

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360097

研究課題名(和文) 液水分布制御形式ガス拡散層による固体高分子形燃料電池の高機能・高性能化

研究課題名(英文) Improvement of polymer electrolyte fuel cell performance using gas diffusion layer with wettability distribution for water distribution control

研究代表者

宇高 義郎 (Utaka, Yoshio)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50114856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：良好な酸素供給を実現するため、燃料電池の生成液水を制御するため、ぬれ性の異なる部分を交互配置させる形式のガス拡散層構造(Hybrid GDL)を提案し、PEFCの高出力密度化を図ることを目的とする。高輝度放射光によるHybrid GDL内部の液水分布の可視化と酸素拡散係数の同時計測を実施し、均一なぬれ性構造と比べて、含水状態においてHybridGDLの酸素拡散特性が向上することを明らかにした。その結果を基に、Hybrid GDL構造およびmic rogrooveを付与するガス流路との組み合わせにより、実際の200mm長のPEFCにより性能向上が確認された。

研究成果の概要(英文)：The objective of the study was to improve the PEFC performance with newly proposed hybrid GDL, in which different wettability areas were alternately arranged. It was shown that the apparent oxygen diffusivity was increased by using hybrid GDL in comparison with the normal GDL, elucidating the characteristics by the simultaneous measurement of oxygen diffusivity and visualization of water distribution by X-ray tomography. On the basis of those results, the improvement of the actual PEFC with parallel gas channels of 200 mm long was achieved with the combination of hybrid GDL and microgrooves in gas channels.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池 ガス拡散層 物質伝達 表面張力 ぬれ性 拡散 X線ラジオグラフィ

1. 研究開始当初の背景

PEFC カソード側では、反応ガスの酸素はセパレーター・ガス流路から空隙寸法が 10 ミクロンオーダーの微細径多孔体であるガス拡散層(GDL)を介して触媒層に輸送され、生成された水分は酸素と対向してガス流路に排出される。GDL 内物質輸送現象の主形態であるガス拡散はセルの発電性能に強く影響し、低加湿・高温条件下では電解質のプロトン伝導性低下を招くドライアウト、高加湿・高電流密度条件下の GDL 内で生成液水が酸素輸送を阻害してセル電圧の低下を招くフラッディング現象などが挙げられる。ガス流路入口部ではドライアウト、出口ではフラッディングが現れやすい。それらは主要な発電抵抗を形成するため、PEFC セル性能向上には現象理解に基づく GDL の液水制御方法の進展が全世界的な重要課題として位置づけられている。

申請者らは、フラッディングとドライアウト特性を高次元で両立させ、GDL 液水制御機能の格段の向上による濃度分極低減を図ることの可能な新規 Hybrid GDL 構造を提案した。ぬれ性が異なる微細多孔体を酸素透過と垂直方向に交互に隣接させる構造を GDL に付与することで、液水表面張力差圧に基づく液水移動・分布の構造的偏在化を実現し、液水の存在とともに、酸素拡散経路を適切に保つ。そのための液水制御機能 Hybrid GDL を実現し、固体高分子型燃料電池(PEFC)の高機能化・高出力密度化を図る。

これまで、実際に使用されている GDL とは、材質・寸法は異なるが模擬的試料を用いた予備的研究において、ねらいとする作動原理を実証してきた。例えば、液水含有率 S_a が 20% において、Hybrid 構造では、一様なぬれ性を持つ Single 構造の約 5 倍の有効酸素拡散係数を有していることが示されている。

国内外において、GDL の一様なぬれ性変化など、材質性質との関係について研究されてきているだけで、湿分存在下の酸素拡散特性も申請者らが最近になって明らかにしたもので、さらに、本研究の分布構造付与形式液水制御の提案は他に見られない。

2. 研究の目的

ぬれ性の異なる微細多孔体を隣接分布配置させる形式の、液水移動制御可能なガス拡散層(GDL)の新規構造(Hybrid GDL)を提案する。液水管理機能を格段に向上させて濃度分極の低減を図り、固体高分子型燃料電池(PEFC)の高機能・高性能化を実現する。申

請者らが開発した酸素拡散係数測定法と液水可視化手法を高精細化し、液水存在下の Hybrid GDL における酸素透過機構と特性を明らかにする。さらに、新 Hybrid GDL 利用の膜電極接合体(MEA)構造を構築し、PEFC スタックの発電特性評価により液水分布制御形式 Hybrid GDL の有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 本研究の基礎となる実際の PEFC スタックに適用可能な新形式の液水移動・分布制御形式の微細多孔体構造を有する GDL(新 Hybrid GDL)の考案・設計・製作を行う。
- (2) 従来から開発のガルバニ電池式酸素吸収体装置による酸素拡散特性測定および X 線ラジオグラフィによる液水分布可視化の高精細化を進めることにより、新 Hybrid GDL の液水移動・分布に関する基本的な特性およびそのメカニズムを学術的に追究する。
- (3) 膜電極接合体(MEA)への適用および実際の PEFC を製作することにより、実性能評価を実施し、新 Hybrid GDL の有効性を検証する。

4. 研究成果

ぬれ性の異なる微細多孔体を隣接分布配置させる形式の、液水移動制御可能な GDL の新規構造(Hybrid GDL)を提案し、Hybrid GDL 利用の膜電極接合体構造を構築し、PEFC の高機能化・高出力密度化を図ることを目的とし、以下の事項を検討した。

- (1) 実際の PEFC に適用可能なぬれ性分布を付与する形式の GDL として、2 種類の新 Hybrid GDL を設計・製作を提案した。一つは、単一材料の平織りのクロスタイプの縦糸および横糸として、炭素繊維およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)繊維をそれぞれぬれ性および撥水性素材として選定し、GDL を構成させた。他に、GDL として実用されている炭素ペーパータイプ GDL に撥水部分を分布させた。その結果、クロスタイプの場合には PTFE 繊維方向と液水移動を生じさせたい方向とが異なることから、液水移動が得にくかったが、ペーパータイプにおいては、それらの方向が適切のため、液水移動を生じさせやすいことを明らかにした。

(2) 電気化学反応を利用するガルバニ電池式酸素吸収体装置を微細多孔体GDLの酸素拡散特性の測定に利用してきたが、未だ十分な高精度計測は可能となっていなかった。GDLの拡散抵抗が非常に小さいため、従来にない高精度化を要求されるという条件の厳しい乾燥状態のGDL単層で、有効酸素拡散係数を±20%の精度をもって計測できる手法の構築を行った。測定系における誤差要因を詳細に検討し、測定精度の向上を実現することができた。

(3) 上記の試料について、高輝度放射光施設 (SPring-8)の放射光 X線ラジオグラフィーによるMPLを塗布したGDLへHybrid構造を適用し、GDL内の液水可視化と上記(2)の高精度酸素拡散係数測定の同時計測を実施し、Hybrid構造のGDLに関する液水分布と酸素拡散特性の関係について考察した。その結果、酸素拡散特性の変化とCT画像の観察結果は良く対応していた。また、MPLを塗布したHybrid GDLは、MPLを塗布していないHybrid GDLと類似の傾向を示し、撥水部分からぬれ部分に液が引き込まれることによると考えられる液水分布の偏りがみられた。さらに、MPLを塗布したHybrid GDLは、均一なぬれ性を持つGDL単体と比較すると、含水状態において酸素拡散特性が大幅に向上することが分かった。

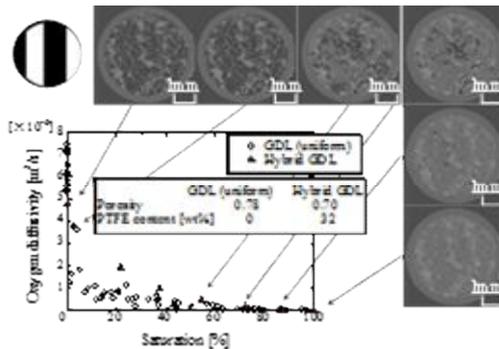


図1 Hybrid GDLの酸素拡散特性と高輝度放射光による可視化

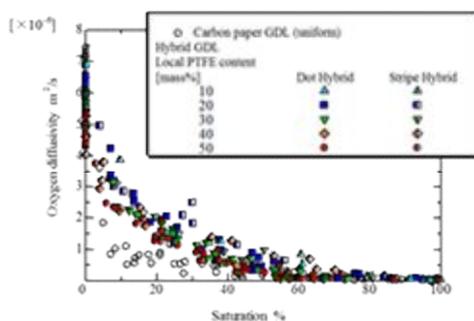


図2 Hybrid GDLの有効酸素拡散係数と液水飽和度

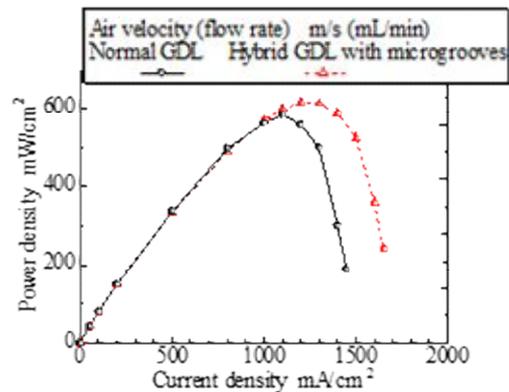


図3 Hybrid GDLとmicrogrooveの組み合わせによる出力特性の向上 (空気流速6m/s、セル温度70C、相対湿度70%)

PTFE濃度の影響などについてさらに実験的に明らかにした。

以上の新 Hybrid GDL における酸素拡散特性と液水可視化の同時計測の検討結果に基づいて、良好な性能を示すパラメータ条件における新 Hybrid GDL 構造およびまた別に提案の microgroove を付与したガス流路との組み合わせを採用した新たな MEA の構築を行い、その MEA を組み込んだ実際の PEFC スタックを製作し、その発電特性を評価した。図 3 に示すように、本研究のねらいである PEFC の性能向上を実現可能であることが確認された。

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11件)

Koresawa, R. and Utaka, Y., Water control by employing microgrooves inside gas channel for performance improvement in polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 査読有, (in press).

Utaka, Y., Okabe, A. and Omori, Y., Proposal and Examination of Method of Water Removal from Gas Diffusion Layer by Applying Slanted Microgrooves inside Gas Channel in Separator to Improve Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, *Journal of Power Sources*, 査読有, Vol. 279 (2015), 533-539. (doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.050)

Koresawa, R. and Utaka, Y., Improvement of Oxygen Diffusion Characteristics in Gas Diffusion Layer with Planer-distributed Wettability for Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 査読有, Vol.271 (2014), 16-24. (DOI:

10.1016/j.jpowsour.2014.05.151)
Koresawa, R. and Utaka, Y., Precise measurement of effective oxygen diffusivity for microporous media containing moisture by review of galvanic cell oxygen absorber configuration, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 査読有, Vol.76, (2014), 549-558. (DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.05.005)
Fukuda, T. and Araki, T., "Numerical Analysis Considering the Effects of Liquid Water on PEMFC Unsteady Performance", ECS Transaction, 査読有, Vol. 64 (2014), No.3, pp. 581-592. (DOI: 10.1149/06403.0581ecst).
荒木 拓人, 固体高分子形燃料電池内の液水分布状態可視化と非定常発電特性, 燃料電池, 査読有, Vol. 13, No. 3, (2014) pp. 9-13.
岡部晃, 宇高義郎, 固体高分子形燃料電池における壁面傾斜マイクログループを用いたガス拡散層からガスチャネルへの排水性向上, *日本機械学会論文集(B編)*, 査読有, 79 巻 805 号, (2013), 1866-1874. (DOI:10.1299/kikaib.79.1866)
Takanori Fukuda, Akira Sato and Takuto Araki, Numerical Analysis of PEMFC Unsteady Performance Considering Water and Thermal Transport, ECS Transaction, 査読有, Vol. 58, issue 1, (2013) pp. 1113-1123. (DOI:10.1149/05081.1113ecst)
是澤 亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ぬれ性分布を有するPEFC用ガス拡散層における酸素拡散促進と撥水材 PTFE 含有量の影響, *日本機械学会論文集(B編)*, 査読有, 79 巻 801 号, (2013), 1038-1050. (DOI :10.1299/kikaib.79.1038)
是澤 亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた多孔質体における酸素拡散係数測定の高精度化, *日本機械学会論文集(B編)*, 査読有, 77 巻 783 号, (2011), 2191-2199. (DOI :10.1299/kikaib.77.2191)
是澤 亮, 大徳忠史, 宇高義郎, 上杉健太郎, ぬれ性分布を利用した固体高分子形燃料電池用ガス拡散層における液水分布の可視化と酸素拡散係数の同時計測, *日本機械学会論文集(B編)*, 査読有, 77 巻 782 号, (2011), 2019-2027. (<http://doi.org/10.1299/kikaib.77.2019>)

[学会発表](計 2 3 件)

Utaka, Y., Araki, T., Matsumoto, H., Munakata, T., Ito, H., Someya, S., Nakano, A., Zhang, J. and Wang, S., Development of Water Management Techniques for Each Component of a PEMFC, The 25th International

Symposium on Transport Phenomena (ISTP-25), C11-142, Fuel Cells and Battery Technology, 査読有, (2014), Krabi, Thailand.

Koresawa, R. and Utaka, Y., Control of Effective Oxygen Transfer Characteristics in Gas Diffusion Layer with Moisture for PEFC, Proceedings of Int. Symp. on Convective Heat and Mass Transfer, 査読有, CONV-14-172 (2014).

樋口勝, 赤井勇樹, 峰岸泰之, 荒木拓人, 運転条件が PEFC 内水部輸送形態へ与える影響に関する数値解析, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, C132, OS 水素・燃料電池・二次電池 3, 2014/05/21, アクトシティ浜松.

Koresawa, R., Hozumi, Y. and Utaka, Y., Effect of Hydrophobic Polymer Concentration of Hydrophobic Region in Hybrid Type Gas Diffusion Layer on Apparent Oxygen Diffusivity, JSSUME2014, 2014 年 8 月 16 日 横浜市開港記念会館.
是澤亮, 今井貴司, 宇高義郎, 新形式液水制御方式による固体高分子形燃料電池の特性向上の検討, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2014, 講演番号 H124, 2014 年 11 月 8 日, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス

峰岸泰之, 宮川聖史, 荒木拓人, 温度分布と凝縮速度に着目した PEMFC 内の熱物質輸送および電気化学反応の連成解析, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2014, H122, OS-4 燃料電池・二次電池関連研究の新展開(2), 2014 年 11 月 8 日, 芝浦工業大学

Watanabe, K. and Araki, T., Effects Of Water Distribution Modes on Gas Diffusivity in PEMFC Gas Diffusion Layer, The 25th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-25), 査読有, C11-88: Fuel Cells and Battery Technology, 2014 年 11 月 5 日, Krabi, Thailand.

Koresawa, R., Daitoku, T. and Utaka, Y., Improvement of effective oxygen diffusivity measurement in microporous media with moisture using a galvanic cell oxygen absorber, 8th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics, 査読有, 1f.4 (2013).

岡部晃, 宇高義郎, PEFC における傾斜マイクログループを用いた微細多孔体からガスチャネルへの排水性向上, 第 50 回伝熱シンポジウム講演論文集, ウェスティンホテル仙台, 2013 年 5 月 29 日

是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ガルバニ電池酸素吸収体を用いた微細多孔質体の有効酸素拡散係数の測定精度の向上, 第 50 回伝熱シンポジウム講演論文集, ウエ

ステインホテル仙台, 2013年5月29日
西田洋介, 吉原圭亮, 荒木拓人, PEFC 用 GDL 内液水分分布モードの可視化および拡散抵抗の数値解析, 第50回伝熱シンポジウム, A113, ウェスティンホテル仙台, 2013年5月29日

樋口勝, 荒木拓人, 堀内悠平, MPL および相変化を考慮した非等温球状アグロメレートモデルによる性能解析, 第50回伝熱シンポジウム, A114, ウェスティンホテル仙台, 2013年5月29日

是澤亮, 宇高義郎, 固体高分子形燃料電池用ガス拡散層内液水移動制御による物質移動促進とガス拡散層内の液水分布の可視化, 日本機械学会年次大会講演論文集, J031028, 岡山大学, 2013年8月9日

Takuto Araki, Visualization of water droplets distributions inside PEMFC GDL, Japan-Korea Joint Seminar on Heat Transfer VII, Fukuoka University, Fukuoka, Japan, 18th Nov. 2013

樋口勝, 赤井勇樹, 荒木拓人, MPL クラックを考慮した二相流 PEFC アグロメレートモデルによる発電性能解析, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2013, I134, 弘前大学, 2013年10月19日

堀内悠平, 杉本俊樹, 荒木拓人, MEMS センサーを用いた固体高分子形燃料電池内の in-situ 湿度測定, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2013, I144, 弘前大学, 2013年10月19日

Koresawa, R., Daitoku, T. and Utaka, Y., Enhancement of oxygen transfer by controlling liquid water movement in gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells, Proc. of 23rd International Conference on Transport Phenomena, 査読有, No.123 (2012).

Koresawa, R., Daitoku, T. and Utaka, Y., High precision measurement of apparent oxygen diffusion coefficient in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell using galvanic cell type oxygen absorber, Proc. of 22nd International Conference on Transport Phenomena, 査読有, TN35 (2011).

Koresawa, R., Daitoku, T., Utaka, Y. and Uesugi, K., Simultaneous measurement of oxygen diffusivity and visualization of moisture distribution in gas diffusion layer with wettability distribution for improvement of polymer electrolyte fuel cell performance, Proc. of 22nd International Conference on Transport Phenomena, 査読有, TN36 (2011).

Utaka, Y., Hirose, I. and Tasaki, Y., Moisture control in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell: investigation of water distribution by

X-ray radiography and oxygen diffusivity measurements in a new microporous media, Minsk International Seminar, Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources, 査読有, (2011), pp.263-270.

〔図書〕(計 1件)

宇高義郎, 大徳忠史, 是澤亮, Spring-8 の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発, 第3章燃料電池, 5 固体高分子形燃料電池のイメージング, Spring-8 グリーンエネルギー研究会編, シーエムシー出版 (2014) pp.138-147.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1件)

名称: 固体高分子形燃料電池

発明者: 宇高義郎, 是澤亮

権利者: 横浜国立大学

種類: 特願

番号: 2014-162935

出願年月日: 2014年8月8日

国内外の別: 国内

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

宇高 義郎 (UTAKA, Yoshio)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 50114856

(2) 研究分担者

松本 裕昭 (MATSUMOTO, Hiroaki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10251753

荒木 拓人 (ARAKI, Takuto)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 90378258

大徳 忠史 (DAITOKU, Tadafumi)

秋田県立大学・システム科学技術部・助教

研究者番号: 40452049

陳 志豪 (CHIN, Shigo)

横浜国立大学・大学院工学研究院・研究教員

研究者番号: 60611275