

固体高分子形燃料電池の電流密度・抵抗分布の計測とシミュレーション

塚本 貴志ⁱ, 森川 龍一ⁱⁱ, 松田 裕満ⁱⁱⁱ, 清水 建博^{iv}, 菅原 瑠偉^v, 高山 務^{vi}

Measurement and simulation of current density and resistance distribution in PEM fuel cell

Takayuki TSUKAMOTO, Ryoichi MORIKAWA, Hiromitsu MATSUDA, Tatehiro SHIMIZU, Rui SUGAWARA, Tsutomu TAKAYAMA

燃料電池内部の電流密度や湿度などの分布を正確に把握・予測することは燃料電池の性能や耐久性向上において重要となる。本研究では、 $1 \times 10 \text{cm}^2$ のMEA（膜電極接合体）を有する8セグメントの分割セルを作製し、高温・高電流密度を含む様々な動作条件下におけるMEA内の電流密度および抵抗の面内分布を測定し、実測値と3次元燃料電池シミュレーションの予測結果を比較した。その結果、電流密度分布は特に湿度およびカソードストイキ比に依存し、その実験結果をシミュレータが良く再現することを確認した。また、将来想定されている高温運転条件下における電流密度分布と電解質膜厚みの関係をシミュレーションで予測し、考察を行った。なお、本報告と同じ内容を燃料電池開発情報センター（FCDIC）の機関誌「燃料電池」に寄稿済みであり、本報告書は同センターの許可を得て掲載するものである。

(キーワード): 固体高分子形燃料電池, 電流密度分布, 分割セル, 燃料電池シミュレーション

1 はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)が発電する際、MEA面内の電流密度や湿度などに分布がつくことが知られている。これらの分布を正確に把握・予測することがセル性能・耐久性を向上させる上で、あるいは触媒層や電解質膜などが曝される環境を知る上で重要となり、先行研究¹⁻⁵⁾ではこれらの分布の測定やシミュレーションが行われている。FCV・HDV用燃料電池技術開発ロードマップ⁶⁾によれば、2035年頃のHDVの最高作動温度は 120°C (冷却水出口温度)とされ、動作点も $2.0 \text{A}/\text{cm}^2$ を超える高電流密度が想定されて

いる。また同ロードマップの解説書においては、そのような高温・高電流密度におけるMEA面内の電流密度、湿度、酸素分圧、温度分布が二次元の燃料電池シミュレーション²⁾によって示されている。ここで、高温・高電流密度のような極限状態におけるMEA面内の分布に関する研究は未だ数が限られており、更なる研究によって理解を深めることは有益であると考えられる。本研究では $1 \times 10 \text{cm}^2$ のMEAを持つ短冊状の分割セルを作製し、高温・高電流密度を含む様々な運転条件下におけるMEA面内の分布を網羅的に測定し、3次元の燃料電池シミュレーション⁷⁾との比較・考察を行った。

ⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム 上席主任コンサルタント 博士(工学)

ⁱⁱ 株式会社KRI 新エネルギーデバイス開発部

ⁱⁱⁱ 株式会社ケミックス 技術開発部

^{iv} 株式会社ケミックス 技術開発部

^v サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

^{vi} サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム 課長 博士(理学)

2 分割セルによる測定

本研究で作製した分割セルを図 1(a)に示す。カソード上流から下流までの電流密度分布および抵抗分布を測定できるように、短冊状のMEAを持ち、流れ方向に8分割したセルを作製した。車載用のフルサイズセルにおける上流から下流までの分布を模擬する目的で理想的にはMEA長さ20cm程度が適当と考えたが、面圧やシール性の観点で難易度が上がるため1×10cm²とした。各セグメントに1×1cm²程度のカーボンのブロックを配置し、その周囲を樹脂とすることで各セグメントを絶縁した。MEAおよびGDLは分割していない。アノード/カソードガスの流路には単純なストレート流路を採用した。

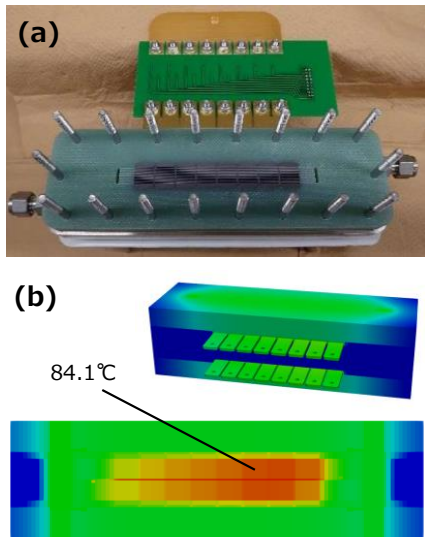


図1 1×10cm² MEA用8分割セル：(a) 概観、(b) シミュレーションによる1.5 A/cm²での温度分布。

1.0A/cm²を大きく超える高電流密度を測定するにあたっては発電で生じる熱を逃がし、セル内部の温度上昇を抑えることが課題となる。そこで本分割セルはSUS板に冷却水流路を設けて温度調整しているが、分割セルでは各セグメントを絶縁体で囲んでいるため、冷却水と各セグメントの間で熱が伝わりにくいという問題が生じた。図 1(b)にシミュレーションによる分割セルの1.5A/cm²における温度分布を示す。ここで冷却水温度は入口80℃で固定しているが、カーボンの温度は84.1℃となり、冷却水温度を大きく上回ってしまう。一方、図は割愛するが0.1A/cm²ではカーボンの温度は77℃と冷却水温度を下回る。これは集電板を介して外気温の影響を受けるためである。MEAの温度が数℃異なると相対湿度が大きく

異なるため実測とシミュレーションの結果を適切に比較できない。本研究ではカーボンの温度が実験とシミュレーションで一致していることを確認しながらI-Vカーブや電流密度分布などの比較を行った。

図 2(a)に分割セルによる電流密度分布の測定方式を示す。各セグメントにシャント抵抗を取り付け、シャント抵抗両端の電圧差から各セグメントを流れる電流を求める。この際、測定で得られる電流密度分布はシャント抵抗の影響を受ける。図 2(a)に10mΩまたは100mΩのシャント抵抗を用いた場合の電流密度およびセル電圧分布のシミュレーション結果を示す。これはカソードストイキ比1.6、負荷電流密度1.0A/cm²における結果であり、カソード下流に近づくにつれて電流密度が低くなる(カソード下流にかけて酸素分圧が低下するため)。図 2(a)に示す通り、100mΩのシャント抵抗を用いる場合は電流密度分布が10mΩに比べて平坦化する。これは、電流が多く流れるセグメントほどシャント抵抗での電圧降下が大きくなるが、100mΩの場合はシャント抵抗での電圧降下が大きすぎて測定結果に影響してしまうためである。10mΩよりさらに小さいシャント抵抗を用いた場合は電流の測定精度低下の懸念もあるため、本研究では10mΩのシャント抵抗を採用した。なお、シミュレーションでは10mΩのシャント抵抗分も考慮して電流密度分布を計算した。

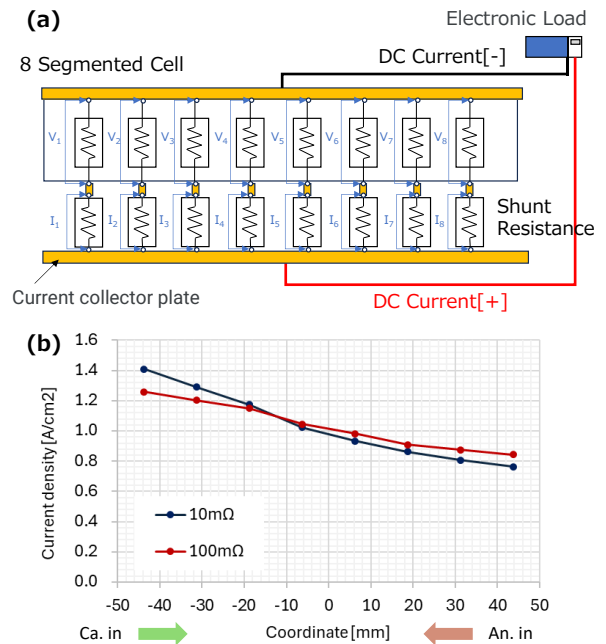


図2 (a)シャント抵抗による電流密度分布測定の模式図 (b)シミュレーションによるCa.St=1.6@1.0A/cm²における電流密度分布。

3 シミュレーション手法

3次元の燃料電池シミュレーションには、当社が開発した燃料電池シミュレータ P-Stack⁷⁾を用いた。P-Stack では、流動、拡散、電子・イオン輸送、伝熱、電気化学反応、水の相変化といった PEFC 内の物理現象を連成して解くモデルを実装している。流動に関しては一般的な CFD 計算のように Navier-Stokes 方程式を解くのではなく、Darcy 則に基づくネットワークモデルを適用して、CFD 計算で求めた透過係数を用いることで圧力損失や流量分配の精度を担保しつつ大幅なメッシュ数と計算時間の削減を実現する。電気化学反応に関してはアノードでの水素酸化反応 (HOR) とカソードでの酸素還元反応 (ORR) をそれぞれ Butler-Volmer 式に従ってモデル化する。Butler-Volmer 式から得られる反応電流密度 j_{BV} は、実効交換電流密度 i_0^{eff} 、反応ガスの有効分圧 p_r^{eff} 、参照圧力 p_{ref} 、圧力依存指数 γ 、触媒利用率 θ 、輸送係数 α^\pm 、電極-電解質電位差 ΔV 、平衡電位 E_{eq} に対して

$$j_{BV} = i_0^{\text{eff}} \left(\frac{p_r^{\text{eff}}}{p_{\text{ref}}} \right)^\gamma \theta \left[\exp \left\{ \frac{\alpha^+ F}{RT} (\Delta V - E_{\text{eq}}) \right\} - \exp \left\{ -\frac{\alpha^- F}{RT} (\Delta V - E_{\text{eq}}) \right\} \right] \quad (1)$$

によって計算する。なお、実際の出力電流となる反応電流密度 j はさらにクロスリーク電流により補正する。ここで、実効交換電流密度 i_0^{eff} は温度 T の補正として交換電流密度 i_0 、活性化エネルギー ΔG 、参照温度 T_{ref} から

$$i_0^{\text{eff}} = i_0 \exp \left[\frac{\Delta G}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2)$$

によって計算する。また、反応ガスの有効分圧 p_r^{eff} は触媒層に接する GDL 内の反応ガス分圧 p_r と触媒層内の質量輸送抵抗 R_{CL} に基づき、触媒表面までのガスの輸送を考慮したモデルにより計算する。

4 1cm²セルによる MEA パラメータの適合

交換電流密度 i_0 、輸送係数 α^\pm 、圧力依存指数 γ 、活性化エネルギー ΔG 、触媒利用率 θ 、触媒層内の質量輸送抵抗 R_{CL} といった各種パラメータは対象とする MEA 毎に異なる。そのため、1cm²の均一場セルを用いて対象 MEA の I-V および I-R 等を測定し、これら

を再現するように各種パラメータを決定する。本研究では、PEM が Nafion NR211 (25 μm)、触媒が TKK TEC10E50E (Pt 担持量としてアノード : 0.15mg/cm²、カソード : 0.3mg/cm²)、GDL が SGL22BB という標準的な構成の MEA/GDL を対象に各種パラメータの適合を行った。表 1 に適合後の各種パラメータを示す。

表 1 適合した MEA/GDL パラメータ

Component	Parameters	Value
PEM	Proton conductivity $\sigma(a_w)$	0.16 ~ 14.33 S/m (a=0.1 ~ 1.0)
	Water content $\lambda(a_w)$	Reference based
	Water diffusivity $D_w(a_w)$, Electro-osmotic drag coefficient $n_d(a_w)$	Discussed later
	Exchange current density i_0	2.503×10^{-6} A/cm ² ·MEA ²
Cathode catalyst layer	Charge transfer coefficient α^\pm	0.892
	Pressure dependence index γ	0.41
	Activation energy E_a	25729 J/mol
	Catalyst utilization rate $\theta(a_w)$	0.081 ~ 1.0 (a=0.1 ~ 1.0)
	Mass transport resistance $R_{\text{CL}}(a_w)$	20 ~ 124 sec/m (a=0.1 ~ 1.0)
	GDL /MPL	TP/IP thermal and electrical conductivity, porosity, tortuosity, gas permeability
Water condensation rate, capillary pressure, decay of diffusion coefficient		Fitted to reproduce measured I-V curves

図 3 に 1cm²の均一場セルの実測結果とシミュレーション結果の比較を示す。図 3(a)および(b)に示す通り、異なる相対湿度・酸素濃度における I-V および I-R について一定の精度でシミュレーションが実測を再現している。ここまでは先行研究⁷⁾と大きく変わらないが、本研究では新たに図 3(c)に示す出口湿度の比較をパラメータ適合に活用した。図 3(c)において、実測とシミュレーションの 0A/cm²の露点の絶対値がずれているがこれは測定誤差 (露点の実測には静電容量方式のセンサーを用いているが、センサー内の結露を防ぐためセンサーを 100℃超の高温にしており、

露点が低いほど測定誤差が大きくなる) によるものであり、ここでは露点の相対変化に着目していただきたい。電流密度の上昇と共に生成水によって排出される水分の総量は増加するが、カソード出口露点が上昇するのに対し、電気浸透の影響によってアノード出口露点は減少する。

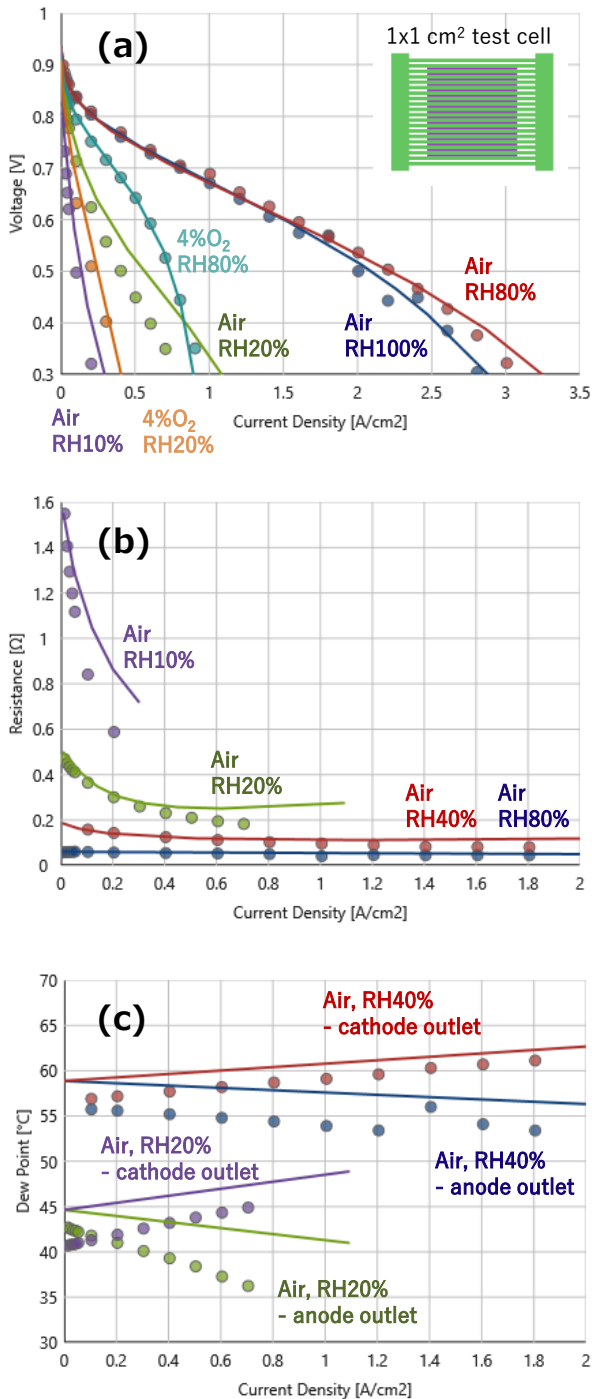


図3 実測値(点)とMEAパラメータ適合後のシミュレーション結果(線)の比較:
(a) I-V, (b) I-R, および (c) 出口露点。

(1) 図 3(b)に示される膜含水量の上昇に伴うセル抵抗の減少, (2) アノード出口露点の減少, (3) カソード出口露点の上昇を再現するように, 電解質の水拡散係数, 電気浸透係数および界面の水輸送抵抗を図 4 に示す通り決定した。

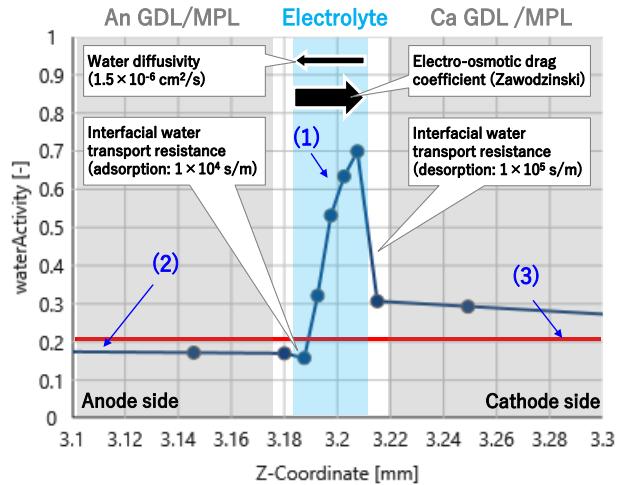


図4 シミュレーションによるRH20% 0.6A/cm²における膜貫通方向の水蒸気活量分布。

5 1×10cm² 分割セルの実測との比較

1×10cm² 分割セルを用い, 湿度, ガスストイキ比, 圧力, 温度を変えた様々な運転条件下において, I-V, I-R, 出口露点, 電流密度分布, 抵抗分布を測定し, 4章で適合したMEAパラメータを用いたシミュレーションとの比較を行った。ここで, 基準条件(冷却水温度 80°C, RH60%, カソードストイキ比 2.5, ガス背圧 50kPa(g))のI-V比較において, 高負荷電流密度でのI-Vの伸びをシミュレーションの方が過小評価する結果となったため, 両者が一致するようにカソード触媒層の質量輸送抵抗を小さくして調整した。本来はこの調整は無く1×10cm² 分割セルの実測が再現できるべきだが, 今回はパラメータ適合に改善の余地があると考えられる。つまり, 1cm²セルによるI-Vを測定(図3(a)に示す分も合わせ30本程度測定)する中でMEAの性能変化に伴いセル電圧が徐々に下がったことに起因しており, 後半に測定した低酸素条件でのI-Vではセル電圧が低く測定されてしまい, その結果として質量輸送抵抗を過大に適合してしまった可能性がある。この点は今後, 測定中にMEA性能が変化する課題を解決し, 再測定を試みたい。

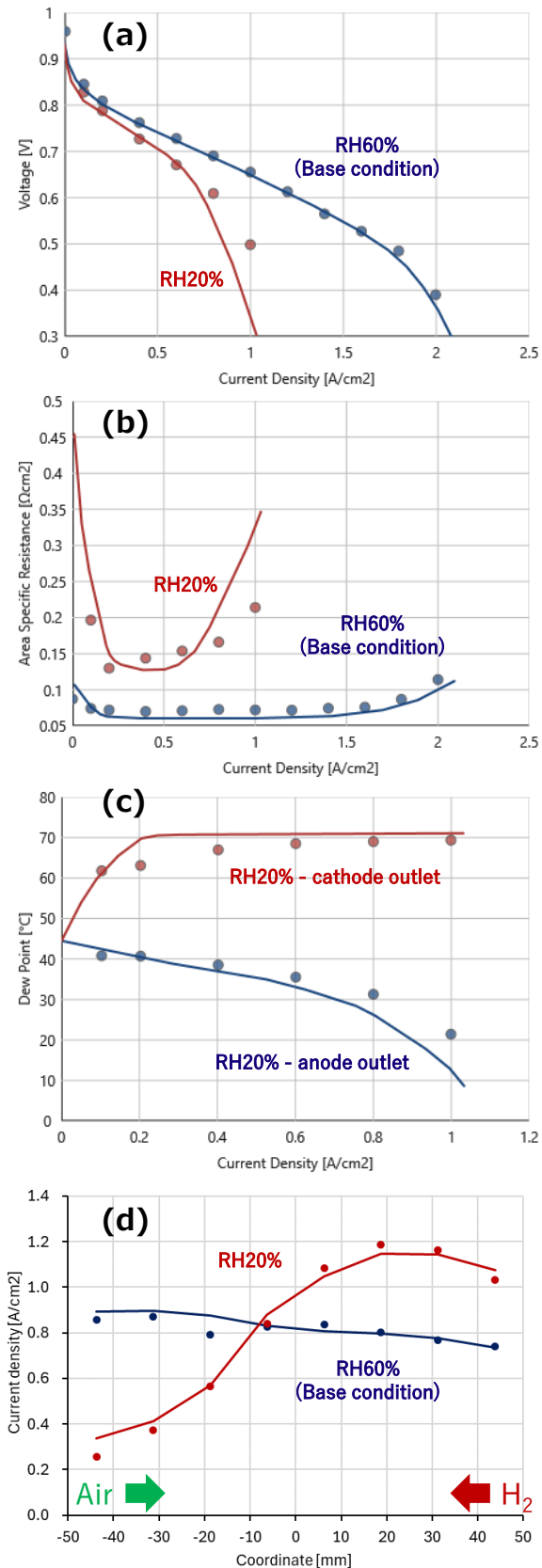


図5 1×10cm²分割セルの実測値(点)とシミュレーション結果(線)の比較:(a) I-V, (b) I-R, (c) 出口露点, および (d) 0.8A/cm²での電流密度分布。

図5にRH60%(基準条件)とRH20%条件の実測とシミュレーション結果の比較を示す。両者の結果は以下の点で一致している。

- ✓ RH20%ではI-Vが伸びず、1.0A/cm²付近で限界電流密度に達する。
- ✓ セル抵抗はRH20%, RH60%共に限界電流に近づいたところでセル抵抗が上昇する(膜のドライアップが生じる)。
- ✓ RH20%におけるアノード・カソード出口露点をシミュレーションが良く再現しており、アノード出口露点の減少が顕著である。
- ✓ 電流密度分布の比較ではRH60%が平坦に近いのに対し、RH20%ではカソード上流側の電流密度低下が顕著である。

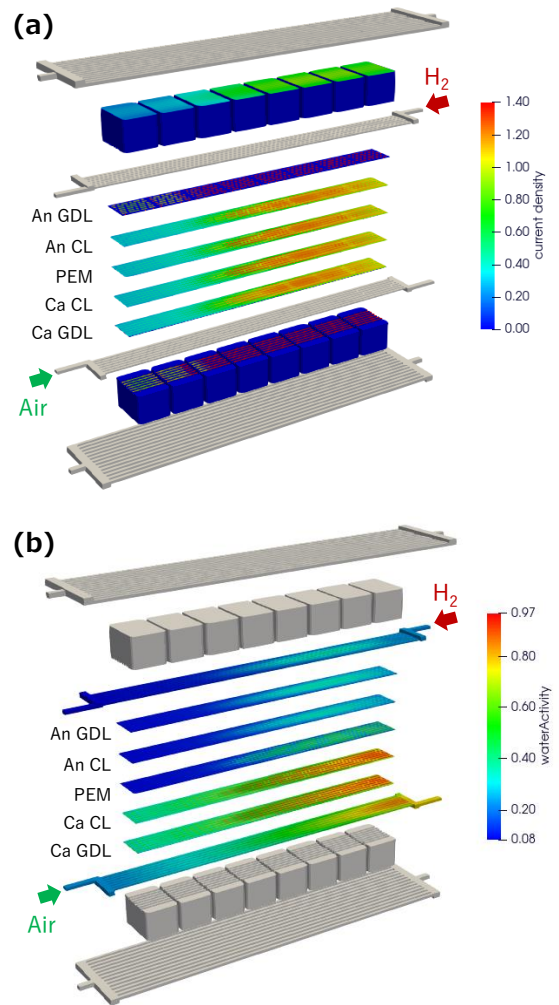


図6 シミュレーションによるRH20% 0.8A/cm²における (a) 電流密度分布と (b) 水分活量分布。

なお、RH20%の極端な電流密度分布をシミュレーションで再現するにあたっては図4に示した電解質

の水拡散係数、電気浸透係数および界面の水輸送抵抗のパラメータ適合が不可欠であった。

図 6 に RH20% 0.8A/cm² における電流密度および水蒸気活量分布のシミュレーション結果を示す。電流密度分布の実測では各カーボンブロックの電流を測定しているが、シミュレーションでは図 6(a)に示す通り MEA の各レイヤーの電流密度を流路下/リブ下も区別しながら計算している。図 6(b)では MEA の各レイヤーの水蒸気活量の 3 次元的な分布を知ることができ、触媒層や電解質膜がどのような湿度に晒されるかがわかる。これは触媒層や電解質膜を設計する上で重要な情報となる。

図 7(a)に異なるカソードストイキ比における 1.0A/cm² の電流密度分布を示す。ストイキ比を下げるほどカソード下流側にかけて電流密度が低下する様子をシミュレーションが再現している。図 7(b)に 105°C, 150kPa(g)における 1.8A/cm² の電流密度分布を示す。電流密度分布が温度・圧力に直接的には依存しない結果となった。

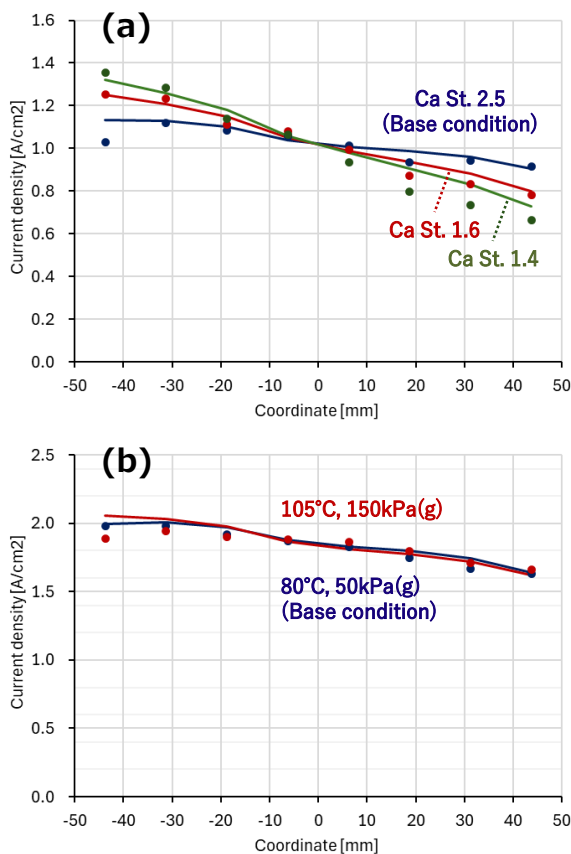


図 7 実測値 (点) とシミュレーション結果 (線) の電流密度分布の比較: (a)1.0A/cm² におけるカソードストイキ比違い, (b)1.8A/cm² における温度・圧力違い。

6 高温運転時の電流密度分布

FCV・HDV 用燃料電池技術開発ロードマップ⁶⁾によれば、2035 年頃の HDV の最高作動温度は 120°C (冷却水出口温度) とされている。5 章で基準条件とした湿度 RH60% (露点 67.9°C) は、同じ水分量で温度を変えると 105°C で RH23%, 120°C で RH14% となる。MEA は高温耐久性が求められると共に、低湿度で性能を発揮しなければならない。図 8 に 105°C, アノード湿度 RH40%, カソード湿度 RH20%, 150kPa(g) における電解質膜厚み違いの I-V および 1.0A/cm² における電流密度分布のシミュレーション結果を示す。電解質膜厚みを同ロードマップの 2040 年目標値である 1μm に変えたところ、I-V が伸び、電流密度分布が平坦化する結果となった。これは電解質膜が薄くなることによりアノード・カソード間の水移動が起こりやすくなること、同じ量の生成水に対して膜の体積が小さいため含水量が上がりやすい、という 2 点によるものと考えられる。電解質膜の薄膜化は高度なプロセス技術や機械耐久性の向上が求められるが、プロトン抵抗の低下だけでなく、水バランスの改善にも寄与すると考えられる。

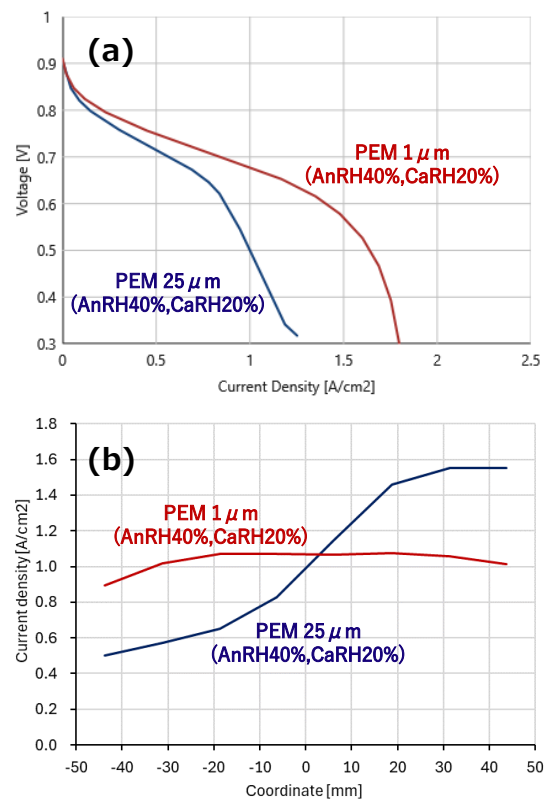


図 8 シミュレーションによる 105°C, 150kPa(g), 1.0A/cm² における PEM 厚み違いの (a)I-V 曲線と (b)電流密度分布。

7 まとめ

本研究では標準的な構成のMEA/GDLに対し、 1cm^2 の均一場セルでのMEA性能測定およびシミュレーションパラメータの適合を行い、 $1\times 10\text{cm}^2$ の分割セルにおけるI-Vや電流密度分布などの実測値とシミュレーション結果の比較を行った。電流密度分布は湿度分布の影響を最も受けやすく、次に酸素分圧分布の影響を受ける実測結果となり、シミュレーションはこれを再現した。温度および圧力が電流密度分布に直接的に与える影響は小さいが、将来的に 105°C を超える高温運転が行われるようになるとカソード入口の湿度低下は加湿器を使ったとしても避けられず、湿度分布および電流密度分布が不均一になりやすいと考えられる。また、電解質膜の薄膜化がセル内の湿度分布の均一化に寄与することも示唆した。抵抗分布の測定については電流密度分布の測定に比べて難易度が高く、幾つかの方式を試したものの、実測とシミュレーションとで分布の形状を定性的に合わせることはできたが、定量的な合わせこみに必要な本格的な議論は今後の課題とした。

本稿では $1\times 10\text{cm}^2$ の分割セルの面内の予測までに留めたが、燃料電池シミュレータP-Stackでは車載用のフルサイズセルの3D形状のモデリング、セル性能・内部分布予測を容易にできる。また、最近では劣化モデルを組み込むことで劣化・耐久性予測もできることを目指している。今後は劣化についても実測とシミュレーションを組み合わせることで予測・検証を行っていきたい。

引用文献

- 1) 久保則夫:自動車用固体高分子形燃料電池の性能向上に関する研究, 早稲田大学理工学研究科博士論文, 2006
- 2) N. Nonoyama, Y. Ikogi, PEMFC Model Development for Designing MEA: Model Validation and a Parameter Study for Low Humidity Operations, *ECS Trans.* 16 (2008) 13
- 3) Y. Ishigami, W. Waskitoaji, M. Yoneda, K. Takada, T. Hyakutake, T. Suga, M. Uchida, Y. Nagumo, J. Inukai, H. Nishide, M. Watanabe, Oxygen partial pressures on gas-diffusion layer surface and gas-flow channel wall in polymer electrolyte fuel cell during power generation studied by visualization technique combined with numerical simulation, *J. Power Sources* 269 (2014) 556
- 4) M. Sato, H. Chiba, M. Inoue, Development of CCM water content distribution measurement system for fuel cell stack, *Honda R&D Technical Review*, 28 (2016) 15
- 5) K. Nagumo, M. Inoue, Numerical prediction of water content distribution of catalyst coated membrane of fuel cell stack using simulation, *Honda R&D Technical Review*, 28 (2016) 24
- 6) FCV・HDV用燃料電池技術開発ロードマップ (2025年2月):
https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html
- 7) T. Tsukamoto, T. Aoki, H. Kanetsaka, T. Taniguchi, T. Takayama, H. Motegi, R. Takayama, S. Tanaka, K. Komiyama, M. Yoneda, Three-dimensional numerical simulation of full-scale proton exchange membrane fuel cells at high current densities, *J. Power Sources* 488 (2021) 229412