多孔型流路を有する固体高分子形燃料電池の性能特性と内部現象解析*

田部 豊^{*1}, 那須 拓哉^{*2}, 森岡 怜史^{*3}, 近久 武美^{*4}Analysis of Performance Characteristics and Internal Phenomena of PEFC
with Porous Flow FieldYutaka TABE^{*1}, Takuya NASU, Satoshi MORIOKA and Takemi CHIKAHISA^{*1} Hokkaido University, Graduate School of Engineering, Division of Energy and Environmental Systems
N13 W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan

A polymer electrolyte membrane fuel cell (PEFC) with a porous-flow-field separator has been proposed as an alternative to cells with gas flow channels. In this study, basic characteristics of a PEFC with porous flow field were identified using a cell allowing local current density measurement and direct observation of the condensed water at the surface of porous material. It was shown that a stable operation can be maintained under conditions at high current density and low stoichiometric ratio of cathode air, but an operation with low relative humidity of reaction gases is difficult with the porous type separator. To clarify the detailed causes of these characteristics, the internal phenomena were investigated using a cell specially made for the cross-sectional observation of the separator or the temperature distribution measurement. The direct observations of the condensed water at the cross-section of porous flow field showed that the porous type cell is superior in drainage performance of the condensed water from the surface of gas diffusion layer (GDL), and the hydrophilic property of the porous material is important for better cell performance under high current density conditions. The measurements of temperature distribution on the anode GDL surface indicated that the increase in temperature near the reaction area tends to be larger in the porous type cell than in channel type due to the lower thermal conductivity of the porous media, and this resulted in the unstable operation with low relative humidity conditions.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cell, Porous Media, Separator, Water Management, Hydrogen Energy

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は, 低環境負荷型の高効率エネルギー変換機器および次世代の水素有効利用機器として, 自動車用動力源や定置型分散電源, 携帯用電源などとしての利用が期待されている。PEFC の実用化において高出力運転での性能向上が課題の一つであるが, 反応による生成水が過剰な際に凝縮水が反応ガスの供給障害を引き起こすフラッディングや, 逆に固体高分子膜が低湿潤状態となった際にプロトン伝導性が低下するドライアウトなど, 電池内では性能低下に繋がる種々の現象が生じる。したがって, 電池内の反応ガス供給と生成水排出, および温度管理が極めて重要であり, 反応ガスを供給し生成水を排出する機能を有するセパレータ (バイポーラプレート) の適切な設計が必要となる。

PEFC の反応面にガスを供給する方法として, ガス流路を有するセパレータを用いる方式が広く採用されてお

* 原稿受付 2011 年 11 月 24 日

^{*1} 正員, 北海道大学大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)^{*2} 学生員, 北海道大学大学院工学院^{*3} 北海道大学大学院工学研究科^{*4} 正員, フェロー, 北海道大学大学院工学研究院

E-mail: tabe@eng.hokudai.ac.jp

り、様々な流路形状を有する電池の基本特性が調べられている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。また、電流密度分布測定による発電の均一性と性能特性との関係⁽⁴⁾⁽⁵⁾や、可視化燃料電池を用いた直接観察による流路内の凝縮水排出挙動⁽⁶⁾⁽⁷⁾についても、多くの研究が報告されている。さらに、電流密度分布と流路内の凝縮水分布の同時計測や可視化構造に赤外線透過窓を用いたサーモグラフィによる温度分布計測も行われており⁽³⁾⁽⁸⁾、著者らはサーペンタインおよびストレート流路型電池に対し、それぞれの流路形状特有の凝縮水および反応ガス流動と発電特性との関係を明らかにしている⁽⁹⁾。一方、発電の不均一化につながる流路・リブ構造を避けるために、多孔型流路を用いたセパレータが提案されており、ある条件において性能向上が見込まれることが示されている⁽¹⁰⁾。また、多孔型流路内の凝縮水挙動に対する二相流シミュレーションより、多孔体型セパレータの排水特性が解析されている⁽¹¹⁾。しかし、種々の条件における多孔型流路を有する電池の発電特性や、電池内部の凝縮水および反応ガス流動などの内部現象が電池性能に及ぼす影響は十分に解明されていない。

そこで本研究では、多孔型流路を有する燃料電池の基本特性について、サーペンタインおよびストレート流路型電池と比較することにより、実験的な解析を行った。さらに、多孔体型電池に対し、高加湿、高電流密度条件で良好な性能を示した原因を多孔体断面での凝縮水直接観察により調べるとともに、低加湿条件で性能悪化した要因を温度分布測定により検討し、基本特性に対応する電池内部現象の解明を試みた。

2. 実験装置および方法

実験は、電流密度分布測定用および内部可視化用のセル A と、多孔体断面の凝縮水挙動の可視化または温度分布測定用のセル B の 2 種類の PEFC 単セルを用いて行った。それぞれ反応面積は、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ および $5 \times 5 \text{ cm}^2$ であり、セル構造の概略図を図 1 に示す。図 1 中央がセル A で、膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) をガス拡散層 (GDL: Gas Diffusion Layer)、セパレータ・集電板、端板で挟む構造となっている。GDL には、MEA 側にマイクロポーラスレイヤー (MPL) が塗布された厚さ 0.3 mm のカーボンペーパーを用い、カソード側セパレータには、多孔体型、サーペンタイン流路型、またはストレート流路型を用いた (図 1 は多孔体型を使用した場合)。多孔型セパレータは、平均空隙率約 97% の図 1 右上のような構造の多孔体を金メッキを施した集電用の銅板にはめ込んだ構造であり、多孔体の材質は Ni、厚さは 1.4 mm である。カソード端板にはガラス窓が設置されており、多孔体表面の凝縮水挙動を観察することが可能である。また、サーペンタイン、ストレート流路は、幅、ピッチともに 2.0 mm であり、金メッキを施した厚さ 0.5 mm の銅板のセパレータにおいて、流路部が貫通構造となっている。これより、流路高さが 0.5 mm となり、流路内の凝縮水挙動が窓を通して観察可能である⁽⁹⁾。一方、ストレ

Fig. 1 Experimental apparatus for visual observations, current density and temperature measurements

ート流路型のアノード側セパレータには、図 1 左に示した通り電流密度分布測定用のピンが縦横等間隔に 25 本配置されている。直径 5.5mm のピンは周囲と絶縁され 0.1Ω のシャント抵抗に繋がれており（図 1 左下は断面図）、これらのシャント抵抗の電圧降下から電流密度分布を計測した。ここで、ピンを挿入したことによる接触抵抗のばらつき影響については、後部に接続された可変抵抗を調節して補正するとともに運転初期の様な低電流密度運転時の分布を用いたデータ整理を行うことにより低減し、より正確な電流密度分布を得ることを可能としている（詳細は参考文献(9)）。

図 1 右下に示したセル B は、多孔体セパレータ断面の凝縮水挙動を可視化するために作成したものであり、電流密度分布測定用のセル A とほぼ同様の構造をしている。ただし、カソード側集電用銅板の下流側 1 辺が開放されており、図の赤矢印の多孔体断面から内部の凝縮水挙動が観察可能となっている。なお、セル A では下流部端の端板側全体がマニホールドに開放されている構造であり、両者の構造の違いが発電性能に及ぼす影響の差異は小さいと考えられる。観察には実体顕微鏡（LEICA, ZI6APO）を用い、アノード側セパレータは電流密度測定用の機能は有していない。また、温度分布測定においては、セル B のアノードセパレータをセル A のカソード可視化構造と同様とし（このときカソード側は観察用開放部の無い銅板・集電板、窓材挿入部の無い端板を使用）、赤外線透過するサファイアガラスを窓材に用いることにより、アノード側から温度分布をサーマルカメラ（NEC, TH5104R）で測定した。ここで、アノード側から温度分布測定を行ったのは、異なるセパレータタイプにおいても比較的反応部に近い同一条件の側から温度比較をできることに加えて、アノード側では凝縮水が流路側の GDL 表面まで排出されづらく、凝縮水による放射率の変化が測定結果に及ぼす影響を小さくできるためである。

セルは、恒温槽内に図 1 に示すように垂直（紙面下が重力方向）に設置した。セル A は、恒温槽温度とアノード側集電板と端板の間に挿入した冷却水プレート（図 1 では非表示）を用いて実験中の温度を一定に保ち、セル B は、恒温槽温度のみで運転開始時の温度を制御した。制御用の温度は、セル A はカソードセパレータ内の上流付近、セル B はカソードセパレータの集電板側表面に設置した熱電対により測定した。アノードガスとして純水素、カソードガスとして模擬空気（酸素 21%、窒素 79%）または純酸素をコフローで供給し、バブラ温度により供給ガスの相対湿度を制御した。また、セル抵抗は 1kHz の交流インピーダンスメータにより、カソードガスの圧力損失はガス供給入口に設置した微差圧計により測定し、実験中のセル電圧、セル温度、供給ガス温度などのデータとともに PC に取り込み記録した。

3. 実験結果および考察

3・1 発電特性と気液流動および電流密度分布

セル A において、カソード側に多孔体型またはサーペンタイン流路型セパレータを用いた場合の分極特性を図 2 に示す。ここで、各分極特性の測定は、電流密度を徐々に上げていき、それぞれの測定電流密度で 3 分程度の運転後に得られた値を用いている。カソードガスとして空気を供給し、流量は電流密度に応じてストイキ比 λ （供給流量の発電に最低限必要な理論流量に対する比）で 1.4 または 2.0 に変化させた。アノードガスの純水素流量は、 $\lambda=2.5$ である。カソード側を後にセル A の長時間運転の条件として用いる $\lambda=2.5$ よりも小さい値としたのは、短時間の分極特性測定でフラiddiing 特性を調べるためである。セル温度およびバブラ温度をともに 70°C とした 100%加湿ガスを供給した条件である。低流量である $\lambda=1.4$ の場合は、サーペンタイン流路型では電圧が降下して測定不能であったのに対し、多孔体型では $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ までの運転が可能であった。高流量の $\lambda=2.0$ では、 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ まではサーペンタイン型のセル電圧は多孔体型に比べ高く保たれている。ここで、電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ でのセル抵抗は、多孔体型が約 $0.6\Omega\text{cm}^2$ に対し、サーペンタイン流路型が約 $0.3\Omega\text{cm}^2$ であった。これは主に多孔体型セパレータの構造の影響、すなわち多孔体とセパレータ枠部、GDL との接触抵抗が大きくなりやすいことが原因と推察される。これらのセル抵抗から計算される抵抗過電圧は、電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ において多孔体型で 0.2V 、サーペンタイン流路型で 0.1V であり、中電流密度域での電圧差は、主に電気抵抗の過電圧によるものと考えられる。また、 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度域では、サーペンタイン流路型の電圧低下が大きくなり、これは生成水が酸素供給を妨げるフラiddiing による濃度過電圧の影響のためと推定される。一方、多孔体型の電圧は濃度過電圧の影響をほとんど受けておらず、 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ では多孔体型とサーペンタイン流路型のセル電圧が逆転している。以上より、多孔体型セパレータを用いた電池は、サーペンタイン流路型を用いた場合よりも耐フラiddiing 性に優れ、低

Fig. 2 Comparison of polarization curves between the cells with porous flow field and serpentine channels

Fig. 3 Cell voltage and pressure drops in the cathode flow for three different flow field types, porous, serpentine and straight channels

空気流量および高電流密度運転に有利であると言える。また、多孔体と他のセル部材との接触抵抗を小さくし抵抗過電圧の影響を減少させることが、多孔体型セパレータを用いた電池の課題である。

図3は、電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ でのセル電圧とカソードガス圧力損失の時間変化を、多孔体型、サーペンタイン流路型、ストレート流路型セパレータで比較したものである。セル温度は 70°C 、カソード空気、アノード純水素はともに $\lambda=2.5$ 、相対湿度 100% である。サーペンタイン流路型のセル電圧は、運転開始 500 秒に定常状態となった後は高い値で保たれており、多孔体型についても抵抗過電圧の影響で値こそ低いものの長時間安定的な運転が可能となっている。一方、ストレート流路型のセル電圧は大きな振動を伴い徐々に低下しており、凝縮水の排出性が悪い特性⁹⁾が表れている。カソードガスの圧力損失については、流路長の長いサーペンタイン流路型で極端に大きくなっているのに対して、多孔体型ではストレート流路型とほぼ同等のレベルに抑えられている。すなわち、多孔体型セパレータでは、低い圧力損失でサーペンタイン流路型と同等の凝縮水排出および電圧変動の小さな運転が可能である。

図4は、カソード内の凝縮水可視化観察と電流密度分布の同時計測による結果の一例であり、多孔体型とサーペンタイン流路型を比較している。平均電流密度は $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル温度は 70°C 、カソード空気、アノード純水素はともに $\lambda=2.0$ 、相対湿度 100% であり、十分に時間が経過して定常状態になったときの結果である。サーペンタイン流路型は、右下部のガス下流部に僅かに凝縮水が観察され（破線で囲った部分）、このときガス下流部で電流密度が低下している。これは、サーペンタイン流路型は、流路内の凝縮水に加えリブ下 GDL 内をバイパスするショートカット流による供給ガスの不均一性も影響し、電流密度の分布が大きくなりやすい特性があるためである⁹⁾。一方、多孔体型では凝縮水は多孔体表面にはほとんど現れず、サーペンタイン流路型に比べて一様な発電状態となっている。下流部下側に僅かに凝縮水が見られるのは重力の影響、下流部上側に僅かな電流密度の低下が見られるのは初期の接触抵抗調整での誤差などが理由として挙げられる。これより多孔体型では、流路とリブによる不均一性もなく、また多孔体内部に分布していると推察される凝縮水も発電に悪影響を及ぼさないため、電流密度分布が比較的一様に保たれ、低流量・高電流密度運転が可能になるものと考えられる。多孔体型では、供給ガスが流れる断面積が大きく平均流速が遅くなることからブラッキングが生じやすくなることも懸念されたが、長時間の安定運転が可能で可視化観察の結果から生成水は多孔体表面まで移動する前に多孔体内で円滑に排出されていると推察される。なお、流量の小さい純酸素運転では下流部に空気運転より多くの凝縮水が現れるものの比較的一様な電流密度分布が保たれること、またセルの姿勢が多孔体型電池の発電特性に及ぼす影響が少ないことも確認している。3・2節では、生成した凝縮水が多孔体型電池の発電に悪影響を及ぼさない理由について、多孔体内の凝縮水挙動を観察することにより検討を行う。

図5は、バブラ温度 T_b を 70°C から 50°C 、 40°C と低下させることにより、供給ガスの相対湿度を下げた低加湿条件でのセル電圧とセル抵抗の時間変化を、多孔体型とストレート流路型で比較した結果である。ここで、低加湿条件では電池性能が電池温度に大きく影響を受けるため、今回の比較ではストレート流路型と同じ温度制御条件（恒温槽温度および冷却水温度、流量）で多孔体型の実験も行った。なお、ストレート流路型は、ガス流速が遅いために凝縮水が滞留しやすく、高分子膜が低湿潤状態になりセル抵抗が上昇するドライアウトの影響は受け

Fig. 4 Direct view of the cathode sides (left side) and current density distribution (right side) in the cell with serpentine channels and the porous flow field

Fig. 5 Effect of relative humidity of supplied gases on cell voltage for the cells with porous flow field and straight channels

Fig. 6 Change of current density distribution at shutdown of the cell with porous flow field

づらい構造として比較対象とした。電流密度は $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル温度はストレート流路型が 70°C 、多孔体型が 72°C 、カソード空気、アノード純水素はともに $\lambda=2.5$ である。ストレート流路型では、フラッドの影響を受けて電圧変動が大きい。バブラ温度 $T_b=70^\circ\text{C}$ の場合に比べ、 $T_b=50^\circ\text{C}$ ではフラッド影響が小さくなり、さらに低加湿条件である $T_b=40^\circ\text{C}$ ではセル電圧が僅かに低下している。これは、高分子電解質膜の湿潤状態の低下により、セル抵抗が増加したためと考えられる。一方、多孔体型では $T_b=70^\circ\text{C}$ からフラッドによる電圧変動が小さいものの、 $T_b=50^\circ\text{C}$ 、 40°C と低加湿条件になることにより大幅なセル電圧の低下が確認される。これより、多孔体型セパレータを用いた電池は、低加湿条件下での運転において膜の湿潤状態が悪化しやすく、ドライアウトの影響を受けやすいと言える。図6は、冷却水による温度制御をしなかった低加湿運転時に多孔体流路型のセル温度が上昇し、発電停止までに至った場合の電流密度分布変化を示したものである。運転開始時のセル温度は 45°C 、供給ガスの相対湿度は 33% ($T_b=25^\circ\text{C}$) であり、電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 、カソード側空気とアノード側純水素をともによりドライアウトの影響を受けやすい条件である $\lambda=4.0$ で供給した。左側が発電開始3分後、右側が7分後のシャットダウン直前の電流密度分布であり、空気は左側から流入し右側から排出される構造となっている。図より、ガス流入口付近における電流密度が低く、排出口付近で高い傾向があり、シャットダウン直前ではその分布が大きくなっていることがわかる。これは、低加湿空気が流入する入り口側でドライアウトが進行、電流密度が低下し、その分の負荷電流を確保するために生成水によって加湿される下流側で電流密度の集中が生じたためと考えられる。また、時間とともにセル温度が上昇、これによりドライアウトの影響による電流密度分布の偏りが顕著となり、この偏りがセル電圧の低下、さらにはシャットダウンを引き起こすものと推察される。なお、図6において右下部の電流密度が高くなる傾向がある理由は、電池周囲の温度境界条件やセル締め付け圧の僅かな不均一性が引き起こす接触熱抵抗の違いなどが可能性として挙げられる。3・3節では、多孔体型セパレータを用いた電池が低加湿時にドライアウトの影響を受けやすい理由について、電池内の温度分布測定を行うことにより検討を行う。

3・2 多孔体内の凝縮水挙動と耐フラッド性能

多孔体内の凝縮水挙動を直接観察することにより、優れた耐フラッド性能を有する多孔型流路を用いた電池内の凝縮水排出機構について検討を行った。セルBにおいて、カソード側セパレータを断面観察用とし、多孔体断面の凝縮水挙動を撮影した結果が図7である。運転開始時のセル温度は 45°C 、供給ガスの相対湿度は 100%

Fig. 7 Direct view of liquid water transport in the cross-section of the hydrophilic porous separator, times are just after droplet emerging from GDL

Fig. 8 Direct view of liquid water transport in the cross-section of the hydrophobic porous separator, times are just after droplet emerging from GDL

Fig. 9 Schematic view of the transport mechanism of liquid water inside the porous separator

Fig. 10 Comparison of cell voltage between with the hydrophilic and with the hydrophobic porous separators

であり、電流密度 0.4 A/cm^2 、カソード側空気 $\lambda=2.7$ 、アノード側純水素 $\lambda=5.4$ で供給した。セル A の条件に比べ温度を低くした理由は、可視化や後に示す温度測定装置の関係でセル温度を高温に保つことが困難であったためである。また、同条件において多孔体に対して撥水处理を行った場合の断面撮影結果を図 8 に示す。なお、図 7, 8 とともに凝縮水が観察されはじめた時点を示して 0 秒と示しており、白線で囲った部分が凝縮水である。

はじめに、通常の撥水处理を施さない多孔体内の凝縮水挙動 (図 7) について、模式図 9 を用いて説明する。運転開始から約 190 秒後に、写真では右側の GDL 表面の特定の場所から水滴が排出され始める (図 7(b), 図 9(a))。特定の場所から離散的に水滴が排出されるのは、撥水性の GDL 内では比較的大きな空孔の中を凝縮水が選択的に移動するためである⁽¹¹⁾。水滴が成長し (図 7(c))、多孔体の繊維に接触すると直ちに、凝縮水は繊維に沿って広がり、GDL 表面から引き上げられる (図 7(d), 図 9(b))。これは、Ni 製の多孔体繊維が親水性の特性を持っているためと考えられる。多孔体繊維に広がった凝縮水は、親水性のガラス窓表面にも広がり、反応ガスの流れによってセル外部へと排出されながら、多孔体内を閉塞させることなく定常状態を維持できるものと推察される (図 9(c))。このように、多孔体型セパレータは、GDL 表面に排出された凝縮水をすぐに多孔体繊維により引き上げることから、GDL 表面の凝縮水排出性に優れていると言える。また、多孔体繊維やガラス窓に広がった凝縮水は、流路型に比べて遅い平均流速を持つカソードガスによっても円滑に電池外へと排出されるものと考えられる。次に、撥水处理を行った多孔体内の凝縮水挙動を示した図 8 について、図 7 との比較を行う。親水性の多孔体型セ

パレータと同様に GDL 表面に水滴が排出され始める(図 8(b)). しかし、水滴は多孔体繊維に接触してもその場に滞留し続け、大きな滴径へと成長する(図 8(b),(c)). 図 8 では、凝縮水が多孔体断面から前面側の多孔体外部へと排出されかかっているため水滴は多孔体の空孔以上の大きさとなっているが(図 8(c),(d)), 凝縮水が多孔体繊維に接触しても GDL 表面に滞留し続ける挙動は多孔体内部でも生じていると推察される. このように、撥水性の多孔体を用いた場合は、通常の親水性の多孔体が有する凝縮水を GDL 表面から吸い上げ広げる機能が損なわれる様子が確認できた.

図 10 は、セル A を用い、通常多孔体を用いた場合と撥水処理を施した多孔体を用いた場合のセル電圧の時間変化を比較したものである. 電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$, セル温度 70°C であり、カソード側純酸素とアノード側純水素をとともに $\lambda=2.0$, 相対湿度 100% で供給した. 前述したように通常多孔体型セパレータではセル電圧が安定に保たれたまま運転可能であるのに対し、撥水性の多孔体ではセル電圧の振動が確認できる. これは、図 8 のように凝縮水が GDL 表面に滞留しやすくなり、滞留する水滴によって GDL 内へのガス拡散性が悪化するためであると推察される. 以上より、多孔体型セパレータでは、GDL 表面に排出された凝縮水をすぐに多孔体繊維により GDL と離れた端板側に引き上げることが可能であり、GDL 表面からの優れた凝縮水排出性を有することが確認された. これより、GDL 内部へ効率よく酸素を供給することが可能となり、凝縮水の影響を受けやすい低流量および高電流密度運転において優れた発電性能、および電圧変動の少ない安定運転が実現可能になるものと考えられる. また、多孔体型セパレータを用いた電池の優れた耐フラッドニング特性において、親水性である多孔体の特性が重要であることが明らかとなった.

3・3 電池内温度分布と耐ドライアウト性能

セル B を用いた場合の高加湿時および低加湿時の運転特性を図 11 に示す. ここで、アノード側を温度測定用のセパレータとし、カソード側は観察用開放部の無い銅板・集電板、窓材挿入部の無い端板を使用した. 図 11(a) が、供給ガスの相対湿度を 100% とした場合の多孔体型とサーペントイン流路型、図 11(b) が供給ガスの相対湿度を 33% とした場合の多孔体型とストレート流路型のセル電圧およびセル抵抗変化を比較した結果である. 運転開

Fig. 11 Comparison of cell voltage and resistance for different separator types and relative humidity conditions

Fig. 12 Temperature distribution of the cell with porous flow field and the comparison of temperature at points a and b with that of the cell with straight channels

始時のセル温度は45℃、カソード側空気とアノード側純水素をとともに $\lambda=2.0$ とし、電流密度はそれぞれ0.4A/cm²、0.7A/cm²である。相対湿度が高い場合（図 11(a)）、比較的フラッディングが生じにくいサーペンタイン流路型においても運転ができなくなっているのに対し、多孔体型は定常運転を継続できることが確認される。一方、相対湿度が低い場合には（図 11(b)）、ストレート流路型が安定運転可能であるのに対し、多孔体型は時間とともにセル抵抗の増大とともにセル電圧が下降し続け、約 1100 秒で運転不能となっている。これは、多孔体型セパレータを有する電池がドライアウトしやすい特性を持つことを示している。

多孔体型セパレータを用いた電池のドライアウト特性の詳細を調べるために、電池内の温度分布測定を行った。図 12(a)は、図 11(b)の運転時における多孔体型電池の運転開始 5 分後ならびに 15 分後（シャットダウン 3 分前）の温度分布である。アノード側にはストレート流路型のセパレータを用いているため温度分布は縞模様に見えており、温度の高い部分が GDL 表面、低い部分がセパレータのリップ表面である。セル B では冷却水を用いていないため、運転開始後に徐々に温度が上昇していき、15 分後には下流部（図 12(a)では右側）の温度のほうが高くなっていることが確認される。これは、図 6 で示したように、上流部ではドライアウトが生じ電流密度が低下する一方、水蒸気濃度の高い下流部で電流密度が高くなり、この発電分布に対応した熱発生により図 12(a)の温度分布が形成されたものと推察される。図 12(b)は、図 12(a)に示したガス流入部付近（a 点）と排出口付近（b 点）の温度の時間変化を多孔体型とストレート流路型セパレータを用いた場合それぞれに対して示したものである。発電開始直後に多孔体型を用いた場合の方が 5℃ほど温度が高くなることが確認できる。これは、空隙率が 97%と非常に高い多孔体型セパレータの熱伝導率が低いこと、および接触電気抵抗と同様に多孔体と他の部材との接触熱抵抗が大きいことに起因するものと考えられる。また、多孔体型では排出口付近（b 点側）、ストレート流路型では流入部付近（a 点側）の方が高い温度となっている。多孔体型では流入部付近でドライアウトにより発電状況が低下、熱発生が少なくなるのに対し、ストレート流路型ではドライアウトの影響は小さいため、酸素濃度が高い流入部付近で発電状況がより良好となり、熱発生も多くなっていると説明できる。なお、ストレート流路型においても運転が 50 分を超えると a 点と b 点の温度関係が 62℃を境に逆転し、排出口付近の方が温度は高くなった。このことから、セル性能に与える影響は、セル温度がある一定値を超え供給ガスの相対湿度が低下すると酸素濃度から膜の湿潤状態が支配的になっていくものと推察される。なお、ストレート流路型において湿潤状態が支配的に転じる温度 62℃が、図 12(b)で見られる多孔体型の約 57℃よりも高い理由として、流路型におけるリップ構造が凝縮水の保水効果に寄与している可能性が挙げられる。以上より、多孔体型セパレータを用いた電池がドライアウトを起こしやすい特性は、多孔体型セパレータの低い熱伝導性に起因し、固体高分子膜の温度が上昇しやすいことが原因であると言える。この解決のためには、多孔体の空隙率を多少下げることなどにより多孔体自体の熱伝導率を上昇させるとともに、多孔体と他のセル部材との接触熱抵抗を減少させる必要がある。

今回用いた多孔体は Ni 製、平均空隙率約 97%、厚さは 1.4mm であり、優れた耐フラッディング性能とドライアウトを起こしやすい特性が確認された。3・2 節で検討した耐フラッディング性向上の機構から、多孔体繊維の親水性の特性が担保されていれば空隙率や厚さが耐フラッディング性能に及ぼす影響は小さいと予想され、空隙率を多少下げたり多孔体厚さを薄くすることは良好な耐フラッディング性能を維持したまま耐ドライアウト性能を向上させる有効な方策であると推察される。また、多孔体厚さを薄くすることは電池の小型化にも有効である。一方、これらの方策はカソードガスの圧力損失増大や耐プラッキング性能の悪化を引き起こすことが懸念されるため、用途に応じて多孔体を設計することも重要である。

4. 結 言

多孔型流路を有する固体高分子形燃料電池の性能特性を明らかにするとともに、電池内部の凝縮水挙動の観察および温度分布測定を行うことにより、基本特性に対応する電池内部現象の検討を行った。得られた主な結果は以下の通りである。

（1）多孔型流路を有する電池は耐フラッディング性に優れ、低空気流量および高電流密度運転に有利である。また、低い圧力損失でサーペンタイン流路型と同等の凝縮水排出および電圧変動の小さな運転が可能である。一方、ドライアウトを生じやすい特性があるとともに、多孔体と他のセル部材との接触電気抵抗を小さくし、抵抗過電圧の影響を減少させることも課題である。

(2) 多孔体型セパレータは、GDL 表面に排出された凝縮水をすぐに多孔体繊維により引き上げることが可能であり、GDL 表面からの優れた凝縮水排出性を有する。これより、GDL 内部へ効率よく酸素を供給可能となり、凝縮水の影響を受けやすい低流量および高電流密度運転において優れた発電性能、および電圧変動の少ない安定運転が実現可能になるものと考えられる。また、こうした多孔体型電池の優れた耐フラッディング特性において、親水性である多孔体の特性が重要である。

(3) 多孔型流路を用いた電池がドライアウトを起こしやすい特性は、多孔体型セパレータの低い熱伝導性に起因し、固体高分子膜の温度が上昇しやすいことが原因であると考えられる。このため、多孔体の空隙率を多少下げることなどにより多孔体自体の熱伝導率を上昇させるとともに、多孔体と他のセル部材との接触熱抵抗を減少させることが必要である。

謝辞

本研究の一部は、株式会社日立製作所との共同研究として実施された。ここに記し、関係者各位に謝意を表する。

文 献

- (1) Wang, C.-Y., "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering", *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 10 (2004), pp. 4727-4766.
- (2) Yamada, H., Hatanaka, T., Murata, H., and Morimoto, Y., "Measurement of Flooding in Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Conventional Flow Field", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 9 (2006), pp. A1748-A1754.
- (3) Hogarth, W.H.J., Steiner, J., Benziger, J.B., and Hakenjos, A., "Spatially-resolved current and impedance analysis of a stirred tank reactor and serpentine fuel cell flow-field at low relative humidity", *Journal of Power Sources*, Vol. 164 (2007), pp. 464-471.
- (4) Noponen, M., Ihonen, J., Lundblad, A., and Lindbergh, G., "Current distribution measurement in a PEFC with net flow geometry", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34 (2004), pp. 255-262.
- (5) Liu, Z., Mao, Z., Wu, B., Wang, L., and Schmidt, V.M., "Current density distribution in PEFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 141 (2005), pp. 205-210.
- (6) Tüber, K., Pócsa, D., and Hebling, C., "Visualization of water buildup in the cathode of transparent PEM fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 124 (2003), pp. 403-414.
- (7) Zhang, F.Y., Yang, X.G., and Wang, C.-Y., "Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 2 (2006), pp. A225-A232.
- (8) Chikahisa, T., Tabe, Y., Kikuta, K., Nohara, N., and Shinohara, H., "Measurement of Water Production Phenomena, Temperature, and current Density Distributions in a Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Proceedings of the 4th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, (2006), [1/1 (CD-ROM) 97016], pp. 1-6.
- (9) Tabe, Y., Kikuta, K., Chikahisa, T., and Kozakai, M., "Basic evaluation of separator type specific phenomena of polymer electrolyte membrane fuel cell by the measurement of water condensation characteristics and current density distribution", *Journal of Power Sources*, Vol. 193 (2009), pp. 416-424.
- (10) Kumar, A., and Reddy, R.G., "Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 129 (2004), pp. 62-67.
- (11) Tabe, Y., Lee, Y., Chikahisa, T., and Kozakai, M., "Numerical simulation of liquid water and gas flow in a channel and a simplified GDL model of polymer electrolyte membrane fuel cells using the lattice Boltzmann method", *Journal of Power Sources*, Vol. 193 (2009), pp. 24-31.