

固体高分子電解質形燃料電池の耐久化

電気工学専攻 村橋俊明

1) 本研究の背景と意義

次世代エネルギー源として各家庭の都市ガス、プロパンや灯油を燃料として電気と温水を同時に作り出すコジェネレーションシステムとしての家庭用燃料電池、地球環境に優しい自動車用燃料電池が、注目されている。残されている課題としては商用化にはコスト低減と高耐久化が挙げられる。本研究が取り上げる電池内の水の挙動の理解は、高耐久化研究における重要な課題であり、電池内の物質輸送の基礎的解明と構成部品の最適化設計に貢献する。

2) 本研究の目的

電池内の物質輸送現象をセル内分布として実験的に測定する手段を開発し、あわせて二相流2次元セルモデルを構築し、両者の対比を行う。具体的には電池内の水の分布の可視化と電流密度分布測定を同時に行うことができるセルを開発し、現実のPEFC運転条件下での水の挙動と電流分布を明らかにする。実用上、特に重要な改質ガスに含まれるCOの電極反応に及ぼす影響(触媒被毒)について実験と理論を対比することを行う。構築したセルモデルの結果との対比から、水の挙動をミクロ的に理解する。水管理の最適化の試みとしてガス拡散層の親水/撥水領域の機能化を行う。

3) 結果と考察

前節に述べた4つの項目について順にその実験結果と考察を述べる。

電池内の水の分布の可視化と電流密度分布測定を同時に行うことができるセルを開発

図1に可視化観測と同時に電流分布測定ができるように可視化セルを改造したセルの構造を示す。中央にあるMEA(膜・電極接合体)を挟むようにアノード側にはカーボン板を用い、セル温度を管理するために背面には温水循環装置を設置している。カソード側には、水の分布を見るために電極背面の流路板に透明なアクリル板を用いることによって可視化観察を可能にしている。従来、可視化観察ではアクリル板と集電板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、標準的なセル特性を得ることが困難であった。しかし、我々の試作では外部の協力によって非常に精密な加工を行うことができ、通常のセル特性と変わらないセル特性を得ることができた。

これまで電流分布測定に関してはカソードないしアノードの流路板や集電板をセグメント化した集電ポートを設けて測定する手段が多用されてきたが、我々は上述の可視化の精密加工の技術を用いてアクリル板のウェブ部に微細な集電子を埋め込むことによって主にカソード側のGDL背面から直接電流を集電子から測定できるようにした。電流値は1mのシャント抵抗をそれ

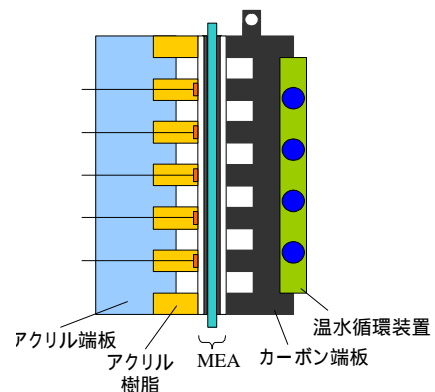


図1 可視化と電流分布同時測定が可能なセルの構造

それぞれの集電子に組み込み、その両端電圧を高速のスキナーで読み取ることを行った。

現実のPEFC運転条件下での水の挙動と電流分布の測定

一例としてCO濃度を变化させた際の電流分布の測定した結果を図2に示す。横軸は集電子番号を示しており、左側がカソードの空気入り口、右側が空気出口である。縦軸はそれぞれの集電子に流れる電流値を示す。

純水素やCO10ppmではカソード面内全体にほぼ均一に電流が取れているのが分かる。一方、CO濃度が増していくにつれて出口側領域で電流値が高くなっていることが分かる。反対に入り口側では電流が低下している。次に、図3にCO濃度を連続的に变化させた際の結果を示す。縦軸に電流値、横軸にCO濃度を変えたときのタイミングと時間を示している。CO濃度が低い10ppmの状態では変化があまり見られない。CO濃度を高くしていくと中央はあまり変化がないが入口部は電流値が低くなり、出口部は高くなって入口部と出口部が逆転することが分かる。この様子を別のグラフで示したものが図4である。この図からCO濃度が高くなるにつれて入り口側の電流の低下と出口側の電流の上昇が明瞭にわかる

構築したセルモデルの結果との対比

われわれはこれまでセル面内の電流分布を評価する2次元セルモデルを構築し、水の蒸気圧分布や水の移動の考察を行ってきた。COによる被毒はアノードにおける交換電流密度の低下と考えるとセルモデルを構築し、その影響を調べて実験結果と比較したものを図5に示す。入り口側の低下の傾向など全体としての傾向は捉えていると考えているが出口側の一致がまだ十ではない。以上の実験結果を踏まえて以下の考察を行った。COを含むガスがアノード側に供給されると電池反応によって水素は消費されるのでアノード出口の水素分圧は低下し、一方、COは電池反応に寄与しないので結果的にCOの相対濃度は出口側で上昇し、その結果アノード出口での被毒が顕著となる。実験では水素

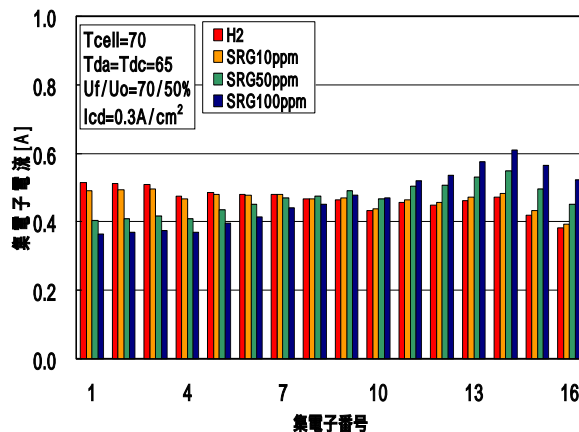


図2 CO濃度を変えたときの電流分布

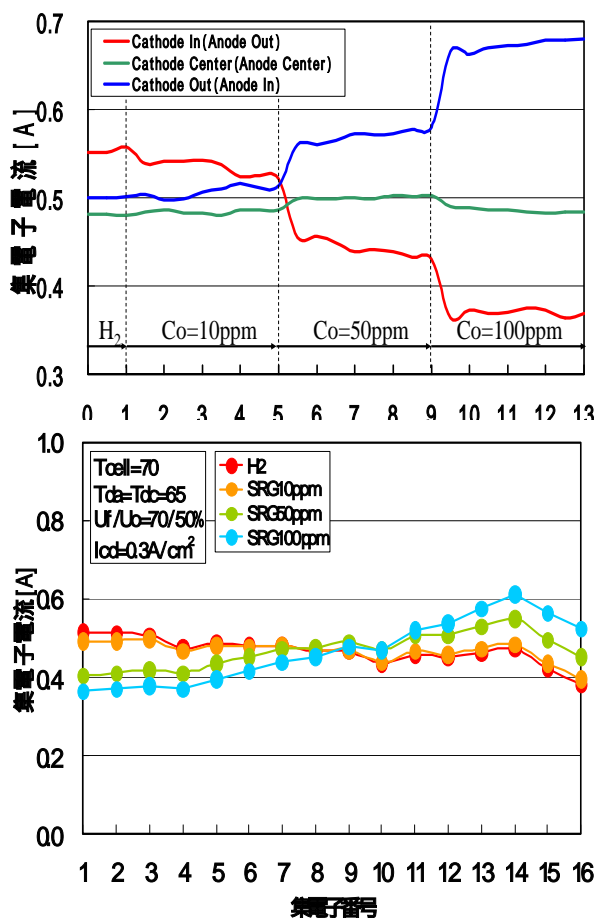


図4 CO濃度変化によるカソード面内の電流分布の変化

側と空気側のガスの流し方は対向流としているのでアノード出口部の対向面はカソードの入り口部となる。アノード出口における被毒によってプロトンの供給が低下し、対向面のカソード入り口もその影響を受けて電流値が低下することになる。この様子を図示したのが図6である。電流分布測定結果はこの変化を明瞭に示しており、また、可視化観察における水滴分布のカソード出口側への後退も電池反応がカソード出口側で大きくなることによる水蒸気圧の変化(増加)を反映していることで理解できる。

最適化の試みとしてガス拡散層の親水/撥水域の機能化

ガス拡散層 (GDL) の機能としては次の項目が挙げられる。触媒層の保持体 ガス流路から触媒層へのガス拡散経路 水の排出経路 電子の経路。設計上、特に重要となるのは電池反応による水の生成が生じるカソード側の機能のバランス設計である。電極構造と反応ガス、生成水の動きを図7に示す。

これまでに述べてきたように可視化や電流分布測定によって水のセル内分布状態を評価できる手段を確保したので flooding を緩和する新規な GDL 構造の試みを行った。撥水部は従来どおり、PTFE を用い、親水部は液相エピタキシャルを用いて TiO₂ をマスクパターンによって所定位置に付着させた。基本的な考えは GDL の面内に親水部と撥水部を作ることであり、それらは GDL の厚さ方向についても完全に親水化、撥水化されていなくてはならない。問題は親水部と撥水部の面積比であり、いくつかのケースを試作・評価して最適値を求めた。代表的な例を図8に示す。電流密度を 0.25A/cm² からもっと大きくして電池反応によるカソードに

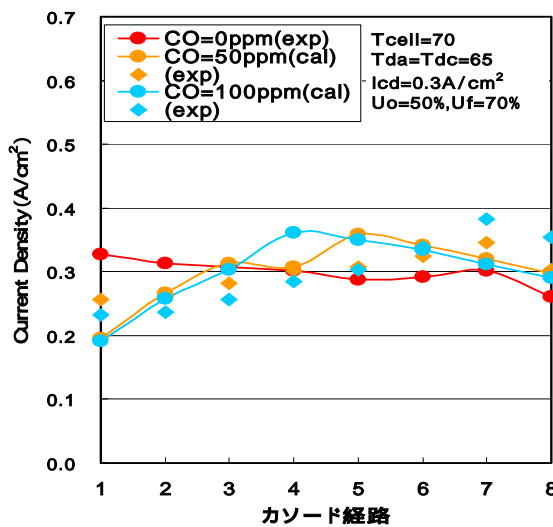


図5 セルモデルと実験結果との対比

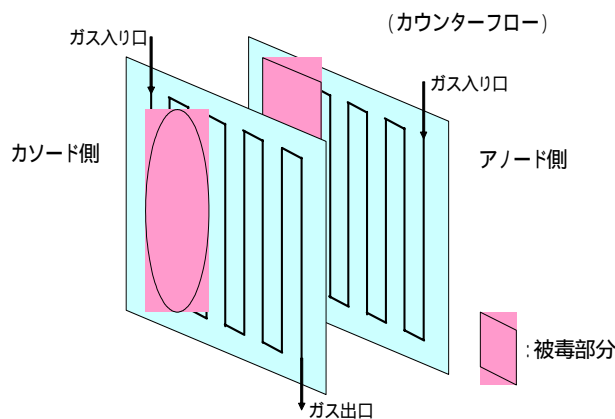


図6 アノード、カソードにおけるCO被毒の相対位置

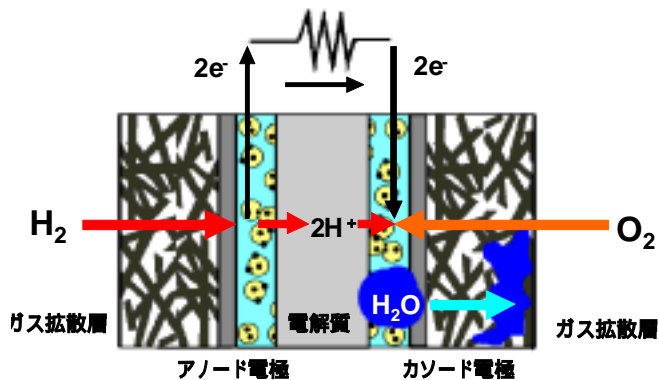


図7 PEFC 内部の水の動き

おける水生成が多くなるケースとして2倍の電流密度である $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の場合を2つの加湿温度に分けて特性を調べた(図9)。同図からわかるように島状と格子状との差ははっきりと認められ、島状のほうが優れた特性を示すことが確認できた。さらに酸素ゲイン測定を行った結果を図10に示す。酸素ゲインとはカソード側に酸素を流したときのセル電圧から空気を流した場合のセル電圧を差し引いたものであり、酸素の電極内の拡散性の程度を推し量る指標として用いられる。もちろん、この数値は小さいほどガス拡散性がすぐれていることになる。75℃では島状のほうが各電流密度に対して低い酸素ゲインを示すことから島状パターンが水の排出特性に優れていることを示している。これらの結果からGDL面内の親水/撥水機能の制御がセル特性の向上に寄与することを示した。

4) 国内外の研究の中で本研究の占める位置づけ

われわれは、PEFCの水の挙動の理解をテーマとして掲げ、これまでに、可視化セルの開発および電流密度分布測定セルの開発を行ってきた。このような複合的な観察は、測定手段の開発の難しさもあってごく少数しか報告されておらず、国内における先駆的な役割を果たした。また、水の輸送問題について、単に実験だけでなく、セルモデルによるシミュレーションを平行させて対比することにより、実験結果の定量的理解とメカニズムの妥当性の理解に努める研究は、国内外の研究グループでも数が少ない。

5) 新規性、独創的な点

可視化と電流密度分布測定が同時にできるセルの開発とそれを用いたセル内の物質移動の挙動、具体的に刃水の挙動の観察、測定を行ったこと。セルモデルを構築し、実験効果との対比を行い、セル内部での反応分布を明らかにしたこと。GDL面内の親水/撥水機能制御をパターン化によって実現し、水の排出性向上に効果があることを示したこと。

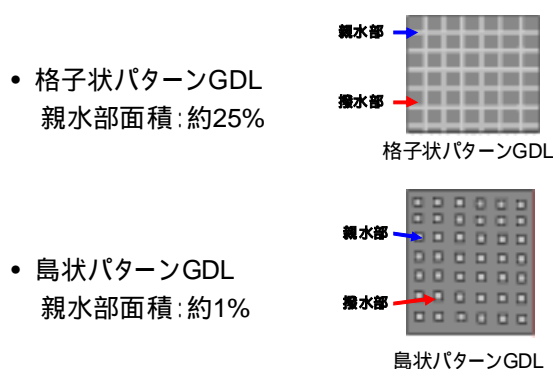


図8 試作した2つのパターン

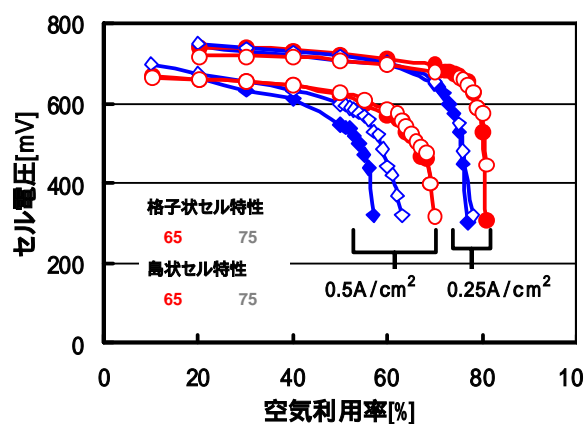


図9 電流密度を変えた場合のセル電圧と空気利用率との関係

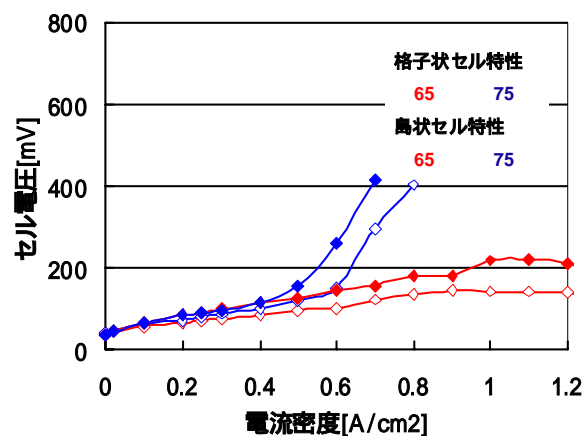


図10 2つのパターンと酸素ゲイン