

氷点下における固体高分子形燃料電池の起動・停止条件の検討

白土 博康, 保科 秀夫, 山越 幸康, 富田 和彦, 岡 喜秋
吉田 光則, 吉田 昌充, 鎌田 英博, 坂入 正敏*, 須田 孝徳*

Study on Start-and-Stop Condition on Polymer Electrolyte Fuel Cell below Freezing Temperature

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Yukiyasu YAMAKOSHI, Kazuhiko TOMITA
Yoshiaki OKA, Mitsunori YOSHIDA, Masamitsu YOSHIDA, Hidehiro KAMATA
Masatoshi SAKAIRI*, Takanori SUDA*

抄 録

寒冷地において起動障害が懸念される固体高分子形燃料電池の氷点下からの起動試験や、発電と氷点下での放置を繰り返す熱サイクル試験による電解質・触媒の劣化状態の評価を実施し、寒冷地における燃料電池の起動・停止条件について検討した。

氷点下からの起動が可能かどうかについては、2つの条件に影響される。一つは、起動時のセル温度に連動する内部抵抗、もう一つはセルの排熱量が冷負荷を上回るかどうかである。このため、低温下では低い電流密度で起動することが必要であるが、その電流密度における排熱量が少ない場合には、起動後の内部抵抗の低下に合わせて電流密度を上昇させ、セル温度が0℃以上となるまで排熱量を増加させる必要がある。すなわち、定性的には小電極面積、低電流密度の条件では-20℃からの起動は困難であることが分かった。また、不凍液による加湿は、内部抵抗の上昇と電極への飛沫の飛散による凍結の抑止という相反する効果があることが分かった。

一方、停止条件については、温度を氷点下に向けて燃料電池を放置した場合、常温で放置した場合と比較して、発電時の電流電圧特性、フッ素イオン排出濃度、Ptの剥離について有意差は認められなかった。また、熱サイクル試験後の電極表面と新品のサンプルの電極表面をSEM画像で比較した結果、新品と比較して試験後の電極表面には明らかな劣化は認められなかった。このことから電極表面では氷点下に放置することによる大きな物理的変動はないものと考えられ、燃料電池の電極に関しては、氷点下で放置しても問題がないことが示唆された。

キーワード：固体高分子形燃料電池，寒冷地，水分の凍結，内部抵抗，劣化

1. はじめに

近年、固体高分子形燃料電池は、自動車や携帯機器用の省エネルギー性の高い発電装置として、発電に伴う排熱を有効利用する住宅・業務用のコージェネレーションシステムとして期待されている。

燃料電池の運転時には水素と酸素の化学反応により水が生成する。また、Nafion等のパーフルオロスルホン酸や炭化水素系の高分子電解質を利用した膜はそのイオン導電性を向

上させるために、加湿するのが一般的である。このため、燃料電池を利用した発電システムは必ず水を伴う。

しかしながら、霧困気温度が氷点下となるような寒冷地においては、燃料電池を停止している際に発電で発生した水や加湿水が凍結し、セパレータ、電極等の物理的破壊、ガス流路の目詰まり、ガスの拡散不良に伴う起動障害が懸念される。このため、燃料電池を寒冷地に導入するにあたって、適切な運転制御や耐久性評価が必要であるが、詳細は明らかとなっていない。

そこで本研究では、氷点下からの起動試験や、発電と氷点下での放置を繰り返す熱サイクル試験による電解質・触媒の劣化状態の評価を実施し、寒冷地における燃料電池の起動・停止条件について検討したので報告する。

* 北海道大学大学院工学研究科

事業名：一般試験研究

課題名：寒冷地仕様の定置用燃料電池に関する研究

2. 固体高分子形燃料電池の氷点下からの起動特性

2.1 はじめに

固体高分子形燃料電池の氷点下からの起動に関する研究がいくつかなされている。

各務らは、実験及びシミュレーションにより低温環境下における燃料電池の性能評価を実施しており、セルの初期温度 - 5 程度において自立運転が可能と述べている。また、小川らは - 5 以下の温度では電池温度の上昇は見込めず、外部から熱を供給する必要がある、- 20 からの起動の際には20 程度のガスの供給を必要としている。これらの報告では、- 5 以下の雰囲気温度では、外部からの熱エネルギーを必要とする上、水素ポンペや配管を熱し、供給ガスを連続的に常温に保つ必要がある、直接セルを熱する固体間熱交換よりも省エネルギー性が低いと思われる。

本論文では、外部からのエネルギーを投入することなく燃料電池を起動させる可能性やその条件を検討することを目的として、無加湿または不凍液を用いた加湿による氷点下からの起動試験を実施した。

2.2 実験方法

2.2.1 実験装置

図1に試験に用いた燃料電池単セルの模式図を示す。MEA(膜電極接合体)には、市販品を用いており、30 μmの電解質膜の両面に白金を担持させたカーボン担体をPt量として0.3 mg/cm²塗布している。電極の(幾何学的)表面積は37.7 cm²である。単セルはMEAの両側をガス拡散層(カーボクロス 400 μm)、テフロンガスカート及び1本溝のガス流路構造を持つセパレータで挟み、その外側に外部の負荷と電気的に結合させた金メッキ集電板を配置し、さらにその外側にテフロン性の絶縁ゴムシールを置き、ガスを導入する

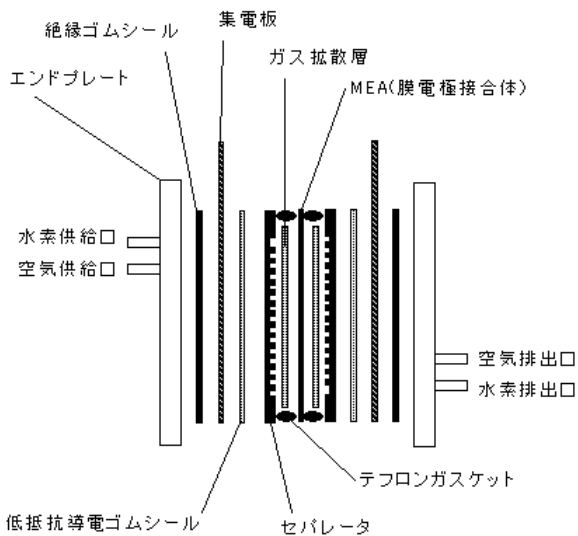


図1 燃料電池単セルの模式図

ステンレス製のエンドプレートで締めている。

図2に試験装置模式図を示す。

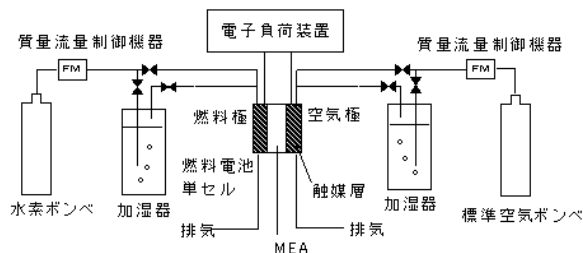


図2 試験装置模式図

燃料の水素ポンペ、酸化剤の標準空気ポンペ、及びガスの流量を制御する質量流量制御装置、電子負荷装置(株NF回路ブロックAs-10-3 100/4)を恒温恒湿器の外(室温)に、製作したセル、燃料の水素と酸化剤である空気を加湿するパプラー式の加湿器、及び水素と空気をセルへ導入する配管を恒温恒湿器の中に配置した。ガス配管については、加湿器を経由する系統(慣らし運転)と加湿器を経由せず、直接セルに入る系統(起動試験)の2系統用意した。

各起動試験毎に慣らし運転を行う理由は2つあり、1つは実験開始時の膜中の水分量をほぼ同一にするため、もう1つは燃料電池停止時は氷点下からの起動時に比べセル温度が高く且つガスからの湿度の供給により電解質が十分に濡れて導電性が上昇した状態にあると想定されるためである。

また本研究では、加湿機内での水の凍結を避けるため、加湿器を経由させない無加湿での起動試験を実施したが、低加湿で運転すると電解質膜が劣化することが指摘されていることから、不凍液を用いてカソード(空気)側のみを加湿する起動試験を併せて行った。その場合、別途内部に不凍液を投入した加湿器を恒温恒湿器内に配置した。

2.2.2 実験方法

実験は以下の手順で実施した。

慣らし運転では、両極を系内の不純物除去のため窒素で10分間置換した後、実際の運転条件を模擬し、両極とも加湿器を経由して、セルへ電流密度0.4 A/cm²(15A)の時の利用率がそれぞれ70%、酸素換算で40%となるように水素ガス、空気を導入した。10分間置換した後、電流値15A、セル温度80、加湿温度80 で2h発電を実施した。

慣らし運転終了後、配管、セル流路中の水分を窒素でパージして系外に出し、恒温恒湿器内を所定温度とし、燃料電池内部が器内空気温度(所定の起動温度)と同等となるまで冷却した。

冷却後、再び両極を窒素で10分間置換し、アノード側を水素、カソード側を空気に切り替え10分間置換後、所定の電流密度で発電(起動試験)を開始した。なお、セルへの導入は所定の電流密度の時の利用率がそれぞれ、実機を想定して95%、

酸素換算で40%となるように行い、そのまま、セル温度が上昇し0 以上になるまで、または、電圧が低下し発電不能となるまで、計測を実施した。表1に試験条件、図3に起動試験の様子を示す。

表1 試験条件

RUN	起動温度[°C]	起動試験時の加湿条件	起動時の電流値[A]	起動試験前発電時の加湿条件
1	-20	無	15	両極加湿
2	-20	無	10	両極加湿
3	-20	無	5	両極加湿
4	-15	無	15	両極加湿
5	-15	無	10	両極加湿
6	-15	無	5	両極加湿
7	-10	無	15	両極加湿
8	-10	無	10	両極加湿
9	-10	無	5	両極加湿
10	-5	無	15	両極加湿
11	-5	無	10	両極加湿
12	-5	無	5	両極加湿
13	-20	カソードのみ加湿	15	カソードのみ加湿
14	-20	カソードのみ加湿	10	カソードのみ加湿
15	-20	カソードのみ加湿	5	カソードのみ加湿

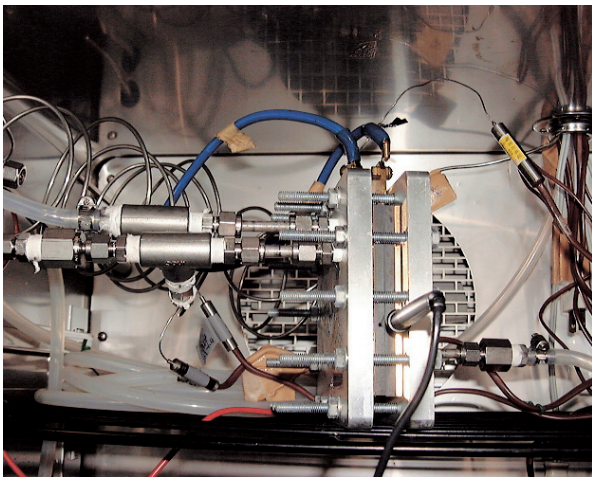


図3 起動試験の様子

RUN 1 ~12は起動時の温度を - 20 , - 15 , - 10 , - 5 とし、それぞれ電流値を15, 10, 5 Aの3種類に変化させ、無加湿で発電させた。

RUN13 ~ 15は慣らし運転時及び起動時の両方ともカソード側のみ不凍液で加湿し、起動時の温度を - 20 として発電させた。

さらに比較例としてこれら起動試験とは別にセル温度80 , 電流値を15, 10, 5Aの3種類に変化させて、カソードのみ純水で加湿して、発電させた。

計測項目は、セルの電流電圧特性、セル温度、恒温恒湿器内環境温度、入力ガス温度、電流遮断法によるセル全体のオーム抵抗であり、オーム抵抗以外については5秒ごとに連続的に計測し、オーム抵抗については、発電開始20秒後から10秒ごとに計測した。

2.3 試験結果及び考察

2.3.1 起動直後のセル電圧

図4に表1のRUN 1 ~ 15の条件で起動試験を実施した時の開始直後のセル電圧、及び比較例としてセル温度80 , カソードのみ加湿し、発電試験を実施した時の定常状態でのセル電圧を電流値別に示す。無加湿での起動直後のセル電圧はどの電流値においても温度の低下に伴って低下しており、その低下率は電流密度が大きくなるのに従い大きくなっている。無加湿 - 20 の条件で、電流値5 Aの時の起動直後のセル電圧は0.548V、15Aの時のセル電圧は0.220Vであり、その差は0.3V以上もある等、より低温で発電するほどセルの内部抵抗が上昇することが分かった。このことから、燃料電池を安定して起動させるために、環境温度に応じた電流密度で起動する必要があると考えられる。

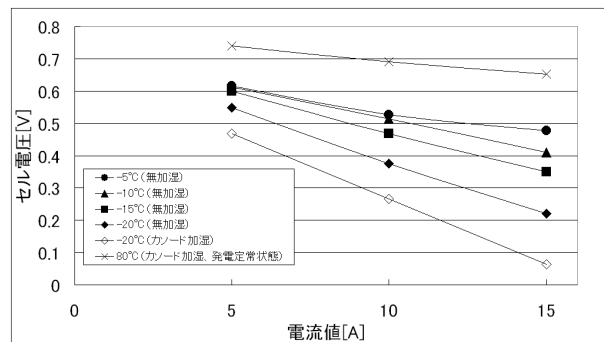


図4 起動試験開始直後及び80°C加湿・定常状態におけるセル電圧

2.3.2 各電流値、温度における燃料電池の起動特性

RUN 1 ~ 15の条件で起動試験を実施した時の起動直後から5分後までのセル電圧の経時変化を電流値別に図5 ~ 7に示す。

初期温度が - 20 , - 15 で且つ電流値が15Aと内部抵抗が高い条件においては、発電直後に電圧降下し発電不能となる(図5)。初期温度が - 5 で且つ電流値が10A, 15Aと内部抵抗が低く、排熱量が比較的多い条件においては、セル温度が徐々に上昇し、水の凍結温度である0 を越え、安定して運転できる(図5, 6)。その他の条件においては、起動直後からセル電圧が一度上昇し、その後低下し、最後は発電不

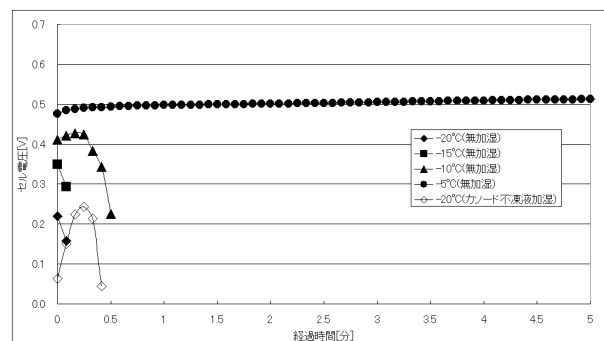


図5 起動試験時のセル電圧、IR損の経時変化 (15A)

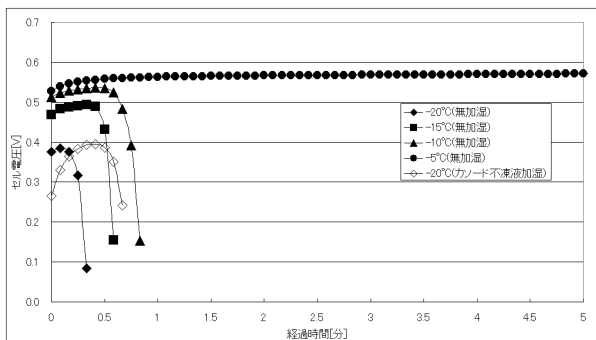


図6 起動試験時のセル電圧の経時変化 (10A)

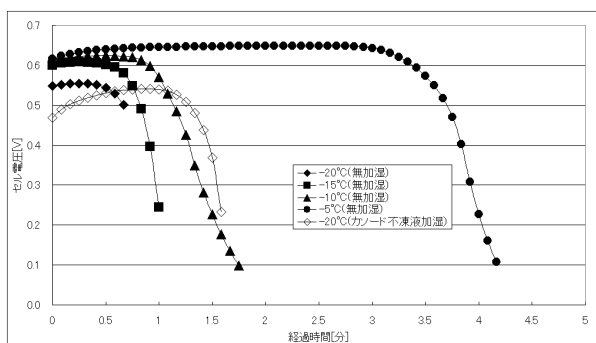


図7 起動試験時のセル電圧の経時変化 (5A)

能となる(図5, 6, 7)。この間, セル温度は電流値に依存し上昇するものの, 0 までには上がらない。図8にこの場合の代表例としてRUN12(起動温度 - 5 , 電流値 5 A)の起動直後から 5 分後までのセル電圧とオーム抵抗の経時変化を示す。

セルのオーム抵抗は起動開始から約 1 分間は, 約 3 分後からセル電圧の上昇とともに減少し, セル電圧の急激な低下とともに急激に上昇している。この理由としては, 発電に伴い電極に水分が発生し, セルのオーム抵抗が減少することが原因でセル電圧が上昇し, 約 3 分間は発電を維持するものの, その後発電で生じる排熱がセル温度を 0 以上に上昇させるために必要な熱量にならない場合, 電極に発生した水分が凍結し, 逆にセルのオーム抵抗が上昇するとともにガスの拡散不良が起こり, セル電圧が減少し, 発電不能となったためと思われる。

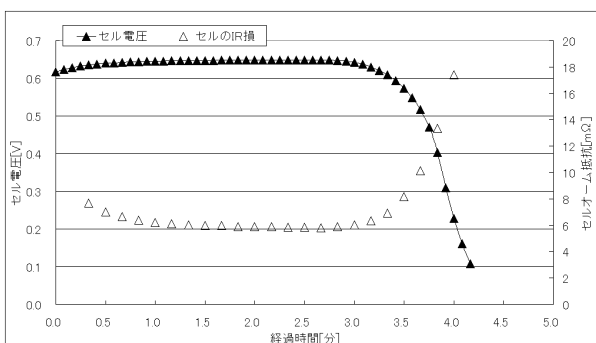


図8 起動直後から 5 分後までのセル電圧とIR損の経時変化 (RUN12, 起動温度 - 5°C, 電流値 5 A)

2.3.3 電池から発生する排熱量の影響

前節で排熱量が不十分な場合, 電極に発生した水分が凍結し, 発電不能となることを述べた。そこで, 排熱量を上げるため電流値を20Aとし, 単セル, 4セルスタックを組み, 起動試験を実施した。図9, 図10に初期温度 - 10 とした起動直後からのセル電圧, セル温度, セルまたはスタックのオーム抵抗の経時変化を示す。

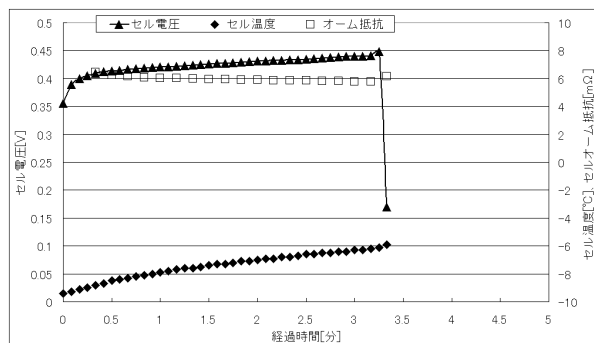


図9 単セルでの起動試験時における電圧, 温度, IR損の経時変化 (初期温度 - 10°C, 電流値20A)

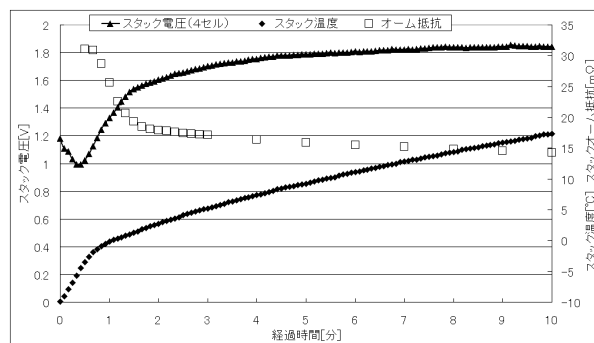


図10 4セルスタックの起動試験時における電圧, 温度, IR損の経時変化 (初期温度 - 10°C, 電流値20A)

単セルでは3分を経過したところから電圧が急激に低下し, セル温度も - 6 までしか上昇していないのに対し, 4セルスタックにおいては, セル温度が次第に上昇し, 起動開始から約 1 分後には間程度で 0 以上に達しており, - 10 からの起動が可能であった。このことは, 起動直後に発電が不能にならなければ, 排熱量次第で 0 以上までセル温度を上昇させることが可能であることを示唆している。

同様に, セルの電極面積を大きくすると, 電流密度はそのままでも電流値が上がることから, 排熱量が上昇し, 氷点下からの起動に効果があると考えられる。

2.3.4 加湿用不凍液の効果

不凍液を用いて加湿したRUN13~15においては, 図4に示すように, 同じ環境温度 - 20 で行った無加湿起動試験 RUN 1 ~ 3 と比較して起動直後のセル電圧は低かった。

また, - 20 無加湿条件のRUN 2 ~ 3, 不凍液でカソー

ドを加湿したRUN14～15の起動直後からのセルのIR損の経時変化と、比較例としてセル温度80℃でカソードのみ純水で加湿した時のセルのオーム抵抗を図11に示す。

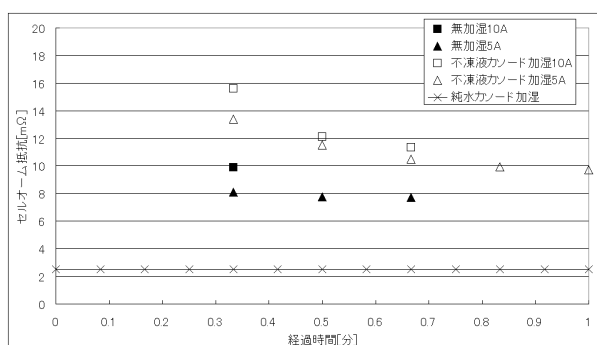


図11 起動試験時のセルのIR損の経時変化 (-20℃)

セル温度80℃で試験を実施する場合は、ガスの加湿により膜が湿潤し、導電率が上昇するため、セルのオーム抵抗は2.5mΩと低い。これにより、カソードのみを不凍液でガスを加湿した場合は、無加湿の場合と比べてセルのオーム抵抗はむしろ高くなっている。図4に示すように、不凍液加湿時の電圧が無加湿の時より低くなる理由は、セルのオーム抵抗だけでは説明できない。これは、イオン移動抵抗、電荷移動抵抗等、内部抵抗の上昇に起因していると考えられる。

しかしながらその一方で、不凍液による加湿では無加湿の場合と比較して、どの電流値においても、発電不能になるまでの時間が長くなっている(図5～7)。この原因は、加湿器中の不凍液の一部が飛散して電極に付着し、ガスの拡散を阻害する一方で、発電に伴って発生した水分が凍結するまでの時間が延長し、反応ガスの拡散が確保されたためと考えられる。

これらのことから、氷点下からの燃料電池起動制御に関して以下のように考えられる。

氷点下からの起動が可能かどうかについては、2つの条件に影響される。一つは、起動時のセル温度に連動する内部抵抗、もう一つはセルの排熱量が冷負荷を上回るかどうかである。このため、低温下では低い電流密度で起動することが必要であるが、その電流密度における排熱量が少ない場合には、起動後の内部抵抗の低下に合わせて電流密度を上昇させ、セル温度が0℃以上となるまで排熱量を増加させる必要がある。すなわち、定性的には小電極面積、低電流密度の条件では-20℃からの起動は困難である。また、不凍液による加湿は、内部抵抗の上昇と電極への飛沫の飛散による凍結の抑止という相反する効果がある。

3. 発電と氷点下での放置を繰り返す熱サイクル試験

3.1 はじめに

氷点下の固体高分子形燃料電池の停止条件について、いくつかの研究がなされている。Choらは冬期における自動車用

高分子電解質膜燃料電池の性能劣化をシミュレートする目的でセルを80℃で作動させ、その後停止し、-10℃に1時間保ち、また、次の作動のために80℃に加熱した。この熱サイクルによる電池性能を電池電圧0.6Vでの電流密度を基にして測定した。作動過程で生成し、作動後に電池に残った水の凍結により、電池が劣化率2.3%で劣化したと報告している。

一方、Saitoらは、燃料電池用のパーフルオロイオノマーとしてflemion, nafion膜を用いH⁺, Li⁺, 及びNa⁺形試料を作成し、イオン伝導率、水自己拡散係数、示差走査熱測定を実施している。この中で完全な自由水は膜中に存在せず、2次及び高次水和殻のカチオン種並びにスルホン酸基と弱い相互作用をする水はほぼ-20℃で凍結するが、1次水和殻中の強く結合する水は凍結しないと報告している。

Choらの報告は、20℃のような常温での停止条件と比較しておらず、劣化が凍結した水によるものだけでない可能性がある。また、検討材料として電気化学的測定だけを用いているが、この手法は劣化を量論的に評価するには有益であるものの、原因を究明するには、別の評価法も用いて双方の結果の相関から結論づける必要があり、燃料電池の劣化を診断する上で必ずしも十分とは言えない。

本論文では、燃料電池による発電で発生する水分や加湿水が電極表面に残存することによる物理的な電極表面の触媒の破損、また膜中の水分が凍結融解することによる電解質の劣化を評価し、氷点下の雰囲気における燃料電池の停止条件を明らかにすることを目的として、電気化学的な手法である電流電圧特性を測定するだけでなく、電極触媒であるPtのバルク粒子量や電解質膜から溶出するフッ素イオン濃度の評価、試験前後の電極の電子顕微鏡観察を実施した。

なお、Saitoらの報告で膜中の水の一部は約-20℃で凍結するとされていること、自動車や携帯用燃料電池の保証温度として最低でも-20℃は必要と考えられることから、本論文では、検討温度を-20℃まで下げて実施した。

3.2 実験方法

MEA(膜電極接合体)には、市販品を用いており、30μmの電解質膜の両面に白金を担持させたカーボン担体をPt量として0.3 mg/cm²塗布している。電極の(幾何学的)表面積は25 cm²(5 × 5 cm)である。

固体高分子形燃料電池単セルは前述の氷点下からの起動特性試験と同様の仕様とした。次に製作したセル、セルへ導入する水素と空気を加湿する加湿用ポット、ポットからセルへガスを導入する配管を恒温恒湿器内に配置した。

発電は環境温度20℃で行った。最初に、両極を窒素で10分間置換した。ただし、この操作は1日目のみとする。発電の際、燃料には水素、酸化剤として標準空気を用い、電流密度0.4 A/cm²(10A)の時の利用率がそれぞれ70%、40%(酸素換算)となる流量でアノード側を水素、カソード側を空気に10

分間置換した。その後、10Aで発電を開始し、それと同時にセルはプレートヒータによって80℃に、配管は棒状のヒータによって85℃となるように加温した。なお、加湿ポットは、窒素ガス投入時に80℃となるよう制御している。この条件下ではセル温度は約20分ほどで80℃に安定し、その状態で合計8時間運転した。運転中、水素側、空気側の排水をサンプリングした。

表2に試験条件を示す。

表2 試験条件

RUN	運転条件	冷却条件	運転日数[日]	運転時間[h/日]
1	セル温度80℃8h運転	14h-10℃放置、2h20℃放置	5	8
2	セル温度80℃8h運転	14h-20℃放置、2h20℃放置	5	8
3	セル温度80℃8h運転	16h20℃放置	5	8
4	セル温度80℃8h運転	2h冷却20℃→20℃、1h-20℃放置、1h20℃→20℃、1h20℃放置、50サイクル	3	8
5	セル温度80℃8h運転	カソードガス流路に水を満たし、14h-10℃放置、2h20℃放置	2	8
6	セル温度80℃8h運転	超純水100ml、膜電極接合体をPP袋に入れ、80℃8h、-10℃16h5日間放置	1	8

RUN 1～3は停止時の放置温度をそれぞれ-10℃、-20℃として5日間実験した。発電終了後、恒温恒湿器内を所定温度に設定し、窒素置換せず、冷却時間も含まれ14時間そのまま放置し、その後2時間かけて恒温恒湿器内を20℃に戻す24時間サイクル試験を実施した。

RUN 1～3の実験では熱サイクル回数が少なく、電極の凍結融解試験としては不十分である。このため、RUN 4では、8時間発電後、セル温度を2時間かけて-20℃まで冷却し、-20℃で1時間放置した。さらにセル温度を1時間かけて20℃まで暖め、1時間20℃で放置するサイクルを50回実施した。

この工程を2度繰り返し、さらに再び8時間発電した。このことにより最終的な凍結融解サイクルを100回とし、RUN 2(-20℃、4回凍結)と比較することとした。

RUN 5は発電後のガス流路に残存した水が氷となって膨張し、物理的な電極の損傷を引き起こすか確認するため、8時間発電後、カソード側のガス流路に水を完全に満たし、-10℃で凍結させ、その後再び20℃まで昇温後8時間発電した。

RUN 5はカソードガス流路に残存する水の膨張による間接的な物理的損傷について検証しているが、RUN 6はMEAの表面に直接水を接触させ、水が氷結した際の物理的損傷を確認するために実施した。具体的には、MEA及び超純水100mLをPP袋(140×200mm)に入れ、80℃で8時間、-10℃で16時間放置するサイクルを5日間繰り返した後、供試したMEAをセルに組み、8時間発電した。

発電中に採取した排水のうち、フッ素イオン濃度についてはスパンズ法にて、Pt濃度については王水と混合し、煮沸して溶解した後、その濃度をICP-MSにて測定した。

表面観察は試験前、試験後の水素面、空気面のMEAを約

10×10mmに切り、表面状態をFE-SEMで観察した。

3.3 試験結果及び考察

3.3.1 電流電圧特性

図12～15に表2のRUN 1, 2, 3, 4の発電を実施した時の2時間ごとの平均電圧を日別に示す。RUN 1, 2, 3については、1日目の最初の2時間は電解質内の水分が十分でないため電圧が低い。2時間目以降は電圧が少しずつ上昇し、4時間目以降はほぼ一定値となる。2日目以降は徐々に性能が劣化し、各時間帯での平均電圧は減少しており、5日目の6～8時間目の平均電圧は、1日目の6～8時間目の平均電圧と比較して、RUN 1, 2, 3でそれぞれ19.9mV, 19.7mV, 6.8mV低下した。一方、発電後-20℃と20℃間で50サイクル凍結融解を繰り返しその後再び発電を実施しているRUN 4の3日目の6～8時間目の平均電圧は、1日目の6～8時間目の平均電圧と比較して、4.3mV低下した。これらの劣化は後述の試験後の電極のSEM写真で確認できるようにPtを担持したカーボンが凝集し、Ptの活性表面積が減少したためと考えられる。

RUN 1～3の1日目と3日目の6～8時間目の平均電圧の差は、それぞれ9.3, 10.1, 7.3mVであり、20℃で放置したRUN 3でも-20℃で放置したRUN 4の平均電圧より3mV高い。この結果から、停止時に常温放置する場合と、氷点下放置する場合について、電流電圧特性に有意差はないと考えられる。

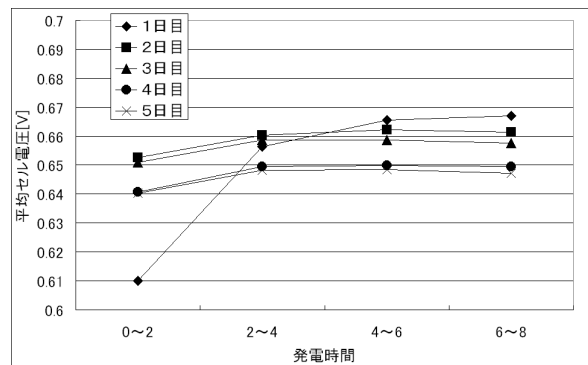


図12 発電時のセルの平均電圧の経時変化(-10℃)

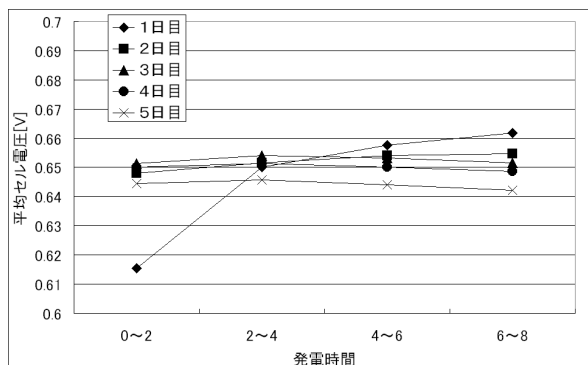


図13 発電時のセルの平均電圧の経時変化(-20℃)

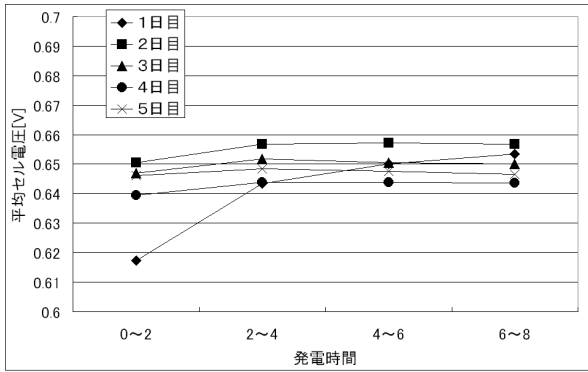


図14 発電時のセルの平均電圧の経時変化 (20°C)

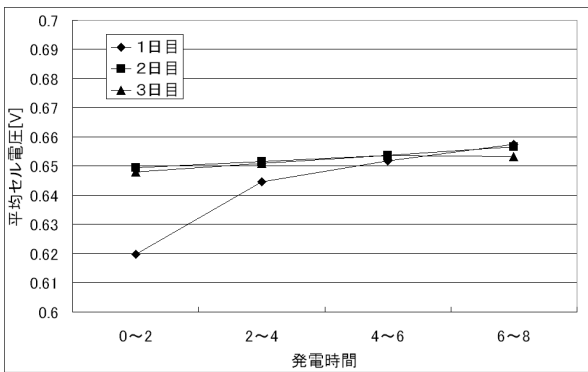


図15 発電時のセルの平均電圧の経時変化 (-20°C凍結融解100サイクル)

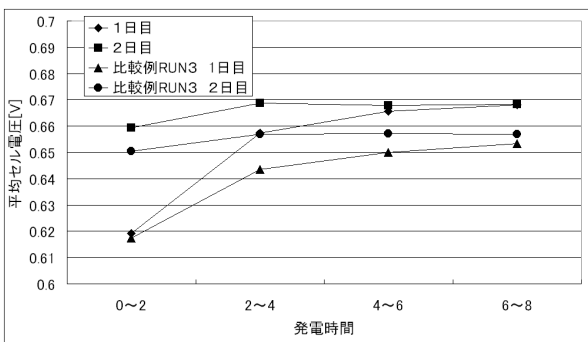


図16 発電時のセルの平均電圧の経時変化 (-10°Cカソード流路に水を詰め凍結)

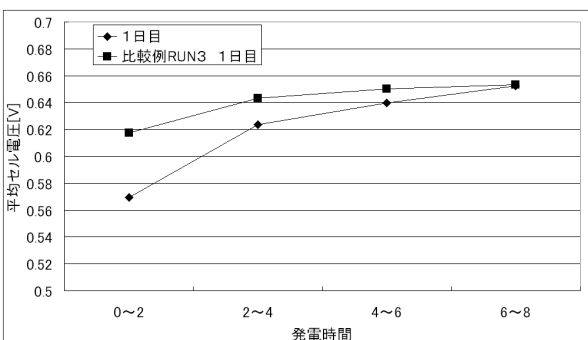


図17 発電時のセルの平均電圧の経時変化 (-10°CMEAの状態凍結)

図16, 17に表2のRUN 5, 6の発電を実施した時の2時間ごとの平均電圧を日別に示す。

RUN 5では2日目の6~8時間目の平均電圧は、1日目の6~8時間目の平均電圧と比較して、ほとんど変化していなかった。また、RUN 6ではRUN 1の1日目の6~8時間目の平均電圧と比較して、ほとんど変化が認められず、RUN 5, 6では電流電圧特性が低下していないことが分かった。

3.3.2 フッ素イオン排出濃度

図18に -10, -20, 20 で放置したRUN 1~4の加湿及び発電で発生したカソード側の排水の1日の平均のフッ素イオン濃度を示す。図19にカソード流路に水を詰めて凍結させたRUN 5及びMEAの状態凍結させたRUN 6の加湿及び発電で発生したカソード側の排水の1日の平均のフッ素イオン濃度を示す。

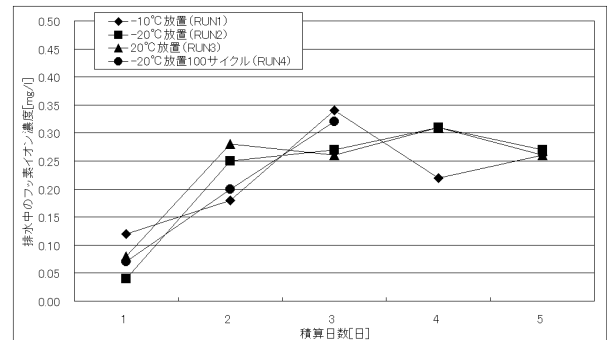


図18 カソード側の排水の1日平均のフッ素イオン濃度 (RUN 1~4)

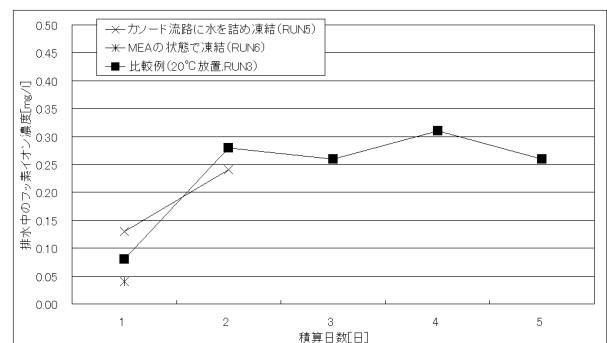


図19 カソード側の排水の1日平均のフッ素イオン濃度 (RUN 5~6)

RUN 1~4のいずれの場合も、どの積算日数においても排水からフッ素イオンは検出され、その濃度は0.04~0.34 mg/Lであり、停止時の温度に依存しなかった。また、積算日数が1~3日においては積算日数の増加に従い、排水中の平均のフッ素イオン濃度は概ね増加しているが、積算日数が4~5日目にはほぼ横ばいとなる傾向にある(図18)。

RUN 5における2日目の排水中の平均のフッ素イオン濃度は、RUN 3の2日目とほぼ同等であった。また、RUN 6における排水中の平均のフッ素イオン濃度は、RUN 1~5

と比較して低かった(図19)。

これらのことから、燃料電池を氷点下に放置しても、電解質膜が物理的に破損しないものと考えられる。

3.3.3 電極触媒上のPt粒子の剥離

図20, 21に -20, 20 放置, -20 放置(100サイクル)した RUN 2, 3, 4 で発生した加湿及び発電で発生したアノード側, カソード側それぞれの排水中の1日の平均Pt濃度を示す。

これらの条件において、アノード側、カソード側双方ともにPt濃度の検出は1.0 µg/L未満であった。

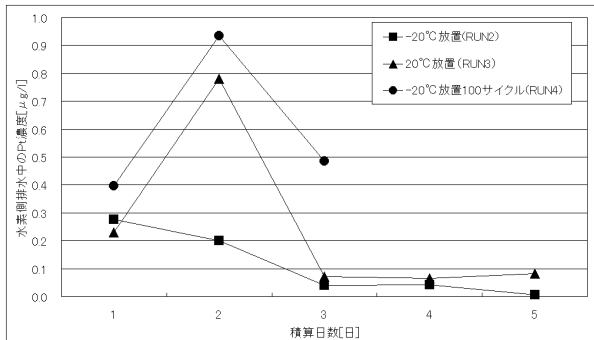


図20 アノード側排水中の1日の平均Pt濃度 (RUN 2 ~ 4)

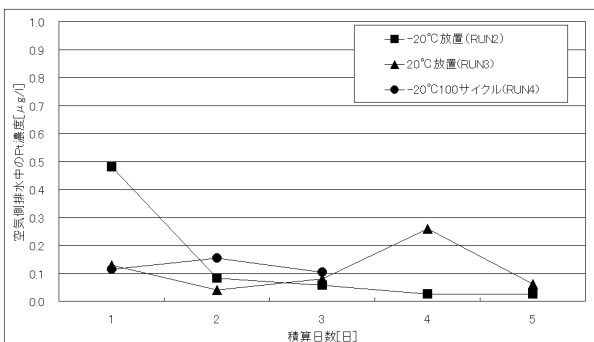


図21 カソード側排水中の1日の平均Pt濃度 (RUN 2 ~ 4)

Pt粒子は0.3 mg/cm² 担持されているので、電極全体としては25 cm² に7.5mgを担持している。また、本試験条件における1日の排水量は約100mLであることから、電極からのPt粒子の溶出量は、もっとも濃度が高く検出されたRUN 4のアノード側2日目についても、電極全体の1/75000未満の溶出量で、20 放置した場合と-20 放置した場合で有意差は認められなかった。

これらのことから、燃料電池を氷点下に放置しても、電極が物理的に破損しないものと考えられる。

3.3.4 試験前後のMEA表面のSEM観察

図22に新品のMEAの電極表面を、図23にRUN 1 ~ 6の試験後のMEAの水素極側の電極表面を、図24にRUN 1 ~ 6の試験後のMEAの空気極側の電極表面のSEM写真を示す。

RUN 1 ~ 6の試験後の電極表面と比較サンプルの電極表面を比較した結果、RUN 1 ~ 6の試験後の電極表面はPtを担持したカーボンが凝集しているものの、新品と比較して試験後の電極表面には明らかな劣化が認められなかった。

以上をまとめると、燃料電池の発電時の電池性能や排水に含まれるPtバルク量、フッ素イオン濃度、試験前後のSEM観察では、いずれも氷点下で燃料電池を放置した場合と常温で放置した場合の両者の有意差が認められなかった。このことから、

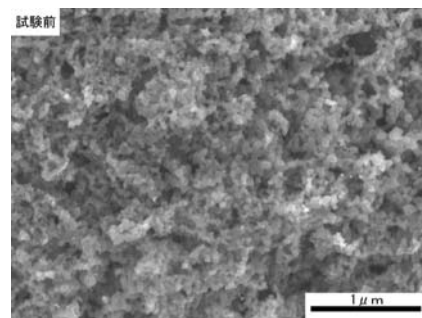


図22 試験前の電極表面のSEM写真

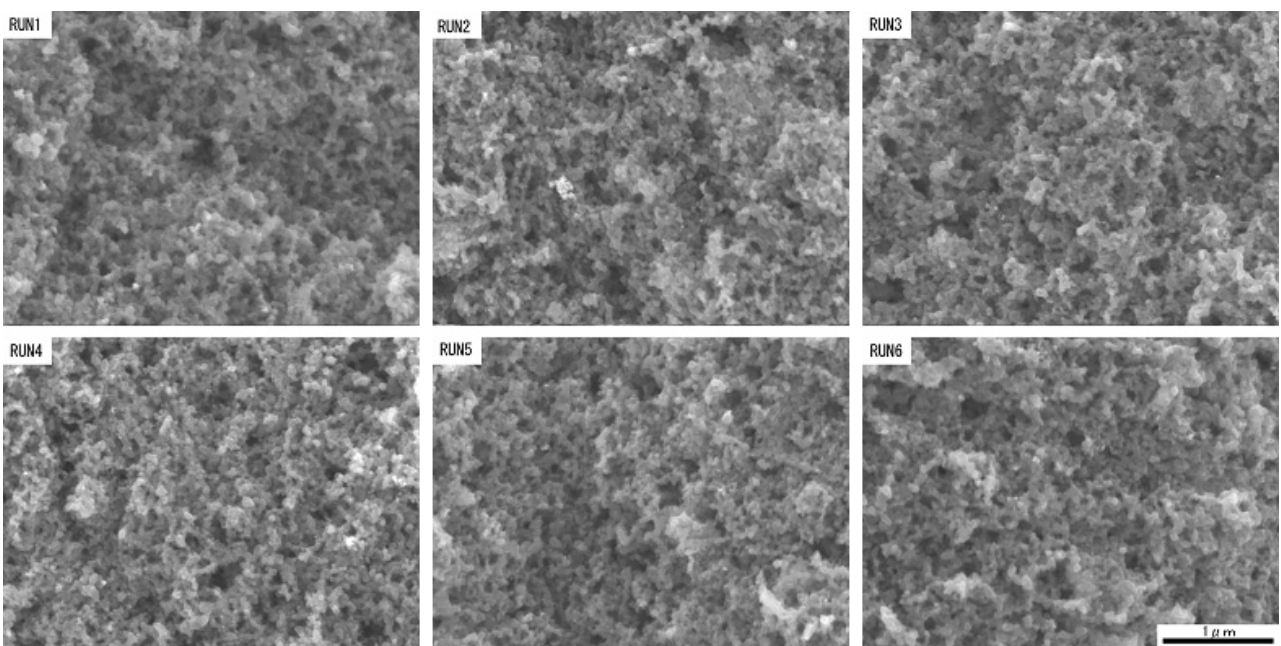


図23 試験後の水素極側の電極表面のSEM写真

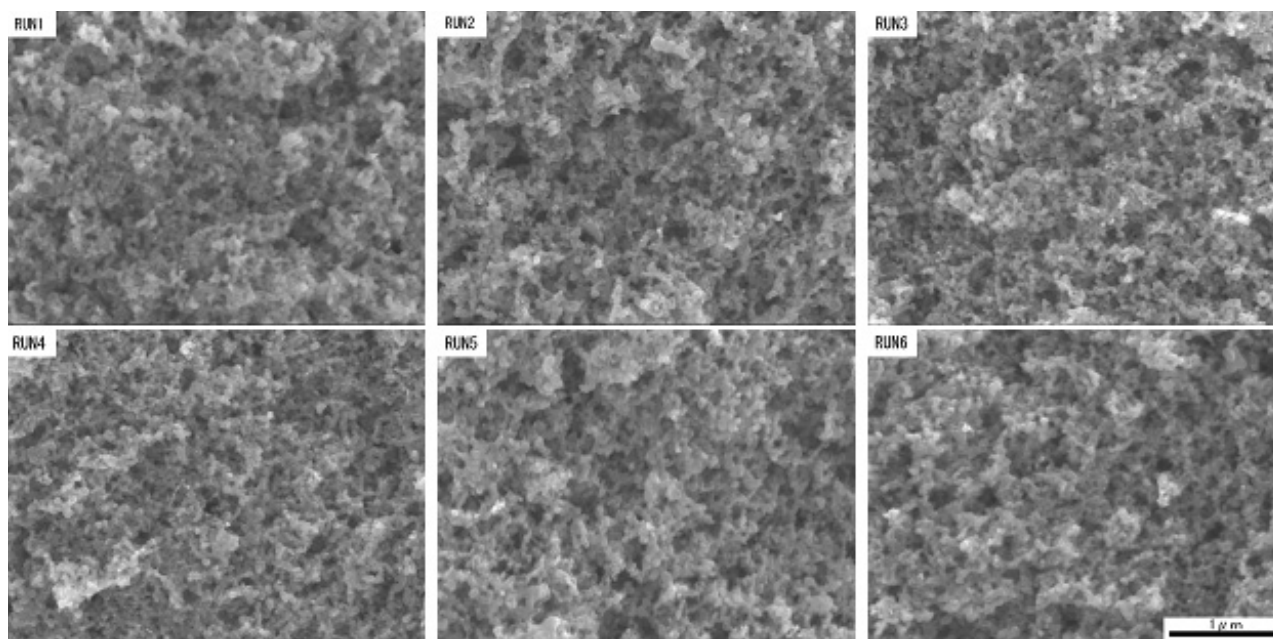


図24 試験後の空気極側の電極表面のSEM写真

数千サイクル後の耐久性は判断できないものの、初期においては、燃料電池の電極を外部からのエネルギーを加えることなく氷点下で放置しても問題にはならないことが示唆された。

4. まとめ

寒冷地において起動障害が懸念される固体高分子形燃料電池の氷点下からの起動試験や、発電と氷点下での放置を繰り返す熱サイクル試験による電解質・触媒の劣化状態の評価を実施し、寒冷地における燃料電池の起動・停止条件について検討し、以下の知見を得た。

4.1 氷点下からの起動条件

氷点下からの起動が可能かどうかについては、2つの条件に影響される。一つは、起動時のセル温度に連動する内部抵抗、もう一つはセルの排熱量が冷負荷を上回るかどうかである。このため、低温下では低い電流密度で起動することが必要であるが、その電流密度における排熱量が少ない場合には、起動後の内部抵抗の低下に合わせて電流密度を上昇させ、セル温度が0以上となるまで排熱量を増加させる必要がある。すなわち、定性的には小電極面積、低電流密度の条件では-20からの起動は困難である。また、不凍液による加湿は、内部抵抗の上昇と電極への飛沫の飛散による凍結の抑止という相反する効果がある。

4.2 氷点下における停止条件

電極表面では氷点下に放置することによる大きな物理的変動はないものと考えられ、初期においては、燃料電池の電極を外部からのエネルギーを加えることなく氷点下で放置しても問題にはならないことが示唆された。

謝辞

本研究で使用した燃料電池評価システムは、日本自転車振興会の補助により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 各務文雄・吉川大雄・菱沼孝夫・近久武実：低温環境下におけるPEFCの凍結挙動と自立運転，日本伝熱シンポジウム講演論文集，vol38th，No.vol.3，883-884，(2001)
- 2) 小川朋宏・各務文雄・菱沼孝夫・近久武実：固体高分子型燃料電池の凍結環境下における起動法，日本伝熱シンポジウム講演論文集，vol39th，No.vol.1，329-330，(2002)
- 3) 三洋電機株：常圧作動型数kW級家庭用電源システムの開発，NEDO平成12年度固体高分子形燃料電池研究開発成果報告会要旨集，55-64，(2001)
- 4) E.A.Cho, J.-J.Ko, H.-Y.Ha, S.-A.Hong, K.-Y.Lee, T.-W.Lim, and I.-H.Oh : Characteristics of the PEMFC Repetitively Brought to Temperatures below 0 , J.Electrochem, Soc., 150, A1667-1670, (2003)
- 5) E.A.Cho, J.-J.Ko, H.-Y.Ha, S.-A.Hong, K.-Y.Lee, T.-W.Lim, and I.-H.Oh : Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Repetitively Brought to < 0 , J.Electrochem, Soc., 151, A661-665, (2004)
- 6) M.Saito, K.Hayamizu, and T.Okada, Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells, J.Phys.Chem., 109, 3112-3119, (2005)