

流路内ガス流れ方向がPEFC性能に与える影響

森 隼人

滋賀県立膳所高等学校

要旨

家庭用発電機や燃料電池自動車などに用いられている固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : 以下PEFC) の問題点の一つとして, 水分管理が挙げられる. 本研究では, セル内の水の移動を把握するために向流, 並流, JARI-like, Anti-JARIという異なる4つのガス流路を用いてMEAの含水率分布を変え, それがセル性能に与える影響について検討した. JARI(日本自動車研究所)の規格に則ったJARI-likeと, その H_2 の流れの向きを変えたものがanti-JARIである. その結果, 性能はJARI-like, Anti-JARI, 向流, 並流の順によく, 差は低電圧, 高電流域で顕著であった. また, 流れ方向によってセル内の水の挙動が異なるため, PEMとカソード触媒層の含水率分布が流路によって異なっていることが, セルの水収支の測定と数値シミュレーションにより確かめられた. セル電圧への影響は, PEMでの電位降下(抵抗過電圧)よりも反応抵抗(活性化過電圧)の方が大きかった.

重要語句: PEFC, ガス流路, 含水率分布, 水収支, 過電圧

序論

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : 以下PEFC) とは, 水素が酸化する際に生じる化学エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出す装置であり, 電解質にプロトン交換膜 (Proton Exchange Membrane : 以下PEM) を用いたものである. PEFCにおいてアノードに供給された水素は酸化され, プロトンと電子が生成する. 生成したプロトンはPEMを, 電子は外部回路を通過してカソードに移動する. カソードにおいてプロトンはアイオノマー中の水を, 電子はカーボン粒子を, 酸素はカーボンの空隙を通過して触媒表面へ移動する. 触媒では酸素がプロトン, 電子と反応して還元され水が生成する. (図1)

PEFCは小型軽量で高効率である点や, 運転温度が室温~100℃程度と低く頻繁な起動停止が可能である点, 高出力密度である点から, 家庭用発電機や燃料電池自動車などに用いられ, 今後の普及拡大が期待されている. しかしながら, PEFCには問題点もあり, その一つとして水

分管理が挙げられる. 膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly : 以下MEA) は乾燥すると性能が劣化する. また, 水が生成するカソードにおいて水分が過剰に存在すると, 凝縮した水分が酸素ガスの輸送や反応を妨げる可能性がある. 性能を保つためには常に供給するガスの湿度を調整する必要がある. セル内での水の挙動を把握することが重要である. 本研究では, ガス流路を変えることによりMEAの含水率分布を変え, それが性能にどう影響を与えるかを検討した.

方法

PEFCセルは集電板, ガス流路, ガasket, ガス拡散層 (GDL), MEAから構成され, MEAは触媒層とPEMから構成されている. なおMEAにおいて触媒層の厚さは15 μm , 白金担持量は0.4 mg/cm^2 , 電極面積は2.0 $\text{cm} \times 2.0 \text{ cm}$ であり, PEMはデュボンNafion® NRE-212 (厚さ50.8 μm), GDLは東レカーボンペーパーTGP-H-060 (厚さ: 190 μm) を使用した.

実験装置図を図2に示す. セルは恒温恒湿槽内で80℃に保ち, 水素をバブラーで加湿してアノードに, 酸素をバブラーで加湿してカソードに供給した. バブラーはアノードで60℃, カソードで70℃とし, 水素流量は600 cm^3/min (20℃, 1 atm), 酸素流量は300 cm^3/min (20℃, 1 atm) で供給した. また, セル出口の全圧は1 atm, 酸素分率は乾燥基準で100%とし, 電流密度1 A/cm^2 のとき反応率は5%である. 流路によるセルの性能の違いを調べ

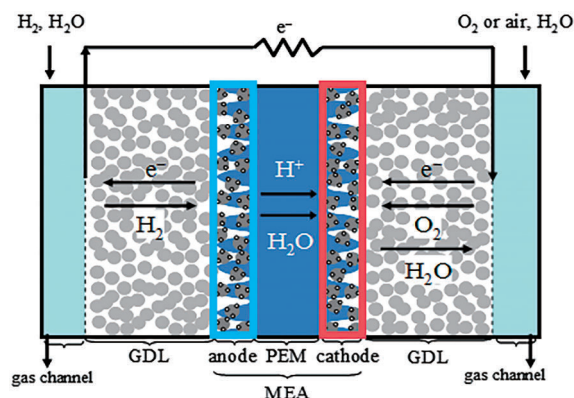


図1. PEFC略図

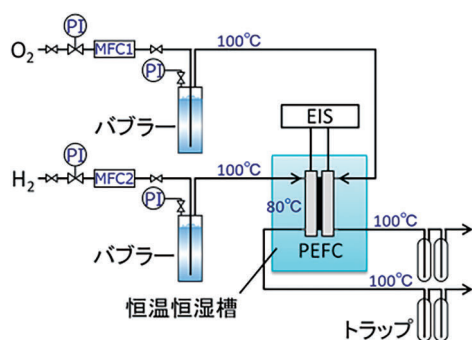


図2. 実験装置図

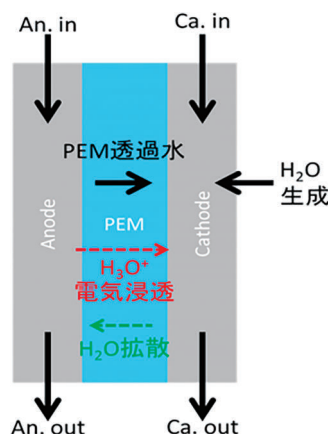


図3. セル内の水の挙動の概念図

るため、各設定電流値におけるセルの電圧を測定し、分極曲線を得た。また、PEMの抵抗を測定するために20 kHz～100 mHzの周波数でインピーダンスを測定し、高周波抵抗測定を行った。含水率がセル内で実際どのような分布をとっているかを調べるため、セルの水収支を測定した。図3にセルへの水の流入とセルからの流出、セル内の水の移動を示す。アノード、カソードに入ってくる水とカソードから出てくる水を計量し、カソード入口/出口で増えた水蒸気流量から反応で生成した分を引いてアノード側から透過した水の量を求めた。水の流量を測定するため、一定時間セル出口に水を捕集するトラップを設置し、重量を測定した。ただしカソードで反応により生成する水は、電流密度*i*から求めた電気量をファラデー定数*F* [C/mol]で割ることで電子のモル数を求め、カソード反応の量論関係より水の物質量を求めた。

$$\begin{aligned} \text{電流} & I [\text{A}] = i \times 4 \text{ cm}^2 \\ \text{水の生成速度} & I/(2F) \end{aligned}$$

図4に示すように実験には4種類のガス流路を用いた。並流は水素と酸素が並んで同じ向きに流れ、向流ではお互いに逆向きに流れる。JARIとは日本自動車研究所のことである。JARI-likeはその規格に則ったもので、水素と酸素は全体として並流、各列では向流となっている。H₂のガスの向きを変えたものがAnti-JARIであり、逆にAn-

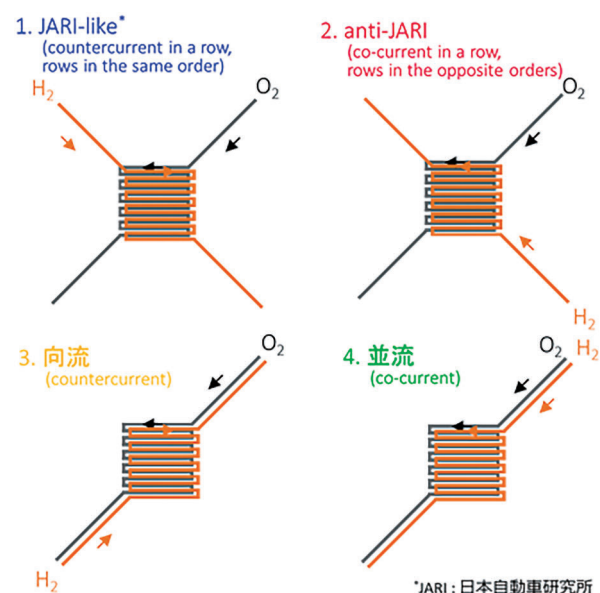


図4. ガス流路の種類

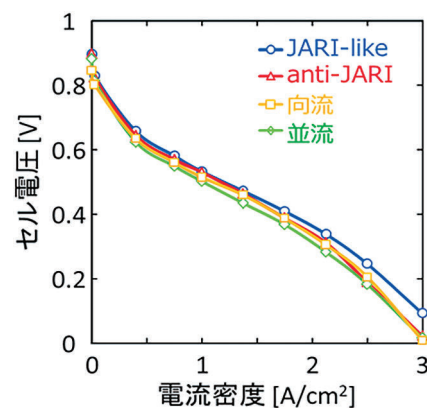


図5. 分極曲線測定結果

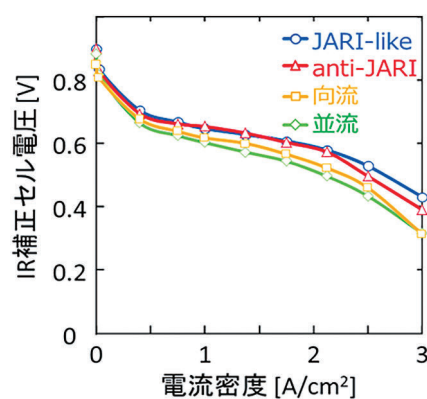


図6. 分極曲線 (PEMでの電位降下補正後)

ti-JARIは全体向流各列並流となっている。また、ガス流路の幅および深さ、リブ幅は1.0 mmである。

結果

実験により得られた分極曲線を図5に示す。この図から、ガス流路の違いによりセル性能に差がでたことがわかる。高電流密度でも電圧が下がらないセルが性能がよ

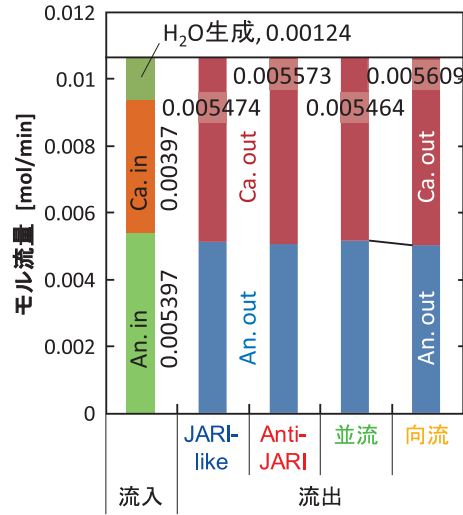


図7. 水収支測定結果

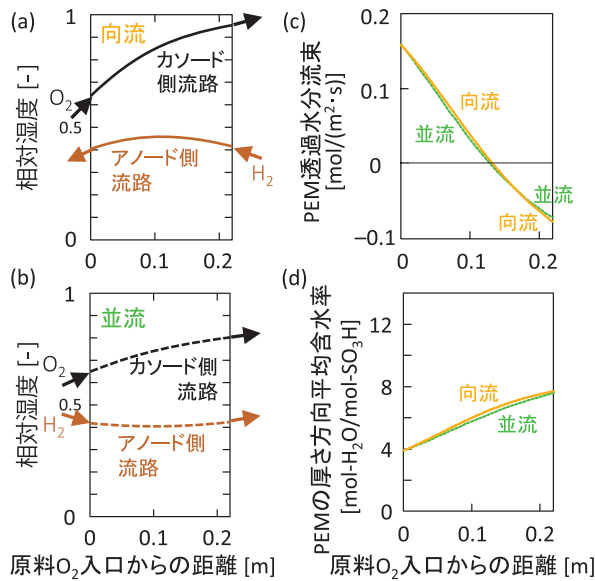


図8. シミュレーション結果. 左上から順に向流の湿度分布 (a), 並流の湿度分布 (b), PEM透過水分流束 (c), PEMの厚さ方向平均含水率 (d). 横軸はいずれもO₂入口からの距離

いといえるため、JARI-likeが一番性能がよく、それからAnti-JARI、向流、並流の順に性能がよいといえる。流路が違うと、PEMそして触媒層の含水率分布が違わずであり、それが性能にあらわれたと考えられる。高周波抵抗測定で求めた膜での電位降下を補正したものが図6である。高周波抵抗測定によって得られたコールコールプロットの実数軸との交点は膜抵抗を意味する。これに電流値をかけることで膜での電位降下が求められる。膜抵抗による電位降下補正後の性能の差は、PEMによる電位降下の影響を含まず触媒層の含水率の違いのみと考えられる。

各流路の種類ごとの水収支の結果を図7に示す。並流と向流を比較すると、カソードから出てくる水の量は向流の方が並流より大きいことが分かる。これは、PEM両面の含水率分布の差が並流と向流とでは異なるために膜

表1. PEM透過水流量（アノード側からカソード側へ方向を正）

流路	PEM透過水流量 [mol/min]
JARI-like	2.6×10^{-4}
Anti-JARI	3.6×10^{-4}
並流	2.5×10^{-4}
向流	4.0×10^{-4}

表2. 向流と並流の比較. セル電圧, PEMの抵抗, IR補正セル電圧は電流密度が2 A/cm²のときの値

	実験値			計算値
	セル電圧 [V]	PEMでの電位降下 [V]	IR補正セル電圧 [V]	PEMでの電位降下 [V]
並流	0.312	0.200	0.511	0.228
向流	0.333	0.203	0.535	0.219
向流—並流	0.0211	0.0033	0.0244	-0.0086

透過水流量が異なっているからだと考えられる。ここで、流路によるカソード出口の水流量の違いはかなり小さかった。より大電流領域で実験を行った方が水の量の差が大きく、差がはっきりと出たのではないと思われる。

セル内の水の移動について説明する。電気浸透とは、アノードからカソードへプロトンが移動するときにプロトン単体では存在せず、水分子と複合した形で存在するため、アノードからカソードへプロトンが移動すると一緒に水が移動する現象である。拡散とは、水の濃度すなわち含水率が高いほうから低いほうへと水が移動する現象である。本実験条件ではアノード側よりカソード側の方が湿度が高いため、拡散はカソード側からアノード側へと起こる。PEM透過水の流量は電気浸透と拡散の両方で決まる。本実験における各流路を用いた場合の透過水流量を表1に示す。電流が同じであれば電気浸透の速度は同じである。相対湿度の低いアノードから相対湿度の高いカソードへと水が移動していることから、本実験条件では電気浸透よりも水の拡散が小さいことが分かる。

考察

セル内のより詳細な水の挙動について知るために、流路内ガス流れ方向の数値シミュレーションを行った。向流と並流のそれぞれについて流路を引き伸ばし、長さ220 mmの直線状の流路であると近似し、さらに電流密度は場所によらず一定と近似して、カソード側流路とアノード側流路で水の移動を計算した。シミュレーション結果を図8に示す。図8 (a), (b)において相対湿度の差は、原料O₂入り口からの距離が遠くなるほどその距離は (a)の方が (b)よりも大きくなっている。また、アノード側流路に着目すると、(a)は上に凸に対し、(b)は下に凸である。これらのことから、流路内の湿度分布が向流と並流で異なることがわかる。その結果、並流と向流では、PEMを透過する水の流量が図8 (c)に示すように異なる。それにより図8 (d)に示すようにPEMの含水率に違いが

表れる。PEMの含水率が高いとプロトンを輸送する際の抵抗が低くなる。そのため、 2 A/cm^2 のときのPEM全面積のプロトン輸送抵抗は向流で $0.110 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 、並流で $0.114 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ と計算され、向流の抵抗は並流に比べて低くなる。

向流と並流について実験データをまとめたものが表2である。ガス流れ方向がセルの電圧を低下させる要因は、抵抗過電圧（プロトン輸送抵抗）、濃度過電圧（酸素輸送抵抗）、活性化過電圧（電気化学反応の抵抗）の3種類に分けられる。濃度過電圧はこの場合、カソードへの酸素輸送抵抗によってガス流路よりも低い酸素濃度で反応が起こることによる過電圧である。PEMやカソードの含水率の違いは酸素輸送にはほとんど影響しないため、濃度過電圧はこの場合は関係ないといえる。また、抵抗過電圧はプロトンがPEMを移動するときにかかる過電圧である。実験で測定したPEMでの電位降下は並流と向流で差異が2%程度であり、数値シミュレーションでは向流の方が4%程度低いという結果になったが、セル電圧の違いを説明できるほどではなかった。そのため、並流と向流のセル電圧の差はほとんどが活性化過電圧の違いと考えられる。活性化過電圧とは酸素が還元される際に酸素の活性化にエネルギーが使用されるために起こる過電圧である。湿度分布の差がセルに与える影響として、PEMの含水率分布のほか触媒層アイオノマーの含水率分布が挙げられる。それによってセル性能が変わる理由としては、カソード起電力の違いがある。電気化学反応では、電極に流れる電流は電子電位とプロトン電位の差であるカソード起電力に依存する。カソード起電力が異なる理由としては2つ考えられる。

(1) PEMでの電位降下の分、カソード触媒層でのプロトン電位が下がる。触媒層において、電子電位はほぼ一定のため、プロトン電位が低いほどカソード起電力は上昇し、反応は遅くなる。PEMでの電位降下によりプロトン電位が下がったとき、電子電位も変わる可能性があるため、実際はさらに複雑な問題となるが、プロトンの電位降下が反応に不利なのは確実である。

(2) 触媒層アイオノマーの含水率が違うと、触媒である白金表面の状態が変わる。白金はアイオノマーに覆われており、アイオノマー中に含まれる水によりプロトンが白金表面まで輸送される。含水率が高いと白金表面はアイオノマー中の水で覆われるが、低いとアイオノマー中の水が少ないためプロトンが白金表面に届かなくなり、反応が遅くなる。

(1)、(2)のどちらがカソード起電力を変えているのかは判明していないため、PEMの含水率の違いの影響と触媒層の含水率の違いの影響という2つの可能性のどちらかを選ぶことはできない。また、JARI-like, Anti-JARIについても数値シミュレーションを行う必要があり、研究の方法を含め、今後検討していく必要がある。

結言

ガス流れ方向の違いがPEFCの性能に与える影響を、分極曲線とセルの水収支を測定し、また数値シミュレーションを行って考察した。分極曲線では、性能は

1. JARI-like
2. Anti-JARI
3. 向流
4. 並流

の順に高かった。流れ方向によって、セル内の水の挙動が異なるため、MEAの含水率分布が異なることが、セルの水収支の測定と数値シミュレーションから判明した。セル電圧への影響は、抵抗過電圧よりも、活性化過電圧の方が大きかった。

謝辞

本研究を行うにあたり、様々なご指導をいただきました京都大学大学院工学研究科の河瀬元明教授、そして担当のチューターとして大変お世話になりました影山美帆様、山口和宏様、飯島悠太様、村瀬叶多様に深く感謝いたします。また、ELCAS事務局の皆様をはじめ、研究を進める中で多くの方々に支えていただきました。厚くお礼申し上げます。

Effects of gas flow direction in the gas channel on PEFC performance

HAYATO MORI

Shiga Prefectural Zeze High School

Abstract

One of the problems of the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) used in residential generators and fuel cell vehicles is water management. In this study, in order to elucidate the behavior of water in the cell, we varied the moisture content distribution in the membrane-electrode assembly (MEA) by using four different gas flow channels called countercurrent, co-current, JARI-like, and anti-JARI channels, and then we investigated the effects of the flow channel types on cell performance. The JARI-like channel is based on the standards of the Japan Automobile Research Institute (JARI), and the anti-JARI channel is the one that has the opposite flow direction of H_2 gas. As a result, the performance was better in the order of the JARI-like, anti-JARI, countercurrent, and co-current channels, and the difference between the channel types was remarkable in the low voltage and high current regions. In addition, by measuring the net water transport through the proton exchange membrane (PEM) across the cell and carrying out numerical simulations, it was confirmed that the moisture content

distribution in the PEM and that of the cathode catalyst layer depended on the four flow channel types. Of the losses from the equilibrium cell voltage, the oxygen reduction reaction resistance (activation overpotential) was greater than that of proton transport resistance in the PEM (ohmic overpotential).

Key words: PEFC, gas channel, moisture content distribution, water balance, overpotential