

PEFCの水の挙動に関する複合的観測

村 橋 俊 明*・三 本 卓 実**

Study of water management in PEFC by the combined measurements of visualization and current distribution

Toshiaki Murahashi and Takumi Mitsumoto

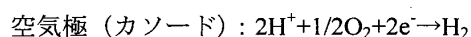
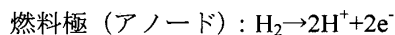
Measurements of water droplets in the PEFC cathode and of current distribution were carried out simultaneously. Visualization of water droplets was observed using an optical cell. When oxygen utilization rate was increased from 40% to 80%, the transition point from the gas phase flow to the two phase flow moved to the cathode inlet. Under the exactly same experimental condition, current distribution was measured simultaneously using the specially modified optical cell. The current near the cathode inlet increased when oxygen utilization rate was increased but it was decreased near the cathode exit. The decrease of the current near the exit was due to the decrease of partial pressure of oxygen and also due to the flooding at the cathode under the high utilization of oxygen.

1 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) は、ここ数年の間に研究が活発に行われてきており、特に家庭用燃料電池は現在、全国で大規模な実証試験が進められていて我々にも身近な存在になりつつある。燃料として使われているのは主に都市ガス、プロパン、最近では灯油も使われており、これらを改質して水素を取り出し燃料としている。燃料電池の実用化への課題としてはコスト、電解質膜の耐久性、そして、水管理があげられている。我々はこれまで水管理の問題としてセル内の水の動きを可視化セルを用いてさまざまな実験条件で特性や劣化状況を測定し、同時にセル内の水滴分布を観測することを行ってきた。^{1~10)} これによってセル面内の水の蒸気圧分布が明らかになり、また2次元セルモデルを構築しその結果と実験とのよい一致を確認した。可視化観察はこのようにセル内の水の挙動を目に見える形で明らかに出来る点で優れた研究ツールであることを実証できたが限界もある。すなわち、可視化セルによる観測はセル面内の水の蒸気圧分布に関する情報が得ることが出来るが電極内部の水の存在量までは分からない。そこで設計した可視化セルを改造し電流分布も同時に測定できるようにして可視化での水滴分布と電流分布の情報を合わせることで、水の挙動をより詳しく検討した。

2 固体高分子形燃料電池について

固体高分子形燃料電池の基本原理は水素と酸素を反応させることによって電気を作り出すもので水の電気分解の逆反応である。電池内のアノード、カソードでは以下のような反応が起こる。



* 電気電子工学科 ** 電気工学専攻院生

アノードへ供給した水素は触媒反応によりイオン化し、電子を放出し自らはプロトンイオンとなる。電子は外部回路をとおりカソードへ流れる。また、電解質膜は電子を通さず、プロトンしか通さない膜を用いているので H^+ は電解質膜を通りカソード側へと移動する。カソード側に酸素を供給すると外部回路から移動してきた電子と電解質からきた水素イオンが反応して水が生成される。

3 燃料電池内の水管理問題

Fig.1 に PEFC 内における水の移動について示す。燃料電池に用いられている高分子電解質膜は、水分を含んだ状態でないとイオン導電性が低いため水素側、酸素側に水蒸気を含ませた状態で運転を行う。電池内での水の挙動はまず燃料極から空気極に向けて水素イオンが移動しこれに伴って水分子も移動する。これを電気浸透と呼ぶ。一方の空気極側では電池反応により水が生成され電気浸透水も来るため水分濃度が高くなる。これによりアノードとカソード間に水分の濃度勾配ができ、今度は逆に空気極側から水素極側へと水が拡散する。これは逆拡散と呼ばれる。このように、セル内部では非常に複雑な水の動きがある。したがって、この水の動きを適切に管理しないと燃料極、空気極、電解質膜に多大な影響を及ぼす。電解質膜がドライな状態になると膜にピンホールが生じる。これは電気浸透現象によって燃料極側で起こり易い現象で、一方、空気極側で生じやすいのはセルに供給される水分や電池反応による生成水が凝縮し電極内の細孔を塞いでしまい、反応ガスの拡散が阻害されてしまう、フラッドイング (Flooding) と呼ばれる現象が起き、急激なセル特性の低下に繋がる。

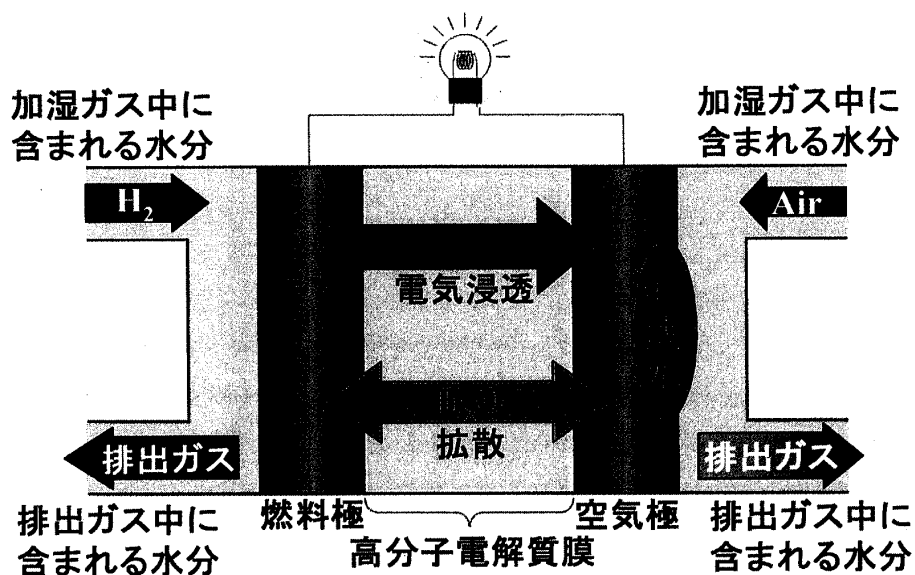


Fig.1 PEFC 内の水の動き

4 可視化による水滴分布観測と電流分布測定への複合化

Fig.2 に我々が設計した可視化セルから電流分布測定ができるよう改造したセルの図を示す。左側に示す可視化セルは、真ん中に MEA（膜電極接合体）がありこれを挟むようにアノード側の流路板にはカーボン板を使用しその背面にセル温度を管理するために温水循環装置を使用している。カソード側には、電極背面の流路板に水の分布を見るために透明なアクリル板を用いることによって可視化観測を可能にしている。従来、可視化観測では図のアクリル板と集電板との噛み合わせ部分の微細な隙間によりガスの周囲への漏洩が生じてセル特性が低下してしまい、従来のセル特性を得ることが困難であった。しかし、我々の設計では非常に精密加工を企業の協力によって行うことが出来、通常のセル特性と変わらないセル特性が得ることができた。最近では可視化による研究が盛んに行われるようになり、本研究の optical な方法に限らず、中性子線や MRI を用いた方法も開発されてきている。¹¹⁻¹⁹⁾ Fig.2 の右図は本研究の目的である可視化と電流分布測定の同時複合観測が可能なセル構成を示す。従来、電流分布観測に関してはカソードまたはアノードの流路版や集電板をセグメント化した集電ポート設け測定する手段が多用されていたが、今回、我々は可視化の精密加工の技術を用いてアクリルのウェブ部に微細な集電子を埋め込むことにより主にカソード側のガス拡散層（GDL）の背面から直接電流を集電子から測定できるようにした。これによって電流の横方向への逃げを最小化することが出来る。集電子はアクリル板の流路間 1mm に 0.6mm の集電子が 16 本埋め込んである。電流を測定するためにセルと測定装置との間にシャント抵抗（1mΩ）の抵抗を用いて、スキャナー、ナノボルトメータで測定を行った。

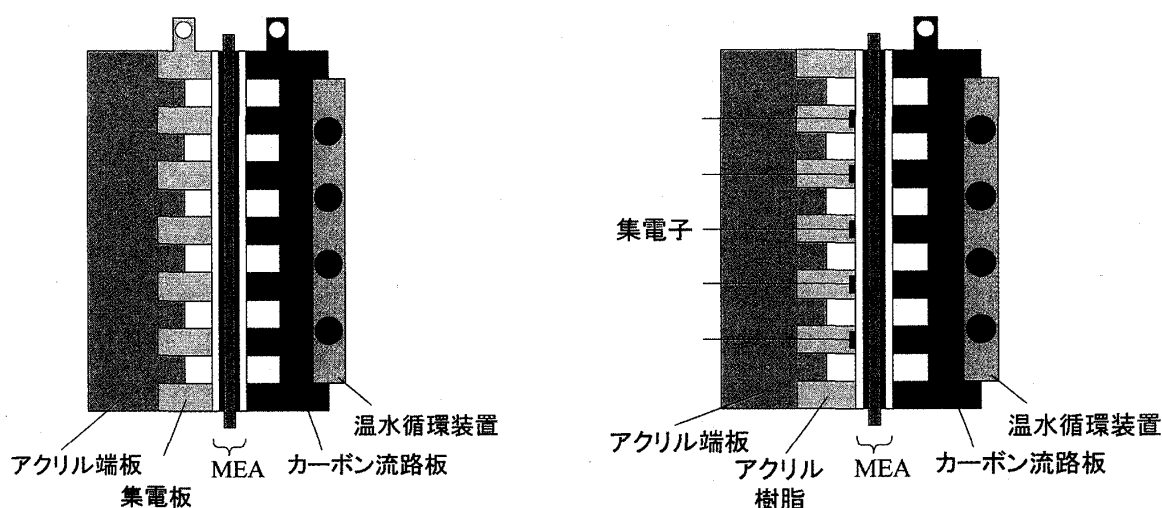


Fig.2 可視化と電流分布測定の複合化

5 酸素利用率依存性における可視化と電流分布

5. 1 実験目的

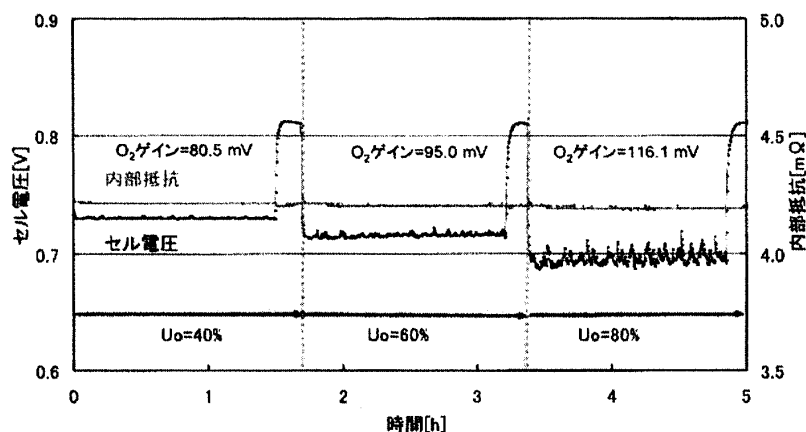
実際に家庭用の PEFC を想定すると、酸素を供給するためにはブロウやコンプレッサーを用いて大気中の空気を供給しなければならない。この補機動力はシステム効率に大きく影響し、出来るだけ小さく抑える必要がある。一方、燃料電池の特性はカソードである空気極側特性に大きく左右され、特に空気流量を絞るとセル面内の酸素分圧が低下して特性が低くなる。そこで、意図的に酸素利用率を変更させたときのセル特性、可視化

による水滴分布、そして電流分布によって検証を行った。

5. 2 実験結果

1) セル特性による検証

Fig.3 に酸素利用率 (U_o) を変化させたときのセル特性について示す。実験条件は、図の下部のとおりである。酸素利用率は左から 40、60、80% と変化させていった。利用率の上昇に伴い、セル電圧は低下し、かつ電圧変動が大きくなり、 O_2 ゲインも 80.5、95.0、116.1mV と徐々に増加していった。ここで、可視化セルを使用しているが図に示したようにセル電圧は 700mV 以上がえられており、通常のセル電圧と変わらない特性が出ていることが分かる。



$T_{cell}=70[^\circ C]$ $T_{huma}=65[^\circ C]$ $T_{hume}=65[^\circ C]$ $U_f=70[\%]$ $I_{cd}=300[mA/cm^2]$

Fig.3 酸素利用率依存性と O_2 ゲイン

2) 可視化による水滴分布観測の検証

Fig.4 に酸素利用率を変化させた際の可視化によるカソード側の水滴分布を示す。同図の左上がカソード入口、右下にカソード出口である。流路はシングルサーペンタインでガスのフロー方式はカウンターフロー方式で実験を行った。流路の間にある黒い部分は GDL の背面になり小さな粒が水滴である。それぞれの流路の赤丸が示すのは、流路内に最初に認められた水滴位置を示しておりその位置で水蒸気と液滴が共存する 2 相流

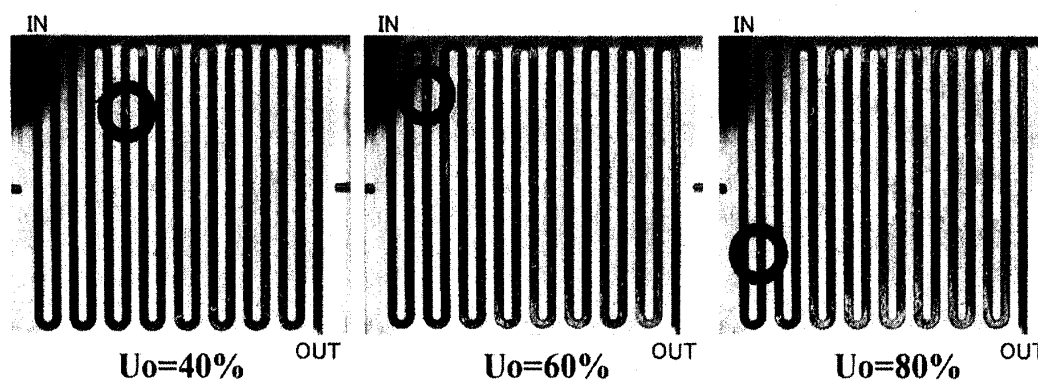


Fig.4 可視化による酸素利用率依存性

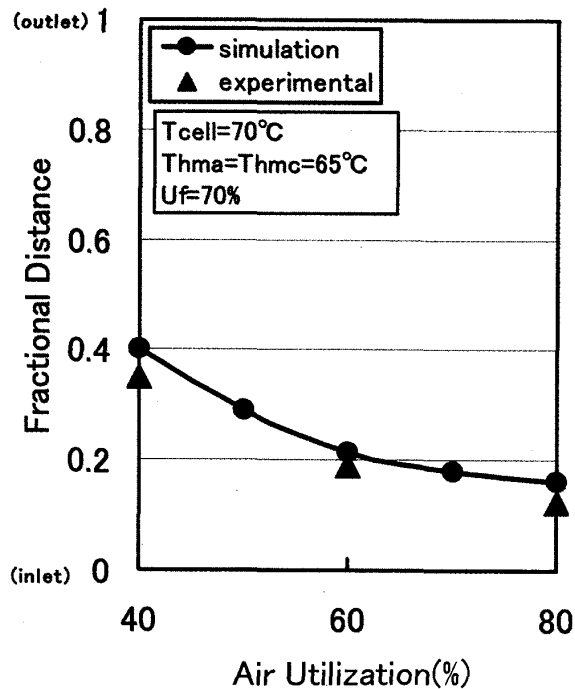


Fig.5 二相流への移行点の空気利用率依存性

状態への移行点を示している。酸素利用率が 40%の状態では入り口から 1 / 3 付近に水滴が見られるのが分かる。利用率を 60%と上げると入口側へと移動し、80%に上げるとほぼ全面に水滴が認められるようになる。この様子をカソードの入り口から出口への距離で表したのが Fig.5 である。同図には 2 次元モデルを用いたシミュレーション計算から得た移行点も示しており、両者はよく一致しており、2 次元モデルの蒸気圧分布評価への有用性が確認できた¹⁷⁾。上述したようにこの可視化観察と同時にセル特性を計測すると利用率が 80%になるとセル電圧が若干低下し、かつ酸素ゲインが上昇する。この酸素ゲインの上昇はセル下流における水の蒸気圧の上昇、凝縮化、反応消費による酸素分圧の減少が生じて水の滞留が電極内で生じているためと推定される。

可視化観察では水滴の存在が多くなると水滴の流路閉塞によるガス圧上昇による押し出し現象が繰り返され、電極内部における水の滞留そのものは判別できない。そこでこの状態での電極の水の滞留（フラiddینگ）の程度を電流分布測定から見ることを行った。

3) 電流分布による酸素利用率依存性

Fig.6 に可視化での運転状態下で電流分布の測定を行ったものを示す。横軸が集電子番号になっており、カソード入口の 1 番から出口の 16 番になっている。そして、縦軸に各集電子の電流値を示す。酸素利用率 40%ではガス流量が多いためほぼ全体的にフラットな電流値が得られているのがわかる。しかしながら、利用率を増していき 80%の状態になると入口側の電流値が高くなり出口側の電流値が低くなっているのが分かる。

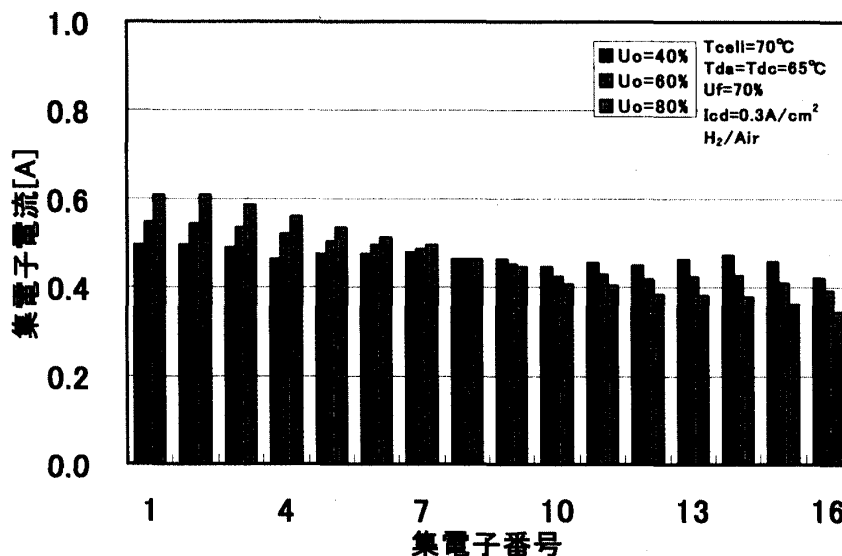


Fig.6 電流分布測定による酸素利用率依存性

5. 3 検討

セル特性に関しては、可視化セル構造でありながら通常の単セルと同等のセル電圧が得られることが分かり通常のセルとなんら変わりなく実験ができることが確認できた。酸素利用率が増すことによつてのセル電圧の低下がみとめられた。この状態で可視化観察を行い、利用率が増すことによつて中央付近にあった水滴が入口側へと移動していることがわかった。また、空気極下流側ではフラッディングがおきているのではないかと考えられた。このフラッディングの情報をより確実のものとするため電流分布を測定したところ酸素利用率を高くすることによつて出口側において電流値の低下が見られ、電流が取りにくくなっていることが確認できた。以上の可視化と電流分布の結果を合わせて考えると酸素利用率 80%での出口側での電流値の低下はフラッディングによるものと高い酸素利用率による出口側における酸素分圧の低下によるものだと考えられる。この2つの要因の電圧低下に及ぼす比率については検討中である。

6 カソード側加湿相対温度における電流分布

6. 1 実験目的

家庭用の PEFC でのセル電圧における加湿レベルはセル特性とセルの耐久性に大きな影響を及ぼす。そこで、特性への影響度の高いカソード側の加湿相対温度を3段階に分けて変化させ電流分布を測定することにより最適な加湿レベルについて検証を行った。

6. 2 実験結果・検討

Fig.7 に加湿レベルを変化させたときの電流分布について示す。横軸縦軸ともに先ほどの電流分布のグラフと同じである。カソードの相対温度を変化させ、アノード側は 65℃一定で実験を行った。相対湿度 80%は、加湿器の露点温度 65℃に相当し、セル温度の 70℃と近いのでセル全域から均等に電流が取れているのが確認できる。一方、相対湿度が 20%では加湿器露点温度が 37℃相当となり、非常にドライなガスが流れていることになる。そのため、入口側がドライになってしまい、電解質膜のイオン電導度が低く、電流が取れなくなり

逆に水分が充分にある出口側での電流値の増加することが確認できた。

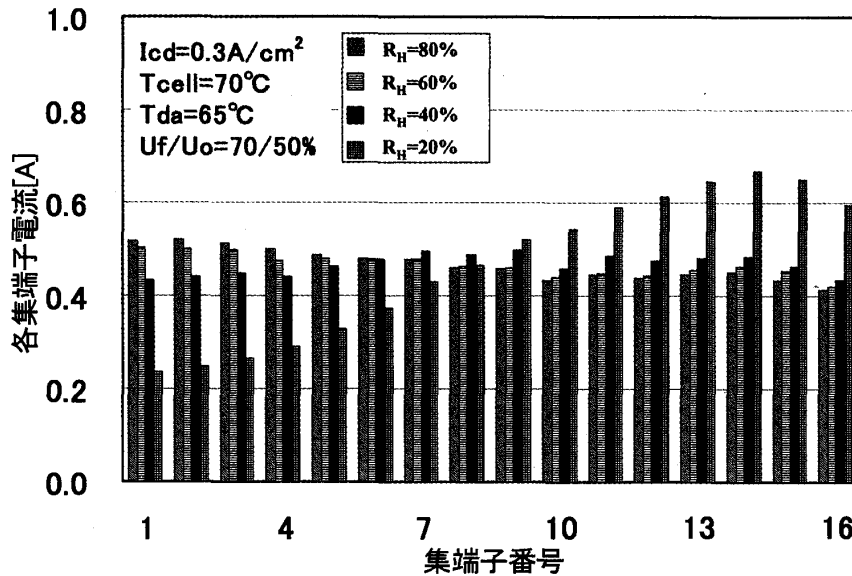


Fig.7 カソード側相対加湿度依存性による電流分布

6. 3 検討

カソード入り口での空気の相対湿度が低くなると大きな電流分布が生じることが明らかになった。このことはセル特性にとっては好ましいことではなく、出来るだけ均一な電流分布が望ましいことから流路パターンを設計を工夫することによってこの分布を出来るだけ平坦化する努力が試みられている。また電極基材であるGDL（ガス拡散層）の材質、加工処理なども協力に進められている。

7. 結語

固体高分子形燃料電池の水のマネジメントに関してカソード側の可視化観察と電流分布測定を同時に行う複合化観察を行った。その結果酸素利用率依存性では可視化観察による水滴分布の明瞭なシフト現象が認められ、同時に行った電流密度分布では入り口側の電流値の上昇と出口側の現象が観測された。入り口側の電流値の増加は可視化からうかがえる水の蒸気圧の入り口部の上昇に伴うイオン電導度に改善によるものと理解することで説明がつく。それぞれ片一方の測定では得られない情報が組み合わせて同時観測することによって隠れた要因が明らかになる。また今回の測定からいづれもセル面内のローカルな情報が得られることも今後のセルモデルの高度化、あるいはセルの流路パターンや電極構造の改良に重要な情報を与えることが出来ると考えている。

8. 謝辞

本研究はNEDOの「固体高分子形燃料電池要素技術開発等」プロジェクトおよび文科省の「オープン・リサーチセンター」プロジェクトの支援を受けて実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

9. 参考文献

- 1) 内貴、林、村橋、西山、第 44 回電池討論会講演要旨集 p160 (2003)
- 2) T.Murahashi, M.Naiki, E.Nishiyama J.Power Sources 162, 1130(2006)
- 3) 村橋、林、西山、第 11 回燃料電池シンポジウム講演予稿集 p115 (2004)
- 4) 村橋、林、小林、西山、高分子討論会予稿集 p4574(2004)
- 5) 村橋、林、小林、西山、第 45 回電池討論会講演要旨集 p110 (2004)
- 6) 小林、村橋、西山、第 46 回電池討論会講演要旨集 p10-11 (2005)
- 7) 村橋、林、小林、西山、第 12 回燃料電池シンポジウム講演予稿集 p85-p88 (2005)
- 8) 村橋、燃料電池 6(3) p64-67 (2007)
- 9) 三本、村橋、電気学会全国大会講演論文集 p114-115 (2007)
- 10) T.Murahashi, K.Hayashi, H.Kobayashi, E.Nishiyama, ECS PV2004-21, p587(2004)
- 11) P.Argyropoulos, K.Scott, W.M.Taama, Electrochim. Acta 44 3575(1999)
- 12) T.Tuber, D.Pocza, C.Hebling, J.Power Sources 124 403 (2003)
- 13) X.G.Yang, F.Y.Zhang, A.L.Lubawy, C.Y.Wang, Electrochem Solid-State Lett., 7 408(2004)
- 14) G.Scherer, B.Andreaus, D.Kramer, A.Geiger, H.Kuhn, A.Wokaum, Fuel Cell Seminar Abstracts (2003)
- 15) R.Bellows, M.Lin, M.Arif, A.Thompson, D.Jacobson, J.Electrochem.Soc., 146 (3) 1099(1999)
- 16) K.Fushinobu, R.Shimoi, N.Miki, K.Okazaki Fuel Cell Seminar Abstracts (2003)
- 17) X.Yang, F.Zhang, A.Lubawy, C.Wang, Electrochem. Solid State Lett. 7(11) 408 (2004)
- 18) A.Hakenjos, H.Muenter, U.Wittstadt, C.Hebling, J.Power Sources 131 213 (2004)
- 19) T.Murahashi, H.Kobayashi, E.Nishiyama, Electrochemistry 75(2)261 (2007)

(平成19年 4 月 2 日受理)