

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に及ぼすガス拡散層の影響 -

庄山昌志^{*}，水谷誠司^{*}，富村哲也^{*}，丸林良嗣^{*}

Effect of Gas Diffusion Layer on PEFC performance at sub-freezing temperature

Masashi SHOYAMA, Seiji MIZUTANI, Tetsuya TOMIMURA
and Ryoji MARUBAYASHI

1. はじめに

本事業は、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」として、平成17年度から21年度の5年間にわたり実施した。この事業の目的は、2020年～2030年における水素搭載形の自動車用固体高分子形燃料電池(PEFC)に焦点を当て、既に使用実績を有する電解質膜、電極触媒、樹脂セパレータについて、それぞれの劣化メカニズムを明らかにすると共に、自動車用PEFCが目標に掲げる耐久性を達成するためのセル水管理方法、セルの構成、あるいはセルの運転方法を提示することである。

平成17年度から19年度までは、大きく分けてセパレータからの溶出物の影響評価とセパレータによるセル水管理について検討した。溶出物の影響評価は、セパレータからの溶出物を同定し、その成分がセル発電特性に与える影響を検討した。また、プラグギング(ガス流路内の水詰り)現象に対する水管理をセパレータに着目し検討を行った。プラグギング現象は、セパレータ流路壁面と水滴との濡れ性に起因するところが大きいという観点に基づき、流路壁面の性状がガス流路の水に対する濡れ性に及ぼす影響を検討した。その結果、セパレータ表面の親水特性の向上がセル内部におけるプラグギ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

^{*} 電子・機械研究課

た^{1,2)}。

平成20年度から平成21年度は、自動車用PEFCの実用化における最大の課題である低温起動について、ガス流路を構成するセパレータおよびガス拡散層(GDL)に着目し、PEFCセルの氷点下起動時において構成部材特性を変化させることによりセル内部の生成水の氷結領域を制御することを目的とした³⁾。

本報告では、GDLの特性を変化させることにより、PEFCセルの氷点下起動特性に与える影響を検討した結果を報告する。

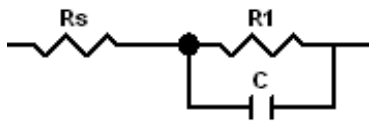
2. 実験方法

2.1 発電起動試験

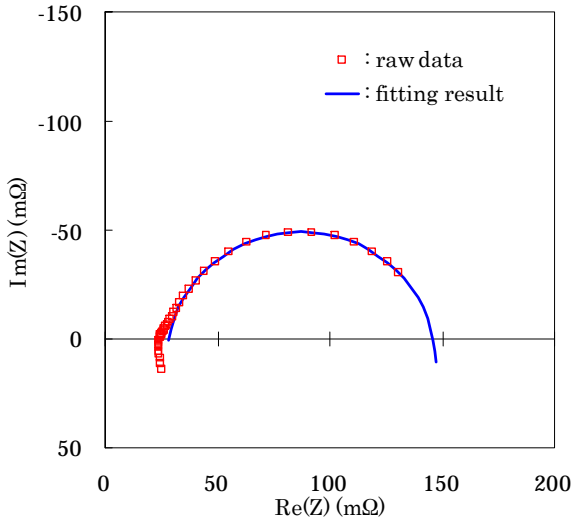
発電セルはJARI標準単セル(電極面積25cm²)を用いて発電起動試験を行った。供給ガスは氷点下環境下で行うため、供給ガスはドライガスとした。起動条件は、所定の温度まで恒温層内で単セルを冷却し、セル温度が所定の温度に到達後6.25mA/secで負荷電流を0.5Aまで増加させ、その後定電流で発電した。セル電圧が0.2V以下になった時点で発電不能と判断した。

2.2 交流インピーダンス測定

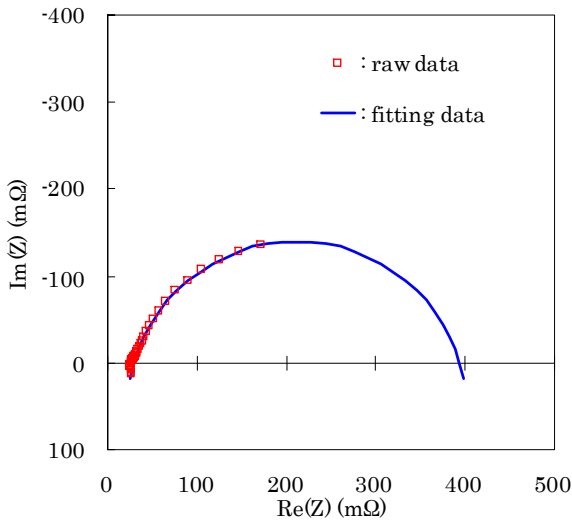
交流インピーダンス(EIS)測定は、交流電圧10mVを重畳し1kHzから1Hzの周波数範囲で行った。1回の測定に要する時間は1分以内である。得られた結果から、カソード側の影響が大きいため図



(a) 等価回路



(b) EIS 測定結果とそのフィッティング結果 (1)



(c) EIS 測定結果とそのフィッティング結果 (2)

図 1 EIS 測定結果例

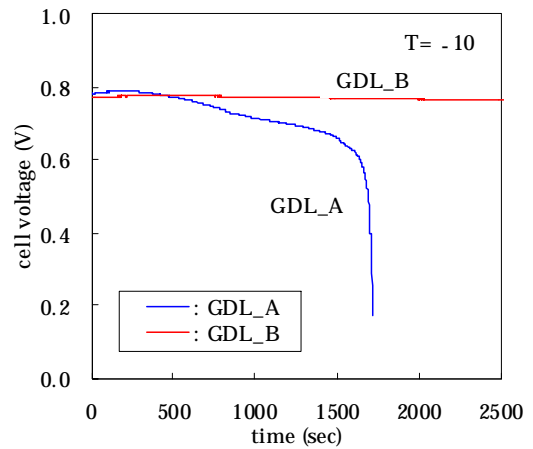
1 (a) に示す等価回路を用いて、電解質膜抵抗などを示す R_s とカソード側の拡散抵抗を示す R_l を求めた。一般に得られる Cole-Cole プロットでは、図 1 (b) に示すような半円を描くためフィッティングは問題なく行われる。しかしながら、拡散抵抗の増加とともにこの周波数範囲では、半円を描かなくなる (図

1 (c))。そのため低周波側の 10 点 (1 Hz ~ 10 Hz) を用いてフィッティングすることにより等価回路定数を推定した。

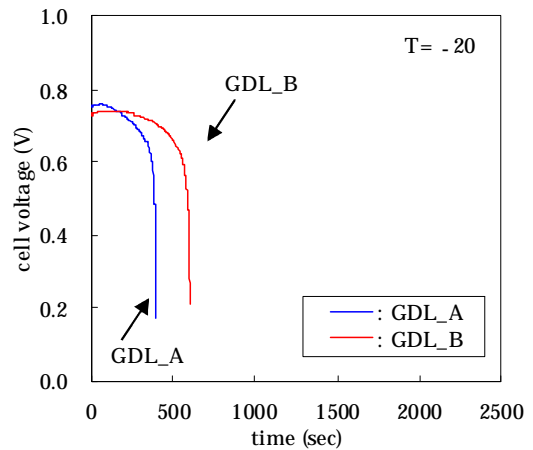
3. 結果および検討

3.1 GDL の特性が低温起動特性に及ぼす影響

GDL の諸特性が低温起動特性に及ぼす影響を調べるために、市販の GDL を用いて検討した。GDL は、ガス透過性の異なる GDL_A と GDL_B の 2 種類を用いた。両者ともテフロン 処理がされており、GDL_B が GDL_A に比べガス透過性が高いものである。図 2 に各温度における低温起動時の電圧プロファイルを示す。アノード、カソードガスは、それぞれ H_2 : 0.05 NL/min, Air: 2.00 NL/min でどちらもドライガスである。-10 の場合、GDL_A は初期に若干電圧が上昇したものの、その後徐々に電



(a) 温度: -10



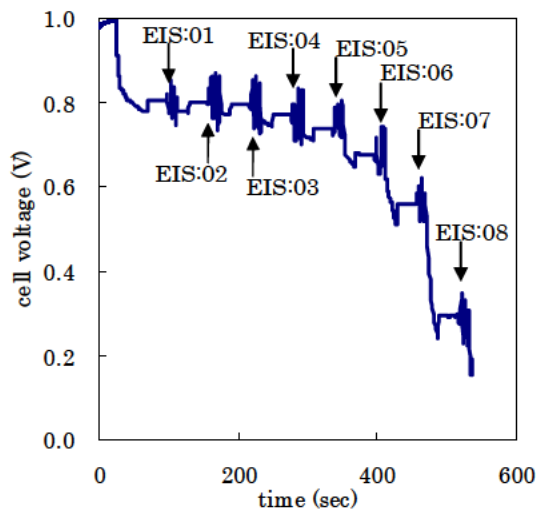
(b) 温度: -20

図 2 低温起動試験結果例

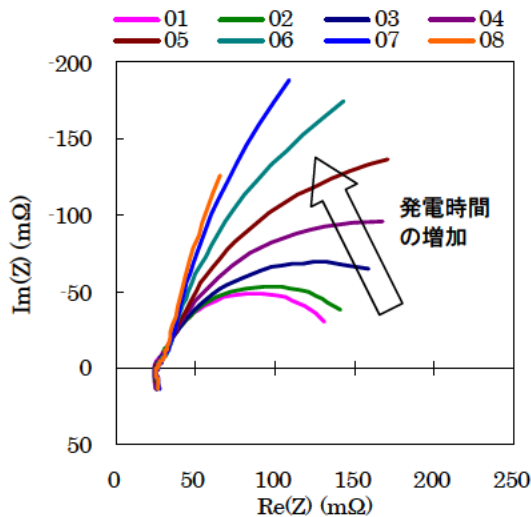
圧が低下し発電不能になった。一方、ガス透過性の高いGDL_Bは電圧低下がほとんどない状態で3600秒以上発電が可能であった。-20°Cの場合、セル内のほとんどの水が凍る温度となるため、-10°Cの場合に比べ発電時間が短くなるが、ガス透過性の高いGDL_Bの方が発電不能に至るまでの時間は長いことがわかる。これらの結果より、GDLのガス透過性が低温起動に及ぼす影響が確認され、GDLのガス透過性が高い方が低温起動性においては有利であることが明らかになった。

3. 2 低温起動特性の交流インピーダンス測定による検討

GDLのガス透過性が低温起動に及ぼす影響を確認するために、一般的な評価に用いられるEIS測定



(a) 起動試験結果



(b) 各時間の Cole-Cole プロット

図3 低温起動試験時の EIS 測定結果

を低温起動特性評価試験中に適用することにより、生成水の氷結状態の評価の可能性について検討した。図3(a)に低温起動特性評価試験中のセル電圧の時間変化の例を示す。-10°Cにおける低温起動特性評価試験中にEIS測定を行い、負荷電流が0.5Aに到達した時点で1回目の測定(図3(b)中01で表記)を行い、その後1分間隔で8回目(図3(b)中09で表記)まで測定した。得られた結果より、2.2で示した手法で等価回路定数を求めた結果を図4に示す。その結果、 R_1 が上昇することによりセル電圧低下が進んでいることが明らかになった。これは、発電により生成された水が氷結することにより反応場へのガス拡散を阻害していることを意味していると考えられる。

図5は、3.1で示したGDLの特性が低温起動特

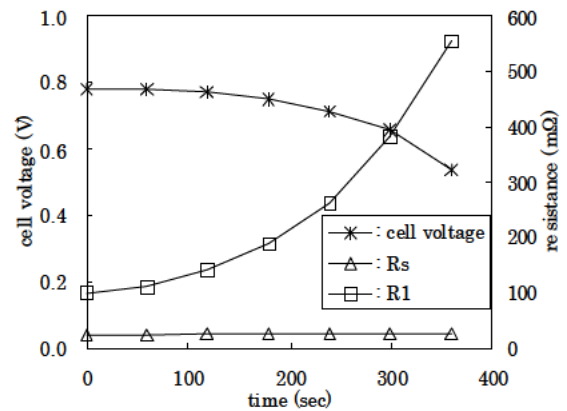


図4 低温起動時のセル電圧と等価回路より求めた抵抗成分 (R_s , R_1)

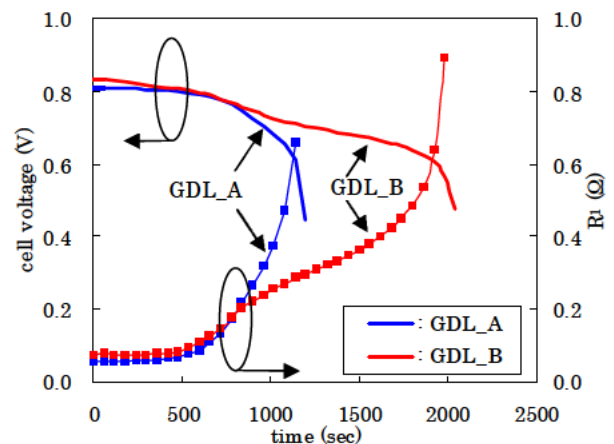


図5 低温起動試験結果

性に及ぼす影響から得られた結果を確認するために、前述のガス透過性の異なる GDL を用いた EIS 測定による検討結果を示す。実験に用いたアノード、カソードガスは、流量の影響をできるだけなくすために、それぞれ $H_2: 0.05NL/min$ 、 $O_2: 0.05NL/min$ とした。その結果、ガス拡散に寄与する R_1 の上昇の傾向が明らかに異なっていることを確認した。

これらの結果より、ガス透過率の高い GDL を用いることによりセルの拡散抵抗の上昇が抑えられることが確認された。これは生成水がガス拡散に影響を与えない領域で氷結しているためであると考えられる。これにより、昨年度までの結果³⁾とあわせてセル内部の部材特性を変化させることにより、氷点下起動特性の向上が見込まれることが明らかとなった。

4. 結論

固体高分子形燃料電池 (PEFC) セルの氷点下起動時においてガス拡散層(GDL)の特性を変化させることによりセル内部の生成水の氷結領域を制御することを目的とし、その効果について検討した。その

結果、セル内部の部材特性を変化させることにより、氷点下起動特性の向上が見込まれることが明らかとなった。

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) 庄山昌志ほか：“PEFC 水管理によるセル劣化対策 - 樹脂セパレータ親水性のセル水管理に及ぼす影響”。三重県科振工研報, 31, p1-5 (2007)
- 2) 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)
- 3) 庄山昌志ほか：“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 - ”。三重県工研報, 33, p1-4 (2009)