

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22246024

研究課題名(和文)非混入型分子トレーサ速度計測と酸素吸収分光を核とした燃料電池の統合的物質移動解明

研究課題名(英文)Integrative Understanding of Mass Transport Phenomena in a PEMFC by Laser Ablation Tagging Visualization and Oxygen Absorption Spectroscopy

研究代表者

平井 秀一郎(Hirai, Shuichiro)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10173204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,500,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池は、拡散層、触媒層、電解質膜などがサンドイッチ状に積層された面状の多孔質体の中で酸素、水素などの不均質な物質輸送と反応が生じていることが現象の解明を困難にしており、物質輸送ならびに反応分布を正確に把握することが重要である。レーザ速度計測は、パルスレーザー光を流路に対して垂直方向に照射することにより、アブレーションを起こし、流路水平方向からパルスレーザー光を一定の時間間隔で照射し、タグ物質からの発光を高速度カメラで撮影した画像からガス流速を測定する新しい手法を開発した。これと、酸素の濃度測定により、燃料電池が発電モードで、燃料電池の統合的な物質移動と反応を解明した。

研究成果の概要(英文)：We developed a visualization system of gas flow behavior called laser ablation tagging visualization (LATV), which showed a strong potential to examine flow behaviors in gas flow channel in an operating proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). LATV system was constructed with two pulsed lasers: one is for laser ablation tagging and the other is for excitation of the tag material for visualization. The system was validated and was also applied to an operating PEMFC. Flow velocity in gas channel at operating conditions was examined with variation of current density. The results obtained by LATV shows deceleration of the cathode gas flow velocity. It suggests that the liquid water condensed in the downstream of the channel. Combined measurement with flow velocity and oxygen concentration along the cathode channel is also demonstrated to obtain variation of local current in the cell. It revealed that intensive reaction was established in the upstream region of the cell.

研究分野：エネルギー学・熱工学

キーワード：エネルギー利用 燃料電池 物質輸送 レーザ応用計測 吸収分光

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、拡散層、触媒層、電解質膜などがサンドイッチ状に積層された面状の多孔質体の中で、酸素、水素、生成水の物質輸送と反応が不均質に生じていることが現象の解明を困難にし、実用化に向けて必須となる高効率発電と劣化防止の実現を難しくしている。積層された面の厚さ方向である電極間の物質輸送と反応については、十分な知見が蓄積されつつある。燃料電池は、特に電解質膜に含まれる水分が高効率化に大きな影響を与えることから、この水分を発電状態で計測する方法として、磁気共鳴イメージング(MRI)を用いて燃料電池の構成する多孔質体の厚さ方向である電極間の高空間分解能かつ非接触で電解質膜内水分モニタリング技術を開発するとともに、この技術 MRI 電解質膜水分入力経路の解明、電解質膜内プロトン移動機構の解明、劣化機構の解明など、高度に発展させてきた。さらに、MRI では電解質中の水分が計測可能であるのに対して、外側の拡散層中の水分も計測可能とするために X 線の波長を制御した軟 X 線と呼ばれる水分計測技術開発し注目を集めている。このように、燃料電池を構成する多孔質体の面の厚さ方向である電極間の物質輸送現象と、物質の輸送により生じる劣化物質の生成を含む電気化学反応は、かなり明らかである。これに加えて、面の方向での物質輸送と反応が明らかになれば、燃料電池内すべての物質移動と反応の統合的な解明と制御が可能となる。このような背景のもとに、研究を推進してきた。

2. 研究の目的

燃料電池の面方向は、酸素の速度が多数ある流路ごとに異なり、流路の中で酸素の消費と生成水の排出により速度が変化し、また、液水が拡散層に滞留することにより、酸素の消費が面の中で不均質になり、発電効率が低下するとともに、劣化物質の生成までが影響されている。多孔質体の外側にあるガス供給流路の中を発電のために消費されながら流れる酸素の速度と濃度の計測により酸素の局所の消費速度が求まり、これにより、水素の消費速度、水分の生成速度、電流密度が多孔質体の面の中でどのような分布をしているのかを明らかにすることができる。本申請は、従来の計測技術を燃料電池に適用することが不可能であることをふまえ、新しい計測法を開発することにより、物質輸送現象と電気化学反応を統合的に完全に解明し、高効率化と、物質移動・反応に起因する劣化を防止する指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に実験装置の概略図を示す。本実験で用いた PEFC は正面と側面に光透過窓を設けており、それぞれカメラでの撮影や流路内へのレーザー照射を可能としている。流路形

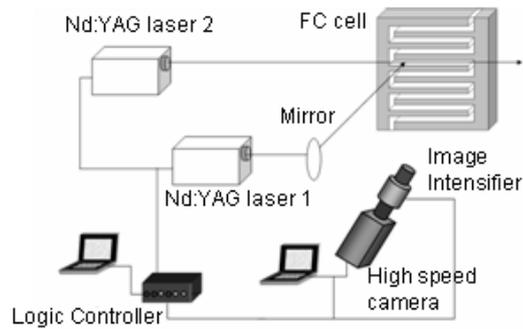


図 1 実験装置全体図

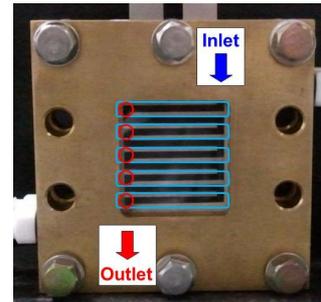


図 2 酸素濃度測定箇所(赤丸)およびガス流速測定箇所(青枠)

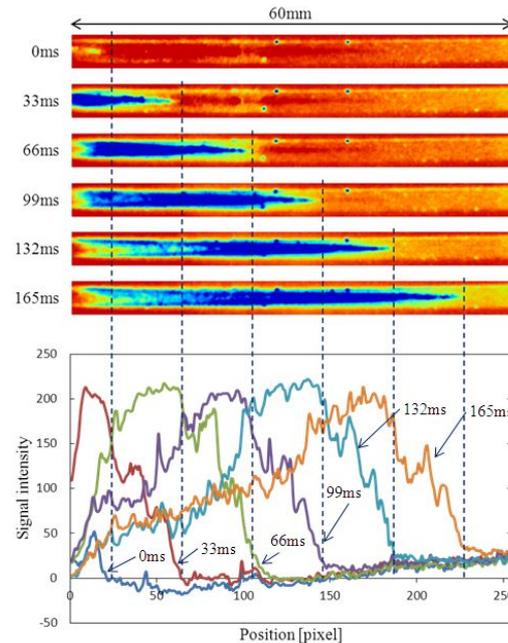


図 3 流路内における発光強度の空間分布と流れ方向に 1 次元化したプロット

状は単一蛇行流路であり、流路断面は幅 2 mm、深さ 2 mm、リップ 1.5 mm、直線部分の流路長は 30 mm で、発電有効面積は 9 cm² である。触媒層付電解質膜はフッ素系高分子電解質膜(Nafion212, 50 μm)と触媒担持カーボンを用いてデカル法により作製し、ガス拡散層(GDL)として微細孔層(MPL)付きのカーボクロスをアノードとカソードのそれぞれに使用した。アノードには水素を 100 ml/min、カソードには酸素を 50 ml/min にて供給し、セル温度 50、相対湿度 70% におい

て発電を行った。電流密度は 0.3 A/cm^2 とした。

流路内ガス流速の計測は、二台のレーザーを用いて行った。最初のパルスレーザー光 (Nd:YAG1, 532 nm) を流路に対して垂直方向に照射する。これにより、あらかじめ流路内面に塗布されたタグ物質にアブレーションを起こし、反応ガス中にタグ物質を生成する。次に流路水平方向からパルスレーザー光 (Nd:YAG2, 266 nm) を任意の時間間隔で照射し、タグ物質からの発光を高速カメラで観察する。撮影した画像から二時刻間のタグ物質の移動距離を解析し、移動量とレーザー

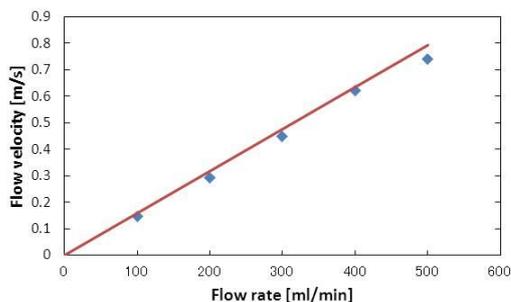
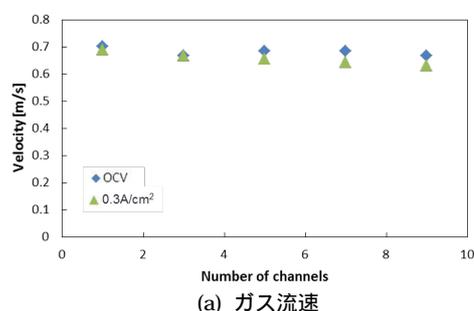
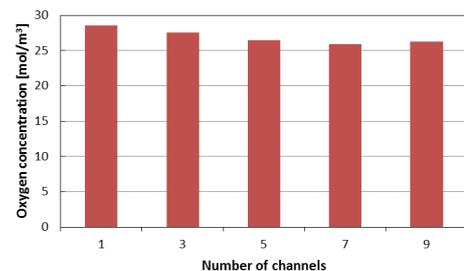


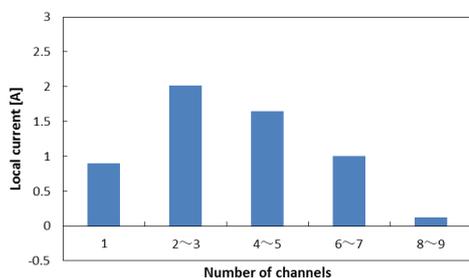
図4 ガス流速の実験値と理論値の比較



(a) ガス流速



(b) 酸素濃度



(c) 局所電流密度

図5 流路ごとのガス流速、酸素濃度、局所電流密度

照射間隔を元にガス流速を測定する。二台の Nd:YAG レーザーと高速度カメラは、ロジックコントローラにより同期制御を行った。

流路内ガスの酸素濃度測定には、光学式ファイバー酸素センサー (Ocean Optics, Neofox) を用いた。そのため、図2に示すようにセル正面窓にはガス濃度測定用の小孔を設け、センサープローブの挿入を可能とした。

4. 研究成果

まず本研究で開発したレーザー速度計測 (Laser Ablation Tagging Velocimetry, LATV) による流速測定精度の検証のため、燃料電池セルを模擬したステンレス製直線流路におけるガス流速計測実験を行った。流路は幅 3 mm、深さ 7 mm、長さ 130 mm である。図3にLATVによる流路内ガス流動の可視化画像を示す。このときガス流量は 200ml/min である。流路内でタグ物質が発光している様子と発光が画像の左から右へ移動する様子が捉えられている。

得られた画像から信号強度の一次元分布を導出し、時間変化と移動距離からガス流速を求めた。100 ~ 500 ml/min の各流量のガスを直線流路に供給した際の LATV による測定流速結果を図4に示す。図中で直線は供給流量と流路断面積から求められる理論流速を表しており、LATV による流速計測結果が理論値とよく一致していることがわかる。これにより、本研究で開発したLATVは流路内ガス流速計測に十分な精度を有していることが確認された。

続いて本研究で開発したLATVによる流速計測を発電時のPEFCに適用した結果を図5に示す。本実験で用いたPEFCは単一蛇行流路であり、以下、ガス供給側の流路を1列目として、順番に流路番号を割り当てることとする。ガス流速ならびに酸素濃度の計測箇所は1列目、3列目、5列目、7列目、9列目の流路で行い、各流路の直線部で流速計測を行い、終端部で酸素濃度計測を行った。図5(a)の流速計測結果より、電流密度 0.3 A/cm^2 で発電したときは、OCVの時と比較して各流路において流速が低下していること、特に下流域に向かって減少していることがわかる。本実験条件では供給ガスが加湿 (相対湿度 70%) されているため、セル内での発電により流路の上流域で直ちに飽和水蒸気量に達し、その一方で、酸素は消費されるため、下流に向かうにつれてガス流量が減少したものと考えられる。

このことは、別途実施した酸素濃度計測結果からも確認される。図5(b)は各流路における酸素濃度の計測結果であり、上流側流路においては、酸素濃度の低下が見られる一方で、下流側流路においてはほとんど変化が見られない。

各流路における流速と酸素濃度の変化は、それぞれにPEFC内に形成される発電分布を反映しており、これらの計測結果から流路

方向の酸素流束の変化を算出することができる。酸素流束変化からセル内各流路における局所反応量を導出したものが図5(c)である。これより、本実験条件においては、ガス供給入口側に反応が集中していることが示された。これは本実験で用いた単一蛇行流路において下流域では、発電に伴う液水生成による反応ガスの供給阻害が生じたためであると考えられる。

さらに実際のPEFCに近い条件におけるガス流速計測技術へ拡張するため、微細流路構造を有して高電流密度運転が実現できるセルを設計し、ガス流速計測を試みた。実験では流路幅1mm、深さ1mm、リブ幅1mm、発電面積5cm²の微細直線流路形状のセルを用い、流路前面と両端に設けたガラス窓から流路内にレーザー(Nd:YAG1, Nd:YAG2)を照射することで、ガス流速の計測を実現した。

図6にPEFC可視化セルの発電試験を行った結果を示す。流路を可視化するためにガラス窓を設ける加工を施したが、電流密度1.4A/cm²程度まで発電させることができ、高電流密度運転が可能なセルであることが確認できた。

続いて図6において最高出力密度が得られていた電流密度1.0A/cm²に設定し、ガス流

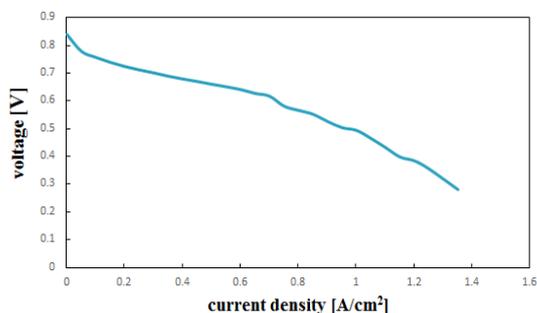


図6 微細流路を有した高電流密度運転用セルのI-V特性

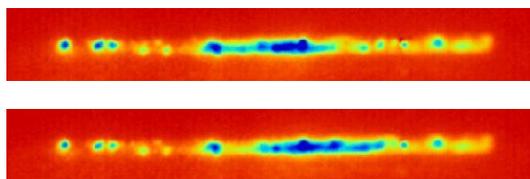


図7 流路内の発光強度分布(上:0ms、下:2ms)

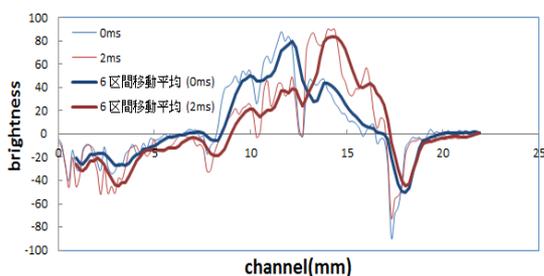


図8 発光強度の流れ方向1次元プロット

速計測実験を行った。流路内の可視化結果を図7に示す。流路の大きなセル(図3)では水平方向に伸びるようにタグ物質が可視化されていた一方、図7では発光部分が点状に分布していることが分かる。これはガス流路が微細なため、ダブルパルスレーザー(Nd:YAG2)の光が流路壁面にも照射されてしまうことに起因している。そこでアブレーション前の初期画像に対する差分画像を取得し、ノイズを低減した画像を元に流れ方向の1次元プロットを取得した。差分処理と共に区間移動平均を施すことで、タグ物質の移動を明瞭に捉えることができている(図8)。

以上に示したように、供給ガスにシーディング粒子や蛍光物質などを搬送して供給する必要のないガス流動計測技術として、レーザーアブレーションを利用したPEFC流路内ガス流速計測技術(LATV)の開発を行った。LATVはPEFC流路内ガス流速計測に十分な精度を有することを示し、発電時のPEFCに適用することで、流路方向の速度変化の計測が可能であることを示した。また、酸素濃度計測と統合した計測を行うことで、PEFC内局所反応量の導出を行い、本実験条件においては上流域に発電反応が集中していることが明らかになった。さらに微細流路を有するPEFCにも本手法を適用し、高電流密度運転条件におけるガス流速計測技術へと発展させることができた。

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6件)

K.Nishida, R.Taniguchi, Y.Ishizaki, S.Tsushima and S.Hirai, Impacts of channel wettability and flow direction on liquid water transport in the serpentine flow field of a polymer electrolyte fuel cell, J.Power Sources, 有, 275, 2015, pp.447-457
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.059

K.Nishida, T.Muranishi, Y.Ishizaki, S.Tsushima and S.Hirai, Cross-Sectional Visualization of Liquid Water Behavior and Evaluation of Wettability Effect in Cathode Channel of an Operating PEFC, ECS Transactions, 有, Vol.64, No.3, 2014, pp.853-862
DOI: 10.1149/06403.0853ecst

石崎勇吾, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, 固体高分子形燃料電池の流路構造および壁面濡れ性がカソード内液水輸送に与える影響, 化学工学論文集, 有, 40巻4号, 2014, pp.320-326

DOI: 10.1252/kakoronbunshu.40.320

K.Nishida, T.Hosotani, M.Asa, S.Tsushima and S.Hirai, Separation analysis of electro-osmosis and diffusion of water in electrolyte membrane of PEMFC under low-humidity operation, ECS Transactions, 有, Vol.58, No.1, 2013, pp.621-630
DOI:10.1149/05801.0621ecst

G.Okuhata, T.Tonoike, K.Nishida, S.Tsushima and S.Hirai, Effect of perforation structure of cathode GDL on liquid water removal in PEFC, ECS Transactions, 有, Vol.58, No1, 2013, pp.1047-1057
DOI:10.1149/05801.1047esct

K.Nishida, Y.Yokoi, M.Asa, S.Tsushima and S.Hirai, Quantitative estimation of water vapor distribution in low-humidity proton exchange membrane fuel cell using humidity test paper, J.Power Sources, 有, Vol.234, 2013, pp.111-118
DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.01.160

〔学会発表〕(計 11 件)

西田耕介, 村西徹, 石崎勇吾, 津島将司, 平井秀一郎, 発電状態 PEFC のカソード流路内液水挙動の断面可視化と壁面濡れ性の影響評価、第 51 回日本伝熱シンポジウム, (2014)、2014 年 05 月 21 日~2014 年 05 月 23 日、アクトシティ浜松・コンgresセンター (浜松市)

D.Fukabori, S.Hirai, S.Tsushima, K.Nishida, In Situ Measurement of Flow Velocity in Gas Channel in a PEMFC by Laser Ablation Tagging Visualization, 220th ECS meeting & Electrochemical Energy Summit, 2011 年 10 月 09 日~2011 年 10 月 14 日, Boston, Massachusetts, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :

国内外の別 :

取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

平井 秀一郎 (HIRAI, Shuichiro)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 1 0 1 7 3 2 0 4

(2) 研究分担者

津島 将司 (TSUSHIMA, Shohji)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 3 0 3 2 3 7 9 4

植村 豪 (UEMURA, Suguru)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号 : 7 0 5 1 5 1 6 3

西田 耕介 (NISHIDA, Kosuke)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号 : 0 0 3 9 7 0 4 3

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :