

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656141

研究課題名(和文)化学平衡により近づけた方法による燃料電池生成水の気液状態の特定

研究課題名(英文) Analysis of phase of water produced by cell reaction with a circumstance close to chemical equilibrium

研究代表者

伊藤 衡平 (Ito, Kohei)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10283491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(PEFC)の電池反応にともなう生成水の気液状態を開回路電圧(OCV)により特定した。短絡電流を計測し、実測したOCVを短絡電流とターフェル式に基づいて補正し、補正したOCVと平衡電圧との比較から気液生成割合を特定した。補正したOCVは温度が高いほど、湿度が高いほど低く、ネルンスト式の傾向と一致した。特に40℃の場合の補正したOCVは液体、気体生成の平衡電圧の間に位置し、湿度が高いほど液体生成の平衡電圧に漸近した。湿度が高いほど液体の水が生成すると判断される。このような気液判別の知見は、今後、PEFC水管理の適正化に有効だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The phase of production water in polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is clarified based on the measurement of open circuit voltage (OCV). The measured OCV is corrected with considering short circuit current and Tafel equation, and the comparison between the OCV thus corrected and theoretical OCV determines the water phase if it is liquid or gas. The corrected OCV shows the same tendency with Nernst equation, where higher temperature and humidity decrease the OCV. Especially, the corrected OCV locates within the theoretical equilibrium voltages between gas and liquid production cases, and it approaches the theoretical one in the liquid production case with the increase of the humidity. This characteristics suggest that higher humidity promote the water production in liquid phase. These obtained results are thought to be worth for an optimization of water management required in PEFC.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：物質輸送 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

PEFC の開回路電圧 (OCV) は PEFC の性能を決定づけるもっとも重要な物性値である。PEFC の実用化にあたり、これを正確に予測する必要がある。標準生成ギブス自由エネルギーから OCV は液体の水の生成の場合には 1.23V、気体の生成の場合には 1.18V と理論的に求まる<sup>[2]</sup>。任意のガス組成の場合には、ネルンスト式を介して求めることができる。

しかしながら実際の PEFC の OCV はこれらの値より低く、概ね 1V あるいはそれ以下を示すことが多い。次のような理由が考えられている。実際の PEFC では、水素ガスのクロスオーバーが発生し、これに相当する短絡電流がながれ、主にカソード反応分の過電圧により電圧が低下する<sup>[1]</sup>。Saurabh A. Vilekar<sup>[4]</sup>は相対湿度 100%の時の、23~100°C における実験で現れた OCV を、このような水素クロスオーバーとカソード過電圧により説明した。このとき、相対湿度 100%の実験であったため、液体の水が生成すると仮定して、解析を実施した。

他方で、通常の PEFC 運転時には、相対湿度が 100%以下の場合も多く、この条件での OCV を正確に予測する必要がある。しかしながら、100%以下の条件下での OCV を詳細に検討した例は少ない。この時、一般的には、カソード触媒層では、液体生成とガス生成の反応が混合していると予想されるため、液体、あるいは気体の水のどちらが生成するか考慮する必要がある。

### 2. 研究の目的

以上を背景に本研究では、任意の相対湿度に対する、OCV を実験的に調査し、合わせて気液のどちらが生成するか検討した。供給ガスの相対湿度を 30 ~ 90%、セル温度を 40~80°C とした条件下で OCV を測定した。また各条件下でのクロスオーバー電流を計測した。計測された OCV は湿度が高いほど低く、温度が高いほど低く、いずれも 1V 程度であった。クロスオーバー電流とターフェル式より実測した OCV を補正し、この補正した OCV と理論的に求めた OCV と比較することで、気液の生成を推定したので報告する。

なお研究当初は、厚い高分子電解質膜を導入してクロスオーバーを抑制し、補正することなしに直接 OCV を実測する計画であったが、膜の湿潤に時間を要すること、また OCV が不安定となるため、クロスオーバーを実測して補正する方法に切り替えた。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 理論起電力と補正の方法

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によるカソード過電

圧である<sup>[1]</sup>。本研究では各温度、相対湿度条件下での水素クロスオーバーによるこの電圧降下量を見積り、この分を考慮して実測 OCV を補正し、理論 OCV と比較する。以下にはこのプロセスに要する理論とその式展開を示す。

#### 3.1.1 ネルンスト式

PEFC の理論起電力  $E_{th}$  は以下のネルンストで表される。

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

$E_C^0$  はカソード標準起電力で、液水生成時は式(2)より、蒸気生成時では式(3)で表される<sup>[3]</sup>。

$$E_{C,L}^0 = 1.229 - 0.001060(T - 298.15) \quad (2)$$

$$E_{C,G}^0 = 1.185 - 0.000461(T - 298.15) \quad (3)$$

$P_{O_2}$  と  $P_{H_2}$  はそれぞれ酸素と水素の分圧で、調湿した空気、水素を大気圧で供給していることから、

$$P_{O_2} = (1 - P_{H_2O(RH)}) \times 0.21 \quad (4)$$

$$P_{H_2} = (1 - P_{H_2O(RH)}) \quad (5)$$

となる。また、水蒸気分圧に関しては、相対湿度を用いて、式(6)として与える。

$$P_{H_2O(RH)} = P_{sat,T} \times \frac{RH(\%)}{100} \quad (6)$$

式(1)、(6)において、 $P_{sat,T}$  は各温度における飽和水蒸気圧である。

表 1 液水生成時の理:OCV,  $E_{th,L}$ , V

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	1.218	1.197	1.174
60	1.209	1.185	1.159
90	1.203	1.178	1.148

表 2 蒸気生成時の理:OCV,  $E_{th,G}$ , V

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	1.183	1.174	1.163
60	1.174	1.162	1.148
90	1.168	1.155	1.137

表 1 に各条件における液水生成時の理論起電力  $E_{th,L}$  を、表 2 に蒸気生成時の理論起電力  $E_{th,G}$  を示す。

#### 3.1.2 クロスオーバーの影響

PEFCは開回路状態においてもわずかに流れる短絡電流が存在する。その主な原因は、アノードからカソードへ電解質膜を透過する水素ガスのクロスオーバーである。クロスオーバーが起きることで、見かけ上、電子が膜を透過した短絡電流と同等になる。水素ガスのクロスオーバーによるカソード過電圧は以下のターフェルの式により表される。

$$\ln i_{crossover} = \ln i_{O_2}^0 + \alpha n F \eta / RT \quad (7)$$

式(7)より、クロスオーバーによるカソード過電圧は次式のようにになる。

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i_{crossover}}{i_{O_2}^0} \right) \quad (8)$$

式(8)の  $i_{O_2}^0$  はカソードにおける酸素の還元反応の交換電流密度であり、その値は文献<sup>[4]</sup>より引用した。また、Song et al らの研究<sup>[5]</sup>では高電位においてPt触媒表面の一部がPtOとなり、白金の電気化学的有効表面積が式(9)のように減少するとしている。

$$i_{O_2}^0 = (EP SA)_c i_{O_2(Pt/PtO)}^0 \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \right)^\alpha \quad (9)$$

本研究でも  $i_{O_2(Pt/PtO)}^0$  を採用した。各条件における白金酸化を考慮した交換電流密度  $i_{O_2(Pt/PtO)}^0$  を表3に示す。式(9)において、 $(EP SA)_c$  は白金の電気化学的有効表面積で、その値は文献<sup>[4]</sup>より引用した。 $P_{O_2}^0$  は酸素の標準圧力で、本研究では  $P_{O_2}^0 = 1 \text{atm}$  とした。

表3 交換電流密度:  $i_{O_2(Pt/PtO)}^0$ ,  $\times 10^{-3} \text{mA/cm}^2$

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	1.95	3.58	6.26
60	2.31	4.22	7.54
90	2.86	5.39	10.5

式(9)の表面積減少を考慮した交換電流密度を、式(8)に代入することで、クロスオーバーによるカソードの過電圧は次のようになる。

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i_{crossover}}{i_{O_2(Pt/PtO)}^0} \right) (= \Delta E_{crossover}^{OCV}) \quad (10)$$

式(9)、(10)における  $\alpha$  は電子輸送係数で式(11)のように表すことができる<sup>[6]</sup>。

$$\alpha = (0.001552 \times \frac{RH_c}{100} + 0.000139) T \quad (11)$$

また  $n$  は反応電子数で、本研究ではターフェル配  $\frac{RT}{\alpha n F}$  を測定し、その値より計算して求めた<sup>[6]</sup>。

以上から開回路時におけるクロスオーバー電流を考慮した補正OCVは、

$$E_{Corrected}^{OCV} = E_{Measured}^{OCV} + \Delta E_{crossover}^{OCV} \quad (12)$$

で与えられる。

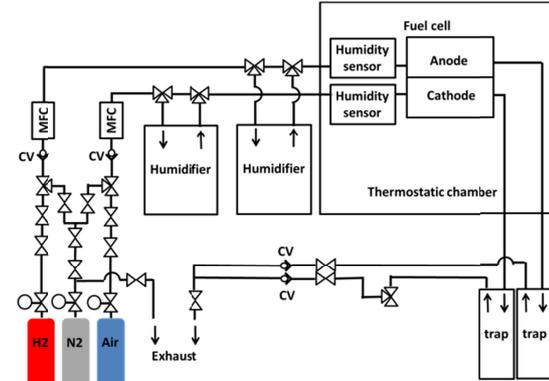


図1 OCV測定試験ガスフロー図

### 3.2.1 実験システム

OCV やクロスオーバー電流は、標準的なセルを用いて計測した。セルは市販のJARI標準セルを用いた。Nafion N1110 (DuPont) を電解質膜にして、Pt/C (0.5mgPt/cm<sup>2</sup>、電極面積25cm<sup>2</sup>) を両面スプレー印刷、熱プレスして触媒層を形成したものをMEAとした。MEAの両側には、GDL (Carbon paper, thickness: 180μm) を設置した。

図1に実験フロー図を示す。セル温度は恒温槽を使って40、60、あるいは80°C一定とした。また供給ガス相対湿度はアノード、カソードともにバブラーで制御し、30、60、あるいは90%一定とした。なお本研究では、供給ガスの相対湿度が重要な実験パラメーターであるため、セル入口に湿度センサを設置し、随時供給ガスの相対湿度を確認しながら実験を進めた。セルの出口は大気解放とし、運転圧力を概ね大気圧とした。

### 3.2.2 OCV計測の手順

各条件でのOCVを正確に測るために、すなわち実験履歴の影響を与えないために、規定した手順((1)~(4))のもとOCV計測した。

(1)セル温度を設定、調整し、セル温度の安定を確認する。

(2)規定した相対湿度の水素、空気をアノード、カソードに50mL/min供給し、電解質膜への湿潤を高周波抵抗により確認する。

(3)負荷電流を10mA/cm<sup>2</sup>流し、セル電圧を約0.6V~0.7Vに調整し、5分間維持する。

(4)負荷電流を0にし、OCVを計測する。OCVが安定する約2時間後に計測して実測のOCVとする。

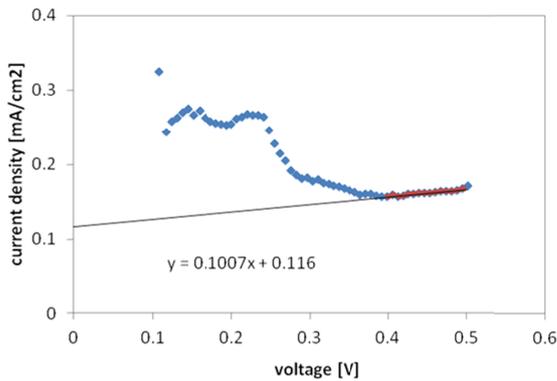


図2 水素クロスオーバー測定, 40 °C, RH90%

### 3.3 クロスオーバー電流計測の手順

標準的な電気化学的方法でクロスオーバー電流を計測した<sup>[6]</sup>。セル温度を調整し、規定した相対湿度でアノードに水素、カソードに窒素を 50 NmL/min で供給し、電解質膜の湿潤状態の安定を確認する。その後、ポテンシostatを用い、セル電圧を 0V ~ 0.5V (versus hydrogen reference electrode) の範囲で低電位側から 0.5mV/s で掃引する。図2は、この時の代表的な電位電流密度特性である。クロスオーバー電流密度は、この特性の 0.4 ~ 0.5V の電流を 0V まで外挿したときの切片の値とした。

## 4. 研究成果

表4 OCV 測定結果:  $E_{Measured}^{OCV}$ , V

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	1.070	1.050	1.027
60	1.057	1.028	1.009
90	1.047	1.016	0.983

### 4.1 OCV 測定結果

表4に各条件下でのOCVの実測値を示す。OCVは温度が高い程小さくなり、また湿度が高い程、小さくなった。温度に対するOCVの減少傾向は、ネルンスト式(式(1))における右辺第二項の温度依存性にまず対応したためと考えられる。湿度に対するOCVの減少傾向は、同じくネルンスト式において、相対的に、水蒸気分圧  $P_{H_2O}$  が大きく、 $P_{O_2}$ 、 $P_{H_2}$  が小さくなったためだと考えられる。

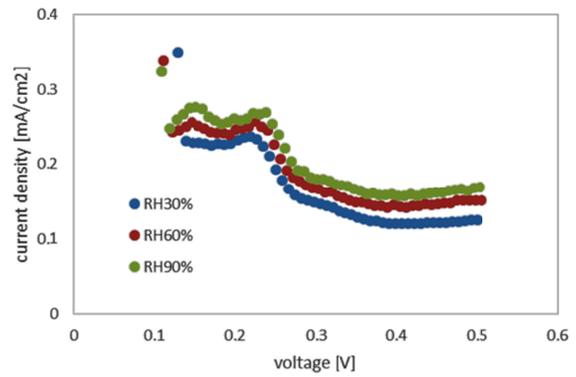


図3 セル温度 40 °C における水素クロスオーバー電流密度の供給ガス湿度変化

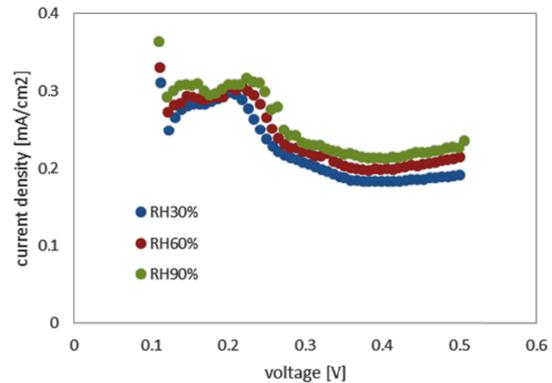


図4 セル温度 60 °C における水素クロスオーバー電流密度の供給ガス湿度変化

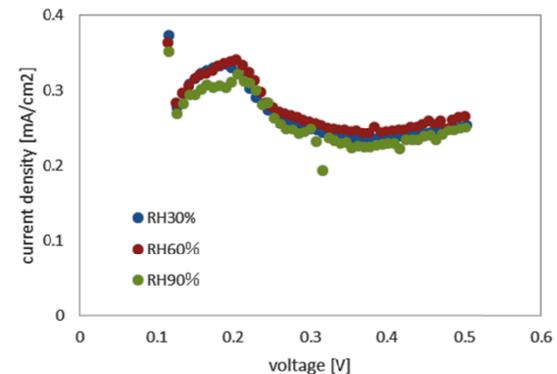


図5 セル温度 80 °C における水素クロスオーバー電流密度の供給ガス湿度変化

### 4.2 クロスオーバー測定結果

図3、4、5に温度が40、60、80 °Cでのクロスオーバー電流を示す。各図中には相対湿度が異なる場合も示されている。いずれのプロットも0.4Vから0.5Vの間で、電位に比例して増加しているため、これを0Vまで直線外挿してクロスオーバー電流を求めた。

表5は、各セル温度、各相対湿度条件下でのクロスオーバー電流密度を示す。表5からわかるようにクロスオーバー電流密度は、温度が高くなるほど大きくなる。この傾向は水

素の透過係数の温度依存性と合致する<sup>[7]</sup>。他方で、湿度に対しては、クロスオーバー電流は一定であった。湿度が高い程、Nafion内の含水量が大きくなり、Nafionが膨潤し、クロスオーバー電流が大きくなると直観的には考えられるが、本研究では NafionN1110 (thickness:254 $\mu\text{m}$ ) と厚い膜を用いたため湿度に対する変化が小さくなったと考えられる。

表5 水素クロスオーバー電流密度:  $i_{crossover}$ , mA/cm<sup>2</sup>

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	0.100	0.149	0.165
60	0.098	0.131	0.170
90	0.116	0.147	0.130

#### 4.3 OCVの補正とクロスオーバー過電圧 $\Delta E_{crossover}^{OCV}$

式(10)に示すクロスオーバーに起因する過電圧において、 $n$  は重要なパラメーターである。本研究では  $n$  を式(11)から計算して  $n = 0.2 \sim 0.4$  とした。 $n$  はターフェル勾配を計測し、式(11)から求めた  $n$  を代入することで、 $n = 2 \sim 4$  とした。

このようにして求めた  $n$  と  $n$ 、及び実測したクロスオーバー電流を式(10)に代入して導出したクロスオーバーによるカソード過電圧  $\Delta E_{crossover}^{OCV}$  を表6に示す。この過電圧は温度が高いほど小さくなった。式(9)、(11)からも分かるように交換電流密度は温度が高いほど大きく、このため温度が高いほど小さくなったと考えられる。

表6 クロスオーバーによる活性化過電圧:  $\Delta E_{crossover}^{OCV}$ , V

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	0.140	0.125	0.101
60	0.149	0.127	0.131
90	0.154	0.137	0.086

このクロスオーバー過電圧を考慮して実測した  $E_{Measured}^{OCV}$  を補正すると、表7のように補正した起電力  $E_{Corrected}^{OCV}$  を得ることができる。補正した起電力は温度が高いほど、相対湿度が高いほど低くなるのが分かった。この傾向は、理論起電力の温度、湿度依存性(表1(液体生成の場合)、表2(気体生成の場合))とも合致する。

表7 補正 OCV:  $E_{Corrected}^{OCV}$ , V

Relative humidity, %	Temperature, °C		
	40	60	80
30	1.210	1.175	1.128
60	1.206	1.155	1.141
90	1.201	1.153	1.069

#### 4.4 補正した OCV $E_{Corrected}^{OCV}$ と理論 OCV $E_{th}$ の比較

以上により求めた補正した OCV  $E_{Corrected}^{OCV}$  と、理論 OCV  $E_{th}$  を図6、7、8にて比較する。図6は温度 40 °C における比較で、左から相対湿度 30%の液体生成の理論 OCV  $E_{th,L}$ 、ガス生成の理論 OCV  $E_{th,G}$ 、補正した OCV  $E_{Corrected}^{OCV}$  である。更にその右には、相対湿度 60、90%の場合が示されている。

図6から分かるように、補正した OCV はいずれの相対湿度条件下でも液体、ガス生成の理論 OCV の間の値となった。これは、先に述べた、生成される水が液水と蒸気で混在しているとした予想と合致する。また、湿度が高くなるほど、補正した OCV は、液水生成時の理論 OCV に近づいた。この傾向から、触媒層周辺の湿度が高くなることで、水が液体として生成されやすいと考察できる。このように、OCV 測定及びその補正を介して、生成水の気液状態を推定できる可能性が示唆できる。

一方、温度が 60 °C、80 °C の場合、すなわち図7、8においては、60 °C、RH30%の場合を除き、補正した OCV は液体、ガス生成のいずれの理論 OCV より小さくなった。その差は、80 °C、RH90%のところで、最大 70mV であり、概略温度が高いほど、湿度が高いほど差が大きくなる傾向にあった。

このように補正した OCV と理論 OCV の差が生じたのは、引用した交換電流密度の式の本研究への適用に原因があると考えられる。交換電流密度は、使用する触媒の材料や、その環境(温度や供給ガス圧力など)に大きく依存する。しかし、本研究では交換電流密度の値を他の論文から引用しており、交換電流密度の推定に用いた式(9)は、Song らの実験をもとに得られた式であり、Song らの実験は、たとえば供給ガス圧力を 3 気圧で行うなど、本研究と異なる点が多い。このように、交換電流密度の引用の適用性に OCV の差の一因があると思われる。

補正した実測 OCV は、40 °C では、液体生成、気体生成の OCV の間となり、かつ気液のいずれの生成となるのかを考察するのに有効であった。定性的には手法の有効性を示せた。しかしながら、他の温度では間からはずれ、交

換電流密度など物性値引用の問題などが示唆された。今後は、適正な物性値の組み込みなどを改善し、OCV からの燃料電池生成水の気液状態の診断の定量化をはかる。

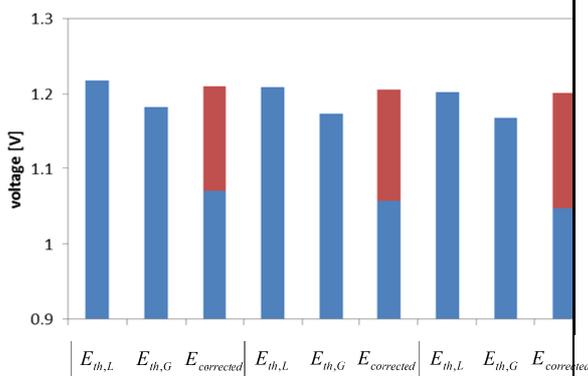


図6 セル温度 40 °C における補正 OCV と理論 OCV の比較

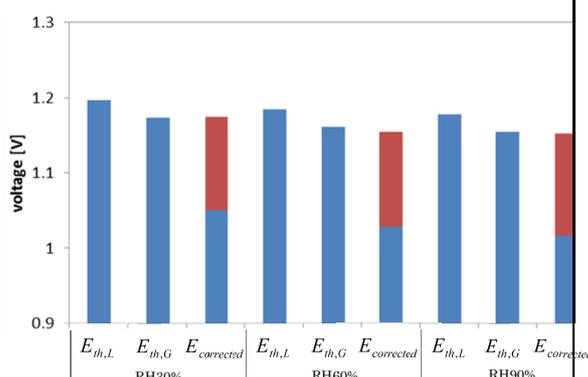


図7 セル温度 60 °C における補正 OCV と理論 OCV の比較

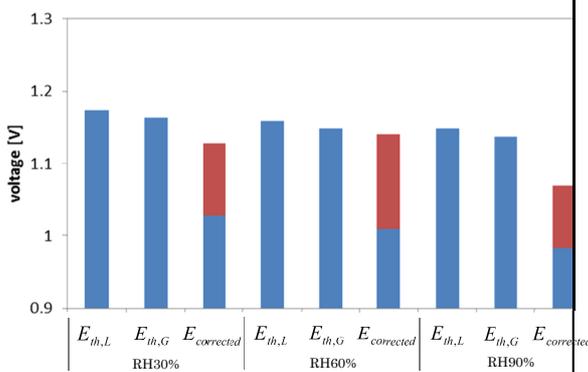


図8 セル温度 80 °C における補正 OCV と理論 OCV の比較

#### 参考文献

[1] Saurabh A. Vileker, Ravindra Datta, J. Power Sources,195 (2010) 2241-2247.  
 [2] 荒又明子著、燃料電池の電極触媒、北海道大学出版会、2005年刊行  
 [3] The NIST Standard Reference Database Number 69, which can be accessed

electronically through the NIST Chemistry Web Book (URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

[4] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, P. Kozak, J. Electrochimica Acta 52 (2007) 2552-2561.

[5] X. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications, Springer-Verlag, London, 2010.

[6] 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案、[http://fccj.jp/pdf/23\\_01\\_kt.pdf](http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf), 2011

[7] K.D. Baik, B. K. Hong, M. S. Kim, J. Renewable Energy 57 (2013) 234-239.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Experimental analysis of the gas humidity impact on open circuit voltage in PEFC, Keisuke Adaniya, Chiaki Mizutani, Yusuke Maeda, Hironori Nakajima, Tatsumi Kitahara, Kohei Ito, Proceedings of WHEC2014, Gwangju, Korea, June15-20, 2014

〔学会発表〕(計1件)

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、安谷屋佳祐、水谷千晶、前田祐介、中島 裕典、北原 辰巳、伊藤 衡平、熱工学コンフェレンス 2013、2013年10月、弘前

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 衡平 (ITO, Kohei)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10283491

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし