

固体高分子形燃料電池内の水分挙動に及ぼすガス流路形状の影響*

(第2報, 実験と格子ガス法三次元数値解析による検討)

谷川 洋文^{*1}, 宮崎 祐樹^{*2}, 鶴田 隆治^{*3}

Effect of Gas Channel on Water Formation in Polymer Electrolyte Fuel Cell (2nd Report, Experimental and Three-Dimensional Analyses with Lattice Gas Automaton Method)

Hirofumi TANIGAWA^{*4}, Yuki MIYAZAKI and Takaharu TSURUTA

^{*4} Department of Mechanical and Control Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

Water management is the most important subject in the development of the Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC) with high performance and high reliability. Experimental and three-dimensional numerical study has been done for the serpentine channel. Two kinds of the channel width, 2 mm and 8 mm, were selected. It is found that the rib of each separator plays as the coverage to reduce the escaping of the water content from the GDL to the channel.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Lattice Gas Automaton, Visualization

1. 緒言

前報⁽¹⁾において、固体高分子形燃料電池における発電反応を水の生成と連成してモデル化し、ガス流動と水分挙動を視覚的に捉えることが可能な“格子ガス法”を解析手法とした二次元解析を行い、ガス流路形状および濡れ性が電極構造体内部の凝縮水挙動と発電特性に及ぼす影響について検討した。その結果、主要な酸素ガス流路の形状であるサーペンタイン型、ストレート型、コラム型の比較から、サーペンタイン型は、圧力損失は大きいものの排水性が良く、反応面を有効に活用できること、また電極流路側面の性状としては、圧力損失変動および発電効率変動の小さな親水面にすることが望ましいことが明らかになった。しかしながら、燃料電池の水管理に関しては、ガス流路の凝縮水のみならず、ガス拡散層、触媒層、高分子膜の水分挙動が重要である。実験的に観察することは困難であるものの、中性子ラジオグラフィを用いた GDL 面内水分分布の測定⁽²⁾⁻⁽⁵⁾、MRI を用いた固体高分子膜中の水分分布の測定⁽⁶⁾⁽⁷⁾、さらに、GDL 表面上における液滴挙動の光学観察⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾が報告されている。しかし、

発電特性との関連においては未だ不明な点が多い。そこで本研究では、前報の解析手法を三次元に拡張し、燃料電池内部(ガス流路、ガス拡散層)のガス流動と水分挙動をミクロスケール(ガス拡散層の空隙スケール)で視覚的に捉え、性能特性との関連を検討した。さらに、カソード側電極構造体内部の水分挙動の可視化実験を行い、解析結果との比較を通し、ガス流路形状が電極構造体内部の凝縮水挙動と発電特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 記号

- a : ガスの流入・流出部の無次元幅
- b : ガスの流入・流出部の無次元高さ
- h : 無次元流路高さ
- N_{sat} : 飽和粒子数
- r : 低温水粒子間の無次元相互作用距離
- r_w : 低温水粒子-構造体間無次元相互作用距離
- t : 無次元ガス拡散層厚さ
- V : 無次元流入確率
- w : 無次元流路幅
- x, y, z : 無次元座標
- β : MEA 上触媒配置確率
- ε : 空隙率
- τ : 時間 [min]

* 原稿受付 2009年2月20日。

^{*1} 正員、九州工業大学大学院工学研究院機械知能工学研究系
(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)。

^{*2} 学生員、九州工業大学大学院工学研究院機械知能工学専攻。

^{*3} 正員、フェロー、九州工業大学大学院工学研究院機械知能工学研究系。

E-mail: tanigawa@mech.kyutech.ac.jp

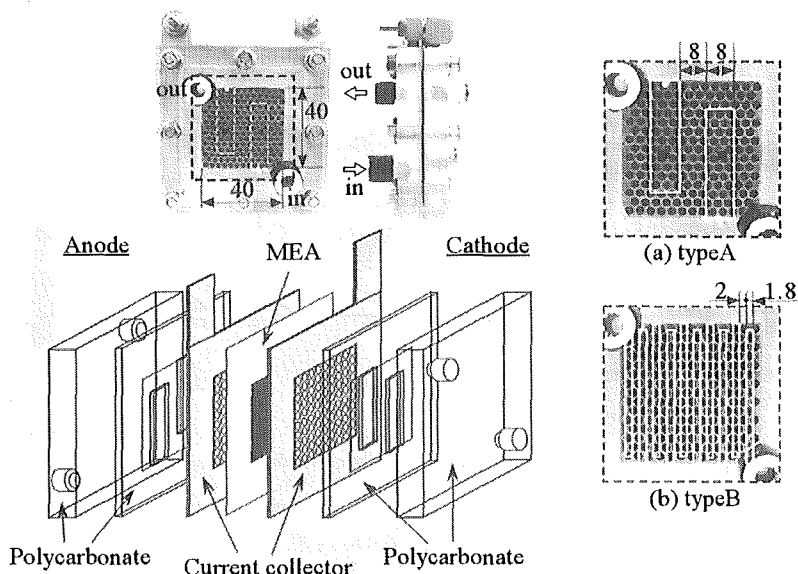


Fig.1 Polymer electrolyte fuel cell

Fuel cell evaluation system

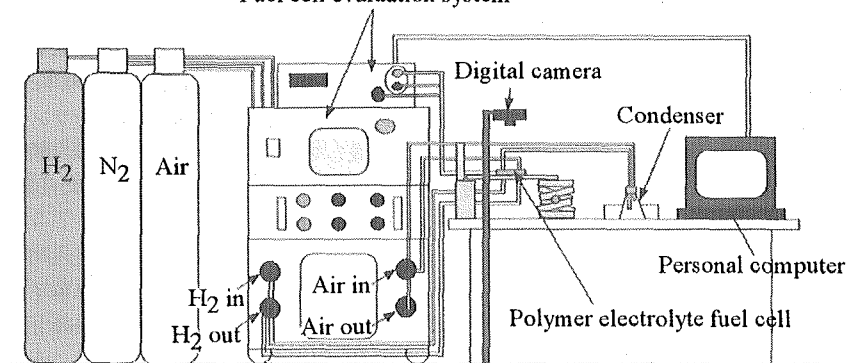


Fig.2 Experimental apparatus

τ^* : 無次元時間 [cycle]

3. 実験および数値解析

3・1 実験 本実験で使用した固体高分子形燃料電池を図1に示す。ベースは市販のものである。構造としては、Pt触媒付き電極 (Carbon Cross: 40mm×40mm, 厚さ 150 μ m, Pt 担持量 1.0mg/cm²) と固体高分子膜 (50mm×50mm, 厚さ 50 μ m) を一体化した膜電極接合体 (MEA) を、集電板 (ϕ 2.3[mm]の孔を千鳥に配置) とサーペンタイン型の流路形状をもつセパレータで挟んだものである。供給ガス流速の発電性能および生成水挙動に及ぼす影響を見るため、蛇行流路幅 8[mm], リブ幅 8[mm], 流路高さ 1[mm] のタイプ A と、

蛇行流路幅 2[mm], リブ幅 1.8[mm], 流路高さ 1[mm] のタイプ B の 2 種類のセパレータを使用した。なお、ガス流路内部や電極およびガス拡散層表面の水分挙動を観察するため、セパレータは透明なポリカーボネートで製作した。

図2に実験システムを示す。実験は、燃料電池評価システム (東陽テクニカ製) を用いて行った。燃料電池は、カソード側が上を向くように水平に設置した。本研究では、セル内部の水分量の時間変化を測定するため、終了時間を変えた実験を行い、MEA質量とセル質量を測定し、初期質量との差から水分量を算出した。また燃料電池外部に排出された水蒸気は、外部に設置した凝縮器で回収し、その量を測定した。

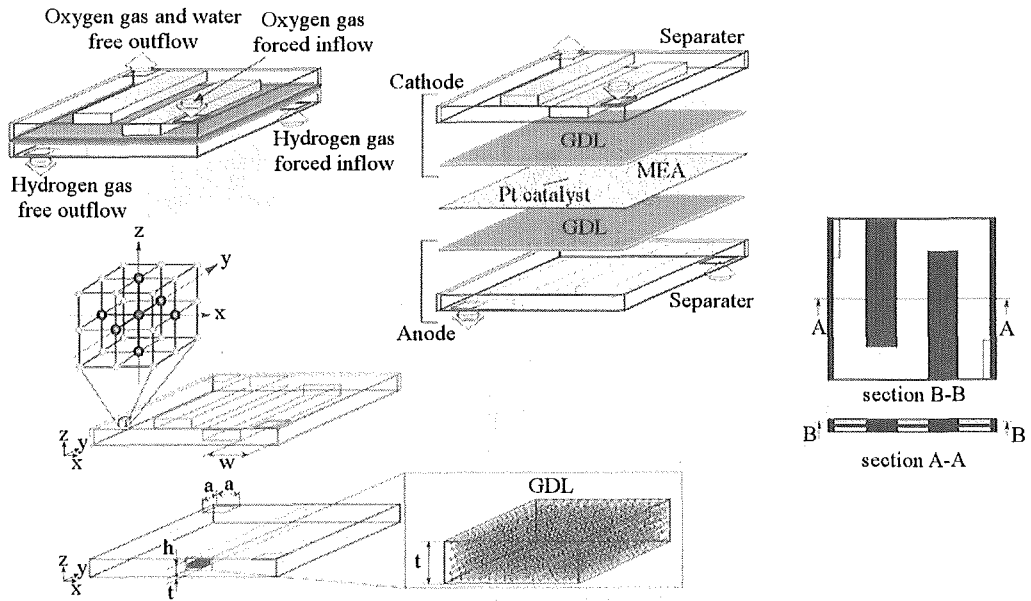


Fig.3 Analytical model

実験では、カソード側における生成水の挙動を観察するため、5分間隔でデジタルカメラにより撮影した。発電条件は、出力密度がタイプAの最高出力密度の約60%となる電流密度(約150[mA/cm²])を選定した。発電は、開回路電圧を一定にした後、出力電流密度を設定値まで徐々に上昇させて行なった。実験時間(発電時間)は、約10時間とした。タイプA、タイプBともに水素ガス流量0.1[l/min]、空気流量0.2[l/min]、室温21[°C]一定とした。

3・2 数値解析 本研究では、実験的に観察が困難なガス拡散層を含めた電池内水分挙動と発電特性を関連付けるため、三次元の数値解析を行った。使用する三次元シミュレータの解析手法は、流体(気体、液体)を粒子と仮想し、仮想粒子間の衝突、相互作用を考慮しながらランダムに移動させることにより、その流動を模擬する“格子ガス法”である。図3に解析系を示す。燃料電池は、カソード、アノードそれぞれのセパレータおよびガス拡散層と、触媒層と固体高分子膜を一体化した膜電極接合体(MEA)(厚みゼロと仮定)の積層構造とする。解析系は正立方体で格子分割され、計算領域全体の格子数は、x方向864、y方向816、z方向72である。セパレータは、解析格子数の制限から、流路幅が広く十分な格子数が確保できるタイプAをモデル化した。構造は、流路幅w、高さhで曲がり部が2箇所サーペンタイン型流路とし、ガスの流入、流出のための開口部(幅a、高さb)を2箇所

設けている。ガス拡散層は、多孔質層(厚さt)とみなすが、格子分割数の制限から空隙率 $\epsilon=0.8$ となるように計算格子点上に仮想固体粒子をランダムに配置して構成している。またMEA面には、触媒(白金)を模擬した仮想粒子を計算格子点上に任意の確率 β でランダムに配置する。

格子ガス法における仮想粒子としては、燃料の水素ガス粒子、酸化剤である酸素ガス粒子、反応(発電)によって発生した水粒子、初期条件として燃料電池内に充填する窒素ガス粒子を考える。水粒子は、高温水粒子(水蒸気をイメージ)と低温水粒子(凝縮水をイメージ)を仮定し(後述)、計5粒子を解析対象とする。水素ガス粒子、酸素ガス粒子は、両極のセパレータの入口側開口部からほぼ一定の粒子数で流入し(流入確率パラメータ:V、酸素ガス、水素ガス流量に対応)、セパレータ反対側の開口部から自由流出する。この流出条件は初期充填している窒素ガス粒子、生成水粒子についても同様である。なお、5粒子間すべての衝突規則としては、最も基本的なHPPモデル⁽¹²⁾を適用する。なお、本モデルで各格子点上に存在し得る仮想粒子数は、最高6個である。

解析では、酸素極と水素極を仕切る厚みゼロのMEA面にランダムに配置(確率 β)した白金触媒粒子の上を、水素極の水素ガス粒子と酸素極の酸素ガス粒子が同時に通過すると、水素ガス粒子が消え、酸素ガス粒子が高温水粒子(水蒸気)に置き換わるとする。こ

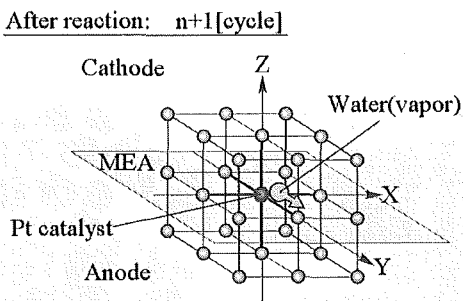
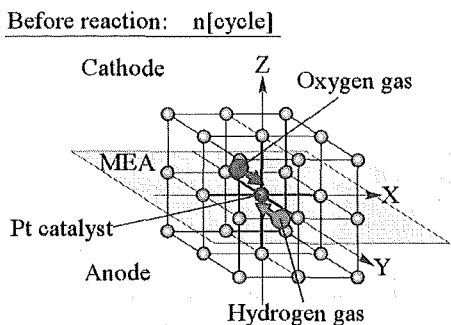


Fig.4 Simulation method on reaction

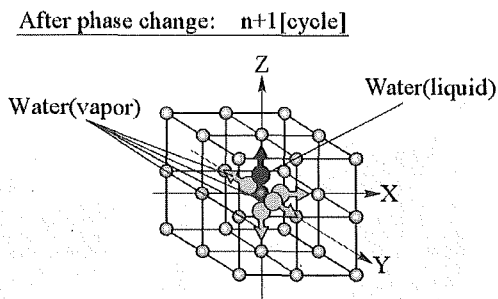
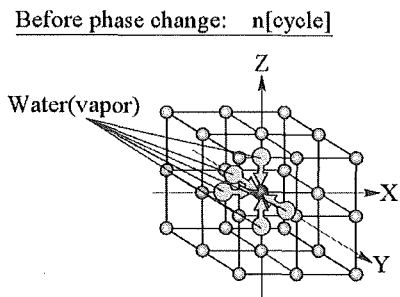


Fig.5 Condensation ($N_{\text{sat}}=4$)

の消滅・置換を触媒層での反応，すなわち発電と模擬する (図4)．各格子点上に存在する高温水粒子数 (1~6 個) は，そこでの水蒸気分圧を模擬すると考えられる．そこで本解析では，発電時の燃料電池温度に対する飽和蒸気圧 (露点温度) に相当する粒子数を設定し，その設定粒子数を越えた分の高温水粒子は低温水粒子に置換するとした (図5，凝縮をイメージ)．この飽和蒸気圧に相当する粒子数を飽和粒子数 N_{sat} と定義する．すなわち， N_{sat} が小さい場合は相対的に飽和限界の低い環境下であり，大きい場合は高い飽和限界環境下にあることを模擬する．低温水粒子間には，数格子 (距離 r) 離れた位置の粒子との相互作用 (引力) を考慮した相変化モデルである LG モデル⁽¹³⁾を適用する．また，低温水粒子と構造体表面間に引力 (距離 r_w) を考慮するか否かで，それぞれ親水性表面，疎水 (撥水) 性表面を模擬することができる⁽⁹⁾．本解析では，セパレータ (ガス流路) 表面は親水性面 ($r_w/r=1$)，ガス拡散層は撥水性の条件 ($r_w/r=0$) を与えた．発電は，各電極内部のガス流動がほぼ定常となってから開始する ($t=30,000[\text{cycle}]$ 以降)．なお本解析での性能評価法として，境界条件で与える触媒粒子数に対する生成水粒子数の比率 [%] を発電効率と定義する．

4. 結果および考察

図6に実験で得られた出力密度の時間変化を示す．両タイプ共に出力密度は一致しており，設定出力密度になった後，ほぼ一定となっている．

図7に MEA の水分量の時間変化を示す．水分量は，発電開始後1時間程度で急激に上昇し，約2時間経過以降はほとんど増加していないことがわかる．ここで MEA の水分量は，出力密度の場合とは異なり，流路幅，リブ幅の広いタイプAの方が多い．

カソード側凝縮水分分布の時間変化を可視化写真により図8に示す．図中に見られる水滴と水塊が凝縮水である．発電初期((a-1),(b-1))においては，凝縮水は，両タイプ共にガス流路，セパレータリブの下部に存在している．しかしながら，ガス流路の凝縮水は時間と共に排出され，定常発電時には透明セパレータリブの下部に多くの凝縮水が観察される((a-3),(b-3))．すなわち，セパレータリブは，排水のための流路を塞ぐ蓋の効果，換言すれば保水効果を持つと考えられる．また観察された凝縮水量は，タイプBと比較してタイプAの方が多く，図7で示した MEA の水分量の関係と一致している．全反応面に対するセパレータリブ部の面積比は，タイプBの方がタイプAよりも1.3倍大きい．

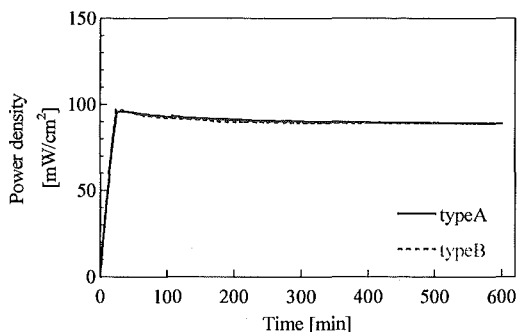


Fig.6 Time transients of the test cell performance

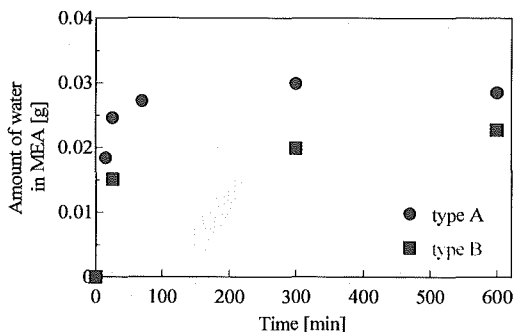


Fig.7 Time transients of the amount of water in MEA

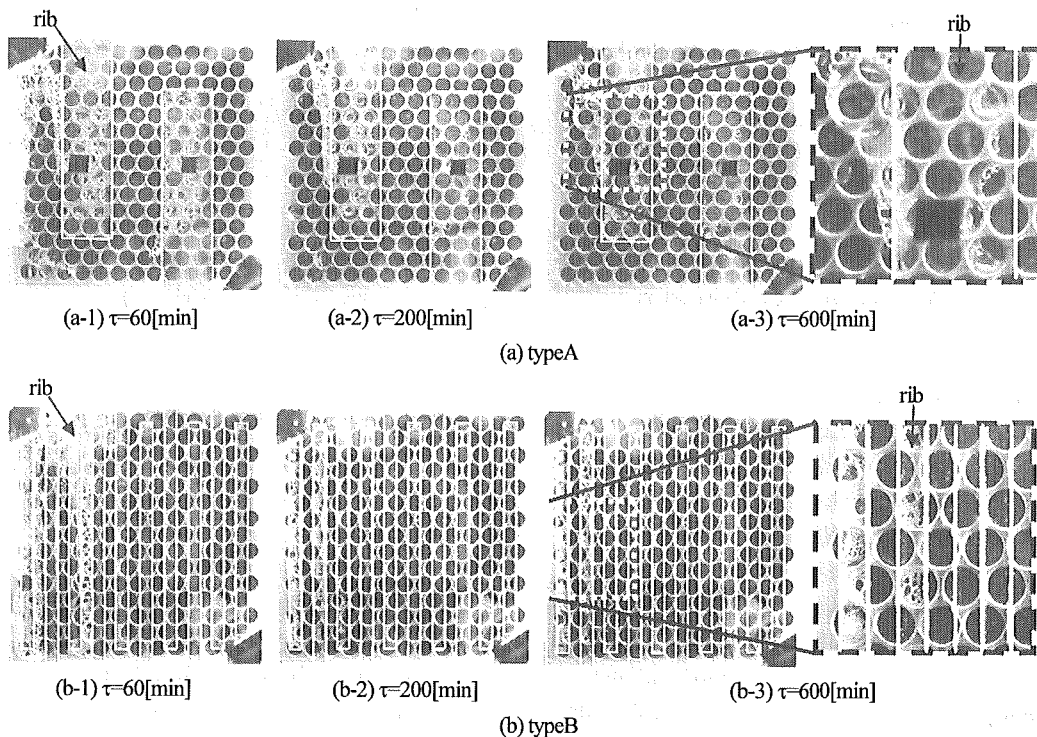


Fig.8 Water distributions (cathode, experimental)

しかし一方で、タイプBの流路断面積は、タイプAの流路断面積の4分の1であり、タイプBの供給空気圧はタイプAと比較して高く、流速はタイプAより速くなる。その結果、タイプBでは、排水効果がリブ部の蓋の効果より高くなり、MEAの水分量がタイプAより少なくなったと考えられる。なお、本実験ではMEAの水分量に差があるにもかかわらず(図7)、出力密度に差がなかった(図6)。タイプBにおける凝縮水の絶対量は少ないものの、凝縮水は供給空気圧によってガス拡散層の触媒層近傍に相対的に多く存在する

ものと思われる。その結果、反応を阻害する触媒層近傍の凝縮水量は、両タイプともほぼ等しくなり出力に差が出なかったものと推測する。

次に、数値解析によって得られたカソード側の凝縮水(低温水粒子)分布を異なる飽和粒子数 N_{sat} に対して図9に示す。なおA-A断面図は、z方向(厚さ方向)を10倍に拡大して表示している。ガス拡散層内の凝縮水は、実験結果と同様にセパレータの下部に多く存在し、時間と共にガス拡散層のx-y面内方向および厚み(y-z断面)方向に拡散していることがわかる。また、

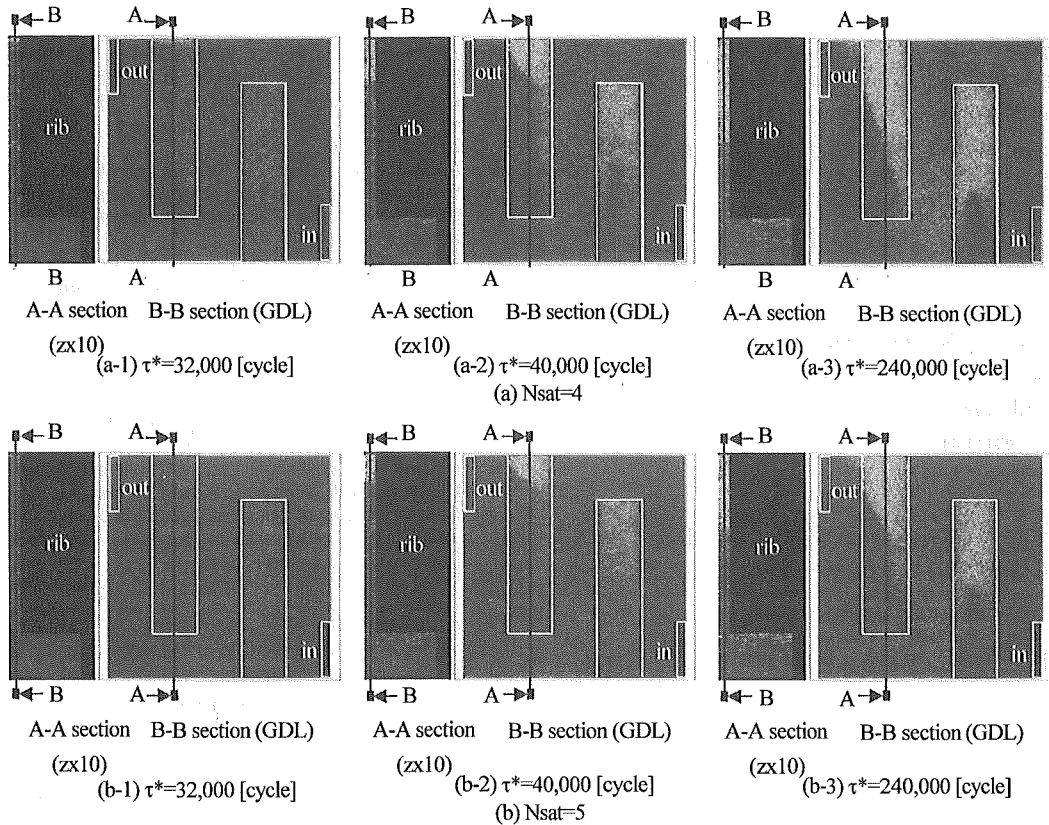


Fig.9 Water distributions (cathode, numerical, $V=0.3$, $\alpha=0.2$)

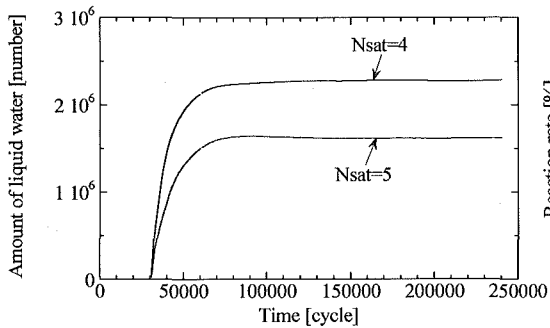


Fig.10 Time transients of the amount of liquid water in GDL

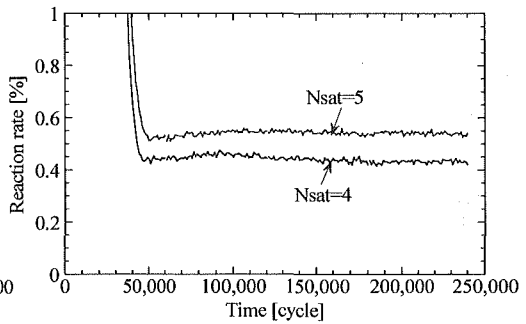


Fig.11 Time transients of the reaction rate [%]

低温環境下での発電を模擬した場合($N_{sat}=4$)の方が、ガス拡散層の広範囲に凝縮水が存在している。

図10は、数値解析で得られたガス拡散層内凝縮水量(低温水粒子数)の時間変化を、飽和限界 N_{sat} をパラメータとして比較したものである。両条件共に凝縮水量は、発電開始後急激に上昇するものの、約50,000[cycle]経過以降はほとんど増加していないことがわかる。また前述の通り $N_{sat}=5$ の場合と比較して

$N_{sat}=4$ の場合の方が凝縮水量が多くなっている。このときの発電効率の時間変化を図11にみれば、低飽和限界環境下での発電の場合($N_{sat}=4$)の方が、定常発電時の発電効率は低くなっている。ガス拡散層内の凝縮水量は、低飽和限界環境下での発電の場合の方が多く、また広く分布している(図9)ことと良く対応しており、凝縮水の増加が発電反応を阻害し、効率の低下をもたらすことを再現している。

以上、格子ガス法を解析手法とした燃料電池内物質移動三次元シミュレータは、観察が困難なガス拡散層内部の水分分布を捉え、本実験で見出されたセパレータリブの保水効果を再現している。また、定性的ではあるが、凝縮水分分布と電池特性と関連づけて評価することができる。

5. 結論

本研究では、サーペンタイン型セパレータのガス流路幅、リブ幅の異なる固体高分子形燃料電池を用いた性能実験ならびにカソード側電極構造体内水分挙動の可視化実験と格子ガス法による固体高分子形燃料電池内の物質移動三次元シミュレータによる解析を行い、以下の知見を得た。

- ・セパレータリブは、蓋の効果（保水効果）を持つ。この保水の程度は、セパレータリブ幅と流路寸法によるガス流速によって決まる。
- ・格子ガス法を解析手法とした燃料電池内物質移動三次元シミュレータは、観察が困難なガス拡散層内の凝縮水分分布を再現し、電池特性と関連づけて評価できる有効なツールである。

6. 謝辞

本研究で開発したシミュレータは、NEDO 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/次世代技術開発（平成17年度～18年度）の補助を受けて開発したものである。ここに記して謝意を表する。

文献

- (1) H. Tanigawa, Y. Miyazaki and T. Tsuruta, Effect of Gas Channel on Water Formation in Polymer Electrolyte Fuel Cell (1st report, Two-dimensional Analyses with Lattice Gas Automaton Method), *Transactions of JSME (in Japanese)*, Vol.75, No.759, series B (2009),2280-2285
- (2) J.P. Owejan, T.A. Trabold, D.L.Jacobson, M. Arif and S.G. Kandlikar, Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*,32 (2007),4489-4502
- (3) A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer and M.M. Mench, Passive control of liquid water storage and distribution in a PEFC through flow-field design, *Journal of Power Sources*,180 (2008),773-783
- (4) Y.-S. Chen, H. Peng, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, D.T. Tran, T. Abdel-Baset and M. Biernacki, Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography, *Journal of Power Sources*,170 (2007),376-386
- (5) Ch. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart and W. Lehnert, Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*,176 (2008),452-459
- (6) J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyné, D. Stemmelen, P. Mutzenhardt and D. Canet, Magnetic resonance imaging of water distribution and production in a 6cm² PEMFC under operation, *International Journal of Hydrogen Energy*,33 (2008),3146-3149
- (7) S. Hirai and S. Tsushima, Laser Measurement Techniques and MRI visualization for Fuel Cell and CO₂ sequestration R&D, *Proceedings of Thermal Engineering Conference '07(in Japanese)*, No.07-5 (2007),39-42
- (8) T. Ous and C. Arcoumanis, Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*,173(2007),137-148
- (9) K. Nishida, S. Tsushima, K. Teranishi and S. Hirai, Visualization of Microscopic Behavior and Promotion of Water Removal in a Porous Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cell, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU(in Japanese)*, vol.33, No.2(2007), 181-185
- (10) X. Liu, H. Guo, F. Ye and C.F. Ma, Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*,52 (2007),3607-3614
- (11) A. Bazylak, D. Sinton and N. Djilali Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, 176(2008),240-246
- (12) J. Hardy, O. de Pazzis and Y. Pomeau, Molecular dynamics of a classical lattice gas: Transport properties and time correlation functions, *Phys. Rev. A*, 13(1976), 1949-1961
- (13) C. Appert and S. Zaleski, Lattice gas with a liquid-gas transition, *Physical Review Letters*, Vol.64, No.1 (1990), 1-4