

論文の内容の要旨

論文題目：「黒鉛セパレータを用いた固体高分子形燃料電池の実用性能向上に関する研究」

学位申請者 温 君寧

キーワード：固体高分子形燃料電池 氷点下起動性能 交流水素ポンプ方法 発電性能
プロトン輸送律速

燃料電池自動車（以下 FCVs）はエネルギー変換効率、環境配慮性、航続能力および燃料のチャージ能力といった面で優れており、ゼロエミッション車の一種として注目を浴びている。固体高分子形燃料電池（以下 PEFC）は作動温度が低く、軽量化・小型化が可能であることから、現在の FCVs の主な動力源として一般的に用いられている。しかし、PEFC の本格的な普及/商用化に際して、発電性能、氷点下起動性能および耐久性の向上やコストの削減など、様々な難題に直面している。

PEFC の普及のための問題の一つとして氷点下起動性能の不足があり、FCVs の冬場の利用および寒冷地での普及の妨げになっていることはよく知られている。特に黒鉛セパレータ（以下 GBP）を用いた PEFC は熱容量が大きいいため、寒冷地を想定した -30°C における起動が困難である。主な問題は(1)PEFC の自己発熱方法では GBP を用いた PEFC を -30°C で起動できないほか、過冷却水のランダムな凍結およびそれに由来する MEA の劣化が回避できない。(2)冷却材加熱と供給ガス加熱といった補助的な起動方法を利用する際にエネルギー損失と時間ロスが大きい。

それらの問題に対して、本研究では GBP を用いた PEFC を -30°C の低温環境で起動するための方法として、交流水素ポンプ方法（以下 AHP）を開発して提案する。交流電圧を両極に一定の頻度で印加することで、 H_2 の酸化反応（ $\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）と還元反応（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2$ ）が両極で頻繁に起こり、それによってプロトンの往復運動が膜電極接合体内（以下 MEA）で頻繁に起きる。PEFC はこのプロトンの往復運動に起因するオーミック抵抗から生じる発熱で昇温する。GBP 搭載の PEFC に AHP 法を用いた -30°C 起動実験を行い以下の結論を得た。(1)本研究で AHP 法を用い、GBP を用いた PEFC 単セルを -30°C から 0°C の温度範囲で 7.2 分以内に起動させることに成功した。(2)プロトン交換膜の初期含水量（以下 λ_{initial} ）、 H_2 の流量、および交流電圧の切替周波数（頻度）は AHP 法による氷点下起動の昇温効果に影響を及ぼすことを明らかにした。高い λ_{initial} はオーミック抵抗（HFR）の低減と発熱率の増加に寄与する一方、MEA 内の自由水の凍結問題を引き起こす恐れがあるため、臨界値以下に抑える必要がある。 H_2 濃度と λ のトレードオフ関係が AHP 法による氷点下起動の成否を握る重要なポ

イントであることを実証し、高い H_2 濃度と少ない λ 損失が両立できる H_2 の供給方式、すなわち、断続供給方式を開発した。高い交流電圧の切替周波数（頻度）が電流密度と発熱率の向上に寄与することを明らかにした。(3)本研究が提案する AHP 法は、より少ないエネルギー消費量でより速い $-30^\circ C$ 起動が実現できるほか、過冷却水のランダムな凍結、およびそれに由来する MEA の劣化が回避できる。この方法を FCVs に導入する際に、スタックの改造がほぼ不要であり、ガスと電源の供給システムの調整のみで済むため、高い実用性が期待できる。

PEFC の普及のためには発電性能の向上も必要不可欠である。触媒層内の Pt の有効利用は発電時の実用性能向上において極めて重要である。Pt の電気化学面積（以下 ECA）およびそれによって算出する Pt 利用率はどのぐらいの Pt が触媒層内において活性で電気化学的に有効利用できるかを示すパラメータであるため、Pt の有効利用の評価指標として一般的に用いられている。しかし、プロトン吸着電流積算法で評価された ECA の値が Pt の平均粒径と数により計算で求めた触媒層内の Pt の比表面積に比べて小さい問題がある。そのほか、相対湿度 100%での ECA はアイオノマー含有量に左右されず一致すべきであるが、アイオノマー含有量が少ない場合での ECA が小さい疑問点も残されている。

それらの問題に対して、本研究ではプロトン吸着電流積算法で評価された ECA が小さい理由を検討することで、更なる Pt の有効利用およびそれによる発電時の実用性能向上を実現させるための対策を提案する。得た結論は以下となる。(1) プロトン吸着電流積算法で評価された ECA が小さい理由として、触媒層内の水の層で被覆されている Pt がプロトン輸送律速を受けやすいので従来の掃引速度 ($20\text{mV/s} \sim 50\text{mV/s}$) では評価しにくいことが考えられる。(2) 水の層はプロトン輸送能力が限定的であるため、それによって被覆されている Pt は PEFC 発電時の大電流と高出力性能に寄与しにくい。(3) 更なる Pt の有効利用およびそれによる発電時の実用性能向上を実現させるためには、触媒層内の Pt 表面へのアイオノマー被覆が必要不可欠である。

また、物質輸送律速の影響を受けるべきではない電気化学パラメータは ECA だけではなく、水素クロスオーバー電流（以下 i_{cross} ）、電気二重層充電電流 ($i_{\text{dl charging}}$)、交換電流密度 (i_0) および酸素還元反応面積比活性 (ORR 活性) も受けることは本研究で明らかにした。それらの電気化学特性の測定に用いられる掃引速度は乖離しているので、物質輸送律速を受けて正確評価されていない。本研究は従来法の測定誤差を定量評価しながら、電気化学パラメータ (i_{cross} , ECA, $i_{\text{dl charging}}$, i_0 , ORR 活性) の測定における適正な掃引速度を示した。本研究の検討範囲において、掃引速度を 2mV/s まで低下させれば測定精度が従来の掃引速度より顕著に改善できることがわかった。