

PEFC 水管理によるセル劣化対策

—低温環境下におけるセル特性—

庄山昌志*, 富村哲也*, 水谷誠司*

PEFC cell performance at sub-freezing temperature

Masashi SHOYAMA, Tetsuya TOMIMURA and Seiji MIZUTANI

Influences of hydrophilic properties of gas channels on cell performance of PEFC at sub-freezing temperature were investigated. Cell starting performance at -20°C was improved by using hydrophilic bipolar plates in the cell. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used as an analysis of freezing phenomena in PEFC. As a result, it was found that frozen state in PEFC could be inferred from the EIS.

Key words: PEFC, Sub-freezing Temperature, Bipolar Plate, Hydrophilic Property

1. はじめに

近年のエネルギー、環境問題の解決策として燃料電池は注目され多くの研究開発が行われてきている。燃料電池自動車 (FCV) は、2015 年に市場投入を目標に研究開発が進められている。FCV の主要な課題としては、耐久性、小型化、航続距離、コスト、氷点下性能などがあげられる。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、発電に伴い水を生成するため、氷点下環境における水の凍結による性能低下は解決が困難な問題となる。そのため、自動車メーカー等において PEFC の氷点下特性に関する研究も進められている。例えば、石川らは氷点下発電時の水の凍結現象を明らかにするために可視化セルを用いて検討を行っている^{1,2)}。その結果、掃気した場合 -10°C 環境において生成水は過冷却水として存在し、拡散層表面まで移動していることを確認している。Tajiri ら^{3,4)} は、氷点下環境において、膜の含水量を規定することにより発電性能の検討を行っている。一方、氷点下における氷の形成にアイスレンズと呼ばれるものがある⁵⁾。これは、適度に細かい粒子を含む土壌が一

方向から凍結すると、水は凍結表面近傍に引き寄せられ、土粒子を吐き出しながらほぼ純粋な氷として析出するものである。He ら⁶⁾ は一次元モデルを用いたシミュレーションにより、PEFC 内の水移動とアイスレンズ形成過程を検討している。その結果、電解質膜 - 触媒層界面、触媒層 - ガス拡散層 (GDL) 界面、流路 - GDL 接触部分などでアイスレンズが形成されやすいとしている。

我々はこれまでに、セパレータ表面の親水特性の向上がセル内部におけるフラディングやプラグング等の水つまりの改善に大きな効果があることを報告してきた^{7,8)}。

本報告では、氷点下環境におけるセル性能低下の原因である凍結現象におよぼすセパレータおよびガス拡散層の親水特性の影響について発電試験から検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 セル構成

2. 1. 1 ガス拡散層の撥水性影響評価

ガス拡散層 (GDL) は、PTFE (テフロン®) 処理

* 電子・機械研究課

ありと PTFE 処理なしの 2 種類とした。セル構成に用いるセパレータは、親水セパレータとし、市販の新品の触媒層付電解質膜 (CCM) に撥水性の異なる GDL を組み合わせ、単セルを組み上げた。

2. 1. 2 セパレータの親水性影響評価

セパレータは、表面の親水性の異なる種類とした。それぞれの濡れ張力は、42mN/m (以下、撥水セパレータ) と 73mN/m (以下、親水セパレータ) である。セル構成に用いる膜電極接合体 (MEA) は、試験前状態などの不確定要素を減らすためにそれぞれ新品の市販品を用いた。

2. 2 氷点下環境における発電起動試験

発電セルは JARI ((財) 日本自動車研究所) 標準単セル (電極面積 25cm²) を用い、表 1 に示す発電条件で発電起動試験を行った。2.1.1 および 2.1.2 で示したそれぞれの構成の単セルは、ドライガス (N₂) を流した状態で冷却し、セル温度が -20°C になっていることを確認した後、発電起動した。発電起動試験の評価は、負荷が 1A に達した時点 (開始後 80sec) からセル電圧が 0.2V 以下になった時間 t とした。

表 1 発電条件

セル温度	-20°C
アノードガス	dry H ₂ (0.5NL/min)
カソードガス	dry air (2.0NL/min)
負荷パターン	図 1 参照

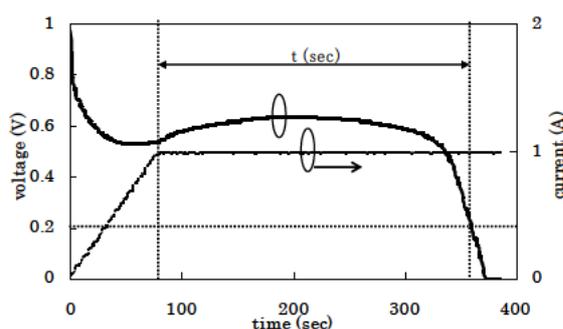


図 1 起動負荷パターン

2. 3 交流インピーダンス試験

氷点下環境におけるセル内部の状況を調べるために、交流インピーダンス法 (EIS) による検討を行った。セル内の状態を一定にするために、セル温度

20°C、1 時間一定負荷 (5A : 0.2A/cm²) で発電を行った。その後、ガスを止めた状態でセルを低温環境装置内で氷点下 (-20°C, -40°C) まで下げ、EIS 測定を実施した。EIS 測定は、非発電状態 (アノード:H₂(0.05NL/min), カソード:N₂(0.2NL/min)) で、直流バイアス 0.5V に交流電圧 50mV を重畳させ、掃引周波数 10mHz から 10kHz とした。

3. 結果および検討

図 2 に GDL の撥水性が異なるセルの -20°C における起動特性を示す。その結果、セル電圧が 0.2V 以下になるまでの時間は PTFE 処理を施していない GDL と施した GDL を用いた場合はそれぞれ 121 秒と 181 秒であった。PTFE 処理が施してある GDL の方が発電起動し 1A 到達後も長時間発電できることが明らかとなった。これは、GDL の撥水化により、触媒層付近の生成水が効率的に排除された結果であると考えられる。

図 3 にセパレータの親水性が異なるセルの -20°C における起動特性を示す。その結果、撥水セパレータを用いた場合と親水セパレータを用いた場合は、それぞれ 213 秒と 280 秒であった。親水化処理を施したセパレータの方が発電起動し 1A 到達後も長時間発電

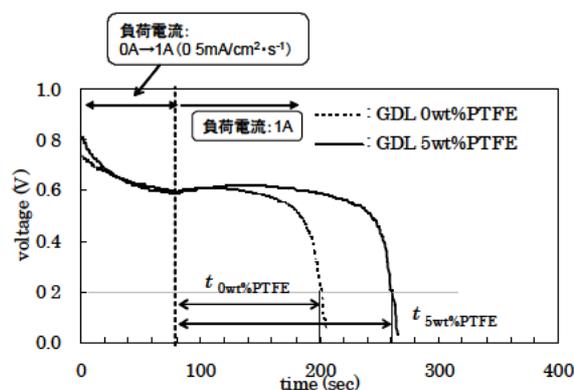


図 2 起動試験結果 (GDL の影響)

できることが明らかとなった。

また、低温起動試験中のセル抵抗およびカソード差圧の時間変化の一例を図 4 に示す。図より、セル抵抗は負荷電流が流れると減少しある値で安定し、発電停止に至る前に若干上昇する。これは、発電によって生成された水が電解質膜に吸収されることにより膜抵抗の減少に寄与していることを示していると考えられる。一方、カソード差圧は、発電試験中に流路閉塞による急激な上昇は観測されていない。

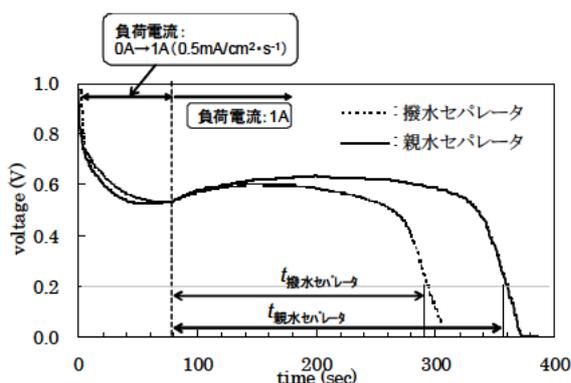


図 3 起動試験結果 (セパレータの影響)

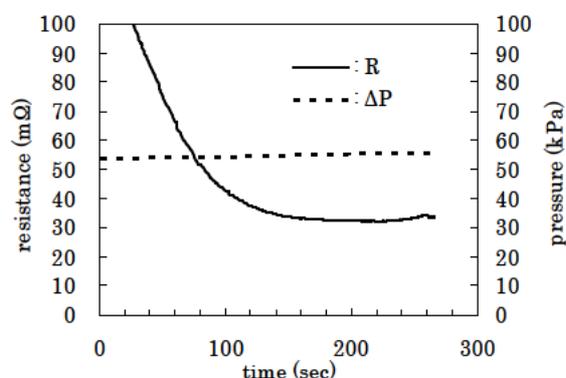


図 4 起動時の抵抗とカソード差圧の時間変化

今回設定した負荷電流値では、このような時間領域では、仮に凍結が起こらなくても流路まで到達できる生成水量ではないと考えられる。

次に EIS を用いて燃料電池内の状態を検討した。燃料電池の等価回路には図 5 に示す一般的な等価回路や分布定数回路⁹⁾を用いたものなどがある。図 5 に示した等価回路は、3 つの成分の直列回路として扱われる。電解質膜のプロトン移動抵抗は抵抗成分 R として示される。アノード側は反応抵抗などの抵抗成分 R1 と電気二重層容量の静電容量成分 C1 との並列回路で示され、同様にカソード側も抵抗成分 R2 と静電容量成分 C2 との並列回路で示される。図 5 に示す等価回路を用いて、10mHz から 100kHz の周波数領域で計算したインピーダンススペクトルを図 6 に示す。但し、R2 以外のパラメータは一定値とした。低温環境下では、カソード側で反応により生成される水の凍結が予想されるため、それを模擬するために R2 の値を変えた (small : large = 1 : 1000)。図 6 の R2 の値が小さい場合 (図中 : R2=small) は、一般的に発電状態で得られる半円の

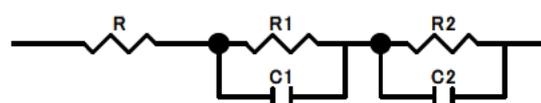


図 5 等価回路

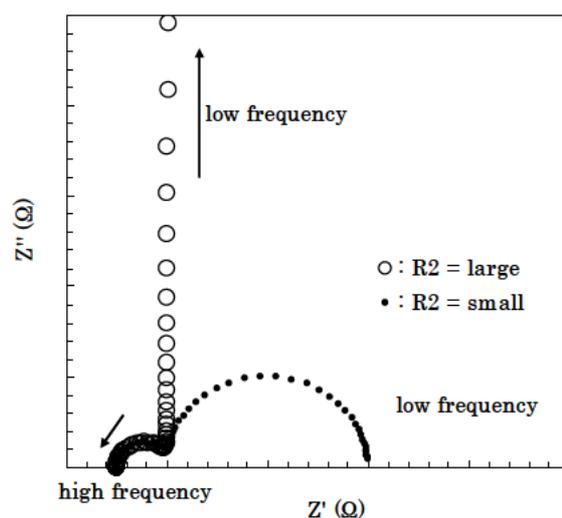


図 6 等価回路を用いた計算結果
(周波数範囲 : 10mHz ~ 100kHz)

結果が得られる。これは、低周波数になるに従い R2 に比べ静電容量成分のインピーダンスが非常に大きくなり、結果として 3 つの抵抗の直列回路に近似されるためである。一方、R2 が非常に大きくなると (図中 : R2=large)、同じ周波数領域において半円を描かなくなる。これは、拡散が非常に悪い場合を模擬していると考えられる。従って、カソード側に不活性ガスを流した非発電状態における EIS 測定もこのような状態になる。

図 7 は、一定条件で発電した後に低温環境下における非発電状態の EIS 測定結果を示す。但し、電解質膜のプロトン移動抵抗と考えられる高周波領域で実軸の交わる点を原点として図示した。測定は、+20℃ → -20℃ → +20℃ → -40℃ の順である。図 7 より、セル温度の低下に伴い、実軸の値は大きくなる傾向にある。これは、池田ら¹⁰⁾が触媒層の不均一性と EIS 測定結果との関係を報告しているように、氷点下環境では、触媒層の凍結状態を示す指標になる可能性があると考えられる。また、最初のセル温度 +20℃ のスペクトルと -20℃ への冷却を行った後

の+20℃のスペクトルがほぼ一致しているために、セルの状態は可逆的に変化したと考えられ、セル内の生成水は凍結・解凍が行われたと考えられる。

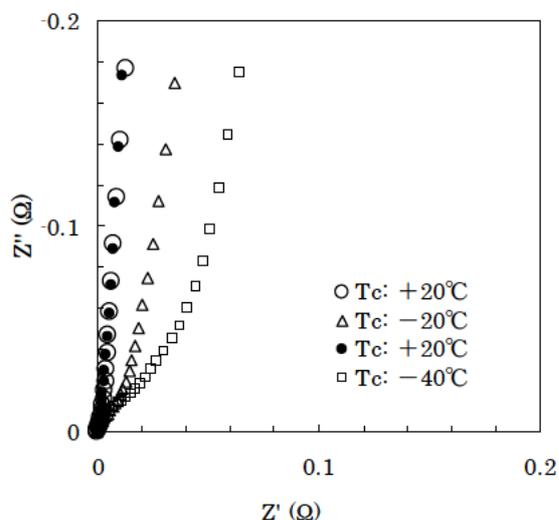


図 7 cole-cole プロットの温度依存性
(周波数範囲：10mHz～10kHz)

4. 結論

氷点下環境における PEFC 発電起動性能を検討した。その結果、GDL およびセパレータの親水・撥水特性を最適化することにより、起動特性を改善できる可能性があることが明らかとなった。また、交流インピーダンス法によりセル凍結状態を把握できる可能性が示唆された。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／水管理によるセル劣化対策の研究」の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa et al.: “Behavior of water below the freezing point in PEFCs”, J. Power Sources, 163, p708-712 (2007)
- 2) 石川裕司ほか: “固体高分子形燃料電池の氷点下発電時における凍結現象”. デンソーテクニカルレビュー. 13, p31-36 (2008)
- 3) K. Tajiri et al.: “Effects of operating and design parameters on PEFC cold start”, J. Power Sources, 165, p279-286 (2007)
- 4) K. Tajiri et al.: “Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells”, J. Electrochem. Soc., 154 pB147-B152 (2007)
- 5) 渡辺晋生: “一方向凍結法による土壌浄化”. Materials Integration, 17 p.39-44 (2004)
- 6) S. He et al.: “One-Dimensional Transient Model for Frost Heave in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, J. Electrochem Soc., 153, A1724-A1731 (2006)
- 7) M. Shoyama et al.: “Effect of Hydrophilic Properties of Gas Channel on Water Management of PEM Fuel Cells”, ECS Transaction, 17, p461-464 (2008)
- 8) 庄山昌志ほか: “PEFC 水管理によるセル劣化対策—ガス流路親水性のセル水管理に及ぼす影響”. 三重県科振工研報, 32, p7-10 (2008)
- 9) M. C. Lefebvre et al.: “Characterization of Ionic Conductivity Profiles within Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes by Impedance Spectroscopy”, Electrochem. Solid-State Lett., 2, p259-261 (1999)
- 10) 池田耕太郎ほか: “PEMFC のインピーダンス解析”. 第 49 回電池討論会予稿集. p33 (2008)