

固体高分子形燃料電池の電流分布測定

村橋 俊明*

Measurement of Current Density Distribution of PEFC

Toshiaki Murahashi

The current density distribution along the flow channel of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was investigated under CO poisoning using a transparent cell modified with finely distributed current collectors. Significant movement of the current density peak towards the cathode exit was observed as the CO concentration in the anode gas increased, which clearly indicates that the current density is significantly reduced at the cathode inlet area and increased at the cathode exit with counter-flow configuration.

Comparison of the experimental and calculated results revealed that movement of the current density peak under high CO concentration was related to the reduction of the exchange current density along the anode flow channel, which was caused by the significant loss of CO coverage on the anode catalyst surface.

1.緒言

固体高分子形燃料電池は一次エネルギー削減とCO₂削減に有効な新エネルギー源として注目され、現在家庭用と自動車用に開発が進められている。家庭用についてはすでに導入補助事業が実施されるレベルに来ているが商品としての完成度を上げること、特にコスト削減と耐久性の向上、が求められている。本研究では耐久性向上の一環として改質ガス中のCOによる被毒現象がセル面内においてどのように生じているのか、その濃度依存性および電圧特性を可視化と電流分布の複合観察が可能なセルを新しく設計して実験的に求めるとともにこれまでに構築してきたセルモデルを用いたシミュレーション結果との対比を行った。

2.実験

2.1 可視化セルの改良

これまでに開発した可視化用のセルを改造し、セル面内の電流分布を計測できるようにした。すなわち金線を用いた16個の集電子をアクリル製の流路板のリブ部(1mm幅)に埋め込んだ。電流計測用の各集電子に接続するシャント抵抗は1mΩとした。集電子は電極のガス拡散層(GDL)の背面に接触するので従来の電流分布測定で行われていた集電プレートをセグメント化した方法

* 電気電子情報工学科

に比べ面内の横方向の電流が無視できるので、より正確な電流計測が可能である。この場合、各集電子が GDL 背面に均一に接触していることが重要となるがこの点については平板のグラファイト板を用いて 1A の電流を流して各集電子に流れる電流を計測し、不均一な部分には金線を増減して調整を行なうとともに感圧紙を用いて均一な面あたりを確認した。これを繰り返すことによって均一な接触面を確保した。図 1 に集電子群の写真を示す。セルの電池反応

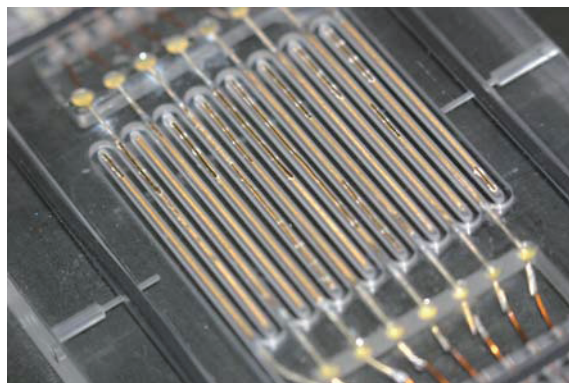


図 1 電流分布測定用の集電子群

に有効な面積は 25cm^2 、流路は単一のサーペンタイン流路である。両極に対するガスの流し方はカウンターフローとした。GDL には両極ともカーボンペーパーを用いている。アノード側の触媒量は $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、カソード側の触媒量は $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

2-2 電流分布の測定

水素または模擬改質ガス (SRG) をアノード側に流した。SRG ガスとは微量の CO (0,10,50,100ppm) を含む水素 (80vol%)、 CO_2 (20vol%) 組成のガスのことであり、カソード側には空気を用いた。セル温度は 70°C 一定とした。実験においては以下の 3 種類の実験を行った。1 つはカソード側の加湿温度を変える実験でこの際、アノード側の加湿温度は 65°C 一定とした。2 つ目はカソード側のガスの流量を変える実験を行った。この際のアノード側の化学量論比、 ξ は 1.43 とした。ここで化学量論比 ξ とは流れる電流値の相当する反応ガス流量の何倍のガスを実際に流すかを示す指標である。これら 2 つの実験の目的は今回開発した可視化と電流分布の複合観察を可能とするセルから得られるデータをこれまでに行われた同様の実験データと比較することによってセル構造の妥当性を検証することである。3 つ目の実験は本論文の主目的である SRG 中の CO 濃度を 0 から 100ppm まで変えたときのセル面内の電流分布の変化を見るものである。実験条件はアノード側、カソード側共に加湿温度を 65°C とし、SRG および空気流量の ξ は 1.43 および 2.0 とした。

3.実験結果

3.1 カソード側の加湿温度を変えたときの電流分布の変化

図 2 にカソードガスの加湿温度を変えた場合の電流分布を示す。カソード側の加湿温度 (T_{dc}) が 65°C の場合、電流分布のピークはカソード入り口部に現れる。この温度の電流分布は T_{dc} が 65°C より低い場合に比べてセル面内でほぼフラットである。カソードの加湿温度が低下するにつれ電流分布のピークはカソード出口側にシフトする。 $T_{dc}=37^\circ\text{C}$ の時には電流分布のピークは集電子番号 14 (カソード出口から流路の 14%、内側) に現れ、カソード入り口の電流値はきわめて小さくなる。この実験結果は①カソード入り口部の相対湿度が低いために電解質膜のイオン電導度が低くなる、②カソード出口部においては水の蒸気圧が高くなることによるイオン電導度が上昇することで説明され、これまでの報告結果と一致している。各集電子の電流値の変化もスム

一様な変化を示しており、これらの結果は今回開発したセルが電流分布測定に十分に機能していることを示している。

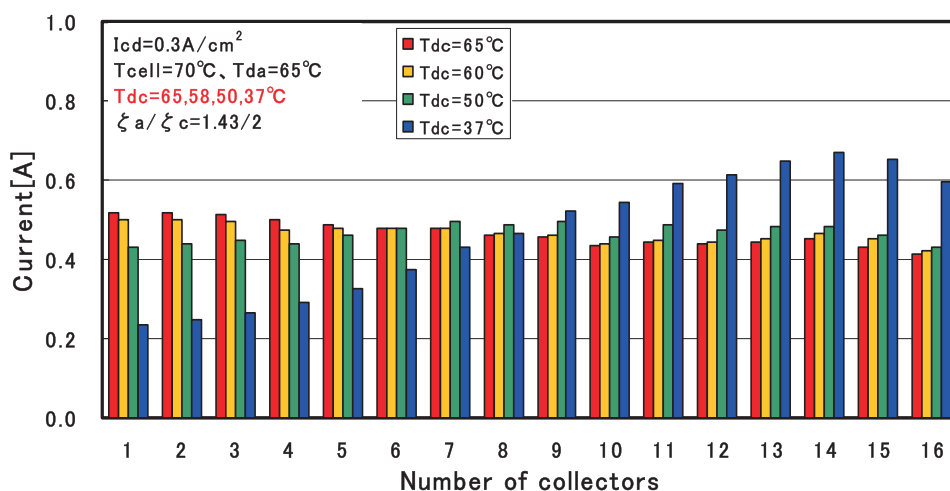


図2 カソード側の加湿温度を変えた場合の電流分布

3.2 カソード流量と電流分布

図3にカソードガス流量の ξ を変えた場合の電流分布を示す。 $\xi=2.5$ においては電流分布はほぼフラットであるが電流のバラツキは平均値に対して+11%から-7.5%である。 $\xi=1.67$ では電流分布の値は+19.2%から-14.9%に分布している。これに対し、 ξ が低い $\xi=1.25$ では電流分布の変化は大きく、+36.2%から-23.2%である。すなわち、 ξ が低くなる（供給流量が少なくなる）につれ電流分布はセル面内において大きな偏在が生じてくることを示している。いずれのケースにおいてもカソード出口部において電流の低下を示すがこれは電池反応によって酸素が電流に変換されて消費されていくことによる酸素分圧の低下によると考えられる。これらのデータについてもこれまでに発表された文献のデータと矛盾しておらず。この測定からも今回開発したセルの電流分布測定の信頼性が証明できたと考えている。

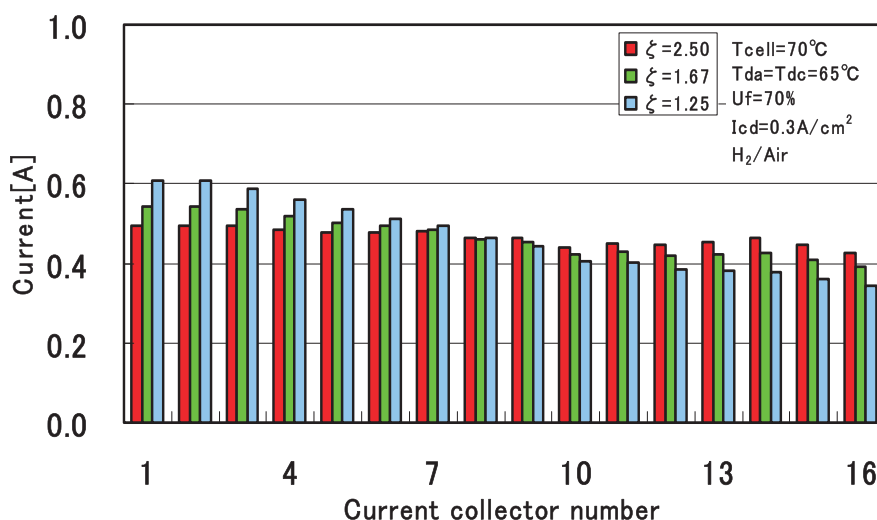


図3 カソード空気流量を変えた場合の電流分布

3.3 アノードにおけるCO濃度と電流分布の関係

図4にCOを含んだSRGガスを導入した場合の電流分布を示す。SRG(0)では電流分布はフラットであり、純水素の場合とほぼ同じ電流分布を示す。これは被毒がほとんど無視できる程度であることを示しており、その理由として耐被毒性のあるアノード触媒（Pt/Ru 合金触媒）を使っていることが挙げられる。純水素やSRG(0)の場合には電流のピークはカソード入り口部に観測されるがSRG(50)やSRG(100)の場合には電流のピークは集電子番号14の位置に現れる。両極へのガスの流し方がカウンターフローであることを考えるとこの実験結果はCO被毒がアノード出口（カソード入り口と同等）で顕著であることを示している。この結果はCO被毒時の反応活性のセル面内での変化を初めて電流分布の明瞭な変化として実験的に示したといえる。

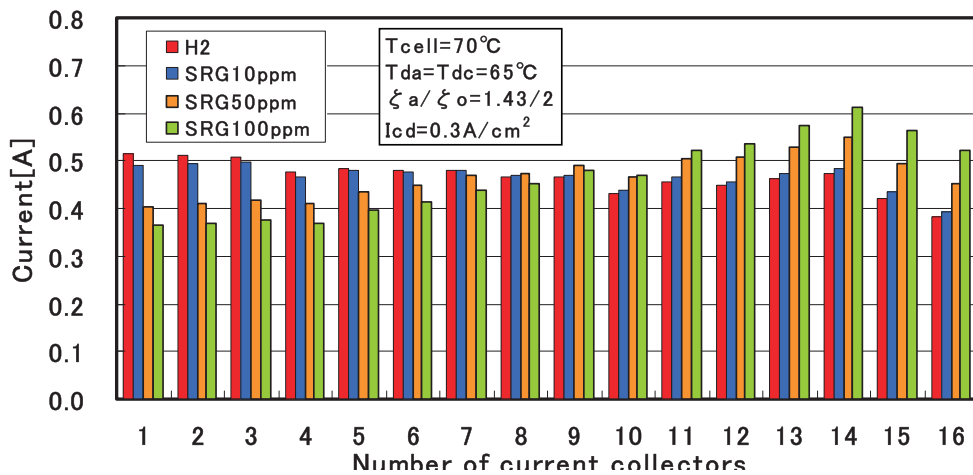


図4 CO濃度を変えた場合の電流分布の変化

4. 考察

4.1 セルモデル

上述してきた実験によって反応ガスの加湿温度、ガス流量、CO濃度等の実験条件を変えることによってセル面内で電流分布が大きく変わることが明らかになった。これらの観測結果を理解するために2次元セルモデルを用いて考察した。このセルモデルは以前にわれわれが水の輸送問題を扱ったときに開発したモデル^{2,3)}である。ガス流路に沿った電流の変化 $I(x)$ はガス流路に沿ったセル電圧は一定と仮定して式(1)～(5)を用いて計算した。カソードとアノードの過電圧はButler-Volmer式(B-V式)であたえられる。ここで計算式中の $n\alpha$ については実験結果と過電圧の計算結果とのフィッティングから得た $n\alpha = 2/3$ を用いた。式(3a)におけるカソードの過電圧は η_c が十分大きいとしてB-V式を簡略化して求めたものである。同様にアノードの過電圧式(3b)も η_a が十分小さいとして求めた。 η_a が大きい場合には実験した温度におけるB-V式を用いて近似式(3c)を得ている。ネルンストロス E_N については水素と酸素の濃度をそれぞれの分圧で置き換えて導いている。開放電圧 V_{oc} は熱力学的に導かれる値より小さいがこれは電池内のリーク電流によるものであり、この大きさは文献値を用いて $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 程度と見積もっている。

$$V = V_{oc} \frac{I(x)\delta_m}{\sigma} - (\eta_c + \eta_a) - E_n \quad (1)$$

$$\sigma = (0.00514 \times 8.8n_d - 0.00326) \exp(1267 \times (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})) \quad (2)$$

$$\eta_c = \frac{1.5RTI(x)}{F} \ln(\frac{I(x)}{i_{oc}P_{O_2}}) \quad (3a)$$

$$\eta_a = \frac{1}{2} \frac{RTI(x)}{Fi_{0a}P_{H_2}} \quad (3b)$$

$$\eta_a = 0.0396 (\frac{I(x)}{i_{0a}})^{0.405} / P_{H_2} \quad (3c)$$

$$E_n = \frac{RT}{2F} \ln(\frac{1}{P_{H_2}\sqrt{P_{O_2}}}) \quad (4)$$

$$V_{oc} = 1.229 - 0.00023(T - 298) - \frac{1.5RT}{F} \ln(j_{leak}) \quad (5)$$

$$n_d = 0.0049 + 2.024a_j - 4.53a_j^2 + 4.09a_j^3 \quad a_j \leq 1 \quad (6)$$

$$= 1.59 + 0.159(a_j - 1) \quad a_j > 1 \quad (7)$$

$$a_j = C_j \frac{p}{p_{sat}} \quad (8)$$

ここで nd は水素イオンの電気浸透係数、 a_j はアノードまたはカソードにおける水の濃度をあらわす。

4.2 CO 被毒と交換電流密度の変化

CO 被毒は白金触媒表面に CO 分子が化学吸着することによって生じると考えられている。五十嵐ら⁴⁾は微量の CO が存在する場合、水素酸化反応に及ぼす最大の因子は CO による白金表面の被覆であると報告している。Springer らは CO 被毒を予測するセルモデルを提案しているが定常状態における触媒表面上での吸着と脱離のバランスおよび CO と水素のあいだの間の電荷移動を用いて説明している。その際、彼らは CO と水素間の電荷移動の吸着と脱離の反応速度をモデル上仮定している。われわれはここで CO の吸着と脱離を取り扱う簡単なモデルを考えた、すなわち反応速度はアノードの過電圧と CO 被覆率で決まるとした。触媒活性の低下は反応ガス流中の CO と触媒表面の CO 濃度が平衡に達すると停止する。吸着速度 r_a と脱離速度 r_d は以下の式を用いて表される。

$$r_a = k_a C_{co}(1 - \theta) \quad (9)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (10)$$

ここで k_a と k_d は化学吸着と脱離の反応速度であり、 C は CO の濃度、 θ はアノード触媒表面の CO 被覆率である。平衡状態では吸着と脱離は等しいので触媒表面の被覆率は以下のように表される。

$$\theta = \frac{\varepsilon C_{\text{CO}}}{1 + \varepsilon C_{\text{CO}}} \quad (11)$$

ここで $\varepsilon = k_a / k_d$ である。

アノードの反応活性は交換電流密度 i_{0a} に比例するので下記の式が得られる。

$$i_{0a} = i_{0a0} \left(1 - \frac{\varepsilon C_{\text{CO}}}{1 + \varepsilon C_{\text{CO}}} \right) \quad (12)$$

係数 ε は CO 濃度を変えた場合のセル過電圧データ値とのフィッティングから決定される。アノード反応に対応する B-V 式は以下のように表される。

$$i = i_{0a} C_{\text{H}_2} \left\{ \exp\left(\frac{\beta n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta) n F \eta_a}{RT}\right) \right\} \quad (13)$$

ここで C_{H_2} は水素濃度をあらわす。

式(12)と式(13)を組み合わせると η_a と $\varepsilon C_{\text{CO}}$ が導かれる。アノード反応については $\beta = 0.5, n = 2$ を用い、交換電流密度については $i_{0a} = 1 \text{ A/cm}^2$ を用いた。 η_a は ε をパラメーターとして C_{CO} に依存するいくつかの曲線のセットとして表現される。これらの曲線を $\varepsilon = 0.1, 0.2$, および 0.3 について計算した結果を図 5 に示す。図 5 からは $\varepsilon = 0.2$ のケースが実験データと良い一致を示している。

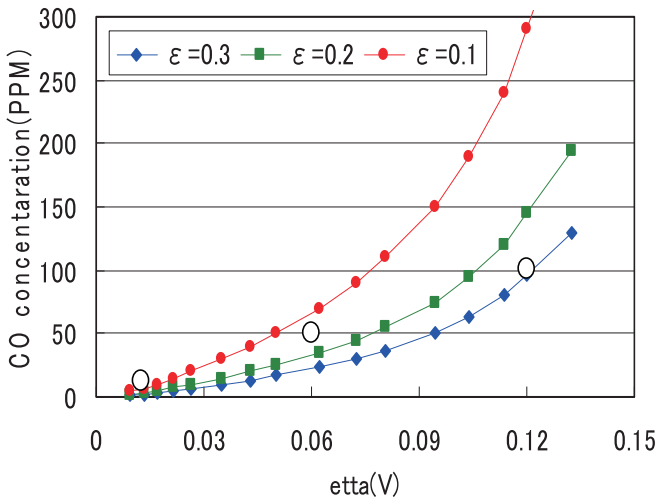


図 5 ε をパラメーターにした CO 被毒過電圧。白丸は実験値

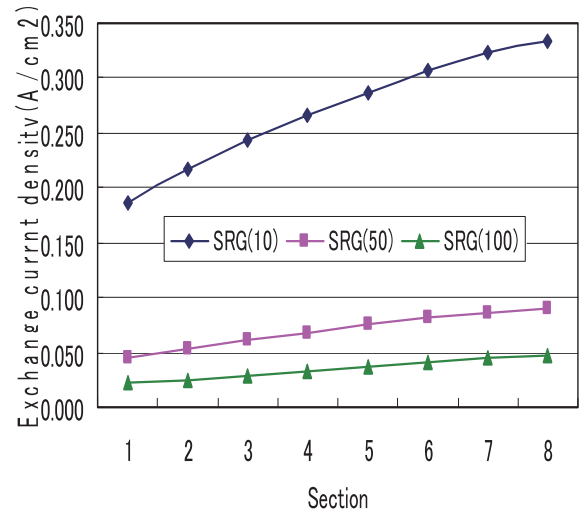


図 6 各 SRG に対応したアノードの交換電流密度

次にガス流路に沿った CO 分圧の変化を計算してアノード側の交換電流密度を求めた。 $\varepsilon = 0.2$ を仮定して計算した結果を図 6 に示す。図 6 からは 被毒が著しい SRG(100) と SRG(50) の場合にはごくわずかな ($1/20$ と $1/10$ の間) 触媒表面のみが活性であることがわかる。それに比べ SRG(10) では触媒表面の $1/3$ が活性である。この点に関して Springer ら⁵⁾は CO 被覆率はアノード

の過電圧が 0.25V(CO 濃度 100ppm)の場合,0.85 に達するとしている。これらの数値はわれわれの簡単なモデル計算の結果とほぼ同じレンジで一致している。

4.3 CO 濃度依存性

被毒によるセル電圧の低下は電極の活性の低下によるものであるがこれは式(3)および式(3b)にあらわされる交換電流密度の変化に対応している。CO が高い場合、アノード触媒の活性が失われ、同時にアノード出口において電池反応による水素の消耗によって CO 濃度が相対的に高くなることから活性が失われる程度は大きくなる。測定データと電流分布の計算結果との比較を図 7 に示す。電流分布の計算結果 (SRG(10)cal, SRG(50)cal, SRG(100)cal),はセクション 7, 8 での実験データよりも低めであるが電流分布の傾向は良い一致を示している。

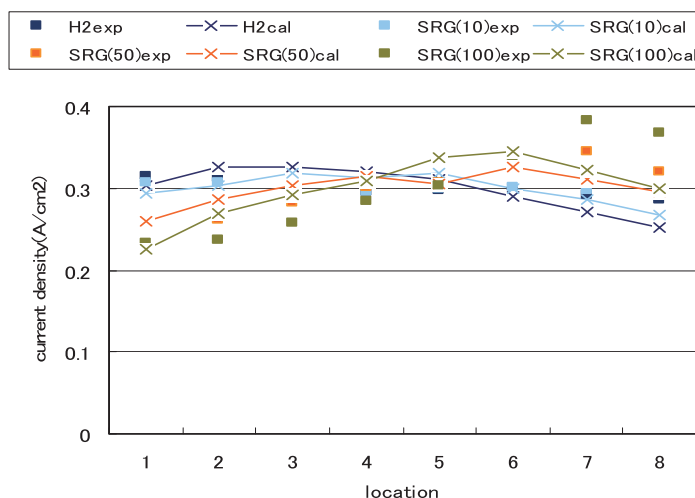


図 7 CO 被毒による電流分布の実験とモデル計算の比較

(SRG(10)cal, SRG(50)cal, SRG(100)cal),はセクション 7, 8 での実験データよりも低めであるが電流分布の傾向は良い一致を示している。

5. 結論

固体高分子形燃料電池のセル面内の電流分布を測定するセルを設計・製作し、特性を支配するカソードにおける加湿温度、空気流量および CO 濃度を変えた場合のセル面内の電流分布の変化を調べた。CO 濃度依存性の実験からアノードにおける被毒領域がアノード出口側に生じていること、それに対応してカソード入り口の電流値が減少していることを明瞭に捉えることができた。またこの結果を 2 次元セルモデルによるシミュレーションを行い、実験結果と比較したところ、良い一致が得られた。

List of Symbols

a_j	activity of water in stream j (anode, cathode)
C	concentration of water in the membrane, mol/cm ³
C_{CO}	concentration of CO in the anode gas, mol/cm ³
E_N	Nernst loss (V)
F	Faraday constant, 96,485 C/mol
I	local current density, A/cm ²
i_0	exchange current density, A/cm ²
n_d	electroosmotic drag coefficient
p	pressure, kPa
R	gas constant, 8.314 J/mol/K
T	temperature, K

V_o	open circuit voltage, V
x	coordinate along the gas channel
y	coordinate perpendicular to the MEA

Greek Symbols

α	net drag of water per proton
β	transfer coefficient
ε	fitting factor for the catalyst activity in Eq. (6)
δ	thickness, cm
η	overpotential for the ORR and HOR, V
ς	stoichiometry
θ	coverage of anode catalyst surface by CO
κ	reaction rate constant
σ	conductivity of the membrane, $1/\Omega/\text{cm}$

Subscripts

a	anode
c	cathode
in	inlet
m	membrane
out	exit
sat	saturation
v	vapor

参考文献

- 1) T. Murahashi, H. Kobayashi, and E. Nishiyama, *Electrochemistry* 75 (2007) 261
- 2) T. Murahashi, H. Kobayashi, and E. Nishiyama, *J. Power Sources*, 175 (2008)
- 3) T. Murahashi, M. Naiki, and E. Nishiyama, *J. Power Sources* 162 (2006) 1130
- 4) H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe, *Electroanal. Chem.*, 391 (1995) 119
- 5) T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A11

(平成 21 年 3 月 31 日受理)