令和5年度 中性子イメージング専門研究会

流路付きGDLを組み込んだ固体高分子形燃料 電池(PEFC)発電中の生成水イメージング

当資料に掲載された写真やデータの一部の著作権は、Elsevier(エルゼビア)社 または著者に帰属します。権利者へ許可なく二次利用することはご遠慮願います。 2023年12月27日 株式会社エノモト 開発部 那須三紀

1



1.会社紹介

2.固体高分子形燃料電池(PEFC)と課題

3.生成水の可視化実験内容

4.イメージング結果



1-1. 会社紹介

- > 株式会社 エノモト
- > 設立 1967年4月(創業1962年7月)
- > 代表取締役 武内 延公
- > 本社所在地 山梨県 上野原市 上野原8154-19
- > 国内工場 山梨県 甲州市 塩山熊野666
- > 青森県 五所川原市 大字漆川字玉椿191-1
- > 岩手県 大槌町 大槌第10地割39
- > 海外事業所 フィリピン(カビテ州)、中国広東省中山市
- > 資本金 4,749百万円
- > 従業員数(2023年3月31日現在)
- > 国内:717人(非正規社員198人を含む)
- 海外:1,081人(非正規社員326人を含む) 計1,798人

1-2. 事業紹介

- > 各種半導体用リードフレーム(パワー半導体用、オプト用)及び コネクタ部品の製造(金属プレス加工、めっき加工、インサート モールド加工)、販売
- > 金属プレス金型及びインサート成形金型の開発、設計、製作







コネクタ部品

1-3. 開発の経緯

- > 2013年 燃料電池部品の開発に向けた基礎実験を開始
- > 2014年 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センターと共同研究を開始
- > 2015~2023年 FC-EXPOに山梨県ブースの一角で出展(2022年を除く)
- > 2017~2021年度 文部科学省による地域イノベーションエコシステム形成プログラムに参画

(山梨県、山梨大学)

> 2021~2024年 NEDOによる燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携 研究開発事業/共通課題解決型基盤技術開発に採択(山梨大学、大阪大学、エノモト)

山梨大学水素・燃料電池ナノ材料研究センター



FC-EXPO2023





2.固体高分子形燃料電池(PEFC)と課題



2-1. PEFCとセル構造

<u>FCV構造</u>





FC昇圧コンバータ 駆動用バッテリー

 モーター

 PEFCスタック

 高圧水素タンク

出典: TOYOTA HP

<u>1スタック=330セル</u>



【課題②】高分子膜のプロトン伝導には<mark>湿潤が必要</mark>

発電中の水マネジメントは非常に重要

2-2. GDL表面からみた水マネジメントの課題



<u>全面均一にガスを供給し、適度に水を排出できる「セル構造」が求められている</u>

2-3. 従来セル構造と開発セル構造の比較 断面図

ENOMOTO Co.,Ltd.



単セル特性向上によるセル数低減でスタックのコンパクト・低コスト化!



<u>フラットセパレータ(FMS)</u>



3.生成水の可視化実験内容



3-1. 生成水の可視化実験施設

<u>実験施設:J-PARC MLF BL-22 螺鈿(RADEN)</u>

利用波長範囲	λ > 0.05 nm (25Hz)
空間分解能 (ΔD)	90 μm
ビームサイズ	画角:50 × 50 mm ²
検出器	冷却CCD (2k x 2k ピクセル) + ZnS(6LiF)シンチレータ

3-2. 実験装置写真



3-3. セル部品図詳細



3-4. 発電条件

変動パラメータ	実験値
セル温度	75℃
ガス加湿(湿度:露点)	Dry(40%RH:54.6℃)、Wet(80%RH:69.8℃)
カソードガス	O ₂ 、Air
電流密度	1.0、 2.0、 3.0 A/cm ²

3-5. 中性子イメージング条件

4100パルス(約3分)×10枚(約30分)の画像の平均

3-6. 発電による生成水量

生成水量@1.0 A/cm² = 54.45 mg/min

一分間の生成水量は、液水 換算で空隙の約23%相当 【実験使用カソードGDLの空隙体積】 厚さ 0.4 mm、幅 10 mm、長さ 97.2 mm、 流路 11本、流路深さ 0.18 mm、流路幅0.46mm 空隙体積 0.23 cm³

【アノードセパレータの流路】 流路深さ 1.0 mm、流路幅1.0mm

4.イメージング結果

"Neutron imaging of generated water inside polymer electrolyte fuel cell using newly-developed gas diffusion layer with gas flow channels during power generation"

M. Nasu, H. Yanai, N. Hirayama, H. Adachi, Y. Kakizawa, Y. Shirase, H. Nishiyama, T. Kawamoto, J. Inukai, T. Shinohara, H. Hayashida, M. Watanabe

Journal of Power Sources, 530, 231251(2022)

4-1. 実験結果(ドライO₂条件下):電流密度(O₂供給速度)依存性検証 ^{【発電条件】}

セル温75℃、加湿40%RH、電流密度1.0、2.0、3.0A/cm²、O₂利用率40%、H₂利用率60%



・カソード側の液水は、高電流密度ほど上流から観察されている(生成水が増加するため)。

・櫛歯出口流路に流路高さ相当の液水が低電流ほど多く残留(純O2で低ガス流速で排水性不十分のため)

・アノード側の液水は、高電流密度ほど観察されなくなる(供給H₂量増加のため、カソード生成水の逆拡 散量より排出される水が多い)。

4-2. 実験結果(ウェットO₂条件下):電流密度(O₂供給速度)依存性検証 ^{【発電条件】}

セル温75℃、加湿73%RH、電流密度1.0、2.0、3.0A/cm²、O₂利用率40%、H₂利用率60%



 ・カソード側の液水は、高電流密度ほど上流から観察される(生成水が増加するため)。
 ガス排出路の下流で多く観測される液水は、供給ガス流速が大きい時には排出できることが分かった。
 ・アノード側に多くの液水が観察され、電流密度に依存していない(流路断面が大きくH₂ガスによる排水 性が低い事、カソード生成水の逆拡散量と排水量のバランスがとれていることが分かる)。

4-3. 実験結果(ドライAir条件下):カソードGDLの撥水化の効果検証

【発電条件】

セル温75℃、加湿40%RH、電流密度1.0、2.0A/cm²、Air利用率40%、H₂利用率60%

Visualization of liquid water located in energting DEEC					
水の厚さ カラースケー ル	Thickness of liquid water Omm 0.35 0.7mm		水の厚さ カラースケー ル	Thickness o Omm 0.3	f liquid water 35 0.7mm
GDL	基本GDL		GDL	撥水性	向上GDL
電流密度	1.0 A/cm ²	2.0 A/cm ²	電流密度	1.0 A/cm²	2.0 A/cm ²
Air 加湿 <mark>40%RH</mark> (54.6℃) ドライ	E: 0.527 V R: 115.2 mΩcm ²	_	Air 加湿 <mark>40%RH</mark> (54.6℃) ドライ	E: 0.527 V R: 107.9 mΩcm ²	E: 0.213 V R: 139.0 mΩcm ²

・Airのドライ条件では水は観察されない (生成水の多くはAir中に気化され、滞留水は線速が速いためしっかり排出されている) ・同様な過乾燥条件下にも拘わらず、撥水化GDL採用セルの方が高特性を示した

ENOMETO Co., Ltd.

I-V特性 →基本GDL →撥水GDL 1.0 0.8 ② 0.6 Щ 0.4 0.2 0.0 0.0 1.0 2.0 3.0 電流密度 (A/cm²)

4-4. 実験結果(ウェットAir条件下):カソードGDLの撥水化の効果検証

【発電条件】

セル温75℃、加湿73%RH、電流密度1.0、2.0A/cm²、Air利用率40%、H₂利用率60%



・Ca側の生成水の滞留は見られない(生成水の一部はAir中に気化され、滞留水は線速が速いためしっかり排出されている)

・撥水GDLの方が、抵抗過電圧も低く高発電特性が得られる。

・ウェットAir条件では、横方向のAn側の水の滞留が観察されるようになる。

・撥水性向上GDLの採用で、An側への水の逆拡散量が増加し、ガス上流から観察されるようになる。Ca 側の反応が電極面全体で起るようになり、An側への水が均等化されたことを反映している。

ENOMCTO Co., Ltd.

I-V特性 →基本GDL →撥水GDL 1.0 0.8 ② 0.6 出 0.4 1.0 0.0 0.0 1.0 2.0 3.0 電流密度 (A/cm²)

4-5. 実験結果(ウェットAir条件下):液水分布の経時変化検証

【発電条件】

セル温75℃、加湿73%RH、電流密度1.0A/cm²、Air利用率66%、H₂利用率60%

Shot images of liquid water for 3 min. in operating PEFC at different time periods

0- 3 min.	13-16 min.	27- 30 min.

・30分間の発電中、始め、中、終わりの各3分間で滞留水に大きな変化はなく、発電安定性が確認された ・Ca触媒層エリア(黄枠)には液水が殆ど観察されず、また、これに交叉するAn流路部分での液水の消 失が初めて可視化される ⇒ Ca反応の過電圧に起因する発熱による液水排出性の向上が確認された。

4-6. 実験結果(ウェットO2条件下):滞留水位置検証 @3A/cm²

【発電条件】

セル温75℃、加湿73%RH、電流密度3.0A/cm²、O2利用率40%、H2利用率60%



 ・液水凝縮が起りやすい厳しい実験条件でも、ガス流出路の全域に、ガス流路入口側ではその下流域から 液水が分布が観察されるが、その量は流路高以下であることが分かった。
 ・他方、流路下流域では多孔質リブ部にリブ厚以下の液水分布が観察され、その気孔率を考慮すると、反応ガスの阻害要因となることが示された。
 ・上記観察結果から、櫛型流路カソードの高特性を生かすために、実機運転により有利なドライあるいは

高ガス流速(低背圧)の空気導入を行なう運転条件が推奨された。



4-7. 実験結果(ドライAir 条件下):背圧効果検証

【発電条件】

セル温75℃、加湿40%RH、電流密度2.0A/cm²、Air利用率40%、H₂利用率60%



背圧50kPaG	背圧100kPaG	背圧150kPaG
E : 0.365 V R:120.1 mΩcm ²	E : 0.417 V R:94.3 mΩcm²	E : 0.453 V R:80.7 mΩcm²

・ドライAir条件でも、背圧100kPaGからAn/Caともに水が観察され始め、150kPaGではCa側の水は ガス上流から観察されるようになっている。 ・ガス流速の低下によりCa全体が加湿されたと判断される。 結果として、抵抗過電圧も低下し、セル全体が発電に寄与した結果、高いセル特性が得られた。

4-8. まとめ

【O₂条件】

- ・Ca側では、生成水量に依存し、高電流密度ほどガス上流から観察される。
- ・An側では、逆拡散水の量と排水量のバランスによる水蒸気圧過飽和の位置から水が観察される。

【Air条件】

- ・Ca側では、生成水は気化及び排水され観測されない。
- ・An側では、逆拡散水の量と排水量のバランスによる水蒸気圧過飽和の位置から水が観察される。
- ・GDLの撥水性を高くするとAn側への水の逆拡散が多くなり、高発電特性に寄与する。
- ・30分間の始め、中、終わりの各3分間で液水分布に大差はなく、安定した発電が裏付けられた。

【イメージング観点】 〇様々な条件で発電中のPEFC内部の滞留水の発生位置や量をカラーマッピングで示すことに成功 ×30分間の撮影であったため、条件変更直後の様子は観察出来ていない ×ガス流路部に観察された水は、流路内なのか流路上のGDL部(多孔部)かの判断は出来ない

4-9. 今後の予定

①短時間分解能での撮影(秒レベルの短時間測定)

⇒発電条件変更直後の水分布の観察。実験室の外からリモートで発電条件を変更すること が必要。

②高空間分解能での撮影(解像度向上)

⇒観察された水の位置ついて、ガス流路内なのかリブ内か、高精度に観察。

③セル構造や発電条件の見直し(Ca側に着目した水分布観察)

⇒高分子膜の湿潤に有効な水か、ガス拡散を阻害する水か、発電性能と滞留水の観察。

《謝辞》

本実験遂行及び結果考察は、山梨大学との共同で行なわれました。ご尽力頂きました、山梨 大学の渡辺政廣教授、犬飼潤治教授、川本鉄平特任教授、西山博道博士研究員、学生の皆様 に深く感謝致します。

実験遂行に当たり、ご指導、御協力頂きました日本原子力研究開発機構の篠原武尚様、 CROSS中性子科学センターの林田洋寿様にも深く感謝申し上げます。

一部実験設備の利用供与、有益な技術討論にご参画頂きました、山梨大学の内田誠教授、 飯山明裕教授に深く感謝致します。

この研究の一部は、文部科学省地域イノベーション・エコシステム形成プログラム 「水素社会に向けた『やまなし燃料電池バレー』の創成」、並びに、新エネルギー・産業技 術総合開発機構 (NEDO)の共通課題解決型基盤技術開発プロジェクトの「高効率・高出 カ・低コストを実現するGDL一体型フラットセパレータの研究開発」として実施しました。

J-PARC MLFにおける中性子イメージング実験は、課題番号2017B0117, 2018B0332、 2020A0121、2020B0118、2021B0292の元行われました。