核磁気共鳴法を用いた小型表面コイルによる 燃料電池内電流密度および固体高分子膜内含水量の 空間分布と時間変化の計測* (第二報：燃料ガスの相対湿度と利用率が電流密度分布に及ぼす影響)

横内 康夫^{*1}, 小川 邦康^{*2}, 拝師 智之^{*3}, 伊藤 衡平^{*4}

Measurement of Time-Dependent Changes and Spatial Distributions of Current Density in PEFC and Water-Content of PEM Using a Planer-Surface Coil as an NMR Signal Detector (Second Report: Effect of Relative Humidity and Utilization Ratio of Fuel Gas on Current Density Distribution)

Yasuo YOKOUCHI ^{*1}, Kuniyasu OGAWA
Tomoyuki HAISHI and Kohei ITO

^{*1} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8522 Japan

To increase the electric power density of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC), it is necessary to increase current density flowing through the membrane electrode assembly (MEA) in the whole PEFC. And this is controlled by the conditions of fuel gas such as flow rate and humidity. We measured the spatial distribution and time dependent changes of current density in the PEFC and the water content in PEM using Nuclear-Magnetic-Resonance (NMR) sensors in order to determine the effect of humidity and the utilization ratio of fuel gas. Our experimental results showed that the current density was uniformly distributed from the inlet to the outlet of the fuel gas when the flow rate was high and the humidity of the fuel gas was 70 %RH. On the other hand, when the flow rate was low and the humidity of the fuel gas higher (85 %RH), the spatial distribution of current density and water content in the PEM was non-uniform. We determined the relationship between the transfer phenomenon of water in the PEFC and this non-uniformity of water content and current density. In addition, a map illustrating the behavior of water content in the PEM and current density under electric-generating condition of the PEFC was made showing the relationship between relative humidity and utilization ratio of fuel gas supplied to the PEFC.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cell, Current Distribution, Water Content, Nuclear Magnetic Resonance

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以下では PEFC と略す)では燃料ガスの供給条件を適切に設定して、膜/電極接合体(Membrane Electrode Assembly 以下では, MEA と略す)の全領域で発電密度を高く保ち、それを安定的に長時間維持する必要がある。第一報で示したように、水素ガスと空気の加湿量や流量に依存して高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane, 以下では, PEM と略す)内含水量には空間分布が形成され、さらに、その分布は発電状態にも依存して時間的に変動する。その空間分布の形成は、PEM への水分供給と排除が供

* 原稿受付 2011 年 7 月 23 日

^{*1} 慶應義塾大学理工学研究科 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

^{*2} 正員, 慶應義塾大学理工学部 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1)

^{*3} (株)エム・アール・テクノロジー (〒305-0047 茨城県つくば市千現 2-1-6 研究支援センターB5)

^{*4} 正員, 九州大学大学院工学研究院機械工学部門 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

E-mail: ogawa@mech.keio.ac.jp

給ガスの相対湿度に依存して生ずるだけでなく、発電時の水の生成と PEM 内での空気極側への電気浸透流によっても引き起こされる。さらに、水の生成速度や電気浸透流も PEFC 内電流密度に依存しており、それは空間的な分布を持ち、時間的にも変動もする。したがって、PEFC 内の発電電流密度と PEM 内含水量は相互に密接に関係合っており、両者を同時に計測することが PEFC 内水移動現象の把握や最適な燃料ガス供給条件を探るためには重要となる。

そこで、著者らが開発した計測手法^{(1),(2),(3)}を用いて、PEFC 内の発電電流密度を PEM 内含水量と共に空間分布として計測した。その計測手法は、発電電流が作る磁場の空間分布を核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance, 以下では NMR と略す）法により NMR 信号の周波数変化として捉え、電流の空間分布を逆算する方法である。PEFC に複数の小型表面コイルを挿入してこの手法を用いることで、電流密度と PEM 内含水量の空間分布を同時に計測することが可能となった。

第二報の本稿では、PEM 内含水量の計測と同時に、電流密度の空間分布と時間変化について計測した結果について報告する。水素ガスおよび空気の相対湿度および流量を変えて電流密度の空間分布の時間変化を計測した結果と、第一報にて報告した含水量の空間分布と時間変化について整理した内容を照らし合わせて、PEFC 内部で生じている水分移動現象と発電電流密度との関係について明らかにした。また、PEFC の発電が不安定な状態の時に PEM 内含水量と電流密度が短時間で過渡的に変化する様子が計測された。さらに計測結果を基に、水素ガスおよび空気の供給条件と電流密度や PEM 内含水量の空間分布の変化および発電状態との関係を示すマップに整理した。これらについて報告する。

2. 小型表面コイルを用いた電流密度計測

2・1 小型表面コイルを用いた電流密度計測の原理

本研究で用いた電流密度の計測手法は、図 1(a)に示したように、PEFC 内の MEA とガス拡散層(Gas Diffusion Layer, 以下では GDL と略す)の間に小型表面コイルを挿入して、PEM から取得された NMR 信号の共鳴周波数シフト量から発電電流密度を推定する手法である。NMR 信号強度からは PEM 内含水量も得られ、PEFC の発電電流密度と PEM 内含水量を同一の小型表面コイルで計測することができる。本研究で用いた電流密度の計測原理は前報^{(1),(2),(3)}と同じである。以下には計測原理の要約と本実験への適用について記す。

小型表面コイルで受信される NMR 信号の共鳴周波数 ω_0 は印加される磁場に正比例する。永久磁石により PEFC の x 軸方向に印加する静磁場強度を $H_{0,x}$ とする時、その共鳴周波数 ω_0 は次式で記述できる。

$$\omega_0 = \gamma H_{0,x} \quad (1)$$

ここで、 γ は核磁気回転比であり、物質に固有な定数である。本実験で用いた PEFC では、図 1(a)に示したように、発電電流を GDL に沿った y 軸方向に流し、セパレータには流さない。この構造上の工夫により GDL を流

Fig. 1 Schematic diagram of current measurement using planar surface coil.
(a) Principle of current measurement using planar surface coil
(b) Spatial distribution of fuel gas density and water vapor in gas channel of PEFC

れる電流 I は GDL の面 (y 軸) 方向に沿って流れ、その周囲に磁場 H_i を形成する。この結果、小型表面コイルが NMR 信号を取得する領域に印加される磁場強度は $H_{0,x} + H_i$ となり、NMR 信号の共鳴周波数は次式となる。

$$\omega_0 + \Delta\omega = \gamma(H_{0,x} + H_i) \quad (2)$$

静磁場強度 $H_{0,x}$ が一定である時、周波数シフト量 $\Delta\omega$ は GDL を流れる電流 I に比例することになる。したがって、小型表面コイルによって周波数シフト量 $\Delta\omega$ を計測することで H_i が推定でき、GDL に流れている電流 I を推定することができる。さらには、電流 I から PEFC 内の発電電流密度 i を推定できる。

電流密度 i の推定にあたっては、MEA の y 軸方向にのみに空間分布が生じ、 x 軸方向には一様であると仮定した。すなわち、電流密度 i は y のみの関数であり、周波数シフト量 $\Delta\omega$ も次式のように y のみの関数とした。

$$\Delta\omega(y) = \gamma H_i(y) \quad (3)$$

この仮定を置いた理由は、図 1(b)に示すように、本実験で用いた PEFC のガス流路は x 軸方向に折り返されているため、水素ガスや酸素および水蒸気の濃度分布は主として y 軸方向に形成され、それに伴う電流密度 i の空間分布も y 軸方向に形成されたと考えたためである。この仮定により、MEA 面内では電流密度 i と周波数シフト量 $\Delta\omega$ の空間勾配 $\Delta(\Delta\omega)/\Delta y$ は正比例の関係となる。複数の小型表面コイルを PEFC 内に配置して各コイルで取得した周波数シフト量 $\Delta\omega$ の空間分布を基に、隣り合う 2 点間で求められる周波数シフト量 $\Delta\omega$ の空間勾配 $\Delta(\Delta\omega)/\Delta y$ から PEFC の電流密度 i の空間分布 $i(y)$ を推定することができる^{(1),(2),(3)}。

また、本手法で得られる電流密度 i の空間分解能は隣り合うコイルの間隔程度と考えている。その理由は、GDL を流れる電流 I が発生させる磁場強度を小型表面コイルの計測領域での磁場強度として取得しているが、GDL を流れる電流 I は y 軸方向の積分値であり、各コイルが計測するのは隣り合うコイルまでの間で発生した発電電流を積分した値となるからである。したがって、本手法での電流密度の空間分布 $i(y)$ は隣り合うコイルまでの平均的な電流密度 i を捕らえていると考えている。

2・2 計測の確からしさの評価

電流計測手法を燃料電池に適用する前に、電流計測の確からしさを評価するために、電流密度の空間分布が一様とみなせる小さな燃料電池を用い、その内部に小型表面コイルを配置して電流密度の空間分布を計測した。

使用した燃料電池セルを図 2 に示す。PEM として厚さ 178 μm の Nafion117 を用い、PEM 中央に寸法が 20 mm $\times$ 23 mm の Pt 触媒層をホットプレスして MEA を製作した。このセルの発電領域は MEA の中央部の 20 mm $\times$ 23 mm のみである。MEA を厚さ 400 μm のカーボンクロス製 GDL および燃料ガス流路が付いたセパレータで挟み

Fig. 2 Schematic diagram of fuel cell

Fig. 3 Spatial distribution of current density in fuel cell obtained by the surface coils

Table 1 List of uncertainty in current density measurement

	i_{uniform} [mA/cm ²]	$\overline{i_{\text{exp}}}$ [mA/cm ²]	$\frac{ \overline{i_{\text{exp}}} - i_{\text{uniform}} }{i_{\text{uniform}}}$ [-]	Standard deviation σ [mA/cm ²]	$\frac{\sigma}{i_{\text{theory}}}$ [-]
$y = -5.0$ mm	87.0	96.4	0.11	9.2	0.11
$y = 0.0$ mm	87.0	73.9	0.15	11.3	0.13
$y = +5.0$ mm	87.0	82.4	0.06	12.5	0.14

込んで燃料電池とした。セパレータのガス流路は幅 2 mm × 深さ 2 mm のサーペンタイン型とした。セルの温度は室温状態で計測を行った。

4 個の小型表面コイルを空気側の MEA と GDL の間に y 軸方向に 5 mm 間隔で挿入した。小型表面コイルは線径 80 μm の銅線を内径 0.6 mm で渦巻き状に 5 回巻いて作製した。燃料電池セルには水素ガスと空気を室温状態にあるバブラを通して相対湿度を 100 % RH として供給し、それらのガスの利用率は流量を制御して 0.2 とした。外部負荷として電子負荷装置を用い、PEFC 全体での発電電流 I は 0.4 A、電流密度は 87 mA/cm² とした。燃料電池セルには水素ガスと空気を十分に供給し、MEA の面積が小さいことから、短時間の発電であれば、MEA の全面で発電電流密度は一樣であると見なすことができる。

この燃料電池セルを永久磁石内に配置して静磁場を印加し、小型表面コイルで PEM からの NMR 信号を取得した。NMR 信号の周波数シフト量の空間勾配から燃料電池内で発電する電流密度 i の空間分布 $i(y)$ を求めた。

求められた電流密度の空間分布 $i(y)$ の結果を図 3 に示す。図の縦軸は電流密度 $i(y)$ であり、横軸は位置 y である。隣り合うコイルで得られた周波数シフト量 $\Delta\omega$ の空間分布から空間勾配 $\Delta(\Delta\omega)/\Delta y$ を求めるため、4 個のコイルから 3 点の電流密度のデータが得られる。このときの計測位置は隣り合うコイルの中間位置とした。図中の破線は外部負荷に流れる電流 I を MEA の発電面積で除して、一樣な電流密度 i_{uniform} として表した値である。この図から用いた燃料電池の発電電流密度 $i(y)$ が空間的に一樣に分布していることが分かる。

また、電流密度計測の確からしさを評価するために、同一発電条件で 10 回計測し、得られた電流密度を統計処理した。その結果を表 1 に示した。表中には、PEFC 全領域で一樣な電流密度を仮定した際の値 i_{uniform} と、計測で得られた電流密度 i の 10 回のデータの平均値 $\overline{i_{\text{exp}}}$ 、平均値 $\overline{i_{\text{exp}}}$ と一樣な電流密度 i_{uniform} とのずれを表す系統誤差 $|\overline{i_{\text{exp}}} - i_{\text{uniform}}|$ 、データの標準偏差 σ を i_{uniform} で除した変動係数 $\sigma/i_{\text{uniform}}$ を示した。この結果、系統誤差 $|\overline{i_{\text{exp}}} - i_{\text{uniform}}|/i_{\text{uniform}}$ は最大で 15 % であり、計測のばらつきを表す変動係数 $\sigma/i_{\text{uniform}}$ は最大で 14 % であった。本計測法では PEFC 内の発電電流密度を表 1 程度の確からしさで計測できると言える。

系統誤差が生ずる要因として、小型表面コイルの設置位置のずれ、GDL 形状の変形などの PEFC の組み立て精度の粗さや、MEA と GDL の接触抵抗の空間分布、PEFC から電流を取り出すための電源線から発生する磁場などが原因であると考えている。一方、計測のばらつきが生ずる主要因は NMR 信号に含まれるノイズであり、ノイズを含む NMR 信号から位相の時間変化を周波数シフト量として求める際にばらつきが生ずる。そのため、S/N 比が大きい状態で NMR 信号を取得したほうがばらつきの小さな測定値が得られる。

3. 小型表面コイルを配置した燃料電池セルと燃料電池発電の条件

PEFC 内の電流密度計測に使用した燃料電池セルを図 4 に示す。燃料電池セルおよび計測システムは第一報と同一であり、中央部に 50 × 50 mm の Pt 触媒層を形成した Naffion117 を用いた MEA を、小型表面コイルとともに GDL とサーペンタイン形ガス流路をもつセパレータで挟み込んだ。また、発電した電流を GDL から白金電極を介して集電し、導線で電子負荷に流す構成とした。白金電極は、厚さ 50 μm の白金を二等辺三角形に成形して用いた。小型表面コイルは MEA と GDL の間に挿入して PEM から NMR 信号を取得した。コイルは 0.3 mm × 1.5 mm の楕円形状のものを合計 32 個用いた。それらをガス流路上流側 ($y < 0$) から下流側 ($y > 0$) にわたって 6 mm 間隔で 8 個ずつを、MEA の水素極側と空気極側、燃料供給流路の流路下とリブ下に 4 列で配置した。以下に示す電流密度の計測結果は 4 列のうち最も S/N 比の良好であった空気極側の流路下での測定結果を空間分布 $i(y)$ として示した。計測は 1 列 8 個の小型表面コイルからの信号を 1 秒間隔で 4 列分取得して、全 32 個のコイルからの信号を 4 秒

Table 2 Principal characteristic to generate electricity at each case

	Current density [A/cm ²]	Voltage [V]	Relative Humidity [%RH]	Gas utilization [-]	Stoichiomet- -ric ratio [-]	Saturation position R [-]	Saturation position y_{sat} [mm]
Case 1	0.15	0.40	50	0.30	3.33	>1.0	>25.0
Case 2	0.15	0.35	50	0.90	1.11	0.34	-8.0
Case 3	0.20	0.29	70	0.17	5.88	>1.0	>25.0
Case 4	0.20	0.37	70	0.68	1.47	0.27	-11.5
Case 5	0.20	0.37	80	0.17	5.88	0.58	11.3
Case 6	0.20	0.41	85	0.68	1.47	0.14	-18.0

間隔で取得した. この4秒間隔で取得したNMR信号の周波数シフト量を時間方向に20回分平均して周波数シフトの平均値 $\Delta\omega_{\text{ave}}$ を算出し, その空間勾配 $\Delta(\Delta\omega_{\text{ave}})/\Delta y$ からPEFCの電流密度 i の空間分布 $i(y)$ を算出した.

また, 燃料電池セルの発電条件を表2に示した. 発電条件も第一報と同じ条件であり, 水素ガスと空気の供給条件である相対湿度と利用率(ストイキ比の逆数)を変えたときのPEFC内部の電流密度分布の変化について, 第一報で示した含水量の取得と同時に計測を行った. また, 表2には第一報と同様に各運転条件において空気側流路内で水蒸気濃度が飽和水蒸気濃度に達する水蒸気飽和位置 R を記した. 図1(b)に示したようにサーペンタイン形状のガス流路は蛇行しているため燃料電池セルの位置座標 y として R を表したものが y_{sat} である.

4. PEFC を発電させた際の電流密度の空間分布と時間変化

燃料電池セルに相対湿度 50, 70, 85%RH の水素ガスと空気を供給して発電させた際に小型表面コイルで計測された電流密度の空間分布と時間変化について以下に示す.

4・1 相対湿度 50 %RH の低加湿条件での計測結果

水素ガスと空気の相対湿度を 50 %RH として燃料電池セルを発電させて得られた電流密度の空間分布 $i(y)$ の結果を図5に示す. 図5(a)では水素ガスと空気の流量を大きくし, 利用率を 0.3 (Case 1) と小さくした場合の結果を, 図5(b)にはガス流量を少なくし, 利用率を 0.9 (Case 2) と大きくした場合の結果を示している. 図の横軸は位置 y であり, 縦軸は電流密度 $i(y)$ である. 水素ガスと空気は位置 y が負の方向から正の方向へと流れる. 図中には発電開始直後($t=0$ s)の計測結果を■で, 発電開始から一定時間が経過して時間的な変動がない状態での計測結果を□で示した. 外部負荷に流れる電流 I をMEA発電面積で除して, 平均電流密度 i_{uniform} として一点鎖線で示した. 本計測では8個の小型表面コイルで得られたNMR信号をもとに, 7点の電流密度の空間分布 $i(y)$ のデー

Fig. 4 Schematic diagram of fuel cell

Fig. 5 Spatial distribution of current density in fuel cell obtained by the coils
(a) Current density distribution measured in case1 related humidity = 50 %RH, gas utility = 0.3
(b) Current density distribution measured in case2 related humidity = 50 %RH, gas utility = 0.9

タを得た。第一報で示したように、PEM 内含水量 λ [mol H_2O /mol SO_3]は $\lambda = 3$ 程度であり、全領域でほぼ一様であった。

図 5(a)はガス流量が大きく、水蒸気飽和位置が $R > 1$ となる条件の Case 1 で取得した結果である。 $R > 1$ の条件ではガス出口であっても空気は飽和水蒸気濃度に達しない。この時の電流密度の空間分布はガス流路入口と出口付近で中心部よりもわずかに大きくなっており、その分布は発電開始から時間が経てもほとんど変化しない。一方、図 5(b)に示した、流量が小さく、 $R = 0.34$ ($y_{\text{sat}} = -8$ mm) の条件の Case 2 で取得した結果では発電開始直後には概ね平坦であったが、発電開始直後から約 35 分間が経過した分布ではガス流路出口付近で電流密度のわずかな増加が見られたが、全体的な分布には大きな変化はなかった。

また、第一報の PEM 内含水量の空間分布で報告したように、図 5(a)に対応する Case 1 では平坦な含水量分布に時間が経過しても変化はなく、一方、図 5(b)に対応する Case 2 では発電から約 35 分間が経過した際のガス流路下流部での含水量が $\lambda = 6$ 程度まで増加した。この増加により最下流部での PEM のプロトン伝導性が増加して発電電流密度が増加したとも考えられるが、その変化はわずかであると言える。また、その後も発電を続けたが、発電電流密度に大きな変化は見られなかった。

図 5 で示したように、計測した全領域で電流の値が、MEA 内で均一な電流分布を仮定したときの平均電流密度 i_{uniform} を上回った。この理由は、発電電流を GDL と白金電極を通して y 軸方向の導線接続端へ集電する際に電流が x 軸方向に一樣とならず、不均一な分布となったことに因って考えている。図 4 に示した燃料電池セルの白金電極部は、幅 50 mm の GDL に圧接して集電し、 y 軸方向に延びる導線に電流を流す役目をしている。GDL と導線をつなぐ二等辺三角形の白金電極の直流抵抗成分は、距離が短い x 軸方向の中央部では抵抗が小さく、距離が長くなる周辺部で大きくなる。この白金電極の形状による電気抵抗の差異が GDL と白金電極の間の接触抵抗に対して無視できない大きさであり、白金電極および GDL を流れる電流は電気抵抗の差異に応じて中央部で大きく、周辺部で小さくなって x 軸方向に分布を持つと推測される。計測は、流れる電流が大きいと推測される x 軸方向の中央部での NMR 信号の周波数シフト量を取得して、 x 軸方向に電流が一樣であるという仮定のもとに電流へ換算しているため、平均電流密度 i_{uniform} を上回って換算されたと考えている。

4・2 相対湿度 70 %RH の中加湿条件での計測結果

水素ガスと空気の相対湿度を 70 %RH として燃料電池セルを発電させて含水量の空間分布を計測した結果を図 6 に示す。図 6 (a)では水素ガスと空気の流量を大きくし、利用率を 0.17 (Case 3) と小さくした場合の結果を、図 6 (b)にはガス流量を少なくし、利用率を 0.68 (Case 4) と大きくした場合の結果を示している。前節と同様に発電開始直後の計測結果を■で、発電開始から一定時間が経過して時間変動がない状態での計測結果を□で、7 点の電流密度の空間分布 $i(y)$ のデータを示した。第一報で示したように、この条件での含水量は発電開始直後で $\lambda = 4 \sim 6$ 程度であり、一定時間経過後の含水量は発電開始時よりも全体的に低下した状態となる。この条件で計測された電流分布 $i(y)$ を示す。

Fig. 6 Spatial distribution of current density obtained by the coils

(a) Current density distribution measured in case3 related humidity = 70 %RH, gas utility = 0.17

(b) Current density distribution measured in case4 related humidity = 70 %RH, gas utility = 0.68

図 6 (a)はガス流量が大きく、水蒸気飽和位置が $R > 1$ となる条件の Case 3 で取得した結果である。電流密度はガス流路入口付近で大きく、発電開始から時間が経過してもその空間分布にほとんど変化はなかった。一方、図 6 (b)に示した、流量が小さく、 $R = 0.27$ ($y_{\text{sat}} = -11.5 \text{ mm}$) の条件の Case 4 で取得した結果では発電開始から約 20 分間が経過した後は下流側で電流密度が増加し、反対に中央部が低下して、分布の凹形状が顕著になった。

また、第一報で報告したように、Case 3 では PEM 内含水量の空間分布は全体として平坦であり、発電開始から時間が経過すると含水量は全体的に低下した。一方、Case 4 では発電開始から時間が経過するとガス流路入口と出口付近で含水量が増加し、中央部では低くなった。

図 6 (b)に示す Case 4 の発電条件において PEM 内含水量と発電電流密度の空間分布がガス流路入口と出口付近で増加した理由については以下のように考えられる。上流側では水素と酸素の濃度が高く、発電密度も高くなる。一方、中央部では水素と酸素の濃度が徐々に低下して発電密度が相対的に低くなる。ただし、下流では、第一報で示したように、発電開始から時間が経過すると PEM 内含水量が増加してプロトン伝導性が高くなるために発電密度が増加する。この際、PEFC での発電電流は電子負荷装置により定電流モードで制御されているため、PEFC 内で水素および酸素濃度が高いガス流路入口と、含水量が高くプロトン伝導性が高い出口付近に発電が集中し、その結果として電流密度分布は中央部が凹んだ空間分布となったと考えられる。これに対し、前項の相対湿度が 50 %RH の条件では、ガス流路下流部での PEM 内含水量は増加するものの、PEFC 全体としては含水量の空間分布に大きな凹凸が付かないため、局所的に発電しやすい領域が生じず、電流密度の空間分布に大きな変化が生じなかったと考えている。

4・3 相対湿度 85 %RH の高加湿条件での計測結果

水素ガスと空気相対湿度を 85 %RH として燃料電池セルを発電させて含水量の空間分布を計測した結果を図 7 に示す。図 7 は水素ガスと空気の流量を小さくし、利用率は 0.68 (Case 6) として計測した場合の計測結果である。前節と同様に発電開始直後の計測結果を■で、発電開始から一定時間が経過した際の計測結果を□で、7 点の電流密度の空間分布 $i(y)$ のデータを示した。

図 7 には、発電開始から 15 分間経過した分布において上流側の位置 $y = -17.5 \text{ mm}$ での電流密度が極端に低下し、不均一発電となる様子が見られた。第一報で報告したように、PEM 内含水量は $\lambda = 8$ よりも大きくなり、非常に湿った状態にある。さらに、発電直後には平坦であった PEM 内含水量の空間分布が時間経過とともに下流側で増加し、空気極側で水の凝集が生じているという結果であった。含水量は一定時間が経過した後も周期的な変動が見られたが、電流密度の変動はあまり見られなかった。

図 7 で見られたガス流路上流側での電流密度低下の原因は以下のように考えられる。Case 6 の条件では空気中の水蒸気濃度が飽和状態に達する水蒸気飽和位置は上流側の $y_{\text{sat}} = -18 \text{ mm}$ であり、この位置であっても水の凝集は十分に起こり得る。さらに、水素と酸素濃度が高い上流で発電電流密度が高くなれば、水蒸気飽和位置 y_{sat} は

Fig. 7 Spatial distribution of current density obtained by the coils measured in case 6
related humidity = 85 %RH, gas utility = 0.68

さらに上流へと移動する．この結果として，発電による生成水が MEA への酸素の供給を阻害し，発電密度が低下する．この際，燃料電池全体での発電電流は外部の電子負荷装置により一定に制御されているため，最上流側での発電密度低下を補うためにそれ以外の領域での発電が増加すると考えられる．そこで，上流側であっても酸素供給が阻害されていない領域で，かつ，水素と酸素濃度が高い，最上流部から少し下流の位置 $y = -11.5$ mm 付近で発電電流密度が高くなったと考えられる．一方，ガス流路出口付近では水素および酸素濃度が低く，水の凝集が生じやすいために MEA への酸素の供給が阻害され，発電密度はそれほど増加しなかったと考えられる．

5. 燃料電池発電が不安定な時の PEM 内含水量と電流密度の空間分布と時間変化

水素ガスと空気の相対湿度を 85 %RH とした Case 6 の条件で燃料電池セルを発電させると発電が不安定となり，出力電圧が変動した．計測された PEFC 出力端での発電電圧の時間変化を図 8 に示す．図中の横軸は時間であり，縦軸は発電電圧である．この図から，発電電圧は発電開始直後から緩やかに低下し，発電開始からの時間 t が約 150 秒になると上昇に転じて 400 秒ほどで電圧のピークを迎え，その付近で発電電圧が小刻みに変動していた．本計測手法では PEM 内含水量と電流密度の空間分布を同時に計測することができる．この優位性を利用して PEFC 内の過渡現象を計測した．

発電開始からの時間 t が 312, 416, 520 秒の時に小型表面コイルで取得された PEM 内含水量の空間分布を図 9 (a), (b), (c) に，発電開始からの時間 t が 368, 456, 544 秒の時に計測された電流密度の空間分布を図 10 (a), (b), (c) にそれぞれ示す．各図(a), (b), (c)の時間は図 8 中に記した(a), (b), (c)に対応している．それらを時間 (a), (b), (c)と呼ぶことにする．前節までの空間分布の図と同様，図の横軸は位置 y であり，縦軸は図 9 では含水量を示し，図 10 では電流密度を示した．水素ガスと空気は位置 y が負の方向から正の方向へと流れる．

図 9 (a)，図 10 (a)は時間(a) ($t = 312, 368$ 秒) で発電電圧がピークを迎えた付近の PEM 内含水量と電流密度の空間分布である．これらの図から，ガス流路出口付近の下流側で含水量が大きくなり，一方，発電電流密度は上流側の $y = -11.5$ mm 付近で増加して，含水量と電流密度のどちらの空間分布も不均一な分布となった．この結果は，第一報や前節での同一条件で発電後時間が経過した後の計測結果と同じ傾向にある．

その後，発電電圧は一旦低下する．その際の時間(b) ($t = 416, 456$ 秒)で取得された結果を図 9 (b)，図 10 (b)に示す．PEM 内含水量は全体的に平坦な分布となるが，一方，電流密度の空間分布は中央部で大きく凹んだ分布となった．さらに時間が経過して時間(c) ($t = 520, 544$ 秒)となると，再び発電電圧が上昇する．その際に取得された結果が図 9 (c)，図 10 (c)に示されている．時間(c)では再びガス流路出口付近での PEM 内含水量が増加し，一方，電流密度は $y = -17.5$ mm 付近で減少し，反対に， $y = -11.5$ mm 付近では増加した．そして，時間(a)の分布と非常に似た状態に戻った．

これらの含水量と電流密度の過渡的な変動は以下のような要因で生じたと考えられる．前項で述べたように，Case 6 の条件では上流側の位置 $y_{\text{sat}} = -18$ mm で水の凝集が生じて電流密度と含水量は不均一な分布を形成し，この状態が時間(a)に相当する．その後，時間(b)では凝集した水が空気の流れに伴って PEFC 外へ排出されて，PEM

Fig. 8 Time dependence change of voltage at fuel cell output measured in case6 (85 %RH, gas utilization 0.68)

Fig. 9 Water content measured in case6 obtained by the coils located at air side.
(a) 312 s, (b) 416 s, (c) 520 s

Fig. 10 Current density measured in case6 obtained by the coils.
(a) 368 s, (b) 456 s, (c) 544 s

内含水量と電流密度が平坦な分布へと近づいた。しかし、時間(c)では再び水の凝集が生じて含水量と電流密度が共に不均一な分布となったと考えられる。

この結果のように、本計測手法を用いて PEM 内含水量と発電電流密度の空間分布を同時に得ることで、両者の時間変化を関連させて PEFC 内の水移動現象と電流密度分布との関連を詳細に把握することができたと言える。

6. 流路内水蒸気濃度および相対湿度と PEM 含水量の関係

燃料電池の PEM 内含水量の空間分布と時間変化を引き起こしている水分移動現象と PEFC 内部の電流密度分布との関係について整理するために、第一報および前項までの含水量と電流密度の計測結果を基にして、水素ガス

Fig. 11 The map in which behavior of water content in PEM and current density is illustrated in the relationship between relative humidity and gas utilization for electric-generating fuel cell

と空気の供給条件と発電状態との関係を示すマップを作成した。そのマップを図 11 に示す。横軸には供給した水素ガスと空気の流量を利用率で示し、縦軸には供給した水素ガスと空気の相対湿度を記載している。横軸の利用率が高いほど、また、縦軸の水素ガスと空気の相対湿度が高いほど、空気極側流路内の水蒸気濃度は上流側で飽和水蒸気濃度に達することになる。また、図中には、対応する条件の Case 番号とその領域のおおよその範囲、計測された PEM 内含水量と発電電流密度の空間分布の概略図および発電電圧が安定していたかどうかを示した。両空間分布の概略図は PEFC の位置 y に対する空間分布を示しており、発電後の PEM 内含水量 λ [mol H₂O/mol SO₃] と電流密度 $i(y)$ [A/cm²] の大きさを縦軸にとり、空間分布の模式図として示した。また、マップ中の発電電力密度は PEFC 全体での平均電力である。

水素ガスと空気の相対湿度が低い発電条件では、Case 2 のようにガス流量が少なく、利用率が高く、流路内を流れる空気が上流側で飽和水蒸気濃度に達する場合 ($R < 1$) には、ガス流路出口付近から含水量が増加する傾向が見られ、それに伴って電流密度もガス流路出口付近で若干の増加がみられた。反対に、Case 1 のようにガス流量が多く、流路出口でも空気が飽和水蒸気濃度に達しない場合 ($R > 1$) では PEM 内含水量と電流密度ともに発電開始後から時間が経過しても分布は平坦でほとんど変化しなかった。また、Case 1, 2 のいずれの利用率の条件でも含水量は $\lambda = 2 \sim 6$ と比較的低い値であり、PEFC 全体での平均の発電電力密度は小さかった。

水素ガスと空気の相対湿度が高い発電条件では、Case 6 のように流量が少なく利用率が高く、飽和水蒸気濃度に達する位置 R が小さいほど、PEM 内含水量がガス出口付近で顕著に増加し、さらには空気極側での水の凝集が見られた。電流密度も上流側で大幅に増減するなど不均一な空間分布であった。PEM 内含水量は $\lambda = 6$ 以上と高く、プロトン伝導性も高く保たれて PEFC 全体での発電電流密度も高かった。また、Case 6 の条件では、水の凝集により発電電流密度の空間分布が時間的に変動し、発電電圧の増減が生じるなど、不安定な発電状態となった。一方、Case 3 のようにガス流量が多く、空気側出口まで飽和水蒸気濃度に達しない場合 ($R > 1$) では、PEM 内含水量は $\lambda = 4$ 程度から発電開始と共に減少した。そのため PEM の乾燥によりプロトン伝導度も低下して、電流密度の空間分布は上流側で相対的に大きくなる傾向は見られたが、PEFC 全体での発電電力密度は小さくなった。

マップが示すように、Case 4 の発電条件が PEM 内含水量を $\lambda=5 \sim 6$ 程度で安定させ、発電電力密度も比較的高く、空間分布としては含水量と電流密度ともに上流側と下流側での相対的な増加は見られるものの、発電電圧も安定していた。この燃料ガス供給条件で PEFC を運転させるのがこのセルにとっては望ましいと考えられる。このように、PEFC の最適な燃料ガス供給条件を探るためにも本計測手法が有効であると考えている。

7. 結 語

発電面積 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の PEFC に水素ガスと空気を同じ相対湿度に保って供給して固体高分子形燃料電池を発電させ、セル内に挿入した小型表面コイルにより NMR 信号の周波数シフト量を取得して発電電流密度の空間分布と時間変化を計測した。以下に得られた結論を示す。

- (1) 小型表面コイルによる電流密度計測手法による計測の確からしさは系統誤差で 15 %，ばらつきは 14 %程度であった。
- (2) 水素ガスと空気の相対湿度に応じた PEFC 内の発電電流密度の空間分布の変化を，PEM 含水量とともに捉えることにより，PEM 内含水量の空間分が不均一となる相対湿度が 70 %RH，85 %RH の条件での水分移動現象と PEFC 内部の発電密度空間分布の不均一性との関係を明らかにした。
- (3) 水素ガスと空気の相対湿度を 85 %RH の条件で，発電電圧の変動が生じている際に，PEM 内含水量と電流密度の空間分布が時間的に変動する様子を本計測手法によって捕らえることができた。
- (4) 供給した水素ガスと空気の利用率と相対湿度によって発電時の PEM 内含水量および発電電流値を示し，マップに整理した。これにより，本計測手法が最適発電条件を調べるのに有効であることを示した。

謝 辞

高分子電解質膜への触媒層形成は，九州大学水素利用プロセス研究室李相根氏，平野正晃氏にして頂いた。複数 NMR センサーでの同時計測ソフトウェアは株式会社エクサの橋本征太郎氏に作成して頂いた。燃料電池セルは株式会社ヤマト，慶大理工学部実験教育支援センターの相原今朝雄氏，斉田尚彦氏に製作して頂いた。ここに記して感謝の意を示す。

文 献

- (1) 横内康夫，小川邦康，拝師智之，伊藤衡平，“NMR センサーによる PEM 内含水量と燃料電池発電電流の空間分布および時間変化の計測 燃料ガスの相対湿度と利用率の影響”，第 47 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，Vol.II+III, (2010), pp.297-298.
- (2) 横内康夫，小川邦康，拝師智之，伊藤衡平，“核磁気共鳴を利用した小型表面コイルによる PEFC 内の電流分布計測法の開発 第一報：PEFC 発電時の一次元電流分布の計測”，日本機械学会論文集 B 編，Vol. 75, No. 752 (2009), pp.839-846.
- (3) 小川邦康，横内康夫，“NMR センサーによる PEFC の含水量・発電電流の空間分布計測法”，燃料電池，Vol. 9, No. 2 (2009), pp. 43-50.