

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03917

研究課題名（和文）能動的調湿性を有するウオーターフリー固体高分子形燃料電池

研究課題名（英文）Water-free polymer electrolyte fuel cell with active humidity control

研究代表者

谷川 洋文（Tanigawa, Hirofumi）

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80197524

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池のさらなる出力アップとシステムの簡素化のための水分管理技術として、カソード側のガス流路を、『調湿効果を有し勝手に余剰生成水を回収し、さらに酸化ガスの加湿に利用する』多孔性調湿素材で構成された固体高分子形ウオーターフリー燃料電池を開発と小型化・高性能化の検証を目的とした実験と数値解析から、多孔性調湿素材としては繊維系の調湿素材が適しており、また流路構造としては、サーペントイン型2系統流路で内側にガスの入口があるタイプが最も保水性がよく、出力が高くなる可能性があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池のさらなる出力アップとシステムの簡素化のための水分管理技術として、カソード側のガス流路を、“調湿効果を有し勝手に余剰生成水を回収し、さらに酸化ガスの加湿に利用”する多孔性調湿素材で構成された固体高分子形ウオーターフリー燃料電池を開発は更なる固体高分子形燃料電池の普及が促進すると考えられる。また、多孔性調湿ガス流路の水分挙動解明は調湿を必要とする空調分野への応用も考えられ学術的な波及効果は大きい。

研究成果の概要（英文）：As a moisture management technology for further increasing the output power of polymer electrolyte fuel cells and simplifying the system, we have developed a new type of polymer electrolyte fuel cell with a cathode side gas channel composed of a porous humidity conditioning material that "has a humidity conditioning effect and collects excess product water on its own, which is then used for humidifying the oxidation gas". Experiments and numerical analysis for the development of a polymer electrolyte water-free fuel cell and verification of its miniaturization and high performance have shown that fiber-based humidity-controlling material is suitable as a porous humidity-controlling material. The flow channel structure with two serpentine-type flow paths and a gas inlet on the inside has the best water retention property and has the potential for higher output.

研究分野：熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 多孔質 調湿性 格子ガス法

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来技術では固体高分子形燃料電池の肝となる高分子膜の加湿を目的とした外部加湿器が小型化のネックとなる。もし加湿器を無くし無加湿でかつ高電流密度で発電すると、固体高分子膜の部分では乾燥によるイオン伝導率の低下が出力の低下をもたらす“ドライアウト”が発生する。また一方で、ガス拡散層やガス流路内ではカソード（酸素極）側において、電池反応で生成した水蒸気が電極構造体内で凝縮・残留することで、反応面への燃料ガスの供給を阻害するために出力が低下する“フラディングやプラッキング”が発生する。すなわち、燃料電池内部では固体高分子膜の“保水（加湿）”とガス拡散層・ガス流路での“排水”といった、相反する水分制御を強いられることとなる。従来、燃料電池は固体高分子膜の加湿のために外部に加湿器（補機）を設置する、加湿器を排除するため保水（加湿）を目的とした MPL (Micro-Porous Layer) の設置、WTR (Water Transfer Region) の設置等のような水分制御技術が報告されている。燃料電池車等に使用される固体高分子形燃料電池の普及をさらに促進させるためには、燃料電池内部の水分量を適切に制御し、さらなる性能の向上が必要となる。

2. 研究の目的

本研究では、固体高分子形燃料電池のさらなる出力アップとシステムの簡素化のための水分管理技術として、カソード側のガス流路を、“調湿効果を有し勝手に余剰生成水を回収し、さらに酸化ガスの加湿に利用”する多孔性調湿素材で構成された固体高分子形ウオーターフリー燃料電池を開発と小型化・高性能化の検証を目的とした。具体的に以下2つの課題を設定した。

①調湿性，加工性，耐久性の良い多孔性素材の選定

②多孔性調湿ガス流路の最適構造の検証

3. 研究の方法

本研究では、実験と数値解析から多孔性調湿ガス流路の素材選定と最適構造を検討した。

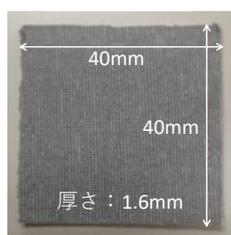
4. 研究成果

(1) 素材の検討

本研究では調湿ガス流路の素材として①低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料 (LLDPE (低密度ポリエチレン) 40%, アパタルジャイト (調湿材) 60%: 九州大日精化工業株) と②繊維試料 (エアリズム布 (ユニクロ) 3枚と接着芯2枚をアイロンで接着) を選定した。図1に試料を示す。低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料は試料粉末を一度融かして固める必要があるため成形が難しい。一方、繊維試料は成形が容易であった。試料の含水性を調べるため、試料を長時間含水させる実験を行った。低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料を約90時間含水させた後の単位体積当たりの最大含水量は、試料をφ30mm、厚さ2mmの円柱で近似すると0.075[g/cm³]であった。一方、繊維試料を約20時間含水させた後の単位体積当たりの最大含水量は0.796[g/cm³]であった。すなわち、単位体積当たりの最大含水量は繊維試料が低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料の約10倍であることが分かった。次に自然乾燥実験による調湿流路素材候補の排水特性の実験検証を行った。実験は、最小表示0.001[g]の上皿電子天秤の上に、最大に含水した試料を設置し自然乾燥時の質量変化を計測した。上皿電子天秤には、気流等の外乱を抑えるため小型風防を取り付けた。また質量変化測定中の実験中の室温ならびに湿度をセンサーで測定した。図2に乾燥速度の時間変化を示す。低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料は恒率乾燥期間が短く乾燥速度は遅い。一方、繊維試料は恒率乾燥



混合試料



繊維試料

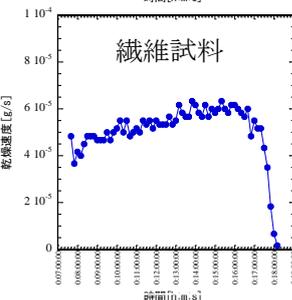
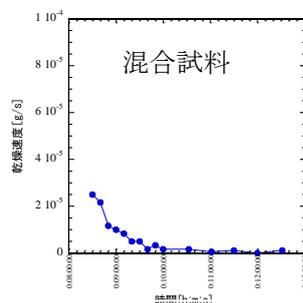
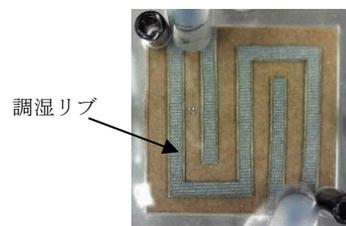
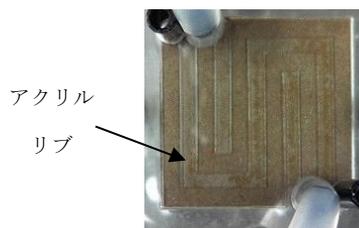


図1 調湿ガス流路素材

図2 乾燥速度の時間変化



調湿流路



アクリル流路

図3 テストセクション

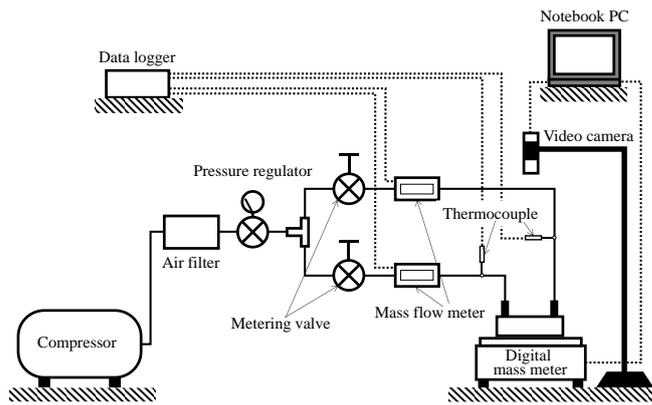


図4 実験システム

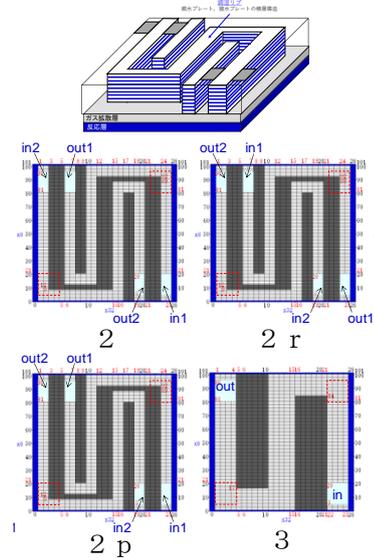


図5 解析系

期間が長く乾燥速度が速い。以上、低密度ポリエチレン-アパタルジャイト混合試料と比較して“繊維試料”は、成形容易で、単位体積当たりの最大含水量は約10倍と多く、また恒率乾燥期間が長く乾燥速度が速いことから調湿性が良いと考えられる。よって、本研究では調湿流路の素材として繊維試料を採用した。

(2) 無発電時のガス供給によるカソード側ガス拡散層内水分挙動

① 実験

まずは無発電時のガス供給によるカソード側ガス拡散層内水分挙動をとらえる実験を行った。テストセクションとして、カソード側を模擬した流路を作成した(図3)。流路は、流路幅3.6[mm]、リブ幅3.6[mm]のサーペンタイン型2系統とした。流路を構成するリブはエアリズム布(ユニクロ)3枚と接着芯2枚を交互に重ねてアイロンで固定したものを調湿リブとした。また、リブを透過性のないアクリル材による比較実験も行った。本実験では、ガス拡散層部の水分挙動を可視化するため、ガス拡散層を同じ繊維素材である水分の有無を色の变化で判別できる幅40[mm]、高さ40[mm]、厚さ1[mm]の茶色の厚紙で代用した。このリブと厚紙をポリカーボネート板(上)とアクリル板(下)で挟みガス流路とした。この時厚紙は十分に含水させている。なおポリカーボネート上板にはガスを供給ならびに排出する穴を4か所開けている。ここで、サーペンタイン型2系統流路のガス供給に関しては、2系統流路の外側を入口、内側を出口としたものをタイプ2、内側を入口、外側を出口にしたものをタイプ2r、2系統流路の入口と出口を同じ位置にしたものを2pと呼び、サーペンタイン型1系統流路をタイプ3と呼ぶ(図5)。

実験システムを図4に示す。ガス供給に関して、コンプレッサーで加圧された空気はエアフィルター、レギュレータを介し2系統に分割され、それぞれメタリングバルブ、流量計を通りテストセクションの入口に導入される。流量はメタリングバルブでコントロールする。本実験では実際の燃料電池の流量を想定し、空気の流量を0.1[L/min]とした。ガス供給時のテストセクションの質量変化は上皿電子天秤で計測した。サンプリングは1秒とした。テストセクションは、後述の可視化観察のため、ガス流路が上向きになるよう設置した。なお、この上皿天秤は0.001[g]変化が計測できる。ガス供給時のガス流路、GDLを模擬した厚紙の水分挙動を観察するため、デジタル顕微鏡をテストセクション上方に設置した。その画像はノートパソコンで確認しながらタイムラプス撮影(1分間隔)で記録した。供給ガスの温度ならびに室温、湿度はそれぞれ熱電対、温湿度センサーで計測し、データロガー、ノートパソコンに記録した。サンプリングは1秒とした。

② 数値解析

本研究で使用する三次元シミュレータの解析手法は格子ガス法である。図5に解析系を示す。燃料電池は、カソード、アノードそれぞれのセパレータおよびガス拡散層(GDL)と、触媒層と高分子膜の機能を合わせた層として反応層(RL)を定義し、それらの積層構造とする。ガス拡散層と反応層は固体粒子で構成された多孔質構造体である。この構造体エリアにおける固体粒子と空隙の割合を多孔質構造体のパラメータである空隙率とする。解析系は正立方体で格子分割され、計算領域全体の格子数は、x方向864、y方向816、z方向64である。セパレータは、実験と同様にカソード側はサーペンタイン型2系統流路とし、ガスの流入、流出のための開口部を4箇所設けている。また比較のためサーペンタイン型1系統流路の解析も行った。アノード側はサーペンタイン型1系統流路とし、ガスの流入、流出のための開口部を2箇所設けている。なお、解析の詳細は文献(谷川・宮崎・鶴田, 機論(B), 75-759, (2009), 2286.)に記載しているので、ここでは発電モデルと調湿リブを説明する。発電モデルは、酸素極と水素極の間を仕切る反応層にランダムに配置(反応確率)した白金触媒粒子の上を、水素極の水素ガス粒子と酸素極の酸素ガス粒子、そして酸素極の液水粒子が同時に通過すると、水素ガス粒子が消え、酸素ガス粒子が水

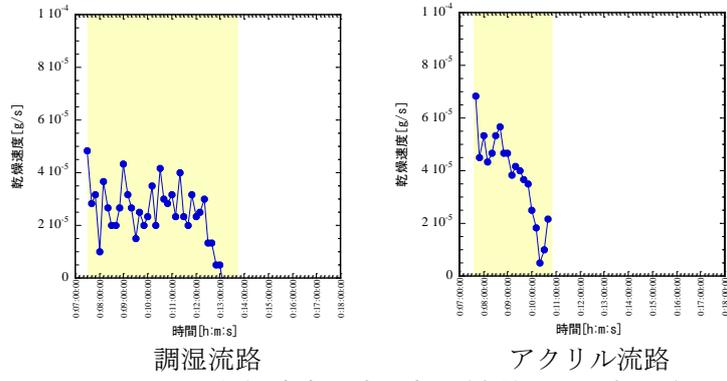


図6 乾燥速度の時間変化(実験, タイプ2r)

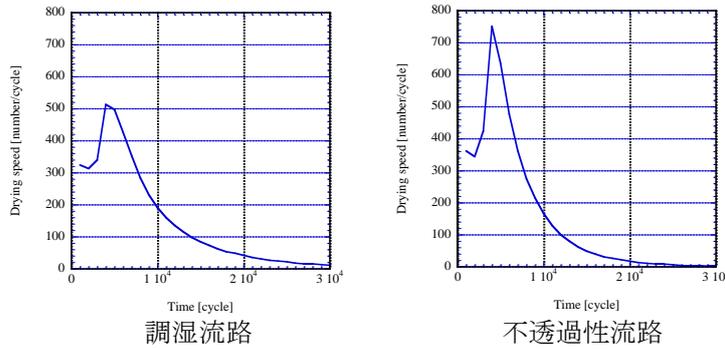


図7 乾燥速度の時間変化(数値解析, タイプ2r)

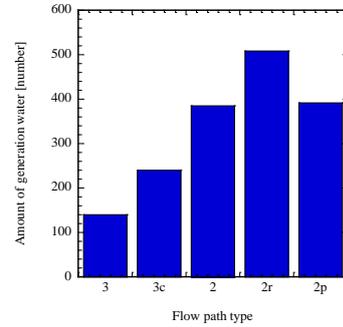


図8 定常時の生成水蒸気量(発電反応量)

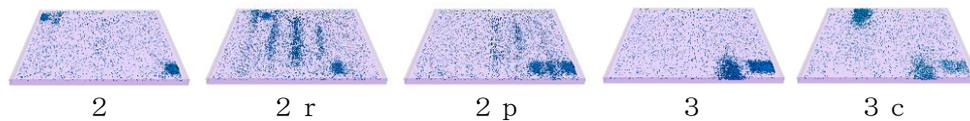


図9 カソード内の液水分布 (t=63000cycle)

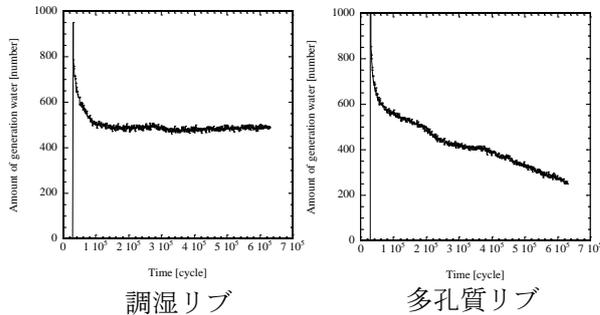


図10 生成水蒸気量の時間変化

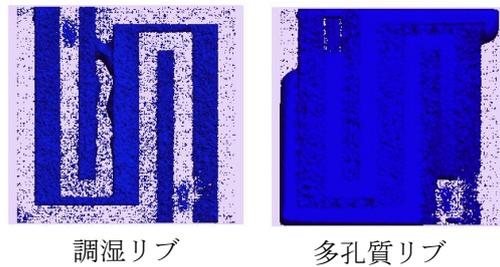


図11 カソード内の液水分布 (タイプ2r, t=63000cycle)

蒸気粒子に置き換わり、液水粒子はそのまま移動を続ける。この消滅・置換を触媒層での反応、すなわち発電と模擬した。すなわち本解析では、生成した水蒸気量である反応量が発電量と等価であると考えられる。なお、液水は解析スタート時に反応層にランダムに配置する(初期含水率S)。

“調湿リブ”は、図5上に示すように親水プレートと撥水プレートそれぞれ50%を厚み方向に積み重ねた構造体で構成されている。ガス流路の境界条件は、実験と同様に調湿流路、不透過壁流路ともサーペンタイン型2系統流路、比較のためのサーペンタイン型1系統流路とし、本解析における流路は不透過素材で構成されているとした。また、解析条件は発電反応を考慮しない、相変化なしとし、ガス流によるガス拡散層の水分挙動のみに特化した。流路タイプ2rにおいて、実験で得られた乾燥速度の時間変化を図6に、数値解析で得られた乾燥速度の時間変化を図7にガス流路素材で比較して示す。実験、数値解析共に調湿ガス流路よりも調湿ガス流路の方が不透過の流路よりも乾燥速度が遅くなっている。これは、調湿流路の保水ならびに水分分布の均一化によるものと考えられる。この水分分布の均一化は発電むらや局所的な水分過多によるブランキングの抑制につながると考えられる。

(3) 発電時のガス供給によるカソード側ガス拡散層内水分挙動

①数値解析

発電時のガス供給によるカソード側ガス拡散層内水分挙動を検討する。解析の基本部分は前節(4.2.2)と同じであり、発電反応を考慮した解析を行った。なお、本解析ではサーペンタイン型1系統流路におけるガスの入口、出口を周期的に切り替えるタイプ3cの解析も行った。このガスの入口、出口を周期的に切り替えること出力が向上することは既報で報告している

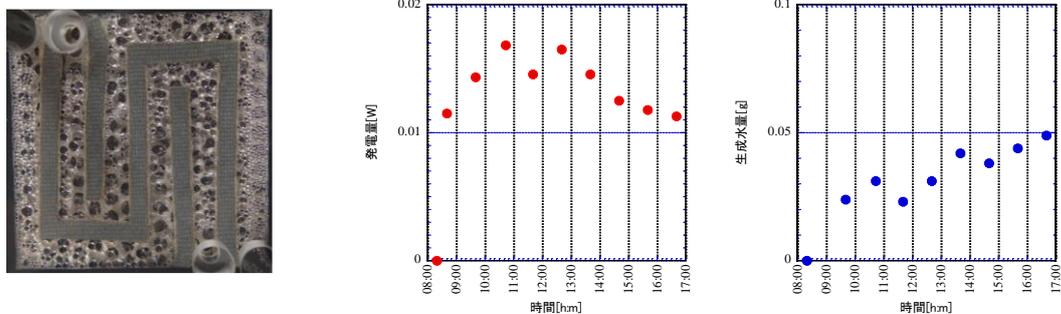


図 1 2 実験結果 (左から液水分布, 出力変化, 生成水量変化, 8 時間後)

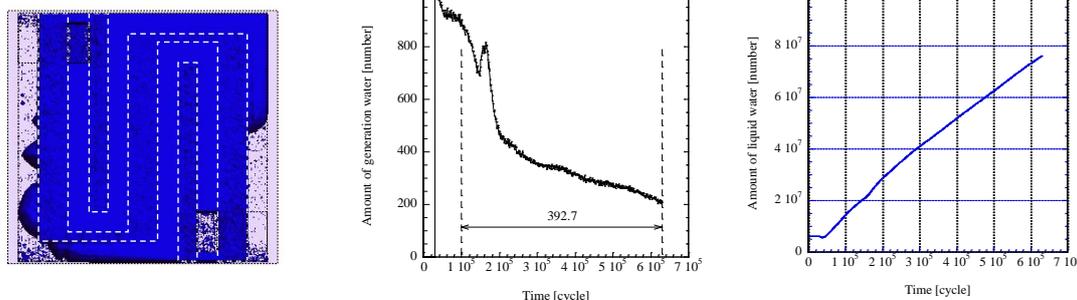


図 1 3 数値解析結果 (左から液水分布, 出力変化, 生成水量変化, $t=630000$ cycle)

(多孔性調湿リブを有する固体高分子形燃料電池の特性, 谷川洋文, 藤田隼也, 鶴田隆治, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2016 講演論文集 No.16-33 CD-ROM 査読無 2 ページ (2016)).

図 8 に発電量を模擬する定常時の生成した水蒸気量を示す. 主な解析条件は反応層空隙率 0.8, ガス拡散層空隙率 0.8, 調湿リブ空隙率 0.5, 反応確率 0.03, ガス流速は空気, 水素とも 0.4 である. なお, 本解析では相変化モデルは適用していない. サーペンタイン型 1 系統流路のタイプ 3 と比較して, サーペンタイン型 2 系統流路のタイプ 2, 2_r, 2_p は生成水蒸気量が多いことがわかる. また, サーペンタイン型 1 系統流路でガスの入口, 出口を周期的に切り替えるタイプ 3c よりも生成水蒸気量が多い. さらに, サーペンタイン型 2 系統流路で比較すると内側にガスの入口があるタイプ 2_r が最も生成水蒸気量が多いことがわかった. 図 9 に反応層内の液水分布を示す. この反応層内の液水粒子は発電反応に必要な不可欠な粒子である. 反応層内の液水分布は, タイプ 2_r では全体に且つ一様に水分が分布しているのに対し, それ以外は局所的に水分が存在している. すなわち, この水分分布の違いが生成水蒸気量に反映し, タイプ 2_r の生成水蒸気量すなわち反応量が大きくなった理由と考えられる.

次に, 流路構造体が調湿リブと多孔質リブの場合の違いを比較する. 図 10 に生成水蒸気量の時間変化を調湿リブと多孔質リブとを比較して示す. ここでは, 反応の大きい流路タイプ 2_r を対象とした. 主な解析条件は反応層空隙率 0.8, ガス拡散層空隙率 0.8, リブの空隙率は調湿リブ空隙率 0.5, 多孔質リブは構造体全てを撥水性とし空隙率は同じ 0.5, 反応確率 0.03, ガス流速は空気, 水素とも 0.4 である. なお, 本解析では相変化モデルは適用し, 液水が凝縮しやすい低温環境下での発電を模擬した. このグラフより, 調湿リブは生成水蒸気量が一定に推移しているのに対し, 多孔質リブは生成水蒸気量が時間とともに減少している. 図 11 にカソード内の液水分布を示す. 調湿リブではガス流路が確保されているのに対し, 多孔質リブは流路が液水で満たされるプラグギング (流路閉塞) が生じている. このプラグギングにより酸化ガス供給の反応層への供給が減少し, 生成水蒸気量の減少が生じたと考えられる. すなわち, 本研究における親水プレートと撥水プレートそれぞれ 50%を厚み方向に積み重ねた構造体で構成された調湿リブは燃料電池内の水分を適正にコントロールできる.

②実験

図 1 2 に発電実験で得られたカソード側の液水分布 (a), 出力変化 (b), 生成水量変化 (c) を示す. カソード側のガス流路は調湿リブ流路タイプ 2_r である. 実験は電気分解装置から発生した水素 (流量 10mL/min), 酸素 (流量 5mL/min) を供給して 8 時間行った. また比較のため図 1 3 に数値解析で得られた結果を示す. 解析条件はガス流速を空気, 水素とも 0.15 とした以外は前述と同じである. カソード側の液水による流路閉塞 (プラグギング) の様子とそれに伴う出力低下, 生成水の増量ともに数値解析結果は定性的ではあるが発電実験を再現しており, 前述の数値解析によって得られた, 調湿リブの効果, 最適流路構造の妥当性を裏付けるものと考えられる.

以上, 固体高分子形燃料電池のさらなる出力アップとシステムの簡素化のための水分管理技術として, カソード側のガス流路を, “調湿効果を有し勝手に余剰生成水を回収し, さらに酸化ガスの加湿に利用” する多孔性調湿素材で構成された固体高分子形ウオーターフリー燃料電池を開発と小型化・高性能化の検証を目的とした実験と数値解析から, 多孔性調湿素材としては繊維系の調湿素材が適しており, また流路構造としては, サーペンタイン型 2 系統流路で内側にガスの入口があるタイプ 2_r が最も出力が高くなる可能性があることがわかった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------