

小型燃料電池の寒冷地対策技術

白土 博康, 保科 秀夫, 富田 和彦

Countermeasure Techniques for Water Freezing of Small Fuel Cells

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Kazuhiko TOMITA

抄 録

小型の固体高分子形燃料電池電極の凍結防止対策として、電極に不凍液を投入する方法、発電時の排熱を利用する方法を検討した。小型燃料電池における水分の凍結防止のために電池性能を維持する不凍性物質として酢酸カリウム30mass%を選択した。不凍液注入方法としてバブラー加湿が有効であったが、周囲温度 -20°C で長時間発電を維持することは困難であることが分かった。一方、発電容量30W以上の燃料電池は発電時の排熱により、周囲温度 -10°C から起動可能であることが分かった。 -20°C から起動する際には、 -10°C まで加温する必要があった。

キーワード：固体高分子形燃料電池、小型電池、寒冷地、不凍液、加湿、水分の凍結

1. はじめに

ユビキタス社会（「いつでも、どこでも、だれでも」がネットワークにつながるにより恩恵を受ける社会）を迎え、画像や音声等の利用拡大に伴い、より高い電力容量を必要とする携帯端末・無人端末が求められている。これらの端末用途には現在、リチウムイオン電池やニッケル水素電池が利用されているが、要求されるエネルギー密度（単位重量あたりのエネルギー貯蔵量）の大幅な改善は困難と言われている。また、それらの電池の原材料は高価なうえ、電気自動車等需要の拡大により、今後その安定供給が困難となることが予想されており、代替する電源の開発が早急に求められている。

一方、燃料源（水素源）に高いエネルギー密度を有する水素貯蔵材料を利用することにより、固体高分子形燃料電池（以下、燃料電池）がこのニーズに答え得る小型電源として期待されている。しかし、小型の燃料電池の場合、発電時の排熱量が少ないため、氷点下では電極界面等における水分の凍結が避けられず、現状では寒冷地での利用が困難である。このような背景から、早期に小型燃料電池の寒冷地対策技術の確立が求められている。

本報告では、本道の厳しい気象条件に対応した小型燃料電池の寒冷地対策技術を確立することを目的として小型燃料電池の寒冷地対策について、いくつかの試みを行ったのでその結果について報告する。

2. 研究方法

2.1 研究の概要

図1に小型燃料電池電極の概念図を示す。燃料電池の電極は、水素または空気の供給口と排出口を有するエンドプレート、供給したガスを電極に送る溝付きのセパレータ、ガスを電極に拡散させるガス拡散層、カーボンに担持されたPt触媒と固体高分子電解質膜を接合させた膜電極接合体（以下MEAと呼ぶ）、電極反応によって発生した電子を外部電気回路に送る集電体等によって構成される。

図2に空気側のMEAとガス拡散層の模式図を示す。水素と空気（酸素）の反応により水が発生するが、氷点下ではその水が拡散層内で凍結し、空気のMEAへの拡散が阻害されるために発電不良になることが知られている。

そこで本研究では以下の2つのアプローチにより、空気側の水の凍結を回避することを検討した。

- ①空気極に不凍液を混入させる
- ②発電の際に発生する排熱を利用する

事業名：経常研究

課題名：小型燃料電池の寒冷地対策技術（平成21～22年度）

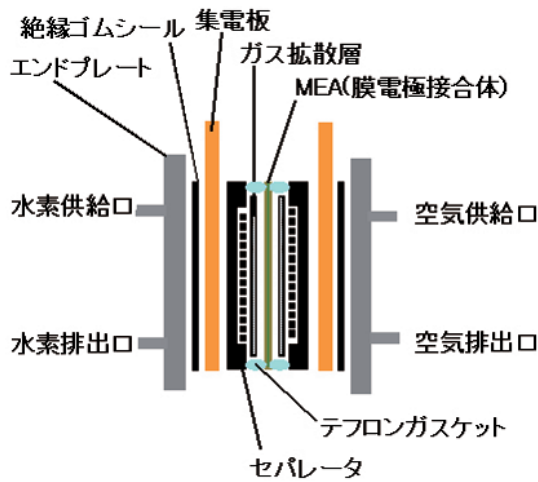


図1 小型燃料電池電極の概念図

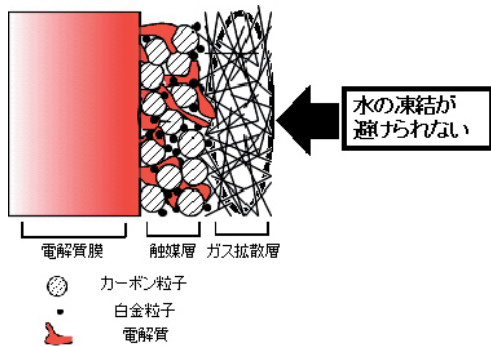


図2 空気側MEAとガス拡散層の模式図

2.2 燃料電池単セル及び試験装置

単セルの燃料電池を製作し、試験に使用した。MEAにはジャパングアテックス社の膜電極接合体PREMEA#5510を用いた。このMEAは、 $30\mu\text{m}$ の電解質膜GORESELECTの両面に $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金を担持させたカーボン担体を塗布している。電極の(幾何学的)表面積は 37.7cm^2 である。単セルは、MEAの両側をジャパングアテックス社のガス拡散層(カーボンクロスCARBEL-CL400 μm)、テフロンガスケット及び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氣的に結合させた銅に金メッキを施した集電板を配置した。さらにその外側にテフロン性の絶縁ゴムシールを置き、ガスを導入するステンレス製のエンドプレートで締めている。

なお、本研究では、空気極に不凍液を混入させる際に、以下の2つの方式を検討した。

- ①セルと加湿器を一体化し、空気を加湿器中でバブリングすることによって、空気中に不凍液の飛沫を含ませる方式
- ②空気側の配管から一定流量の不凍液を発電前に注入する方式

図3にセルと加湿器を一体化した燃料電池の外観を示す。一般に加湿器は固体高分子膜の水分含有量を増加させ、そのイオン伝導度を向上させるために設置するものであるが、本研究では、寒冷地仕様であることを考慮し、発電に伴う水分の凍結防止を目的に使用するものである。

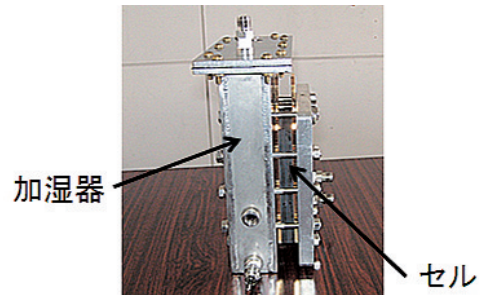


図3 セルと加湿器を一体化した燃料電池

図4に試験装置の模式図を示す。製作したセル、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、燃料の水素ポンプ、酸化剤の標準空気ポンプ、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-10-3100/4)を恒温恒湿器の外(室温)に設置した。ガス配管については、空気側に外部からポンプによって不凍液を一定流量で注入できるシステムを配置した。なお、不凍液を発電前に注入する場合は、加湿器を外して実験を行った。

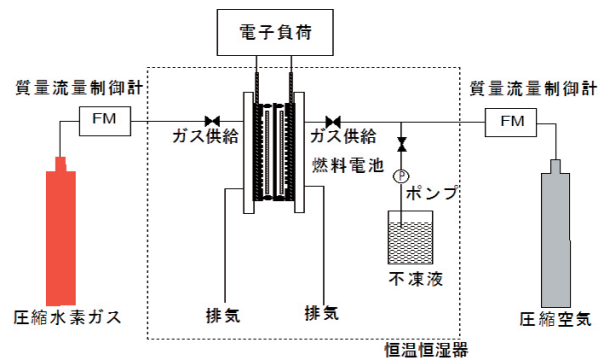


図4 試験装置模式図

3. 試験方法

3.1 不凍性物質の利用や混入方法の検討

3.1.1 不凍性物質の発電に及ぼす影響の評価

表1に試験に用いた不凍液の種類を示す。最終的には使用可能最低周囲温度が -20°C である燃料電池を想定しているため、加湿器中の水分が凍結しないよう凍結温度が -30°C 以下となる濃度を設定した。なお、塩化カルシウム水溶液などの無機金属塩系水溶液や有機・無機酸水溶液は鋼材に対する腐食性が高いため、またエタノールについては沸点が低く、燃

料電池運転時に水とエタノールが共沸すると考えられるため、さらにグルコース系は -20°C の不凍液濃度が得られなかったため、除外した。

表 1 不凍液の種類

不凍液の種類	濃度	特徴
超純水	—	不純物がなく、電極への影響を考慮する必要なし
プロピレングリコール水溶液 (PG)	50vol%	主に給湯・暖房用で使われる。沸点も高いため、加温用としても理由が可能と思われる。低温で粘度がやや高い。
酢酸カリウム水溶液 (KAc)	30wt%	主に凍結防止剤として使われる。低温でも粘度が低い。水溶液が弱アルカリ性であるため、鋼材に対して低腐食性である。

表 1 の不凍性物質の発電に及ぼす影響を評価するため、加湿器に超純水または不凍液を導入し、恒温槽の温度を 80°C （セル温度、加湿器温度 $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ）として発電試験を行い、その影響を評価した。また、その考察のため、別途、セルを除き、ガスの露点・飛沫中の不凍液濃度分析を目的とした加湿器試験装置を作製した。図 5 にその模式図を示す。加湿器へ 300ml の不凍液または超純水を導入し、加湿器のフランジを締めた。恒温槽を閉じ、環境温度を測定温度まで加熱または冷却し、その後ボールバルブを開け質量流量計で流量を $15\text{l}/\text{min}$ (NTP) に制御された空気をコンプレッサーから加湿器内へ導入し、ガス出口露点、加湿器液温を導入直後から 5 秒毎に測定した。なお、初期温度 80°C の実験では、室温で冷却され結露した加湿出口ガス中の水分をサンプル瓶に 5 分毎に採取し、その TOC 濃度を測定することにより、加湿器から発生する水の飛沫中に含まれる不凍液濃度を算出した。

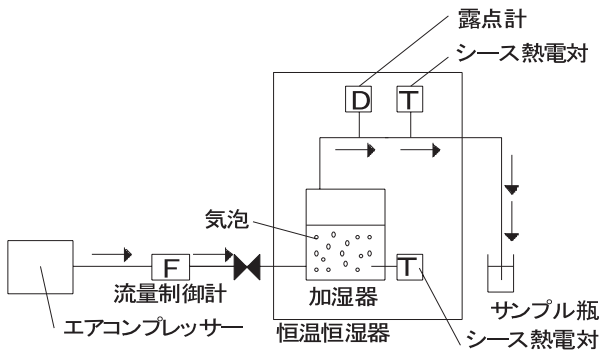


図 5 加湿器試験装置の模式図

3.2.2 不凍性物質の投入方法の検討

不凍性物質の投入方法には、下記の 2 つの手法を用いた。

- ① 発電前に不凍性物質を所定量注入し、ただちに発電する
- ② バブラー加湿により不凍性物質を混入させる

発電試験条件は周囲温度 -20°C 、電流密度 $0.26\text{A}/\text{cm}^2$ (10A) とし、電圧降下が起こり発電不良となるまで計測した。なお、①の不凍液投入速度は $0.062\text{g}/\text{s}$ とし、10秒、20秒、30秒不凍液を投入する実験を行った。

3.2.3 排熱の利用

単セルで電流密度を $0.26\text{A}/\text{cm}^2$ (10A) の他に $0.52\text{A}/\text{cm}^2$ (20A) として無加湿で起動試験を行い、排熱の影響を評価した。さらに排熱量を増加させるため、単セルの代わりに 4 セルスタックを組み、電流密度を $0.52\text{A}/\text{cm}^2$ (20A) として起動試験を行った。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、入力ガス温度であり、5 秒毎に計測した。

4. 試験結果

4.1 不凍性物質の発電に及ぼす影響の評価

図 6 に加湿器に超純水、プロピレングリコール 50vol%、酢酸カリウム 30mass% を入れ、セル温度、加湿器温度 80°C にて発電試験を行った際の、電流—電圧特性を示す。加湿器を純水とした場合に対し、不凍液を用いた場合の電流—電圧特性は低下する。ただし、酢酸カリウム 30mass% ではその低下率は低い。

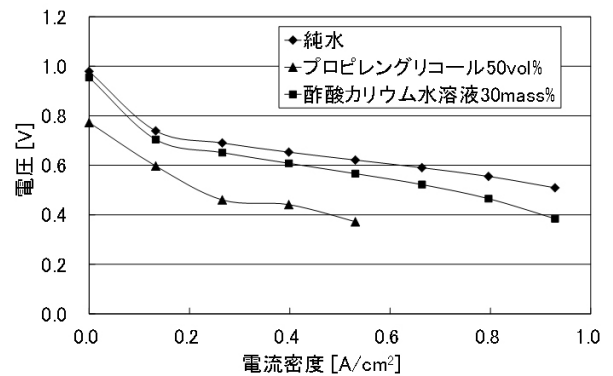


図 6 加湿器の不凍液別の電流—電圧特性

図 7 に試験開始 1 分後の超純水、プロピレングリコール水溶液、酢酸カリウム水溶液の液温と出口ガスの露点の関係を示す。

超純水はほぼ相対湿度 100% の線上に位置するが、プロピレングリコール水溶液、酢酸カリウム水溶液は約 $3 \sim 4^{\circ}\text{C}$ 程度露点が液温より低下する。この理由は、不純物が高濃度含まれていることによって、溶液の飽和蒸気圧が減少し、露点が低下しているためと考えられる。

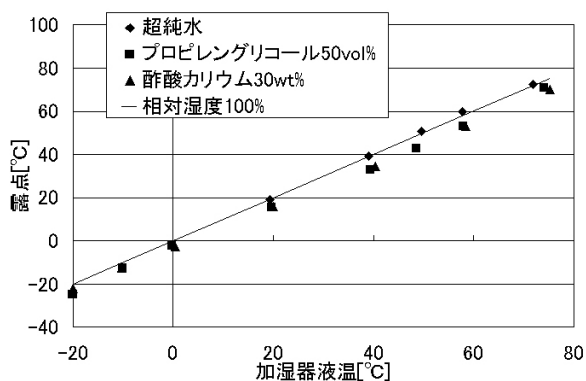


図7 液温と出口ガスの露点の関係（試験開始1分後）

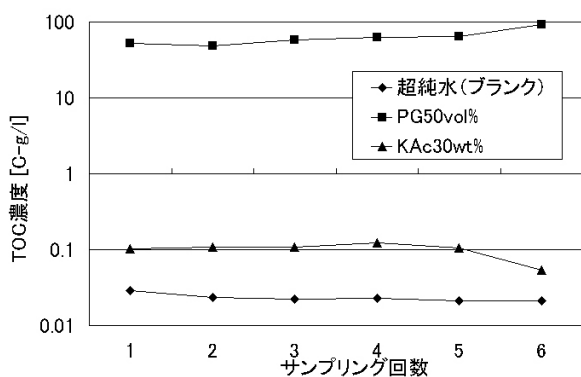


図8 サンプリング液のTOC濃度

図8に加湿出口ガスを室温で結露させ、サンプリングした液のTOC濃度をサンプリング順、不凍液種類別に示す。プロピレングリコール50vol%水溶液においては、加湿出口ガスの結露水の濃度は48.2~92.4[C-g/l]であり、原液に対し10.6~20.2%であった。プロピレングリコールにおいては、多くの不凍液成分が加湿器から外へ流出している。これに対し、酢酸カリウム水溶液においては、加湿出口ガスの結露水の濃度は0.05~0.12 [C-g/l]であり、原液に対し0.1%であった。

不凍液成分の加湿器外へ流出している濃度がプロピレングリコール水溶液と酢酸カリウム水溶液で大きく異なる原因は、プロピレングリコールと酢酸カリウムの揮発性の差によるものと考えられる。酢酸カリウム水溶液においては、ブランクの濃度を差し引き、カリウムイオン濃度に変換すると、加湿出口ガスの結露水の真の濃度は88~203mg/l[K⁺mg/l]であった。陽イオンが電極に与える影響にも留意する必要があるが、容易に入手でき、露点、加湿水出口の不凍液成分の飛沫量が少ないという点で良好であることから、本研究では酢酸カリウム30mass%を用い以下の実験を行った。

4.2 不凍性物質の投入方法の検討

図9に雰囲気温度-20°C、0.26A/cm² (10A)における発電電圧の経時変化を不凍液の投入方法別に示す。不凍液を注

入する場合、その注入量には最適値があり、不凍液を注入しない場合と比較し、0.0165g/cm²注入した場合、発電継続時間を数秒延ばすことができた。加湿器で加湿した場合も20秒程度発電継続時間を延ばすことはできた。しかしながら、いずれも1分未満の継続時間であり、実用に足る大きな改善は認められなかった。

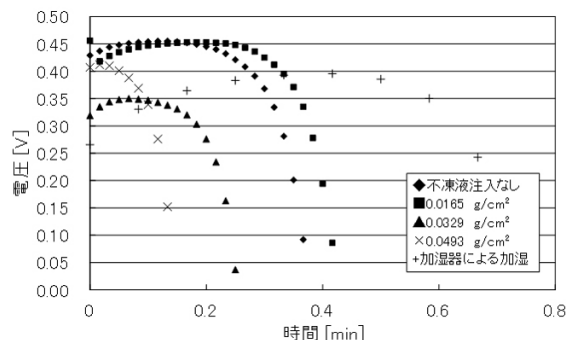


図9 不凍液の投入方法別の発電電圧の経時変化

4.3 排熱の利用

4.2項で周囲温度-20°Cからの起動は不十分であったため、目標を-10°Cに変更し、起動試験を行った。図10に周囲温度-10°C、無加湿における発電電圧・セル温度の経時変化を示す。図10には単セルで電流密度0.26A/cm² (10A)とした場合と単セル、4セルで電流密度0.52A/cm² (20A)とした場合を示した。なお、4セルで実施した場合のセル温度は外側から2枚目のセル温度である。また、単セル及び4セルで周囲温度-20°Cで電流密度0.52A/cm² (20A)とした場合、瞬時に発電不能となったので、図10から割愛している。

単セルでは電流密度0.52A/cm²とした場合 (20A)、電流密度0.26A/cm² (10A)とした場合に比べ、初期セル電圧は低下するが、発電維持時間は増加する。しかしながら、いずれもセル温度を0°C以上まで上昇させることはできない。これに対し、排熱量を増加させた4セル電流密度0.52A/cm² (20A)の場合では1分15秒程度でセル温度を0°C以上とすることができる。4セルスタックの発電開始直後の電力は32W、排熱量は86Wであり、この程度の排熱量を与えることにより、周囲温度-10°Cからの起動は可能となることが分かった。

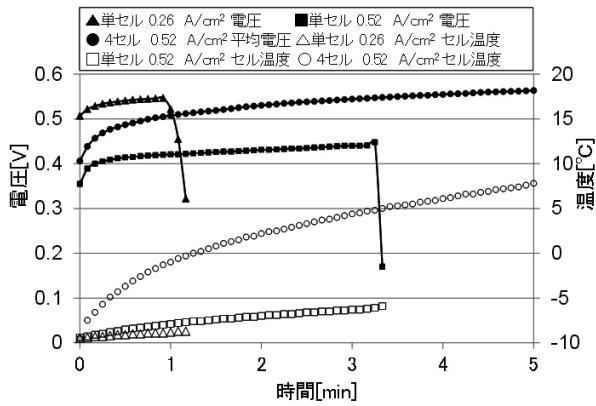


図10 無加湿条件における発電電圧の経時変化
(周囲温度 -10°C)

5. まとめ

小型の固体高分子形燃料電池電極の凍結防止対策として、電極に不凍液を投入する方法、発電時の排熱を利用する方法を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 小型燃料電池電極における水分の凍結防止のため、電池性能を維持する不凍性物質を発電特性、加湿時の露点、加湿水中に含まれる不凍液成分濃度から、酢酸カリウム30 mass%を選択した。
- (2) 不凍液注入方法としてバブラー加湿が効果があったが、周囲温度 -20°C で長時間発電を維持することは困難であることが分かった。
- (3) 発電量30W以上の燃料電池は発電時の排熱により、周囲温度 -10°C から起動可能であることが分かった。 -20°C から起動する際には、 -10°C まで加温する必要がある。