九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

燃料電池の氷点下発電時における過冷却解除現象の解析

石川，裕司

https://doi.org/10.15017/1470560

出版情報：九州大学，2014，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

（様式２）

氏　　名　：石川　裕司

論文題名　：燃料電池の氷点下発電時における過冷却解除現象の解析

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

二酸化炭素を排出せず、水素と酸素の電気化学反応により発電して水しか排出しない燃料電池は自動車用の動力源として注目を集めている。実用化も見えてきたが、耐久性、小型化、コスト、氷点下性能などが燃料電池自動車の課題として挙げられる。これらの中でも氷点下で生成水が凍結し、性能低下や電池材料の劣化を引き起こす問題については直接的な対策も難しく、解決が困難であると考えられている。

このような背景を踏まえ先ずは燃料電池内部の凍結現象を定量的に捉える必要があると考えた。一般に氷点下では水は凍る。しかしながら反応で生成される水が氷点下でどのように燃料電池内部で凍結するのか定量的に解明されていない。そのため、凍結現象のメカニズムを解明し、凍結防止手法を確立し、性能向上や劣化抑制に取り組む必要がある。

これまでに燃料電池を氷点下で運転し、燃料電池内部では生成水は過冷却状態を維持し、その後過冷却状態は解除されることが実験的に見出されてきた。この過冷却状態を積極的に活用できれば、凍結現象による性能低下や構成材料の劣化を低減できる。

そこで本研究では、自動車用燃料電池の氷点下での実際の使用状況を考慮しながら、先ず燃料電池を常温運転し、停止して掃気（乾燥処理）し、冷却し、その後氷点下起動する一連のプロセスに沿って水の挙動を解析し、過冷却状態の定量化、及び燃料電池の性能向上に貢献できる普遍的な設計指針の抽出に挑戦した。

１章では、氷点下で燃料電池を発電した場合に発生する課題を挙げ、整理した。特に水の凍結により発生する大きな過電圧を理論式とともに概説した。

２章では、X 線 CT 装置内部で発電可能なセルを開発し、常温発電時の拡散層内部での水の蓄積、掃気時の水の乾燥を観察、解析した。発電時水滴はセパレータのリブ下に集中し、このリブ下の水は流路下の水に比べて乾き難いことが分かった。しかしながらセル内部から完全に水を除去するのに要する時間は数分程度で済み、実際の場においても掃気による完全な乾燥が可能であることも分かった。

残留水（セル内部に残る水）の掃気による完全除去を前提に、３章では、氷核が無い条件下で燃料電池を氷点下起動し、拡散層を一時的に外して触媒層表面を特に可視化し、生成水の過冷却状態とその解除を捉えた。その結果、生成水は一定期間過冷却状態を保持するが、温度が低いほど過冷却を維持できる時間が短くなり、より小さな水滴で過冷却解除することが分かった。

４章では実際の構成、すなわち触媒層と拡散層を組み込んだセル構成において過冷却に対する氷核の影響を明らかにした。赤外線カメラとマイクロスコープを用いてセルの断面を観察し、掃気をしない場合と、する場合の過冷却とその解除現象の違いを観察した。掃気をしない場合、氷点下起

動直後に残留水を核としてリブ下の拡散層内部で過冷却解除が起こることが分かった。一方で十分に掃気した、すなわち残留水を完全に除去した場合には、氷点下起動後生成水は一定期間過冷却状態を維持し、生成水が拡散層を透過し終えるまで過冷却状態を継続することが分かった。過冷却解除はここでもリブ下の拡散層内部であることが分かった。

５章では、３章と４章で観察した氷核の存在しない条件下における過冷却とその解除の現象を理論的に解析するために、不均質核生成理論を用いた理論モデルを構築した。過冷却解除を引き起こす核生成速度は接触角に対する感度が大きく、接触角のわずかな変化でも核生成速度が指数関数的に変化することが分かった。また、過冷却度が大きいほど核生成速度は速いことが分かった。

６章では、５章で構築した理論の妥当性を、３章・４章の過冷却現象の可視化実験と比較して検証した。理論モデルと可視化結果を比較して、過冷却解除の起点が両者で合致することを見出し、理論モデルが妥当であることを証明した。また、拡散層は接触角が大きく核生成速度が小さいため過冷却解除の起点とならないこと、加えて接触角が小さい親水性のゴールドメッシュやセパレータは核生成速度が速く、過冷却解除の起点になりうることを明らかにした。

７章では実際の燃料電池自動車の氷点下起動時の過冷却現象を、前章で信頼性を担保した理論モデルに基づいて数値的に解析し、過冷却解除せずに氷点下起動できる接触角、熱容量の範囲を定量化した。過冷却解除せずに氷点下起動するのに必要な部材の接触角は、熱容量 50 kJ/ K の場合、-10 ℃起動では 48 ° 以上、-20 ℃起動では 73 ° 以上、-30 ℃起動では 100 ° 以上であることが分かった。現状の触媒層の接触角が約 60 ° であることを踏まえると、過冷却を維持して氷点突破できる氷点下起動温度は-14.5 ℃程度であることも分かった。他方、熱容量が過冷却解除に与える影響は小さく無視できることが分かった。実用上求められる-30 ℃起動時に過冷却を維持して氷点突破するためには接触角が 100 ° 以上必要であり、触媒層に撥水性を付与するなど新たな材料調整技術が必要であることを明らかにした。

８章では全体をまとめた。