の低下を解析的に見積もった。その結果、触媒の粒成長とリン酸の蒸発に起因するセル電圧の低下が第 3 章の実験値と良い一致を示した。

第 5 章では、PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 電解質膜を組み込んだ単セルについて、5 つの単セルを準備し、1 つの単セルについてはコンディショニングのみを、4 つの単セルについては 150℃において 2,000、12,000、15,000、17,800 時間までの発電試験を実施した。発電試験後、EPMA を用いて各セ

ルのポスト解析を実施した。その結果、セルの寿命末期には、電解質膜の基材である PBI が分解して膜の構造を保つことが出来なくなり、クロスリークが起こり、それによって、第 3 章で示したようなセル電圧の急激な低下をもたらすことを示した。

第 6 章では、第 5 章の結果を受け、化学的に架橋を施した ABPBI 膜にリン酸をドーピングした電解質膜 (ABPBI- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) を組み込んだ 2 つの単セルを準備し、1,000 時間および 17,500 時間の発電試験を実施した。発電試験後、EPMA を用いて各セルのポスト解析を実施した。その結果、ABPBI- $\text{H}_3\text{PO}_4$  電解質膜を組み込んだ単セルについては、第 5 章に示したような PBI- $\text{H}_3\text{PO}_4$  電解質膜を組み込んだ単セルとほとんど同じ期間の発電試験を実施しても、セル電圧の低下は少なく、膜痩せも見られないことを明らかにした。これによって、開発目標寿命である 40,000 時間の見通しを得た。

申請者 [大野由佳]