固体高分子形燃料電池内の生成水の平衡電位による相状態調査 Investigation of generated water phase in PEFC based on equilibrium potential

○安谷屋 佳祐 (九大工) 水谷 千晶 (九大工) 前田 裕介 (九大工) 正 中島 裕典 (九大工)
正 北原 辰巳 (九大工) 正 伊藤 衡平 (九大工)

Keisuke Adaniya, Chiaki Mizutani, Yusuke Maeda, Hironori Nkajima,

Tatumi Kitahara, Kohei Ito

Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

To achieve the high performance of PEFC, understanding generated water phase (liquid and gas) in it is an important issue. In this study, we try to clarify the phase through open circuit voltages (OCVs) for a cell. We experimentally investigated the OCVs under the pressure of 1atm and temperature of 40 °C, with changing the humidity of supplied gases and compared theoretical potentials estimated by the Nernst equation, with considering hydrogen crossover and cathode Pt oxidation. The measured OCVs decreased with increasing the relative humidity. This characteristic corresponded to the prediction by the theory. However, the quantitative agreement between them was not obtained. This considered to be caused by the dynamic change of OCVs.

Key Words: PEFC, open circuit voltage, water phase, equilibrium potential

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の実用化にあたり、適正な水管理は重要である。高分子電解質膜 (PEM) 内のプロトン伝導は、PEM 内の含水率に依存し、高含水率ほど伝導がよいため、セル内部に適度な水が必要となり、例えばガスを加湿して供給する必要がある。一方、過多の水を供給すればフラディングを引き起こしてガス輸送を妨げる。

水管理を最適化する為に、触媒層の構成材料である白金、カーボン担持体、電解質 (アイオノマー) の分散性、親水・撥水性、および多孔性を最適化する必要がある。物質輸送の観点から考えれば、この時、生成水の相状態が最適化手法に影響を与える。一方で、複雑かつ微細構造を有する触媒層において発生する生成水の相状態を直接計測する手法はなく、触媒層の気液モデリングでは相状態を仮定した解析が依然として進められている。

本研究では PEFC も原理的には熱力学で規定されるエネルギー変換器であることに着想を得、また液水生成と水蒸気生成時ではセルの起電力に差が生じることから、本研究ではセルの開回路電圧 (OCV) を測定し、その結果と理論起電力を比較することで、生成水の相状態の推定することを目指す。そこでまず OCV のガス相対湿度による変化を計測し、同時に液水生成時と蒸気生成時の理論 OCV についても計算、さらにはクロスオーバーや白金酸化の影響も考慮して両者を比較したので報告する。

2. 実験方法

2.1 OCV 測定試験

市販の JARI 標準セル (標準 MEA) を用いて実験を行った。表 1 に実験条件、図 1 に実験装置のフロー図を示す。各条件で測定する前に、セル内部の環境をそろえるためにまず無加湿でアノードに水素、カソードに空気を各 50cc/min 供給し、電子負荷装置を用いてセル電圧 0.6V に調整して、5 分間維持した。その後、無加湿で両極に窒素 50cc/min 供給し、セルの高周波抵抗 (HFR) が 100mΩ 程度になるまで乾燥させた後、調湿したガスを供給して OCV を測定した。各相対湿度に対して 2 回 OCV を測定した。なお、実験中セルの HFR を同時に測定することで、重要なパラメーターであるセル内部の湿度を時々刻々確認した。

Table.1 Experimental condition of OCV hold test

Temperature of cell (°C)	40
Relative humidity of gases (%)	48, 60, 90
Anode gas	H ₂ , 50cc/min, 1atm
Cathode gas	Air, 50cc/min, 1atm
Measurement time (h)	1
Active area (cm ²)	25
Polymer electrolyte membrane	Nafion® NR-212
Catalyst layer	50wt%Pt/C, 0.5mgPt/cm ²
Gas diffusion layer	Carbon paper, thickness 180 μm

Figure.1 Experimental apparatus for OCVs measurement

3. クロスオーバー等を考慮した理論起電力の導出

PEFC の開回路時における電圧降下の主な要因は、水素クロスオーバーとカソード白金触媒の酸化である⁽¹⁾。そこで、本研究ではその 2 つの要因による電圧降下量を理論的に見積もり、各温度、相対湿度条件下での、これら二つの電圧降下要因を考慮した理論的 OCV を推定した。

3.1 ネルンスト式

PEFC の理論起電力は以下のネルンスト式より表される。

$$E_{th} = E_c^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{P_{O_2}(P_{H_2})^2}{(P_{H_2O})^2} \right] \quad [1]$$

E_c^0 はカソード標準起電力で、以下の式で表される⁽²⁾。

$$E_c^0 = 1.229 - 0.000846(T - 298.15) \quad [2]$$

ここで T はセル温度 (K), R は気体定数 ($8.314\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), F はファラデー定数 (96500Cmol^{-1}). P_{O_2} と P_{H_2} はそれぞれ酸素と水素の分圧で, 調湿した空気, 水素を全圧 1atm で供給していることから, 温度 T における水の飽和蒸気圧を $P_{sat,T}(\text{atm})$, 相対湿度を $RH(\%)$ とすると, $P_{O_2} = (1 - P_{sat,T} \times \frac{RH}{100}) \times 0.21$, $P_{H_2} = (1 - P_{sat,T} \times \frac{RH}{100})$ となる. また P_{H_2O} は水蒸気分圧 (あるいは水の活量) であり, 液水生成時は $P_{H_2O} = 1$, 蒸気生成時は $P_{H_2O} = \frac{RH}{100}$ として, 計算した.

3.2 クロスオーバーの影響

水素ガスのクロスオーバーによる電圧降下は以下のバトラー・ボルマーの式により表される.

$$i = i_{O_2}^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad [3]$$

ここで i はクロスオーバー電流密度 (A/cm^2), $i_{O_2}^0$ はカソード交換電流密度, α は電荷移動係数 ($=0.5$) で, n は反応電子数 ($=2$) である. 式[3]よりクロスオーバーによる電圧降下 $\Delta E_{H_2-xover}^{OCV}$ は次のようになる.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \sinh^{-1} \frac{i}{2i_{O_2}^0} (= \Delta E_{H_2-xover}^{OCV}) \quad [4]$$

文献より引用した交換電流密度 $i_{O_2}^0 = 2.43 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2(1)}$ を用いた. クロスオーバー電流 i は以下の式[5]で求めた⁽³⁾.

$$i = nF \times \left\{ -2.6492 + 0.0180(T - 273.15) + 0.0036RH + 0.5992P_{H_2} + 10.840(\ln t)^{-1} \right\} \times 10^{-9} \quad [5]$$

t は電解質膜の厚さで $t = 51\mu\text{m}$ である.

3.3 白金酸化の影響

カソード白金触媒の酸化による電圧降下は, 高電位 (低流密度) 域において, 白金表面が酸化し, 交換電流密度が小さくなることに起因する. その影響を考慮した交換電流密度 $i_{O_2}^0(\text{Pt}/\text{PtO})$ は以下の式[6]で表される⁽⁴⁾.

$$i_{O_2}^0 = (\text{EPSA})_c i_{O_2}^0(\text{Pt}/\text{PtO}) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \right)^{0.001678T} \quad [6]$$

式[6]において, $(\text{EPSA})_c$ は白金の電気化学的有効表面積で, $(\text{EPSA})_c = 168\text{cm}^2/\text{cm}^2(4)$ とした. また, $P_{O_2}^0$ は酸素の標準圧力で $P_{O_2}^0 = 1\text{atm}$ とした. 式[6]で得られた, $i_{O_2}^0(\text{Pt}/\text{PtO}) = 1.57 \times 10^{-6} \text{Acm}^{-2}$ を式[4]の $i_{O_2}^0$ に代入することで, クロスオーバー, カソード白金の酸化の 2 つの要因を考慮した電圧降下 $\Delta E_{H_2-xover}^{OCV}(\text{Pt}/\text{PtO})$ が以下の式[7]のように表すことができる. また, 補正した OCV ($E_{Corrected}^{OCV}$) は式[8]で表される.

$$\Delta E_{H_2-xover}^{OCV}(\text{Pt}/\text{PtO}) = \frac{RT}{\alpha n F} \sinh^{-1} \frac{i}{2i_{O_2}^0(\text{Pt}/\text{PtO})} \quad [7]$$

$$E_{Corrected}^{OCV} = E_{Measured}^{OCV} + \Delta E_{H_2-xover}^{OCV}(\text{Pt}/\text{PtO}) \quad [8]$$

4 結果と考察

Figure.2 OCVs under the cell temperature of 40°C with different relative humidity. Each number in graph legends corresponds to the order of experiment. OCVs in any case decreased with time elapsed.

Figure.3 Corrected OCVs and theoretical potential at 40°C with different humidity.

図 2 は各相対湿度のガスを流し始めた後の OCV の変化である. どの相対湿度においても, 一度山なりに上昇し, 降下する. 降下速度は 7 分後程度までは急で, その後緩やかとなる. 急な降下は物質輸送の緩和で, その後緩やかな降下は白金の酸化と考えられる. 本研究では, 物質輸送が十分に緩和したと考えられる 60 分を各相対湿度に対する OCV と定義し, 以下, 理論値との比較対象とした.

図 3 は各相対湿度に対する実験で求めた 60 分後の OCV と, 理論値の比較である. 実験でもとめた OCV には 3 章で示した $\Delta E_{H_2-xover}^{OCV}(\text{Pt}/\text{PtO})$ を加え補正している. ガス相対湿度が上昇すると実測した OCV は低くなった. この傾向は理論値と一致した. 相対湿度が高くなると, 式[1]における P_{H_2O} が相対的に大きくなり, P_{O_2} , P_{H_2} がともに小さくなるためである.

このように定性的には実測値と理論値で一致がみられたが, 補正してもなお OCV は理論値よりも約 70mV 低い値となった. 本研究における OCV の実験値は, 水蒸気の物質輸送が十分に落ち着く 60 分後の値と定義した. この 60 分を指示する強い理由はなく, 例えば 10 分後などとすると補正した実測値と理論値はより一致する. しかしながら 10 分などと短時間であれば, 白金酸化の平衡には達していないとも考えられる. 今後は実測時に現れる OCV の時間変化を考慮した実測値の補正など, より詳細に OCV を捕らえる予定である.

このように定量的な一値は見られなかったが, 図 2 から $RH=100\%$ と $RH=40\%$ の OCV の理論値の差異は, 実測のそれと概ね合致 (約 10mV) する. このことから, 本研究で最初に提案した OCV から相状態を特定できる可能性が示唆される.

まとめ

PEFC の OCV を 40°C , $RH48$, 60 , 90% で測定し, 相対湿度による変化の傾向を測定し, その結果と理論値を比較して, 生成水の相状態の推定を試みた. 結果より, 相対湿度が高くなる程, OCV は低くなる. つまり, より生成水の液水の割合が高くなることがわかった. しかし, 定量的には, 補正してもなお理論値よりも低い値となった. 今後は, 時間変化を考慮にいたした実測値の補正など, より詳細に実測値と理論値を比較し, OCV から水の相状態を特定する.

参考文献

- (1) Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Jiujuun Zhang, Haijiang Wang, J. Power Sources 163 (2006) 532-537.
- (2) J.C. Amphett, R.M. Baumert, R.F. Peppley, P.R. Roberge, T.J. Harris, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 9.
- (3) Kyung Don Baik, Bo Ki Hong, Min Soo Kim, Renewable Energy 57 (2013) 234-239
- (4) Chaojie Song, Yanghua Tang, Jian Lu Zhang, Jiujuun Zhang, Haijiang Wang, Jun Shen, Scott McDermid, Jing Li, Paul Kozak, Electrochimica Acta 52 (2007) 2552-2561.