

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360089

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池の拡散層内気液輸送現象ならびに凍結機構の解明

研究課題名（英文） Study on the transport phenomena of gas and liquid in gas diffusion layers in PEM fuel cell and freezing mechanism in cold start

研究代表者

近久 武美（CHIKAHISA TAKEMI）

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00155300

研究成果の概要（和文）： PEM 形燃料電池の内部現象観察と電流密度分布の同時計測、内部水分状態の瞬時凍結法による観察、ならびに高密度比 LBM 法により、燃料電池内の気液輸送現象について解明することを目的とした。本研究により、拡散層の一部である MPL 層が気液輸送現象に及ぼす効果とメカニズム、触媒層内の電気化学反応および物質拡散現象と主要影響因子、低温起動時における触媒層内の凍結現象、凝縮水排出に適した流路形状などを明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）： The objective of the research is to clarify the transport phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) by means of observing inside of the cell with freezing method, measuring current density distribution, and simulating water behavior with LBM method. The results of the research revealed detailed functions of GDL and MPL layers on the water transport, major parameters controlling the performance in the catalyst layers, freezing phenomena in cold starts, and optimal configurations of gas channels for the water discharge.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

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：燃料電池、固体高分子、生成水、凍結、二相流、可視化、拡散層

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は超低エミッションで高効率なエネルギー変換機であり、有望な次世代動力装置として期待されている。燃料電池内で生成する凝縮水と酸化剤としての空気の輸送機構は高効率で高出力な燃料電池を開発する上で重要であり、また、生成

水の凍結現象の解明は氷点下における起動性を向上する上で重要である。特に拡散層（GDL）厚さ方向の凝縮水分布は性能に強く影響する重要因子であり、最適な GDL 構造や気体流路形状について明らかにすることが望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池の内部現象観察と電流密度分布の同時計測、内部水分状態の瞬時凍結法を用いた観察、ならびに並列演算可能な高密度比対応 LBM 法により、燃料電池内の気液輸送現象について解明する。またこれらの結果を総合し、凝縮水を速やかに排出する一方、空気を触媒層に十分に供給可能な GDL 繊維構造を明らかにする。さらに、高空気利用率・低圧力損失でフラッディングの生じない流路形状や気流条件を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 凝縮水排出の直接観察と局所電流密度分布の同時計測を行い、GDL 繊維構造特性や気体流路形状が局所電池性能に及ぼす影響を解析する。
- (2) 瞬時凍結法によって、拡散層 (GDL) 厚さ方向の凝縮水分分布の計測を行う。
- (3) 多孔質細孔径に対する飽和蒸気圧力ならびに表面張力影響の差異を取り込んだ拡散層内凝縮水移動に関する数理モデルを作成し、(1)で得られた現象の解釈とメカニズム解明を行う。
- (4) 種々の GDL 構造に対する低温起動特性の比較実験を行う一方、氷点下起動後の電池を低温状態のまま分解し、氷結部位を顕微鏡によって観察する。この結果に基づき、凍結現象の解釈を行い、低温起動性に優れた拡散層構造を提案する。
- (5) 高密度比対応の格子ボルツマン (LBM) 法を並列演算可能となるように発展させ、繊維状多孔質体内の凝縮水挙動のシミュレーション解析を行う。

4. 研究成果

- (1) 拡散層の繊維方向による性能影響
燃料電池では触媒層とセパレータの間にカーボン繊維でできた拡散層があり、ガス拡散および凝縮水がその中を円滑に移動することが重要である。通常、カーボン繊維はランダムに等方的な方向性を持っているが、これを一方向に方向性が偏った異方性 GDL を用いた際の性能影響について研究を行った。
その結果、繊維方向をセパレータ流路と直行するように配置した場合にフラッディング特性が改善し、高電流密度領域において性能が向上することが明らかとなった。この理由を明らかにするために、運転中のセルを停止・冷却・分解観察する凍結固定化法により凝縮水分分布を解析した結果、異方性 GDL ではセパレータリブ下から凝縮水が繊維方向に沿ってチャンネル方向に円滑に排出され、特にリブ下のフラッディングが軽減されることが明らかとなった。
- (2) 多孔質セパレータの性能特性

ガス流路となるセパレータは通常チャンネル・リブ構造を持つが、代わりに耐腐食性を有するステンレス製の発泡多孔質金属セパレータに置き換えることを試みた。その結果、低ガス流量条件におけるフラッディング特性が大幅に改善することが分かった。一方、低湿度条件ではドライアウト特性が低下することが示された。

局所電流密度分布やセパレータ内部の凝縮水挙動を調べた結果、親水的なセパレータが凝縮水を GDL 表面から流路方向に引き上げ、GDL 近傍における凝縮水滞留が抑制されることがフラッディング改善に有効に作用していることが明らかとなった。一方、ドライアウト特性が低下したのは、95%程度の高い多孔率構造のために熱伝導性が低下し、セル温度が上昇することが原因であることが明らかとなった。次に、この二つの特性を考慮し、セパレータ内に凝縮水を注入する直接冷却法が本多孔体セパレータの冷却方法として有効であることを示した。

(3) 低温起動時の凍結現象

氷点下において燃料電池を起動すると生成水が凍結し、起動が困難となるほか電池寿命の劣化の原因となる。そこで、氷点下起動時の凍結メカニズムについて研究を行った。

観察の結果、 -10°C 前後の起動では生成水が触媒層では凍結せずに触媒層と GDL の界面に過冷却状態で滞留した後に凍結し、急激に電圧が低下すること、またこの場合には凍結水が界面を広げ電池の劣化を進めるほか、常温に復帰した後も電池性能がしばらく回復しないことが明らかとなった。これに対して、 -20°C 以下での低温起動では生成水が触媒層内で凍結し、徐々に電圧が低下するほか、 -10°C で見られたような界面の剥離現象は生じなかった。

上述したように、氷点下起動では生成水が GDL を超えてチャンネル側にまで移動する前に凍結してしまうので、凝縮水の移動制御による低温起動時間延長は困難と言える。しかし、起動初期には生成水が触媒層から電解質膜内に逆拡散する期間があり、この間は触媒層内での凍結は生じない。したがって、電解質膜内の含水率を予め低くしておくことによって、低温起動時間を長くすることができると言える。

(4) MPL 内の水分移動現象

カーボン繊維でできている拡散層 (GDL) の触媒層接触面には、通常 MPL と呼ばれる極めて微細な空孔をもつ層が塗布されている。これは接触抵抗を減らす効果があるほか、燃料電池のフラッディング特性を改善する効果がある。しかし、この疎水性の細孔を凝縮水が通過するには極めて高い毛細管圧力が必要であり、容易に凝縮水が透過することは難しいと考えられることから、この詳細なメ

カニズムについては現在明らかとなっていない。そこで、本研究では凝縮水の凍結固定化観察法を用いて、MPL 近傍の凝縮水分布について研究を行った。

Cryo-SEM による MPL 断面の観察の結果、30°C以上の通常動作温度条件では MPL 内にほとんど凝縮水が見られず、触媒層との良好な密着性と相まって MPL は凝縮水を触媒層から遠い MPL 外側に分離する作用があることが分かった。一方、10°C以下の温度条件になると、図 1 に示されるように凝縮水が MPL 内部の特に触媒層側に分布する様子が観察された。一方、MPL 内の凝縮水の飽和蒸気圧勾配と蒸気拡散速度に基づく解析を行った結果、30°C以上の温度条件では MPL 両端の温度勾配に起因する飽和蒸気圧勾配によって、生成水が蒸気状態で十分に透過し得ることを示すことができた。

以上より、MPL によるフラiddiing特性の改善はセル内部の温度勾配に起因した高い蒸気移動流束によるものであることが明らかとなった。

(5) セパレータ流路形状と凝縮水排出特性

流体を巨視的な分子流による移動として表現した格子ボルツマン法 (LBM 法) は複雑な構造中の固液界面の凝縮水移動をシミュレートする上で、有用な手法と考えられる。そこで、気液 2 相流を表現し得る高密度比 LBM 法を開発し、セパレータ流路内の凝縮水移動現象の数値シミュレーションを行った。

安定した計算方法の確立のためにかかなりの時間を要したが、今回改良された LBM 法によりセパレータ流路内の液滴移動速度やポンプ損失を計算することが可能となり、その結果、最適な矩形断面形状高さを明らかにすることができた。また、様々な断面形状の流路を比較した結果、矩形断面形状が台形や三角形断面に比べて、凝縮水の排出速度ならびにポンプ損失の観点から適していることが示された。

(6) 触媒層内主要性能影響パラメータ解析

触媒層内現象はプロトン、電子および酸素の拡散が支配的な場と考えられる。これをモデル化し、電池性能に影響する主要因子の解析を行った。

その結果、イオノマー中のプロトン移動特性や空孔内の酸素拡散特性など種々のパラメータが電池性能に影響を及ぼすものの、中でもイオノマーに溶解する酸素溶解特性が電池性能に影響する最も主要な因子である可能性が提示された。現在、本モデルの妥当性を実験的に検証するほか、酸素溶解特性を改善する手法について実験を試みている。

以上、本研究による成果を要約すると下記のとおりである：

- ① 異方性拡散層による性能改善の可能性と、内部の凝縮水挙動を明らかにした。
- ② 金属製多孔体セパレータによる性能特性と、凝縮水挙動ならびに熱伝導特性を明らかにした。
- ③ 低温起動温度条件に対する凍結メカニズムの差異を明らかにすることができた。
- ④ MPL 細孔内の生成水移動現象と、MPL による性能向上メカニズムを明らかにすることができた。
- ⑤ LBM シミュレーション法を改良し、凝縮水排出に適した流路形状を明らかにした。
- ⑥ 触媒層内のモデリングを行い、酸素溶解性が主要な影響因子であることを示した。

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 9 件)

- ① Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, and T. Chikahisa, Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell, Journal of

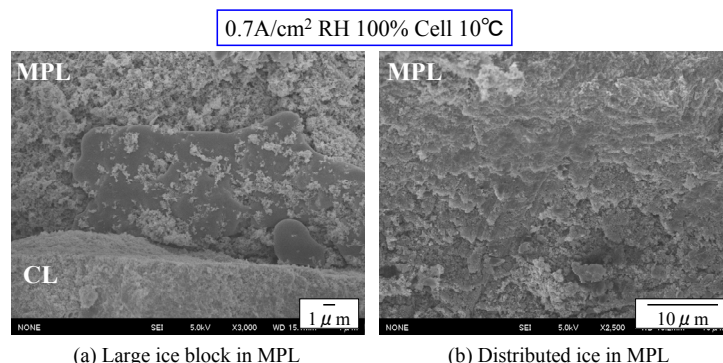


Figure 1. CRYO-SEM photograph of MPL at 10°C operation at two typical locations

Power Sources, 208, 2012, pp366-373, 査読有

②R. Ichikawa, Y. Tabe, T. Chikahisa, Ice Formation and Current Distribution in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cell at Cold Start, ECS Transactions, 41, 2011, pp733-740, 査読有

③K. Kadowaki, Y. Tabe, T. Chikahisa, Role of Micro-Porous Layer for Water Transfer Phenomena in PEFC, ECS Transactions, 41, 2011, pp431-438, 査読有

④Kyaw Swar Soe Naing, Y. Tabe, and T. Chikahisa, Performance and liquid water distribution in PEFCs with different anisotropic fiber directions of the GDL, Journal of Power Sources, 196, 2011, pp2584-2594, 査読有

⑤田部豊, 西野昌芳, 高松宏行, 近久武美, 固体高分子形燃料電池性能に及ぼすカソード触媒層構造と物性の支配影響解析, 日本機械学会論文集(B編), 77(774), 2011, pp301-311, 査読有

⑥田部豊, 齋藤正堯, 福井薫, 近久武美, 固体高分子形燃料電池の氷点下起動に及ぼす温度影響と電池内凍結機構, 日本機械学会論文集(B編), 77(773), 2011, pp160-167, 査読有

⑦H. Takahashi, S. Sekiguchi, and T. Chikahisa, Evaluation of Factors Influencing Performance of PEM Fuel Cell with Thin Separator Channels, Journal of Environment and Engineering, JSME, 5(2), 2010, pp 372-382, 査読有

⑧Y. Tabe, H. Takamatsu and T. Chikahisa, Analysis of Dominant Parameters in Structure and Properties of Cathode Catalyst Layer on PEM Fuel Cell Performance, ECS Transactions, 25(1), 2009, pp 39-47, 査読有

⑨M. Saito, Y. Tabe, and T. Chikahisa, Microscopic Observation of Freezing Phenomena in PEM Fuel Cell at Cold Start, ECS Transactions, 25(1), 2009, pp773-779, 査読有

[学会発表] (計 24 件)

① T. Chikahisa, Microscopic Observations of Freezing Phenomena in PEM Fuel Cell at Cold Starts, ASME 2011 9th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (ICNMM2011), 2011/6/21, University of Alberta (Edmonton, CANADA), (招待講演)

② B.S. Yasser, Y. Tabe, and T. Chikahisa, Liquid Water and Gas Flow Simulation in a Channel of PEM Fuel Cells Using the Lattice Boltzmann Method, Proceedings of

FUELCELL2010 8th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, 2010.6.14, Marriott Hotel, New York, USA

③ Kyaw-Swar, S.N., Y. Tabe and T. Chikahisa, Performance and Liquid Water Distribution in PEFCs with Different Anisotropic Fiber Directions of the GDL, Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference, 2010.8.8, Omni Shoreham Hotel, Washington, D.C., USA,

④ M. Nishino, Y. Tabe and T. Chikahisa, Analysis of Major Parameters in Catalyst Layer Structure Affecting on PEFC Performance, 218th ECS Meeting, 2010.10.12, Riviera Hotel, Las Vegas, USA

⑤ Y. Tabe, S. Morioka, T. Nasu, and T. Chikahisa, Performance Characteristics and Liquid Water Transport in PEFC with Porous Separator, 218th ECS Meeting, 2010.10.15, Riviera Hotel, Las Vegas, USA

⑥ 近久武美, 機械工学的視点による PEM 形燃料電池内の現象解明～触媒量低減有効因子および起動時凍結現象～, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009.9.17, 広島大学、広島、(招待講演)

⑦ T. Chikahisa, Microscopic Observation of Freezing Phenomena in PEM Fuel Cell at Cold Start, Tianda International Fuel Cell Workshop TIFCW 2009, 2009. 12. 22, Tianyu Hotel, Tianjin, China, (招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://mech-hm.eng.hokudai.ac.jp/~ene-1ab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近久 武美 (CHIKAHISA TAKEMI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00155300

(2) 研究分担者

田部 豊 (TABE YUTAKA)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80374578

(3) 連携研究者

()

研究者番号：