

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360093

研究課題名（和文） 燃料電池ガス拡散層における

フラッディングメカニズムの統一モデル化

研究課題名（英文） Modeling of Flooding Mechanism in Gas Diffusion Layer of Fuel Cell

研究代表者

工藤 一彦 (KUDO KAZUHIKO)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40142690

研究成果の概要：

1. 疎水性ガス拡散層における水分排出モデル開発：

固体高分子形燃料電池のカソード側ガス拡散層(GDL)を、並列疎水性円管流路で模擬し、GDL内フラッディング機構を考察した。またこの解析で使用するGDL内の等価細孔径分布を、実験的に求めた。この結果、水排出流路以外に、これらと連通した独立内部空隙を有するGDLモデルの必要性が示された。

2. 親水性ガス拡散層における水分排出モデル開発：

速乾繊維類似の、表面にV溝を有する親水性繊維1本を水に垂直に立て、強制対流中に置いた場合の、繊維からの水蒸発特性をモデル化した。この結果、このような親水性GDLにより電池の生成水分を十分に排出できることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	5,400,000	1,620,000	7,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱・物質移動、燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 固体高分子形燃料電池における水分制御の必要性

固体高分子形燃料電池では、電解質膜内でプロトン移動させるため、膜内水分濃度を一定値以上に保つ必要があり、プロトン移動によりカソード側に排出される水分補充のため、従来は供給ガスに加湿していた。またガスへの水分蒸散を一定程度に制限するため、

ガス拡散層として疎水性カーボンペーパーを使用していた。また面方向にその疎水度を変化させることで、面内の水分濃度を一様にすることも提案されていた。

またカソード側触媒上で生成した水分は、ガス拡散層を通して空気流中に蒸散されて電池外に排出されるが、電池負荷を上げてゆくと、発生した水分によってカソード側触媒層への酸素の拡散が阻害され、出力が急減するフラッディングと呼ばれる現象が発生する。

このフラッディング限界負荷の向上が、電池の出力密度を上げる鍵となっている。このような電池内水分挙動の研究は、これまで各種解析、MRIや透明セパレータの使用による可視化が行われてきたが、いまだフラッディング現象がカソード側の触媒層とセパレータチャンネルの間のどの部分で、どのような物理現象によって起こっているのかは、明らかにされていない。

## (2) 固体高分子形燃料電池における水分制御技術の動向

燃料電池の水分制御に関する技術動向を調べるには特許調査が最適である。ガス拡散層は、過剰な生成水の排出のために疎水性カーボンペーパーを使用しており、繊維表面の親水/疎水性を調節する、繊維間に親水/疎水性の物質を充填する、あるいはこれらの程度・密度に分布をつける、といった案が多数出願されている(例:特開 2003-92112)が、いずれも電解質膜の保水機能と、余分な生成水の速やかな排水機能を同時に満足するような根本的な解決策とはなっていない。

このような現状の行き詰まりを解決し、フラッディング限界を向上させるためには、カソード触媒上で生成した水分が、ガス拡散層内を拡散・移動する際の挙動に関する物理的な考察が必要であり、これまで電池内の各層を均質な多孔質と仮定した各種解析(例: Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degree of water flooding, Baschuk, J.J. and Li, X., J. Power Sources, 86(2000)181-196)が行われてきたが、繊維形状を無視した均質モデルであるので、ガス拡散層においてフラッディングが起こる原因となる物理現象の特定には無力であった。また電池内の水分挙動を可視化する目的で、MRI(Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR, Tsushima, S. et. al., Energy, 30(2005), 235-245)や透明セパレータを使用した実験が行われてきたが、これらは現象を調べるのには有用であるが、いまだフラッディング機構の解明には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、固体高分子形燃料電池のカソード側ガス拡散層において、

(1) このガス拡散層が疎水性であるときの、ガス拡散層内部および近傍での水分排出・酸素逆拡散現象のモデル化と、フラッディング現象を引き起こす原因となる可能性のある物理現象の特定

(2) ガス拡散層が親水性であるときの、水分

蒸散現象のモデル化と、水分蒸散能力の定量的推定

である。

## 3. 研究の方法

### (1) 疎水性ガス拡散層におけるフラッディング現象のモデル化

疎水性ガス拡散層を用いた燃料電池において、疎水性ガス拡散層の水排出現象を「複数直径管路並列配置モデル」によりモデル化し、このモデルを用いて、フラッディング現象を引き起こす原因となる可能性のある物理現象を特定する。またこの解析で使用するGDL内の等価細孔径分布を、実験的に求める。

#### ① 疎水性ガス拡散層有効細径分布測定

カソード側GDL内の水分透過に関し、GDL内細孔を図1のようにモデル化する。面に垂直な各孔は、カーボンペーパー内での3次元性を考慮し、相互に連通しているものとする。細孔内表面はすべて疎水性とする。このモデルでは、PEFCのカソード側GDLを、疎水性の、さまざまな径の管路が多数並列に並ぶ構造として考える。このモデルでは、まずカソード側の触媒層において水蒸気が生成され、この生成水蒸気がGDLと触媒層の間に充満し、ついでGDL内細孔を通してチャンネル流路に拡散で放出される。水分発生量が増加すると、この間隙内の水蒸気分圧が上昇し、その温度での飽和圧力を超えるとGDL内で凝縮がはじまる。この凝縮水は細孔内を通過してチャンネル流路に排出されるが、この時の細孔内の圧損により、GDL触媒層側での水内圧力は次第に増加する。この液内の圧力が次第に増加すると、水は徐々に径の小さい管路( $D_1, D_2, D_3 \dots$ )に流入していく。

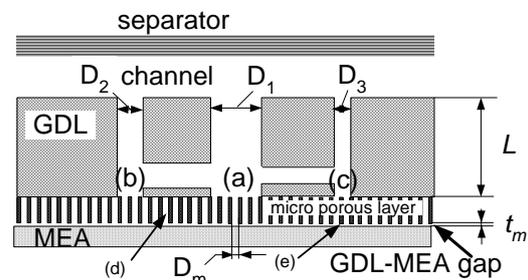


Fig. 1 Model of GDL

モデル化されたGDL内有効細孔半径とその分布を知るため、GDLに水を注入し、圧力

と通過流量の関係を実験的に求めた。実験装置は図2のように、GDLを2枚の亚克力とパッキンで挟み、上部の亚克力板に2本のゴムチューブを繋ぎ、片方は目盛をつけてGDLから水面までの高さの計測し、一方は漏斗をつけて水を溢れさせながら水面の高さを調節できるようにした。GDLを通過した水については実験装置下部にある穴からゴムチューブを通してビーカーに採取し、電子天秤によりその重量変化から通過流量を測定する。

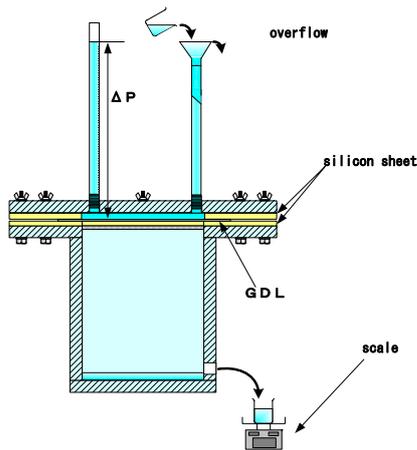


Fig.2 Experimental apparatus

今回の実験においては測定圧力と測定流量からモデル化された細孔の半径とその個数を求める式が必要となる。

まず、GDLの管路の中にある半径  $r$  の孔に水が浸入するのに必要な圧力  $\Delta P$  は

$$\Delta P = \frac{2\sigma|\cos\theta|}{r} \dots\dots\dots (1)$$

$\sigma$ (水の表面張力):  $72.75 N/m$

$\theta$ (接触角):  $100^\circ$

また、管内流れにおける体積流量  $Q$  は

$$Q = \frac{\pi r^4 P}{8\mu L} \dots\dots\dots (2)$$

$\mu$ (粘性係数):  $0.0182 \times 10^{-3} Pa \cdot s$

$L$ (GDL厚さ):  $0.28 mm$

式(1)よりGDLにかかる圧力がわかれば、その圧力で水が流入する孔の半径  $r$  が求められ、(2)よりその圧力のときに半径  $r$  の管路を通る水の流量が求まる。実験により観測された流量 ( $Q_t$ ) を  $Q$  で割ることで孔の数が求まる。

(実験結果)

測定された圧力と水のGDL通過流量の関係を図3に示す。また、細孔の半径とその個数の関係を図4に示す。モデル化された細孔

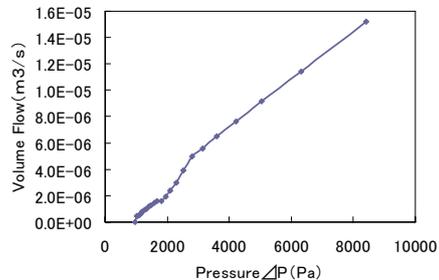


Fig.3 Relationship between volume flow and pressure

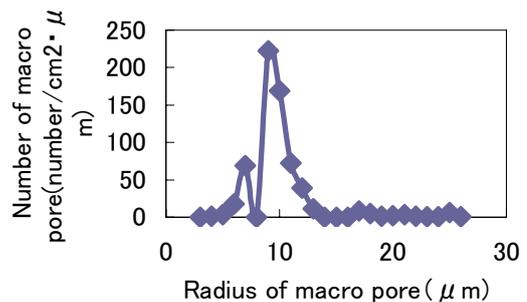


Fig.4 Relationship between number of macro pore and radius of macro pore

の半径は  $10 \mu m$  前後に集中していることがわかる。

(結言)

GDL内水分透過モデルを作成し、これに必要な、疎水性ガス拡散層内のマクロポア有効半径分布を測定した。細孔の半径は数  $\mu m$  から  $20 \sim 30 \mu m$  に分布していて、 $10 \mu m$  付近に集中していることがわかった。

② 疎水性ガス拡散層のフラディングモデル化

カソード側GDLをFig.1のようにモデル化する。面に垂直な各孔は、カーボンペーパー内の3次元性を考慮し、相互に連通しているものとし、表面はすべて疎水性とする。

(凝縮開始前の GDL 内ガス拡散解析)

電池の電流密度を増加させると、触媒層からの水蒸気発生量と触媒層での酸素消費量が増加し、GDL-触媒層間隙内の水蒸気分圧の増加と酸素分圧の減少を引き起こす。GDL-触媒層間隙内の水蒸気分圧が飽和に至る以前の段階では、GDL 内空孔すべてが気体拡散に用いられており、水蒸気・酸素・窒素の3元の拡散計算となる。本研究ではモデルとして、チャンネル流路内空気温度 60°C、湿度 80%、GDL 厚さ 0.25mm、空隙率 0.7、マイクロポーラスレイヤ厚さ 0.05mm、空隙率 0.15 の条件を与えた。

(凝縮開始後の GDL 内ガス拡散解析)

GDL-触媒層間隙における水蒸気圧が過飽和になると、凝縮が開始される。

本モデルで水蒸気が凝縮する可能性のある部分は、Fig.1 内の(a)~(e)の位置であるが、小径孔内の水は毛管力差で大径孔内に押し出されるので、凝縮時には定常的に、大径孔のみで水の凝縮と排出が起こっており、これより径の小さいマクロポアやマイクロポア中には連続的な凝縮水は存在しない、と推察される。

電流密度が上昇し、触媒層における水蒸気発生量が増加すると凝縮速度が増加し、これを管路の流路抵抗に抗して排出するためには、大径孔内の連続水分の下部圧力が増加し、中径孔内に液状水が存在しうる圧力を超えると、大径孔と中径孔に凝縮水が存在することになる。

また、孔径と個数のデータは、Fig.2 に示す当研究室での測定結果(東レ TGP-H-090)を用いる。

これらを用いて GDL の水排出シミュレーションをおこなった。ここで各半径の管内流量と圧損についてはハーゲンポアズイユの式を用いて計算する。

これにより、ある電流密度において、何番目の大きさの孔までが水で充満し、どれだけ拡散断面積が減少しているのかを求めることができる。

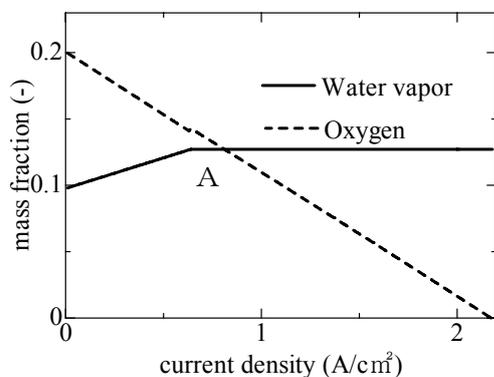


Fig. 5 Effects of current density on gas mass fraction along catalyst surface

これらの計算方法により、電流密度増加と GDL-触媒層間の水蒸気及び酸素質量分率の関係性を求め、Fig.5 に示した。図中の点 A で凝縮が開始され、以後、水蒸気質量分率は飽和で一定になる。また、液体水が細孔に流入することで、酸素の拡散断面積が減少を始める。しかし、凝縮開始点 A を過ぎても酸素の質量分率は凝縮開始前とほぼ同じ割合で減少していることから、水排出に用いられている孔断面積は非常に小さいことが推察される。この現象は、従来の GDL チャンネル側からの可視化実験で、水液滴が流出している点がかかなりまばらであることから、妥当な現象であると考えられる。

(結言)

以上の結果より

(1) GDL 内の水分凝縮・移動に関するモデルを提案した。

(2) 本モデルにより、触媒層で発生した水分排出に必要な GDL 内の流路断面積は非常に少ないことがわかった。

(2) 親水性ガス拡散層の水分蒸散特性モデル化

水分除去性能の向上が期待できる速乾繊維類似の親水性 GDL を対象とし、図 6 に示すような表面に繊維軸に平行な V 溝を有する親水性繊維 1 本の一端を水の表面に垂直に立て、空気の強制対流中に置いた場合の、繊維周りでの蒸発量と液膜形状、液膜長さを数値モデル化した。またこの繊維モデルを、図 7 に示すように多数本平行、均等に配置した親水性 GDL モデルにより、GDL 単位面積あたりの蒸発量を求める手法を開発した。

この結果、図 8 に示すように、触媒層の水分発生量にくらべ、図 6 のような V 溝を有する親水性ガス拡散層からの水分蒸散量ははるかに大きいことが示された。

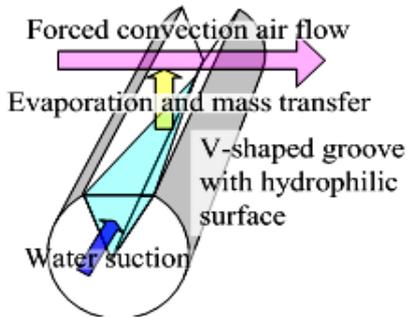


Fig. 6 Model of water evaporation from hydrophilic V-shaped groove

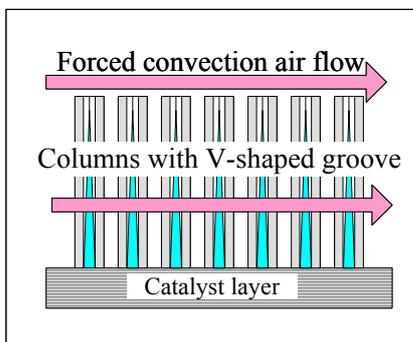


Fig. 7 Model of hydrophilic GDL

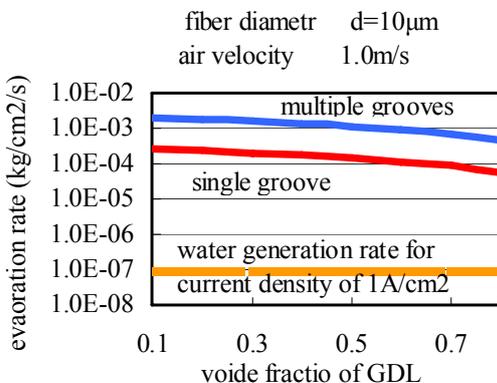


Fig. 8 Total Evaporation Rate per unit area of Hydrophilic GDL

#### 4. 研究成果

##### (1) 疎水性ガス拡散層での水分透過モデル化

GDL 内の水分凝縮・移動に関するモデルを提案した。本モデルにより、触媒層で発生した水分排出に必要な GDL 内の流路断面積は非常に少ないことがわかった。

今回の計算では GDL 上下の圧力差を上げていったとき、すべての細孔が通水に用いられる細孔の候補となるとし、これらの中で、その条件で通水に利用されない穴は酸素拡散に利用されるとした。

このモデルによる結果では、電池出力が従来のプラディング限界以上になっても、発生水分は、ごく少数の大径孔のみから排出可能である。(従来の可視化実験で GDL チャンネル側表面での排水サイトはごく限られていることが観察されている。)

したがって、本モデルのみによっては水分排出の限界はあられもない。

実際には図 9 のように通水用細孔以外の行き止まりの空隙 (圧力により水が充満するが、通水には使用されない空隙) が多数存在すると思われる。このような空隙は、大径孔から水を排出時の通水圧力 (小径孔には水が浸入できないような低い圧力) でも水が浸入できる大きな空間である。このような空隙には大径孔に水が充満すると、これと連通しているので自動的に水が充満する。このような空隙は行き止まりであるので、水の排出には

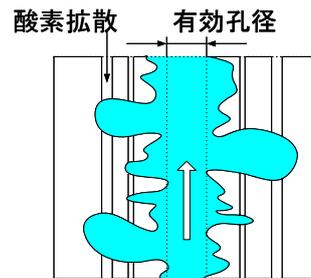


Fig. 9 Model of inner voids

影響を与えないが、左図のように水の浸入できない小径孔 (酸素拡散に利用される) と連通していると、この空隙の浸水によって、小径孔を通じた酸素拡散が阻害される。

したがって、今後、GDL にかかる水圧と内部の水分含有量の測定を行い、左図のような行き止まりの空隙の分布を求め、これを含んだ解析モデルを構築することが必要であることが推察された。

##### (2) 親水性ガス拡散層の水分蒸散特性モデル化

円形断面の親水性繊維一本あたりの蒸発量と液膜長さを計算することができた。

親水性 GDL の単位面積あたりの蒸発量を見積もることができた。

繊維を多数平行に配置した GDL モデルにおいて、通常のチャンネル内流速程度の空気流でも、 $1\text{A/cm}^2$  の電池出力時における生成水

分を十分に排出する能力があることが示された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- (1) Takashi Yamaguchi, Kazuhiko Kudo, “Modeling of Water Transmission Through Hydrophobic Gas Diffusion Layer of PEFC”, Proc. of the Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, CD-ROM No..F333, (2008).
- (2) K. Kudo A. Kuroda, S. Takeoka, and Y. Shimazu, “Modeling of Flooding Phenomena in Hydrophobic Gas Diffusion Layer of PEFC”, Proc. of the ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference CD-ROM, (2007).

[学会発表] (計7件)

- (1) Takashi Yamaguchi, Kazuhiko Kudo, “Modeling of Water Transmission Through Hydrophobic Gas Diffusion Layer of PEFC”, The Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2008年10月15日, カデル27、札幌.
- (2) 鈴木隼人、工藤一彦：「固体高分子型燃料電池の親水性ガス拡散層内水分移動モデル化」、日本機械学会第13回動力・エネルギー技術シンポジウム、2008年6月19日、北海道大学、札幌
- (3) 山口高志、工藤一彦：「固体高分子型燃料電池疎水性ガス拡散層における水分透過モデル」、第45回日本伝熱シンポジウム、2008年5月22日、筑波国際会議場、つくば
- (4) 渡辺 仁、工藤一彦：「固体高分子型燃料電池疎水性ガス拡散層内細孔半径分布測定」、第45回日本伝熱シンポジウム、2008年5月22日、筑波国際会議場、つくば
- (5) 工藤一彦：「固体高分子型燃料電池疎水性ガス拡散層における水分透過モデル化」、日本機械学会熱工学コンファレン

ス、2007、2007年11月23日、京都大学、京都

- (6) Kazuhiko Kudo : “Modeling of Flooding Phenomena in Hydrophobic Gas Diffusion Layer of PEFC”, The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference、2007年7月10日、Westin Bayshore Resort and Marina、Vancouver, BC, CANADA

- (7) 工藤一彦：「固体高分子型燃料電池疎水性ガス拡散層における水分透過現象の解析」第41回日本伝熱シンポジウム、2007年5月22日、長崎ブリックホール、長崎

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

工藤 一彦 (KUDO KAZUHIKO)  
北海道大学大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40142690

### (2) 研究分担者

黒田 明慈 (KURODA AKIYOSHI)  
北海道大学大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90202051

### (3) 連携研究者

なし