

# 固体高分子燃料電池の膜物性測定と電流分布解析

(豊橋技術科学大学) ○郡 央任、谷内拓哉、荒木拓人、恩田和夫

## Measurement of physical properties of membrane and analysis of current density distribution at polymer electrolyte fuel cell

○ H. Koori, T. Taniuchi, T. Araki, K. Onda

Toyohashi University of Technology, Department of Electrical and Electronic Engineering  
1-1 Hibarigaoka, Tenpaku, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

In order to grasp properly PEFC power generation performances, it is necessary to know factors for water management such as transmissivity and electro-osmotic coefficient of water vapor through the membrane, and factors for power loss such as activation and resistive overpotentials. In this study we have measured these factors to analyze our experimental results of PEFC power generation tests by our two-dimensional simulation code. Factors to correct the small difference between the measured and the calculated are also discussed from the stand point of the physical meaning of the calculated results considering factors which are not taken into account in our code.

### 1. 緒言

固体高分子燃料電池(PEFC)は、比較的簡単な構成で出力密度や発電効率が高く、他の燃料電池と比べて低温で運転できる。また、燃料電池は他の発電方法に比べ環境汚染物質の排出が少なく、環境に優しい発電方法である。そのため、PEFC は携帯電話やノートパソコンなどの携帯用や、電気自動車などの電源として、また家庭用分散型発電などとしても期待されている。しかし、PEFC の性能は、セル温度や加湿条件など様々な運転パラメータに影響される。そのために、実際の PEFC の運転条件は、実験や解析により最適化されなければならない。

我々はこれまで PEFC の発電特性の解析法を確立することを目指してきた。前報<sup>(1)</sup>では、PEFC 内部の水挙動を把握するために必要な膜物性である膜・電極接合体(MEA)の水蒸気透過係数や電気浸透係数、拡散電極の水蒸気拡散係数の測定方法と、解析と実験の整合性を確認するための電流分布の測定法について報告した。本報では、まず①発電実験に用いる MEA の水蒸気透過係数と電気浸透係数、そして拡散電極の水蒸気拡散係数を測定した結果を述べる。次に、②発電出力に大きな影響を与える MEA の膜抵抗とカソードの過電圧を測定した。最後に、③これらの実測値を整理式とし、解析に組み込んで発電特性を解析し、測定した電流密度分布と比較した。このような研究はこれまで報告されていないので、PEFC の開発に有益と思われる。

### 2. 膜物性や過電圧の測定

#### 2.1 膜物性の測定

拡散電極における水蒸気拡散係数や、MEA における水蒸気透過係数や電気浸透係数の測定法は前報<sup>(1)</sup>で報告したので、ここでは省略する。MEA には JAPAN GORE TEX 社の GORE SELECT を用い、拡散電極には Carbon Cloth を用いた。拡散電極の拡散係数と MEA の透過係数は加湿室素で、セル温度 50℃と 60℃に対して測定した。拡散電極の拡散係数と MEA の透過係数をそれぞれ測定しておき、水素と酸化剤を流しセルに電流を印加して電気浸透係数を測定した。なおここで、加湿室素で測定した水蒸気拡散係数から拡散電極の空隙率を求めておき、これに水素または酸化剤中の水蒸気拡散係数をかけたものを拡散電極中の拡散係数とし、加湿室素で測定した MEA の水蒸気透過係数を水素と空気を流した場合にそのまま適応した。

#### 2.2 拡散係数、透過係数と電気浸透係数の測定結果

膜温度  $T_{mem}$  と相対湿度にする拡散電極における水蒸気拡散係数  $D_{dif}$  と、MEA における水蒸気透過係数  $Tr$  の測定結果を Fig.1 に示す。我々の MEA の透過係数は Nguyen らの整理式<sup>(2)</sup>と相対湿度に対して同じ傾向を示すが、値は約 7 倍と大きい。山田ら<sup>(3)</sup>の  $Tr$  は我々の  $Tr$  より更に大きく、相対湿度に対し逆の傾向を示している。後の我々の解析では、Nguyen らの整理式を 7 倍した透過係数  $Tr$  で我々の測定結果を近似して用いた。空気中の水蒸気拡散係数を  $D_{Air-H_2O}$  と示すと、空隙率  $f$  を持つ拡散電極中の拡散係数  $D_{dif}$  が次式で表されるとすると、我々の拡散電極の  $f$  は約 0.25 となる。

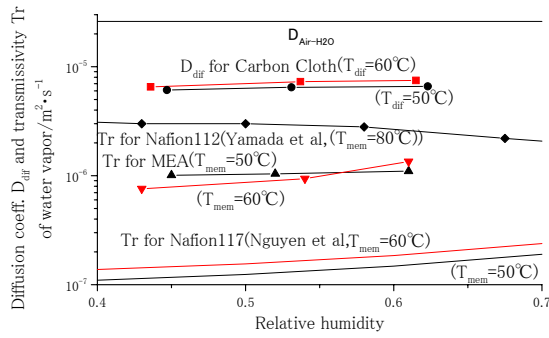


Fig.1 Change of diffusion coefficient  $D_{dif}$  and transmissivity  $Tr$  by temperature  $T_{mem}$  and relative humidity

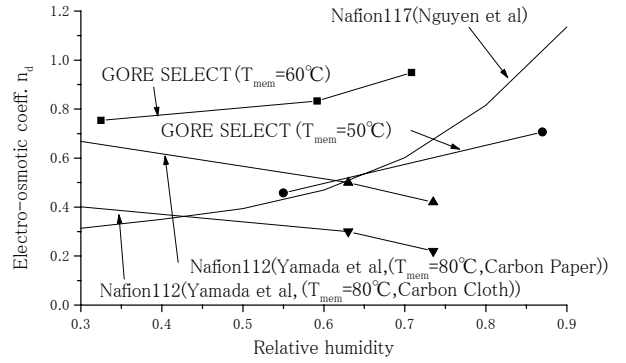


Fig.2 Change of electro-osmotic coefficient  $n_d$  by temperature and relative humidity

$$D = f \cdot D_{Air-H_2O} \quad (1)$$

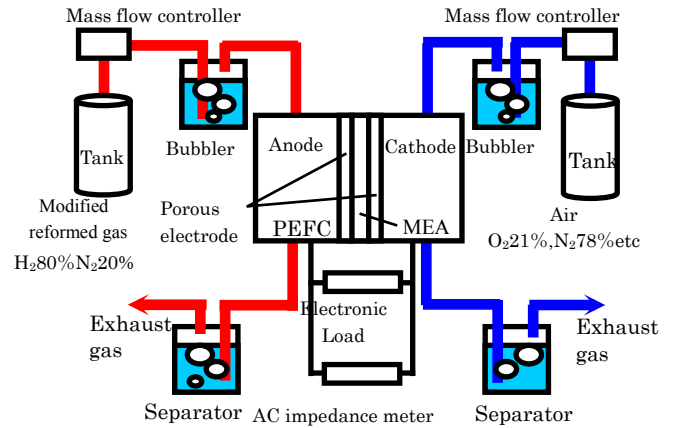
MEA の電気浸透係数  $n_d$  の測定結果を Fig.2 に示す。電気浸透係数は相対湿度に対して Nguyen ら<sup>(2)</sup>と同じ傾向を、山田ら<sup>(3)</sup>と逆の傾向を示した。我々の MEA は膜温度が 50°C では Nguyen らと同程度の値となり、60°C では、Nguyen らの約 2 倍の値となった。後の解析では 60°C の実験結果と比較したので、 $n_d$  は Nguyen らの整理式の 2 倍を用いた。

### 2.3 発電実験装置と、膜抵抗や過電圧の測定

PEFC の発電特性は膜抵抗と過電圧に大きく支配されるので、これらを Fig.3 に示す装置で測定した。Fig.3 の単セル実験装置において溝付き通電板には恒温水を流し、セル温度一定で実験した。膜抵抗は、アノードとカソードの加湿温度を同じにし、無負荷状態で加湿状態が変わらないようにし、セル温度と加湿温度を変えて測定した。膜抵抗は交流インピーダンス計(SOLARTRON SI1280B)により、同じ条件で 3 回同じ値が得られるよう確認して測定した。過電圧の測定では、アノードとカソード共に流量を 600cc/min と多くし、 $H_2$  や  $O_2$  の利用率を低く抑え、流れに沿って電流や過電圧  $\eta_{act}$  が大きく変わらないようにし、式(2)によりセル全体の  $\eta_{act}$  を求め、整理した。

$$\eta_{act} = V_{Nernst} - V_{cell} - ir \quad (2)$$

Fig.3 Schematic diagram of experiment apparatus



ここで、電流密度を変えると、膜抵抗  $r$  は内部加湿状態の変化と共に変わるので、それぞれの電流密度  $i$  において交流インピーダンス計で測定し、 $\eta_{act}$  を求めた。 $V_{cell}$  はセル電圧、 $V_{Nernst}$  は Nernst 起電力で、活物質の分圧は水蒸気分圧を考慮し、出入口の平均とした。実験はセル温度 60°C で行い、アノードに水素を流し、カソードに酸素濃度  $C_{O_2}$  を 0.05、0.2、1 と変えた酸化剤を流し、大気圧状態でセル温度  $V_{cell}$  を測定し、 $\eta_{act}$  を求めた。

### 2.4 膜抵抗と過電圧の測定結果

求めた膜抵抗率  $\rho$  の相対湿度  $a$  に対する変化を Fig.4 に示す。膜温度が 50°C から 80°C の間で、膜抵抗に大きな差は見られなかった。Nguyen らと同様に相対湿度が大きくなると膜抵抗率  $\rho$  は小さくなり、実験結果は相対湿度  $a$  の関数として(3)式で整理できた。

$$\rho = 57.3 + 383 \exp\left(-\frac{a-0.089}{0.049}\right) + 244 \exp\left(-\frac{a-0.089}{0.268}\right) [\Omega \cdot cm] \quad (3)$$

測定された過電圧の酸素濃度  $C_{O_2}$  と電流密度  $i$  に対する変化を Fig.5 に示す。酸素濃度を変化させて過電圧を測定したところ、電流密度が 0.1A/cm<sup>2</sup> 以上では、 $\eta_{act}$  は  $i$  に対してほぼ直線的に変化した。そこで過電圧  $\eta_{act}$  を以下の(4)式で整理した。

$$\eta_{act} = \frac{0.065}{P_{O_2}^{0.81}} i + 0.455 \text{ [V]} \quad (4)$$

ここで  $P_{O_2}$  は酸素分圧[atm]を、 $i$  は電流密度[A/cm<sup>2</sup>]を示す。

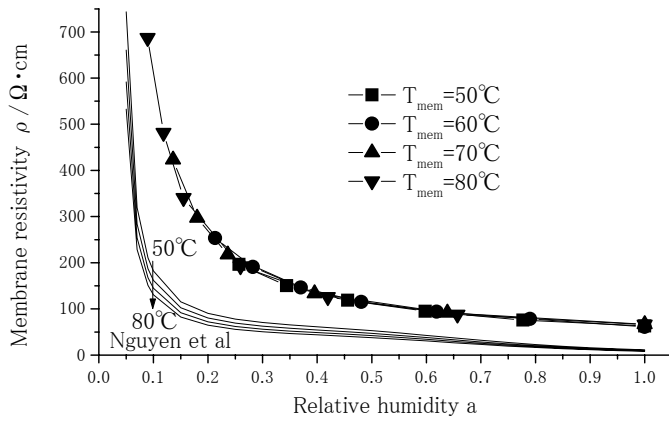


Fig.4 Change of membrane resistance by temperature and relative humidity

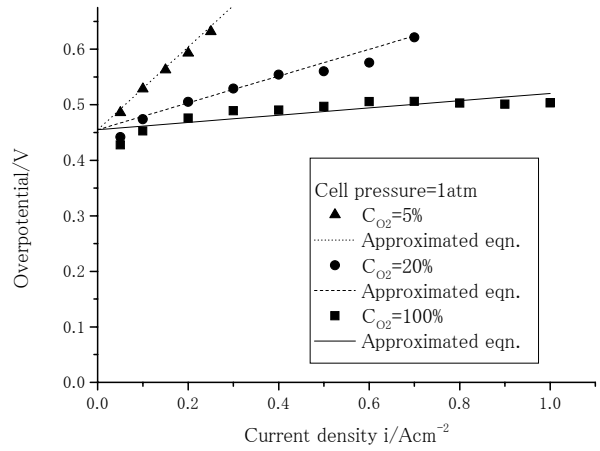


Fig.5 Change of overpotential by oxygen concentration and current density

### 3. PEFC 発電実験結果の解析と電流分布の比較

#### 3.1 解析方法

2章で測定した膜物性や過電圧を使って、以下に述べるように PEFC の発電特性を解析し、実測した電流密度の分布と比較した。流路に沿ったガス流れ方向と膜厚方向の模擬2次元を考慮し、質量や電荷、エネルギーの保存則と PEFC の等価回路を連立させ、コントロールボリューム法により数値解析した<sup>(4)</sup>。解析は、以下のようなことを仮定している。

- ・流路中のガス流れは plug flow とする
- ・通電板(セパレータ)に恒温水を流すため、通電板温度は一定とする
- ・生成水によるカソードのフラッドイングは無視する

起電力  $V_{Nernst}$  は次式で与えた。

$$V_{Nernst} = E^{\circ} + \frac{RT_{mem}}{2F} \ln \frac{P_{H_2,a} P_{O_2,c}^{0.5}}{P_{H_2O,c}} \quad (5)$$

過電圧  $\eta_{act}$  は2章で実験的に求めた整理式(4)を使い、抵抗過電圧  $\eta_{ohm}$  は、

$$\eta_{ohm} = \left( \frac{1}{a_a - a_c} \int_{a_c}^{a_a} \rho da \right) t_{mem} i \quad (6)$$

ここで、 $a$  は流路中ガスの相対湿度、 $t_{mem}$  は MEA の厚さを示す。

#### 3.2 解析と実測の電流密度分布の比較

Table.1 の実験条件に示すように平均電流密度と空気流量を変えて、分割電極セルにより電流分布を測定した結果を、解析結果と比較して Fig.6、7、8 に示す。同図で中間にピークを持つような電流分布になるのは、カソードが無加湿のために、入口で膜抵抗が高く電流密度が低く、やがて水の生成と共に相対湿度が上昇し膜抵抗が減少し電流が流れるようになり、下流では過電圧  $\eta_{act}$  が大きくなるためと解釈される。解析と実験は概ね一致するが、下流側で解析値が僅かに大きくなっている。下流で実測値が小さくなる原因として、ここでは考慮していないフラッドイングで  $\eta_{act}$  が大きくなり、電流密度が下がるとも考えられる。また、電流密度が小さくなると電流分布のピークが下流側に移行するのは、酸素利用率が下がるため乾燥により膜抵抗が増大し、生成水により膜抵抗が下がるのが遅れ、酸素利用率が小さいため過電圧の変化が少なく、下流側で電流密度が高くなると解釈される。

このように電流分布の解析結果は分割電極セルによる測定結果と概ね一致することが分かり、解析と測定の信頼性を概ね確認することができた。今後、膜物性や過電圧などの測定や整理法を更に改善し、拡散過電

圧なども解析に組み込めるよう解析方法を改良し、実際に見合うよう実験条件を広げ、実験と解析の比較検討を進め、PEFCの解析・設計法の確立に努めたい。

Table 1 Experimental conditions for measuring current density distributions

	Fig.6	Fig.7	Fig.8
Cell temperature[°C]	60		
Anode flow rate[cc/min]	48		
Cathode flow rate[cc/min]	91	136	182
Anode dew temperature[°C]	60		
Cathode dew temperatuer[°C]	Not humidified		
Fuel and oxygen utilization rate( $i_m=0.2$ )	0.4-0.4	0.4-0.26	0.4-0.2
Fuel and oxygen utilization rate( $i_m=0.3$ )	0.6-0.6	0.6-0.4	0.6-0.3
Fuel and oxygen utilization rate( $i_m=0.4$ )	0.6-0.6	0.8-0.53	0.8-0.4

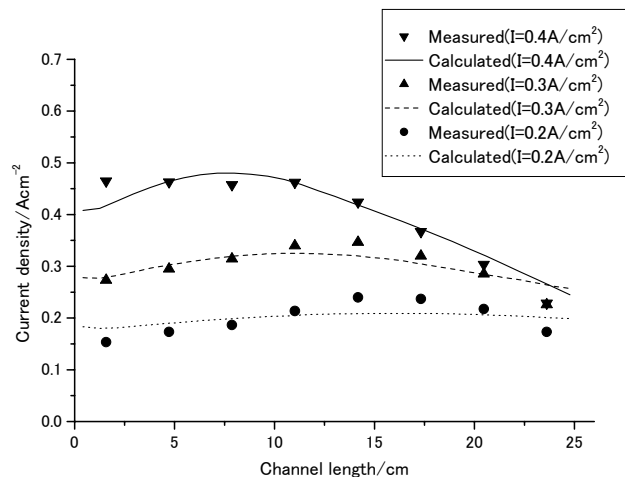


Fig 6 Comparison between measured and calculated current distributions (Air flow rate 91cc/min)

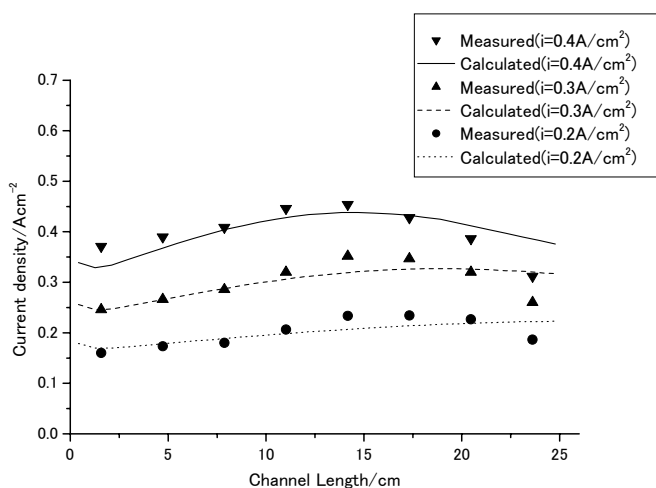


Fig 7 Comparison between measured and calculated current distributions (Air flow rate 136cc/min)

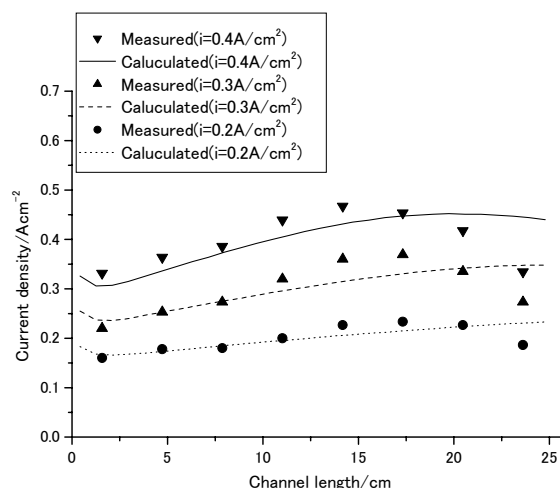


Fig 8 Comparison between measured and calculated current distributions (Air flow rate 182cc/min)

#### 4. まとめ

発電実験に用いた MEA における水蒸気透過係数や電気浸透係数、拡散電極の水蒸気拡散係数を我々の考えた方法で測定し、更に MEA の膜抵抗や過電圧を測定し、整理式にまとめた。これら物性値や過電圧を用い、我々が開発してきた固体高分子燃料電池の解析コードで電流密度分布を解析した。電流密度分布は流路中央部でピークを持つ形になり、その理由としてカソードが無加湿のため、入口では膜抵抗が高く、中央部で生成水により膜抵抗が減少し、出口では過電圧が大きくなるためと考えられる。前報で分割電極による電流分布の信頼性を確認したので、分割電極による電流分布と解析結果を比較したところ、電流分布の解析結果は分割電極セルによる測定結果と概ね一致したが、下流側ではフラッディングの影響と見られる測定電流の低下が観測された。今後、膜物性や過電圧などの測定や整理法を更に改善し、解析法の改善や実験条件の拡大と合わせて、実際の固体高分子燃料電池の設計や解析に役立つ解析コードの確立に努めたい。

#### 5. 参考文献

- (1)恩田和夫ら、第 10 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p51(2003)
- (2)T. V. Nguyen and R. E. White, J. Electrochem. Soc. Vol.140, No.8, p2178(1993)
- (3)H. Yamada and Y. Morimoto, J. Electrochem. Soc., 70th anniversary convention of foundation, p.316 (2003)
- (4)青木哲也ら、電気学会論文誌、122-B 巻、12 号、p1437(2002)