

機関番号：12701
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008 ～ 2010
 課題番号：20360096
 研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池における新形式ガス拡散層の提案と酸素拡散特性の測定
 研究課題名(英文) Proposal of new hybrid type gas diffusion layer and measurement of characteristics of oxygen diffusivity in polymer electrolyte fuel cell
 研究代表者
 宇高 義郎 (UTAKA YOSHIO)
 横浜国立大学・工学研究院・教授
 研究者番号：50114856

研究成果の概要 (和文)：

微細多孔質体からなるガス拡散層 (GDL) 内の物質輸送現象の特性向上による固体高分子形燃料電池 (PEFC) の高性能化を目的として、新たな酸素拡散計測システムの構築および新形式の親水と撥水の空間分布による表面張力移動を利用する水分制御と酸素拡散の最適化を図る GDL 構造の提案と特性解明を実施した。その結果、提案の湿分存在下の GDL モデル実験装置により酸素拡散の促進とその測定について、ねらいとする特性の実現が成された。

研究成果の概要 (英文)：

The mass transfer characteristics of the gas diffusion layer (GDL) are closely related to the performance of polymer electrolyte fuel cells. This study investigates the configuration of a new GDL in which two porous media with different wettability are alternately arranged (hybrid GDL). The oxygen diffusivity characteristics with respect to water content (saturation) were measured using an experimental system that employs a galvanic oxygen sensor as an oxygen absorber. As a result, it was confirmed that the enhancement of oxygen diffusivity of the new microporous media was achieved by the proposed new type GDL.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2009 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：熱工学、伝熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池、ガス拡散層、熱物質伝達、表面張力、ぬれ性

1. 研究開始当初の背景

PEFC カソード側では、反応ガスの酸素はガ

ス流路から数十ミクロンの微細径をもつ多孔体の GDL を介して触媒層に輸送され、そ

の結果触媒層で生成された水分は酸素と対向してガス流路に排出される。GDL 内物質輸送現象の主形態であるガス拡散はセルの発電性能に強く影響し、低加湿・高温条件下で電解質のプロトン伝導性低下を招くドライアウト現象、高加湿・高電流密度条件下の微細多孔体内で蒸気が凝縮、生成した液水が酸素輸送を阻害してセル電圧の低下を招くフラディング現象などが挙げられる。図1のように、ガス流路入口部ではドライアウト、出口ではフラディングが現れやすい。また、図2のように、それらは主要な発電抵抗を形成するため、セルの性能向上にはそれらの現象の理解に基づき GDL 内の液水制御方法を進展させることが重要で多孔質体中ガス拡散研究として、平行孔、ランダム孔、ネットワークモデルなど、微細気孔のモデル化が試みられ、また、VOF 法、粒子法などの数値解析も進められているが、拡散特性予測、微細多孔体内液水挙動の正確な追跡には至っていない。一方、微細気孔の含水条件を含めて、簡便かつ高精度なガス拡散特性の計測手法も見られず、表面張力支配の液水存在下の多孔質体研究の新分野を提供している。電池性能の向上には、含水状態を含む微細多孔質体における液水分布とガス拡散特性を明らかにする新手法の構築、さらにそれらの理解に基づく新たな微細多孔体内の液水の制御法の検討が必須である。

2. 研究の目的

微細多孔質体からなるガス拡散層 (GDL) 内の物質輸送現象の特性向上による固体高分子形燃料電池 (PEFC) の高性能化を目的とする。数十ミクロンの微細径をもつ GDL 多孔質体のガス拡散特性は、電池反応水・湿分生成に伴う GDL 内の表面張力駆動液水分布に強く依存する。GDL 高機能化実現の主要目的を以下に記す。

- (1) 新たな酸素拡散計測システムの構築：従来の解析・計測とも、含水微細多孔質 GDL のガス拡散性能を把握するには十分でない。液水存在下での GDL の酸素拡散測定用の新たな要求に応える新計測システムの構築と酸素拡散特性の測定を行う。
- (2) 新形式 GDL 構造の提案と特性解明：親水と撥水の空間分布による表面張力移動を利用する水分制御と酸素拡散の最適化を図る GDL 構造の提案、および特性解明。

3. 研究の方法

PEFCにおける微細多孔質体の GDL 内の物質輸送現象の主形態であるガス拡散特性は発電性能に大きく影響する。燃料電池反応においては水・湿分の生成を伴うため、GDL 内における水分管理が極めて重要になるが、従来の多孔質に関する研究では、解析・計測の両方面とも含水微細多孔質におけるガス拡散性能を把握するには十分でない。本研究は PEFC の高性能化のために必要な GDL の高機能化を実現する目的で下記方法により進めた。

- (1) 液水存在下での GDL の酸素拡散測定システムの構築と酸素拡散特性の測定として、改良型隔膜ガルバニ電池式酸素吸収体を用い、微細多孔質体の酸素拡散係数計測システムの構築とその高精度化を行う。
- (2) 微細多孔質体内液水分布観測と液面追跡数値に解析による液水移動特性の解明として、VOF 法による微細多孔質内液水移動解析を行う。
- (3) 水分制御と酸素拡散特性の最適化を図る新形式 GDL 構造の提案と特性解明として、ぬれ部と非ぬれ部の交互に接する新形式ハイブリッド形 GDL のモデル実

験装置を製作し、上記のガルバニ電池式酸素吸収体装置による酸素拡散特性測定と X 線ラジオグラフィによる液水分布の可視化実験により実施する。

4. 研究成果

本研究は、微細多孔質体からなるガス拡散層 (GDL) 内の物質輸送現象の特性向上による固体高分子形燃料電池の高性能化を目的として、まず 2008 年度に、微細多孔質体の酸素拡散係数測定システムの構築、と新形式 GDL モデル装置の試作と含水状態の観測を実施した。酸素拡散係数測定装置の要である酸素吸収体としての酸素センサーに隔膜ガルバニ電池式酸素検知器を酸素吸収体用にメーカーと協力して改良した酸素吸収体を用いて微細多孔質体の酸素拡散係数計測システム構築を行った。隔膜ガルバニ電池の上方に試料ホルダを外気との気密性を確保して作成し、ホルダには従来用いられている GDL および新形式 GDL を組み込み、乾燥状態から含水状態を含む含水率をパラメータとする条件下の酸素拡散係数測定を実施した。電解液変化による安定性、酸素拡散流束およびホルダ側濃度など、全般的な測定確度に係わる詳細な検討を行い、高精度測定のための問題点を絞った。さらに、フラディング限界を高めること、乾燥領域での適正な湿分の維持を図る目的で考案した、局所的に役割の異なる分布構造のぬれ性制御による新形式内部構造である親水性多孔質体と撥水性多孔質体を交互に配置する構造、すなわち撥水性多孔体の材質には PTFE 製とし、親水性多孔体としては炭素製 GDL 素材を試験した。その結果、GDL 内の液水存在時のより高い見かけの拡散係数を実現することが可能になり、機能の有効性を確認した。

次に、2008 年度に構築した酸素拡散係数測

定システムによる含水状態における単層の微細多孔質体の酸素拡散係数の高精度測定および新形式 GDL モデルの機能測定を実施した。すなわち、昨年度構築のガルバニ電池式酸素センサーを酸素吸収体として用いる酸素拡散係数測定装置を利用して、単層の GDL 多孔体における、乾燥状態から含水状態を含む含水率をパラメータとする条件下の酸素拡散係数測定を引き続き実施し、電解液変化による安定性、系の温度依存性、酸素拡散流束およびホルダ側濃度の影響など、全般的な測定確度に係わる詳細要因の影響を検討し、測定精度の向上を図った。また、実験系が 2 次元分布となることから、そのための数値解析を利用する酸素拡散係数データ処理方法を開発し、GDL 単体のみかけの酸素拡散係数の高精度測定を実施した。つぎに、高出力時のフラディング限界を高めること、および乾燥領域での適正な湿分の維持を図る目的で考案し、2008 年度に作成・試験を開始した、撥水性多孔体の材質として PTFE 繊維からなるシートを、親水性多孔体として炭素製多孔質層を分布させることによる、ぬれ性分布構造を利用する新形式 GDL 構造の機能を、上記の酸素拡散係数測定装置を用いて、酸素拡散特性の高精度測定を実施するとともに、その機能特性について明らかにした。すなわちその結果として、新形式 GDL が比較的高い液水飽和度においても、極めて良好な酸素拡散特性を示すことを示した。また別に、多孔体内の液水分布の可視化結果との比較検討を実施することにより、新形式 GDL の酸素拡散特性と液水分布との関係を考察した。

さらに、これまで酸素拡散係数測定システムによる含水状態における微細多孔体の酸素拡散係数の高精度測定にて、電解液変化による安定性、酸素拡散流束およびホルダ側濃

度など、全般的な測定確度に係わる詳細要因の影響を検討したが、十分な程度に達していなかった。ガルバニ電池を構成する反応膜等の構造および膜に作用する電解液のヘッドの影響などについて検討・改良をおこない、さらに酸素拡散係数測定システムの高精度化を実現した。また、微細多孔質体内部の液水移動特性および液水分布の解明のため、多孔質体の模擬モデルを作成し、多孔質体内の液水移動を自由液面追跡法である VOF 法を用いて多孔質体内の液水移動シミュレーションを実施した。その結果、GDL 内部の多孔質状態を、 30μ の正方形ブロックが規則的に配置された 2 次元流れ場にモデル化し、液水挙動について数値解析を試みた。流れは、非圧縮の気液 2 相流れと仮定し、連続式、Navier-Stokes 方程式、流体率 (F 関数) に関する輸送方程式を差分法により解析した。またブロックは、ぬれ性の高い表面性状とした。初期状態として気相で満たされた流路に入り口境界から一様に液水が流れ込む計算を行ったところ、規則的に配列したブロックに沿って流れが浸透していき、液水の増加に伴いブロックと液水の接触面に発生する表面張力と数値誤差が引き金となり、液水分布が偏り複雑な形状に発達していく様子が見られた。この解析により本手法が多孔質内の液水の流動予測に役立つ可能性のあることが示された。

2009 年度実施の PTFE 撥水性多孔体と炭素製などの親水性多孔体を交互に配置させるぬれ性分布構造を利用するハイブリッド構造の酸素拡散機能を、上記の高精度化した酸素拡散係数測定装置を用いて、ハイブリッド構造多孔体模擬試料を用いた酸素拡散特性の精密な測定を実施した。2010 年度はさらに、2009 年度の測定により液水分布時に良好な酸素拡散特性を持つことが示された

が、本年は実際の利用を考慮するハイブリッド構造ガス拡散層に適用するための検討を進めた。

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 10 件)

①宇高義郎, 田崎豊, 脇憲尚, 岩崎大剛, 久保則夫, 篠原和彦, Pierre Boillat, Pierre Oberholzer, Günther G. Scherer and Eberhard H. Lehmann, 中性子線による液水可視化手法を利用する固体高分子形燃料電池用マイクロポラス層の液水分布と物質移動特性, 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 76 (2010), 1995-2001.

②宇高義郎, 田崎豊, 王世学, 岩崎大剛, 脇憲尚, 久保則夫, 篠原和彦, Pierre Boillat, Gabriel Frei, Pierre Oberholzer, Günther G. Scherer and Eberhard H. Lehmann, 中性子線による液水可視化および酸素拡散特性の同時計測手法を利用する微細多孔体内の物質移動特性, 査読あり, 日本機械学会論文集 (B編), 76 (2010), 1964-1972

③宇高義郎, 廣瀬生典, 固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の液水制御 (ぬれ性の異なる多孔体の交互配置を利用する新構造拡散層), 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 76 (2010), 326-333

④廣瀬生典, 宇高義郎, 田崎豊, 固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の液水制御 (X線ラジオグラフィ可視化法による新構造マイクロ多孔質体の液水分布特性), 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 76 (2010), 888-895

⑤宇高義郎, 田崎豊, 宮田智生, 岩崎大剛, 近藤俊介, 青木敦, 空孔径分布の異なる微細多孔体を隣接させたハイブリッド構造ガス拡散層 (X線ラジオグラフィによる液水挙動可視化解析と酸素拡散特性), 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 76 (2010), 1586-1593

⑥Utaka, Y., Iwasaki, D., Tasaki, Y. and Wang, S., Measurement of effective oxygen diffusivity in microporous media containing g moisture, 査読有り, Heat Transfer - Asian Research, 39 (2010), 262-276

⑦Wang, S., Utaka, Y. and Tasaki, Y., An Experimental Study on Moisture Transport through a Porous Plate with Micro Pores, 査読有り, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52 (2009), 4386-4389

⑧Utaka, Y., Tasaki, Y., Wang, S., Ishiji, T. and Uchikoshi, S., Method of measuring oxyge

n diffusivity in microporous media, 査読有り, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52 (2009), 3685-3692

⑨宇高義郎, 岩崎大剛, 田崎豊, 王世学, 含水多孔質における有効酸素拡散係数測定, 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 75 (2009), 1822-1829

⑩宇高義郎, 田崎豊, 王世学, 石地徹, 打越祥一, 微細多孔体の酸素拡散係数測定法, 査読有り, 日本機械学会論文集 (B編), 74 (2008), 655-661

[学会発表] (計 5 件)

①Utaka, Y., and Hirose, I., Microporous Layer Consisting of Alternating Porous Material with Different Wettability for Controlling Moisture in Gas Diffusion Layer of PEFC, The 14th International Heat Transfer Conference, 2010.8.12, Washington D. C., Omni Shoreham Hotel

②大徳忠史, 荒木拓人, 近藤俊介, 太田公一, 大森康由, 金子春樹, 上杉健太郎, 宇高義郎, 微細多孔体内のX線ラジオグラフィによる液水挙動可視化と酸素拡散特性の同時計測, 第47回日本伝熱シンポジウム, 2010.5.26, 北海道札幌市, 札幌コンベンションセンター

③田崎豊, 青木敦, 宮田智生, 宇高義郎, 岩崎大剛, 近藤俊介, 青木康祐, X線ラジオグラフィによる空孔径分布を付加した微細多孔体内の液水可視化解析, 第46回日本伝熱シンポジウム, 2009.6.3, 京都

④岩崎大剛, 宇高義郎, 田崎豊, 含水条件下における微細多孔体内の酸素拡散係数測定法, 第46回日本伝熱シンポジウム, 2009.6.2, 京都

⑤Iwasaki, D., Utaka, Y., Tasaki, Y. and Wang, S., Iwasaki, D., Oxygen Diffusion Characteristics of Gas Diffusion Layers With Moisture, 2008.6.24, Darmstadt, Germany.

6. 研究組織

(1)研究代表者

宇高 義郎 (UTAKA YOSHIO)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号 : 50114856

(2)研究分担者

松本 裕昭 (MATSUMOTO HIROAKI)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号 : 10251753

荒木 拓人 (ARAKI TAKUTO)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号 : 90378258

大徳 忠史 (DAITOKU TADAFUMI)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号 : 40452049