

# 特集 固体高分子型燃料電池の氷点下発電時における

## 凍結現象\*

### Freezing Phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells under Cold Starting

石川 裕司

Yuji ISHIKAWA

塩澤 方浩

Masahiro SHIOZAWA

上原 昌徳

Masanori UEHARA

濱田 仁

Hitoshi HAMADA

This study investigated the phenomenon of water freezing below the freezing point in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). To understand the details of the water freezing phenomena inside a PEFC, a system capable of cross-sectional imaging inside the fuel cell with visible and infrared images was developed. The super-cooled water freezing phenomena were observed under different gas purge conditions. The present test confirmed that super-cooled water was generated on the gas diffusion layer (GDL) surface and that water freezing occurs at the interface between the GDL and MEA (membrane electrode assembly) at the moment cell performance deteriorates when the remaining water becomes sufficiently dry inside the fuel cell before cold starting. Moreover, using infrared radiation imaging, it was clarified that heat due to of solidification spreads at the GDL/MEA interface at the moment cell performance drops. Compared with a no-initial purge condition, liquid water generation was not confirmed to cause ice growth at the GDL/MEA interface after cell performance deterioration. Each condition indicated that ice formation at the GDL/MEA interface causes cell performance deterioration. Therefore, it is believed that ice formation between the GDL/MEA interface causes an air-gas stoppage and that this blockage leads to a drop in cell performance.

**Key words:** PEM, Fuel cell, Cold start, Ice, Super-cooled water

## 1. はじめに

石油枯渇や二酸化炭素の削減が問題視される自動車社会において、水素と酸素の反応により水しか排出しない燃料電池自動車は究極のエコカーとして期待されている<sup>1)</sup> この燃料電池自動車の主要な課題としては耐久性、小型化、航続距離、コスト、氷点下性能などが上げられるが、その中でも氷点下で水が凍結し性能低下する問題は原理的に解決が困難であると考えられ、重要視されてきた。一般に氷点下では水は凍ると考えられているが、燃料電池の反応で出来る水（生成水）が氷点下でどのように凍結に至るのかについては未知であり詳細な知見はこれまで存在していなかった。

そこで我々は燃料電池内部で水が生成される触媒層の表面を直接可視化できる装置を開発し、氷点下環境において生成水がどのように凍結するのかを観察することで、燃料電池の生成水は氷点下でもすぐに凍らずに液相の過冷却状態を維持して排水されることを見える化し証明してきた<sup>2)</sup> これにより、生成水の過冷却状態を維持することで生成水を凍結させずに発電できるため大幅な性能向上が可能であることを示すことができている<sup>3)</sup> さらに、過冷却状態の水は氷との接触により凍結するため、生成水の過冷却状態を維持するためには

燃料電池が氷点下に冷える前に内部に溜まった水を乾燥させて0°C以下で氷を存在させないようにすることが重要であることも合わせて明らかにしている<sup>4)</sup> しかしながら、過冷却状態で生成した水が電池内部のどこで凍結し、性能低下を引き起こしているのかについてはこれまで解明されておらず、課題として残存していた。

凍結現象を解明するための可視化手法としては電池を構成するバイポーラプレートを一般的な金属やカーボン素材からアクリルやガラスなどの可視光透過材料へと変更することにより表面方向から可視化する手法が報告されている<sup>5)</sup> しかしながら、この方式では電池内部を表面方向から可視化することはできても断面方向からは可視化できないため、電池内部の断面方向において水の凍結現象がどのように起きているのかについては明らかにすることはできない。これに対し我々は、燃料電池を構成するバイポーラプレートの端部に観察窓を設置することにより、氷点下で燃料電池を断面方向から観察可能な装置を開発した。これにより、過冷却水の移動現象と凍結現象を電池の断面方向からリアルタイムで観察することを可能としている。

本報においては、燃料電池を冷却する前に電池内部

\* 2008年2月13日 原稿受理

に溜まった水を乾燥させた場合とさせない場合における氷点下発電時の凍結現象の解析を、開発した断面可視化装置を用いて実施し興味ある知見を得ることができたため、その結果について報告する。

## 2. 実験装置の構成

一般に燃料電池は、触媒層 (Catalyst layer) と電解質膜 (Proton exchange membrane) の接合体である MEA (Membrane electrode assembly) を、反応ガスを拡散させ触媒層に供給する役割を有する拡散層 (Gas diffusion layer) と、導電性で反応ガスの流路を有するバイポーラプレート (Bipolar plate: ガス流路付き集電電極) で挟み込んだ構成で設計されている (Fig. 1)。そのため、この拡散層とバイポーラプレートは空気を供給するカソード側と水素を供給するアノード側の両側に存在していることとなる。さらに、燃料電池内部で水が生成される化学反応は空気が供給されるカソード側で起こるため、生成水の観察はカソード側で行われなくてはならない。そこで我々は断面方向からの観察を実現するため、観察窓を燃料電池のカソード側バイポーラプレートの端部に設置する構成を考案し設計・製作した。

氷点下における燃料電池の生成水凍結現象を断面方向からリアルタイムで観察できる装置を Fig. 2 に示す。これにより燃料電池を発電させた状態で外部から電池内部の断面方向に向けて光学的な観察と計測が可能となるため、生成水の挙動を顕微鏡を用いてリアルタイムで可視化できると共に、過冷却状態の生成水が凍結する際に放出される凝固熱もサーモグラフを用いてリアルタイムで観察することが可能となる。このため観察窓の材質は可視光と赤外光の透過性に優れたサファイアガラスを採用した。本実験においては

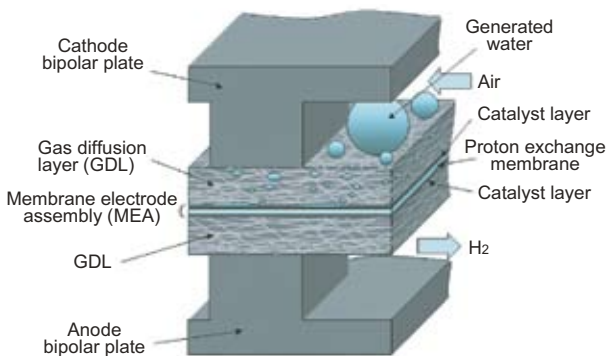


Fig. 1 Illustration showing polymer electrolyte fuel cell

拡散層に SIGRACET GDL 25BC (SGL GROUP) を使用しており、燃料電池の発電面積を  $13 \text{ cm}^2$  としている。アノード側の反応ガスは水素、カソード側の反応ガスは空気とし、両極共に大気圧で発電実験を実施した。

サーモグラフによる水の温度計測誤差は熱電対とサーモグラフによる温度計測の差により確認している。温度誤差確認用の装置構成と計測結果を Fig. 3 に示す。ペルチェ素子の上に水滴を形成し、その温度を熱電対で確認しながら観察窓 (サファイアガラス) を通してサーモグラフで水の赤外放射を観察することにより熱電対とサーモグラフでの温度計測を同時に実施した (Fig. 3(a))。これにより、常温から  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  までの領域において熱電対とサーモグラフの温度誤差は  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  以内であることが確認されている (Fig. 3(b))。

さらに水の熱放射率 (0.96) と拡散層の熱放射率 (0.98) は同等であるため、サーモグラフによる拡散層の温度計測誤差も水と同等であると言える。<sup>6)</sup> 本実験構成においては顕微鏡とサーモグラフはその

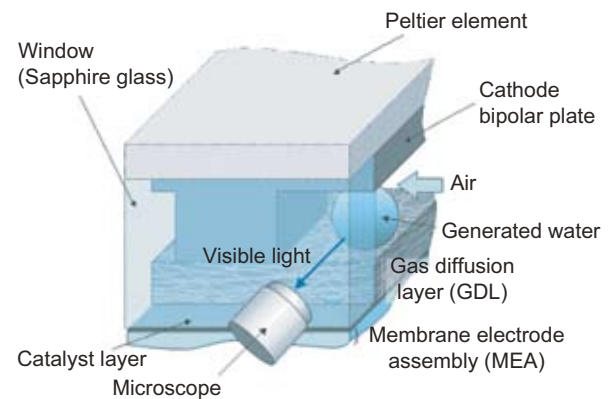


Fig. 2 Schematic image of system for visualizing inside PEFC cross-section

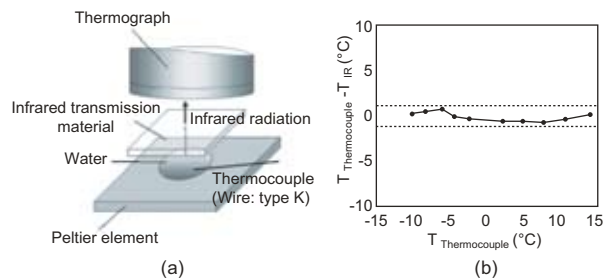


Fig. 3 (a) Temperature error measurement model, (b) Measurement error of the IR temperature from the thermocouple temperature

耐熱温度から冷却することができないため、ペルチェ素子をアノードとカソード両極のバイポーラプレート側面に設置することにより燃料電池のみ冷却する構成を実現した (Fig. 2).

### 3. 結果および考察

先に述べたとおり、氷点下環境において生成水の過冷却状態を維持するためには電池を冷却する前に電池内部に溜まった水を乾燥させる必要があるが (この乾燥工程を「掃気」と呼ぶ)、この掃気の有無による凍結現象の詳細はこれまで明らかにされていなかった。

これに対し我々は、電池内部の断面方向でどのように過冷却水が凍結に至り発電性能が低下するのか現象を観察することで、過冷却水の凍結を防止又は遅延させるための対策を立案できることと考え下記に示す実験を実施している。

#### 3.1 掃気をしない場合の凍結現象

掃気をせずに  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、氷点下で燃料電池を発電した場合における可視画像での観察結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は氷点下で発電する前の燃料電池の断面方向における可視画像を示し、Fig. 4(b) は性能低下後の断面方向の可視画像を示している。これらの図の中で断面方向に積層された触媒層と拡散層、バイポーラプレートに形成された空気流路を確認することができる。一般に、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  より高い温度で発電した場合は MEA の触媒層で生成された水は拡散層内部を通り空気流路側まで排水されることが知られているが、本観察結果より掃気をせずに氷点下で発電した場合は過

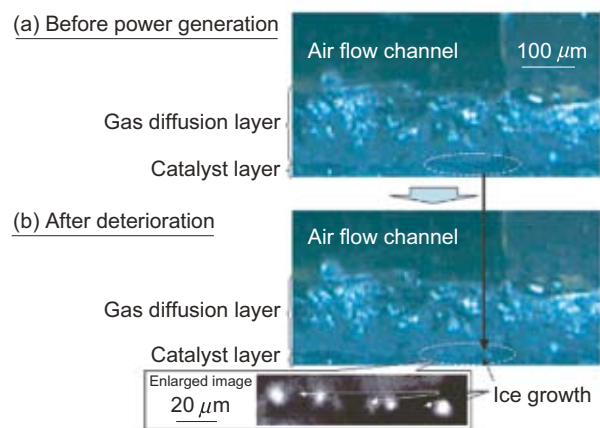


Fig. 4 Visible image inside PEFC cross-section with no purge: (a) Before power generation, (b) After performance deterioration

冷却状態の液水が空気流路側まで排水されることは無く、発電により生成された水は拡散層と触媒層の界面で凍結することが明らかとなった。この事実から、触媒層内部で生成された水は触媒層内部では過冷却状態を維持して液水として排水され、その後拡散層と触媒層表面の界面で凍結し氷として成長すると考えられる。この場合、燃料電池の性能は非常に低く発電も継続しないため、直ちに性能低下することも合わせて確認している (Fig. 5).

#### 3.2 掃気をした場合の凍結現象

燃料電池を冷却する前に掃気を実施し、その後  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で発電した場合における生成水の挙動を Fig. 6 に示す。掃気は反応ガス (空気と水素) を用い、残留する水が無くなることを可視画像で確認できるまで実施した。Fig. 6(a) は発電前の画像であり、画像下部から触媒層、拡散層、空気流路、バイポーラプレートを確認することができる。

掃気後に氷点下で発電した場合、過冷却状態の生成水が拡散層の表面 (空気流路) まで排水され、その後拡散層の表面で水滴が液相を保ったまま間欠的に大きく成長することを確認した (Fig. 6(b))。その後拡散層と触媒層の界面に存在する水滴が凍結すると共に (Fig. 6(c)) 発電性能が低下することが明らかとなった (Fig. 7)。さらに、発電性能が低下した直後は拡散層表面に存在している水滴は液相の過冷却状態を保っており、その後凍結することが分かった (Fig. 6(d))。水の凍結は液相状態の水滴が結晶化することにより形状変化する現象を観察して確認している。

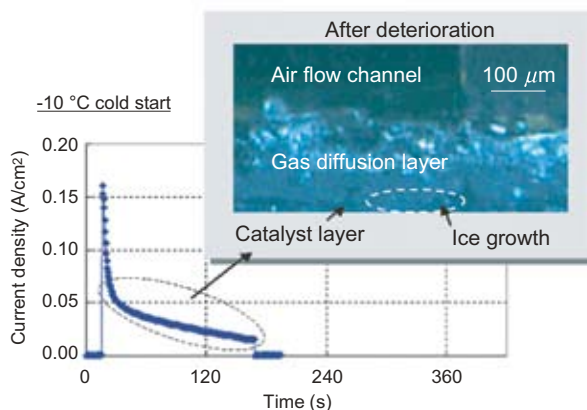


Fig. 5 Current profile at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  cold start with no purge, with image of ice formation at GDL/MEA interface

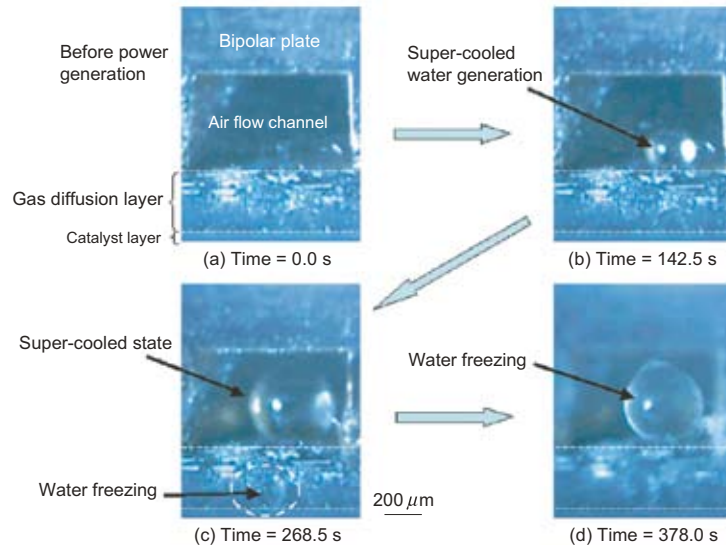


Fig. 6 Super-cooled water behavior inside PEFC cross-section with purge: (a) Before power generation, (b) Liquid water generated on GDL surface, (c) Water freezing at GDL/MEA interface, (d) Water droplet on GDL surface freezes

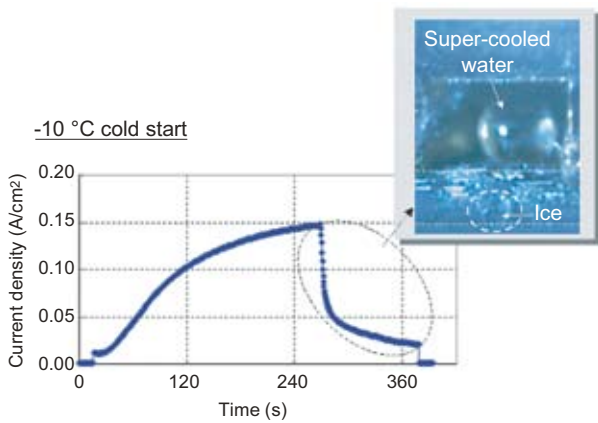


Fig. 7 Current profile at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  after purging, with image of ice formation at GDL/MEA interface

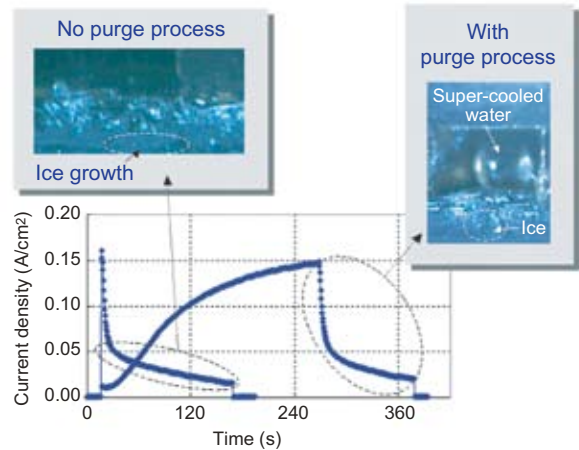


Fig. 8 Water freezing phenomena and cell performance deterioration with and without purge

### 3.3 生成水の凍結現象と発電性能低下の関係

掃気の有無における  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  環境での燃料電池の断面方向における生成水の凍結状態と発電性能の関係を Fig. 8 に示す。

燃料電池を冷却する前に内部に溜まった水を掃気した場合、発電による電流値の増加と共に過冷却状態の生成水が拡散層の表面まで排水されることを確認できる。これに対し掃気をしない場合は、液状の生成水は確認できず、拡散層と触媒層の界面で水が成長して発電性能が低下する様子を確認した。

一般に過冷却状態の水は氷を核として凝固することが知られているが、氷の核が存在しない場合は液相の過冷却状態を維持できることが分かっている。<sup>7)</sup> このため、掃気をした場合は冷却後に氷の核が存在しないため過冷却状態での排水が可能になると考える。これに対し掃気をしない場合は氷点下で燃料電池の内部に氷の核が残留するため、生成水は過冷却状態を維持できず直ちに凍結に至ると考えられる。この場合、生成水の凍結は拡散層と触媒層の界面で起こっていることが可

視化の結果から分かっているため、氷の核はその近傍に存在しているものと推定する。

しかしながら、拡散層と触媒層の界面における凍結現象の詳細は水滴の形状変化で水の凍結を判定する可視画像での観察のみでは分かり難い。そこで、我々は新たに拡散層と触媒層の界面における凍結現象の詳細を確認する手法を開発し実験を行ったので次項にて報告する。

### 3.4 過冷却水凍結時の凝固熱を観察

一般に過冷却状態の水は凍結する瞬間に凝固熱を放出することが知られている<sup>8)</sup>。そのため、過冷却状態で発生する生成水の凍結現象の詳細を把握するためには凝固熱の伝播を「見える化」することが有効であると考え、燃料電池の断面方向における凝固熱の放出（赤外放射）の観察を実施した。

燃料電池の断面方向を可視画像と赤外画像で観察した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の可視画像と赤外画像は同じ部位を観察しているため、触媒層、拡散層、バイポーラプレート各部位の温度を可視画像内部の構成と対応付けることにより赤外画像で確認することが可能となる。この結果から、拡散層の温度は $-10^{\circ}\text{C}$ であり、氷点下環境下に置かれていることが確認できている。ただし、Fig. 9 および Fig. 10 の赤外画像においてはサーモグラフィの赤外放射率を水の放射率 0.96 に設定しているため金属材料であるバイポーラプレート（放射率 0.3）の温度は放射率の違いから正確に計測できていない。よって今回はバイポーラプレートの温度は本実験における考察から除いている。

Fig. 10 は過冷却水が凍結した瞬間における燃料電池断面方向の赤外放射を示しており、凝固熱の放出をリアルタイムで観察した結果を示している。Fig. 10(a) は凍結が始まる 1/30 秒前を示しており、拡散層の温度が $-10^{\circ}\text{C}$ を保持して温度の上昇が無いことが確認できる。Fig. 10(b) は過冷却水が凍結を開始した瞬間を示しており、凝固熱が拡散層と触媒層の界面右端から発生していることが確認された。Fig. 10(c) は凍結の 1/30 秒後を示しており、凍結の瞬間に右端で発生していた凝固熱による温度上昇が左端へと移動している様子を確認することができた。この結果から、過冷却水の凍結は拡散層と触媒層の界面で伝播していることが明らかとなった。

### 3.5 今後の展望

先の観察結果より拡散層内部に残留する氷が生成水の過冷却状態を崩す氷核となると考えられるため、今

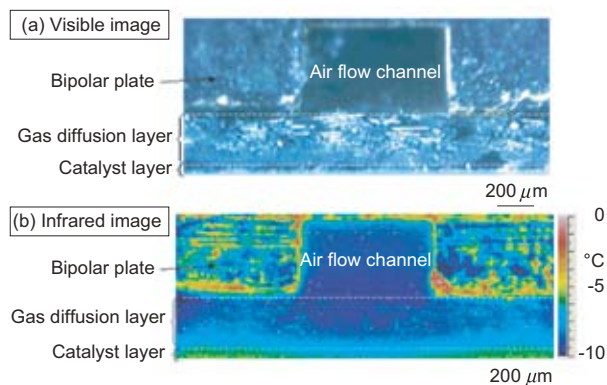


Fig. 9 Visible and infrared simultaneous observation images inside PEFC cross-section

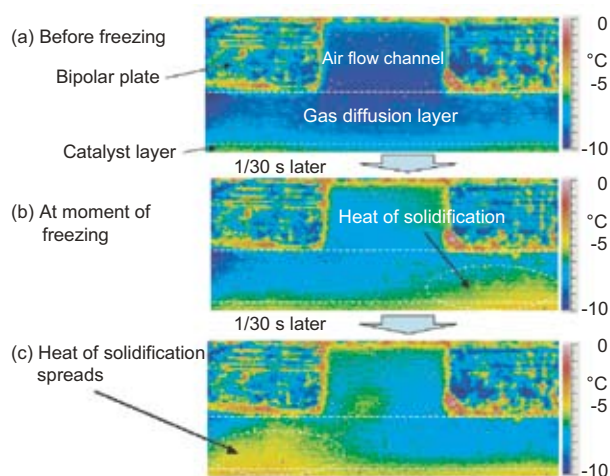


Fig. 10 Infrared images inside PEFC cross-section:  
(a) Before freezing  
(b) At moment of freezing  
(c) 1/30 s after freezing

後は掃気時における拡散層内部の乾き難い部位の特定や過冷却水凍結の起点の把握を厳密に行う必要があると考える。

Fig. 2 に示す断面可視化装置は可視光と赤外光領域における光学的な観察手法であるため、リアルタイムでの凍結現象の観察には大変有効であることを示した。今後さらに過冷却水の凍結を引き起こす氷核の存在部位を厳密に把握するためには、上記リアルタイムでの観察以外にも X 線 CT など透過画像を用いた静的な 3 次元観察技術が有効になると考える。

我々はこれらの技術開発を進めており、静的な 3 次元可視化技術で氷核の存在部位を明確化した上で、本報にて報告した断面方向のリアルタイム観察技術を用いて凍結の起点を明らかにすることにより、氷点下始動性能向上に向けた開発を推進している。

#### 4. おわりに

燃料電池の断面方向を可視画像と赤外画像でリアルタイム観察可能な装置を開発し、この装置を用いることで以下に示す生成水の凍結現象を説明することができた。

掃気をしない場合は生成水を過冷却状態で排水することはできず、拡散層と触媒層の界面で氷が成長し、発電性能が直ちに低下することが分かった。一方、掃気をした場合は氷点下で発電しても生成水を過冷却状態で排水することが可能であることが明らかとなり、さらに拡散層と触媒層の界面における水の凍結が性能低下を引き起こしていることが明らかとなった。この結果から、掃気をすることにより生成水の過冷却状態を維持できるため、発電性能が大幅に向上することが明らかになると共に、掃気の有無に関係なく拡散層と触媒層の界面に存在する水が凍結した場合に性能低下が引き起こされることが分かった。さらに、過冷却水が凍結した瞬間を燃料電池の断面方向から赤外画像で観察した結果から、凝固熱は拡散層と触媒層の界面で伝播していることも合わせて明らかとなっている。

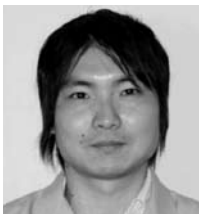
一般に過冷却状態の水は氷の核を起点として結晶化が進むことが知られており、燃料電池の生成水が凍結する起点も掃気後の残留水であると推定するのが妥当であると考えられる。さらに、発電性能低下の要因としては、拡散層と触媒層の界面における氷の形成により、反応ガスである空気の供給阻害が引き起こされるためと考えられる。

このことから、氷点下での発電性能を向上させる指針としては拡散層と触媒層の界面における過冷却水の凍結の伝播を防止するか、もしくは凍結自体を抑制することが有効な手段であると考えられる。凍結の防止や抑制に関する具体的な対策案は検討中であり今後興味ある知見が得られ次第報告したいと考えている。

#### <参考文献>

- 1) M. Kizaki, Journal of Automotive Engineers of Japan, 61 (9) (2007), p. 31.
- 2) Y. Ishikawa, T. Morita, K. Nakata, K. Yoshida, M. Shiozawa, J. Power Sources, 163 (2007), p. 708.
- 3) Y. Ishikawa, ECS Transaction, 1 (6) (2006), p. 359.
- 4) Y. Ishikawa, ECS Transaction, 3 (1) (2007), p. 889.
- 5) Kazuya Tajiri, Yuichiro Tabuchi, and Chao-Ynag Wang, J. Electrochem Soc, 154 (2) (2007), p. B147.
- 6) 赤外線技術研究会編, 赤外線工学, オーム社 (1991), p. 20.
- 7) P. G. Debenedetti, P. G., and Stanley, H. E.; "Supercooled and Glassy Water", Physics Today 56 (6), (2003), p. 40.
- 8) M. Nanjyo and Y. Iwanaga. ENCYCLOPAEDIA CHIMIC: (1963), p. 842.

#### <著者>



石川 裕司  
(いしかわ ゆうじ)  
(株)日本自動車部品総合研究所  
研究2部  
燃料電池の解析業務に従事



塩澤 方浩  
(しおざわ まさひろ)  
(株)日本自動車部品総合研究所  
研究2部  
燃料電池の解析業務に従事



上原 昌徳  
(うえはら まさのり)  
開発部  
燃料電池車の熱マネジメント技術  
開発に従事



濱田 仁  
(はまだ ひとし)  
トヨタ自動車(株)  
FC技術部  
燃料電池自動車の開発に従事