

空気中に含まれる海塩粒子成分が 固体高分子形燃料電池性能に及ぼす影響^{*1}

Effect of Atmospheric Sea Salt Particle Species on PEFC Performance

大野 和之^{*2}

Kazuyuki OHNO

今村 大地^{*3}

Daichi IMAMURA

Abstract

Atmospheric sea salt particle species may affect PEFC performance. To verify the effect, solutions of NaCl, HCl, and NaOH were injected into the cathode of the PEFC, and the effect of Na^+ and Cl^- on PEFC performance was evaluated during constant-current-mode operation. The linear increase in internal resistance, which indicates the decrease of proton conductivity by the replacement of H^+ with Na^+ , and an irreversible voltage drop occurred simultaneously with the injection of NaCl and NaOH solutions. For HCl, a voltage drop was also observed, but the internal resistance didn't change. In addition, a larger reduction rate of ECA was observed for NaCl and HCl. These results imply that Cl^- can be adsorbed on the Pt catalyst or enhance Pt dissolution.

1. はじめに

近年、環境問題対策の観点から燃料電池技術が注目されており、自動車用燃料電池では固体高分子形燃料電池（PEFC）の研究開発が活発となっている。研究が進められている燃料電池自動車は、発電に必要な酸化剤を空気から得ている。しかし空気中には多様な微量成分が存在しており¹⁾、燃料電池自動車の移動に伴い、これら微量成分の種類や濃度が変動することが考えられる。そのため、自動車用燃料電池の性能評価を行うには、微量成分の種類や濃度が燃料電池性能に及ぼす影響を詳細に把握する必要がある。

空気中の微量成分が燃料電池に及ぼす影響についての研究報告例として、火山性ガスや排ガスに含まれる硫黄化合物がPEFC性能に及ぼす影響が報告されている²⁾。沿岸では空気中に海塩粒子（主成分は塩化ナトリウム）が含まれるが、ナトリウムイオンや塩化物イオンがPEFC性能に及ぼす影響についての報告例³⁾はまだ少なく、詳細は明らかになっていない。

そこで本報告では、空気中の塩化ナトリウム、塩化水素および水酸化ナトリウムがPEFC性能に及

ぼす影響について、単セルを用いた発電試験を行い検討した。

2. 試験方法

2.1 試験装置

試験装置の構成をFig. 1に示す。燃料ガスには高純度水素を、酸化剤ガスには圧縮空気を用いた。これらの流量を制御し、それぞれバブリング法を用いて加湿を行った。海塩粒子成分を含む水溶液は、プランジャーポンプで単セルのカソード入口直前に定量で送液し、カソードガスと混合させる設計になっている。純水用のポンプも備えており、送液量を保ちながら純水と海塩粒子成分を含む水溶液の切替えが可能である。水溶液の供給ラインおよび水溶液混合部下流は、耐熱性、対薬品性に優れた樹脂製チューブを用いた。単セルにはJARI標準セルを改造したもの（Fig. 2）を用いた。JARI標準セルは締付板、集電板の金属がガス流路内に露出しているため、セパレータから締付板を貫通する樹脂（PTFE）製ポートを組み込むことで、金属に接触しないガス流路とした。これらの樹脂部材への変更により、海塩粒子成分による金属配管の腐食および金属成分溶出による発電性能試験への影響を防いだ。

*1 原稿受理 2008年6月9日

*2 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター

*3 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター 博士（工学）

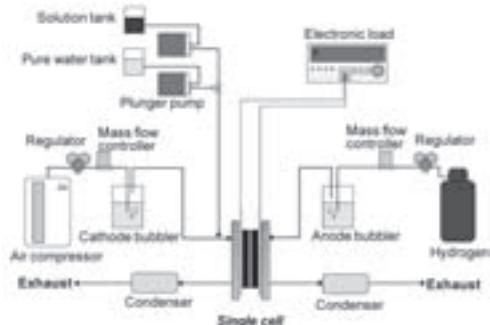


Fig. 1 Overview of test equipment

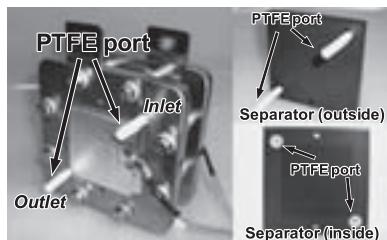


Fig. 2 JARI's standard single cell with PTFE port

2.2 試験方法

膜-電極接合体 (MEA) は、ジャパンゴアテックス社製PRIMEA[®]を用いた。MEAの仕様をTable 1に示す。発電試験はTable 2に示す条件のもとで定電流発電試験を行った。電子負荷器にはエヌエフ回路設計ブロック製AS-510-4を使用し、セル電圧測定と共に電流遮断法による内部抵抗測定を行った。発電試験前には、break-inとして、1,000mA/cm²での電圧変化率が2mV/h以下となるまで発電を行った。試験開始時は、カソードに純水を50 μl/min供給する状態でセル電圧の安定を待ち、その後、海塩粒子成分を含む水溶液に切り替えた。本研究では、短時間の発電試験で海塩粒子成分による発電性能への影響を把握するため、沿岸で採取された空気中の塩化ナトリウムの最高濃度²⁾と比較し、約500倍の濃度の塩化ナトリウムをカソードに供給した。塩化ナトリウムに加え、ナトリウマイオン、塩化物イオンそれぞれの影響を評価するため、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液についても評価を行った。また発電試験前後において、電気化学活性表面積 (ECA) の評価を行うため、Table 3に示す条件でカソードのサイクリックボルタントリーアンalysisを行った。その際、カソードに純窒素を供給し作用極として、アノードには純水素を供給し対極および参照極として使用した。

Table 1 Specification of MEA

Catalyst (Anode/Cathode)	Pt/Pt
Catalyst loading (Anode/Cathode) [mg-Pt/cm ²]	0.4/0.4
Electrode area [cm ²]	25 (5cm × 5cm)
Membrane thickness [μm]	30

Table 2 Experimental condition

Solute component	NaCl	HCl	NaOH
Solution concentration [mol/l]	0.01		
Solution flow rate [μl/min]	50		
Current density [mA/cm ²]	1000		
Fuel/Air utilization [%]	70/40		
Cell temperature [°C]	80		
Anode/Cathode dew point [°C]	77/77		
Anode/Cathode pressure	atmospheric pressure		

Table 3 Measurement condition of cyclic voltammetry

Anode/Cathode gas flow rate [ml/min]	200/200
Anode/Cathode dew point [°C]	77/77
Sweep rate [mV/s]	30
Scan range [V vs RHE]	0.05–1.30
Cell temperature [°C]	80

3. 結果と考察

3.1 純水供給時の発電試験結果

カソードに純水のみを50 μl/min供給して発電したときのセル電圧と内部抵抗の変化をFig. 3に示す。海塩粒子成分を供給しない場合、セル電圧および内部抵抗に大きな変化は見られず安定していることが確認できた。

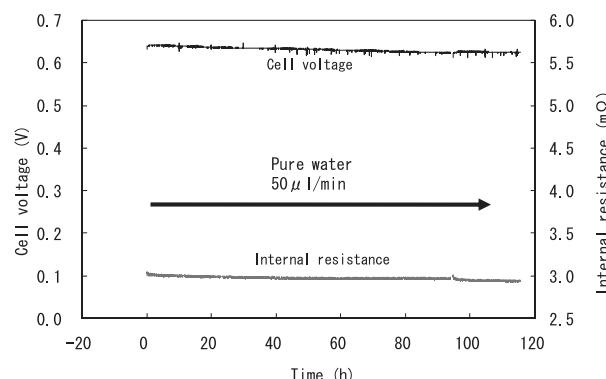


Fig. 3 Cell voltage and internal resistance without sea salt particle species

3.2 塩化ナトリウムによる影響

塩化ナトリウム水溶液をカソードに供給したときのセル電圧と内部抵抗の変化をFig. 4に示す。塩化ナトリウム水溶液の供給を開始した時点を0時間として示している。塩化ナトリウムの供給によって、セル電圧は時間の経過によって二次曲線的に低下した。塩化ナトリウム供給開始から約25時間後に純水の供給に切替を行ったところ、時間の経過と共にセル電圧は徐々に回復した。約35時間の純水供給発電を行ったが、初期電圧までは回復せず、塩化ナトリウムによる性能低下は不可逆的であることがわかった。内部抵抗は塩化ナトリウム供給開始後から直線的に増加し、純水へと切り替えた直後から徐々に低下したが、初期値までは回復しなかった。これは、ナトリウムイオンがイオン交換膜中のプロトンと置換し、プロトン伝導率が低下したためであると考えられる。塩化ナトリウム供給中の抵抗増大分によるセル電圧の低下量は約17mVとなり、試験結果における電圧低下は抵抗増大分だけではないことがわかった。この理由としては、電流遮断法による内部抵抗測定ではプロトン伝導率の変化のみをナトリウムイオンの影響と分離して測定することができないこと、また、塩化物イオンが発電性能に影響を及ぼしていることが考えられる。

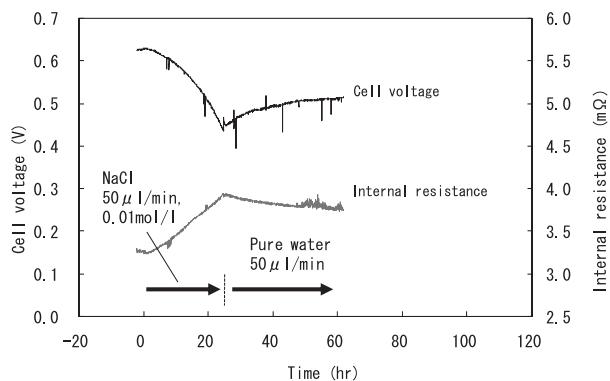


Fig. 4 Effect of NaCl solution on cell voltage and internal resistance

3.3 塩化水素による影響

塩酸をカソードに供給したときの発電試験結果をFig. 5に示す。塩酸を供給した場合においても供給開始直後からセル電圧が低下した。しかし、内部抵抗はほとんど変化せず、純水へと切り替えた後も変化は見られなかった。塩化ナトリウムの場合 (Fig. 4) と比べ、塩酸を供給した場合では、初

期のセル電圧の低下は大きいが、時間の経過と共にセル電圧の変化が小さくなり、20時間後ではほぼ一定となった。塩酸を57時間供給した後、純水の供給をおよそ44時間行ったところ、セル電圧の回復が見られたが、初期値までは回復しなかった。小川らは、過塩素酸水溶液中のサイクリックボルタニメトリーでの評価により、塩化物イオンが白金電極に吸着し酸化物形成電流の立ち上がりが貴にシフトすることを報告している⁴⁾。また西方らは、硫酸水溶液中の電位サイクル測定の結果、塩化物イオンが白金溶出を促進することを報告している⁵⁾。したがって、塩酸供給時に観察されたセル電圧の低下は、塩化物イオンによる白金触媒の吸着、または白金溶出促進によるものと考えられる。また、セル電圧の部分的な回復は、白金触媒に吸着していた塩化物イオンが一部脱離したためと考えられる。

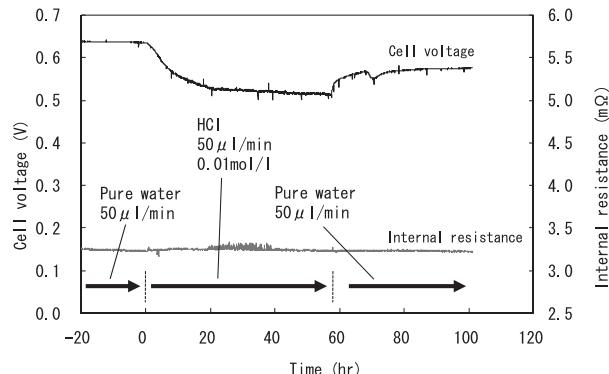


Fig. 5 Effect of HCl solution on cell voltage and internal resistance

3.4 水酸化ナトリウムによる影響

水酸化ナトリウム水溶液をカソードに供給したときの発電試験結果をFig. 6に示す。水酸化ナトリウム供給によるセル電圧変化は、塩化ナトリウムの場合 (Fig. 4) と傾向が似ており、時間の経過によって二次曲線的に低下した。塩化ナトリウムの場合と同様に、発電試験中の内部抵抗は、水酸化ナトリウム供給開始後から直線的に増加した。セル電圧の低下および内部抵抗の増加は、前述のプロトン伝導率低下によるものであると考えられる。供給開始から約24時間後より純水を約88時間供給したが、塩化ナトリウムの場合と異なり、セル電圧はほとんど回復しなかった。この結果から、ナトリウムイオンの供給による性能低下は回復が困難であると考えられる。塩化ナトリウムを供給

した場合に見られた部分的な性能回復は、前述の白金触媒に吸着していた塩化物イオンの一部脱離によるものと推察される。

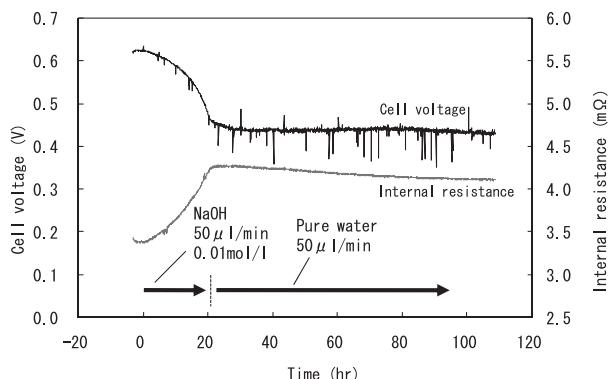


Fig. 6 Effect of NaOH solution on cell voltage and internal resistance

3.5 海塩粒子成分によるECAへの影響

発電試験前後で測定したカソードのサイクリックボルタモグラムの水素吸脱着ピークから、カソード触媒のECAを算出した。各試験のECAを比較した結果をFig. 7に示す。

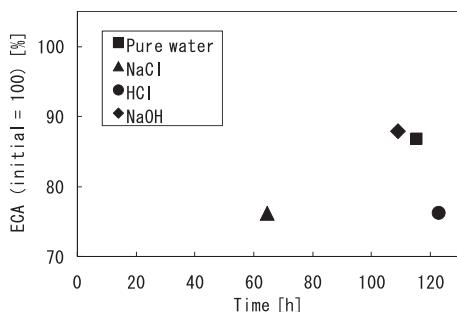


Fig. 7 Nomalized ECA

発電試験前後のECAを比較すると、純水のみを供給した場合と比べ、塩化ナトリウム、塩化水素を供給した場合は、ECAの減少が進んでいることがわかった。これは塩化物イオンの白金触媒への吸着および白金溶出の促進によるものと考えられる。塩化ナトリウムの場合と塩化水素の場合を比較すると、塩化ナトリウムの場合のほうが試験時間が短いにも関わらずECAの低下が同程度だった。この理由については今後検討を加えたい。水酸化ナトリウムの場合、ECAの減少が純水供給時と同程度にもかかわらず、セル電圧が回復していない。この結果からも、水酸化ナトリウムの供給による性能の低下は、イオン交換膜のプロトン伝導率の低下が要因であることがわかる。

4. まとめ

塩化ナトリウム、塩化水素、水酸化ナトリウムの各水溶液を単セルのカソードに供給した発電性能試験を行い、空気中に含まれる海塩粒子成分が燃料電池性能へ及ぼす影響について検討した。ナトリウムイオンを含む場合には、内部抵抗の増大と共に不可逆的な性能低下が観察された。これは、ナトリウムイオンとプロトンとのイオン交換によるプロトン伝導率の低下によるものと考えられる。塩酸の場合には、内部抵抗にはほとんど変化が見られなかったが、発電性能は低下した。また塩化物イオンを含む場合には、塩化物イオンを含まない場合に比べてECA低下率が大きかった。これらの性能低下は、塩化物イオンの白金触媒への吸着または塩化物イオンによる白金溶出の促進によるものと考えられる。今後は、排水分析により塩化物イオンの触媒への吸着、ナトリウムイオンのイオン交換膜への蓄積について確認を行っていきたい。また、塩化ナトリウム以外に、融雪剤として散布される塩化カルシウムの影響についても調査を行う計画である。

謝 辞

本研究は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託により当研究所が行っている「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業／基礎的・共通課題に関する技術開発／固体高分子形燃料電池セルの劣化メカニズム解析と余寿命評価手法の開発」事業の一部である。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 今村大地ほか：燃料電池性能に影響を及ぼす可能性のある空気中の微量成分に関する調査、自動車研究、Vol.28, No.7, p.285-288 (2006)
- 2) 今村大地：空気中に含まれる硫黄化合物のPEFC性能に及ぼす影響、自動車研究、Vol.29, No.6, p.255-258 (2007)
- 3) M.S.Mikkola et al, et al. : The Effect of NaCl in the Cathode Air Stream on PEMFC Performance, FUEL CELLS, Vol.7, No.2, p.153-158 (2007)
- 4) 小川 篤ほか：電位サイクル条件における白金溶出に対する空気中微量成分の影響、電気化学会第74回大会要旨集, p.494 (2007)
- 5) 平成17年度NEDO成果報告書、白金及び白金合金触媒の腐食劣化反応機構に関する基礎研究、(2005)