

平成22年 4月20日現在

研究種目：若手研究(B)	
研究期間：2008～2009	
課題番号：20760134	
研究課題名(和文)	反射型近赤外分光法を用いた燃料電池電極内水分・温度の同時計測と排水の能動制御
研究課題名(英文)	Simultaneous measurement of water and temperature in electrode of fuel cell using near-infrared reflectance spectroscopy and active control of water transport
研究代表者	
西田 耕介 (NISHIDA KOSUKE)	
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・講師	
研究者番号：00397043	

研究成果の概要(和文)：本研究では、反射型近赤外吸収分光法を応用することにより、固体高分子形燃料電池(PEFC)の触媒層(CL)及びガス拡散層(GDL)の界面における水分状態の定量評価が可能な計測手法を開発し、GDLの撥水性やマイクロポーラス層(MPL)の有無が、カソード側CL/GDL界面での水分輸送に及ぼす影響について明らかにした。さらに、赤外線サーモグラフィによる温度計測により、PEFC内の反応分布も把握できるようにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the liquid water accumulation at the interface between the catalyst layer (CL) and gas diffusion layer (GDL) of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) was quantitatively evaluated using near-infrared reflectance spectroscopy, and the effects of GDL hydrophobicity and MPL addition on the water transport at the cathode CL/GDL interface were discussed. Furthermore, the reaction distribution inside the operating fuel cell was investigated based on infrared thermographic technique.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：(1) 熱工学 (2) 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

高出力密度、低温作動の特長を有する固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は、次世代の自動車用動力源や定置型分散電源として期待されているが、本

格的な実用化・普及に向けて解決すべき課題は多い。中でもセル内の水分管理は極めて重要であり、カソード側触媒層(Catalyst Layer, CL)及びガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)内で凝縮水が滞留し、酸素の供給が阻

害されるという「フラッディング現象」は、著しいセルの出力低下を引き起こす。この問題を解決するためには、PEFC セル内における水分輸送・反応分布の基本的理解と、それに基づく水分制御が必要不可欠である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、燃料電池電極内における水分状態や温度分布の定量測定が可能な計測評価技術を確認し、カソード側 CL/GDL 界面での水分輸送や、セル内の反応分布を明らかにすることを目的とする。第一に、反射型近赤外吸収分光法 (Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, NIRS) を応用することにより、一定時間運転させた PEFC の CL/GDL 界面における水分状態の定量評価が可能な計測手法を開発し、セルの運転条件や GDL の撥水性等が、カソード側 CL/GDL 界面での水分の凝縮・貯留にどのような影響を与えるのかを明らかにする。さらに、フラッディング現象を抑制するためのマイクロポーラス層 (Micro Porous Layer, MPL) の導入の効果についても議論する。第二に、赤外線サーモグラフィを用いることにより、PEFC のアノード側電極表面における温度分布を in-situ で把握できる計測技術を確認させ、ガスの供給方法や加湿条件がセル内の反応分布や電解質膜内の含水状態に及ぼす影響について検討する。

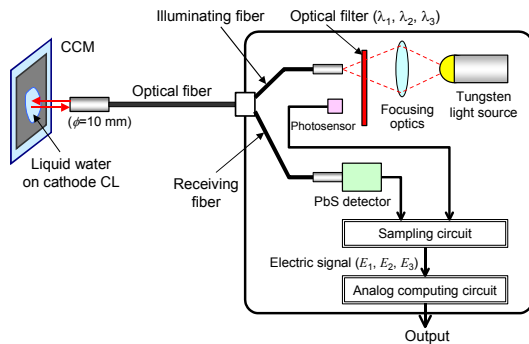


図1 プローブ型 NIRS システム

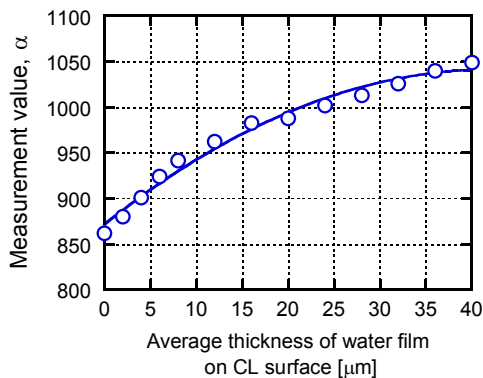


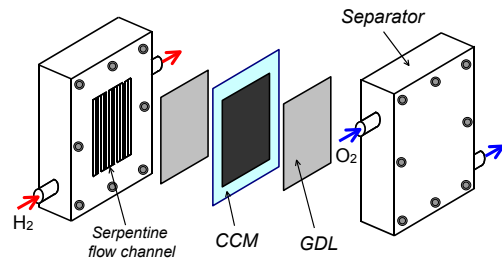
図2 校正曲線

3. 研究の方法

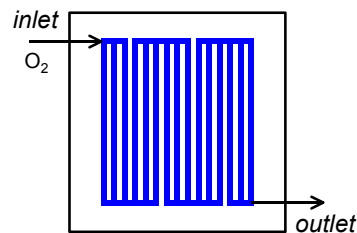
(1) 反射型近赤外吸収分光法によるPEFCカソードCL/GDL界面の水分計測

本研究では、一定時間運転させたPEFCセルのカソード側CL/GDL界面に貯留した凝縮水量を定量的に計測するため、反射型近赤外吸収分光 (Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, NIRS) システムを構築する。近赤外吸収分光法とは、測定対象物に特定波長の近赤外線を照射し、その反射光の吸光度を測定することによって物質に含まれる成分量を測定する手法である。図1に本研究で用いたプローブ型NIRSシステムの構成を示す。本システムは、タングステン光源、光学フィルター、光ファイバケーブル、PbS検出器、サンプリング回路、アナログ演算回路で構成される。タングステンランプを発した入射光は、光学フィルターによって、液水に吸収のある吸収波長光 (波長: $\lambda_1=1.94 \mu\text{m}$) と、水分に影響を受けない2つの参照光 ($\lambda_2, \lambda_3=1.8, 2.1 \mu\text{m}$) に分光される。さらに、これら3波長の光は光ファイバーを経由して、発電後のPEFCセルから取り出された触媒層付電解質膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM) のカソード側CL表面に照射される。このときCL表面で乱反射した光の一部をPbS検出器で受光し、受光した光を電気信号に変換して演算出力する。

本計測において、PEFCのカソード側CL/GDL界面に貯留した水分量を定量的に評価するためには、事前に校正実験を行い、CCMのCL表面に付着した凝縮水量とNIRSによる計測値 α (吸光度) との検量線を作成



(a) セル構造



(b) 3本並行のサーペンタイン流路

図3 燃料電池セルの構造

表1 燃料電池セルの仕様

MEA (CCM)	
Electrode area	5.0 cm ²
PEM	Nafion-115
Catalyst layer	Pt 0.5 mg/cm ²
GDL	TGP-060
PTFE content of GDL	0 / 5 / 15 wt%
MPL	None
Flow configuration	3-pass serpentine (co-flow)
Compression torque per bolt	0.3 Nm

表2 運転条件

Pressure	1 atm
Temperature	20°C
Current density	0.3 A/cm ²
Humidification	Non-humidity
H ₂ utilization (anode)	30%
O ₂ utilization (cathode)	15 / 20%
Operation time	3600 sec

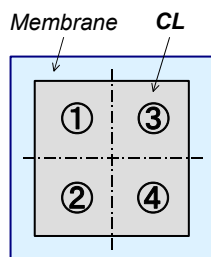


図4 NIRSシステムによるカソードCL表面の計測箇所

しておく必要がある。校正実験ではCCMの片側のCL表面上に凝縮水を均一に付着させ、電子天秤を用いることにより付着水量を算出した。実験の環境温度は室温(20°C)である。得られた検量線のグラフを図2に示す。グラフの横軸はCL表面に付着した凝縮水の平均液膜厚さである。

図3(a)に、本実験で用いた燃料電池セルの構造を示す。触媒層(Pt量:0.5 mg/cm²)が塗布されたCCMの両側を、撥水化処理が施されたGDL(Toray, TGP-060)で挟んでいる。セルの電極反応面積は5cm²である。さらに、CCM及び2枚のGDLで構成されたMEAは、3本並行のサーペンタイン流路(図3(b)を参照)を有する2枚のカーボンセパレータで組み付けられる。サーペンタイン流路の流路長、幅、深さは、それぞれ118 mm, 1.0 mm, 1.0 mmである。2枚のセパレータは8本のM6ボルトによって締め付けられ、各ボルトの締め付トルクは0.3 Nm/boltに設定している。アノード、カソード側には、水素(利用率:30%)及び純酸素が無加湿でそれぞれ供給される。セルの作動温度、圧力は、20°C, 1 atmである。燃料電池セルの仕様及び運転条件を表1, 表2に示す。GDLのPTFE含浸率、酸素利用率はパラメータとして設定する。

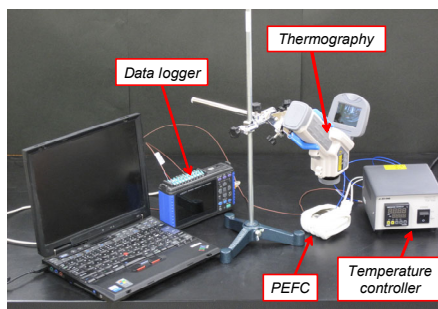


図5 実験装置

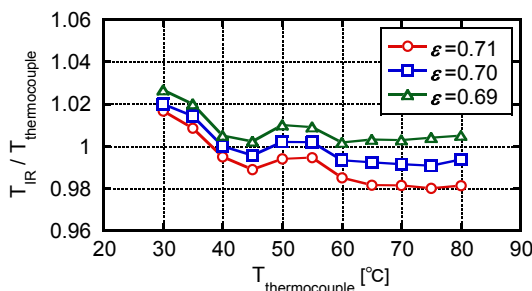


図6 サーモグラフィ及び熱電対による計測温度の比較

図4に、プローブ型NIRSシステムを用いてカソードCL表面における水分量を測定する際の計測箇所(①~④)を示す。本実験では、60分間の発電試験後、セルを分解してCCMを取り出し、カソード側CL表面に付着した凝縮水量をNIRSシステムにより測定する。①, ②はカソード流路の上流側, ③, ④は下流側に位置する。

(2) 赤外線サーモグラフィによるPEFCのアノード電極内温度分布計測

さらに本研究では、赤外線サーモグラフィを用いることにより、発電モードPEFCのアノード電極表面における温度分布をin-situで把握できるようにする。図5に実験装置の外観図を示す。可視化セルの外側から赤外線サーモグラフィ(NEC/Avio製, TH6300)を用いて、アノード側GDL表面の温度分布を測定する。なお、可視化セルの温度は、リボンヒーター及び温度調節器を用いて制御しており、本実験では45°Cに設定している。さらに、データロガー(HIOKI製, 8430)を用いることにより、セル電圧もリアルタイムで取得できるようになっている。

サーモグラフィの放射率の選定については、事前に熱電対を用いた校正実験を実施することにより決定する。図6に、サーモグラフィの放射率εをパラメータとした際の、サーモグラフィ及び熱電対による計測温度の比較を示す。図の横軸は熱電対の計測温度、縦軸はサーモグラフィと熱電対の温度比である。セル温度となる45~50°Cの温度範囲に

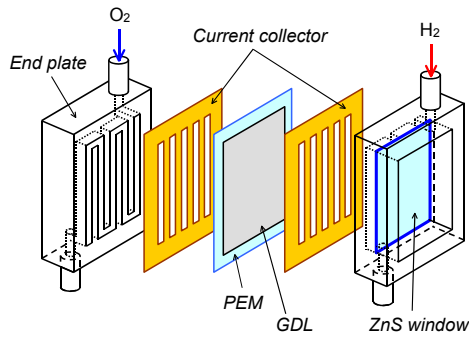


図7 可視化用燃料電池セル

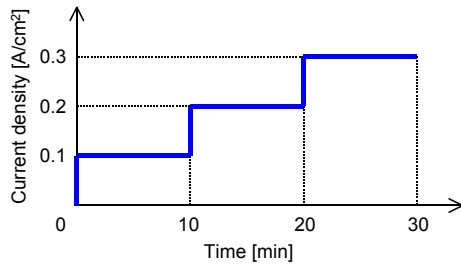


図8 PEFCの運転モード

において、放射率を $\epsilon=0.70$ に設定した場合、誤差が0.5%以内と最小にできるため、本実験では、サーモグラフィの放射率を $\epsilon=0.70$ とした。

サーモグラフィによる温度計測の際に用いた、可視化セルの構造を図7に示す。Pt触媒付ガス拡散電極（Toray carbon paper, TGP-H-060）及び高分子電解質膜

（Nafion-115）から構成される膜電極接合体（MEA）の両側を、銅製集電板及びエンドプレートで締め付けた構造である。エンドプレートには5列のサーペンタイン流路（流路長：105 mm、幅：2 mm、深さ：3 mm）が設けられており、アノード側には内部観察のための赤外線透過窓（硫化亜鉛、ZnS）が装着される。ZnS窓は良好な可視光透過性を有するため、セル内の可視化観察も行うことが可能である。アノードには水素（加湿条件：無加湿、利用率：10%）、カソードには純酸素（加湿条件：無加湿or RH=75%、利用率：20%）をそれぞれ供給する。ガスの供給方式は並行流又は対向流とし、セル温度は45℃、圧力は1 atmとした。セルの電極反応面積は5 cm²である。

図8にPEFCの運転モード図を示す。本実験では発電開始後、出力電流密度を10分間隔で0.1 A/cm²ずつ0.3 A/cm²まで上昇させる。発電時間は計30分である。

4. 研究成果

(1) GDLの撥水性がカソードCL/GDL界面の水分輸送に及ぼす影響

PEFCのカソード側CL/GDL界面で貯留する凝縮水量は、GDLの濡れ性に大きく支配さ

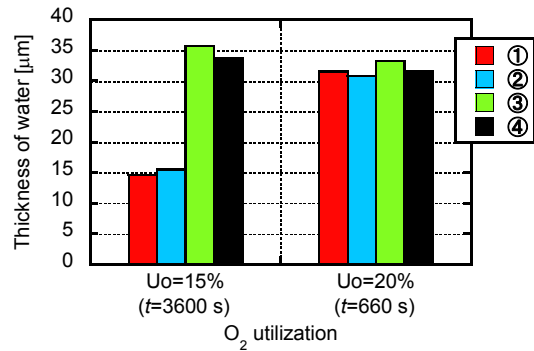


図9 親水性 GDL (PTFE 含浸率: 0wt%) を用いた場合のカソード CL 表面に貯留した水分液膜厚さ

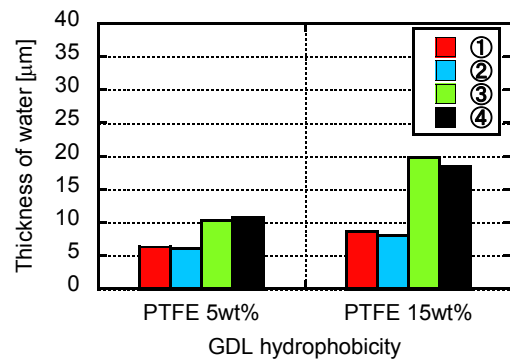


図10 疎水性 GDL (PTFE 含浸率: 5, 15wt%) を用いた場合のカソード CL 表面に貯留した水分液膜厚さ

れる。そこで本研究では、反射型近赤外吸収分光計測 (NIRS) を利用して、GDLの撥水性 (PTFE 含浸率) がカソードCL/GDL界面での水分輸送に及ぼす影響について検討する。

図9に、親水性GDL (PTFE含浸率: 0wt%) を用いた場合の、PEFCカソードCL表面に貯留した水分の液膜厚さ[µm]を示す。本実験では、PEFCの発電試験後、セルを分解してCCMを取り出し、カソード側CL表面に付着した凝縮水量をNIRSシステムにより測定する。図中の①～④はNIRSによる測定箇所である。PEFC発電時の酸素利用率についてはパラメータとし、15、20%に設定した。また、出力電流密度は0.3A/cm²とした。本実験において発電時間は60分に設定しているが、酸素利用率20%の場合、発電開始後t=660 sにフラッシング現象による著しい電圧降下が生じ、セルは発電不能になっている。酸素利用率が15%と低い場合、カソード流路の上流域で貯留している凝縮水量は、下流域での水分量よりも少ないことがわかる。これは、カソード側に供給される無加湿ガス (O₂) の流量が多く、流路上流域で水分の凝縮が生じにくくなっているためである。一方、利用率が20%と高い場合は、発電時間が660秒と短いにも

表 3 MPL の塗布がカソード CL 界面の水分状態に及ぼす影響

MPL coating	Thickness of water film [μm]			
	①	②	③	④
None	8.7	8.0	19.8	18.5
Carbon 1.0 mg/cm^2	0.0	0.1	0.1	0.0
Carbon 2.0 mg/cm^2	0.1	0.0	0.1	0.0
Carbon 4.0 mg/cm^2	0.1	0.0	0.1	0.1

かかわらず、カソード側CL表面の全域にわたって厚さ 30 μm 以上の液膜が形成されている。以上から、カソード側CL/GDL界面で貯留する凝縮水の液膜厚さが 30 μm 以上に達すると、反応場への酸素の供給が困難となり、セルの著しい出力低下（フラidding現象）が生じることがわかる。

図 10 に、疎水性GDLを用いた場合の、PEFCカソードCL表面に貯留した水分の液膜厚さ [μm]を示す。NIRSによる水分計測（測定箇所は①～④）は、60 分間の発電試験終了後に実施している。PTFEの含浸率はパラメータとし、5, 15wt%に設定した。PEFC発電時の酸素利用率及び出力電流密度は、それぞれ 20%, 0.3A/ cm^2 である。疎水性GDLを用いた場合は、図 9 の親水性の場合と比べて、カソードCL表面に貯留する水分量が著しく低減されており、GDLの撥水処理は、カソード側CL/GDL界面でのフラidding現象の抑制に十分な効果があるといえる。しかしながら、5wt%と 15wt%の場合を比較すると、高撥水である 15wt%の場合のほうがCL表面での水分量は多くなっている。これは、GDLの高撥水的作用により、CLからGDL内への液水の浸入・透過が抑制されているためと考えられる。

(2) カソードCL/GDL界面の水分輸送におけるMPLの有効性評価

マイクロポーラス層（MPL）とは、カーボン粒子および撥水性樹脂（PTFE）で構成される極微細な多孔質層（細孔径：0.1～0.5 μm 程度）であり、通常はGDLとCLの間に挿入される。表 3 に、MPLのCarbon粒子の塗布量を 0(None), 1.0, 2.0, 4.0 mg/cm^2 とした際の、PEFCカソード側CL界面に貯留した水分の液膜厚さ [μm]を示す。表中の①～④はNIRSによる測定箇所である。また、発電時におけるPEFCの電流密度は 0.3 A/ cm^2 である。MPLを付加しない場合、カソードCL界面には厚さ 8～20 μm 程度の凝縮水の液膜が形成されるが、MPLを付加すると液膜は全く形成されないのがわかる。また、Carbon粒子の塗布量が 1.0 mg/cm^2 と少なくともCL/MPL界面では液水の貯留は見られず、フラiddingの抑制に十分な効果があることがわかる。

(3) ガスの供給方法及び加湿条件がアノード電極表面の温度分布に及ぼす影響

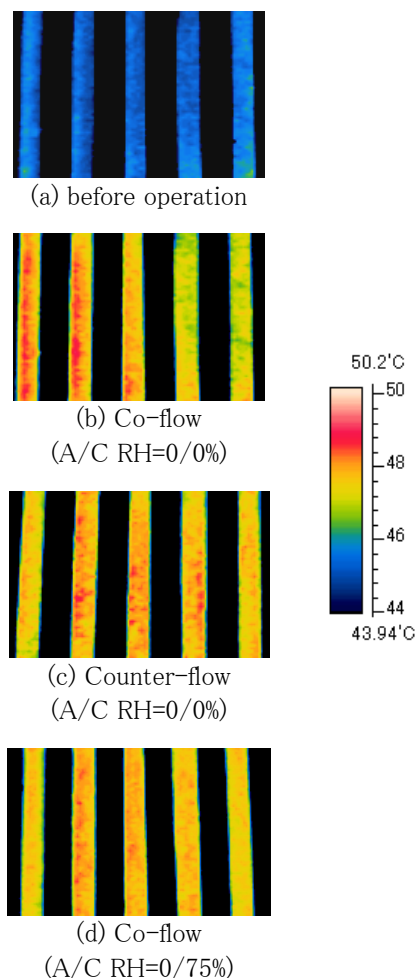


図 11 アノード電極表面における温度分布

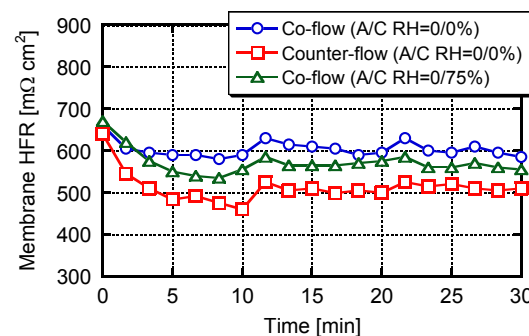


図 12 ガスの供給方法及びカソードの加湿がPEFCの電解質膜抵抗に与える影響

図 11 に、赤外線サーモグラフィを用いて計測したPEFCアノード電極表面の温度分布画像を示す。(a)は発電開始前、(b)～(d)は発電開始後 t=30minの様子である。(b)～(d)の各図は、ガスの供給方法及び加湿条件が異なり、(b)は並行流で、アノード・カソードともに無加湿、(c)は対向流で、アノード・カソードともに無加湿、(d)は並行流で、カソードのみ加湿 (RH=75%)とした。各図ともアノードガスは図の右上から左下に向かって流れている。

(b)~(d)に示されるように、発電開始後、セル内の電極反応によりアノード電極表面温度が2~5℃程度上昇しているのがわかる。(b)の並行流(アノード・カソードとも無加湿)の場合、流路上流域での温度は下流域に比べて低くなっており、これは、セル上流側での電解質膜の乾燥により、膜内のイオン伝導度が低下し局所電流密度が減少したためと考えられる。一方、(c)の対向流の場合は、流路中流域で温度が高くなる傾向が見られる。また、並行流の場合と比べてアノード流路上流域での温度は上昇しており、これは、カソード下流からの生成水の逆拡散により電解質膜内の含水量が上昇し、電流密度が増加したためと考えられる。カソードガスを加湿した(d)の場合は、電解質膜内の含水状態が改善されるため反応分布は均一化し、温度分布も平坦化される傾向がある。

図12に、ガスの供給方法及びカソードの加湿が、PEFCの電解質膜抵抗に与える影響を示す。電解質膜抵抗の計測は、交流インピーダンス法に基づき、発電開始から100秒ごとに高周波抵抗(High Frequency Resistance, HFR)を測定している。PEFCの運転モードは図8に示される通りである。図中の各プロットは、ガスの供給方法及び加湿条件が異なり、○印は並行流で、アノード・カソードともに無加湿、□印は対向流で、アノード・カソードともに無加湿、△印は並行流で、カソードのみ加湿(RH=75%)とした。各グラフとも、出力電流密度の値が上昇するt=10, 20minにおいて、膜抵抗の増加が見られる。これは、電気浸透現象によるアノードからカソードへの水分移動が促進され、電解質膜内の含水量が減少したためである。並行流(○印)と対向流(□印)の場合を比較すると、対向流のほうが膜抵抗は低くなることがわかる。対向流の場合、カソード流路の下流域からアノード流路の上流域への生成水の逆拡散が著しくなり、その結果、電解質膜の乾燥が最も生じやすいアノード上流部において、膜内の含水量が増加するためである。また、カソード供給ガスを無加湿とした場合(○印)と、加湿(RH=75%)した場合(△印)を比較すると、カソードガスを加湿した場合のほうが電解質の膜抵抗は低くなっており、これは、カソードからアノードへの水の逆拡散が促進されたためである。

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0件)

[学会発表] (計3件)

①谷口僚, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎,

近赤外吸収分光計測に基づくPEFCカソード電極内凝縮水の定量評価, 日本機械学会関西支部平成21年度卒業研究発表講演会, (2010/3/15), 神戸.

②西田耕介, 石伊志行, 津島将司, 平井秀一郎, 近赤外分光計測に基づくPEFCカソード触媒層/GDL界面の水分量評価, 第50回電池討論会, (2009/11/30), 京都.

③石伊志行, 西田耕介, 津島将司, 平井秀一郎, 近赤外吸収分光法に基づくPEFCカソード側電極内の水分量測定, 第46回日本伝熱シンポジウム, (2009/6/3), 京都.

[その他]

ホームページ等

<http://www.tee.kit.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 耕介 (NISHIDA KOSUKE)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・講師
研究者番号: 00397043

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: