

氷点下起動時における PEFC 多孔質電極内水分の凍結状態の微視的観察

Microscopic Observation of Frozen State of Water in a Porous Electrode of PEFC during Cold Startup

○ 伊藤 寛和 (京工織大)
正 津島 将司 (東工大)

正 西田 耕介 (京工織大)
正 平井 秀一郎 (東工大)

Hirokazu Ito and Kosuke Nishida, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto
Shohji Tsushima and Shuichiro Hirai, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo

During cold startup of polymer electrolyte fuel cell (PEFC), water freezing in a cathode porous electrode is a critical barrier to achieve high power density, because ice particles in the catalyst layer (CL) and gas diffusion layer (GDL) block oxygen transport to the active reaction sites. In this study, we investigate water behavior inside a cathode electrode of PEFC at low temperature operations using an optical diagnostic, and show the effect of the mechanism of water freezing on the characteristic of cell voltage. The results showed that ice formation in cathode electrode during cold startup is largely affected by GDL structure.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Cold Startup, Porous Electrode, Water Freezing, Visualization

1. 緒言

高出力密度、低温作動等の特徴を有する固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、次世代の自動車用動力源や定置型分散電源として普及が期待されているが、実用化に向けて解決すべき技術的課題も多く残されている。中でも、氷点下起動運転時において、カソード側ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) あるいは触媒層内部で水分が凝縮、凍結し、大幅なセルの出力低下を引き起こすという問題は、PEFC の高出力化、高安定化を図る上で極めて深刻である。

低温環境下での PEFC セルの起動特性に関する研究においては、これまでも運転条件、拡散層構造が起動時間に及ぼす影響^(1,2)や、触媒層表面での水分の凍結挙動⁽³⁾について議論されてきた。しかしながら、氷点下起動運転の際に、カソード側ガス流路、GDL 内部及び触媒層の各箇所での水分の凍結がどのように進行し、それが PEFC セルの性能特性にどのような影響を与えているのか、実験、計測によって明らかにされておらず、十分な知見は得られていない。

そこで本研究では、燃料電池多孔質電極内の触媒層から GDL 表面に至る内部状態を直接観察できる傾斜構造電極を用いて、氷点下起動運転時における PEFC カソード側ガス流路、GDL 内部及び触媒層各箇所での水分の凝縮・凍結挙動の可視化観察を行い、水分の凍結機構が低温起動時のセルの電圧特性に及ぼす影響について明らかにする。

2. 実験装置および手法

2.1 可視化用 PEFC セル

本実験で用いた可視化用 PEFC セルを図 1 に示す。Pt 触媒付電極 (Carbon Paper (MPL 無し) または Carbon Cloth (MPL 有り)) および高分子電解質膜 (Nafion-115, 30mm×30mm) から成る膜電極接合体 (MEA) の両側を銅製集電体で挟み、さらにその外側をステンレス製エンドプレートで押さえつける。エンドプレートにはガスを供給するため

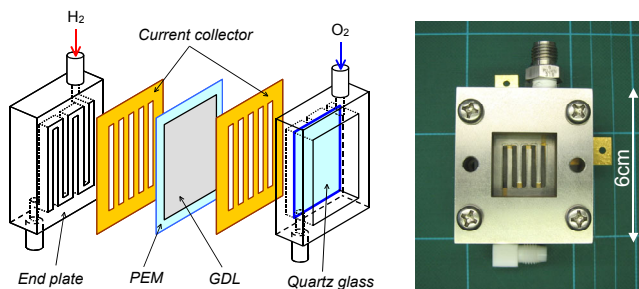


Fig.1 Transparent fuel cell for visualization measurement.

の蛇行流路 (サーペンタイン流路、幅 2mm、深さ 3mm、全長 105mm) が設けてある。可視化観察は PEFC セルのカソード側外部から行うため、カソード側エンドプレートには石英ガラス窓を装着した。なお、本研究では、カソード側触媒層から GDL 表面までに至る電極内部の水分凍結状態の可視化観察を行うため、図 2 に示されるように、MEA には傾斜構造有するカソード電極を採用した。傾斜面はサーペンタイン流路 1 列目に配置した。

2.2 実験手法

本実験では、氷点下起動試験を実施する前に、室温 (20°C) 環境下でエージング運転 (慣らし運転) を行い、高分子電解質膜を予め湿潤状態にした。エージング運転は、40 分間かけて出力電流密度を 0.2A/cm² まで徐々に上昇させて行った。供給ガスは、アノードに水素 30ml/min、カソードに酸素 60ml/min をそれぞれ供給し、加湿条件は無加湿とした。

エージング運転終了後、PEFC セルを恒温器内部に設置し、一定の環境温度 (-10°C) のもとで氷点下起動試験を行った。供給ガスおよび加湿条件は、エージング時と同様である。恒温器の外部には高精細デジタルカメラが設置されており、発電モードでの PEFC カソード側流路内における水分状態・挙動の可視化計測も行えるようになっている。カソード側触媒層及び GDL 内部における水分凍結のマイクロ観察については、別途実体顕微鏡を用いて行った。

3. 結果および考察

図 3 に、GDL として Carbon paper (東レ製 TGP-H-120, 厚み: 360μm, MPL: 無し) を使用した際の、氷点下 (-10°C) 起動時におけるセルの電圧特性を示す。最初の 100 秒間は開回路状態に保持し、その後、出力電流密度を 0.06A/cm² に設定した。発電開始後 t=970 s で著しい電圧低下が見られる。図 4 に、電圧低下前 (t=800 s) および低下後 (t=980 s) における ①カソード側触媒層表面、②GDL 内部および③

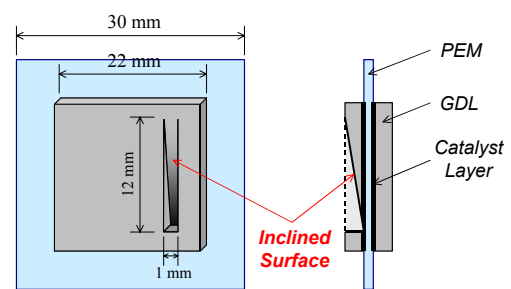


Fig.2 MEA with inclined surface.

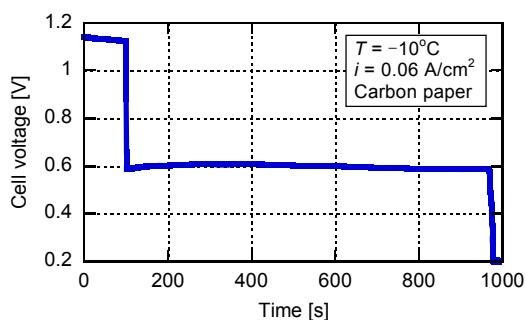


Fig. 3 Characteristic of cell voltage during cold startup (Temp.: -10°C , Current density: $0.06\text{A}/\text{cm}^2$, GDL: Carbon paper).

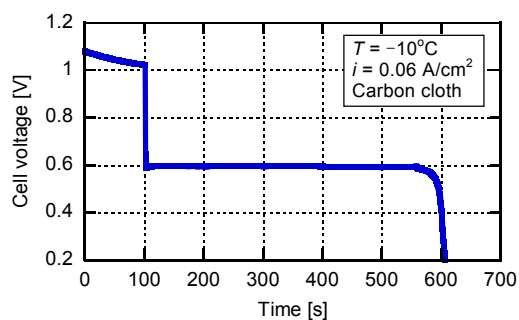


Fig. 5 Characteristic of cell voltage during cold startup (Temp.: -10°C , Current density: $0.06\text{A}/\text{cm}^2$, GDL: Carbon cloth).

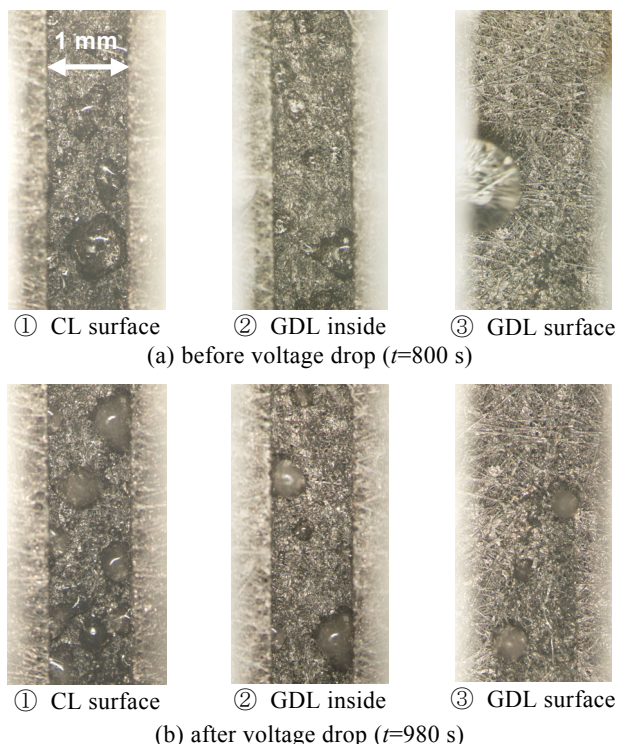


Fig. 4 Images of water freezing at the cathode during cold start (Temp.: -10°C , Current density: $0.06\text{A}/\text{cm}^2$, GDL: Carbon paper).

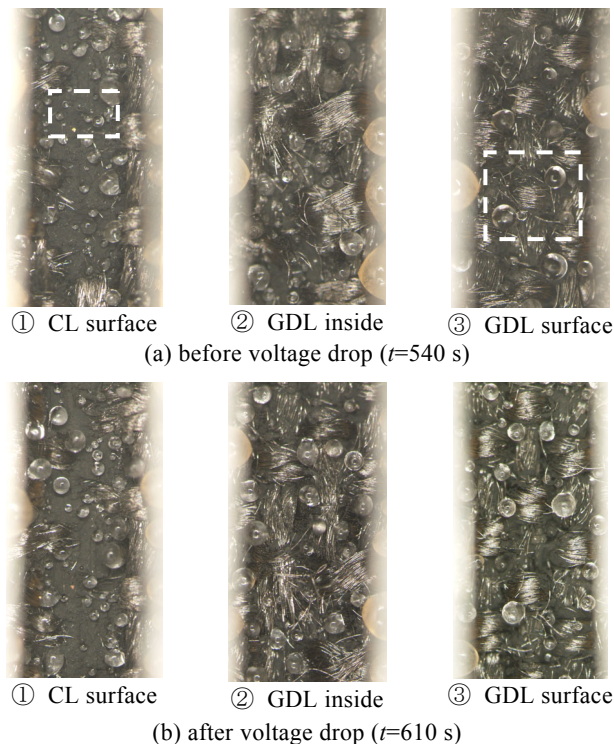


Fig. 6 Images of water freezing at the cathode during cold start (Temp.: -10°C , Current density: $0.06\text{A}/\text{cm}^2$, GDL: Carbon cloth).

GDL表面での水分状態の可視化画像を示す。 $t=800\text{ s}$ では、各箇所とも凝縮水は凍結していないが、 $t=980\text{ s}$ では、触媒層表面からGDL表面に至る電極内の水分は、大部分凍結しているのが確認できる。また、電極内の凝縮水の大部分は触媒層近傍に集中して存在しており、これらが凍結したことによってセル電圧が低下したと考えられる。

図 5 に、Carbon cloth (E-TEK製LT 140E-W, 厚み: $400\mu\text{m}$, MPL:有り) をGDLとして使用した際の、氷点下起動時におけるセルの電圧特性を示す。Carbon paperの場合と同様に、最初の 100 秒 間は開回路状態に保持し、その後、出力電流密度を $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ に設定した。発電開始後 $t=560\text{ s}$ 付近で、電圧が徐々に低下し始め、 $t=610\text{ s}$ でセル出力が 0 になった。セルの起動運転時間はCarbon paperの場合に比べて短い、電圧が低下し始めてから出力が 0 になるまでの時間は 50 秒 程度あり、Carbon paperの場合よりも長い。

図 6 に、電圧降下前 ($t=540\text{ s}$) および降下後 ($t=610\text{ s}$) における①触媒層表面、②GDL 内部および③GDL 表面での水分状態の可視化画像を示す。Carbon cloth は、Carbon paper に比べて排水性が高く、GDL 表面上でも多数の水 droplet が排出されているのが確認できる。また、撥水性の MPL 層を有するため、触媒層近傍でも凝縮水は滴状で存在して

いる。水分凍結挙動については、電圧降下前 ($t=540\text{ s}$) でも、触媒層、GDL 内部および表面上の凝縮水の多くは凍結しており、Carbon paper の場合と比べて水分の凍結は早く開始されている。これは、Carbon cloth の高排水性の効果によって、ガス流路側へ迅速に移動してきた凝縮水が、金属セパレータで急速に冷却されたためであり、セルの起動時間が短くなる原因と考えられる。また、Carbon cloth の場合は、水分凍結が開始した後でも、触媒層や GDL 表面の一部 (図中の破線部) において液滴の生成が見られ、発電が継続されていることがわかる。電圧降下後 ($t=610\text{ s}$) では、触媒層表面から GDL 表面に至る電極内の水分が全て凍結している様子が確認できる。

4. 結言

本研究では、氷点下起動時における PEFC カソード側電極内部での水分凍結挙動の可視化計測を行い、水分凍結機構がセルの電圧特性に及ぼす影響について明らかにした。

参考文献

- (1) Tajiri, K. et al., *J. Power Sources*, **165**(1) (2007), 279.
- (2) 福井他, 第 44 回日本伝熱シンポジウム, (2007), 73.
- (3) Ishikawa, Y. et al., *J. Power Sources*, **163**(2) (2006), 708.