

固体高分子型燃料電池の Water Management

村 橋 俊 明*・内 橋 昌 也**・山 口 光 弘***

Water Management of Polymer Electrolyte Fuel Cell

Toshiaki Murahashi・Masaya Uchihashi・Mitsuhiro Yamaguchi

Hydration of electrolyte membrane is critical to obtain good performance in the polymer electrolyte fuel cell (PEFC). In practical use of PEFC, it is desired to simplify the humidification system from the sense of cost, energy consumption and simplicity. Three dry/wet gas cases for anode and cathode were studied and experimental results showed the ranges of stable performance of PEFC with respect to the temperatures of humidification and fuel cell. Theoretical study was conducted to clarify water content in the cell and the calculated results showed good agreement with experimental results.

1. はじめに

火力や原子力発電は、化石燃料の化学エネルギーや核エネルギーを熱エネルギーに変えてから、電気エネルギーに変換する。これに対し、燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギー直接変換している。さらにこれを身近に設置し、発電の際に発生する廃熱を有効に活用すること（コージェネレーション）で、70～80%の高いエネルギー効率を実現することができるので、都市型の分散電源や家庭用のシステムに適した特徴を有している。燃料電池発電の中でも特に固体高分子型燃料電池（PEFC）は低温動作が可能であり、出力密度が高くコンパクト化が可能であるため、家庭用に代表される小形定置用発電設備や車載用の動力源など、我々の生活のより身近な部分への適用が期待されている。

このPEFCの電解質として使用する固体高分子電解質膜は、湿潤状態でなければ十分なイオン導電性を確保することができない。固体高分子電解質膜を湿潤状態に保つためには、空気および燃料ガスを「加湿」するもしくは、反応により発生する生成水を利用することが考えられ、いわゆる **Water management** が重要となる。

本研究では、**Water management** に注目し、実用上の要求を考えに入れた動作条件、即ちできるだけ供給ガスの加湿量を減少させた場合にPEFCの電池特性がどの様に変化するのかを実験により確かめ、理論的な予測との比較を行った。

* 電気電子工学科 ** 電気工学専攻大学院生 *** 電気電子工学科学学生

2. 固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC)

2-1 PEFC の原理

PEFC は、図 1 のように水素イオン導電性電解質膜の両側に多孔性の燃料極 (アノード)、空気極 (カソード) を設置し、ここに水素、空気を供給することによって燃料極で水素燃料が水素イオンと電子に分かれる。水素イオンは電解質中を水を随伴しながらアノードからカソードへと移動する。また電子は外部回路を通過してカソードへと移動する。カソードでは水素イオン、電子、酸素が結合し水を生成する。

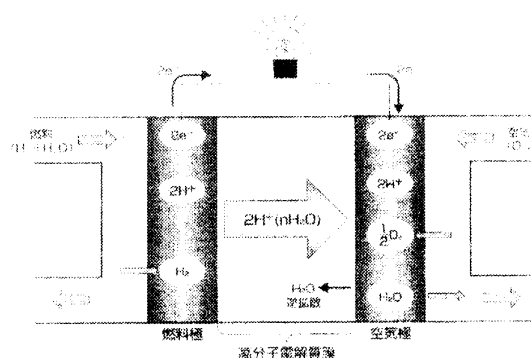


図 1 固体高分子型燃料電池の原理図

2-2 固体高分子膜の構造と性質

電解質は燃料 (H_2) と酸化剤 (Air) が直接反応しないよう隔離し、かつ燃料極で生成する水素イオンを空気極側まで運ぶ役割を持つ。固体高分子膜は 100°C 以下の低温でも湿潤状態で高いイオン導電性が得られる。特にパーフルオロ型のスルホン酸膜は、フッ素原子が炭素原子の周りを保護しているため化学的に安定であり、図 2 のような疎水性のテフロン骨格とイオンクラスターを形成する側鎖部分からなっており、プロトンと水が非常に動きやすくなっている。

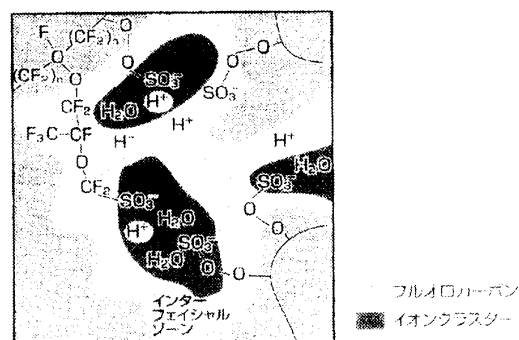


図 2 イオン交換膜 (ナフィオン) の構造イメージ

2-3 固体高分子膜中の水の動き

図 3 のように固体高分子膜中での水の動きは、水素イオンの輸送に伴う移動 (電気浸透現象)、膜中の水の濃度勾配によるカソード側からアノード側への逆拡散がある。濃度勾配ができる理由としては、水素イオンの移動に伴ってアノード側から水が持ち去られ、さらにカソード側では電池反応により水が生成されるためアノード側に対してカソード側の水の量が多くなるためである。

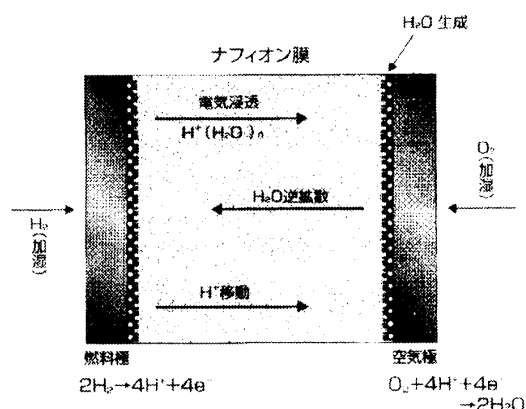


図 3 PEFC の水分輸送の仕組み

膜の乾燥は電気抵抗の増大による出力密度の低下を引き起こすため **Water management** が必要となる。加湿する方法には、外部から水分を供給する (供給ガスに水を含ませる) 方法 (本実験)、また電池内部の多湿を保って管理する内部加湿法等がある。

3. 実験装置

電解質にナフィオン膜を使用した電極有効面積 25cm^2 の常圧動作の固体高分子型燃料電池単セルを実験に用いた (図 4)。またセルに規定のガス量を送り込むためにマスフローコントローラにより流量を制御し、燃料ガス、酸化剤ガスのそれぞれに水分を含ませられるようにバブリング方式のガス加湿器を設けた。加湿器の設定温度に飽和した水蒸気が供給ガス中に含まれる。加湿されたガスがセルに至る途中で凝縮しないよう加湿器の設定温度より 10°C 高い温度でガス供給系を保温した。

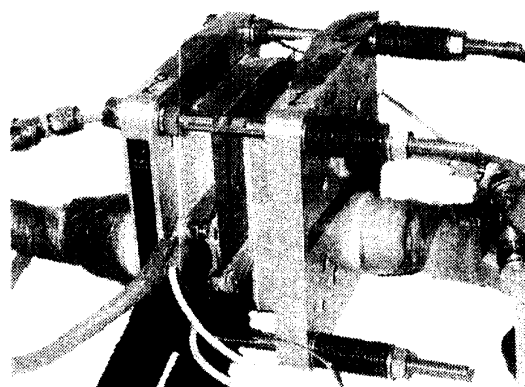


図 4 実験に用いた PEFC 単セル

4. 実験結果

実験は次の 3 つのケースについて行った。

| | 供給ガス | カソード無加湿 (ケース A) | アノード無加湿 (ケース B) | 完全無加湿 (ケース C) |
|------|------|--------------------|--------------------|------------------|
| アノード | 水素 | 加湿 | ドライ | ドライ |
| カソード | 空気 | ドライ | 加湿 | ドライ |

この 3 つのケースに分けた理由としては

- (A) アノード側に改質ガスを使用した場合、改質ガス中には多量の水分が含まれていることから、カソード側の加湿を削除できないかと考えカソード無加湿アノード加湿試験を行った。
- (B) アノード側に高圧水素容器からの純水素を使用した場合、ガス流量の多いカソード側のみの加湿で運転可能かという観点と空気側オフガスとフレッシュ空気の湿度交換で加湿する場合を想定してアノード無加湿試験カソード加湿試験を行った。
- (C) アノード、カソード共に加湿しない膜にとって厳しい条件下でどの程度のセル温度領域で運転可能かを調べた。

4-1 カソード無加湿試験 (ケース A)

供給ガスとしてアノード側に加湿された水素ガス、カソード側にドライ空気を用いて、電流密度 $i_{cd}=300\text{mA}/\text{cm}^2$ 、燃料利用率 $U_F=70\%$ 、酸化剤利用率 $U_{Air}=50\%$ としてセル温度を変化させた場合のセル電圧と内部抵抗の測定を行った。図 5.a は、アノード加湿温度 70°C としたときの横軸にセル温度、縦軸にセル電圧と内部抵抗を示している。

セル温度上げていくと加湿温度と同じ 70°C までは、内部抵抗が減少しセル電圧が上昇する。しかし、加湿温度よりも高いセル温度 80°C では急激に内部抵抗が上昇し、セル電圧が低下する。

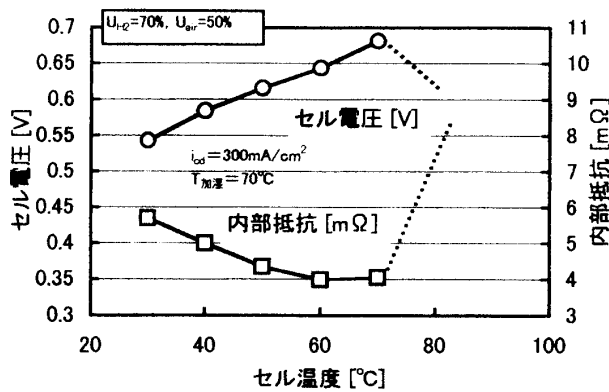


図5.a カソード無加湿試験

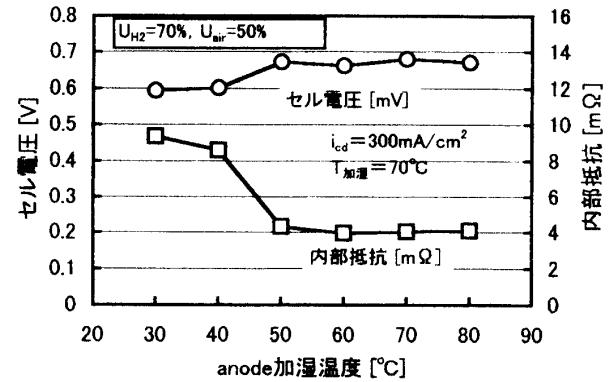


図5.b カソード無加湿試験

上記と同じような条件でセル温度を 70°C一定としてアノードの加湿温度を 30°C～80°Cまで変化させると図 5.b のようになった。アノード加湿温度を 40°Cから 50°Cに上昇させると内部抵抗が減少しセル電圧が増加していること、カソードが無加湿でもアノードを 50～60°Cの加湿を行えば良好な特性を得られることが分かる。

4-2 アノード無加湿試験 (ケースB)

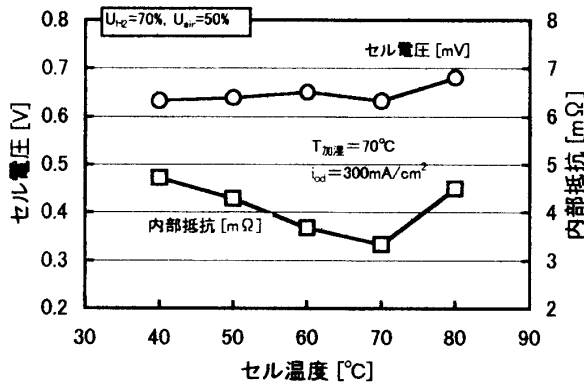


図6.aアノード無加湿試験

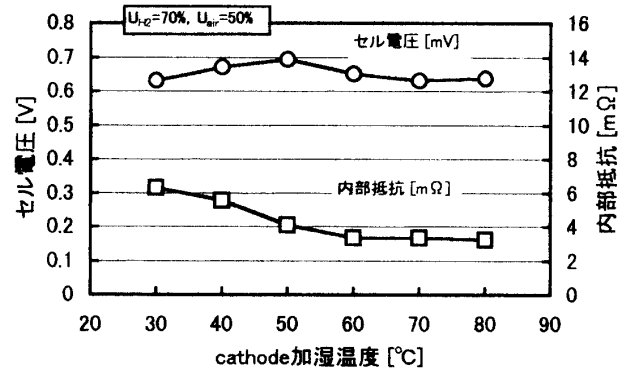


図6.bアノード無加湿試験

供給ガスとしてアノード側にドライ水素，カソード側に加湿された空気を用いて， $i_{cd}=300\text{mA/cm}^2$ ， $U_{H_2}=70\%$ ， $U_{Air}=50\%$ としてセル温度を変化させた場合のセル電圧と内部抵抗の測定を行った。

図 6.a は加湿温度を 70°C一定に場合である。セル温度が加湿温度を上回ると内部抵抗が上昇している。これは電解質膜がドライ気味になっていること表している。

図 6.b は，セル温度を 70°C一定にし，加湿温度を変化させた場合のセル電圧と内部抵抗を示している。内部抵抗を見るとセル温度と同じ程度の加湿温度でほぼ一定になっていることが分かる。

4-3 完全無加湿試験 (ケースC)

カソード側，アノード側それぞれにドライ空気，ドライ水素を供給しセル内での発生水のみでの運転を行った場合のセル電圧と内部抵抗の関係を調べた。 $i_{cd}=300\text{mA/cm}^2$ ， $U_F=70\%$ ， $U_{Air}=50\%$ に設定した。図 7 に実験結果のグラフを示す。

セル温度が 60℃までの場合はカソード、アノード両方とも無加湿で運転できるが、セル温度を 60℃以上にすると内部抵抗が急激に上昇しセル電圧は減少する。これは、電解質膜内における水分の不足を示している。

現実のシステムでは、 $i_{cd}=300\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下での運転が考えられていることから、実際に供給ガスを無加湿で燃料電池を運転する場合ではセル温度を 60℃以下に設定する必要がある。

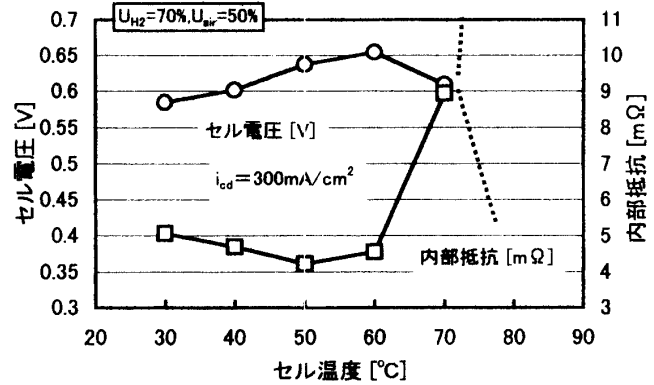


図7完全無加湿試験

5. 考察

図1. において、アノード、カソードそれぞれに供給されるガスのモル流量を $n_{H_2}^{in}$, n_{air}^{in} とし、アノード側に供給されるガスに飽和して電池に供給されるのモル流量を $n_{w_an}^{in}$ 、カソード側に供給されるガス中に含まれる水のモル流量を $n_{w_cat}^{in}$ 、電池反応で生成される水のモル流量を n_{w_prod} 、アノードから排出されるガス中の水のモル流量を $n_{w_an}^{out}$ 、カソードから排出されるガス中の水のモル流量を $n_{w_cat}^{out}$ と表すと次のような式が成り立つ。

$$n_{w_an}^{out} + n_{w_cat}^{out} \leq n_{w_an}^{in} + n_{w_cat}^{in} + n_{w_prod} \quad (1)$$

セル内に持ち込まれる水のモル流量は

$$n_{w_an/w_cat}^{in} = \frac{P_{sat}(T_{hum})}{P - P_{sat}(T_{hum})} n_{H_2/air}^{in} \quad (2)$$

$$\text{さらに } n_{H_2}^{in} = \lambda_{H_2} \frac{jA}{2F}, \quad n_{air}^{in} = \frac{\lambda_{air}}{x_{O_2}} \frac{jA}{4F} \quad (3)$$

電池反応で生成する水のモル流量は

$$n_{w_prod} = \frac{jA}{2F} \quad (4)$$

セル内から持ち出される水のモル流量は

$$n_{w_an}^{out} = (\lambda_{H_2} - 1) \frac{jA}{2F} \frac{P_{sat}(T_{cell})}{P - P_{sat}(T_{cell})} \quad (5)$$

$$n_{w_cat}^{out} = \left(\frac{\lambda_{air}}{x_{O_2}} - 1 \right) \frac{jA}{4F} \frac{P_{sat}(T_{cell})}{P - P_{sat}(T_{cell})} \quad (6)$$

ここで、 P は全圧[kPa]、 $P_{sat}(T_{hum})$ は T_{hum} [°C]の飽和水蒸気圧、 x_{O_2} は air 中の O_2 の分圧 0.208、 $\lambda_{H_2/air}$ はそれぞれアノード、カソードのガス利用率の逆数、 j は電流密度[mA/cm^2]、 A はセル有効

面積[cm²]である。今回の実験では $U_{H_2}=70\%$, $U_{air}=50\%$ であることから, $\lambda_{H_2}=1.43$, $\lambda_{air}=2.0$ となる。

$$\frac{P_{sat}(T_{hum_an})}{P-P_{sat}(T_{hum_an})} = P_{sat_an}, \quad \frac{P_{sat}(T_{hum_cat})}{P-P_{sat}(T_{hum_cat})} = P_{sat_cat}, \quad \frac{P_{sat}(T_{cell})}{P-P_{sat}(T_{cell})} = P_{sat_cell} \quad (7)$$

として(1)式を整理すると

$$(\lambda_{H_2}-1)\frac{jA}{2F}P_{sat_cell} + \left(\frac{\lambda_{air}}{x_{O_2}}-1\right)\frac{jA}{4F}P_{sat_cell} \leq P_{sat_an} \times \lambda_{H_2} \frac{jA}{2F} + P_{sat_cat} \times \frac{\lambda_{air}}{x_{O_2}} \frac{jA}{4F} + \frac{jA}{2F} \quad (8)$$

となる。

5-1 カソード無加湿試験

カソード供給ガスを無加湿にしていることから $n_{w_cat}^{in}=0$ となりことから(8)式は

$$P_{sat_an} \geq \frac{(3.31 \times P_{sat}(T_{cell}) - 0.70) \times P}{2.31 \times P_{sat}(T_{cell}) + P - 0.70} \quad (9)$$

と表すことができ、これを図示したものが図8である。同図のすると灰色で示した部分で運転すれば、セル内の水はセル外に排出される水の量よりも常に多く、電解質膜の加湿は十分満たされており、内部抵抗を低く抑えることが可能である。アノード加湿温度を70℃一定の場合、図8ではセル温度50℃以上で内部抵抗が上がり始めていることを示しているが、図5.aでは70℃から上昇が始まっている。また、セル温度70℃一定にした場合、図8中ではアノード加湿温度85℃以下で内部抵抗が上がり始めることを示しているが、図5.bでは50℃以下で上昇がみられている。

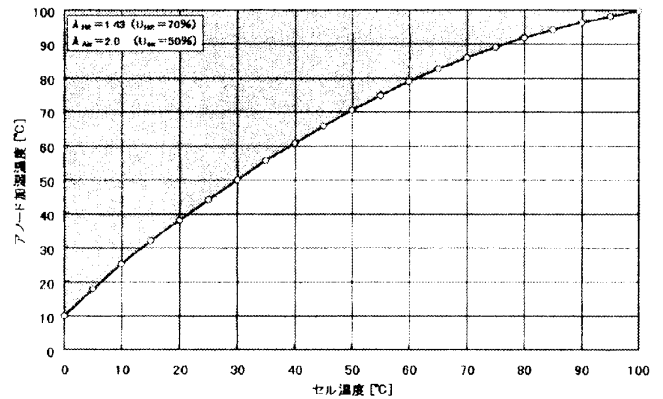


図8 カソード無加湿試験の加湿温度とセル温度の関係

5-2 アノード無加湿試験 (ケースB)

アノード供給ガスを無加湿にしていることから $n_{w_an}^{in}=0$ となり(8)式は、

$$P_{sat_an} \geq \frac{(0.837 \times P_{sat}(T_{cell}) - 0.208) \times P}{-0.163 \times P_{sat}(T_{cell}) + P - 0.208} \quad (10)$$

となり、安定運転範囲は図9中の灰色の部分となる。

カソード加湿温度を70℃一定の場合、図9ではセル温度73℃以上で内部抵抗が上がり始めることを示しており、図6.aに示す実験結果と一致している。

また、セル温度を70℃一定にした場合、図9ではアノード加湿温度67℃以下で内部抵抗が上がり始めることを示しており、図6.bの実験結果とほぼ一致している。

図8と図9を比べてみると、カソードを無加湿にして運転するよりもアノードを無加湿にして運転するほうが広範囲で運転できることが分かる。これは、カソード側のガス流量がアノード側に対して約3.4倍あるため、カソード側を加湿する場合には多くの水分をセル内に持ち込み、カソード側をドライにするとセル内から多くの水分を持ち出すためである。したがってセル内にとどまる水分量が多くなるアノード無加湿運転の方が運転範囲が広がる。

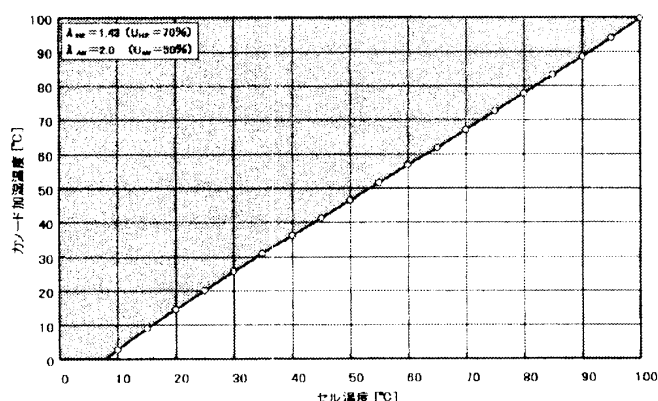


図9 アノード無加湿試験の加湿温度とセル温度の関係

5-3 完全無加湿試験 (ケースC)

アノード供給ガス、カソード供給ガスを無加湿にしているため $n_{w_cat}^{in} = 0$, $n_{w_an}^{in} = 0$ であり、実際に燃料電池を運転する場合に燃料利用率 $U_{H_2} = 70\%$ ($\lambda_{H_2} = 1.43$) 程度であるため、この値を用いて(8)式を整理すると、

$$\lambda_{air} \leq \frac{42.1 - 0.387 \times P_{sat}(T_{cell})}{P_{sat}(T_{cell})} \quad (11)$$

$\lambda_{air} = \frac{100}{U_{air}}$ であることから (11)式は

$$U_{air} \geq \frac{100 \times P_{sat}(T_{cell})}{42.1 - 0.387 \times P_{sat}(T_{cell})} \quad (12)$$

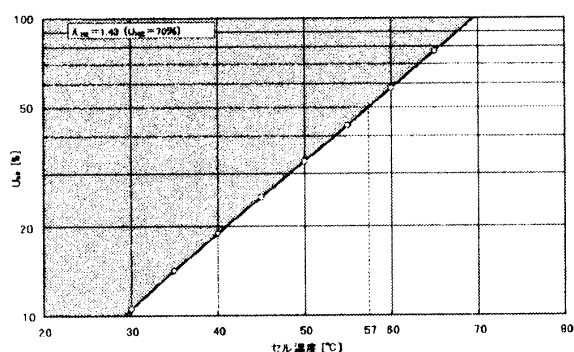


図10 完全無加湿試験の酸化剤利用率とセル温度の関係

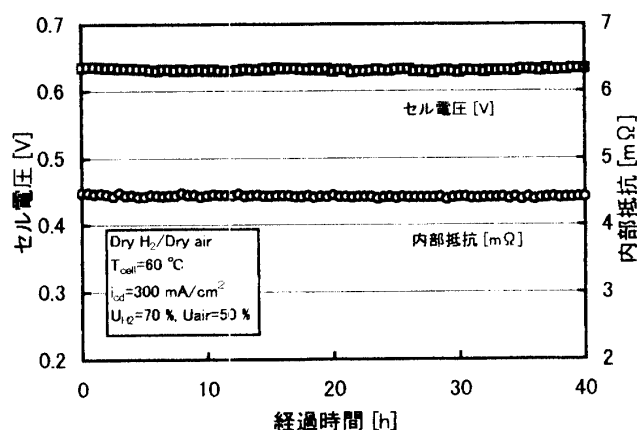


図11 経時変化

として表せ、これを図示すると膜がドライ化しないで安定に運転できる領域は図10の灰色の部分となる。この灰色の部分ではドライ化が抑制され、内部抵抗値を低く抑えることができる。 $U_{air} = 50\%$ の場合、図10によるとセル温度 57°C 以上で内部抵抗値が上がり始めることを示してお

り図7に示した実験結果と一致している。

U_{air} を大きくするとセルへ供給するガス量が減り、セル内から持ち出す水分量も減少する。そのため U_{air} を上げればセル温度も高くすることができる。このことは Air ブロワー動力の削減、排熱の利用が期待できる。

これらのことよりアノード、カソード供給ガスを共にドライガスとした場合に $U_{H_2}=70\%$, $U_{air}=50\%$ でセル温度 60°C 程度であれば、安定的に運転可能であることが分かる。図11においては、この条件で40時間の運転を行ったが、セル電圧、内部抵抗共に安定した特性が得られていることがわかる。

6. 今後の課題

- (1) 今後は電池内部に留まる水分量が多くなると電極反応が阻害され性能低下を起こす (flooding 現象) ケースについて調べる。この結果は長期にわたる特性の安定性の実現に寄与すると期待される。
- (2) 今回の実験では、外部加湿方式を用いたが、負荷の変動に対する追従性に問題がある。そこで水滴の微粒子を導入する方式 (Liquid injection) を検討する。

7. まとめ

運転における燃料ガスの加湿の影響、特に実用的に重要な加湿温度に絞った領域における特性を調べ、安定な特性が得られる領域を明らかにした。

- (1) カソードを無加湿にして電流密度 $300\text{mA}/\text{cm}^2$, セル温度 70°C で運転する場合、アノードを $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ の加湿をすることによって安定かつ良好な特性が得られることが分かった。
- (2) アノードを無加湿にして運転する場合 (電流密度, セル温度を(1)と同一), カソード側をセル温度と同温程度に加湿することで安定なセル特性が得られることが分かった。
- (3) 外部からまったく加湿しない場合, セル温度を 60°C 以下に保つことで運転が可能であることが分かった。さらにカソード側のガス利用率を高くすれば, セル温度も高くできることが分かった。
- (4) セル内の水の量をセル温度, 加湿水温, ガス利用率をパラメータにして理論的に計算し, 実験結果を説明できることを明らかにした。

参考文献

- 1) 松田 好晴, 竹原 善一郎代表編集: 電池便覧 (第3版), 丸善株式会社・2001
- 2) G.J.M.Janssen, M.L.J.Overvelde: Journal of Power Sources 101 (2001) 117-125
- 3) G.Maggio, V.Recupero, L.Pino: Journal of Power Sources 101 (2001) 275-286
(平成13年12月6日受理)