

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760126  
 研究課題名 (和文) 固体高分子形燃料電池における生成水自己管理型セパレータの開発  
 研究課題名 (英文) Development of a high performance separator for PEFC  
 研究代表者  
 山内 慎 (YAMAUCHI MAKOTO)  
 大阪府立工業高等専門学校・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：

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、申請者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最終の目的としている。本申請研究では、生成水自己管理型セパレータとして、ガス流路と MEA との間に吸排水層 (WAL) を設け、WAL がプラグインの解消において有効であり、さらに、良好な電池特性が得られた。また、水管理問題としてはアノード、カソードをトータルしてのマッチングが重要であるばかりか、スタック全体として水供給バランスを考えるべきである。そのため、アノード・カソード両極同時可視化してガス流路中の生成水挙動を観察し、両極のガス供給入口の配置の違いや加湿量のバランスについての結果事例を整理した。

## 交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,900,000 | 0       | 1,900,000 |
| 2008年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 420,000 | 3,720,000 |

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：PEFC, 生成水自己管理型セパレータ, 両極同時可視化

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (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を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ジィン

ゲブ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。

## 2. 研究の目的

本申請研究の目的は生成水を自己管理できるセパレータの研究開発である。セパレータのリブ部 (MEA との接触部) に膜への水分補給のための多孔質体による保水層 (Water Adsorption Layer : WAL) を設け、かつ、保水層下部に排水溝を設けることで保水層中に過飽和した水を効率的に排水するものである。この方法では、保水層の細孔容積を設計することで膜への水分供給量を確保することができる。さらに、保水層がガス拡散層の役割もすることから、本提案技術を用いることでガス拡散層の使用が不必要となりコスト低減にもつながる。

## 3. 研究の方法

### (1) 保水型流路の検討

保水層としての金属多孔質体の気孔率を画像計測法を用いたセル外試験により、吸水/排水性能を評価することで最適化を図り、サーペンタイン保水型流路に組み込んで、発電特性と水管理特性を電気化学的評価と画像計測的評価の両面から検討する。これまでに行った WAL 型流路の基礎的な実験結果より、WAL が余剰水を吸収することで、ガス流路内の閉塞を緩和するが、電池が水平に設置されているため、重力を利用して効率的に余剰水を電池外へ排出することができず、かつ、余剰水が排水溝から WAL を介して流路に戻されることで流路の一部に閉塞が生じていることがわかっている。しかし、その閉塞率はサーペンタイン流路の約 1/3 程度に抑えられ、かつ、電圧変動も少ない。そこで、排水性能の改善が必要であることから、ドライビングフォースとして重力を用いるために電池を 45°傾けるとともに、余剰水の排水効率を向上させるべく、排水溝形状および表面処理を変化させることで最適化を図る。

### (2) アノードの可視化実験

現在では、サーペンタイン型流路と平行型流路を組み合わせた 3-サーペンタイン型流路が主流となっていることから、3-サーペンタイン型流路を用いてアノード側の可視化実験を行う。なお、実験に用いるセパレータはカソード側で用いたものを共用する。なお、これまでに行ったカソード側の可視化実験結果より、3-サーペンタイン型流路では、流路閉塞が生じてても他の流路がガス供給を行うため、電圧特性の急激な低下は見られないが、微少な電圧変動が観察された。これは、流路閉塞が生じた流路において閉塞水を下流側に押し出すためのガス流量がサーペンタイン流路に比べて小さいためである。実際のアノード側の実験では、電解質膜への水分供給を目的としたアノードガス加湿程度を変化させて、ガス流路内に生成する水挙動と電圧特性の関係、および、あえて過飽和状態にすることでガス流路閉塞分布と電圧特性の関係を把握する。

### (3) アノード、カソード同時可視化実験

セル全体としての水の供給バランスを見出すために、アノード、カソード両極同時画像計測を行う。両極共に観察窓がある可視化用のセパレータを用い、ガス流路における生成水挙動を把握する。また、この同時計測により、アノード側からカソード側への水移動現象を把握するとともに、各流路におけるブラギング現象が生じる面内分布を把握することで、両極からの過剰な水供給を行う部分を分散させるように各極の入口-出口位置などのスタック構造へ提案する。

## 4. 研究成果

### (1) 保水型流路の可視化実験結果

WAL 単体評価で、吸水能力が最も良い平均細孔径 1 $\mu\text{m}$  の WAL と、排水能力が最も良い平均細孔径 14 $\mu\text{m}$  の WAL を 45°傾けた可視化用 PEFC 単セルに組み込み、電池内評価を行った。WAL を組み込んだ高性能セパレータの可視化電池と、WAL を組み込まない通常可視化電池の I-V 特性を図 1 に、セル電圧の経時変化と流路全体の閉塞率の推移を図 2 にそれぞれ示す。図 1 より、電流密度 200mA/cm<sup>2</sup> までは WAL の有無に関係無くほとんど I-V 特性は一致しているが、その後、電流密度の増加に伴い WAL を用いた場合は電圧低下が生じている。特に、平均細孔径 14 $\mu\text{m}$  の WAL を用いた場合の低下は大きい。また、図 2 の電圧変動は、通常サーペンタインと平均細孔径 1 $\mu\text{m}$  の WAL を用いた場合は安定しているが、平均細孔径 14 $\mu\text{m}$  の WAL を用いた場合は小さな電圧変動と周期的な大きな電圧降下が生じている。特に、平均細孔径 14 $\mu\text{m}$  の WAL を用いた場合、閉塞率が大きくなっているところで電圧低下が生じていることから、この周期的な大きな電圧降

下はプラグギングの影響であるといえる。閉塞率が最大である状態の流路全体可視化結果より、流路の数箇所で大径のプラグギングが生じており、WAL 下に設置した合流排水溝にはほとんど水が無く、WAL から排水溝へ余剰水が流れていないことがわかった。これより、平均細孔径  $14\mu\text{m}$  の WAL は吸水力がほとんどなく、ガス流路中のプラグギング水を吸収できず、結果的に排水溝へ余剰水を導くことができているといえる。以上のことから、平均細孔径  $1\mu\text{m}$  の WAL は、吸水・排水共に行われており、プラグギングの解消において有効であり、さらに、電池基本特性も良好であり、今後の PEFC のセパレータにおいて有効であることがわかった。

次いで、WAL 型可視化モデルと同型の金属モデルにおいて WAL による効果を検証した。金属セパレータを使用することで電池抵抗が低下し、低電圧負荷時には良好な電池性能が得られたが、実用範囲の電圧負荷状態以上にすると、生成水量が増えることで生成水がうまく排水されず、プラグギングによるガス流路閉塞による急激な電池性能低下が生じた。そのため、実用化に向けてセパレータ表面処理法の検討などの課題が残されている。

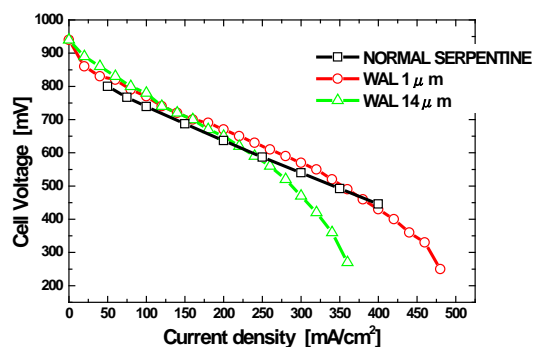


図 1 I-V 特性

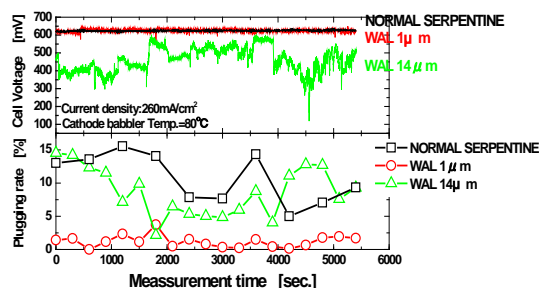


図 2 セル電圧の経時変化と流路全体の閉塞率の推移

## (2) アノードの可視化実験結果

アノードガスのみ水蒸気濃度を変えたときのアノード流路可視化実験を行った結果、アノード側の水蒸気濃度を増やすことによって、結露からプラグギング（完全閉塞）へ移行していくことがわかった。可視化画像に

おいて全流路面積に対して、結露が生じている流路面積の割合を結露率（面積比[%]）と定義して、加湿器温度と結露率およびその時の平均電圧で表したものを図 3 に示す。本図より、結露率は  $50^\circ\text{C}$  付近と  $90^\circ\text{C}$  以上で大きな変化がみられ、それに伴い電池電圧は露点温度  $50^\circ\text{C}$  ではやや電池電圧が向上し、 $90^\circ\text{C}$  では急激な電圧降下が生じている。その時の計測画像を比較すると、流路幅を直径とする結露した水滴が温度上昇と共に数が増え、かつ水滴と水滴の間隔が短くなっていた。プラグギングはこの様な水滴同士が結合して大きな水滴となり、ついには完全閉塞を起し、流路のほぼ全面がプラグギング状態となり、電圧が急激に低下した。小さな水滴が結露した場合、水滴がデフューザーの役割を果たして、燃料ガスを GDL 側へ運ぶため、やや電池電圧が向上し、水滴が大きくなると流路面積減少による抵抗で燃料ガスが流れにくくなることで、電極への燃料供給が減少し始め、最後にはプラグギングが生じ、急激な性能低下となる。また、電池温度  $80^\circ\text{C}$  以下の露点で水蒸気を供給すると、ほぼ全ての条件でアノード入口から流路全長の  $1/3$  あたりまでは結露は全く生じていない。一般的に PEFC の構造は、アノード、カソードともに結露水を重力で排水する目的でガス入口は同じ上側に配置する。カソード側では上流から下流に向かって電池反応による生成水が増加し、カソード上流部では膜の湿潤に使われる水の量が少ないため、膜を通してアノードからカソード側へ水が移動するため、アノードの入口側に結露が生じないと考えた。このことからカソード側、アノード側を通して水移動の可能性があることがわかった。

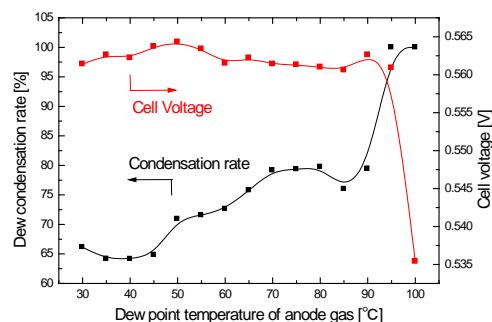


図 3 アノード側の水蒸気濃度を変化させたときの結露率と電圧の関係

(3) アノード、カソード同時可視化実験結果  
膜を介した水移動現象を確認するために、アノードとカソードガス流路配置を 4 パターンで変えて両極同時画像計測によって確認した。その時の I-V 特性を図 4 に示す。ここで、I-V 特性が図 3 の結果よりさらに悪いのは、両電極に可視化用のセパレータを用いているためである。可視化画像の結果より、す

すべての配置の結露分布は理論上の水分圧分布とほぼ一致しており、カソードガス流路の結露位置はアノードガス流路の結露位置と明らかに一致していることがわかった。しかし、AT-CB (Anode Top - Cathode Bottom) と AB-CB 配置の場合では、結露はほとんど起こらず、アノード側の結露はガス流路の全域に生じている。特に、カソードガス流路中の結露のない位置はアノードガス流路の結露の位置と明らかに対応している。このカソード側の乾いた部分が生じるのは、カソード側のプラグニング水が重力と供給ガス圧の影響によって薄い膜となって GDL によって吸収され、膜を介してアノード側に移動していると考えている。したがって、アノード側におけるこの結露は、膜を介してカソード側から移動することに起因している。また、CB 配置の I-V 特性も GDL のフラッディングによって低い。一方、結露率が高くても通常の配置(AT-CT)の I-V 特性は最も高い。これはプラグニング現象がガス流路の下流で起こりやすいので、このプラグニング水が重力によって容易に排水されるためである。しかし、セル内の水分分布は AB-CT 配置のときに膜を介した水移動現象が一定であるので、I-V 特性は悪くはない。膜を介した水移動現象を促進するようにアノード加湿量を低く設定すると、セル性能は AT-CT 配置のときよりも向上し、水蒸気を作るエネルギーを抑えることにより、エネルギー効率は改善できる。

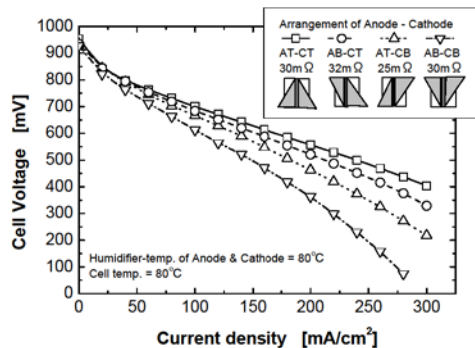


図4 ガス入口配置を変えたときの I-V 特性

次に、プラグニング水がカソード側からアノード側へ移動することを確かめるために AB-CT 配置の両極同時画像計測した。カソード加湿器の温度をアノードよりも低く設定することによって膜が乾燥するため、セルの I-V 特性は悪くなる。なお、AB30-CT30 の可視化画像より、それぞれのガス流路でプラグニング水は全く見られなかった。カソード加湿器温度だけが低いときは、膜が湿潤状態になり、セル性能は改善された。AB30-CT80 のようにカソード加湿器温度がセル温度である I-V 特性は明らかに標準の実験条件に一致し、プラグニング水は両方のガス流路で観測できた。以上のことから、カソードのプラグニン

グ水が膜を介してアノードに移動していることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① □ M. YAMAUCHI, K. SUGIURA, T. YAMAUCHI, T. TANIGUCHI, Y. ITOH, Proposal for an optimum water management method using two-pole simultaneous measurement, Journal of Power Sources Vol.193, pp.1-8, (2009), 査読有。
- ② □ K. Sugiura, T. Shiramizu, T. Yamauchi, M. Yamauchi, S. Matsuzaki, N. Kada, Y. Itoh, Development of a high performance separator for PEFC by visualization technique, ECS Transactions - 2007 Fuel Cell Seminar & Exposition" Volume 12, issue 1, pp.131-138,(2008), 査読有。

[学会発表] (計4件)

- ① □ M. Yamauchi, T. Yamauchi, K. Sugiura, Y. Itoh, Proposal of an optimum water management method by the two-pole simultaneous measurement, Proceedings of Fuel Cells Science & Technology 2008 in Copenhagen, P2-50, (2008).
- ② □ 山内達矢, 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14回年回講演会講演論文集, pp.225-226, (2008).
- ③ □ K. Sugiura, T. Yamauchi, M. Yamauchi, Y. Itoh, Elucidation of transport phenomenon of water through membrane of PEFC by visualization technique, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2007, #8, (2008).
- ④ □ K. Sugiura, T. Shiramizu, M. Yamauchi, S. Matsuzaki, N. Kada, Y. Itoh, Development of the high performance separator for PEFC, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2007, #9, (2007).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

なし。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 慎 (YAMAUCHI MAKOTO)

大阪府立工業高等専門学校・総合工学システム学科・准教授

研究者番号：70342524