顕微画像解析用高性能可視化 PEFC の開発*

許斐敏明^{*1}, 長田淳治^{*2}, 村上寛樹^{*3}Development of High Performance Visualized PEFC for
Microscopic Image AnalysisToshiaki KONOMI^{*4}, Junji NAGATA and Hiroki MURAKAMI^{**} Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

Transparent PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) to visualize and to analyze microscopic image of product water in gas channel and GDL (Gas Diffusion Layer) has been developed by three times trial and error design improvement. To obtain electrical contact and gas seal, MEA (Membrane Electrode Assembly), a pair of GDLs, polar plates, glass windows and gaskets are independently clamped by each bolts and nuts, which are effective to avoid performance decrease with running time and periodical change of output voltage caused by gas channel plugging. Cutting slits around gas channel in polar plates make out-plane rigidity lower and electrical contact resistance between GDL and MEA lower. This transparent PEFC enables us to observe micro scale product water exhaust from porous GDL, which could be effective to improve gas permeability and product water exhaustibility of GDL.

Key Words: Transparent PEFC, Microscopic Image Analysis, Production Water Behavior, Design Know-how, Gas Diffusion Layer, Polar Plate with Gas Channel

1. 緒 言

近年の環境保全への関心の高まりとともに、内燃機関に替わる自動車用の動力源として環境負荷が低い固体高分子形燃料電池 (以下 PEFC) が注目されている。水素を燃料とした PEFC は水しか排出しないゼロエミッション動力源であり、現在開発が推進されている。

その一方で、PEFC には解決すべき課題も多い。PEFC の安定性、信頼性は水管理によって大きく左右される^{①-③}。供給ガスの乾きは固体高分子膜のプロトン伝導抵抗を大きくして性能を低下させる。生成水を含めた供給ガスの過飽和は、拡散層及びガス通路のフラッディングを引き起こし、急激な性能低下を生じさせる。したがって、PEFC の性能向上には水バランスを適正に行うことが重要である。そのためには、実際にセル内の水挙動を観察し、各種運転条件での水バランスを把握することにより、運転条件の最適化を行う必要がある。

高性能化には、反応部に反応物質を滞りなく供給し、生成物質を速やかに排出することが重要である。物質移動過程を光学的手法により可視化し、ミクロな現象を全体としてマクロな分布として観察できれば、

改善のための有用な情報を得ることができる。このためには顕微画像解析が可能な可視化 PEFC と観察対象物質の移動を可視化する手法の開発が必要である。

企業を中心とした燃料電池の開発は現在、システム、部品、材料、全ての分野において激しい競争状態にあり、技術開発に必要な基礎的で共有すべき情報までが公開されていないのが実情である。基礎研究用可視化 PEFC においても同様である。大学等の研究機関から、可視化セルを用いた生成水挙動等の論文^{④⑤}が公表されているが、これの設計ノウハウを詳しく記述した論文は著者らが知る限り見られない。

このような時期に、可視化 PEFC の設計情報を技術論文として公開し、ノウハウを関係する研究者間で共有することは、研究開発の効率化を全体として図るために意義があることと考える。

本報では、ガス流路及び拡散層からの生成水の排出挙動を高倍率で顕微観察できる可視化 PEFC の開発において、顕微画像解析のための高解像度化、高出力電圧で安定して運転するための解決策を検討し、3 回の改良設計を繰り返すことにより完成させた。開発過程の失敗例、得られた設計ノウハウを示す。さらに、長時間にわたって安定した高性能が得られること、拡散層からガス通路への生成水排出挙動が観察できること、ミクロンオーダーの微細な水滴の大きさ、挙動が顕微撮影可能であることを明らかにした。

* 原稿受付 2006 年 6 月 15 日。

^{*1} 正員、フェロー、九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。^{*2} 正員、九州大学大学院工学研究院 [現：新日本製鐵(株)八幡製鉄所設備部 (〒804-8501 北九州市戸畑区飛幡町 1-1)]。^{*3} 学生員、九州大学大学院工学府。

E-mail: konomi@mech.kyushu-u.ac.jp

2. 可視化 PEFC の開発

2-1 アクリル削り出し可視化セル(1号機)

2-1-1 構造 図1にアクリル削り出し可視化セル(1号機)の構造を示す。カソード側全体を可視化する為に、アクリル樹脂製セパレータを用いており、発電部には流路溝を彫っている。カソード側の集電方法は、拡散層とセパレータの間に白金メッシュ(線径0.12mm, 55 メッシュ)を挟み、セパレータを貫通した電極棒により集電する。また、アノード側は、エンドプレートに SUS304 を使用し、カーボン製のセパレータ(フローフィールド)と接触させて集電を行う。反応面積は 12cm^2 、流路は平行二連サーペンタイン(断面は角 1mm)であり、カソードガスとアノードガスの流れ方向はカウンターフローである。接合部のシールにはガスケット(シリコンゴム)を用いた。

2-1-2 性能 表1にアクリル削りだし可視化セル(1号機)の運転条件を、図2に i - V 特性および連続運転時の出力電圧の安定性を示す。アクリルは耐熱温度が低く、 40°C 以上になると締め付け部のひび割れ、クリープ等を生じるために、上限セル温度を 40°C とした。性能比較のために、市販のカーボンセパレータ燃料電池セル(Electro Chem 社製、電極面積 4.2cm^2)において 70°C 運転した時の i - V 特性を合わせて示している。両 PEFC の MEA は電極面積のみが異なっており、他の設計諸元(膜、電極材料等)は同一である。カーボンセパレータセルと比較するとセルの運転温度が低いため性能が低くなっている。また生成水蒸気の凝縮状態も著しく異なってくると考えられる。

2-1-3 生成水挙動 図3にアクリル削りだし可視化セル燃料電池内部のプラグフロー発生の様子を4枚の連続拡大写真で示す。観察にはデジタルビデオカメラ(Sony ビデオカメラ型式デジタルハンディカム TRV30)を用いた。これらの写真は、拡大用のマクロレンズ(倍率: $\times 3$)をビデオカメラに取り付けて撮影し、1.0sec 間隔で画像を切り出したものである。①~③は、流路中央下部で空気がゆっくりと流路全体を塞いでいる滞留水を押し出している様子である。供給空気が滞留水を流路出口側へ押し出す時に、滞留水は大きな水の塊を形成している。③~④は、空気が流路下部から上方へ水を押し出す瞬間の様子を示している。これがプラグフローの発生の瞬間である。ここでは、押し出す供給空気の圧力が、流路下部を塞ぐ滞留水の水柱圧と表面張力に勝り、滞留水は流路下部から

上方へ押し出される。その勢いで水は流路断面全体を塞ぐ栓流をなして流路出口方向に抜けていく。

図示しない別の観察では、セパレータ流路隔壁と集電白金金網、拡散層を積層した隙間から、隣の流路にプラグフローが漏洩、消滅している様子が観察された。

Fig.1 Structure of transparent fuel cell (Type 1)

Table 1 Experimental conditions

Cell temperature	Humidifying temperature	Back pressure	H ₂ Stoich.	Air Stoich.
40 °C	40 °C	0 MPa	2	2

(a) i - V characteristic

(b) Output voltage stability ($i = 0.5\text{A}/\text{cm}^2$, Cell. Temp.: 40°C)

Fig.2 i - V characteristic and Output voltage stability of type 1.

しかし、ミクロな観察を行うために高倍率（10 倍以上）のレンズを用いて観察すると、図 4 に示すようなアクリル流路の加工痕が解像度を低下させ、燃料電池内部の詳細観察が困難であった。加工痕を除去するための精密研磨を追加したが、幅 1mm の溝底面精密研磨は課題が多く、改良することができなかった。

さらに白金メッシュと集電電極棒の接触が不安定であり、強く締めると白金メッシュ、拡散層、MEA にダメージを与えるトラブルを多数回経験した。アクリル削り出し可視化セル(1 号機)の問題点は以下である。

- (1) アクリルの耐熱温度が低く、セル運転温度の限界が 40℃程度であり、通常の性能が得られない。
- (2) 拡散層とセパレータの間に白金メッシュを挟み、セパレータを貫通した電極棒により集電するので、電極棒の接触が不安定で、破損しやすい。また拡散層・セパレータ間から水が抜けていく。
- (3) 拡大（×10 倍以上）観察ができない。

以上の問題を解決するためにセル 2 号機を開発することとした。

2.2 流路付集電極形可視化セル (2 号機)

2.2.1 構造 図 5(a)に流路付集電極形可視化セル(2 号機)の構造を示す。カソード側、アノード側の流路を可視化するために、反応部に円形の板ガラス窓を設置した。MEA を挟んで両極が対称の構造になっている。ガラスの耐熱温度は 100℃以上、両面の平面度は通常の光学研磨である。ここで、ガラスを直接金属で押さえるとガラスに集中荷重がかかり破損する危険性があるので、両者の間にシリコンゴムを挟んだ。図 5(b)に集電極形状を示す。流路と集電の両方の役割をもたせ、材料には厚さ 1mm の SUS304 板を用いた。平行二連サーペンタインの流路をエッチング加工により彫り抜き、その後、金メッキを施すことにより金属

Fig.4 Magnification of Fig.4 (×50)

(a) Structure of transparent fuel cell (Type 2)

(b) Polar plate with gas channel by etching

Fig.5 Structure of transparent fuel cell (Type 2)

Fig.3 Accumulated water behavior in cathode gas channel

イオンの溶出による白金触媒の劣化を防いだ。エッチング加工は機械加工とは異なり、複雑で小さな形状も比較的容易に加工することができるので、種々の流路形状が作成可能である。

2-2-2 性能 表2に運転条件を示す。2号機では1号機とは異なり、可視化する部分の材料をアクリルからガラスに変更したので、セル温度は100℃程度まであげることができる。図6(a)に*i*-*V*特性を示す。性能比較のために、図3に示した市販のカーボンセパレータ燃料電池セルのデータを合わせて示している。可視化セルの性能はカーボンセパレータ式とほぼ同程度の性能となっている。図6(b)には長時間運転したときの出力電圧の経時変化を示す。出力電圧が徐々に低下する現象が見られた。同図には電流遮断法により計測した*iR* 過電圧の経時変化もあわせて示している。図からわかるように、出力電圧の低下とともに*iR* 過電圧が増加している。このことから電圧低下の原因は、一定条件で運転を続けていくと、PEFC の自己発熱により、電極部を中心に温度が上昇していき、ガラス窓とエンドプレート(SUS304)等の金属製構造部材との熱膨張差、及びガスケットのクリープ変形が起り、電極・拡散層と集電極の締め付け荷重が低下して、接触状態が悪くなったためと考えられる。

飽和状態のガスを提供すると、生成水蓄積により、途中で過飽和となる。これを長時間継続すると滞留生成水により、ガス通路を閉塞するプラグフローが形成され、このプラグ状閉塞水柱がガス圧力により排出されていく様子が繰り返し観察された。このときの出力電圧と*iR* 過電圧の時間変化を図7に示す。プラグ状閉塞水柱が排出終了と同時に出力電圧が回復し、再び徐々に低下していく。*iR* 過電圧は排出と同時に急激に低下し、再び徐々に増加していく。同図横軸時間380秒付近でデュアル流路両方を同時に閉塞するプラグフローが発生して、出力電圧が0.2 V以下になっている。

以上のことから、出力電圧低下は*iR* 過電圧の増加が主要因であり、構造部材の熱膨張差、ガスケットのクリープ変形等による電極・拡散層と集電極の締め付け荷重低下による接触抵抗増加が生じ、プラグフローが発生する状況ではプラグ状閉塞水柱流により、一時的な内部温度の均一化がはかられて、*iR* 過電圧低下、出力電圧増加が周期的に生じると考えられる。改善策として拡散層と集電極の間に白金メッシュ（線径0.12mm, 55メッシュ）を挟み、メッシュ線材部分の接触圧力を上げ、温度変化による締め付け荷重変動を

Table 2 Experimental conditions

Cell temperature	Humidifying temperature	Back pressure	H ₂ Stoich.	Air Stoich.
70℃	70℃	0 MPa	2	2

 (a) *i*-*V* characteristic

 (b) Output voltage and *iR* stability

Fig.6 Output voltage stability of type 2 (Cell temp.=70℃)

 Fig.7 Periodic output voltage variation by *iR* change.

Fig.8 Output voltage stability with Pt mesh in type 2

拡散層の弾性変形により吸収するように改善したところ、図 8 に示すように長時間運転を行っても出力電圧が変化しない安定した性能を得ることができるようになった。

2.2.3 生成水挙動の顕微拡大撮影 図 9 に燃料電池内部、カソードガス通路部の拡散層表面を 120 倍に顕微拡大して、生成水の排出の様子を撮影した結果を示す。透過窓部材をアクリルからガラスに変更したので、120 倍拡大観察においても明瞭な画像が得られ、拡散層表面の炭素繊維と焼成結着材の隙間から約 $17 \times 60 \mu\text{m}$ の生成水(同図白丸中央)が排出される様子が撮影できた。

顕微拡大レンズには焦点距離が 50mm と長いキーエンス社製の VB-G25 ($\times 25 \sim \times 175$) を用いた。これ以上の倍率で観察する場合には焦点距離が 25mm 程度と短くなるので、レンズ側方からの照明光の光路確保に困難を伴うこととなる。また、ガス通路隔壁(集電極エッジ)付近は照明光の回折により、図 8 下方に見られるように、暗くぼやけた画像となる場合があり、照明光の光路に工夫が必要である。

Fig.9 Product water behavior in cathode GDL

2.1.3 に挙げた 1 号機の問題点(1)~(3)を解決するために 2 号機への改善設計を実施したが、構成部材の熱膨張率の差等による iR 抵抗の不安定による出力電圧変動の問題が新たに発生し、これの応急対策のために白金メッシュを集電極と拡散層の間に挟んだ。このため、1 号機の問題点(2)である流路間生成水漏れが未解決のまま残った。白金メッシュの使用は、拡散層の局部的塑性変形、集電集電極への局部的あたりとこれに伴う金メッキ層の破損などがあり、避けるべきである。

これらの解決のためにガラス窓独立締め付け形可視化セル(3 号機)を開発することとした。

2.3 ガラス窓独立締め付け形可視化セル (3 号機)

2.3.1 構造 図 10(a)に可視化燃料電池セル 3 号機の構造を示す。2 号機からの主な改良点は以下である。

(a) Cross section of transparent fuel cell (Type 3)

(b) Polar plate with gas channel by etching

Fig.10 Structure of transparent fuel cell (Type 3)

図 10(a) 左の断面図下部に図示している Middle-plate③左右の間にガスケットを介して MEA を挟み、通しボルトで締結してガス漏れをシールする。ガラス窓は同図上部に示す End-plate④左右の間にテフロンガスケットを介して、通しボルトで締めつけられる。ガスシールは End plate④とガラス窓⑤の間の "O" リングにより行う。このボルト軸径に対して Middle-plate③のボルト通し穴は十分大きな隙間ばめに設計している。また、Middle plate③と End plate の間には十分な隙間を設けている。従って、同図上に図示した通しボルトはガラス窓を、下に図示した通しボルトは MEA を独立に締め付けることができ、前者でガス流路

付き金属板集電極の接触抵抗を、後者でガスシールを管理することができる。

この構造で新たな問題が発生した。ガラス窓とガス流路付き金属板集電極の接触は上部に図示した通しボルトで管理できるが、金属板集電極の剛性が高く、ガasket厚さのばらつきにより、集電極と拡散層、MEA の接触が十分ではない場合があった。そこで図 10 (b) に示すように、ガス流路の周りに幅 1mm のスリットを設け、面直方向の剛性を下げることによってこの問題を解決した。

2・3・2 性能 ガラス窓独立締め付け形可視化セル(3号機)で、図6と同じ運転条件(表2)で*i*-*V*特性を計測すると、2号機の性能(図6(a))と同じであった。長時間の出力電圧の安定性を調べた結果を図11に示す。ガラス窓とMEAを独立して締め付け、集電極にスリットを設けることにより、2号機で問題になった連続運転における性能が時間と共に低下すること、及び周期的に変動すること等の問題が発生しなくなった。これは、高温運転において熱膨張やクリープ変形が生じた場合、ガラス窓締め付けプレートのみをその状態で増し締めをすることにより解決できるようになったためである。図9に示した生成水挙動の顕微拡大撮影も同図に示したと同じように実施できた。

この結果、白金メッシュをはさむ必要性がなくなり、本報での課題が解決した。

Fig.11 Output voltage stability
(Type 3, $i = 0.6 \text{ A/cm}^2$, Cell temp. = 70°C)

3. 結 言

ガス流路及び拡散層からの生成水の排出挙動を高倍率で顕微観察できる可視化 PEFC の開発において、顕微画像解析のための高解像度化、高出力電圧を安定して運転するための解決策を検討し、3回の改良設計を繰り返すことにより完成させた。開発過程の失敗例、得られた設計ノウハウは以下である。

- (1) アクリル削りだしセパレータに白金メッシュを挟んで集電する可視化セル(1号機)は、ガス通路における生成水挙動の観察には有用である。しかし、セル運転温度上限が 40°C 程度であること、拡散層とセパレータの隙間から水が抜けていくこと、顕微観察ができる程度に加工痕を無くす研磨(特に溝底)が難しいなどの問題がある。
- (2) 金属板集電極にエッチング加工でガス流路を彫り抜き、ガラス窓で挟む流路付集電極形可視化セル(2号機)は、セル運転温度上限が実用上問題とならず、通常の PEFC と同程度の高性能が得られる。しかし、金属板集電極とガス拡散層の接触が不安定で、安定した性能が得られない問題が新たに発生した。これは両者の間に白金メッシュを挟むことにより応急対策できた。
- (3) MEA・ガasketとガラス窓を各々独立して締める構造のガラス窓独立締め付け形可視化セル(3号機)においても、上記(2)の金属板集電極とガス拡散層の接触不安定が完全には解決できなかった。これは金属板集電極の流路周りにスリットを設けて、面直方向の剛性を下げることにより解決できた。
- (4) この可視化セルを用いて、カソード側拡散層表面の炭素繊維と焼成結着材の間から排出されるミクロンオーダーの生成水を顕微拡大撮影することができた。

基礎研究用燃料電池及び計測解析方法・装置の設計情報が多数の技術論文として公表され、ノウハウを関係する研究者間で共有することにより、研究開発の効率化が全体として進むことを期待している。

参 考 文 献

- (1) Yoshikawa, H., Hishinuma, Y., and Chikahisa, T., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 66, pp. 3218-3225
- (2) Yoshikawa, H., Hishinuma, Y., and Chikahisa, T., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 67, pp. 167-202
- (3) K. Tüber, P. Özca, D. and C. Hebling, *Journal of Power Sources* 124 (2003) pp.403-414
- (4) G. O. Lu and C. Y. Wang, *Journal of Power Sources* 134 (2004) pp.33-40
- (5) Konomi, T., Kitahara, T., and Iwata, Y., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72, No. 715, pp.764-770
- (6) X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubawy and C.Y. Wang, *Electrochemical and Solid-state Letters*, 7(11) A408-A411 (2004)
- (7) Konomi, T., Nakamura, G., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72, No. 715, pp.745-751