

固体高分子燃料電池の膜物性測定と 電流分布解析(2)

郡 央任^{*}, 谷内 拓哉, 高岡 佑介, 荒木 拓人, 恩田 和夫 (豊橋技術科学大学)

Measurement of electrochemical properties of membrane and analysis of current distribution
at polymer electrolyte fuel cell (2)

Hironori Koori, Takuya Taniuchi, Yusuke Takaoka, Takuto Araki and Kazuo Onda (Toyohashi University of Technology)

1. まえがき

固体高分子燃料電池(PEFC)の発電特性解析において、膜物性はセルの発電性能を大きく左右する。そこで我々は、セル中の水蒸気の挙動に影響する膜物性として、拡散電極(GDL)中の水蒸気拡散係数、膜電極接合体(MEA)の水蒸気透過係数、電気浸透係数を、また発電特性に影響する因子として膜抵抗と過電圧を測定してきた。前回の発表⁽¹⁾では、セル温度 60 において膜物性を測定し、測定した電流分布と解析を比較した。今回は 50 から 80 の広範囲で膜物性を測定し、解析と比較したので報告する。

2. 拡散係数や透過係数、電気浸透係数の測定

図 1 に電気浸透係数測定モデルを示す。GDL の拡散係数と MEA の透過係数を測定する。まず通電せずに生成水 M_e と電気浸透 M_{OSM} がない状態でセル入口のアノードとカソードに水蒸気濃度差をつけて空気を供給し、セル出入口での水蒸気濃度から両極の水蒸気移動量を測定する。図 1 は流路と GDL 間の物質伝達率を考慮しているが、流速が早ければ拡散係数や透過係数に比べて充分大きいので省略できる。また、電流を流した状態で、拡散と電気浸透が同一方向になるようにセル入口で水蒸気濃度差をつけて水素と酸素を供給し、水蒸気移動量を測定し電気浸透係数を求めた。

相対湿度と膜温度に対する GDL の拡散係数、MEA の透過係数の測定結果を図 2 に示す。GDL の拡散係数は相対湿度に対して変化せず、温度が上昇すると大きくなった。GDL の拡散係数は、空隙率によって変わるので、測定から GDL の空隙率を 0.3 とした。MEA の透過係数は、Nguyen ら⁽²⁾の値よりかなり大きく、膜温度に対して Nguyen らほど顕著に変化しなかった。

相対湿度と膜温度に対する MEA の電気浸透係数の測定結果を図 3 に示す。電気浸透係数は、相対湿度が増加すると低下し、膜温度が上がると上昇した。相対湿度が上がると、山田ら⁽³⁾の結果と同様に n_d は低下した。また、膜温度 50 において、 n_d は僅かに負の値として測定された。この点は今後改善する必要がある。

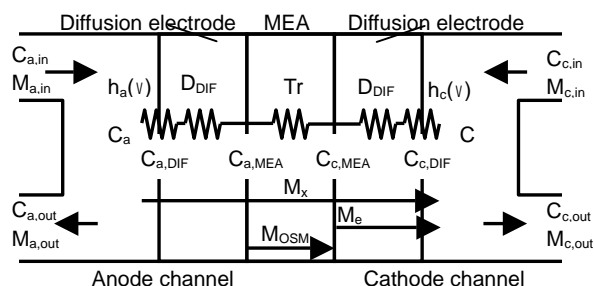


図 1 PEFC 中の水蒸気移動モデル

Fig.1 Transport model of water vapor in PEFC

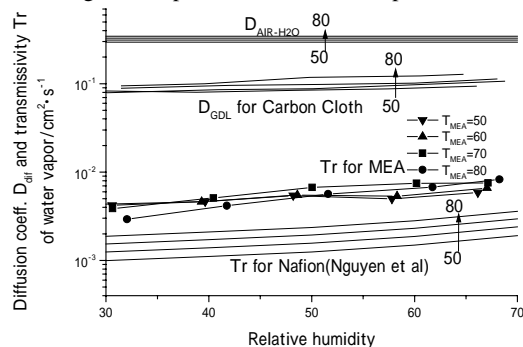


図 2 水蒸気の GDL 中拡散係数 D_{GDL} と MEA 透過係数 Tr の膜温度 T_{MEA} と相対湿度による変化

Fig.2 Change of GDL diffusion coefficient D_{GDL} and MEA transmissivity Tr of vapor by temperature T_{MEA} and relative humidity

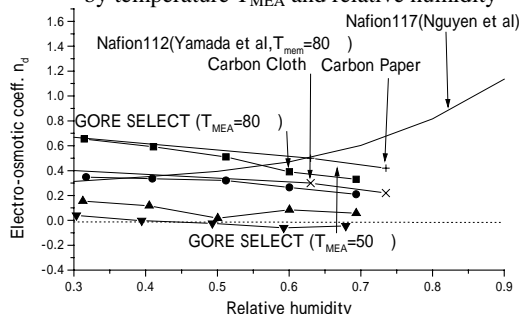


図 3 電気浸透係数 n_d の膜温度と相対湿度による変化

Fig3 Change of electro-osmotic coefficient n_d by temperature and relative humidity

3. 過電圧測定

過電圧の測定では、利用率を低く抑えるため、アノードとカソード共に流量を上げ、流れに沿って電流や過電圧 η_{act} が変化ないようにし、式(1)によりセル全体の η_{act} を求め、整理した。

$$\eta_{act} = V_{Nernst} - V_{cell} - \eta_{ohm} \quad (1)$$

ここで、膜抵抗は電流密度を変えると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た。 V_{cell} はセル電圧、 V_{Nernst} はNernst起電力である。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。 η_{act} には拡散過電圧も含まれるが、本研究の実験範囲では拡散過電圧は小さいと見積もられるので、活性化過電圧 η_{act} と記した。 η_{act} は、酸素分圧 P_{O_2} と電流密度 *i*、セル温度 *T* を変化させて測定した。セル温度は 50、60、70、80 とし、アノードには水素、カソードには 0.1、0.2、0.4、0.6、1 と酸素割合を変えた酸化剤を流し、大気圧状態でセル電圧 V_{cell} を測定し η_{act} を求めた。

図 4 にセル温度 60 の場合の η_{act} の測定結果を示す。記号は実験点を、線は近似曲線を示す。近似式は、ターフェル式(2)のそれぞれの定数を酸素濃度と膜温度の関数として求めた。過電圧整理式は、条件によっては実験値との誤差も見られるが、誤差は 5%程度に収まっている。

$$\eta = A \ln i + B \quad (2)$$

4. 電流分布の測定と解析結果との比較

前回の報告⁽¹⁾で分割電極による電流分布とガスクロによる活物質変化による電流分布が概ね一致したので、今回の電流分布の測定では、測定が容易な分割電極を用いた。また、電流分布の解析では、今回測定した物性値を用い、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、CV法(コントロールボリューム法)を用いて収束解を求めた⁽⁴⁾。図 5 に測定した電流密度を解析結果と比較して示す。実験では、アノードに 60 で加湿した水素 80% 窒素 20% の模擬改質ガス 49cc/min を、カソードに無加湿の空気 91cc/min を 60 に流した。解析値と測定値は中央にピークを持つ。これは、上流では空気が無加湿のために膜抵抗が高く電流密度が下がり、やがて流れに沿って、生成水や拡散、電気浸透のためにカソード側の湿度が上がり膜抵抗が低下し電流が流れるようになり、やがて下流の出口付近では、酸素濃度が低下するため過電圧が上昇し、電流密度が低下するためと解析される。

5. まとめ

セル温度が 50 から 80 まで電流分布解析に必要な膜物性を測定した。それらの物性値を用い、PEFC の電流分布を解析し、分割電極により測定した電流分布と比較した。解析結果は測定と概ね一致するが、解析した電流分布のピークは実測した電流分布のピークより下流にずれた。これは、

酸素濃度が低い時の過電圧整理式が充分でないことが考えられる。今後これらの原因を追求すると共に、今回物性値を測定した 50 から 80 の範囲で、加湿条件や利用率などを大きく変えて、実験と解析を比較する予定である。本研究の一部は中部ガス(株)との共同研究の元に行われたことを付記し、ここに感謝の意を表す。

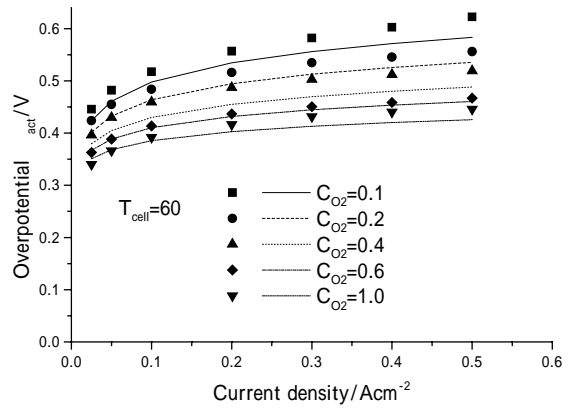


図 4 過電圧の酸素濃度と電流密度に対する変化
Fig.4 Change of overpotential by oxygen concentration and current density

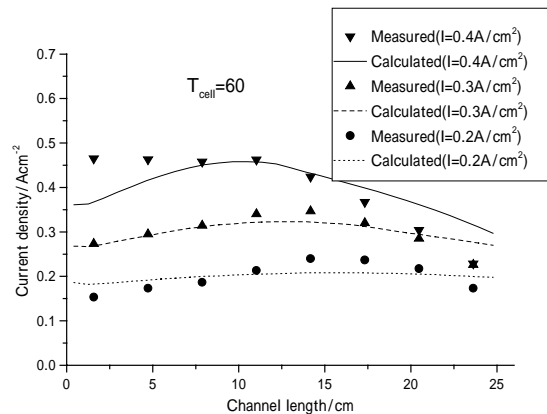


図 5 測定と解析電流分布の比較
Fig 5 Comparison between measured and calculated current distributions

文 献

- (1) 郡ら,「固体高分子燃料電池の膜物性測定と電流分布解析」 #7-011,平成 16 年電気学会全国大会,p7-16,平成 16 年 3 月
- (2)T. V. Nguyen, et al., J. Electrochem. Soc.,Vol.140, No8 p2178
- (3)山田ら,「固体高分子電解質膜の電気浸透係数と拡散係数」 #3N19,電気化学会創立 70 周年記念大会,p316,平成 15 年 4 月
- (4)郡ら,「固体高分子燃料電池の膜物性測定と電流分布解析」 平成 16 年電気学会エネルギー部門大会,p49-9,平成 16 年 8 月