

無加湿運転における固体高分子形燃料電池内部の湿度管理に係る研究

福澤, 直也 / FUKUZAWA, Naoya

(発行年 / Year)

2007-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2007-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2006 年度 修士論文

論文題目 無加湿運転における
固体高分子形燃料電池内部
の湿度管理に係る研究

指導教授 新井 和吉 教授

大学院工学研究科

機械工学専攻修士課程

学籍番号 05R1137

氏名 フクザワ ナオヤ
福澤 直也

目次

- 1．まえがき
- 2．燃料電池について
 - 2．1 燃料電池の種類
 - 2．2 固体高分子形燃料電池の仕組み
 - 2．3 固体高分子膜のプロトン伝導メカニズム
- 3．電気化学インピーダンス法について
 - 3．1 インピーダンス概要
 - 3．2 回路とインピーダンス
 - 3．3 燃料電池システムのインピーダンス
- 4．単セル燃料電池による無加湿運転試験
 - 4．1 実験目的
 - 4．2 実験装置概要
 - 4．3 実験方法
 - 4．4 実験結果
 - 4．4．1 窒素混入率の違いによる電流 電圧特性
 - 4．4．2 窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転
 - 4．4．3 インピーダンス計測
 - 4．5 考察
- 5．無加湿運転時の排出ガス湿度計測
 - 5．1 実験目的
 - 5．2 実験装置概要
 - 5．3 実験方法
 - 5．4 実験結果
 - 5．4．1 純水素 / 純酸素供給時の排気ガス湿度計測
 - 5．4．2 窒素混入における排気ガス湿度計測
 - 5．4．3 インピーダンス計測
 - 5．5 考察
- 6．まとめ
- 7．参考文献

1. まえがき

近年の環境保全の見地から燃料電池を使った発電システムの開発が進んでいる。燃料電池とは水の電気分解とは逆の反応を利用して発電するシステムである。燃料電池にもリン酸形や熔融炭酸塩形、ダイレクトメタノール形など、5～6種類におよぶ燃料電池がある。その燃料電池の中でも作動温度の低い固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell)は、定置用、電気自動車用や宇宙用などの多くの分野で注目されている。電気自動車用途に代表される燃料電池は固体高分子形の燃料電池で、他の燃料電池に比べると作動温度が低く、起動が早いなど自動車に適した特性を持つため使用されている。宇宙機用途に代表される閉鎖環境用の燃料電池では、搭載性を考慮して純水素を燃料に、純酸素を酸化剤に使用した発電を実施する。

PEFCは大気環境下での運用を前提としているため、空気を酸化剤として使用することが多く、このため燃料電池に供給される空気中の窒素をたえず排気する必要がある。さらにPEFCでは、固体高分子膜内部に存在する水を媒体としてプロトンが伝導されるため、燃料電池内部には常にある程度の水が存在する必要があるが、酸化剤として空気を使用する系においては、排気に伴い燃料電池内部に存在する水が系外に排出されるため燃料電池内部は乾燥しやすい状態となる。このため燃料電池へ供給するガスにはたえず加湿を行い、燃料電池内部の湿度環境を維持する必要がある。

本研究では、外部から加湿を行わない系での燃料電池システムの運転条件を詳細に把握するため、その基礎データとして種々の温度環境下で外部から加湿を行わない系において酸素供給側に窒素を混入させ、より大気環境に近い状態での無加湿運転性能を評価する。

さらに、燃料電池の発電に不可欠な燃料電池内部の湿度状態を把握するために、外部から加湿を行わない系において、種々の温度環境下で燃料に純水素、酸化剤に純酸素を使用して連続運転したときの排気ガス中の湿度を計測することで、燃料電池内部の湿度を明らかにする。

また、PEFCは地上での使用の場合、酸化剤に空気をを用いるため大気環境に近い状態での燃料電池内部の湿度を明らかにする必要がある。そこで、酸素供給側に窒素を混入させ、より大気環境に近い状態での燃料電池のインピーダンスを計測し、燃料電池内部の湿度と電圧との関係について評価を行ったので、以下に報告する。

2. 燃料電池について

2.1 燃料電池の種類

燃料電池は1839年にグローブ卿が水の電気分解を逆に作動させる実験を行い、電気を生むことを証明したことにより始まった。以後、1965年にアメリカのNASAが宇宙ロケット、ジェミニに固体高分子形燃料電池を搭載した。またアポロ計画ではアルカリ形燃料電池が使用された。燃料電池は化石燃料を使用した発電システムに追いやられ、近年まであまり注目されていなかったが、高まる環境保全の意識の高まりから環境にやさしいとされる燃料電池に注目が集まってきた。そして現在では燃料電池の研究、開発が進み様々な燃料電池が存在する。以下に燃料電池の種類と仕様を示した。

表1 燃料電池の種類

	固体高分子形 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell)	固体酸化物形 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)	リン酸形 (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)	熔融炭酸塩形 (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)
電解質	高分子膜	セラミックス	リン酸水溶液	熔融炭酸塩
燃料	水素	水素,一酸化炭素	水素	水素,一酸化炭素
作動温度()	70~90	800~1000	200	650~700
発電効率 (%LHV)	30~40	45~65	35~45	45~60
使用可能原燃料	NG,LPG メタノール ナフサ,灯油	NG,LPG メタノール ナフサ,灯油	NG,LPG メタノール ナフサ,灯油	NG,LPG メタノール ナフサ,灯油
適用用途	携帯機器,家庭用 業務用,自動車用	家庭用,業務用	業務用	業務用

	アルカリ形 (AFC, Alkaline Fuel Cell)	ダイレクトメタノール形 (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)
電解質	KOH/H ₂ O	高分子膜
燃料	水素	水素
作動温度()	60~80	70~90
発電効率 (%LHV)	50~60	30~40
使用可能原燃料		メタノール
適用用途		携帯機器

2.2 固体高分子形燃料電池の仕組み

燃料電池の中でも作動温度が比較的低温、扱いやすいのが固体高分子形燃料電池である。この燃料電池は水素と酸素を燃料とし、電極としては白金が用いられることが多く、電解質にはプロトン伝導性の膜が用いられている。以下に固体高分子形燃料電池の仕組みを示した。

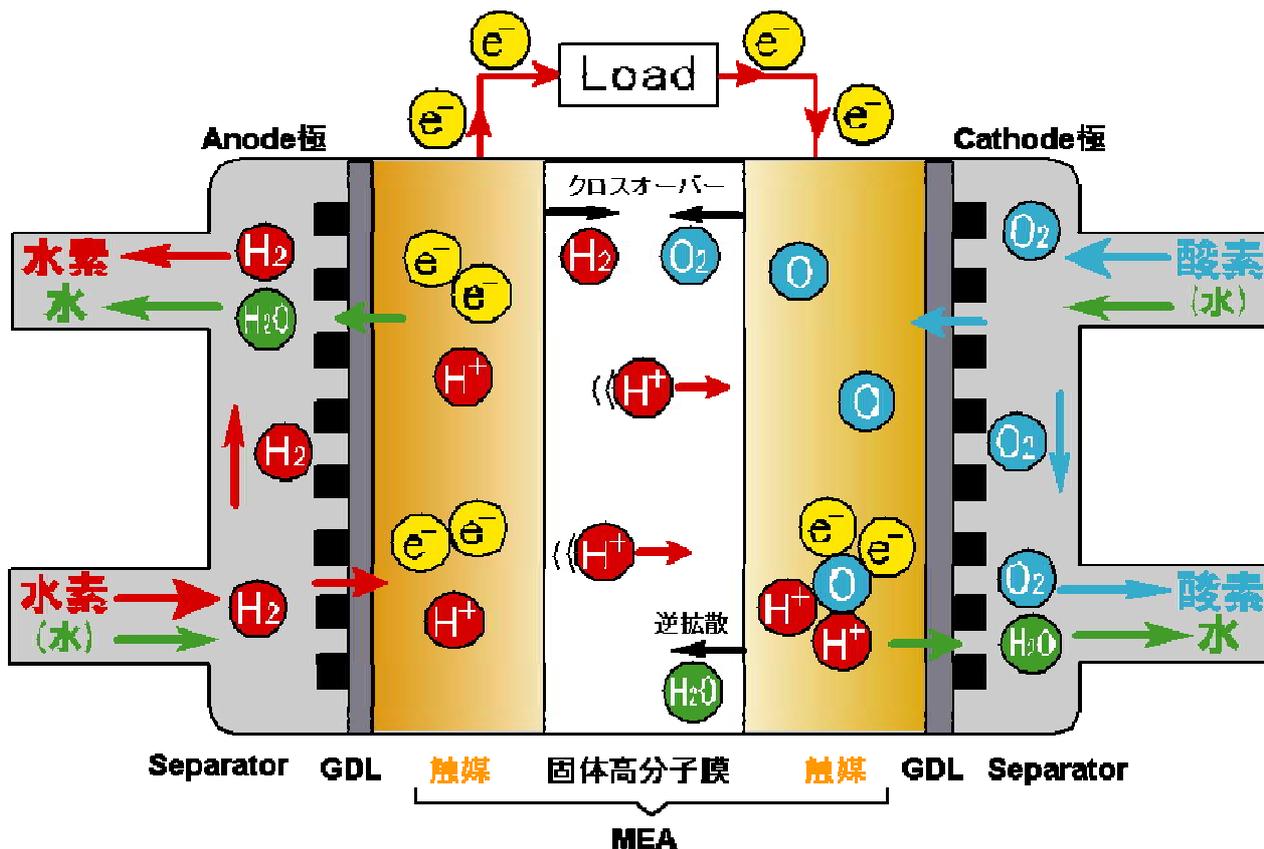


図1 固体高分子形燃料電池の仕組み

燃料電池は水素と酸素を使い、その燃料を電極で化学反応させて電気を取り出す。使用された燃料は化学反応により水を生成する。化学式は以下のようになる。

Cathode Reaction	:	H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Anode Reaction	:	$\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	O_2
Total	:	$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	H_2O

燃料電池で取り出せるエネルギーはギブスの自由エネルギーで表すことができる。

$$G = H - T S \quad (1)$$

H はエンタルピーで物質の変化に伴うエネルギー（反応熱）を示し、 H がマイナスのときは発熱、 H がプラスでは吸熱と表すことができる。 T, S はそれぞれ温度、エントロピーである。エントロピー増大則でもわかるようにエントロピーは正の値で大きくなる方が環境として安定な方向にある。ギブスの自由エネルギーは変化により動くエネルギーのうち仕事として取り出せるエネルギーの量である。よって、ギブスの自由エネルギーが大きいほど仕事として利用できることになる。

燃料電池では水素と酸素の水生成反応であるから、理論電圧は 1.23V となる。しかし、現在の燃料電池研究における電圧は 0.7V 程度である。これは燃料電池内部の抵抗やクロスオーバーなどが原因であると考えられており、それを改善するために固体高分子膜の開発などが進められている。²⁾

燃料電池内部の作動原理は Cathode（負極）では外部から供給された水素が、触媒反応によりイオンと電子に分けられ、電子は外部の回路（負荷）を通過して Anode 側へ流れる。イオンは電解質中の水分子をキャリアとして Anode 側へ移り、Anode 側に供給されている酸素と結びついて水を生成する。電流の流れは電子の流れと逆であるから Anode から Cathode の方向である。

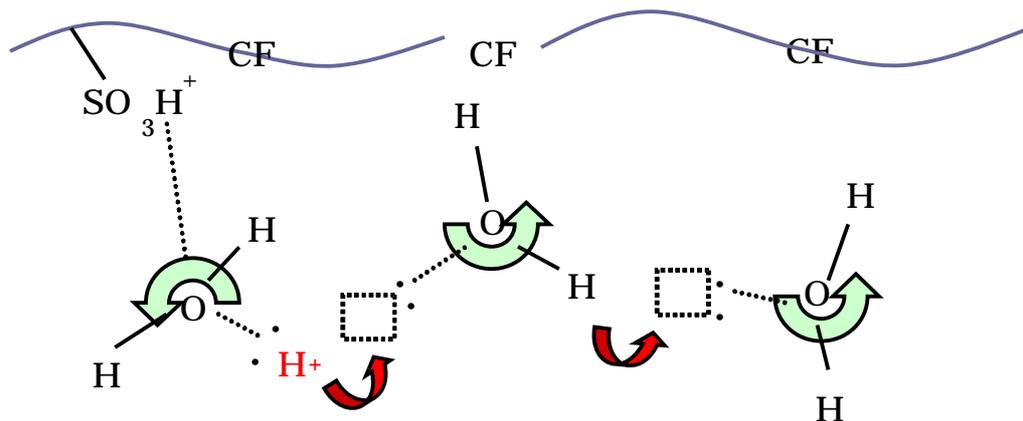
燃料電池を作動させるにはどの要素も欠くことのできないものである。特に固体高分子膜は燃料電池を作動させる中で核となる要素であり、その性能を知ることは重要である。

2.3 固体高分子膜のプロトン伝導メカニズム

燃料電池の中で大きな役割を果たす固体高分子膜はプロトンの移動が重要である。

プロトンの移動は大きく分けて二種類ある。図2に二つのプロトン伝導メカニズムを示した。プロトン移動メカニズムの一つは Grotthuss 型 (グロチウスまたはグロットゥス) もう一つは Vehicle 型 (ビークル) である。プロトンは水が存在すると不対電子対からの電子供与を受けてオキソニウムイオンとなる。ここの充分隣接して他の水分子が存在すると、プロトンは隣接する水分子上の不対電子対に対してホッピングすることにより移動可能となり、並進運動のためのエネルギーを多く必要としないために小さな活性化エネルギーでのプロトン伝導が可能となる。一方、Vehicle 型はプロトンが水分子の不対電子対からの供与を受けてオキソニウムイオンとなり、それがいくらかの集団となって並進運動を行いプロトン伝導が行われる機構で、並進運動のために活性化エネルギーが多く必要とされる。

Grotthuss 型 活性化エネルギー：低



Vehicle 型 活性化エネルギー：低

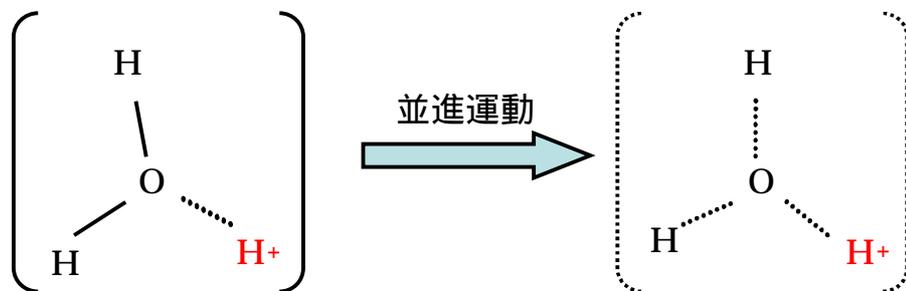


図2 プロトン移動メカニズム

3. 電気化学インピーダンス法について

3.1 インピーダンス概要

電気化学での電気計測において電池などの特性を計る測定法としてインピーダンス測定法がある。インピーダンス測定法による周波数分散測定は、電流 電圧曲線などでは判断しにくい物質に対しても有用である。それゆえインピーダンス測定は物質の等価回路を考えて特性をみていく必要があるため、さまざまな回路に対するインピーダンス測定データの知識が要求される。イオン導電性の電解質の材料を測定するようなとき、接触部の海面でのインピーダンスも考慮していかなければならない。

電気化学インピーダンス法による実験では、AC 入力信号を周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyzer) で読み取る。そして離散フーリエ変換で周波数領域に変換され、電位信号 E と電流信号 I の比をとることで各周波数のインピーダンスを導くことができる。これによるインピーダンスの解析では線形性が考えられ、電流 I は電位 E の関数と考えることでテーラー展開を行う。

$$I = f(E) \quad (2)$$

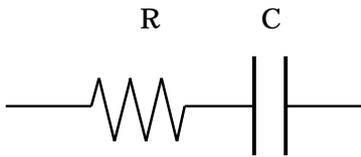
$$I = f' E + f''/2 E^2 + f'''/6 E^3 + \dots \quad (3)$$

電位が小さければ式(3)の二次項いかが微小になり無視することができるため、次項のみとなり線形として扱うことができる。しかし、電位が小さすぎると出力に外乱 (ノイズなど) が入り込んでしまう。電位が大きいとテーラー展開の式の二次項以降が無視できなくなり非線形になる。一般的に電極反応においては非線形であるため、入力信号 (電位や測定周波数領域) は計測試料によって適正に決定しなければならない。

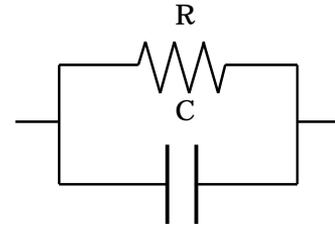
3.2 回路とインピーダンス

ある回路をインピーダンス測定により表してみる。抵抗と容量の直列、並列回路のインピーダンス特性は Fig. 3 のようなグラフを示す。

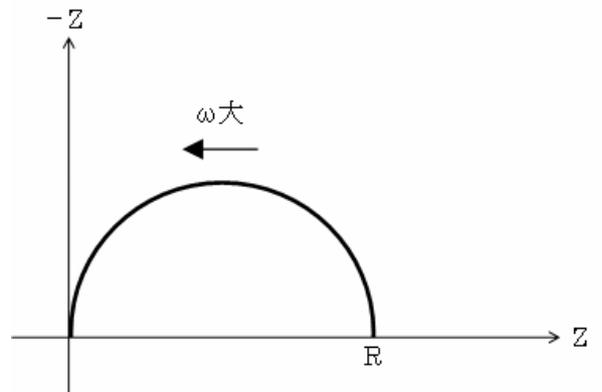
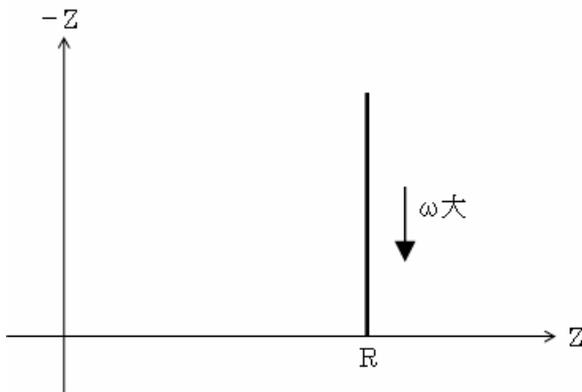
R - C 直列回路



R - C 並列回路



Nyquist 線図



Bode 線図

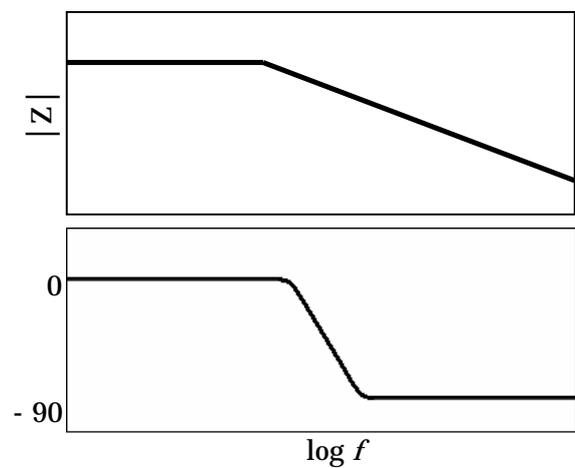
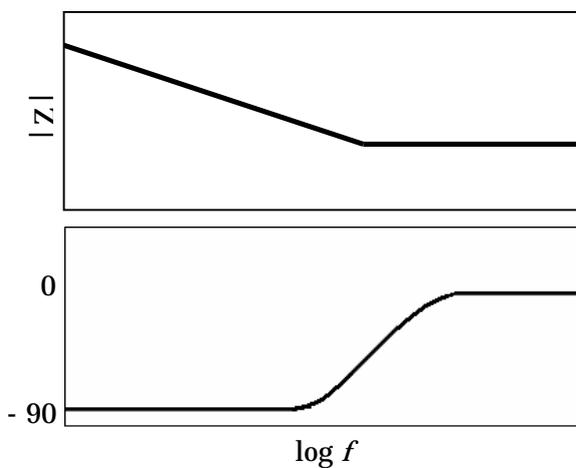


図3 R - C 回路とその Nyquist 線図 , Bode 線図

交流において電圧は式(4)で表される。また電流は電圧より位相遅れがあるので、位相を考慮に入れると式(5)のようになる。

$$V = V_a \{ \cos(\omega t) + j \sin(\omega t) \} \quad (4)$$

$$I = I_a \{ \cos(\omega t - \phi) + j \sin(\omega t - \phi) \} \quad (5)$$

インピーダンス Z は、

$$Z = V / I = V_a \{ \cos(\omega t) + j \sin(\omega t) \} / I_a \{ \cos(\omega t - \phi) + j \sin(\omega t - \phi) \} \quad (6)$$

これを実部と虚部に分けて表示すると、

$$Z = R + j X \quad (7)$$

$$Y = G + j B \quad (8)$$

Y はインピーダンスの逆数でアドミタンスという。

R, X, G, B はそれぞれレジスタンス、リアクタンス、コンダクタンス、サセプタンスという。

直列回路ではインピーダンスは式(9)のように書ける。

$$Z = R - j / C \quad (9)$$

これを展開して式(10)となり直線を示す。

$$Z = \{ 1 + (CR)^2 \} / \{ R(1 - C^2) + j(C) \} \quad (10)$$

並列回路では、

$$Z = (R - j CR^2) / \{ 1 + (CR)^2 \} \quad (11)$$

となり曲線（半円）を示す。

以上は簡単な等価回路からなるインピーダンス測定の結果であるが、さらに抵抗や容量の増えた複雑な等価回路ではインピーダンスの結果も複雑になる。特に時定数（コンデンサや抵抗など）を多く含むような試料では、インピーダンススペクトルが

ら等価回路を導くことは難しい。試料の構成などから等価回路をシミュレーションし、その等価回路とインピーダンススペクトルとを照らし合わせて解析していくことが望ましい。また、試料の一部（電極や触媒など）を変化させることで、どのインピーダンススペクトルが変化するのかが見ることができ、等価回路とインピーダンススペクトルとの比較をすることも可能である³⁾。

3.3 燃料電池システムのインピーダンス測定

本研究において固体高分子膜のインピーダンス測定を行った結果、四端子法による測定では周波数に依存せずに一定の抵抗値が表れた。これは固体高分子膜のインピーダンスのみを適切に測定しているということであった。

燃料電池をシステムとして評価する場合、固体高分子膜のように、材料一つのみを測定することはない。つまり、燃料電池システムとインピーダンスを評価するにあたっては、各部材や材料間の接触抵抗などが生じる。よって、等価回路などを考えるにあたっては十分に燃料電池の構造を注意して考えていかなければならない。

本研究では燃料電池の内部インピーダンスを測定するために、ソーラトロン社製、周波数特性分析装置 SI1250 を使用した。燃料電池の発電状態によるインピーダンス特性は燃料電池内部の構成材料や加工状態、発電時の動作条件による変化を伴う。このインピーダンス特性をよりの確に計測し、インピーダンス特性を解析し、等価回路などにフィッティングさせることで、燃料電池の発電時特性、内部インピーダンスによる燃料電池内部の特性悪化要因を明らかにでき、またそれは燃料電池寿命への重要な足がかりになる。

燃料電池の構造と等価回路の例と Cole-Cole-Plot を図 41 ~ 図 43 に示した。燃料電池の構造から回路を考えると図 42 になり、これを簡素化してインピーダンス測定結果にフィッティングさせると、ほぼ一致する。抵抗 R_1 はケーブル等、並列回路の抵抗 R_2 はプロトン伝導膜の抵抗、コンデンサ C_1 は膜の容量成分、ワールブルグインピーダンスはその他接触等によるインピーダンスとして考えることができる。

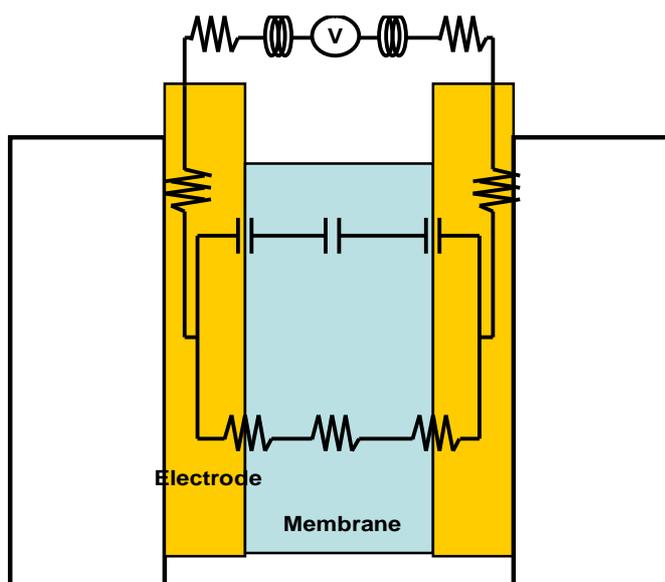


図 4 燃料電池の構造からみた等価回路

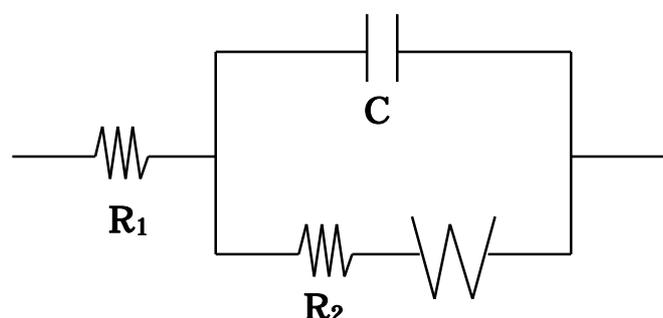


図 5 燃料電池等価回路の例

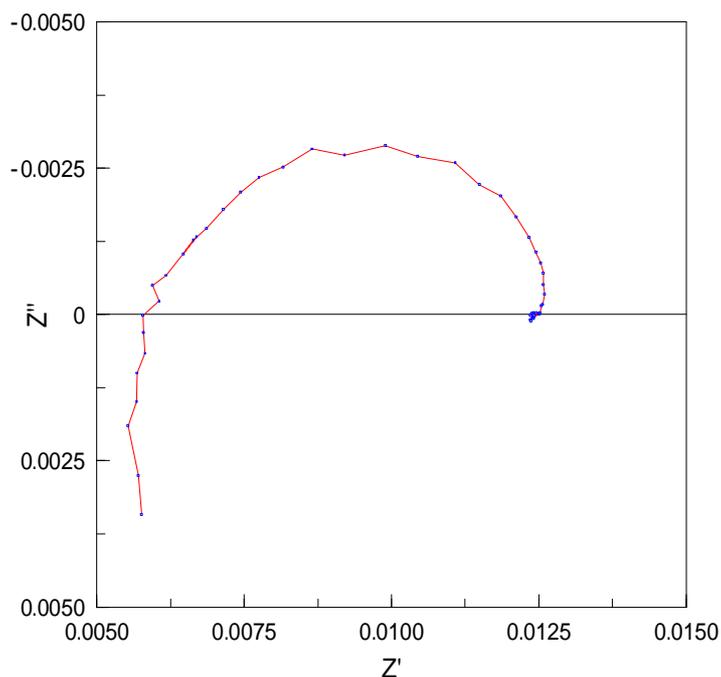


図 6 燃料電池 Cole-Cole-Plot

4 . 単セル燃料電池による無加湿運転試験

4 . 1 実験目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料に水素、酸化剤に酸素を用いるが、地上で使用する場合は酸化剤に空気を用いることが多い。燃料電池に供給される空気には窒素が含まれており、この窒素は燃料電池反応には直接関係しない。そのため、供給される空気中の窒素をたえず排気する必要がある。固体高分子形燃料電池では、固体高分子膜内部に存在する水を媒体としてプロトンが伝導されるため、燃料電池内部には常に一定程度の水が存在する必要があるが、酸化剤として空気を用いる系においては、窒素の排気に伴い燃料電池内部に存在する水が系外に排出されるため燃料電池内部は乾燥しやすい状態となる。

しかし、燃料電池は反応ガス(水素/酸素)の反応により発熱を伴いながら水を生成する。つまり、生成される水の量と排出される水の量が適切であれば、加湿器を用いなくとも燃料電池の運転が可能であると考えられる。そして、これまでの本研究室の研究結果から、固体高分子膜のインピーダンス試験により低湿度領域でも導電率は安定していることが示唆されている。また活性化エネルギー算出から得られた知見として、低湿度領域においてもプロトンの移動形態は、一つのプロトンが隣に徐々に

ホッピングしていく Grothuss 型が支配的であることがわかっている。それにより燃料電池システム運転でも低湿度環境で作動できるという裏づけがある。

本実験ではこの点に着目し無加湿による燃料電池運転を行う。地上での使用を意図するためにカソード側に供給される酸素中に窒素を混入させることで空気に近い状態を作り出し、窒素と酸素の混合率の違いによる発電試験を実施した。

4.2 実験装置概要

燃料電池発電試験のためには、ガス供給とその管理、安全性に注意を払い、発電システムを運転しなければならない。燃料電池発電では、供給されるガスが必ずしもすべて使われるものではない。一派的には利用率 50%ともいわれ、燃料電池から排出されるガスも十分に注意を払わなければならない。また、排出されるガスには燃料電池内で生成された水を含んでいる。その水は時として燃料電池ガス配管を詰まらせ、燃料電池発電に影響を起しかねない。そのため、排出ガスラインに水を溜めておく必要なども出てくる。

ガス供給においては、水素と酸素を使用するため、直接混ざることや、漏れることは許されない。実際には水素という最も小さい原子は封じ込めることは困難である。事実、燃料電池の膜とセパレータなどの接合部分からほんのわずかに水素が出てきてしまうこともある。燃料電池作動時に停電などの緊急事態があった場合の水素、酸素供給の停止や、窒素によるガス供給配管や燃料電池内部のパージも考慮した。

図 7 に燃料電池システムフロー図を示した。

燃料電池システムの外観を図 8 から図 9 に示した。

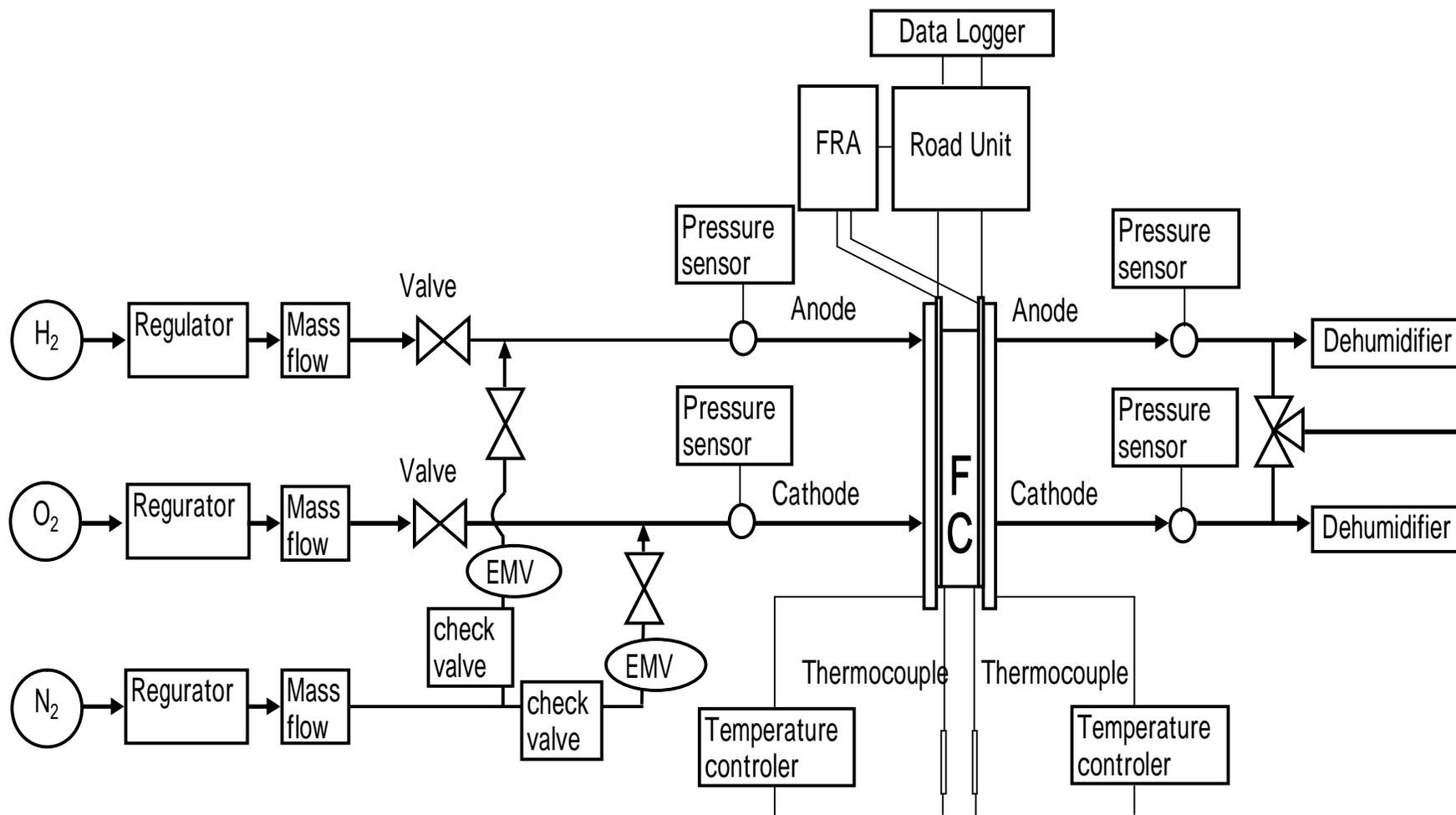


図 7 燃料電池システムフロー

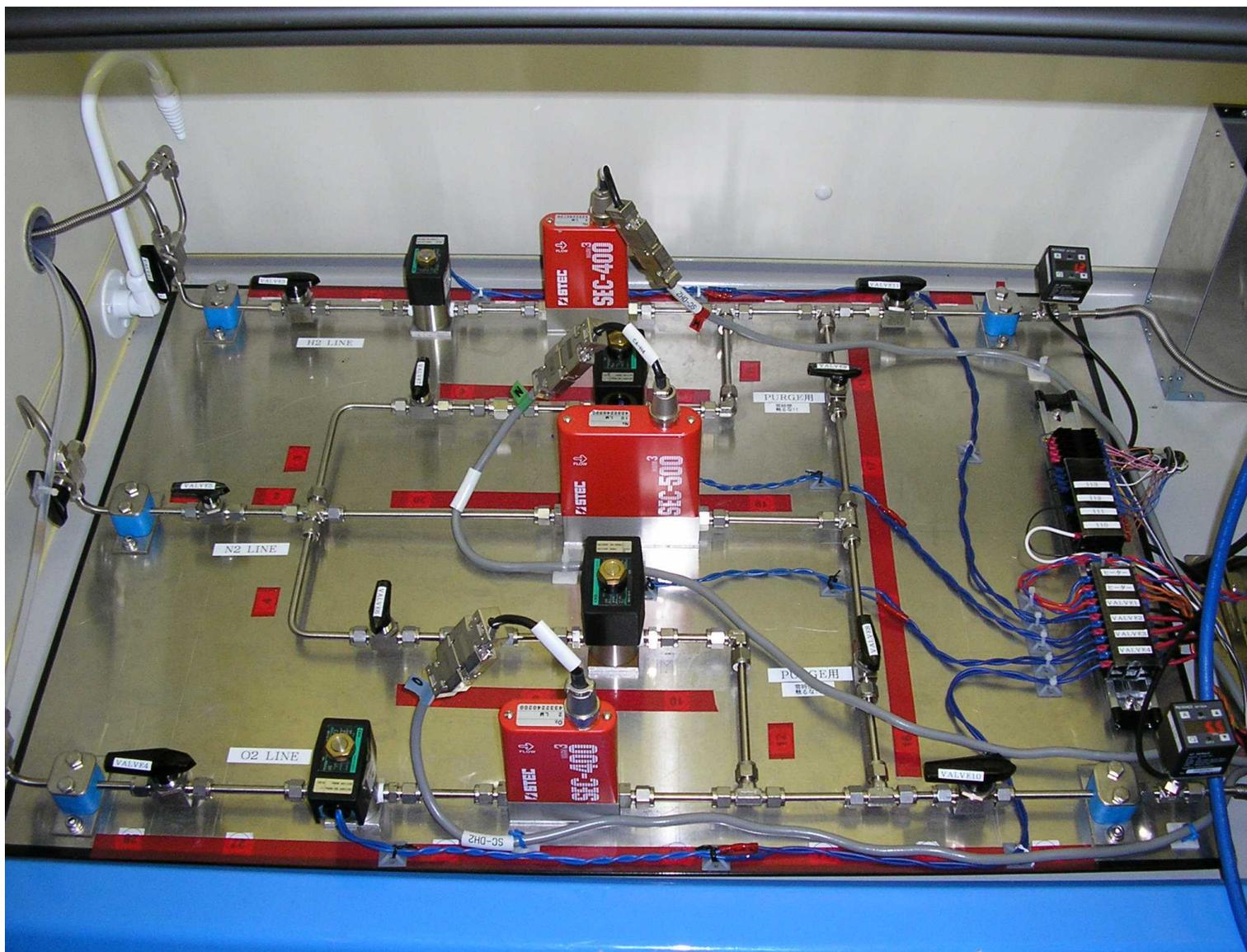


図8 燃料電池システム外観

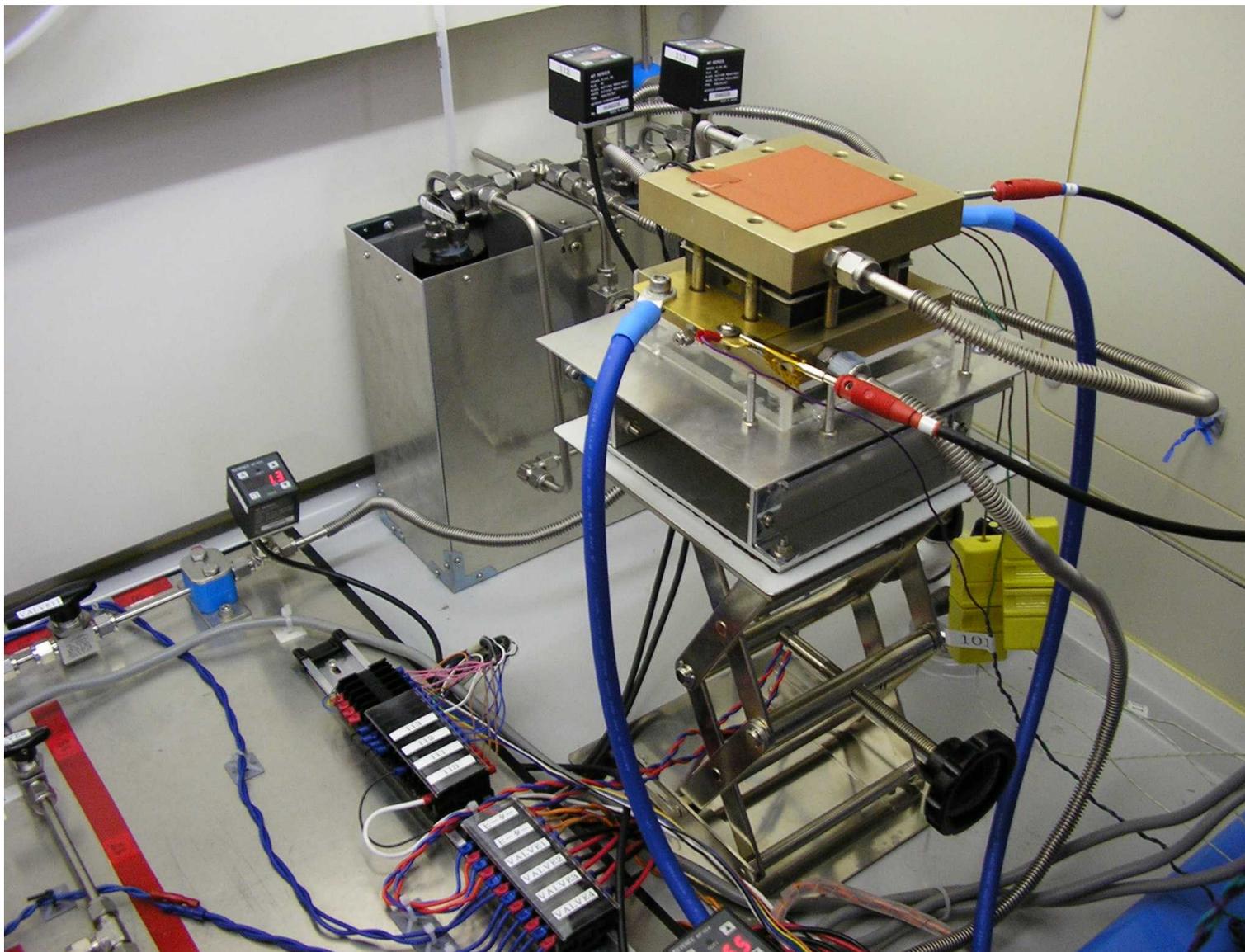


図9 燃料電池システム外観

・使用機器一覧

本実験の試験システムに使用した機器を以下に示した。

PC : Dell OPTIPLEX 210L

バックアップコンセント : APC ES500

データロガー : Agilent 34970A

電子負荷装置 : Chroma 63030
(Smart Electronic Load 6 A / 60 A ・ 16 V / 64 V ・ 300 W)
東陽テクニカ電子負荷システム

FREQUENCY RESPONSE ANALYZER : solartron,東陽テクニカ SI 1250

ガスボンベの圧力レギュレータ : H₂ : OMEGA WR-11
O₂ : TANAKA JET-V103
N₂ : OMEGA WR-11

MFC : H₂ : HORIBA STEC SEC-400
O₂ : HORIBA STEC SEC SEC-400
N₂ : HORIBA STEC SEC SEC-500

電磁弁 : H₂ : CKD AB31-02-5 M3A (Normal Close)
O₂ : CKD AB31-02-5 M3A (Normal Close)
N₂ : CKD AB42-02-5 D3A (Normal Open)

圧力計 : KEYENCE AP-52A

ウォータートラップピン : SCHOTT DURAN

温調器 : OMRON E5CS

熱電対 : OKAZAKI AEROPAK Type K

配管 : Swagelok (1/4 inch SUS304, SUS316)

継手・手動バルブ : Swagelok

4.3 実験方法

実験に使用した単セル燃料電池の仕様を表 2 に、外観を図 10 に、セパレータを図 11 に、GDL を図 12 に、MEA を図 13 に示した。

表 2 単セル燃料電池使用

Separator	グラファイト製 サーペンタイン型ガス流路 (溝幅：0.7mm，溝深さ：0.7mm)
GDL (Gas Diffusion Layer)	ゴアテックス(株)製 CARBEL CLOTH (厚さ：414 μ m)
MEA (Membrane Electrode Assembly)	ゴアテックス(株)製 PRIMEA 5510 (厚さ：30 μ m，極板触媒有効面積：20cm ²)

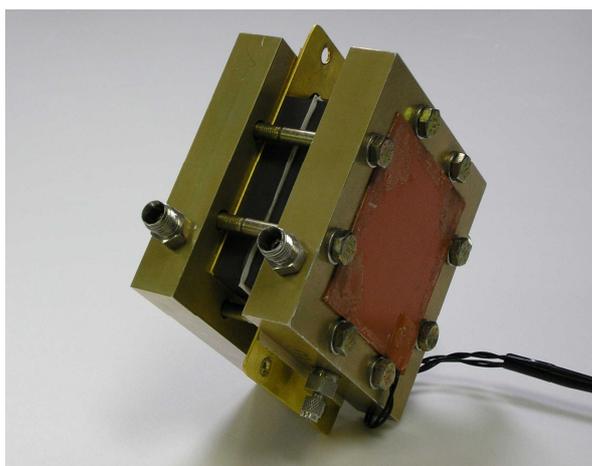


図 10 単セル燃料電池外観

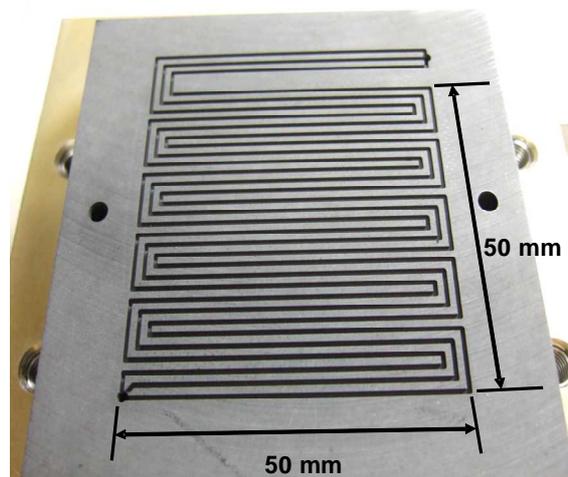


図 11 セパレータ

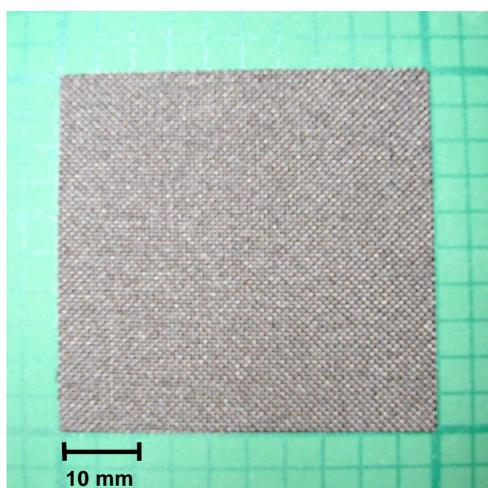


図 12 GDL

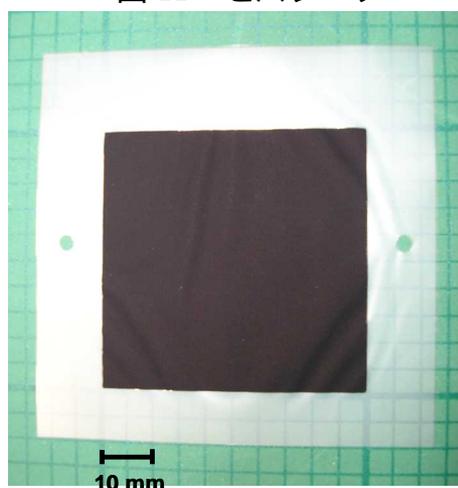


図 13 MEA

実験は以下の二つを前項で示した測定装置を用いて行った。

1. 窒素混入率の違いによる電圧 電流特性
2. 窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転

電流密度に応じた供給ガスの流量の変化量を表 3 に示した。

表 3 流量変化量

電流密度(A/cm ²)	電流値(A)	H ₂ .O ₂ 流量(ml/min)
0(OCV)	0.0	20
0.02	0.5	20
0.05	1.0	20
0.07	1.5	20
0.10	2.0	20
0.20	4.0	200
0.30	6.0	200
0.40	8.0	200
0.50	10.0	200
0.59	12.0	200
0.69	14.0	200
0.79	16.0	400
0.89	18.0	400
0.99	20.0	400
1.09	22.0	400
1.19	24.0	400
1.29	26.0	400
1.39	28.0	400
1.49	30.0	400
1.59	32.0	400
1.68	34.0	400
1.78	36.0	400
1.88	38.0	400
1.98	40.0	400

・供給ガス流量の計算

$$\text{水素消費量} : \frac{I}{2F} = \frac{10[A] \times 60[\text{sec}] \times 22400[\text{ml}]}{2 \times 96500[C/\text{mol}]} \approx 69.64[\text{ml}/\text{min}]$$

$$\text{酸素消費量} : \frac{I}{4F} = \frac{10[A] \times 60[\text{sec}] \times 22400[\text{ml}]}{4 \times 96500[C/\text{mol}]} \approx 34.82[\text{ml}/\text{min}]$$

10A 通電時、水素消費量は 69.64[ml/min]、酸素消費量は 34.82[ml/min]となる。ガス供給において重要なことは、負荷をかけているときにガスの供給量が不足することであり、特に水素が不足することは危険である。本実験では水素流量を消費量の3倍量流すものとした。酸素流量は消費量の6倍量となる。

4.3.1 窒素混入率の違いによる電流 電圧特性

無加湿型燃料電池の運転において、カソード側に窒素を混入したときの電流 電圧の関係を示すために試験を行った。

負荷する電流値は表 3 に示した値とした。電子負荷装置には Chroma 社製 63030 東陽テクニカ電子負荷システムを使用した。通電時間は 0~2 A までは 4 分間、4 A 以上は 2 分間とした。窒素混入率を表 4 に示した。

表 4 窒素混入率

1	O ₂ : Air ガスを用いた場合	
2	O ₂ : 20%	N ₂ : 80%
3	O ₂ : 30%	N ₂ : 70%
4	O ₂ : 40%	N ₂ : 60%
5	O ₂ : 50%	N ₂ : 50%
6	O ₂ : 100%	N ₂ : 0%

4.3.2 窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転

無加湿型燃料電池の連続運転についての実験条件を以下に示す。

- ・ Constant Current Mode : 10 A (0.5 A / cm²)
- ・ 連続運転時間 : 9 時間
- ・ インピーダンス測定 : 1 時間間隔
- ・ インピーダンス AC Amplitude : 10% AC Amp.
- ・ 燃料電池運転温度 : 30、50、60

・ ガス供給量	H ₂		200 ml / min
	O ₂		200 ml / min
	N ₂	50%	200 ml / min
		60%	300 ml / min
		70%	470 ml / min
		80%	800 ml / min
Air	比率 酸素 : 窒素=21 : 79		

空気の供給はあらかじめ空気が充填されたガスボンベを使用し、混合率 80%と適合性を合わせるために酸素と窒素を混ぜた場合の供給量 1000 ml / min で供給した。窒素混入量について表 5 に示した。

燃料電池運転温度は 10 A の CC モード運転に入ってから設定温度まで上昇させた。

表 5 窒素混入量

	極	ガス	ガス混入率 (%)	流量 (ml / min)
1	アノード	H ₂	100	200
	カソード	Air	(O ₂ :21% N ₂ : 79%)	1000
		-		-
2	アノード	H ₂	100	200
	カソード	O ₂	20	200
		N ₂	80	800
3	アノード	H ₂	100	200
	カソード	O ₂	30	200
		N ₂	70	470
4	アノード	H ₂	100	200
	カソード	O ₂	40	200
		N ₂	60	300
5	アノード	H ₂	100	200
	カソード	O ₂	50	200
		N ₂	50	200
6	アノード	H ₂	100	200
	カソード	O ₂	100	200
		N ₂	0	0

4.4 実験結果

4.4.1 窒素混入率の違いによる電流 電圧特性

窒素混入率の違いによる電流 電圧特性の実験結果を図 14 および図 15 に示した。

4.4.2 窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転

窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転結果を図 16 から図 18 に示した。

4.4.3 インピーダンス測定

図 19 から図 21 は燃料電池の連続運転時に計測した交流インピーダンス測定の結果である。

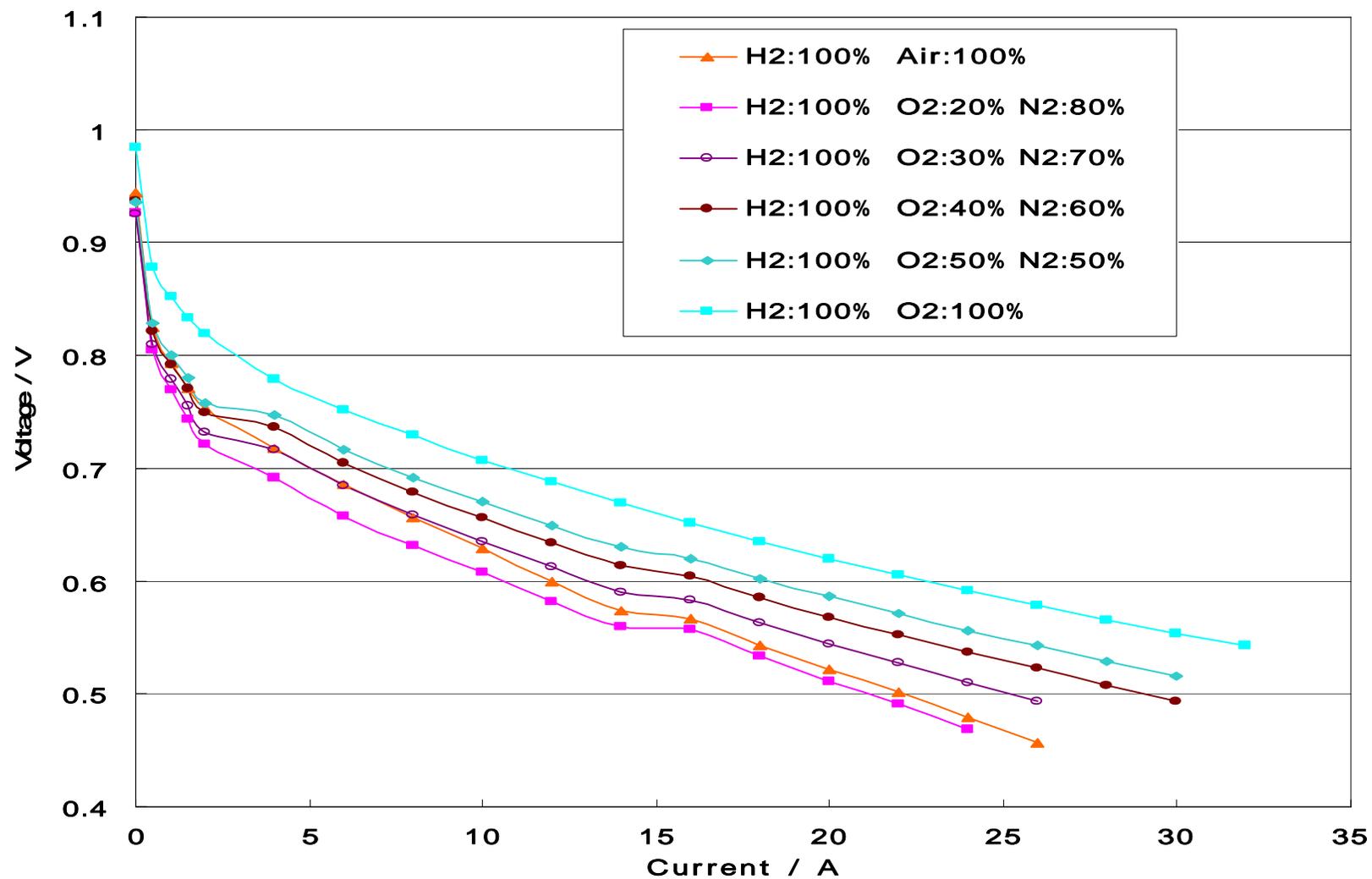


図14 電流 電圧特性

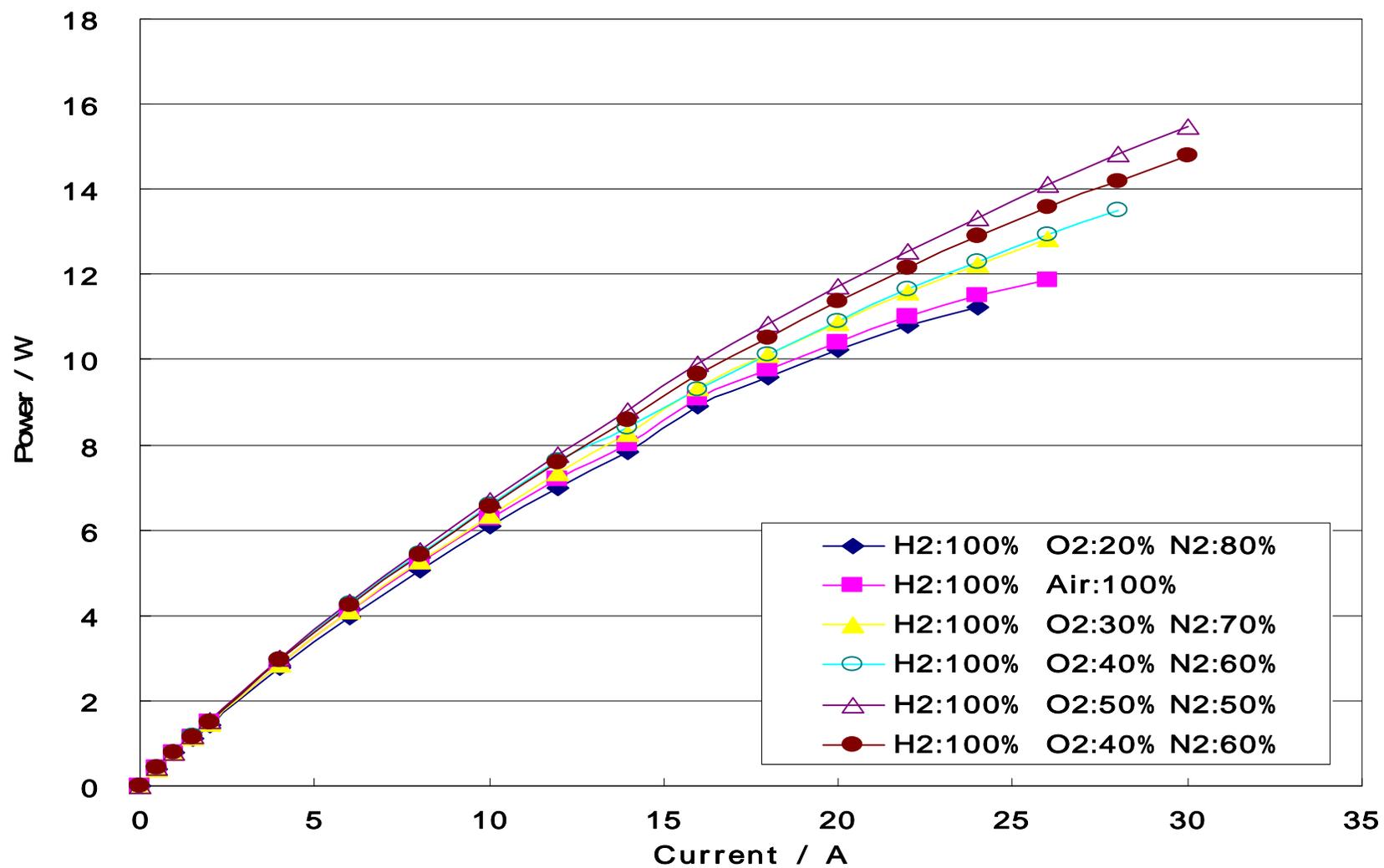


図 15 電力 電流特性

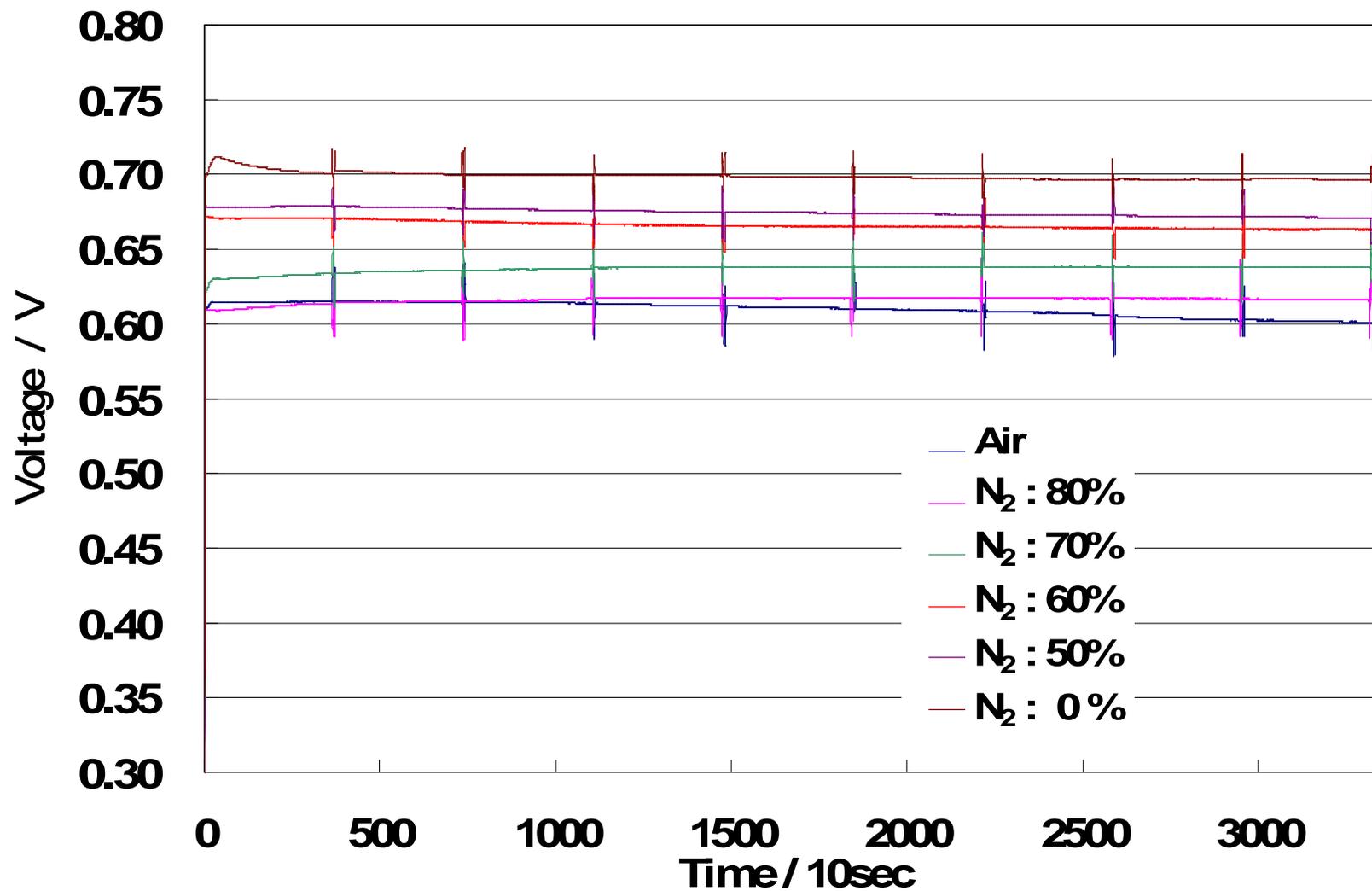


图 16 連続運転 (燃料電池運転温度: 30)

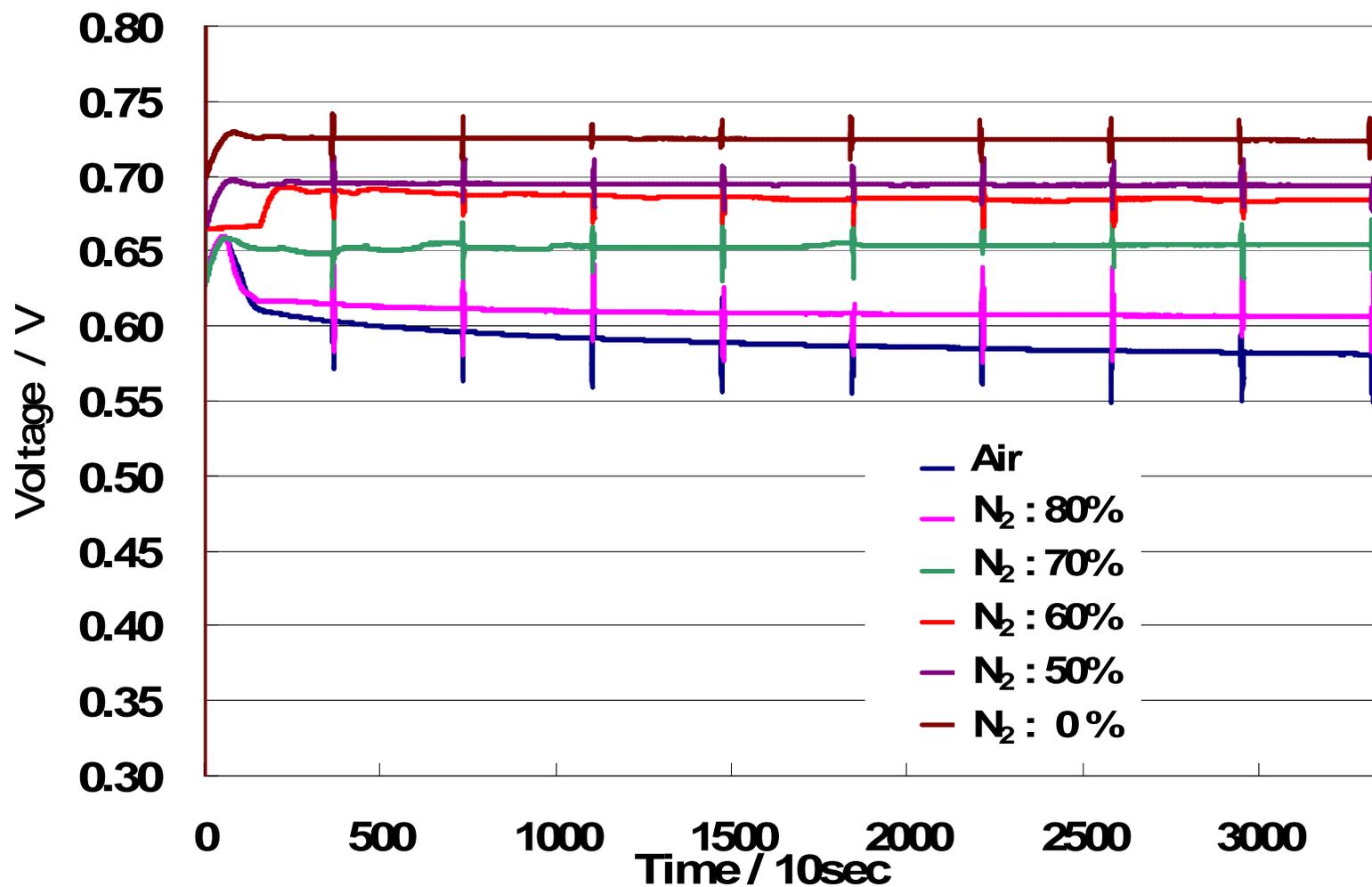


図 17 連続運転 (燃料電池運転度 : 50)

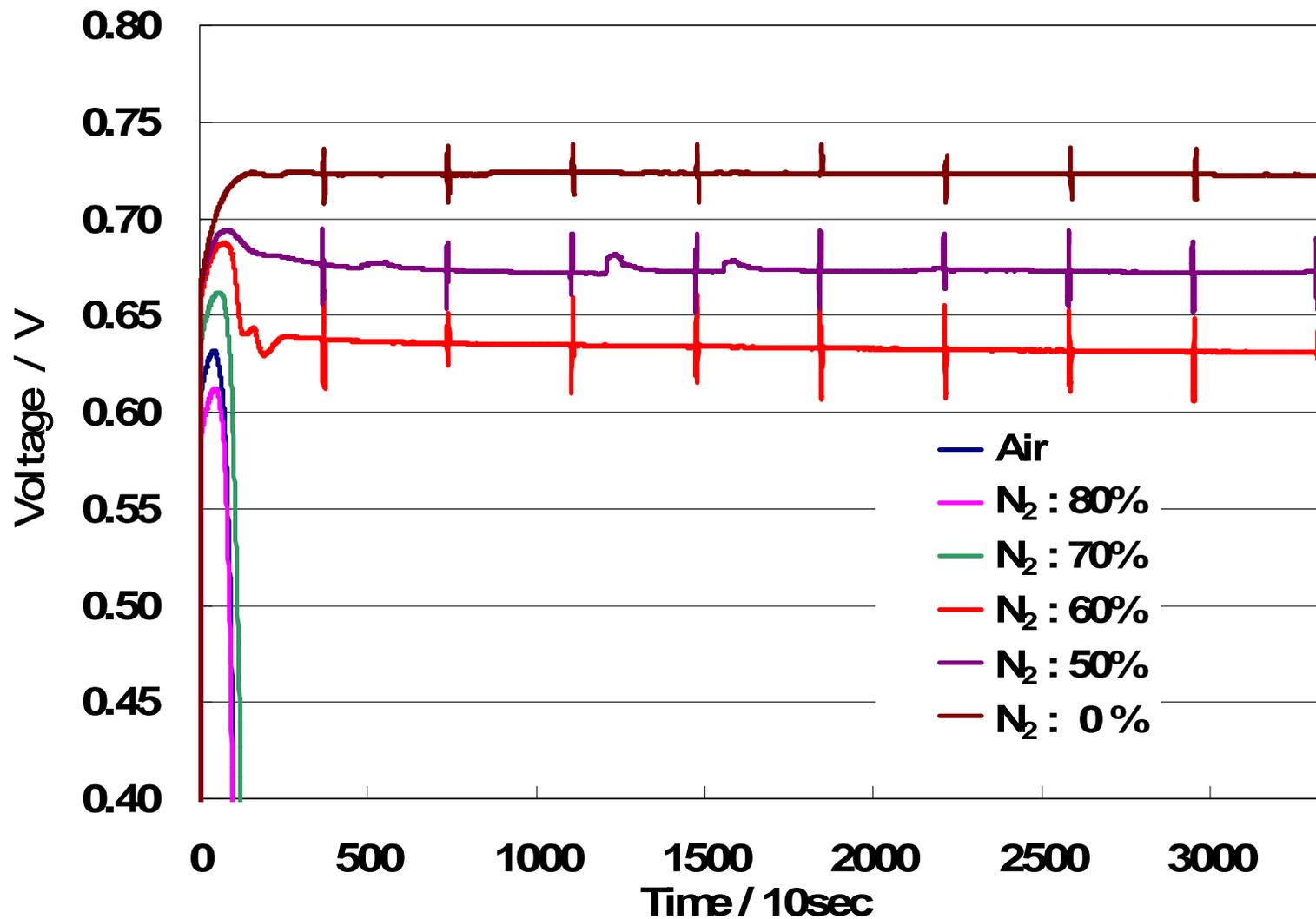


図 18 連続運転 (燃料電池運転度: 60)

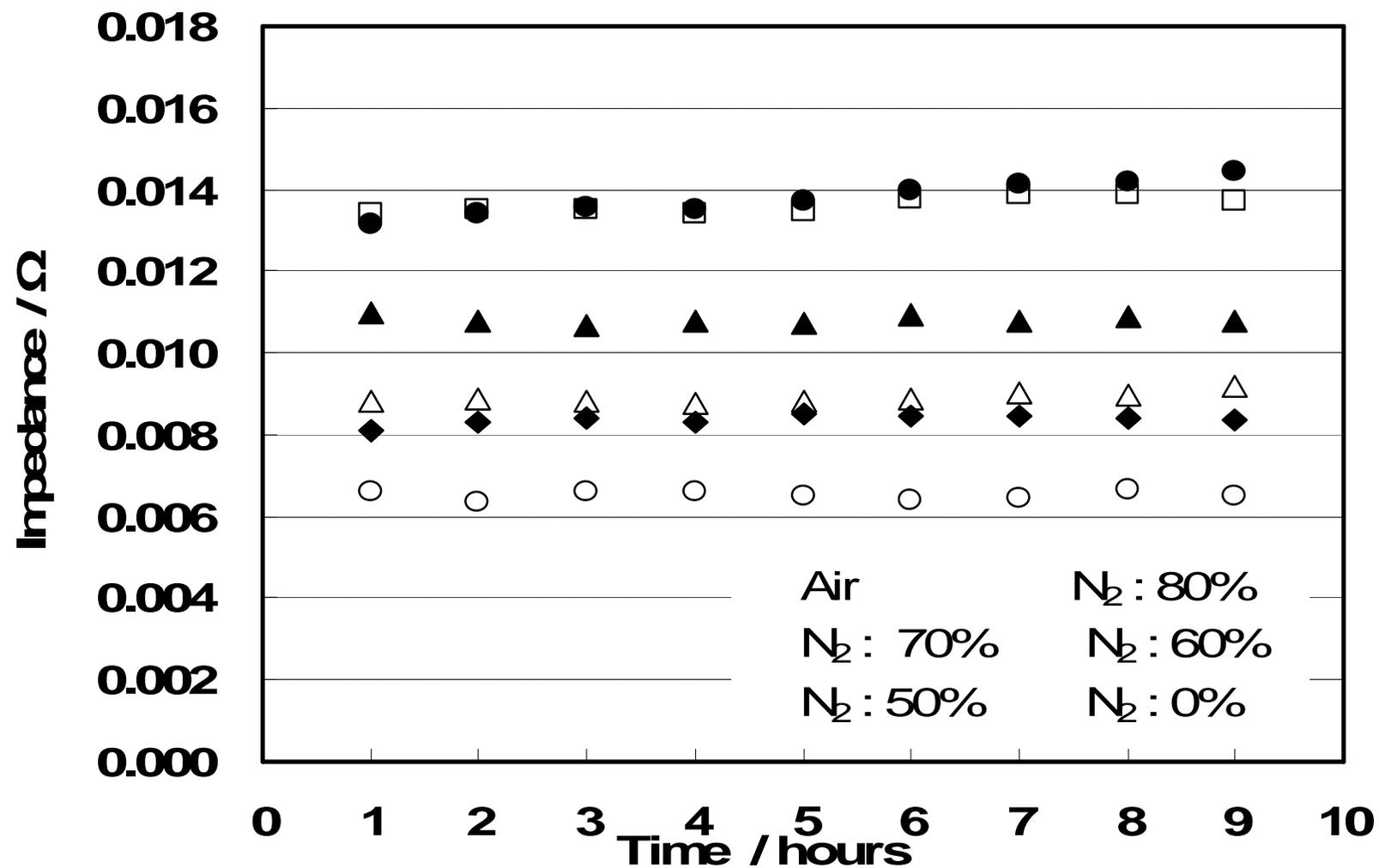


図 19 連続運転時におけるインピーダンス (燃料電池運転温度 : 30)

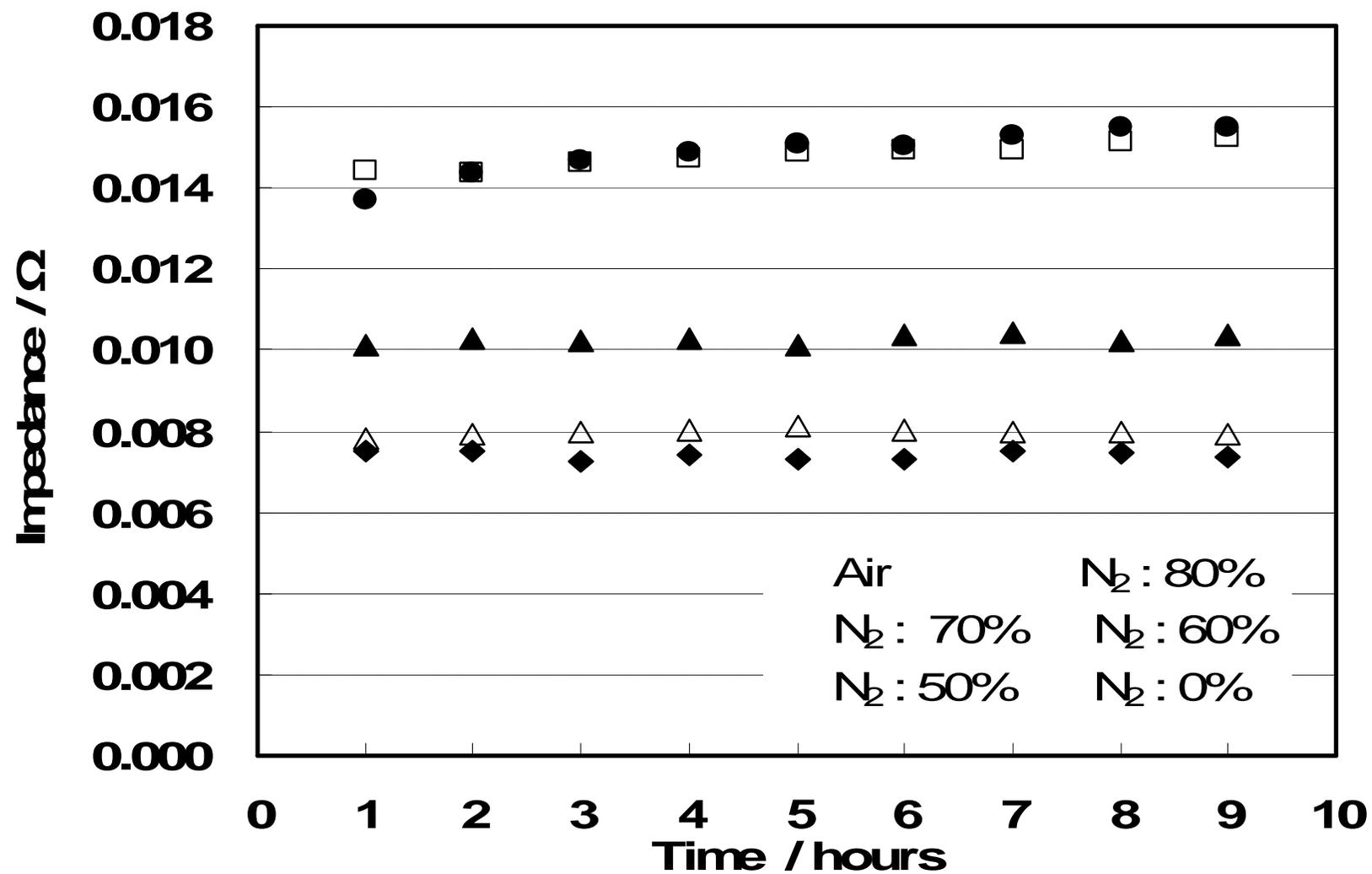


図 20 連続運転時におけるインピーダンス (燃料電池運転温度 : 50)

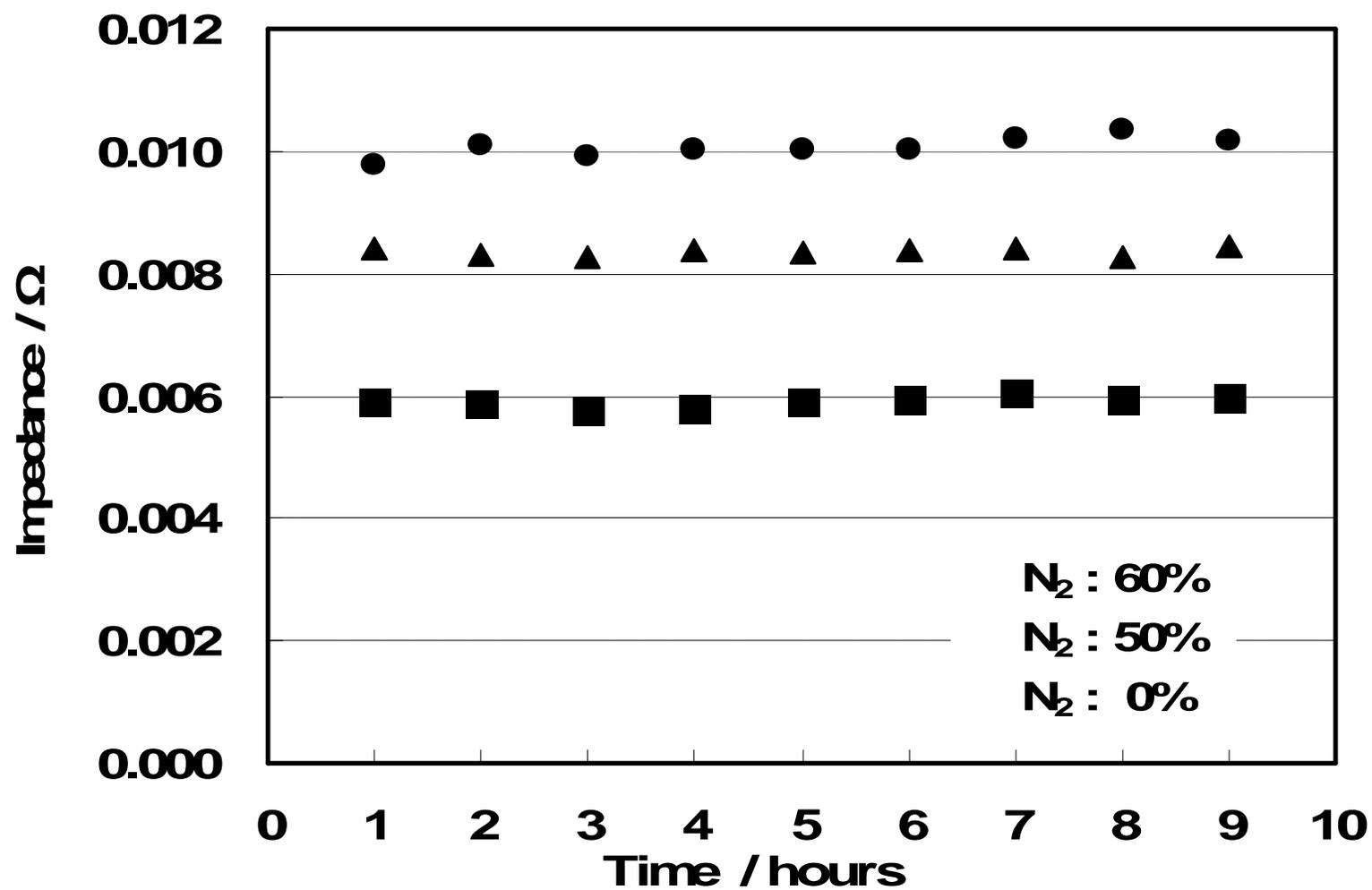


図 21 連続運転時におけるインピーダンス (燃料電池運転温度 : 60)

結果

無加湿型燃料電池の試験において、IV 特性試験を行った。IV グラフから窒素混入量の増加に比例して電圧は低下し、出力も低下した。窒素混入量が 0%で最もよい特性を示し、窒素が酸素の反応に影響していることが確認された。

無加湿型燃料電池の連続運転は温度設定 30、50、60 で試験を行った。

運転温度 30 の連続運転では、カソードに空気を供給した場合に電圧がやや低下していることが確認させた。ただし空気を供給した試験では、6 時間の運転以後、周辺環境温度が 1~2 低下したため電圧に多少の影響がでていることをここで示す。30 の試験では外部温度制御のない自己発熱による運転温度であるため外部の温度変化に影響を受けてしまったと考えられる。しかし、6 時間の運転以前から電圧が低下する傾向がみられることから、空気を供給した運転は出力の低下が予期される。運転温度 30 で空気を供給した運転以外の窒素混入率における連続運転では、電圧が維持され安定した運転が可能であることが確認された。

運転温度 50 の連続運転では、カソードに窒素混入率 70%以下でガスを供給した場合、電圧は低下することなく安定して維持されることが確認された。窒素混入率 80%および空気を供給した場合は 9 時間の連続運転は可能であったが、徐々に電圧が低下した。

運転温度 60 の連続運転では、カソードの窒素混入率 60%以下でガスを供給した場合、電圧は低下することなく安定して維持されることが確認された。窒素混入率 70%以上のガスを供給した場合は、温度の上昇時点で電圧は急低下し、連続運転は不可能であった。

4.5 考察

インピーダンスの違いは窒素ガス混入量の違いにより影響がでているものと考えられる。

窒素混入による影響で固体高分子膜のプロトン伝導に必要とされる水分量が低下したためプロトンのホッピングできる量が減り、電圧に影響がでているものと考えられる。

無加湿型燃料電池の連続運転により温度の設定と供給する窒素の混入率により安定した出力が維持できることが確認された。これにより、純水素/純酸素を使うよりも安全で、加湿器を搭載しないコンパクトな燃料電池システムが可能であることが示唆された。

5 . 無加湿運転時の排出ガス湿度計測

5 . 1 実験目的

第4章でも述べたが、固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池内部の固体高分子膜内部に存在する水を媒体としてプロトンが伝導されることで発電を行う。しかし、PEFCは地上で使用する場合、酸化剤として空気を用いることが多い。そのため、空気中に含まれる窒素を常に排気する必要がある。その排気に伴い燃料電池内部に存在する水が系外に排出され、乾燥しやすくなりプロトン伝導性を低下させることなど、燃料電池の発電性能に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

しかしながら、これまでも多くの研究がなされているが、PEFC内部で生成された水の挙動や、連続運転に最適な固体高分子膜の含水状態など、発電に不可欠な燃料電池内部の湿度状態は明らかにされておらず、運転時における燃料電池内部の水の管理手法の確立が求められている。

本実験では、固体高分子形燃料電池の無加湿連続運転時の燃料電池内部の湿度を把握するために、種々の温度環境下で、純水素 / 純酸素を供給したときの排気ガス中の湿度を計測するとともに、酸素供給側に窒素を混入させ、窒素が燃料電池内部の湿度状態にどのような影響を及ぼしているのかを検討した。

5 . 2 実験装置概要

本実験装置は第4章の実験に使用した燃料電池システムを流用した。

さらに、燃料電池から排気されるガス中の湿度計測を行うために、燃料電池のガス出口近傍に湿度センサを取り付けた。ここで計測する排気ガスには燃料電池内部で生成された水が含まれている。その水が結露し水滴の状態ですべて湿度センサに触れてしまうと正しく計測が行えないことがわかった。そのため、湿度計測点での水の結露を防ぐために、リボンヒータにて燃料電池運転温度よりも常に高い温度になるように一定に制御した。

また、燃料電池を断熱材で覆い運転温度が燃料電池内部で平衡に保たれるように制御した。同時に燃料電池へ供給されるガス圧力を燃料電池の入口出口で計測した。

図22に燃料電池システムフロー図、燃料電池システム外観を図23から図24に示した。

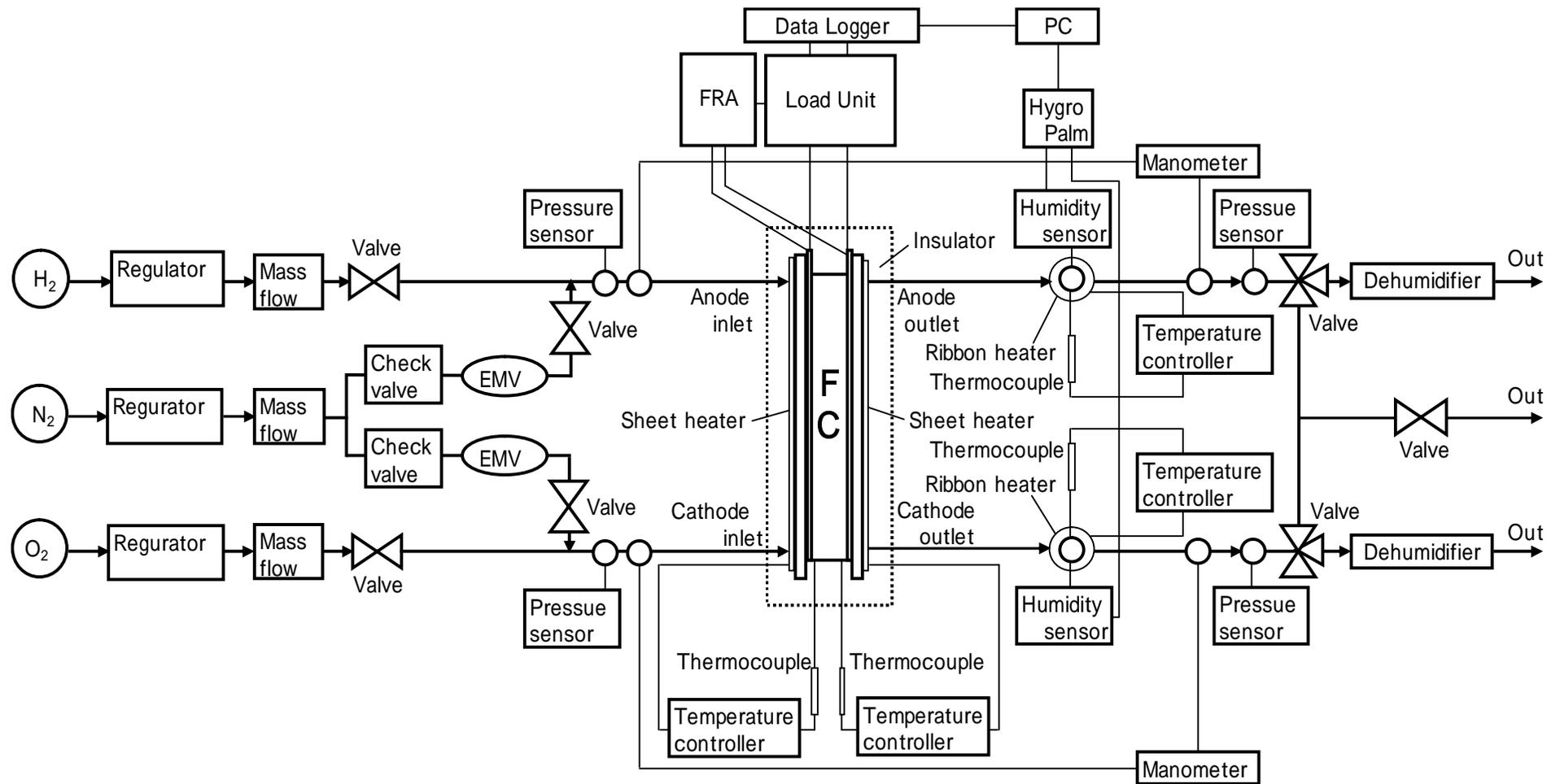


図 22 燃料電池システムフロー

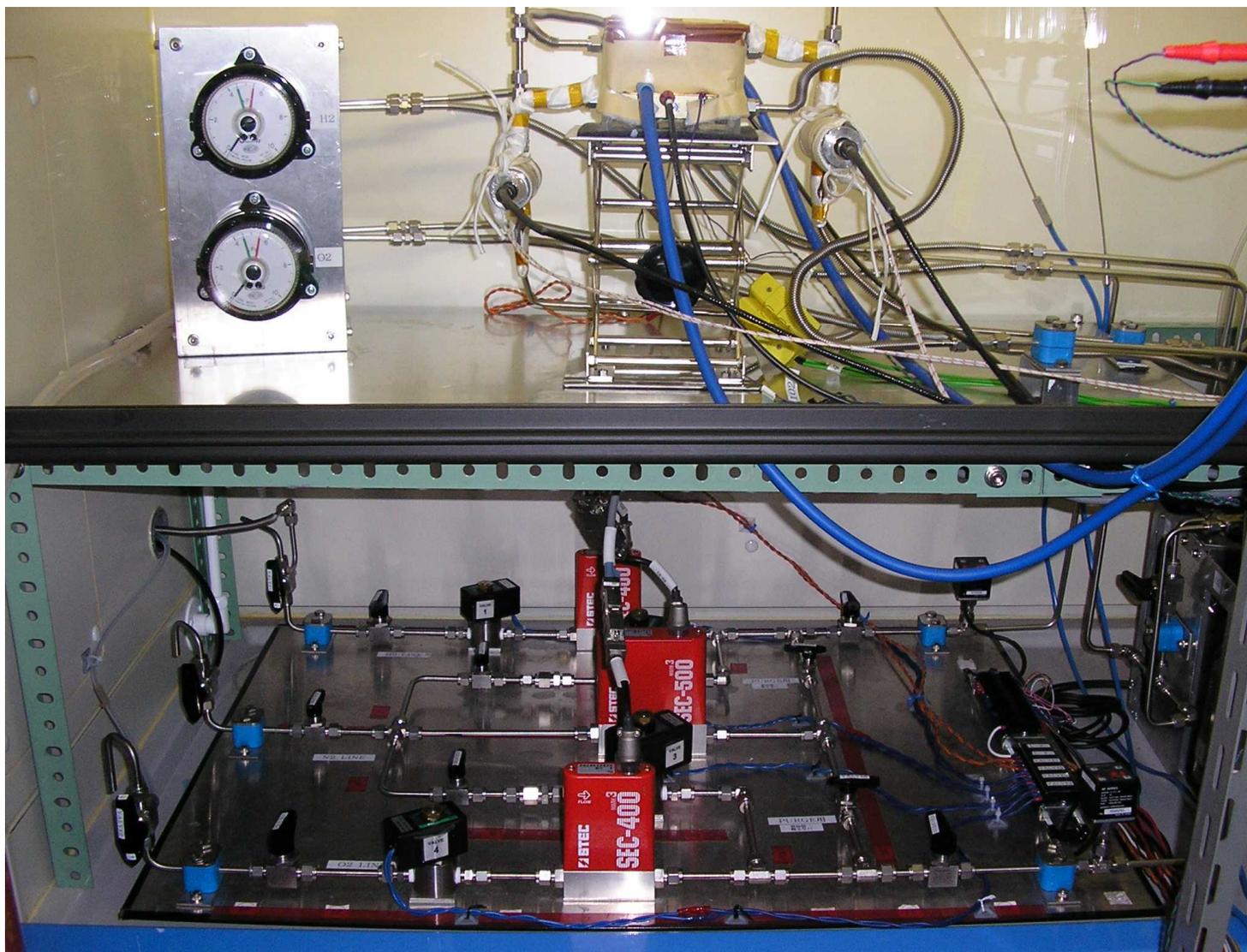


図 23 燃料電池システム外観

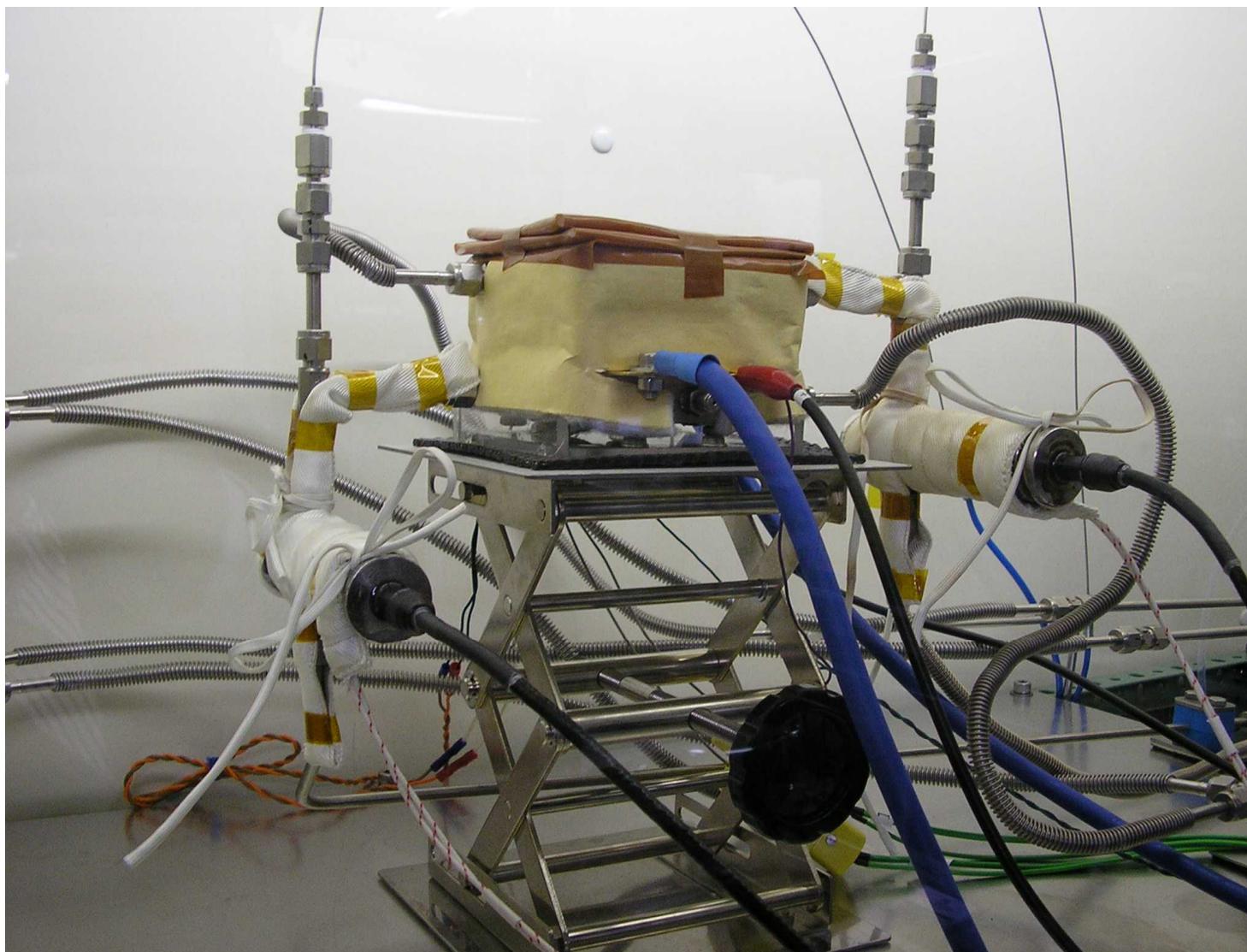


図 24 燃料電池システム外観

・使用機器一覧

本実験の試験システムに使用した機器を以下に示した。

PC : Dell OPTIPLEX 210L

バックアップコンセント : APC ES500

データロガー : Agilent 34970A

電子負荷装置 : Chroma 63030
(Smart Electronic Load 6 A / 60 A ・ 16 V / 64 V ・ 300 W)
東陽テクニカ電子負荷システム

FREQUENCY RESPONSE ANALYZER : solartron, 東陽テクニカ SI 1250

湿度センサ : データ収集部 : rotronic, SHINYEI Hygro Palm2
センサ部 : rotoronic, SHINYEI Hygro Clip IC-1

MFC : H₂ : 堀場エステック SEC-400
O₂ : 堀場エステック SEC-400
N₂ : 堀場エステック SEC-500

電磁弁 : H₂ : CKD AB31-02-5 M3A (Normal Close)
O₂ : CKD AB31-02-5 M3A (Normal Close)
N₂ : CKD AB42-02-5 D3A (Normal Open)

圧力計 : KEYENCE AP-52A

マノメータ : 株式会社 山本電機製作所 W081F 形

ガスボンベの圧力レギュレータ : H₂ : OMEGA WR-11
O₂ : TANAKA JET-V103
N₂ : OMEGA WR-11

ウォータートラップピン : SCHOTT DURAN

温調器 : OMRON E5CS

熱電対 : OKAZAKI AEROPAK Type K
OKAZAKI Type K

リボンホータ : 株式会社 ヤガミ 100 V, 100 W / 20m / m × 1000 m / m

配管・継手・手動バルブ : Swagelok

5.3 実験方法

第4章の実験から本実験条件下において固体高分子形燃料電池は無加湿においても連続運転が可能であることが示唆された。

本実験では無加湿連続運転を行うことができた条件における燃料電池内部の湿度状態を明らかにするため、第4章の実験と同条件の下で行う。

実験に使用した単セル燃料電池の仕様は、第4章の実験で用いたものと同じである。表2、図10から図13参照。

実験は以下の二つを行った。

1. 純水素 / 純酸素供給時の排気ガス湿度計測
2. 窒素混入における排気ガス湿度計測

電流密度に応じた供給ガスの流量の変化量を表6に示した。第4章の実験と流量変化量は同じである。

表6 流量変化量

Time	Flow Rate (ml/min)	Load (A)	Load (A/cm ²)
	0	0.0	0
measure OCV			
60 sec	20	0.0	0
30 sec	20	0.2	0.01
120 sec wait			
30 sec	20	0.6	0.03
120 sec wait			
30 sec	20	2.0	0.1
120 sec wait			
60 sec	200	2.0	0.1
30 sec	200	4.0	0.2
120 sec wait			
30 sec	200	6.1	0.35
120 sec wait			
30 sec	200	8.1	0.45
120 sec wait			
30 sec	200	10.1	0.505

5.3.1 純水素 / 純酸素供給時の排気ガス湿度計測

無加湿型燃料電池の運転において、純水素 / 純酸素を供給したときの燃料電池内部の湿度状態を明らかにするために、排気ガス中の湿度計測を行った。

負荷する電流値は表 6 に示した値とした。電子負荷装置には Chroma 社製 63030 東陽テクニカ電子負荷システムを使用した。

湿度計測のデータ収集部には rotronic, SHINYEI 社製 Hygro Palm2 を、湿度センサ部には同社製 Hygro Clip IC-1 を使用した。

無加湿型燃料電池に純水素 / 純酸素を供給した時の排気ガス湿度計測についての実験条件を以下に示す。

- ・ Constant Current Mode : 10 A (0.5 A / cm²)
- ・ 連続運転時間 : 7 時間
- ・ インピーダンス測定 : 1 時間間隔
- ・ インピーダンス AC Amplitude : 10%AC Amp.
- ・ 燃料電池運転温度 : 45 、 50 、 60 、 70
- ・ 湿度計測点温度 : 70 (一定)
- ・ ガス供給量 : H₂、O₂ ともに 200 ml / min

燃料電池内部の湿度状態を把握するため、一端窒素をカソード、アノード側に供給し燃料電池内部と湿度センサ部を乾燥した状態にした。排気ガス中の湿度が 1%を下回ったら純水素 / 純酸素を供給し、負荷をかけた。

燃料電池運転温度は 10 A の CC モード運転に入ってから設定温度まで上昇させた。

湿度計測点は、排気ガス中に含まれる水の結露を防ぐため、燃料電池運転温度よりも高い 70 に制御した。燃料電池運転温度が 70 のときは湿度計測点の温度も同温度に制御した。

5.3.2 窒素混入における排気ガス湿度計測

第 4 章の窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転実験において連続運転が可能であった窒素混入率での燃料電池内部の湿度状態を明らかにするために、排気ガス中の湿度計測を行った。

窒素混入における排気ガス湿度計測についての実験条件を以下に示す・

- ・ Constant Current Mode : 10 A (0.5 A / cm²)
- ・ 連続運転時間 : 7 時間
- ・ インピーダンス測定 : 1 時間間隔
- ・ インピーダンス AC Amplitude : 10%AC Amp.
- ・ 燃料電池運転温度 : 50 、 60
- ・ 湿度計測点温度 : 70 (一定)

供給ガスの流量と窒素混入率は第 4 章の実験条件に従った。

5.4 実験結果

・湿度換算方法

実験で計測された排出ガス中の湿度は湿度計測点温度 70 における相対湿度である。燃料電池内部の湿度状況を知るためには、この計測された 70 における相対湿度を燃料電池運転温度での相対湿度に換算する必要がある。

以下に相対湿度の換算に用いた式 (1) (2) (3) を示した。

飽和水蒸気圧を求める Wexler - Hyland の式

$$\begin{aligned} \ln(10^3 P_s) = & -0.58002206 \times 10^4 / T + 0.13914993 \times 10 \\ & - 0.48646239 \times 10^{-1} \times T + 0.41764768 \times 10^{-4} \times T^2 \\ & - 0.14452093 \times 10^{-7} \times T^3 + 0.65459673 \times 10 \times \ln(T) \end{aligned} \quad (1)$$

水蒸気分圧、飽和水蒸気圧から相対湿度を求める式

$$h_r = \frac{P}{P_s} \times 100 \quad (2)$$

絶対湿度を求める式

$$h_a = \frac{v \times \text{膨張係数} \times \text{湿り空気 } 1\text{m}^3 \times \frac{P}{P_0}}{\text{湿り空気 } 1\text{m}^3} = \frac{0.804}{1 + 0.0036 \times t} \times \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

P_s [kPa] : 絶対温度 T [K] における飽和水蒸気圧

h_r [%] : 相対湿度

P [kPa] : 水蒸気分圧

h_a [kg/m³] : 絶対湿度

v [kg/m³] : 水蒸気密度 (=0.804)

t [] : 飽和水蒸気圧を求める温度

膨張係数 : 0.00366

P_0 [kPa] : 湿り空気全圧 (大気圧, =101.325 [kPa])

5.4.1 純水素 / 純酸素供給時の排気ガス湿度計測

純水素 / 純酸素を供給したときの排気ガス中の相対湿度の計測結果を図 25 から図 28 に、絶対湿度へ換算した結果を図 29 から図 32 に、燃料電池運転温度における相対湿度に換算した結果を図 33 から図 36 に示した。
湿度の計測結果を図 25 から図 28 に示した。

5.4.2 窒素混入における排気ガス湿度計測

燃料電池運転温度 50 において、酸素供給側に窒素を混入させたときの排気ガス中の相対湿度の計測結果を図 37 から図 40 に、絶対湿度へ換算した結果を図 41 から図 44 に、燃料電池運転温度における相対湿度に換算した結果を図 45 から図 48 に示した。

燃料電池運転温度 60 において、酸素供給側に窒素を混入させたときの排気ガス中の相対湿度の計測結果を図 49 から図 50 に、絶対湿度へ換算した結果を図 51 から図 52 に、燃料電池運転温度における相対湿度に換算した結果を図 53 から図 54 に示した。

5.4.3 インピーダンス計測

図 55 に燃料電池運転温度 50 、図 56 に燃料電池運転温度 50 のときのインピーダンスの測定結果を示した。

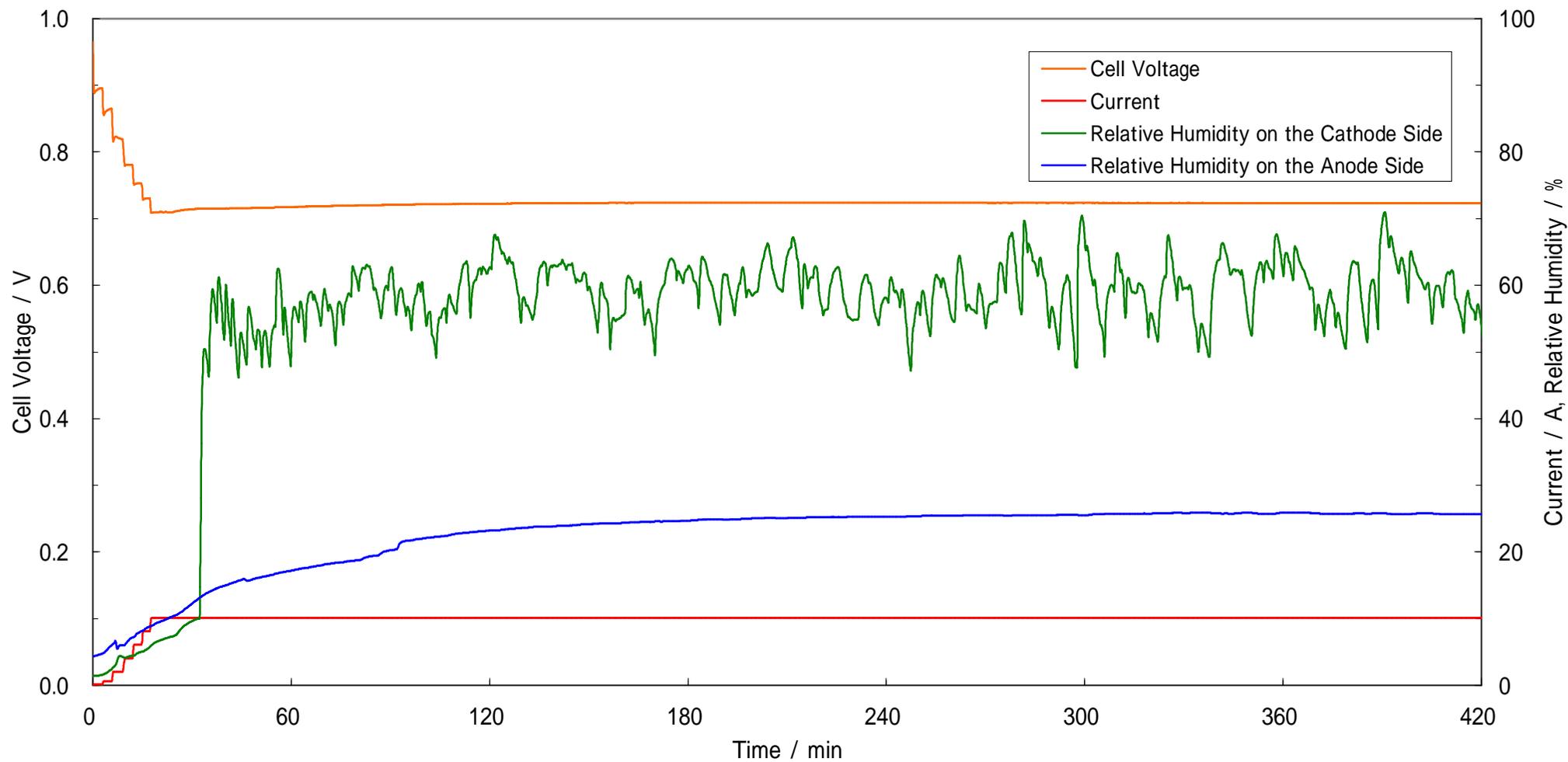


図 25 排気ガス相対湿度 (燃料電池運転温度: 45)

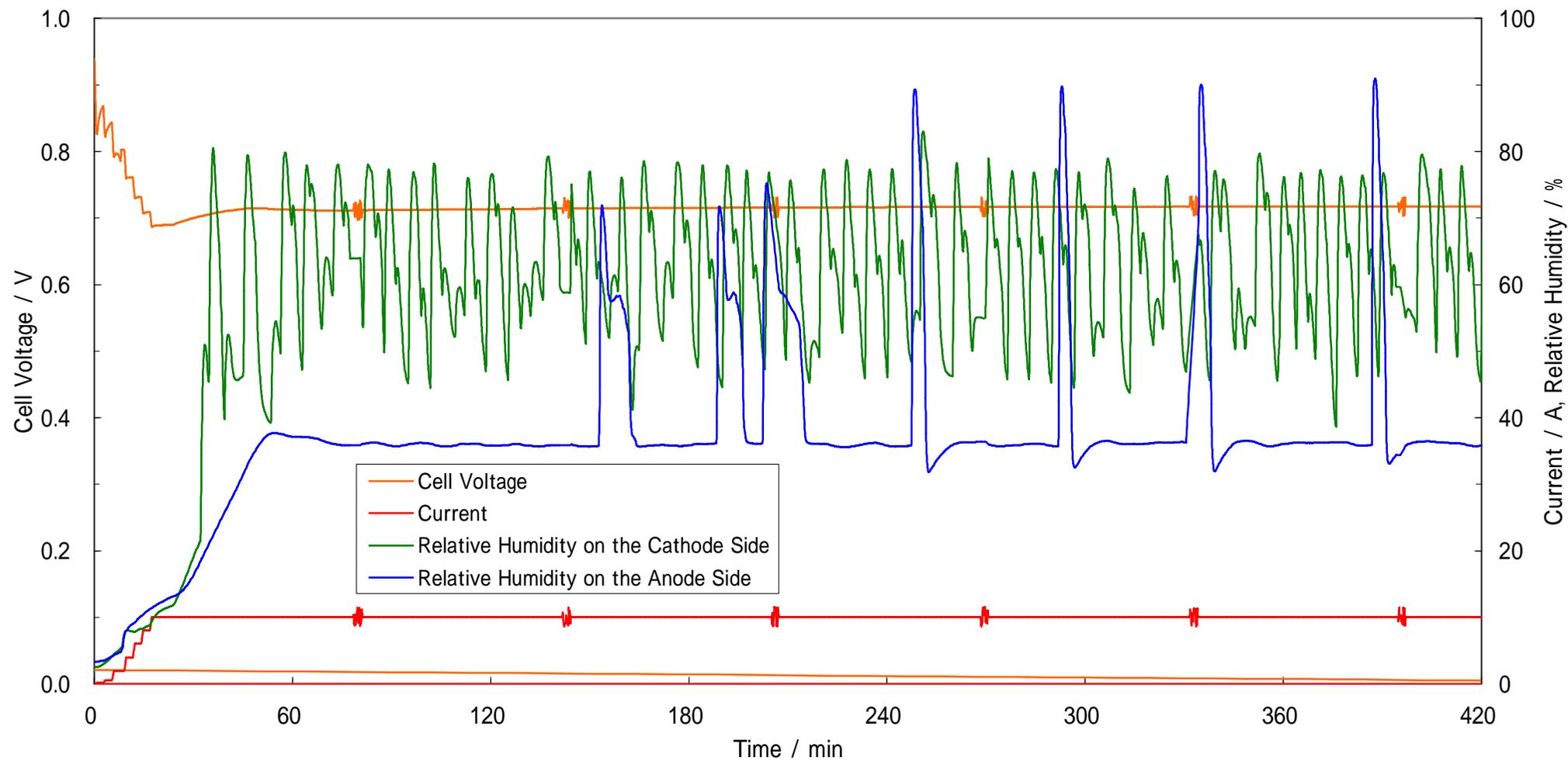


图 26 排気ガス相对湿度 (燃料電池運転温度: 50)

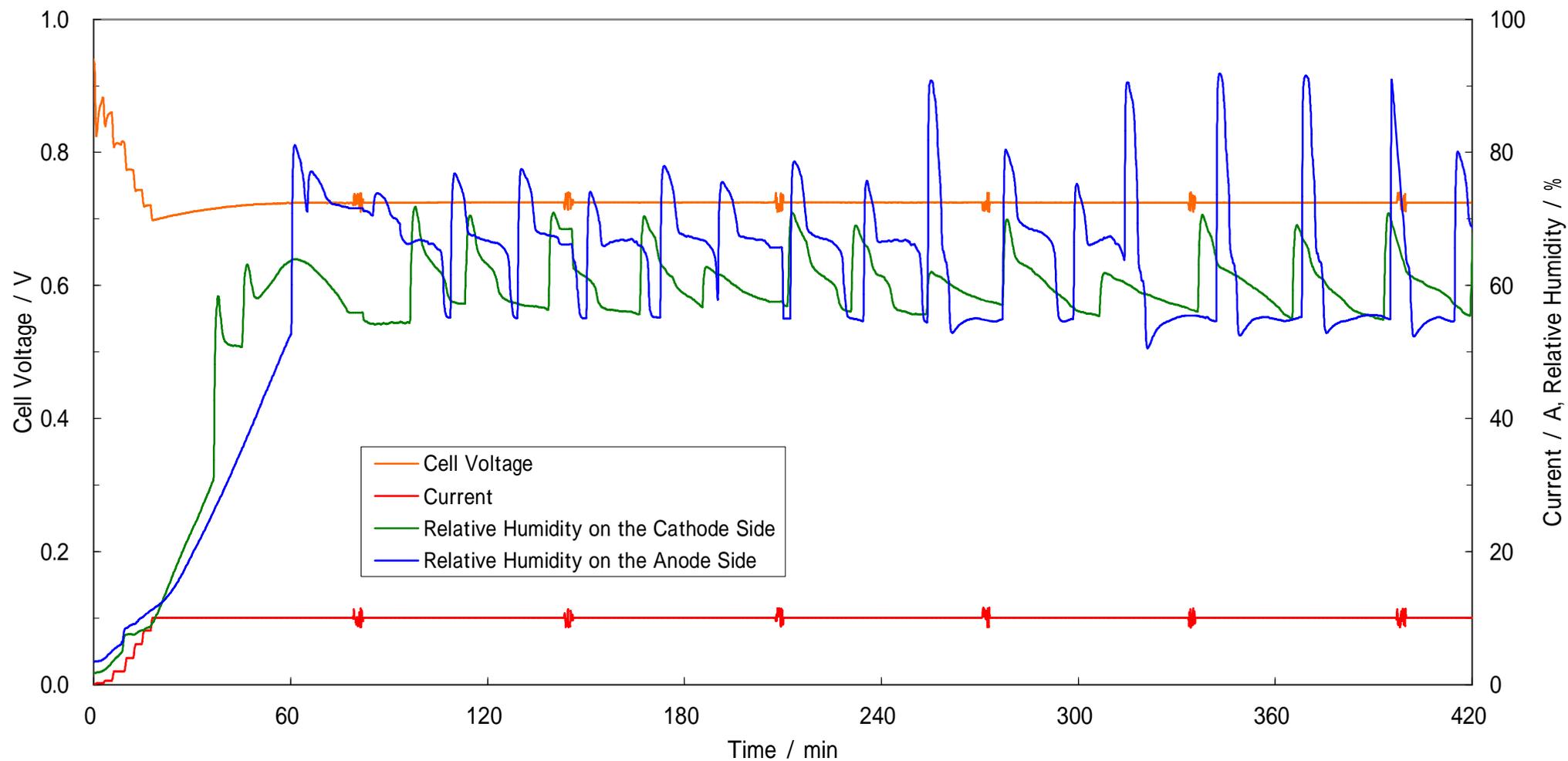


図 27 排気ガス相対湿度 (燃料電池運転温度: 60)

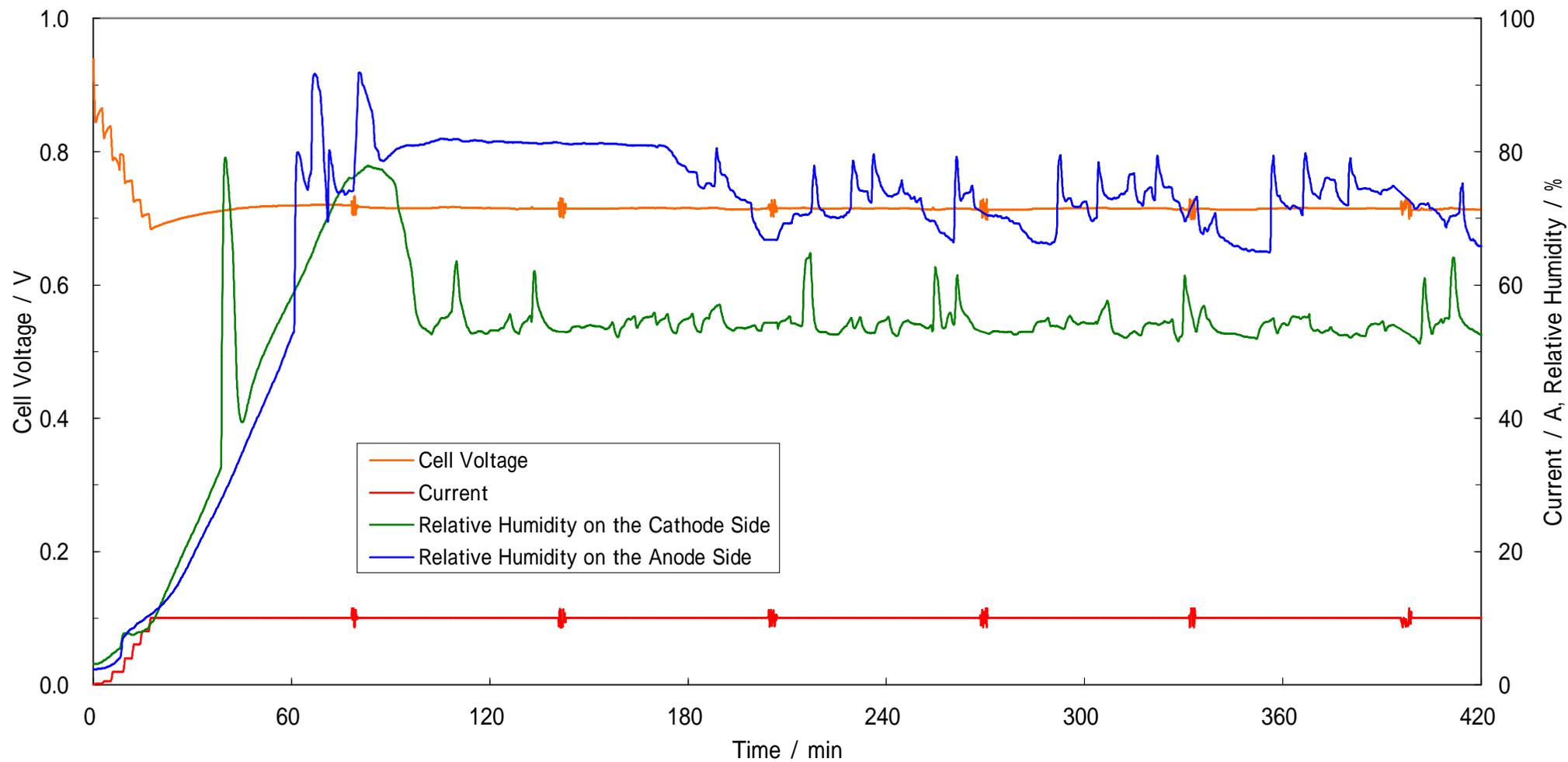


図 28 排気ガス相対湿度 (燃料電池運転温度: 70)

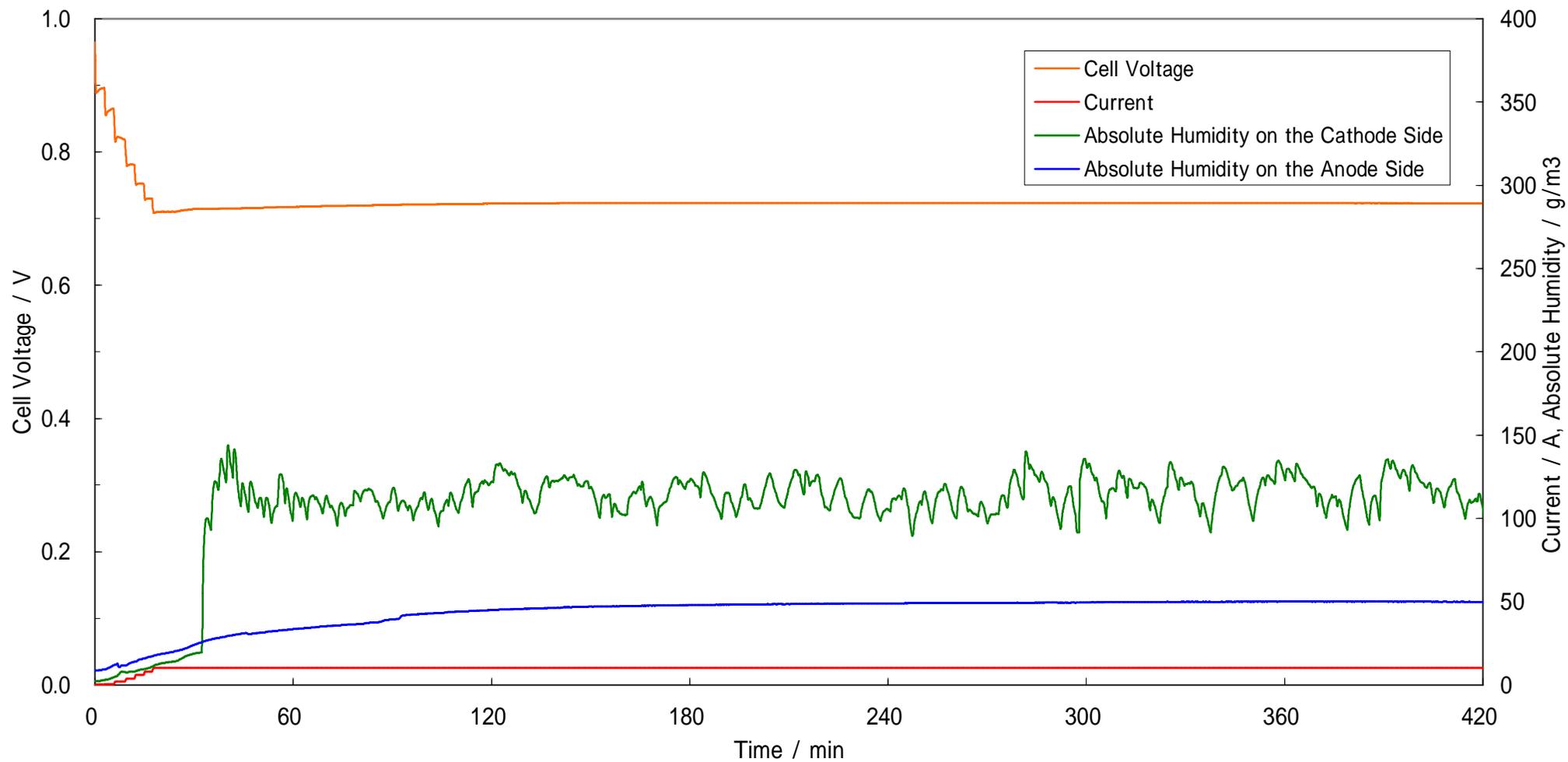


図 29 排気ガス絶対湿度（燃料電池運転温度：45℃）

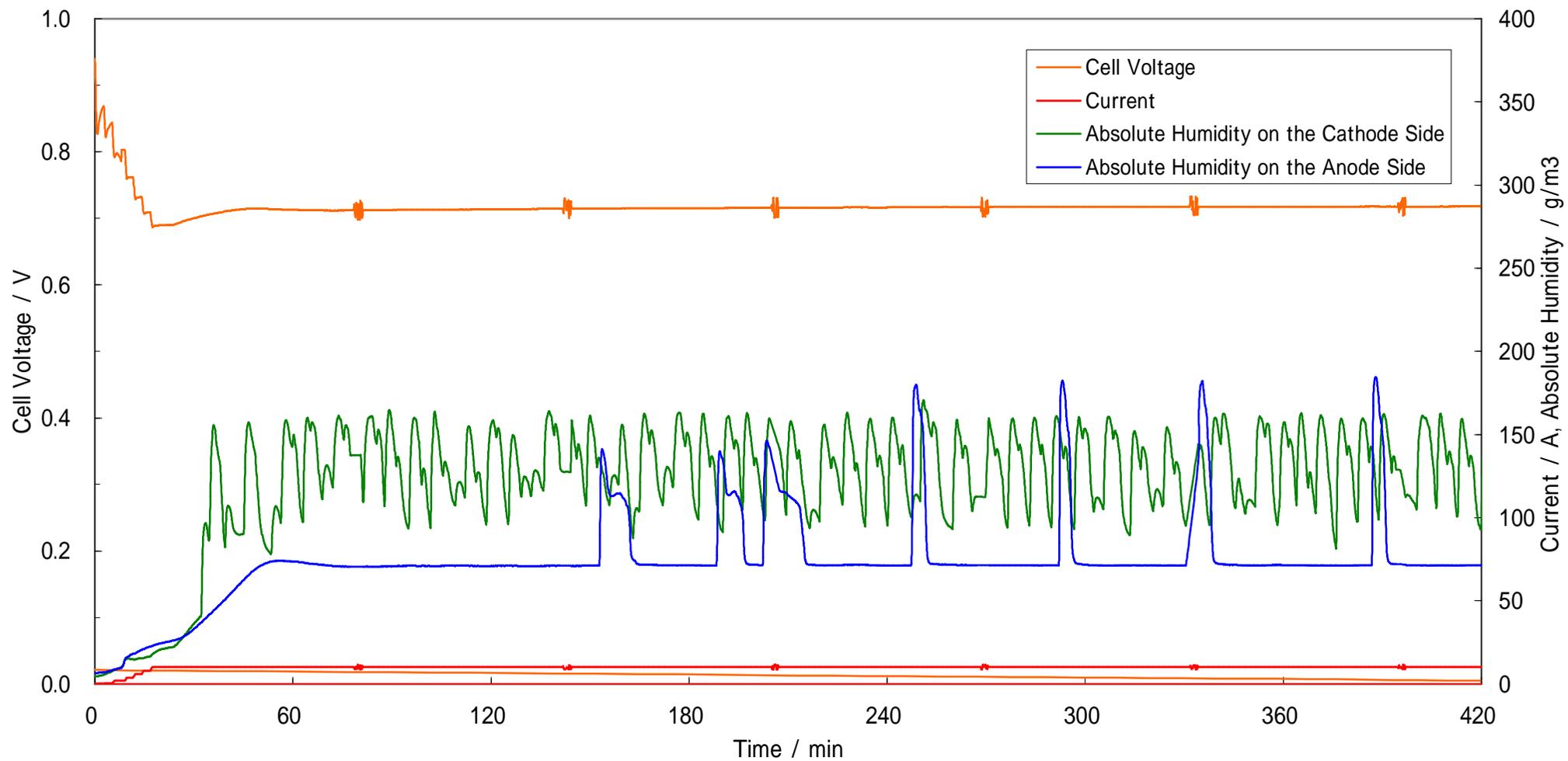


図 30 排気ガス絶対湿度（燃料電池運転温度：50 ）

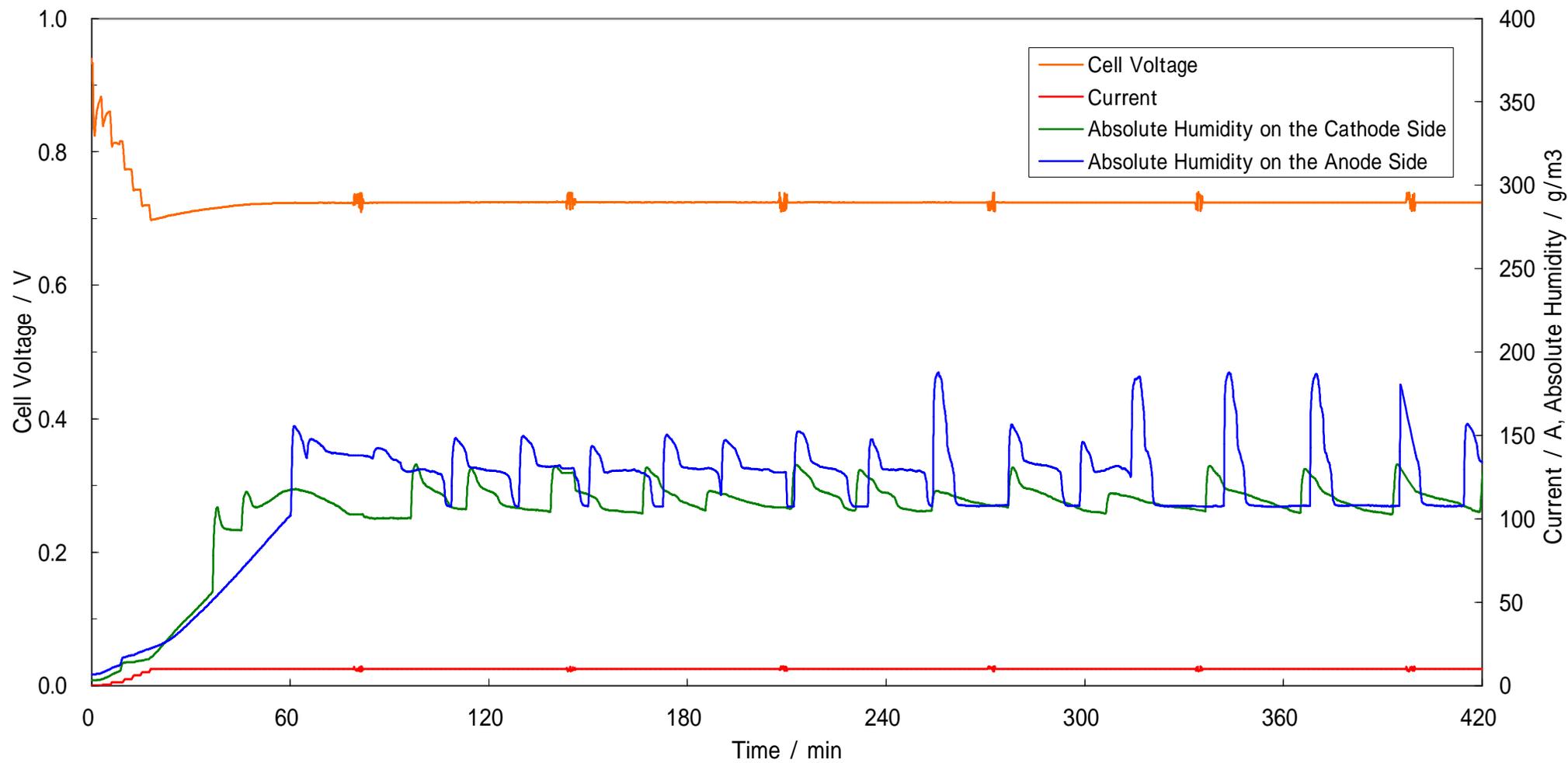


図 31 排気ガス絶対湿度 (燃料電池運転温度: 60)

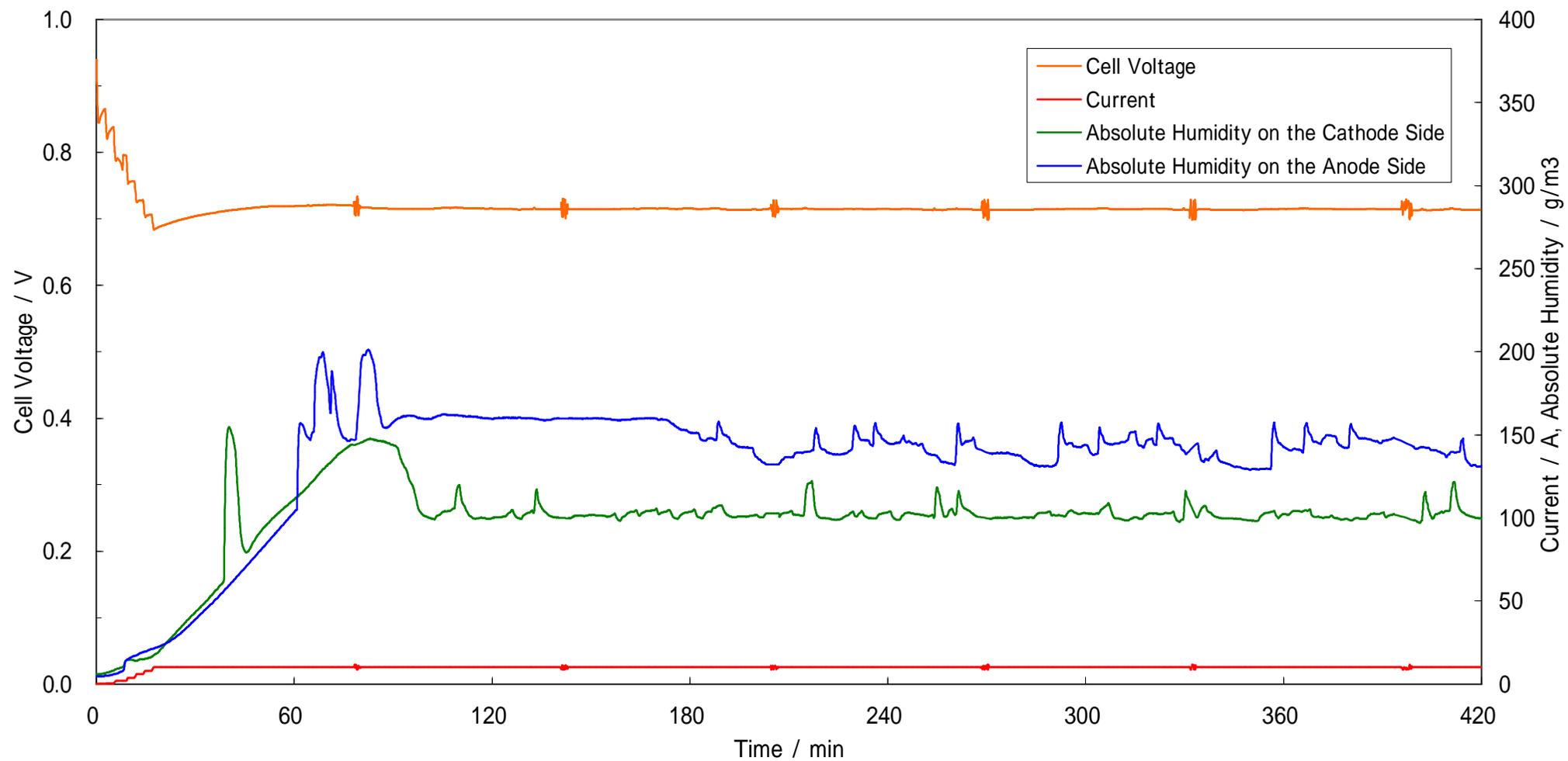


图 32 排气ガス絶対湿度（燃料電池運転温度：70 ）

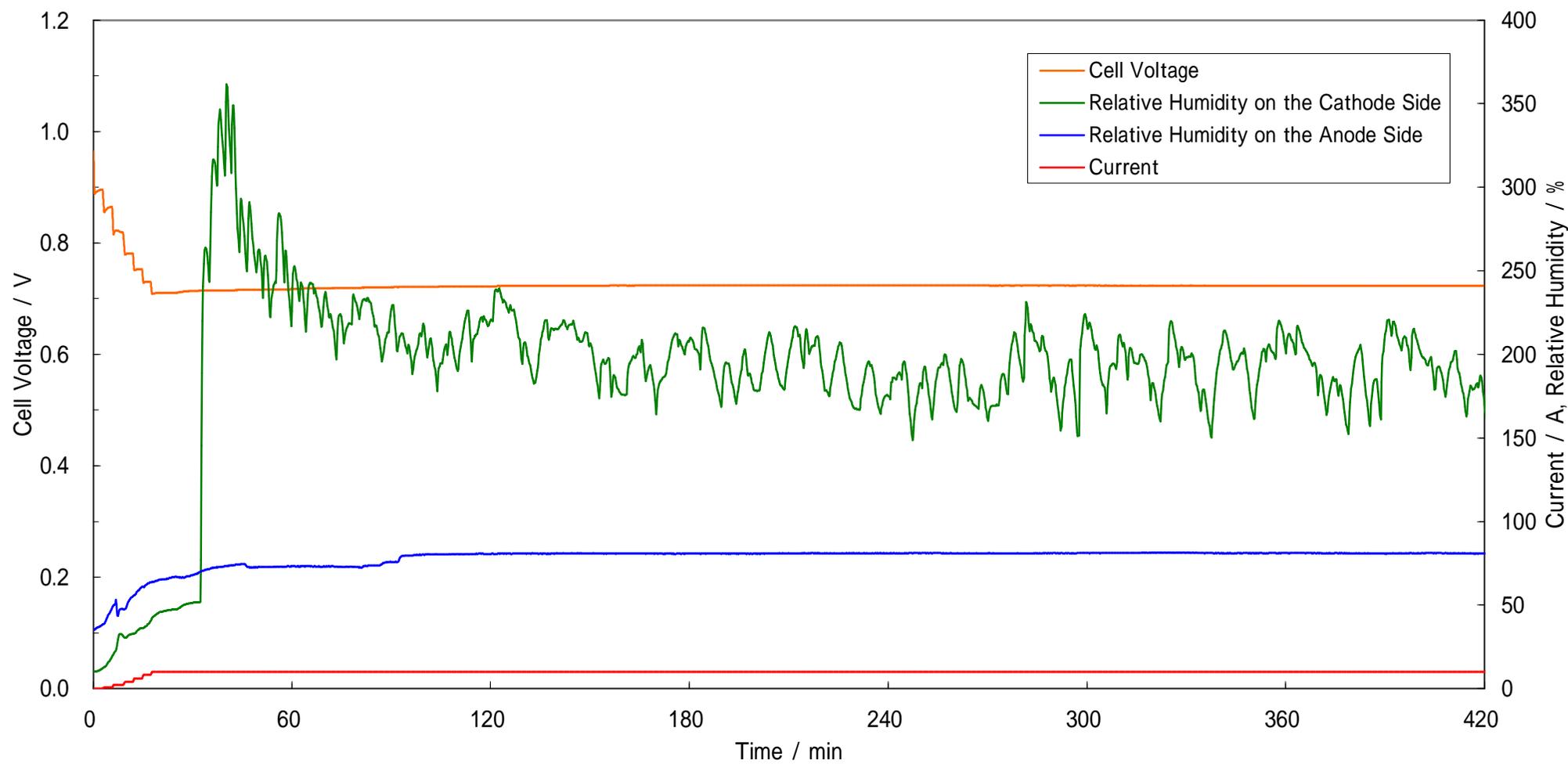


图 33 燃料電池相对湿度 (燃料電池運転温度：45)

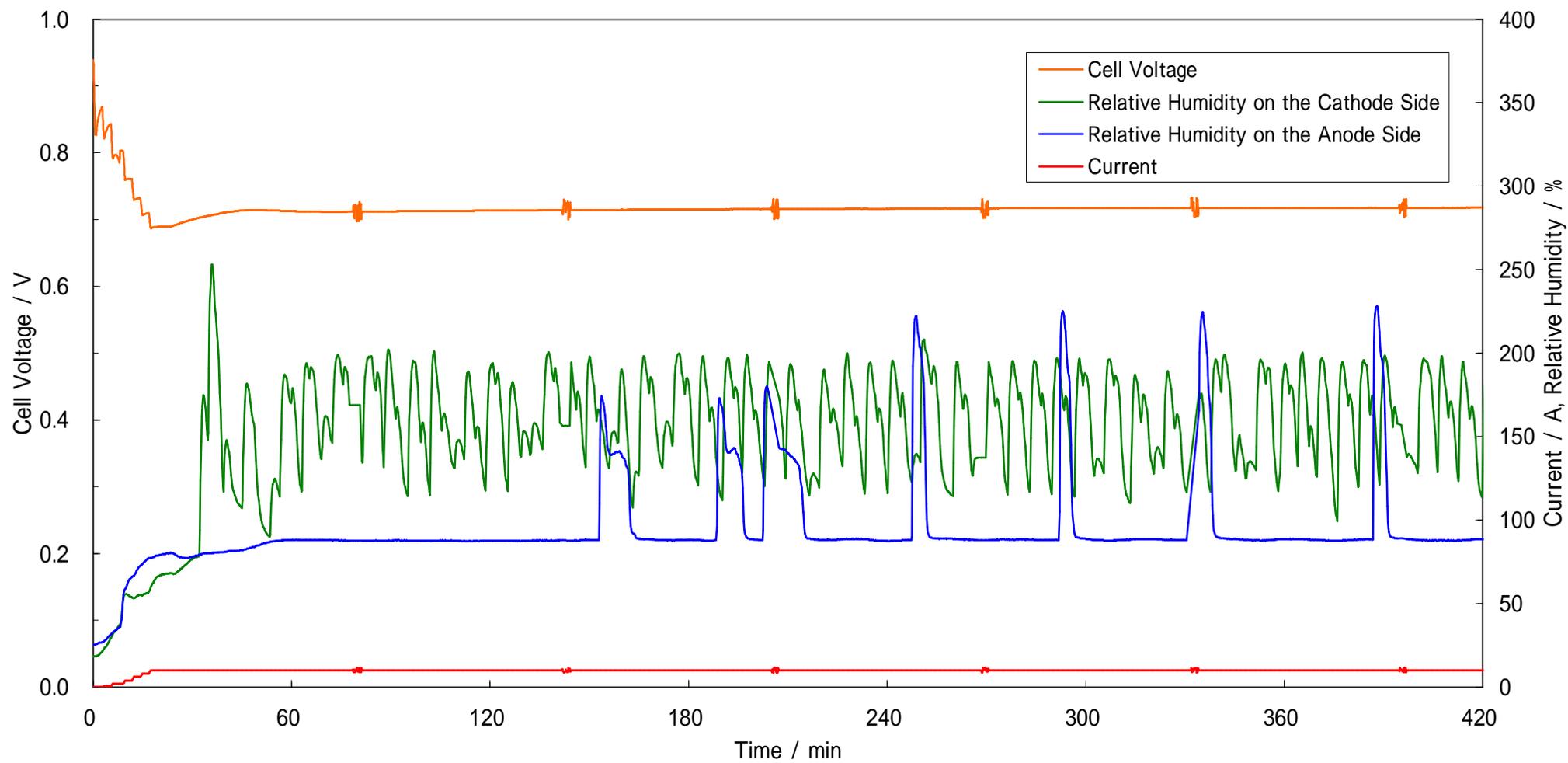


图 34 燃料電池相对湿度 (燃料電池運転温度 : 50)

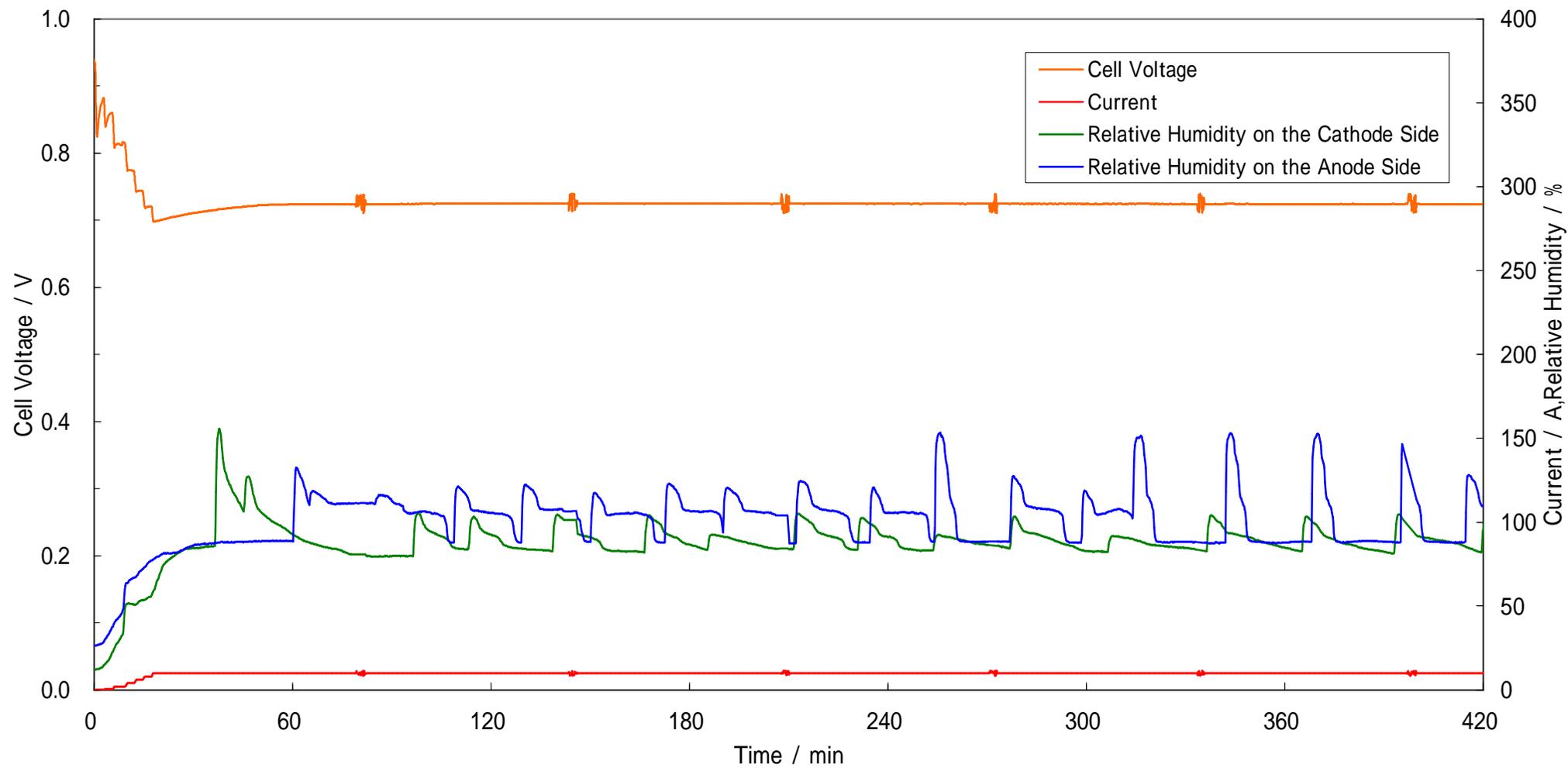


图 35 燃料電池相对湿度 (燃料電池運転温度 : 60)

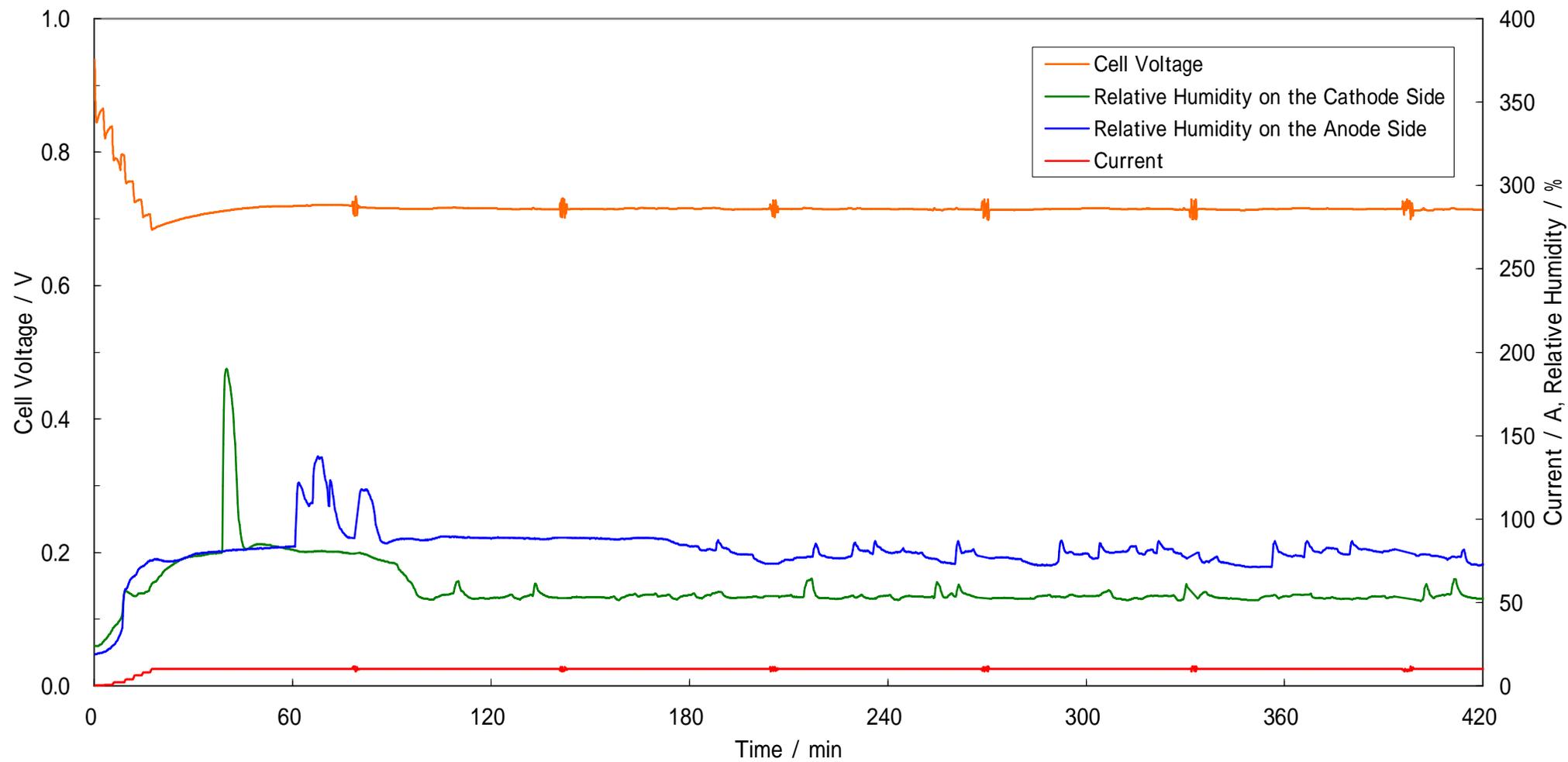


图 36 燃料電池相对湿度 (燃料電池運転温度 : 70)

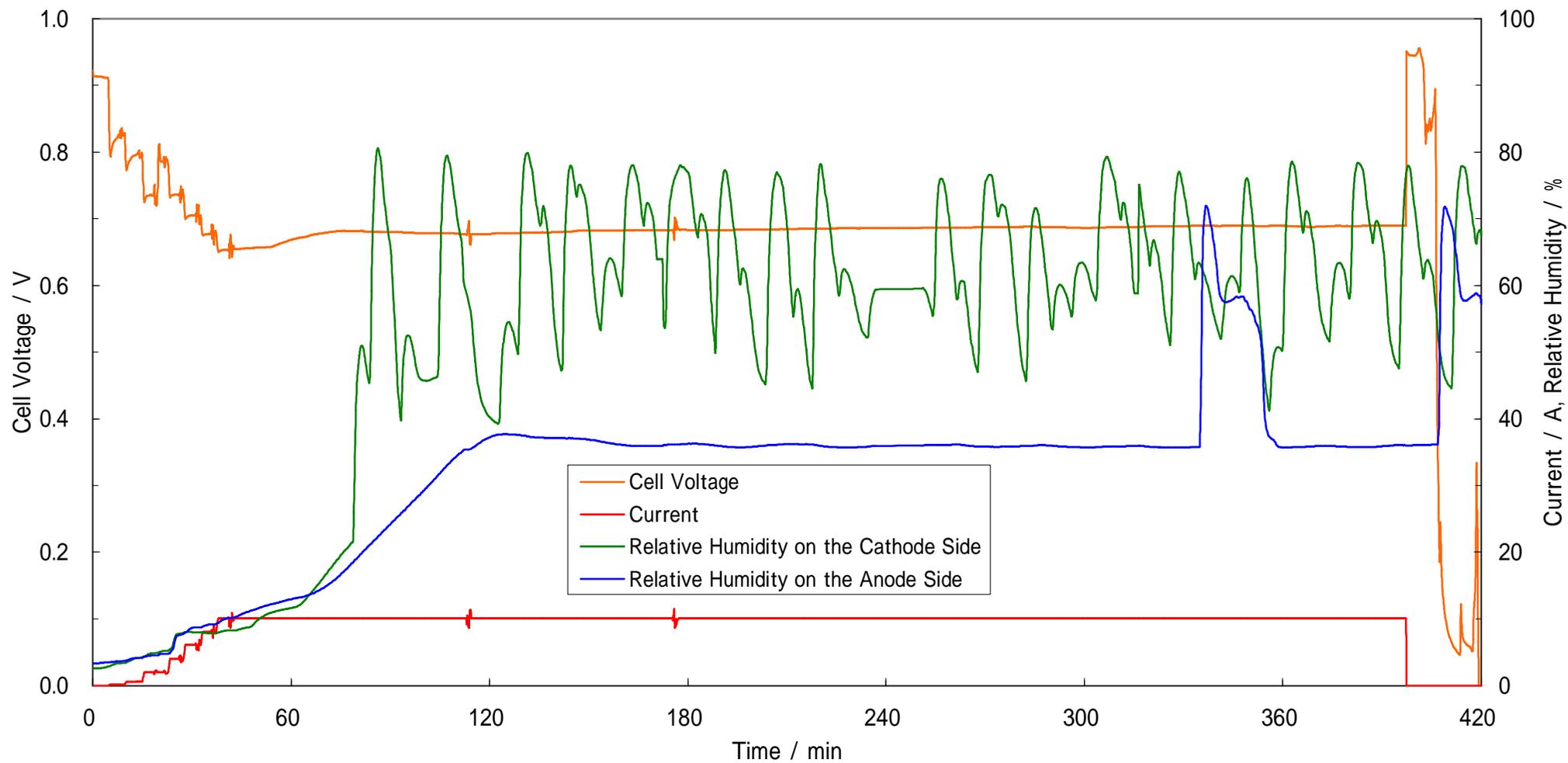


図 37 排気ガス相対湿度 (50 ,N2:50%)

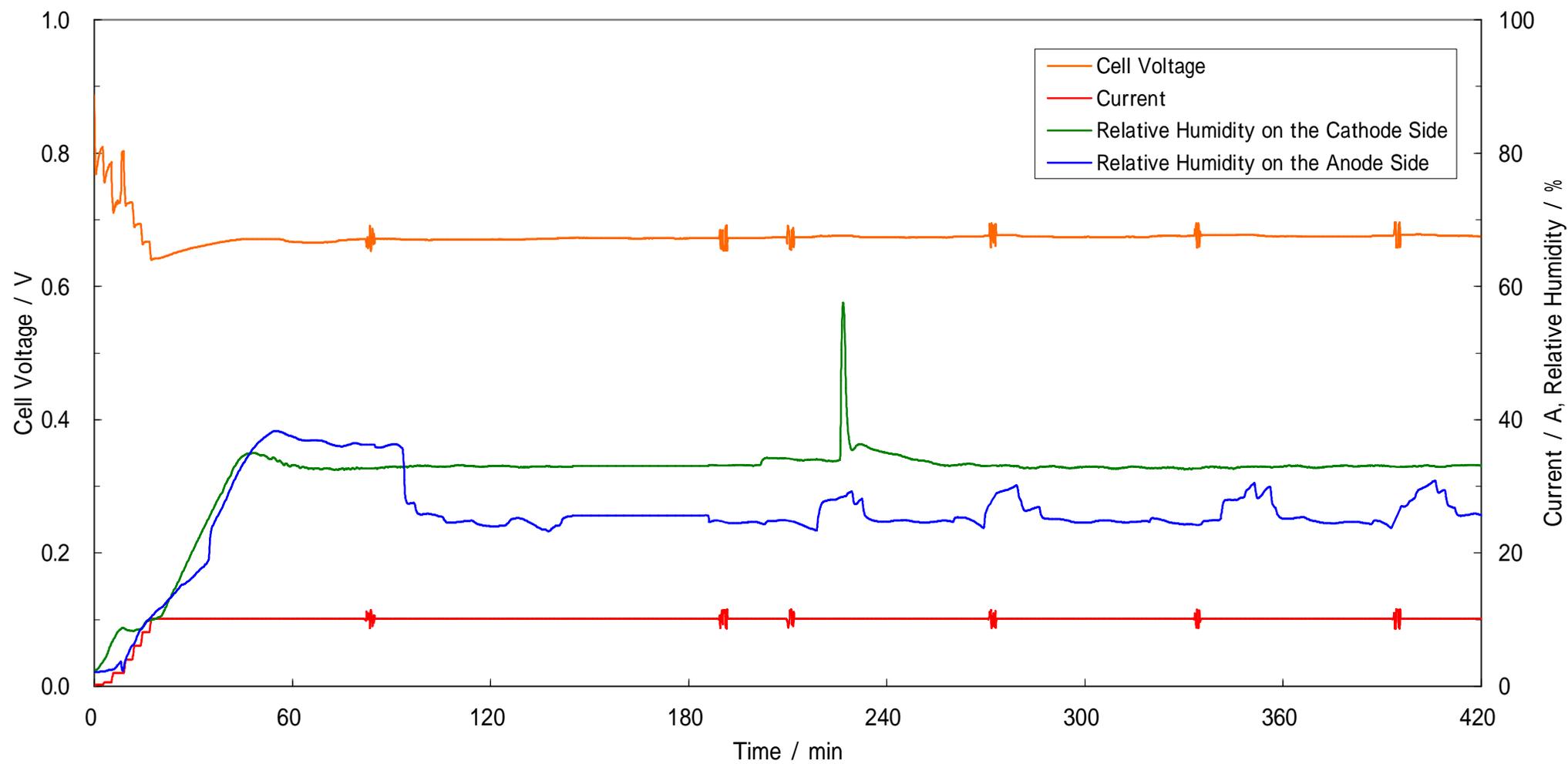


図 38 排気ガス相対湿度 (50 ,N2 : 60%)

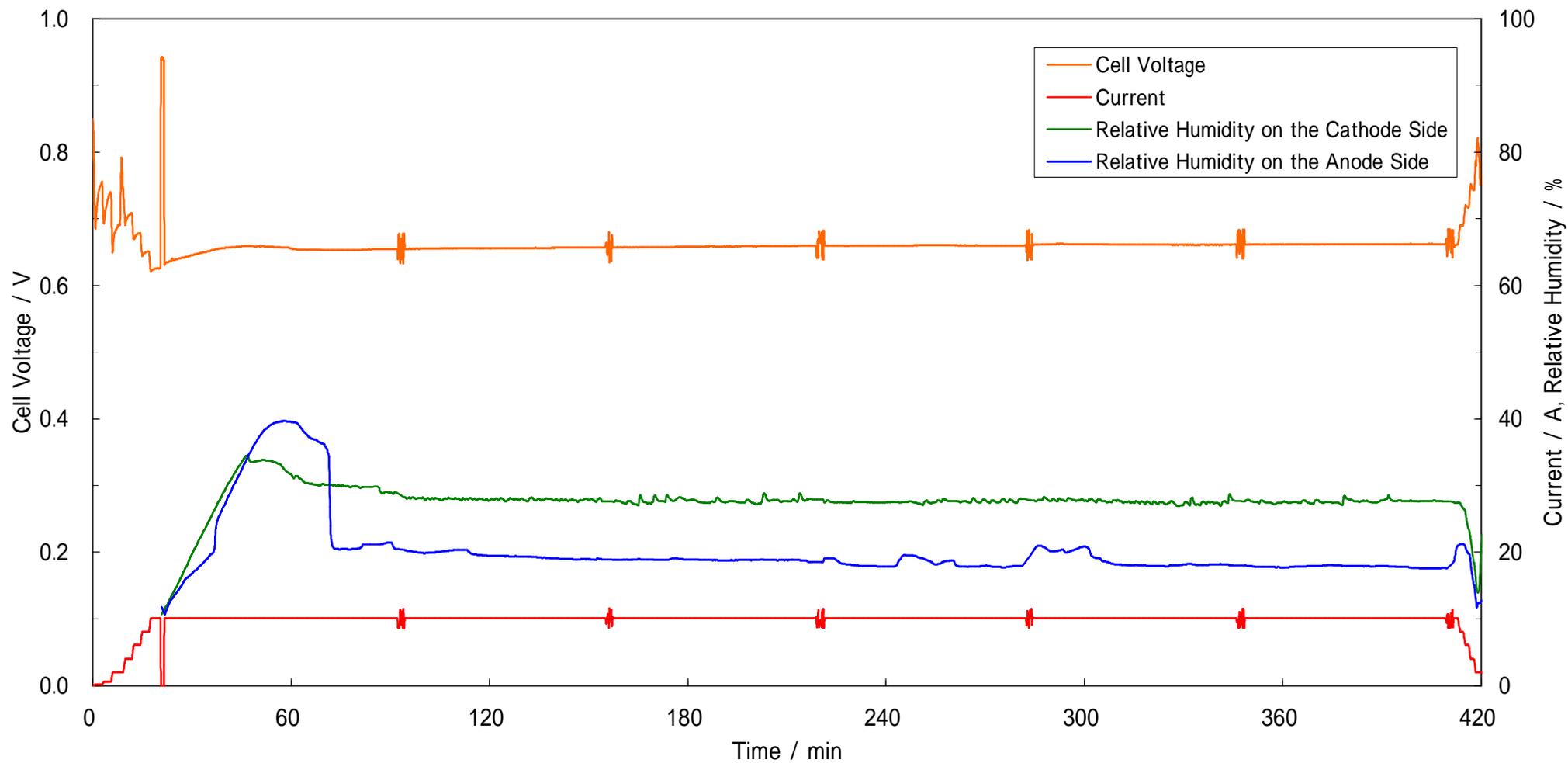


図 39 排気ガス相対湿度 (50 ,N2 : 70%)

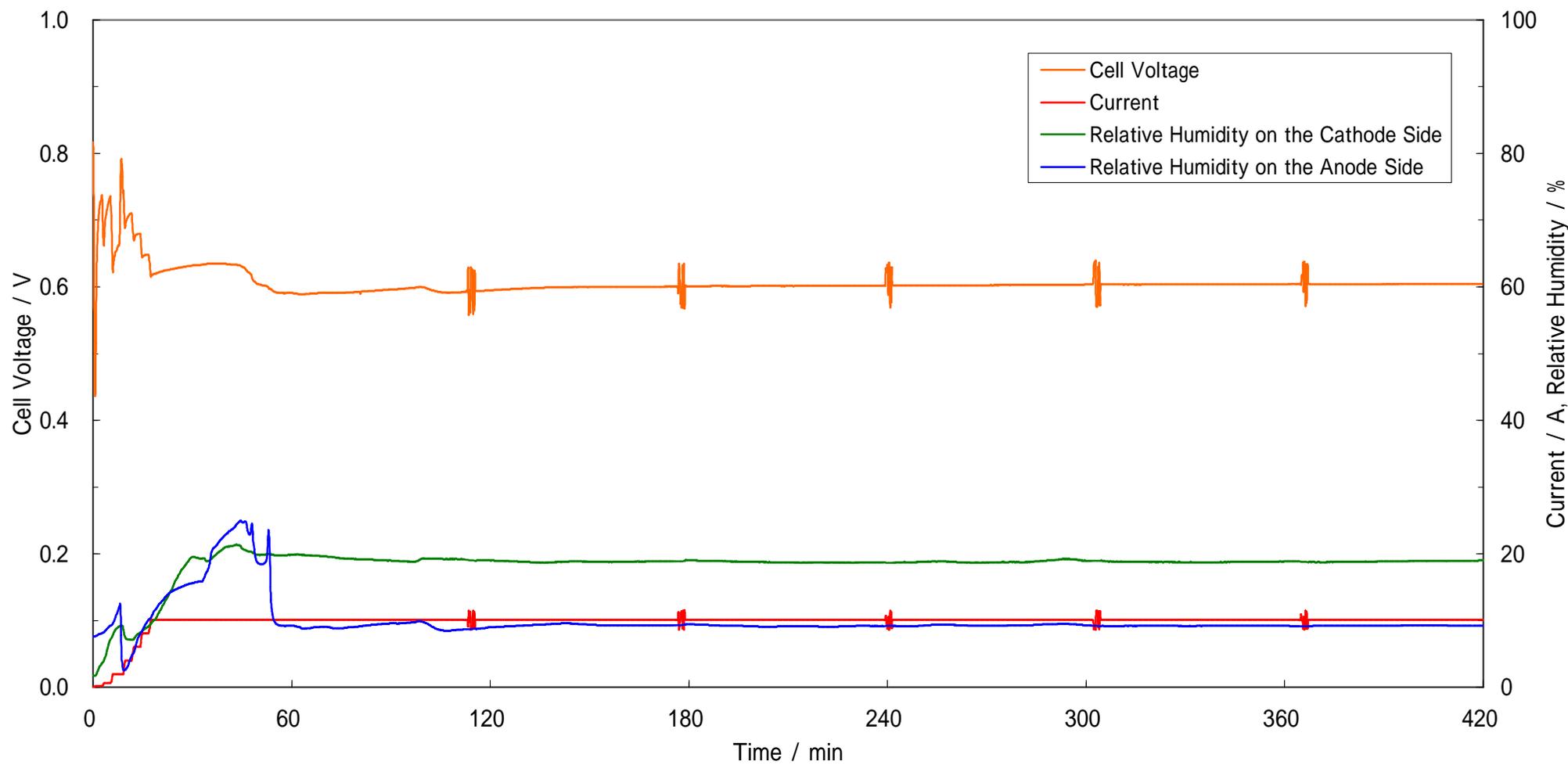


図 40 排気ガス相対湿度 (50 °C, N2 : 80%)

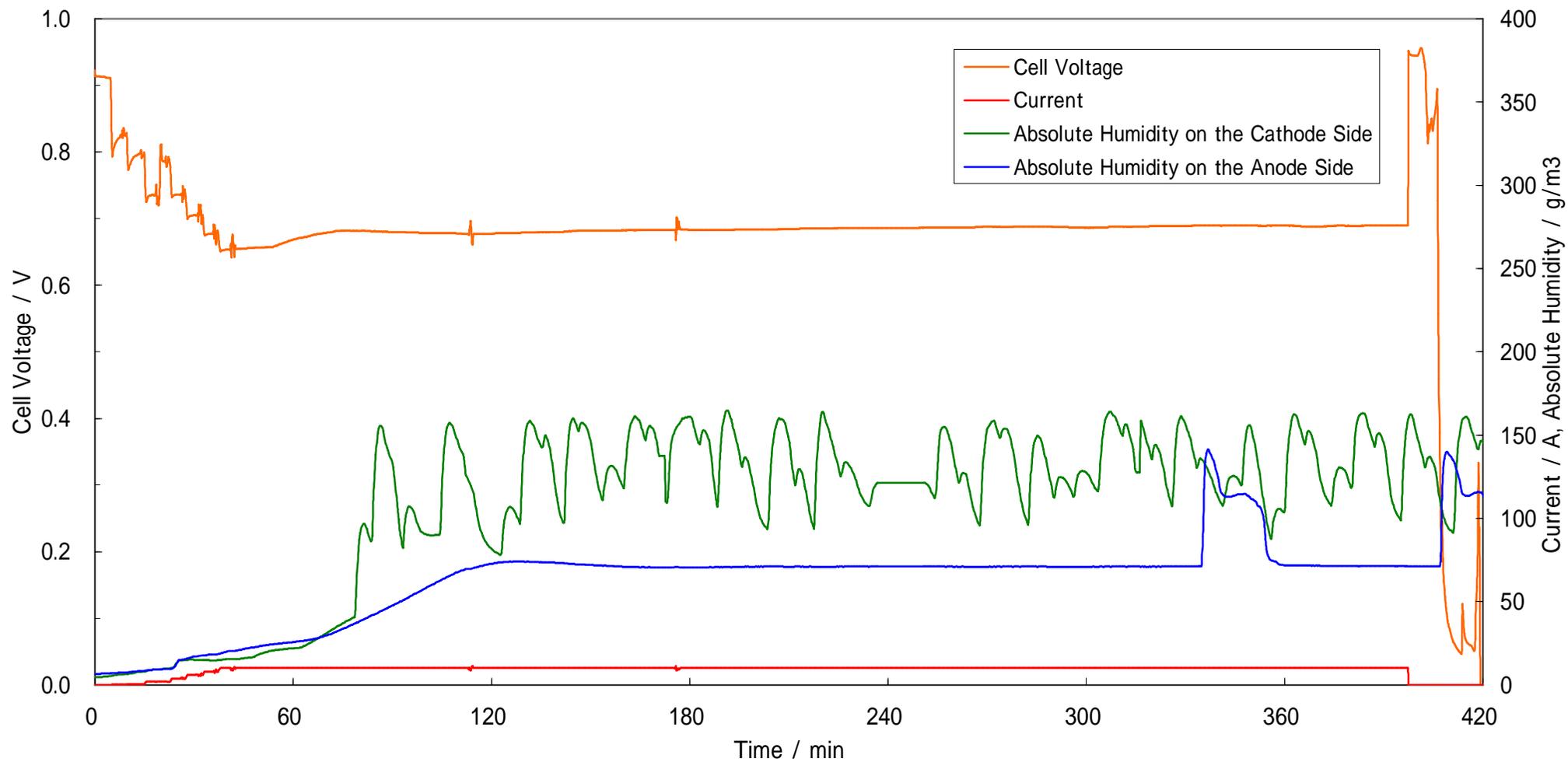


図 41 排気ガス絶対湿度 (50 ,N2 : 50%)

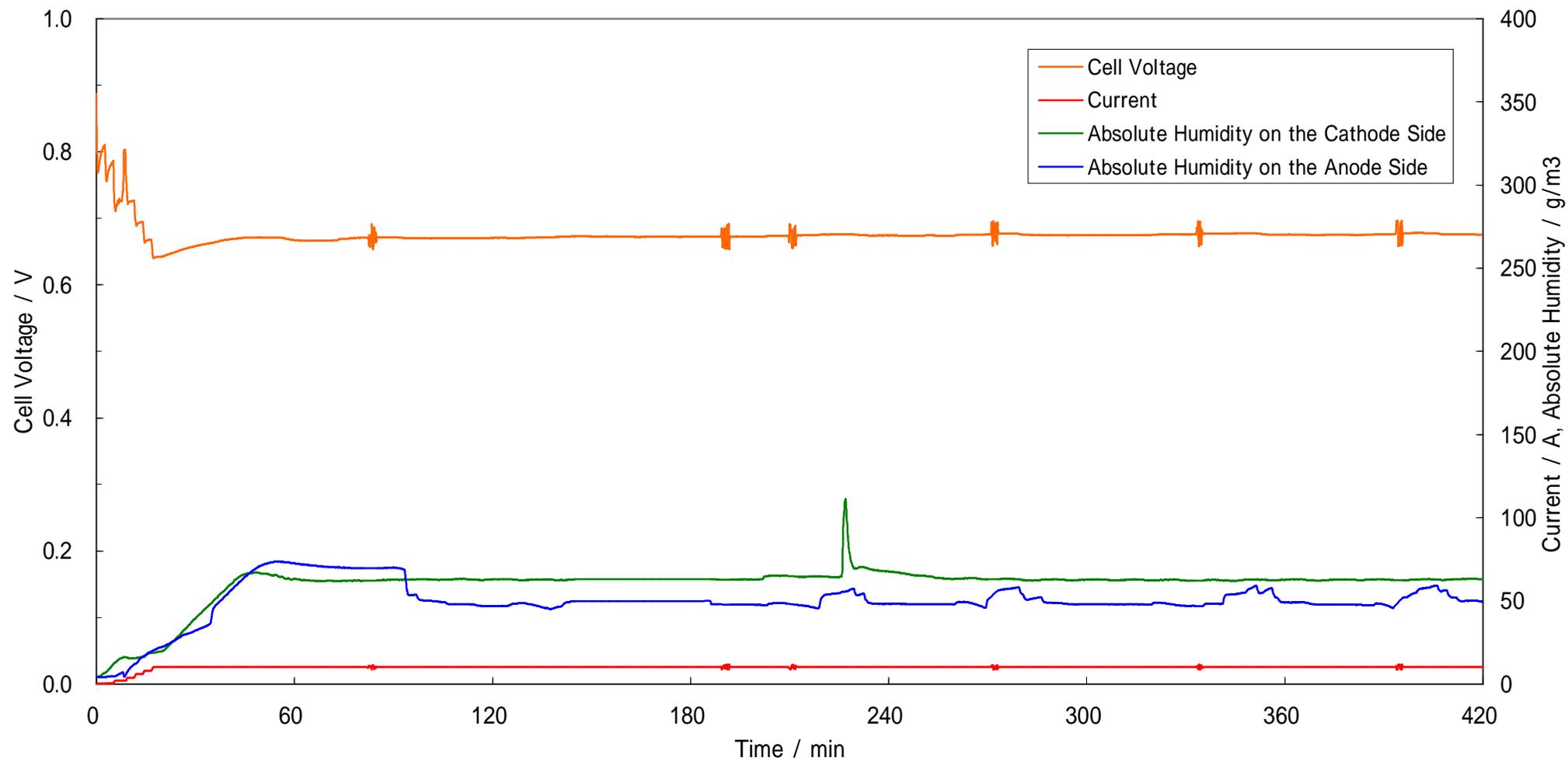


図 42 排気ガス絶対湿度 (50 ,N2 : 60%)

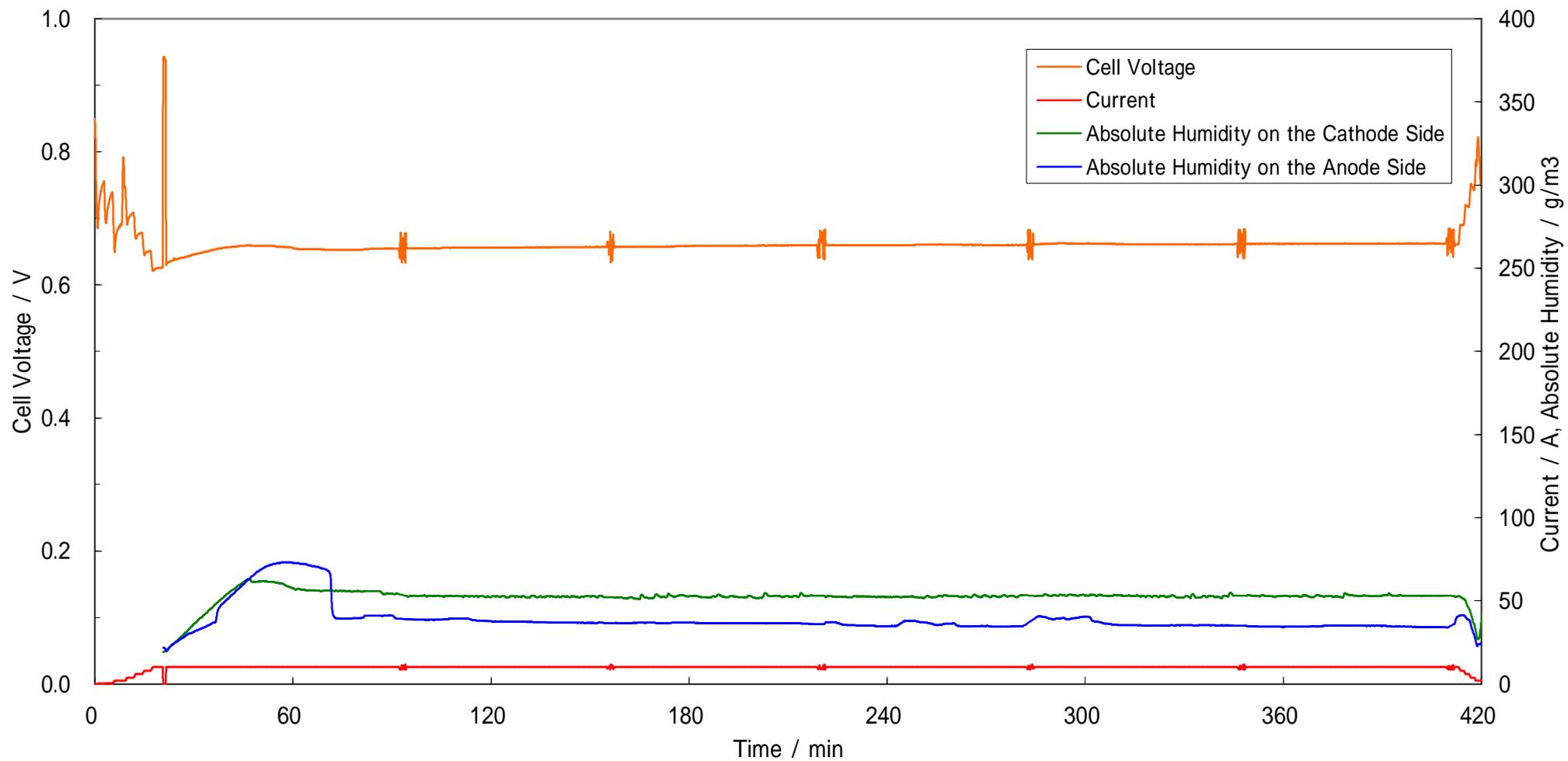


図 43 排気ガス絶対湿度 (50 ,N2 : 70%)

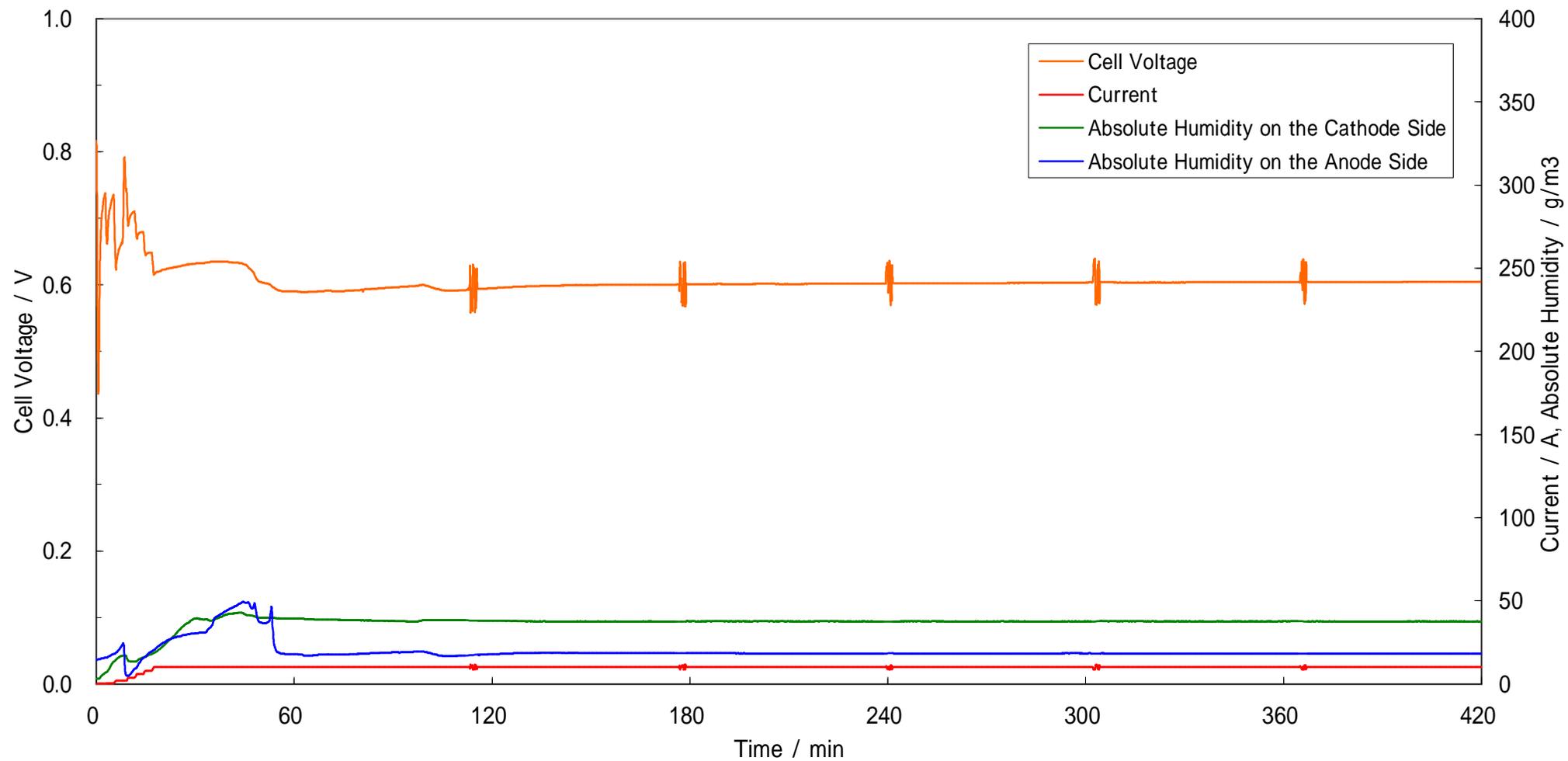


図 44 排気ガス絶対湿度 (50 ℃ , N₂ : 80%)

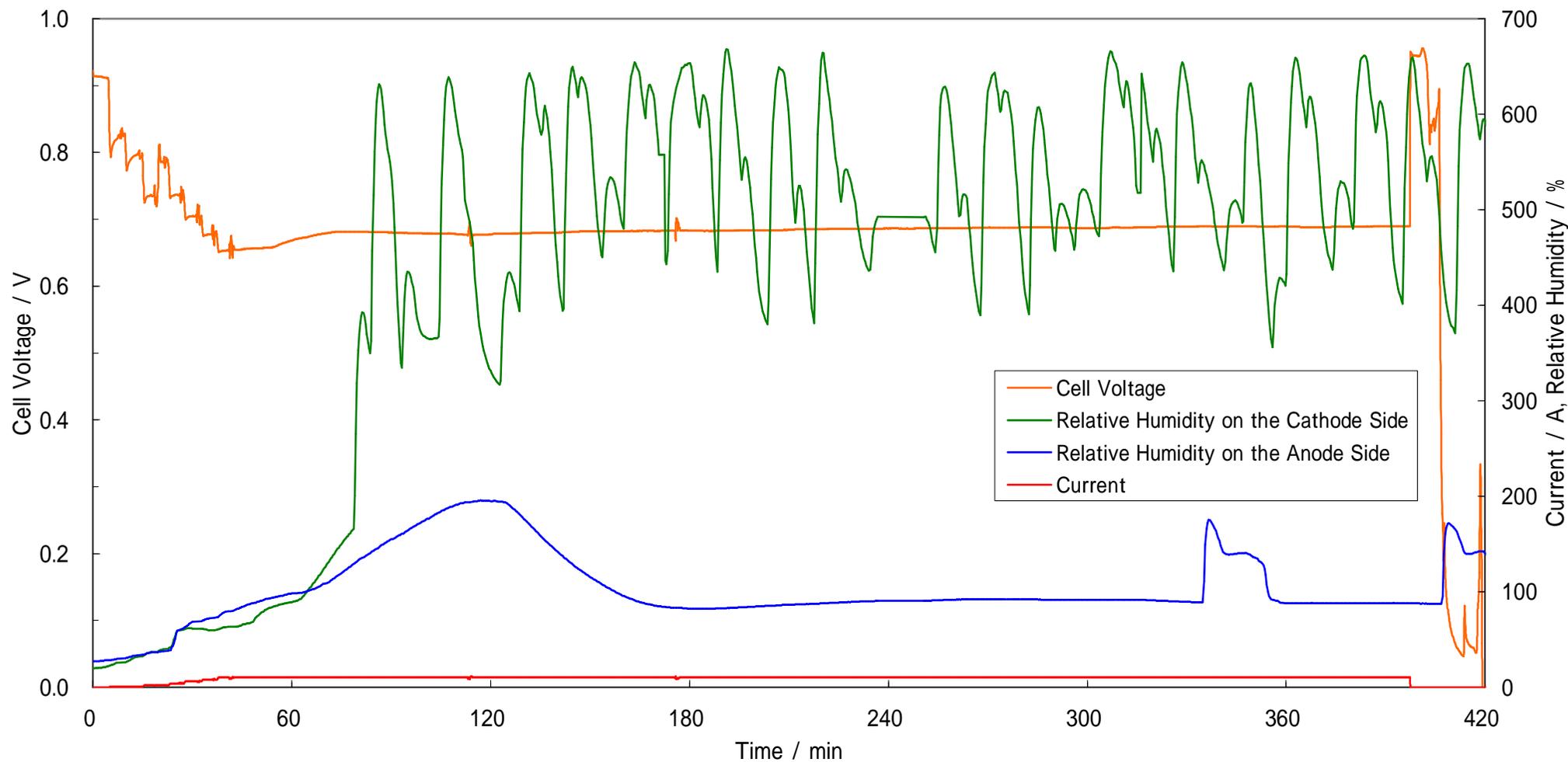


图 45 燃料電池相对湿度 (50 ,N2 : 50%)

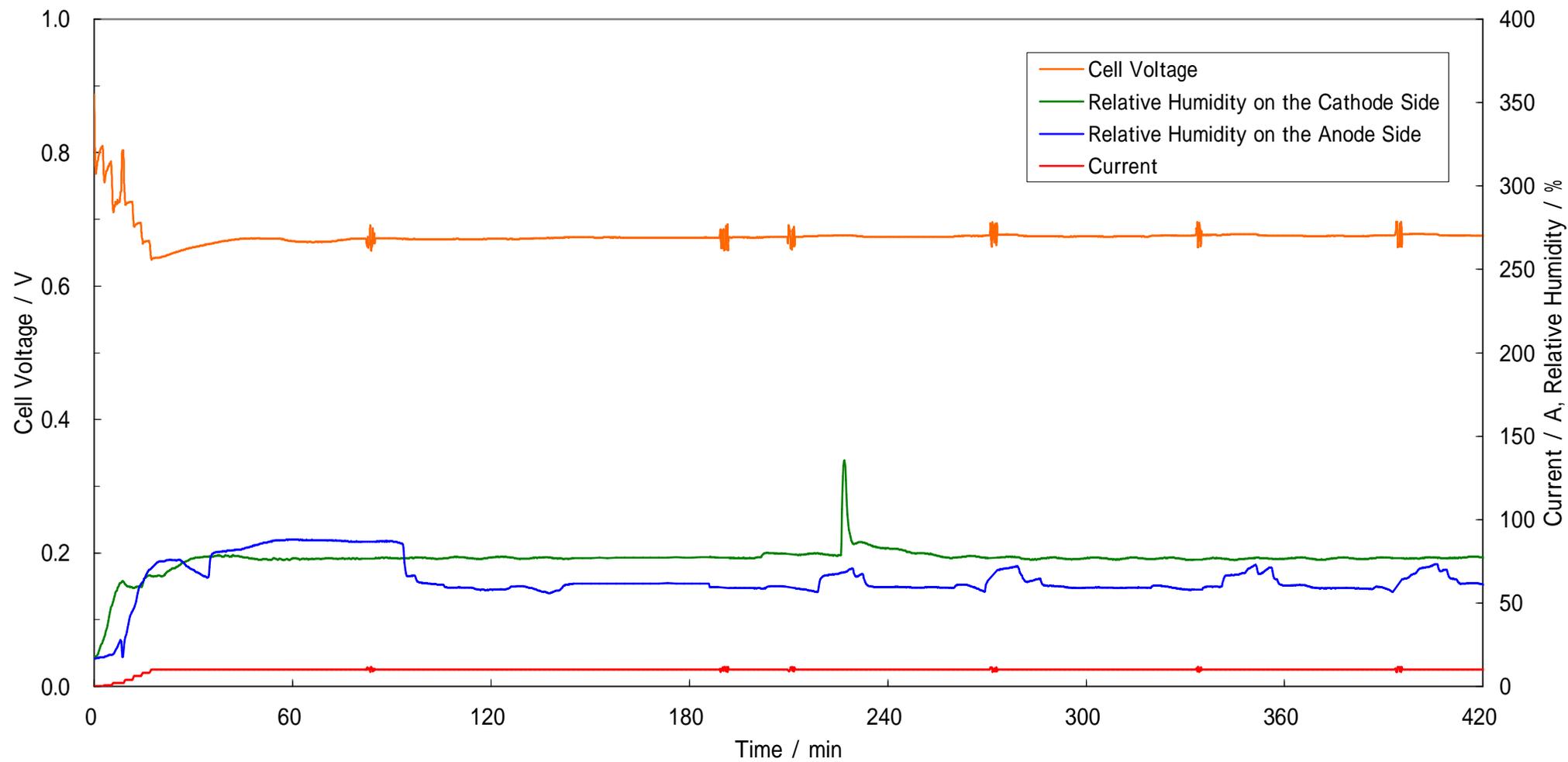


图 46 燃料電池内部相对湿度 (50 ,N2 : 60%)

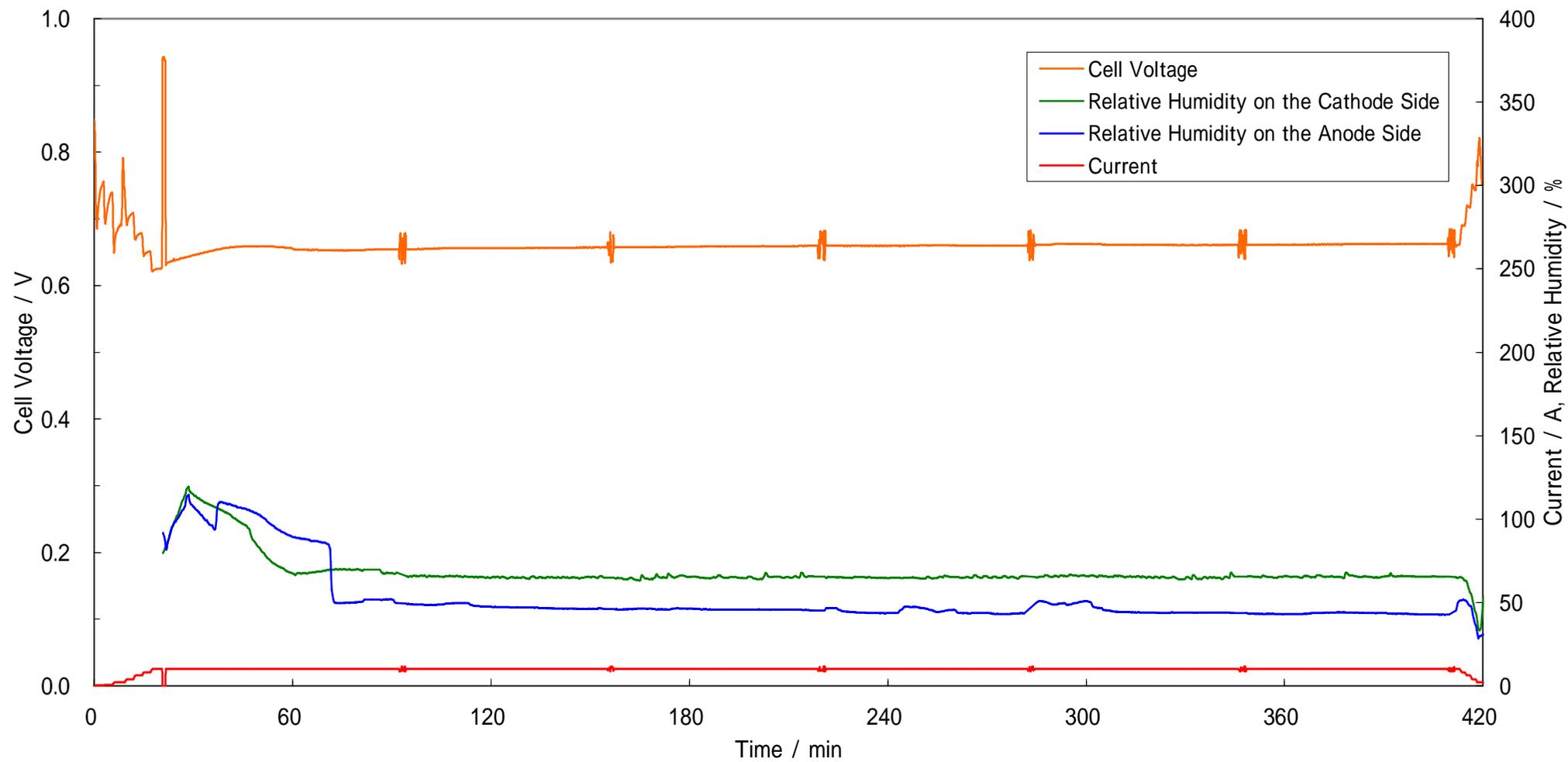


图 47 燃料電池内部相对湿度 (50 ,N2 : 70%)

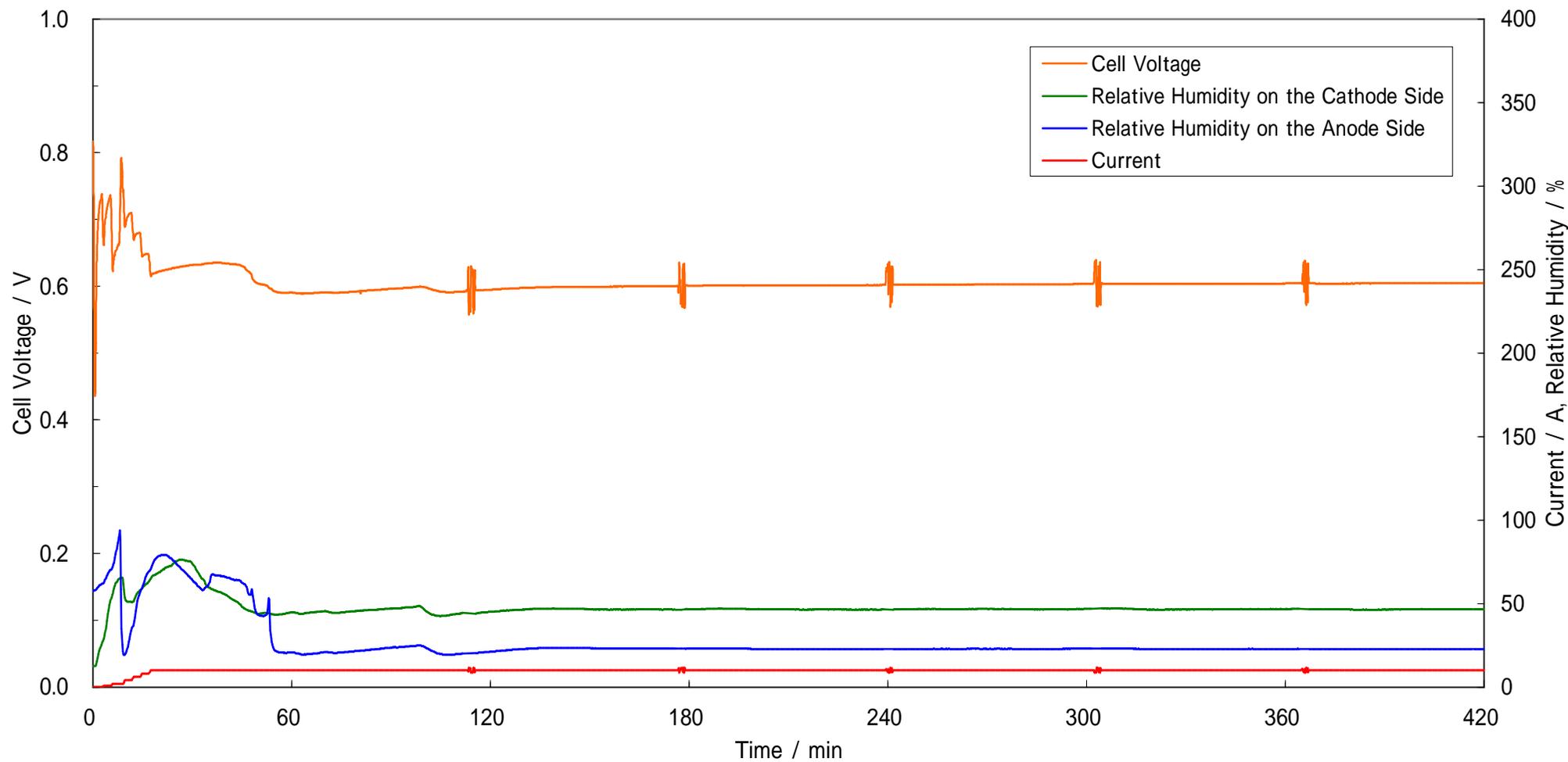


图 48 燃料電池内部相对湿度 (50 ,N2 : 80%)

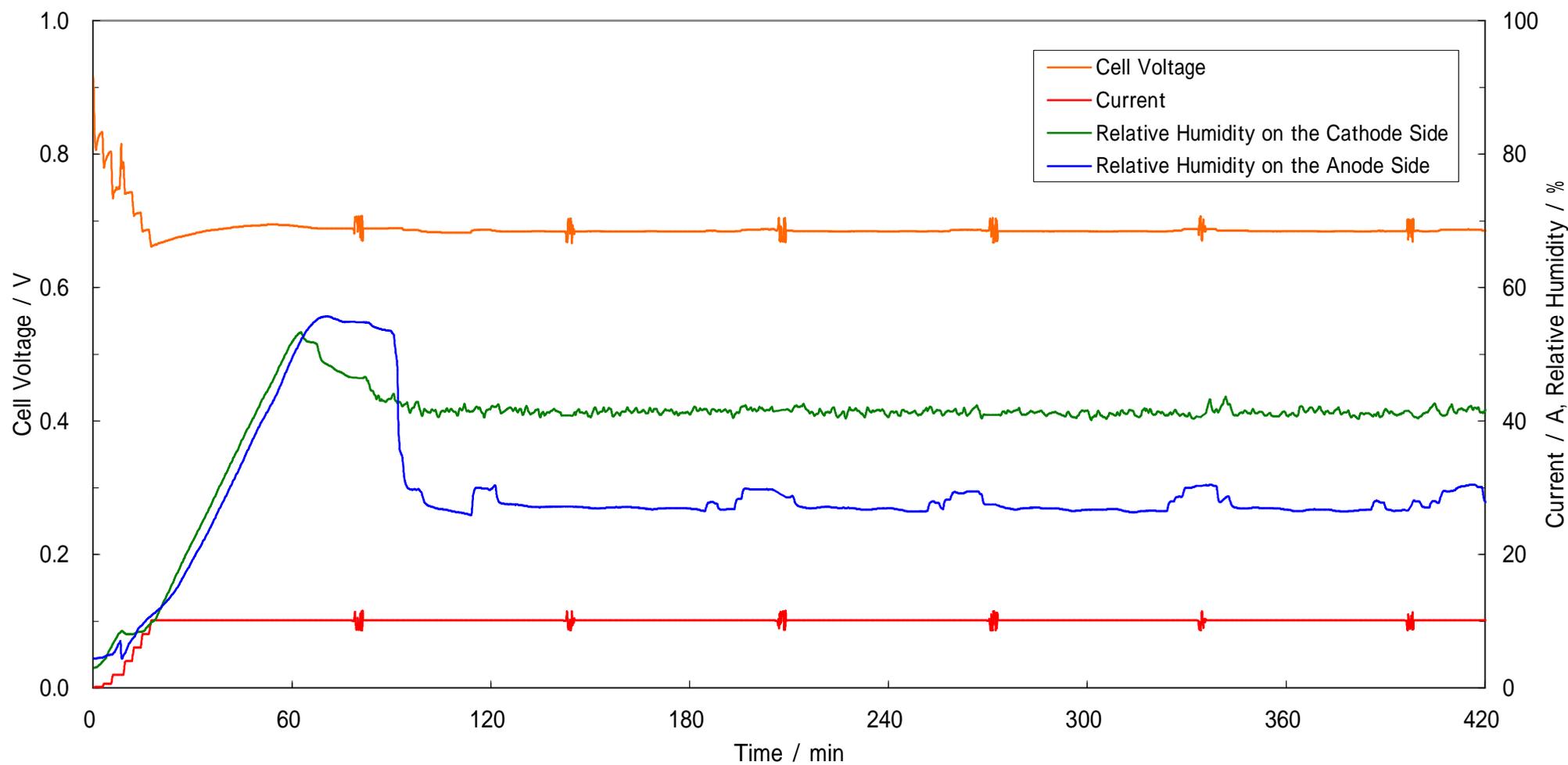


図 49 排気ガス相対湿度 (60 ,N2 : 50%)

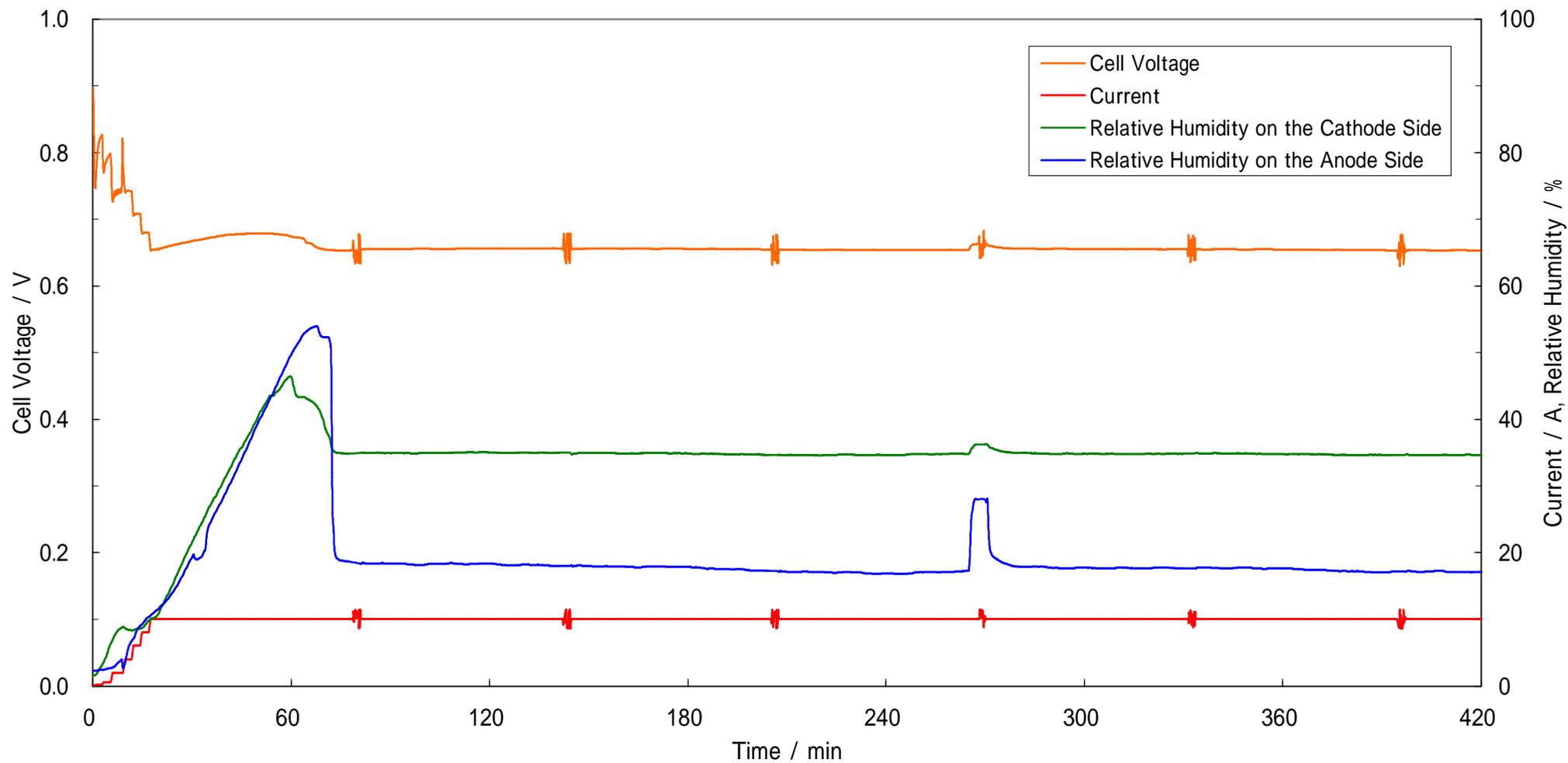


図 50 排気ガス相対湿度 (60 ,N2 : 60%)

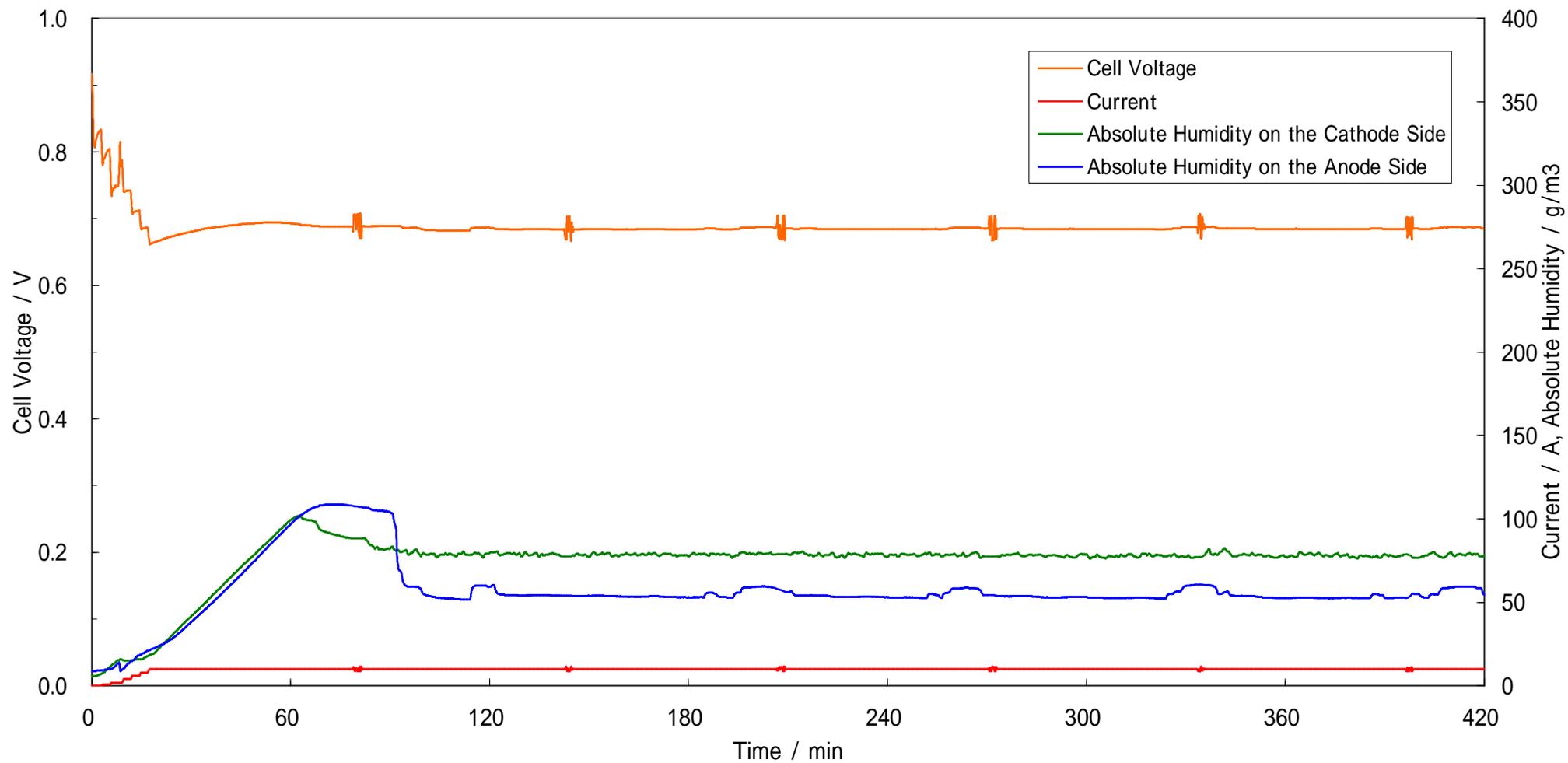


図 51 排気ガス絶対湿度 (60 ,N2 : 50%)

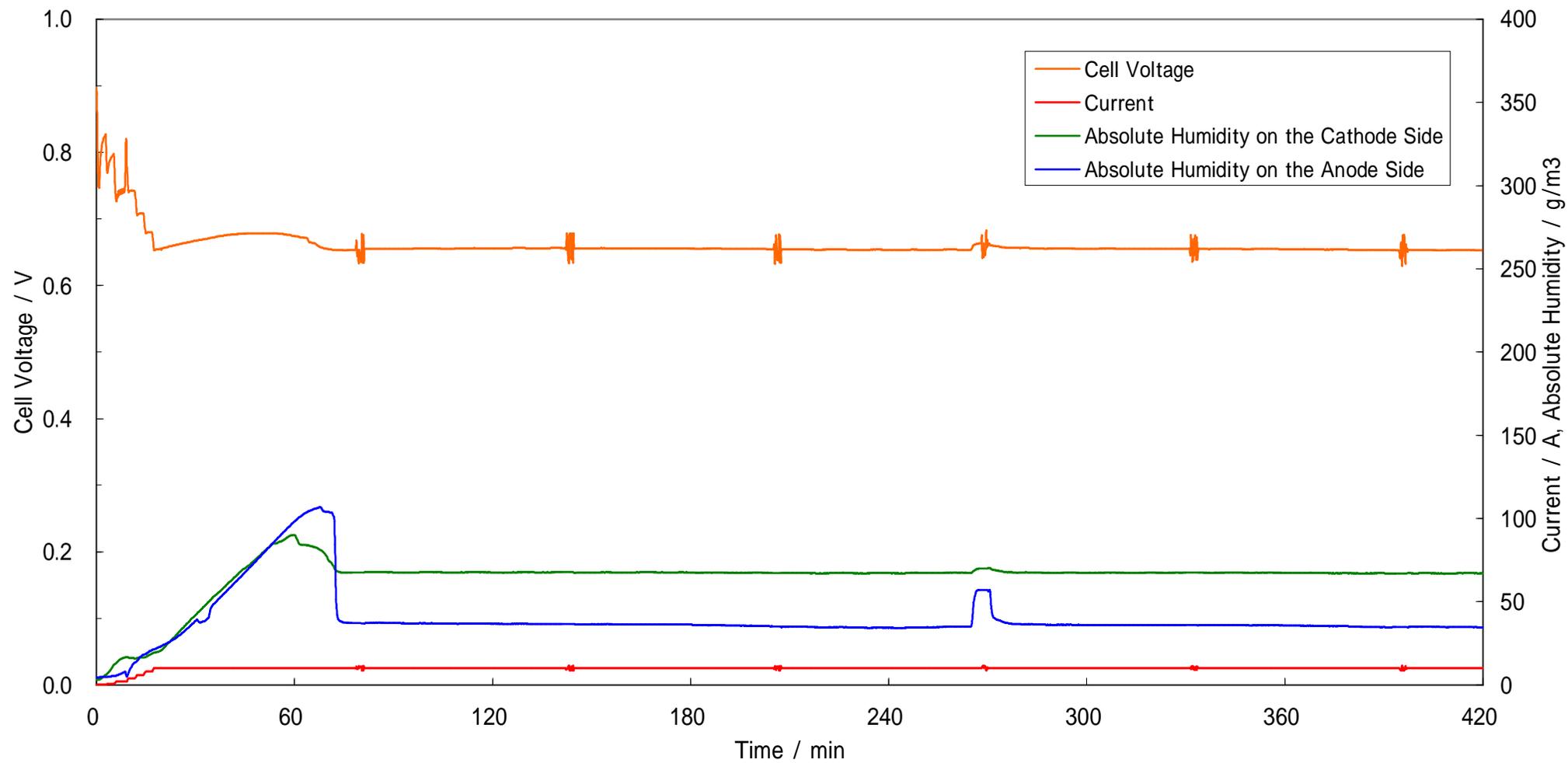


図 52 排気ガス絶対湿度 (60 ,N2 : 60%)

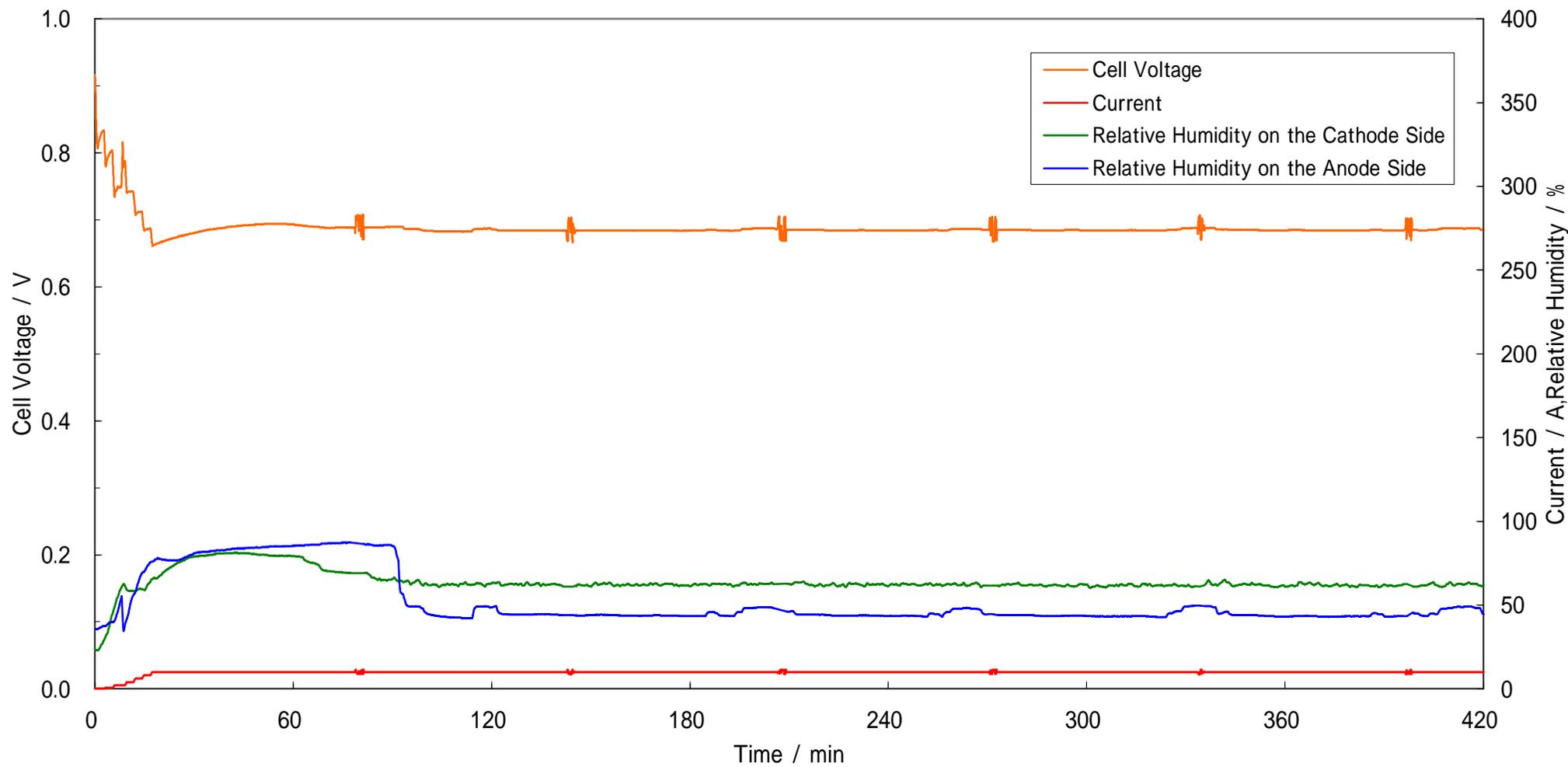


图 53 燃料電池内部相对湿度 (60 ,N2 : 50%)

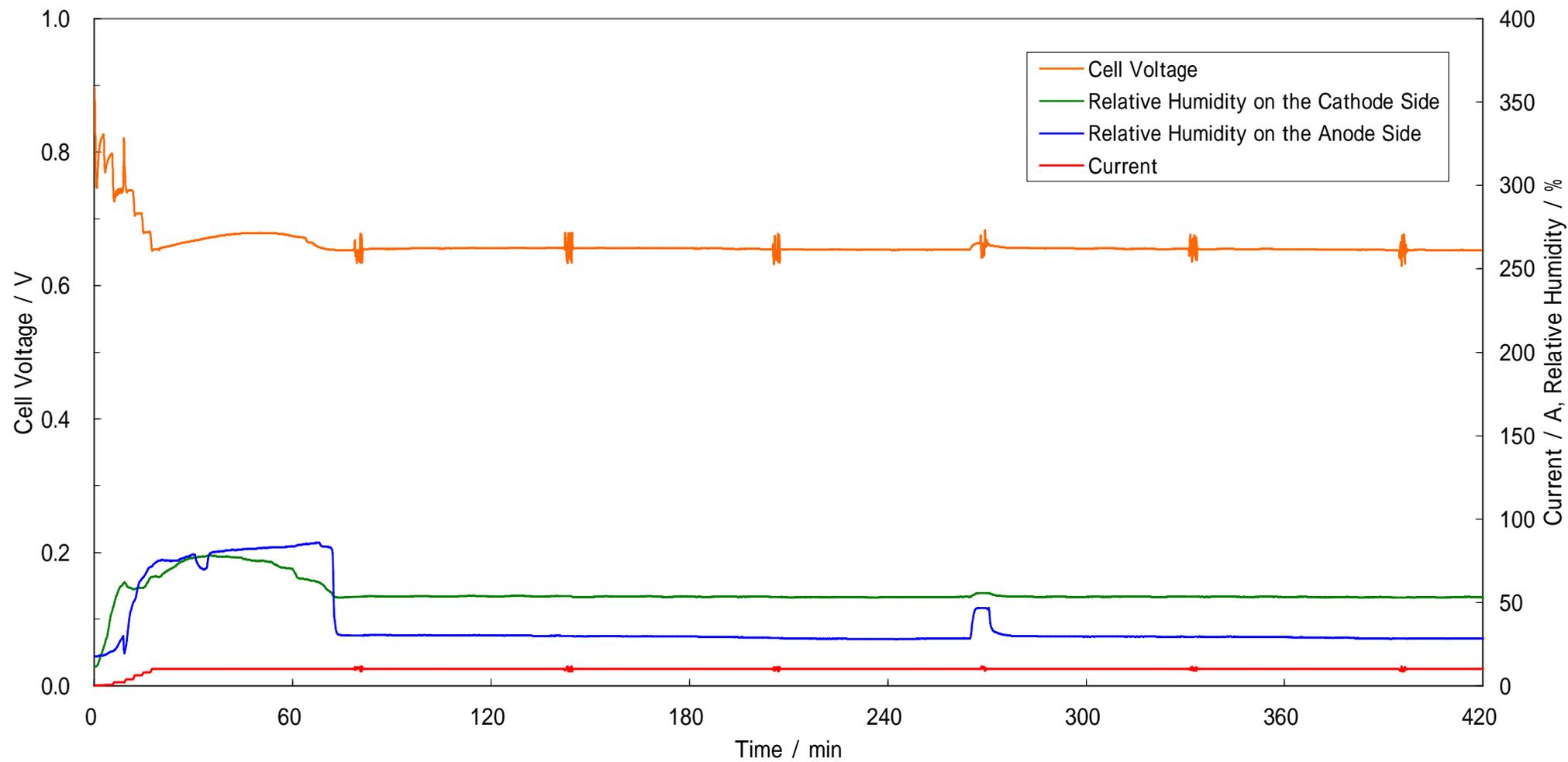


图 54 燃料電池内部相对湿度 (60 ,N2 : 60%)

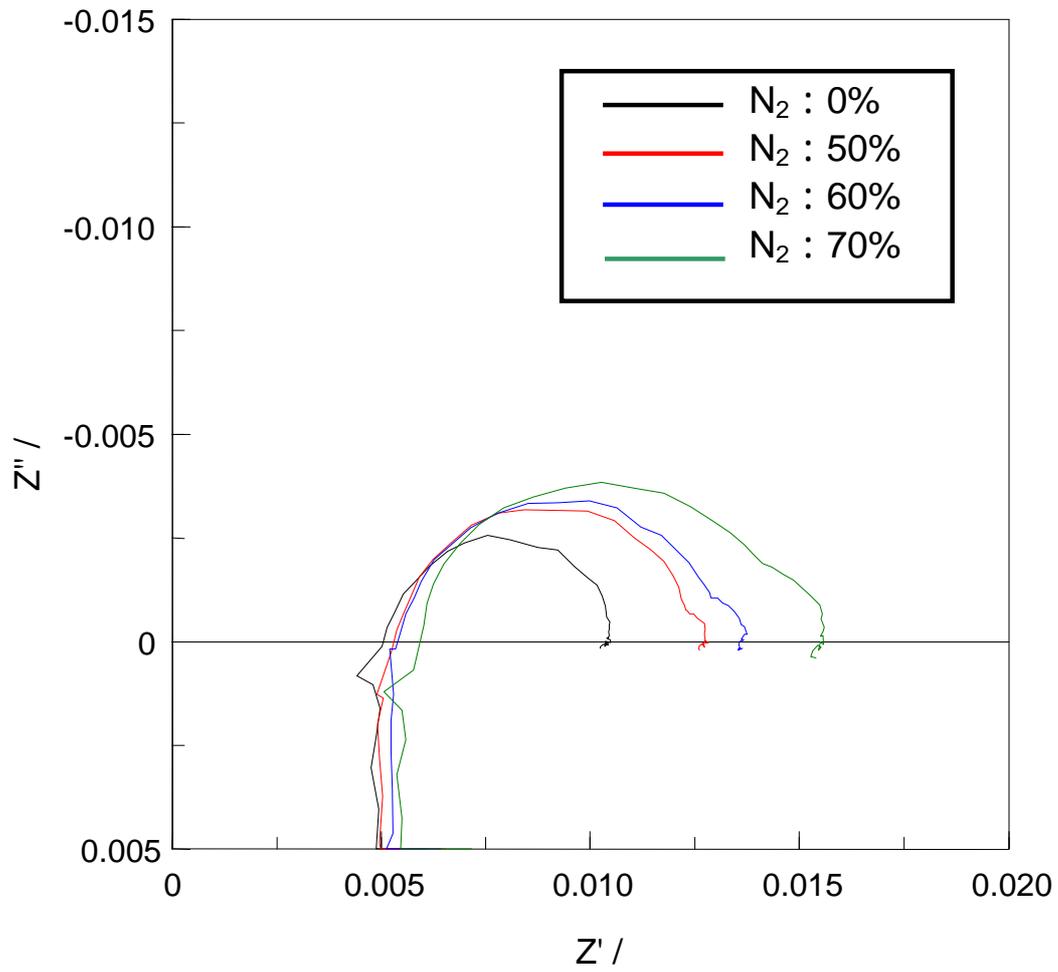


図 55 インピーダンス計測結果 (50)

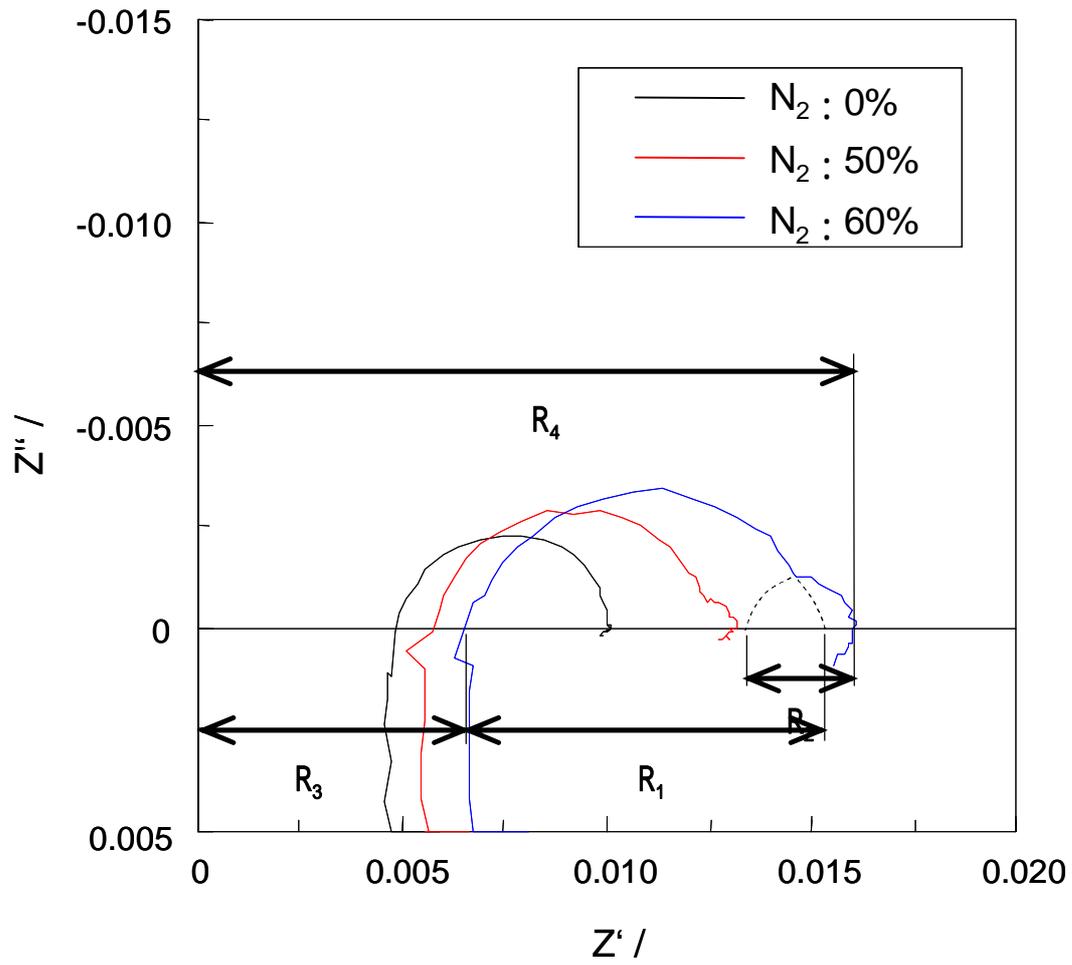


図 56 インピーダンス計測結果 (60)

5.5 考察

純水素 / 純酸素供給時の排気ガス湿度計測

運転温度 50 でのカソード側の湿度が 100%を越えて常に激しく変動することは、生成された水がガス流路内で結露し水滴としてガス流れによってたえず排出されるためである。アノード側で見られる湿度の一定間隔の急峻な上昇と下降はカソード側で生成された水が固体高分子膜を透過し、ガス流路内で詰まりガス流れに押し出され排出されるためである。

運転温度 60 でのカソード側とアノード側の湿度が 100%あたりで定期的に上昇と下降を繰り返すことは、ガス流路内に存在する水がある量で水滴となりガス流れに従って排出されるためである。

運転温度 70 でのカソード側の湿度が安定することは生成された水が運転温度の上昇とともにガス流路内で結露することを防ぎ、水蒸気として排出されるためである。アノード側の湿度が 100%を超えず、上昇と下降の頻度が少なくなったことは運転温度の上昇によってガス流路内の水が水蒸気として存在し、排出されるためである。

運転温度を上げていくとカソード側とアノード側ともに湿度の振れ幅は小さくなる。このことはガス流路内の水が水蒸気として存在しやすくなり、常に外部に排出されているためである。

窒素混入における排気ガス湿度計測

燃料電池運転温度 50 における窒素混入率が 50%でのカソード側の湿度は、湿度 100%を大きく上回っていることから、ガス流路内に水が結露して存在しておることがわかる。アノード側は湿度 100%以下であることから結露はしておらず、ガス流路内に溜まった水がガス流れによって定期的に排出されていることがわかる。

窒素混入率が 60%、70%、80%でのカソード側の湿度が、窒素混入率 50%の場合よりも安定したことは、混入した窒素の増加によって生成された水がより多く排出され、ガス流路内に詰まらないためである。アノード側の湿度が窒素混入率 50%の場合よりも安定したことは、カソード側への窒素混入率を増やしたためにカソード側の水分量が減り、膜を介してアノード側へ浸透する水の量が減ったためである。また、試験を開始してしばらく後にカソード側とアノード側の湿度が逆転している。

燃料電池運転温度 60 における窒素混入率が 50%でのカソード側の湿度は、純水素 / 純酸素を供給したときに見られた湿度 100%あたりでの定期的な上昇と下降は見られず、小刻みに上昇と下降を繰り返して安定することは、混入した窒素によって生成された水がたえず外部に排出され、ガス流路内に留まることを防いだためである。カソード側の湿度は、純水素 / 純酸素を供給したときに見られた湿度 100%あたりでの定期的な上昇と下降は見られず、湿度の小さな上下が見られ安定したことは、カソード側で混入した窒素によって生成された水がたえず排出されるために、アノード側へ透過する水の量が減ったためである。

窒素混入率が 60%でのカソード側の湿度が、窒素混入率 50%の場合よりも安定したことは、混入した窒素の増加によって生成された水がより多く排出され、ガス流路内

に詰まらないためである。アノード側の湿度が窒素混入率 50%の場合よりも安定したことは、カソード側への窒素混入率を増やしたためにカソード側の水分量が減り、膜を介してアノード側へ浸透する水の量が減ったためである。

インピーダンス計測

燃料電池のインピーダンスが燃料電池内部の状態を反映することは一般的に知られている。そこで、燃料電池内部の湿度とインピーダンスとの関係をカソード供給ガスへの異なる窒素混入率の下で計測した。

図 56 の Cole-Cole plot の R_1 はカソード側のインピーダンスを、 R_2 はアノード側のインピーダンスを示す。 R_4 は燃料電池全体のインピーダンスを表す。

純水素 / 純酸素を供給したときの Cole-Cole plot は半円形を示し、カソード側とアノード側のセミサークルの区別は難しい。そこに窒素を混入していくとカソード側とアノード側のセミサークルが重なったような形を表す。窒素の混入率を上げていくと各側のセミサークルの直径はそれぞれ大きくなる。

このことから純水素 / 純酸素を供給したときはカソード側とアノード側の時定数が近いため、カソード側のせみサークルは大きくアノード側のセミサークルが小さくなりあたかも一つの円のように見えると考えられる。

カソード側の供給ガスに窒素を混入していくとカソード側とアノード側の時定数が異なり二つのセミサークルが現れると考えられる。この時定数の変化はカソード側とアノード側のそれぞれの触媒と反応ガスの接触面がカソード側に混入した窒素の影響を受けているものと考えられる。

図 56 で見られるカソード側とアノード側、燃料電池全体のインピーダンス増加は燃料電池内部の湿度環境と深く係っていると考えられる。

6 . まとめ

固体高分子形燃料電池の発電特性は燃料電池内部の固体高分子膜の湿潤状態に大きな影響を受けることがわかった。しかし、燃料電池内部の湿度を直接計測することは難しい。そこで、燃料電池に供給されるガスの入口と出口における湿度を計測することで燃料電池内部の湿度を推測できることがわかった。

カソード側のみで生成される水は膜を介してアノード側に移動していることが、両極の排出ガス中の湿度を計測することで明らかとなった。このことは水だけではなくカソード側に供給されるガスも同様にアノード側へ移動していることも考えられる。

本研究結果から、燃料電池内部の固体高分子膜の湿度が燃料電池の発電特性に大きく影響を及ぼしていることが考えられ、特に地上での使用の場合、供給ガス中の窒素により燃料電池内部の水が少なくなり、発電特性を低下させることがわかった。

7 . 参考文献

- 1) Y . Sone, Per Ekdunge, Daniel Simonsson, J. Electrochem Soc., Vol. 143, No. 4(1996)
- 2) Y. Sone, M. Ueno, S. Kwajima, J. Power Sources 137, 269-276(2004)
- 3) Y. Sone, M. Ueno, S. Kwajima, Electrochemistry.
- 4) D. Cahan and J. S. Wainright, J. Electrochem. Soc., 140, L185(1993)
- 5) George Suljak, Project Engineer International Fuel Cells Corporation
- 6) L. J. Hobsonら Journal of The Electrochemical Society 148 A11785-A1190(2001)
- 7) James Larmini, Andrew Dicks 燃料電池システム Ohmsha
- 8) Fuel Cell Handbook