

## 高分子型燃料電池の基本的特性における諸因子の分析と検討

岸 田 公 治\*・村 橋 俊 明\*  
後 藤 祐 介\*\*・内 橋 昌 也\*\*・大久保 克 彦\*\*\*

### Study on Fundamental Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cell

Koji Kishida, Toshiaki Murahashi  
Yusuke Goto, Masaya Uchihashi and Katsuhiko Okubo

Cell performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) under the control of humidification condition of temperature at anode and cathode was studied. PEFC showed significant change of resistivity of electrolyte membrane depending on the relative difference of temperature of both cell temperature and humidifier. At 70-80°C of cell temperature, cell voltage showed a maximum value under the condition of humidification at both electrodes. Experimental results obtained from cell operation with pure oxygen or air provided information of separation of activation polarization and concentration polarization.

はじめに

現在のエネルギー資源の代表である原油の可採年数は約 40 年といわれている。また、中国やインドをはじめとした人口の多い発展途上国の国々でもエネルギー需要の増加にともない、今後急速に原油の需要が高まるだろう。そのため、ますます化石燃料が消費される。化石燃料はその燃焼にともない CO<sub>2</sub> が排出され、その CO<sub>2</sub> 増加によって引き起こされる地球温暖化、自然災害などが考えられる。このような地球温暖化や化石燃料枯渇の対策には、新エネルギー源や原子力発電導入などがあるが、その導入の条件としては環境に優しく、総合効率高く、安定な電力を供給できるものでなければならない。その中で注目

---

\*電気工学科 \*\*電気工学専攻大学院生 \*\*\*電気工学科4年生

されているのが燃料電池(Fuel Cell:FC)である。燃料電池は、水の電気分解の逆反応を利用したもので、燃料である水素と酸素を化学反応させて水をつくり、この過程で発生する電気を取り出す装置で、排気や騒音がほとんど出いうえに、同時に発生する熱も利用できるように効率が高く、1次エネルギーを有効に使える。本研究は、そのような燃料電池の特性を調べ、その現象に寄与する出力電圧の原因を実測し検討したものである。

## 1. 研究目的

燃料電池は、その電解質の種類や電池の動作温度によっていくつかの種類に分けられる。その中で低温型燃料電池に分類されるリン酸型燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell:PAFC)、固体高分子型燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell:PEFC)は、現在実用化されつつある燃料電池であり、オフィスビルや、工場などの排ガスの熱も利用したコージェネレーションシステムとして導入が進みつつある。一方、最近注目を集めているPEFCは、その特徴である常温からの起動が可能であること、電解質が固体であるために燃料電池を小さくすることができることなどから自動車や家庭用電源に利用されることが期待されていて、各国の研究機関、自動車メーカー、電機メーカーなどが力を入れている。

本研究ではこのPEFC単セルを使い種々の条件のもとでの出力特性を測定する。PEFCはほかの燃料電池とは違い電解質高分子フィルムであり、高分子構造中のスルホン基のプロトン導電性を利用するため燃料ガス( $H_2$ )、酸化剤ガス(Air,  $O_2$ )を加湿する必要がある。しかしガス加湿が多すぎるとcathodeの生成水がガス拡散の妨害になり、逆に少なすぎても固体高分子電解膜の含水率が過少になり内部抵抗が大きくなり、電池特性を低下させる結果になってしまうので加湿の最適値を知ることは大変重要なことであり、特に自動車への適応の場合、起動停止が激しいがその中で高分子膜への最適な水供給を維持していくのは実用上も重要なことである。本研究の目的はこの最適な加湿値を燃料電池駆動電気自動車(MK-II)に搭載するPEFCスタックの実験基礎データとするものである。

Fig.1 は実際に実験に使用している固体高分子型燃料電池単セルである。

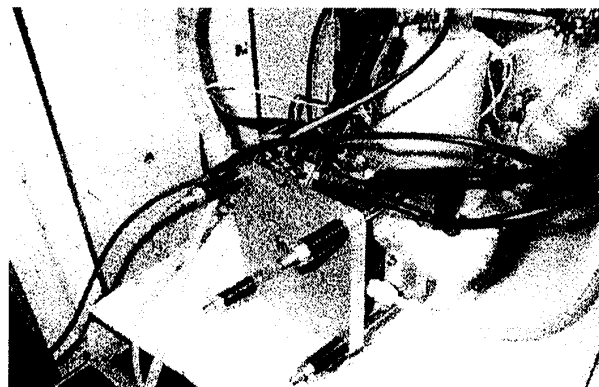


Fig.1 PEFC 単セルの写真

## 2. 固体高分子型燃料電池の原理と特徴

PEFC の最大の特徴は、固体高分子電解質膜を使用していることである。この膜は電池の出力や電圧に大きな影響を与え、その種類によって大きく特性が変わる。電解質はスルホン酸基をもつポリスチレン系の陽イオン交換膜で、水素イオン導電性膜として使用される。これに、水で飽和させる必要させると、水和プロトンがスルホン酸基からスルホン酸基へ移動しプロトン導電性を示す。この時の膜の平衡吸水量は、水蒸気分圧(水分の含有量)によって決まる。従って、水蒸気分圧が低下して膜の含水率が下がると、高抵抗体になる。従ってこうした膜を、この燃料電池に使用する場合には、膜の水管理が必要になる。この電池の電極は、触媒として白金を用い、撥水性のフッ素樹脂(PTFE)の粉末とを混合物とし、ポーラス(多孔性)の電極基材とホットプレスで接合する方法と白金触媒を担持させたものを導電性撥水性とし、これをナフィオン溶液等と混入させて、ポーラス電極基材とホットプレスで接合する方法によって電極としている。

## 3. 燃料電池の放電特性と分極

燃料電池発電システムの反応においてさまざまな損失が発生し、熱エネルギーとして放出される。燃料電池を運転し電流をとりだすと、燃料電池の端子電圧は起電力よりも反応に伴う過電圧(分極)の分だけ低下する。この分極のために、燃料放電特性は、Fig3 に示すように電流密度増加に伴い端子電圧は緩やかに低下する。

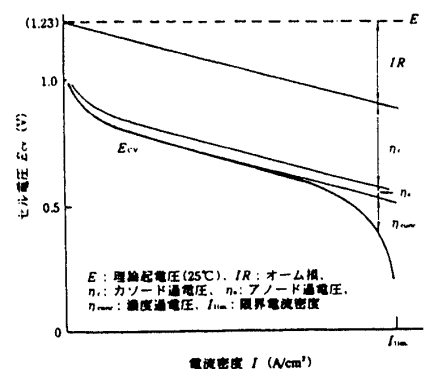


Fig.2 燃料電池 I-V 特性

燃料電池の分極は、抵抗分極  $\eta_{ohm}$ 、拡散分極  $\eta_{conc}$  および活性化分極  $\eta_{ACT}$  の 3 種類がある。このうち活性化分極と拡散分極は燃料(anode)極と空気(cathode)極に起因するものである。

抵抗分極  $\eta_{ohm}$  は、燃料電池の内部抵抗を表しており、その大半は電解質層におけるイオン導電抵抗  $R_i$  で、残りは電極等の構成材料の固有抵抗とそれらの接触抵抗からなる電子伝導抵抗  $R_e$  である。

活性化分極  $\eta_{ACT}$  は、水素電極の場合水素と水素イオンとの間の電荷のやりとり易さを表す電圧であり、これは触媒の存在によって非常に小さくできる。

拡散分極  $\eta_{conc}$  は、電極反応における反応物質および反応生成物の拡散スピードの程度を表すもので、電極が電解質でぬれてしまうと、非常に大きくなる。

#### 4. 燃料電池の標準起電力

化学反応を利用した電池ではその反応物質によって発生する起電力が決まってくる。燃料電池の起電力  $E$  は

$$E = \frac{-\Delta G^0}{nF}$$

で求めることができる。ここで、 $\Delta G^0$ は電池反応のギブスエネルギーの減少に対応しており以下の式で表すことができる。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{aX^x \cdot aY^y \cdots}{aA^a \cdot aB^b \cdots}$$

この式を上式に代入し整理すると、

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{aX^x \cdot aY^y \cdots}{aA^a \cdot aB^b \cdots}$$

となる。この式をネルンストの式という。この式を水素酸素燃料電池に当てはめて、活量を気圧  $P$  で表せば、

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

となる。ここでの  $E^0$ は水素酸素の理論起電力という。この式を使って燃料電池の起電力を求めることができる。

#### 5. PEFC 単セル cathode ガス無加湿依存性試験

##### 5.1 実験の目的

PEFC はその分子構造から水和化されていなければイオンの導電性を示さない。そのために電解質を加湿しなければならない。しかし燃料極(anode)、空気極(cathode)の両極を加湿してしまうと水の動きが掴みにくく、また各分極の大きさが分かりにくい。そのためまず cathode から水を加湿することをやめ、anode のみ加湿をして水の動きを掴みやすくし、各分極を分離しやすくすることを行った。

##### 5.2 実験条件

PEFC 単セル(有効面積  $25\text{cm}^2$ )に燃料として純水素、酸化剤として酸素( $\text{O}_2$ )または空気(Air)をそれぞれ利用率 80%, 40%で供給した。また、加湿温度は水素ガス  $80^\circ\text{C}$ 、酸化剤

ガスは常温である 25℃とし、セル温度依存性を測定するために電流密度 300[mA/cm<sup>2</sup>]でセル温度を 30～90℃まで 10℃きざみで測定した。それと同時に微少交流を印加して内部抵抗を測定する内部抵抗計で PEFC 単セルの内部抵抗を測定した。

### 5.3 結果と検討

Fig.3 は cathode 無加湿時の電池運転温度依存性の測定結果である。Cathode ガス無加湿酸化剤ガス O<sub>2</sub> の時、cathode ガス無加湿酸化剤ガス Air の時どちらも電池運転温度 T<sub>cell</sub>=70[℃]の時に、最も高いセル電圧が認められた。この原因をセル温度が低い時と高い時分けて考える。まずセル温度が 70℃より高い高温領域場合、内部抵抗の増加が認められ、そのためにセル電圧が低下する。この原因はセル温度が高い状態では anode 側から水がプロトンの移動に伴って一緒に動く、電気泳動効果によって cathode 側に移るのため膜が anode 側で dry 気味になり、イオンの導電性が低下し内部抵抗が増加したと考えられる。次に、セル温度が低いと加湿温度が高いため、水蒸気がセル内で凝縮し、電極のミクロポアに水が入り拡散障害が生じ、フラッディング現象が起き反応できなくなることや活性化分極の増加のためにセル電圧が低下したと考えられる。また cathode 側ガスが Air の場合には相対的なガス流量が多いためガスによって持ち去られる水が多くなり、dry 化が進み内部抵抗が増大した。

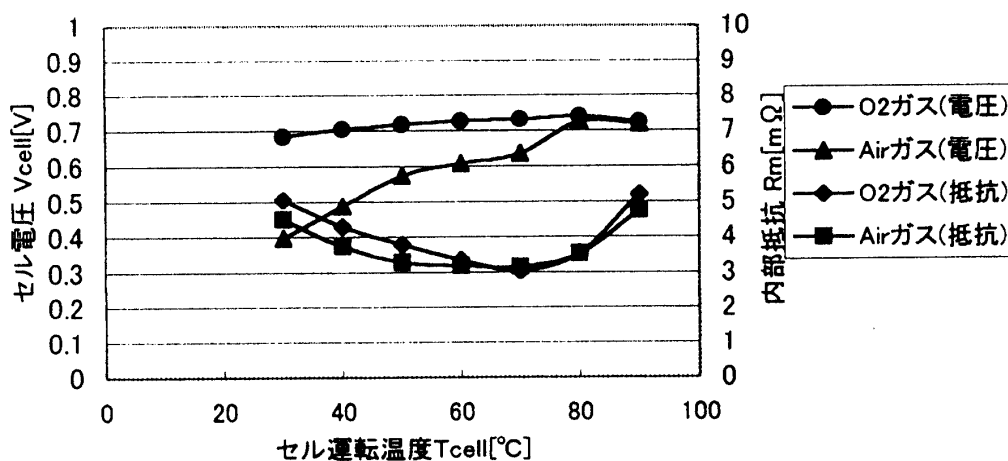


Fig.3 PEFC単セル cathode無加湿 温度依存性  
(I<sub>cd</sub>=300[mA/cm<sup>2</sup>], T<sub>H</sub>=80[℃], T<sub>c</sub>=80[℃])

## 6. PEFC 単セル anode, cathode ガス同温加湿特性試験

### 6.1 実験の目的

前項で cathode ガス無加湿の特性試験を行った。上記の実験結果で anode 側の加湿だけでは不十分な状態が生じることがあり、cathode 側の加湿の必要性が示唆された。そこで次に両方の極を加湿して特性を測定した。

## 6.2 実験条件

実験条件は anode ガスとセル温度は cathode ガス無加湿特性試験と同一条件で, cathode ガスの加湿温度を 80[°C]一定として実験を行った.

## 6.3 結果と検討

Fig.4 は anode, cathode ガス同温加湿の電池運転温度依存性の測定結果である. Cathode ガス O<sub>2</sub> の時, cathode ガス Air の時どちらも電池運転温度 T<sub>cell</sub>=80[°C]の時, 最も高いセル電圧が認められた. この理由としては, cathode ガスを加湿することによってセル温度が低い運転条件ではフラッディング現象が起きるために, cathode 無加湿特性試験と比べて低い電圧が測定されたと考えられる. 一方, 運転温度 80[°C]以上の高温領域 cathode 側を加湿することによって, セルの乾きが抑えられ内部抵抗の急激な増加がなかったために高い電圧が得られた.

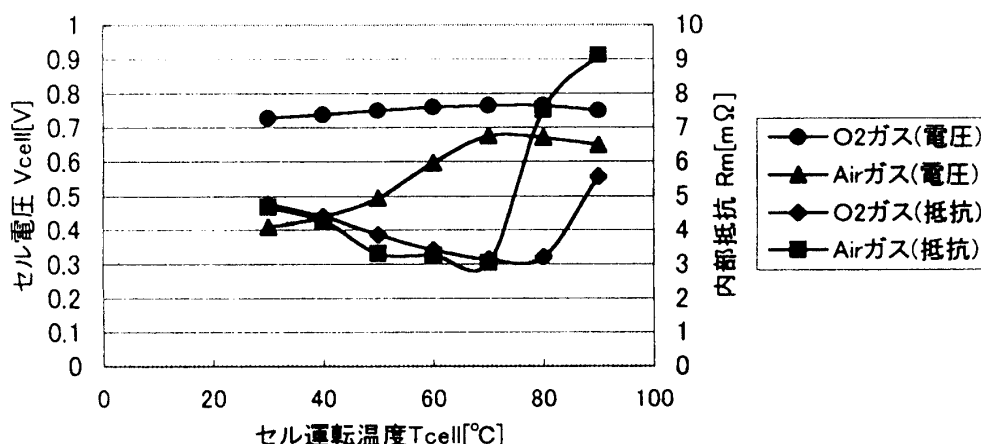


Fig.4 PEFC単セル同温加湿 運転温度依存性  
(I<sub>cd</sub>=300[mA/cm<sup>2</sup>], T<sub>H</sub>=80[°C], T<sub>c</sub>=25[°C])

## 7. 水蒸気分圧

PEFC に反応ガスを印加するとき, 膜が水和化された時初めて導電性を持つために, 反応ガスを加湿する必要がある. ガス加湿方式には, 内部加湿方式と外部加湿方式がある. 内部加湿方式の加湿温度はその構造からセル運転温度に近い温度に設定できる. 一方外部加湿方式は予め加湿器で加湿しセルに供給する方法である. 内部加湿方式の場合は加湿温度がセル運転温度付近にしか設定できないので, 本研究では外部加湿方式を採用した.

反応ガスを完全飽和させながら加湿器の温度を上昇させていくと, 温度ともにガス中に含まれる水蒸気の量が急激に増えてくる. その飽和水蒸気圧 P<sup>s</sup>は次式で求められる.

$$\log P^s [\text{kPa}] = 7.2117 - \frac{174927}{T - 38,8201}$$

この式より各温度においての飽和水蒸気圧を求めた. また, 空気を加湿してセルに供給す

る場合の  $O_2$  分圧を計算しその  $O_2$  分圧の変化をグラフに表す。加湿温度が低い場合は水蒸気圧も小さいため  $O_2$  分圧の低下も小さいが、高温になると水蒸気分圧が上昇することによって  $O_2$  分圧が低下し、その影響を受けて特性が低下する。そのために、酸化剤ガスに Air を使用した場合  $O_2$  と比べてセル電圧が低いのはそのためである。

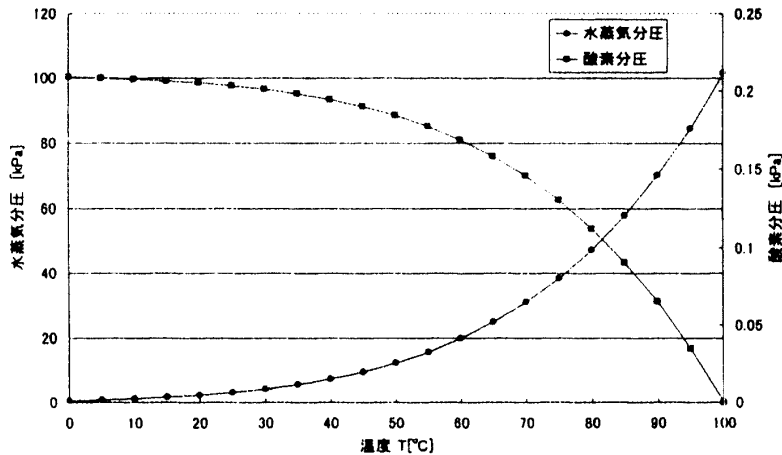


Fig.5 水蒸気分圧と酸素分圧の関係

## 8. 各分極の検討

燃料電池の反応に際しては3つの分極があると説明した。Cathode 無加湿実験データや cathode anode 同温加湿の実験データから各分極を分離して考察する。

セル温度を上昇させた場合のセル電圧の変化は反応分極の変化と組成変化による熱力学的ネルンスト項の変化による原因が考えられる。この変化を式にすると以下のようになる。

$$\text{セル電圧} = E^0 - (\text{抵抗分極} + \text{熱力学} + \text{反応分極}(\text{活性化分極} + \text{拡散分極}))$$

抵抗分極  $\eta_{ohm}$  は実測の内部抵抗値  $R_m$  に負荷電流  $I$  をかけたもの ( $R_m \times I$ ) で表される。つづいてネルンストロスであるが、これは反応ガス温度やセル温度に  $H_2, O_2$  の分圧によって変化する。そこで 30[°C] と cathode 無加湿実験での最高電圧が取れる 70[°C] のセル電圧差、抵抗分極差、ネルンストロス差から反応分極を求めていく。セル温度 70[°C] を基準とすると、セル電圧差の中に抵抗分極差によって証明される部分がある。そのために抵抗分極差はセル電圧差に対してマイナスに働く。またネルンストロスはセル温度が低いと高くなる。そのために、ネルンストロスもセル電圧差に対してマイナスに働く。セル電圧差から抵抗分極差とネルンストロスを引いた値から拡散分極と活性化分極として分離する。

酸化剤ガスが  $O_2$  時の anode 側の分極について検討する。anode 活性化分極  $\eta_{ACT,A}$  は水素の酸化還元反応における交換電流密度は充分大きいので、この場合の活性化分極は無視できると考えられる。anode 拡散分極  $\eta_{conc,A}$  は、水素の拡散能力が非常に高いので anode 拡散分極は非常に小さい。そのために、anode の活性化分極と拡散分極を合わせたトータルの分極は無視できるレベルである。従って分極の多くは cathode 側で起きているとみなせ

る。それを Fig.6 を使って検討する。まず, cathode 無加湿の時は, cathode でのフラッディングの可能性が極めて小さく, cathode 側の拡散分極が小さいと考えられる。そのため, cathode 側の無加湿の時に現れる反応分極の多くは cathode 活性化分極であると考えられる。一方, 同温加湿の時は cathode 無加湿の時よりも反応分極が大きくなる。これは, cathode 側の無加湿の時現れた cathode 活性化分極と cathode 拡散分極が加わるからである。よってこの実験結果の場合 25.82[mV]が活性化分極で, 36.97[mV]が拡散分極であると考えられる。

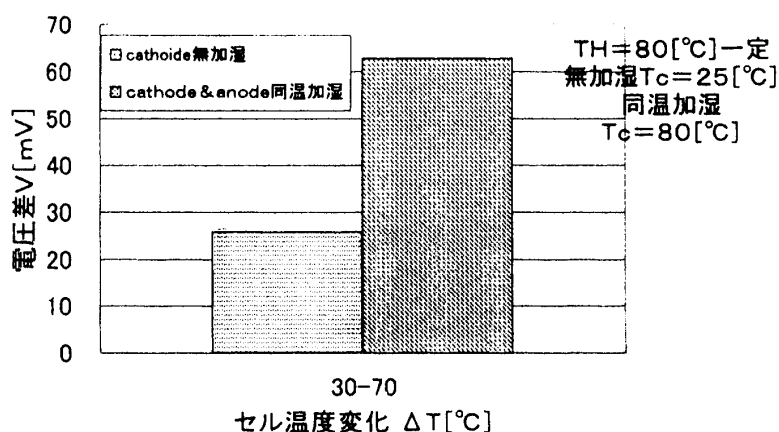


Fig.6セル温度70°Cと30°Cを比較したときの分極の変化

#### まとめ

- 1) 酸化剤ガスを  $O_2$  から Air に変えると観測されるセル電圧の低下した理由は,  $O_2$  の分圧の低下によって起こるネルンストロスと拡散分極のためだと考えられる。
- 2) cathode 無加湿試験, anode cathode 同温加湿試験より cathode 分極の大きさを評価した。さらに Air と純酸素を用いた実験より, 反応分極中の活性化分極と拡散分極を分離することも試みた。この結果については温度変化のより詳しい検証や現実的な考察を進めていく。

#### 参考文献

- 1) 岸田公治, 津村和昌, 岩橋慶孝, 加藤芳明: 福井工業大学研究紀要 第27号, p23-29
- 2) 岸田公治, 加藤芳明, 三浦克己, 伊藤彰寛: 福井工業大学研究紀要 第29号, p31-38
- 3) 竹原善一郎: 燃料電池技術とその応用, テクノシステム・2000
- 4) 高橋武彦: 燃料電池(第2版), 共立出版社・1992
- 5) 池田宏之助, 武島源二, 梅尾良之: 電池のはなし, 日本実業出版・1996
- 6) 松田好晴, 岩倉千秋: 電気化学概論, 丸善株式会社・1994

(平成12年12月6日受理)