

可視化手法によるPEFC内の水の挙動の基礎的研究

村 橋 俊 明*・小 林 弘 幸**

Study of water buildup in PEFC by visualization technique

Toshiaki Murahashi, Hiroyuki Kobayashi

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have attracted a great deal of attention in the last decade as a promising candidate for high-efficiency low-emission power sources. However, there are still many hurdles that must be overcome. One major hurdle is the water management of fuel cells. Visualization technique was developed to study the water buildup on the cathode and the anode. Experimental results were compared with two dimensional model calculation and it showed good agreement.

1. はじめに

固体高分子形燃料電池は高効率、かつ環境性に優れた発電装置として自動車用や家庭用に開発が進められている。平成17年度には家庭用に400台強の1kW級の機器が実証試験を進めており、各家庭に都市ガス、プロパン、灯油などを燃料とし、発電と給湯を可能にするコージェネレーションシステムが設置される日はそう遠くないことと思われる。ところで現在のシステムにおける課題はコストと耐久性といわれる。本研究は固体高分子形燃料電池における水のマネジメントに関して電池内の水の挙動を電池内部を可視化することによって明らかにしようとするものでそのための可視化構造のセルを新たに設計・製作し、種々の動作条件下における空気極側での水の挙動の可視化観察を行なった。

2. 研究の背景

燃料電池の実際の運転においてはシステムの運用上の標準的な条件のほかに部分負荷や停止、起動が頻繁に起こる。そのたびにセル内の電極及び流路における水の蒸気圧とセル温度における水の飽和蒸気圧との相対関係が変動することになる。従って想定される運転条件下で電極面内の水の挙動はどうなるのかを調べておくことはきわめて重要であるといえる。今回開発した可視化セルは現実のセル流路断面積形状を持ち、現実の運転条件で運転でき、かつ、セル特性も実用レベルの特性を示している。そこでこのセルを用いて上述の種々の運転条件下での水滴分布の観察を行なった。

3. 実験方法

3-1 可視化実験

* 電気電子工学科 ** 電気工学専攻院生

①セル構造

可視化のためには流路板を従来のカーボン板から透明な材料にする必要があるがセルの温度分布も測定しようとする赤外域に吸収構造を持たない石英を用いる必要がある。今回はコストも考えて透明プラスチック材料を用いることにした。温度に対する強度の点ではポリカーボネートが優れているが透明度の点でアクリルのほうが優れているのでアクリル板を用いることにした。集電板はステンレス 2mm 厚さの板をワイヤカットの方法で作成した。材料としては銅板の選択もあったが金めっきのピンホールによる腐食を考えるとステンレスを選択した。金めっきは清川メッキ㈱（福井）で行った。ガスの出入り口は基本的にはすべて O リングでシールを行った。図 1 に可視化セルを示す。

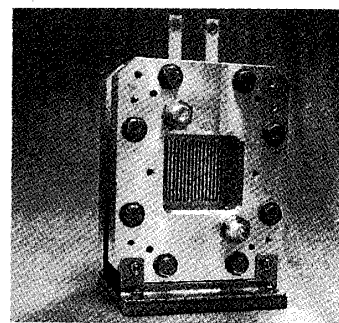


図 1 可視化セル

②温度管理

セルは外気温度との差による fogging によってアクリル板が曇ってしまうのを避けるためにオープンの中に入れて温度管理を行った。セル温度はアノード、カソードのそれぞれの流路板の 4 方向から 0.1mm 径のシース熱電対を合計 8 本挿入して計測したが温度のバラツキが 1~2℃あるため、アノード側の観測を断念し、その代わりカーボン板を用いた流路板とし、その背面に温水を循環するブロックを取り付けて温度の均一化を図った。これにより、セル面内の温度のばらつきは 0.2℃に収まり、また昇温も早く出来るようになった。

③可視化観測

観測は最初、ビデオカメラで行い、ついで電極表面の精細な観察を行うため、デジタルカメラに接写レンズを用いて高精細に水滴分布を測定した。セル電極面全体の画像を連続的にモニターし、パソコンに取り込む。この取り込んだ画像から静止画像を取ることが出来る。このビデオカメラの連続撮影画像を同時に CRT に映し出しながらセル面内の水の挙動をモニタリングすることが可能であり、適切なタイミングでデジタルカメラ（キャノン製 EOS 10D）で高精細画像を撮影する。

3-2 経時劣化の可視化観察

経時変化の測定は OSTEC（大阪科学技術センター）が実施している実験装置群の 1 台を借りて運転を行なった。この場合、可視化セルを入れるオープンを使用せず、アノード側端板に設けた温水循環装置でセル温度を 70℃に維持し、セル全体の保温は嚴重な断熱材を用いて保温を行なった。セル温度はアノード流路板の 4 方から測定し、温度管理を行なった。約 4000 時間の測定を行なったがその間、セル電圧、内部抵抗、セル温度の常時測定のほか間欠的に OC、O₂ ゲイン、ガス利用率依存性、EIS、さらに SRG から水素に切り替えたときの測定などを系統的に行なった。定常的な測定はセル電圧、内部抵抗、セル温度を連続測定とし、OCV、酸素ゲイン、ガス利用率、EIS などを間欠的に行なった。ガス種は基本的に SRG/空気をを用い、SRG に含まれる CO 濃度は

標準的に 10ppm とし、運転後期に 100ppm を含む SRG も用いた。また触媒被毒の影響を見るために運転途中で SRG から水素に切り替えてセル特性、水滴分布を観察した。ガス利用率はアノード/カソード=70/50%とした。まず所定の立ち上げ手順に従ってセルを立ち上げ、水素による運転を行ってから SRG(CO10ppm)の運転を開始した。そして 2700 時間を経過後にセル温度を 70℃から 75℃に上げた。これにより加湿器の温度とセルの温度の差は 10℃から 15℃に拡大した。従ってきわめて厳しい低加湿運転となる。一方 CO については 10ppm レベルを 3700 時間まで続け、ついで 100ppm まで CO 濃度を増した。

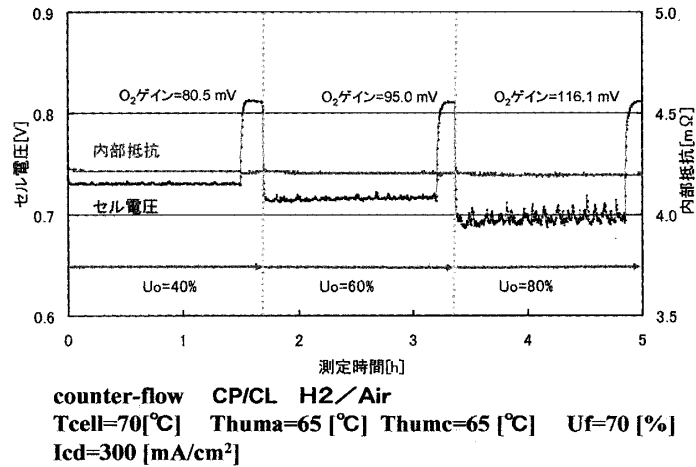


図 2 セル特性の空気利用率依存性

4. 実験結果

4-1 カソードの可視化観察

①空気利用率依存性

空気利用率を 40、60、80%に変えた場合のセル特性を図 2 に示す。同図からわかるように図中に示した実験条件においてセル電圧は満足すべき電圧レベルを示している。空気利用率が上がるごとにセル電圧は低下するが内部抵抗は一定であった。利用率 80%の場合も含め、セル電圧は測定の間、安定であった。また各測定の終わりごとに酸素ゲインを測定するためにカソード側の空気を酸素に換えて測定した。空気の場合と酸素の場合の差を酸素ゲインとして図中に示したが、酸素利用率を 40%から 80%まで上げると、81mV から 116mV まで上昇している。このときのカ

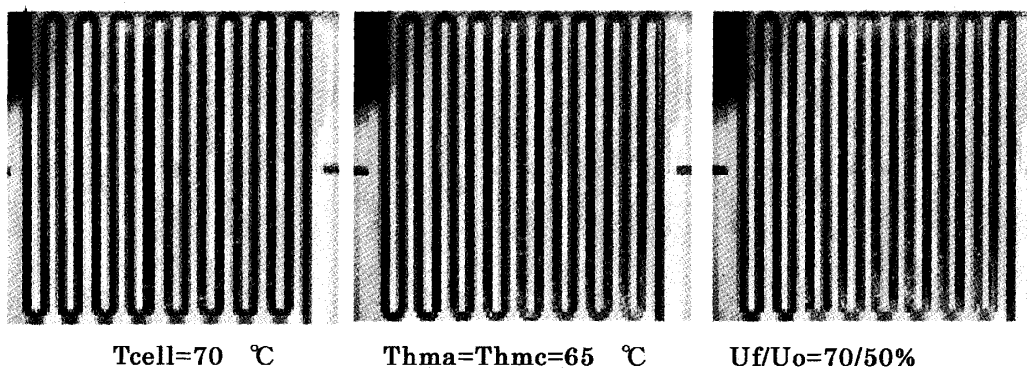


図 3 カソード水滴分布の空気利用率依存

ソード側の電極面内の水滴分布を図 3 に示す。左上がカソードガス入口で右下がカソードガス出口である。空気利用率が大きくなるにつれ、水滴分布は

左側、すなわちカソードガス入口側にシフトしてくることがわかる。また出口側は水滴が多く、水の押し出しが認められた。図3の水滴分布移動をシミュレーション計算で予測した。シミュレーション計算は前に述べたプログラムを用いて計算を行い、電極の触媒側と流路側に分けて水の蒸気圧計算を流路に沿って5分割して計算を行なった。その結果を図4に示す。同図には実験で観察した水滴分布において凝縮水滴が最初に現れる流路上の位置を入口から出口までの相対位置で示したもの(青○)と計算結果(赤△)を示している。図からわかるように両者はよく一致しており、シミュレーションは水の挙動をよく表現していると考えられる。

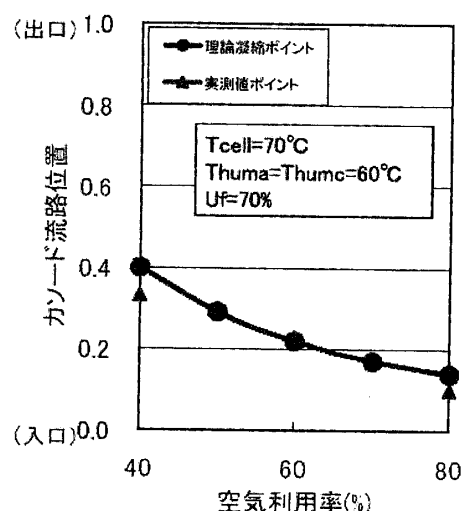


図4 流路における凝縮点位置と空気利用率

②電流密度依存性

家庭用燃料電池の場合には効率重視のため、定格の電流密度は、 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 前後であるが自動車用の場合には出力重視のため電流密度は大きく、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 前後で運転すると考えられる。この場合は電流が大きいため反応生成水も多く、また電流に伴うドラッグ水も多いため、カソード出口では水の蒸気圧はかなり大きくなると予想される。もちろん電流に見合ったガスの量も多いため流路における流速も大きくなっている。このような環境下でカソードの水滴分布はどうなっているかを調べた。電流密度は 0.3 、 0.6 、 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ と変え、他の条件は一定にして測定を行なった。電流密度を $1\text{A}/\text{cm}^2$ まで大きくすると図5に示すように可視化観察によると流路上の水滴は殆ど観察されないことがわかった。電流密度を上げる途中の

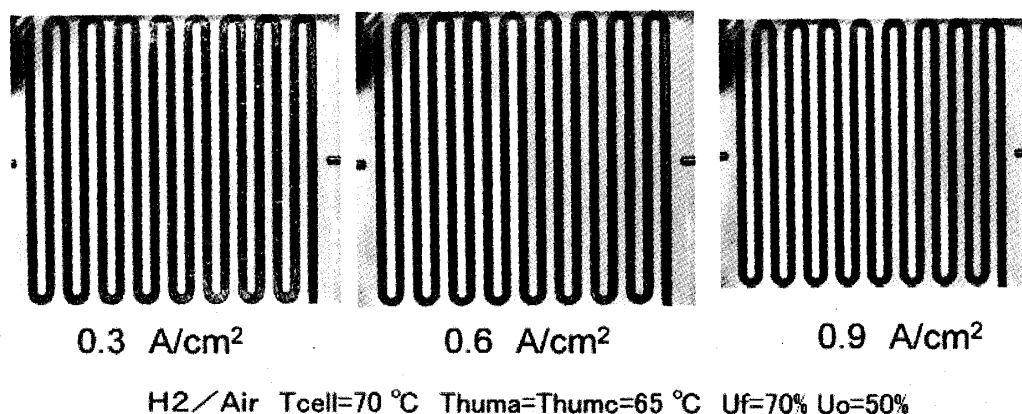


図5 カソード内の水滴分布の電流密

$0.6\text{A}/\text{cm}^2$ の段階ですでに水滴の数は減少している。計算結果からすれば凝縮して当然であるが水滴が見えないのはガス流速が大きくなって水滴が速やかに GDL 表面から運ばれてしまうためと考えられる。ここで注目すべきは流路上に水滴がないとはいえ、GDL 内には液相としての水が存

在することで、実際、図 6 に示すように酸素ゲインは増大しており、濃度分極は大きくなっていることである。

③セル流路の水平／鉛直位置依存性

セル面を水平あるいは鉛直に置いた場合、あるいは鉛直におきながら流路は長手方向に水平に置く場合と調べた。しかしながら水滴分

布はあまり有意のある差異は認められなかった。わずかにセルを鉛直に置き、水平方向に流路をおく場合にセル電圧の振動が激しく見られたが特性面では大きな差異としては現れなかった。

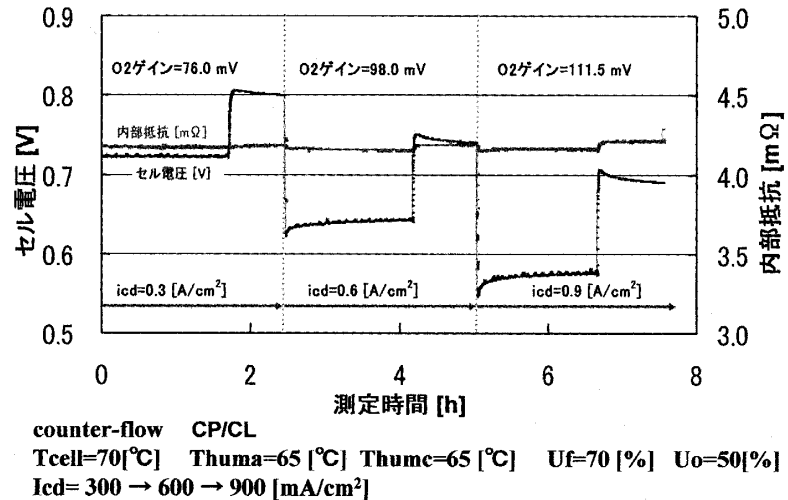


図 6 セル特性の電流密度依存

4-2 経時劣化の可視化観察による解析

①実験の目的

経時劣化を人為的に起こさせ、可視化の手法を用いて特性の劣化とともに生じている反応分布の変化を可視化による水滴分布の変化から捉えようと考えた。これによって劣化現象を初めて動的に捉えることが出来ると考えた。

②4000 時間の運転における経時劣化

4000 時間の運転を行なった。この間、特に問題も無く、また特性レベルも世の中の特性並みのレベルで運転できた。図 7 に 4000 時間のセル電圧と内部抵抗の経過を示す。図からわかるようにきわめて強度の低加湿条件であるため、特性の低下は大きく、2700 時間までのセル温度 70℃での特性低下は 13mV/1000 時間で

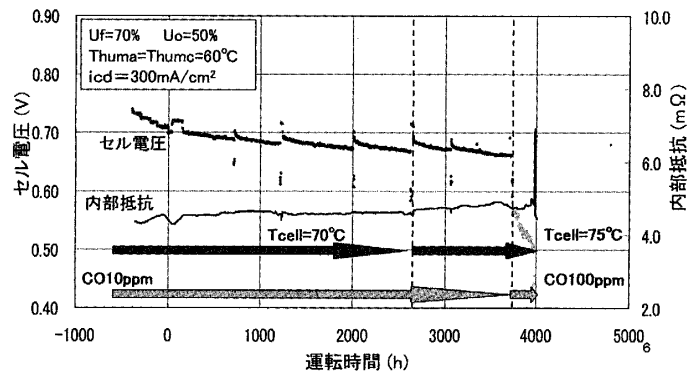


図 7 セル特性の経時変化

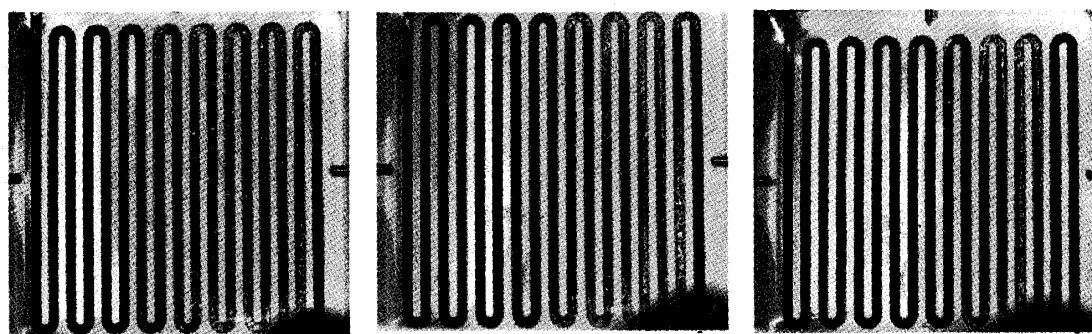
あった。セル温度を 75℃にした場合には特性低下はさらに大きくなり、28mV/1000 時間となった。また CO を 100ppm にすると触媒被毒のためセル電圧は極めて大きな低下を示した。さらに OCV と酸素ゲインについて調べた結果を図 8 に示す。OCV は同図に示すように 940mV ぐらいまで低下しているが 900mV をきるような大きな致命的な低下は見られない。低加湿にすると OCV の低下が生じることは知られており、今回もそのケースである。強度の低加湿ではあったが OCV のレベルから膜に穴が開くなどの大きな損傷は生じていないだろうと考えられる。一方、酸素ゲ

インについては、セル温度が 70°C の範囲すなわち 2700 時間までの範囲では酸素ゲインの上昇については高々数 mV であり、顕著な上昇は見られない。このことからフラiddiing 等の何らかの拡散阻害が生じていてもこの時間範囲ではその影響は軽微であったといえる。セル温度を 75°C にしてより厳しい低加湿にすると今回は酸素ゲインが少し上昇し、さら

に注目すべきは CO 濃度を 100ppm にしたときに非常に大きな酸素ゲインの上昇が見られることである、最終的には 100mV を超えるまでに上昇している。

③水滴分布の経時変化

図 9 から明らかなように時間の経過とともにカソードにおける水滴分布は出口側（図中右側）に後退している。図 10 は経時的劣化に伴う凝縮点を時間に対してプロットしたものであるが出口側への後退が明らかであるとともに水素に切り替えると凝縮点は初期の位置に戻ることが分かる。



$T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{hma}}=T_{\text{hmc}}=60^{\circ}\text{C}$ $U_f/U_o=70/50\%$ CO 10ppm $I_{\text{cd}}=0.3\text{A}/\text{cm}^2$

図 9 カソードの水滴分布の経時変化

図は省略するが CO 濃度を 100ppm に高くすると出口側への後退が鮮明になること、セル温度を 75°C の場合にはかなり強度の低加湿となり、さらにカウンターフローであることを考えるとカソードの入口部は被毒または内部抵抗の増大などによって反応性が低下しているのではないかと考えた。そこでカソード面内を入口から出口にかけて 5 つの分割領域に分け、入口部の酸素の交換電流密度が小さくなった場合の水の蒸気圧分布のシミュレーションを行なった。結果を図 11 に示すが入口部の酸素の交換電流密度が小さくなる（劣化する）ことによって凝縮点は出口側にシフトすることが分かり、このことは実験結果と一致する。これらのことから長期の特性劣化により、反応分布が変化することが明らかとなり、それらを可視化による水滴分布の変化から捉えられることを明らかにした。

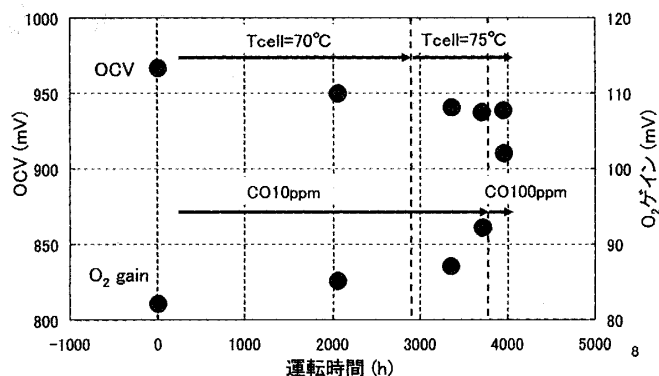


図 8 OCV と酸素ゲインの経時変化

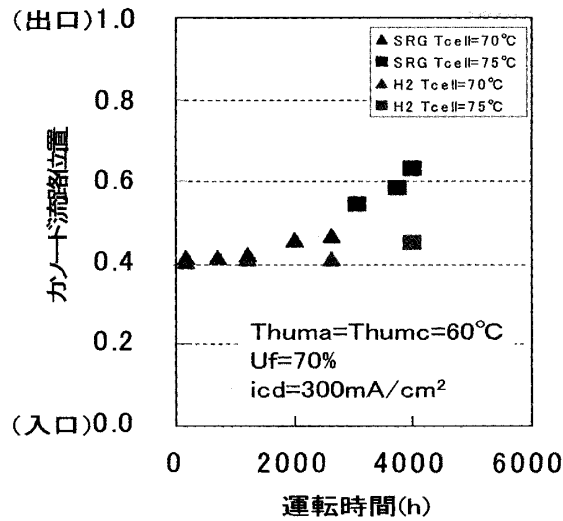


図 10 水滴分布の経時変化

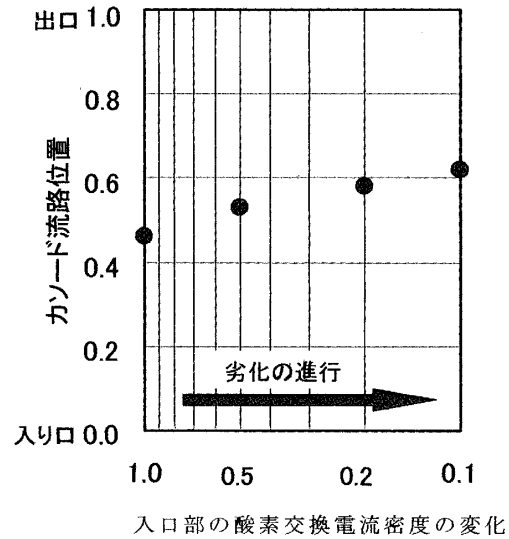


図 11 入口部の劣化を反映した凝縮点の変化

5. 今後の課題

経時劣化の要因解析は少しずつ理解も深まってきている。今後の過大として以下の3点を挙げる。

- ①セル内部の水の動きを今回、用いた装置を用いてより詳細に調べGDLの開発の方向性を示す。
- ②水による多孔質材料のヌレ現象のより基礎的な理解を深め、フラッディングの進行現象を明らかにする。
- ③可視化手法を用いてセル面内での反応分布の変化を劣化要因ごとに調べることにより、経時劣化の原因解明を行なう。

6. まとめ

固体高分子形燃料電池の電極反応面における水の挙動を調べるために可視化セルを設計・製作した。このセルは可視化の機能を持たせるとともに現実の流路形状とガス利用率での運転を可能とし、報告されているセル電圧特性を実現している。可視化観察では空気極側のGDL背面を観察することによってガス利用率依存性、加湿温度依存性、電流密度依存性、重力の影響などを調べ、それぞれの条件下での水の挙動を明らかにするとともに2次元セルモデル計算の結果と比較を行なってよい一致を得た。さらに4千時間にわたる経時劣化条件下での運転を行ってカソード面内の水滴分布の変化を観察し、経時劣化による反応場の変化を明らかにするとともにカソード入口部の酸素の交換電流密度が低下した場合のモデル計算を行い、水滴分布変化挙動を説明できることを示した。

7. 参考文献

- 1) P.Argyropoulos,K.Scott,W.M.Taama,
Electrochim. Acta 44 3575(1999)
- 2) K.Sundmacher,K.Scott,
Chemical Engineering Science 54 2927(1999)
- 3) 橋正好行
JARI Research Journal 22 432(2000)
- 4) T.Tuber,D.Pocza,C.Hebling,
J.Power Sources 124 403 (2003)
- 5) K.Fushinobu,R.Shimoi,N.Miki,K.Okazaki
Fuel Cell Seminar Abstracts (2003)
- 6) G.Scherer,B.Andreaus,D.Kramer,A.Geiger,H.Kuhn,A.Wokaum
Fuel Cell Seminar Abstracts (2003)
- 7) R.Bellows, M.Lin, M.Arif, A.Thompson, D.Jacobson
J.Elctrochem.Soc.,146 (3) 1099(1999)
- 8) X.Yang, F.Zhang, A.Lubawy, C.Wang
Electrochem. Solid State Lett. 7(11) 408 (2004)
- 9) A.Hakenjos, H.Muenter, U.Wittstadt, C.Hebling
J.Power Sources 131 213 (2004)

(平成17年11月28日受理)