

機関番号：54401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760140

研究課題名（和文）PEFCにおける実電池内部の直接可視化による生成水挙動計測

研究課題名（英文）Measurement of the behavior of plugging water in a practical PEFC using a visualization cell with three pinpoint windows

研究代表者

山内 慎 (YAMAUCHI MAKOTO)

大阪府立大学工業高等専門学校・総合工学システム学科・准教授

研究者番号：70342524

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池（PEFC）における水管理は長期安定運転や性能向上の実現においては極めて重要な課題であり、本研究は付加装置の不要な生成水自己管理型セパレータを開発することを目的としている。本研究では、集電性能を犠牲にしない通常の電池（非可視化用）を用いて、電池内部の様子を直接観察し、セパレータ内部の生成水挙動を把握し、より良い性能をもつ生成水自己管理型セパレータを実現しようとするものである。

研究成果の概要（英文）：Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) has water management issues, such as flooding, where condensate blocks the pores of the gas-diffusion-layer, and plugging, where condensate blocks the gas channels. I have been developing a high performance separator. Cell performance of the clear-walled cell was poor when compared to that of the solid-walled cell (the standard cell). This study elucidated the behavior of the plugging water in a practical PEFC using a visualization cell with three pinpoint windows. Moreover, I applied the high performance separator to the cathode side of a PEFC and evaluated the effectiveness by using a visualization technique.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：混相流，PEFC，生成水自己管理型セパレータ，可視化

1. 研究開始当初の背景

PEFCは常温から120°Cの低温で発電可能であるため、航空機、自動車、家庭用などの電源として実用化に向けた開発研究が進められている。PEFCに使用されているプロトン交換膜は、湿潤状態においてのみプロトン透過性を持ち、電気化学的発電を可能にする。低湿度の雰囲気では含水率は極端に低く、電池特性の低下をもたらす原因となっており、高い電池特性を得るためには膜の雰囲気反応部全面にわたって高い湿度に維持することが必要である。しかし、運転時間が進む

につれて発電時の反応熱により湿潤状態が次第に失われ、プロトン透過率が減少し、著しくセル電圧が低下する現象が生じる。この交換膜の乾燥による電池性能の劣化は不可逆な劣化であるため、PEFCの運転において最も避けなければならない劣化要因の1つである。従来は、カソード電極反応で生じる生成水の利用や、燃料ガスや酸化剤ガスを加湿供給することで膜の湿潤を保っているが、運転温度と加湿温度との差や電池反応に伴う生成水によりカソード側のガス拡散層および流路に過飽和状態となった水蒸気が凝縮

されて生成するフラディング/プラギング現象が生じる。これらの現象は酸化剤ガスや生成水蒸気の流れを阻害することで電池特性の劣化を招く。逆に、フラディングを避けるために供給ガスの湿度を抑えればセル全面にわたって膜が乾燥することで電池特性の劣化を招くことになり、これらはトレードオフの関係にある。さらに、フラディングおよび膜乾燥によるPEFCの特性劣化は、電圧の振れや試験終了後に電池を分解して初めて確認することができる。これでは、運転条件を変更することで運転継続が可能であっても、有効的に処置を施すことができない。このようなカソード電極におけるフラディングと膜の乾燥という2つの現象を制御する「PEFCにおける水管理」は、長期定常運転や性能向上の実現においては極めて重要である。本申請者は、発電時のアノード・カソード両流路を同時に可視化することで、膜を介した水移動現象の結果について報告してきた。しかし、これらの結果はあくまでも流路を観察することを優先にした可視化モデルを用いて実施しているため、生成水分布と発電性能との相関について実電池での結果が望まれる。一方、申請者は、プロトン交換膜の乾燥を防ぐための加湿用として十分な水蒸気量を保ち、生成水による余剰水に関してはスムーズに排水できるようにすれば、電池特性が安定すると考え、生成水自己管理型セパレータの開発を目指している。このセパレータは、セパレータ構造面で生成水による余剰水の排水を促す排水溝の設置を検討し、かつ、膜の湿潤状態維持のための必要量の水分を保持し、余剰となった水分は排水するような吸水・排水を促す金属多孔質体を膜に接触するように設置する吸排水層(WAL: Water Absorption Layer)により、“フラディング”と“プラギング”を解決することを試みているものである。

2. 研究の目的

本申請研究では、通常のカーボンおよび金属製セパレータ(実電池)に、実電池に小孔を空けてガス流路を邪魔しない程度の工業用硬性鏡(ボアスコープ)を挿入し、ガス流路内の生成水挙動を把握し、運転時の最適な水管理を行うことを目的としている。次いで、生成水自己管理型セパレータに関して、アクリル製セパレータを用いた電池内部可視化実験およびステンレス製セパレータを用いた電池特性測定実験によるWALの平均細孔径の最適化、電池内部の生成水の挙動の検証、電池特性を評価し、高機能セパレータおよびWALが余剰水の吸水・排水をする上で効果的であると示すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、電極面積が 25cm^2 の単電池を用いて評価する。供給ガスは各流量計で調節し、水中気泡式加湿器を通すことで加湿し、電池に供給する。加湿量は加湿器の設定温度により決まる。アノード側には水素を 80ml/min (利用率70%)、カソード側には空気を 334ml/min (利用率40%)で供給する。セル温度はPID制御式温度調節装置を用いて 80°C に制御し、外部負荷は電子負荷装置を用いる。

(1) 通常セパレータの内部直接可視化実験

表1(a)は非可視化実験用セパレータで、通常の実験で使用されており、素材はカーボンで作られている。表1(b)、(c)は可視化実験用セパレータで観測面積が(b)の可視化用よりも(c)のボアスコープ用は大幅に減少している。(b)の素材は主にチタンが使用されており、観測窓は燃料ガスが漏れないように石英ガラスで仕切られている。(c)の素材は、電極部はすべて(b)と同様の理由で石英ガラスとなっており、カレントコレクタを挟むことで集電している。実験で使用するセパレータは(b)に示すボアスコープ用で、3サーペン型流路を有するセパレータにボアスコープ投入用の観察窓を3カ所設け、ガス流路およびGDL表面を観測できるようにした。なお、観測窓の位置については、燃料ガスは入口から出口に向かって徐々に消費されることにより、加湿された水が飽和水となって現れることより、流路の入口部、中間部、出口部に設置した。

表1 セパレータの比較

Cell type	(a) Standard cell	(b) Metallic cell	(c) Clear-walled cell
Clear-walled area	0cm^2	2.4cm^2	25cm^2
Resistance	$5\text{m}\Omega$	$8\sim 20\text{m}\Omega$	$40\sim 60\text{m}\Omega$
Current Collector	×	×	○

(2) 生成水自己管理型セパレータの検証

ガス流路は、一本の流路が蛇行するシングルサーペンタイン型とし、幅 1mm 、深さ 1mm 、長さ 50mm である。PEFCの発電原理から、生成された余剰水はカソード側に多く排出されるため、カソードセパレータのみ高機能セパレータを適用して検証をする。アノードセパレータには、一般的なシングルサーペンタイン型のカーボン製を用いる。なお、高機能セパレータには、シングルサーペンタイン型のガス流路の他に排水溝を設けている。これにより生成された余剰水の排水場所が確保され、流路内に余剰水が排出されることを防げると考えた。電池内部可視化用にアクリル製セパレータ、実電池特性評価にステンレス

製セパレータの2種類を使用する。本来、PEFCのセパレータの材料はカーボン製が主流であるが、高性能セパレータの複雑な形状はカーボンでは加工が困難であり、また、金属材料を使用すればセパレータの低コスト化に寄与するため、ステンレス製のセパレータを使用することにした。電池は特性向上のため、電池本体を45度に傾けた状態で運転する。45度傾けることにより、それぞれのガス流路内の余剰水が重力の影響で主排水溝に排水され、高効率が得られている。

4. 研究成果

(1) 通常セパレータの内部直接可視化実験

図1に標準条件での3種類の電池のI-V特性(IR-free)を示す。内部直接可視化用の電池のI-V特性は、非可視化用の実電池のI-V特性とほぼ一致している。一方、可視化用電池のI-V特性は、実電池より悪い。結果として、内部直接可視化用電池は実電池内部に近い状態を可視化できるといえる。

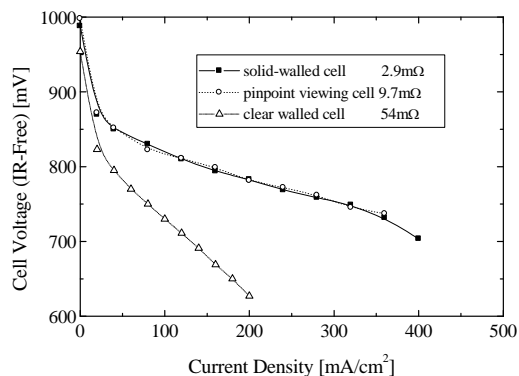


図1 I-V 特性(IR-free)の比較

内部直接可視化用電池の電圧変化を図2に示す。なお、図中にはカソード側で最も生成水が観察されるガス出口付近の画像を示す。これまでに行ってきた可視化電池のガス流路内の生成水挙動の結果を要約すると、カソード側の出口付近では、流路全体にわたって水滴がMEA表面上に見られ、それらの水滴同士が結合して、やがて流路幅と一致する大きさまでに成長して、最終的にプラグイングが引き起こされている様子が観察された。さらに、プラグイング水が流路下流に排水される際に、急峻な電圧降下が見られることがわかった。なお、電池反応が最も活発なガス流路入口部では、水滴の大きさにほとんど変化もなく、それらが結合してプラグイングが起こる様子は観察されなかった。一方、内部直接可視化電池の結果では、図2(i, iii)における乾燥状態のときには、出口付近のガス流路内にほとんど水滴がないことがわかった。しかし、図2の(ii)の急峻な電圧降下が生じた区間の

画像(図3)を見ると、(b)流路中央部、および、(c)出口部ではMEA表面上に水滴があり、徐々に成長することがわかった。一方、(a)の入口部では急峻な電圧降下が生じている間にも関わらず、MEA表面上に水滴がほとんどないことがわかった。以上のことから、可視化電池で観察されたカソード側の水滴挙動は、内部直接可視化用電池でも水滴の大きさこそ一致しないものの同様の現象が観察されたことから、実電池内部でも同様の現象が起きているといえる。

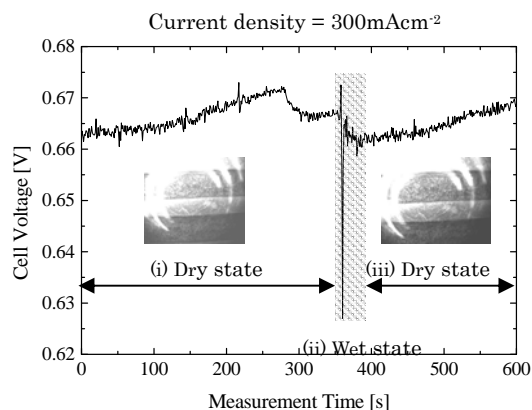
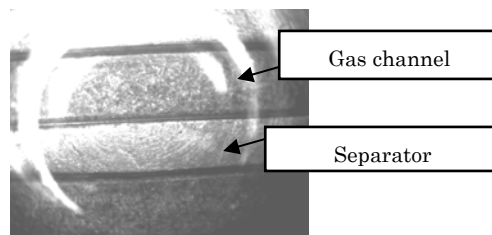
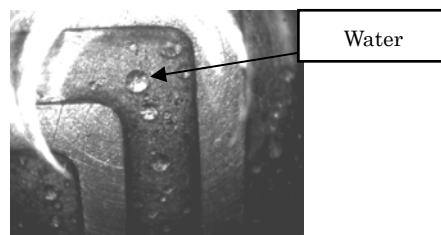


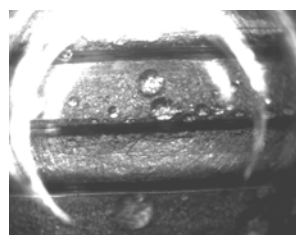
図2 実電池の電圧変化



(a) Inlet Part



(b) Middle Part



(c) Outlet Part

図3 図2中の(ii) 365 sec. (Wet condition)におけるカソード側のガス流路内部の画像

(2) 生成水自己管理型セパレータの検証

生成水自己管理型セパレータ用に最適な WAL の細孔径を検討した結果、平均細孔径が $10\mu\text{m}$ 以上の WAL が排水能力に優れており、 $1\mu\text{m}$ 付近の WAL が給水能力に優れていることがわかった。WAL として最適な平均細孔径を見出すために、WAL を高性能セパレータに組み込み、電池特性を測定した。実験に使用した WAL の平均細孔径は、排水能力に優れていた $14\mu\text{m}$ と、給水能力に優れていた $0.7, 0.8, 0.9\mu\text{m}$ である。図 4 に各 WAL の I-V 特性を、図 5 に電圧の時間変化と流路内の閉塞率、および、図 6 に各 WAL を用いた時のカソード側流路の可視化画像をそれぞれ示す。なお、図 5 における閉塞率は、流路全面積に対するガス流路内でプラグニングが生じている面積の比で定義した。

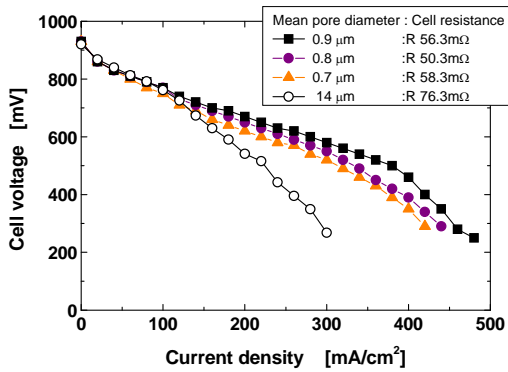


図 4 細孔径の異なる WAL の I-V 特性

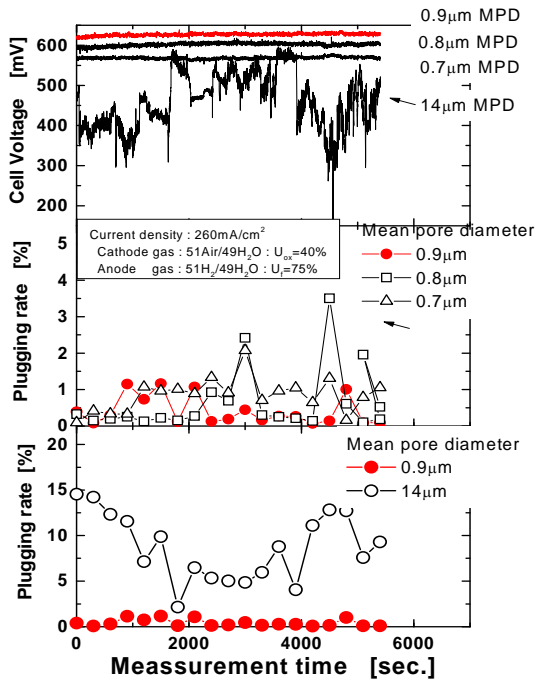


図 5 電圧の時間変化と流路内の閉塞率

図 4 の I-V 特性では、 $1\mu\text{m}$ 未満の WAL を用いた電池は電流密度 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ まで安定しており、 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 以降では電圧が不安定な振る舞いをし、 $480\text{mA}/\text{cm}^2$ 以降の電圧を測定することができなかった。電圧低下を引き起こす原因として、電池抵抗のほか燃料ガスの濃度拡散による限界電流密度があるため、限界電流密度以降の電圧を測定できなかったと考えられる。 $14\mu\text{m}$ の WAL を用いた電池は他の電池と比べて電池抵抗が高いがそれ以上の電圧低下が生じている。図 5 の電圧の時間変化をみても閉塞率が高いときに、出力電圧が低下しているため、プラグニング、および、フラッシングによる電圧低下と結論付けることができる。 $1\mu\text{m}$ 未満の WAL を用いた電池の閉塞率をみると、 $0.9\mu\text{m}$ が最も閉塞率が低いことがわかる。そのため、出力電圧が高くなっており、流路内に排出された余剰水による抵抗損失が軽減できていることがわかる。WAL の最適化の結果、平均細孔径 $0.9\mu\text{m}$ が最も優れていることがわかった。以降の実験では、 $0.9\mu\text{m}$ の WAL を給排水能力面において電池評価していく。

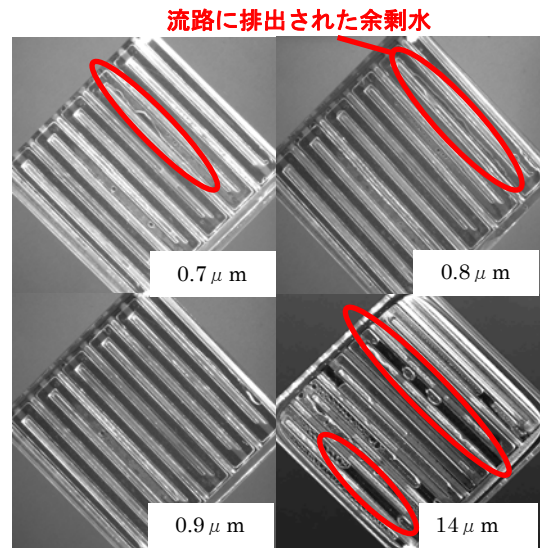


図 6 細孔径の異なる WAL を用いた生成水自己管理型セパレータにおける可視化画像

次に、可視化用のアクリル製セパレータを実際に使用する金属セパレータに変更し、実験を行った。使用した WAL の平均細孔径は最も I-V 特性が良く、閉塞率の低かった $0.9\mu\text{m}$ を使用する。図 7 に可視化用電池と金属セパレータ適用電池の I-V 特性を示す。本図より、金属セパレータに変更することにより電池抵抗が低下し、抵抗損失が少なくなったため、電池性能が改善されていることがわかる。高負荷時でも電圧が得られていることから、実電池内部でも可視化電池同様 WAL の給水・排水性能が得られているといえる。

図 8 に、電圧の時間変動と電圧振れの大きさの程度を示す。PEFC の一般的な作動領域付近である電流負荷 $260\text{mA}/\text{cm}^2$ を一定に保ったまま、1 秒ごとに電圧を測定した。電圧振れの程度は電圧の平均値からのばらつきを標準偏差として計算している。この値が小さいほど電圧振れが小さく、安定しているといえる。本図より、WAL 型電池の電圧振れ幅が可視化電池と比べて小さくなっていることがわかる。金属セパレータを用いた場合、非可視化になるため、電池内部の生成水の分布を観測することはできないが、可視化電池に近い電圧振れを示しているため、実電池内部でも可視化画像に近い湿度状態を保っているといえる。また、WAL 型電池・可視化電池ともに急峻な電圧降下が観測されており、これらを解決する必要もある。この原因としては、ガス流路内の余剰水が徐々に一つの大きな水滴に成長し、一瞬ガス流路を阻害したときに電圧が降下し、その後、一気に排水され、電圧はもとの位置に回復することを可視化電池により確認している。

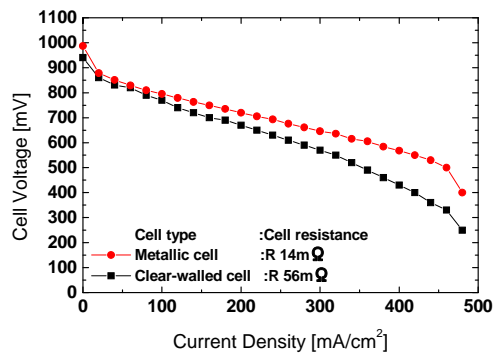


図 7 金属セパレータの I-V 特性

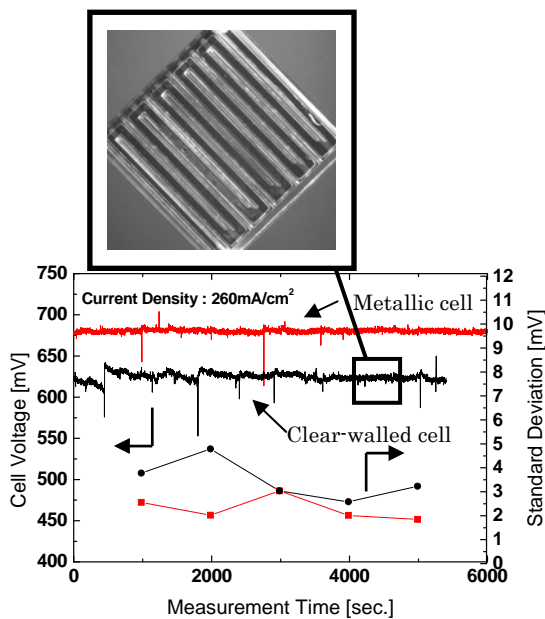


図 8 電圧変動の比較

MEA、および、流路内で生成された余剰水がうまく吸水・排水できていることが可視化電池、および、金属セパレータ適用電池により確認できた。PEFC のセパレータには一般的にカーボン製サーペンタイン型流路が用いられている。本研究では、従来のセパレータより効率よく生成水の排水を行えるセパレータの開発を行っているため、一般的なカーボン製セパレータを用いた通常電池と比較して、高機能セパレータが有効であることを示さなければならない。図 9 に通常電池と WAL 型電池の I-V 特性を示す。本図より、通常電池は、電流密度 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 付近で性能低下が生じるのに対し、WAL 型電池は $480\text{mA}/\text{cm}^2$ まで性能を保っていることがわかる。これは、高電流密度域において増加した生成水を WAL がうまく排水を促しているためである。しかし、通常電池の方が電池抵抗が小さいため、WAL 型電池と比べて出力電圧が大きいことがわかる。図 10 に電圧の時間変動と標準偏差を示す。本図より、一般的な作動領域である電流負荷 $260\text{mA}/\text{cm}^2$ では電圧振れの大きさがほぼ同程度であることがわかる。出力電圧の違いに関して、通常電池の電池構成は、アノードセパレータ - MEA - カソードセパレータであるのに対して、WAL 型電池は、アノードセパレータ - MEA - WAL - カソードセパレータという構成になっているため、WAL の抵抗が大きく影響していると考えられる。WAL の

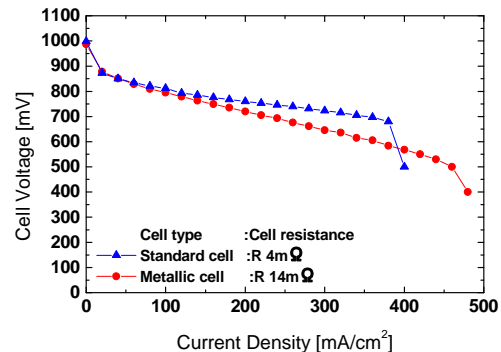


図 9 WAL 型電池と通常電池の I-V 特性

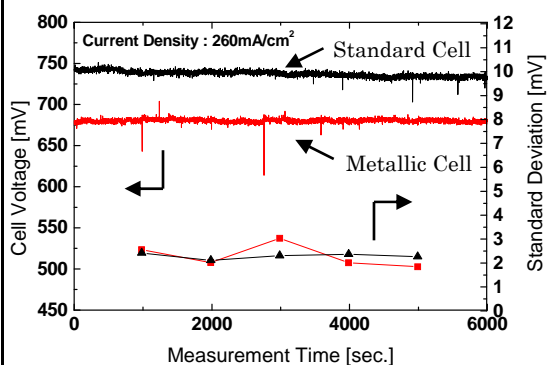


図 10 電圧変動の比較

抵抗を減じて I-V 特性を検討したところ、通常電池とほぼ一致することがわかった。

以上のことから、WAL は生成水の吸・排水用途としては有効といえるが、セパレータと WAL の間の接触抵抗を減らす必要があることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- ① H. YAMAMOTO, M. YAMAUCHI, H. DOI, K. SUGIURA, Evaluation of a self-water management type of MEA in PEFC, Journal of ECS transactions, 査読有, Vol.30 Issue 1, 2011, pp.105-112.
- ② M. YAMAUCHI, T. UEDA, S. SHIMATANI, K. SUGIURA, Evaluation of a High Performance Separator for Practical PEFC, Journal of ECS transactions, 査読有, Vol. 26 Issue 1, 2010, pp.123-130.
- ③ 山内達矢, 山内慎, 杉浦公彦, PEFC における水移動現象の解明, Journal of Japan Association for College of Technology, 査読有, Vol.14, 2009, pp.47-50.

〔学会発表〕(計 11 件)

- ① H. Doi, M. Yamauchi, K. Sugiura, Elucidation of the water transport phenomenon in practical PEFC with the pin-point window, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2010, (2010.10), LRD25b-50, pp.1-4, San Antonio (USA).
- ② H. Yamamoto, M. Yamauchi, K. Sugiura, Evaluation of self-water management type MEA in PEFC, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2010, (2010.10), LRD35b-49, pp.1-4, San Antonio (USA).
- ③ M. Imamura, K. Sugiura, M. Yamauchi, A. Daigo, T. Murakami, Development of PEFC performance diagnostics using Current Interruption Method, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2010, (2010.10), LRD25b-48, pp.1-4, San Antonio (USA).
- ④ K. Sugiura, M. Tsumura, Y. Tanaka, M. Yamauchi, M. Nishioka, Optimization of Hydrogen Production by Ammonia Electrolysis, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2010, (2010.10), LRD33a-33, pp.1-4, San Antonio (USA).
- ⑤ 今村勝, 杉浦公彦, 山内慎, 醍醐昭彦, 村上哲也, 過渡応答を利用した PEFC 特性診断器の開発, 日本高専学会第 16 回年会講演会講演論文集, (2010.8), pp.127-128, 長岡.

- ⑥ M. Yamauchi, S. Shimatani, K. Sugiura, Control of the water transport phenomenon between anode and cathode through the membrane, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2009, (2009.11), LRD25-8, pp.1-4, Palm Springs (USA).
- ⑦ M. Yamauchi, T. Ueda, K. Sugiura, Evaluation of the high performance separator for real PEFC cell, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2009, (2009.11), LRD25-9, pp.1-4, Palm Springs (USA).
- ⑧ 山内慎, 嶋谷将太, 杉浦公彦, 山内達矢, 両極同時可視化計測による PEFC における水移動現象の解明, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集 No.09-1 Vol.7, (2009.9), pp.139-140, 岩手.
- ⑨ 嶋谷将太, 山内慎, 杉浦公彦, PEFC における水移動現象の解明, 日本高専学会第 15 回年会講演会講演論文集, (2009.8), pp.203-204, 豊橋.
- ⑩ 西口佑介, 杉浦公彦, 山内慎, PEFC 用特性診断器を用いた電極面内の劣化要因分布の解明, 日本高専学会第 15 回年会講演会講演論文集, (2009.8), pp.205-206, 豊橋.
- ⑪ 上田達朗, 山内慎, 杉浦公彦, PEFC 用高機能セパレータの検証, 日本高専学会第 15 回年会講演会講演論文集, (2009.8), pp.207-208, 豊橋.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 慎 (YAMAUCHI MAKOTO)
大阪府立大学工業高等専門学校・
総合工学システム学科・准教授
研究者番号: 70342524

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし