固体高分子形燃料電池のアノードガス再循環が カソード無加湿運転時の発電性能に及ぼす影響*

北原辰巳^{*1}, 許斐敏明^{*2}
中島裕典^{*1}, 瀬口雄士^{*3}

Influence of Anode Gas Recirculation on the PEFC Performance under No-Humidification at the Cathode

Tatsumi KITAHARA^{*4}, Toshiaki KONOMI,
Hironori NAKAJIMA and Yuji SEGUCHI

^{**} Department of Mechanical Engineering, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) generally have external humidifiers to supply humidified hydrogen and oxidant gases. If a PEFC could be operated under very low humidity condition, external humidifiers may be removed, resulting in a very simplified PEFC system with increased total efficiency and reduced cost. The present study was carried out to clarify the influence of anode gas recirculation on the PEFC performance under no-humidification at the cathode. Increasing the flow rate of anode gas recirculation is effective to improve water transport from the anode gas to the membrane electrode assembly (MEA), enhancing the PEFC performance. Increasing humidity of the anode supplied gas is also effective to enhance the PEFC performance without an increase in concentration overpotential caused by flooding at high current densities. For the cathode GDL, it is important to maintain humidity and prevent drying-out of the MEA. A microporous layer (MPL) coated GDL is effective for enhancing the PEFC performance. For the anode GDL, it is important to increase water transport from the humidified anode gas to the MEA. The anode GDL without the MPL is effective for enhancing the PEFC performance.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, No-Humidification, Anode Gas Recirculation, Water Management, Drying-Out, Flooding, Gas Diffusion Layer, Microporous Layer

1. 結 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の性能を向上させるためには、電解質膜を適正な湿潤状態に保ちプロトン伝導性を高めるとともに、電極触媒部の過剰な水分を速やかに排出してフラッディングの発生を防止することが重要である⁽¹⁾⁽⁴⁾。一般的な PEFC の場合は加湿器を設け、アノードおよびカソード両極に加湿した反応ガス (水素および酸素) を供給している。しかし純水素を用いる PEFC の場合は、アノード出口から排出する水素ガスを再循環させることが可能であり、循

環ガスに含まれる水分を利用して入口ガスを加湿できる。また改質ガスを用いる PEFC の場合は、改質過程で生成した水分を利用して水素ガスを加湿できるため、アノードには加湿器を設けずに PEFC を運転することが可能であると考えられる。一方、大気中の空気を導入するカソードでは出口ガスを循環させずに排気しており、電解質膜のドライアップを防ぐためカソードに加湿器を設ける必要がある。近年は PEFC の総合効率向上、並びにコスト削減の目的から加湿器を設けない簡便な PEFC システムの実用化が期待されており⁽¹⁾、カソード無加湿運転時の発電性能を向上させることが重要な課題になっている⁽²⁾。

そこで本研究ではアノードガス再循環によりアノードガスから膜電極接合体 (MEA) への水分移動を促進させカソード無加湿運転を行う PEFC について検討した。アノードガス循環流量と供給湿度の変化、並

* 原稿受付 2009 年 5 月 29 日。

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。

^{*2} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学研究院。

^{*3} 九州大学大学院工学府。

E-mail: kitahara@mech.kyushu-u.ac.jp

びにアノードとカソード拡散層の組合せの違いが発電性能に及ぼす影響を調べ、カソード無加湿運転時における PEFC 性能を向上させる方策について検討した。

記号

- C_{na} : アノード入口ガス中の水蒸気濃度 [kg/m³]
 C_{nc} : カソード入口ガス中の水蒸気濃度 [kg/m³]
 C_{na} : アノード出口ガス中の水蒸気濃度 [kg/m³]
 C_{nc} : カソード出口ガス中の水蒸気濃度 [kg/m³]
 i : 電流密度 [A/m²]
 M : アノードからカソードへの水蒸気透過量 [kg/s]
 Q_{H_2} : アノードガス循環流量 [m³/s]
 Q_{H_2} : ポンプから供給する水素ガス流量 [m³/s]
 R : 水蒸気透過抵抗 [s/m³]
 R_{GDL} : 拡散層の水蒸気透過抵抗 [s/m³]
 R_{ha} : アノードガスと拡散層の水蒸気透過抵抗 [s/m³]
 R_{hc} : カソードガスと拡散層の水蒸気透過抵抗 [s/m³]
 R_{MEA} : MEA の水蒸気透過抵抗 [s/m³]
 U : セパレータ流路断面の平均ガス流速 [m/s]
 V_{af} : 出力電圧 [V]
 η_{cc} : 濃度過電圧 [V]
 η_{IR} : IR 過電圧 [V]

2. 実験装置と方法

図 1 に試験装置の概略を示す。PEFC のアノード出口に循環ポンプ (Senior Aerospace 製メタルベローズポンプ) を設けアノードガスを再循環させる。循環ポンプから吐出されたガスをアノード入口へ供給する流路、並びにポンプ周囲のみを循環する流路に分岐させ、ニードル弁の調節によりアノードガス循環流量 Q_{a} を 0~200 cm³/min の範囲内で変化させた。ポンプから新しく供給する乾燥水素ガス流量 Q_{H_2} は、水素の利用率が

Fig.1 Schematic diagram of PEFC test apparatus with anode gas recirculation under no-humidification at cathode

が 100 % になるように設定した。アノード入口に加湿器を設置し、供給ガス (流量 $Q_{\text{H}_2}+Q_{\text{a}}$) の相対湿度を 40~100 % の範囲に変化させた。一方、カソードには加湿器を設けずに乾燥空気を利用率 60 % で供給し、出口ガスは循環させずに排気した。セル温度は 75 °C に設定した。

膜電極接合体 (MEA) はジャパングアテックス製 PRIMEA 5580 であり、反応面積は 4.2 cm² である。セパレータはグラファイト製の 3 連サーペンタイン形流路構造である。図 2 は電流密度 $i = 0.5, 1.0$ 並びに 1.5 A/cm² の条件で水素ガス Q_{H_2} の利用率を 100% に設定した場合において、アノードガス循環流量 Q_{a} とセパレータ流路断面の平均ガス流速 U の関係を調べた結果である。循環流量 Q_{a} を 100 cm³/min 以上に設定すると、0.5~1.5 A/cm² の全ての電流密度の条件でガス流速が 2 m/s 以上に増大することが認められる。

表 1 に供試ガス拡散層の厚さ、目付け量、平均流量細孔径⁶⁾、並びに透気度⁶⁾の値を示す。いずれも SGL カーボングループ製 SIGRACET 拡散層である。24BA はカーボンペーパー基材に PTFE (四フッ化ポリエチレン) を 5 mass% 含浸させ撥水処理した拡

Table 1 Properties of gas diffusion layers

GDL	24BA	24BC
PTFE Treatment	✓	✓
MPL	—	✓
Thickness (μm)	190	235
Areal Weight (g/m ²)	54	100
Mean Flow Pore Diameter (μm)	42	3.7
Air Permeability (cm ³ /cm ² s)	60	0.6

Fig.2 Relationship between anode gas recirculation flow rate and gas velocity in separator gas channel

散層である。24BC は 24BA 拡散層の電極触媒側表面に MPL (カーボンブラックを含有量 20 mass% の PTFE で結着した撥水性マイクロポーラス層) を塗布した拡散層である。

既報⁷⁾で示した PEFC の過電圧解析法により, IR 過電圧, 活性化過電圧, 並びに濃度過電圧の各値を求めた。アノードガス再循環による PEFC 運転において循環流量, 供給ガス湿度, 並びに拡散層の違いによる影響が顕著に現れたのは, 出力電圧, IR 過電圧, 並びに濃度過電圧の 3 項目であったので, 本研究では

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.3 Influence of anode gas recirculation flow rate on PEFC performance under supplied gas humidity conditions of 100% at anode and 0% at cathode (Anode GDL: 24BA, Cathode GDL: 24BC)

これらの値について検討することにする。

3. 実験結果と考察

3.1 アノードガス循環流量の影響 図 3 はアノードガス循環流量 Q_a の変化がカソード無加湿運転時の PEFC 性能に及ぼす影響について調べた結果である。アノードには 24BA 拡散層, カソードには 24BC 拡散層を用い, アノード供給ガスの相対湿度を 100% に設定した。循環流量を 0 から 100 cm³/min (電流密度 $i = 0.5$ A/cm² における平均ガス流速 U を 0.3 から 2.6 m/s) に増大させると, IR 過電圧 η_{IR} および濃度過電圧 η_{cc} が低下して出力電圧 V_{eff} が大幅に向上する傾向が認められる。しかし 100 cm³/min 以上の循環流量の場合には, 発電性能の大きな違いは認められない。カソード無加湿運転においてドライアップが進むとプロトン伝導性の低下により IR 過電圧が増大するのみならず, 濃度過電圧も顕著に増大することが認められる。これはカソード電極触媒部における三相界面において, ドライアップにより機能しない部分が増え実質的反応面積が減少したためと推察しているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。

アノードガス循環流量 Q_a を 100 cm³/min まで増大させると PEFC 性能が大幅に向上した原因を考察するため, アノードおよびカソード流路ガスの湿度勾配により PEFC 内部を移動する水蒸気透過量について検討した⁽²⁾⁽³⁾。図 4 に示すようにセル温度を 75℃ に設定し, アノードに相対湿度 100% の窒素ガス, カソードに相対湿度 0% の窒素ガスを各々供給した。定常状態においてアノードからカソードガスへの水蒸気透過量 M は, アノードおよびカソードにおける入口と出口ガス中の水蒸気濃度の平均値 C_a および C_c , 並びに水蒸気透過抵抗 R の値を用いて式(1)で表すことができる。ここで水蒸気透過抵抗 R は, アノード流路ガスと拡散層間における水蒸気の濃度境界層厚さに起因す

[Water transport resistance from the anode to cathode gas]

Fig.4 Schematic diagram of water transport in PEFC due to concentration gradient between the anode and cathode gas

る水蒸気透過抵抗 $R_{h,a}$ アノード拡散層, MEA およびカソード拡散層の水蒸気透過抵抗 $R_{GDL,a}$, R_{MEA} および $R_{GDL,c}$ 並びにカソード流路ガスと拡散層間の水蒸気透過抵抗 $R_{h,c}$ の和として式 (2) で与えられる.

$$M = (C_a - C_c) / R \quad (1)$$

$$R = R_{h,a} + R_{GDL,a} + R_{MEA} + R_{GDL,c} + R_{h,c} \quad (2)$$

アノードからカソードガスへの水蒸気透過量 M は, アノードとカソードの入口および出口ガスの露点を測定することにより得られるので, 式 (1) から水蒸気透過抵抗 R の値を求めることができる. 図 5 はアノードに 24BA 拡散層, カソードに 24BC 拡散層を用いた場合で, アノードおよびカソードのセパレータ流路内平均ガス流速 U と水蒸気透過抵抗 R の関係を調べた結果である. 水蒸気透過抵抗はガス流速が 0.5 m/s 以下の低い条件で高い値を示すが, ガス流速の増加に従って大幅に低下しており, 2 m/s 以上のガス流速の条件でほぼ一定値になることが認められる. ガス流速を 2 m/s 以上に増大させても拡散層および MEA における水蒸気透過抵抗 $R_{GDL,a}$, R_{MEA} および $R_{GDL,c}$ はほとんど変化しないと考えられる⁹⁾. 従って図 5 はガス流速の増大により水蒸気の濃度境界層厚さが小さくなり, アノードおよびカソード流路ガスと拡散層間の水蒸気透過抵抗 $R_{h,a}$ および $R_{h,c}$ が大幅に低下した結果によるものと推察できる.

以上の結果から, アノードガス循環流量を 100 cm³/min 程度に設定しガス流速を 2 m/s 以上に増大させるとアノードガスから MEA への水分移動が促進され, PEFC のカソード無加湿運転時における発電性能を向上させる方策として有効であることがわかった.

3.2 供給ガス湿度の影響 アノードガス循環によりカソード無加湿運転を行う PEFC とアノードガス

Fig.5 Relationship between water transport resistance and gas velocity under conditions of supplied gas relative humidity of 100% at anode and 0% at cathode

を循環させない通常の PEFC の場合で, 供給ガスの湿度変化が発電性能に及ぼす影響を調べ, 両運転における水管理の難易度について比較した. いずれの場合もアノードに 24BA 拡散層, カソードに 24BC 拡散層を用いた. 図 6 はアノードガスを循環させない場合で, アノードおよびカソード供給ガス相対湿度の影響を調べた結果である. 水素の利用率を 70 %, 空気の利用率を 60 % に設定し, アノードおよびカソード供給ガスの相対湿度を同一条件に設定した. 供給ガスの相対湿度が 20% の場合はドライアップが原因で IR 過電圧 η_{IR} および濃度過電圧 η_{cc} が高くなり出力電圧 V_{eff} が低くなるが, 相対湿度を 40% まで増大させると高い

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.6 Influence of anode and cathode supplied gas humidity on PEFC performance without anode gas recirculation (Anode GDL: 24BA, Cathode GDL: 24BC)

出力電圧が得られた。しかし相対湿度を過大にするとフラッディングの発生により濃度過電圧が増大して高電流密度域における出力電圧が大幅に低下する傾向が認められる。このようにアノードガスを循環させない通常の PEFC の場合は、ドライアップおよびフラッディングが発生しないよう適正に水管理することが発電性能の向上に重要であることがわかる⁴⁾。

一方、図 7 はアノードガス再循環（循環流量 $Q_a = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ）によりカソード無加湿運転を行った場合で、アノード供給ガス相対湿度の変化が発電性能に及ぼす影響を調べた結果である。図 6 で得られた結果と異なり、アノードガス再循環によりカソード無加湿

運転を行う場合はフラッディングによる発電性能の低下がほとんど認められず水管理が容易になることが認められる。その結果、アノード供給ガスの相対湿度をできるだけ高く設定しアノードガスから MEA への水分供給量を増大させることが発電性能の向上に有効であることがわかった。

3.3 アノードおよびカソード拡散層の影響 図 8 はアノードガスの循環流量 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、並びに供給ガスの相対湿度 100% の条件で、アノードおよびカソード拡散層の組合せがカソード無加湿運転時の発電性能に及ぼす影響を調べた結果である。アノードおよびカソード拡散層の組合せにより PEFC 性能は大幅に変

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.7 Influence of anode supplied gas humidity on PEFC performance under condition of anode gas recirculation flow rate of $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Anode GDL: 24BA, Cathode GDL: 24BC)

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.8 Influence of gas diffusion layers on PEFC performance under conditions of anode gas circulation flow rate of $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ and anode supplied gas humidity of 100%

化することが認められる。カソードに MPL を塗布しない 24BA 拡散層を用いた場合は PEFC 性能が低くなるが, MPL を塗布した 24BC 拡散層を用いると PEFC 性能が向上している。細孔径の小さい MPL を塗布してカソード拡散層の空気透過性を低下させることにより, 拡散層内を流れる乾燥したガスが電極触媒部に直接触れ水分を取り去ることを防止でき, 耐ドライアップ性が向上したものと考えられる⁴⁾。

次にカソードに 24BC 拡散層を用いて, アノードに 24BA および 24BC 拡散層を用いた場合の発電性能を比較する。カソード拡散層の場合と異なり, アノードには MPL を塗布しない 24BA 拡散層を用いた方が発電性能の向上に有効であることが認められる。既報⁶⁾では MPL の塗布により細孔径を小さくした 24BC 拡散層の場合, 基材の 24BA と比較して空気透過性のみならず水蒸気透過性も低下することを報告した。その結果, アノードに 24BC 拡散層を用いた場合はアノードガスから MEA へ十分な水分供給ができずに PEFC 性能が低下したものと推察できる。すなわちアノードには MPL を塗布せずにアノードガスから MEA への水蒸気透過性を高めた拡散層を用いることが PEFC 性能の向上に有効であることがわかった。

本研究ではアノード入口ガスの相対湿度 100%一定の条件でカソード無加湿運転を行う PEFC について検討した。アノードガスを再循環させる PEFC では, 循環ガスに含まれる水分を利用して入口ガスを加湿できるため, アノード加湿器を取り外すことも可能であると考ええる。今後は PEFC のアノードおよびカソード無加湿運転時における水管理性を高め, 発電性能を向上させる適正な拡散層について検討する予定である。

4. 結 論

アノードガス再循環によりカソード無加湿運転を行う PEFC の場合で, アノード循環流量と供給ガス湿度の変化, 並びにアノードおよびカソード拡散層の組合せの違いが発電性能に及ぼす影響を調べた結果, 以下のことが明らかになった。

- (1) アノードガス循環流量を 100 cm³/min 程度に設定しセパレータ流路内のガス流速を 2 m/s 以上に増大させるとアノードガスから MEA への水分移動が促進され, PEFC のカソード無加湿運転時の発電性能を向上させる方策として有効である。
- (2) アノードガス再循環によりカソード無加湿運転を行うと, フラiddiingによる発電性能の低下がほとんど認められず水管理が容易になる。その結果, アノード供給ガスの相対湿度をできるだけ高く設定してア

ノードガスから MEA への水分供給量を増大させることが PEFC 性能の向上に有効である。

- (3) アノードおよびカソード拡散層の組合せの違いは PEFC 性能に大きな影響を及ぼす。カソードには細孔径の小さい MPL を塗布した拡散層を用いて乾燥ガスによるドライアップを防止すること, アノードには MPL を塗布しない拡散層を用いてアノードガスから MEA への水蒸気透過性を高めることが PEFC 性能の向上に有効である。

参 考 文 献

- (1) Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., Membrane/ electrode additives for low-humidification operation, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Vol. 3, Part 1 (2003), pp. 456-463.
- (2) Araki, T., Koori, H., Taniuchi, T. and Onda, K., Simulation of the current density distribution for a PEMFC by using measured electrochemical and physical properties of the membrane, *Journal of Power Sources*, Vol. 152 (2005), pp. 60-66.
- (3) Nakayama, H., Kato, M. and Hori, M., Study on water management of polymer electrolyte fuel cell (3rd report, Influence of gas channel height on water transportation in PEFC cell) (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 73, No. 725 (2007), pp. 313-320.
- (4) Murata, M., Kitahara, T., Konomi, T. and Nakajima, H., Effects of design parameters in paper type gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells (Measures to prevent flooding and drying-up) (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 74, No. 737 (2008), pp. 183-189.
- (5) Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H., Tateishi, Y., Murata, M., Haak, N. and Wilde, P., Best combination of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cell under cathode condition of very low humidity, *ECSS Transactions*, Vol. 16, No. 2 (2008), pp. 1603-1613.
- (6) Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H. and Tateishi, Y., Influences of gas diffusion layer permeability on the performance of polymer electrolyte fuel cells (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 74, No. 746 (2008), pp. 2221-2228.
- (7) Konomi, T. and Sasaki, Y., Effects of running condition on over voltage in PEFC (in Japanese), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No. 705 (2005), pp. 1428-1435.