

燃料電池カソード電極近傍の酸素濃度計測用 酸素センサ内蔵 MEA の開発

Development of MEA with Built-in Oxygen Sensor for Measurement of Oxygen Concentration
around Fuel Cell Cathode Electrode Layer

毛 里 昌 弘*
Masahiro MOURI

要 旨

種々の発電条件が燃料電池カソード電極近傍への酸素ガス輸送に与える影響を明確にするために、カソード電極近傍の酸素濃度計測を可能にする光ファイバ型酸素センサ内蔵膜電極接合体の開発をおこなった。酸素濃度計測は、光ファイバの先端に塗布した酸素感応色素の蛍光寿命の変化を利用した。本研究は、車載用セルで発電中のカソード電極近傍の酸素濃度分布と電極エリア内の発電分布を表す電流密度分布を同時計測した世界初の事例になる。具体的には、カソード電極への酸素ガス輸送阻害が、高電流密度運転下での発電出力と低電流密度運転下での発電安定性に与える影響を確認した。

これらの結果と中性子ラジオグラフィの観察結果を合わせて、ガス流路に発生した凝縮水がガス供給阻害をひき起こし、発電性能の低下を招くことを明確にした。

ABSTRACT

A membrane electrode assembly with a built-in fiber-optic oxygen sensor able to measure the oxygen concentration around fuel cell cathode electrode has been developed to clarify the effect of a variety of generating conditions on the transport of oxygen to the area around cathode electrode. Changes in the phosphorescence lifetime of an oxygen-sensitive dye coated on the tip of the optic fiber are used to measure oxygen concentration. This paper presents an example of the first-ever simultaneous measurement of the oxygen concentration distribution around cathode electrode and the current density distribution, which expresses the distribution of generation in the active area, in a vehicle-onboard cell during generation. Specifically, it was found that obstruction of transport of oxygen gas to the cathode electrode affects generation output under conditions of high current density operation and generation stability under conditions of low current density operation.

These results, together with the results of neutron radiography observation, indicate that condensed water formed in the gas channels of the cell impede the supply of gases, and can result in a decline in generation performance.

1. まえがき

地球温暖化や大気汚染等の環境問題、さらに石油などの化石燃料に依存した不安定な需給環境の中で、CO₂や有害物質を排出しない究極の環境適用車である燃料電池電気自動車の開発が加速している。米国カリフォルニア州大気資源局 (CARB) は、同州内で一定以上の台数を販売する自動車メーカーに対して、その販売台数のうち決められた比率を無公害車 (Zero Emission Vehicle: ZEV) にすることを ZEV 法で義務付けている。さらに 2018 年から

は、無公害車を電気自動車や燃料電池電気自動車に限定した ZEV2.0 に移行する予定である。このことから、燃料電池電気自動車開発の重要性が増している。Honda では、低温時においても始動可能で、小型化が期待できる固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) を用いた燃料電池電気自動車の開発が推進されている。PEFC の発電には、高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane: PEM) のプロトン導電性を確保するために適度な水が必要である。しかし、ガス流路やガス拡散層 (Gas Diffusion Layer: GDL) に発生した過剰な水は、発電の反

*四輪 R&D センター

応場である電極触媒へのガス供給阻害をひき起こす要因となっており、高電流密度運転下での出力低下と低電流密度運転下での発電安定性の低下を招く。このことから、発電中の燃料電池内部の水を適切にコントロールする必要がある。発電出力の低下と発電安定性の低下をひき起こすガス供給阻害を直接評価する方法としては、可視化窓を有したカソードガス流路壁面に酸素感応色素を塗布した専用の可視化発電セルとレーザ分光を組合せた方法がある⁽¹⁾。しかしこの方法では、専用の可視化セルのみでの評価に限定され、また、発電反応場であるカソード電極近傍の酸素濃度を直接捉えることもできない。これらの課題を解決するために、酸素センサ内蔵膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly: MEA) の開発に取り組んだ。

2. 酸素濃度計測の必要性

2.1. 燃料電池

燃料電池とは、水素と酸素の電気化学反応によって電気を取り出す発電装置である。実際の反応は、式(1)に示すアノード極の水素酸化反応と式(2)に示すカソード極における酸素の還元反応からなる。カソード極では副生成物として水を生成する。

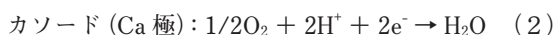


Fig. 1 に PEFC の概略図を示す。PEFC は、PEM の両側に触媒層 (Catalyst layer: CAT) と GDL を配置した MEA、およびガスや冷媒流路が形成されたセパレータで構成される。これらの最少構成で形成されたものを単セルと呼ぶ。また、単セルを複数積層したものをスタックと呼ぶ。PEM は、式(1)の水素の酸化反応によって生じたプロトン (H^+) の伝導を担う。PEM の両側に設置した CAT は、それぞれ式(1)と式(2)の反応を担う。GDL は、ガス流路に暴露していない部分への反応ガスの拡散と通電機能を担

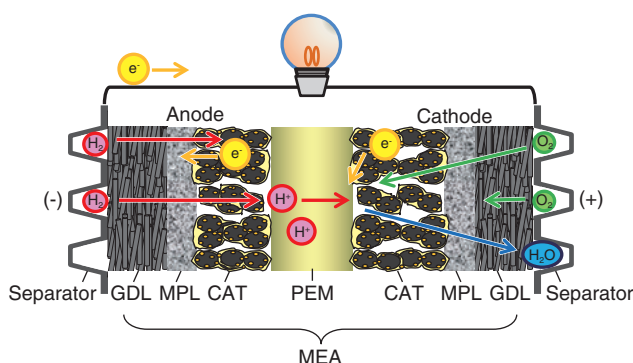


Fig. 1 Schematic image of PEFC

う。セパレータは、アノードとカソードの各電極への反応ガスの供給と隣接するセル同士の反応ガスの隔離、冷媒の供給による冷却機能、および CAT からの通電機能を担う。この他に、CAT と GDL の間へ CAT からの排水とガスの置換促進機能を向上させるための下地層 (Micro-Porous Layer: MPL) を形成したものも存在する。

2.2. 燃料電池における水マネジメントの重要性

発電出力と発電安定性を確保するためには、発電中の燃料電池内部の水を適切にコントロールする必要がある。車載用の燃料電池では、燃料電池システム全体を含めた小型化とエアポンプ等の駆動電力を抑えるために酸素利用率を高めた運転が要求される。また、さらなる燃料電池スタックの小型化に向けて、より生成水量が多くなる高電流密度で運転可能な技術が必要となっている。

2009 年モデルの FCX クラリティに搭載された燃料電池スタックの容積出力密度は、2005 年モデルの FCX に搭載された燃料電池スタックに対して 50% 向上している。また、重量出力密度は、2005 年モデル比で 67% 向上している⁽²⁾。

2.3. カソード電極近傍の酸素濃度計測の必要性

前述したとおり、発電中は、プロトン導電性を確保するために投入した加湿水や発電によって生じた生成水が凝縮し、反応ガスの輸送を低下させる。これをフラッディング現象という。発電中は、Fig. 2 に示した三つの分極損失によってエネルギーロスを生じる。触媒活性に起因した活性化分極ロス、プロトン伝導と電子伝導に起因した抵抗分極ロス、反応ガスの輸送抵抗に起因した濃度分極ロスがある。

セル電圧は、水素と酸素の電位差によって発生する理論起電圧から、各分極損失を除いた値となる。理論起電力は、開回路電圧 (Open Circuit Voltage: OCV) に相当する。フラッディング現象は、反応ガスの輸送抵抗を表す濃度分極ロスを加速させ、セル電圧の低下を招く。特にカソード

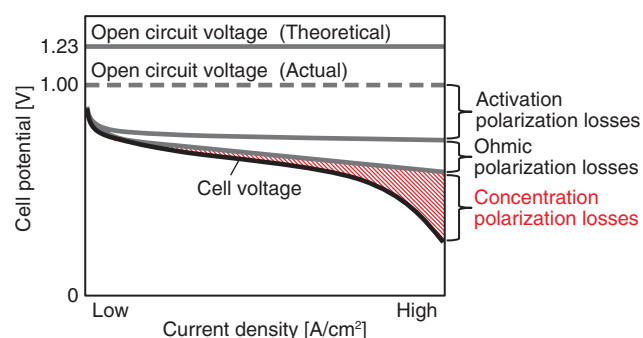


Fig. 2 IV curve and various polarization losses of operating fuel cell

極では、生成水が発生し、電気浸透により随伴水としてアノードからも水が移動してくるため、過剰な水が電極や GDL に蓄積しやすい。よって、カソード極の方が濃度分極の影響を受けやすい。フラッディング現象の起こりやすさは、GDL や電極材料の水に対する濡れ性の違いによっても左右される。また、フラッディング現象は、Fig. 3 に示すとおり、電極エリアに位置するカソード反応ガス流路の上流部よりも下流部の方が起こりやすい。これは、カソード反応ガスの上流部で発生した生成水の一部が水蒸気として蒸散し、下流部にいくほど水蒸気が蓄積されて飽和水蒸気圧に近づくためである。

さらにカソード極では、反応ガスに空気中の酸素を利用するため、アノード極の反応ガスである水素に比べて分圧が低く、分子量も大きいことからガスの通り道である細孔径の影響も受けやすい。したがって、カソード極の濃度分極は、高電流密度運転でより顕著にあらわれる。セル内部でのカソード反応ガスである酸素の輸送は以下に大別される。

- (1) カソード GDL および MPL の細孔内での気相拡散
- (2) カソード CAT の細孔内での気相拡散
- (3) カソード CAT の電解質への気相拡散と溶解拡散

酸素の拡散様式は細孔径によって異なる。(1)の GDL へ一般的に用いられるカーボンペーパーの細孔径は、50 μm から 100 μm 程度である。(2)、(3)の CAT の細孔径は、0.01 μm から 0.1 μm 程度である⁽³⁾。細孔径が気体分子の平均自由行程よりも十分に大きければ、気体分子同士の衝突に依存する分子拡散とみなすことができる。他方、細孔径が小さい場合には、気体分子と細孔壁面との衝突の影響が無視できなくなり、クヌッセン拡散が支配的となる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。GDL は分子拡散に依存し、細孔径が小さい CAT は、クヌッセン拡散に依存する。このクヌッセン拡散は、気体の分子量が大きいほど小さくなる。したがって、酸素の分子量を 32、水素の分子量を 2 とすると、細孔内での酸素の拡散定数は水素ガスよりも 4 分の 1 程度に小さくなる。さら

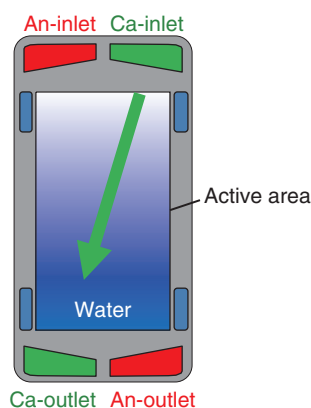


Fig. 3 Water distribution in active area

に高電流密度運転をおこなう場合、反応ガスの消費が増えるため、カソード極の方がクヌッセン拡散の影響を受けやすい。クヌッセン拡散の影響を確認するために、種々の発電条件でカソード電極近傍の酸素濃度をリアルタイムで計測する技術が必要である。

3. 光ファイバ型酸素センサ内蔵 MEA の開発

3.1. 酸素濃度計測手法の選定

一般的な酸素濃度計測手法には、濃淡電池の起電力を利用したジルコニアセンサ、酸素の常磁性を利用した磁気式、質量数の違いを利用した質量分析式などがある。本手法では、六つの観点から酸素感応試薬を用いた光ファイバ型酸素センサを採用した。六つの観点とは、MEA に内蔵可能であること、サンプルリングによるガス消費が無いこと、液水共存下での計測が可能なこと、電気絶縁性および防爆性が確保できていること、過渡応答性が早いこと、多点同時計測が可能なこととした。

センサプローブの外径サイズは、CAT と GDL を足した厚み以下に抑える必要があり、250 μm 以下にすることが望ましい。このことから、光ファイバセンサの外径サイズを 90 μm (コア径 50 μm , クラッド層 40 μm) と 220 μm (コア径 200 μm , クラッド層 20 μm) の 2 種類で試作した。

3.2. 光ファイバ型酸素センサプローブと計測装置構成

酸素濃度計測には、酸素感応色素を用いた。また、酸素感応色素には、Ru-ポルフィリン錯体を採用した。Ru-ポルフィリン錯体は、バンドギャップエネルギーに相当する光を吸収すると励起され、燐光を放出する⁽⁷⁾。Ru-ポルフィリン錯体の周囲に酸素分子が存在すると、燐光エネルギーの一部が酸素分子の励起エネルギーとして利用される。したがって、酸素分圧が高いほど燐光強度が減少し、燐光寿命が短くなる。励起光と Ru-ポルフィリン錯体の燐光寿命の関係を Fig. 4 に示す。

このことから、燐光寿命を計測することで酸素分圧および酸素濃度に換算できる。燐光寿命から酸素濃度への換算は、式 (3) の Stern-Volmer 式で与えられる。

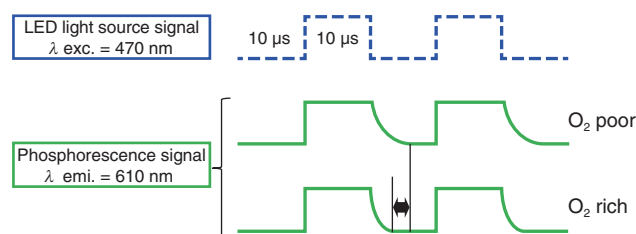


Fig. 4 Relationship between excitation light signal and phosphorescence signal

$$I_0/I = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (3)$$

I_0 : 無酸素状態での燐光強度

I : 酸素存在下での燐光強度

K_{SV} : Stern-Volmer 定数 (=消光定数×燐光寿命)

$[Q]$: 酸素分圧 [Pa] or 酸素濃度 [%]

今回作製した光ファイバ型酸素センサプローブの写真と概略図を Fig. 5 に示す。光ファイバは、波長選択性が小さく、光を伝播するコア径が太いマルチモードタイプを選択した。光ファイバセンサプローブの片側にセンシング部に相当する窓を形成し、逆側へは中継ケーブルへの接続用 SMA905 のコネクタを形成した。センシング部の窓は、受光面積の拡大と励起光の反射成分の低減を考慮して、窓面が約 30° のテーパ角になるように形成した。窓面は鏡面研磨処理をおこなった。光ファイバの外周保護機能を担うポリイミド樹脂被覆は窓面を除いて残した。酸素感応色素である Ru-ポルフィリン錯体は、ゾルゲル法によりシリカガラス膜に分散固定された形になるように窓面に塗布した。この塗布膜はガス拡散機能を有した多孔質膜となっている^{(8), (9)}。

光ファイバ式酸素濃度計測装置の構成を Fig. 6 に示す。計測装置は、励起光源、励起光源の光パルスに同期したロックインアンプを内蔵する検出器、光ファイバ型酸素センサプローブおよび光ファイバ中継ケーブルから構成される。励起光源は、Ru-ポルフィリン錯体の励起波長に対応した波長 470 nm の LED 光源を使用した。センサプローブへの励起光信号の導入は、2 分岐光ファイバ中継ケーブルを用いた。2 分岐中継光ファイバの役割は、センサプロー

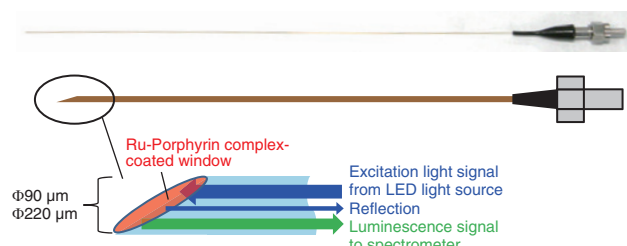


Fig. 5 Schematic image of fiber-optic oxygen sensor probe

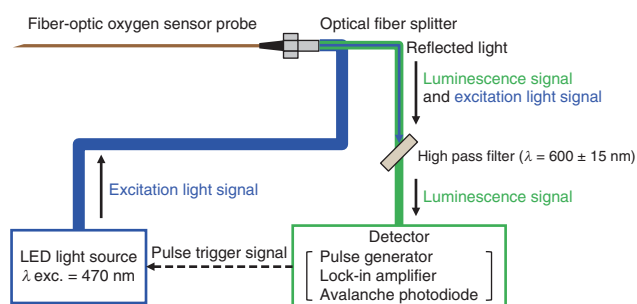


Fig. 6 Block diagram of fiber-optic oxygen sensor system

ブの窓部からの燐光成分を含んだ反射光信号を検出器へ伝送する役割も兼ねる。検出器は、燐光のピーク波長に対応した波長 610 nm ± 15 nm のバンドパスフィルタを備える。このバンドパスフィルタは、基準とする燐光信号波長の抽出と励起光成分の除去機能も兼ねる。燐光信号の検出は、フォトダイオードでおこなった。

3.3. 酸素センサの動作特性

励起光信号は、Fig. 4 に示すとおり、オン、オフ時の各パルス幅を 10 μs として約 50 kHz で駆動した。酸素濃度計測の指標となる Ru-ポルフィリン錯体の燐光信号は、励起光パルスの停止後に燐光が減衰するまでの寿命時間として定義した。また、実際の酸素センサで取得した酸素濃度と Ru-ポルフィリン錯体の燐光寿命の関係を表す校正曲線を Fig. 7 に示す。酸素分圧が高いほど燐光寿命が短くなる。この燐光寿命は、センサの周囲温度にも依存する。温度による燐光消光速度は、アレニウス式にしたがう⁽⁶⁾。Ru-ポルフィリン錯体の燐光消光速度は、温度が高いほど速くなり、燐光寿命が短くなる。したがって、Ru-ポルフィリン錯体の燐光寿命を利用して酸素濃度を計測する場合には、計測点近傍の温度計測をおこない、温度補正をおこなう必要がある。

計測される燐光寿命はセンサごとに異なる。これはセンサプローブの窓に塗布した Ru-ポルフィリン錯体の濃度ばらつきとガスが拡散する塗布膜中の細孔ばらつきに起因する。このことから計測に使用する全ての酸素センサの校正曲線を取得する必要がある。

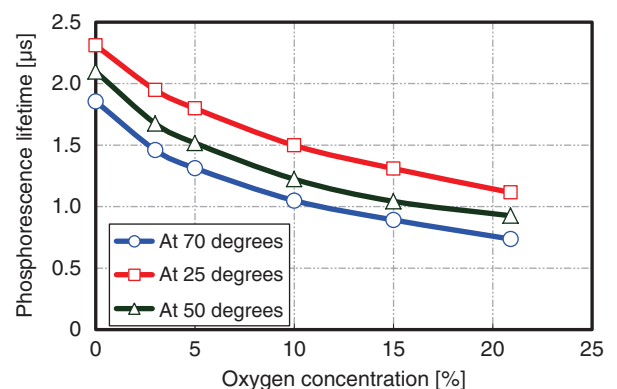


Fig. 7 Relationship between oxygen concentration and phosphorescence lifetime

4. 実験

4.1. 運転条件

今回開発した光ファイバ型酸素センサ内蔵 MEA を用いて、発電中のカソード電極近傍の酸素濃度計測をおこなった。具体的には、高電流密度運転下での酸素輸送抵抗の影

響と運転頻度の高い低電流密度運転下でのガス流路に発生した凝縮水が発電安定性に与える影響を確認した。

4.2. 評価セルについて

評価セルはFCX クラリティに搭載しているものを用いた。評価セルの概略図を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。Fig.9(b) のセルを評価対象とした。

セル内の反応ガスの流れは、アノード、カソードともに重力方向に沿った V-Flow となっている。また、小型軽量化を目的として2セルごとに冷却される構造になっている。そのため、カソード面が冷却される A セルとアノード面が冷却される B セルの2種類が存在する。この A セルと B セルを組み合わせた最小単位をセルユニットコンプと定義する。

4.3. 酸素センサの計測位置

MEA に内蔵した酸素センサの組み込み位置を Fig. 10 に示す。酸素センサは、外径 220 μm のものを使用した。この酸素センサを電極エリア (Active area) 全体の分布傾向を捉えるために9点に設置した。また、温度補正用の熱電対も酸素センサに隣接する形で9点に設置した。熱電対は、電気絶縁を確保するためにテフロン被覆された極細線の K 型熱電対を使用した。酸素センサと熱電対は、5 mm

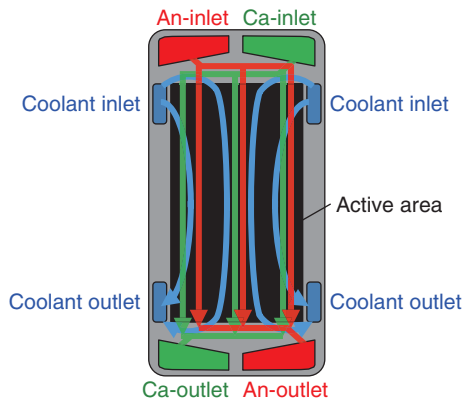
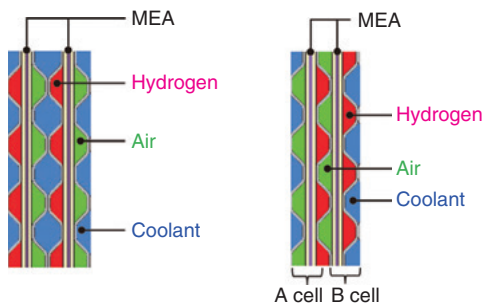


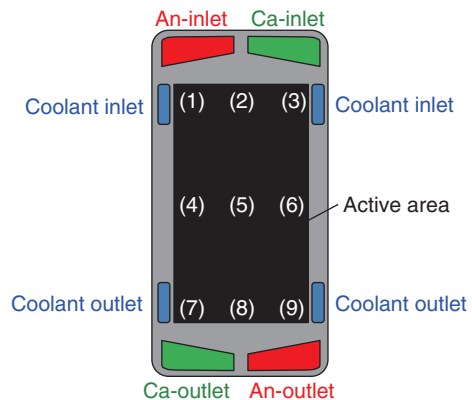
Fig. 8 Schematic image of cell structure



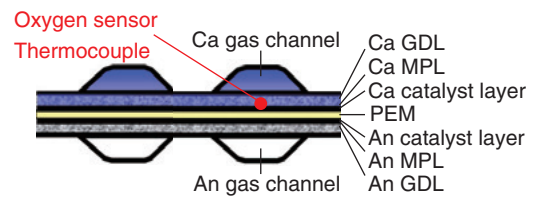
(a) Two cooling layers per two cells (b) One cooling layer per two cells

Fig. 9 Schematic images of two modes of stacking

程度離間して、Fig. 10(b) に示すとおりカソードガス流路中央部の直下にくるように配置した。それぞれのセンサをカソード電極の MPL とカソード電極の間に挟み込み、膜電極接合時のホットプレス工程を経て固定した。排水とガスの置換促進機能を有する MPL は、膜と電極を接合する接着材の機能も兼ねる。成形したセンサ内蔵 MEA をセパレータに挟持して、セルユニットコンプを形成した。なお、センサがセパレータに形成されたガスを隔離するシールラインをまたぐ部分に、シリコン系の液状シールを塗布し、締結硬化させてガスリークを防止した。A セル、B セルのそれぞれに酸素センサおよび熱電対内蔵 MEA を組み込んだ1セルユニットコンプをスタックの中央部に積層して評価した。酸素センサおよび熱電対内蔵セルユニットコンプの積層位置を Fig. 11 に示す。酸素センサ内蔵セルユニットコンプは、あらかじめ単セルユニットコンプの状態で酸素濃度と燐光寿命の長さの関係



(a) Plane view



(b) Cross-sectional view

Fig. 10 Schematic image of oxygen measurement positions

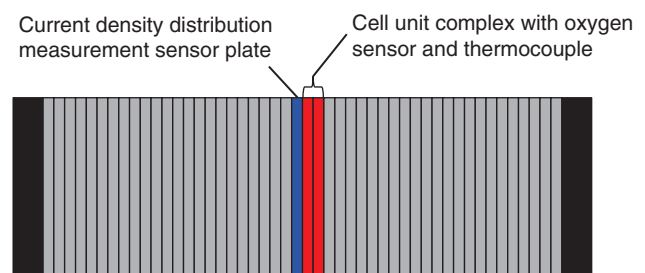


Fig. 11 Schematic image of sensor position in stack

を取得して校正曲線を作成した。酸素濃度の校正は、発電をおこなわずに各発電条件で投入カソードガス量を固定して、酸素と窒素を混合してガス組成を変化させて校正曲線を取得した。

4.4. 酸素濃度と電流密度分布の同時計測

電極エリアの発電分布を取得する電流密度分布センサプレートを、酸素センサ内蔵セルユニットコンプのAセルの裏面に隣接させて積層した。電流密度分布センサプレートの積層位置をFig. 11に示す。また、実機組込み後の積層部位の拡大図をFig. 12に示す。この電流密度分布センサプレートは、電極エリアを均等に多分割して、各セグメントに流れる電流を高精度にモニタすることができる。セグメントに流れる電流量が多いほど発電量が多い。これにより、車載用セルを用いた実機組込み発電環境下で、世界で初めてセルの電極エリア内におけるカソード電極近傍の酸素濃度分布と温度分布と発電分布の同時計測が可能になった。

4.5. 発電評価条件

発電評価条件はカソード電極への酸素輸送抵抗と発電中に発生する凝縮水による影響を確認するために、カソード反応ガスのストイキオメトリ依存性について確認した。本稿では、ガスの流量をストイキオメトリで表現している。ストイキオメトリとは、式(4)より計算される値であり、燃料電池の反応に必要なガス量が過不足無く供給される場合を1として表現する相対値である。

$$\text{ストイキオメトリ} = \text{供給ガス量} / \text{反応必要ガス量} \quad (4)$$

投入ガスの加湿量は、アノード投入ガスの相対湿度(RH)を60%、カソード投入ガスの相対湿度を95%に設定して評価した。RH95%は、凝縮水が発生する直前の加湿量を示す。

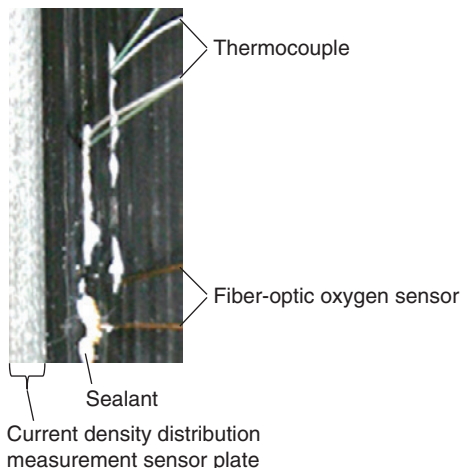


Fig. 12 Enlarged view of sensor position in stack

5. 結果

5.1. 酸素センサの動作確認

酸素センサの動作確認は、発電条件を 1.0 A/cm^2 条件に固定して、負荷変動の追従性を確認した。Fig. 13に負荷印加速度 $0.1 \text{ A/cm}^2/\text{s}$ で負荷変動サイクル試験をおこなった結果を示す。また、Fig. 14にOCVから 1.0 A/cm^2 まで複数ステップに分けて一定時間保持した結果を示す。計測酸素濃度は、Fig. 10(a)の(5)の位置のデータになる。

負荷変動サイクルの計測酸素濃度は、発電消費に伴うカソード電極部での急峻な酸素濃度の変化にも追従している。また、一定時間保持しながら負荷を変動させた場合の計測酸素濃度も、負荷に応じた酸素消費の違いを表現できている。以上の結果から、本手法で計測した酸素濃度は、発電中のカソード電極近傍の酸素濃度環境を捉えられていると判断した。

5.2. 高電流密度運転評価

高電流密度運転下での酸素輸送抵抗の影響を確認するために、 1.0 A/cm^2 条件と 1.5 A/cm^2 条件でカソード電極エリア内の酸素濃度分布と電流密度分布を比較した。この結

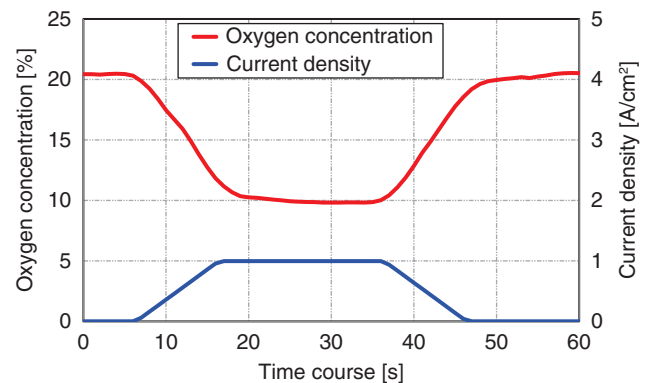


Fig. 13 Change in measured oxygen concentration over time with current density fluctuation

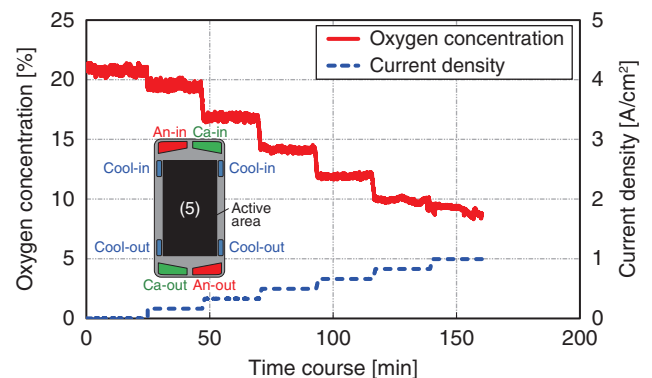


Fig. 14 Measured oxygen concentration at various current density

果を Fig. 15 に示す。また、 1.0 A/cm^2 条件と 1.5 A/cm^2 条件でカソード電極エリア内の電流密度分布の標準偏差を比較した結果を Fig. 16 に示す。カソードガス流路中および下流部での酸素濃度の低下は、 1.5 A/cm^2 条件の方が大きい。これは生成水の増加によるフラッディング現象の進行と反応ガスの発電消費の増加による反応ガスの拡散律速の進行が原因と考えられる。このことは、 1.5 A/cm^2 条件での電極エリア内の電流密度分布の拡大とカソード流路下流部での電流密度の低下傾向からも確認できる。

カソード下流部中央の局所的な酸素濃度の低下は、カソード反応ガスのストイキオメトリ分布と相関が見られる。 1.0 A/cm^2 条件でカソード電極エリア内の酸素濃度分布とカソード反応ガスの導入部である電極エリア上端部のカソード反応ガスストイキオメトリ分布の比較を Fig. 17 に示す。なお、カソード反応ガスのストイキオメトリ分布は、セルのカソードガス流路モデルを使用して、粒子画像流速測定法 (Particle Image Velocimetry: PIV) よりガス流

路毎の流速分布から換算した値になる。具体的には、反応ガスの投入ストイキオメトリの少ない部分で酸素消費による酸素濃度の低下が大きくなっている。

5.3. 低電流密度運転評価

低電流密度運転下での酸素輸送抵抗の影響を確認するために、 0.1 A/cm^2 条件でカソード反応ガスのストイキオメトリの依存性を確認した。カソード電極エリア内の酸素濃度分布と電流密度分布の比較結果を Fig. 18 に示す。

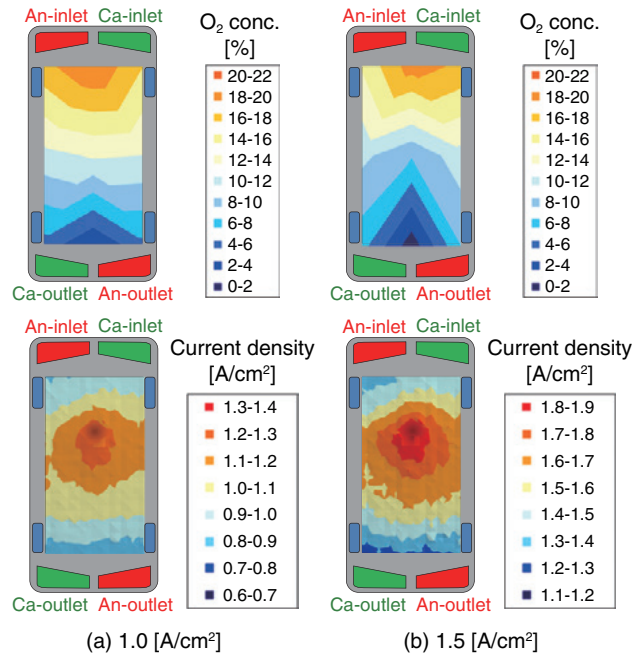


Fig. 15 Oxygen concentration distribution and current density distribution under conditions of high current density

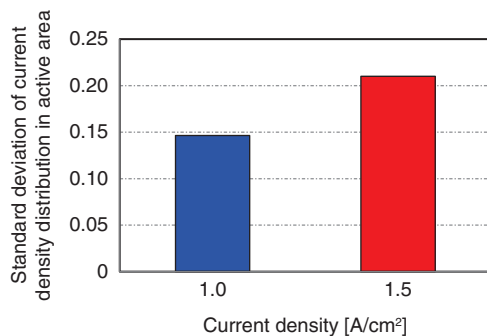


Fig. 16 Comparison of current density distribution at 1.0 A/cm^2 and 1.5 A/cm^2

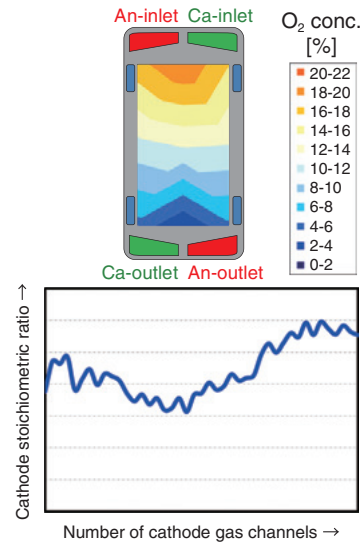


Fig. 17 Comparison of oxygen concentration distribution and cathode stoichiometric ratio distribution in cathode gas channel at 1.0 A/cm^2

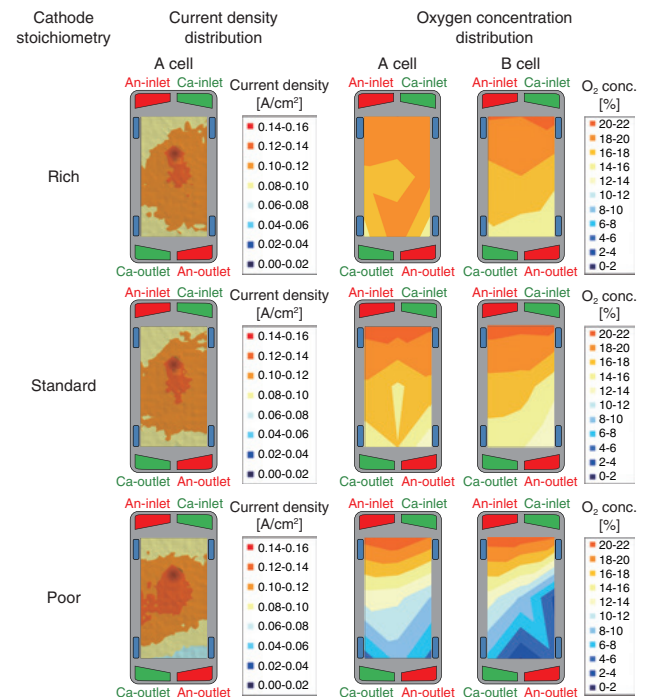


Fig. 18 Cathode stoichiometry-dependence at 0.1 A/cm^2

カソード反応ガスの投入ストイキオメトリが不足すると、カソードガス流路中流部および下流部に位置するカソード電極エリアの酸素濃度の低下が確認できる。この傾向はBセルでより顕著である。また、同部において発電量の低下を表す電流密度の低下も確認できる。この酸素濃度の低下部位は、ガス流路内で発生した凝縮水の位置と対応する。カソード反応ガスの投入ストイキオメトリを不足条件で、中性子ラジオグラフィによってセル内の凝縮水発生部位を確認した結果を Fig. 19 に示す⁽¹⁰⁾。電極エリアに位置するガス流路内の凝縮水は、アノード、カソード共にBセル側で多い。これは、Bセルの冷媒流路がアノードガス流路の裏面に位置していることが関係している。

式(1)のアノード電極反応は、式(2)のカソード電極反応よりも分極損失が小さいため発熱量も少ない。さらに、Bセルは、冷媒面が発熱量の少ないアノードガス流路の裏面に位置するため、冷媒面がカソードガス流路の裏面に位置するAセルよりも温度環境が低くなる。このことから、Bセルの方がAセルよりもアノード、カソードの流路共に凝縮水を発生しやすい⁽¹⁰⁾。したがって、AセルとBセルの発電安定性に差が生じる。セル電圧から発電安定性を比較した結果を Fig. 20 に示す。セル電圧は特定の電位窓で拡大表示している。カソード反応ガスの投入ストイキオメトリが不足すると、Bセルの発電安定性が低下して、性能低下も大きくなる。

さらに低電流密度運転下では、高電流密度運転下よりも投入する反応ガス流量が少ないことから、ガス流路内で発生した凝縮水の排水能力が低いことも影響している。ガス流路の排水モデルを Fig. 21 に示す。ガス流路内で発生した凝縮水が留まろうとする力には二つある。一つはガス流路壁面への付着力ともう一つは凝縮水の下流部に働くガス圧力である。逆に排水させるには、凝縮水の留まろうとする力に打ち勝つ必要がある。式(5)に示すとおり、一つは凝縮水自体の自重であり、もう一つは凝縮水を押し戻そうとする下流部の圧力よりも凝縮水の上流部のガス圧を高め

て、凝縮水を押し出す方法がある。この凝縮水を押し出す力は、ガス流量が多い程大きくなる。このことから発電不安定性をひき起こすガス流路の凝縮水を排出させるためには、反応ガスのストイキオメトリを増やしてガス流量を一定量以上確保する必要がある。

$$\text{Water drainage capacity} \propto \text{Pressure 1} - \text{Pressure 2} + \text{Gravity} \quad (5)$$

A, Bセルの酸素濃度分布の標準偏差とA, Bセルのセル電圧差と電流密度分布の標準偏差を比較した結果を Fig. 22 に示す。

カソード反応ガスのストイキオメトリが標準条件を下回ると、A, Bセルのセル電圧差と発電分布を示す電流密度分布が拡大していることがわかる。この傾向はカソード電極エリア内の酸素濃度分布にも当てはまり、Bセルの方がより顕著である。このことから、Bセルのカソードガス流路に発生した凝縮水が抵抗となり、カソード反応ガスの供給を妨げていると考えられる。

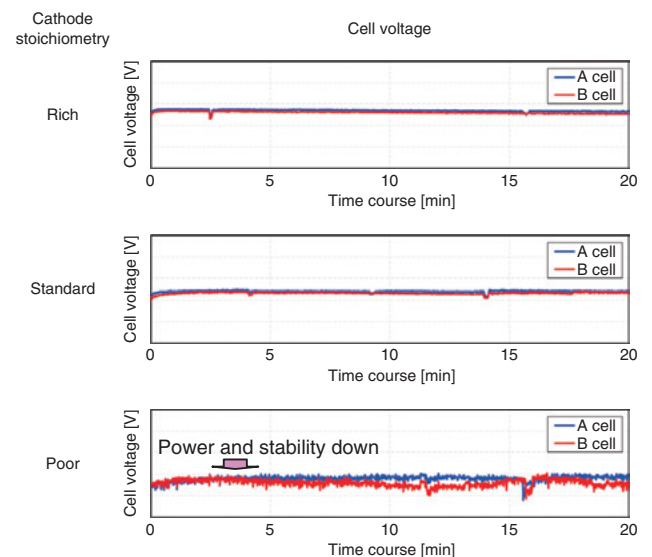


Fig. 20 Cell voltage trend data for A cell and B cell at 0.1 A/cm²

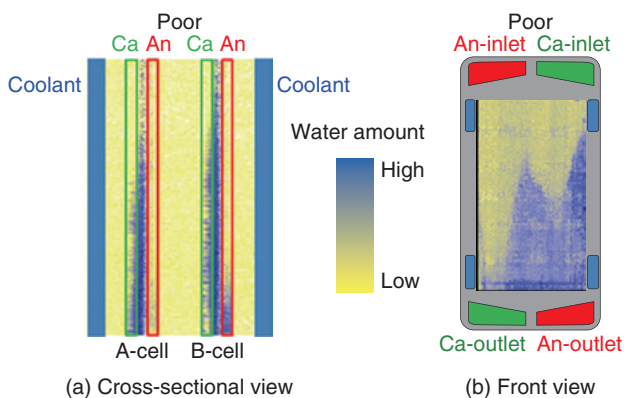


Fig. 19 Neutron radiography images of fuel cell at 0.1 A/cm²

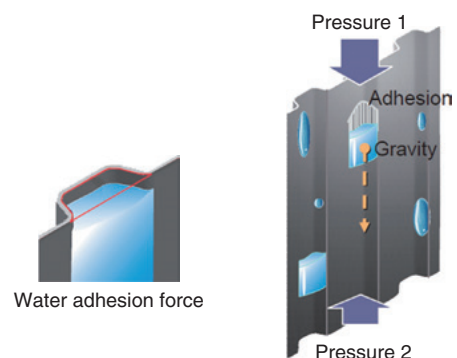


Fig. 21 Water drainage model of gas flow channel

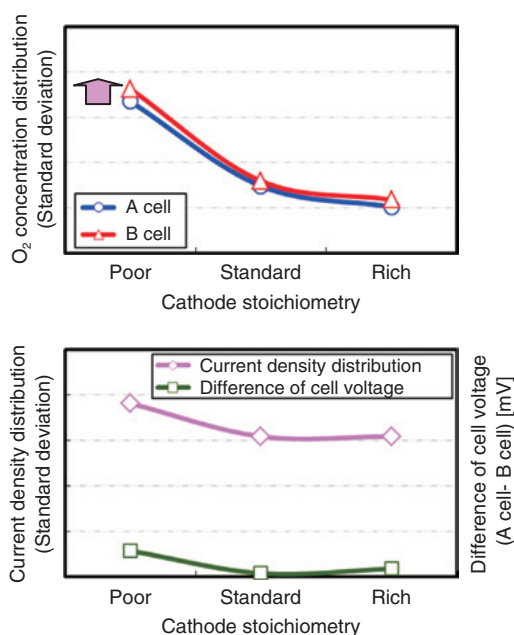


Fig. 22 Cathode stoichiometry-dependence of various parameters at 0.1 A/cm^2

6. まとめ

車載用セルを用いた、発電中のカソード電極近傍の酸素濃度分布と電極エリア内の発電分布を表す電流密度分布の同時計測技術を新たに構築した。今回開発した酸素センサ内蔵 MEA は、燃料電池の設計指針や発電環境の均一化を図るための運転条件の指針を作る評価技術として有益であると考えられる。

参考文献

- (1) Inukai, J., Miyatake, K., Takada, K., Watanabe, M., Hyakutake, T., Nishide, H., Nagumo, Y., Watanabe, M., Aoki, M., Takano, H.: Direct Visualization of Oxygen distribution in Operating Fuel cells, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, Issue 15, p. 2792-2795(2008)
- (2) 齊藤信広, 菊池英明, 中尾靖宏: FCX クラリティ搭載の新燃料電池スタック, *Honda R&D Technical Review*, Vol.21, No.1, p.15-22
- (3) Xie, Z., Navessin, T., Shi, K., Chow, R., Wang, Q., Song, D., Andreaus, B., Eikerling, M., Liu, Z., Holderoft, S.: Functionally Graded Cathode Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel cells - II Experimental Study of the Effect of Nafion Distribution -, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, No. 6, p. A1171-A1179(2005)

- (4) 日本流体力学会編: 25 章多孔性固体中の流れ, 5 節 細孔構造内の気体流れと輸送現象, *流体力学ハンドブック* 第 2 版, p.1173(1998)
- (5) 高城敏美, 松本洋一郎, 南部健一, 神山新一: 2 章 希薄流の解析, 1 節 希薄流とは何か, *燃料・希薄流・混相流・電磁物体の解析*, 東京大学出版会, p.37(1995)
- (6) 久保則夫: 自動車用固体高分子形燃料電池の性能向上に関する研究, 早稲田大学, 博士論文, p.87-108(2006)
- (7) 亀田正治, 江上泰広, 浅井圭介: 感圧塗料による風洞実験技術, *冷凍 (日本冷凍空調学会誌)*, 第 77 巻, 第 901 号, p.991-996(2002)
- (8) Krihak, M., Shahriari, M. R.: A Highly Sensitive All Solid State Fiber Optic Oxygen Sensor Based on the Sol-gel Coating Technique, *Electronic Letters*, Vol. 32, No. 3, p. 240-242(1996)
- (9) Klimant, I., Wolfbeis, O. S.: Oxygen-Sensitive Luminescent Materials Based on Silicone-Soluble Ruthenium Diimine Complexes, *Analytical Chemistry*, Vol. 67, No. 18, p. 3160-3166(1995)
- (10) 千葉裕人, 岩澤力: 中性子ラジオグラフィを用いた水観察による燃料電池の発電環境最適化, *Honda R&D Technical Review*, Vol.25, No.1, p.119-127

著者



毛里昌弘