水輸送・凍結現象が PEFC 氷点下起動時のドライアウト および劣化に及ぼす影響

Effects of Water Transport and Freezing Phenomena on Dry-out and Degradation in PEFC Cold Startup

○学 平井 賢 (北大院) 正 植村 豪 (北大)

正 田部 豊 (北大) 長尾 諭 (トヨタ自動車)

Ken Hirai¹, Suguru Uemura¹, Yutaka Tabe¹ and Satoshi Nagao²

¹Hokkaido University, N-13 W-8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

²TOYOTA Motor Corporation, 1200, Mishuku, Susono, Shizuoka 411-1193, Japan

Key Words: PEFC, Cold Startup, Water Transport, Dry-Out, Degradation

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、水素と酸素を用い水の生成反応により発電するため、発電時に温室効果ガスを排出せず地球温暖化の抑制に有用な発電方法として注目されている。しかし、課題も残されており、その一つに氷点下起動が挙げられる。先行研究では、特に -30°C からの氷点下起動で重大な問題となる起動直後のドライアウトによるシャットダウンについて、その発生条件が評価可能な水輸送現象を考慮した簡易モデルを、氷点下起動実験をもとに発展させてきた⁽¹⁾。本研究では、実用的に頻度が高くなる -20°C からの氷点下起動に対し、簡易モデルによる評価と氷点下起動実験を行い、温度による耐ドライアウト性能の差異を調査した。また、起動後に氷生成によるシャットダウンが繰り返された際の劣化現象にも着目し、触媒層内のプロトン抵抗測定や低温走査電子顕微鏡(Cryo-SEM)を用いた触媒層内の氷分布の可視化⁽²⁾を行い、劣化メカニズムを検討した。

2. ドライアウト現象の評価

図 1 は、先行研究で得られた結果⁽¹⁾をもとにドライアウト条件の温度依存性について調べたものである。 -30°C において、種々の湿潤条件、負荷電流密度(ステップ負荷)で起動を行った際のドライアウト有無の実験結果のプロットと、この結果を用いて構築した簡易モデルにより推定したドライアウト条件(起動できる限界の電流密度を実線で表示)、さらにこれらを -20°C に適用した結果を示している。横軸は湿潤状態に対応した初期高分子膜含水率であり、セル抵抗から推定している。 -20°C における実験条件は電流密度 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 、推定初期含水率 2.59 であり、 -30°C ではドライアウトが発生する条件であるが、 -20°C ではモデルでの推定通りドライアウトの発生は見られなかった。 -30°C で特にドライアウトが問題となる原因は、高分子膜のプロトン抵抗が -20°C から -30°C で急増することに加え、アイオノマー内の水の拡散性も悪化し生成水の逆拡散速度が遅くなるためである。これより、 -20°C においても本モデルによりドライアウトの発生が推定可能であり、 -30°C ほどドライアウトが大きな問題とならないことが確認された。

Fig.1 Dry-Out Condition of Cold Startup at -20°C and -30°C

3. 劣化現象の評価

繰り返し氷点下起動を行うことで、触媒層内部で生成水の凍結が起こり、氷の成長により触媒層構造の破壊が起こる劣化現象を評価した。劣化挙動の評価のために、触媒層内厚み方向のプロトン抵抗変化を、アノード側に水素、カソード側に窒素を用いるインピーダンス測定により推定した。さらに、Cryo-SEM を用い、繰り返し氷点下起動後の触媒層内部の氷分布、触媒層構造変化を観察し、劣化メカニズムの検討を行った結果についても報告する。

参考文献

- (1) 平井, 他, 第 57 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, C124, (2020).
- (2) Y. Tabe et al., J. Electrochem. Soc., 163(10), (2016), F1139-F1145.