

固体高分子形燃料電池の発電性能向上のためのセパレータ流路構造に関する研究

高園, 康隼
Graduate School of Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.15017/21995>

出版情報 : 九州大学, 2011, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

固体高分子形燃料電池の発電性能向上のための
セパレータ流路構造に関する研究

高園 康隼

固体高分子形燃料電池の発電性能向上のための
セパレータ流路構造に関する研究

平成 24 年 3 月

高園 康隼

目次

第 1 章 序章	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 水素エネルギーと燃料電池.....	1
1.1.2 燃料電池の課題.....	3
1.1.3 燃料電池の理論起電力と理論効率.....	7
1.1.4 燃料電池の過電圧.....	8
1.2 従来の研究.....	11
1.2.1 セパレータ流路.....	11
1.2.2 水管理.....	17
1.2.3 電気化学インピーダンス法.....	21
1.3 本研究の目的.....	24
1.4 本研究の構成.....	25
第 2 章 実験装置・測定方法	26
2.1 実験装置.....	26
2.1.1 燃料電池評価装置.....	26
2.1.2 ガス供給装置及び湿度調整加湿器.....	27
2.1.3 電子負荷装置.....	28
2.1.4 周波数応答解析装置.....	29
2.2 燃料電池セル.....	30
2.2.1 サーペンタインセル.....	30
2.2.2 対向楕形セル.....	31
2.2.3 サーペンタインハイブリッドセル.....	33
2.2.4 サーペンタインハイブリッド低圧流路構造可変セル.....	34

2.3 MEA 及び GDL	35
2.3.1 MEA	35
2.3.2 拡散層	35
2.4 ガスケット	36
2.5 温湿度センサ及び温湿度変換器	38
第 3 章 実験条件・解析方法	39
3.1 ガス流量計算	39
3.1.1 アノードガス流量	39
3.1.2 カソードガス流量	40
3.2 供給ガス相対湿度計算	41
3.3 I-V 測定	42
3.4 電流遮断法による IR 過電圧の測定	43
3.5 過電圧解析法	44
3.6 電気化学インピーダンス分光法 (EIS)	48
3.6.1 原理 (時間領域と周波数領域)	48
3.6.2 インピーダンス測定の適用条件	49
3.6.3 ノイズ対策	50
3.6.4 インピーダンススペクトルの表記法	50
3.6.5 等価回路とフィッティング	52
3.6.6 PEFC の等価回路と抵抗要素	52
第 4 章 対向楕形流路における発電性能	55
4.1 はじめに	55
4.2 実験条件	55
4.3 結果と考察	57
4.3.1 パラレル流路と対向楕形流路の発電性能比較	57

4.3.2 対向楕形流路における空気利用率の影響	61
4.3.3 乾き流量曲線とバブルポイント圧力	63
4.3.4 貫通細孔面積比	67
4.3.5 貫通細孔面積比と発電性能	69
4.4 結言	73
第5章 サーペンタインハイブリッド流路 における発電性能	74
5.1 はじめに	74
5.2 実験条件	74
5.3 結果と考察	76
5.3.1 低圧サーペンタイン流路の影響	80
5.3.2 セル出力とコンプレッサ動力	83
5.4 結言	86
第6章 カソード無加湿運転における発電性能	87
6.1 はじめに	87
6.2 実験条件	87
6.3 結果と考察	90
6.3.1 流路形状の違いによる発電性能への影響	90
6.3.2 電気化学インピーダンス法による解析	91
6.3.2.1 等価回路によるフィッティング	93
6.3.2.2 MEA の湿潤状態が各抵抗に及ぼす影響	96
6.3.2.3 各抵抗と過電圧の関係	105
6.3.2.4 流路形状の違いが各抵抗に及ぼす影響	107
6.4 結言	112

第 7 章 両極無加湿運転における発電性能	113
7.1 はじめに.....	113
7.2 実験条件.....	113
7.3 水バランス解析.....	114
7.4 結果と考察.....	117
7.4.1 サーペンタインハイブリッド流路.....	117
7.4.2 アノード流路形状の影響.....	119
7.4.3 カソード流路形状の影響.....	125
7.4.4 流路形状と水バランス.....	130
7.5 結言.....	132
第 8 章 総括	133
8.1 総括.....	133
8.2 今後の課題.....	136
謝辞	137
参考文献	138
付録	146
付録 A サーペンタイン流路設計図.....	147
付録 B 対向楕形流路設計図.....	152
付録 C サーペンタインハイブリッド流路設計図.....	157

記号一覧

アルファベット

A	空気通過断面積 (m^2)
$A_{c.s.}$	ダルシー則中の流体通過断面積 (m^2)
$A_{c.t.}$	円管の集合体の断面積 (m^2)
A_0	乾燥した GDL の空気通過断面積 (m^2)
c	モル濃度 (mol/m^3)
c_p	定圧比熱 ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$)
D	拡散係数 (m^2/s)
d	遅れ時間 (s)
d_m	円管の直径 (m)
E^0	標準電極電位 (V)
E	Nernst の理論電位 (V)
F	ファラデー定数 96485 (C/mol)
G	ギブス自由エネルギー (J/mol)
H	エンタルピー (J/mol)
h	拡散層中の流体透過距離 (m)
I	電流 (A)
i	電流密度 (A/cm^2)
i_0	交換電流密度 (A/cm^2)
i_l	限界電流密度 (A/cm^2)
J	流束 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)
j	虚数単位
k	透気度 (m^2)
m	質量 (kg)
N	積分回数
n	反応電子数 (価電子数)
$n_{c.t.}$	円管の本数
n_e	電子のモル数
n_{H_2}	水素のモル数
n_{O_2}	酸素のモル数
n_{TML}	伝送線モデルにおける要素繰り返し数
n_t	繰り返し数
O	酸化体

P	データ処理時間 (s)
p	圧力 (Pa)
p_c	臨界圧力 (Pa)
Q	供給流量 (m^3/s)
q	理論体積流量 (m^3/s)
R	還元体
R	電気抵抗 (Ω)
R_G	気体定数 (J/mol/K)
S	有効反応面積 (m^2)
T	絶対温度 (K)
T_c	臨界温度 (K)
t	時間 (s)
t_m	膜厚 (m)
U	利用率 (%)
u	比内部エネルギー (J/kg)
V	電位 (V)
W	出力 (W)
w	水の質量流量 (g/min)
\bar{w}	水の平均質量流量 (g/min)
Z	複素インピーダンス (Ω)
Z'	インピーダンスの実部 (Ω)
Z''	インピーダンスの虚部 (Ω)

ギリシャ文字

α	移動係数
Δ	変化量
δ	拡散距離 (m)
ε	多孔度
η	過電圧 (V)
η_c	等エントロピー効率
η_{comp}	コンプレッサ効率
η_m	機械効率
η_{th}	理論効率
κ	比熱比
λ	見かけの電気浸透係数

λ_m	膜の含水率
λ_w	式 7.2 中の定数
μ	粘度 (Pa·s)
ξ	水の活量
σ	イオン伝導度 ($1/\Omega/m$)
τ	時定数 (s)
φ	相対湿度 (%)
ω	角周波数 (rad/s)

上付き文字

0	標準圧力 (1atm)
---	-------------

下付き文字

Air	空気
a \Rightarrow c	アノードからカソード
an	アノード
all	全体の, 総合計
back	逆拡散
bubbler	バブラー
CA	カソード活性化
CC	カソード濃度
ca	カソード
cell	セル
ct	電荷移動
dew	露点
dif	拡散
dry	乾燥状態
e ⁻	電子
eff	有効
ele	電気浸透
end	行き止まり
f	生成 (formation の略)
H ₂	水素
IR	IR 抵抗

i	i 番目
in	入口
mem	高分子膜
mfc	マスフローコントローラー
O ₂	酸素
ohm	オーム抵抗
out	出口
p	プロトン伝導
prod	生成水
s	電極表面
sat	飽和
T	絶対温度 (K)
vapor	蒸気
wet	湿り状態
0	バルク

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 水素エネルギーと燃料電池

世界中でエネルギー源を変換する動きが進んでいる。その理由は大きく分けて二つある。一つ目は環境問題、二つ目は化石燃料の枯渇問題である。

まず、環境問題についてだが、人類は18世紀の産業革命以降、膨大な化石燃料を燃焼させ、ニューコメン機関、さらには内燃機関を利用して動力を得てきた⁽¹⁾。しかし資源を燃焼させた際に生じる二酸化炭素や硫黄酸化物、窒素酸化物が地球温暖化や酸性雨といった環境問題を引き起こしていると考えられている。特に温暖化は、異常気象、農業生産、生態系といった地球全体に影響を与えうるものであり、早急な対策が必要である。温暖化を促進させる要因として温室効果ガスの排出が挙げられる。排出量を減らすために、1992年の地球サミットで気候変動枠組み条約（FCCC）が署名され、1994年に発効された。またその1年後の1995年から毎年条約締結国会議（COP）が開催されている。COP3は京都で開催され、京都議定書が採択された。京都議定書の中でわが国の温室効果ガスの2008年から2012年までの平均排出量を1990年比で6%減とすることが定められた。しかしながら、最大の温室効果ガス排出国であるアメリカが京都議定書に不参加を表明するなど各国の足並みはそろっていない。また、2007年には安倍前総理が、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに現状の50%とする「クールアース構想」を提案した⁽²⁾。この目標を達成するために特に運輸部門に限り、2030年までに石油依存度を現状の80%、エネルギー効率を30%向上させるという目標が掲げられた⁽³⁾。さらに、洞爺湖サミットでは国連気候変動枠組条約（UNFCCC）のすべての締約国が同様の目標を共有し、採択することが求められた⁽⁴⁾。

次に化石燃料の枯渇であるが、前述のように人類は化石燃料を消費することによりエネルギーを得て、産業や経済を発展させてきた。しかしながら化石燃料は現在枯渇の危機にさらされている。具体的には、可採年数が石油が42年、天然ガスは60年、石炭は122年と考えられている⁽⁵⁾。代替エネルギーとして核燃料資源の利用や、再生可能エネルギーの利用が注目されているが、東日本大震災による原子力発電所の損壊とそれに伴う放射性物質の飛散により核燃料資源の見直しが世界中で行われつつある。また再生可能エネルギー（水力、風力、太陽光、バイオマス、地熱など）は時間的、季節的、空間的な偏在があるため、エネルギーの安定供給という観点から取り扱いが難しいのが現状である。

上記の問題の対策として水素の利用が挙げられる。その理由は水素が以下の特徴を持

っているからである。

- ①水素は燃やしても水しか排出しないクリーンエネルギーである。
- ②水素は気体・液体・金属水素化合物（固体）として用途に応じた形態で貯蔵できる。
- ③水素は単位重量あたりのエネルギー密度が高い。
- ④水素は電気化学システムを用いて化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる。

現在の化石燃料の利用は燃料を燃焼させ、水を蒸気に変換しその蒸気でタービンを回転させ電気エネルギーを得る方式（蒸気タービン）または、内部で燃料を燃焼させ、ピストンを動かすことにより機械エネルギーを得る方式（内燃機関）、燃料の燃焼により生成された高温のガスでタービンを回転させ運動エネルギーを得る方式（ガスタービン）である。これらの方式はエネルギーの変換工程が多く、変換効率が悪い。

これに対して、水素を利用する燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換することのできるエネルギー変換デバイスであるので効率がよい。実際に、燃料電池を利用した自動車の開発や、家庭用発電装置が市販されている。

1.1.2 燃料電池の課題

燃料電池の使用用途として考えられるのは① 定置用と② 自動車用である。ここではそれぞれについて課題を示す。

① 定置用燃料電池の課題

図 1.1 に示すような定置用燃料電池の本格的普及のための課題は性能・耐久性の一層の向上・コスト低減である。性能は発電効率により評価できるが、現在その発電効率は約 30%であり、コジェネレーションによる効率（総合効率）は約 70~80%HHV に達しており、性能は実用レベルに達しているといえる⁽⁶⁾。耐久性については現在発売されている家庭用燃料電池がおおむね 5 万時間運転を達成しているが、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のロードマップ⁽⁷⁾によれば、2020 年における耐久性の目標は 9 万時間となっている。コストの面では、現在発売されている家庭用燃料電池が約 350 万円であり、補助金を考えても 200 万円程度を購入者が負担しなければならないのが現状である。一方で NEDO の 2020 年における目標価格は 40 万円であり⁽⁷⁾、その差は大きい。コスト低減のため、様々な工夫が行われており、その一つが燃料電池の種類を変更することである。現在は固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC）が用いられているが、白金を用いることや、白金触媒の一酸化炭素による被毒を回避するため一酸化炭素除去装置がシステムに設置されていることが価格低減の妨げとなっていた。しかしながら使用する燃料電池を固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell : SOFC）に変更すれば、希少金属を使用する必要はなく、一酸化炭素を除去するための特別な装置が不要となり価格低減が期待できる。また SOFC の発電効率は約 40%以上であり、PEFC のそれに対して約 10%も高い。一方で SOFC を用いると、起動停止に時間がかかることや、温度の変化による材料の劣化などの問題が生じる。加えて家庭用としての歴史は PEFC ほど長くはないため、現在は研究段階であり、JX 日鉱日石エネルギー社だけが販売に至っている（2011 年 12 月現在）。

加えて NEDO のエネルギーイノベーションプログラムでは定置用燃料電池の高温低加湿運転における高いセル電圧確保と経時的電圧低下の抑制を目的としており、低加湿運転における発電性能の向上が求められている⁽⁸⁾。具体的な目標として 2015 年までにセル温度 80~90℃、アノード、カソード両極加湿器レス運転で 6 万時間、2020 年までにセル温度約 90℃、両極加湿器レス運転で 9 万時間の実現が定められている⁽⁹⁾。これらの目標の実現のためには各構成要素のロバスト性の向上が必要不可欠であり、特に電解質膜や MEA は水管理による劣化対策が必要とされている。

② 自動車用燃料電池

2011 年現在、燃料電池自動車（FCV）の販売は日本においては行われていない。しかしながら開発は進められており、図 1.2 や図 1.3 に示すような実際に車両に燃料電池を搭載したものが製造されており、2002~2009 年の計 9 年間における水素・燃料電池

実証プロジェクト(JHFC)に参加した燃料電池車車両台数はバスを除き135台である⁽¹⁰⁾。燃料電池自動車の歴史は約20年前にダイムラー・ベンツAGが燃料電池自動車の試作車を発表したところから始まる⁽¹¹⁾。2002年にはトヨタやホンダが燃料電池自動車のリース販売を開始している⁽¹²⁾⁽¹³⁾。自動車用燃料電池実用化及び普及のための条件は航続距離、価格、出力、インフラ整備である。航続距離に関しては、水素の貯蔵方式に依存するが、約500kmとガソリン自動車並みの航続距離を達成している⁽¹⁴⁾。価格に関しては従来1台あたり1億円といわれてきたが、技術革新により現在約1/10の1000万円を達成している。トヨタ自動車はさらに、2015年に500万円を達成する計画である⁽¹⁴⁾。このように、価格は技術革新により低下してきているが、価格の面はガソリン車と比べるとまだ劣っている。出力性能に関しては各社とも最高速度約150km以上とガソリン車並の主力を発揮することに成功しており、十分実用化レベルに達しているといえる。インフラ整備についてはその設置箇所を増やすことが燃料電池自動車普及のためには必須であり、図1.4に示すように燃料電池実用化推進評議会(FCCJ)が普及に向けたシナリオを提案している。現在日本で稼動している水素ステーションは15基である。その設置場所は関東(東京・神奈川)・大阪・愛知・福岡である。燃料電池自動車を普及させるためには更なる水素ステーションの整備が不可欠であり、産業競争力懇談会(COCN)は2015年の燃料電池自動車普及開始年には4大都市圏(関東・愛知・関西・福岡)に燃料電池自動車数に応じて水素ステーションを配備する構想である⁽¹⁵⁾。あわせて、図1.5に示すように4大都市圏を結ぶ高速道路上にも水素ステーションを配備する構想である。また、水素ステーションにとって重要な因子の一つとして水素供給コストが挙げられる。現在の水素供給コストは約110~150円/Nm³であり、ユーザの負担をガソリン車並とするためには80~90円/Nm³とする必要があり、更なる低コスト化が課題となっている。加えて、NEDOの目標値は40円/Nm³であり、目標値と実際の開きは依然として大きい⁽¹⁶⁾。

自動車用燃料電池の目標としては2015年までに-30℃から100℃までの幅広い温度下で運転できること、供給ガス相対湿度を30%とすることが設定されている。2020年までには-40℃から120℃の温度下で運転でき、供給ガス相対湿度を与えない、両極加湿器レス運転を達成することを目標としている⁽⁹⁾。特に自動車用燃料電池の場合、その作動温度範囲の広さから様々な供給ガス相対湿度条件で運転することが想定され、幅広い湿度条件において高い発電性能を発揮することのできる燃料電池の開発が求められる。

以上のように定置用燃料電池においても自動車用燃料電池においても水管理はロバスト性の向上や幅広い範囲の湿度条件における発電性能の向上に対して非常に重要な課題である。



Fig.1.1 Stationary PEFC developed by ENEOS⁽¹⁷⁾.



Fig.1.2 PEFC vehicle developed by TOYOTA⁽¹⁸⁾.

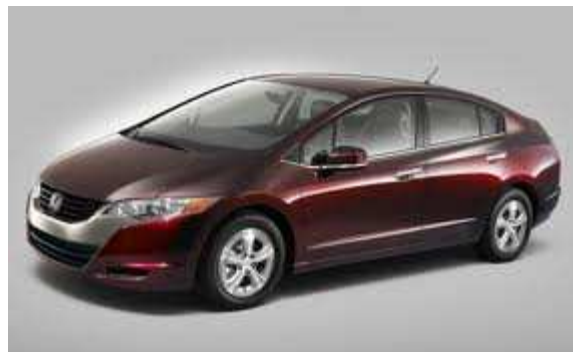


Fig.1.3 PEFC vehicle developed by HONDA⁽¹⁹⁾.

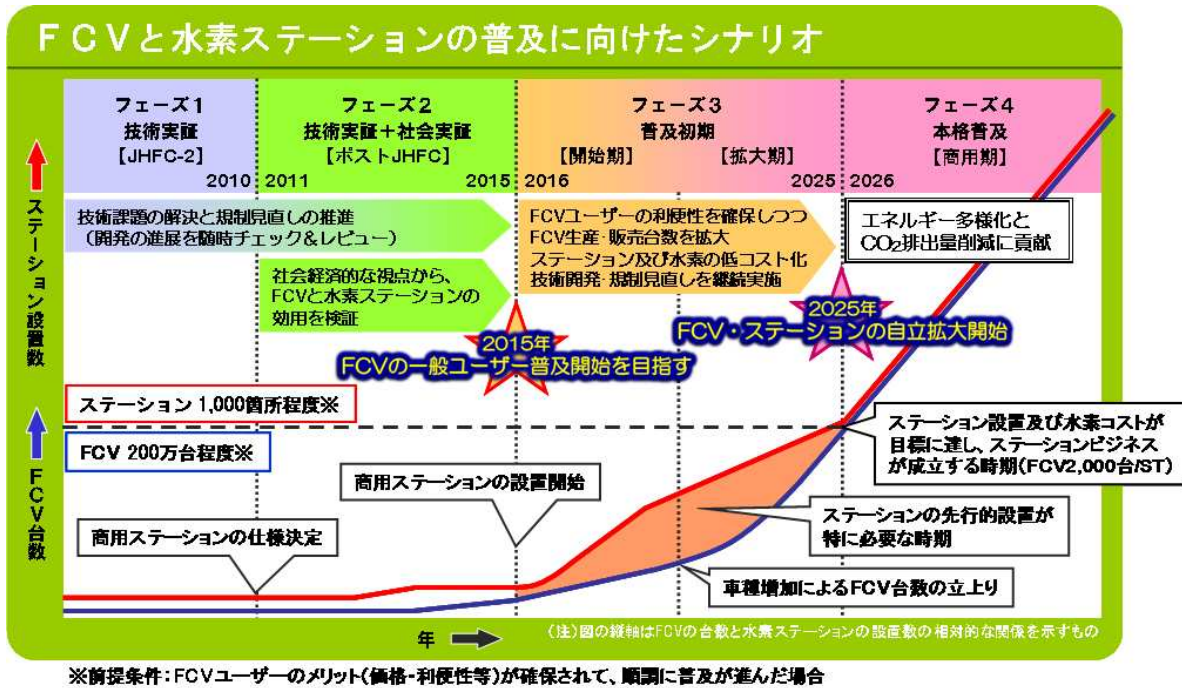


Fig.1.4 Development plan of theFCV and hydrogen station⁽²⁰⁾.

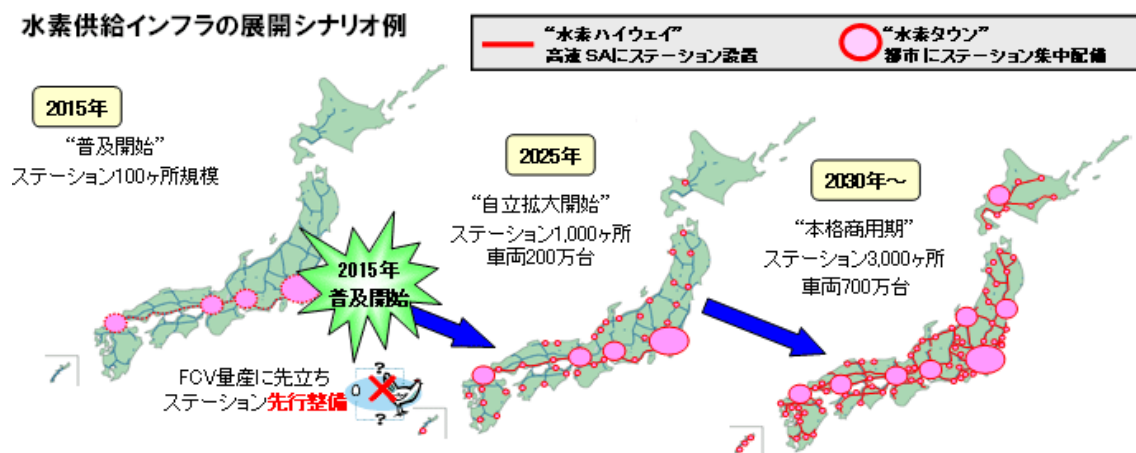


Fig.1.5 Development plan of the hydrogen station⁽²¹⁾.

1.1.3 燃料電池の理論起電力と理論効率

固体高分子形燃料電池の反応式は



と表される. 式(1.1)より水素-酸素燃料電池の理論起電力は Nernst の式により以下のように表記される⁽²²⁾.

$$E = E^0 + \frac{R_G T}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.2)$$

これは, 水素と酸素の平衡電位が, 反応に関与するすべての物質が 1 気圧, 温度 T のとき水素と酸素の平衡電位である酸化還元電位 E^0 からどれだけずれるかを表している. また, 式中の E^0 は次の式で表される.

$$E^0 = \frac{-\Delta_f G_T^0}{nF} \quad (1.3)$$

ここで, $\Delta_f G_T^0$ は H_2O の標準生成ギブス自由エネルギーである. PEFC (80°C) の場合 $n = 2$, $F = 96485$ (C/mol) であり, 水是水蒸気として生成されると考え H_2O (liquid) の場合の $\Delta_f G_T^0 = -228.35$ (KJ/mol) を用いる⁽²³⁾と理論起電力は次式となる.

$$E^0 = 1.183 \text{ V} \quad (1.4)$$

また, 理論効率は, 反応に伴って取り出せる熱量は生成系と原系のエンタルピー差であり, 燃料電池反応で電気エネルギーに変換可能な最大値は反応後の Gibbs 自由エネルギー変化であることから以下の式で表される.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.5)$$

水は液体として生成されると考え, 80°C における標準生成エンタルピー $\Delta_f H_T^0$ 及び, 標準生成 Gibbs 自由エネルギー $\Delta_f G_T^0$ を用いると理論効率は以下のようなになる.

$$\eta_{th} = 0.83 \quad (1.6)$$

1.1.4 燃料電池の過電圧

燃料電池を実際に運転すると開回路状態（OCV 状態）で約 1.0V となり，理論起電力より低下する．この原因として考えられるのは水素が MEA を通過してカソード側に移るもしくは酸素がアノード側に移動するクロスオーバー⁽²⁴⁾と呼ばれる現象や内部短絡電流⁽²⁵⁾によるものであると考えられている．また，燃料電池に負荷をかけて電流を取り出すと電流値が大きくなるにつれて出力電圧が減少する．これは過電圧と呼ばれる燃料電池の損失によるものである．この過電圧は以下の3つに分類されている．

(a) 抵抗過電圧

抵抗過電圧は IR 過電圧とも呼ばれ，その原因として電極の抵抗，接触抵抗，導線の抵抗であるが一般的には高分子膜の抵抗が主要因であると考えられている．高分子膜中をプロトンが移動する際の抵抗が占める割合が大きく，その値は高分子膜の湿潤状態に依存する．高分子膜が乾いているほど抵抗過電圧は大きく，高分子膜を適正な湿潤状態に保つことが重要である．

(b) 活性化過電圧

活性化過電圧は電極表面での反応の遅さに起因する抵抗である．活性化過電圧を求めするために以下の酸化還元反応を考える．



ここで，R は還元体，O は酸化体，e⁻ は電子である．電位を平衡電位から η ずらしたときの電流は次式に書ける⁽²⁶⁾．

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{R_G T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{R_G T}\right) \right] \quad (1.8)$$

式(1.8)は Butler-Volmer (バトラー・ボルマー) の式と呼ばれている． i_0 は交換電流密度と呼ばれている． α は移動係数であり，平衡状態では 0.5 である． F はファラデー定数である． R_G は一般気体定数である． η が大きく，平衡から大きくずれた場合には，アノード電流，カソード電流のどちらか一方のみを考えればよく，その場合には電流は以下の式に書ける．

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{R_G T}\right) \quad (1.9)$$

両辺の対数をとると次式となる．

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha n F \eta}{R_G T} \quad (1.10)$$

これは Tafel (ターフェル) の関係と呼ばれ過電圧 η が電流の自然対数に対して直線的

に変化することを示している。左辺に η を移項して整理すると、次式が得られる。

$$\eta = \frac{R_G T}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (1.11)$$

燃料電池の場合、負極（水素側）では酸化方向に反応が進むため、 η が正の方向に振れる。一方、正極（空気側）では還元方向に反応が進むため、 η が負の方向に進む。つまり負極では電極電圧が増加し、正極では電極電圧が低下する。このときの燃料電池の出力電圧の理論起電力からのずれを過電圧と呼び、特に電極反応において電荷移動に伴って生じる過電圧を活性化過電圧と呼ぶ。活性化過電圧の減少のためには電極に高活性の触媒を利用するなど反応の活性化エネルギーを下げる方策が有効である。

(c) 拡散過電圧（濃度過電圧）

拡散過電圧は電極表面において反応ガスが消費されたことによる分圧低下によるものである。拡散過電圧を求める場合、以下の式を考える。



活性化過電圧の場合と同様に、平衡状態から外れている場合の電流は以下のように記述できる⁽⁶⁾。

$$i = i_0 \left[\frac{[R]_s}{[R]_0} \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{R_G T} \right) - \frac{[O]_s}{[O]_0} \exp \left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{R_G T} \right) \right] \quad (1.13)$$

ここで、 $[R]_s$ は還元体の電極表面における濃度を表し、 $[R]_0$ は還元体の電極から十分離れた場所における濃度を示す。 $[O]_s$ 、 $[O]_0$ についてはそれぞれ酸化体のそれである。酸化反応が支配的である場合、式の第二項は無視できるため、次式で表現できる。

$$i = i_0 \left[\frac{[R]_s}{[R]_0} \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{R_G T} \right) \right] \quad (1.14)$$

両極の対数を取り、過電圧 η で整理すると、次式が得られる。

$$\eta = \frac{R_G T}{\alpha n F} \left[\ln \left(\frac{i}{i_0} \right) + \ln \frac{[R]_0}{[R]_s} \right] \quad (1.15)$$

右辺第一項はまさに活性化過電圧を示す。したがって濃度過電圧は次式で記述できる。

$$\eta = \frac{R_G T}{\alpha n F} \left(\ln \frac{[R]_0}{[R]_s} \right) \quad (1.16)$$

これは電極表面濃度が低下するほど過電圧 η が増大することを示している。

また、フィックの法則より反応物質の電極への流束 J は次式で表される。

$$J = -D \frac{\partial [R]}{\partial x} \quad (1.17)$$

電流密度 i が

$$i = nFJ \quad (1.18)$$

と表されることを考慮すると、式(1.17)と式(1.18)より、次式が得られる。

$$i = nFD \frac{[R]_0 - [R]_s}{\delta} \quad (1.19)$$

したがって限界電流密度 i_l は次式で与えられる。

$$i_l = nFD \frac{[R]_0}{\delta} \quad (1.20)$$

これを考慮して式(1.16)を書き換えると次式が得られる。

$$\eta = \frac{R_G T}{\alpha n F} \ln \frac{i_l}{i_l - i} \quad (1.21)$$

活性化過電圧が電流の小さい領域で支配的であるのに対して、濃度過電圧は電流の大きな領域で支配的である。濃度過電圧は電極表面における反応ガスの分圧低下のみならず、反応ガスの拡散を妨げるような、特に固体高分子形燃料電池では生成した水が触媒層や拡散層に残ることが濃度過電圧を増加させる原因となる。拡散過電圧の低下のためには電極の多孔度を適正にすると共に、生成水をスムーズに排出できるセパレータ流路や、拡散層の開発が重要である。

1.2 従来の研究

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の過電圧を低下させ、高い発電性能を得るために従来から、様々な研究が実施されてきた。特にセパレータ流路構造は反応ガスを電極触媒層に効率よく供給し、電気化学反応により生成した水を排出する役割を担っているため、固体高分子形燃料電池にとって非常に重要な構成要素である。従って本節では従来のセパレータ流路構造に関する研究、水管理に対する工夫、電気化学インピーダンス分光法を用いた固体高分子形燃料電池の性能解析に関する取り組みについて記述する。

1.2.1 セパレータ流路

(a) 実験的手法

流路形状に関しては図 1.6 に示す平行形や図 1.7 に示すサーペンタイン形のほかに様々な形状のものが米国特許⁽²⁷⁾⁻⁽³¹⁾として登録されている。

堀らは平行流路に関して最適化を試みている⁽³²⁾。彼らはガス流路深さに注目し、低加湿から高加湿までの広い加湿範囲でセル内部の水蒸気移動について調べた。その結果、高加湿条件では流路深さが浅いほど高い発電性能を示し、低加湿条件では深さが浅い場合、水管理多孔質層をガス拡散層 (GDL) に付与し、酸化剤利用率を高くすることで発電性能が向上すること、一方深さが深い場合は水管理多孔質層の付与と酸化剤利用率の変化が発電性能に与える影響は小さいことを示した。A.Turhan らはサーペンタイン流路のリブ幅及び流路幅の比を変化させて発電性能に及ぼす影響を調べた⁽³³⁾。さらに、中性子イメージングを併用することで水の所在を突き止めることを試みた。その結果、リブ下に生成水が蓄積することや、流路幅が小さいとフラiddiングが生じやすくなること、高加湿条件では小さいリブ幅の流路が有利であることを示した。さらに、生成水はサーペンタイン流路の曲がり部に蓄積しやすいことも明らかにした。しかしながら、中性子イメージングにより得られた結果はアノードとカソードを明確に分離することができないことが課題である。F.Barbir らはカソードの入口、出口ガスの圧力差に注目してフラiddiングに及ぼす影響を検討すると共に、セルの抵抗とドライアップの関係を実験的に示し、セル内部状態の診断方法を提案した⁽³⁴⁾。彼らはフラiddiングやドライアップが生じると電圧は低下するが、単調に減少するのはドライアップに由来するものであり、電圧が不安定な挙動を示すものはフラiddiングに起因するものであると報告している。また、圧力計測とセル抵抗を計測することは固体高分子形燃料電池の制御にとって有効な手段であると報告している。W.M.Yan らは流路形状の違いと最適運転条件について実験的に調べている⁽³⁵⁾。彼らは流路の本数、流路の長さやサーペンタイン流路における折り返し部分の数などの物理的な形状や、セル温度、加湿温度、反応ガス流量といった運転条件を変化させ、それが発電性能に及ぼす影響について調べた。酸素を酸化剤とした実験結果より、流路本数が多く、流路長さが長く、折り返し部分の数が多

いほど電気化学反応に有利であることが明らかにした。またこのことはカソードに供給するガスを空気にすることで顕著になると報告している。

(b) 数値解析的手法

セパレータ流路についての検討として、A.Kumar らはセパレータ流路寸法と断面形状が発電性能に与える影響について数値解析により検討し、アノード側のセパレータ流路の断面寸法の最適値が流路幅 1.5mm, リブ幅 0.5mm, 流路深さ 1.5mm であることを数値シミュレーションにより明らかにした⁽³⁶⁾。さらに流路断面形状の違いを検討し、三角形形状や半円形状が長方形形状の場合と比較して反応ガスの供給が促進され性能面で有利であると報告している。さらに A.Kumar らは数値シミュレーションにより、図 1.8 に示すような種々のセパレータ流路形状 (Serpentine, Parallel, Multi-parallel, Discontinuous) が性能に与える影響を調べた⁽³⁷⁾。その結果 Discontinuous flow channel (不連続流路) が一定電流時において最も高い発電性能を示すことを明らかにした。また、電流密度を変化させたときの電圧変化の応答の早さも同時に調べ、平行形が最も早く、不連続流路が最も遅いことを明らかにした。また、応答の早さのシミュレーション結果から Multi-parallel (複数形平行流路) が最適化された流路であると結論付けている。数値シミュレーションによる性能評価は上記以外にも数多く行われている⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾ ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴²⁾ ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾。

(c) 流路形状に関する研究

平行流路やサーペンタイン流路が一般的であるが、T.V.Ngyen は図 1.9 に示す Interdigitated (対向櫛形) 流路を提案した⁽⁴⁵⁾。その特徴は高圧の入口流路と低圧の出口流路から構成されていることである。それらは行き止まり構造を持っている。そのため、反応ガスを強制的にリブ下ガス拡散層を通過させることができ、一般的な流路より電極近傍を反応ガスが通過することとなる。また、この構造は反応ガス、生成した水蒸気、既反応ガスの輸送形態を拡散機構から対流機構に変えることができる。その結果として、拡散層内細孔に閉塞した生成水を効率的に排出し、フラッドイングを抑制することができる。この流路についても多くの研究が行われている。W.He らは二次元多成分等温輸送モデルにより対向櫛形流路の流れが発電性能に与える影響について調べた⁽⁴⁶⁾。気体の輸送についてはダルシー則を用い、取り扱う流体を理想気体としている。液水はせん断力と毛管力によって動くことと仮定した結果、高い圧力差が酸素輸送及び生成水排出の両面から好ましいとしている。また設計指針として、流路を多くし、リブは細くすることを提案している。そして、更なる発電性能の向上には電極厚さの最適化が重要であると報告している。シミュレーションによる流れの解析は他の研究者も試みている⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾。水分供給の方法として、従来法である反応ガスをバブラーを通して加湿する方法、セパレータ背面に多孔質体のプレートを設置してそれを通じて水蒸気を供給する方法、出口ガスのみをバブラーにより加湿し、それを入口に戻し供給ガスと混ぜてセルに供給する

方法（水素再循環），及び液水を直接注入する方法の4種類が存在するが，D.L.Woodらは対向楕形流路への水分供給の方法として水注入（Water injection）を提案し，実験的に検討した⁽⁵¹⁾．その結果アノード，カソードに直接水注入実験を行い，対向楕形流路が従来形流路よりも高い発電性能を得ることができることを明らかにした．A. de Souzaらは流路形状の違いが発電性能に及ぼす影響について実験的に検討した⁽⁵²⁾．彼らはカソード側に酸素及び空気を用いた実験を行った．いずれの実験においても対向楕形流路が従来形流路より高い発電性能を示すことを明らかにした．しかしながら，流路の形状やその本数といった設計諸元が適切でない場合は必ずしもよい発電性能が得られないと報告している．L.Wangらは対向楕形流路を用いてセル温度，供給ガス湿度，セル運転圧力，流量を変化させて実験を行うと共に，計算による性能評価も同時に行った⁽⁵³⁾．その結果，セル温度を上昇させた場合，加湿が十分であれば発電性能が向上することを明らかにした．また，セル運転圧力を高く設定することで発電性能を向上させることができることを明らかにした．しかしながら運転圧力を高めることはコンプレッサ損失を増大させるため，得られる発電性能とのトレードオフにより設定圧力を選択しなければならぬ．W.Heらはフラiddiングを検知し，性能との相互関係を検討するツールとしての対向楕形流路の有用性を提案した⁽⁵⁴⁾．拡散層内に水が閉塞するとガス透気度が低下することによりセル入口圧力と出口圧力の差が大きくなることに注目した．これはセルに特別な装置を設置することなく圧力をモニタリングするだけでフラiddiングの程度を把握することができるという利点がある．この方法によりフラiddiングを検知することは可能であるが，その程度を評価するまでには至っていない．J.P.Owejanらは圧力計測に加え，中性子イメージングを用いて水の蓄積度とその分布について調べた⁽⁵⁵⁾．拡散層内の細孔に閉塞した水の程度を，乾燥状態の拡散層の透気度と運転状態の拡散層の透気度の比を取ることによって明らかにした．またフラiddiングは出口流路のマニホールドで生じることを明らかにした．さらに，H.Yamadaらはパラレル流路と対向楕形流路を切り替えることのできる流路を開発し，パラレル流路におけるフラiddiングの程度について実験と計算により明らかにした⁽⁵⁶⁾．この実験ではフラiddiングの影響を酸素供給不足による拡散抵抗の増大と切り離すため両極とも供給ガス流量をストイキ10の条件で行っている．実験開始時はパラレル流路で実験を行い，所定の電流密度で対向楕形流路に切り替える手法を取っている．この実験により濃度過電圧の増大と圧力上昇が同期していることを明らかにした．D.Spernjakらは可視化手法及び中性子イメージングによりパラレル流路，サーペンタイン流路，対向楕形流路における水の生成と排出の挙動の違いについて調べた．分極曲線計測により，パラレル流路，サーペンタイン流路，対向楕形流路の順に発電性能が向上することを明らかにした⁽⁵⁷⁾．また，パラレル流路が生成水排出能力が最も低い原因として流速や差圧が小さいためであると考察している．流速が高いサーペンタイン流路は流路に蓄積される生成水が最も少なくなることを明らかにした．さらに，対向楕形流路は断続的に水を排出することを明らかにした．また，

生成水の挙動に関して、以下の三つの段階があることを明らかにした。第一段階は生成水の蓄積率が最も大きい段階である。このときサーペンタイン流路では水滴の大きさが小さい段階で排出されやすい傾向にあるが、パラレル流路や対向楕形流路では水が排出されずに、水滴の大きさが増大していく。第二段階は液水が排出されて水の蓄積率が減少する段階である。第三段階では水の分布が均一となる。W.M.Yanらはセルの運転条件が発電性能に及ぼす影響について対向楕形流路とパラレル流路を用いた⁽⁵⁸⁾。カソードガス流量、カソードガス加湿度、セル温度の影響について調べた結果、カソードガス流量が多いほど高い発電性能が得られ、特に対向楕形流路では高い発電性能が得られた。また、カソードガス加湿度は高いほど発電性能が向上することを明らかとした。さらに、セル温度には最適温度が存在することを実験的に示した。

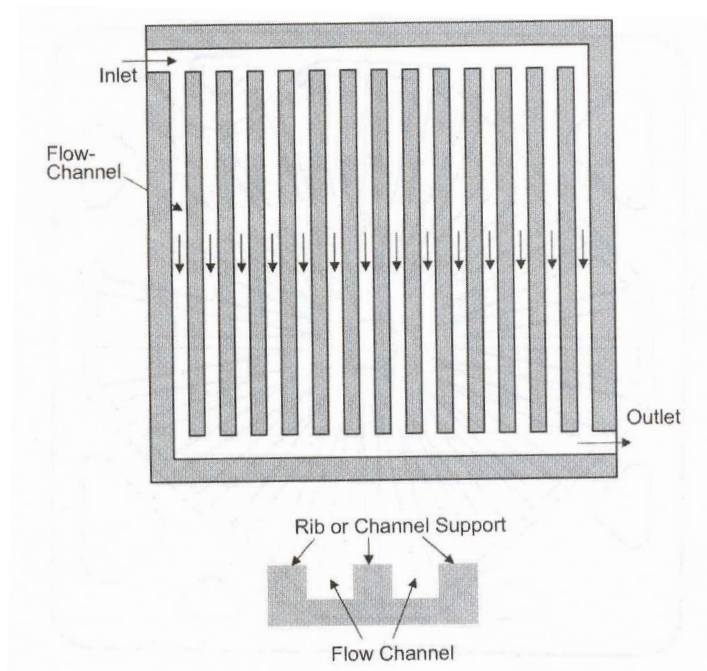


Fig.1.6 Parallel flow field.

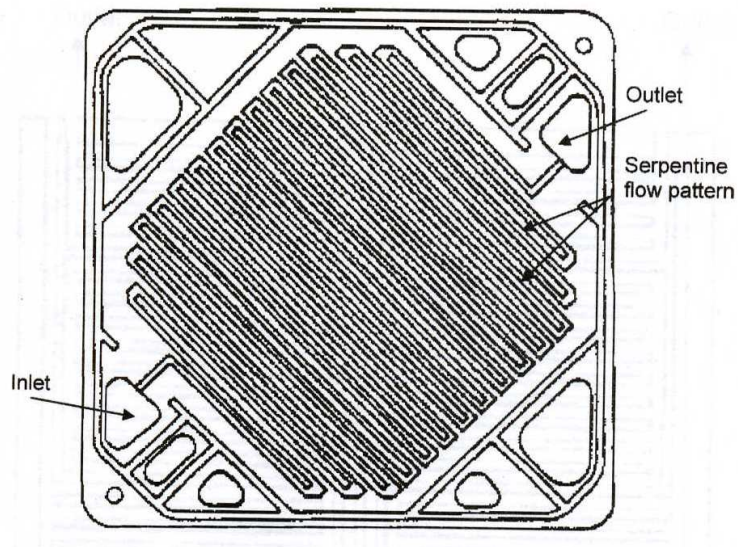


Fig.1.7 Serpentine flow field.

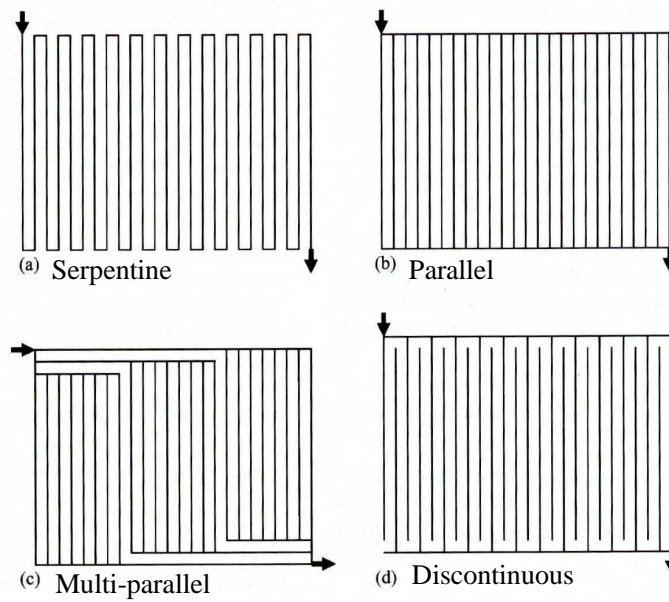


Fig.1.8 Serpentine, parallel, multi-parallel, and discontinuous flow channels.

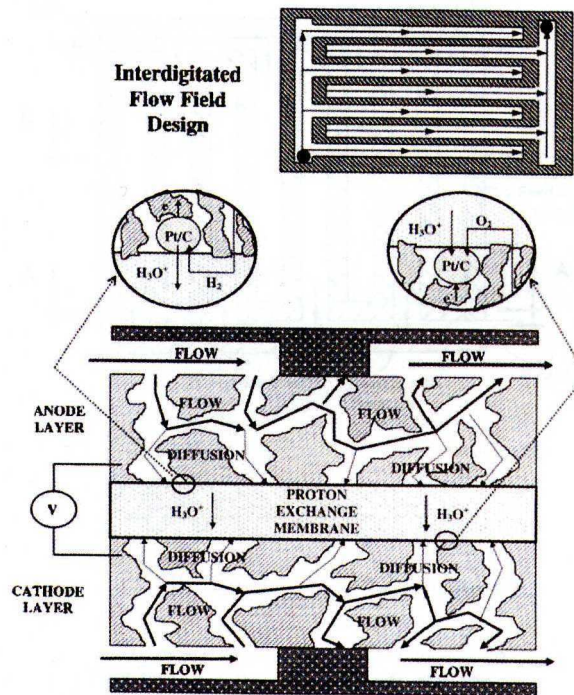


Fig.1.9 Concept of an interdigitated flow channel.

1.2.2 水管理

(a) 高加湿運転時における水管理

PEFC を安定的に作動させ、高い発電性能を得るためには水管理が重要である。水管理とは高分子膜を適正な湿潤状態にすると共に、セル内に余分な水が存在しないようにすることである。乾燥するとオーム抵抗が増大し、セルの出力電圧を低下させる。過剰な水が存在すると触媒層や拡散層の細孔や流路が水で閉塞され、反応ガスの拡散が妨げられ拡散抵抗が増大する。アノード側では、高電流を取り出す際にカソードへの電気浸透水が増加して乾燥する傾向がある。一方でカソード側では、アノードからの水に加え化学反応により生成した水が存在するため、水分過多の状態になりやすい。このような水分分布の不均一さを回避するためのセル内の含水状態を適正に保つための水管理に関する研究が数多く行われている。J.S.Yi らはセル内における水の移動量を、流路長や流路幅、リブ幅を考慮した数値解析によって求めた⁽⁵⁹⁾。これによりセルに供給される水分量と排出される水分量がバランスする点を圧力差やリブ幅・流路幅の比で求めた。さらに彼らは多孔質体でセパレータを作成し、カソードで発生した水が多孔質体を通過するクーラントにより冷却され、液水がその多孔質体を通過することによりアノードに液水が移動するという水交換システム付の燃料電池を開発した。これによりカソード側流路内に圧力差を設けて、水分を強制的に排出するの必要がなくなると共に、アノード側の加湿器を取り除くことができる。その結果、システム全体の損失が低減して、総合効率が向上すると報告している。

水管理のためにセル内部の水移動現象について明らかにした報告も数多く存在する。J.Stumper らは運転中のセル内の液水の分布状態を診断できる新しい装置を開発し、電極における水の分布を解明した⁽⁶⁰⁾。また、拡散係数が電極における含水率の関数で表されることを明らかにした。可視化手法による水移動現象の解明も行われている。X.G.Yang らは可視化窓付き PEFC セルを開発して水が拡散層表面に出現し、その水滴が成長する過程を観察した結果、拡散層から流路へと出現する水滴の直径は数～百数 μm であり、拡散層表面で成長すると報告している⁽⁶¹⁾。水滴は重力やガス流よりも表面張力の影響を強く受ける。さらに流路壁に出現した、膜状になった水を取り除くことがフラジディングを防止するうえで重要であると報告している。A.Turhan らは中性子イメージングにより液水の蓄積状態を評価している⁽⁶²⁾。彼らはガス流量、セル運転圧力並びに入口ガス相対湿度を変化させて実験を行い、ガス流量を増大させるほどセル内の水の蓄積が少なくなること、逆に流量を少なくするほど蓄積は多くなり、その場所は主として流路であることを明らかにした。流量を多くした場合もリブ下には依然として水は残っている。また、セル運転圧力はセル入口の水分量に影響を与え、過飽和ガスを供給した場合、圧力が下がることでセル入口の水分量が増えたと報告している。また、供給ガス湿度は、飽和していないガスを供給した場合、液水の量に影響を与えないが、発電性能に

は大きな影響を与えることを報告している。R.Ecklらはスタックにおける自己加湿による水管理について実験的に検討し、セルの運転条件を適切に設定することで過度な乾燥や湿潤を防ぎ、スタックにおいて自己加湿運転（外部加湿器なし運転）が可能になることを示した⁽⁶³⁾。さらに、低電流密度で運転した場合は、長時間運転するとドライアップによりスタックが運転不能に陥ることを報告した。K.H.Choiらは電気浸透係数を求めるためにアノード及びカソードから排出される水の流束を測定した⁽⁶⁴⁾。彼らはアノードからカソードへ移動する水の量が電解質膜に及ぼす影響についても調査した。その結果、低電流密度域ではカソード側を加湿して、カソードからの膜への水の供給のみで十分湿度を保つことができるが高電流密度域ではアノード側も加湿することが不可欠であると報告している。カソードガスを加湿しない場合は低電流密度域において生成水が膜を潤すことに利用され、アノードへの水の移動量は少ない。高電流密度域ではアノードからの電気浸透による水の移動が増えるためカソードから膜への水の供給は少なくなると報告している。F.Liuらはセル内の電流分布と水分分布を同時に計測することにより流れ方向における水の移動係数を求めた⁽⁶⁵⁾。水分分布と水移動係数はアノードからカソードへの電気浸透とカソードからアノードへの逆拡散のバランスに依存していると報告した。

PEFCの加湿方法についての検討も行われている。P.Sridharらはアノードガスの加湿方法について外部加湿器を用いた方法と内部加湿と呼ばれる方法について比較検討した⁽⁶⁶⁾。内部加湿は電気化学反応が行われる場所以外の高分子膜部分において湿度をアノード・カソード間で交換する方法であり、カソード側の湿度交換部分には水を流し、アノード側の湿度交換部分には反応ガスを供給すると水が濃度差によりアノード側へ拡散し、アノード反応ガス（水素）が加湿されるという方法である。この方法にはカソード側に供給する水を冷媒として用いることができるという利点がある。冷媒の温度は冷却過程で燃料電池の運転温度近くまで高められているのでアノードガスはセル温度に近い温度で加湿されることができる。また、システムの簡素化が可能となる。加えてセル外部に設置した水トラップによりガスに含まれる水分量を測定した結果、内部加湿方式のほうが外部加湿方式よりも多くの水分を供給できることを示し、またセル温度が高く、ガス流量が多くなるほどガスに含まれる水分量が増大することを明らかにした。

(b) 低加湿及び無加湿運転における水管理

無加湿運転とは外部加湿器を用いないセル内部のみで水管理を行う手法である。特にカソード無加湿運転の実用化が重要な課題である。カソードの加湿器は供給流量の観点からアノードより大型であり、多くのスペースとコストが必要となり、損失が生じる。加えてカソードでは電気化学反応により水が生成される。一方でアノード側は水素を循環させて利用する方法が一般的であり、セルから排出され水分を含んだ循環水素と供給水素を混合することにより加湿水素を供給できる。カソード無加湿運転の場合の水の供給源は加湿したアノードからの電気浸透による水分及び電気化学反応による生成水で

ある。J.Zhangらは相対湿度をアノード、カソード共に100%から0%にした場合、すべての過電圧が上昇すること、特にIR過電圧は2.8~4.5倍となること、また活性化過電圧の増加の要因は触媒層の湿潤状態の悪化による反応面積の減少に起因することを報告している⁽⁶⁷⁾。そして濃度過電圧の増大は水素の拡散律速によるものであるとしている。またセルの運転温度が性能に及ぼす影響について調べた結果、セル温度が低いと反応速度が遅く、活性化過電圧が上昇するが、セル内に水を保持するという点で有利であることを報告した。一方で、セル温度を高く設定すると、反応速度が速く、活性化過電圧が減少するが、水管理の観点からは不利である。このようにセル運転温度はトレードオフにより最適値が決定される。また、圧力の上昇に従って高い発電性能が得られた。これは圧力の上昇により反応ガスの分圧が上昇することによるものである。N.Rajalakshmiらは両極の相対湿度を共に0%として無加湿運転と電極面積の関係について実験的に検討するとともに、流路形状の影響について調べている⁽⁶⁸⁾。その結果、電極面積を大きくすると同じ電圧における電流密度が小さくなることを報告した。これは面積が大きくなることで流量が増え、乾燥が進むためであると考察している。また、電極面積が大きいほど加湿した場合と無加湿の場合の発電性能差が大きくなることを明らかにした。流路構成に関してはサーペンタイン流路構造を適用して流体が鉛直上向きに動く機構を持たせることが発電性能の向上に有利であると報告している。D.R.Senaらはアノード無加湿かつ低温運転における発電性能について調べ、水輸送を考慮したモデルを開発し、酸素拡散ではなく水輸送が発電性能に大きな影響を及ぼすことを明らかにした⁽⁶⁹⁾。F.N.Buchiらは両極無加湿運転時におけるセル性能を左右する因子に関する検討を行い、反応ガス供給量及びセル温度を適正值に設定すれば両極無加湿運転は可能であること、特に重要なのはカソードからアノードへの逆拡散によりアノードの乾燥を防ぐことであると報告している⁽⁷⁰⁾。M.V.Williamsらは無加湿運転時のセル温度、ガス流量、拡散層の違いが発電性能に及ぼす影響について調べ、セル温度、供給ガス利用率に最適値が存在することを明らかにした。さらに適正なガス拡散層を用いることによりドライアップを軽減し、発電性能を向上させることができることを報告した⁽⁷¹⁾。Z.Qiらは図1.10に示すような2連対向流流路を有するスタックを用いて無加湿運転に関する研究を行った⁽⁷²⁾。これらの流路を流れるガスは対向流となり、無加湿運転時における耐ドライアップ性が向上するだけでなく、反応面積全体に反応ガスが行き渡り高いガス分配性を示した。Q.Dongらは無加湿条件を含む様々な湿度条件における電流分布、反応ガス濃度分布、及びオーム抵抗について検討した。低湿度条件ではアノード側の加湿条件により電流分布が大きく変化し、アノード側の乾きが電流分布に大きな影響を及ぼすことをオーム抵抗測定により明らかにした⁽⁷³⁾。このような取り組みはX.G.Yangらによってもなされている⁽⁷⁴⁾。無加湿運転中のセルの状態をシミュレーションにより報告した例もある⁽⁷⁵⁾
(76)

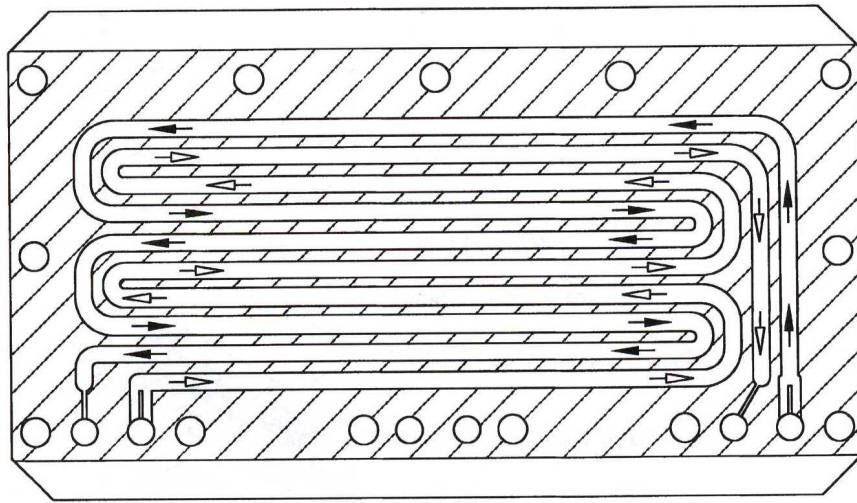


Fig.1.10 A double-path-type flow-field design.

1.2.3 電気化学インピーダンス法

(a) 供給ガス相対湿度の影響

電気化学インピーダンス法は、燃料電池内部の電気化学反応を捉える上で非常に有用な手法である。燃料電池の高性能化のために過電圧を正しく評価することは重要であり、インピーダンス法を用いた過電圧解析が用いられている。I.A.Schneiderらは分割電極を用いてそれぞれの電極のインピーダンスを計測することによりセル内の水バランスの解析を行った⁽⁷⁷⁾。この中で彼らはサーペンタイン流路を用いて実験を行い、低加湿条件では並行流より対向流のほうが抵抗が小さくなることを報告した。さらに低加湿運転中のセルのインピーダンスの低周波側に見られる誘導性円弧についての検討も行っている⁽⁷⁸⁾。T.Abeらは交流インピーダンス法に加え、分極測定、電流遮断法による計測及び露点計測を行うことによりカソード相対湿度の変化が発電性能に及ぼす影響について調査した⁽⁷⁹⁾。S.Nakamuraらは供給ガス相対湿度がインピーダンスにおよぼす影響について報告している⁽⁸⁰⁾。供給ガス相対湿度が低い場合に電荷移動抵抗が増大する原因としては触媒層のイオン伝導性が低下することと触媒利用率が低下するからであると報告している。さらに相対湿度の低い条件では拡散抵抗も増加することを明らかにした。これはイオノマーの乾燥によりイオノマーを通過する酸素量が低下したからであると報告している。N.FouquetらはRandles modelと呼ばれる等価回路を用いてインピーダンス解析を行うと共に、Warburg impedanceの理論式から拡散抵抗と有効触媒面積の相関があることを示唆した⁽⁸¹⁾。Randles modelを用いた解析はZ.Xieら⁽⁸²⁾や、A.Parthasarathyら⁽⁸³⁾によっても行われている。

(b) GDLの影響

D.Malevichらはインピーダンス法を用いてGDLのマイクロポーラス層(MPL)の有無の影響について検証した結果、MPL付のGDLのほうがMPL無しのGDLより高い発電性能を示すこと、さらに拡散抵抗の時定数を比較することにより拡散抵抗の要因はGDLの基材部分を拡散する酸素の輸送抵抗であることを報告した⁽⁸⁴⁾。

(c) 伝送線モデル

B.Andreausらは高電流密度におけるPEFCの損失についてインピーダンス法を用いて解析した結果、高電流密度ではアノード側の乾きが深刻になりこれがアノードにおける活性化抵抗の増大を引き起こし、アノード過電圧が無視できなくなると報告している⁽⁸⁵⁾。また、高電流密度におけるインピーダンスの低周波成分はアノード側の過電圧を表しているとしている。H.T.Kimらは無加湿空気を供給したときの発電性能についてインピーダンス法により評価した結果、無加湿運転により全抵抗が増大すること、低加湿条件ではCole-Cole plotの高周波部分でプロトン伝導抵抗に由来する45°の傾きを持った直線が観察されることを明らかにした⁽⁸⁶⁾。さらに低加湿及び低電流密度において見られる低

周波側円弧の増大, すなわち拡散抵抗の増大の要因を酸素のイオノマーへの透気度の低下によるものであることを実験的に示した. 一方でこの円弧増大の原因はプロトンの伝導に起因するという報告や, 反応ガスの拡散に起因するという報告, 及びその両方が引き起こしているという報告があるなど不明な点も多くある^{(87) (88) (89)}. S.Wasterlain らは **Cyclic Voltammetry, Linear sweep voltammetry** 及びインピーダンス法を用いて実験パラメータの影響を計測した⁽⁹⁰⁾. その結果セル温度が高くなるとセル外への水の排出が促進され, 拡散抵抗が低下すること, 高いセル電圧を取り出すための運転条件と MEA の耐久時間を延ばすための運転条件が相反する関係にあり, 燃料電池の運転条件はトレードオフにより決定されることなどを報告している. インピーダンス計測を行う場合, 等価回路を用いたフィッティングが同時に行われる場合が多い. 等価回路について R.Makharria らは図 1.11 に示す伝送線モデル (**Transmission line model**) を用いたフィッティングやその等価回路の構成要素の示す物理的な意味について報告した⁽⁹¹⁾. 伝送線モデルを用いると高分子膜の抵抗と, 触媒層のプロトンの伝導抵抗を分離できる. 高加湿条件化では触媒層中のプロトン伝導抵抗は無視できるほど小さいが, 低加湿条件では無視できない. これを正しく評価するために伝送線モデルが適用されている. M.Eikerling らは伝送線モデルを用いて理論解析によって燃料電池内で起こりうる現象を模擬し, 伝送線モデルの描く軌跡を示した⁽⁹²⁾. H.Xu らは高温・低加湿条件におけるインピーダンスのフィッティングに伝送線モデルを適用した⁽⁹³⁾.

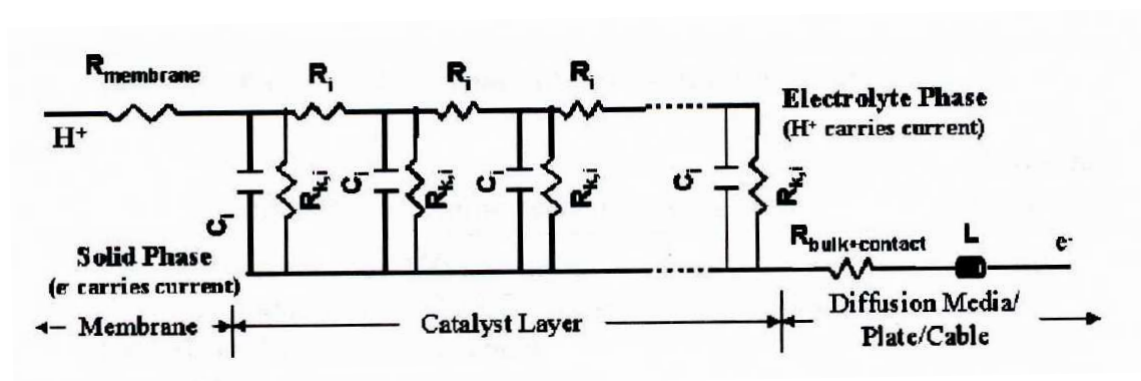


Fig.1.11 A transmission line model.

1.3 本研究の目的

燃料電池の普及に向けては更なる発電性能向上, 効率向上並びにコスト低減が重要な課題である. その方策として燃料電池の構成要素である, 触媒, 高分子膜, ガス拡散層, セパレータ流路形状の最適化が必要不可欠である.

特に燃料電池の電極触媒部に反応ガスを十分に供給し, 反応により生成した水分を速やかに排出することは燃料電池の安定運転と発電性能の向上には欠かせない. したがって, 燃料電池セパレータ流路形状の最適化が発電性能向上及び水管理の両面から重要な課題となっている.

本論文ではセパレータ流路形状に注目し, 従来流路より高い発電性能を取り出すことのできる流路構造の設計指針について明らかにすることを目的とした. 前節までで述べてきたように従来の研究では既存の流路の設計諸元を変化させて発電性能向上を図ったものが多い. また, セル内部の流れを数値シミュレーションを用いて解析し, 寸法等の最適化を測るものが一般的であった. さらに, 対向楕形流路の開発以来, 新しい流路構造を提案した研究はほとんど報告されていない. これらの研究では実験条件として低い燃料利用率や高い背圧を付与したものが多く報告されている.

本研究は従来にない新しい流路構造を考案し, 燃料電池の発電性能を向上させるための設計指針を得るために実施した. また, 燃料電池の性能低下を引き起こすフラッディング (水詰まり) の程度を把握するために圧力と透気度からガス拡散層内の水詰まりの程度をリアルタイムで評価できる方法を考案した.

さらに本研究では無加湿運転における発電性能を向上させるための流路構造に関する検討も行った. 従来の研究では高加湿または無加湿条件のどちらかに特化したものが多く報告されているが, 本研究では高加湿と無加湿の両条件における発電性能を向上させる方策について検討した.

1.4 本論文の構成

本論文は8章により構成されている。以下に各章の内容について述べる。

本論文の第1章では、本研究の背景及び従来の研究についてまとめ、研究の目的について述べた。

第2章では、燃料電池の性能評価に用いた装置や計測方法についてまとめた。

第3章では、燃料電池の性能評価条件、及び過電圧解析、電気化学インピーダンス法による解析方法についてまとめた。

第4章では、対向楕形流路がセル性能に及ぼす影響について検討を行った。高加湿運転時にはセル内の拡散層の細孔に生成水が閉塞して触媒層への酸素輸送が阻害されてしまうフラiddiing現象が観測される。著者らは *in-situ* で閉塞割合を評価できる貫通細孔面積比を考案し、フラiddiingの度合いと発電性能との関係について検討した。その結果、フラiddiingが生じている場合には貫通細孔面積比が小さくなっていること及び空気利用率が小さく、発電性能が安定している場合においても貫通細孔面積比は不安定であり、セル内部の水の含水状態が不安定であることを示唆した。

第5章では、前章の実験で観測された貫通細孔面積比の不安定性を解消するために電極触媒層に積極的に反応ガスを供給することのできる対向楕形流路と、流速が速く生成水を排出する能力に長けたサーペンタイン流路を組み合わせ対向楕形流路とサーペンタイン流路を併せ持つサーペンタインハイブリッド流路における高加湿運転時の性能評価を行った。その結果、従来形流路を大幅に上回る性能を得ることができた。

第6章では、燃料電池に供給するアノードガス（水素）を加湿する一方でカソードガス（空気）を加湿しない条件における発電性能について検討した。さらに伝送線モデルを用いた電気化学インピーダンス法により過電圧を評価した。その結果サーペンタインハイブリッド流路が従来流路に比べて良い発電性能を示し、オーム抵抗やプロトン伝導抵抗といったMEAの湿潤状態に大きく影響を受ける抵抗が支配的な性能低下要因であることを明らかにした。

第7章では、燃料電池に供給するガスをアノード、カソード両極とも加湿しない、無加湿運転条件における発電性能を向上させるためのセパレータ流路構造について検討した。両極無加湿運転においてはセル内部の湿潤状態がセル性能に大きな影響を与えると考えられるため電流遮断法によりIR過電圧を計測し、電解質膜の湿潤状態を評価した。さらにアノード及びカソード出口湿度を計測することによりセル内部の湿潤状態について検討した。両極無加湿運転条件においてアノード・カソード間の水分移動について検討するとともにアノード・カソードの流路形状の最適な組み合わせについて検討した。その結果カソードにはサーペンタインハイブリッド流路を用い、アノードにはサーペンタイン流路を用いることで発電性能が向上することが明らかとなった。

第8章では本論文の総括を述べるとともに、今後の研究課題についてまとめた。

第2章 実験装置・測定方法

2.1 実験装置

2.1.1 燃料電池評価装置

本研究に燃料に用いた燃料電池評価装置を図 2.1 に示す。燃料電池評価装置は小野測器社製を使用した。小野測器社製装置は、ガス供給装置、湿度調節加湿器（小野測器社製 FC-1240K）、低電圧電子負荷装置（計測技術研究所製、ELZ-303）、セル出入口の圧力計（横河電機社製 FP101）から構成されている。

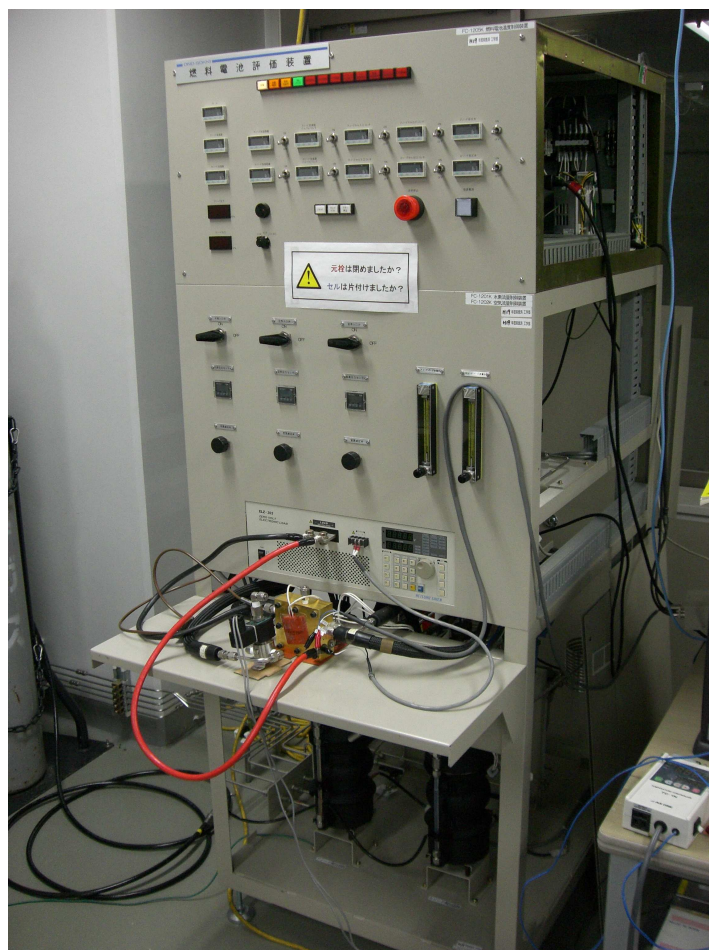


Fig.2.1 Picture of the PEFC test apparatus.

2.1.2 ガス供給装置及び湿度調整加湿器

図 2.2 にガス供給装置フロー図を示す。ガス供給装置には水素系と空気系それぞれに流量制御弁付マスフローコントローラ (MFC), 減圧弁, 圧力計 (PG), 加湿器が設けてあり, ガスボンベから H_2 , Air, O_2 , N_2 が装置側面のガス供給口より供給される。なお, 各種ガスは工業用の一般的な純度のものを使用した。各ガスは装置内部でマスフローコントローラに導かれて, 設定流量に制御された後, 減圧弁および圧力計で供給圧力が設定圧力値に調整され, 装置下部に設置された加湿器に供給される。水素ガスは燃料電池の発電用燃料ガスとして, 乾燥空気, 酸素ガスは酸化剤として供給されており, 窒素ガスは配管内に残された水素ガス, 乾燥空気, 酸素ガスのパージ (排出) 用に使われる。なお, 本研究では酸化剤は空気のみを用いた。

加湿器 (バブラー) は, 設定温度の温水に供給ガスをバブリングすると, 出口ガスの水蒸気分圧が飽和となるように設計されている。バブラーを出るときのガス湿度は 100% であるが, バブラー温度, 燃料電池セル温度を任意の値に設定することでバブラー下流のセルとの間に温度差を設け, 任意の相対湿度に制御できる。燃料電池セルまでの供給配管系で, 温度低下による結露を防ぐために配管系を加熱してセルにガスを供給している。セルの下流には背圧弁を設置して, セル内部のアノード側及びカソード側の出口圧力をそれぞれ制御している。

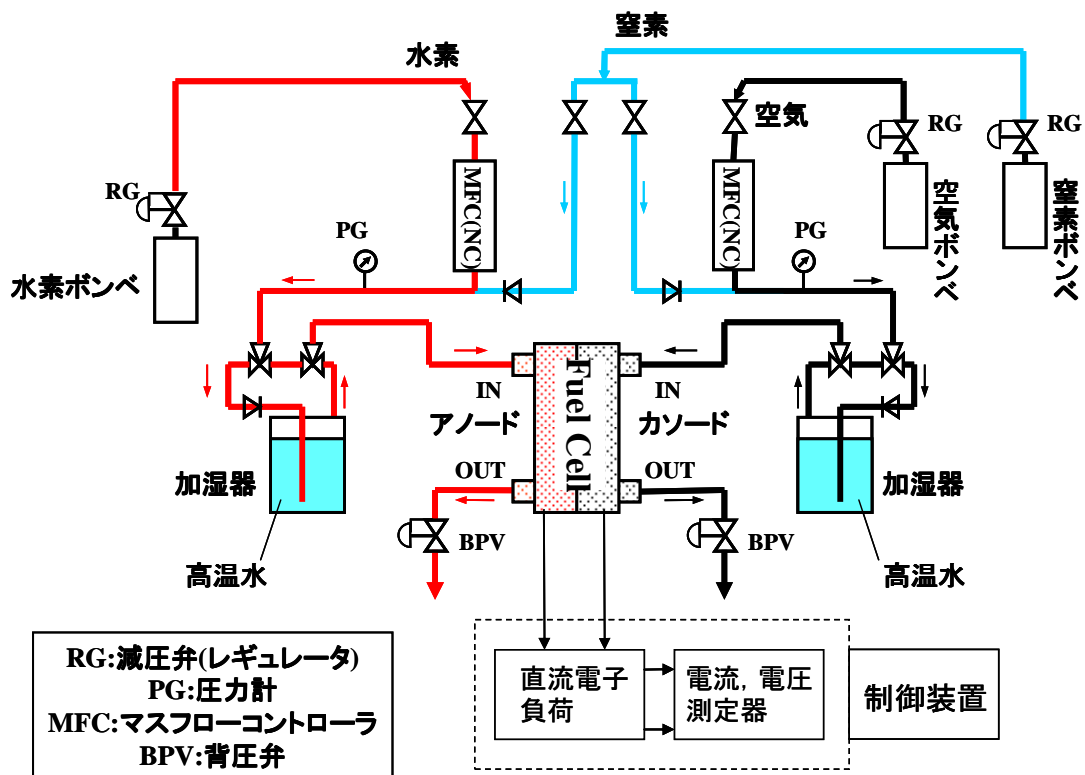


Fig.2.2 Schematic diagram of the PEFC test apparatus.

2.1.3 電子負荷装置

図 2.3 に小野測器社製ガス供給装置に用いられている電流負荷器 ELZ-303（計測技術研究所製）を示す。装置前面には固体高分子形燃料電池セル（詳細は後述）に負荷をかけるためのロード端子と測定用リード端子、セル用熱電対端子、簡易液晶が設置されている。負荷ケーブルによってロード端子と燃料電池セルを直列接続し、装置内部の電子負荷の直流抵抗を制御することによってセルへの負荷を任意に制御することができる。電流値をステップ的に掃引し、リードケーブルによってアノード過電圧、セル電圧および IR 過電圧を実測し、横軸は電流密度 i 、縦軸は電圧 V の I-V 特性を得る。また、負荷を一定として電流値を固定した、定電流試験により電圧及び IR 過電圧の経時変化を後述の電流遮断法により計測できる。負荷器制御にはパーソナルコンピューターを用い、負荷電流値の設定、連続負荷時の測定時間の設定、起電力の測定などを行なう第 6 章では図 2.4 に示す電子負荷器 PLZ664WA（菊水電子工業株式会社製）を用いた。この電子負荷装置は LabView（National Instruments 社製）を用いて制御している。



Fig.2.3 Electrical load box (Keisoku Giken Co., LTD., ELZ-303).



Fig.2.4 Electrical load box (Kikusui Electronics Corp., PLZ664WA).

2.1.4 周波数応答解析装置

図 2.5 に本研究に用いた周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyzer : FRA) を示す. 本研究ではエヌエフ回路設計ブロック社製の FRA5022 を用い, その制御は前述の LabView を用いて行なった. 装置前面には簡易液晶と入出力端子が設置されている. 入力端子には CH1 及び CH2 の 2 種類があり, CH1 には電流値を入力し, CH2 にはセル電圧値を入力するように接続を行なう. また出力端子は電子負荷装置と接続する. FRA5022 では LabView を用いて, 燃料電池に与える負荷, 振幅, 測定周波数範囲, 測定点数等の設定, インピーダンスの算出を行なう.

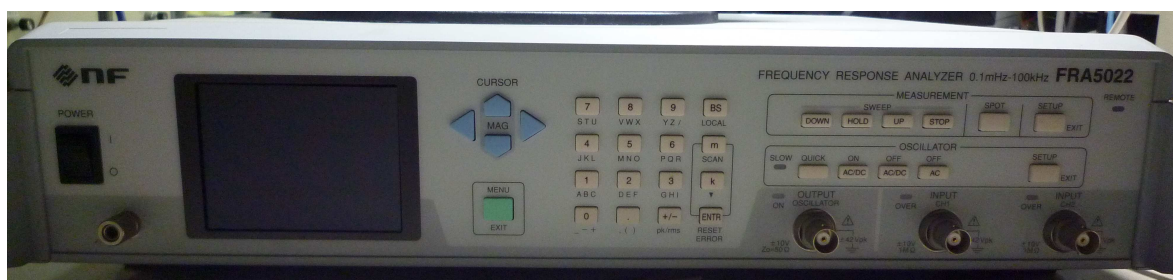


Fig.2.5 Frequency response analyzer (NF Corporation, FRA5022).

2.2 燃料電池セル

ここでは本研究に用いた燃料電池セルについて述べる. すべてのセルは銅またはステンレス製であり, 腐食防止と接触抵抗低減のために金メッキを施している. セルの温度管理はセルの両面に貼り付けたラバーヒータとセルに挿入した熱電対により一定温度に設定した.

2.2.1 サーペンタインセル

サーペンタイン流路を有するセルの写真を図 2.6 に, 流路設計図を図 2.7 に示す. サーペンタイン流路は一般的な流路である. 本研究に用いたサーペンタイン流路は折り返し部に集合部を持った流路構成となっている. 流路幅・深さは 0.5mm であり, リブ幅は 0.6mm である.

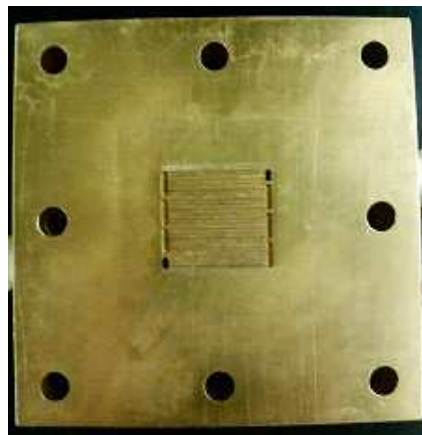


Fig.2.6 Picture of the cell with serpentine flow channel.

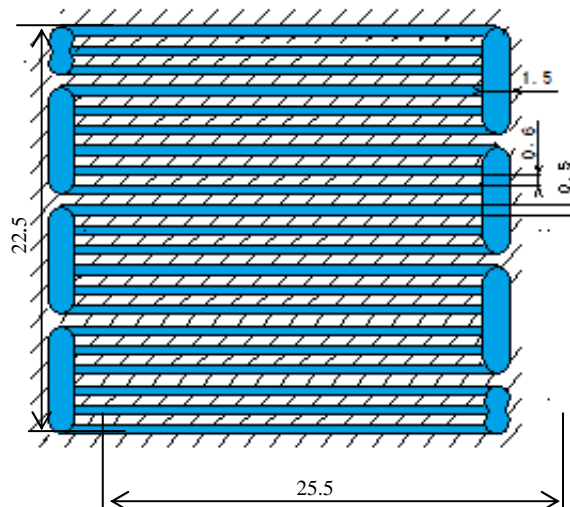


Fig.2.7 Major dimensions of the serpentine flow channel.

2.2.2 対向楕形セル

図 2.8 に対向楕 (Interdigitated) 形流路の概略図を示す。高圧系、低圧系の二つのガス供給系路とそれぞれの出口、入口に流量制御弁を有しており、流量制御弁の開度を制御することにより、平行流路による流路を通る流れと対向楕形流路によるリブ部拡散層内を吹き抜けていく流れの割合を任意に制御することができる。

図 2.9 左上の高圧入口 (HPin) から入った高圧ガスは直交する分配主路を経て、さらにそれに直交する複数の並行枝路に分配される。分配主路と並行枝路を形成する面の下面に集合主路を形成し、高圧出口弁 (HPVout) を通って外部に排気される。高圧系路出口弁の開度を制御することにより、この系路の圧力と流量をそれぞれ独立して制御できる。低圧ガス系路は同図左上低圧入口弁 (LPVin) から下部分配主路に入り、そこから上部並行枝路に上がる。集合主路を経て低圧出口 (LPout) から排気される。従って、両流路の流量を独立に設定することにより平行形の流路に沿った流速を制御できる。さらに高圧系、低圧系の二つのガス供給系路の圧力差を設定することによりリブ部拡散層吹き抜け流速を独立して制御できることとなる。リブおよび流路断面寸法は幅 0.9 mm, 深さ 0.9 mm である。

本論文では LPVin と HPVout を両方とも閉じて対向楕形流路として用いた。ただし、第 4 章で用いた平行流路は、この対向楕形流路の LPVin と HPVout を両方とも全開として構成した。

アノード・カソード締結用ボルトの締め付けトルクは $1.5\text{N}\cdot\text{m}$ とした。なおこのときの面圧は 682kPa である。

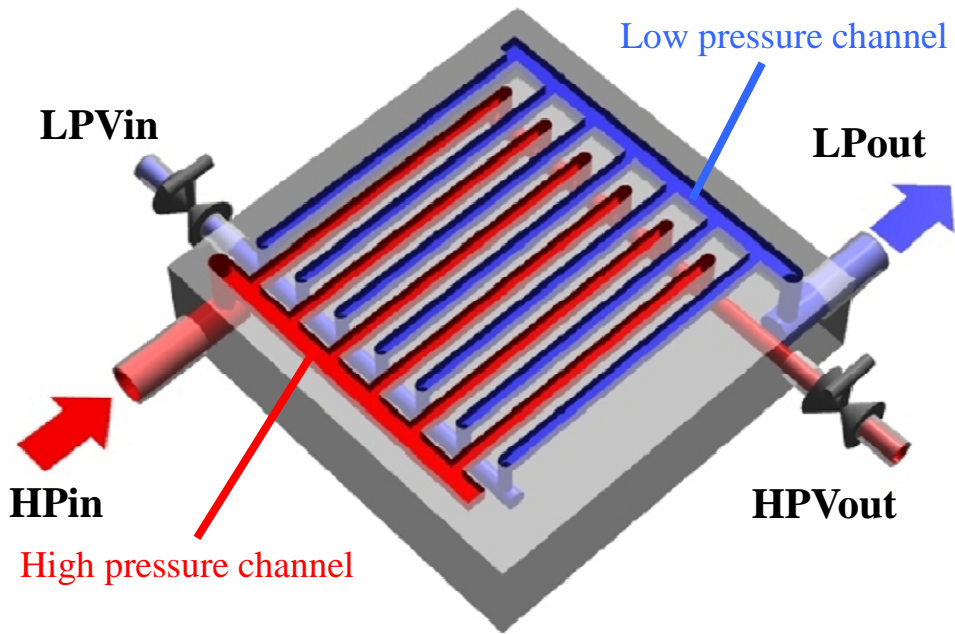


Fig.2.8 Schematic diagram of the interdigitated flow channel.

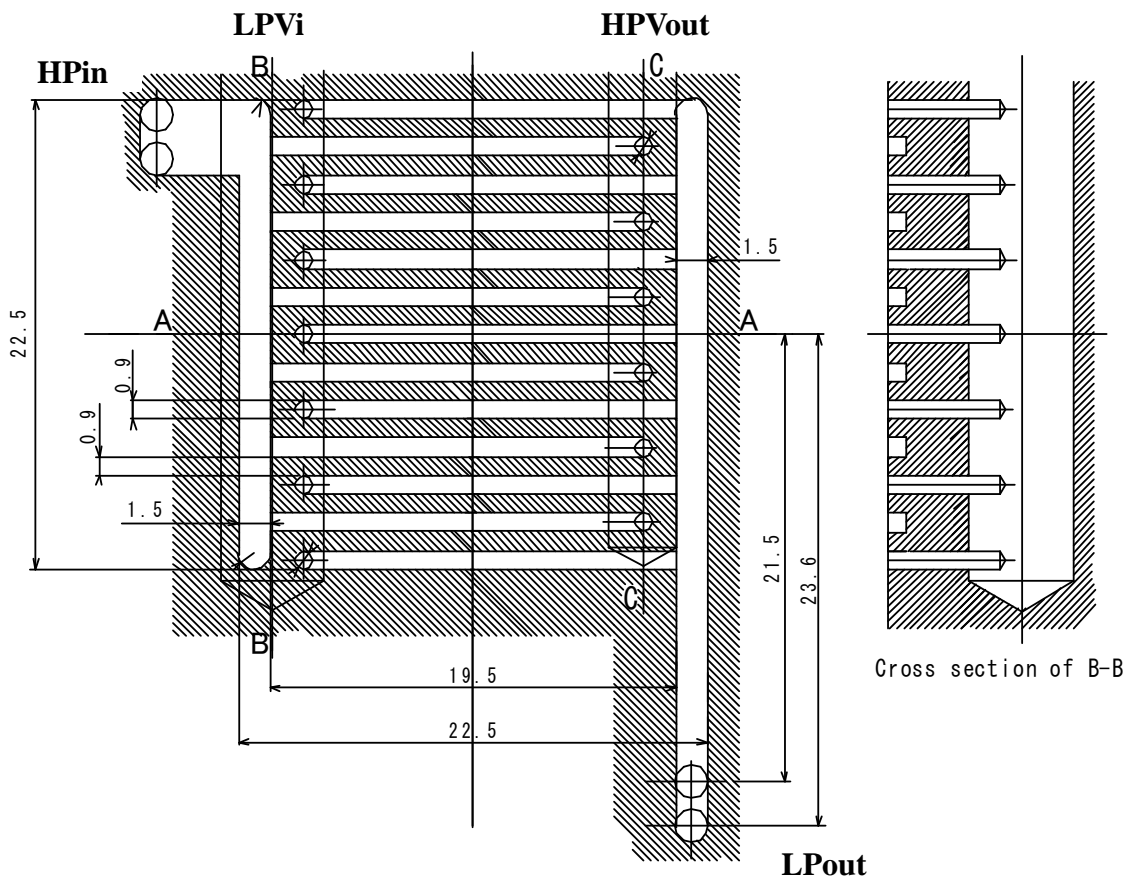


Fig.2.9 Major dimensions of the interdigitated flow channel.

2.2.3 サーペントインハイブリッドセル

図 2.10 にサーペントインハイブリッドセルの概略図を示す。サーペントインハイブリッドセルは対向楕形流路の低圧流路をシングルサーペントイン形としたセルである。それに伴い高圧流路は2系統の平行形となっている。

同図中の赤い経路が高圧経路で流路断面寸法は幅 0.5mm, 深さ 0.5mm である。高圧入口から入ってきたガスは二つの平行流路に進出し、リブ部拡散層内を吹き抜けた後、低圧シングルサーペントイン流路を通してセル外に排出される。低圧シングルサーペントイン流路の流路断面寸法も幅 0.5mm, 深さ 0.5mm である。低圧出口は二つあるが両方またはどちらかを選択できる。

アノードとカソードは組み付けた時に両側リブ同士がすべて一致するように線対称形とした。アノード・カソード締結用ボルトの締め付けトルクは $1.5\text{N}\cdot\text{m}$ とした。

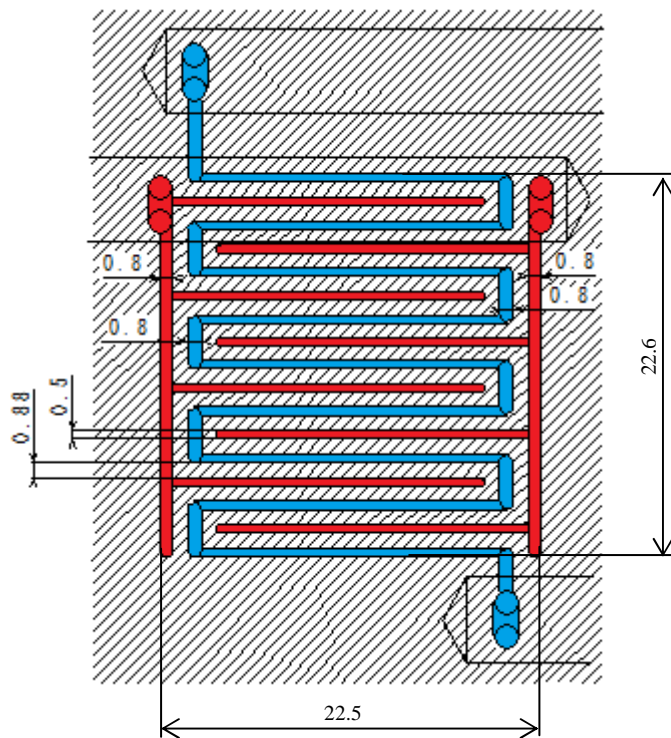


Fig.2.10 Major dimensions of the serpentine hybrid flow channel.

2.2.4 サーペントインハイブリッド低圧流路構造可変セル

2.2.3 節の PEFC セルと流路構造はそのまま低圧流路構造を変化させることができるセル（カソード側のみ）である。図 2.11 に流路詳細図とその一部の断面図を示す。低圧流路に 8 個のセパレータを貫通する穴が開いている。すべての穴を封止ボルトで塞ぐと 2.2.3 節の PEFC セルと全く同じ流路となり、すべての穴を開放すると対向櫛流路を模擬できる。また、開放する穴の数により低圧流路構造を変化させることができる。図 2.12 に穴をすべて塞いだ時のセパレータ流路部の背面の写真を示す。

アノードは 2.2.3 節の PEFC セルのものを用いた。締結用ボルトの締め付けトルクも同様である。

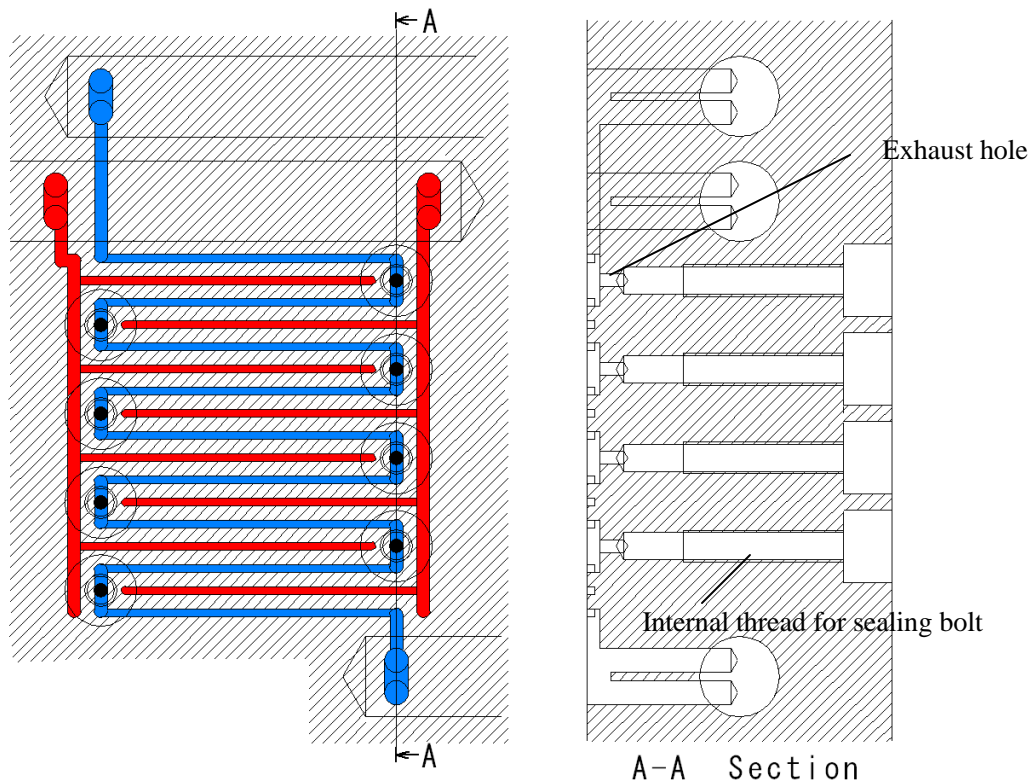


Fig.2.11 Design of the serpentine hybrid flow channel with variable configuration of low pressure flow channel using exhaust holes.



Fig.2.12 Picture of the cell.

2.3 MEA 及び GDL

2.3.1 MEA

MEA (Membrane Electrode Assembly) は、水素イオン (プロトン) のみを通す高分子膜と白金を担持したカーボンによって構成された触媒層が一体化されたものである。本研究では日本ゴア株式会社製の PRIMEA5570 及び 5580 を用いた。諸元を表 2.1 に示す。

Table 2.1 Specification of the MEA.

Model number	Thickness	Electrode surface area	Pt content
PRIMEA5570	30 μm	4.2 cm^2	0.3 mg/cm^2
PRIMEA5580	30 μm	4.2 cm^2	0.4 mg/cm^2

2.3.2 拡散層

本研究では、SGL カーボンジャパン社製のペーパータイプ拡散層を使用した。表 2.2 に本研究に用いた拡散層の諸元を示す。

SGL カーボンジャパン社製の拡散層は「24BC」のような二桁の数字とアルファベット 2 文字を組み合わせた名称がつけられている。頭の数字は拡散層の厚さを示す。24BC の場合、頭の数字は「2」であり、厚さが 200 μm のオーダーであることを示している。次の数字は拡散層の基材部分の嵩密度を示している。

本研究では 24BA と 24BC の 2 種類の拡散層を使用した。24BA は基材に撥水処理のみを施し、マイクロポラス層 (MPL) が塗布されていないもの、24BC は 24BA に MPL を塗布したものである。各拡散層の諸元を表 2.2 に示す。

拡散層の大きさは 22.5mm \times 22.5mm とする。電極面積と拡散層の大きさには最適値が存在することが予備実験よりわかっている。

Table 2.2 Specification of the GDL.

Model number	Thickness	Areal weight	Porosity	MPL
SIGRACET 24BA	190 μm	54 g/m^2	84 %	-
SIGRACET 24BC	235 μm	100 g/m^2	-	○

2.4 ガスケット

図 2.13 のようにセパレータと MEA の間に 2 枚のガスケットを挟むことで、拡散層の面方向からのガス漏れを防ぐ。素材はガスケット 1 がシリコンフィルムで、ガスケット 2 はナフロンテープである。2 種類のガスケットを使用するのは、軟らかいシリコンフィルムで気密性を保ちながら、硬くて小さいナフロンテープで MEA の電極部分の押し付け圧を高めるためである。なお、ガスケット 2 は金属製のセパレータにのみ使用し、これは金属がたわむ性質を持っているからである。図 2.14 と図 2.15 にガスケット 1 とガスケット 2 の寸法図をそれぞれ示す。ただし、真ん中の四角い切り抜き部分は拡散層のサイズに合わせる。また、拡散層はそれぞれ厚さが異なっているのが最適な厚さのガスケットと用いなければいけない。その値を表 2.3 に示す。

Table 2.3 Combination of the GDL and gasket1, 2.

Model number	Thickness	Gasket1	Gasket2
SIGRACET 24B4	190 μm	100 μm	50 μm
SIGRACET 24BC	235 μm	100 μm	50 μm

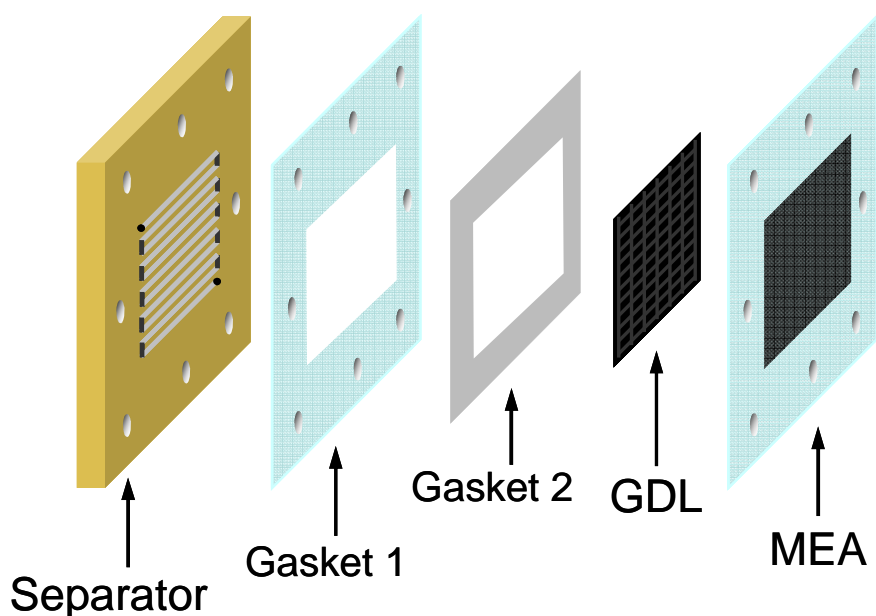


Fig.2.13 Schematic drawing of the configuration of the PEFC.

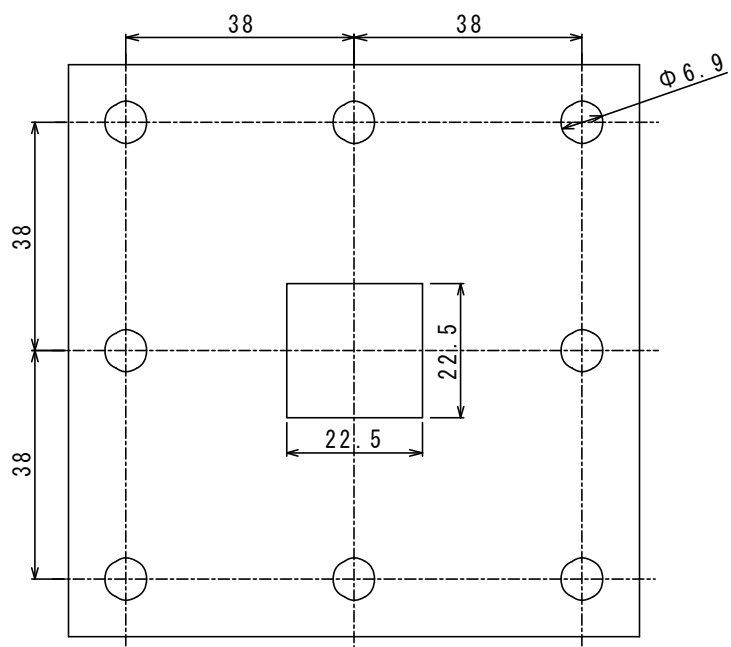


Fig.2.14 Major dimensions of the gasket 1.

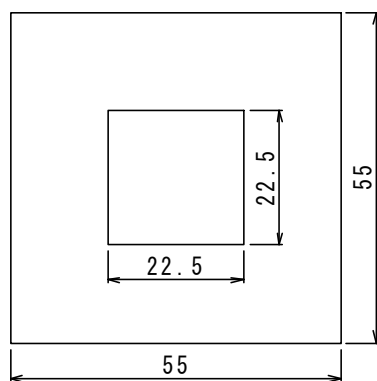


Fig.2.15 Major dimensions of the gasket 2.

2.5 温湿度センサ及び温湿度変換器

図2.16に温湿度センサハイグロクリップ2 (HC2-IC, 高温域型プローブ, ロトロニック社製) および温湿度変換器ハイグロフレックス5 (ロトロニック社製) を示す。

温湿度センサは, 内部にセンサ素子を有しており, センサ素子に使用されるポリマーは吸湿性持ち, 湿度と温度の変化に対して, 周囲環境と平衡状態になろうとする性質を持っている. そのポリマーは, ポリマーに含有された水分量に応じて, ポリマーの表面に一定の水蒸気分圧を発生するようになっている. この水蒸気分圧と周囲環境の水蒸気分圧との差によって, 双方の圧力が等しくなるまで水分の吸脱着が行われるので, ポリマーに含まれる水分量, すなわちその誘電特性が相対湿度として出力されるようになっている. なお, 測定精度は23°C雰囲気中において湿度が $\pm 0.8\%rh$, 温度が $\pm 0.1^{\circ}C$, 測定可能温度域は $-100\sim +200^{\circ}C$ である. センサは専用の治具を必要とし, それをラバーヒータで覆うことにより使用する.

温湿度変換器は, センサからの出力を内部で温度と湿度に変換し, 前面の表示部に表示できるようになっている. また, センサから出力された温度と湿度より, 露点の値を内部で計算し, 表示できるようになっている. 本研究では温度表示が $75\sim 80^{\circ}C$ となるようにラバーヒータと温調器を用いて制御した.



Fig.2.16 Picture of the humidity sensor and the converter.

第3章 実験条件・解析方法

3.1 ガス流量計算

燃料電池発電時のアノード、カソードで消費される燃料、酸化剤の量は外部回路に取り出した電流値のみにより一意的に求められる。以下にその算出方法を示す。

3.1.1 アノードガス流量

燃料に水素を用いた場合、アノードにおける反応は次の反応式で表現される。



燃料は気体で供給し、本研究に用いるマスフローコントローラは 25°C, 1atm における体積流量 (cc/min) で出力するため、上記の条件における、電流を 1A 取り出す場合に必要水素流量を考える。電流 1A を取り出すという現象を電子のモル数で考え、

$$I = 1.0 \text{ A} = 1.0 \text{ C/s}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

であることを考慮すると、電流 1A が流れるときに必要な電子のモル数は、次式で与えられる。

$$n_{\text{e}^-} = \frac{I}{F} \text{ mol} \quad (3.2)$$

式(3.1)より、水素は電子の 1/2 倍のモル数を必要とするので水素のモル数 n_{H_2} は次のようになる。

$$n_{\text{H}_2} = \frac{I}{2F} \text{ mol} \quad (3.3)$$

理想気体の状態方程式より、25°C, 1atm を考慮して、必要な体積流量は次式で与えられる。

$$q_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} R_G T}{p} = \frac{I R_G T}{2F p} \text{ m}^3/\text{s} \quad (3.4)$$

一般気体定数 $R_G = 8.314 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$ より q_{H_2} は次式で得られる。

$$\begin{aligned} q_{\text{H}_2} &= \frac{I R_G T}{2F p} = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{2 \cdot 96485 \cdot 101.3 \times 10^3} = 7.61 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min} \\ &= 7.61 \text{ cc/min} \end{aligned} \quad (3.5)$$

ある電流値における必要流量はこの値に電流値を掛ければ求まる。また、燃料供給量 Q_{H_2} と必要流量の比により燃料利用率 U_{H_2} は定義でき、以下の式で表される。

$$U_{H_2} = \frac{q_{H_2} I}{Q_{H_2}} \times 100 \% \quad (3.6)$$

3.1.2 カソードガス流量

酸化剤に空気を利用する場合、カソードにおける反応は次の反応式で表現される。



空気を供給する場合、空気中の酸素のみが反応に寄与する。アノードガスと同じに電流 1A を流す場合、必要な電子数は同じである。したがって必要な酸素のモル数は、電子数の 1/4 であることを考慮して、

$$n_{O_2} = \frac{n_{e^-}}{4} = \frac{I}{4F} \text{ mol/s} \quad (3.8)$$

となる。25°C, 1atm であることと、理想気体の状態方程式より、必要な酸素の流量は次式で与えられる。

$$q_{O_2} = \frac{n_{O_2} R_G T}{p} = \frac{IR_G T}{4Fp} \text{ mol/s} \quad (3.9)$$

空気中の酸素の体積割合は 21% であるので、必要な空気の体積流量は以下となる。

$$\begin{aligned} q_{Air} &= \frac{q_{O_2}}{0.21} = \frac{IR_G T}{0.21 \times 4 \times F \times p} = \frac{1 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{0.21 \cdot 4 \times 96485 \times 101.3 \times 10^3} \quad (3.10) \\ &= 18.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min} \\ &= 18.1 \text{ cc/min} \end{aligned}$$

アノードと同様に、ある電流値における消費流量はこの値に電流値を掛ければ求まる。また、カソードへの供給空気量 Q_{Air} との比から空気利用率 U_{Air} は以下の通りである。

$$U_{Air} = \frac{q_{Air} I}{Q_{Air}} \times 100 \% \quad (3.11)$$

3.2 供給ガス相対湿度計算

セル内の湿度は供給ガスの温度とセル温度のみによって決まる。バブラーを通った供給ガスはその温度における飽和水蒸気圧分だけ水蒸気を含むため、セル温度における飽和蒸気圧との比をとることによって供給ガス相対湿度が決まる。表 3.1 に使用した温度域の蒸気表を示す⁽⁹⁴⁾。セル温度に対する飽和蒸気圧を $P_{sat, cell}$ 、加湿器の温度に対する飽和蒸気圧を $P_{sat, bubbler}$ とすると、セル内部の相対湿度を φ は以下のようなになる。

$$\varphi = P_{sat, bubbler} / P_{sat, cell} \quad (3.12)$$

例えば、セル温度が 75°C、相対湿度が 80% のときの加湿器温度は表 3.1 より内挿して、以下の値となる。

$$T_{bubbler} = 70.2^{\circ}\text{C} \quad (3.13)$$

実際の供給ガス相対湿度は各実験条件の項において述べる。

Table 3.1 Relationship between saturated vapor pressure and temperature.

Temperature[°C]	Saturated vapor pressure[kPa]
25	3.170
30	4.247
35	5.629
40	7.384
50	12.35
60	19.95
70	31.20
80	47.42

3.3 I-V 測定

燃料電池の性能評価の指標の一つとして、電流に対するセル電圧をプロットした電流電圧特性 (I-V 特性) がある。I-V 特性の測定 (I-V 測定) には、電子負荷器を用い、電流負荷を 0A から徐々に増加させ各電流において断りがない限り、約 20 秒保持しセル電圧の測定を行う。掃引は $0.0125\text{A}/\text{cm}^2$ ずつ電流密度を増加させて行った。測定はセル電圧が $0.15\sim 0.3\text{V}$ (実験条件による) になるまで行う。測定方法の詳細については各章で個別に示す。また、燃料電池の典型的な I-V 特性を図 3.1 に示す。

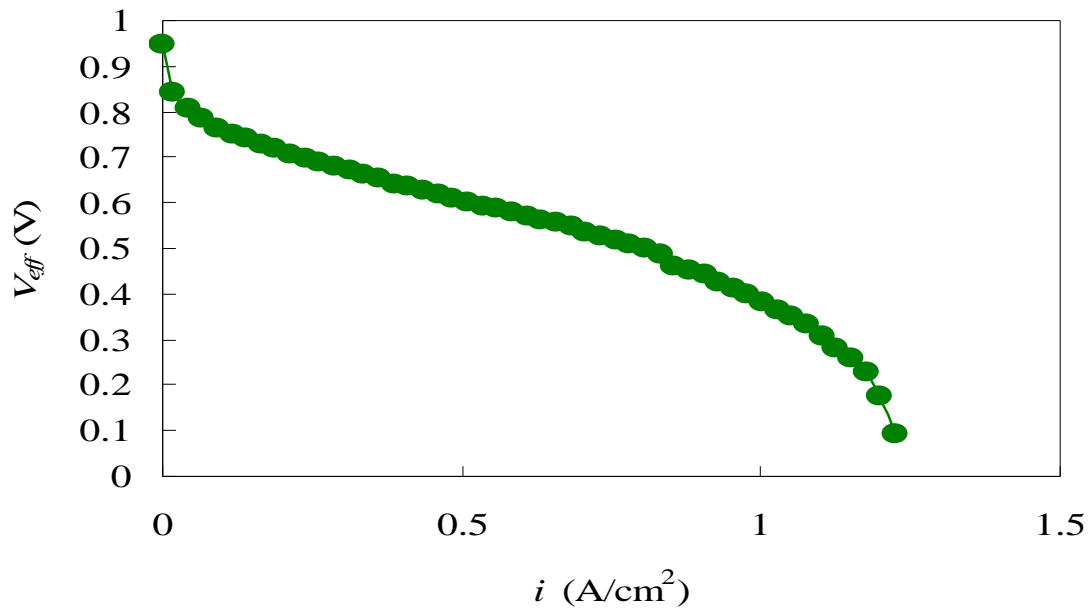


Fig.3.1 An example of the I-V characteristics.

3.4 電流遮断法による IR 過電圧の測定

IR 過電圧の測定方法として、電流遮断法が一般に用いられる。電流遮断法とは、電流負荷時に負荷電流を瞬間的に遮断（ゼロに）し、遮断前後のセル電圧の時間変化から IR 過電圧とその他の過電圧を分離する方法である。図 3.2 に電流遮断前後のセル電圧の時間変化を示す。電流遮断直後、セル電圧は短時間で急激に増加した後、曲線を描いて緩やかに上昇する。これは、化学反応や物質輸送といった遅い現象を伴わないオーム抵抗による過電圧分が電流遮断によりゼロになりセル電圧が回復し、その後化学反応や物質輸送に由来する過電圧分が回復するためである。燃料電池の電圧応答のこのような特性を利用し、電流遮断直後のセル電圧の急激な上昇分を IR 過電圧として測定する。

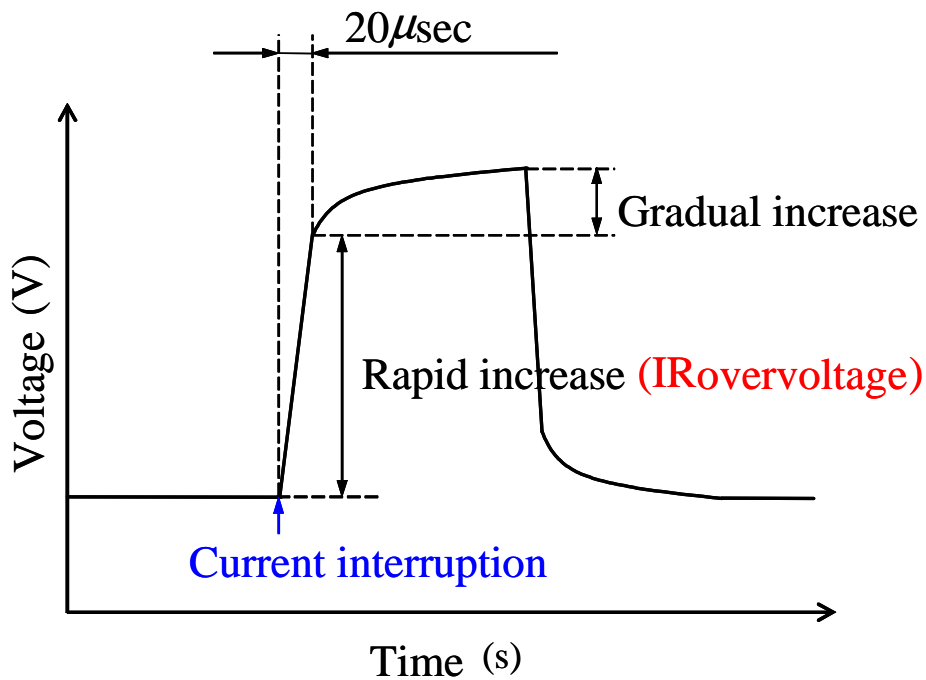


Fig.3.2 Measurement of IR overpotential using current interrupt method.

3.5 過電圧解析法

3.3 節に示した I-V 測定によって得られたデータを解析して各部過電圧を解析する。ここではその過電圧解析手法について述べる。

PEFC の理論起電力はネルンストの式によって求めることが出来るが、実際の運転中の起電力は式によって得られる値とは大きく異なる。これは、各部過電圧による損失のためである。図 3.3, 図 3.4 にその概念図を示す。

過電圧解析の解析手順は以下の通りである (図 3.3, 図 3.4 参照)。

1. セル電圧および各部過電圧の合計値であるカソード理論電位 (理論起電力) をネルンストの式より求める。
2. 電子負荷器によって測定されたセル電圧から、カソード電位を求める。
3. 手順 2. で求めたカソード電位の無負荷時の電位を開回路電位とし、負荷に対して開回路電位は一定とする。
4. 開回路電位から、電子負荷器によって測定された IR 過電圧による電圧低下量分を引く。
5. 手順 4. で得られた右下がりの直線とカソード電位の電位差がカソード過電圧である。このカソード過電圧を縦軸にとり、電流密度の自然対数を横軸にとったグラフを基に、ターフェルの式により、カソード過電圧をカソード活性化過電圧とカソード濃度過電圧に分離する (図 3.5)。

この際、ターフェルの式に従う部分 (直線部分) をカソード活性化過電圧、直線から外れる部分をカソード濃度過電圧としている。各部過電圧を求めた一例を図 3.6 に示す。

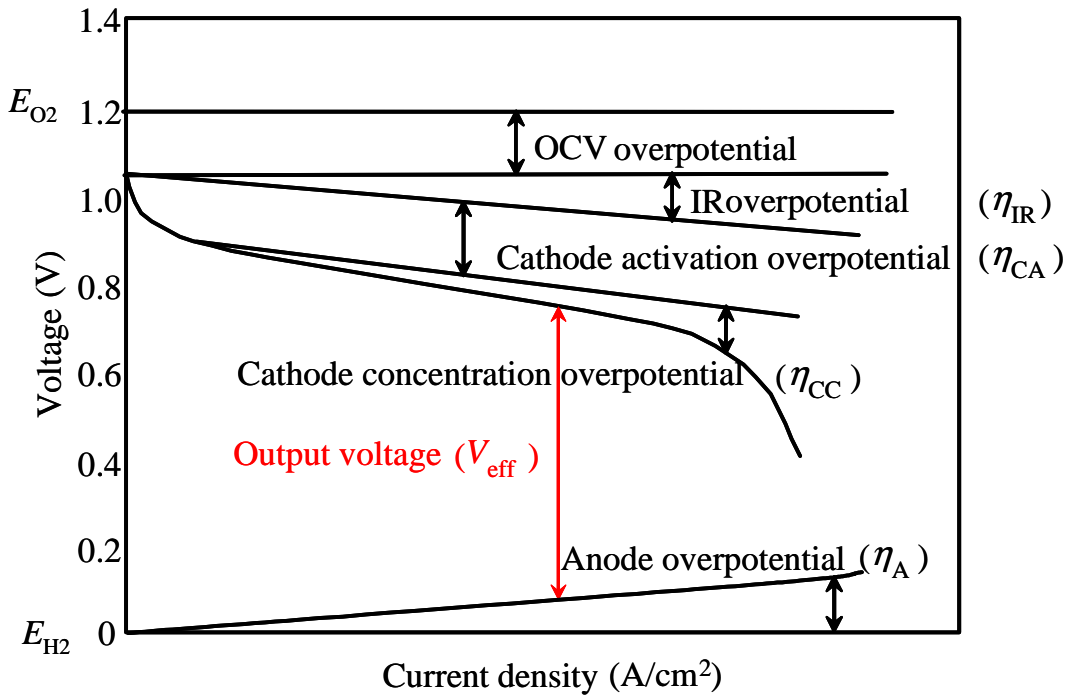


Fig.3.3 Overpotentials of a PEFC.

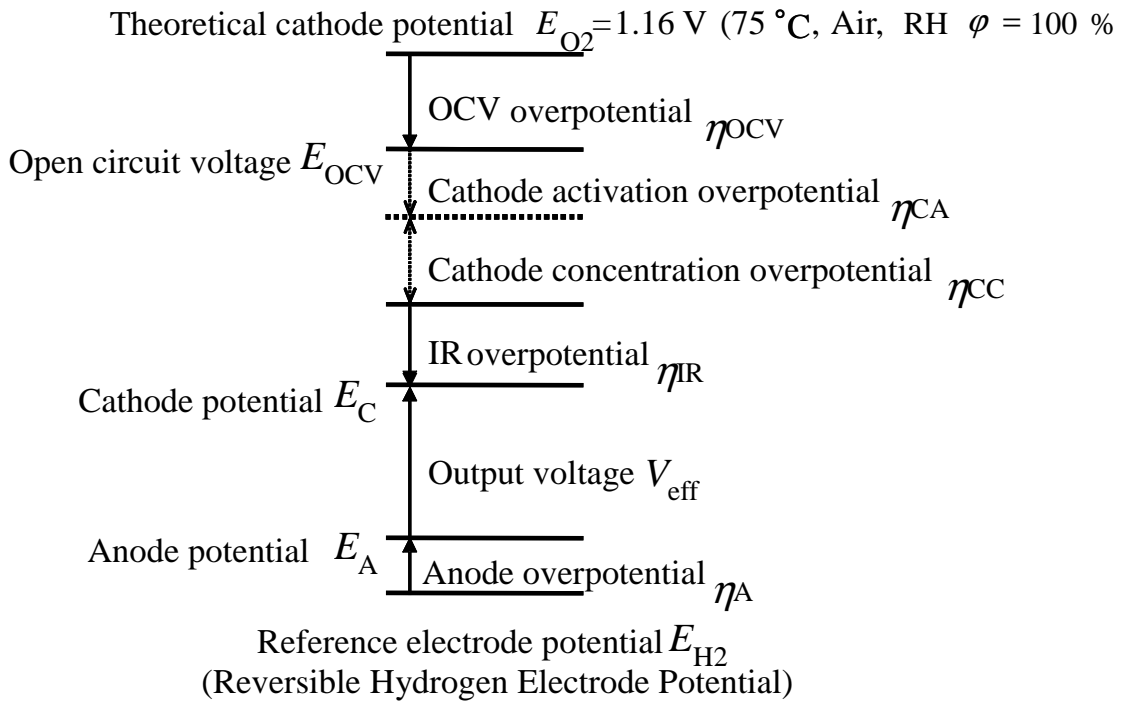


Fig.3.4 Conceptual drawing of the overpotentials and output voltage in a PEFC.

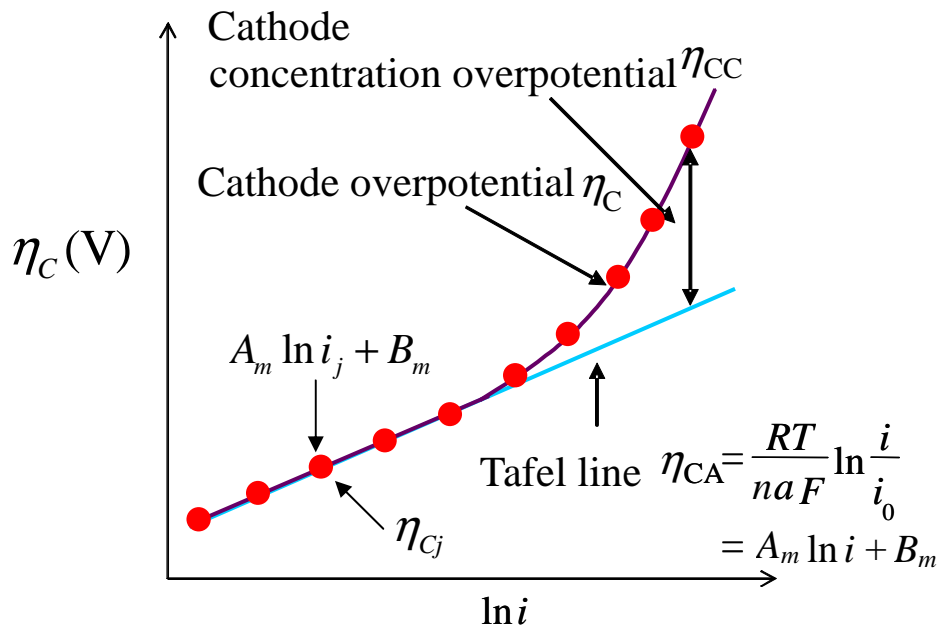


Fig.3.5 Separation of activation and concentration overpotential using the Tafel equation.

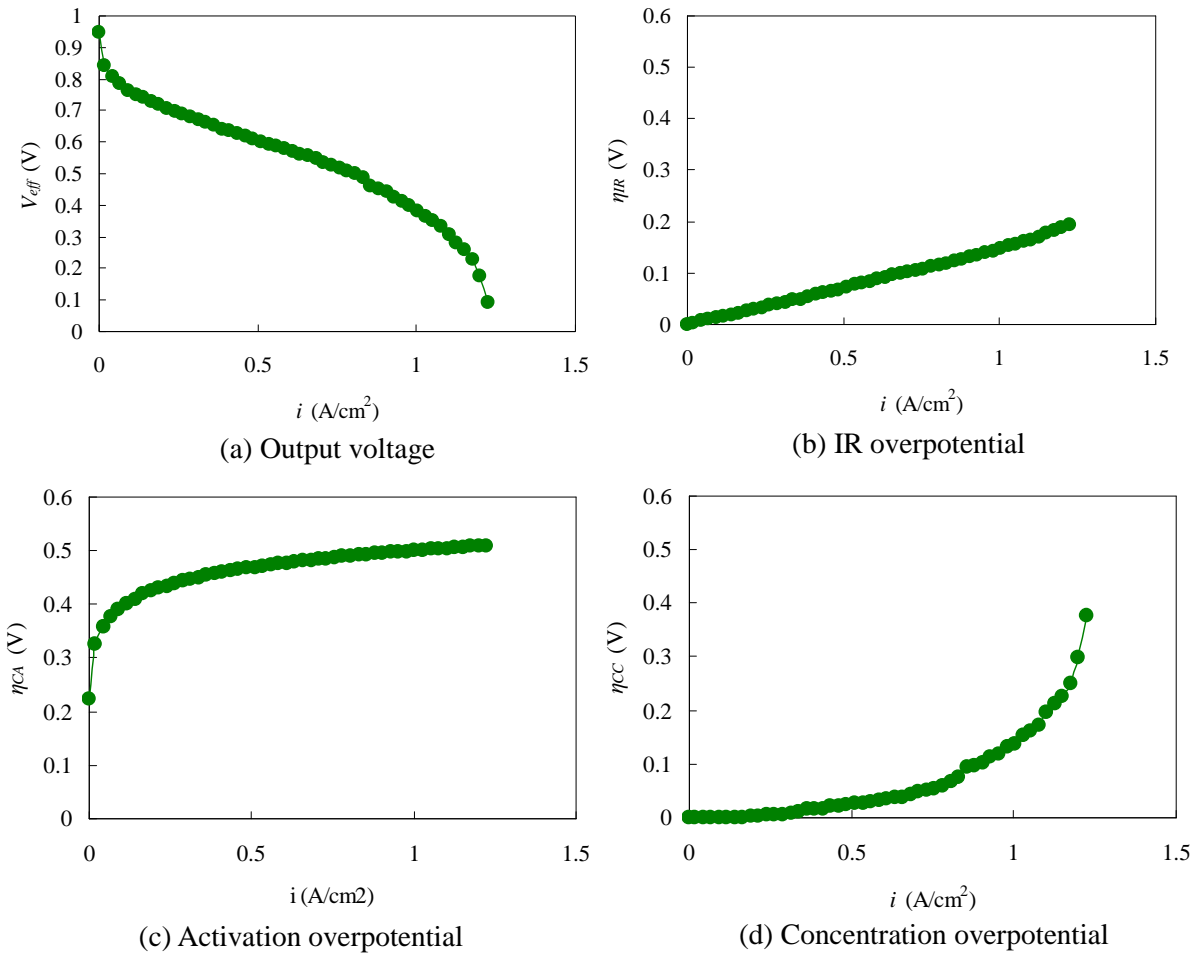


Fig.3.6 IV characteristics and overpotentials for a PEFC at 75°C.

3.6 電気化学インピーダンス分光法 (EIS)

電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy : EIS) とは、「電極またはセルの伝達関数としてインピーダンスまたはアドミッタンスを求め、電極・溶媒の電気的特性を評価する方法」である⁽⁹⁵⁾。これを言い換えると、電極反応に関する時間領域での電気化学信号をフーリエ変換 (またはラプラス変換) により周波数領域での信号に変換し、各周波数での伝達関数を得ることにより反応機構や電極性能評価を行う方法である。この場合の伝達関数 (インピーダンスやアドミッタンス) は物質輸送 (拡散等) や電荷移動機構により決定される。また、EIS により I-V 測定やターフェル式による過電圧解析より詳細な情報を得ることができるため現象の解析に有効な手段といえる。

3.6.1 原理 (時間領域と周波数領域)

線形システムに対する非定常解析は、システムの入力信号に対する出力信号の緩和過程を追跡する時間領域でのもの (電流遮断法等) と時間領域のすべての物理量をフーリエ変換により周波数の関数として表した周波数領域で行うもの (電気化学インピーダンス法等) に分けることができる。両領域の解析で得られる情報は本質的には同じであるが、数学的な取り扱いやすさでは、周波数領域での解析に利点がある。時間領域の関数 $x(t)$ はフーリエ変換により周波数領域の関数 $X(\omega)$ に変換できる。

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-j\omega t} dt \quad (3.14)$$

また逆フーリエ変換により、周波数領域のパラメータを時間領域に変換することができる。

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad (3.15)$$

時間領域において、線形システムへの入力信号を $x(t)$ 、出力信号を $y(t)$ とすると、両者の関係は畳み込み積分 (convolution integral) で表され、次式で表される。

$$y(t) = \int_0^t h(t-\tau)x(\tau) d\tau \quad (3.16)$$

ここで、 $h(t)$ はシステムのインパルス応答関数であり、電極に固有な値である。インパルス応答関数はインパルス関数がシステムに入力されたときの応答である。入力インパルス信号 $x(t)$ が電極反応に対して印加されると、その応答はインパルス応答関数 $h(t)$ で与えられる。

ある波形で与えられる入力信号 $x(t)$ を小さな等しい幅 $\Delta \tau$ の単位パルス列で近似す

る. $t=\tau$ で生じた一つの単位パルス $x(\tau)$ の応答は $h(t-\tau)x(\tau)$ であり, パルス列全体による応答は $h(t-\tau)x(\tau)d\tau$ の重ね合わせとなる. 式(3.16)をフーリエ変換により周波数領域での形に書き直すと, 次式となる.

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (3.17)$$

ここで, $X(\omega), Y(\omega)$ はそれぞれ $x(t), y(t)$ の周波数領域での変数に対応し, $H(\omega)$ はシステムの伝達関数と呼ばれる. 式(3.17)は式(3.16)と比較して非常に簡単な式であるので波形信号の解析においては周波数領域での扱いが有利となる. 式(3.17)より, $H(\omega)$ は入出力信号の簡単な割り算で表される.

$$H(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} \quad (3.18)$$

電気化学インピーダンス法では, $Y(\omega)$ が電位で $X(\omega)$ が電流である場合に $H(\omega)$ はインピーダンスとなる. さらに, 周波数を変化させることでインピーダンススペクトルを得ることができる. この測定方法を単一正弦波相関法 (Single Sine Correlation : SSC) と呼ぶ. この方法はノイズに強く, 測定精度が高いという特徴を持っており, FRA の測定方法として広く用いられているが, 周波数ごとに測定を繰り返すため, 特に低周波では測定に時間がかかり, 後述する不変性との兼ね合いを考慮すべきである. 一方この方法とは異なり, 測定周波数範囲の各周波数成分を含んだ信号を与え, その応答を時間領域データとして高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform : FFT) アルゴリズムで高速演算子, 周波数領域データをしてインピーダンスを算出するのが FFT 法であり, SSC 法に比べ, 短時間で測定が期待できる. しかし FFT 法は時間領域における一組の波形から多数の周波数成分を同時に決定するため, インピーダンススペクトルがノイズに起因する誤差を含みやすい. 本研究では測定精度の観点から SSC 法を用いてインピーダンス測定を行う.

3.6.2 インピーダンス測定の適用条件

インピーダンススペクトルを解析するためには, 測定系の線形性が満たさなければならない. 電気工学における線形解析では, ①因果性, ②線形性, ③不変性の3条件を満たす必要がある.

①因果性

時間領域においてある時刻における応答は, その時刻以前のシステムへの入力信号により決定され, その時刻以降の入力信号には影響されないこと.

②線形性

一般的な電極反応において電位と電流の関係は本質的に非線形であるが, 微小な入力信号を系に与えて, 入力信号と出力信号が線形であるとみなせる条件で測定する必要がある. しかしながら, 入力信号が小さすぎると系の応答がノイズに埋もれてしまい

測定が不正確となる。よって、インピーダンス測定の入力信号強度は、電極電位及び測定環境などによる上限下限を考慮して決定しなければならない。適当な電位振幅は5~10mVであるとされている。

③不変性

測定中に電極状態が時間変化しないこと。この条件はインピーダンススペクトルの測定時間と関わる。測定時間は周波数 f 、積分回数 N 、遅れ時間 d 、データ処理時間 P により決定され、以下の式で表される。

$$t = \frac{N}{f} + d + P \quad (3.19)$$

ここでいう遅れ時間とは、ある周波数での測定が終わってから次の周波数での測定に移行するまでの時間である。式からわかるように測定時間は測定周波数が小さいと長くなる。測定時間が長くなることにより電極状態が変化してしまうことが考えられる場合は下限周波数を大きく設定してインピーダンススペクトルを測定する必要がある。

3.6.3 ノイズ対策

電気化学測定は多少なりともノイズの影響を受けるが、ノイズを低減することにより正確な測定が可能となり測定精度の向上につながる。以下にノイズ対策を列挙する。

- ・ 振動のない実験室で測定する。
- ・ 安定した電源を用いる。
- ・ 測定機器のアースをとる。ただし、逆にノイズが大きくなる場合もある。
- ・ 電気化学セルの近くに存在する金属構造体のアースをとる。
- ・ アースをとったファラデーケージの中に電気化学セルを設置する。
- ・ セルへの配線を短くする。特に参照極への配線を短くする。
- ・ ポテンショガルバナスタットと電気化学セルの接続配線にフェライトコアを取り付ける。
- ・ 積分回数を多くする。

3.6.4 インピーダンススペクトルの表記法

測定したインピーダンススペクトルを表記する方法として以下の3種が挙げられる。

- (a) 複素平面上で、横軸に電気化学インピーダンスの実数成分、縦軸に虚数成分を示すプロット (図 3.7)。
- (b) 横軸に周波数の常用対数、縦軸に電気化学インピーダンスの絶対値の対数と位相差を示すプロット (図 3.8)。
- (c) 横軸に周波数の常用対数、縦軸に電気化学インピーダンスの実数成分と虚数成分を示すプロット。

(a)はナイキスト線図 (Nyquist plot) もしくは複素平面プロット (Cole-Cole plot) とよばれる。Cole-Cole plot は基本的には周波数情報は含まないが、通常反応系における物理化学反応プロセスが容量的挙動を示し、半円弧状となることから各要素に対するインピーダンスを直感的に判別しやすい。(b)はボード線図 (Bode plot) と呼ばれる。Bode plot は、周波数に対するインピーダンスの挙動が読み取りやすい。以上の特徴を理解した上で実験条件の違いによる電気化学インピーダンスの変化などを視覚的に判断しやすいプロットを選択する必要がある。

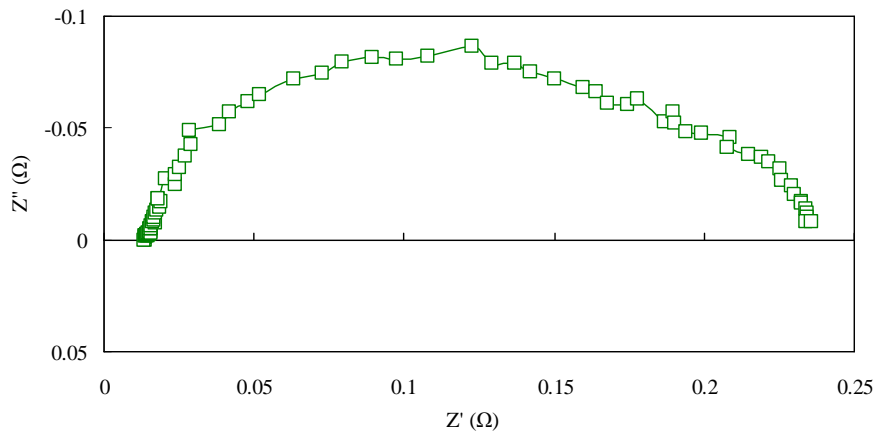


Fig.3.7 An example of a Nyquist plot for a PEFC with the serpentine flow channel at 75°C under fully humidified condition.

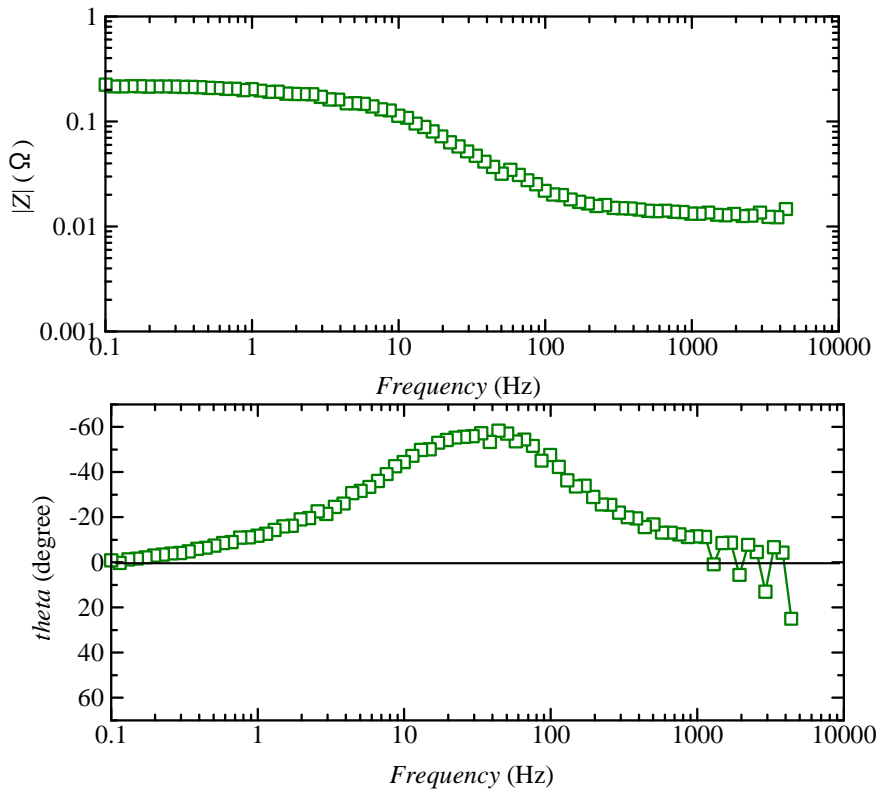


Fig.3.8 Examples of a Bode plot for a PEFC with the serpentine flow channel at 75°C under fully humidified condition.

3.6.5 等価回路とフィッティング

EIS においてインピーダンスの各要素を分離するには、反応系をモデル化した等価回路を推定し、要素を決定しておく必要がある。等価回路の各パラメータに値を入れると、インピーダンスを各周波数 ω の関数として表せるようになる。これをベクトル軌跡として測定した Cole-Cole plot と同じ複素平面上に示し、両者が重なるような各パラメータの値を探せば、反応系のインピーダンスが求まることになる。この作業をフィッティングと呼ぶ。Scribner 社の解析用ソフトウェア Z-View のフィッティング機能に代表されるような、非線形最小二乗法 (CNLS) を備えたアルゴリズムを使用すると、再現性の高い解が得られる。

等価回路の要素数を増やせば誤差の少ないフィッティングが可能になるが、フィッティングは等価回路の要素と実際の現象を結びつけることが解析の目的であるため、理論的に根拠のない要素を設定することは原則的に避けなければならない。

3.6.6 PEFC の等価回路と抵抗要素

図 3.9 は PEFC の特性をモデル化した、最も一般的に用いられている等価回路である。図 3.9 の等価回路の総抵抗は以下の式で表される。

$$R_{all} = R_{ohm} + R_{ct} + R_{dif} \quad (3.20)$$

Cole-Cole plot の実軸との交点のうち、高周波側の交点は R_{ohm} に、低周波側の交点は R_{all} にそれぞれ対応する。したがって、等価回路全体のフィッティングを実施しなくとも R_{ohm} 及び R_{all} は Cole-Cole plot から得ることができる。この方法を用いることでフィッティングを効率よく行うことが可能となる。

等価回路は抵抗成分、容量成分などにより成り立っているが、前述の等価回路を構成する各成分には物理的な意味づけがしてある。ここではその等価回路についてその構成要素の物理的な意味について記述する。

単独の抵抗成分は燃料電池のオーム抵抗を表す。一つ目の並列回路の抵抗成分は電荷移動抵抗を示し、容量成分は電荷移動容量を示す。電荷移動抵抗を積分したものが活性化過電圧となる。二つ目の並列回路の抵抗成分は拡散抵抗を表し、容量成分は拡散容量を示す。電荷移動抵抗と同様に拡散抵抗を積分したものが濃度過電圧となる。図 3.10 に示すような二つ目の RC 並列回路を Warburg インピーダンスで置き換えたものもしくは用いられる。図 3.10 中の Z_{dif} は次式で表される。

$$Z_{dif} = \frac{R_g T}{n^2 F^2 S \sqrt{j\omega c D}} \delta \frac{\tanh \sqrt{j\omega(\delta^2/D)}}{\sqrt{\delta^2/D}} \quad (3.21)$$

ここで n は価電子数, F はファラデー定数, S は有効反応面積, j は虚数単位, ω は各周波数, c は電極における反応ガスの濃度, D は反応ガスの拡散係数を示す. また, 次式で τ と R_{dif} を定義する.

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (3.22)$$

$$R_{dif} = \frac{R_g T \delta}{n^2 F^2 S c D} \quad (3.23)$$

従って, 拡散のインピーダンスは次式で表される.

$$Z_{dif} = R_{dif} \frac{\tanh \sqrt{\tau j \omega}}{\sqrt{\tau j \omega}} \quad (3.24)$$

したがって図 3.10 の等価回路の総抵抗は $\omega \rightarrow 0$ とすることで総抵抗は得られ, 以下のよう表現される.

$$Z_{all} = R_{ohm} + R_{ct} + R_{dif} \quad (3.25)$$

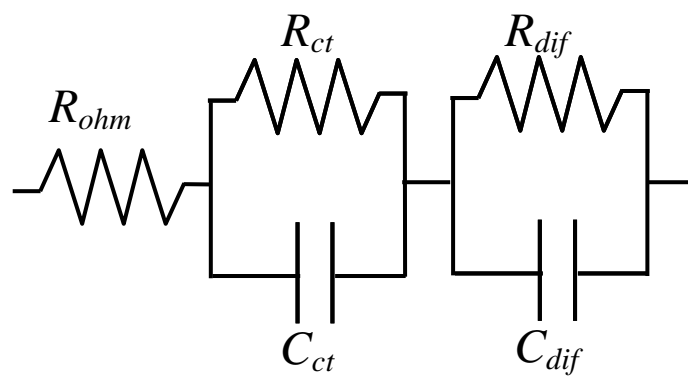


Fig.3.9 Commonly-used equivalent circuit for a PEFC.

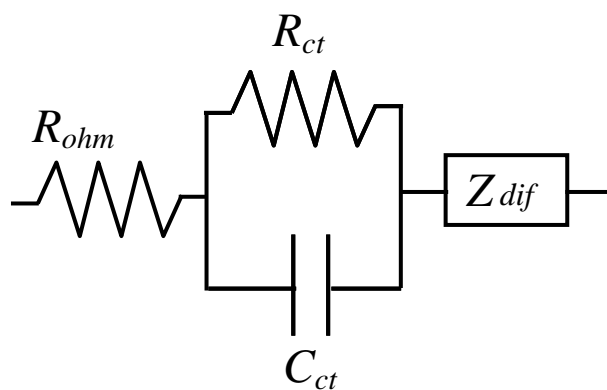


Fig.3.10 Equivalent circuit for a PEFC considering diffusion impedance.

第4章 対向楕形流路の発電性能

4.1 はじめに

PEFC における発電分布の解析を行った結果、PEFC の主たる発電部は流路部ではなく、リブ部であることが報告されている^{(96) (97) (98) (99)}。従って、PEFC の発電性能向上のためには発電割合の高いリブ部電極に反応ガスを積極的に供給することが重要であり、その方策として対向楕形流路を用いてリブ下拡散層の吹き抜け流量を増大させることが有効であると考えられる。そこで本章では対向楕形流路と従来形流路の発電性能を比較するとともに、高加湿運転時におけるフラッドイングを防止するための方策について検討した。

4.2 実験条件

PEFC の運転条件はアノード、カソード共に相対湿度 80%とした。また、水素利用率は 70%、空気利用率は 30, 40%とした。セル温度は 75°Cで、背圧は付与していない。使用した MEA と GDL は第2章に示したものである。以下の実験では I-V 測定を行い、第3章で示した過電圧解析を行った。表 4.1 に実験条件をまとめた。

Table 4.1 Experimental conditions.

Cell temperature (°C)	75
Anode relative humidity (%)	80
Cathode relative humidity (%)	80
Anode utilization rate (%)	70
Cathode utilization rate (%)	30, 40
Anode GDL	24BC (with MPL)
Cathode GDL	24BC (with MPL)
MEA	PRIMEA5580

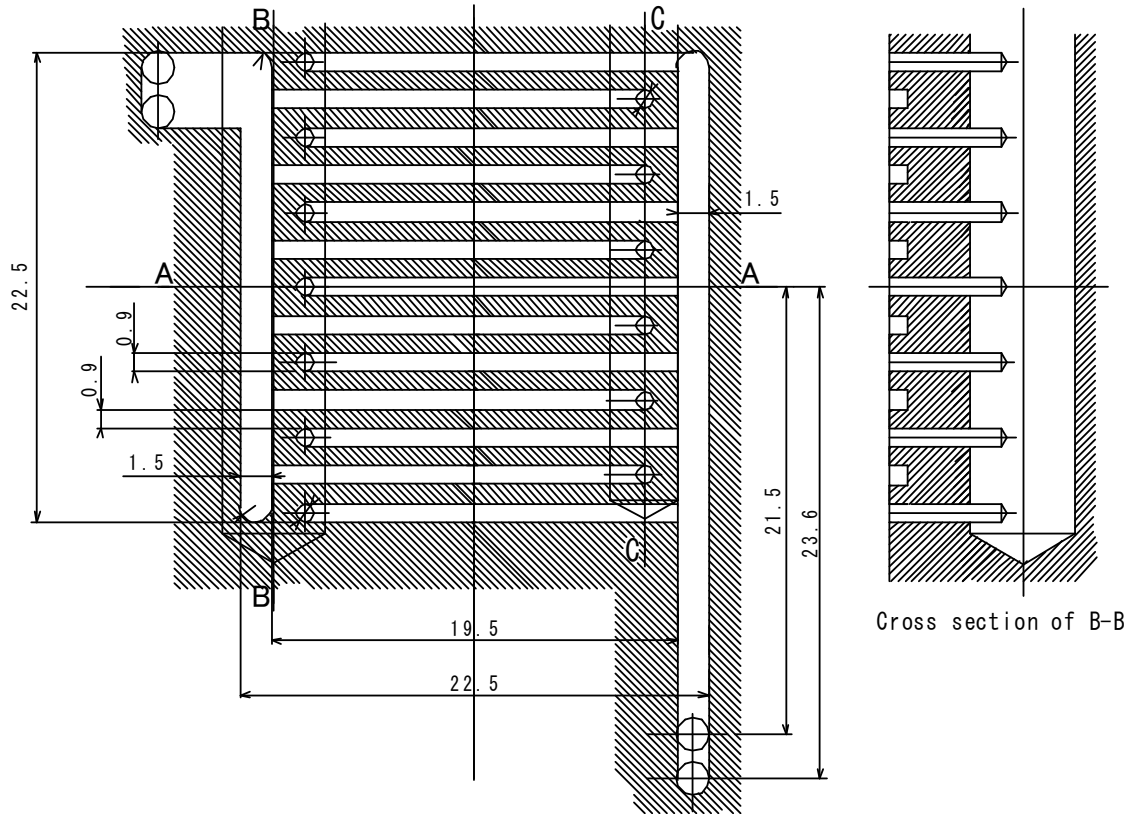
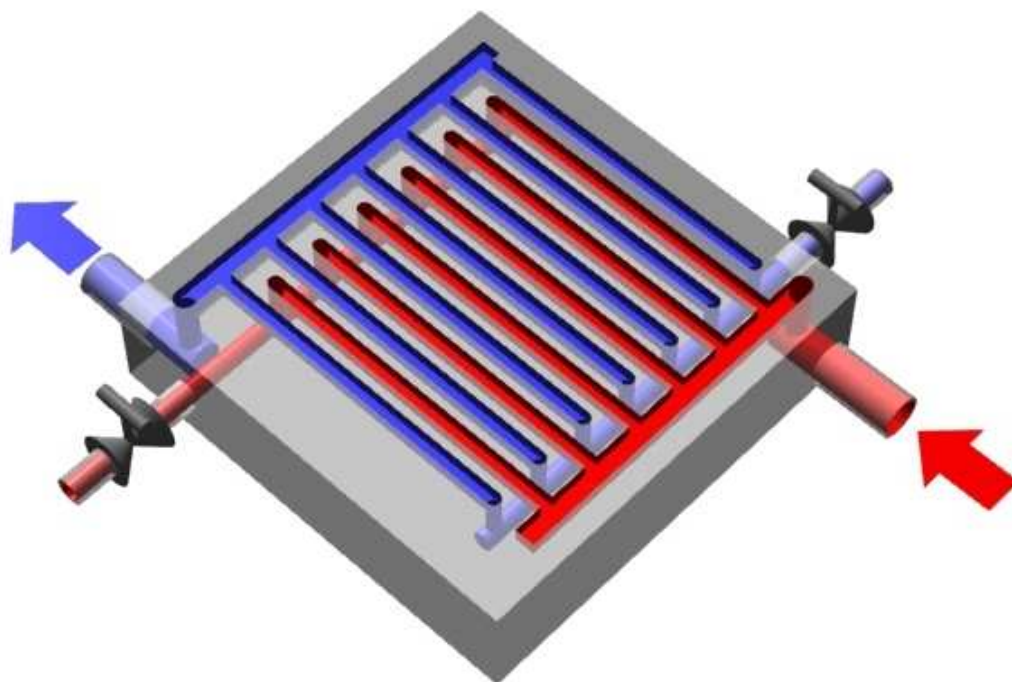


Fig.4.1 Schematic drawing of the interdigitated flow channel.

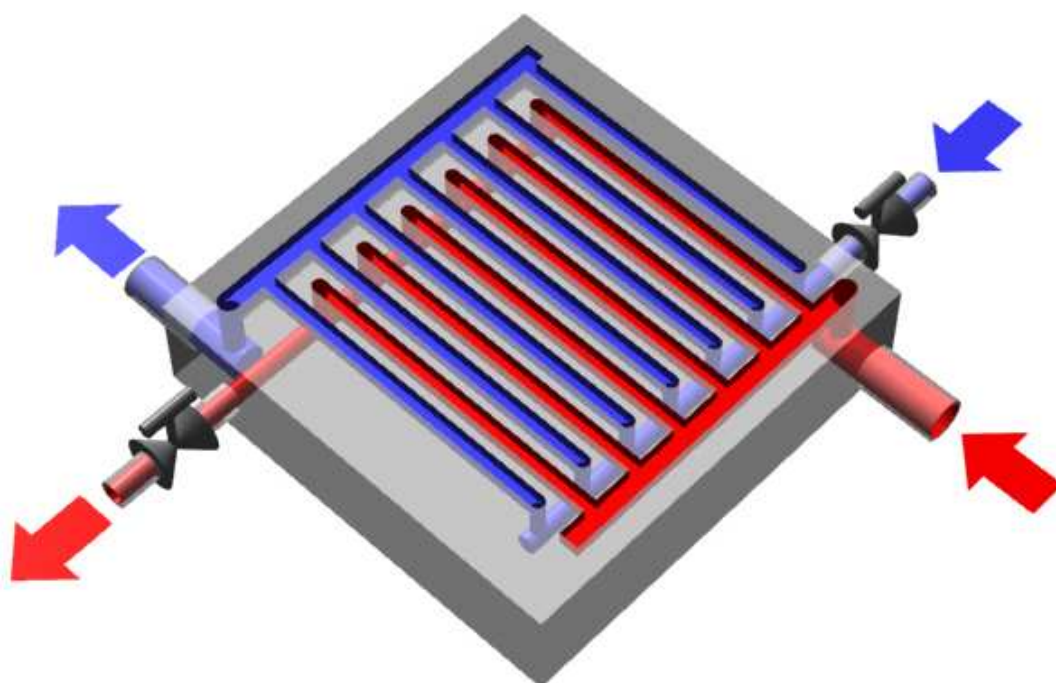
4.3 結果と考察

4.3.1 パラレル流路と対向楕形流路の発電性能比較

第2章で述べたように、本研究で用いた対向楕形流路は流量制御弁を調整することで対向楕形流路とパラレル流路を構成することができる。具体的には、図4.2に示したようにバルブの開閉により同図(a)の対向楕形流路と同図(b)のパラレル流路を構成できる。このセパレータを用いて対向楕形流路とパラレル流路の発電性能比較を行った。図4.3(a)~(c)に空気利用率を30%とした時のパラレル流路と対向楕形流路のI-V特性と各部過電圧を示す。なお、活性化過電圧に関しては差が見られなかったことから本論文では省略した。その他の運転条件は表4.1に示したとおりである。I-V特性を比較すると、パラレル流路の最大電流密度が約 $1.2\text{A}/\text{cm}^2$ であるのに対して対向楕形流路の最大電流密度が約 $2.3\text{A}/\text{cm}^2$ であり、対向楕形流路がパラレル流路の約2倍の電流を取り出すことができることがわかる。図4.3(b)に示したIR過電圧の値は両流路間で大きな違いが認められず、発電性能の差は図4.3(c)に示した濃度過電圧に大きな違いが生じていることがわかる。濃度過電圧に大きな違いが生じた理由として、電極触媒部への酸素供給過程が異なることが考えられる。図4.4に流路の違いによる酸素供給過程の違いを模式的に示す。パラレル流路では触媒層への酸素供給が濃度差による拡散のみである。一方で、対向楕形流路の場合触媒層への酸素供給は濃度差による拡散のみならず、流路間圧力差によりリブ部を吹き抜ける酸素の対流が主な供給過程である。この酸素供給機構が電極触媒部における酸素不足を軽減し、濃度過電圧が低減したことにより発電性能が大幅に向上したものと考えられる。

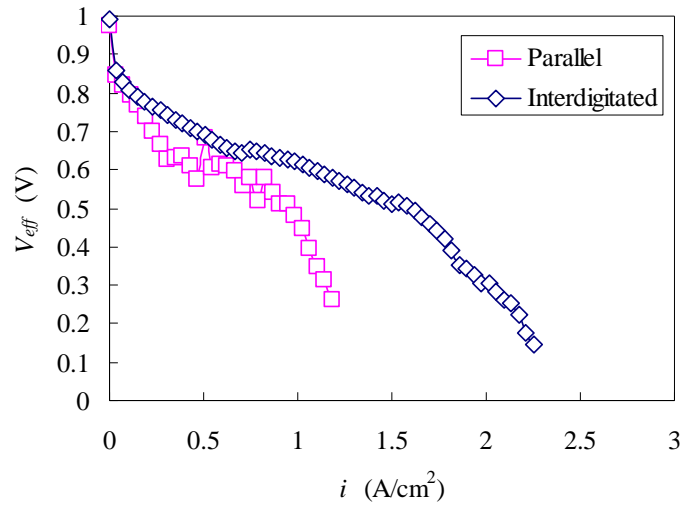


(a) Interdigitated flow channel configuration

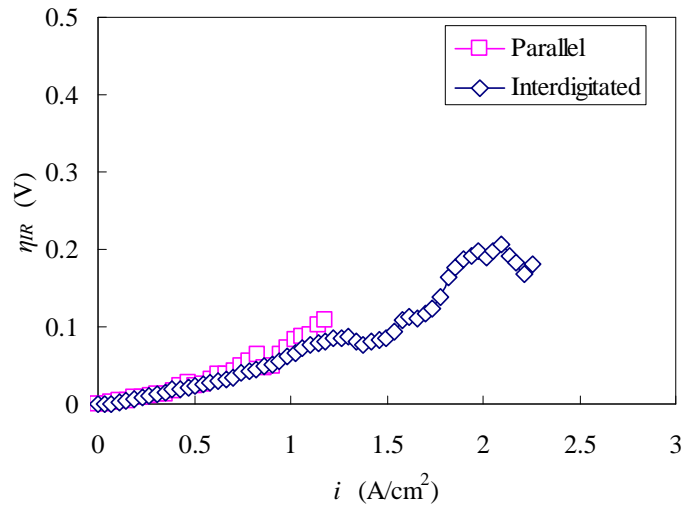


(b) Parallel flow channel configuration

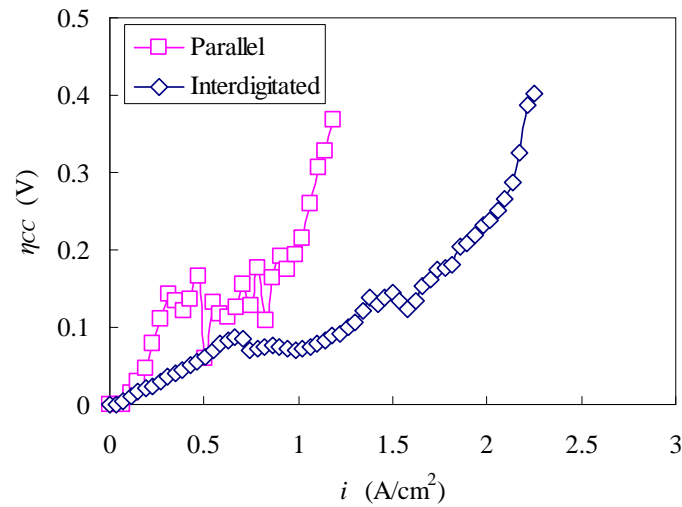
Fig.4.2 Conceptual drawings of the interdigitated and the parallel flow channels.



(a) Output voltage



(b) IR overpotential



(c) Concentration overpotential

Fig.4.3 I-V characteristics and overpotentials for the parallel and the interdigitated flow channels.

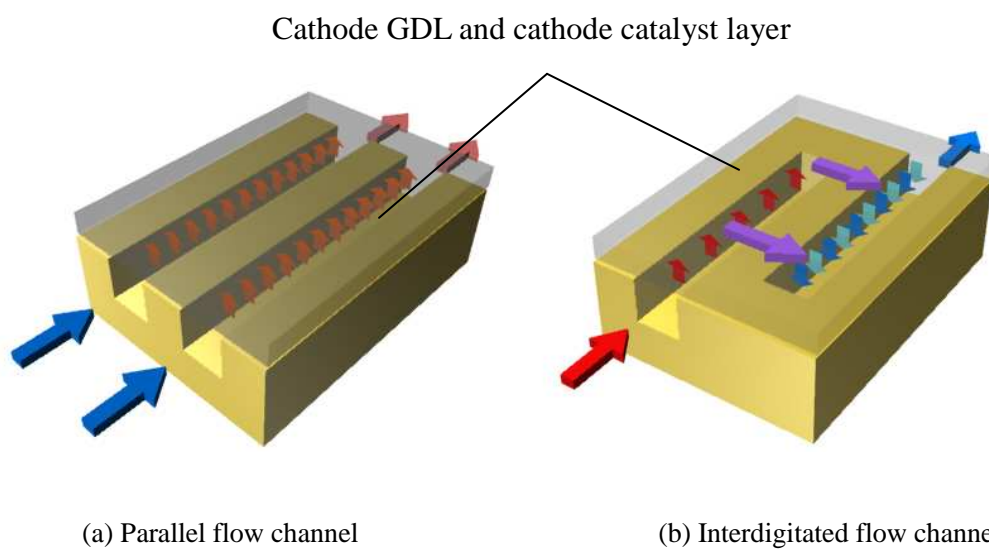
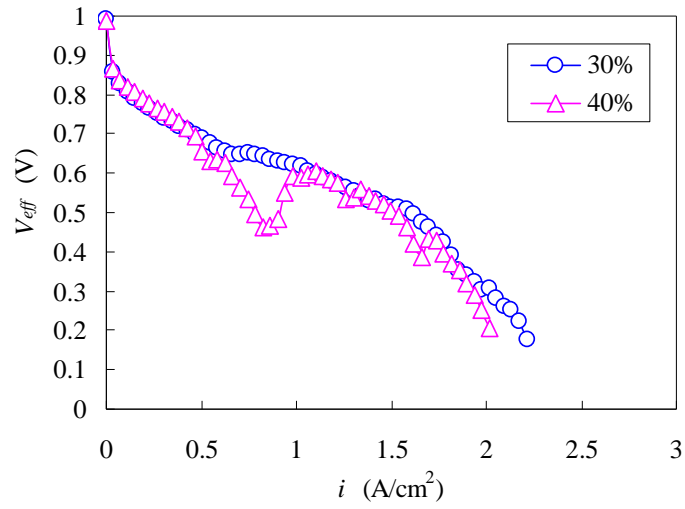


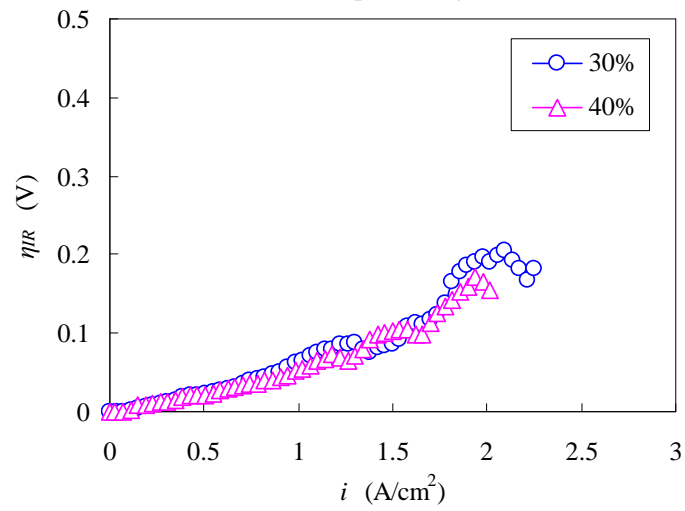
Fig.4.4 Difference of oxygen supply process to cathode catalyst layer between the parallel and the interdigitated flow channels.

4.3.2 対向楕形流路における空気利用率の影響

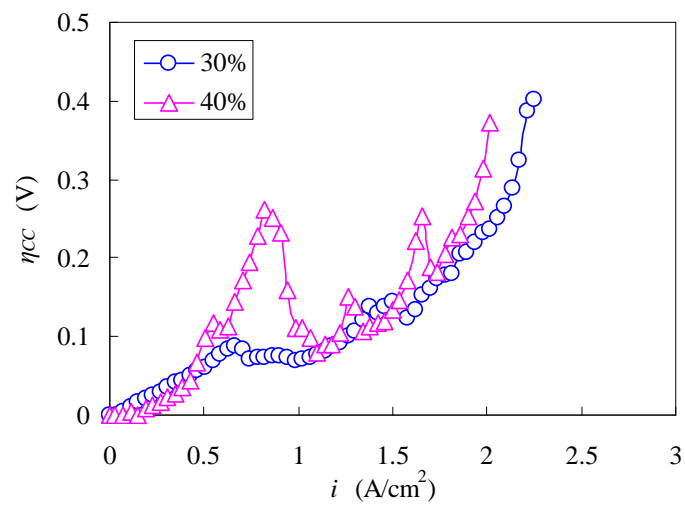
図 4.4 に示すように、対向楕形流路はリブ部に積極的に反応ガスを供給できるため大幅な発電性能向上が期待できることがわかった。従って対向楕形流路はリブ部を吹き抜ける空気流量（空気利用率）の違いによる発電性能への影響が大きいと考えられる。よって本節では対向楕形流路における空気利用率の影響について調べた。図 4.5(a)~(c)に空気利用率を変化させたときの対向楕形流路の I-V 特性と各部過電圧を示す。運転条件は表 4.1 に示したとおりである。空気利用率 30% の条件では I-V カーブは安定し、高い電圧を示す。空気利用率 40% では出力電圧が増減している。これは一定電流での保持時間を約 20 秒とし自動計測していることにより準定常状態を計測しているためと考えられる。IR 過電圧 η_{IR} は空気利用率が小さいほど微増する傾向を示している。特に、 $1.7\text{A}/\text{cm}^2$ 以降の高い電流密度域においては IR 過電圧が一時的に増大していることが認められる。これは拡散層吹き抜け流量の増加による高分子電解質膜および電極触媒層の渇きが影響しているものと考えられる。カソード濃度過電圧 η_{CC} は空気利用率 40% の条件では電流密度の増加に伴い大きく変動している。一方で空気利用率 30% 条件では安定した挙動を示している。空気利用率が 40% の場合に濃度過電圧が増減しているのは濃度過電圧を出力電圧から算出する方法をとっているためである。



(a) Output voltage



(b) IR overpotential



(c) Concentration overpotential

Fig.4.5 I-V characteristics and overpotentials for the interdigitated flow channel at 75°C.

4.3.3 乾き流量曲線とバブルポイント圧力

対向楕形流路は拡散層内に蓄積した生成水を高圧流路から低圧流路に圧力差によって押し出すことを期待しているため、圧力差によるフラッディング軽減の程度を明確にしておく必要がある。そこで乾き流量曲線⁽¹⁰⁰⁾とバブルポイント圧力⁽¹⁰⁰⁾について検討する。乾き流量曲線とは乾いた GDL を用いて空気の供給圧力と透過量の関係を示す曲線であり、バブルポイント圧力とは GDL 中の最大の細孔に閉塞した水を押し出すのに必要な圧力差である。乾き流量曲線は乾燥した拡散層を対向楕形流路セルに組みこみ、無発電状態で高圧流路乾燥ガス圧力を高めていき、セル前段につけた圧力計とマスフローメータを用い拡散層リブ部面方向 (In-plane) 透過ガス流量を計測することで得られる。図 4.6 に実験装置の概略図を示す。

次に使用する拡散層を水を満たした容器内に沈め、この容器ごと真空脱気装置に入れて、脱気後常圧に戻すことにより、拡散層の空孔内に水を充填する。この拡散層を PEFC に組み込んで濡れ流量曲線を得る。図 4.7 に 24BC の乾き流量曲線と濡れ流量曲線を示す。

マスフローメータの制約上、流量の上限が 0.5l/min となっている。図 4.7 より、濡れ流量曲線がゼロから立ち上がりはじめるバブルポイント圧力は約 15kPa である。

図 4.8 はカソード入口圧力と出口圧力の差圧を示している。利用率 30% の場合は電流密度 0.7~1.2A/cm² で約 15kPa で一定、1.4~1.6A/cm² で約 20kPa で一定値となっている。利用率 40% の場合は 0.8A/cm² で極大値となった後、圧力差は一旦減少し、約 15kPa で一定値をとるなど不安定な変化を示している。

図 4.9(a) に乾き流量曲線と利用率 30% における電流密度とカソード入口と出口の圧力差の関係を示す。電流密度 0.7~1.2A/cm² で圧力差がプラトーとなり、同一電流密度における圧力差が乾き流量曲線の示す圧力差に近づいていることから水の排出が進行していると考えられる。加えてプラトーの圧力差が約 15kPa とバブルポイント圧力と等しい値を示していることから基材部細孔から水が排出されていると考えられる。その後の電流密度では圧力差が線形に上昇し、同一電流密度における圧力差が乾き流量曲線の示す圧力差を大きく上回っている。これは再び拡散層への水の閉塞が進んでいることを示唆している。電流密度 1.4~1.6A/cm² において、再び圧力差の上昇は緩やかとなりプラトーとなる。圧力差がバブルポイント圧力を超えていることから基材部における閉塞の程度は小さいと考えられる。従ってこのプラトー領域では GDL の MPL からの水の排出が行われていると考えられる。MPL は基材部よりも透気度が小さく細孔径も小さいために水を排出するための圧力差が大きくなったと考えられる。図 4.9(b) にはカソード利用率 40% の場合における乾き流量曲線と圧力差のグラフを示す。電流密度約 0.4A/cm² から圧力差が上昇し、同一電流密度における圧力差が乾き流量曲線の示す圧力差を大きく上回っていることから、水の閉塞が進んでいると考えられる。圧力差が約 18kPa でピ

ークとなった後、約 15kPa で一定となっている。これはバブルポイント圧力と一致していることから拡散層基材部細孔からの水の排出が進行していることを示唆している。電流密度約 1.6A/cm² で乾き流量曲線と同じ圧力差を示した後、再び圧力差は上昇している。電流密度約 1.7A/cm² で圧力差は再び 17kPa で一定となっている。これは利用率 30% の場合と同様に、MPL からの水の排出が行われていると考えられる。図 4.5(b)に示す IR 過電圧の傾きが 1.7A/cm² において大きくなっていることから MPL における水の排出が進行しているもと推察できる。その後の電流密度で再び圧力差は上昇し、乾き流量曲線の示す圧力差より大きくなる。これは水の閉塞が進行していることを示唆している。

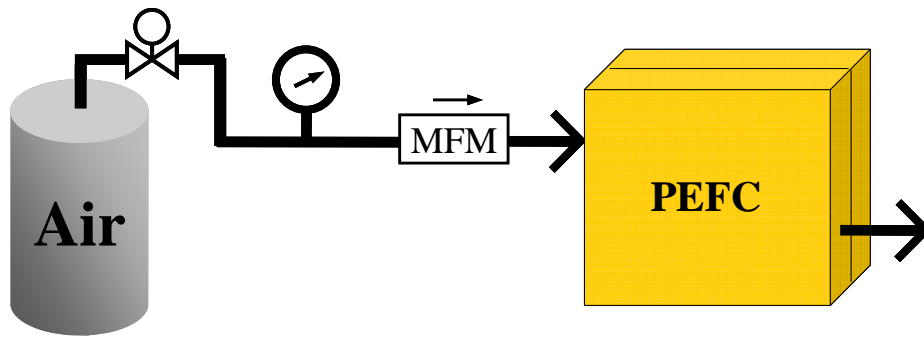


Fig.4.6 Schematic drawing of the system to measure air flow rate and inlet pressure.

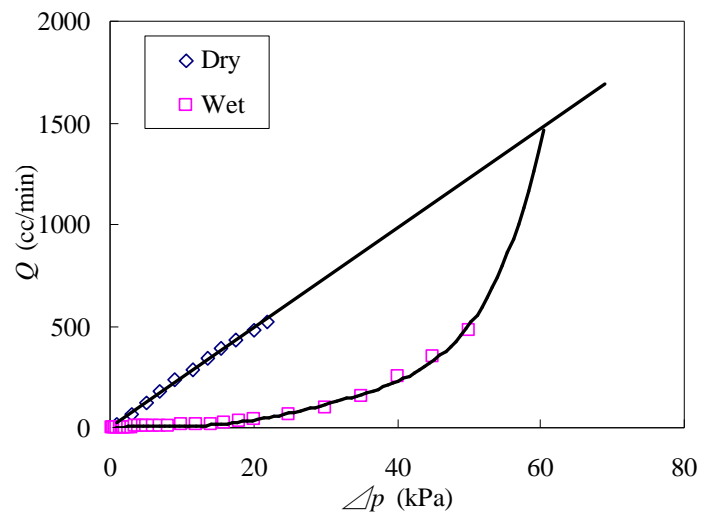


Fig.4.7 Dry and wet flow characteristics of the tested GDL.

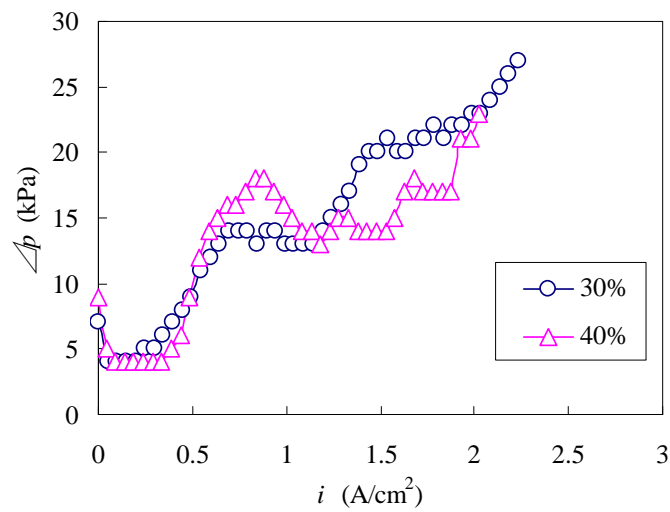
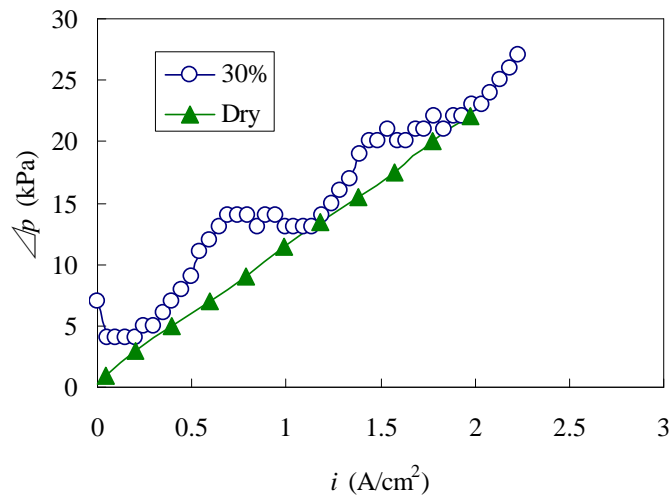
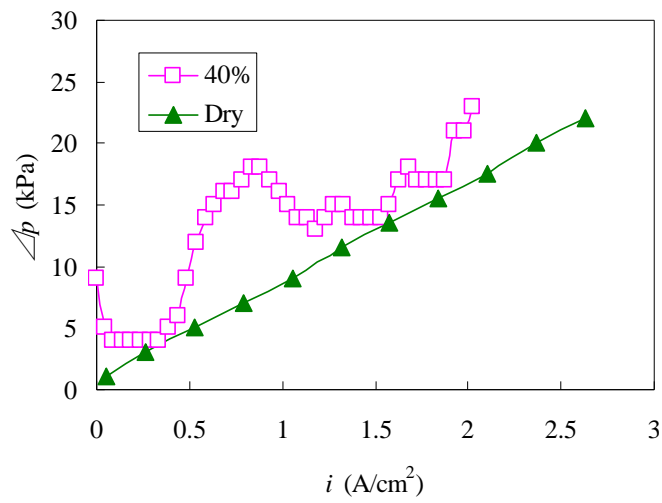


Fig.4.8 Pressure drops between inlet and outlet channel of the interdigitated flow channel.



(a) Utilization rate; 30%



(b) Utilization rate; 40%

Fig.4.9 Comparison of pressure drop for operating condition with dry condition.

4.3.4 貫通細孔面積比

拡散層の細孔におけるフラiddiingの程度を評価するために貫通細孔面積比を導入した。

一般に、GDLのような多孔質体を流体が流れるときのその流量と圧力勾配の関係はダルシー則によって以下のように記述できる。

$$Q = -\frac{k}{\mu} A_{c.s.} \nabla p \quad (4.1)$$

ここで、 k は透気度、 μ は流体の粘度、 $A_{c.s.}$ は流体の通過する断面積、 p は気体の圧力を表す。乾燥したGDLと細孔中の一部が水が閉塞したGDLの透気度の比は、各拡散層の圧力と流量の関係を測定することにより以下の式で求めることができる。

$$\frac{Q_{wet} / (p_{wet,in} - p_{wet,out})}{Q_{dry} / (p_{dry,in} - p_{dry,out})} = \frac{k_{wet}}{k_{dry}} \quad (4.2)$$

一方、GDLを直径 d_m の管の $n_{c.t.}$ 本の集合体と考えると、円管内流れのハーゲンポアズイユの式は次式で与えられる。

$$\frac{Q}{\Delta p} = \frac{\pi d_m^4}{128 \mu h} \times n_{c.t.} \quad (4.3)$$

ここで h は円管の集合体の長さを示す。また、空隙率 ε と円管の本数の間には以下の式が成り立つ。

$$n_{c.t.} = \frac{4A_{c.t.}\varepsilon}{\pi d_m^2} \quad (4.4)$$

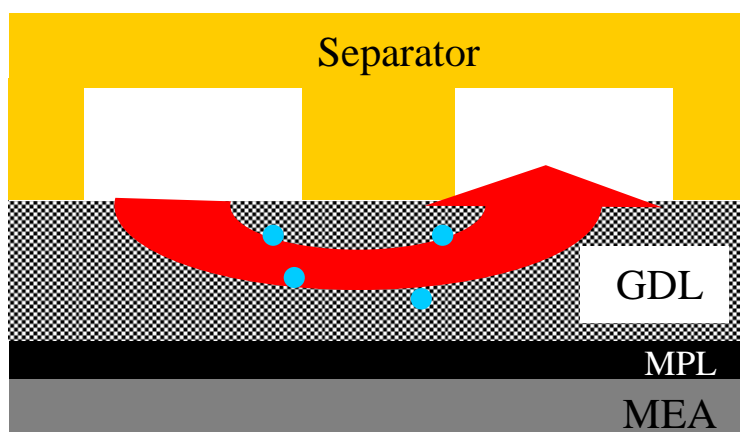
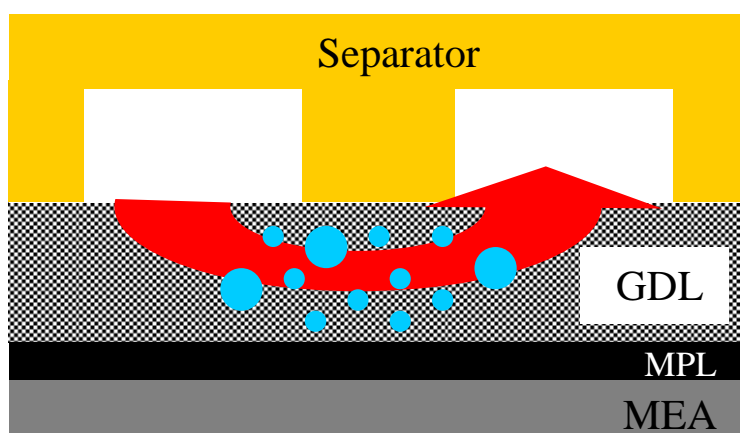
ここで、 $A_{c.t.}$ は円管の集合体の断面積を表す。従って、式(4.2)、(4.3)、及び(4.4)より乾燥したGDLにおける貫通した円管の総本数 $n_{c.t.,dry}$ と水が閉塞した場合の空気が通過できる円管の総本数 $n_{c.t.,wet}$ の比は次式で表現できる。

$$\frac{n_{c.t.,wet}}{n_{c.t.,dry}} = \frac{k_{wet}}{k_{dry}} = \frac{Q_{wet} / (p_{wet,in} - p_{wet,out})}{Q_{dry} / (p_{dry,in} - p_{dry,out})} \quad (4.5)$$

式(4.5)は乾燥したGDLを流体が通過する断面積と、水が閉塞した時のGDLの流体が通過する断面積の比に他ならず、乾燥したGDLを流体が通過する断面積 A_0 と水が閉塞した時のGDLを流体が通過する断面積 A の比は次式で与えられる。

$$\frac{A}{A_0} = \frac{n_{c.t.,wet}}{n_{c.t.,dry}} = \frac{k_{wet}}{k_{dry}} = \frac{Q_{wet} / (p_{wet,in} - p_{wet,out})}{Q_{dry} / (p_{dry,in} - p_{dry,out})} \quad (4.6)$$

この A/A_0 を貫通細孔面積比と定義した。これは拡散層内を全流量が通過する、対向楕形流路構造を有する流路のみに適用できる。 A/A_0 の大きさと閉塞水の関係の模式図を図4.10に示す。

(a) High A/A_0 (b) Low A/A_0 Fig.4.10 Comparison of in-plane permeability between high and low values of A/A_0 .

4.3.5 貫通細孔面積比と発電性能

図 4.11 は空気利用率 30%と 40%の各場合における貫通細孔面積比と電流密度の関係を比較した結果である。両空気利用率において電流密度 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ までは一定の値を示している。これはマスフローコントローラーの安定した制御のため、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ までは各利用率の $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ における流量を一定で供給しているためである。電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると、空気利用率に従った流量制御が行われ、貫通細孔面積比が水の蓄積と排出に伴って増減している。利用率 30, 40%のいずれの場合も、電流密度 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で貫通細孔面積比が低下している。これは発電に伴い、生成水が拡散層内の細孔に閉塞したためであると考えられる。この現象をさらに詳しく述べると、電流掃引開始時や電流密度が小さい場合（約 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 以下）では図 4.12(a)に示すように吹き抜け空気は通気抵抗が小さいリブ部近傍を主に流れる。電極で生成された水蒸気は MPL を通り抜け、電極から離れたリブ部側で空気流速境界面で通過する空気により冷却され液水になりフラッドイングを生じる。電流密度の増加とともに空気流量は増え、図 4.12(b)に示すように GDL の MPL に近い部分を通過するようになる。水蒸気は MPL に近い側で通過空気により冷却され液水となり拡散層内に閉塞していく。この現象が貫通細孔面積比を低下させる。空気利用率 30%では電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると、空気利用率 40%では電流密度 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると貫通細孔面積比の増大が認められる。これは閉塞が進んで空気供給圧力が高くなり、バブルポイント圧力に達すると閉塞水の押し出しが始まるからであると考えられる。空気利用率 30%条件では貫通細孔面積比が電流密度 $1.1\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で約 1.0 を越えている。その後の電流密度域では貫通細孔面積比が 0.85~1.0 の間で推移している。空気利用率 40%条件においては電流密度 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で貫通細孔面積比が約 1.0 に達している。その後の電流密度域では空気利用率 30%条件のときと同様に増減を繰り返しているが、その値は利用率 30%のときより小さい。空気利用率 30%の場合電流密度約 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ で、空気利用率 40%の場合電流密度約 $1.7\text{A}/\text{cm}^2$ で再び貫通細孔面積比が極小値を示す理由を以下に示す。電流密度の増加とともに空気流量は増加し、拡散層内の基材部分は図 4.12(c)に示すように空気流で満たされる。すると MPL 周辺の水蒸気が空気流によって冷やされて細孔が閉塞される。MPL は電極に接しているので拡散層中で最も温度の高い場所であり、細孔が小さく撥水性が高いが、基材部分が空気流で満たされると MPL 部分の水蒸気が冷却されてフラッドイングを起こし、貫通細孔面積比が低下し、空気入口圧力が増加すると MPL 閉塞水が押し出されて貫通細孔面積比が増加する。

貫通細孔面積比と濃度過電圧の関係を考察する。図 4.5(c)で示した濃度過電圧の増大が顕著である空気利用率 40%条件の場合で考察する。貫通細孔面積比は電流密度約 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で最小値を示している。その後電流密度の増加に伴い、貫通細孔面積比は増加し電流密度 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ で極大値を示している。この挙動は濃度過電圧の増減と同期

している。GDL 内の細孔内における生成水の閉塞が反応ガスの電極触媒層への供給を妨げた結果、濃度過電圧が上昇し、セル出力電圧が低下したものと考えられる。このように対向楕形流路では空気利用率を高くした場合、生成水排出の不安定さに起因する濃度過電圧の一時的な増加と、それに伴う出力電圧の減少が問題であることがわかった。

以上より、対向楕形流路を用いる場合、空気利用率は 30%以下とし供給圧力をバブルポイント圧力以上とすることが重要であることが明らかとなった。しかしながら貫通細孔面積比の計算結果から、空気利用率 30%の場合でも拡散層中における含水状態が安定していない。特に電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度域において上昇と下降を繰り返している。この現象を軽減する方策としてサーペンタインハイブリッド流路を考案し、次章においてその性能を検討した。

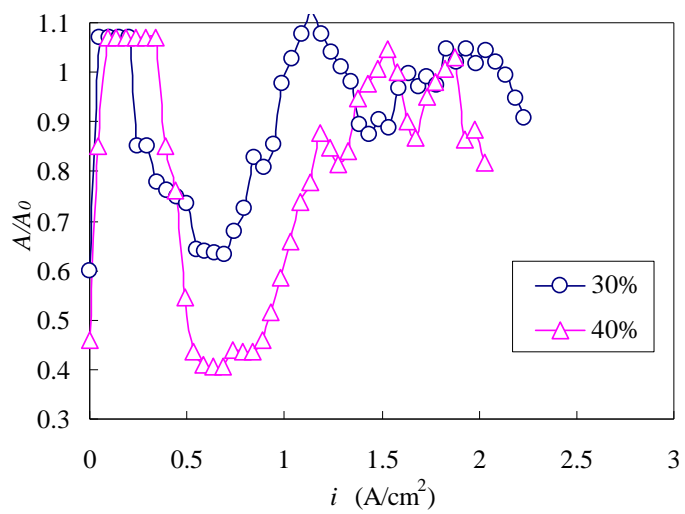
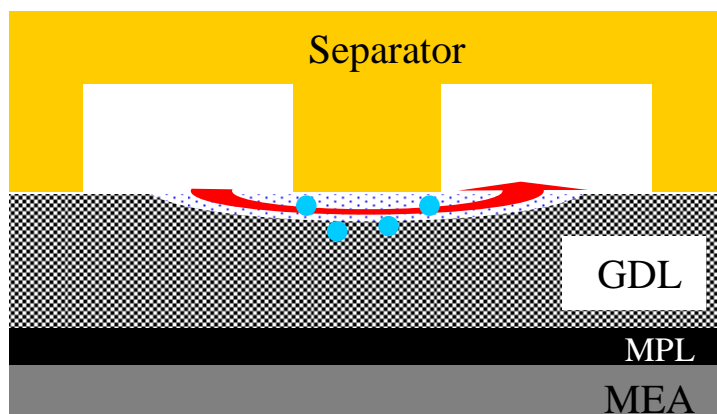
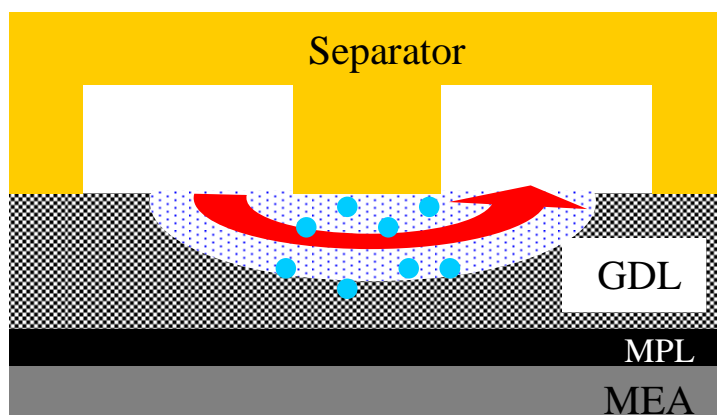


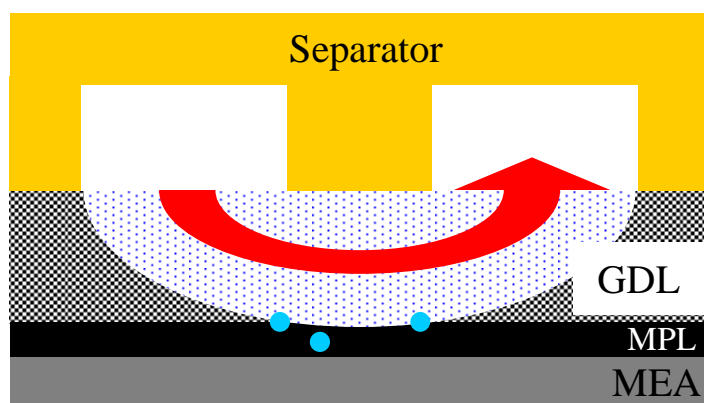
Fig.4.11 Changes of A/A_0 with air utilization.



(a) Low current density



(b) Middle current density



(c) High current density

Fig.4.12 Conceptual drawing of the gas flow under the rib.

4.4 結言

対向楕形流路が PEFC の発電性能に及ぼす影響を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 対向楕形流路を用いて I-V 特性を計測すると $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ という高い電流密度が得られた。また空気利用率を高くするとフラッディングに起因したと考えられる濃度過電圧の増加に伴い出力電圧が不安定な挙動を示す。

(2) 電流掃引時の圧力差に注目するとバブルポイント圧付近の圧力（約 15kPa ）で圧力が一定となった。これは拡散層内に閉塞した生成水が押し出されたことによるものと考えられる。さらに電流密度を増加させると再び圧力差が一定となることが確認された。これは GDL の MPL からの水の排出が進行しているためと考えられる。

(3) 拡散層内に水がどの程度閉塞しているのかを表す指標として貫通細孔面積比を導入した。貫通細孔面積比の低下に伴い濃度過電圧が上昇していることから濃度過電圧上昇の要因は拡散層内における水詰まりであると考えられる。また、このフラッディング現象を回避するためには空気利用率を 30%以下として、カソード入口とカソード出口の圧力差が高くなるように設定し閉塞水の排出を促すことが有効である。

第5章 サーペンタインハイブリッド流路の 発電性能

5.1 はじめに

第4章で示したように、対向楕形流路は空気利用率 30%条件において高い発電性能を示した。しかしながら貫通細孔面積比を用いてフラッディングの程度を評価すると、対向楕形流路では生成水の排出が不安定でセル内の含水状態が変動していることが明らかになった。そこで本章ではセル内の蓄積水の排出を促すために対向楕形流路にサーペンタイン流路を加えた、サーペンタインハイブリッド流路を用い発電性能を評価した。本章では I-V 特性、過電圧、並びに貫通細孔面積比による解析を行った。

5.2 実験条件

表 5.1 に実験条件を示す。PEFC の運転条件はアノード、カソード共に相対湿度 80% とした。また、水素利用率は 70%、空気利用率は 30% とした。セル温度は 75°C で、背圧は付与していない。使用した MEA と GDL は第 2 章に示したものである。以下の実験では I-V 測定を行い、第 3 章で示した過電圧解析を行った。

Table 5.1 Experimental conditions.

Cell temperature (°C)	75
Anode relative humidity (%)	80
Cathode relative humidity (%)	80
Anode utilization rate (%)	70
Cathode utilization rate (%)	30
Anode GDL	24BC (with MPL)
Cathode GDL	24BC (with MPL)
MEA	PRIMEA5580

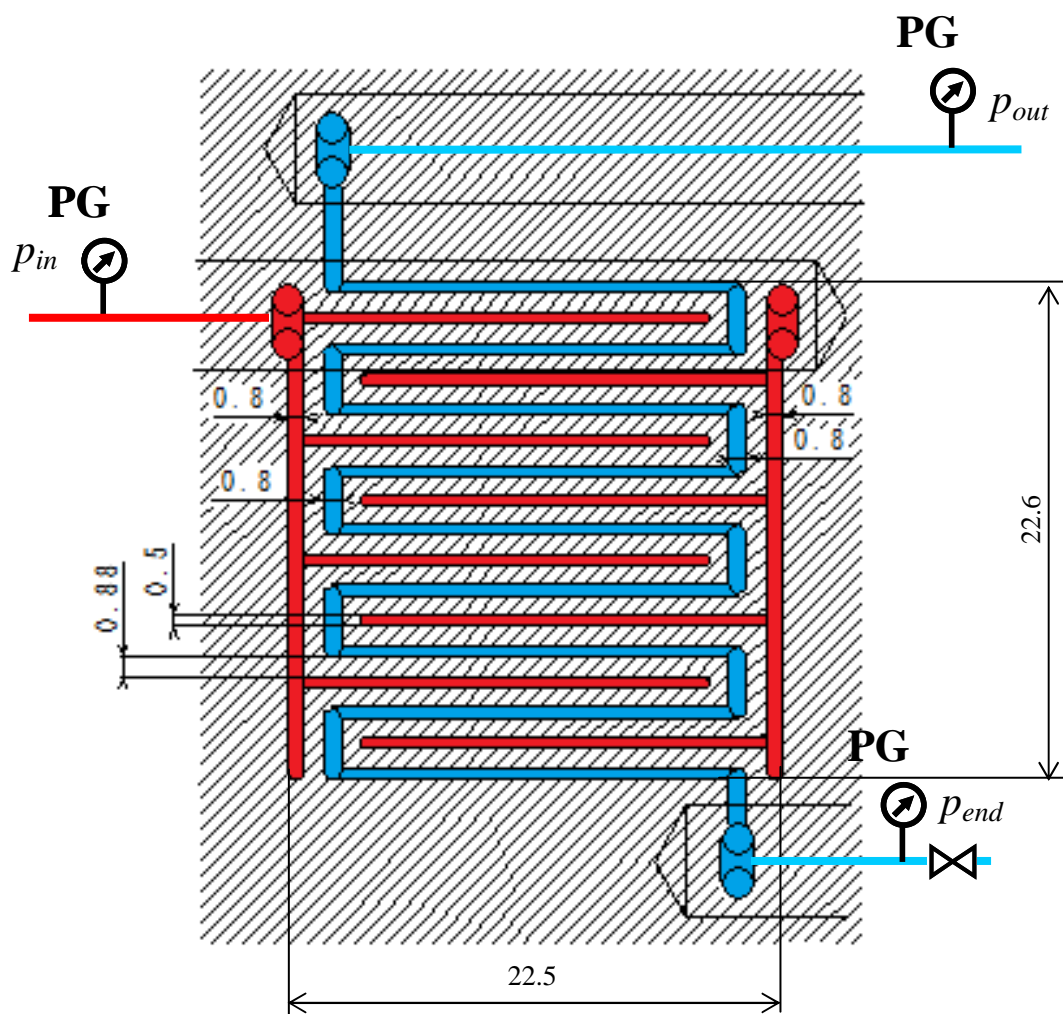


Fig.5.1 Schematic design of the serpentine hybrid flow channel.

5.3 結果と考察

図 5.2(a)~(c)にサーペンタイン，対向楕形，並びにサーペンタインハイブリッド流路の各場合で I-V 特性と各過電圧を比較した結果を示す．サーペンタインハイブリッド流路，対向楕形流路，サーペンタイン流路の順で出力電圧が高くなっている．最大電流密度を比較してみると，サーペンタインハイブリッド流路が約 $2.8\text{A}/\text{cm}^2$ ，対向楕形流路が約 $2.3\text{A}/\text{cm}^2$ ，サーペンタイン流路が約 $1.4\text{A}/\text{cm}^2$ となっている．つまり，サーペンタインハイブリッド流路は対向楕形流路の約 1.2 倍，サーペンタイン流路の約 2 倍の電流を取り出すことが可能であることが認められる．IR 過電圧を比較すると電流密度約 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ までは 3 流路で大きな違いは認められない．しかしながら，対向楕形流路では電流密度約 $1.7\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で IR 過電圧が上昇し，電流密度約 $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ ではサーペンタインハイブリッド流路の約 2 倍の IR 過電圧となっている． $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度では電流密度の増加に従って IR 過電圧は低下しサーペンタインハイブリッド流路の場合と同様な値まで低下している．過電圧解析の結果，発電性能に大きな影響を及ぼしているのは濃度過電圧であることがわかった．サーペンタイン流路の濃度過電圧は電流密度約 $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 以降，急激な上昇を示しているのに対し，対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路の場合は急激な上昇を示していない．これは対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路が反応ガスを強制的にリブ部を吹き抜けさせる楕形構造を持っているためであると考えられる．

図 5.3 はカソード入口圧力とカソード出口圧力の差圧を示している．サーペンタインハイブリッド流路における高压流路と低压流路の差圧は以下の式より求めた．

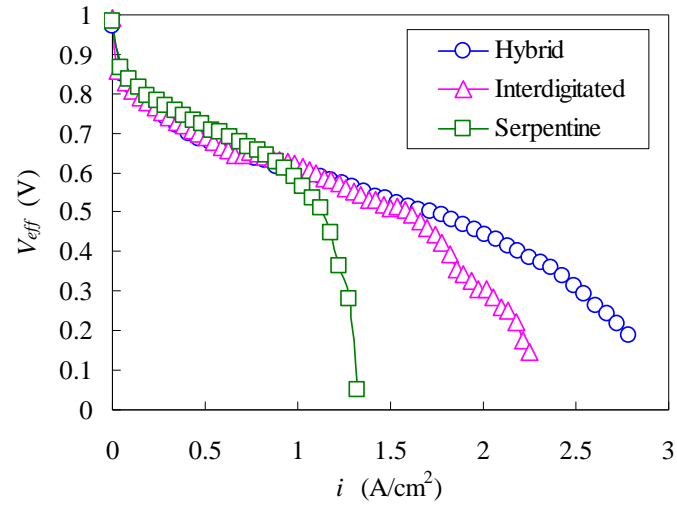
$$\Delta p = p_{in} - \frac{P_{end} + P_{out}}{2} \quad (5.1)$$

ここで p_{end} は低压サーペンタイン流路の最上流行き止まり部分における圧力である．低压サーペンタイン流路における圧力変化は線形に変化するものと仮定して，高压流路圧力と低压流路平均圧力の差圧を求めた．

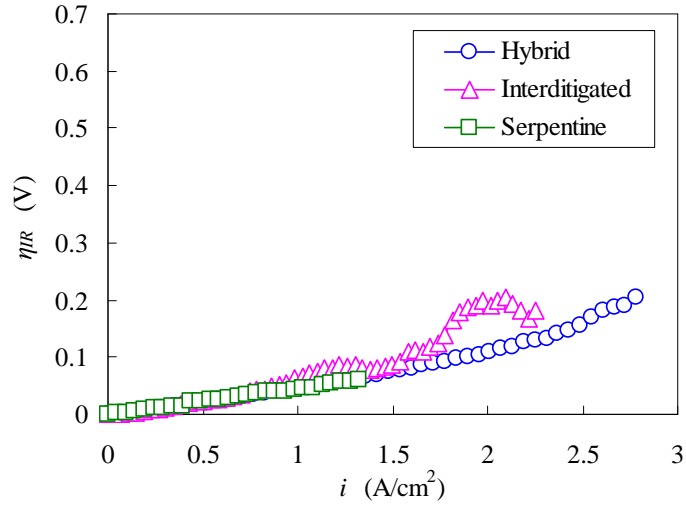
サーペンタイン流路は最大で約 10kPa であり直線的に増加していることがわかる．一方，対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路は最大でそれぞれ約 30kPa ， 40kPa と高い圧力差を示す．対向楕形流路では圧力差が階段状に増加するのに対し，サーペンタインハイブリッド流路がほぼ直線的に増加する点が異なっている．

図 5.4 に対向楕形流路とサーペンタインハイブリッド流路の貫通細孔面積比を比較したグラフを示す．両流路共に電流掃引開始時点での貫通細孔面積比は約 1.0 となっている．両流路共に電流密度約 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ で貫通細孔面積比の最小値をとる．この原因は第 4 章で述べたものと同様であると考えられる．しかしながらサーペンタインハイブリッド流路の場合，低压流路をサーペンタイン形とすることで閉塞水の排出が促されて，対向

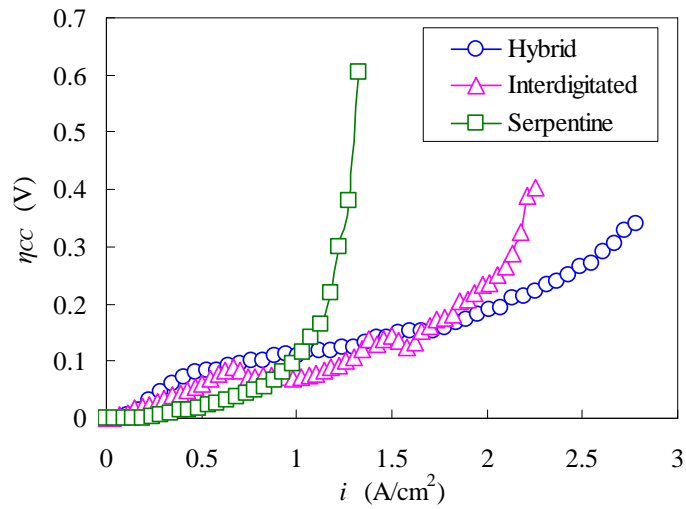
楕形流路の場合よりも大きな貫通細孔面積比を示したと考えられる。その値はサーペンタインハイブリッド流路で約 0.8, 対向楕形流路で約 0.6 である。貫通細孔面積比は最小値をとるが濃度過電圧には大きな変化は認められない。その後の電流密度において対向楕形流路の貫通細孔面積比は 0.85~1.0 の間で増減を繰り返している。これは拡散層内に閉塞した生成水が蓄積と排出を繰り返していることを示している。これは対向楕形流路の場合、生成水の排出がすべての流路間で同時に行われるためであると考えられる。一方で、サーペンタインハイブリッド流路の場合、電流密度約 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ で貫通細孔面積比が最小値を示した後、その後の電流密度におけるその値は徐々に上昇し、電流密度約 $1.4\text{A}/\text{cm}^2$ で極大値を示す。電流密度 $1.4\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると貫通細孔面積比の値は徐々に下降する。その挙動は対向楕形流路の場合よりも安定的であり、急激な上昇や下降を伴わない。つまりサーペンタインハイブリッド流路では対向楕形流路で観察されたような急激な生成水の蓄積と排出が生じていないことがわかる。これはサーペンタインハイブリッド流路の低圧流路がサーペンタイン構造であるため、流路に沿って圧力が低下し下流ほど低い圧力となり、最下流の最も圧力差の大きくなる点から順次生成水が圧力差により排出されていくためであると考えられる。



(a) Output voltages



(b) IR overpotentials



(c) Concentration overpotentials

Fig.5.2 I-V characteristics and overpotentials for the hybrid, interdigitated and serpentine flow channels at $75^{\circ}C$.

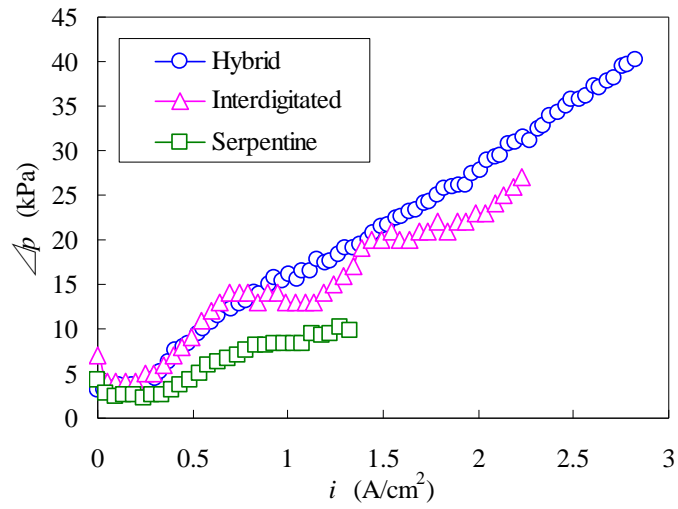


Fig.5.3 Pressure drops between inlet and outlet channel of the srpentine hybrid, interdigitated and serpentine flow channels.

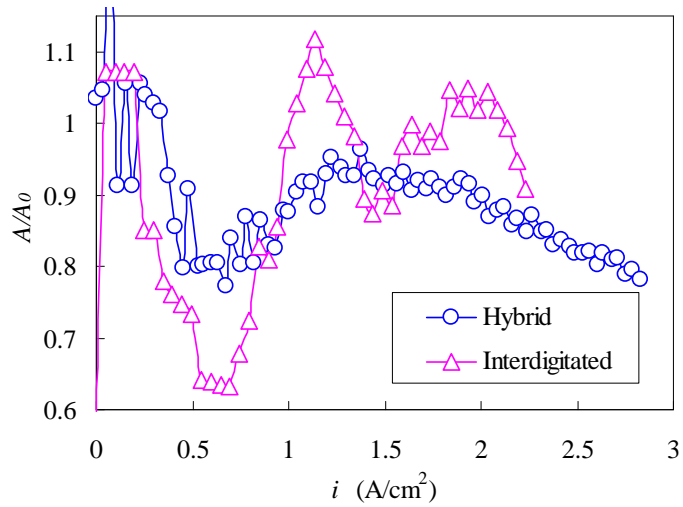


Fig.5.4 A/A_0 for the serpentine hybrid, interdigitated and serpentine flow channels.

5.3.1 低圧サーペンタイン流路の影響

対向櫛形流路の低圧流路をサーペンタイン形構造とすることで大幅な性能向上を実現することができた。本節では図 5.5 に示す低圧流路構造可変セルを用いて低圧流路の影響を検討した。

低圧流路構造可変セルには低圧サーペンタイン流路の折り返し部分にセパレータを貫通する穴が開いており、その穴からカソードガスを外部に放出することができる。この穴をすべて封止ボルトで塞ぐとサーペンタインハイブリッド流路と同じ流路形状であり、開放する穴の数を変えることにより低圧流路の構造を変化させることができる。開放する穴と低圧流路の構造の関係を表 5.2 に示す。

本節では低圧サーペンタイン流路の影響を調べるため、穴をすべて塞ぎ前節と同様の低圧流路構造の場合、⑥の封止ボルトを開放して低圧サーペンタイン流路を不完全な形にした場合、並びにすべての封止ボルトを開放して低圧サーペンタイン流路を平行構造とした場合の発電性能を比較した。空気利用率は 30% でその他の実験条件は表 5.1 に従う。

図 5.6 にサーペンタインハイブリッド低圧流路構造可変セルを運転した時の I-V 特性と IR 過電圧を示す。低圧流路を平行形からサーペンタイン形に近づけると限界電流密度が大きくなり、発電性能が向上することがわかる。

また、開放する穴の数を増やすほど電流密度 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 以上における IR 過電圧の急上昇が顕著である。この IR 過電圧の上昇が I-V 特性に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。このように低圧流路の封止ボルトを開放する数を多くするほど IR 過電圧が上昇する原因としては、開放する封止ボルトの個数を増やすほど低圧流路を流れる、生成水を十分に含んだ既反応ガスが開放した穴から MEA を潤すことなく速やかに大気中に排気されてしまうからであると考えられる。

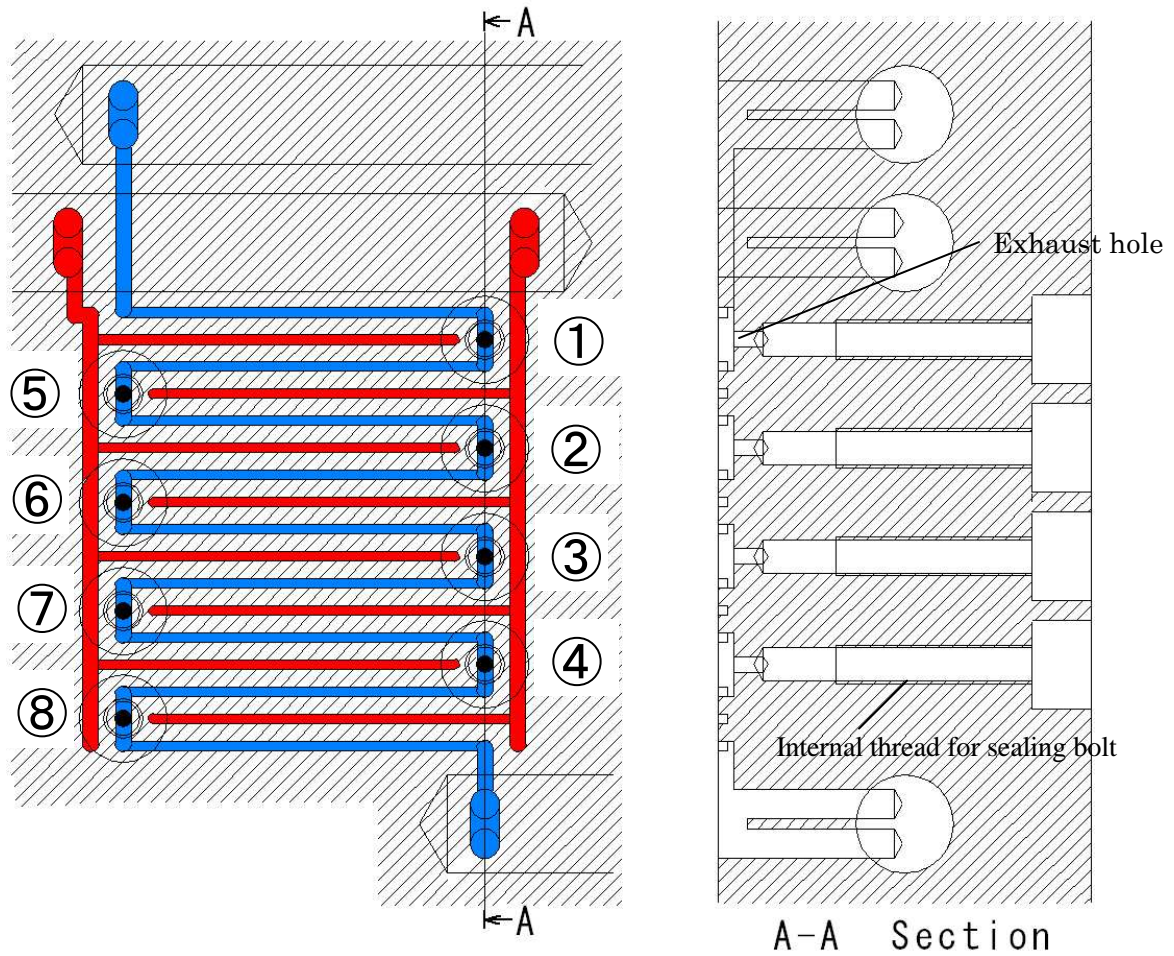
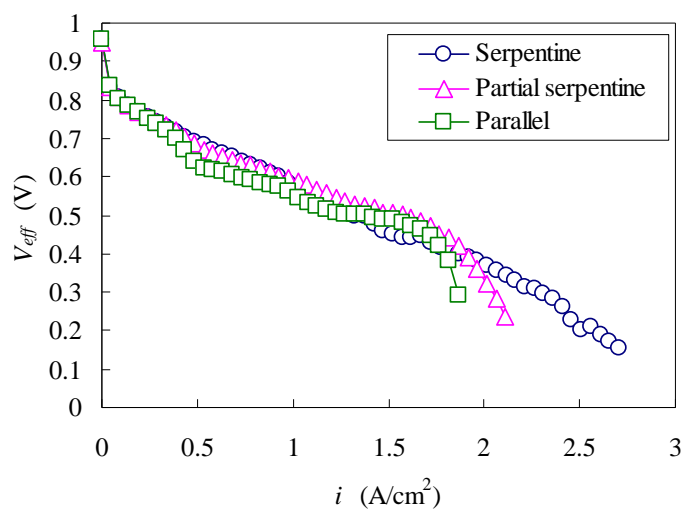


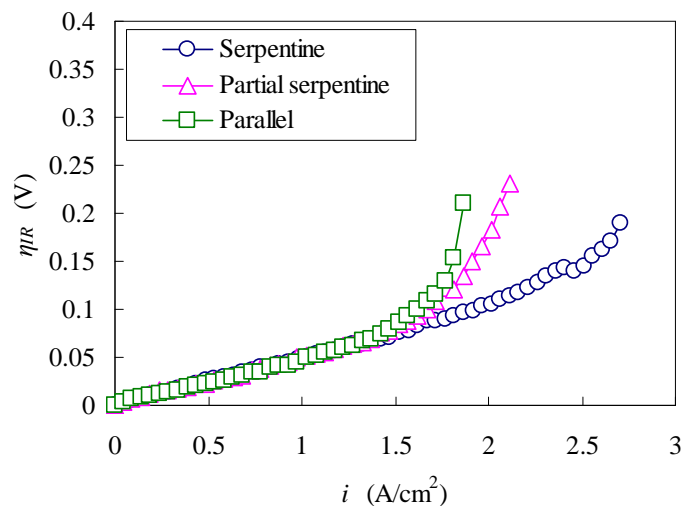
Fig.5.5 Serpentine hybrid flow channel with variable configuration of low pressure flow channel using exhaust holes.

Table 5.2 The relationship between open bolt numbers and low pressure channel configurations.

Open bolt No.	Low pressure flow channel configuration
None	Serpentine
⑥	Partial serpentine
All (①～⑧)	Parallel



(a) I-V characteristics



(b) IR overpotentials

Fig.5.6 Changes of (a) I-V characteristics and (b) IR overpotentials with various configuration of low pressure flow channel.

5.3.2 セル出力とコンプレッサ動力

対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路の場合は、空気供給圧力がサーペンタイン流路よりも高くなる。供給圧力が高いほど大きなコンプレッサ動力が必要となり、高い発電性能が得られたとしてもコンプレッサ動力を考慮すると相殺されてしまうと考えられる。そこで本節ではサーペンタイン流路、対向楕形流路及びサーペンタインハイブリッド流路におけるコンプレッサ動力を考慮した総出力による評価を行う。コンプレッサにおけるプロセスを断熱可逆過程とすると動力は供給空気のエンタルピー変化であり、

$$dh = c_p dT \quad (5.2)$$

と表現できる。ここで c_p は定圧比熱である。その値は $1006 \text{ (J/kg} \cdot \text{K)}$ である⁽⁹⁴⁾。したがって、熱力学第1法則から、コンプレッサ動力 W_{comp} は、

$$W_{comp} = c_p \Delta T \dot{m} \quad (5.3)$$

となる。ここで \dot{m} は流入空気の質量流量である。 ΔT は圧縮前後の温度をそれぞれ T_1 、 T_2 と置くと (図 5.7 参照)、以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_2 - T_1 \\ &= T_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

コンプレッサを断熱過程とすると

$$\frac{T_1}{p_1^{(\kappa-1)/\kappa}} = \frac{T_2}{p_2^{(\kappa-1)/\kappa}} \quad (5.5)$$

という関係式が成り立ち、式(5.3)と式(5.4)と式(5.5)よりコンプレッサ動力は以下のように表される。ただし、 p_1 は圧縮前の圧力、 p_2 は圧縮後の圧力、 κ は空気の比熱比である。比熱比の値は 1.4 を用いた⁽⁹⁴⁾。

$$W_{comp} = \frac{c_p}{\eta_{comp}} T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(\kappa-1)}{\kappa}} - 1 \right] \dot{m} \quad (5.6)$$

ここで、 η_{comp} はコンプレッサの効率であり等エントロピー効率 η_c と機械効率 η_m の積で表される。

$$\eta_{comp} = \eta_c \eta_m \quad (5.7)$$

今回は等エントロピー効率を 0.56, 機械効率を 0.9 とした⁽²²⁾. したがってコンプレッサ効率は 0.5 となる.

図 5.8 にコンプレッサ動力を考慮しない場合のセル出力を示す. セル出力はサーペンタインハイブリッド流路, 対向楕形流路, サーペンタイン流路の順に高くなっている. 最大値はそれぞれ, 3.72W, 3.36W, 2.45W となっている. 図 5.9 には式(5.6)により計算したコンプレッサ動力を示している. コンプレッサ動力の値はセル出力と同様の順に大きくなっている.

燃料電池の出力からコンプレッサ動力損失を差し引いた正味出力を図 5.10 に示す.

正味出力の最大値はサーペンタインハイブリッド, 対向楕形流路, サーペンタイン流路の順に増大している. 最高出力の値はサーペンタインハイブリッド流路では約 3.14W, 対向楕形流路では約 3.04W, サーペンタイン流路では約 2.34W となっている. コンプレッサ動力損失分を差し引いた正味出力の値においてもサーペンタインハイブリッド流路の場合に最も高い値となり I-V 特性, 正味出力の両面においてサーペンタインハイブリッド流路が従来形流路より高い発電性能を示すことが明らかとなった.

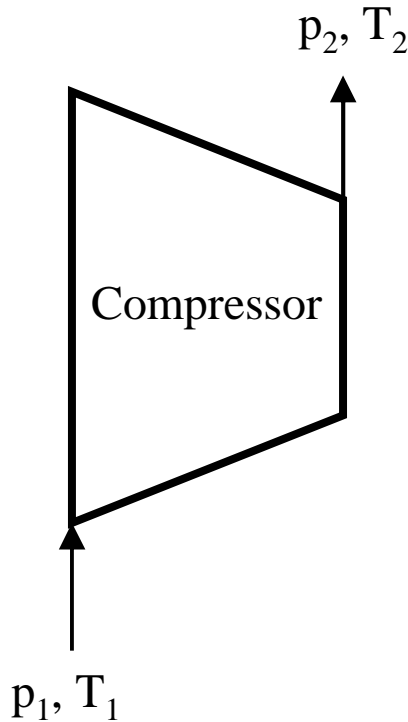


Fig.5.7 Schematic drawing of a typical compressor.

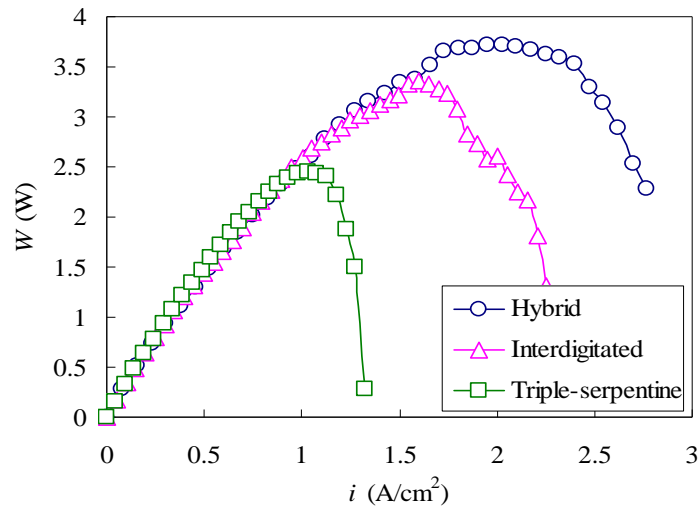


Fig.5.8 Power curves obtained with the serpentine hybrid, interdigitated, and serpentine flow channels.

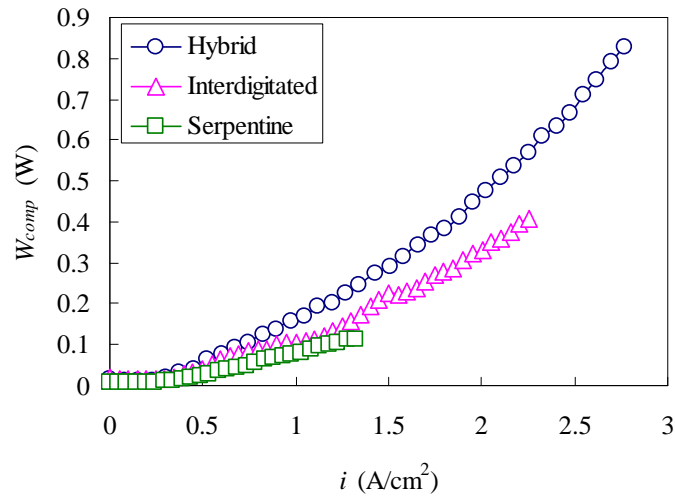


Fig.5.9 Compressor power curves obtained with the serpentine hybrid, interdigitated, and serpentine flow channels.

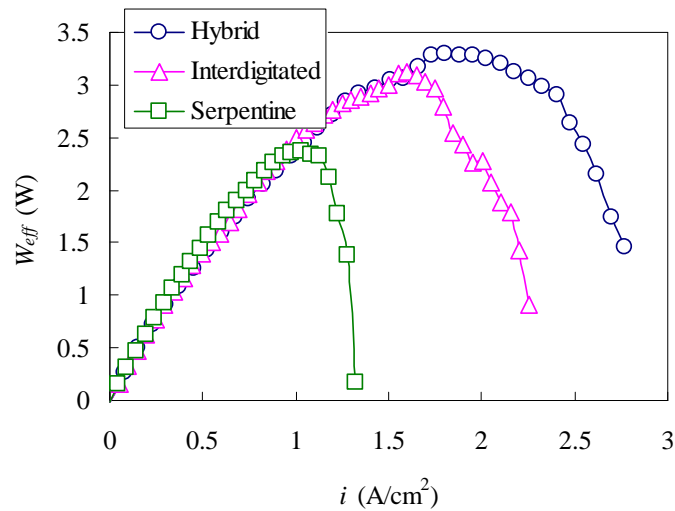


Fig.5.10 Net power curves obtained with the serpentine hybrid, interdigitated, and serpentine flow channels.

5.4 結言

高加湿条件における PEFC の発電性能に及ぼす流路形状の影響を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 対向楕形流路とサーペンタイン流路を組み合わせたサーペンタインハイブリッド流路を用いると、従来形流路と比較して発電性能を大幅に向上させることができる。

(2) 低電流密度域において対向楕形流路を用いると、空気供給圧力上昇が約 15kPa 程度で一旦停止し、圧力の変動が認められる。これは空気供給圧力がバブルポイント圧力に達し、拡散層細孔内に閉塞した生成水の排出が進行しているからであると考えられる。サーペンタインハイブリッド流路を用いると、この圧力変化を回避することができる。これはサーペンタインハイブリッド流路が低圧流路としてサーペンタイン流路を有しており、低圧流路の流速が対向楕形流路よりも大きくなり生成水の排出性能が高くなった結果、生成水の蓄積が軽減されたためと考えられる。

(3) 高電流密度域において対向楕形流路を用いると、貫通細孔面積比が増減を繰り返す、セル内の含水状態が不安定であることが示唆された。しかしながらサーペンタインハイブリッド流路を用いると貫通細孔面積比は安定した挙動を示した。これは対向楕形流路においては高圧流路と低圧流路の圧力差がすべての流路間で同様となっているため、拡散層内閉塞水の排出がすべての流路間で一度に進行するが、サーペンタインハイブリッド流路の場合、高圧流路と低圧流路の圧力差が低圧流路下流ほど大きく上流ほど小さいために圧力差の大きな低圧流路下流部から拡散層内閉塞水が順次排出されていくためであると考えられる。

(4) サーペンタインハイブリッド流路の低圧サーペンタイン流路の途中にガス排出口を設けた低圧流路構造可変セルを用いた実験により、排出口を増やすに従って IR 過電圧が増大して発電性能が低下することが明らかとなった。これは排出口を低圧サーペンタイン流路の途中に設けることにより対向楕形流路と同様の流路構造に近づき、低圧サーペンタイン流路を流れる、水蒸気を含んだ未反応ガスが排出口から排出されてしまうためと考えられる。

第6章 カソード無加湿運転における発電性能

6.1 はじめに

第5章では高加湿運転時のPEFCの発電性能について検討した。一方で燃料電池の実用化を視野に入れた場合、外部加湿器はコスト、スペース、効率の観点から除去すべきである。定置用燃料電池の場合、アノードガスは天然ガスを水蒸気改質して生成した水素ガスを用いるため加湿器を設けなくても加湿することができる。自動車用燃料電池の場合、車載水素タンクから供給される水素ガスは一般に、循環利用される。循環ガスは水蒸気を含んでいるためアノード側への加湿の必要はない⁽¹⁴⁾。カソード側で電気化学反応で生成した水を有効に利用することができればカソード側の加湿器は除去することが可能であると考えられる。したがって本章ではアノードガスを加湿した条件で、カソード無加湿運転における発電性能について検討した。

6.2 実験条件

表6.1に試験条件を示す。アノード相対湿度を100%に設定し、カソードは無加湿条件とした。また、水素利用率は70%、空気利用率は50%とした。アノード相対湿度を100%としたのは前章までと同様のアノード相対湿度とした場合、PEFCの運転が乾燥により不可能になる可能性があるためである。空気利用率を50%としたのは、前節までと同様に空気利用率を30%で実験を行った場合に、サーペンタイン流路でI-V特性が計測できず、ハイブリッド流路との比較が不能であったからである。加えて、本章では乾燥による発電性能の影響を調べるために燃料不足による濃度過電圧の増大の影響と切り離すため比較的高い空気利用率で実験を行った。セル温度は75°Cで、背圧は付与していない。使用したMEAとGDLは第2章で示したものである。本章ではアノード側GDLにMPL無しの24BAを用いた。これは、24BAがカソード無加湿運転における最適な拡散層であることが報告されている⁽¹⁰¹⁾ためである。図6.1に実験で用いたセパレータ流路を示す。

Table 6.1 Experimental conditions.

Cell temperature (°C)	75
Anode relative humidity (%)	100
Cathode humidification	Without humidification
Anode utilization rate (%)	70
Cathode utilization rate (%)	50
Anode GDL	24BA (without MPL)
Cathode GDL	24BC (with MPL)
MEA	PRIMEA5580
Active area (cm ²)	4.2

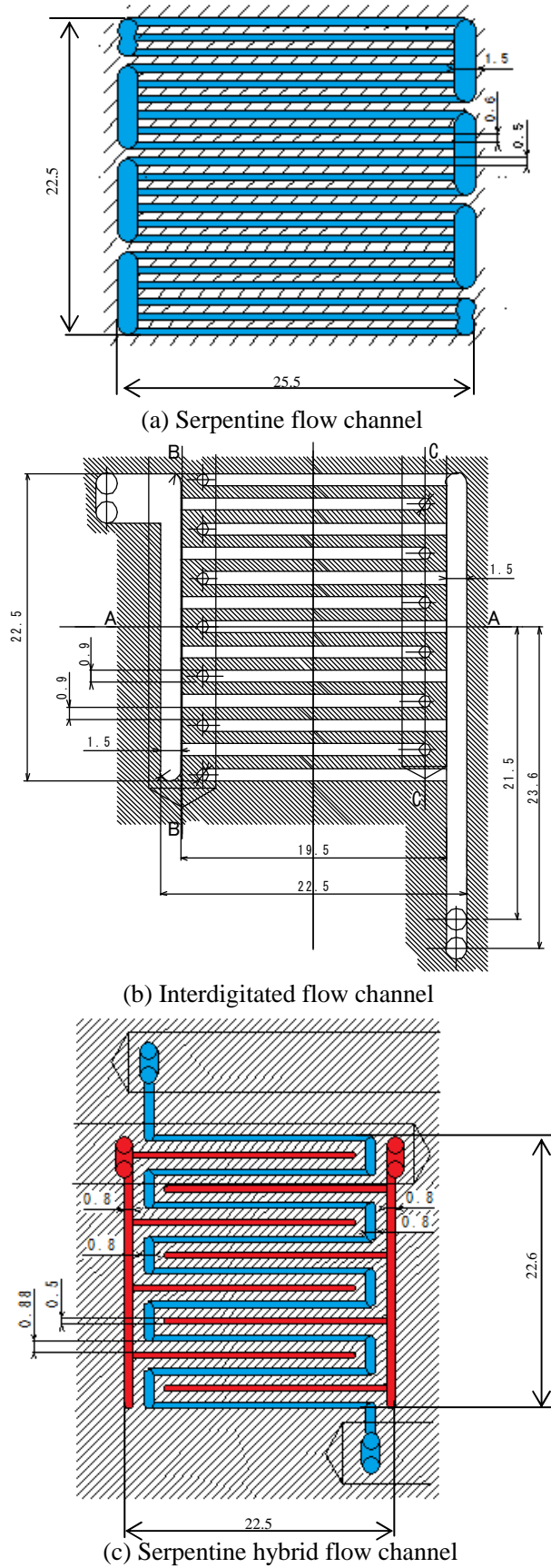


Fig.6.1 Flow channels for performance tests without cathode humidification.

6.3 結果と考察

6.3.1 流路形状の違いによる発電性能への影響

サーペンタイン，対向楕形，サーペンタインハイブリッド流路を用いて I-V 測定を行った結果を図 6.2 に示す．出力電圧 0.4V における電流密度を比較すると，サーペンタイン流路は約 0.15A/cm²，対向楕形流路は約 0.5A/cm²，サーペンタインハイブリッド流路は約 1.1A/cm² と流路によって大きな差が認められる．この結果はサーペンタインハイブリッド流路がPEFCのカソード無加湿運転時の発電性能向上に有効であることを示している．本章では電気化学インピーダンス法による解析によってカソード無加湿運転中の発電性能と各部過電圧の関係を検討した．

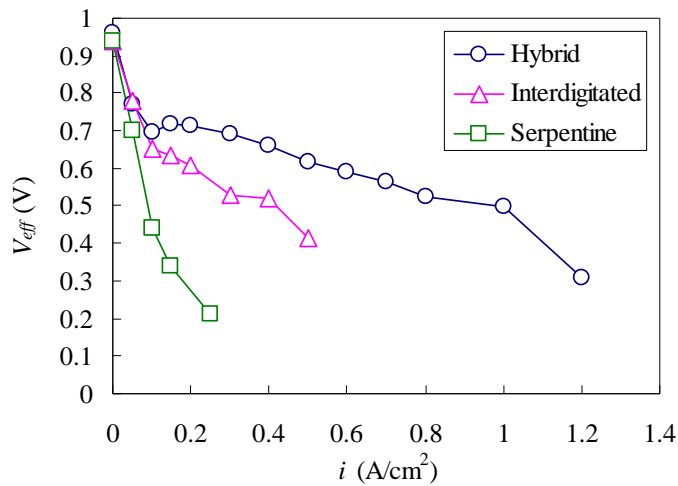


Fig.6.2 I-V characteristics for the three flow channels.

6.3.2 電気化学インピーダンス法による解析

図 6.3 に電流密度 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ における各流路のナイキスト線図を示す。すべての流路で二つの円弧が認められる。高周波側の円弧は電荷移動過程に相当し、低周波側の円弧は拡散過程に相当する。高周波側の円弧の実軸との交点はセルのオーム抵抗を示す。サーペンタイン流路の高周波側円弧の直径は対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路のそれよりも大きくなっていることが認められる。サーペンタイン流路の低周波側円弧の直径も他の2流路よりも大きい。これは触媒層の乾燥によりイオノマーに対する酸素の透過量が低下したためであると考えられる⁽⁸⁰⁾。

図 6.4 は電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ における対向楕形流路とサーペンタインハイブリッド流路のナイキスト線図である。サーペンタイン流路のインピーダンスは計測不能であった。電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ においても二つの円弧が観測された。サーペンタインハイブリッド流路の低周波側の円弧の直径は高周波側円弧のそれより大きくなっている。また、対向楕形流路における低周波側のプロットは変動しており、円弧が不鮮明である。対向楕形流路の高周波側実軸交点の値はサーペンタインハイブリッド流路のそれの約2倍である。さらに、対向楕形流路の全抵抗もサーペンタインハイブリッド流路のそれの約2倍である。

図 6.5 は電流密度 $0.5, 0.8\text{A}/\text{cm}^2$ におけるサーペンタインハイブリッド流路のナイキスト線図である。これらの高電流密度域ではサーペンタインハイブリッド流路のみインピーダンス計測が可能であった。高周波側の実軸との交点の値に電流密度による違いは観測されなかった。電流密度 $0.5, 0.8\text{A}/\text{cm}^2$ では一つの円弧しか観測されなかった。これは低周波側円弧が高周波側円弧と重なり合っ一つ一つの円弧しか観測されなかったものと考えられる。円弧の直径は電流密度が大きいほど大きくなることが認められる。

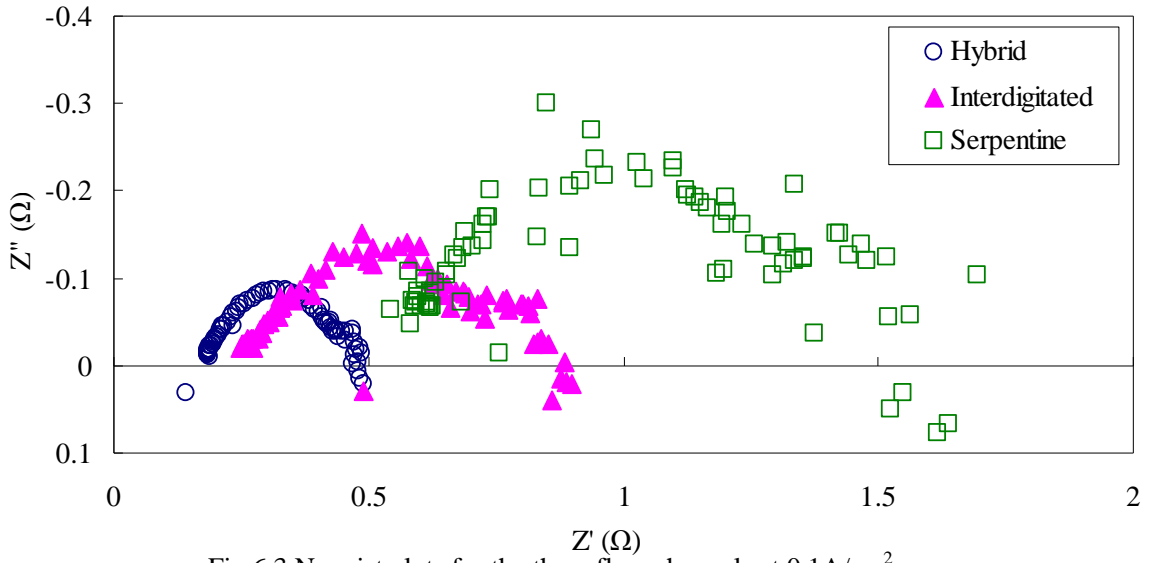


Fig.6.3 Nyquist plots for the three flow channels at $0.1\text{A}/\text{cm}^2$.

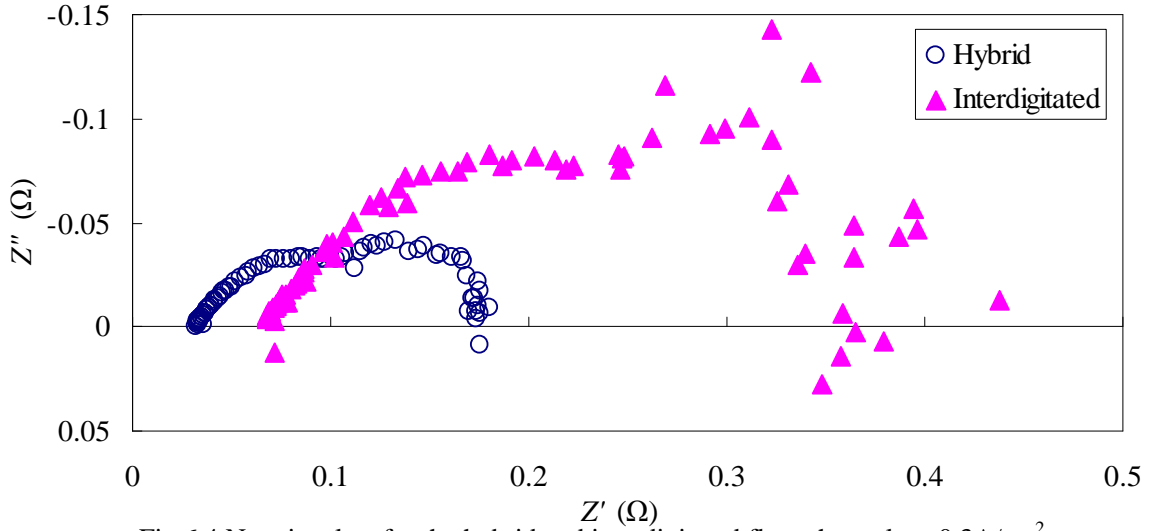


Fig.6.4 Nyquist plots for the hybrid and interdigitated flow channels at $0.3\text{A}/\text{cm}^2$.

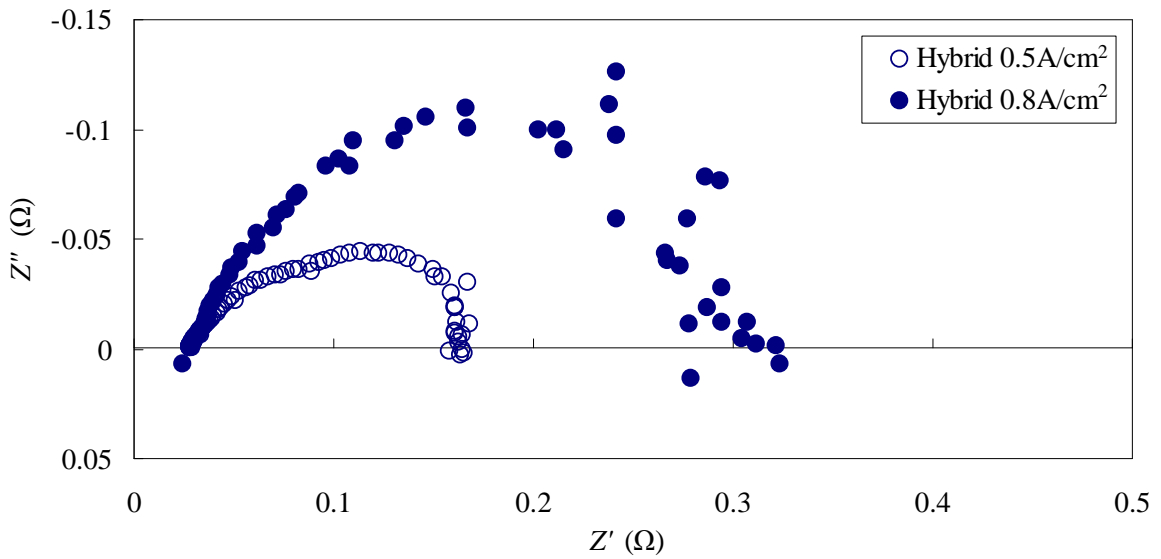


Fig.6.5 Nyquist plots for the serpentine hybrid flow channels at 0.5 and $0.8\text{A}/\text{cm}^2$.

6.3.2.1 等価回路によるフィッティング

オーム抵抗, 活性化抵抗, 濃度抵抗の各抵抗値を得るために非線形最小二乗 (CNLS) フィッティングを実施した. フィッティングには **Zview** を用いた. 得られたインピーダンススペクトルを正しく評価するためには適切な等価回路を選択することが重要である. 図 6.6 にサーペンタインハイブリッド流路をカソード無加湿で負荷電流 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ でインピーダンス測定した時のナイキスト線図と, 第3章で示した等価回路 (図 3.9) でフィッティングを行った結果を示す. 図 6.6 から **RC** 並列等価回路では適切に評価できていないことがわかる. この原因としてインピーダンススペクトルが高周波側で 45 度の傾きを持っていることが挙げられる. 第3章の等価回路は **RC** 並列回路であるので半円状のスペクトルに対してはフィッティング精度が高いと考えられる. 高周波側に 45 度の傾きを持ったインピーダンススペクトルに対しては伝送線モデル (**Transmission Line Model : TML**) が適用される⁽⁹¹⁾⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾. この等価回路はオーム抵抗, プロトン伝導抵抗, 電荷移動抵抗, 電荷移動容量からなる. 拡散成分は考慮されていないため, 拡散現象を表現する回路を追加することで燃料電池全体の物理現象を表すことができる. 従って本研究では図 6.8 に示すようなオーム抵抗に伝送線モデルとワールブルグインピーダンスを直列につないだ等価回路を適用した. 図 6.9 はカソード電極の模式図を示している. 左端の水色の部分が高分子膜を示し, 中間部分はカソード触媒層を示している. 中間の黒丸は炭素担体, 小さな白丸が白金を模擬している. 触媒層を覆うのはイオノマーである. 右端は **GDL** を示している. 図 6.3 に示したような高周波側の 45 度の傾きは **MEA** が乾燥した場合に観測されることが報告されている⁽⁸⁶⁾. この等価回路を用いてフィッティングを行うと図 6.7 のような結果が得られ, 図 6.6 と比較してフィッティングの精度が向上することが認められる. 表 6.2 に非線形最小二乗法によるフィッティング結果のエラーの比率を示す. 高周波側の抵抗であるオーム抵抗のフィッティング精度が向上しており, 伝送線モデルによるフィッティングの妥当性を示しているといえる.

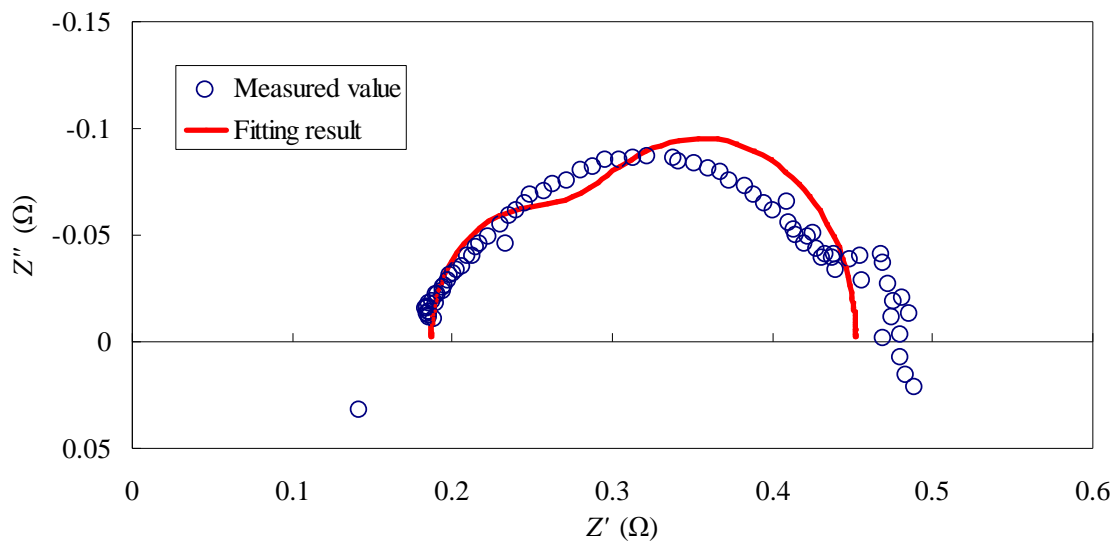


Fig.6.6 Nyquist plot and fitting curve obtained with conventional equivalent circuit.

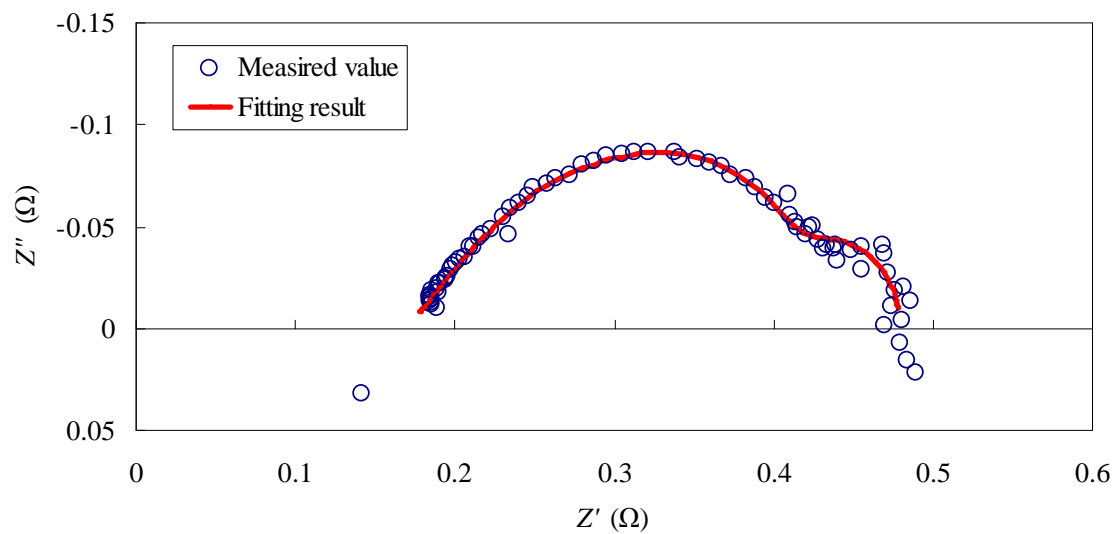
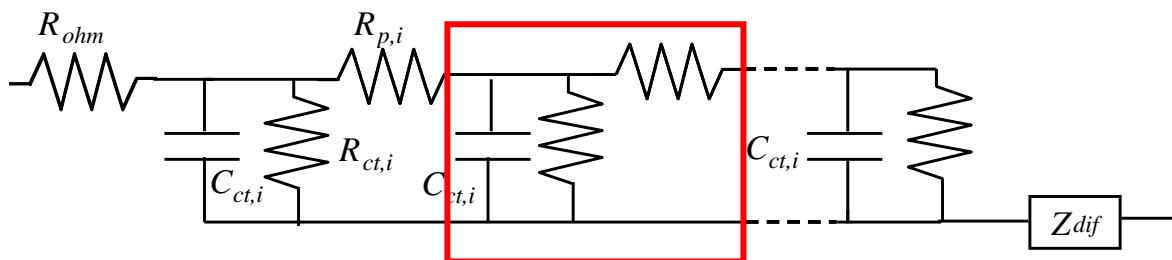


Fig.6.7 Nyquist plot and fitting curve obtained with transmission line model.

Table 6.2 Error ratios obtained with the conventional model and the transmission line model.

	Conventional model	Transmission line model
R_{ohm}	0.918%	0.363%
R_p	-	11.6%
R_{ct}	6.60%	8.59%
R_{dif}	3.75%	3.52%



This unit is repeated n_{TML} times.

Fig.6.8 Transmission line model parallel to the diffusion impedance.

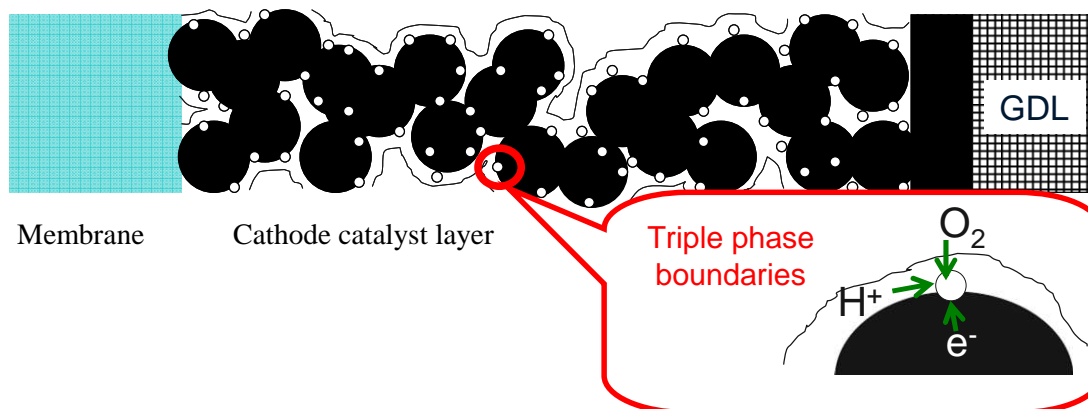


Fig.6.9 Conceptual drawing of the cathode catalyst layer and the triple phase boundaries.

6.3.2.2 MEA の湿潤状態が各抵抗に及ぼす影響

図 6.7 のように、伝送線モデルを使用すれば RC 並列回路よりも精度の高いフィッティングが可能になることを示した。次にサーペンタイン流路を用いてカソード相対湿度を 0~100%まで変化させた実験を行い、伝送線モデルにおける抵抗値 R_{ohm} , R_p , R_{ct} 及び R_{dif} の変化を調べ各部過電圧との関係について検討し、等価回路の妥当性を検証した。図 6.10 にナイキスト線図を示す。図 6.10 よりカソード相対湿度を増加させると円弧が小さくなり総抵抗が小さくなっていることがわかる。円弧の直径は相対湿度 80%の時に最小となっている。図 6.11~6.15 に得られたナイキスト線図とそれに対する伝送線モデルにより得られたフィッティングカーブを示す。表 6.3~6.6 には RC 並列回路（表中 Conv.と記載）でフィッティングした結果と伝送線モデル（表中 TLM.と記載）でフィッティングした結果の各抵抗値のエラーの比率を示す。図 6.11~6.15 に示したフィッティングカーブより、得られたナイキスト線図に対して伝送線モデルで精度良くフィッティングができていることがわかる。また、表 6.3~6.6 からも RC 並列回路に比べて伝送線モデルが特に高周波側の抵抗に関して精度良くフィッティング可能であることが明確である。

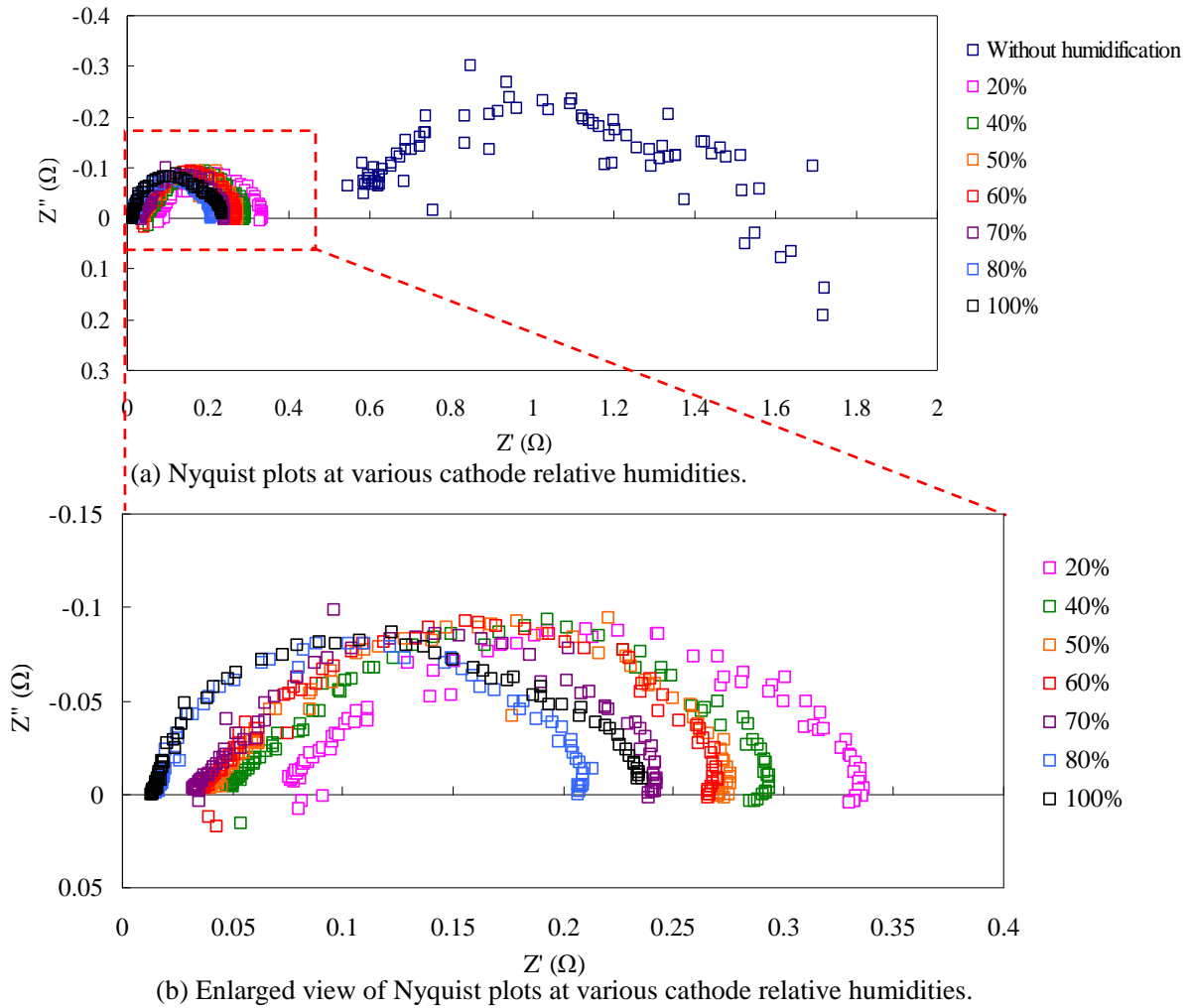


Fig.6.10 Effect of cathode relative humidity on Nyquist plots.

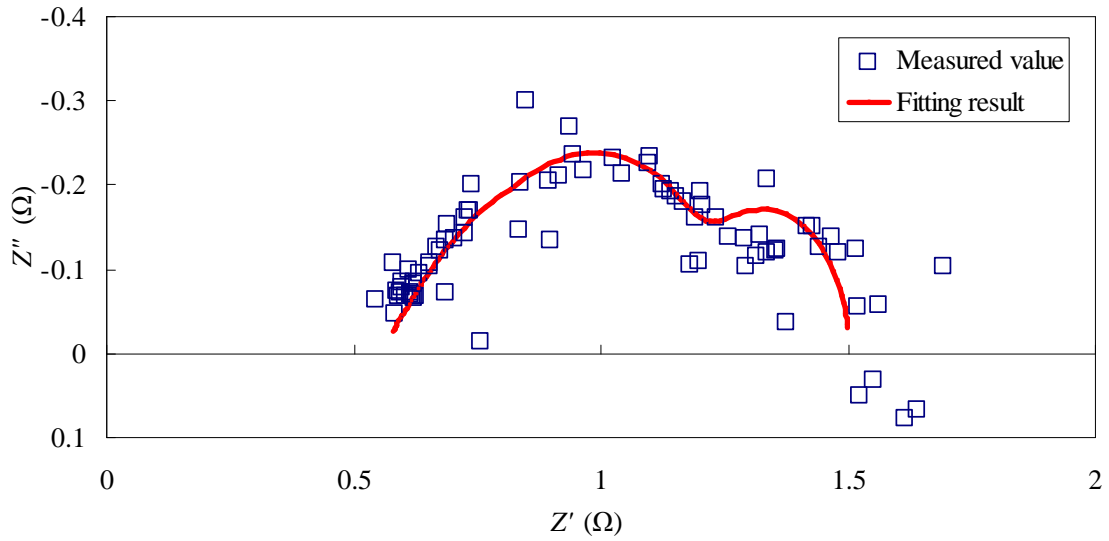


Fig.6.11 Measured Nyquist plot and its fitting curve under without cathode humidification.

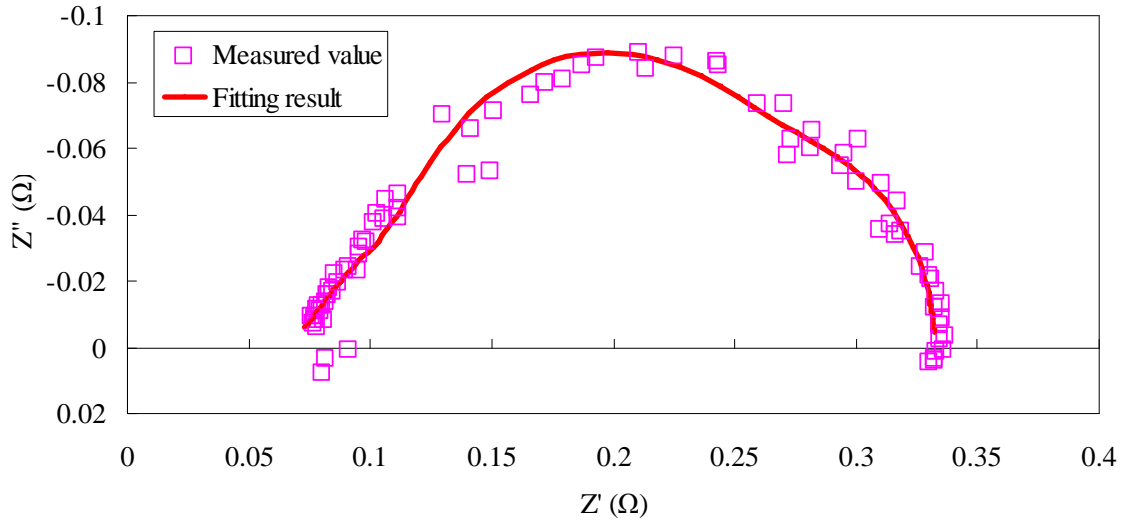


Fig.6.12 Measured Nyquist plot and its fitting curve at 20% cathode relative humidity.

Table 6.3 Error ratios of the resistances obtained by the CNLS fitting without humidification and at 20% cathode relative humidity.

R.H.	Without humidification		20%	
	Conv.	TLM.	Conv.	TLM.
R_{ohm}	1.22%	1.03%	1.04%	0.92%
R_p	-	35.5%	-	7.14%
R_{ct}	4.19%	19.2%	6.58%	4.27%
R_{dif}	6.27%	7.90%	2.02%	9.28%

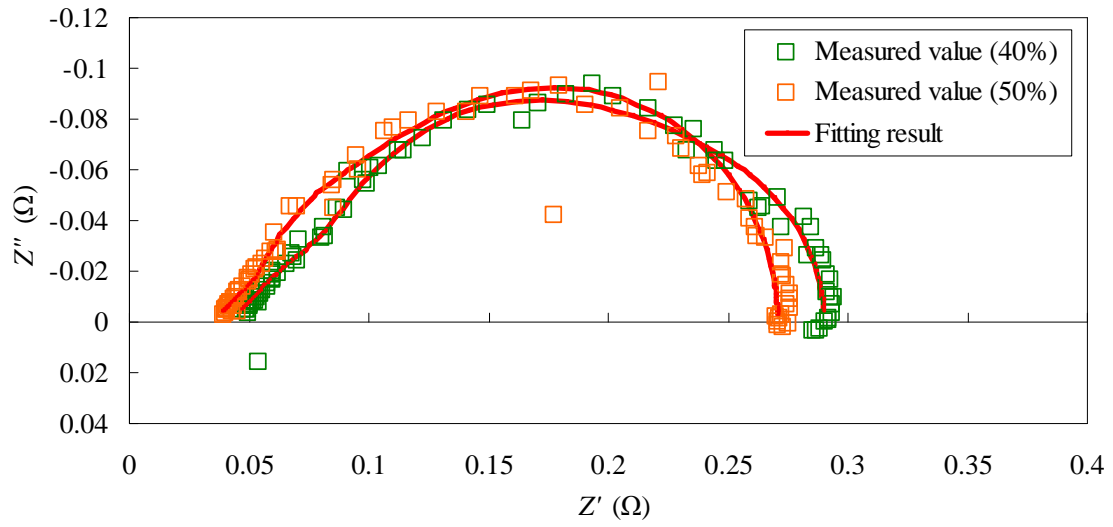


Fig.6.13 Measured Nyquist plots and their fitting curves at 40 and 50% cathode relative humidities.

Table 6.4 Error ratios of the resistances obtained by the CNLS fitting at 40 and 50% cathode relative humidities.

R.H.	40%		50%	
	Conv.	TLM.	Conv.	TLM.
R_{ohm}	1.14%	0.99%	1.03%	1.10%
R_p	-	4.79%	-	17.9%
R_{ct}	5.71%	1.62%	5.13%	3.46%
R_{dif}	1.78%	0.012%	1.32%	10.4%

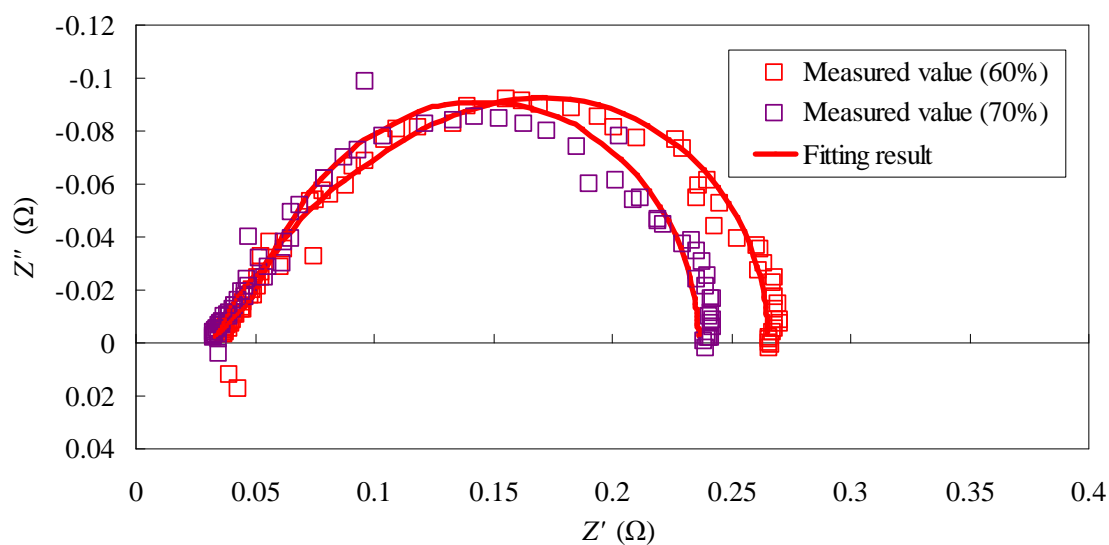


Fig.6.14 Measured Nyquist plots and their fitting curves at 60 and 70% cathode relative humidities.

Table 6.5 Error ratios of the resistances obtained by the CNLS fitting at 60 and 70% cathode relative humidities.

R.H.	60%		70%	
	Conv.	TLM.	Conv.	TLM.
R_{ohm}	1.46%	1.20%	1.02%	1.97%
R_p	-	16.7%	-	81.1%
R_{ct}	8.30%	3.05%	5.29%	1.05%
R_{dif}	2.00%	9.39%	1.14%	5.49%

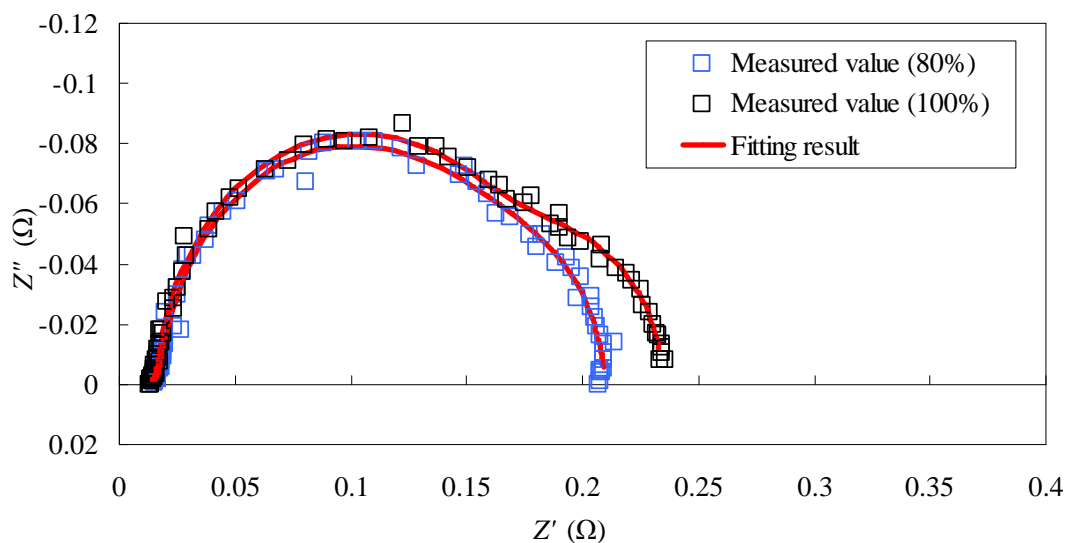


Fig.6.15 Measured Nyquist plots and their fitting curves at 80 and 100% cathode relative humidities.

Table 6.6 Error ratios of the resistances obtained by the CNLS fitting at 80 and 100% cathode relative humidities.

R.H.	80%		100%	
	Conv.	TLM.	Conv.	TLM.
R_{ohm}	1.44%	1.63%	0.90%	1.29%
R_p	-	22.4%	-	19.6%
R_{ct}	10.3%	2.69%	3.87%	1.52%
R_{dif}	1.14%	6.69%	6.64%	3.44%

図 6.16 にフィッティングにより得られた各抵抗値を示す。 R_{ohm} と R_p は相対湿度を低下させるにつれて増大し相対湿度が増加すると減少し、 R_{ohm} は一定値に収束し R_p はゼロに近くなっている。このようにカソード相対湿度が大きくなるとオーム抵抗やプロトン伝導抵抗が小さくなるのは MEA の含水量が増加しイオン伝導性が高くなったからであると考えられる。 R_{dif} は無加湿条件の時に最大値を取る。加湿度を大きくするにつれてその値は小さくなっていくが、相対湿度 70% で最小値をとった後再び大きくなる傾向が認められる。加湿度を小さくすると酸素のイオノマーに対する透過抵抗が増大する。一方、加湿度が大きくなるとフラッディングにより酸素の供給が阻害され抵抗値が大きくなったものと考えられる。 R_{ct} は無加湿条件の時にやや大きく、その他の湿度ではあまり大きな変化を示さないことがわかる。

また、モデルの妥当性を示すためにフィッティングにより得られたオーム抵抗とプロトン伝導抵抗の湿度依存性のプロファイルが一般的な電解質膜の湿度依存性のプロファイルと相似となるかを検討した。一般的な電解質膜の抵抗はイオン伝導度と膜厚に依存する。イオン伝導度 σ は Springer らの式⁽¹⁰²⁾を用いて以下のように表される。

$$\sigma = (0.00514\lambda_m - 0.00326) \times \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (6.1)$$

ここで λ_m は膜の含水量である。 λ_m は水の活量 ξ の関数として以下の式で与えられる⁽¹⁰³⁾。

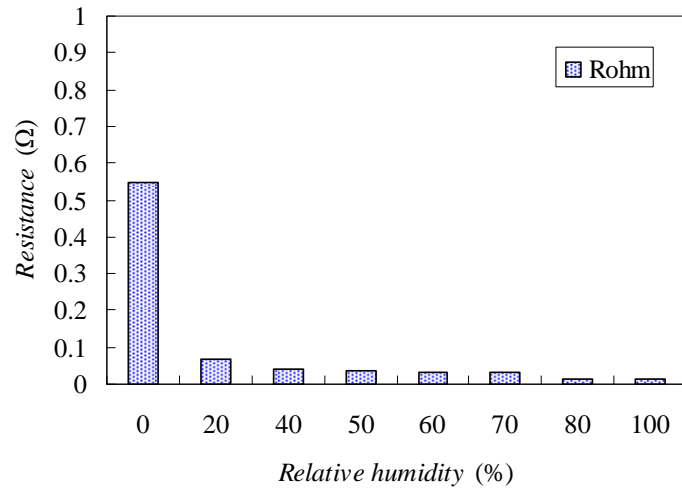
$$\begin{aligned} \lambda_m &= 0.043 + 17.8\xi - 39.8\xi^2 + 36.0\xi^3 \quad (\xi \leq 1) \\ \lambda_m &= 14.1 + 1.4(\xi - 1) \quad (\xi > 1) \end{aligned} \quad (6.2)$$

式(6.1)と式(6.2)より σ を求めることができる。電解質膜 R_{mem} の抵抗は

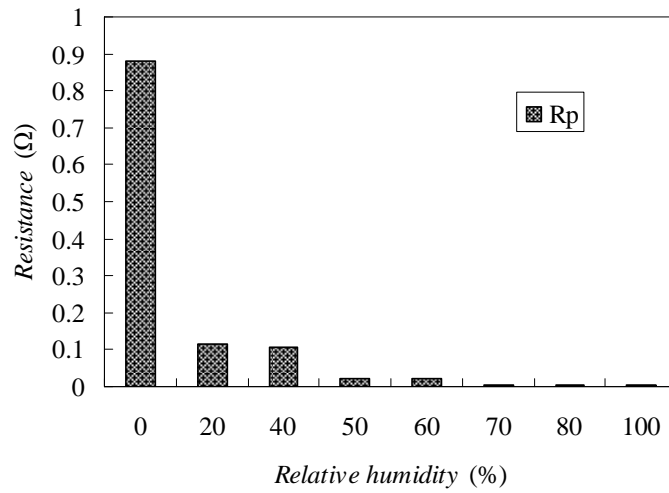
$$R_{mem} = \frac{t_m}{\sigma} \quad (6.3)$$

と表される⁽¹⁰⁴⁾。ここで t_m は膜厚である。

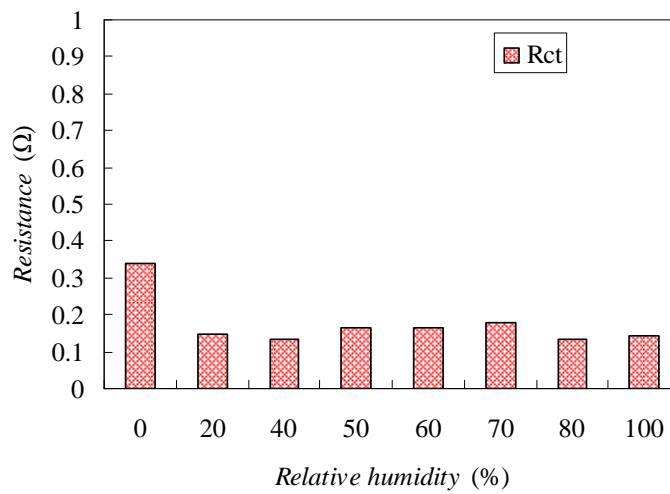
今回は水の活量 ξ をカソード供給ガス相対湿度として計算した。なお、無加湿条件における水の活量は 0.05 とした。図 6.17 に示す、計算により求めた電解質膜の湿度依存性のプロファイルは図 6.16 に示した R_{ohm} や R_p の湿度依存性に酷似しており、このことから伝送線モデルによるフィッティングの妥当性が確認できる。なお実測値と計算値が一致していないのは水の活量を相対湿度としたことや式が Nafion®膜により求めた式であることが要因と考えられる。



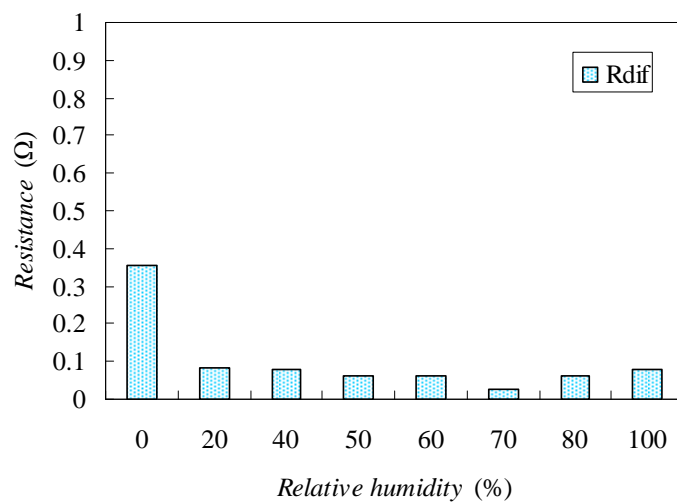
(a) Ohmic resistance



(b) Proton transport resistance through ionomer



(c) Charge transfer resistance



(d) Diffusion resistance

Fig.6.16 Humidity dependence of each resistances.

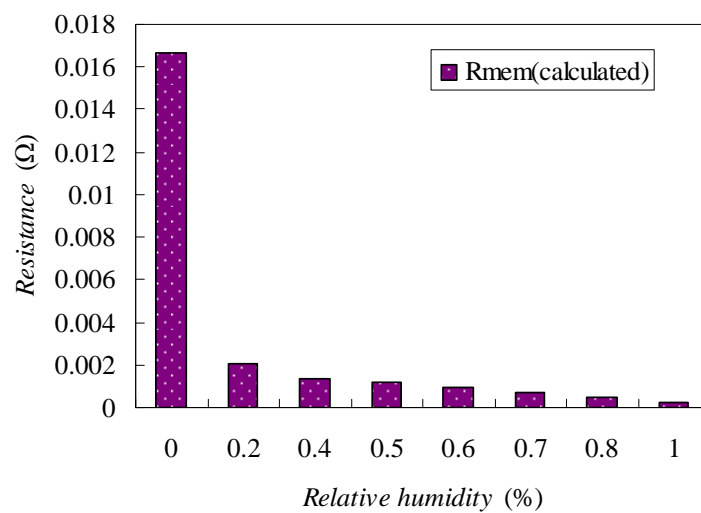


Fig.6.17 Effect of humidification level on calculated membrane resistance using eq.(6.1), (6.2), and (6.3).

6.3.2.3 各抵抗と過電圧の関係

伝送線モデルでは図6.8の赤枠で示した箇所が n_{TML} 回繰り返されることを考慮すると各抵抗と容量成分は以下の式で表される。したがって、各抵抗及び容量成分は

$$R_p = n_{TML} R_{p,i} \quad (6.4)$$

$$R_{ct} = \frac{R_{ct,i}}{n_{TML}} \quad (6.5)$$

$$C_{ct} = n_{TML} C_{ct,i} \quad (6.6)$$

となる。

図6.8の等価回路の全インピーダンス Z_{all} は以下で示す式で表すことができる⁽⁹⁵⁾。

$$Z_{all} = R_{ohm} + \sqrt{R_p Z_{ct}} \coth \left(\sqrt{\frac{R_p}{Z_{ct}}} \right) + Z_{dif} \quad (6.7)$$

ここで、

$$Z_{ct} = \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_{ct}} \quad (6.8)$$

である。

さらに、第3章で示したとおり、拡散のインピーダンス（ワールブルグインピーダンス）は以下の式で与えられる。

$$Z_{dif} = R_{dif} \frac{\tanh \sqrt{\tau j\omega}}{\sqrt{\tau j\omega}} \quad (6.9)$$

τ は時定数、 D は拡散係数である。ここで $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$ であることを考慮すると式(6.7)は

$$Z_{all} = R_{ohm} + Z_{ct} + \frac{R_p}{3} + \dots + Z_{dif} \quad (6.10)$$

と書ける。また $\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \dots$ であることを考慮すれば式(6.10)は

$$Z_{all} = R_{ohm} + Z_{ct} + \frac{R_p}{3} + \dots + R_{dif} - \dots \quad (6.11)$$

となる。したがって、 $\omega \rightarrow 0$ の時の Z_{all} の値、すなわち総抵抗は、3乗以上の項は微小であり、無視できることを考慮して

$$Z_{all, \omega \rightarrow 0} = R_{ohm} + \frac{R_p}{3} + R_{ct} + R_{dif} \quad (6.12)$$

と表現される. 式(6.12)において右辺の第2項までが IR 抵抗を示し, 第3項が活性化抵抗を示す. 第4項は拡散抵抗を示す. したがって各過電圧と抵抗の値には以下の関係式が成り立つ.

$$\eta_{IR} = (R_{ohm} + \frac{R_p}{3})I \quad (6.13)$$

$$\eta_{CA} = \int R_{ct} dI \quad (6.14)$$

$$\eta_{CC} = \int R_{dif} dI \quad (6.15)$$

6.3.2.4 流路形状の違いが各抵抗に及ぼす影響

図 6.18~6.20 に各電流密度において得られたナイキスト線図とそれに対する伝送線モデルによるフィッティングカーブを示す。フィッティングカーブからフィッティングが可能であることが明確である。図 6.21 にサーペンタイン、対向楕形、ハイブリッド流路を用いた各場合でオーム抵抗 R_{ohm} 、プロトン伝導抵抗 R_p 、電荷移動抵抗 R_{ct} 、及び拡散抵抗 R_{dif} の各値をフィッティングにより求めた結果を示す。図 6.21 よりすべての抵抗がサーペンタイン流路、対向楕形流路、サーペンタインハイブリッド流路の順に低下することが認められる。また、各流路において R_{ohm} 及び R_p の違いが最も顕著であり R_{ohm} より R_p の方が大きな値を示している。一方で式(6.13)より IR 過電圧として評価した場合、 R_{ohm} の方が主要な損失要因であることがわかる。 R_{ohm} 及び R_p がサーペンタイン流路で最も大きいのはサーペンタイン流路が他の流路に比べ高分子膜の乾燥が進行しやすいためと考えられる。対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路を用いたときは高分子膜の乾燥が抑制されている。これは図 6.22 に示すように対向楕形流路構造が供給する反応ガスを反応部分に均一に供給することのできる構造であり、その結果酸素濃度が反応部ではほぼ均一となり、電流密度分布や水分分布が均一となるからであると考えられる⁽¹⁰⁵⁾。サーペンタイン流路の場合は上流部から下流部に向かって酸素濃度分布を生じる構造であるため電流分布及び水分分布が不均一となる⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾。図 6.22 に示すように上流側が酸素濃度の高い状態となっており、主に発電は上流部分で起こっているものと推察される。その結果、サーペンタイン流路の含水状態は対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路と比較して悪化したと考えられる。サーペンタイン流路の R_p は対向楕形流路の約 1.7 倍、サーペンタインハイブリッド流路の約 2.5 倍である。対向楕形流路と比較してサーペンタインハイブリッド流路の抵抗値が低くなった原因として、サーペンタインハイブリッド流路は図 6.23 に示すように低圧流路にサーペンタイン流路を持っており、この流路を水蒸気を含んだ未反応ガスが流れることにより触媒層の広い範囲に水分を供給できるためであると推察できる。

低電流密度域では R_{ohm} と R_p が支配的であるが、高電流密度域では R_{ct} と R_{dif} が増大している。これは生成水が電流密度と共に増え、その結果触媒層への酸素の供給を妨げられた結果と考えられる。

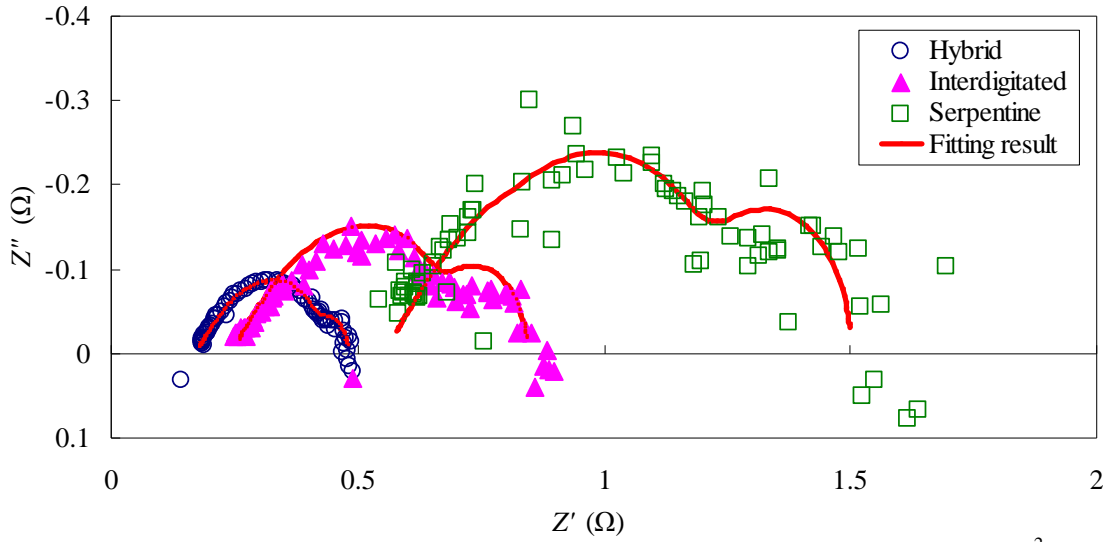


Fig.6.18 Nyquist plots and their fitting curves with the three flow channels at $0.1\text{A}/\text{cm}^2$.

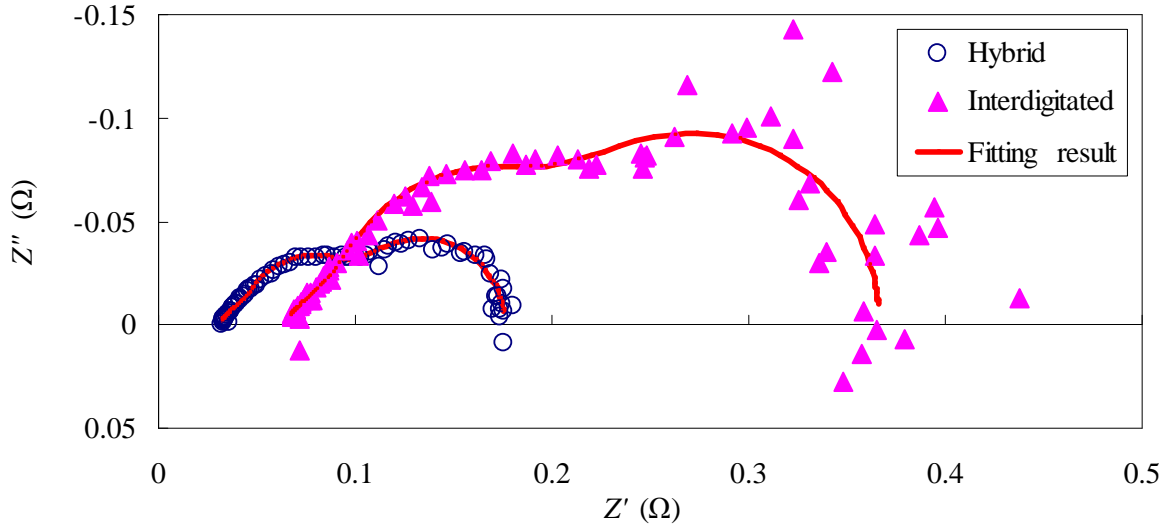


Fig.6.19 Nyquist plots and their fitting curves with the two flow channels at $0.3\text{A}/\text{cm}^2$.

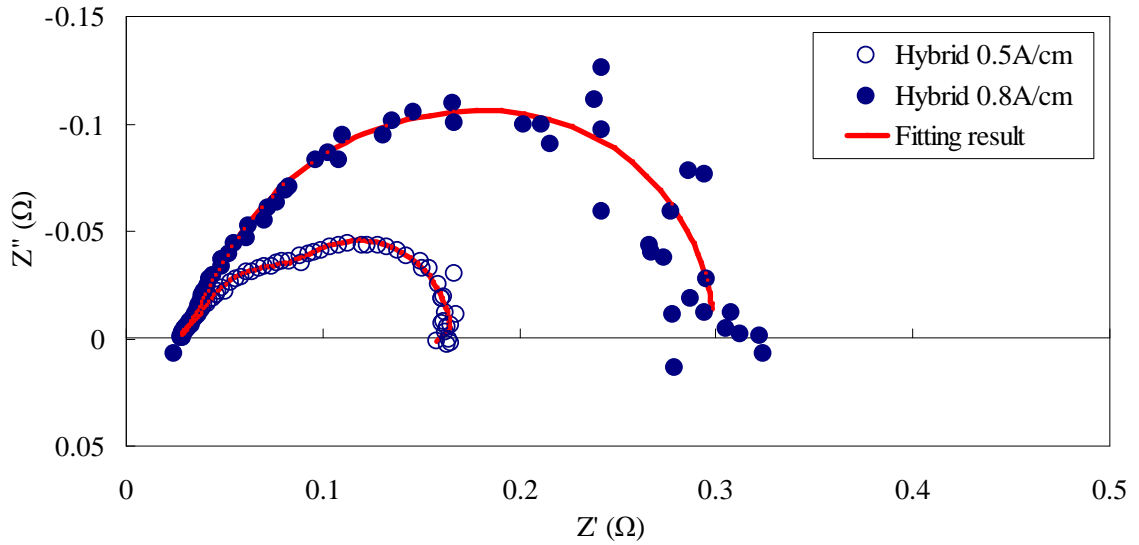
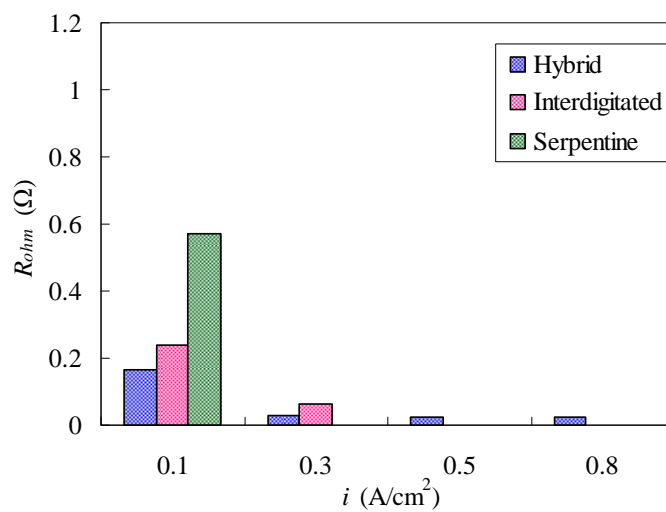
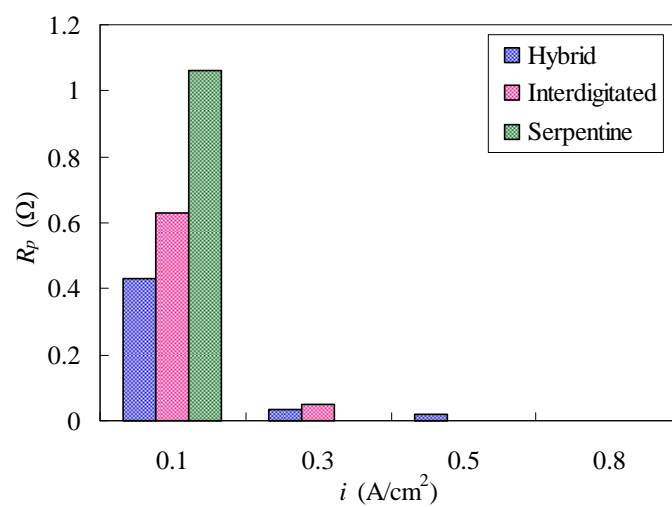


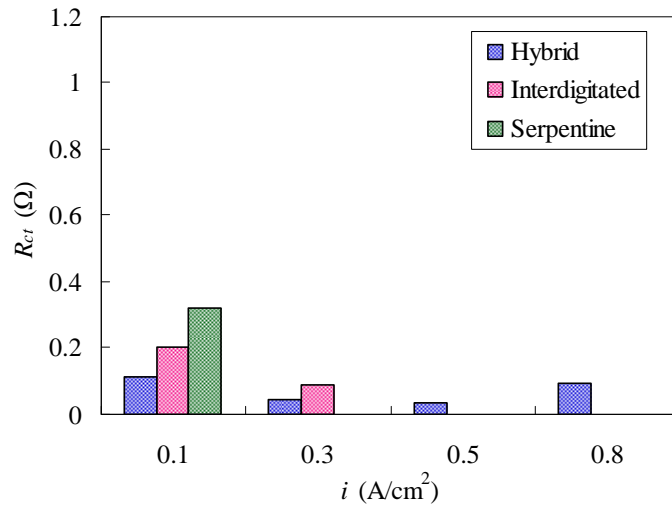
Fig.6.20 Nyquist plots and their fitting curves with the serpentine hybrid flow channels at 0.5 and $0.8\text{A}/\text{cm}^2$.



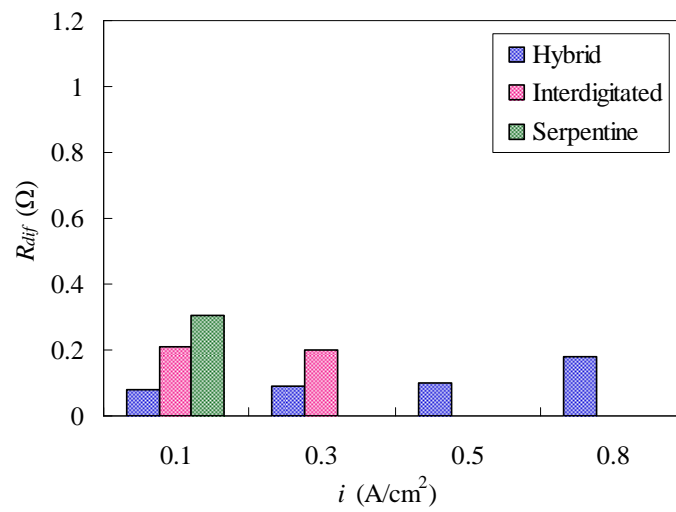
(a) Ohmic resistance



(b) Proton transport resistance through ionomer

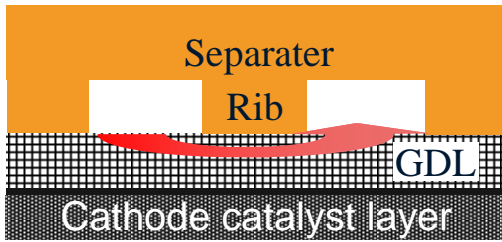
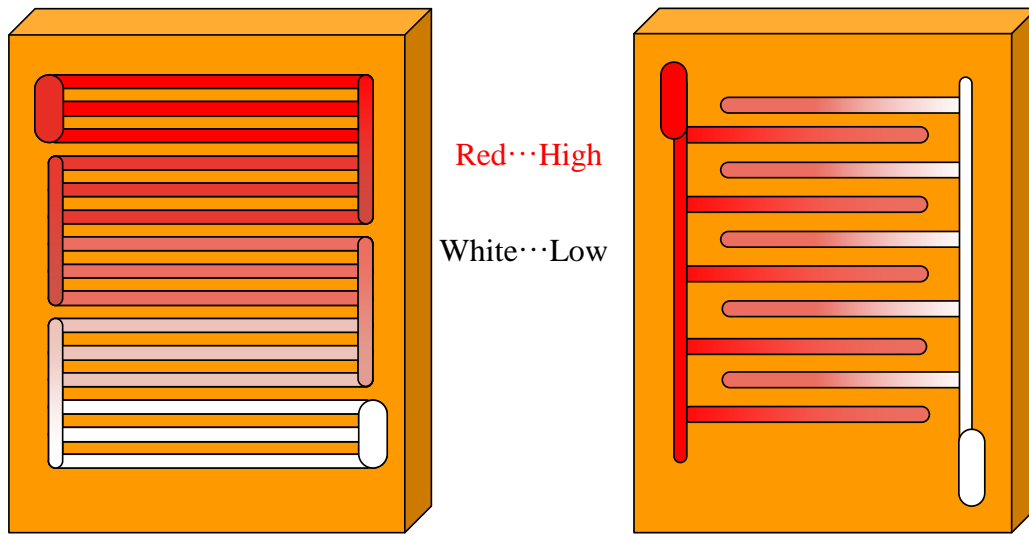


(c) Charge transfer resistance

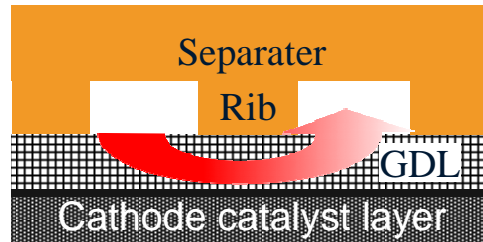


(d) Diffusion resistance

Fig.6.21 Resistances for the three flow channels at each current densities.

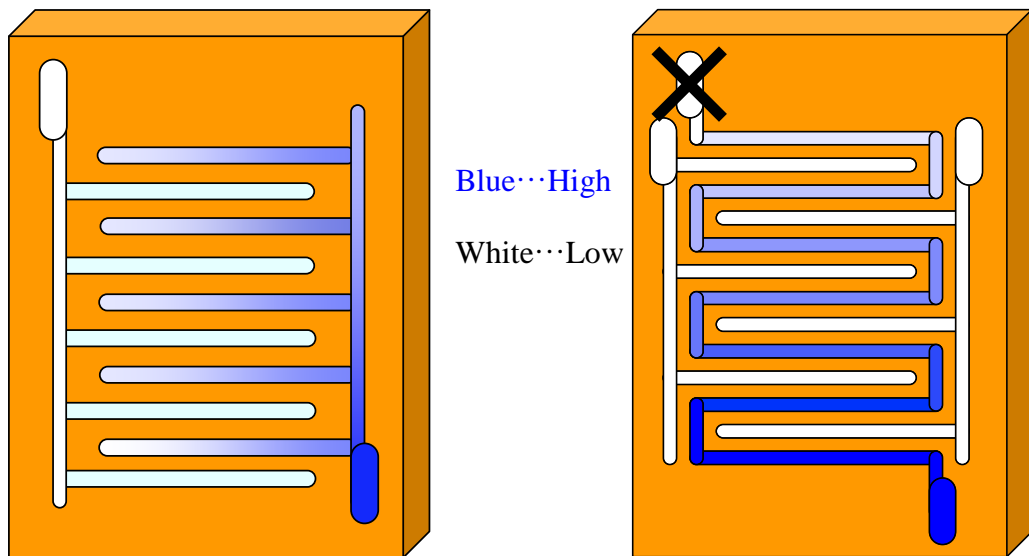


(a) Serpentine flow channel



(b) Interdigitated flow channel

Fig.6.22 Comparison of the oxygen concentration distribution between the serpentine and the interdigitated flow channels.



(a) Interdigitated flow channel

(b) Serpentine hybrid flow channel

Fig.6.23 Comparison of the vapor concentration distribution between the interdigitated and the serpentine hybrid flow channels.

6.4 結言

サーペンタイン流路，対向楕形流路，並びにサーペンタインハイブリッド流路を用いてカソード無加湿運転における発電性能を調べた結果，以下の知見を得た．

- (1) サーペンタインハイブリッド流路はカソード無加湿条件下において従来形流路よりも高い発電性能を示す．
- (2) 伝送線モデルを用いて交流インピーダンス解析により，オーム抵抗，プロトン伝導抵抗，電荷移動抵抗，及び拡散抵抗の値を求めた．3流路におけるプロトン伝導抵抗の値を比較すると，サーペンタイン流路，対向楕形流路，サーペンタインハイブリッド流路の順に低下している．サーペンタイン流路の場合，上流から下流への流れに伴って酸素濃度が薄くなるのに対し，楕形構造を持つ対向楕形流路やサーペンタインハイブリッド流路では酸素濃度の面方向での濃度差が小さくなり面方向における電流及び水分布が均一化され，発電性能が向上したものと考えられる．
- (3) 対向楕形流路よりもサーペンタインハイブリッド流路が低いオーム抵抗及びプロトン伝導抵抗を示したのは，サーペンタインハイブリッド流路が低圧流路としてサーペンタイン構造を有しており，それを通過する水蒸気を含んだガスが MEA を潤したためであると考えられる．

第7章 両極無加湿運転における発電性能

7.1 はじめに

前章ではカソード無加湿条件においてサーペンタインハイブリッド流路が従来形流路より高い発電性能を示すことを明らかにした。本章ではカソードのみならず、アノードも加湿器を使用しない両極無加湿運転における発電性能について検討した。

7.2 実験条件

表 7.1 に実験条件を示す。PEFC の運転条件はアノード、カソード共に反応ガスをバブラーを通さずに、直接セルに供給する無加湿条件とした。また、水素利用率は 70%、空気利用率は 50%とした。セル温度は 75°Cで、背圧は付与していない。使用した MEA と GDL は第 2 章に示したものである。以下の実験では定電流試験（電流密度 0.5A/cm²）を行い、電流遮断法により IR 過電圧を測定し MEA のドライアップの度合いを評価した。

Table 7.1 Experimental conditions.

Cell temperature (°C)	75
Anode humidification	Without humidification
Cathode humidification	Without humidification
Anode utilization rate (%)	70
Cathode utilization rate (%)	50
Anode GDL	24BA (without MPL)
Cathode GDL	24BC (with MPL)
MEA	PRIMEA5580
Active area (cm ²)	4.2

7.3 水バランス解析

無加湿運転においてはセルに供給される水分（生成水）を適切に利用することが重要である。そこで水バランス解析によりセル内の水分移動量を検討した。

水バランス解析法において考慮すべき水分は図7.1に示すように①アノード加湿器によりセル内部に流入する水、②カソード加湿器によりセル内部に流入する水、③電気化学反応により生成する水、④アノード出口から流出する水、⑤カソード出口から流出する水、⑥電気浸透によりアノードからカソードへと流出する水、⑦逆拡散によりカソードからアノードへと流入する水の7種類である。このうち、①、②、④、⑤の水の量は第2章に示した温湿度センサをセルの両極の入口、出口の計4箇所に設置することで得ることができる。③は電気化学反応式により決定される。⑥と⑦に関しては直接的な測定が不可能であり今回の水バランス解析には利用していない。

①はアノードへ供給する水素の流量とバブラーの設定温度、水素供給圧力から求めることができる。①の質量流量 $w_{an,in}$ (g/min) は次式で表すことができる。

$$w_{an,in} = \frac{P_{mfc} q_{H_2,mfc}}{R_G T_{mfc}} \times \frac{P_{vapor}}{P_{an,in} - P_{vapor}} \times 18 \quad (7.1)$$

ここで P_{mfc} は使用するマスフローコントローラーの設計諸元圧力である。これは通常 1atm に設定してある。 $q_{H_2,mfc}$ はマスフローコントローラーに入力する流量値である。

T_{mfc} は各マスフローコントローラーに設定してある標準温度である。したがって、この計算式を使用する際はマスフローコントローラーの標準温度を確認しておくことが重要である。式(7.1)の右辺第1項は流入する水素のモル流量を示す。第2項は水蒸気の方圧比を示す。第3項は水の分子量を表す。ここで P_{vapor} は水蒸気圧である。 $P_{an,in}$ は水素供給圧力である。 P_{vapor} は Wagner の式⁽¹⁰⁷⁾により以下のように求められる。

$$\ln \left(\frac{P_{vapor}}{p_c} \right) = \frac{T_c}{T_{dew}} \left(-7.76451 \lambda_w + 1.45838 \lambda_w^{1.5} - 2.7758 \lambda_w^3 - 1.23303 \lambda_w^6 \right) \quad (7.2)$$

ここで $p_c = 22120$ (kPa), $T_c = 647.3$ (K), $\lambda_w = 1 - T_{dew}/T_c$ である。②のカソード加湿器から供給される水分量も同様に計算でき、

$$w_{ca,in} = \frac{P_{mfc} q_{air,mfc}}{R_G T_{mfc}} \times \frac{P_{vapor}}{P_{ca,in} - P_{vapor}} \times 18 \quad (7.3)$$

と表される。

③のアノード出口からの流出水量は①と同様に計算で求めることができる。③の質量流量 $w_{an,out}$ (g/min) は次式で与えられる。

$$w_{an,out} = \left(\frac{P_{mfc} q_{H_2,mfc}}{R_G T_{mfc}} - \frac{I}{2F} \right) \times \frac{P_{vapor}}{P_{an,out} - P_{vapor}} \times 18 \quad (7.4)$$

この式中の P_{vapor} も式(7.2)を用いて求めることができる。④のカソード出口からの流出水量も同様に次式で与えられる。

$$W_{ca,out} = \left(\frac{P_{mfc} q_{air,mfc}}{R_G T_{mfc}} - \frac{I}{4F} \right) \times \frac{P_{vapor}}{P_{ca,in} - P_{vapor}} \times 18 \quad (7.5)$$

生成水量 w_{prod} は

$$w_{prod} = \frac{I}{2F} \times 18 \quad (7.6)$$

である。

セルが定常状態で運転されている場合、流入する水の量と生成水量の和は流出する水の量と等しくなる。したがって以下の式が成り立つ。

$$W_{an,in} + W_{ca,in} + W_{prod} = W_{an,out} + W_{ca,out} \quad (7.7)$$

アノードからカソードへの水分移動量は前述の①と④の差として、以下の式で表される。

$$W_{a \rightarrow c} = W_{an,in} - W_{an,out} \quad (7.8)$$

また、②、③、⑤からも同様に表現できる。

$$W_{a \rightarrow c} = W_{ca,out} - W_{ca,in} - W_{prod} \quad (7.9)$$

測定により得られた結果が式(7.7)を満たす時、式(7.8)と式(7.9)で求めた値は同じとなるはずである。しかしながら本研究ではセルから液水で排出される水は温湿度センサで検知できないことが原因で式(7.7)が成り立たなかった。したがって式(7.8)と式(7.9)の平均値を取ることによってアノードからカソードへの水分移動量を評価した。加えて、この値を移動するプロトンの数で割ると逆拡散を考慮した見かけの電気浸透係数 λ を求めることができる。

$$\lambda = \frac{I}{F} \bar{w}_{a \rightarrow c} \quad (7.10)$$

両極無加湿運転の場合、前章に示したアノード加湿、カソード無加湿の場合とは異なりセルへの水分供給源は生成水のみである。さらに、生成水はカソード側で発生するのでカソード側に比べ、アノード側のほうが乾燥しやすいと考えられる。アノード側の乾燥を防ぐにはカソードにおける電気化学反応による生成水をアノードへ逆拡散させることが重要である。なお、両極無加湿運転においてはカソードからアノードへの水分移動が生じると考えられる。したがって λ の値が負となると考えられる。本章における式(7.7)による水バランス計算から求めた誤差は発電状態を維持できたものに関しては+5%以内に収まっている。

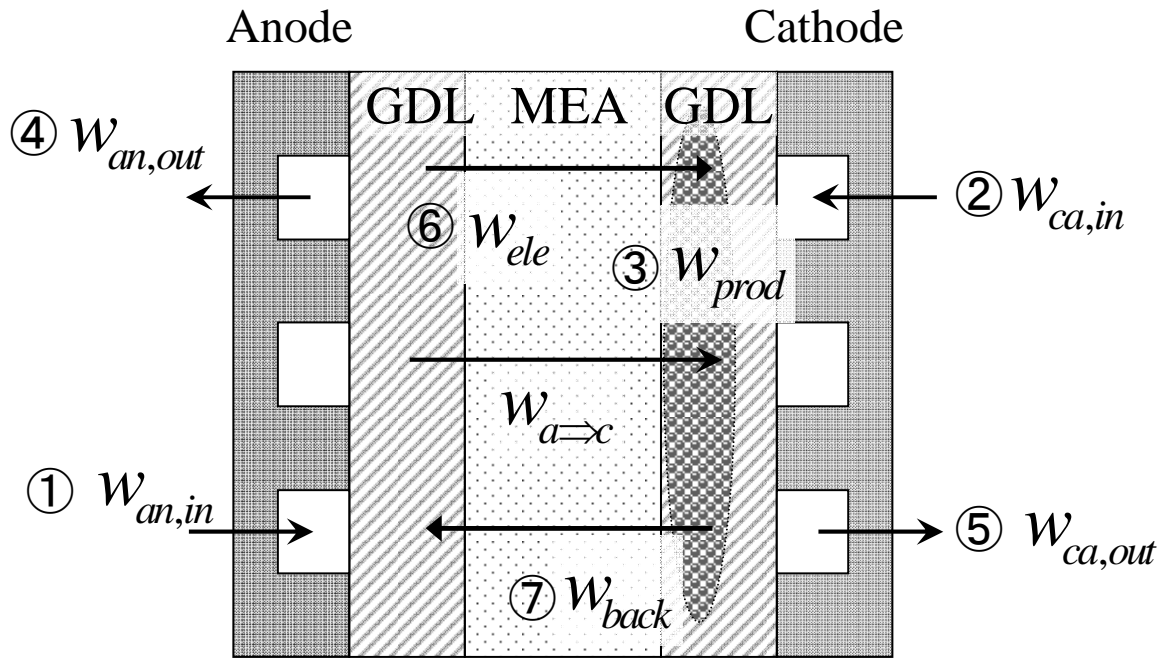


Fig.7.1 Schematic diagram of water balance in a PEFC.

7.4 結果と考察

7.4.1 サーペンタインハイブリッド流路

第6章で示したようにカソード無加湿条件において最も高い性能を示したサーペンタインハイブリッド流路をアノード及びカソードセパレータに用いて負荷電流は $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 一定の定電流試験を行った。出力電圧、IR 過電圧、アノード出口湿度及びカソード出口湿度の経時変化を図 7.2 及び図 7.3 に示す。試験開始から約 2000 秒経過した後は、出力電圧、IR 過電圧、出口ガス相対湿度の各値に変化はほとんど認められず定常状態となっている。定常状態となった後の1時間あたりの出力電圧の変化は+0.2%であった。電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ における出力電圧は 0.50V 、IR 過電圧は 0.08V であった。アノード出口相対湿度は 17%であり、カソード出口湿度の 49%に比べて低い値となった。電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ という比較的高い電流密度により電気浸透水が多く、アノードからカソードへの水分が移動したため、MEA のドライアップは主としてアノード側で起こっているものと推察できる。以上の結果から両極無加湿運転において IR 過電圧の増大を抑制するためには、カソードガスが持ち去る水分を減少させること、並びにアノード側においてはアノード側へカソード側から逆拡散した水をアノード側で面方向に広げ、MEA の乾燥を抑制することが重要であると考えられる。その方策としての適正なアノード及びカソード流路形状について次節で検討する。

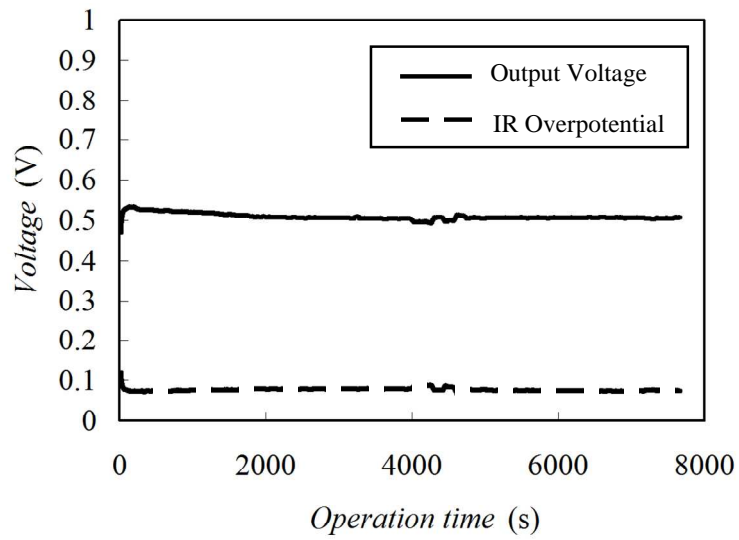


Fig.7.2 PEFC performance obtained with the serpentine hybrid flow channel at anode.

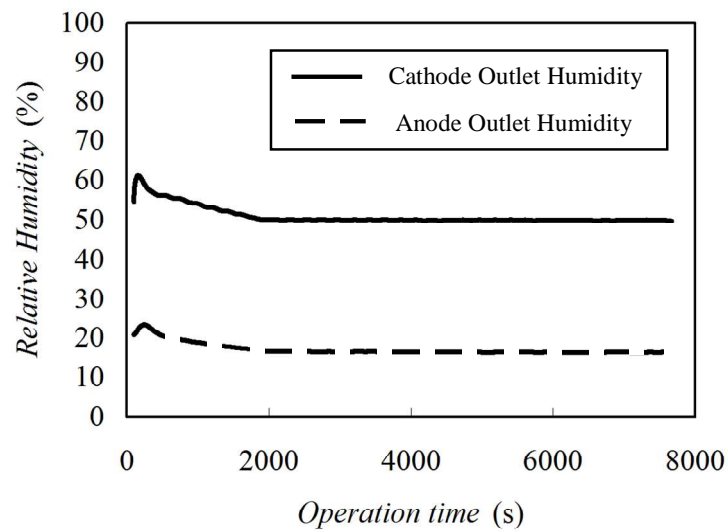


Fig.7.3 Outlet relative humidities of anode and cathode outlet gas obtained with the serpentine hybrid flow channel at anode.

7.4.2 アノード流路形状の影響

カソード側にサーペンタインハイブリッド流路を用い、アノード側にサーペンタインハイブリッド流路、サーペンタイン流路、並びに対向楕形流路を用いた各場合で発電性能を検討した結果を図 7.2~7 に示す。いずれの場合も 7.4.1 節と同様、試験開始から約 2000 秒経過後に定常状態となった。電圧が一定になるまでの時間には±10%程度の変動が認められ、その波形にも多少のばらつきはあるが、電圧経時変化の再現性は十分に確認できた。アノードにサーペンタイン流路を用いた場合、図 7.4 に示すように出力電圧が 0.61V、IR 過電圧が 0.07V となりアノード側流路にサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合よりも高い発電性能を示している。図 7.4 の電圧波形にうねりが認められる。これはセル内部の水分が周期的に蓄積・排出することにより MEA の湿潤状態が変化して、IR 過電圧が増減したためと推察できる。図 7.5 に両極出口湿度を示す。アノード流路をサーペンタイン流路とするとアノード出口湿度が 35%と、アノード流路にサーペンタインハイブリッド流路を使用した時の約 2 倍となっている。カソード出口湿度は 47%と、アノードにサーペンタインハイブリッド流路を用いた時よりも小さな値となった。対向楕形流路をアノード流路に用いた場合の出力電圧は図 7.6 に示すように 0.53V、IR 過電圧は 0.12V であり、サーペンタイン流路の場合と比較して発電性能が低下している。定常状態に到達後の 1 時間あたりの出力電圧変化は、アノード流路にサーペンタイン流路を用いた場合で+0.02%であるのに対し、対向楕形流路を用いた場合は-2%であり出力電圧が単調に減少する結果となった。図 7.7 に両極出口湿度を示す。アノード出口湿度は 12%であり、アノード側にサーペンタインハイブリッド流路を用いた時よりも小さな値となった。一方でカソード出口湿度は 50%であり、アノード側にサーペンタインハイブリッド流路を用いた時よりも大きな値となった。

図 7.8 に流路の組み合わせの違いによる出力電圧と IR 過電圧の変化を各々示す。また図 7.9 に出口ガス相対湿度、水バランス計算により求めた見かけの電気浸透係数 λ を示す。アノード側流路にサーペンタイン形流路を用いた場合ではアノード出口湿度が高くなり、 λ の値が-0.098 と小さな値となった。一方、アノード側流路に対向楕形流路並びにサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合はアノード出口湿度が小さくなり、 λ の値はアノード側にサーペンタイン流路を用いた場合よりも大きくなった。アノード流路にサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合の λ の値は-0.006 と負の値となっているものの、対向楕形流路を用いた場合は 0.0003 と正の値となった。これはアノード側に水分が見かけ上、移動していないことを示しており、時間と共に MEA の乾燥が進んでいくものと考えられる。

以上の結果からアノード流路にサーペンタイン流路を用いた場合、カソード側からアノード側へ水移動量が増大し、アノード流路を流れる水分量が増加したと考えられる。その結果、MEA の面全体に生成水が拡散され、ドライアップが抑制されたことで、IR 過電圧の増大を防いで発電性能を向上させることができたものと推察できる。

一方でアノード流路にサーペンタインハイブリッド流路及び対向楕形流路を用いた場合, カソードからアノードへの水分移動量はアノード側にサーペンタイン流路を用いた場合よりも小さく, アノード側にハイブリッド流路を用いた場合と対向楕形流路を用いた場合の間には性能差や水分移動量の差はあまりない. しかしながらアノード流路に対向楕形流路を用いた場合, 出力電圧の時間変化が -2% であることや λ の値が正となることから, MEA が徐々に乾燥しているものと考えられる.

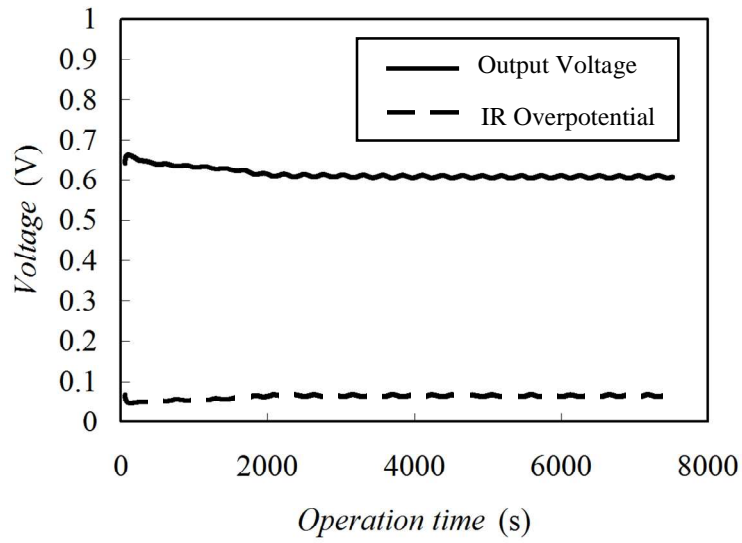


Fig.7.4 PEFC performance obtained with the serpentine flow channel at anode.

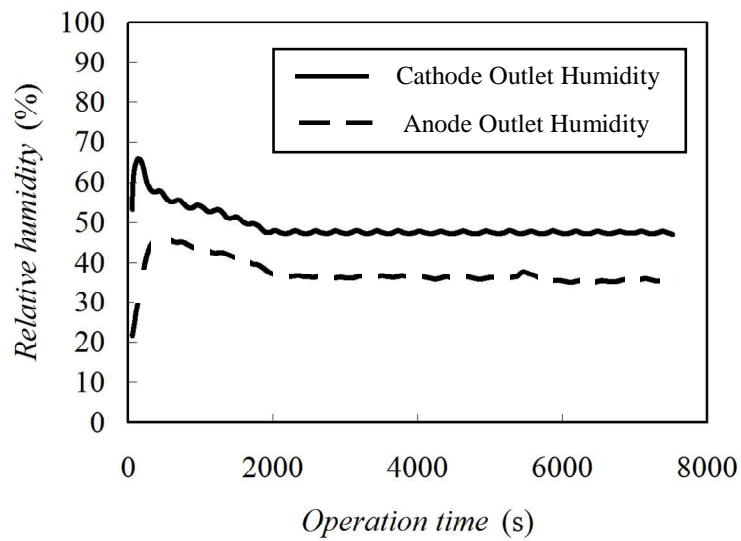


Fig.7.5 Outlet relative humidities of anode and cathode outlet gases obtained with the serpentine flow channel at anode.

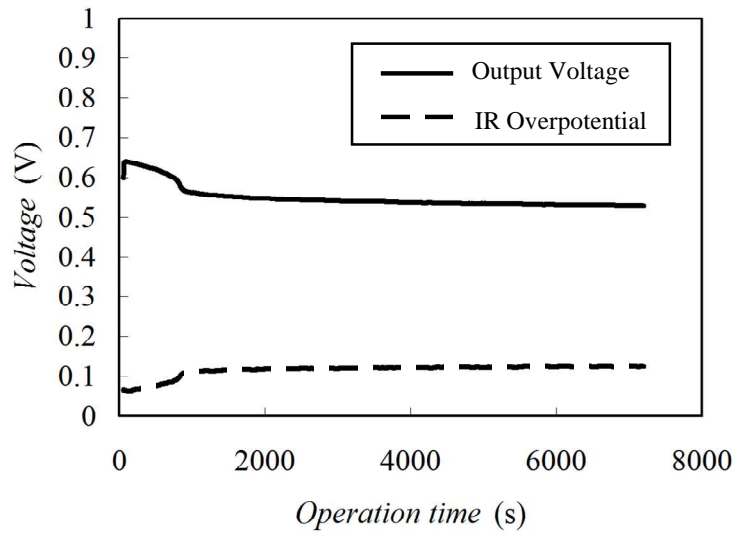


Fig.7.6 PEFC performance obtained with the interdigitated flow channel at anode.

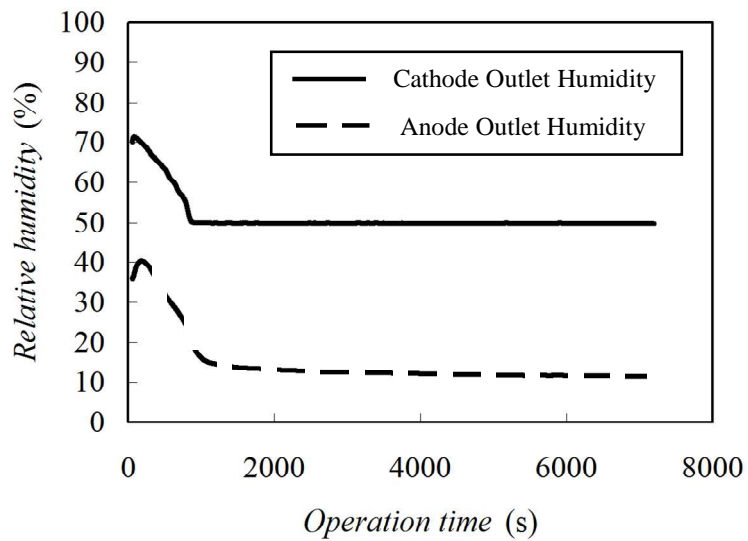
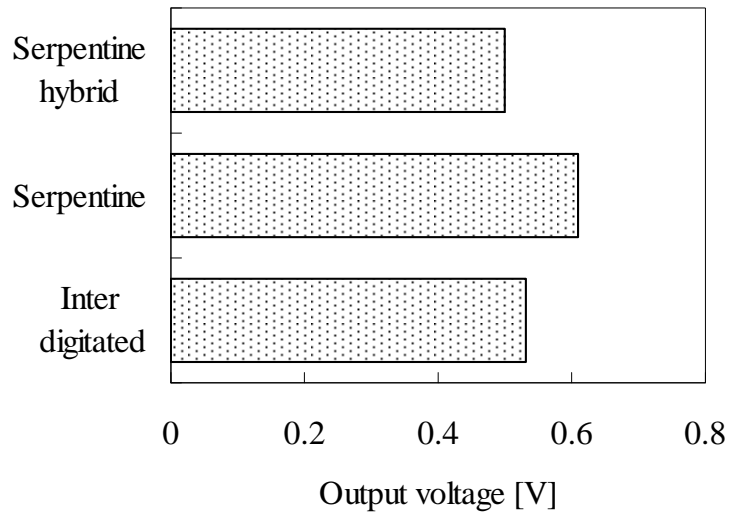
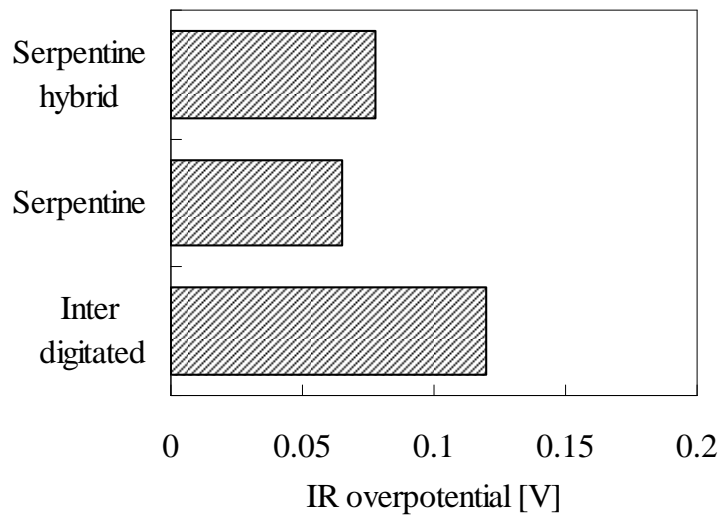


Fig.7.7 Outlet relative humidities of anode and cathode outlet gases obtained with the interdigitated flow channel at anode.

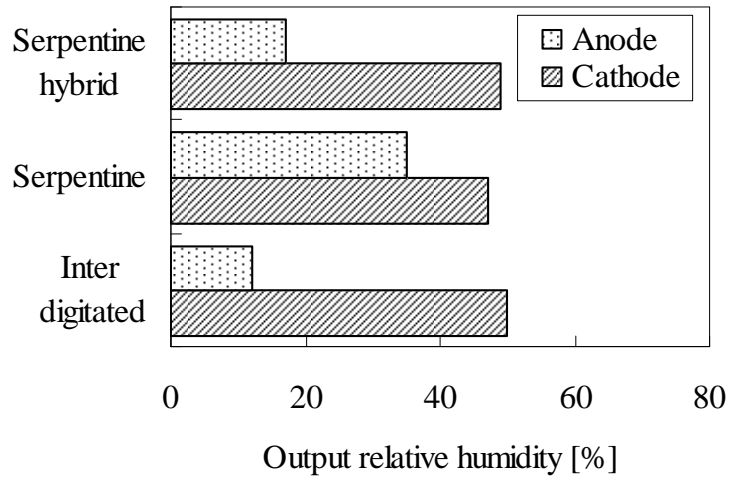


(a) Output voltage

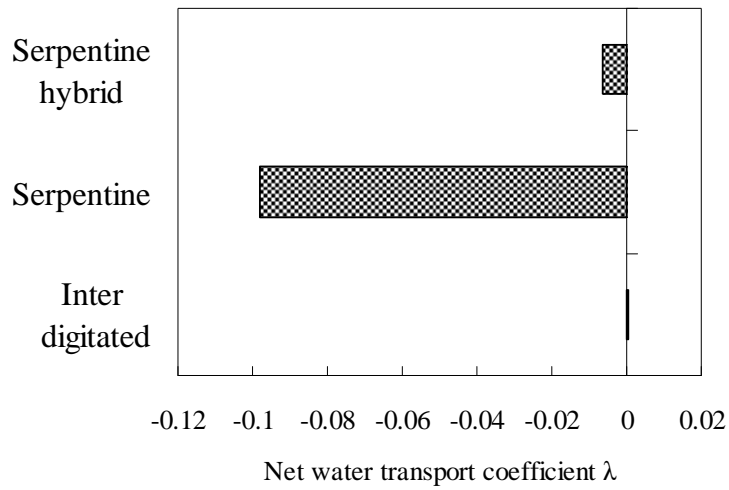


(b) IR overpotential

Fig.7.8 Influence of the anode flow channels on the output voltage and IR overpotential.



(a) Output relative humidity



(b) Net water transport coefficient

Fig.7.9 Influence of the anode flow channels on the relative humidity of the outlet gases and the net water transport coefficient.

7.4.3 カソード流路形状の影響

7.4.2 節で最も安定した高い発電性能を示したサーペンタイン流路をアノード側に用い、カソード側にサーペンタイン流路、対向楕形流路、サーペンタインハイブリッド流路を用いた各場合で発電性能を調べた。図 7.10 にカソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合の出力電圧、並びに IR 過電圧の経時変化を示す。図 7.11 に出口湿度を示す。カソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合、IR 過電圧は増加し、出力電圧は単調に減少して 1560 秒後に運転不能となった。図 7.12 に対向楕形流路を用いた場合の出力電圧と IR 過電圧を示す。図 7.13 にその時の出口湿度を示す。カソード側流路に対向楕形流路を用いた場合、7.4.2 節と同様に約 2000 秒後に変化がほとんど認められず、定常状態となって運転が継続された。またカソード側流路に対向楕形流路を用いた場合、定常状態における 1 時間あたりの出力電圧変化は -1% と若干安定性に劣っていた。

図 7.14 にカソード側流路の組み合わせの違いによる出力電圧と IR 過電圧の変化を各々示す。カソード側にサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合と比較して対向楕形流路を用いた場合の IR 過電圧は大きく、出力電圧は低下している。カソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合の IR 過電圧は増大し、出力電圧が大幅に低下することが認められる。

図 7.15(a) に流路組み合わせの違いによる両極出口湿度の変化を示す。カソード出口湿度の値はサーペンタインハイブリッド流路と対向楕形流路で約 50%、サーペンタイン流路では約 60% となっている。一方、サーペンタインハイブリッド流路と対向楕形流路を用いた場合のアノード湿度は約 35%、サーペンタイン流路では約 5% となり、顕著な違いが認められる。

図 7.15(b) に流路組み合わせの違いによる見かけの電気浸透係数の各値を示す。カソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合については 1500 秒後の値で計算を行った。カソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合は λ が 0.12 と大きな正の値となった。つまり、水分はアノードからカソード側へ移動しており、その結果アノード側のドライアップによる IR 過電圧の増大によってセル電圧が低下し、運転不能に至ったものと考えられる。一方、カソード側に対向楕形流路を用いた場合では λ が -0.004 と負の値となり、カソード側からアノード側へと水分が移動していることがわかる。しかしながらその絶対値は小さく、アノードへと十分な水が移動できずにその結果、出力電圧の安定性が低下したものと考えられる。カソード側にサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合、 λ の値が対向楕形流路の約 30 倍となっている。これはカソード側からアノード側への逆拡散による水移動量が多く、アノードのドライアップ低減に有効であったものと考えられる。以上の結果から、カソードにサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合、カソードからアノードへの逆拡散が促進され、IR 過電圧の増大を抑制できることがわかった。

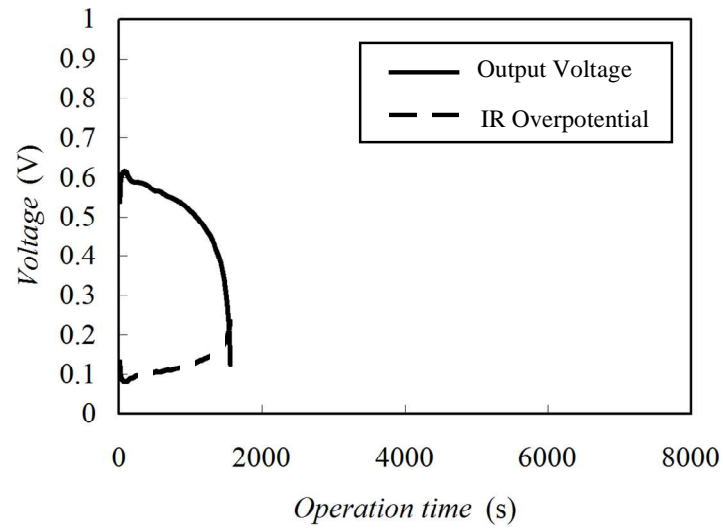


Fig.7.10 PEFC performance obtained with the serpentine flow channel at cathode.

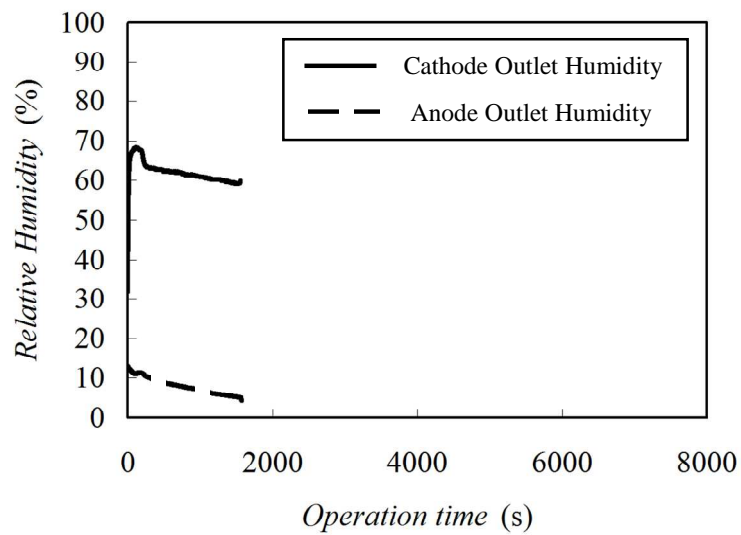


Fig.7.11 Outlet relative humidities of anode and cathode outlet gases obtained with the serpentine flow channel at anode.

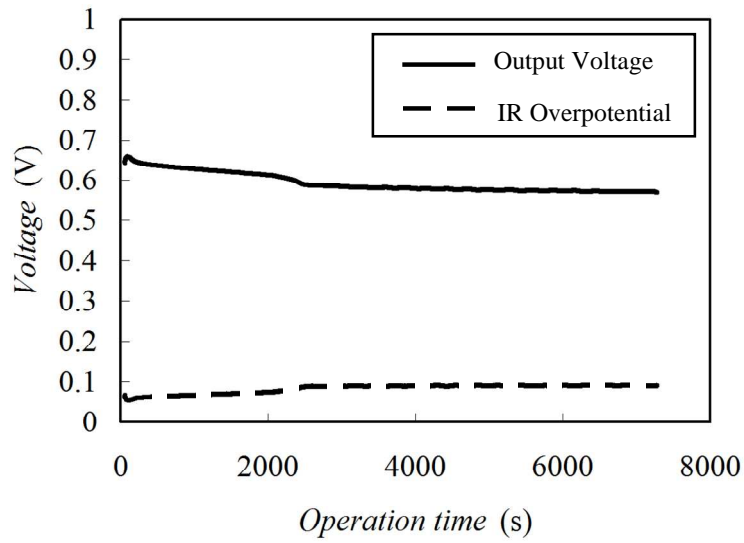


Fig.7.12 PEFC performance obtained with the interdigitated flow channel at cathode.

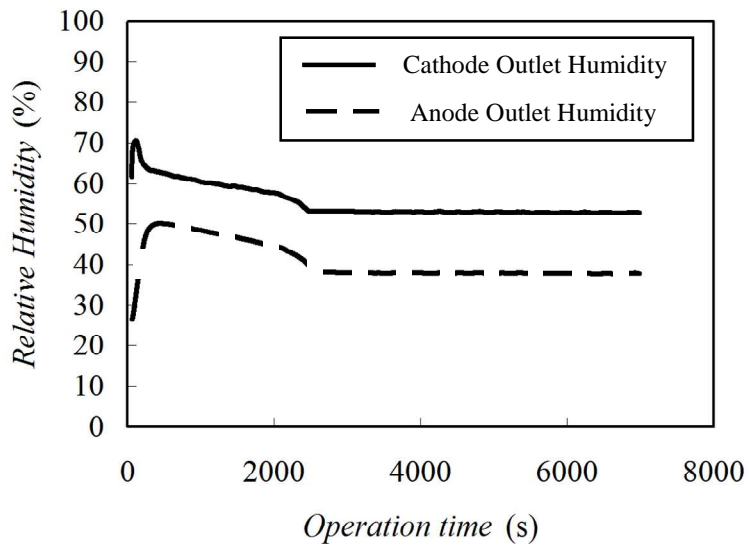
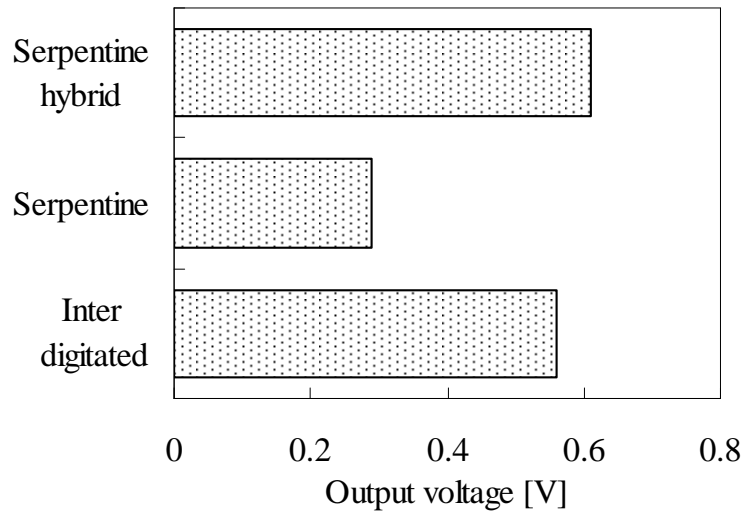
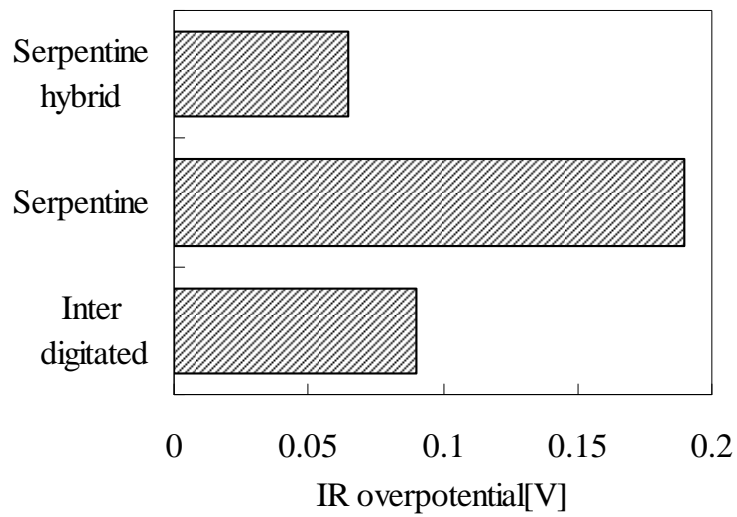


Fig.7.13 Outlet relative humidities of anode and cathode outlet gases obtained with the interdigitated flow channel at anode.

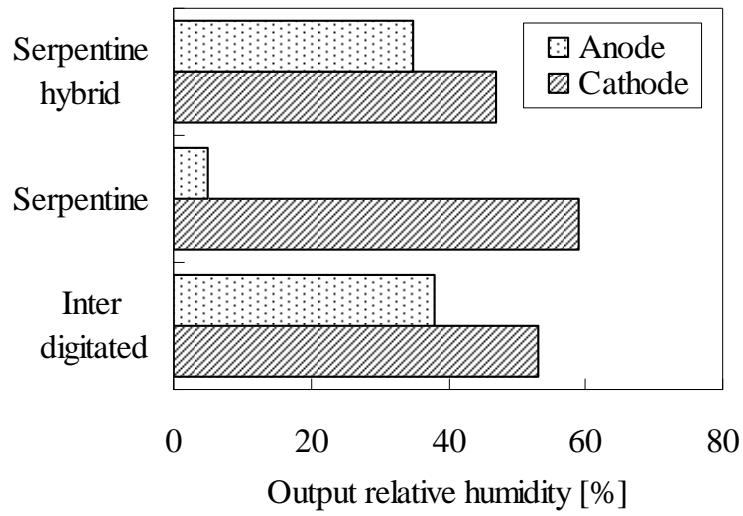


(a) Output voltage

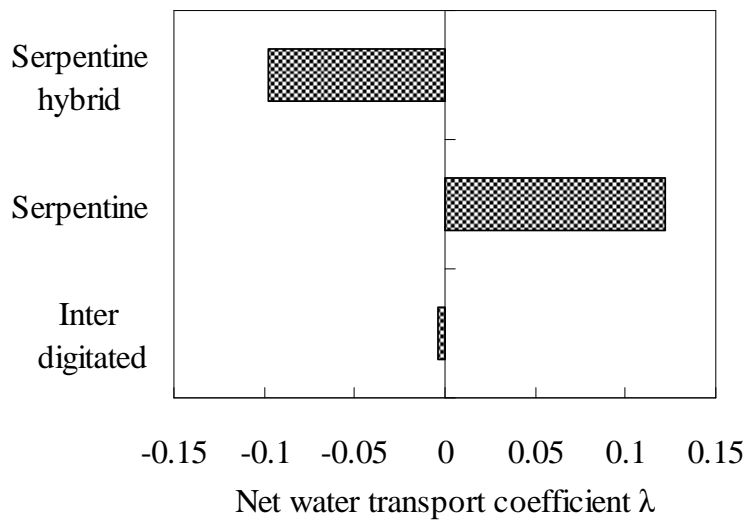


(b) IR overpotential

Fig.7.14 Influence of the anode flow channels on the output voltage and IR overpotential.



(a) Output relative humidity



(b) Net water transport coefficient

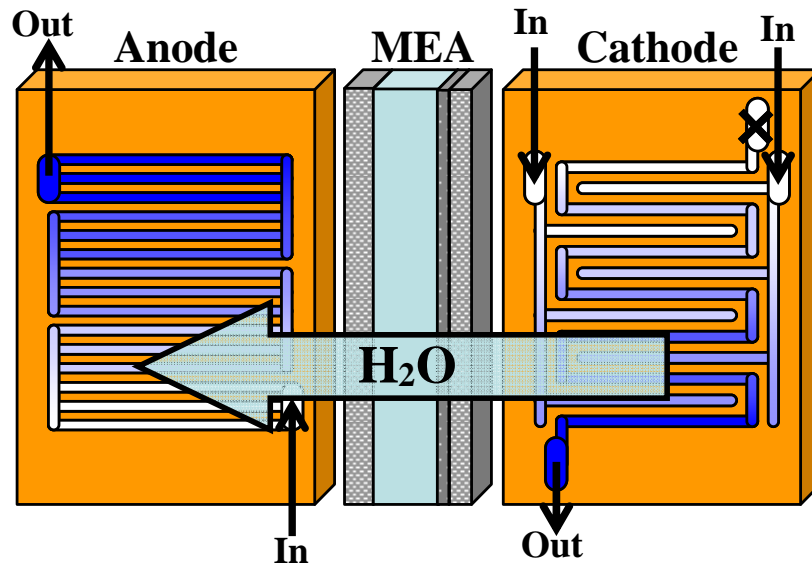
Fig.7.15 Influence of the anode flow channels on the relative humidities of the outlet gases and the net water transport coefficient.

7.4.4 流路形状と水バランス

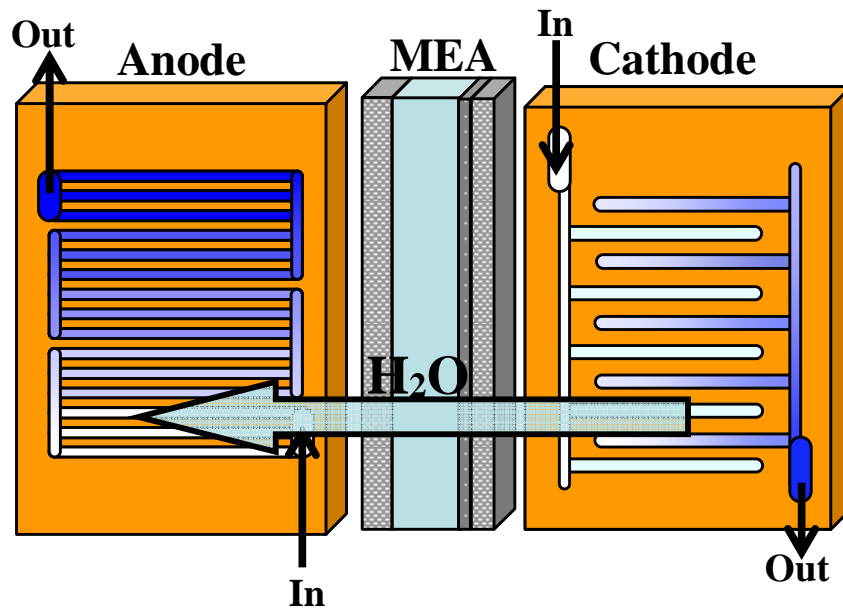
アノードにサーペンタイン流路, カソードにサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合において最も高い出力電圧が得られた原因について考察する. アノード流路を変更した場合と比較すると, カソード流路を変更した場合において見かけの電気浸透係数 λ に大きな変化が認められた. カソード側流路にサーペンタイン流路を用いた場合と比較して, 対向楕形流路およびサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合の λ の値が負となることから, カソード側からアノード側への逆拡散を促進するためには高压流路から低压流路へリブ部拡散層を強制的に吹き抜ける流路構造にすることが有効であると考えられる.

対向楕形流路とサーペンタインハイブリッド流路は, ともにリブ部拡散層強制吹き抜け構造を持つ流路であるが, 発電性能に違いが認められ, サーペンタインハイブリッド流路を用いた方が発電性能の向上に有利であることがわかる. この違いは, 対向楕形流路においてはリブ部を吹き抜けた, 水蒸気を含んだ反応ガスが低压流路を流れ, ただちにセル外に排出されるのに対して, サーペンタインハイブリッド流路は低压流路にサーペンタイン流路を有しているのでリブ部を吹き抜けた水蒸気を含んだ反応ガスが低压サーペンタイン流路を流れることにより MEA に水分を与え, ドライアップを防いだ点にあると考えられる. さらに, サーペンタインハイブリッド流路では低压サーペンタイン流路下流ほど湿ったガスが流れていると考えられる. 従ってアノードとカソードの両サーペンタイン流路を対向流とすることでカソード出口と MEA を挟んで向かい合うアノード入口の間に大きな湿度差が生じ, アノードへの水蒸気の拡散が促進されたと考えられる.

図 7.16(a)はアノードにサーペンタイン流路, カソードにサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合のセル内水移動の概念図である. 両極ともサーペンタイン流路を有しているため, 乾燥している上流側から下流側へと水蒸気の面方向濃度勾配(同図中流路グラデーション淡から濃へ)が生じ, 両極間でガスが対向して流れることにより, MEA の面全体で良好な水バランスが得られたものと推察できる. 一方でアノード側にサーペンタイン流路を, カソード側に対向楕形流路を用いた場合, 図 7.16(b)に示すようにアノード側には鉛直方向に水蒸気濃度勾配が生じるが, カソード側はサーペンタイン流路構造を有しないため鉛直方向に水蒸気濃度勾配が生じないと考えられる. その結果, カソード側にサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合と比較してカソード流路下流部分とアノード流路上流部分における水蒸気の逆拡散量が小さくなったものと推定できる. つまり, カソード流路にリブ部拡散層の強制吹き抜け構造を適用してアノードへの逆拡散を促進することと, 両極の流路がサーペンタイン形流路を有し対向流によりカソード出口の水分をアノードに移動させアノード側でその水分を MEA 全体に広げることにより, セル内の水管理性が向上し, MEA のドライアップ及び IR 過電圧の増大を抑え発電性能が向上したものと考えられる.



(a) Anode : serpentine, Cathode : serpentine hybrid



(b) Anode : serpentine, Cathode : interdigitated

Fig.7.16 Conceptual drawings of water balance between the anode and cathode.

7.5 結言

アノード及びカソードにサーペンタイン流路，対向楕形流路及びサーペンタインハイブリッド流路を用い PEFC 無加湿運転時の発電特性を調べた結果，以下の知見が得られた．

(1) カソードにはサーペンタインハイブリッド流路を用いて，高圧流路の対向楕形流路によりカソードから排出される水分量を減少させるとともに低圧サーペンタイン流路により，水蒸気を含んだ反応ガスが MEA の面全体に水分を供給することが発電性能を向上させる上で重要である．

(2) アノードにはサーペンタイン流路を用いてカソード側からアノード側への逆拡散水をアノードのサーペンタイン流路により MEA 面方向全体に広げることが発電性能を向上させるうえで重要である．

(3) アノードにサーペンタイン流路を，カソードにサーペンタインハイブリッド流路を用い，両極のサーペンタイン流路が対向流となるように反応ガスを流し，カソード出口の水をアノード入口に移動するように促しアノード側でその水分を MEA 面全体に広げるような流路の組合せとすることが発電性能を向上させる上で重要である．

第8章 総括

8.1 総括

固体高分子形燃料電池 (PEFC) はエネルギー変換効率が高く、有害な物質を生成しないことから次世代のクリーンな動力源として期待されている。しかしながら燃料電池の普及に向けては更なる発電性能向上、コスト低減、並びに耐久性の向上など技術的な課題が多く残されている。これらの課題の解決策として燃料電池の構成要素である触媒、高分子膜、ガス拡散層、並びにセパレータ流路形状の最適化が重要である。特にセパレータ流路構造は電極触媒層への反応ガスの供給、並びに電気化学反応により生成した水の排出過程に大きな影響を及ぼすことから発電性能向上及び適切な水管理の両面から適正な設計指針を明らかにすることが重要な課題となっている。燃料電池の発電性能向上のためにはリブ部電極面に反応ガスを積極的に供給する必要がある、その方策として対流過程により反応ガスを電極触媒層に供給できる対向楕形流路が開発されている。一方で生成水の排出を促進させるためにはサーペンタイン流路によりガス流速を増大させることが有効であると考えられる。そこで本研究では、対向楕形流路とサーペンタイン流路を併せ持つサーペンタインハイブリッド流路を考案し、無加湿から高加湿までの幅広い条件下で発電性能を向上させるためのガス流路に関する設計指針について明らかにした。

第1章では、本研究の背景と従来の研究をまとめるとともに本研究の目的について述べた。

第2章では、燃料電池の発電試験に用いた実験装置の概略、並びに使用したセパレータ流路の設計諸元について述べた。

第3章では、燃料電池性能試験の実験条件、過電圧の解析方法、並びに電気化学インピーダンス分光法の原理についてまとめた。

第4章では、平行流路と対向楕形流路を用いた各場合で、高湿度条件における発電性能を比較した。その結果、平行流路と比較して対向楕形流路を用いた場合に高い発電性能が得られることがわかった。対向楕形流路の発電性能は空気利用率で大きく変化し、空気利用率を高く設定するとフラッシング（水詰まり）に起因すると考えられる出力電圧の不安定が認められた。乾いた拡散層を用いてセパレータ入口・出口のガス圧力と空気透過量の値から求めた空気透過係数と発電試験中に測定した空気透過係数の比から貫通細孔面積比を求め、フラッシングの発生度合いを評価した。空気利用率が高くなると貫通細孔面積比が小さくなり、濃度過電圧が上昇して出力電圧が低下する現象が見られた。これはセル内部に生成水が蓄積し、電極触媒層への酸素の供給が阻害された結果であると考えられる。低い空気利用率の場合には発電性能に大きな変化は

現れないが、貫通細孔面積比の変化を見ると高電流密度域においてセル内部の含水状態が不安定であった。この不安定現象の防止策としてサーペンタインハイブリッド流路を開発した。

第5章では、対向楕形流路とサーペンタインハイブリッド流路に対する高湿度条件における発電性能を比較した。その結果、サーペンタインハイブリッド流路を用いると発電性能が大幅に向上した。貫通細孔面積比を比較すると低電流密度域においてはサーペンタインハイブリッド流路の貫通細孔面積比の値が対向楕形流路のそれよりも大きな値を示した。これは低圧流路を流速の速いサーペンタイン流路とすることで生成水の排出が促進されたからであると考えられる。高電流密度域においては貫通細孔面積比が対向楕形流路よりも安定した値を示すことがわかった。これは対向楕形流路では圧力差がすべての流路間で同一となるため一度に生成水が排出されやすいが、サーペンタインハイブリッド流路の場合、低圧流路としてサーペンタイン流路を有し、高圧流路との圧力差がサーペンタイン流路上流部では最小となり、流路に沿って圧力差が大きくなる。従ってサーペンタインハイブリッド流路では圧力差の大きい低圧流路下流部から生成水が順次排出されるため安定した出力電圧が得られ、発電性能が向上したものと考えられる。

第6章では、アノード供給ガスを相対湿度 100%、並びにカソード無加湿運転条件における発電性能に及ぼす流路構造の影響について検討した。高加湿条件で得られた発電試験の結果と同様にサーペンタインハイブリッド流路が最も高い発電性能を示し、次いで対向楕形流路、サーペンタイン流路の順であった。電気化学インピーダンス法により各流路における内部インピーダンスを測定し、伝送線モデルにより発電試験中のオーム抵抗、プロトン伝導抵抗、活性化抵抗、並びに拡散抵抗の値を得た。その結果、カソード無加湿運転時における主要な抵抗はイオノマー中をプロトンが移動する際のプロトン伝導抵抗とオーム抵抗であることがわかった。サーペンタイン流路では反応ガスが入口（上流）付近で主に消費され、出口（下流）付近では反応が進みにくいと考えられる。その結果、膜電極接合体（MEA）全面で電流分布に偏りが生じ不均一な湿潤状態になり、IR 過電圧が増大したものと考えられる。一方、サーペンタインハイブリッド流路の場合は反応ガスを MEA 全面に均一に供給できる。従って電流分布が均一化されて良好な湿潤状態になり発電性能が向上したものと考えられる。

第7章では、カソードのみならずアノードガスも加湿しない両極無加湿運転における発電性能に及ぼす流路構造の影響について検討した。電流遮断法により測定したセル内部の IR 過電圧を調べるとともに、両極の出口ガス湿度を計測することによりセル内の水バランスを解析した。その結果、アノードにはサーペンタイン流路を、カソードにはサーペンタインハイブリッド流路を用いた場合に高い発電性能が得られた。水バランス解析の結果、この流路の組み合わせの場合にカソードから排出される水分量が減少し、カソードからアノード側への水分移動量が増大することがわかった。アノードをサーペ

ンタイン流路にして、カソードのハイブリッド流路の低圧サーペンタイン流路がアノードのサーペンタイン流路と対向流になるように反応ガスを流すことで、カソード出口からアノード入口に逆拡散する水分量が増大する。アノードにサーペンタイン流路を適用すると逆拡散した水分を MEA 全面に広げることができるため、アノード電極触媒層の乾燥が抑制され発電性能が向上することが明らかになった。

以上を総括すると高加湿条件において発電性能を向上させるためには楕円構造のように積極的にリブ部電極に反応ガス（空気）を供給することのできる流路構造とすることが重要である。加えて生成水による水詰まり（フラッディング）を防ぐために生成水排出を促すよう、出口（低圧）流路は流速を速くすることが必要である。

無加湿条件において発電性能を向上させるためには対向楕円構造のように反応ガスを MEA の面方向に均一に供給できる流路構造とし、発電分布を均一化することが重要である。加えて反応後の水蒸気を含んだガスが通過する出口（低圧）流路はその水蒸気を MEA 面方向に広げることのできるような構造とすることが重要である。さらにアノードではカソードからの逆拡散を促すように流速の速い流路構造とすることが重要である。加えてアノード及びカソードは対向流とし、カソードにおいて最も相対湿度の高いと考えられるカソード出口とアノードにおいて最も相対湿度の低いと考えられるアノード入口が MEA を挟んで向かい合うような構造とすることが発電性能の向上に重要である。

今後の発展性として、サーペンタインハイブリッド流路は従来形流路よりも高い発電性能を高加湿及び無加湿という幅広い加湿条件で得ることができるため特に自動車用燃料電池のような使用される加湿条件が広範囲に及ぶ用途に対して有用であると考えられる。また本研究で導入した貫通細孔面積比は、燃料電池運転中に計測できるパラメータであるため、燃料電池のフィードバック制御に応用できる。すなわち貫通細孔面積比が減少した場合はセル内に水が蓄積しつつあることを示し、その場合は流量を一時的に増加するなどの処置をとることでフラッディングを未然に防ぐことができる。また、交流インピーダンス法では高周波側の測定のみで MEA の湿潤状態が判断でき、この手法も燃料電池の運転状態診断法として期待できる。

8.2 今後の課題

本研究では 4.2cm^2 という比較的小さな反応面積を有するサーペンタインハイブリッド流路が高加湿及び無加湿条件において従来形流路に比べ高い発電性能を示すことを明らかにした。しかしながら自動車用燃料電池は一般には反応面積が 100cm^2 のオーダーであるため水分分布の不均一が本研究で用いた燃料電池よりも生じやすく水管理はさらに難しいと考えられる。従って反応面積が大きくなった場合においてもサーペンタインハイブリッド流路が本論文で示したような優れた水管理能力を示すか検討する必要がある。加えて、本研究ではセル温度を 75°C 一定で行ったが、自動車用燃料電池は極低温から高温までの幅広い温度範囲で使用されることが予想される。従って様々な温度に対しても本研究で得られたような知見が成り立つのか検討する必要がある。

加えて定量的な考察のために、また各流路の流路幅等の最適化のためにも数値シミュレーションによる解析も重要であると考えられる。シミュレーションとそれに基づく実験により燃料電池内の水の挙動やガスの流れ、物質輸送現象並びに発電分布、温度分布を解明し適正な流路設計指針を明らかにしていくことが研究課題である。

謝辞

このたび私が研究成果を博士論文としてまとめることができましたのは、第一に、本論文の主査であり親身になって研究を指導していただいた九州大学大学院工学研究院北原辰巳准教授のご指導のおかげであります。また、伊藤衡平教授には短い間ではありましたが、定例報告会等で貴重なご意見を賜りました。加えて副査として論文の構成や論理展開等に関しましてご指導いただきました。金山寛教授にも副査として論文の構成に関してご指導いただきました。御礼申し上げます。

中島裕典助教には私が本研究室に配属されて以来、研究のみならず様々なことをご教授いただきました。ここに深く感謝の意を表します。

同研究室の学生たちにも御礼を申し上げます。特に同じ研究グループの津田和人君や、清水慧君には朝早くから夜遅くまで実験を手伝っていただき感謝しております。

2010年度から2011年度にかけては日本学術振興会特別研究員（DC2）に採用され、研究遂行上必要な物品の調達や、発表等の旅費といった経済的な支援を賜り大変感謝しております。

2012年1月

参考文献

- (1) 牛山泉, 山地憲治, “地球環境テキストブック エネルギー工学”, オーム社, (2010).
- (2) 経済産業省, “Cool Earth-エネルギー革新技術計画 (概要)”, (2008).
- (3) 経済産業省, “次世代自動車・燃料イニシアティブ”, (2007).
- (4) 北海道洞爺湖サミット, 議長総括, (2008).
- (5) エネルギー白書, 第1部エネルギーをめぐる課題と今後の政策, 第1章, (2010), p.19.
- (6) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会, “水素・燃料電池ハンドブック”, (2006), p.81, 467.
- (7) 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010 詳細版 (燃料電池), p.1.
- (8) NEDO, “固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発 平成 21 年度実施方針”, p.4.
- (9) FCCJ, “固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案”, (2011), p.5, 24.
- (10) JHFC, “燃料電池システム等実証研究(第2期 JHFC プロジェクト)報告書”, (2010), p.218.
- (11) JHFC パンフレット, “水素・燃料電池実証プロジェクト”, (2010), p.11.
- (12) JHFC パンフレット, “トヨタ FCHV-adv”, (2009).
- (13) JHFC パンフレット, “HONDA FCX”, (2009).
- (14) 燃料電池シンポジウム講演予稿集 p.160, 163, 164.
- (15) 産業競争力懇談会, “産業競争力懇談会 2008 年度推進テーマ報告書 燃料電池自動車・水素供給インフラ整備普及プロジェクト”, (2009).
- (16) 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010 解説書 (燃料電池・水素), p.46.
- (17) ENEOS セルテック社, ホームページ, <http://www.eneoscelltech.co.jp/products/index.html>
- (18) トヨタ自動車, ニュースリリース, “トヨタ自動車, 新型燃料電池ハイブリッド自動車「トヨタ FCHV-adv」を開発”, (2008).
- (19) Honda, プレスリリース, “ロスアンゼルスオートショーで新型燃料電池車「FCX クラリティ」を発表”, (2007).
- (20) 燃料電池実用化推進協議会, “FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ”, (2010).
- (21) JX 日鉱日石エネルギー社, ホームページ, http://www.noe.jx-group.co.jp/company/rd/h_station/approach.html

-
- (22) J. Larminie, A. Dicks, "Fuel cell system explained Second Edition", John Wiley & Sons Inc., (2003), p.37, 314.
- (23) 自然科学研究機構 国立天文台, "理科年表", 丸善, (2011), p.506.
- (24) M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochim. Acta*, Vol. 51, (2006), pp.5746-5753.
- (25) M.G. Santarelli, M.F. Torchio, P. Cochis, "Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature", *J. Power Sources*, Vol.159, (2009), pp.824-835.
- (26) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義 "基礎科学コース 電気化学", 丸善, (2004), p.64.
- (27) Reiser CA., Sawyer RD., Solid polymer electrolyte fuel cell stack water management system. US Patent, No. 4769297, (1988).
- (28) Voss HH., Chow CY., Coolant flow field plate for electrochemical fuel cells. US Patent, No.5230966, (1993).
- (29) Johnson MC., Wilkinson DP., Kenna J., Vanderleeden OR., Zimmerman J., Tabatabaian M., US Patent, No. 6586128, (2003).
- (30) Gurau V., et al. US Patent, No. 6551736, (2003).
- (31) Vitale NG, US Patent, No. 5981098, (1999).
- (32) 中山浩, 加藤恵, 堀美知郎, "固体高分子形燃料電池のセル水管理に関する研究 (第3報, セル内水移動に及ぼすガス流路深さの影響)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol.73, No. 725, (2007), pp.313-320.
- (33) A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, M.M. Mench, "Passive control of liquid water storage and distribution in a PEFC through flow-field design", *J. Power Sources*, Vol.180, (2008), pp.773-783.
- (34) F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang, "Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.141, (2005), pp.96-101.
- (35) W.M. Yan, C.H. Yang, C.Y. Soong, F. Chen, S.C. Mei, "Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of PEM fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.160, (2006), pp.284-292.
- (36) A. Kumar, R.G. Reddy, "Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.113, (2003), pp.11-18.
- (37) A. Kumar, R.G. Reddy, "Effect of gas flow-field design in the bipolar/end plates on the steady and transient state performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.155, (2006), pp.264-271.

-
- (38) A.A. Kulikovskiy, J. Divisek, A.A. Kornyshev, "Modeling the Cathode Compartment of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Dead and Active Reaction Zones", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.146(11), (1999), pp.3981-3991.
- (39) S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee, "The impact of channel path length on PEMFC flow-field design", *J. Power Sources*, Vol.160, (2006), pp.398-406.
- (40) X. Li, I. Sabir, J. Park, "A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal", *J. Power Sources*, Vol.163, (2007), pp.933-942.
- (41) E. Birgersson, M. Vynnycky, "A quantitative study of the effect of flow-distributor geometry in the cathode of a PEM fuel cell", *J. Power Sources*, Vol.153, (2006), pp.76-88.
- (42) F. Chen, Y.Z. Wen, H.S. Chu, W.M. Yan, C.Y. Soong, "Convenient two-dimensional model for design of fuel channels for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.128, (2004), pp.125-134.
- (43) H.C. Liu, W.M. Yan, C.Y. Soong, F. Chen, H.S. Chu, "Reactant gas transport and cell performance of proton exchange membrane fuel cells with tapered flow field design", *J. Power Sources*, Vol.158, (2006), pp.78-87.
- (44) W.M. Yan, H.C. Liu, C.Y. Soong, F. Chen, C.H. Cheng, "Numerical study on cell performance and local transport phenomena of PEM fuel cells with novel flow field designs", *J. Power Sources*, Vol.161, (2006), pp.907-919.
- (45) T.V. Nguyen, "A Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.143(5), (1996), pp.103-105.
- (46) W. He, J.S. Yi, T.V. Nguyen, "Two-phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields", *AIChE J.*, Vol.46(10), (2000), pp.2053-2064.
- (47) T. Berning, M. Odgaard, S.K. Kær, "A study of multi-phase flow through the cathode side of an interdigitated flow field using a multi-fluid model", *J. Power Sources*, Vol.195, (2010), pp.4842-4852.
- (48) K.W. Lum, J.J. McGuirk, "2D and 3D Modeling of a PEMFC Cathode with Interdigitated Gas Distributors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.154(4), (2005), pp.A811-A817.
- (49) G. Hu, J. Fan, S. Chen, Y. Liu, K. Cen, "Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields", *J. Power Sources*, Vol.136, (2004), pp.1-9.
- (50) A. Kazim, H.T. Liu, P. Forges, "Modeling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields", *J. Appl. Electrochem.*, Vol.29, (1999), pp.1409-1416.
- (51) D.L. Wood, III, J.S. Yi, T.V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and

- interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells”, *Electrochim. Acta*, Vol.43(24), (1998), pp.3795-3809.
- (52) A.de Souza, E.R. Gonzalez, “Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields”, *J. Solid State Electrochem.* Vol.7, (2003), pp.651-657.
- (53) L. Wang, H. Liu, “Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields”, *J. Power Sources*, Vol.134, (2004), pp.185-196.
- (54) W. He, G. Liu, T.V. Nguyen, “Diagnostic Tool to Direct Electrode Flooding in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells”, *AIChE J.*, Vol.49(12), (2003), pp.3221-3228.
- (55) J.P. Owejan, T.A. Trabold, D.L. Jacobson, D.R. Baker, D.S. Hussey, M. Arif, “In-situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 – Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.49, (2006), pp.4721-4731.
- (56) H. Yamada, T. Hatanaka, H. Murata, Y. Morimoto, “Measurement of Flooding in Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Conventional Flow Field”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.153(9), (2006), pp.A1748-A1754.
- (57) D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, “In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol.195, (2010), pp.3553-3568.
- (58) W.M. Yan, C.Y. Chen, S.C. Mei, C.Y. Soong, F. Chen, “Effects of operating conditions on cell performance of PEM fuel cells with conventional or interdigitated flow field”, *J. Power Sources*, Vol.162, (2006), pp.1157-1164.
- (59) J.S. Yi, J.D. Yang, C. King, “Water Management along the Flow Channels of PEM Fuel Cells”, *AIChE J.*, Vol.50(10), (2004), pp.2594-2603.
- (60) J. Stumper, M. Löhr, S. Hamada, “Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol.143, (2005), pp.150-157.
- (61) X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubawy, C.Y. Wang, “Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC”, *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol.7(11), (2004), pp.A408-A411.
- (62) A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, M.M. Mench, “Quantification of liquid water accumulation and distribution in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging”, *J. Power Sources*, Vol.160, (2006), pp.1195-1203.
- (63) R. Eckl, W. Zehner, C. Leu, U. Wagner, “Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack”, *J. Power Sources*, Vol.138, (2004), pp.137-144.
- (64) K.H. Choi, D.H. Peck, C.S. Kim, D.R. Shin, T.H. Lee, “Water transport in polymer membranes for PEMFC”, *J. Power Sources*, Vol.86, (2000), pp.197-201.

- (65) F. Liu, G. Lu, C.Y. Wang, "Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell", *J. Membr. Sci.*, Vol.287, (2007), pp.126-131.
- (66) P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, K.S. Dhathathreyan, "Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Power Sources*, Vol.101, (2001), pp.72-78.
- (67) J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, H. Wang, "PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23-120 C", *Electrochim. Acta*, Vol.52, (2007), pp.5095-5101.
- (68) N. Rajalakshmi, T.T. Jayanth, R. Thangamuthu, G. Sasikumar, P. Sridhar, K.S. Dhathathreyan, "Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.29, (2004), pp.1009-1014.
- (69) D.R. Sena, E.A. Ticianelli, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez, "Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.477, (1999), pp.164-170.
- (70) F.N. Büchi, S. Srinivasan, "Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.144(8), (1997), pp.2767-2772.
- (71) M.V. Williams, H.R. Kunz, J.M. Fenton, "Operation of Nafion[®]-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers", *J. Power Sources*, Vol.135, (2004), pp.122-134.
- (72) Z. Qi, A. Kaufman, "PEM fuel cell stacks operated under dry-reactant conditions", *J. Power Sources*, Vol.109, (2002), pp.469-476.
- (73) Q. Dong, M.M. Mench, S. Cleghorn, U. Beuscher, "Distributed Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells under Low-Humidity Conditions", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.152(11), (2005), pp.A2114-A2122.
- (74) X.G. Yang, N. Burke, C.Y. Wang, K. Tajiri, K. Shinohara, "Simultaneous Measurement of Species and Current Distributions in a PEFC under Low-Humidity Operation", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.152(4), (2005), pp.A759-A766.
- (75) Y. Wang, C.Y. Wang, "Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low-humidity operation", *J. Power Sources*, Vol.147, (2005), pp.148-161.
- (76) Z. Zhang, X. Wang, X. Zhang, L. Jia, "Optimizing the Performance of a Single PEM Fuel Cell", *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol.5, (2008), 031007.
- (77) I.A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G.G. Scherer, "Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.152(12), pp.A2383-A2389.

-
- (78) I.A. Schneider, M.H. Bayer, A. Wokaun, G.G. Scherer, "Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.155(8), (2008), pp.B783-B792.
- (79) T. Abe, H. Shima, K. Watanabe, Y. Ito, "Study of PEFCs by AC Impedance, Current Interrupt, and Dew Point Measurements", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.151(1), (2004), pp.A101-A105.
- (80) S. Nakamura, H. Nishikawa, T. Aoki, Y. Ogami, "The diffusion overpotential increase and appearance of overlapping arcs on the Nyquist plots in the low humidity temperature test conditions of polymer electrolyte fuel cell", *J. Power Sources*, Vol.186, (2009), pp.278-285.
- (81) N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, "Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements", *J. Power Sources*, Vol.159, (2006), pp.905-913.
- (82) Z. Xie, S. Holdcroft, "Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membrane: an EIS study using microelectrodes", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.568, (2004), pp.247-260.
- (83) A. Parthasarathy, B. Davé, S. Srinivasan, A.J. Appleby, "The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.139(6), (1992), pp.1634-1641.
- (84) D. Malevich, E. Halliop, B.A. Peppley, J.G. Pharoah, K. Karan, "Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.156(2), (2009), pp.B216-B224.
- (85) B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, "Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, Vol.47, (2002), pp.2223-2229.
- (86) H.T. Kim, K.Y. Song, T.V. Reshetenko, S. Han, T.Y. Kim, S.Y. Cho, M.K. Min, G.S. Chai, S.C. Shin, "Electrochemical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell operated with dry-air feed", *J. Power Sources*, Vol.193, (2009), pp.515-522.
- (87) T.J.P. Ereire, E.R. Gonzalez, "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.503, (2001), pp.57-68.
- (88) T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, "Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.143(2), (1996), pp.587-599.

-
- (89) V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, “Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell”, *Electrochim. Acta*, Vol.43(24), (1998), pp.3761-3766.
- (90) S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, M. Anwar, “Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques”, *J. Power Sources*, Vol.195, (2010), pp.984-993.
- (91) R. Makharia, M.F. Mathias, D.R. Baker, “Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.152(5), (2005), pp.A970-A977.
- (92) M. Eikerling, A.A. Kornyshev, “Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.475, (1999), pp.107-123.
- (93) H. Xu, H.R. Kunz, J.M. Fenton, “Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120°C and reduced relative humidity”, *Electrochim. Acta*, Vol.52, (2007), pp.3525-3533.
- (94) 日本機械学会, “JSME テキストシリーズ 熱力学”, 丸善, (2002), p.34, 179.
- (95) 板垣昌幸, “電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析”, 丸善, (2009), p.2, 137.
- (96) 許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 村上寛樹, “PEFC 電極表面における発電分布の解析 (第1報, 1mm リブ幅セルのリブ部とガス流路部の発電分布)”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.73, No.726, (2007), pp.631-637.
- (97) 許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 村上寛樹, “PEFC 電極面における発電分布の解析 (第2報, リブ・溝幅ピッチが 2mm の PEFC における発電分布)”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.74, No.739, (2008), pp.678-683.
- (98) 許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 田中祐哉, “PEFC 電極面における発電分布の解析 (第3報, 部分電極法による発電分布解析)”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.75, No.749, (2009), pp.164-169.
- (99) 許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 田中祐哉, “PEFC 電極面における発電分布の解析 (第4報, 熱圧着拡散層の発電分布解析)”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.75, No.749, (2009), pp.170-175.
- (100) 日本工業標準調査会, “精密ろ過膜エレメント及びモジュールのバブルポイント試験方法”, 日本工業規格, JIS K3832, (1990).
- (101) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 瀬口雄士, “固体高分子形燃料電池のアノードガス再循環がカソード無加湿運転時の発電性能に及ぼす影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.76, No.761, (2010), pp.95-100.
- (102) T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.138(8), (1991), pp.2334-2342.

-
- (103) C. Bao, M. Ouyang, B. Yi, “Analysis of water and thermal management in proton exchange fuel cell systems”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.31, (2006), pp.1040-1057.
- (104) 井上元, 下村洋生, 松隈洋介, 峯元雅樹, “固体高分子形燃料電池における出力特性のモデル化に関する研究”, 化学工学論文集, Vol.29, (2003), pp.191-196.
- (105) G. Zhang, L. Guo, B. Ma, H. Liu, “Comparison of current distributions in proton exchange membrane fuel cells with interdigitated and serpentine flow fields”, *J. Power Sources*, Vol.188, (2009), pp.213-219.
- (106) J. Inukai, K. Miyatake, K. Tanaka, M. Watanabe, T. Hyakutake, H. Nishide, Y. Nagumo, M. Watanabe, M. Aoki, H. Takano, “Direct Visualization of Oxygen Distribution in Operating Fuel Cell”, *Angew. Chem.*, Vol.120, (2008), pp.2834-2837.
- (107) 化学工学会, “改訂六版 化学工学便覧”, 丸善, (2009), p.52.

付録

付録 A サーペンタイン流路設計図

付録 B 対向楕形流路設計図

付録 C サーペンタインハイブリッド流路設計図

付録 A

サーペンタイン流路設計図

付録 B
対向楕形流路設計図

付録 C

サーペンタインハイブリッド流路設計図