固体高分子形燃料電池(PEFC)の氷点下起動 繰り返しによる性能劣化の特性*

小野田 充^{*1}, 西村 一真^{*1}, 周 蓓 霓^{*1}
武 哲 夫^{*2}, 高木 靖雄^{*3}

Characteristics of Performance Degradation Caused by Repeated Cold Start below Freezing Point in a Polymer Electrolyte Fuel Cell

Mitsuru ONODA, Kazuma NISHIMURA, Beini ZHOU,
Tetsuo TAKE and Yasuo TAKAGI^{*4}

^{*4} Department of Chemistry and Energy Engineering, Tokyo City University,
1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8557 Japan

This study investigates the characteristics of performance degradation caused by repeated cold starts of an MEA below freezing point in PEFC. It was made clear by this study that significant decay of performance was caused by repeated sequence of 50 cycles of freeze, cold start, operation and thaw under constant environmental temperature of -30 deg. C. By applying Tafel analysis, it was made clear that performance degradation is expressed mainly by the increase in activation overpotential and concentration overpotential and the increases are in proportion to repeated cycle number. It was also found that performance decay appeared mainly in the cathode as measured by cyclic voltammetry (CV) and AC impedance spectroscopy (ACIS). New Diagnostic measurement that is application of Transmission Line Model as equivalent circuit revealed that increase of impedance in proton conductivity of ionomer in cathode catalyst layer was dominant.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Electrochemistry, Performance Degradation, Repeated Operation, Cold Start, Freezing, Ionomer, Transmission Line Model, AC Impedance Spectroscopy, Diagnosis

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は、ゼロエミッションかつ高効率な発電デバイスとして、自動車用や家庭用コージェネレーションシステムへの利用が期待され、家庭用は小規模ではあるが商品化が開始されている。

しかしながら PEFC 本格普及への重要な課題のひとつに依然として耐久性の向上が挙げられており起動停止や燃料切れ運転のような運転条件による性能劣化の問題、さらには低加湿運転のような作動環境による性能劣化の問題も報告されている。これらの性能劣化は電解質膜、触媒や触媒担体炭素など主要構成素材の改良や起動停止シーケンスの最適化により向上が図られてきたが⁽¹⁾⁽²⁾、運転条件や作動環境に起因する性能劣化要因はこれら以外にも数多くあげられている。

本研究は、このような運転条件や作動環境に起因する性能劣化の一つとして明らかにしたセル内の水分

が凍結する環境である氷点下におけるセルの起動を繰り返した際に生じる性能劣化の特性を明らかにしたものである。氷点下での起動時の特性は、カソードでの生成水が電極内各部位で凍結しガス流路を閉塞させて発電機能を著しく低下させることと、アノード、カソードともに供給配管での凍結を防止するために供給ガスを加湿できない無加湿作動となることである。これまでの氷点下環境に起因する性能劣化に関する報告では、凍結解凍サイクルを重ねるごとに性能劣化が進行すること、さらにはガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)にカーボクロスを用いることで劣化が軽減された報告はあるが⁽³⁾⁽⁴⁾、明確な劣化原因までは触れられていないことから、今後は劣化原因の解明から軽減までを含めたより体系づけた研究が必要である。

本研究では、氷点下起動を含んだ凍結解凍のシーケンスを実施することで、実際の使用条件に近い PEFC の氷点下環境における起動繰り返しに起因する性能劣化の特性を明らかにすることを目的とし、機能低下を示した MEA 内の部位や特性を明らかにするために、従来から用いられている電気化学診断を駆使するとともに、分布定数型等価回路を用いた新しい診断法や集電部を9分割させたセルの開発を行い適用した。

* 原稿受付 2010年3月5日。

^{*1} 東京都市大学大学院工学研究科(〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)。

^{*2} 東京都市大学工学部。

^{*3} 正員, フェロー, 東京都市大学工学部。

E-mail: ytakagi@tcu.ac.jp

2. 実験方法及び MEA の仕様

2.1 氷点下起動繰り返し実験シーケンス 氷点下の温度環境を模擬するために恒温槽を用い、その中に PEFC 単セルを設置して実験を行った。氷点下起動繰り返し運転の実験手順をまとめたシーケンスを図 1 に示す。まず、セル作動温度を 70°C で 30 分運転した後、セルを冷却する前のセル内残存水分量を制御するためにアノードとカソードの両極に乾燥窒素パージを行った。セル内残存水分量は、LCR メータの HFR (high frequency resistance of 1.5 kHz) を等価値としてモニターした。HFR が 100 mΩ に達すると窒素ガス供給を停止し、セルを密閉した。停止セル起動時のリバースカレント発生による性能劣化(触媒担体炭素の電食発生)を防ぐことも窒素雰囲気にしたもう一つの理由である⁽²⁾。5 時間かけてセル温度を 70°C から -30°C まで冷却し、30 分間 -30°C で放置した後、アノードに乾燥水素 400 ml/min、カソードに乾燥空気 1 000 ml/min 供給し、負荷電圧 0.5 V で起動した。起動後暖機中は、単セルの昇温特性をスタックの自立昇温にあわせるために、電気ヒーターを補助的に用い、1 時間で -30°C から 70°C まで昇温し、0°C に達すると、アノードとカソード共に加湿ガスに切り替え、加湿温度はセル温度と同じになるように制御した。以上の過程を 1 サイクルとし、50 サイクル繰り返した。

氷点下起動停止を繰り返すことによる MEA の劣化特性を明らかにするために、50 サイクル前後と 10 サイクルごとに電気化学診断を行った。性能の評価条件は、セル作動温度 80°C、アノード、カソード流量は、化学量論比で 1.5, 2.5、加湿温度は 80°C に設定した。燃料電池評価装置には (株) 司測研製 TFC-2100、サイクリックボルタンメトリーと交流インピーダンス計測

Fig. 1 Sequence of experimental procedure of repeated cold start of MEA below freezing point in PEFC

には、(株)エヌエフ回路設計ブロック社製 AS 510-CVM, AS 5104 & NF 5095 を用いた。劣化を評価する指標のひとつとして、式(1)より算出した性能劣化率 R_D を用いた。

$$R_D = \left\{ 1 - \frac{W_D}{W_F} \right\} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

R_D : 性能劣化率 %

W_F : 性能劣化前の出力密度 W/cm²

W_D : 性能劣化後の出力密度 W/cm²

2.2 分布定数型等価回路を用いた劣化部位診断法

劣化部位を解明するために、分布定数型等価回路 (Transmission Line Model, TLM)⁽⁶⁾ と交流インピーダンス法を組み合わせた新しい診断法 TLM-ACIS を適用させた。MEA を構成する各部位を分離表現した TLM を図 2 に示す。TLM は、構成部材である電解質膜や電極触媒層内電解質(イオノマー)のプロトン伝導に起因する抵抗と、触媒担持炭素, GDL やセパレータの電子伝導に起因する抵抗、さらには反応界面に起因する電極反応抵抗、電気二重層に起因するコンデンサによって表現される。TLM は、反応界面を表す並列回路が分布して存在し、その並列回路をつなぐようにプロトン伝導抵抗、電子伝導抵抗が配置している等価回路であるため、MEA のように三相界面が電極触媒層内に分布する多孔質電極モデルとして適している。劣化診断は、まず上記構成要素の各抵抗を定量化するために、実験で計測した交流インピーダンスとシミュレーションで取得されたナイキスト線図とボード線図のカーブフィッティングを行い、その後定量化された各要素のインピーダンスにより劣化診断を行った。シミュレーションには、電子回路の動作をシミュ

R_m : PEM electrolyte proton conductive impedance
 R_i : Catalyst layer proton conductive impedance
 R_e : Catalyst layer electron conductive impedance
 R_g : GDL, separator endplate electron conductive impedance
 R_{cat} : Reaction impedance
 C_{cat} : Capacitor inductance
 N : Segment number

Fig. 2 Equivalent circuit of Transmission Line Model applied to PEFC

Table 1 Specifications of MEA

Item	Spec.
MEA Active Area	25cm ²
PEM	50μm (Nafion212CS)
Catalyst layer	Anode Pt 0.45mg/cm ² Ionomer 0.45mg/cm ²
	Cathode Pt 0.45mg/cm ² Ionomer 0.45mg/cm ²
MPL	2.0mg/cm ² , (VulcanXC-72) PTFE 1.0mg/cm ² (31-JR)
GDL	Carbon Paper 0.28mm-t
Separator Flow Pattern	1 line serpentine, graphite made

Fig. 3 Segmented separator used to measure current distribution

レートするソフトウェア SPICE を用いた。なお、TLM を適用するにあたり、各抵抗のナイキスト線図やボード線図への感度を確認するためのシミュレーションや MEA 劣化には影響されない GDL やセパレータの電子伝導抵抗 R_e の測定を事前に行い、GDL やセパレータの電子伝導抵抗 R_e は一定値 0.38 mΩ を用いた⁽⁶⁾。また、触媒層の分割数 N は、シミュレーションにおいてナイキスト線図とボード線図が収束した $N=9$ に設定した⁽⁶⁾。

2.3 9 分割セルによる電極面内劣化分布計測

電極面内の性能劣化分布を計測するために、劣化前後の MEA に 9 分割セルを用いて評価した。集電部を流路と対応した絶縁材によって 3 列 3 段に 9 分割したセパレータを図 3 に示す。流路形状は、対向流サーペンタイン一本流路であり、図 3 の U1 部から水素が流入し、B3 部から流出する。今回の評価では上段部、中流部、下流部の 3 段階を比較検討した。

2.4 MEA の仕様 実験に用いた MEA の仕様を表 1 に示す。電解質膜には、厚さ 50 μm の Nafion 212CS、電極触媒には田中貴金属工業(株)の TEC10E 50E、電極触媒層内電解質には Nation DE-521、ガス拡散層 (GDL) には東レ(株)の TGP-H-090 を用いた。

3. 実験結果

3.1 MEA の水分凍結状態 氷点下環境におけ

Fig. 4 Pore size distribution of MEA and freezing point

Fig. 5 Characteristics of current generation by repeated cold start of MEA under sub-zero condition

る MEA の凍結状態を把握するために、MEA の細孔径と凍結温度を図 4 に示す。電極触媒層 (Catalyst Layer, CL) には窒素ガス吸着法を用いて、GDL には水銀圧入法を用いて細孔径の計測を行った。また、示差走査熱量法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) を用いて測定した電解質膜 Nafion 117 の細孔と内部水分の凍結温度も示す⁽⁷⁾。DSC で計測した細孔粒径は含まれている水分の凍結温度に対応することから、実験を行った -30°C では、GDL と電極触媒層の触媒担体炭素間細孔に存在する水分は全て凍結するが、電極触媒層の電解質および電解質膜内の一部の細孔に残存する水分は凍結しないことがわかる。

3.2 氷点下起動時の発電特性 -30°C からの起動電流を図 5 に示す。開回路電圧を確認後、起動負荷電圧を 0.5 V に設定した直後に発電が急激に開始、その後電流の上昇は穏やかになりピークを示した後、徐々に低下し発電停止近傍まで低下するが、これ以降はセル温度の上昇に伴って再び上昇を開始し 0°C に達

した時点で加湿が行われるため数分の時間遅れの後通常の発電状態となる。起動直後から発電停止近傍までの一連の電流変化は、電極内に残存している不凍水による発電開始と電流の上昇、残存不凍水の枯渇と反応による生成水の一部がカソード触媒層下流部で凍結しガスチャンネルの一部を閉塞し発電低下を引き起こすというこれまでの研究結果に対応している⁽⁶⁾。発電電流の低下後もセル温度上昇に伴って凍結した水分の一部が融解(不凍水化)するため、発電電流が徐々に上昇していくと考えている。

3.3 氷点下起動繰り返し運転による性能劣化特性

氷点下起動繰り返し中のサイクルごとの起動時ピーク電流の変化を図6に示す。起動時のピーク発電はこのようにサイクルを経るごとに低下し、このような低電流作動においても性能劣化の兆候を示している。10サイクルごとの電流電圧特性を図7(a)、式(1)で算出した性能劣化特性を図7(b)に示す。氷点下起動を繰り返すごとに高電流域における電圧低下が顕著で、50サイクル後電流密度 1.2 A/cm^2 での性能劣化が8%であるのに対して最高出力では27.7%の出力低下を引き起こした。ターフェル式と低電流の電圧勾配から得られた性能劣化で生じた活性化過電圧と濃度過電圧の変化を図7(c)に示す。性能劣化は全負荷電流域における電気化学的な活性化過電圧の増加と、高電流負荷域における濃度過電圧の増加の双方が生じる特性である。活性化過電圧の増加よりも濃度過電圧の増加のほうが大きくなる。これは触媒層内残存水分が凍結したことによる反応界面の剥離等が引き起こす活性化過電圧の増加よりも、残存水分が凍結したことによる電極触媒層の構造変化や無加湿作動させたことによるイオノマーの機能低下が引き起こす拡散機能の低下が著しいことを意味する。電流遮断法によって計測した10サイクルごとの直流抵抗の変化[図7(d)]から電解質膜のプロトン伝導抵抗は増加していないこと、すなわち電解質膜の機能低下は生じていないことが確認

Fig. 6 Sequential changes of peak current generated in cold start of MEA under sub-zero condition

できた。なお、この劣化特性の再現性は、2回の実験より確認している。

3.4 サイクリックボルタモグラムとナイキスト線図による電極劣化評価

氷点下起動繰り返し前後の両極のサイクリックボルタモグラムと氷点下起動繰り返し回数に対してサイクリックボルタモグラムで示される白金活性化面積の低下率をプロットしたグラフを図8に示す。測定条件は、セル作動温度 80°C 、測定電位幅 $0.04\sim 0.9 \text{ V}$ 、電位スイープ速度 0.05 V/s 、測定電極には窒素を、参照電極である対極には水素を各々

(a) I-V (H_2/Air)

(b) Degradation Rate

(c) Tafel analysis

(d) H_2/Air IR drop

Fig. 7 Performance degradation caused by repeated cold start of MEA under sub-zero conditions

Fig. 8 Changes in Cathode and Anode ECSA (electrochemical active surface area) caused by repeated cold start of MEA under sub-zero conditions by Cyclic Voltammetry

500 ml/min, 相対湿度 100% で供給した。サイクリックボルタモグラムの水素脱着の積算電流から白金活性化面積を算出した。図 8 から劣化前後の白金活性化面積は、氷点下起動を繰り返すごとに減少し、50 回繰り返した後においてカソードでは 53.5%、アノードでは 18.2% の白金活性化面積の低下が確認され、特にカソードにおいて顕著に低下している。白金活性化面積の低下は、図 7(c) の活性化過電圧の上昇に反映されている。氷点下起動繰り返し時には、 -30°C において触媒層内残存水分の一部は凍結するため、電極触媒層の触媒担体炭素の分散増大が引き起こす部材間の界面の剥離を引き起こすと考えられる。さらには、カソード触媒層の下流における生成水の凍結により触媒層の圧搾を引き起こす。これらの現象が進行したため白金活性化面積の低下に繋がり、それは水分が多いカソードにおいて顕著になったと考えられる。

氷点下起動繰り返しを行ったときのナイキスト線図を図 9 に示す。測定条件は、セル作動温度 80°C 、測定電流密度 0.4 A/cm^2 、測定周波数 $50\text{ kHz}\sim 50\text{ mHz}$ に設定した。インピーダンス計測においても、アノードよりカソードが顕著に増大し、特にカソードのナイキスト線図の右側、つまり低周波インピーダンスが増大している。白金活性化面積の減少とインピーダンスの増大より、氷点下起動繰り返し運転においては、カ

Fig. 9 Changes in Cathode and Anode Nyquist plots by repeated cold starts of MEA under sub-zero conditions by ACIS

Fig. 10 Increase of impedance in electrolyte in cathode catalyst layer caused by repeated cold start of MEA under sub-zero conditions diagnosed by TLM-ACIS

ソードの機能が著しく低下したことがこの結果からも明らかになった。

3.5 TLM-ACIS による機能低下部位の特定

カソードの機能低下部位を特定するために、TLM-ACIS を用いて解析を行った。劣化前後で計測したインピーダンスをカーブフィッティングさせ、各部位の抵抗を定量化した結果を図 10 に示す。インピーダンス計測には濃度過電圧の影響を取り除くためカソードに酸素を用いた。分析したカソードイオノマーのインピーダンスが初期値に比べて 1.3 倍に増加した。電解質膜のインピーダンスの増減はなかった。カソードの電子伝導抵抗は、絶対値が小さく今回の解析では変化していない。このことから、機能低下した部位はカソードイオノマーであると診断した。

3.6 9 分割セルによる電極面内の性能劣化分布特性

電極面内における性能劣化分布を明らかにする

Fig. 11 Characterization of degradation sites by repeated cold start of MEA under sub-zero conditions

Fig. 12 Characterization of current generation of MEA by using a segmented electrode cell under sub-zero starting conditions

ために、劣化前後の MEA を 9 分割セルに組み計測した。劣化前 MEA の 1.4 A/cm^2 の電圧における性能劣化率 R_D の分布を図 11 に示す。劣化は電極面内において不均一な分布を示し、特にセルの下流部において高い劣化率を示した。氷点下起動時における起動電流分布を図 12 に示す。氷点下起動時は無加湿作動であるが、下流部ほど作動ガス内の蓄積水分が多く、起動時に関与する水分が多くなるため、劣化が進んだと考えられる。この結果、起動中の発電電流も下流部ほど低くなっている (図 12)。このことから氷点下起動においては MEA 内の水分の分布が電極の性能劣化に影響を与えているといえる。

3・7 劣化原因の推定 以上述べた劣化特性から、氷点下環境における起動繰り返しにより生じる性能劣化は、下記原因の複合的な結果であると考えている。

(1) 触媒層下流の生成水が凍結することにより触媒層が圧搾され、触媒界面の機能低下が進行し、活性化過電圧が増大した。さらに拡散性も低下し、濃度過電圧が増大した。

(2) 氷点下起動時は無加湿作動であることから、

一般的に言われている低加湿作動に起因する性能劣化の可能性も考えられる。

このような劣化メカニズムの解明は今後の課題であり、継続して取り組んでいく。

4. 結 論

氷点下起動繰り返しに起因する劣化特性について次の下記の項目を明らかにした。

(1) 本研究の条件では、50 サイクルの氷点下起動繰り返しにより 30% 近くの性能劣化を引き起こした。また、活性化過電圧と濃度過電圧の両方の増加が確認された。

(2) 劣化は電極面内において不均一な分布を示す。その分布は、下流部において劣化率が大きくなる。

(3) カソード白金活性化面積の減少とインピーダンスの増大から、機能低下はアノードより主にカソードに顕著に現れる。

(4) 分布定数型等価回路を適用した診断法により、カソードイオノマーのインピーダンス増加、すなわち機能低下を確認した。また電解質膜のプロトン伝導の機能低下は観測されなかった。

謝 辞

本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究として実施した。関係省庁と担当者に感謝する。

文 献

- (1) Sato, Y., Wang, Z. and Takagi, Y., *ECS Transactions*, 3 (1), (2006), pp. 827-833.
- (2) Takagi, Y. and Takakuwa, Y., *ECS Transactions*, 3 (1), (2006), pp. 855-860.
- (3) Mukundan, R., Kim, Y. S., Rockward, T., Davey, J. R., Pivovar, B. S., Hussey, D. S., Jacobson, D. L., Arif, M. and Borup, R. L., *ECS Transactions*, 11 (1), (2007), pp. 543-552.
- (4) Kim, S., Chackn, C., Ramasamy, R. and Mench, M. M., *ECS Transactions*, 11 (1), (2007), pp. 577-586.
- (5) Ishikawa, Y., Shitanda, I., Itagaki, M. and Watanabe, K., *Proceedings of the 74th Meeting of the Electrochemical Society of Japan*, (2007), 2 C 02, p. 86.
- (6) Nishimura, K., Onoda, M. and Takagi, Y., *Proceedings the 49th Battery Symposium in Japan*, (2008), 3 C 18, p. 184.
- (7) Iijima, M., Sasaki, Y., Osada, T., Miyamoto, K. and Nagai, M., *International Journal of Thermophysics*, Vol. 27, No. 6 (2006), pp. 1792-1802.
- (8) Takagi, Y., Sato, Y., Yamazaki, R., Onoda, M., Nyuui, C., Nishimura, K. and Toriyama, T., *Proceedings 214th ECS Meeting Program*, (2008), p. 1093.