

固体高分子形燃料電池における GDL 面上酸素濃度分布の流路形状依存性に関する研究

2016年3月修了 人間環境学専攻 47-146712 服部 秀平

指導教員 宗像 鉄雄 客員教授

It is important to improve the power generation efficiency of polymer electrolyte fuel cell (PEFC). In this study, we visualized a partial pressure of oxygen at a surface of gas diffusion layer (GDL) in a cathode of an operating PEFC using the oxygen sensitive luminescent polymer. Based on the observation of oxygen concentration distribution along the channel, the effect of flow filed design on the reaction distribution was examined.

Key words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Visualization, Pressure Sensitive Paint

1 緒言

現在,化石燃料の使用に伴う二酸化炭素の排出及び環境汚染物質の排出が地球環境に深刻な影響を与えおり,これらの排出量削減が世界規模の課題である.これに対して,再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギー源から製造可能な水素が新たなエネルギーキャリアとして期待されており,水素を燃料に用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発が精力的に進められている. PEFCは水素と酸素の化合結合により生じるエネルギーから電気を生み出す発電装置である. PEFC システムの高効率・高出力化には補機動力の更なる削減や, PEFC 内部の反応度分布を平滑化が重要な課題である.

PEFC 内部の反応度分布の平滑化を考える場合, PEFC 内部の化学的・物理的現象のセル内分布を直接観察することが重要となる. これまでは反応度分布の測定を目的として, 電流及び温度分布の測定が多く行われてきた¹⁾²⁾. ただし電流及び温度分布測定においては空間分解能に限界があるため, 反応分布の均一性に大きく影響する流路形状と反応分布を解析した例は少ない. また, PEFC システムにおける補機動力削減のためには, 流路形状について, できるだけ圧損の小さい構造とすることが求められる.

本研究ではセルの入口から出口にかけて変化する酸素濃度に着目し, 流路に沿った酸素濃度を可視化することで, セル内反応分布を定量的に評価することを試みた. また, PEFC の反応分布と流路形状の関係を明らかにするために, PEFC Cathode(空気極)側流路について, 流路形状を種々変更させ, ガス拡散層(GDL)表面での酸素濃度分布の流路形状依存性を観察・測定した.

2 実験装置及び計測原理

2.1 可視化用 PEFC

可視化用セルは JARI 標準セルに準じた構造を有する. ただし, 運転状態の Cathode 側の PEFC 内部流路を直接可視化するために, Cathode 側締結板(End plate)に窓(53×53[mm])を設けている. セル構成部品を Fig.1 に示す. 流路形状は Anode(水素極)と Cathode で異なる. Anode(水素極)ではセパレータと呼ばれるグラファイトプレートにサーペンタイン流路が刻まれたものを使用している. Cathode では流路内可視化を行うため, グラファイトプレートを用いた流路を使用できない. そのため, 集電板に流路を刻んだ特殊な流路を用いている. GDL(Gas Diffusion Layer)は Toray 製カーボンペーパーを使用した. GDL は撥水剤などが添付されていないプレー

ンな状態の物を使用した. 電極・電解質膜接合体である CCM(Catalyst Coated Membrane)の電極面積は 25[cm²] (5×5cm) である.

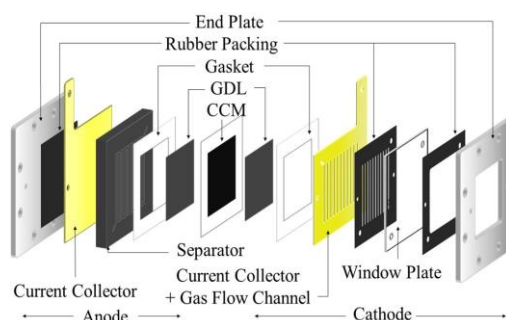


Fig.1 Configuration of PEFC cell

また Cathode 流路においては 3 種類の流路を用いている. 本研究では運転条件や流路形状の違いにおける酸素濃度分布の比較検討のため, 断面形状が異なる 3 種類のサーペンタイン流路を用いた. それぞれ流路形状を Table.1 で示す. 流路深さは集電板流路の厚さとゴムパッキンの厚さを合わせたものになっている. サーペンタイン 1 とサーペンタイン 2 の形状を Fig.2 に示す.

Table.1 Flow channel size

	Serpentine1	Serpentine2	Serpentine3
Depth(mm)	1	1.5	3
Width(mm)	1	2	1
Rib(mm)	1	2	1
Section area(mm ²)	1.5	3.0	3.0
Length(mm)	1431	689	1431

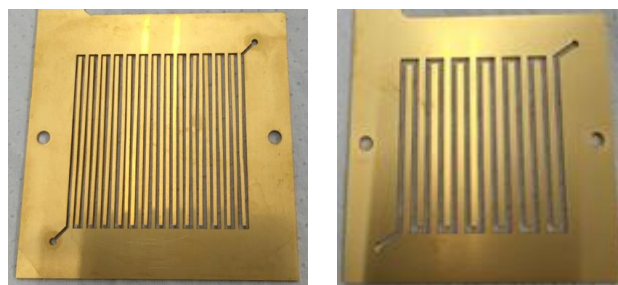


Fig.2. Shape of serpentine1 and serpentine2

2.2 燐光染料

本研究では PEFC 内部流路の酸素濃度分布を計測し、流路形状の評価を行うことを目的としている。酸素濃度分布の計測を行う手法として、酸素分圧に反応して発光強度が変わる燐光染料を用いている。燐光染料が発光する仕組みを Fig.3 に示す。

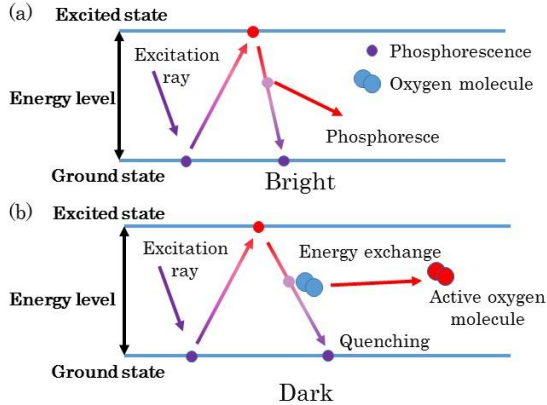


Fig.3 The structure that emission of light strength of the pressure-sensitive paint changes

燐光染料は周囲の酸素分圧状況に応じて発光強度が変化する燐光染料で、機能性分子センサの一種である。酸素分圧に応答する燐光染料としては、プラチナやパラジウム等のポルフィリン錯体、ルテニウム錯体等が知られている。本研究では計測可能な温度範囲が広いプラチナポルフィリン錯体を使用している。燐光染料は紫外線などの照射を受けると、光のエネルギーを吸収して励起状態に移動する。通常、励起した燐光染料は、発光してエネルギーを放出しもとの基底状態に戻る。しかし、周辺に酸素分子があることで、周辺大気酸素分子と塗料が衝突し、発光に用いられるエネルギーが奪われる。このため、周辺大気酸素分子量に応じて光として放出されるエネルギーが減少し、燐光染料の発光強度は小さくなる。この現象を「酸素消光」と呼ぶ。燐光染料はこの発光強度の変化量から酸素分圧の変化量を算出することができる³⁾。酸素分圧測定空間解像度は 1280×1024 pixel であり、分解能は約 $100 \mu\text{m}$ である。

2.3 実験装置

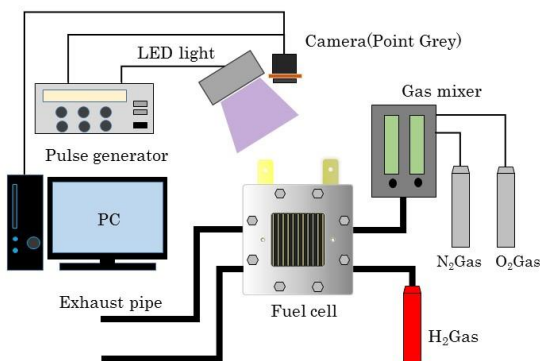


Fig.4 Diagrammatical view of optics setting

PEFC の可視化実験に用いる装置と実験の概略図を Fig.4 に示す。可視化実験に使用する光源には LED 照明器 (365nm: マイクロスクウェア製) を用いている。LED 照明器は出力を $0 \sim 700 \text{mA}$ まで 256 段階で調節ができる。

カメラ (Point GREY) はシャッタースピード $10 [\text{ms}]$ 、フレームレート 20fps で撮影を行った。LED 照明とカメラはパルスジェネレータでパルス制御をして燐光染料の発光強度の減衰影響を除外する。

供給ガスはガス混合器を用いて窒素ガスと酸素ガスを混合する。窒素ガスは $0 \sim 2.000 \text{NL/min}$ の範囲で酸素ガスは $0 \sim 0.200 \text{NL/min}$ の範囲で調節が可能であり、流量比から酸素濃度を調節することができる。

また、予備実験として燐光染料の酸素分圧と温度に関する依存性を較正するためにアクリル製の真空容器を使用した。

3 実験方法

3.1 実験条件

可視化実験を行うにあたっての設定条件を Table.2 のように設定した。可視化を行う流路内に液水が噴出すると、画像の輝度が正しく計測できないため、Cathode 側の加湿条件については、GDL や流路内に液水が噴出する条件を排除するため、加湿を行わない。

Table.2 Fuel cell and applied gas condition

Cell temperature	50°C	
Gas temperature	Anode	50°C
	Cathode	50°C
Humidification	Anode	100%
	Cathode	0%
Gas concentration	Anode	Pure hydrogen
	Cathode	5%, 7.5%, 10%
Mass flow	Anode	0.300NL/min
	Cathode	0.330NL/min
		0.850NL/min

3.2 燐光染料の酸素分圧と温度に関する依存性

可視化実験を行う前に、本研究で使用する燐光染料の酸素分圧と温度に関する依存性を計測した。計測は実際の PEFC に組み込むものと同じ燐光染料を GDL に塗布したものを試料として使用した。計測は真空容器内に試料を入れ、一度容器内を真空状態にした後にガス混合器で窒素と酸素を混合し酸素濃度を調節したガスを封入した。これにより、燐光染料の酸素分圧による発光強度の依存性を得る。温度については真空容器に付属するペルチェユニットで試料を温め、封入ガス濃度を一定に保つことで容器内の試料温度を調節した。試料の温度は熱電対で試料表面温度を計測した。較正曲線を作成する範囲は酸素分圧を $0 \sim 5\%$ まで 1% 毎、 $7.5 \sim 20\%$ まで 2.5% 毎に、試験温度を $48 \sim 60^\circ\text{C}$ まで 1°C 毎におこなった。撮影は 1 つの条件で 300

枚の画像を取得した。

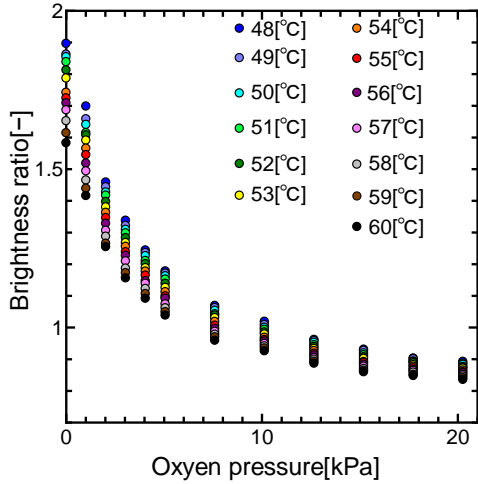


Fig.5 Dependence on oxygen pressure and temperature of brightness

Fig.5 に燐光強度の酸素濃度と温度への依存性を示す。Fig.5は酸素濃度を計測時の大気圧で除算し酸素分圧として算出している。また、取得した輝度を 10kPa, 50°C時の輝度を基準にそれぞれぞれの比を出し規格化している。Fig.5 に計測結果を示す。Fig.5 から酸素分圧に関する依存性と温度依存性を確認することができる。Fig.5 は較正関数として酸素濃度算出に利用する。

3.3 可視化実験

セル内酸素濃度分布算出の主な手順は以下のように行った。実際に発電を行っている PEFC において、電流負荷条件を種々変えていき、GDL 面上での輝度変化を取得した。また、PEFC の運転を行わない状態でも撮影を行い、これを基準画像として発電による輝度変化量を算出し、取得した輝度変化量をあらかじめ計測した較正関数に当てはめることで酸素分圧を算出した。

ここで、燐光染料の発光強度は温度にも依存するため、PEFC 内部の温度分布を知る必要がある。内部温度の計測は、酸素消費による GDL 面での輝度変化量を計測した直後に窒素ガスを封入させる。燐光染料は窒素ガスには依存しないため、窒素を満した流路内は温度依存による輝度変化のみとなる。前述の酸素分圧の算出時に輝度から分圧を算出する較正関数を温度によって変えていくことで、温度の影響を排除した酸素分圧分布が得られる。

今回、PEFC の Cathode 入口と出口に差圧計を取り付け PEFC 内の圧力損失を測定した。また、PEFC の排出管は大気開放をしており、この時の大気圧に差圧を加えたものが PEFC の入口全圧となっている。酸素分圧をこの入口全圧で除算することで流路内酸素濃度分布を算出した。酸素分圧から酸素濃度を算出することで、流路形状による圧力損失の影響を排除することができる。Fig.6 に酸素濃度可視化処理をした画像の例を示す。画像は入口酸素分圧 5%、流量 0.850L/min で 0.4A/cm² の条件(酸素化学量論比 : 1.22)で撮影した画像を処理したものである。

化学量論比 γ_{O_2} は次式で表される。

$$\gamma_{O_2} = \frac{n_{O_2-IN}}{n_{O_2-ST}} \tag{1}$$

ここで n_{O_2-IN} [mol/sec] はセルに供給される酸素モル流量を表し、 n_{O_2-ST} [mol/sec] はセル反応で消費される酸素モル流量であり次式で表される。

$$n_{O_2-ST} = \frac{iA}{4F} \tag{2}$$

i [A/cm²] は電流密度、 A [cm²] は電極面積、 F [C/mol] はファラデー定数を示す。以降は化学量論比を γ_{O_2} で表す。

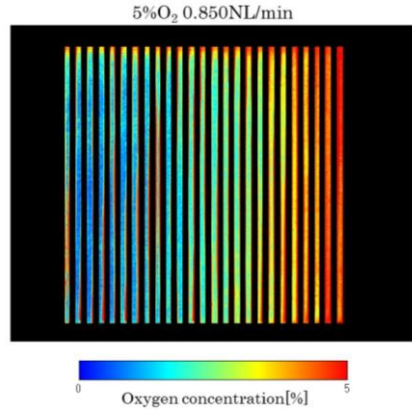


Fig.6 Visualization of the oxygen concentration on the GDL surface in the serpentine1

4 実験結果と考察

Fig.6 のような酸素濃度画像を各撮影条件において算出し、流路長に沿った任意の点で酸素濃度を抜き出した。流路に沿って抜き出した酸素濃度の分布をグラフ化し、理論値と計測値を比較検討していく。

ここで流量、流入ガス濃度などの条件を一定にした状態で、負荷電流値だけを変化させた場合の酸素濃度分布を算出した結果を Fig.7 に示す。

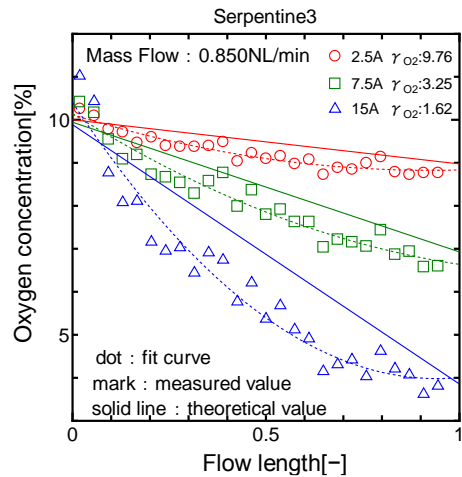


Fig.7 Distribution of the oxygen density by the difference in current value

Fig.7は流路に沿った酸素濃度分布を示したもので、横軸は流路入口を0、流路出口を1と規格化したものを示す。実線は流路に沿って一様に酸素を消費したと考えた理論値を示している。Fig.7から電流値の変化による酸素消費量が分かる。入口酸素濃度と流量が一定で電流値が上がる場合、 γ_{O_2} が小さくなっていく。負荷電流が2.5Aと7.5Aのとき(γ_{O_2} が2以上と大きい状態)は、酸素濃度分布の理論値との差は小さい。しかし、負荷電流が15A(γ_{O_2} が1.62)と大きくなると、理論値との差が大きくなり、入口で大きく減少する傾向が確認できた。Fig.7と同様な理論値と実測値の比較を様々な条件で行った。条件を変化させても γ_{O_2} が2以上の場合は流路に沿って酸素濃度は理論直線に沿って線形に減少していく傾向が見られた。この傾向は電流負荷、酸素濃度、流路形状、流路などによらず、一致していた。よって酸素濃度分布に対しては化学両論比が支配的なパラメータであることを明らかにした。

ここで、流路形状が酸素濃度分布に与える影響について検討する。Fig.8に流路形状による酸素濃度分布変化を示す。Fig.8は3つの流路形状で、2種類の γ_{O_2} における酸素濃度分布を示している。 γ_{O_2} が4.88と酸素が十分に供給されている場合、サーペンタイン1、2、3とも酸素濃度の実測値は理論値に近い値で、流路に沿って一様に減少していく傾向が見られた。しかし、 γ_{O_2} が1.89と下がってくると、サーペンタイン1、サーペンタイン2に関しては実測値と理論値の差には変化が見られなかったものの、サーペンタイン3のみ、 γ_{O_2} を1.89まで下げると理論値と大きく異なり、流路前半で多くの酸素を消費していることを示した。特に流路断面積が等しいサーペンタイン2とサーペンタイン3で見られる分布の差は流路長の違いによるものと考えられる。流路の圧力損失を低減化するためには流路断面を大きくし、流速を抑えることが必要である。0.850L/minの流量ではサーペンタイン1の圧損は約15kPaであるのに対して、サーペンタイン2、3では4~5kPaである。断面積の大きい流路では、広い電流密度範囲で反応分布の均一性を維持するために、流路長は短くする必要があることが示唆された。

5 総括

PEFC内酸素濃度分布について、燐光染料を用いた、高精度定量化に成功した。先行研究としてGDL面上の酸素分圧を計測した例は1例のみあるが、本研究では新たに流路内圧力損失、温度を考慮したGDL面上の酸素濃度分布の計測法を開発した。流路内圧力損失、温度を考慮した点、分圧ではなく濃度を得た点の3点で新しい計測法を開発したといえる。今回の実験結果から高い化学量論比の場合は流路形状や、濃度、負荷電流、流量などに関わらず、理論値に近い値で酸素濃度分布が変化している。一方化学量論比が小さい場合は、酸素濃度分布が理論値より大きく離れていく傾向が見られた。このことから、PEFCの酸素濃度分布に化学両論比が主要な支配因子となっていることが分かった。また、圧損低減の観点から断面積の大きい流路形状を採用する場合、その流路長も反応分布均一性には重要なパラメータとなることが示唆された。今後、最適流路設計を行うに際しては、一様な電流分布を形成するために、流路断面を広く、流路長を短くできる流路形状を検証していく必要がある。

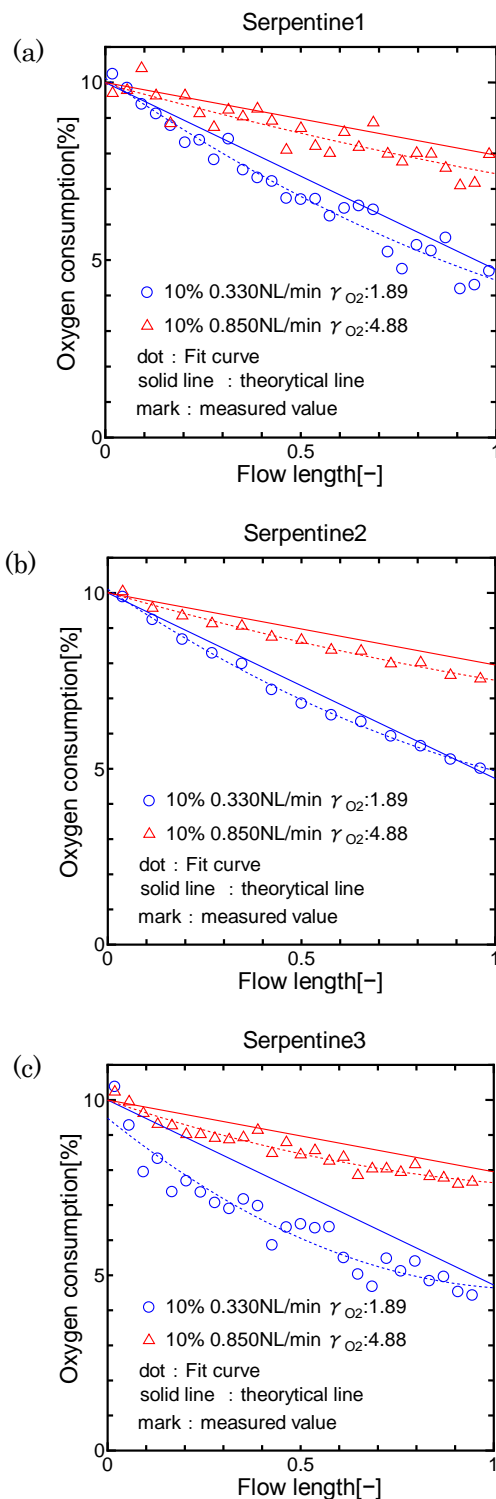


Fig.8 Difference in oxygen concentration distribution in various flow fields

文献

- 1) Alex Hakenjos et.al : Journal of power sources 131(2004)213-216
- 2) Dilip Natarajan, Trung Van Mnguyen : AIChE Joynral (2005) Vol.51 No.9.
- 3) 石黒満津夫 et.al : 三菱重工技報 Vol.38 . No.3(2001-5)