

寒冷地仕様固体高分子形燃料電池スタックの試作開発

白土 博康, 保科 秀夫, 山越 幸康, 富田 和彦, 岡 喜秋

Prototype Manufacturing of Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack for Cold Region

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Yukiyasu YAMAKOSHI,
Kazuhiko TOMITA, and Yoshiaki OKA

キーワード：固体高分子形燃料電池，寒冷地，寒冷地用セパレータ，加湿，水分の凍結

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、また、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り、燃料電池を利用した発電システムには必ず水が存在する。このため、雰囲気温度が氷点下となるような寒冷地においては、燃料電池が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。したがって燃料電池を寒冷地に導入するにあたって、これらを回避する適切なシステム、運転制御が必要となる。

前報において、氷点下における燃料電池の起動・停止条件を把握するため、単セルを用いた氷点下からの起動試験、及び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た。

その結果、停止時については、燃料電池を -20 に放置しても再起動に支障が出るような不可逆的なダメージはなく、実用に耐え得ることから、外部からエネルギーを投入して、電極部の温度を上げておく必要は特にないと考えられた。

また、起動時については、起動直後のセルの内部抵抗に顕

著な温度依存性があるため、環境温度に応じた電流密度で起動する必要があること、起動後にセル温度を 0 以上に保つためには、適当な排熱量が必要であることが分かった。さらに、起動直後に発電が可能な範囲で、電流密度、セル枚数を増やすこと等により、排熱量を増加させ、電極部の凍結を防ぐことが可能であることが分かった。

本報告では、これらの結果を受けて、寒冷地仕様の燃料電池スタックを試作開発したので、その概要について報告する。

2. 氷点下起動が可能な加湿方法の検討

上記で述べたように、固体高分子形燃料電池を利用するためには通常、電解質膜を加湿しなければならない。その一方で、起動時や運転時に水分の凍結による障害が生じてはならず、起動時に外部からエネルギーをできるだけ加えない方法が望まれる。

現在、国内外で検討されている燃料電池の反応ガスの加湿方法の例を表1に示す。

バブラー方式は、水分が入った層をバブリングして反応ガスを加湿する方式で、仕組みが簡便であるがコンパクト化が

表1 燃料電池の反応ガスの加湿方法²⁾

加湿方式	種類
外部加湿	バブラー方式
	水蒸気添加方式
内部加湿	膜加湿方式
	直接内部加湿方式
	自己加湿スタック方式
	自己加湿膜方式

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

困難である。水蒸気添加方式は、予め水蒸気を作っておき、反応ガスに必要な量だけ添加して加湿する方式で、水素を燃料として直接使用する場合には、外部から熱エネルギーを加える必要がある。膜加湿方式は、冷却水と反応ガスを水分が透過する加湿膜(以下膜とする)を介して接触させる方式であり、加湿部とスタックを分けることが可能である。直接内部加湿方式は、冷却水の一部を膜を介して反応ガス供給溝に供給し、直接ガスを加湿する方式である。自己加湿スタック方式は、排出空気に含まれる水分と反応ガスを膜を介して接触させる方式である。自己加湿膜方式は、電解質中に白金を分散させて両極からクロスオーバーした反応ガスを電解質膜中で反応させ、水を生成し、加湿する方式である。

水蒸気添加方式以外の5つの加湿方式は、外部からエネルギーを投入せずに氷点下からの起動が可能であるが、このうち、パプラー方式、膜加湿方式、直接内部加湿方式については、水分の凍結抑制のため不凍液を必要とし、膜等で不凍液と純水を分離したとしても、反応ガスへの不凍液成分の混入が懸念されるとともに、成分によっては電極の劣化が懸念される。また、自己加湿膜方式は、性能に優れるが、膜電極接合体の製造工程が増え、膜中にPt触媒を使用するため高価であることが問題である。

これに対し、自己加湿スタック方式は発電で排出ガス中に含まれる水分を多孔質膜から投入ガスに導入する方法であるため、起動時の投入ガスの相対湿度が低くなり、性能が低下する可能性があること、また、低い電流密度で運転する場合、排ガス中の水分だけでは、80 °Cのような高温域での投入ガスの飽和水蒸気量が確保できない問題があるが、不凍液等の不純物の混入の恐れがないこと、システムを簡便にできること等の利点がある。このことから、本報告では、自己加湿スタック方式を採用することとした。

3. 寒冷地用燃料電池セパレータ

3.1 はじめに

燃料電池のセパレータは内部に形成されたガス流路溝を通じてガス拡散層にガスを供給するスタック構成部品の一つであり、溝形状などによって、ガスの流速が異なる等、電池性能に大きく影響を与える。

また、寒冷地で燃料電池を使用することを想定すると、通常の運転温度で電池性能が良いことに加え氷点下でも燃料電池が物理的、化学的に劣化しない構造が求められる。特に連続運転を行わない小型の燃料電池の場合、運転停止時に水が凍ることにより再度運転する際にガス詰まりや局所的なガスの欠乏が起こることが予想され、運転終了時に電池の運転で生成した水をできる限り系外に排出する必要があると考えられる。

ここでは、3つの異なるセパレータ構造について水はけの

可視化試験、運転温度80 °C条件での性能評価を行い、その結果から、寒冷地での利用に適性の高い、セパレータ構造を考察することとした。

3.2 各セパレータの特徴

供試体として、電極面積50 cm²のセパレータA、セパレータB、セパレータCの3つのセルを使用した。

各セパレータを図1に示す。

セパレータAは、ガスの供給口から排出口まで一本溝で構成されるサーペンタインフローと呼ばれるフローである。このフローでは、セル上での圧力損出が大きくなるため、ガスの供給口で大きな圧力をかける必要がある。その一方で、同一条件において電池性能は向上する。セパレータBは、短冊状のストレートフローであり、圧力損失は小さいが、流速の分布ができることによりガスの欠乏を招く。セパレータCは短冊状のストレートフローを3回折り返すことにより、サーペンタインフロー・ストレートフローの欠点を抑制するものである。



図1 供試セパレータ
(左上、右上、下の順にセパレータA, B, C)

3.3 ガス流路構造の水はけに及ぼす影響の評価

氷点下で発電中に水が溝上で滞留し、凍結した場合の起動障害を防止するため、上記3つのセパレータ構造の水はけの良さに及ぼす影響を評価した。

まず、図2のような可視化試験体を作製した。試験体の構造は、セルの片側は通常のセルと同じ組み方とし、もう一方の片側は膜電極接合体を使用せず、対極側は透明なシリコンのゴムシール(1 mm)、アクリルのエンドプレートを用い、セパレータ上の水分を可視化できる構造とした。

実験方法は以下のとおりである。加湿器の温度を80 °Cとし、加湿器からセルまでの配管の温度は室温とし、この時点で水分を結露させ、セルに結露水を含むガス(空気)を流した。

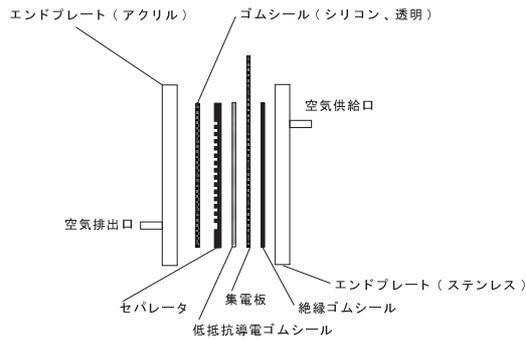
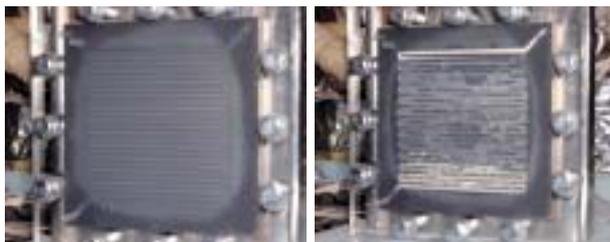


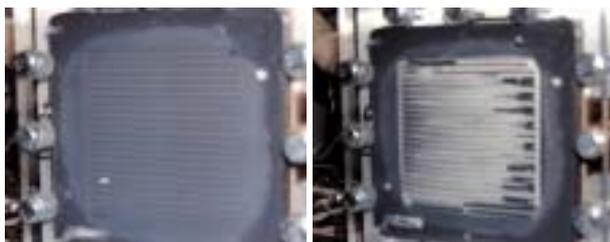
図2 可視化試験体の模式図

実験前、10、20分後のセパレータの写真を取り、セパレータガス流路における水分の結露の有無について観察した。なお、ガスの流量はカソードに流すことを想定して、また、実機において電流密度 0.4 A/cm^2 、酸素利用率40%で運転すること（この場合、 871 NmL/min ）を想定して、 1 NL/min 通気した。

図3にセパレータA、B、Cの実験前、試験開始20分後のセパレータ溝流路上の水分の様子を示す。溝流路上で黒い部分が流路に滞留した水分である。



セパレータA（左；試験前、右；試験開始20分後）



セパレータB（左；試験前、右；試験開始20分後）



セパレータC（左；試験前、右；試験開始20分後）

図3 セパレータ溝流路上の水分の様子

セパレータAにおいては、試験開始から20分後まで溝上で水分は溜まらず、良好な排水状態であった。一方、セパレータB、Cにおいては、20分後には、溝のいくつかの部分が水

で満たされている。これら水が介在する部分では、部分的にガスが欠乏していることが考えられ、発電時に電池性能が低下する可能性がある。また、終了時に乾燥空気などで流量を上げて排水を行わないとこの部分で凍結し、起動時にガスが拡散せず、起動障害が発生すると考えられる。

3.4 電池性能の評価

図4にセル設定温度を 80°C とし、同一の電極を用いた時の各セパレータを使用した単セルの電流電圧特性を示す。実験の条件としては、以下のとおりである。燃料として水素、酸化剤として純空気を用い、両極を相対湿度が100%となるように加湿した。ガスの利用率は水素側70%、空気側40%（酸素換算）、水素、空気の入口のゲージ圧は 0.1 MPa とし、排気側は常圧とした。

0.2 A/cm^2 以上の電流密度領域ではセパレータAに比べ、セパレータB、セパレータCの電流-電圧特性は低くなり、電流密度が高くなればなるほど、その傾向は強くなった。この原因としては、セパレータAは1本溝であるため、電極反応で排出された水が常にセパレータの外に押し出され、反応面が常に確保されているためと考えられる。

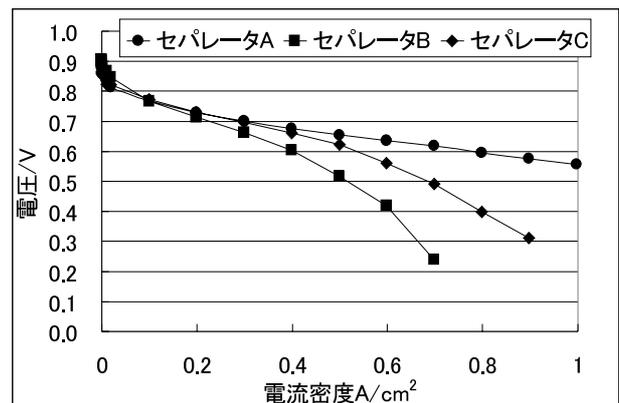


図4 電池性能に及ぼすセパレータ構造の影響評価

以上の結果から、セパレータAを選択し、以下の実験に供試した。

4. 常温における燃料電池スタックの発電試験

上記のセパレータAのガス流路構造を持つセルをスタックとして積層化し、市販の加湿器を利用して図5のように試験装置を組み、積層したスタックの発電試験を実施した。発電試験の様子を図6に示す。実験条件としては、電流値 15 A 、水素・酸素ガス利用率は実機を想定して95%、40%で行った。試験は室温で実施し、試験中は空冷により中央のセル温度が 60°C となるように冷却した。なお、加湿器については、反応ガスの相対湿度が低下すると電池性能が低下するため、加湿温度 スタック温度となる加湿器を選定した。

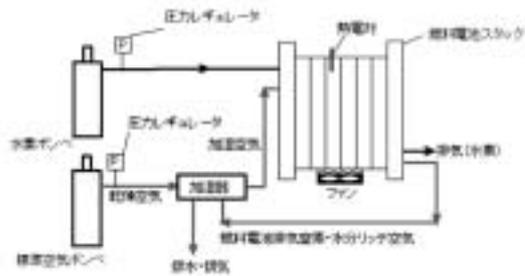


図5 発電試験の模式図



図6 発電試験の様子

試作した燃料電池スタックの加湿特性の経時変化を図7に示す。カソード入口ガス温度は燃料電池からの排熱により上昇し、50 程度で安定している。カソード入口露点はガス温度とほぼ一致しており、相対湿度がほぼ100%のガスを得ていると言える。さらに、カソード入口露点を計測する測定器は結露すると、ヒーターで加温する仕様となっており、ヒーターの出力による計測部の温度上昇に伴うものと推察される過大なピークが観測される。このことから、カソード入口ガスは、相対湿度がほぼ100%のガスを得ているが、結露環境にあると推察される。

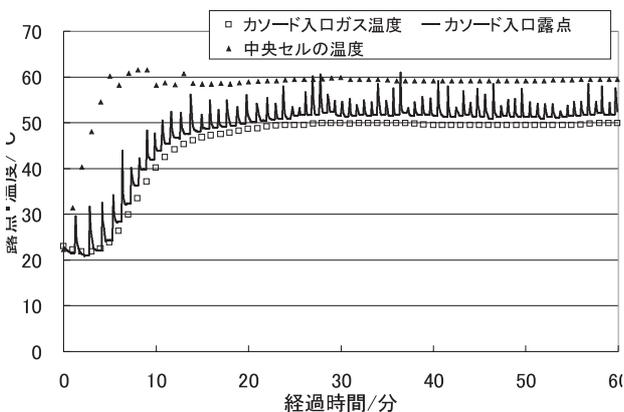


図7 燃料電池スタックの加湿特性の経時変化

試作した燃料電池スタックの発電特性の経時変化を図8に示す。スタック電圧及びセル電圧は発電開始直後から数分間上昇し、ほぼ一定値を示しており、安定した発電が可能であった。セルBにおいて一時的に電圧の低下、回復している現象はフラットニングによるものと考えられる。

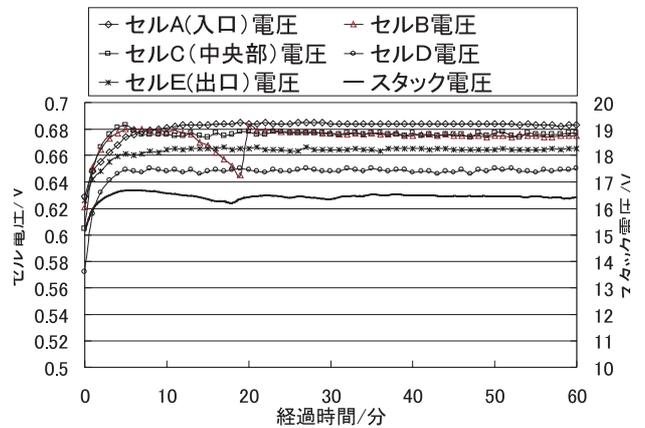


図8 燃料電池スタックの発電特性の経時変化

5. 氷点下における燃料電池スタックの起動試験

燃料電池を環境試験室に設置し、外部から加熱せず、-10 から起動させた時のスタックの電圧、セパレータ中央部の温度特性の経時変化を図9に示す。スタックの電圧は起動開始から5分ほど上昇し、その後ほぼ一定値を示した。また、セパレータ中央部の温度は発電開始から1分程度で0 以上まで上昇した。このように本スタックは氷点下から起動することが可能であった。

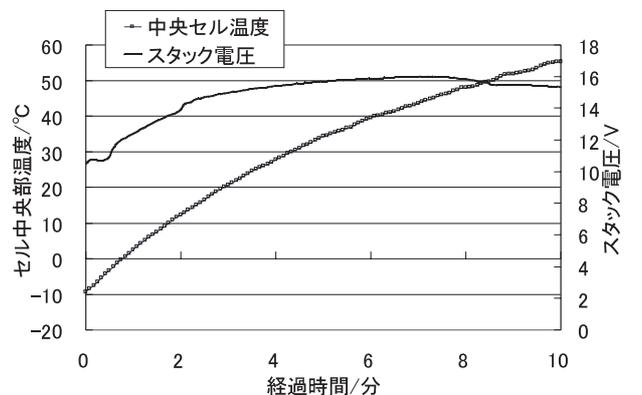


図9 -10°Cから起動させた燃料電池スタックの電圧、中央セル温度の経時変化

6. まとめ

寒冷地でも利用可能な寒冷地仕様の燃料電池スタックを試作開発し、以下の結果、知見を得た。

1. 寒冷地用燃料電池セパレータの溝構造として、水はけ状態の可視化試験及び電池性能試験からサーペントインフローのガス流路を選択した。
2. 上記セパレータを積層した燃料電池スタックを試作し、評価試験を実施した結果、常温で安定した発電が可能であった。
3. 上記燃料電池スタックで、外部から加熱せず、氷点下から起動試験を実施し、-10 から起動可能であることを確認した。

引用文献

- 1) 白土・保科・山越・富田和・岡・吉田光・吉田昌・鎌田英・坂入・須田：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，北海道立工業試験場報告，No.305，pp149-157，(2006)
- 2) 固体高分子型燃料電池の開発と応用，エヌ・ティ・エス，pp177，(2000)