

PEFC ガス拡散層内における水分率測定とフラッシング評価

Measurement of Water Content and Evaluation of Flooding in a Gas Diffusion Layer of PEFC

○ 村上 毅 (京工繊大)
正 津島 将司 (東工大)

正 西田 耕介 (京工繊大)
正 平井 秀一郎 (東工大)

Takeshi Murakami and Kosuke Nishida, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto
Shohji Tsushima and Shuichiro Hirai, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo

Water management in a cathode electrode of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is essential for high performance operation. When the open pores inside the GDL are filled with liquid water, oxygen cannot be sufficiently supplied to reaction sites. This phenomenon known as 'water flooding' is critical to achieve high power density. In this study, we experimentally and quantitatively investigate water accumulation inside a cathode electrode of PEFC, and show the effect of it on the characteristic of cell voltage. It was found that the voltage drop due to water flooding is greatly affected by current density and oxygen partial pressure.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Gas Diffusion Layer, Water Content, Flooding

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、次世代の自動車用動力源、定置型分散電源あるいは携帯用電源として近年注目されているが、実用化に向けての技術課題は山積みの状態であり、主要なものの一つにセル内部での水分管理がある。特に、カソード側で生成した水がガス拡散層 (GDL) あるいは触媒層内部で凝縮し、反応に必要な酸素の供給を阻害するというフラッシング現象は、PEFC セルの著しい出力低下を引き起こす。

PEFCカソード側GDL内部での水分管理に関する研究においては、これまでも、可視化計測による水分計測⁽¹⁾や差圧計測に基づく水分量の推算⁽²⁾等が行われている。また、解析的にGDL内蓄積水量を算定している例⁽³⁾もあり、フラッシング現象を解決するための様々な計測・評価の試みがなされている。

そこで本研究では、PEFC カソード電極内の水分量を把握する手法として、膜電極接合体 (MEA) の質量測定を行うことにより、カソード電極空隙内部における凝縮水の体積占有率 (水分占有率) を定量的に算出できる計測評価方法を確立させる。それにより、カソード側電極内部の凝縮水貯留量とセルの電圧降下特性との相関関係を分析し、さらに、出力電流密度やカソード側酸素分圧などの諸因子が、それらに及ぼしている影響を明らかにする。

2. 実験装置及び手法

2.1 実験装置

本実験で使用した可視化用 PEFC セルの構造を図 1 に示す。Pt 触媒担持電極 (東レ製 Carbon paper TGP-H-120, 厚み: 360 μm , 22 mm \times 22 mm) と高分子電解質膜 (Nafion-115, 30 mm \times 30 mm) から構成される膜電極接合体 (MEA) の両側を集電体で挟み、さらにその集電体の外側をステンレス製のエンドプレートで押さえつける。エンドプレートにはサーペンタイン流路 (幅 2 mm, 深さ 3 mm, 全長 105 mm) が設けられている。また、カソード側には可視化観察のための石英ガラス窓が装着されている。

2.2 実験手順

本研究では、PEFCカソード電極内の水分率測定実験を実施する前に、予め燃料電池セルのエージング運転 (慣らし運転) を行う。エージングでは、環境温度 20°C の下、出力電流密度を 0.16 A/cm² まで 28 分間かけて徐々に上昇させ、その後、電流密度 0.16 A/cm² で 90 分間の継続発電を行う。供給ガスは、アノードに水素 30 ml/min, カソードに酸素

60 ml/min をそれぞれ供給し、加湿条件は無加湿とした。エージング運転終了後、カソード電極空隙内部における凝縮水の体積占有率 (以下、水分占有率と記す) が約 2% 程度になるまで MEA を一旦乾燥させる。カソード電極内の水分占有率については、MEA に含まれる水分の質量を電子天秤 (メトラー・トレド社製 AB-S 型) を用いて測定し、後述の式(1)により算出する。上記の手順で MEA を乾燥させた後、カソード電極内の水分率測定実験を行う。燃料電池セルは恒温器内に設置し、環境温度 20°C, 出力電流密度一定の条件の下で発電試験を開始させる。セル電圧はデータロガーによりリアルタイムで測定する。また、恒温器の外部には高精細デジタルカメラを設置し、カソード側流路内の水分状態及び挙動の可視化計測も併せて行う。発電試験が終了した後、GDL 表面に付着している凝縮水を除去し、MEA 内水分の質量を電子天秤で計測する。また、交流インピーダンス測定により電解質膜内の水分量も求め、それらより、カソード電極空隙内部における水分占有率を算出する。

2.3 カソード電極空隙内部における水分占有率の算出

カソード電極空隙内部における凝縮水の水分占有率 V_w [%] は、以下の式(1)を用いて算出する。

$$V_w = \frac{v(\Delta m + m_0 - \alpha)}{V} \times 100 \quad (1)$$

v [cm³/g] は凝縮水の比体積、 Δm [g] は発電試験での MEA の質量増加分、 m_0 [g] は発電開始時に GDL 内部に貯留している凝縮水質量、 V [cm³] は GDL の空隙部分の体積、 α [g] は発電中に電解質膜内に含水した水分の質量である。 α に関しては、発電試験前後で計測した電解質膜抵抗から、発電中における電解質膜の含水量を算出した⁽⁴⁾。

3. 結果及び考察

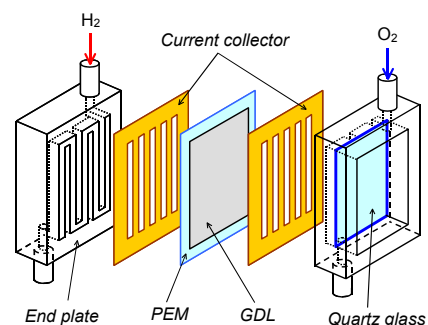


Fig.1 Transparent fuel cell

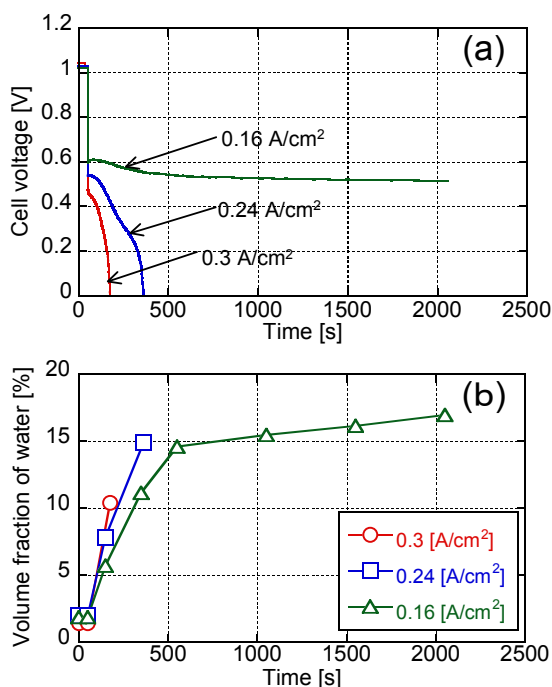


Fig.2 Characteristics of (a) cell voltage and (b) volume fraction of water (Cell temp : 20°C, Cathode gas : O₂ 60ml/min)

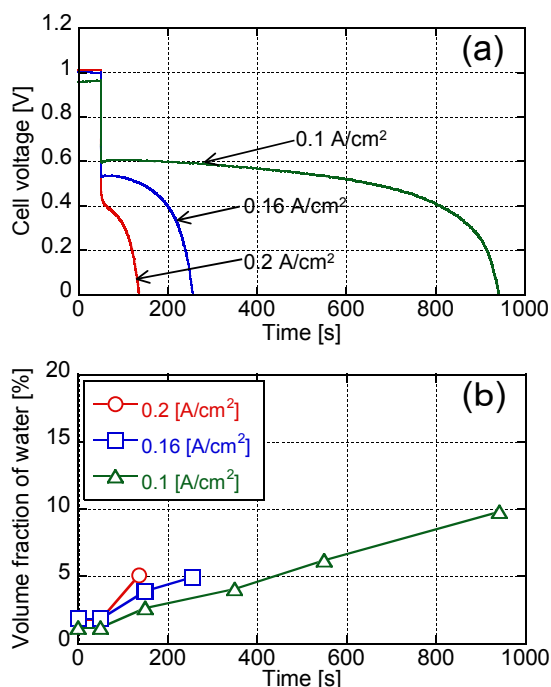


Fig.4 Characteristics of (a) cell voltage and (b) volume fraction of water (Cell temp : 20°C, Cathode gas : Air 300ml/min)

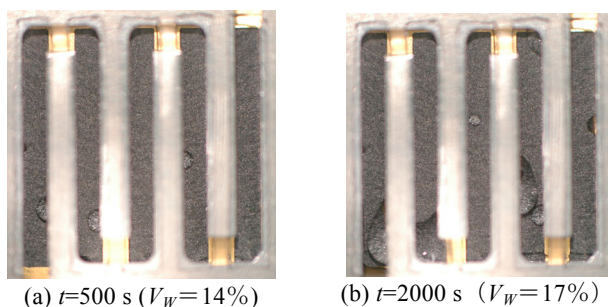


Fig.3 Images of liquid water on the GDL surface

図2に、環境温度 20°Cで出力電流密度を 0.16 A/cm², 0.24 A/cm², 0.3 A/cm²と変化させて発電した際の、(a)セルの発電特性と(b)カソード電極内における水分占有率の時間変化を示す。供給ガスは、アノードに水素 30 ml/min, カソード側には酸素 60 ml/minをそれぞれ供給し、加湿条件は無加湿とした。なお、実験では最初の 50 秒間は開回路状態を保持し、その後所定の各電流値に設定した。電流密度 0.16 A/cm²の場合において、発電開始後から t=500 s 付近までは若干のセル電圧の低下が見られる。これは、図 2(b)に示されるように、カソード電極内の水分占有率が著しく上昇し、電極内に貯溜した凝縮水によって反応場への酸素の供給が阻害されているためと考えられる。t=500 s以降は、セル電圧の降下はほとんど見られず、また、電極内の水分占有率は 15%程度に達した後、上昇速度が遅くなっているのは、GDL内部に貯溜していた凝縮水が流路側へ排出されたためである。図 3に、電流密度 0.16 A/cm²で発電させたときの、t=500 s, 2000 sでのカソード側GDL表面の可視化画像を示す。ガス流路の入口は写真の右上である。発電開始後 t=500 sでは、流路の下流付近においてGDL表面上から凝縮水が排出され始めているのが確認できる。また、t=2000 sまで時間が経過すると、GDL表面から排出されている水分量が著しく増加しているのがわかる。

出力電流密度を 0.24 A/cm², 0.3 A/cm²と増加させると、図 2 からわかるように、発電の継続時間が急激に短くなる。これは、電極内の水分占有率の上昇速度が速くなることと、

低水分占有率でフラッディングによる電圧降下が生じることによる。電流密度を増加させた場合に、水分占有率の上昇速度が速くなるのは、カソード側の電極反応において水分の生成速度が速くなるためである。また、低い水分占有率でも電圧降下が生じてしまうのは、電流密度の上昇とともにカソード側で消費される酸素量も増加し、反応場での酸素分圧が著しく低下するためである。図 2(b)に示されるように、電流密度が 0.3 A/cm²の場合には、水分占有率が 10%程度で電圧が低下しているのがわかる。

GDL内部でのフラッディングによるセル電圧の低下は、カソード側の酸素分圧に大きく影響される。そこで本研究では、カソード側の供給ガスを純酸素 60 ml/minから空気 300 ml/minに切り替え、酸素分圧を 1/5 に下げた状態でカソード電極内の水分率測定実験を行った。図 4に、(a)セルの電圧特性と(b)カソード電極内の水分占有率の経時変化を示す。環境温度は 20°Cとし、出力電流密度は 0.1 A/cm², 0.16 A/cm², 0.2 A/cm²と変化させて発電を実施した。電流密度 0.16 A/cm²の場合においては、発電開始後 t=250 s 付近でセル電圧の急激な低下が見られ、カソードガスが純酸素の場合と比べて、電極内の水分占有率が 5%と低くなっているにもかかわらず、発電時間は大幅に減少している。これは、カソード側の酸素分圧が減少したことにより、濃度過電圧が増大したためと考えられる。出力電流密度の増加とともに発電の継続時間が短縮されることについては、純酸素の場合と同じ特性である。

4. 結言

PEFC カソード側電極内部の凝縮水貯溜量とセルの電圧降下特性との相関関係を明確にし、また、電流密度やカソード側酸素分圧がそれらに及ぼす影響について検討した。

参考文献

- (1)西田ら, 第 43 回伝熱シンポジウム,(2006), B221.
- (2)伊藤ら, 機論 (B) 73-731(2007), 1556.
- (3)許斐ら, 機論 (B) 72-715(2006), 764.
- (4)Zawodzinski, T.A.et al., J. Electrochem.Soc.,138(1991), 2334.