

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560236

研究課題名(和文) 燃料電池内部の水分量を適正に動的コントロールできる可変ガス流路の開発

研究課題名(英文) Development of the variable gas channel which can carry out dynamic control of the amount of water content inside a Polymer Electrolyte Fuel Cell

研究代表者

谷川 洋文(Tanigawa, Hirofumi)

九州工業大学・工学(系)研究科(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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で示したカソード側の酸化ガスの流動を利用し、リブの位置を変えることでガスの流動パターンを変えることのできる“可変ガス流路”やリブ素材を調湿効果のある多孔質素材とした“調湿ガス流路”等を有する固体高分子形燃料電池は、燃料電池内部の水分をその状況に応じて適切にかつ動的に生成水をコントロールでき、固体高分子膜の乾燥抑制のための加湿器(補器)を必要としない“燃料ガスの無加湿化”を可能とする。

研究成果の概要(英文)：Water management is important in the PEFCs because the reaction between hydrogen and oxygen produces water and condensation occurs in the cathode. We have developed the variable gas channel which can change the position of the rib. In this study, numerical and experimental studies were performed to examine the water behavior and the cell performance of the PEFC with the variable gas channel. Since the rib changes the gas flow, we can suppress the dry out and enables the long-time power generation. It is confirmed that the variable gas channel can control water behavior and improve the cell performance at the dry condition of MEA.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：燃料電池 水素 可視化 熱工学 流体工学

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池の普及をさらに促進するためには、システムの簡素化・小型化が必要である。そのためには、固体高分子膜の乾燥抑制のための加湿器（補器）を必要としない“燃料ガスの無加湿化”と“発電の高電流密度化”を実現しなければならない。しかしながら、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”が発生し、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グング”が発生する。すなわち、無加湿・高電流密度での発電は、固体高分子膜の“保水”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、固体高分子膜の乾燥抑制に関しては、発電で生成した水を固体高分子膜の加湿に利用しようとする研究が報告されている。その中には、保水を目的としたMPL (Micro-Porous Layer) の発電性能に及ぼす影響を検討したもの、自己加湿形MEA (Membrane Electrode Assembly) としてWTR (Water Transfer Region) を組み込む燃料電池に関する実験、発電性能向上のための最適なWML (Water Management Layer) の製作等がある。しかし、これらの水分コントロール技術は、生成水の存在する場所や量、またその挙動に依存した受動的なものであり、発電条件によっては十分な効果が期待できない可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、カソード側の酸化ガス（酸素または空気）の流動を利用し、燃料電池内部の水分状況に応じて適切にかつ動的に生成水を制御できる方法を提案する。これは、カソード側のガス流動を決めるリブに水分調整機能を持たせるものである。

(1) 平成23年度、24年度は、排水性の高いサーペンタイン型流路と保水性の高いストレート型流路に変えることが可能な“可変ガス流路”を提案し、その生成水および出力制御効果について検討する。“可変ガス流路”は、ガス流路を構成するリブの位置をわずかに移動させることで実現する。

(2) 平成25年度は、古来より日本家屋の壁材として知られる漆喰材（珪藻土）の調湿効果が、燃料電池内の余剰生成水の動的制御ならびに積極的な加湿に利用可能ではないかと考え、ガス流路を構成するリブを珪藻土の調湿素材で成形した“調湿ガス流路”を提案し、燃料電池の水分挙動ならびに性能について検討を行う。

3. 研究の方法

本研究では実験と数値解析により、可変ガ

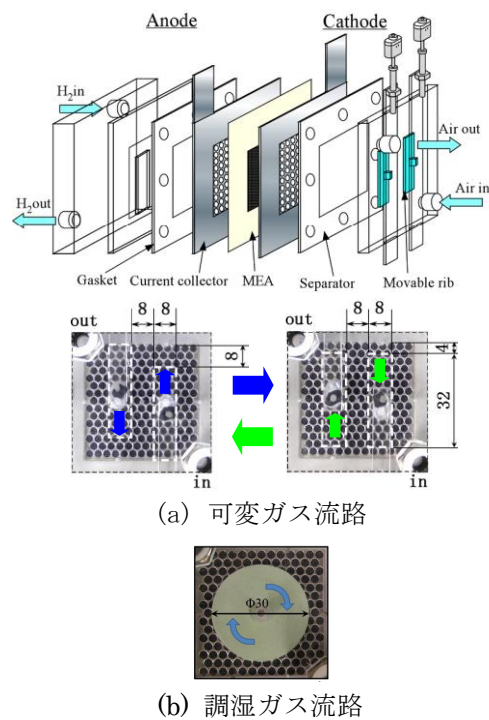


図1 固体高分子形燃料電池

ス流路および調湿ガス流路の生成水の動的制御性を検討した。

(1) 実験

①可変ガス流路 使用した固体高分子形燃料電池を図1に示す。構造は、固体高分子膜（50[mm]×50[mm]、厚さ50[μm]）とPt触媒付き電極（Carbon Cross：40[mm]×40[mm]、厚さ150[μm]、Pt担持量3.0[mg/cm²]）を一体化した膜電極接合体（MEA）を、集電板（φ2.3[mm]の孔を千鳥に配置）とガス流路を形成するリブを外部板で挟んだものである。なお、ガス流路内部や電極およびガス拡散層表面の水分挙動を観察するため、リブ及び外部板は透明なポリカーボネートで製作した。リブはカソード側のみ可動型とし、アノード側はサーペンタイン型（リブ幅8[mm]、流路幅8[mm]）で固定している。カソード側の可動リブのサイズは幅8[mm]、長さ32[mm]、厚さ1[mm]である。この左右一対のリブをそれぞれ上下に4[mm]移動することで、流路幅8[mm]のサーペンタイン型流路と、流路幅8[mm]と4[mm]のストレート型流路を選択することができる。リブの移動は、平成23年度は外部から直進式のマイクロアクチュエータを用いて行った。平成24年度はマイコンによる自動化を行った。詳細は研究成果の中で示す。

②調湿ガス流路 固体高分子形燃料電池のカソード側ガス流路部分以外は可変ガス流路と同じである。カソード側のリブは市販の珪藻土板を直径30[mm]、厚さ1.5[mm]の円形に加工したものを使用した。珪藻土の主成分は二酸化ケイ素（SiO₂）である。珪藻土は直径2~50[nm]の細孔を無数に持つ。珪藻土リブは保水性の良いと考えられる中心に設置した。ガス流路幅は最小5[mm]であ

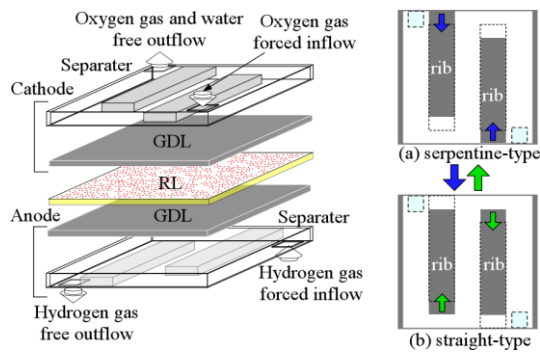


図2 解析系

る。この珪藻土リブは手動およびモータで回転させた。

③実験方法 実験は、燃料電池評価システムを用いて行った。電流密度は、発電特性から $100[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 、 $125[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 、 $212.5[\text{mA}/\text{cm}^2]$ に設定した。発電は開回路電圧を一定にした後、サーペンタイン型で電流密度を設定値まで徐々に上昇させ、その後一定として行った。燃料流量は水素 $0.1[\text{L}/\text{min}]$ 、空気 $0.2[\text{L}/\text{min}]$ とし、室温 $22[^\circ\text{C}]$ の無加湿条件とした。またカソード側外部ケースに T 型熱電対を設置して発電時の温度の時間変化を測定した。

燃料電池はカソード側を上向きにして水平に設置し、カソード側における生成水挙動をデジタルビデオカメラで撮影した。また、反応部である MEA の水分分布の測定を試みた。MEA を構成するガス拡散層などのように繊維質であれば、含まれる水分の気化によって蒸発潜熱が奪われて、その分温度が低下する。その温度低下はそこでの水分量（蒸発量）に比例するため、赤外線熱画像を用いれば非接触で温度分布から水分分布を推定できる。そこで終了時間を変えた実験を行い、終了後分解し、MEA を取り出し、恒温・恒湿室内（温度： $25[^\circ\text{C}]$ 、湿度： $40[\%RH]$ 一定）で、まず MEA の表面の水分を拭き取り、その後内部の水分が蒸発するのを防ぐため、MEA をラップで包み、発電で発生した熱を取り除くため $5[\text{min}]$ 放置する。 $5[\text{min}]$ 放置後ラップから取り出し、すみやかに赤外線熱画像装置(NEC Avio F30S)を用いて温度分布を撮影した。

(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2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。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 112 である。カソード側は、図のようにリブを移動させることで、曲がり部が2箇所サーペンタイン型流路とストレート型流路を選択可能とし、ガスの流入、流出のための開口部を2箇所設けている。ア

ノード側は、サーペンタイン型とする。なお、解析の詳細は文献[1]に記載しているので、ここでは新たに導入した発電モデルを説明する。新しい発電モデルは、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。このように反応に液水粒子を加えたところが以前のモデルとの違いである。なお本解析での性能評価法として、計算条件で与える触媒粒子数に対する生成水粒子数の比率[%]を発電効率と定義する。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）。

引用文献

[1] 谷川・宮崎・鶴田，機論(B),75-759, (2009),2286.

4. 研究成果

(1)平成23年度は、各ガス流路における初期水分量と発電特性との関連および起動限界初期水分量を数値解析と実験から調べ、無加湿、低保水状態での起動時における可変ガス流路の切り替えのタイミングとその指標を明らかにした。

数値解析において反応層内初期含水率の発電特性に及ぼす影響を見るため、図3に発電効率の時間変化をサーペンタイン型、ストレート型で比較して示す。初期含水率によって定常発電に至るまでの時間が異なるが、サーペンタイン型（図3(a)）では初期含水率 $S=0.005$ 、ストレート型（図3(b)）では $S=0.7$ を除いて定常発電時の発電効率はほぼ等しい。なお、 $S=0.005$ の場合、サーペンタイン型では発電していない。

図4に $t=9 \times 10^5 [\text{cycle}]$ のカソード側液水分布を示す。色の濃い部分が液水である。 $S=0.005$ のストレート型（図4(a)）では、リブ下やリブ間のガス拡散層や反応層内に液水が存在しているが、 $S=0.005$ のサーペンタイン型（図4(b)）では、ガス拡散層や反応層に液水がほとんど確認できない。すなわち、サーペンタイン型においては、 $S=0.005$ ではドライアウトが発生する。しかし、ストレート型では酸化ガスの偏流による保水効果でドライアウトは発生しない。ただし、この保水効果は $S=0.7$ の条件では図4(c)の液水分布から、フラッキング・プラッキング（液水が燃料の供給を阻害する現象）による出力の低下をもたらす。しかし、サーペンタイン型（図5(d)）では排水性が良いためフラッキングやプラッキングによる出力の低下は生じない。

実験において MEA の初期水分量の発電性能に及ぼす影響を見るため、初期含水率 $S=0.73$ 、 0.43 、 0.35 、 0.29 の条件で電流密度が設定値

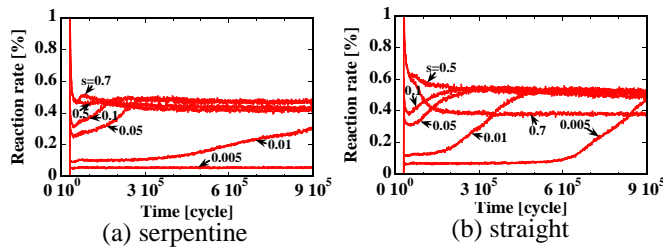


図3 発電効率の時間変化(数値解析)

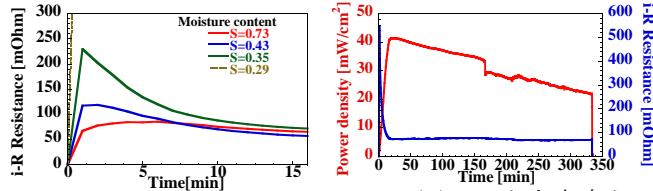


図5 セル抵抗の時間変動(実験: serpentine)

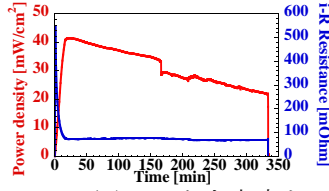


図6 出力密度とセル抵抗の時間変動(実験: straight)

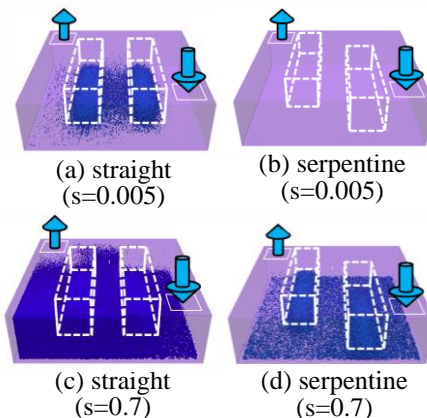


図4 水分分布(数値解析)

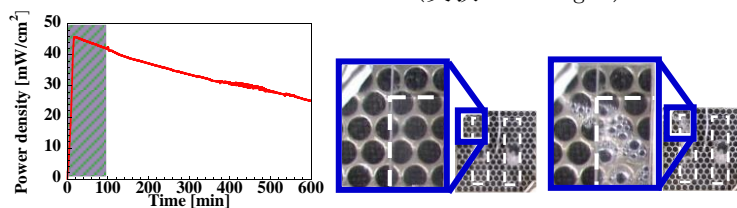


図7 可変流路実験 (straight → serpentine)

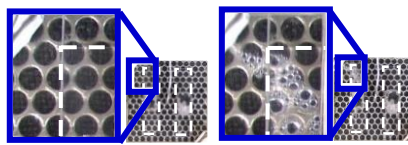


図8 カソード側の可視化画像

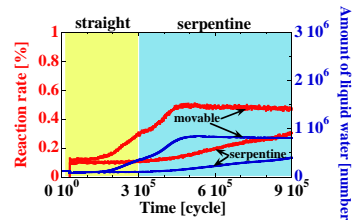


図9 可変流路数値解析 (straight → serpentine)

になるまで運転したときのセル抵抗の時間変動を図5に示す。発電開始前にセルのカソード側とアノード側の両方に0.2[L/min]の乾燥窒素ガスを流しパージさせることによって、MEAの初期含水率 S を0.73, 0.43, 0.35, 0.29と変えた。ここで初期含水率 S [g/g]は、水分を含むMEAの重量を W_w [g]、最大値 W_{max} [g]、完全乾燥時のMEAの重量を W_d [g]で無次元化している。

サーペンタイン型では、初期含水率が少なくなるに従って、運転初期のセル抵抗が増加することがわかる。なお、 $S=0.29$ では発電しなかった。サーペンタイン型で発電しなかった初期含水率 $S=0.29$ について、ストレート型で運転したときの出力密度とセル抵抗の時間変動を図6に示す。ストレート型では、開始直後よりセル抵抗が低下し発電した。なおセル抵抗は、出力がピークとなる約20分で定常となった。しかし、出力は水塊が出口を塞ぐプラグングによって334分後に0[mW/cm²]となった。以上より、セル抵抗の低下は、MEA内部の水分の増加によるものであること、また起動限界初期含水率は、サーペンタイン型よりストレート型の方が低いことが分かった。

この初期含水率 $S=0.29$ の条件において、ストレート型で発電後、サーペンタイン型に切り替える可変流路の実験結果を図7に、カソード側の可視化画像を図8に示す。なお、切り替えタイミングは、ストレート型でセル抵抗が定常になっている100分とした。ストレート型で起動すると、その保水効果で96分後にリブ下に凝縮水が観察される。その後サーペンタイン型に切り替えることで600分以

上の運転ができた。すなわち、低保水状態での起動において、可変ガス流路の切り替えのタイミングにはセル抵抗情報が有用である。

反応層内初期含水率 $S=0.005$ のストレート型でスタートし、 $t=6 \times 10^5$ [cycle]でサーペンタイン型に切り替える場合の解析結果を図9に示す。起動時をストレート型にすることで、サーペンタイン型でスタートした場合には見られなかったセル内の液水の増加が確認できる。この液水の増加後にサーペンタイン型に切替えるとサーペンタイン型起動時より早く定常発電に至った。

(2)平成24年度は、サーペンタイン型流路で発電しない初期含水率 $S=0.29$ の条件において、保水性の良いストレート型流路で起動し、MEA内部の水分を発電できるまで増加させ、その後にサーペンタイン型流路に切り替える自動化を試みた。マイコンは市販のVS-WRC003(ヴィストン株)を使用した。本報ではマイコン制御のための切り替え指標のセンサとして赤外線受光量の変化を感知する赤外線センサを使用した。平成23年度の実験において、無加湿、低保水状態で起動した際、発電初期に出口側のガス流路面が生成水によって曇ることが観察されている。そこで可視化面の曇りによる赤外線受光量変化を感知し、モータの回転を制御するプログラムを作成した。センサはガス流路面が最初に曇る出口付近に設置した。これにより本燃料電池は、マイコンで一對のモータの回転を制御し、左右一對のリブをそれぞれ上下に4[mm]直進駆動することで、流路幅8[mm]のサーペンタイン型と、流路幅8[mm]と4[mm]のストレート型を選択することができる。その

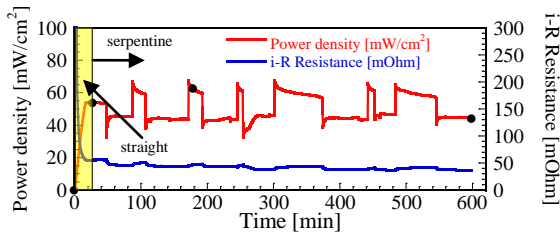


図 1.0 出力密度と i-R 抵抗の時間変化 (自動可変ガス流路)

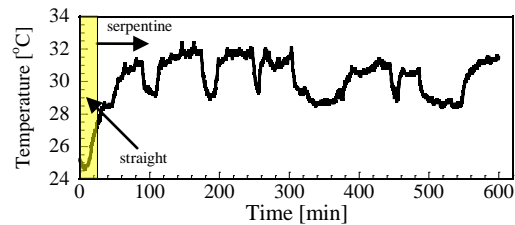


図 1.2 カソード側ガス流路中央部の温度の時間変化

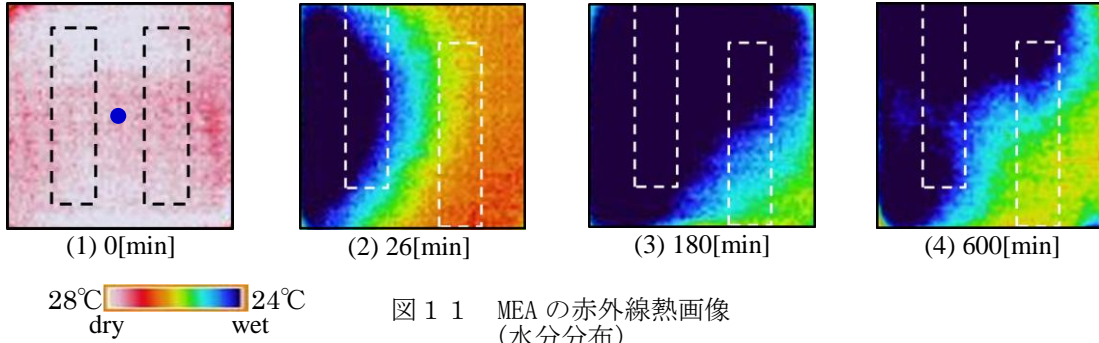


図 1.1 MEA の赤外線熱画像 (水分分布)

結果、赤外線センサが発電初期の曇りを感じ、プログラム制御されたマイコンによって、モータを駆動させ、ガス流路をストレート型からサーペンタイン型に変更し、長時間の発電が可能であることを確認した。この時の出力密度と i-R 抵抗の時間変化を図 1.0 に示す。ガス流路をストレート型からサーペンタイン型に変更した時間は、発電開始後 26[min]であった。これは燃料電池の内部抵抗 (i-R 抵抗) が発電時の定常値まで低下するまでの時間とほぼ一致している。その後ブラッキングによる出力の変動はあるものの 600[min]以上発電を継続した。図 1.1 に MEA の赤外線熱画像 (水分分布に相当) を各時間で比較して示す。発電開始直後は水分分布は観察されないが (図 1.1 (1)), 切替え時は出口側流路位置の水分が増加しているのがわかる (図 1.1 (2))。この MEA の水分の増加で燃料電池の i-R 抵抗が低下して発電が可能となり定常発電に至ったと考えられる。なお、本実験では、サーペンタイン型流路で発電中にブラッキングによる出力の変動が発生した。出力が高い時 (図 1.1 (3)) と低い時 (図 1.1 (4)) の水分分布 (熱画像) を比較すると、出力の高い時 (図 1.1 (3)) の方が反応面全体に広く水分が分布していることがわかる。図 1.2 にカソード側ガス流路中央部 (図 1.1 (1) 参照) の温度の時間変化を示す。出力が高い時は、カソード側ガス流路中央部の温度は低く、出力が低い時は、そこでの温度が高くなっていることがわかる。この温度変動から酸化ガスは、出力の高い時はガス流路に沿って蛇行し流路全体を流れているが、出力の低い時はブラッキング部をショートカットして中央のガス流路を流れずに出口に向かっていくと推察できる。このガス流動の変化が出力ならびに MEA の熱画像の変化に表れたものと考えられる。なお、本来排水性の良いサーペンタイン型流路での発電時においてブラッキングが生じたのは、可変ガス

流路切替え時の摩擦抵抗を少なくするため、ガス流路を形成するリブと、それを挟む集電板と外部ケースとのクリアランスを少し大きくしたことによる排水性の低下が理由であると考えられる。

(3)平成 25 年度は、調湿ガス流路の生成水動的コントロール性を調べた。珪藻土リブを組み込んだ燃料電池を低電流密度 ($125[\text{mA}/\text{cm}^2]$) で発電を行い、その結果を図 1.3, 図 1.4 に示す。図 1.3 が出力の時間変化, 図 1.4 がカソード側リブ下および流路の水分可視化写真である。リブを回転せずに固定した場合、開始から約 140 分頃にリブの上部および出口側に水が溜まりブラッキングが生じた (図 1.4 (a))。これにより出力の低下と変動がみられた (図 1.3)。そこで出口側の水を水の溜まっていない入口側に持っていくようにリブを 180° 回転させてみた。回転周期はリブの出口側に水が現れる $10[\text{min}]$ とした。その結果、出口側に溜まった水は回転毎に入口側で乾燥し、ブラッキングは発生せず出力の低下が抑えられ、安定した出力を維持することを確認した。発電終了後の MEA の熱画像を図 1.5 に示す。MEA 内部の水分分布を比較してみると、回転させない場合と比較して入口側と出口側の急激な水分差が抑えられていることがわかる。このことから、リブの回転はブラッキングの抑制に効果的であると考えられる。

次に、高電流密度 ($212.5[\text{mA}/\text{cm}^2]$) で発電を行った、出力の時間変化を図 1.6 に示し、発電時の水分分布を図 1.7 に示す。リブを回転させない場合、出力は時間と共に低下し、またセルの温度は時間と共に上昇している。この傾向からこの出力の低下はドライアウト (MEA の乾燥) によるものだと考えられる (1)。これに対し、リブを回転させた場合 (出力低下時)、出力は低下するものの、無回転時と比較するとセルの出力が一時的に上昇し出力の低下は抑制された。また、セルの温度上

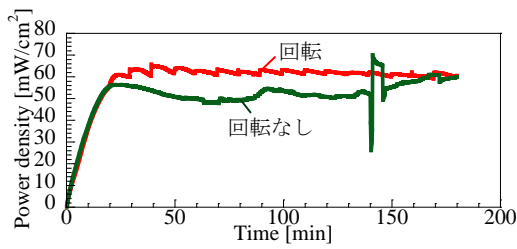
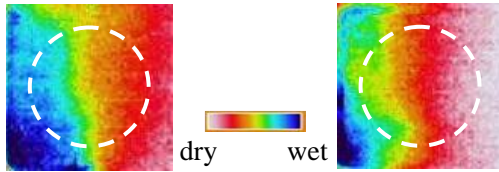


図 1 3 出力の時間変化



(a) 回転なし (b) 回転

図 1 5 MEA の熱画像(水分分布)

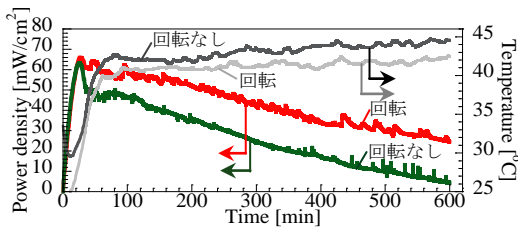
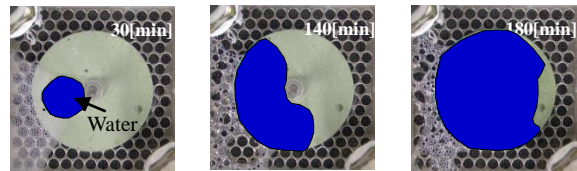
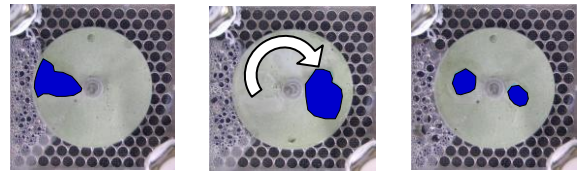


図 1 6 出力と温度の時間変

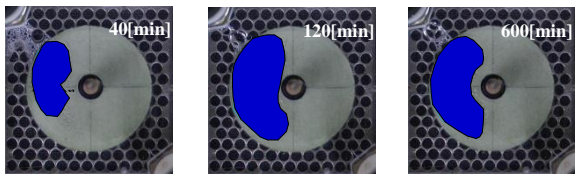


(a) 回転なし

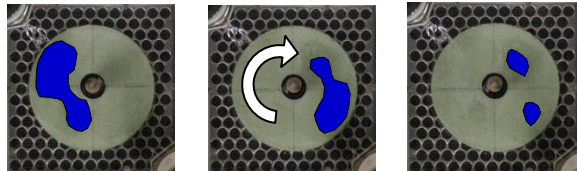


(b) 回転前 (c) 回転 (d) 回転後

図 1 4 カソード側水分分



(a) 回転なし



(b) 回転前 (c) 回転 (d) 回転後

図 1 7 カソード側水分分

昇も抑制されている。水分分布をみると、回転させない場合 (図 1 7 (a)), 出力の低下はドライアウトの傾向を示しているが、珪藻土リブには 600[min]後も水分が確認できる。これに対し、リブを回転させた場合は、低電流密度での発電と同様に、出口側に溜まった水は回転毎に入口側で乾燥している。リブを回転させることで出力低下が抑制されるのは、無回転時に生じた発電に寄与しない余剰水 (図 1 7 (a)) が、回転させることで、入口側で気化 (潜熱放出) し加湿に利用されたためと考えられる。

本研究で示したカソード側の酸化ガス (酸素または空気) の流動を利用し、発電によって生じた生成水を制御する方法は、燃料電池内部の水分をその状況に応じて適切にかつ動的に生成水を制御でき、固体高分子膜の乾燥抑制のための加湿器を必要としない“燃料ガスの無加湿化”に有用な方法である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ①谷川洋文・犬丸健太・鶴田隆治, 第 51 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM 版 (2014), 2014 年 5 月 21 日, 浜松市
- ②谷川洋文・犬丸健太・鶴田隆治, 第 50 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. I (2013), 22-23, 2013 年 5 月 29 日, 仙台市
- ③谷川洋文・池田裕介・鶴田隆治, 第 49 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. II+III (2012), 347-348, 2012 年 5 月 31 日, 富山市

[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: 谷川洋文, 鶴田隆治

権利者: 国立大学法人九州工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-99781

出願年月日: 平成 26 年 5 月 13 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 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: 8 0 1 9 7 5 2 4

(3) 連携研究者

鶴田 隆治 (TSURUTA, Takaharu)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 3 0 1 7 2 0 6 8