完全独立分割セルを用いた高分子形燃料電池のセル特性解析

行天 久朗

パナソニック株式会社先端技術研究所 (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台3-4)

Performance Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell by Perfectly Insulated Segmented Cells

Hisaaki GYOTEN

Advanced Technology Research Laboratory, Panasonic Corporation (3-4 Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0237, Japan)

Received July 10, 2010 ; Accepted August 23, 2010

To investigate local phenomena of water flooding or drying up in a polymer electrolyte membrane fuel cell, a segmented cell consisting of perfectly insulated 5-cells was fabricated. The gas flow channels were designed to provide the reactant gases for a series of 5-cells in single direction without gas mixing or backflow under the operation. Through the I-V measurements of each cell varying oxygen utilization, dew point, gas pressure, and temperature gradients along gas flow, the local humidity conditions of each cell were analyzed. The local phenomena of water flooding or drying up and their influences on the overall cell performance can be understood well by introducing the H₂O vapor transportation index.

Key Words : PEFC, Segmented Cell, Water Flooding, Vapor Transportation Index

1 緒言

燃料電池は反応ガスをガス拡散電極の一端から連続的に供給し、電気化学反応によって発電する一種の連続反応装置なので、反応ガス濃度差や温度差がつくことは避けられない。その結果、セル内の物質濃度や温度の異なる部位で発電性能に差が生じることになるが、あまり性能差が大きくなると内部電流によってセル全体としての性能は低下する^{1,2)}。また反応の集中によって、局所的に高温になったり作動条件が触媒や電解質の耐久許容値を外れるとその部位で耐久劣化が進む。その局所劣化は電流密度分布やガス配流性にフィードバックされて、セル内の作動条件の分布幅をさらに大きくするので、耐久劣化を加速することになる。特に高分子電解質燃料電池では、飽和水蒸気圧が大きく変化する温度域 (60～90℃) で動作し、高分子電解質のプロトン伝導度が反応ガスの相対湿度に大きく依存するので³⁾、セル内の反応ガスの加湿状態の分布を把握、制御することは、性能と耐久性を確保する上で最も重要である。

カソード触媒層では、高分子電解質とPt/C、気孔が接する三相帯へ酸素とプロトンが当量供給されることによって燃料電池反応が起こる。しかしながら反応による生成水や凝縮水が触媒層やガス拡散層 (GDL) 内に滞留すると、三相帯への酸素の供給が悪くなって性能が低下 (フラッディング) する。一方、低加湿下で膜や触媒層中のバインダーのプロトン伝導度が低下しても性能低下 (ドライアップ) が起こる。また耐久性に関しては、フラッディングするような高加湿条件下では、触媒層中のPtの溶出による劣化^{4,5)} が起こりやすく

なり、逆にドライアップ条件下では、フッ素系電解質膜がフッ化物イオンを放出して分解する劣化が起こりやすくなる。

一般的にセル内の反応分布解析には分割セルが用いられるが、GDLなどの電子伝導体が共通になっていると、分割した電極で発生した電流がわずかの電位差によって隣接するセルのセパレーターや集電体に流れ、正確な電流密度や発生電圧の把握が困難になる。また、反応ガスが途中で分割セル間を逆流したり、分岐・混合したりすると、分割セルごとの加湿状態や、圧損による圧力変化の考察、解析が難しくなる。そこで本研究では、GDLを含めて電子伝導体が相互に絶縁されていて、かつ全体としてのガス流れに沿って順に5分割された分割セルを作成し、カソード入口に供給する反応ガスの流量や露点、圧損を変化させて各分割セルの特性を測定し、セル内部での加湿状態の分布と電池特性について解析を試みた。

2 実験

2.1 固体高分子形完全独立分割セルの構成

燃料電池セル内の反応解析では、各種のサンプリングポートを数多く配したり、透明窓や反応試薬を用いて *in-situ* で反応ガスの状態を調べる方法⁶⁾ も有用である。しかしながらそのような構成にすること自体が電池の作動状態に影響を及ぼすことがある。そこで今回の実験では、各分割セルの発電特性を、反応ガスの相対湿度に影響する4つの要因、すなわち1) 酸素の消費などによる供給ガス量の変化、2) 生成水の気化や凝縮、3) 温度変化、および4) 流路圧損による全圧の

変化の観点⁷⁾から、解析することにより、逆に各分割セルのカソードの加湿状態を推定、把握する方法を採ることとした。そのため撥水性をコントロールしたガス拡散層を用いることによって、フラッディングとドライアップがクリティカルに発生し、供給ガスの相対湿度が特性変化に反映されやすい膜電極接合体 (MEA) を用いた。

今回の実験に用いた分割セルを Fig. 1 に示す。セパレータや集電体だけでなく GDL も分割し、各セルが電子伝導的に完全に独立した 5 分割構成 (電極面積 32 cm^2 / 各セル) とした。隣接する各セルのガス拡散層、カーボンセパレータ、集電板の間は、シール性樹脂を用いて接合し、ガスシール性と電気絶縁性を確保した。

各セルの触媒層は Pt/C とナフィオン溶液からなるインクを、Pt 担持量が約 0.3 mg/cm^2 となるように、ガス拡散層として用いたカーボンペーパー (東レ製 TGP-H 厚み $360 \mu\text{m}$, PTFE ディスパーションによる撥水处理) 上に塗布・乾燥して形成した^{8,9)}。ガス流路は樹脂含浸カーボンセパレータ (大和田カーボン製) 上に形成し、断面積 1 mm^2 のサーペンタイン状のガス流路溝をカソード側には 6 本、アノード側には 2 本構成した。セル全体として上流 (No.1) から下流 (No.5) に分割セルを順に反応ガスが並行流で流れるように形成し、ガス拡散層を伏流する反応ガスも上流から下流に順に連続的に流れるように構成した。アノードガスには純水素、カソードガスは空気を用い、前段に設けた加湿バブラー、及び保温パイプの温度と流量の調節によって、全体セルに供給するガスの温度、加湿露点、及び流量を調整した。

またガス流路とは反対側のセパレータ面には、冷却水流路を形成し、冷却水の温度と流量を調整することにより電池温度を制御する構造とした。冷却水の流れを反応ガスと同じ方向にすることによって、冷却水流量を絞った場合には、発電によって発生した熱によってセル内の温度が上流セルから下流セルに順に高くできるようにした。

集電体には Au メッキを施した Cu 板、絶縁板にはテフロン板を用いた。エンドプレートにはステンレス板 (SUS304) を用いて、5 つの分割セルからなる全体セルを 0.6 MPa で締結した。エンドプレートと絶縁板に設けた開孔を通して、そ

Fig. 1 Design of flow field on carbon separator and cross section of segmented cell describing perfectly insulated 5-cells.

れぞれの分割セルの集電板に直接、電流/電圧端子を取り付け、性能評価の際、各セル毎に独立して電流と電圧を設定、測定できるようにした。それぞれの分割セルのセパレータには、側面方向から孔を開け、温度計測用の熱電対を MEA 部の中央まで差し込んで温度計測し、電池温度とした。

3 結果

3.1 高加湿条件運転下でのフラッディング現象

全ての分割セルの電池温度を 75°C とし、アノードガスをフル加湿 (バブラー温度を電池温度より高い 85°C に設定し、パイプ保温温度を電池と同じ 75°C に設定)、供給した水素に対する反応水素の割合である燃料利用率 (U_f) を 70% 、電流密度 0.7 Acm^2 で発電した時、カソード入口の空気の露点 (T_d) と空気利用率 (U_o) が電池性能に及ぼす影響を Fig. 2 に示した。

$U_o = 20\%$ の時には、 T_d が $50 \sim 60^\circ\text{C}$ で電池電圧が高く、それより低加湿では若干性能が低く、逆に T_d が 65°C の高加湿ではフラッディングによって性能が低下した。分割セルごとに性能変化を見ていくとカソードガスの下流にあるセルほど性能が低い傾向が認められるもののセル間に大きな性能の差はなかった。一方、 $U_o = 40\%$ にした場合は、 T_d が 45°C より高くなると No.3 ~ No.5 の下流セルで急激に電池電圧が低下した。各分割セルは 0.7 Acm^2 の一定の電流密度で作動しているので、上流の分割セルで酸素が消費されて体積減少した上に、生成した水蒸気が気化して付与されたカソードガスが下流の分割セルに供給される。その結果、下流側の分割セルほど相対湿度が高くなったカソードガスが供給され、フラッディングによる大きな性能低下が引き起こされたものと思われる。

3.2 電流密度分布

通常の高分子形燃料電池セルでは、セパレータや GDL などの電子伝導体の電導度が高いので、MEA (膜電極接合体)

Fig. 2 Dependence of cell voltage for 5-cells on cathode T_d , showing the water flooding phenomena under high humidity conditions.

の各部分は、実質的に一定の電圧下での動作となる。各分割セル (No.1~No.5) では、反応ガス (カソードでは酸素ガス) の濃度が変化すると共に、相対湿度も変化していくのでフラッディングやドライアップによって局所的に性能が異なる。それらの性能差は一定電圧下で運転させた場合は、各分割セル間の電流密度差によって表れる。

Fig. 3 には、 $U_o = 40\%$ とし、全体電圧を一定に保持した時の各分割セルの電流密度を全体電圧に対してグラフ化したものである。それぞれの電圧では、最大の電流が出力できるようにカソードガスの露点を調整した。アノードガスについてはいずれもフル加湿、 $U_i = 70\%$ で一定とした。

高負荷 (低電圧、高電流密度) になると、上流の分割セルに比べ下流の分割セルにおける電流密度低下が著しくなることが分かった。一方、低電流密度 (0.1 Acm^{-2}) では、上流セルの方が下流セルより出力できる電流密度が低くなっているが、上流セルのドライアップによるものと考えられる。

3.3 電池内温度分布の影響

燃料電池セルのフラッディングやドライアップに大きな影響を及ぼす、もう一つの大きな要因として、電池の作動温度

Fig. 3 I-V characteristics of 5-cells, indicating current density distribution, show the water flooding and drying up phenomena in higher and lower current density operations respectively.

Fig. 4 Cell performance comparison of 5-cells between under uniform temperature operation and gradient temperature operation, indicating that water flooding phenomena in down stream cells under uniform temperature operations were extinguished by temperature gradient operations.

がある。飽和水蒸気圧は温度とともに指数関数的に大きくなるので、上流セルの生成水によって下流部の水蒸気圧が大きくなっても、温度が高くなれば相対湿度は大きくなり、したがってフラッディングによる性能低下は顕著にはならないことが考えられる。Fig. 2の実験では、カソードガスの利用率を40%とすると下流側の分割セルで顕著なフラッディングが観察されたが、それらのセルがフラッディングに陥らないように冷却水の流量を徐々に絞って、下流側の分割セルの温度を高くして行った。Fig. 4の白抜きマークで表したグラフは、下流ほど分割セルの温度が1.7~1.8°Cずつ高くなるまで冷却水流量を絞り込んだ時の、 T_d と電池電圧の関係を示したものである。

セルの上流から下流にかけて温度を高くすることより、供給ガス露点が高くなっても下流側分割セルのフラッディングが抑制されることが分かった。しかしながら、低加湿下では下流の分割セルでは、作動温度の高温化によってドライアップが惹起され、電圧が低下することが分かった。

3.4 カソードガス圧損の影響

ガス流路には圧損があるので下流では上流に比べて全圧が小さくなり^{10,11)}、その結果として下流のセルでは相対湿度が下がり、ドライアップしやすくなる。しかしながら、通常の燃料電池では、カソードガスの上流部で発生する水蒸気が下流部の相対湿度を上げるので、ドライアップ効果は現れにくい。そこで次にカソードガス圧損のドライアップ効果に及ぼす影響を明らかにするため、注目している分割セルのみ発電させ、他の分割セルは発電を停止させてドライアップ現象を検証する実験を行なった。

カソードガスの空気利用率を20%としてガス入り口側の圧力を1430 hPa、ガス出口側は開放 (大気圧) とした条件で、まず全ての分割セルを 0.7 Acm^{-2} で発電し、次にカソードガスの全体流量は変えずに、それぞれの分割セルのみを順に 0.7 Acm^{-2} で単独で発電させた。この実験でもアノードガスについてはフル加湿、 $U_i = 70\%$ で一定とした。

Fig. 5に示すように全分割セル作動時では、下流に位置する分割セルで若干性能が低くなる傾向はあるものの、低加湿領域でも比較的高い特性が得られた。一方、分割セルの単独

Fig. 5 Cell performance comparison of 5-cells between under all cell and single cell operations.

作動の場合には、酸素の消費によるガス流量の減少が少なくなる上に、より上流に位置するセルからの生成水付与も無くなる。したがって低加湿領域では圧損によるドライアップが全セル作動の場合に比べて格段に顕著になり、下流セルほどその性能低下が大きくなることが分かった。

4 考 察

高分子形燃料電池のドライアップやフラッディング現象は、直接的には触媒層の含水状態に対応しているが、運転条件としては供給ガスの相対湿度に依存すると考えられる。本研究においても、得られた実験結果を、まず相対湿度を中心に整理した。すなわち、Fig. 2～Fig. 5のデータに対応した様々な運転条件下での各分割セル (No.1～No.5) に供給されるカソードガスの相対湿度 (RH)、 O_2 濃度、ガス流速を、上流セルでの電流密度と水蒸気生成、全圧の変化 (ガス圧損)、各分割セルの温度を考慮して見積もった。用いた計算式は次の通り。

$$P_{H_2O}^S(T) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5T}{T+237.3}} \quad (1)$$

$$W(n) = \frac{60S \sum I(i)}{4F U_0 P_{O_2}} \times \frac{P_{H_2O}^S(T_d)}{P(1) - P_{H_2O}^S(T_d)} + \frac{120S (\sum I(i) - I(n))}{4F} \quad (2)$$

$$V(n) = \frac{60S \sum I(i)}{4F U_0 P_{O_2}} \times \frac{P(1)}{P(1) - P_{H_2O}^S(T_d)} + \frac{60S (\sum I(i) - I(n))}{4F} \quad (3)$$

$$O(n) = \frac{60S \sum I(i)}{4F U_0} - \frac{60S (\sum I(i) - I(n))}{4F} \quad (4)$$

$$P_{H_2O}(n) = \frac{W(n) \times P(n)}{V(n)} \quad (5)$$

$$RH(n) = \frac{100 P_{H_2O}(n)}{P_{H_2O}^S(T(n))} \quad (6)$$

$$P_{O_2}(n) = \frac{O(n) \times P(n)}{V(n)} \quad (7)$$

$$v(n) = V(n) \times \frac{22400}{360 P(n)} \times \frac{273.15+T}{273.15} \quad (8)$$

但し

F	:ファラデー定数	[C mol ⁻¹]
T_d	:カソードガス加湿器の温度	[°C]
$T(n)$	:第 n セルの温度	[°C]
S	:分割セルの電極面積	[cm ²]
$I(n)$	:第 n セルの電流密度	[A cm ⁻²]
U_0	:カソードガス利用率	[%]
P_{O_2}	:標準状態空気の酸素分圧	[hPa]
$P(n)$	:第 n セル入口のガス全圧	[hPa]
$P_{H_2O}^S(T)$	: T °Cでの飽和水蒸気圧	[hPa]
$W(n)$	:第 n セル入口の水蒸気流量	[mol min ⁻¹]
$V(n)$	:第 n セル入口のガス全流量	[mol min ⁻¹]
$O(n)$	:第 n セル入口の O_2 流量	[mol min ⁻¹]
$P_{H_2O}(n)$	:第 n セル入口の水蒸気圧	[hPa]
$RH(n)$	:第 n セル入口の相対湿度	[%]
$P_{O_2}(n)$	:第 n セル入口の O_2 分圧	[hPa]
$v(n)$	:第 n セル入口のガス流速	[m s ⁻¹]

実際のMEA中で触媒層の加湿状態は、発電によって触媒層にもたらされる水の生成速度と、触媒層からの排出速度とのバランスによって定まると考えられる。生成水の排出はGDLなどの不均一な多孔体中を水蒸気や液体水で輸送され、一般的には履歴に依存する極めて複雑な現象なので、普遍的なモデルにして考察するのは難しい。しかしながら、本研究のように、GDLの撥水状態を制御したMEAの場合は、作動条件に応じてドライアップとフラッディングが再現性良く発現することから、GDL中に生成水の仮想的な蒸発面を想定し、蒸発面の位置によって触媒層へ酸素の供給が妨げられればフラッディングが起こり、逆にプロトンの供給が妨げられればドライアップ現象が生起すると仮定して、Fig. 6で模式的に表したような水輸送モデルを立て、実験結果との整合性を調べた。カソードでは電気化学反応により生じる水 (W_r) に加えて、プロトンに同伴してアノードから運ばれてくるドラッグ水 (W_p) や、電解質膜の含水率勾配による拡散水 (W_d) が生成するが¹²⁾、この水輸送モデルではアノードガスをフル加湿 ($RH = 100\%$) にし、カソードガスを比較的高加湿にすることによって拡散水の影響を無視し、プロトン1

Fig. 6 H₂O vapor transportation model for water flooding and drying up phenomena in a membrane electrode assembly.

個がドラッグする水分子数も実験条件下では大きく変化しないとする、カソードで生成する水 ($W_r + W_p + W_d$ [mol min⁻¹cm⁻²]) は、概ね電流密度 (I (n) [Acm⁻²]) に比例するとした。

各分割セルでは、反応により生成した水が、蒸発面Aにおける飽和水蒸気圧 ($P_{H_2O}^s(T)$) と、上流のセルから供給されるカソードガスの水蒸気圧 ($P_{H_2O}(n)$) との差に対応する濃度拡散によってオフガス中に運び去られると考えると、

$$W_r + W_p + W_d = W i(n) = \frac{A K (P_{H_2O}^s(T) - P_{H_2O}(n))}{L} \quad (9)$$

但し、 K : 比例係数 [mol min⁻¹ cm⁻³ hPa⁻¹], A : 液体水の蒸発面の面積 [cm²], L : 液体水の蒸発面の深さ [cm], W : カソードでの生成水量 [mol min⁻¹ cm⁻²], というモデル式が得られる。

実際のカソードでは、必ずしもある深さに蒸発面を形成して液体水が存在するわけではなく、セパレータ温度と触媒層温度とのギャップや局所的圧力差によるガス輸送があったりしてMEA中の水蒸気の輸送現象は複雑ではあるが、ここではあくまで一定の蒸発面(面積 A)が、GDLの表面からの深さ L に存在し、カソードで生成した水が拡散方程式に従って水蒸気としてカソードオフガスに排出されるモデルによって実際のMEAの特性がどこまで説明できるかを検討した。

L が小さくなると、生成水の気化は促進されるが反応部(触媒層)への酸素供給の抵抗が大きくなる結果、性能が低下するフラッディング現象となって表れ、逆に L がガス拡散層(GDL)の厚みを超えて大きくなるような場合は触媒層の電解質の含水率が低下して性能が低下するドライアップ現象が発現すると考えるモデルである。そこで L に注目してモデル式を書き換えると

$$L = \frac{A K}{W} \times I_w \quad (10)$$

$$I_w = \frac{(P_{H_2O}^s(T) - P_{H_2O}(n))}{i(n)} \quad (11)$$

ここで、今考えている中間の加湿条件では、蒸発面の位置は変化するが面積 A はほぼ一定と考え、プロトンのドラッグ水(W_p)も電流密度などによる影響は小さいと仮定すると、燃料電池内の局所(或いは各分割セル)がフラッディング状態にあるか、ドライアップ状態にあるかは、水蒸気輸送指標とも呼ぶべき I_w によって支配的に表すことができると考えられる。

供給ガスの水蒸気圧や電流密度の高い、すなわち I_w が小さい作動条件では、発電によって触媒層中で生成する液体水に対して、運び去られる水蒸気の方が小さいので、MEA中には液体水が滞留してフラッディング状態となり、逆に水蒸気圧や電流密度が低くて、 I_w が大きい場合はドライアップ状態になることが推定できる。

まず、Fig. 2に示した実験の場合に、各分割セルに供給されるカソードガスの加湿条件と発電性能との関係を比較するため、相対湿度(RH)と I_w を計算し、Fig. 7とFig. 8にそれぞれ表し、実験より判明したフラッディング領域を重ねて示した。

Fig. 7における $RH > 50\%$ の領域、及びFig. 8における $I_w < 250$ の領域でフラッディングによると思われる性能低下が表れていることが分かる。しかしながら、このような電流密度や作動温度が一定の実験ではMEAの加湿状態を RH と I_w のいずれを指標としても、実際の実験結果との対応に差がなかった。むしろ同程度の RH や I_w であっても $U_o = 20\%$ に比べて、 $U_o = 40\%$ の方がフラッディングによる性能低下が著しく大きく、式(7)や式(8)から導かれる酸素分圧($P_{O_2}(n)$)やガス流速($v(n)$)の影響も大きいことが分かった。次に、Fig. 3で示した電流密度の分布に関しても、 RH と I_w を計算し、 $U_o = 40\%$ のものをFig. 9(a), (b)で比較した。

Fig. 3の実際の実験結果と比べると、Fig. 9(b)における $I_w < 250 \sim 300$ の領域と、実際にフラッディングが発生している領域が対応し、 I_w が最も大きい領域とドライアップと見られる現象が発生している領域と対応していたが、Fig. 9(a)で表した RH の分布図では、そのような対応関係が明確ではなかった。すなわち電圧の高い低電流領域では、上流のセルほどドライアップして、GDLから生成水の蒸発面までの距離 L が大きくなって、性能が相対的に低くなり、電圧の低い高電流密度の領域では、下流のセルで L が小さくなってフラッディングに陥り、性能低下を来していることが分かった。このように電流密度を変化させた時、MEAの過湿状態の指標として RH を用いるより I_w を適用した方が実験結果と良く一致するのは、 I_w の定義式(11)にあるように、電流密度を考慮することにより生成水の生成速度を直接、取り込んでいるからと考えられる。

ただ、出力電圧が高い低電流密度の場合にはNo. 5セルの

Fig. 7 Distributions of relative humidity of each segmented cell for (a) $U_o = 20\%$, and (b) $U_o = 40\%$.

Fig. 8 Distributions of H₂O vapor transportation index of each segmented cell for (a) $U_o = 20\%$, and (b) $U_o = 40\%$.

Fig. 9 Distributions of (a) relative humidity, and (b) H₂O vapor transportation index of each segmented cell for varying cell voltages.

ように、 $I_w < 250$ であってもフラッディング現象を呈しないセルがあるが、このことはMEAがかなり過加湿になった場合でも、GDLを通じて触媒層中に一定の酸素ガスは供給されているか、Fig. 6のようなシンプルな水輸送モデル以外の水輸送が支配的になっていることを示唆している。

次に冷却水を絞りこむことによって分割セルに温度勾配をつけたFig. 4の実験の場合についても加湿状態を計算し、RHと I_w の分布をFig. 10 (a), (b) に示した。

Fig. 10 Distributions of (a) relative humidity, and (b) H₂O vapor transportation index with thermal gradient along gas flow.

温度勾配をつけないFig. 7 (b), Fig. 8 (b)におけるフラッディング領域 ($45^\circ\text{C} < T_d < 60^\circ\text{C}$ の下流セル) でFig. 10 (b) の I_w が大幅に大きくなるとともに、Fig. 10 (a) のRHが低加湿側にシフトしており、セルの下流に向かって温度上昇するように温度勾配をつけることにより、フラッディングが改善された実験結果と対応していることが分かる。注目すべきは T_d が低い場合に、Fig. 10 (a) で示すRHの分布は下流セルほど高加湿になっているが、Fig. 10 (b) の I_w の分布図では、下流セルほど逆に低加湿になっていることを示している。実際のセルではFig. 4の白抜きマークで示すように下流セルほどドライアップと見られる現象で性能が低下しており、 I_w の方が現実のMEAの加湿状態に対応した指標であると言える。これも I_w が温度に依存する飽和水蒸気圧を直接、考慮しているからと考えられる。

また、着目するそれぞれの分割セルを低い空気利用率の $U_o = 20\%$ で単独作動させ、圧損による全圧減少がドライアップ現象に及ぼす効果を検証した、Fig. 6の実験の場合のRHと I_w の分布をそれぞれFig. 11 (a), (b) に表した。同じ条件で全セル作動させた場合のFig. 7 (a), Fig. 8 (a) と比較すると、単独でセルを発電させた場合にはいずれの分布も低加湿領域でドライアップが発生することを示しており、実験結果とよく対応している。

ドライアップとフラッディングに関する実験データの統一的理解とMEA内部の水輸送に関する現象把握のために、本

Fig. 11 Distributions of (a) relative humidity, and (b) H_2O vapor transportation index of segmented cell under each cell operations.

研究で導入した水蒸気輸送指標 I_w は、MEA中に仮定した液体水の蒸発面の深さに対応するものとして考えてきた。一方、定義式(11)からは、発電によって生成する水蒸気をMEA内部の濃度拡散でカソードオフガス中に排出するのに、同じ生成水蒸気量あたりどのくらいの水蒸気濃度差(水蒸気圧差)が必要であるかの指標であるとも考えられる。したがって、水蒸気の排出性の高いMEAでは、一般にフラッディング限界に対応する I_w は低くなるとともにドライアップ限界に対応する I_w も低くなり、逆に水蒸気の排出性の低いMEAでは、いずれの限界に対応する I_w も高くなると考えられ、MEAにおける水分の排出性/保持性のパラメーターとして、MEA設計上の有用性が高い。

5 まとめ

GDLの撥水性制御によって反応ガスの加湿状態に応じてドライアップとフラッディングが再現性良く発現できるようにしたMEAを用いて、電解質膜以外の構成部材を完全に分離独立させた5つの分割セルからなり、反応ガスが途中で逆流、混合しないように構成した全体セルを試作し、カソードガスの作動条件がそれぞれの分割セルの特性と、全体特性に及ぼす影響を解析した。

(1) アノードガスをフル加湿($RH = 100\%$)、セル温度を 75°C に設定し、各分割セルの特性をカソードガスのガス利

用率(U_o)、ガス露点(T_d)、電流密度(I)を変えて調べた実験において、

- ・ガス利用率が高くなると、カソードガスの露点が高い高加湿領域において、下流の分割セルほど性能が急激に低下するフラッディング現象が見られた。
- ・それぞれの分割セルを定電圧で作動させた運転モードでは電流密度分布が得られ、高電流密度運転では下流の分割セルでフラッディングによる性能低下が見られる一方で、低電流密度運転では上流の分割セルにドライアップによると目される性能低下が見られた。
- ・下流の分割セルで見られたフラッディングは、下流の分割セルほど温度を高くする温度分布をつけることによって、緩和、解消された。
- ・各分割セルの個別単独発電では、ガス圧損によって下流セルでドライアップが発生した。

(2) MEA中に生成水の仮想的な蒸発面を想定した水輸送の簡単なモデルを立てて、実際の特性データを解析した。その結果、各分割セルに供給されるカソードガスの $(P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}}(T) - P_{\text{H}_2\text{O}}(n)) / I(n)$ を、新たに水蒸気輸送指標 I_w として整理することにより、作動条件ごとに異なっていた各分割セルのドライアップとフラッディング現象をこれまでの相対湿度による方法に比べて、より普遍的に実験結果と対応づけられるようになった。

また、この「水蒸気輸送指標」によって、材料、構造によって異なる、様々なMEAの水分の排出性/保持性の評価に利用できると考えられる。

文 献

- 1) N. Rajalakshmi, M. Raja, and K. S. Dhathathreyan, *J. Power Sources*, **112**, 331 (2002).
- 2) M. Noponen, T. Hottinen, T. Mennola, M. Mikkola, and P. Lund, *J. Applied Electrochem.*, **32**, 1081 (2002).
- 3) T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, Van T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041 (1993).
- 4) L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung, and J. S. Chung, *J. Power Sources*, **183**, 524 (2008).
- 5) P. J. Ferreira, G. J. laO', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2256 (2005).
- 6) J. Inukai, K. Miyatake, K. Takada, M. Watanabe, T. Hyakutake, H. Nishide, Y. Nagumo, M. Watanabe, M. Aoki, and H. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2792 (2008).
- 7) L. Matamoros and D. Bruggemann, *J. Power Sources*, **161**, 203 (2006).
- 8) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245 (1996).
- 9) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463 (1995).
- 10) C. Y. Soong, W. M. Yan, C. Y. Tseng, H. C. Liu, F. Chen, and H. S. Chu, *J. Power Sources*, **143**, 36 (2005).
- 11) H. C. Liu, W. M. Yan, C. Y. Soong, F. Chen, and H. S. Chu, *J. Power Sources*, **158**, 78 (2006).
- 12) K. Teranishi, S. Tsushima, and S. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 664 (2006).