

固体高分子形燃料電池における水の挙動

村 橋 俊 明*・内 貴 正 男**

Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cell

Toshiaki Murahashi・Masao Naiki

Distribution of water vapor pressure was studied. Diffusion resistance of water vapor in the cathode catalyst layer was calculated as a function of porosity and tortuosity and then saturation temperature at the membrane along the flow field was calculated. Temperature difference between calculated value and cell temperature might be explained partly by the drop of vapor pressure of water filled in very small pores. Prediction from calculation was compared with experimental results.

1. はじめに

PEFCの劣化要因の研究、とりわけ水の輸送にかかわる劣化要因の研究の現状は現象の把握の面からも十分ではない。この研究に取り組む際の問題点としてはデータの例が少なく、どんな問題が現実には起こっているのかがよくわからないこと、さらに劣化要因の研究の宿命でもあるが要因が複合化していることが多く、水にかかわる劣化要因を区別して議論することが困難であること、さらに劣化した電極や、MEA の評価方法が確立していないという問題がある。これらの問題を取り扱うに当たって、まず、電極内のマイクロポア構造を考慮に入れながら電極内の水の挙動、具体的には電極各所での水の蒸気圧の変化を調べ、電極のドライ化あるいはフラッディング化が動作条件によりどのように変わるかを調べ、実験結果と比較した。また、アノード-カソード両極の排出ガスに含まれる水分量を測定し、両極間の水の移動量を測定した。¹⁾

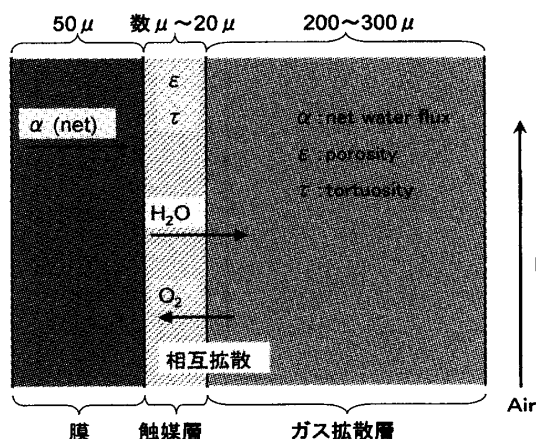


図.1 PEFC の膜/電極構造

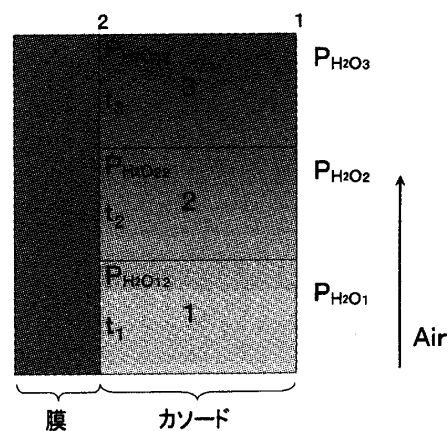


図.2 カソードにおける水蒸気圧のモデル

* 電気電子工学科 ** 電気工学専攻大学院生

2. ミクロポア構造を考慮した水の挙動モデル

2. 1 電極内のポア構造と拡散抵抗

図.1 は MEA の巨視的構造をしめす。注目する電極の厚みは触媒層が 20μ 、ガス拡散層の厚みが $200\sim 300\mu$ である。ミクロポア構造因子としてはポロシティとトートシティが挙げられる。燃料電池で用いられる電極のトートシティはおよそ 2.5 前後である。

一般に、多成分系ガスが静止したガス層内を拡散する場合、ガス A に注目すると、それぞれのガスの流束 N_j ($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$) とガス組成比 Y_j の間には以下の関係が成立する。同様の関係式が、それぞれのガスについて成立する。ただし、ガス組成比 Y_j には

$\sum Y_j = 1$ の関係が存在する。(j : 水蒸気、酸素、窒素)

$$(p/RT) \cdot (dY_A/dz) = - \sum 1/D_{Aj} (Y_A N_j - Y_j N_A) \dots\dots (1)$$

電極のポア径が小さい場合、分子の相互拡散以外に電極構成材との衝突によるクヌーセン拡散を考慮しなければならない。分子拡散とクヌーセン拡散の効果を含んだ見かけの拡散係数 D_{eff} は (2) 式で与えられる。多孔質中のクヌーセン拡散係数 D_{kn} は (3) 式で与えられ、算出には電極の全表面積 S_p とポロシティが必要である。 S_p の値はリン酸形燃料電池のデータを用いた。

$$1/D_{\text{eff}} = (1/D_m + 1/D_{\text{kn}}) / \epsilon \dots\dots (2)$$

$$D_{\text{kn}} = 19400 \cdot \epsilon / S_p \sqrt{T/M} \dots\dots (3)$$

電極触媒層の厚さを 20μ 、トートシティファクター $\tau = 2.5$ 、電池の動作温度を 80°C 、電池入口の相対湿度を 70% (露点温度 $t_d = 74.4^\circ\text{C}$ に相当)、電流密度を $1.0\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ とし電極のポロシティ ϵ を 0.1 から 1.0 まで変化させた場合の結果を $\alpha = 0.5$ の場合について図.3 に示す。ここに α は水分子移動量/ H^+ を表す。 $i = 0.5, 1.0\text{A}/\text{cm}^2$ のとき、カソードガス主流の水蒸気圧との差 Δp_{diff} は $\epsilon = 0.1$ では $0.012, 0.024\text{atm}$ となり、電極中の水蒸気分圧低下は条件によっては必ずしも無視できない。今回はガス拡散層には触れないが基材としての拡散層は水蒸気の移動に対してほとんど拡散抵抗は示さないが何らかの目的を持ったコート層を設ける場合には水蒸気の拡散抵抗およびその経時特性変化への影響も考える必要がある。

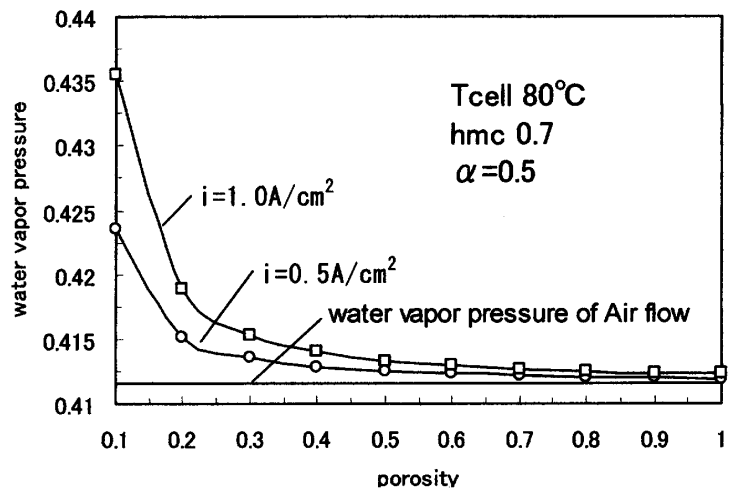


図.3 カソード側電極内の水蒸気圧のポロシティ依存性

2. 2 電池の水蒸気移動モデル

電池が動作しているとき、カソード側で電池反応によって水が生成するほか、プロトンの移動に伴い水分子が移動する。さらに水分子は膜中を分子拡散することによっても移動する。実験データに基づき、これらの移動速度を実験式として与え、電池内の水の振る舞いをモデル化し計算した例が報告されている。この計算では、電極内の水蒸気の濃度勾配は考慮されていない。前節で導いた電極中のガス拡散を考慮して、このモデルの修正を行った。計算で

は電池をガスの流れ方向を3分割して(図. 2)、カソード側電極のガス拡散には(1)式を用いている。電流密度 $i = 0.5 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、動作温度 80°C において、入口空気の相対湿度をパラメータとし、水素、空気利用率をそれぞれ 0.7, 0.5、水素側の入口相対湿度は 80%とした場合のカソードの膜側の水蒸気圧の飽和温度を図. 4 に示している。 t_1 から t_3 は空気側の入り口から出口まで3分割した領域の飽和蒸気圧温度を示している。図からはカソードの入り口付近(t_1)では相対湿度の大部分の領域でセル温度よりも低くドライ状態となっており、相対湿度が 0.9 以上になると蒸気圧がセル温度の飽和蒸気圧より大きくなるため、凝縮、液滴の出現の可能性があることを示している。

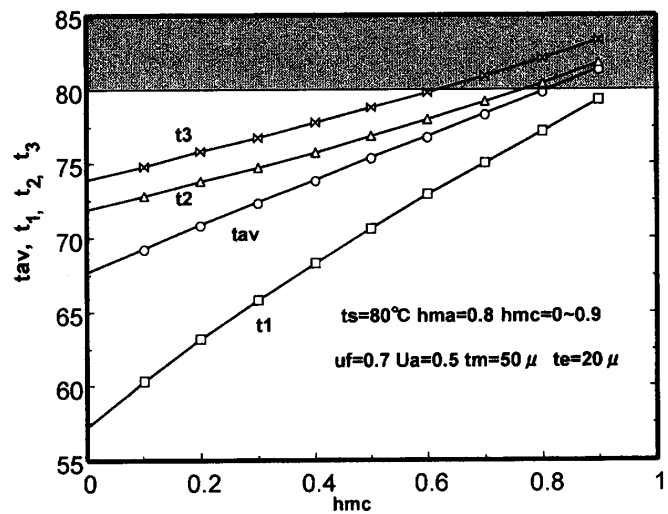


図.4 カソード流路方向の水蒸気圧と入口加湿温度の関係

2. 3 微小ポア中の水の蒸気圧と電極中の水蒸気圧のバランスの考察

図. 4 によればカソード入り口部分の蒸気圧はセル温度の飽和蒸気圧より低く、ドライ化が進行すると考えられるがある状態でドライ化はおさまり、蒸気圧はバランスしていると考えするのが妥当と思われる。電極触媒層のポア分布はおよそ $0.001 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ まで広がっているとされる。ドライ化が進むと大きなポアから順次水は抜けていくと考えられるが小さなポア中の水は小さな曲率半径を持って存在している。半径 r の凹面の曲率をもった水の平衡水蒸気圧 P は自由表面の水の蒸気圧に比べて小さくなることが知られている。この関係を(4)式

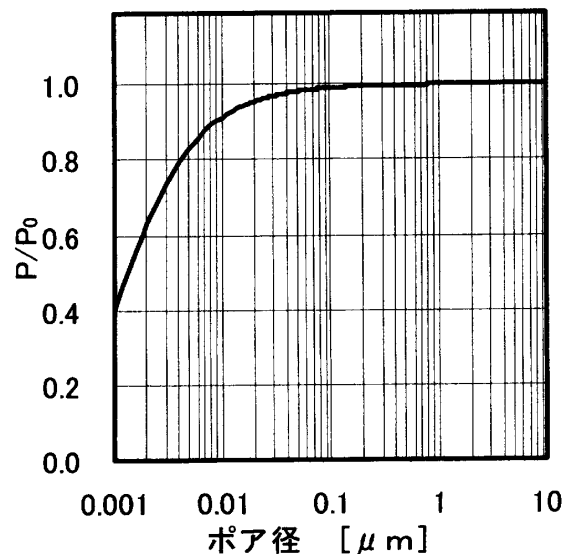


図.5 電極のポア径とそのポアに存在する水の平衡蒸気圧と自由表面水の平衡蒸気圧との比

に示す。PEFCの電極のポア径とそのポアに存在する水の平衡蒸気圧と自由表面水の平衡蒸気圧との比を示したのが図.5である。

$$P/P_0 = \exp(-2\sigma V_m / rRT) \cdots (4)$$

ここに P_0 は自由表面の水の蒸気圧、 σ は水の表面張力、 r はポア径、 V_m は水のモル比容である。ポア径が 0.1μ ミクロンより小さなポアにある水の蒸気圧は自由表面水の蒸気圧より小さくなり 0.01μ のポアにある水の蒸気圧は 10% 近く小さくなることがわかる。この蒸気圧差がカソード膜面における水の蒸気圧とセル温度の飽和蒸気圧の差を説明する一つの要因と考えている。もっともその蒸気圧差をすべて説明できるかはまだ確かではない。しかし、何らかの水を保持する機能が電極を含むMEAにあり、それによって蒸気圧のバランスが保たれることを説明できなければならない。また電極中の微小なポアと固体高分子膜との相互の水のやり取りの可能性についても検討の余地がある。

3. セル特性との比較

上述のセル内の水の蒸気圧分布のモデルと実験条件を変えたセル特性の比較を試みた。

図.6 はセル温度が 70°C 、アノード入り口相対湿度 0.64 の場合のカソード入口の相対湿度を変化させた場合のカソードの膜側の水蒸気の飽和温度を示している。図中に縦線でカソードの加湿温度 60°C 、 65°C 、 70°C の位置を示している。この図からは 60°C 加湿ではほぼドライ、 65°C では出口に近いところで凝縮の可能性、 70°C では凝縮が生じていることが予測される。

この予測結果と比較するために電極有効面積 25cm^2 の単セルを用い、カソード入り口の加湿温度を 60°C として 24h 運転し、ついで 65°C および 70°C に加湿温度を上げて同じく 24 時間運転したセル特性を図.7(a), (b) に示す。 60°C では特性は安定しているが 65°C 、 70°C と加湿温度を上げるにつれ、内部抵抗の減少、セル特性の上昇が見られる一方、スパイク状のセル電圧の低下の頻度が多くなっていることがわかる。このスパイク状の電圧低下はカソード出口側において水蒸気の凝縮が生じ、その結果としての液滴の流路閉塞によるものと考えられる。図.8 にこれらのセル運転条件での酸素ゲインを調べた結果を示す。図から分かるように $800\text{A}/\text{cm}^2$ では 70°C の時の酸素ゲインが大きくなり、カソードにおける水の凝縮による酸素の拡散の障害が生じていることがわかる。

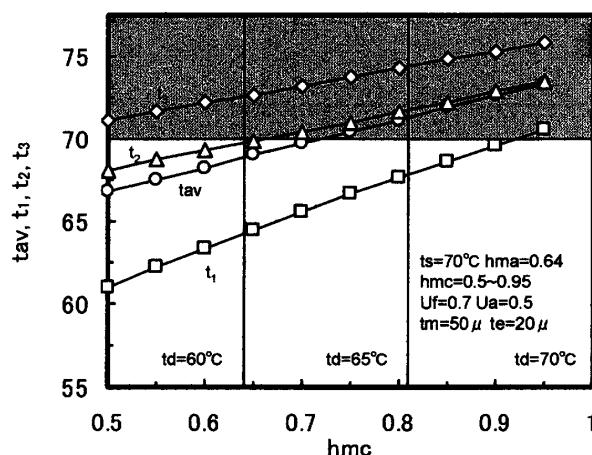


図.6 カソード流路方向の水蒸気圧と
入口加湿温度の関係

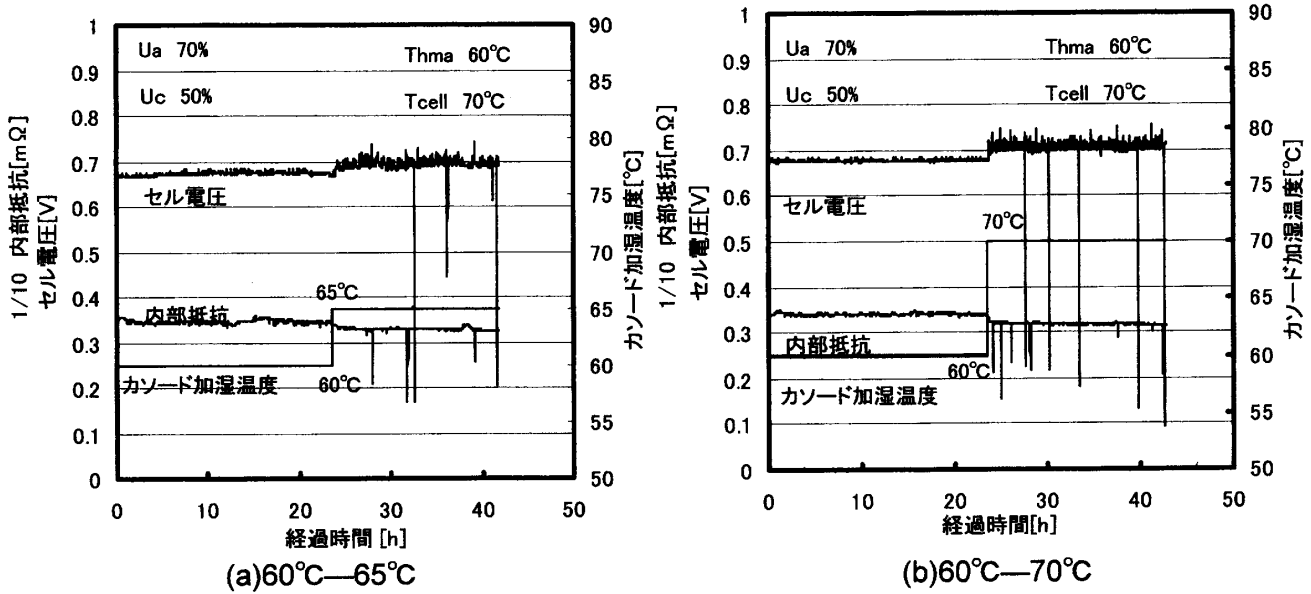


図.7 カソード加湿温度によるセル特性と内部抵抗の変化

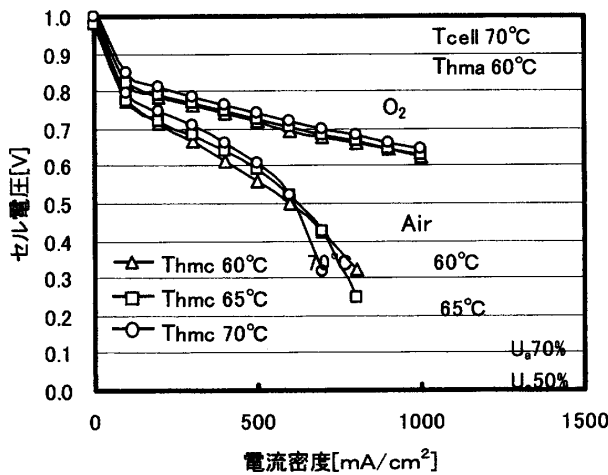


図.8 各加湿温度におけるO₂ ゲイン

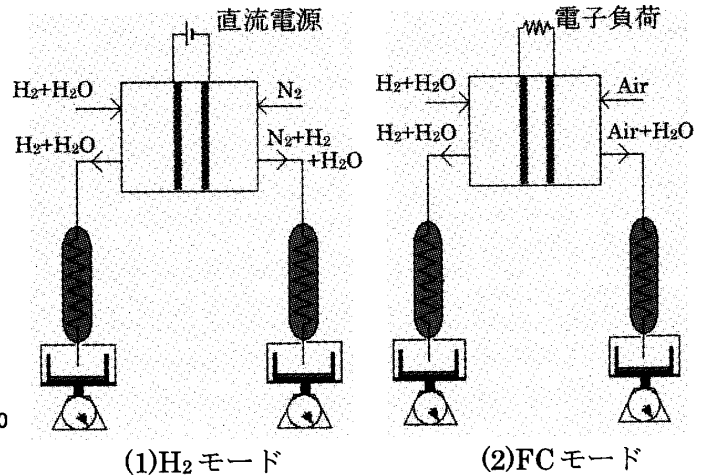


図.9 実験装置の構成図

4. 実験方法

セル内部の水の移動に関して理論と実験の両面から調べるために、セル出口より排出されるガス中の水分を2℃の冷却水を流した凝縮器で捕集し秤量した。セル温度80℃、電流密度0.3A/cm²、U_{H₂}70%、U_{air}50%一定とし、測定時間は12時間前後の連続運転をおこない、秤量の連続積算データから時間当たりのグラム数を算出した。実験は、図.9に示すようにアノード側に加湿した水素ガスを流し、直流電流をかけた場合と、実際に負荷をかけて燃料電池運転した場合の2種類の実験を行った。

図.9の(1)では、水素はアノードで酸化され、カソードで還元されて水素に戻るが、このとき生成水が発生しない。また、カソードに加湿したN₂ガスをアノードと同流量で流すことによって、アノードとカソードの活量の差による水の拡散をなくし、NETのドラッグ係数を求めることができ

る。図.9の(2)では、 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ の負荷をかけることにより、実際の燃料電池モードでの水の移動量求めることができる。このとき、アノード加湿温度は改質器を用いることを想定し、その改質反応の平衡組成より 60°C 一定とし、カソード加湿温度を $60\sim 75^\circ\text{C}$ まで 5°C 間隔であげていった。また、いずれの実験においても、セル出入り口配管での途中凝縮を防ぐため、ヒーターを巻いて 90°C に保温して実験を行った。

5. 実験結果

5. 1 H_2 モード

図.10は、 H_2 モードでのアノード・カソード両極の電子天秤の連続データを、横軸を時間としてグラフ化したものである。時間に対して直線性を示していることから定常状態での水の排出状態を表している。 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ の電源を印加しているため、ドラッグ効果によりアノードからカソードへの水の移動が生じ、カソード側の排出水分量がアノード側より多くなっていることがわかる。

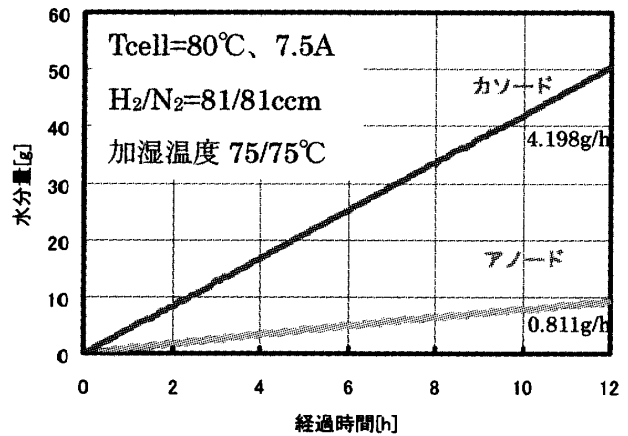


図.10 H_2 モードの水の移動

T _{hum} ℃	a・c	W in	W out	収支 %	A in-A out	C out-C in	α1	α2
		g/h	g/h		g/h	g/h		
60	a	0.931	0.0216	90.8	0.9094	0.744	0.181	0.148
	c	0.867	1.611					
65	a	1.281	0.235	87.1	1.046	0.716	0.208	0.142
	c	1.281	1.997					
70	a	1.731	0.52	108.2	1.211	1.494	0.240	0.297
	c	1.709	3.203					
75	a	2.627	0.811	97.7	1.816	1.696	0.361	0.337
	c	2.502	4.198					

表 5.1 H_2 モードの水の移動

表 5.1 は、両極の加湿温度を $60^\circ\text{C}\sim 75^\circ\text{C}$ まで、 5°C 間隔であげたときの水の移動量をまとめた表である。実験より得られた結果を元に、アノード側から見た水の増減より算出される、プロトン1つが運ぶ水の量を α_1 、そして、カソード側から見た水の増減より算出される、プロトン1つが運ぶ水の量を α_2 として示した。両極の加湿温度をあげるにつれて、 α の値も大きくなっていることがわかる。 α は次のような式になる。

$$\alpha = \frac{\text{ファラデー定数} \times \text{移動水量} [g/h]}{\text{電流} [A] \times 18 \times 3600}$$

5. 2 FC モード

図. 11 は FC モードでのアノード・カソード両極の電子天秤の連続データをグラフ化したものである。カソード側では生成水が発生するため、H₂ モードに比べ、アノードとカソードの排出水量の差が大きくなっていることがわかる。

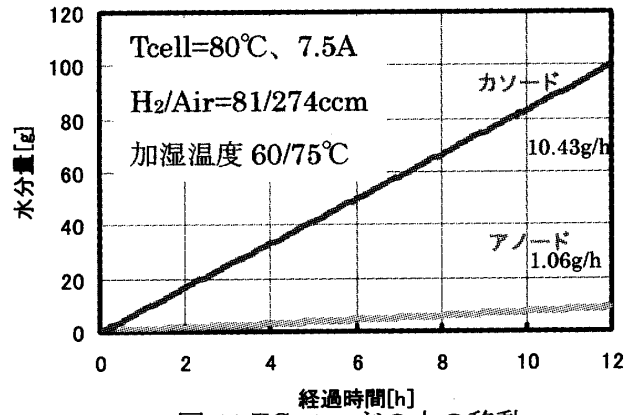


図.11 FC モードの水の移動

T _{humc} ℃	a・c	W in	W out	収支 %	A in-A out	C out-C in	α1	α2
		g/h	g/h		g/h	g/h		
60	a	0.744	0.39	108.5	0.354	0.862	0.0703	0.1710
	c	2.74	6.12					
65	a	0.744	0.6116	104.3	0.128	0.455	0.0254	0.0902
	c	4.333	7.306					
70	a	0.744	0.73	100.7	0.014	0.081	0.00278	0.0160
	c	5.741	8.34					
75	a	0.744	1.06	98.3	-0.316	-0.520	-0.0627	-0.1033
	c	8.432	10.43					

表 5.2 FC モードの水の移動

表 5.2 は、アノード加湿温度 60℃一定とし、カソード加湿温度を 60℃～75℃まで、5℃間隔であげたときの水の移動量をまとめた表である。こちらも H₂ モードと同様な方法で α1 と α2 を算出した。カソード加湿温度をあげていくと α の値が小さくなっていき、加湿温度 75℃の場合、α の値がマイナスを示すようになった。これは、カソードに供給される水分量が増大し、なおかつ水が生成されているためカソード側では水分過多になり、拡散水量がドラッグ水量を上回り、水の移動方向が逆（カソードからアノードの方向）になったと考えられる。

6. 考察²⁾

6. 1 H₂ モード

図. 12 は、5. 1 の実験結果とシミュレーションによる水の移動量を比較したグラフである。シ

シミュレーションは Nguyen らの取り扱いに従って行った³⁾。縦バーで示しているのが実験で得られた α の値である。この実線で示した α 値の範囲は、 α_1 、 α_2 それぞれの値を上端下端としている。このグラフより、実験値がシミュレーションの値より下回っているが、加湿温度をあげることで α の値も上がっていくという特徴が、シミュレーションでもとらえられており、両者の一致は良いといえる。ここで aa, ac はアノード、カソードの水の活量を示す。

6. 2 FC モード

図.13 は、5. 2の実験結果とシミュレーションによる水の移動量を比較したグラフある。グラフにおける点線と実線及び縦バーは、6. 1と同様である。シミュレーションより、カソード加湿温度をあげると、 α の値は減少していき、75℃を超えたところでマイナスを示すのがわかる。実験結果と比較してみると、H₂モードと同様にシミュレーションの値より実験値の方が小さい値となっているが、シミュレーションと同じように、加湿温度の上昇に伴って α 値も減少し、加湿温度 75℃ではマイナスの値を示す、すなわち、75℃加湿温度ではカソードからアノードへの水の移動が生じているとわかる。

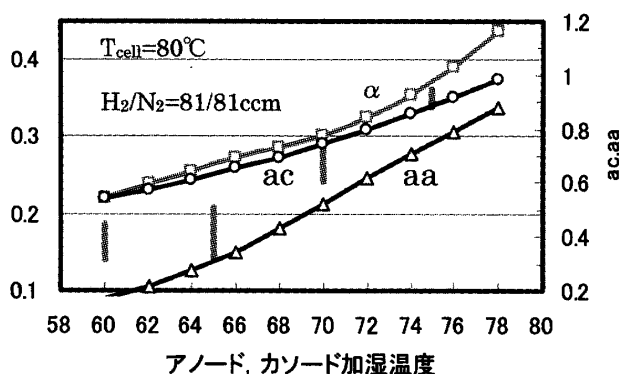


図.12 シミュレーションとの比較 (H₂モード)

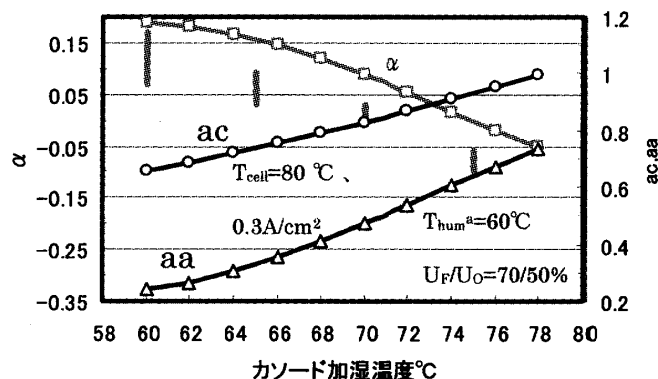


図.13 シミュレーションとの比較 (FCモード)

7. まとめと今後の展望

電極のマイクロポア構造に注目しつつ、カソード電極中の水の蒸気圧勾配をしらべて運転条件下での水の挙動をモデル化した。H₂モード・FCモードそれぞれの水の移動量を測定し、シミュレーションとの良い一致を見た。今後は、セル動作時での水の発生・排出の様子を可視化セルを用いて観察し、Flooding状態での特性を、セルの状態と実験とを比較して調べていく予定である。

8. 参考文献

- 1) 村橋、内貴、西山 第10回燃料電池シンポジウム講演予稿集 P.116(2003)
- 2) 内貴、村橋、林、西山 第44回電池討論会講演要旨集 P.160(2003)
- 3) T.V.Nguyen, R.E.White J.Electrochem. Soc., 140(8) P.2178(1993)

(平成15年12月8日受理)