自動車用固体高分子型燃料電池の性能評価 (第1報, 基本特性に関する水分量の影響)

吉川 大雄^{*1}, 菱沼 孝夫^{*2}, 近久 武美^{*2}

Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell for Automotive Applications (1st Report, Effects of Water Humidified Anode and Cathode Gases)

Hiroo YOSHIKAWA, Yukio HISHINUMA^{*3} and Takemi CHIKAHISA^{*3} Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N 13, W 8, Sapporo, Hokkaido, 060-8628 Japan

The humidification system in a PEFC is handicapped by the water management under a range of temperatures including low temperatures in winter, so the performance with and without humidification was considered and simulated for a variety of fuel cell temperatures. The characteristics of a single cell with a cell area of 104 cm² was identified by experiments and a one dimensional model was developed to evaluate cell performance. The experiments found that water managements are important because the ionic conductivity of the membrane and catalyst layers decreases when there is little humidity. Results of start-up tests with the cell showed that the fuel cell recover the performance quickly in temperature as low as 10°C. The one dimensional simulation model showed that the measured cell performance agrees with the modeling results for various humidity conditions of the cell. If low reaction temperatures and low current densities are selected as operating conditions, it would be possible to apply the dry system at the start-up.

Key Words: Fuel Cell, Automobile, Polymer Electrolyte, PEFC, Numerical Simulation, Gas Humidity, Thickness of Membrane, Start-Up

1. まえがき

固体高分子型燃料電池(PEFC)は高効率, 高出力, 低作動温度ならびに低エミッションの将来自動車用動力装置として有望視されている。しかし, PEFCは電気化学反応, 水分管理, 燃料としての水素の使用および液体燃料から水素へ変換する燃料処理技術等の問題がある。そこで実車に搭載するためには, 様々な動作環境下におけるPEFCの特性を評価することが重要となってくる。

図1は自動車用燃料電池システムの概略図である。水素・空気供給ユニット, 加湿器, 冷却装置, 燃料電池本体, 二次電池および電気駆動システムから構成されている。このシステムは, 燃料電池の主要構成部品である電解質膜のイオン伝導度がその湿潤状態に左右されるので, 膜の湿潤と伝導性を保つための加湿が必要である。そのため, 燃料電池の各種加湿方法が検討されているが⁽¹⁻³⁾, 電池の起動ならびに負荷変動に適応する必要があり, 最適な構造が今後検討すべき課題である。そこで本研究では, 各電池温度条件下で加湿と非加湿での性能と無加湿での起動を測定すると共に

電池内物質移動を考慮した計算を行った。同計算モデルを用いて, 無加湿での性能における電解質膜の厚さの影響を検討した。また, PEFCの低温起動時の性能を評価するため, 燃費測定法である10・15モードの速度変化を電流変化で模擬した際の電池性能を測定した。

2. 試作燃料電池の構成

固体高分子型燃料電池は, 端板, 絶縁用テフロンシート, 集電板, セパレータ, シール用ゴムシートの順で積層されており, これらにより電極・電解質の両側を挟む形となっている。本実験で使用した単セル電池の外観写真を図2に示す。電池の有効面積は104cm²

Fig.1 Plan of fuel cell system layout in a vehicle

* 原稿受付 2000年1月18日。

*1 正員, 北海道大学大学院(〒060-8628 札幌市北区北13条西8)。

*2 正員, 北海道大学大学院工学研究科。

E-mail: hishi@hokudai.ac.jp

Fig.2 Photo of PEFC single cell

で、電極には、触媒として白金を担持したカーボン粒子を用いており、この電極触媒を電解質膜に塗布した電極一体型電解質を用いた。撥水性およびガスの拡散性を向上するため、カーボンシートが電解質裏側に挟まれている。電極一体化電解質膜およびカーボンシート（Carbon-cloth backing）の仕様を表1に示す。電解質膜は弱酸性であるため、セパレータには耐腐食性ならびに導電性のよいカーボンを用いた。

本実験では、燃料には水素、酸化剤には窒素79%、酸素21%のボンベ空気をを用いた。燃料電池には定電流型の電子負荷装置を接続し、発生電流を一定に制御できる構成とした。電池本体は一定温度を維持するため空冷し、電池温度を端板で計測した。ガス圧は大気圧である。ここで水素および空気の過剰率を、ガス消費量に対する供給量として定義して、 λ_{horo} で表す。

$$\lambda_{horo} = \frac{\text{supplied gas flow rate}}{\text{stoichiometric gas flow rate}} \text{ at } 1 \text{ A/cm}^2$$

過剰率は本実験を通して、 $\lambda_{horo} = 1.2$ or 1.6 とした。また電池温度を50から75℃の範囲において、それぞれ供給ガスを水分飽和あるいはドライの条件で行った。

3. シミュレーションモデルの概要

固体高分子型燃料電池における電気的特性を明らかにするために、シミュレーションプログラムを作成して、実験結果を理論的に検討する事を試みた。本シ

Table 1 Specifications of membrane electrode assembly and hydrophobic carbon-cloth backing for gas diffusion

Membrane electrode assembly	
Size of membrane	138 mm×138 mm
Thickness of membrane	30 μm
Size of catalyst layer	102 mm×102 mm
Carbon-cloth backing	
Thickness of carbon-cloth	0.47 mm
Size of carbon-cloth	102 mm×102 mm

Fig.3 Model for the simulation of the fuel cell

ミュレーションは、図3に示す系において、電極表面における気体濃度、電解質のイオン伝導度、電気浸透抗力係数および電解質中の水の逆拡散をイオン移動方向すなわちy方向についてのみ考慮した定常次元計算である。水および反応ガスは図3に示す燃料電池内の次の7つの領域において計算される：ガス流路（アノード/カソード側）、ガス拡散層（領域1と2、5と6）、触媒層（領域2と3、4と5）およびイオン交換膜である。計算式はNguyenら⁽⁴⁾、Springerら^(5,6)、Amphlettら⁽⁷⁾およびWeisbrodら⁽⁸⁾の解析結果を考慮し、実験結果に対応させて作成した。このモデルの仮定条件は以下の通りである：

- (1) 膜のイオン伝導度、電気浸透抗力係数および膜中の水の逆拡散は流路方向には一定とする、
- (2) ガス流路内の水素、酸素および水蒸気の濃度は一様であり、入口と出口濃度の平均値を用いる、
- (3) 水蒸気の蒸発・凝縮による気体温度ならびに気体濃度の変化はない、
- (4) 電極、電解質膜等の燃料電池構成部分は温度一定である。反応熱は全て系外に取り出され、それによる温度変化はない、
- (5) 電解質膜のアノード側は、プロトンとともに水蒸気が移動するためカソード側よりも乾燥状態にある。そのため電解質膜内における電気浸透抗力係数および水の逆拡散は、アノード側の水の活性により決定する、

- (6) アノード側の活性化・濃度分極は、カソード側と比べて非常に小さいため無視することとする。

次にシミュレーションに用いた式を示して、計算のプロセスを述べる。図3におけるy方向の反応による変化量はそれぞれ、

$$\begin{aligned} N_{H_2} &= \frac{J}{2F} & N_{O_2} &= \frac{J}{4F} & N_{N_2} &= 0 & N_{CO_2} &= 0 \\ N_{w,a} &= \frac{\alpha J}{F} & N_{w,c} &= \frac{(1+2\alpha)J}{2F} \end{aligned} \quad (1)$$

となる。アノードからカソード側への正味の水分移動

量は次の式となる⁽⁴⁾。

$$N_{w,a} = \frac{\alpha J}{F} = n_d \frac{J}{F} - D_w \frac{dc_w}{dy} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで右辺の二項は水の移動と拡散を表す。式(2)から α は⁽⁴⁾,

$$\alpha = n_d - \frac{F D_w}{J} \frac{dc_w}{dy} \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。電解質膜のy方向における水の濃度勾配は、カソード側とアノード側の直線的な濃度差に近似することができるものと仮定して⁽⁴⁾,

$$\alpha = n_d - \frac{F D_w}{J} \frac{(c_{w,c} - c_{w,a})}{t_m} \quad \dots\dots\dots (4)$$

とした。 n_d は(5)の仮定よりアノード側の水の活量の関数として、次式により計算した⁽⁵⁾。

$$\begin{aligned} n_d &= 0.0049 + 2.02a_a - 4.53a_a^2 + 4.09a_a^3 \quad (a_a \leq 1) \\ n_d &= 1.59 + 0.159(a_a - 1) \quad (a_a \geq 1) \end{aligned} \quad (5)$$

同様の仮定から、 D_w は次式により与える⁽⁵⁾,

$$\begin{aligned} D_w &= (0.0049 + 2.02a_a - 4.53a_a^2 + 4.09a_a^3) D^\circ \\ &\times \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (a_a \leq 1) \\ D_w &= [1.59 + 0.159(a_a - 1)] D^\circ \\ &\times \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (a_a \geq 1) \end{aligned} \quad (6)$$

電解質膜のアノードおよびカソード側の水の濃度は以下のように求め⁽⁵⁾,

$$\begin{aligned} c_{w,k} &= \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} (0.043 + 17.8a_k - 39.8a_k^2 + 36.0a_k^3) \quad (a_k \leq 1) \\ c_{w,k} &= \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} [14 + 1.4(a_k - 1)] \quad (a_k \geq 1) \end{aligned} \quad (7)$$

水の活量は,

$$\begin{aligned} a_a &= \frac{x_{w,a} P_a}{P_a^{sat}} = \left(\frac{M_{w,a}}{M_{w,a} + M_{H_2} + M_{CO_2}} \right) \frac{P_a}{P_{w,a}^{sat}} \\ a_c &= \frac{x_{w,c} P_c}{P_c^{sat}} = \left(\frac{M_{w,c}}{M_{w,c} + M_{O_2} + M_{N_2}} \right) \frac{P_c}{P_{w,c}^{sat}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

とする。ここで水の飽和蒸気圧は温度の関数として次式で近似計算する⁽⁴⁾。

$$\begin{aligned} \log_{10}(P_{w,k}^{sat}) &= 2.95 \cdot 10^{-2} T_k - 9.18 \cdot 10^{-5} T_k^2 \\ &\quad + 1.44 \cdot 10^{-7} T_k^3 - 2.18 \end{aligned} \quad (9)$$

この値から、ガス流路での水蒸気モル分率は,

$$\begin{aligned} x_{w,a,1} &= \frac{M_{w,a}}{M_{w,a} + M_{H_2} + M_{CO_2}} \\ x_{w,c,1} &= \frac{M_{w,c}}{M_{w,c} + M_{O_2} + M_{N_2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。ガス拡散層内における気体拡散の影響をStefan-Maxwellの式,

$$\frac{dx_i}{dy} = RT \sum_j \frac{x_i N_j - x_j N_i}{P D_{ij}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

よりガス流路・触媒層間のモル分率勾配を計算した。ここで2相間の拡散係数は,

$$PD_{AB} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA} T_{cB}}} \right)^b (P_{cA} P_{cB})^{1/3} (T_{cA} T_{cB})^{5/12} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \epsilon^{3/2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

で与えられる。 $\epsilon^{3/2}$ の項は、拡散層内の多孔度による拡散係数のBruggemann修正である。

(1)~(12)式の計算は初めに α の値を仮定して計算を行い、(4)式で求められる α と一致するまで繰り返し計算して真の α を求め、アノードとカソード側の水蒸気変化量を決定した。ここで得た値を用いてガス分圧ならびに電解質膜の抵抗を求め、電池電圧を計算した。電圧は抵抗過電圧と、活性化および濃度の両過電圧を一つとした過電圧から計算できる⁽⁸⁾。

$$E_{cell} = E - \eta_{(y=t_c)} - \eta_R \quad \dots\dots\dots (13)$$

電池の起電力 E は⁽⁷⁾,

$$E = E^\circ + (T_s - T_0) \left(\frac{\Delta S^\circ}{nF} \right) + \frac{RT_s}{nF} \ln [p_{H_2} (p_{O_2})^{1/2}] \quad (14)$$

とする。活性化および濃度過電圧 η は仮定(6)より主にカソード側電極の触媒層で起るものとした。触媒層内の電流分布、過電圧分布、酸素流束および酸素濃度に関する式は、Springerら⁽⁶⁾の式を用いて以下のようにする。

$$\frac{dI_y}{dy} = A_y i_0^+ \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT_s} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT_s} \right) \right\} \quad \dots (15)$$

$$\frac{d\eta}{dy} = \frac{I_y}{\sigma_{cat}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\frac{d(N_{O_2})}{dy} = -\frac{1}{4F} \frac{dI_y}{dy} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\frac{d(C_{O_2})_g}{dy} = -\frac{N_{O_2}}{D_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで i_0^+ は⁽⁶⁾

$$i_0^+ = i_0^{ref} + \left(\frac{C_{O_2}^f}{C_{O_2}^{f,ref}} \right) \quad \dots\dots\dots (19)$$

とする。さらに電解質中の標準酸素濃度を^(9,10),

$$C_{O_2}^{f,ref} = \frac{1}{\exp[14.1 - 666/(273.15 + T_s)]} P_c \quad (20)$$

とする。触媒層の電解質部分内の酸素濃度は温度の関数として求めることが出来る⁽¹¹⁾。電解質部分内の酸素のモル濃度は、ガス層の酸素のモル濃度に比例するものとして以下のように定義した⁽¹¹⁾。

$$\frac{C_{O_2}^f}{(C_{O_2})_g} = 0.07 \quad \dots\dots\dots (21)$$

電極触媒におけるアノード反応の移動係数は、 $\alpha_a = 0.54$ ⁽⁸⁾とし、カソード反応における移動係数は以下の式を用いた^(9,10)。

$$\alpha_c = C_\alpha + 2.3 \times 10^{-3} (T_s - 30) \quad \dots\dots\dots (22)$$

また触媒層での酸素の拡散は、触媒層内の電解質部分内と水分中でそれぞれ生じる。電解質内での酸素

の拡散による影響は非常に小さいためこれを無視し、水分中における酸素の拡散を考慮するものとした。式(18)で用いた酸素の拡散係数は⁽¹²⁾,

$$D_{O_2} = \frac{1.05 \times 10^{-9} (T_s + 273.15)}{V_{H_2O} \times 21.44} \quad \dots\dots\dots (23)$$

とする。式(15)～(18)の計算における境界条件は以下の通りとした。

$$y=0 \quad I_z = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$y=t_c \quad \frac{d\eta}{dy} = \frac{I_{fc}}{\sigma_{cat}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$y=0 \quad N_{O_2} = \frac{I_{fc}}{nF} \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$y=0 \quad C_{O_2} = C_{O_2}^{z=0} \quad \dots\dots\dots (27)$$

抵抗過電圧 η_R は、

$$\eta_R = (R_{mem} + R_{sepa} + R_{contact} + R_{backing})J \quad \dots\dots\dots (28)$$

として四つの項目に分け、電解質の抵抗 R_{mem} は、

$$R_{mem} = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad \dots\dots\dots (29)$$

とした。なお、 σ_m は次式による⁽⁵⁾。

$$\sigma_m = (0.00514\lambda - 0.00326) \times \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (\lambda \geq 1) \quad \dots\dots (30)$$

また膜の含水量 λ が1以下の時、実験結果に一致させるため、以下のように定義した。

$$\sigma_m = 0.0019\sqrt{\lambda} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (\lambda \leq 1) \quad \dots\dots (31)$$

ここで、 λ は水の活量の関数として⁽⁵⁾,

$$\lambda = 0.043 + 17.8a_a - 39.8a_a^2 + 36.0a_a^3 \quad (a_a \leq 1) \\ \lambda = 14 + 1.4(a_a - 1) \quad (a_a \geq 1) \quad \dots\dots (32)$$

となる。実験結果を基に D^0 、 $R_{contact}$ および C_a を決定して実験値と対応させた。計算に用いるパラメータを表2に示し、以後この値を用いる。以上の一連の計算を気体の流れは並行流とし、気体入口条件を与えて、電流値に対する電圧値の変化を逐次計算した。

Fig.4 Experimental results and modeling analysis at four cell temperatures: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{H_2/O_2} = 1.2$ or $1.6 @ 1A/cm^2$, and the gas pressure is atmospheric.)

Table 2 Reference-case input parameters

Quantity	Value
Gas flow channel width (h)	10.2 cm
Gas flow channel height (d)	0.1 cm
Gas flow channel length (L)	10.2 cm
Backing layer thickness (t_b)	4.7×10^{-2} cm
Catalyst layer thickness (t_c)	1.6×10^{-3} cm
Membrane thickness (t_m)	0.3×10^{-2} cm
Membrane dry density ($\rho_{m,dry}^{(13)}$)	2.0 g/cm ³
Membrane dry equivalent weight ($M_{m,dry}^{(13)}$)	1100
Conductivity of backing layer (σ_d)	18.5 S/cm
Resistivity of carbon separator (ρ_s)	1.375 Ω m
Contact resistance ($R_{contact}$)	$5.2 \times 10^{-3} \Omega$ cm ²
Anodic transfer coefficient ($\alpha_a^{(8)}$)	0.54
Porosity in gas diffusion backing ($\epsilon^{(14)}$)	0.4
Parameter used in the expression for diffusion coefficient of water (D^0)	2.7×10^{-5} cm ² /s
Parameter used in the expression for cathodic transfer coefficient (C_a)	0.65

4. 実験および計算結果

4.1 加湿状態と電池温度の影響による電池性能評価

図4に電池性能に及ぼす電池温度の影響を示す。図中の印が実験値を、曲線が表2に示したパラメータを用いた計算値を示している。図4より、本計算モデルは電池性能の傾向を良くシミュレートしていると言える。電池電圧に対する温度の影響は少ない。標準交換電流密度、電解質膜のイオン伝導度、カソード移動係数およびガス拡散係数の増加による性能向上と酸素分圧の低下による性能低下がバランスしたものと考えられる。

ガスの加湿量の影響を検討するため、アノードガス湿度を飽和に維持し、カソードガスをドライに変えて性能を評価した。その結果を図5に示す。カソードガスがドライになると、高電流密度ほど電池電圧は減少する。図4と比較すると、実験値は $0.2A/cm^2$ の時、電

Fig.5 Experimental results and modeling analysis for dry cathode gas: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{H_2/O_2} = 1.2$ or $1.6 @ 1A/cm^2$, and the gas pressure is atmospheric.)

Fig.6 Experimental results and modeling analysis for dry anode and cathode gas: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{\text{H}_2/\text{O}_2} = 1.2$ or $1.6 @ 1 \text{ A/cm}^2$, and the gas pressure is atmospheric.)

圧が0.7Vから0.45Vに減少しているのが分かる。この減少は膜のイオン伝導度の低下と、触媒層での過電圧の増加のためである。また電池温度が増加すると、加湿ガスを用いた際の傾向とは反対に電圧は減少している。シミュレーション結果は必ずしも実験値と一致していないが、温度に対する傾向は表しており、カソードガス流路内の飽和圧が電池温度と共に上昇して電解質膜の水分蒸発量が増加し、膜の含水量が減少することによりイオン伝導性が低下して、過電圧が増加するためと考えられる。

図6はアノードならびにカソードガスをドライにした電池性能を示す。電池温度が高いほど電圧は低い。またPEFCのイオン抵抗による電圧損失は、高電流密度において顕著であることが分かる。計算による解析値と実験結果がよく対応している。解析結果から、電圧の減少は図7に示すように電解質膜の含水量の減少によってイオン伝導性が低下し、過電圧が増加するために起こると考えられる。ドライ条件では、膜の含水量は加湿ガスの場合と比較すると非常に少ないが、電池温度が低いほど膜の含水量は多い。電池温度が低下すると、ガス流路内の飽和圧も低下して電解質膜の水分蒸発量が減少するためである。したがって、ドライ

Fig.7 Modeling analysis for the effect of humidity: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{\text{H}_2/\text{O}_2} = 1.2$ or $1.6 @ 1 \text{ A/cm}^2$, and the gas pressure is atmospheric.)

Fig.8 Model calculation of membrane conductivity vs. relative humidity at anode side: (the gas pressure is atmospheric and membrane temp. is 50 and 70°C.)

ガスを用いた際は電池の反応温度が低いほど電解質膜の含水量が増加し、イオン伝導性が向上して電池電圧は高くなる。

電解質膜のイオン伝導性とアノード側雰囲気相対湿度との関係を図8に示す。電解質膜温度を50°Cとして、カソード側相対湿度を10, 50, 80, 100%と変化させた。また、温度の影響を検討するため、温度70°C、カソード側湿度100%とした結果を同時に示す。アノードおよびカソードの相対湿度とともにイオン伝導性も増加し、その増加割合は相対湿度70%以上から大きくなる。またカソード側湿度を高く保つと、アノード側湿度が低くても膜のイオン伝導性は高く維持できる。

図9に加湿条件を変えた場合の出力密度と電流密度の関係を示す。電池温度は70°Cである。ドライ条件では最大出力密度は低下し、カソードのみドライでは 0.2 W/cm^2 、両極ドライでは 0.07 W/cm^2 である。また最大出力密度を得る電流密度もドライ条件で低下し、それぞれ0.6および 0.2 A/cm^2 と小さくなった。

図10に出力密度と効率の関係計算した結果を示す。効率はPEFCの理論起電力である1.23Vを各電圧で除した電圧効率を用いた。ドライ条件では高電流密

Fig.9 Experiments and model calculation of power density for effects of humidity: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{\text{H}_2/\text{O}_2} = 1.2$ or $1.6 @ 1 \text{ A/cm}^2$, the gas pressure is atmospheric, and cell temp. is 70°C.)

Fig.10 Model calculation of power density vs. efficiency for effects of humidity: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{h_{or_o}}=1.2$ or $1.6@1A/cm^2$, the gas pressure is atmospheric, and cell temp. is $70^\circ C$.)

度ほど電池電圧が減少するため、低電流密度で最大出力密度が得られると同時に高効率となる。しかし、ドライ条件での出力密度は、加湿ガスを用いた時より非常に小さい値となっている。なお、実際の効率は電圧効率に理論変換効率 ($\Delta G / \Delta H$) および燃料利用率を乗じる必要がある。

図 11 はアノードならびにカソード共にドライガスを用いた際の出力密度と電流密度の関係を示した計算結果である。電池温度が低いほど出力密度は増加する。電池温度が $75^\circ C$ の最大出力密度は $0.06 W/cm^2$ であるのに対して、 $50^\circ C$ では $0.2 W/cm^2$ と $75^\circ C$ より約 3.3 倍高い。ただし、 $0.1 A/cm^2$ 以下の低電流密度では電池温度による出力密度の差は大変小さい。

以上より、ガス加湿および電池温度は電池性能に重要な影響を及ぼすことが分かった。低電流密度および低電池温度では、ドライガスを使用した際も電池電圧の低下が少ないので、外部からの水分供給を行わない運転も可能である。したがって、外部加湿の困難な電池起動時に低作動温度ならびに低電流密度が運転条件として選択されるなら、ドライガスでの起動は充分可能である。

Fig.11 Modeling analysis of power density for dry anode and cathode gas: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{h_{or_o}}=1.2$ or $1.6@1A/cm^2$, and the gas pressure is atmospheric.)

Fig.12 Modeling analysis for effects of membrane thickness: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{h_{or_o}}=1.2$ or $1.6@1A/cm^2$, humidity at both anode and cathode is dry, the gas pressure is atmospheric, and cell temp. is $75^\circ C$.)

4.2 電解質の薄膜化による電池性能評価

電解質の膜厚を薄くすると、電池内部の IR 損失は減少して電池性能が向上する。また、電解質中をイオン移動方向に移動する水には、アノードからカソード側へ水素イオンをともなって移動する水と、カソード側で水素と酸素が反応した際に生成する水がアノード側へと逆拡散する水の 2 種類がある。膜中の水の移動量は膜厚に影響を受け、電池性能を左右する。ドライ条件における電解質の膜厚の影響を検討するため、本解析プログラムを用いて計算を行った。電池電圧と電流密度の関係を図 12 に示す。アノードならびにカソードガスをドライに設定した。電池温度は $75^\circ C$ である。膜厚を薄くすると電池電圧は増加し、高電流密度ほどその差は著しい。電流密度が $0.5 A/cm^2$ の時の電池電圧は、実験で使用した電解質膜である $30\mu m$ では $0.02 V$ 、 $20\mu m$ は $0.2 V$ 、 $15\mu m$ は $0.26 V$ であった。

図 13 は水の逆拡散における膜厚の影響を示した計算結果である。縦軸は、水素イオンに対する逆拡散によって移動する水分子の比率を表す。膜厚が減少すると逆拡散量は増加することが分かる。両極間の水の濃度勾配が急になり、カソードからの水の拡散が容易に

Fig.13 Modeling analysis of water flux for effects of membrane thickness: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{h_{or_o}}=1.2$ or $1.6@1A/cm^2$, humidity at both anode and cathode is dry, gas pressure is atmospheric, and cell temp. is $75^\circ C$.)

Fig.14 Modeling analysis of power density for effects of membrane thickness: (hydrogen and air flow rates are $\lambda_{h/o} = 1.2$ or $1.6 @ 1A/cm^2$, humidity at both anode and cathode is dry, gas pressure is atmospheric, and cell temp. is $75^\circ C$.)

なるためである。燃料電池へ供給されるガスがドライの場合、カソード側で反応の際に生じる生成水だけが電解質膜を加湿するため、逆拡散による水移動量が多いほど、電解質の含水量は増加してイオン伝導性が向上すると考えられる。

図14はドライでの出力密度と電流密度の関係を示す。電池温度は $75^\circ C$ とした。最大出力密度は $30\mu m$ の膜厚で $0.06 W/cm^2$ 、 $15\mu m$ では $0.11 W/cm^2$ である。膜厚を半分にすることにより、約2倍の性能向上が見込まれる。また図11と比較すると、膜厚が $15\mu m$ の出力は電池温度が $60^\circ C$ の性能とほぼ同一である。

以上より、ドライ条件下では、電池性能は低下するが電解質の薄膜化が性能向上に大きく寄与し、電池温度が高い場合でも電池出力を得ることが出来る。しかし、薄膜化によって、膜自体の材料強度不足やガスのクロスオーバーによる性能ならびに効率の低下を生じる可能性があるため、膜の一層の強度強化が必要である。

4.3 低温起動時の電池性能評価

PEFCの低温作動性能を $10^\circ C$ からの起動実験により評価した。その結果を図15、16に示す。図15に電流密度を $0.8 A/cm^2$ 一定にした場合の電池電圧の変化を示す。初めに加湿器温度を $60^\circ C$ に設定した。起動は早く、起動直後から数分で電池電圧は全負荷に到達して $0.53 V$ 、出力密度は $0.46 W/cm^2$ となり、その後緩やかに減少し、 $0.4 V$ でほぼ一定となっている。温度を計測した端板温度の上昇速度は遅く時間に対してほぼ直線的に増加し、起動後17分間で $60^\circ C$ に達しているが、反応面である電解質温度は端板温度より急速に上昇するものと考えられる。後半の性能低下は、水分管理が不十分で、水分の凝縮による影響が出たものと推測する。図15は乗用車の燃費測定法である10・15モードの速度変化を電流密度変化で模擬した結果である。電池電圧は起動直後より電流に良く応答している。

Fig.15 Experimental results from start-up of the fuel cell: (load current density $0.8 A/cm^2$, hydrogen and oxygen flow rates are $\lambda_{h/o} = 1.2$ or $1.6 @ 0.8 A/cm^2$, humidifier temperatures are $60^\circ C$, and gas pressure is atmospheric.)

電池は低温起動直後より高い電池電圧を発生し、電流に対する応答特性が優れている。 $10^\circ C$ 程度の低温起動では、自動車システムとして燃料電池と電気駆動システム間に用いることが想定される二次電池は必要なく、必要電力は燃料電池だけの自立運転で十分である。しかし、実車を想定した場合、 $10^\circ C$ 以下での低温起動ならびにシステムとして高効率を達成するための回生ブレーキによる電力の回収を考えれば、補助電力として最小限の二次電池が必要と思われる。

5. 結 論

電池温度とガス加湿の影響を評価するため、単セルの実験を行った。その結果、ガス加湿は電池の性能に重要な影響を及ぼすことが分かった。ドライガス条件では電池温度および電流密度が低いほど電池性能が優

Fig.16 Experimental results from start-up of the fuel cell at condition of transient load current: (hydrogen and oxygen flow rates are $\lambda_{h/o} = 1.2$ or $1.6 @ 0.8 A/cm^2$, humidifier temperature is $60^\circ C$, and gas press. is atmospheric.)

れていた. 定常一次元モデルを作成して計測値と比較した結果, 両者は良く対応することが確認された. 解析の結果, ドライガス条件での電池電圧の減少は, 膜の含水量低下によりイオン伝導性が低下し, 過電圧が増加するために起きた. 外部加湿の困難な電池起動時に低作動温度ならびに低電流密度が運転条件として選択されるなら, ドライガスでの起動は充分可能である.

本モデルを用いて解析を行った結果, ドライ条件下で, 電解質の薄膜化が性能向上に大きく寄与し, 電池温度が高い場合でも電池出力を得ることが出来る. 薄膜化が可能ならば, ドライガスを用いた高作動温度での起動および運転が可能となる.

起動実験の結果, 電池は低温起動直後より高い電池電圧を発生し, 電流に対する応答特性が優れている. 10℃程度の低温起動では, 燃料電池のみの自立運転が可能である.

本研究の遂行に当たり, (株) 日立製作所 日立研究所 加茂友一室長の助言と協力を頂いた. ここに謝意を表する.

記号表

a	coefficient number = 0.0002745 for H_2 , O_2 , and N_2 , and 0.000364 for water vapor
a_k	activity of water in stream
A_v	catalyst surface area per unit volume, cm^2/cm^3
b	coefficient number = 1.832 for H_2 , O_2 , and N_2 , and 2.334 for water vapor
c	concentration, mol/cm^3
$c_{w,k}$	concentration of water at k interface of the membrane, mol/cm^3
$C_{O_2}^f$	molar concentration of oxygen in ionomer, mol/cm^2
$C_{O_2}^{f,ref}$	reference molar concentration of oxygen in ionomer, mol/cm^2
$(C_{O_2})_g$	molar concentration of oxygen in the gas phase, mol/cm^2
C_α	parameter used in the expression for cathodic transfer coefficient
D	diffusion coefficient, cm/s
D^0	parameter used in the expression for diffusion coefficient of water, cm^2/s
D_w	diffusion coefficient of water in membrane, cm^2/s
E_0^0	standard state reference potential, V
i_0^*	exchange current density, A/cm^2
i_0^{ref}	exchange current density at reference O_2 concentration, A/cm^2
I_y	current density distribution for y direction, A/cm^2
J	current density, A/cm^2
M	molecular weight of component A or B
M_i	molar flow rate of species i, mol/s
$M_{w,k}$	molar flow rate of water vapor in k channel, mol/s
n	reacting electron number, 2
n_d	electro-osmotic drag coefficient (number of water

	molecules carried per proton)
N_i	molar flux of species i, $mol/cm^2 \cdot s$
$N_{w,k}$	molar flux of water vapor in k channel, $mol/cm^2 \cdot s$
$P_{cA \text{ or } cB}$	critical pressure of component A or B, atm
P_k	gas total pressure in k channel, atm
P_i	partial pressure of species i, atm
$P_{w,k}^{sat}$	vapor pressure of water in k channel, atm
$R_{backing}$	backing layer resistance, $\Omega \cdot cm^2$
R_{sepa}	separator resistance, $\Omega \cdot cm^2$
S^0	standard state entropy change, kJ/mol
$T_{cA \text{ or } cB}$	critical temperature of component A or B, K
T_k	temperature of k stream, $^{\circ}C$
T_s	temperature of fuel cell, $^{\circ}C$
T_0	standard state temperature, 273.15K
$x_{i,l}$	mole fraction of species i in the channel,
$x_{w,k}$	mole fraction of water in k stream
α	net water flux per proton flux
α_k	anodic transfer coefficient for O_2 electrode
λ	water content in the membrane, H_2O/SO_3^-
η	activation and concentration overvoltage, V
σ_m	membrane conductivity, $1/\Omega \cdot cm$
σ_{cat}	catalyst layer conductivity, $1/\Omega \cdot cm$
ν_{H_2O}	coefficient of viscosity for water, cm/s
Sub and superscripts	
a	anode
c	cathode
k	anode or cathode
m	membrane
w	water
sat	saturated

文 献

- (1) Buchi・ほか2名, Electrochem. Soc. Proc., PV 95-23 (1995), 226-240.
- (2) Watanabe・ほか2名, J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.11(1993), 3190-3193.
- (3) 藤川・ほか3名, 燃料電池シンポジウム講演予稿集, (1997), 118-122.
- (4) Nguyen・ほか1名, J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.8(1993), 2178-2186.
- (5) Springer・ほか2名, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.8(1991), 2334-2342.
- (6) Springer・ほか2名, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No.12(1993), 3513-3526.
- (7) Amphlett・ほか4名, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.1(1995), 1-8.
- (8) Weisbrod・ほか2名, Electrochem. Soc.Proc., PV 95-23(1995), 152-166.
- (9) Parthasarathy・ほか2名, J. Electrochem. Soc., Vol.139, No.9(1992), 2530-2537.
- (10) Parthasarathy・ほか3名, J. Electrochem. Soc., Vol.139, No.10(1992), 2856-2862.
- (11) Sakai・ほか2名, J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No.1(1986), 88-92.
- (12) Charles N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, 1970, Colonial Press.
- (13) Kolde・ほか1名, Electrochem. Soc. Proc., PV 95-23 (1995), 193-201.
- (14) Dawn M. Bernardi, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No.11(1990), 3344-3350.