

固体高分子形燃料電池の無加湿運転手法に係る研究：プロトン伝導膜の研究とシステム運用への反映

有山, 裕介 / ARIYAMA, Yusuke

(発行年 / Year)

2006-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2006-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2005 年度

修士論文

固体高分子形燃料電池の 無加湿運転手法に係る研究

プロトン伝導膜の研究とシステム運用への反映

指導教官 井野 博満

- ・ 法政大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 修士課程
- ・ 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 外来研究員

04r1103

有山 裕介

目次

1. まえがき
2. 燃料電池
 - 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測定
 - 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 二端子法と四端子法
4. 無加湿型燃料電池運転に向けた固体高分子膜の実験
 - 4.1 実験目的
 - 4.2 測定装置製作
 - 4.3 測定の検討
 - 4.4 測定試料&方法
 - 4.4.1 試料の膜厚測定
 - 4.4.2 インピーダンス測定
 - 4.5 測定結果
 - 4.6 考察
5. 燃料電池単セルによる無加湿運転
 - 5.1 実験目的
 - 5.2 燃料電池システムのインピーダンス測定
 - 5.3 実験装置製作
 - 5.4 実験方法
 - 5.5 実験結果
 - 5.5.1 窒素混入量に違いによる電流 電圧特性
 - 5.5.2 窒素混入量の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転
 - 5.5.3 インピーダンス測定
 - 5.5.4 結果
 - 5.6 考察
6. 気球用無加湿型燃料電池
7. まとめ
8. 発表
9. 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種類に及ぶ燃料電池がある。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多くの分野で注目されている¹⁾。電気自動車用途に代表させ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せている。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^{2) 3)}。

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、燃料電池内部は常にある程度の水が存在する必要があるが^{4) 5)}、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、燃料電池スタック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、固体高分子膜の導電率の湿度依存性について種々の温度環境下で計測を行うとともに、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について評価を行ったので、以下報告する。

2. 燃料電池

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⁶⁾。しかしながら、発電効率やコスト面に課題を有しており一般的な用途への適用は遅れていたが、高まる環境保全の意識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現れている。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	固体酸化物形 (SOFC) Solid Oxide	リン酸形 (PAFC) Phosphoric Acid	溶融炭酸塩形 (MCFC) Molten Carbonate
電解質	高分子膜	セラミックス	リン酸水溶液	溶融炭酸塩
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 Alkali	ダイレクトメタノール形 Direct Methanol(DMFC)
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導電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構造を示した。

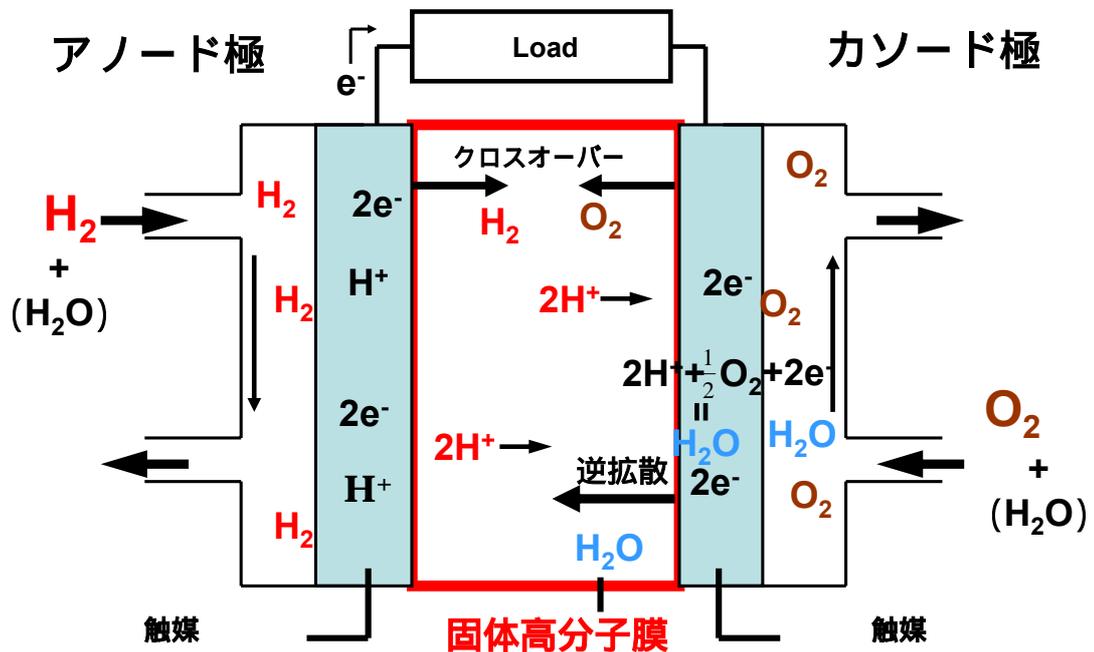
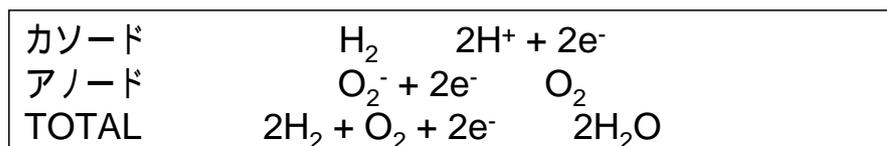


図1 固体高分子形燃料電池の構造

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。化学式では以下のようなになる。



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 がマイナスの時は発熱を、H がプラスでは吸熱反応となる。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 1.23 V となる。しかし、現在の燃料電池研究における電圧は 0.7 V 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⁷⁾。

燃料電池内の作動原理はカソード（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）を通過してアノード側へ流れる。イオンは電解質中の水分子をキャリアとしてアノード側へ移り、アノード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アノードからカソードの方向である。

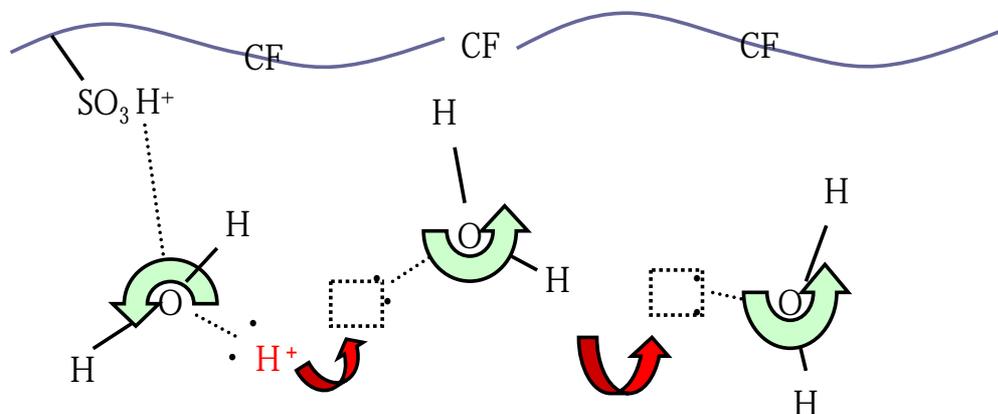
燃料電池を作動させるにはどの要素も欠くとのできないものである。特に固体高分子膜は燃料電池を作動させる中で核となる要素であり、その性能を知ることは重要である。

2.3 固体高分子膜のプロトン伝導メカニズム

燃料電池のなか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。

プロトンの移動形態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。ここに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⁸⁾。

Grotthuss型 活性化エネルギー：低



Vehicle型 活性化エネルギー：高

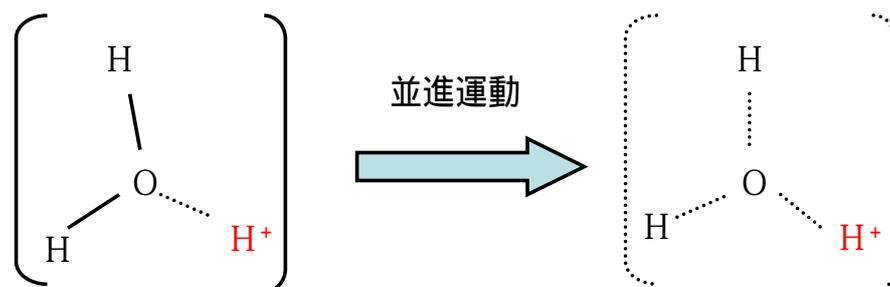


図2 プロトン移動メカニズム

3. 電気化学インピーダンス法

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時、接触部の界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 入出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)の二次項以下が微小になり無視することができるため、一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⁹⁾。

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図3のようなグラフを示す^{10) 11)}。

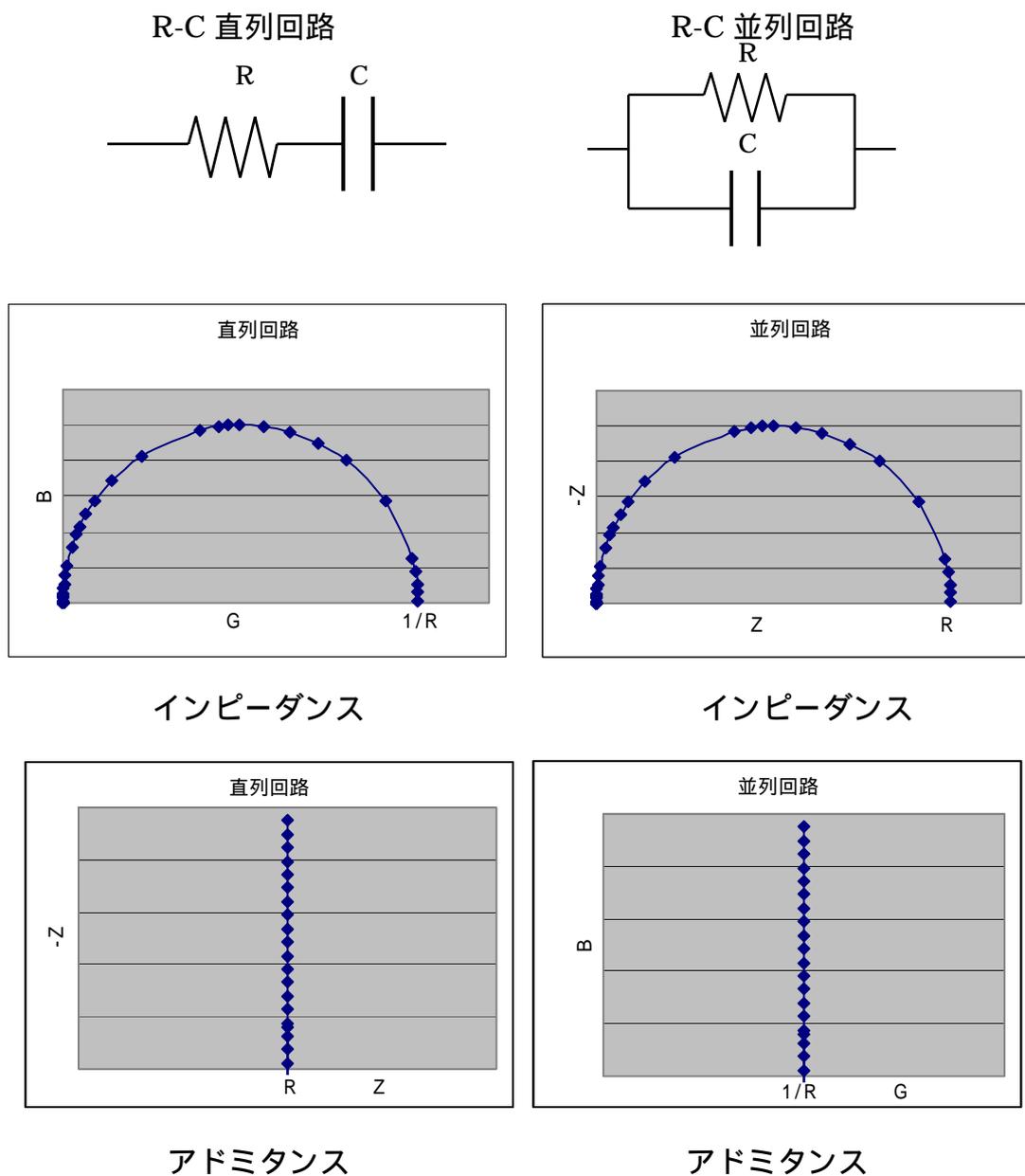


図3 R-C 回路 ナイキスト線図

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。

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

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

インピーダンス Z は

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

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。

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

これを展開して式(10)となり直線を示す。

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

並列回路では

$$Z = (R - j \omega C R^2) / (1 + (\omega C R)^2) \quad (11)$$

$$Z = \{ R - j \omega C R^2 \} / \{ 1 + (\omega C R)^2 \} \quad (12)$$

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か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ュミレーションし、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かを見ることができ、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 二端子法と四端子法

物質の導電性の尺度としては抵抗が用いられ、単位体（1 cm × 1 cm × 1 cm）あたりで示したのが体積抵抗である。抵抗を測定して以下の式により導電性を導くことができる。

$$\sigma = L / RS \quad (13)$$

- σ : イオン導電性
- L : 電圧測定端子間距離
- R : 膜の抵抗
- S : 膜の断面積

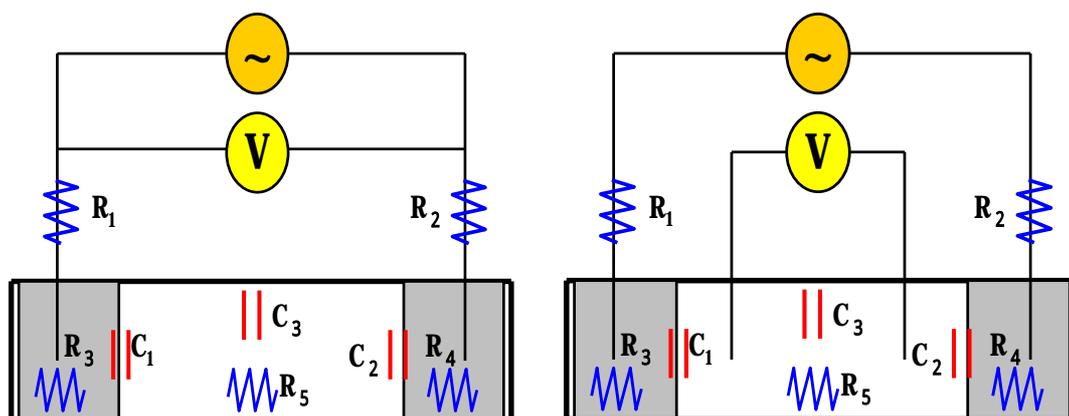
二端子法は電流印加端子と電圧測定端子が同一になっている。そのため二端子法では接触抵抗、ケーブル抵抗、コネクタ抵抗の影響が高く表れる。そのため抵抗大きな試料の測定には接触抵抗などはごく小さくなるので問題はないが、抵抗の小さな試料の測定には適していない。また接触抵抗は試料の表面状態に依存するため、定量的に測定することが困難になってしまう。

一方、四端子法では電流印加端子と電圧測定端子とが分離されているため、一定電流を流す電流印加端子と試料の接触面での接触抵抗の影響を取り除くことができるので、試料の測定が高精度で実現できる。そして抵抗の小さな試料への適用も可能である。

また、二端子法を用いて抵抗の小さな試料を測定した場合、高い周波数では膜抵抗の分離ができるが、低い周波数では膜抵抗を測定することが難しい。以上より固体高分子膜は抵抗の小さい物質であるため、二端子法での測定より四

端子法の方がよりの確な測定ができるということがわかる。

図 4～5 に同じ試料における二端子法と四端子法による測定結果を示した。図 5 からわかるように、高周波数や低周波数において試料以外のインピーダンスの影響がでていることがわかる。

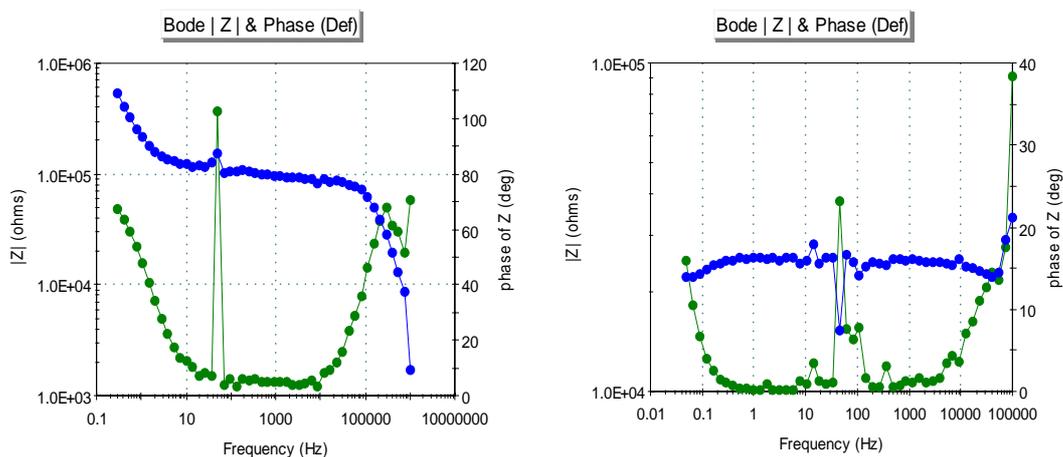


二端子法

四端子法

R_1, R_2 : ハーネス抵抗 R_3, R_4 : 物質がもつ固有抵抗 R_5 : 試料の抵抗
 C_1, C_2 : 界面での容量 C_3 : 試料内部の容量

図 4 回路からみた二種の測定法の違い



二端子法による測定

四端子法による測定

図 5 周波数応答解析装置を用いた測定結果

4. 無加湿型燃料電池運転に向けた固体高分子膜の実験

4.1 実験目的

本研究による固体高分子膜のインピーダンス測定は、燃料電池を無加湿で運転するための基礎実験として行ったものである。燃料電池に使用される電解質の固体高分子膜は、プロトンを移動させるために水を必要とする。この水の存在量が少ないとプロトンは移動できず、燃料電池の出力を維持することはできない。このことから、固体高分子膜における導電性の温度、湿度依存性を評価することは、加湿をしない燃料電池の運転において有用な基礎実験といえる^{12) 13) 14)}。

本研究では、26 ~ 70 の範囲で湿度を変化させたときの固体高分子膜の導電性評価を、交流四端子法を用いて行った。これにより固体高分子膜の温度、湿度依存性とプロトン移動形態の予測を行った。実験に用いた固体高分子膜は Nafion 112[®]および GORE-SELECT[®]の二種類である。

なお、以下に示した単セル燃料電池による無加湿型運転で使用した固体高分子膜は GORE-SELECT[®]である。

4.2 測定装置製作

測定装置を製作するにあたり以下の部品を使用した。

・装置製作部品

- ・ アルミ板
- ・ アクリル板
- ・ 白金プレート (Pt plate)
(田中貴金属工業株式会社製 0.1 t 99.9%)
- ・ 白金ワイヤ (Pt ware)
(田中貴金属工業株式会社製 0.8 99.9%)
- ・ 銅ネジ (Cu screw)
- ・ ゴム栓
- ・ セパラブルフラスコ (三口)
- ・ バブラー
- ・ ポリプロピレンチューブ
- ・ 窒素ガス (N₂) (株式会社 鈴木商館)
- ・ レギュレータ
(一次側 : 25 MPa 二次側 : 0.25 MPa)
- ・ ラバーヒータ (二個)
- ・ 温度調整器 (二個)
(OMRON E5C2-R20K)
(SHIMADEEN SR32)
- ・ 温度湿度センサー
(スイス・ロトロニクス社製 HYGROPALM2 HK40)
- ・ 熱電対 (Kタイプ) (二個)
- ・ 温度計
- ・ 断熱材
- ・ 純水器
(オルガノ株式会社 - G-1A形)
- ・ その他 (粘着テープ、ケーブルなど)
- ・ Advanced Electrochemical System
(PRINCETON APPLIED RESEARCH, PARSTAT 2263)

・製作方法

固体高分子膜 (1 cm × 5 cm) をアクリル板の上に乗せ、電流端子側の接点材料として白金プレート (1 cm × 1 cm) を固体高分子膜との接触材料として使用し固体高分子膜に接触されて固定した。その白金プレートの上に接触するように銅ねじを固定し、その銅ねじに周波数応答解析装置 (インピーダンスアナライザ) の端子を接続した。電圧端子側では接点材料に白金ワイヤーを使用した。

固体高分子膜を入れた器具をセパラルフラスコの中に配置し、フラスコ内を密封した。フラスコ上部の穴は四つあり、一つ目はバブリング装置 (加湿器) につながり、二つ目の穴は熱電対を入れるために使用され、その熱電対は温度調節器につながられ、フラスコの外に巻かれたシートヒータが温度調節器により制御され、フラスコ内の温度を制御した。三つ目の穴からは膜周辺温度を測定するための温度・湿度計が接続されている。最後の穴からは四端子計測の端子が出ており、周波数応答解析装置とつながられている。

バブリング装置は三ッロセパラルフラスコを使用した。水分を供給するためのキャリアガスとして窒素ガスを用いた。一つ目の穴は、窒素ガス投入口であり投入されたガスはバブラーを通して純水内で水分を吸着し、二つ目の穴からは膜の入ったフラスコ内に送り込まれる。三つ目の穴は熱電対が差し込まれ温度調節器によりフラスコ周囲に巻かれたシートヒータでフラスコ内の温度を制御した。

図 10 に固体高分子膜インピーダンス測定装置の全体図、図 11 に装置の写真を示した。

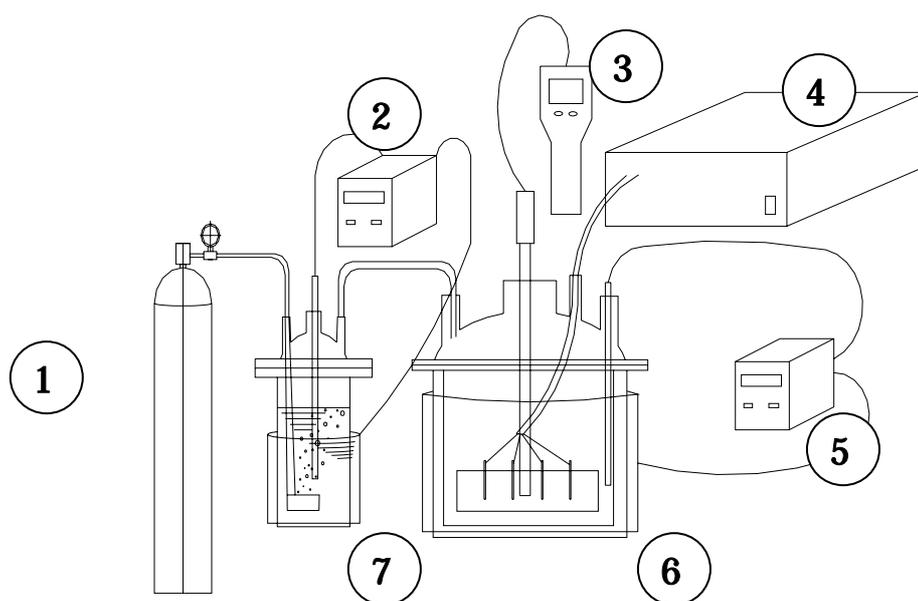


図 10 固体高分子膜測定装置の全体図



図 11 測定装置写真

窒素(N₂)ガスポンベ

N₂をキャリアガスとして用い、加湿を行った。

温度調節器（加湿器用）

加湿器にヒーターを巻きつけ、温度調節器を設置し、加湿器の中に入れた純水を温度制御することで試料の入ったフラスコの湿度調整を行った。

温度湿度計

固体高分子膜の入ったフラスコに設置し、温度、湿度の計測を行った。

周波数応答解析装置

固体高分子膜に取り付けられた白金端子四つにケーブルがそれぞれつながられ、その各ケーブルがフラスコの穴から出ている。その各ケーブルにインピーダンスアナライザーのケーブルを取り付け、測定を行った。

温度調節器（固体高分子膜の入ったフラスコ用）

固体高分子膜の入ったフラスコにヒーターを巻きつけ、温度調節器を設置し、フラスコ内に熱電対を入れ温度制御を行った。

フラスコ

固定台に取り付けられた固体高分子膜が入ったフラスコ。環境を制御し測定を行う箇所。

バブラー

加湿を行うもの。純水を入れ、キャリアガスがフィルターを介して純水内でバブリングされ、水分は固体高分子膜の入ったフラスコに運ばれる。

4.3 測定方法の検討

測定における固体高分子膜の環境暴露時間を決定するため、暴露時間の検討を行った。測定仕様と測定結果は以下のとおりである。図 12 に結果を示した。

Constant Condition

- Temperature : 32
- Humidity : 10 %
- Experiment Time :
 - 1 (15 minutes)
 - 2 (30 minutes)
 - 3 (1 hour)
 - 4 (2.5 hours)
 - 5 (3 hours)

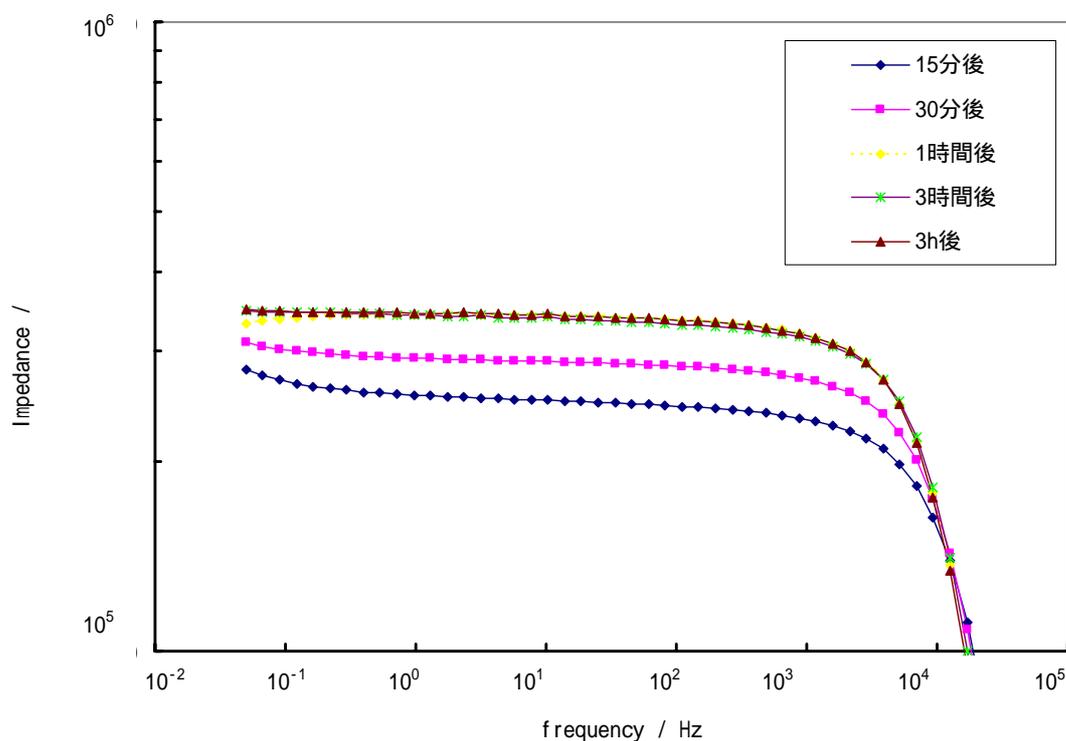


図 12 環境暴露時間によるインピーダンスの変化

図 12 より環境暴露時間の変化による固体高分子膜の抵抗の変化が見て取れる。これは固体高分子膜全体に水分や温度がなじんでいる過程があるためであると考えられる。一時間以上暴露することで固体高分子膜は環境に適合し、抵抗が安定すると考えられる。よって、本研究では暴露時間をその環境に対して固体高分子膜が安定する最小時間として、一時間に設定することにした。

4.4 測定試料&方法

4.4.1 試料の膜厚測定

本研究において使用される固体高分子膜を以下に示した。

Nafion 112®

GORE-SELECT®

GORE-SELECT®は補強材として延伸多孔質のポリテトラフルオロエチレンに一般的なパーフルオロイオン交換樹脂を含浸させたもので、一般的な固体高分子膜よりも形状変化が起こりにくいと言われる材料である。

本研究では二種類の膜を使用するにあたり、膜の形状変化を考えなければならぬ。なぜならばこれらの固体高分子膜は非常に薄く、やわらかいシート状であり、水分を含浸することで膜厚に変化を伴うことが考えられるからである。導電率算出にあたっては、式(13)に示すように膜厚の項が算出式に含まれており、膜厚変化を無視することはできない。本研究では、試料に水分を十分に含浸させ膜厚の測定を行った。

・膜厚測定方法

純水内に固体高分子膜を浸し1時間放置後、膜を取り出しすぐにキムワイプで表面の水分をふき取る。その後すぐにマイクロメータを用いて膜の適当なそれぞれ違う箇所を五点測り、その平均値を膜厚測定値とした。表2に測定結果を示した。

測定結果と公称膜厚とを比較すると、膜厚は水分の含有により膨張した。本研究では膜厚を実測によるデータとし、導電率算出等に使用した。

表2 膜厚測定結果 (Nafion 112® & GORE-SELECT®)

(mm)	Nafion112	GORE-SELECT
1	0.073	0.047
2	0.071	0.045
3	0.077	0.045
4	0.075	0.043
5	0.069	0.043
Ave.	0.073	0.045
公称膜厚	0.051	0.030
膨張率(%)	143	150

4.4.2 インピーダンス測定手順

- 1、測定装置に設置された固体高分子膜はバブラーによって湿度管理され、温度調節器で温度制御させたフラスコ内の環境で一時間の暴露する
- 2、一時間後、周波数応答解析装置により測定を開始する。信頼性を高めるため測定毎につき2～3回測定を行う。

・測定スペック

Scan Definition:

Start Frequency: 100. kHz

End Frequency: 50.0 mHz

Number of Points: 50

Point Spacing: Logarithmic

AC Level: 10.0 mV rms

DC Potential: 0.0000 V vs open circuit

Data Quality: 4

Measurement Delay: disabled

4.5 測定結果

26、40、60、70 の各温度におけるインピーダンス測定によって得られたボート線図をまとめたものを図 13～30 に示した。

ボート線図ではほぼ周波数によらず一定の抵抗値を測定できていることがわかる。しかし、周波数の低いところや、周波数の高いところではやや抵抗値が変化している。考えられる要素としてはケーブル等のインダクタンス、固体高分子膜と白金プレート間のコンダクタンス、水分付着によるコンダクタンス等である。

抵抗値は湿度が高くなるにつれて減少していることが明確になった。

図 31～36 は導電率の温度及び湿度依存性を示したものである。曾根らによる Nafion 117® の導電率測定データを比較データとして同様のグラフにプロットした。結果からまず Nafion 117® と本研究により測定した二つの膜の導電率の湿度依存性が酷似していることから、製作した測定装置の信頼性、妥当性が確認された。二つの膜を比較すると Nafion 112® と GORE-SELECT® の導電率の湿度依存性は類似していることが示唆された。また、二つの膜ともに温度の上昇に伴い導電率は向上していることが確認された。

図 31～36 までのデータから電気化学的反応について解析するために、アレニウスプロットを図 37～38 に表した。アレニウスプロットは化学反応や酸素反応などの反応速度の温度依存性を表している。測定を行った 26～70 の範囲において、導電率は一定した温度依存性をもつことが確認された。さらにアレニウスプロットから活性化エネルギーおよび頻度因子の湿度依存性を 39～41 および表 3 に図示した。湿度の上昇に伴い活性化エネルギーおよび頻度因子は増加していることが示唆された。

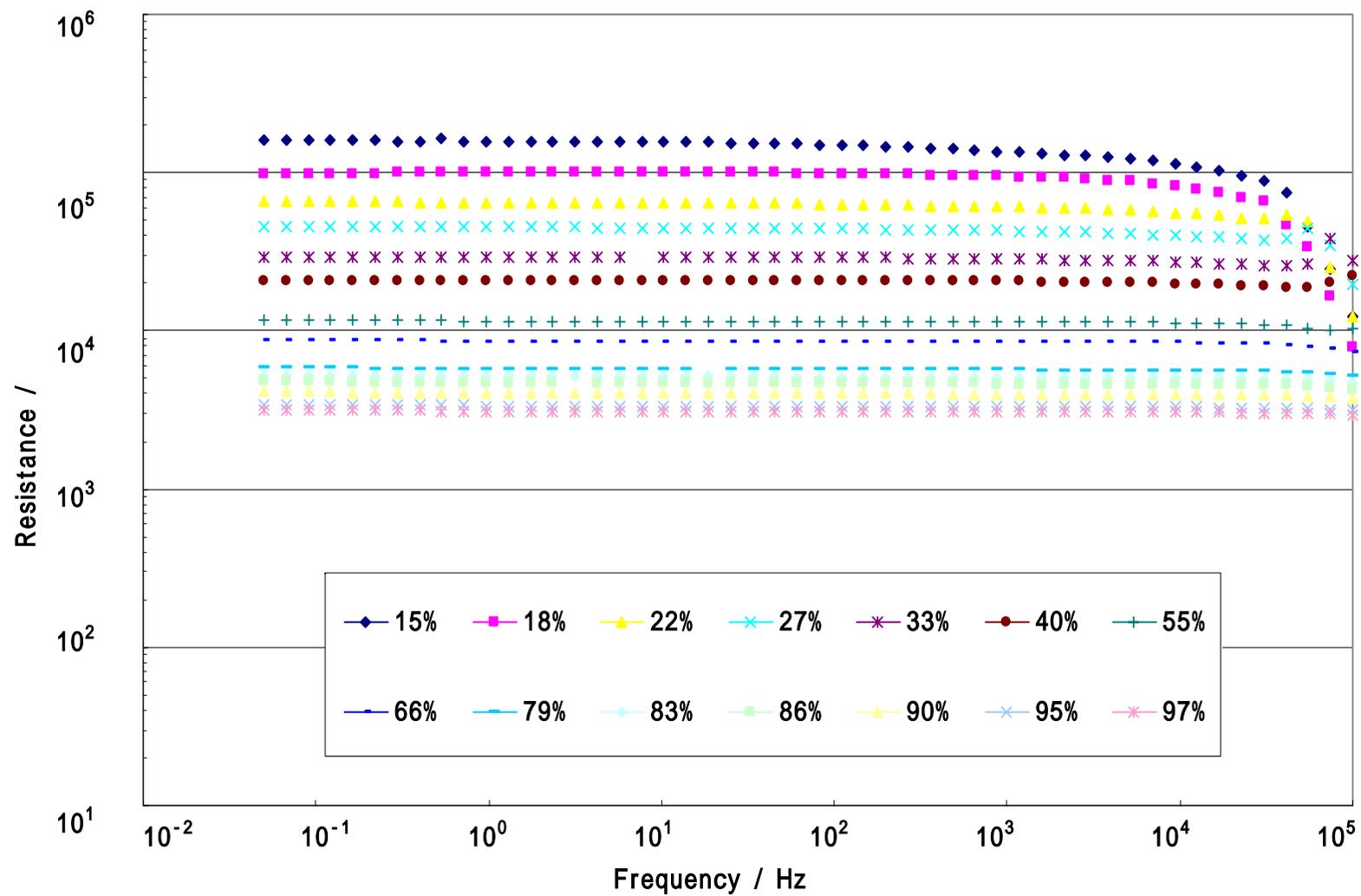


図 13 ボード線 Nafion 112 26 1 回目

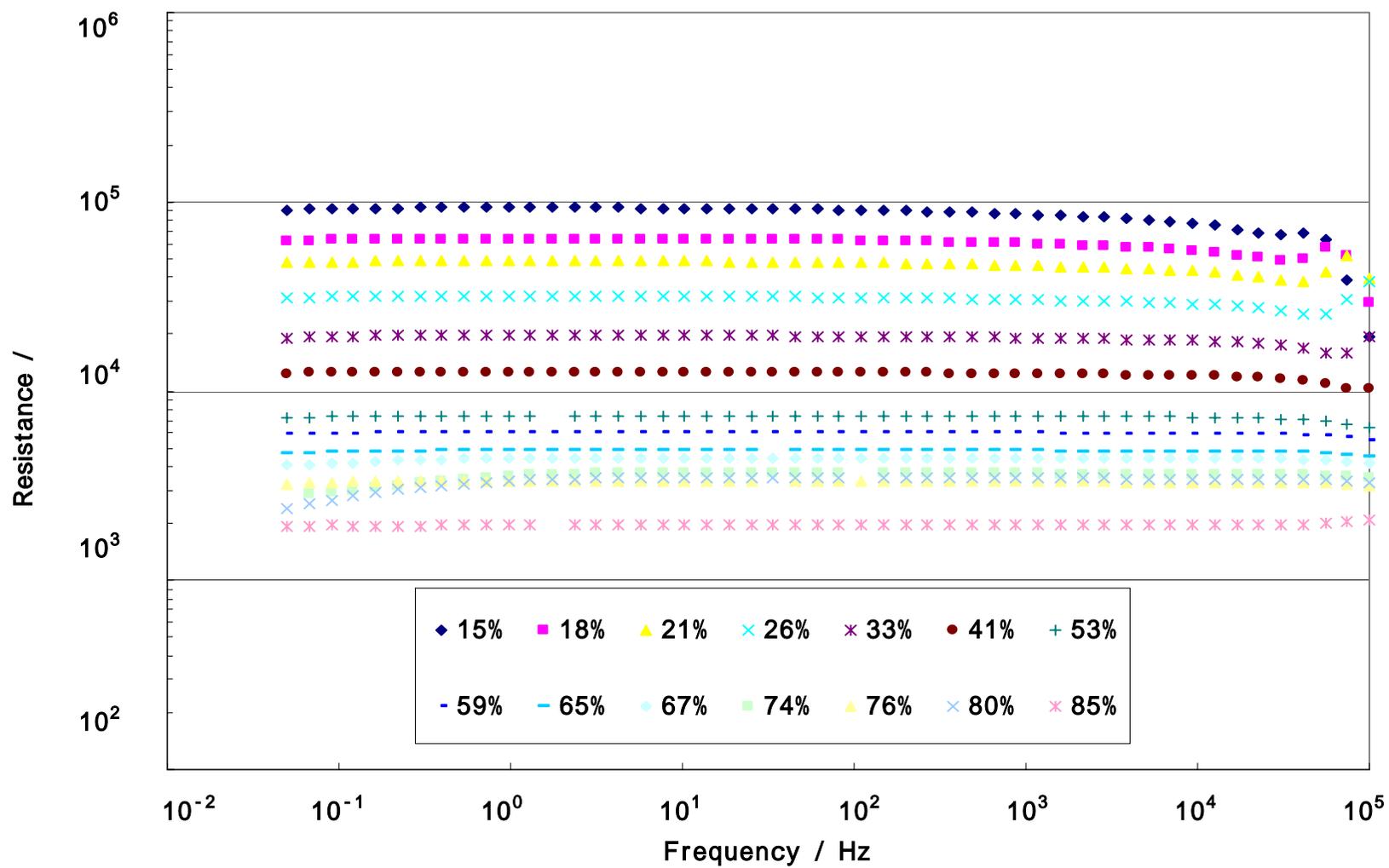


図 14 ボード線図 Nafion 112 40 1 回目

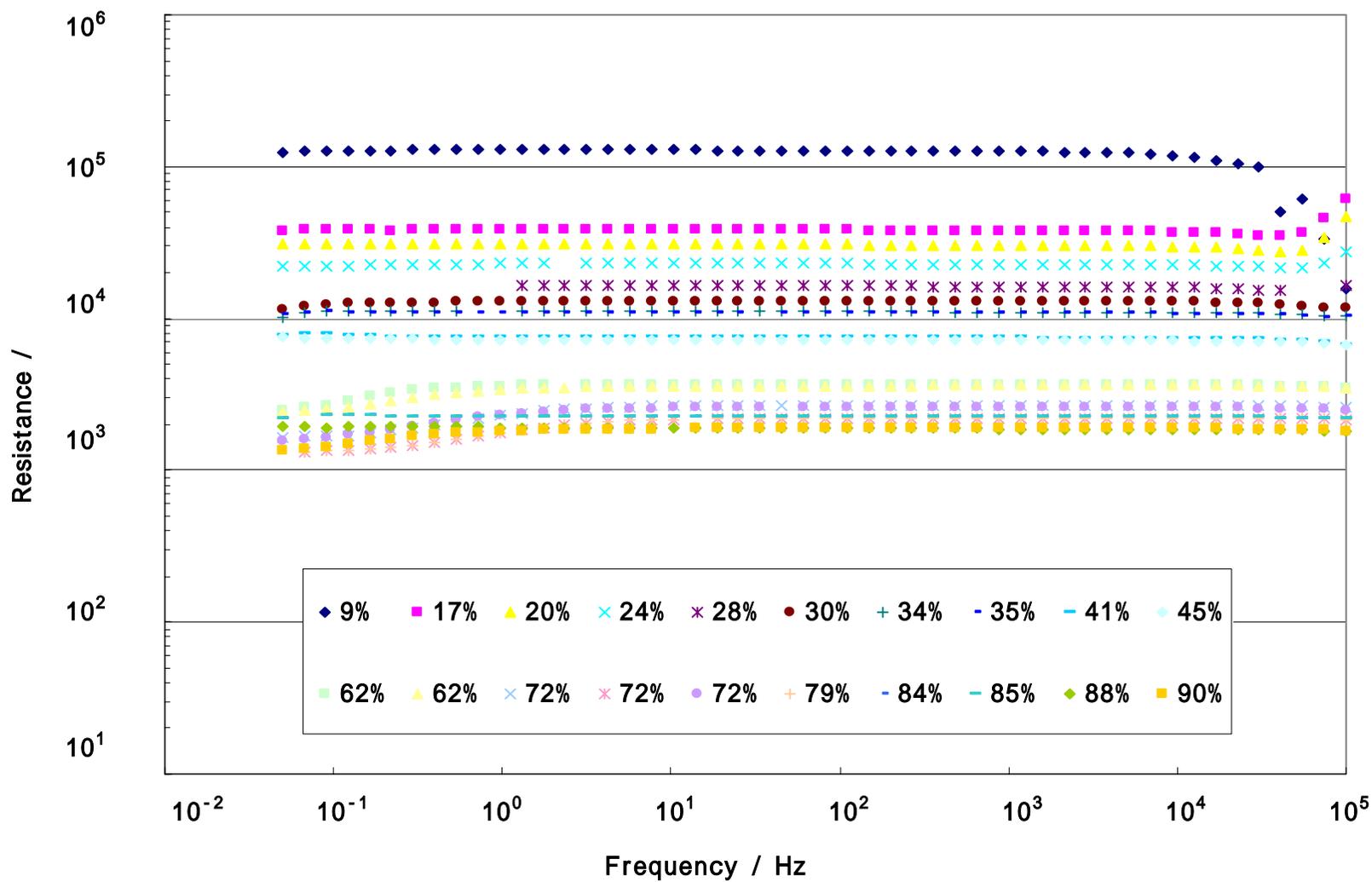


図 15 ボード線図 Nafion 112 60 1 回目

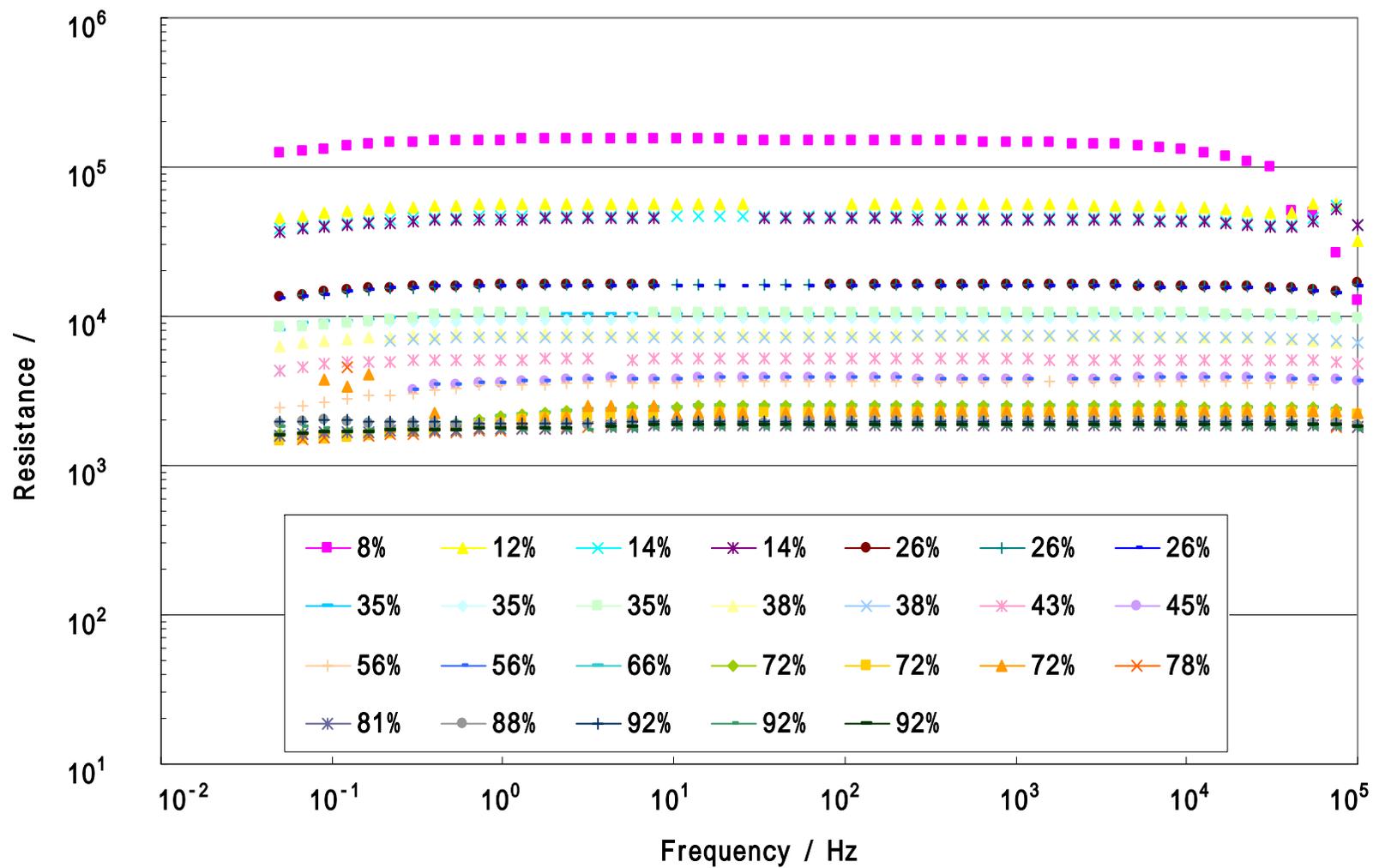


図 16 ボード線図 Nafion 112 70 1 回目

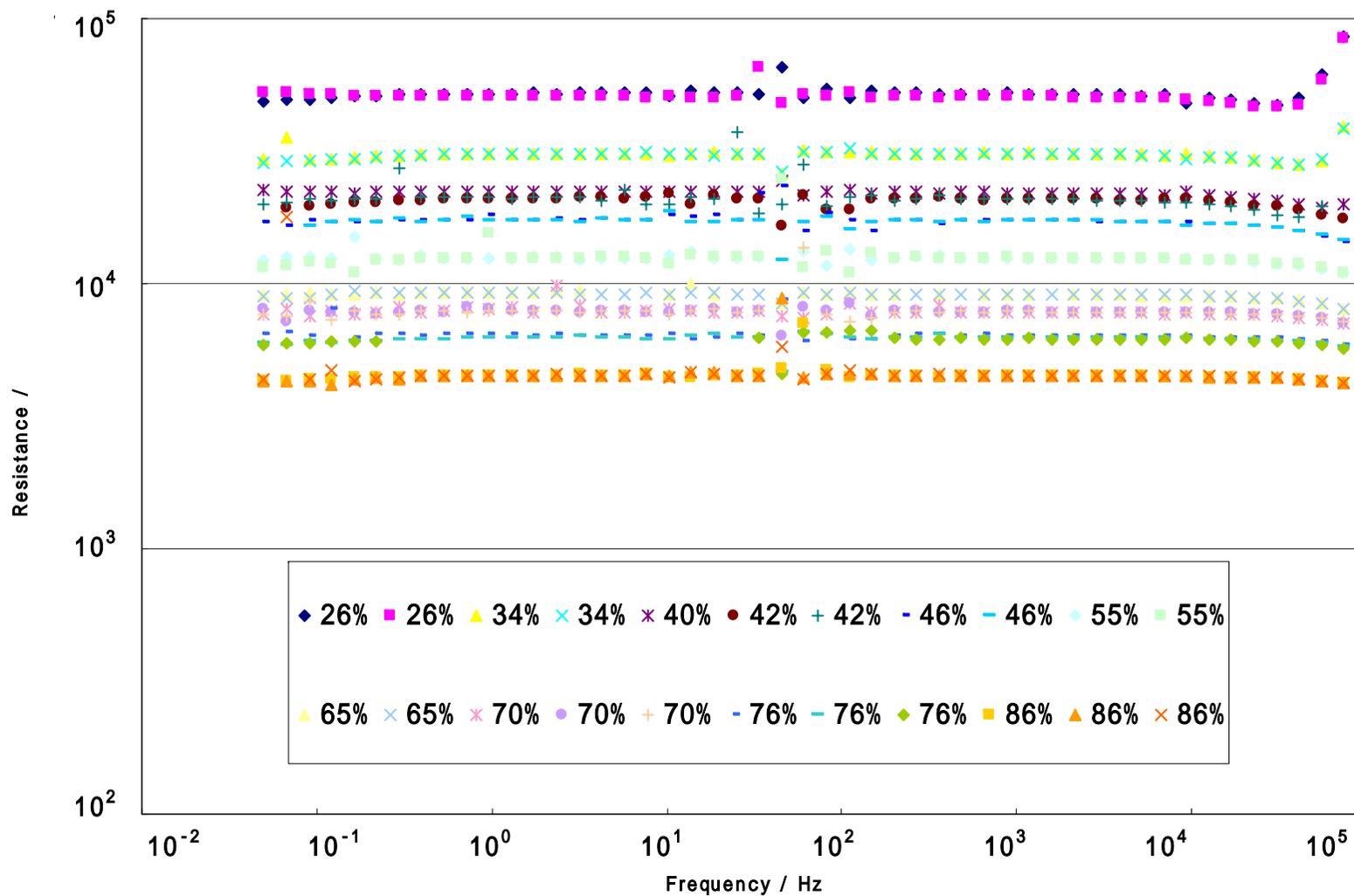


図 17 ポード線図 Nafion 112 26 2 回目

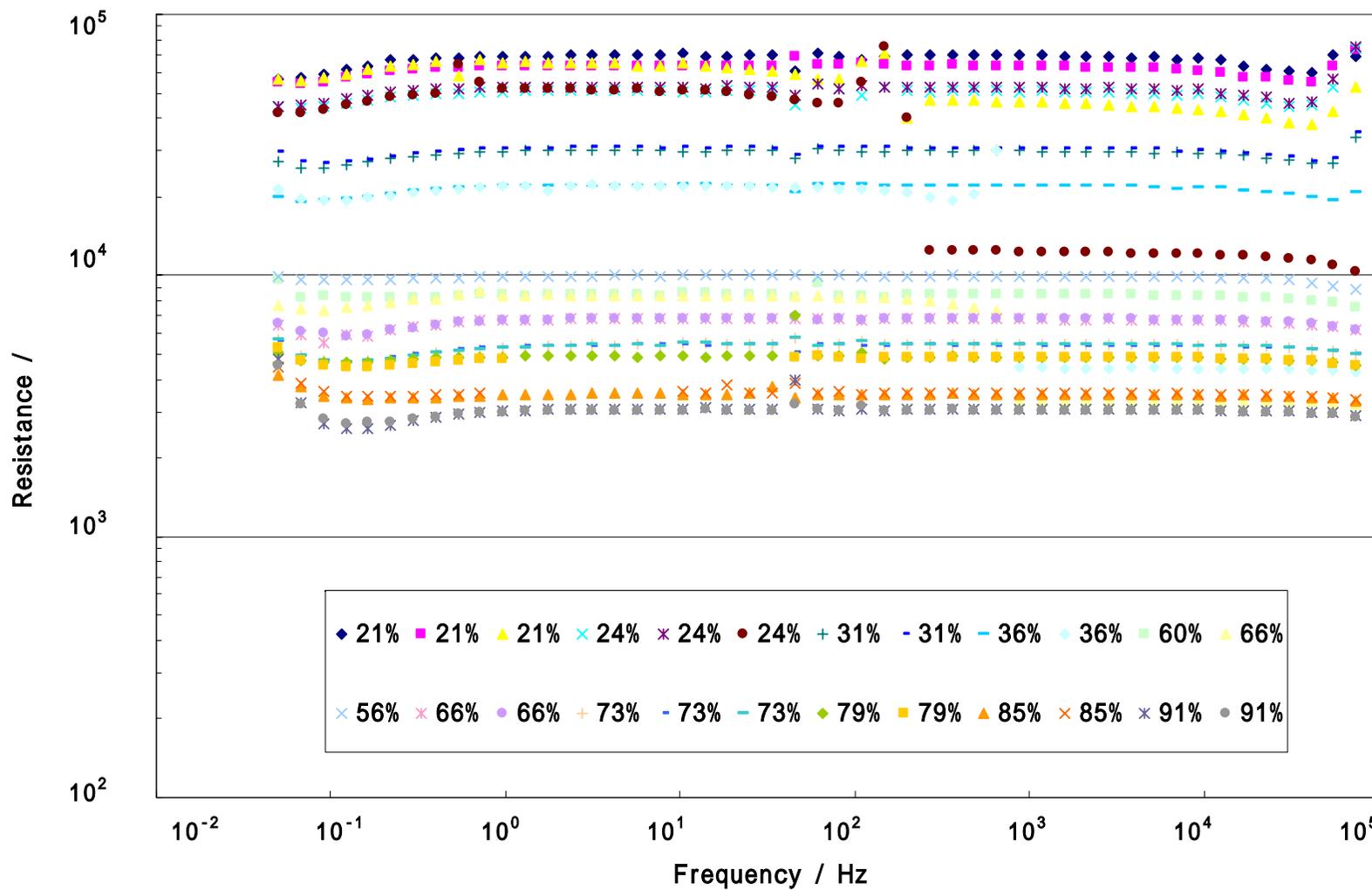


図 18 ボード線図 Nafion 112 40 2 回目

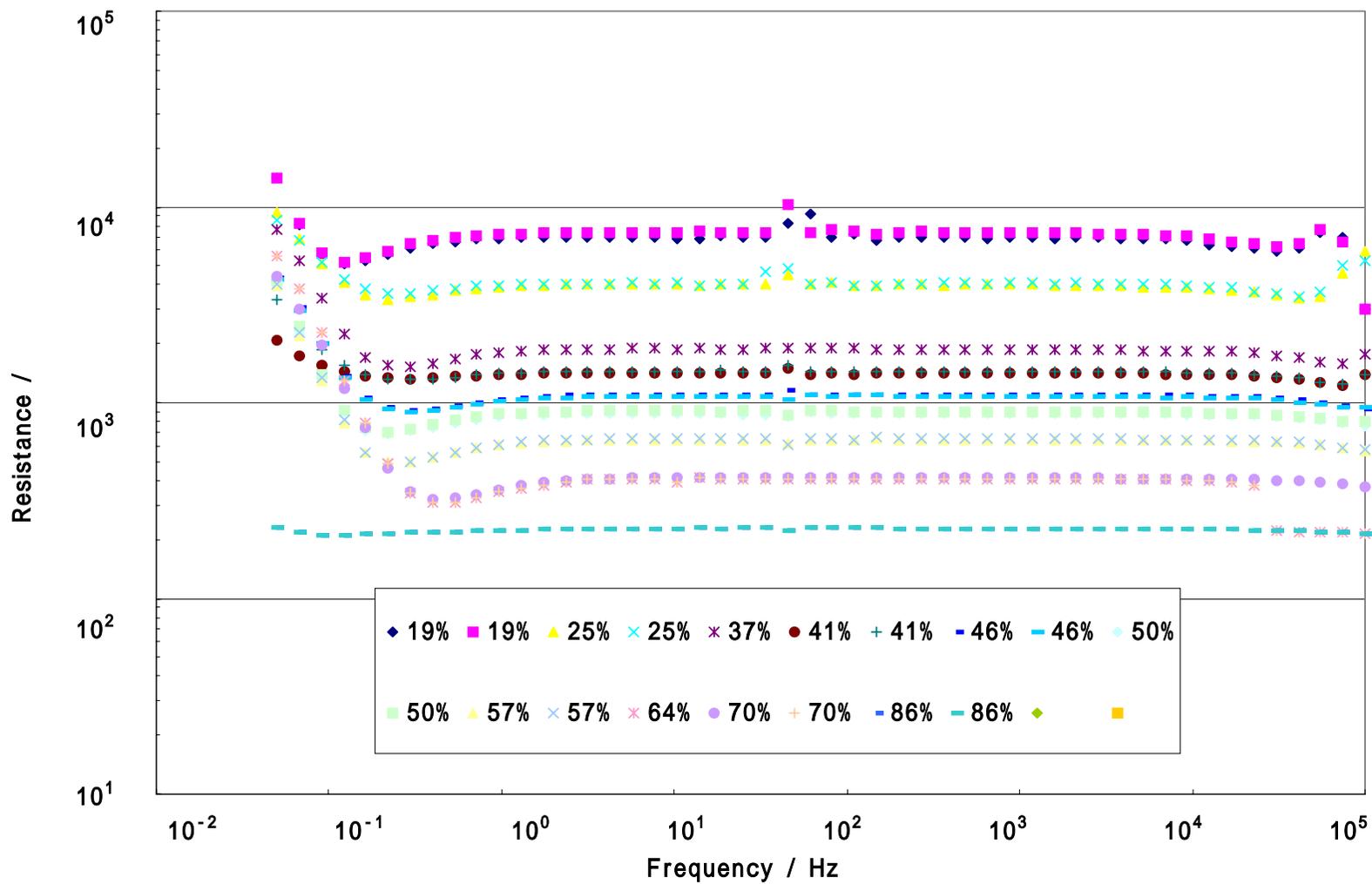


図 19 ボード線図 Nafion 112 60 2 回目

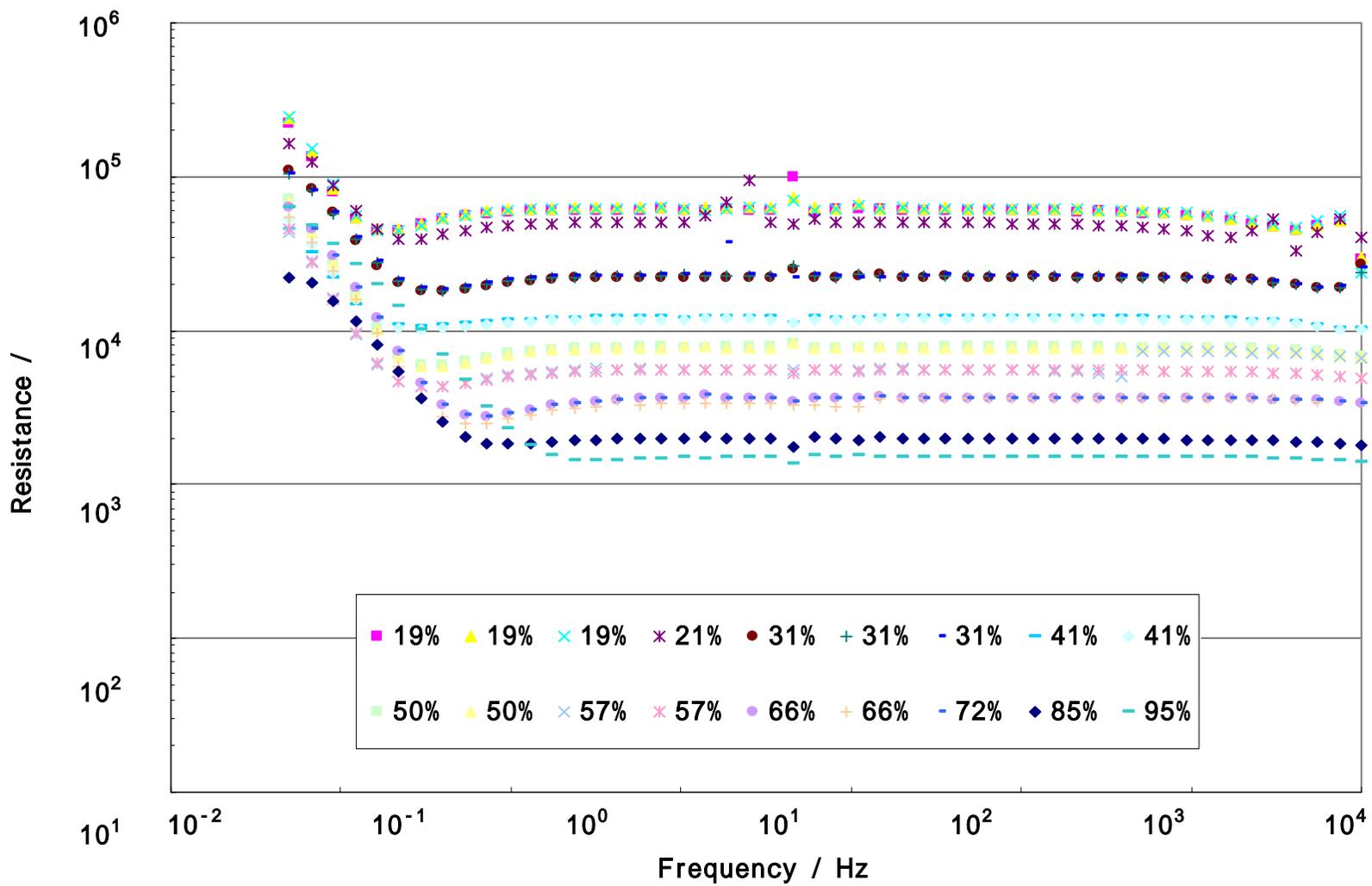


図 20 ボーダ線図 Nafion 112 70 2 回目

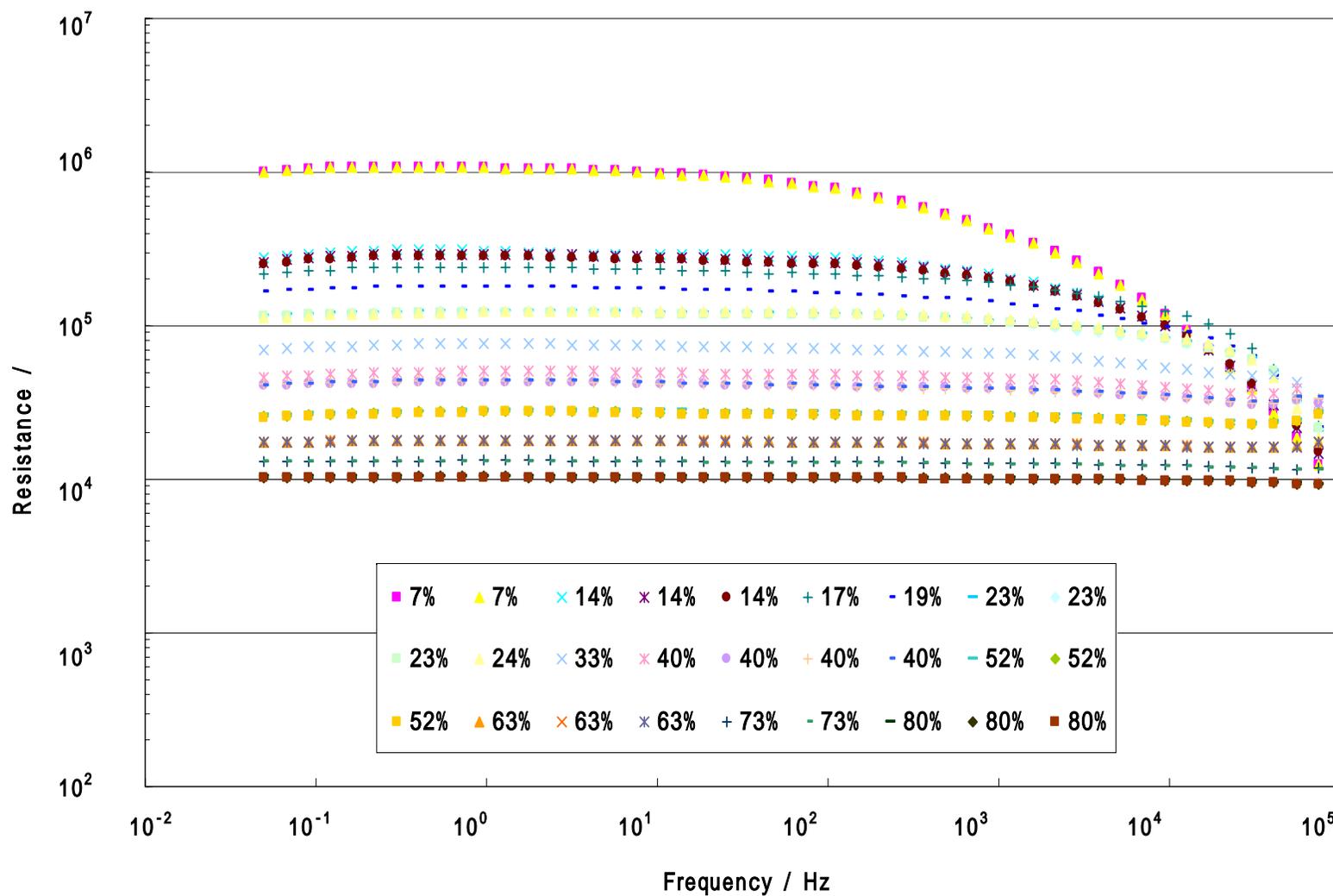


図 21 ボード線図 GORE-SELECT 26 1 回目

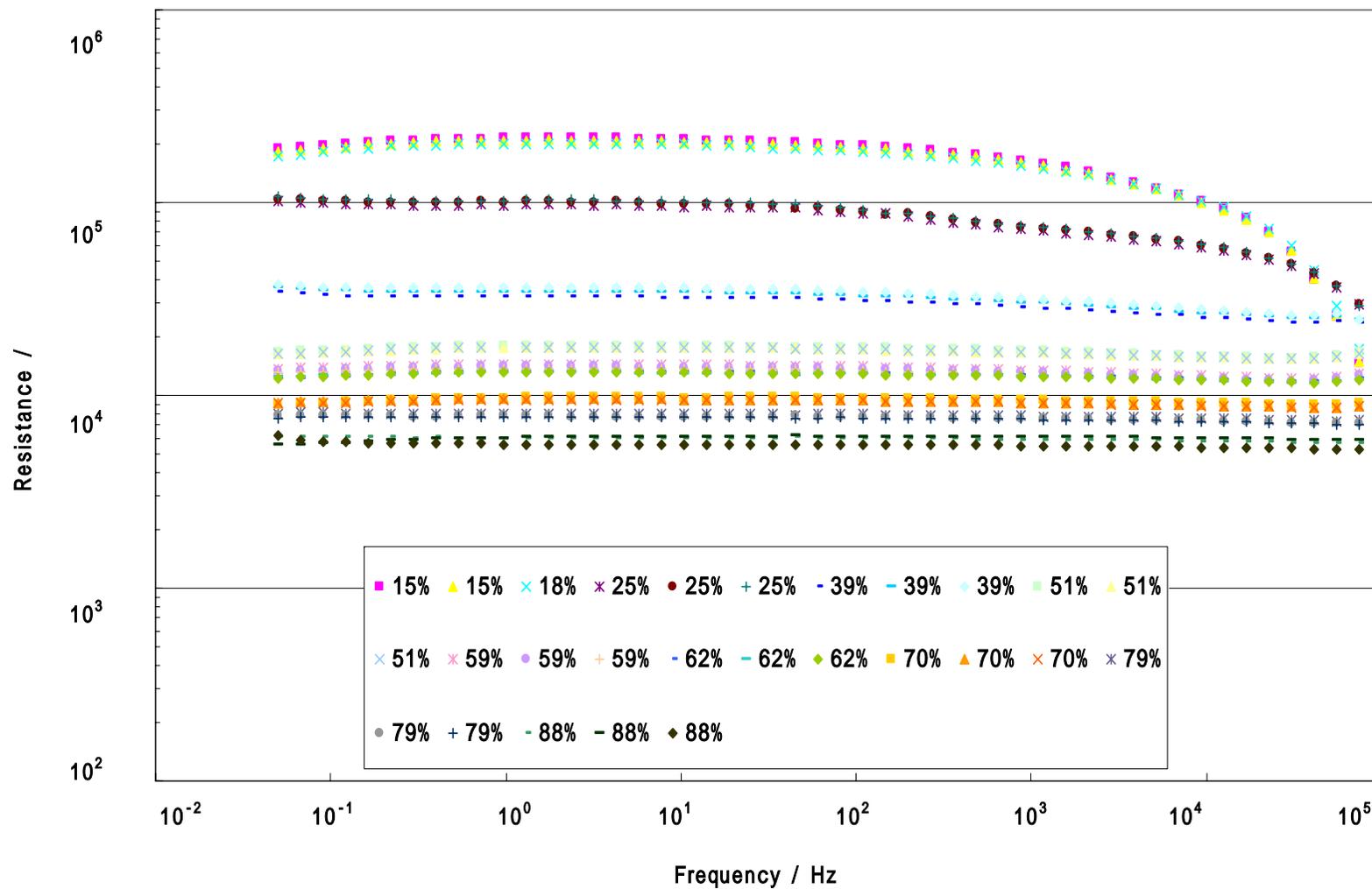


図 22 ポード線図 GORE-SELECT 40 1 回目

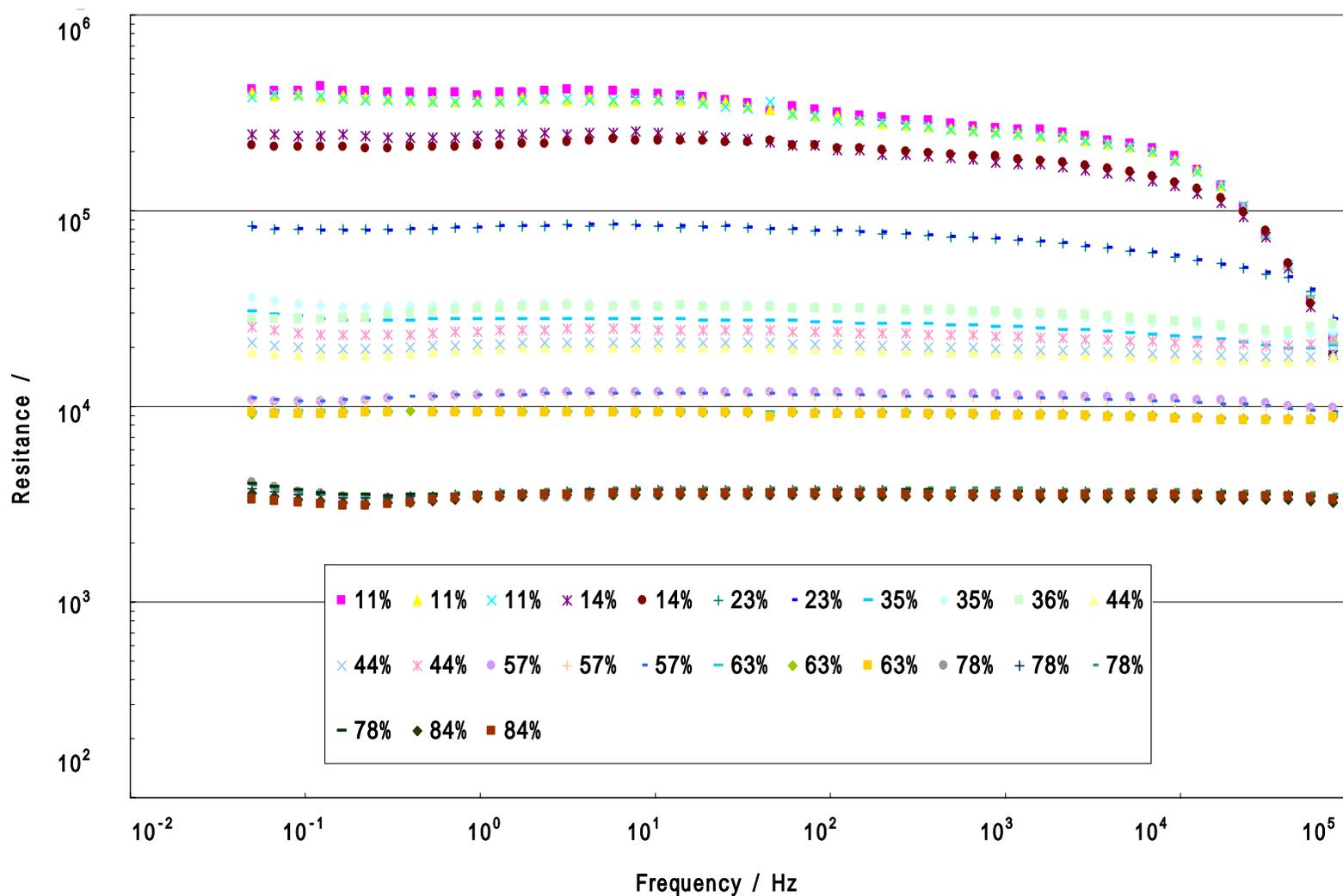


図 23 ポード線図 GORE-SELECT 60 1 回目

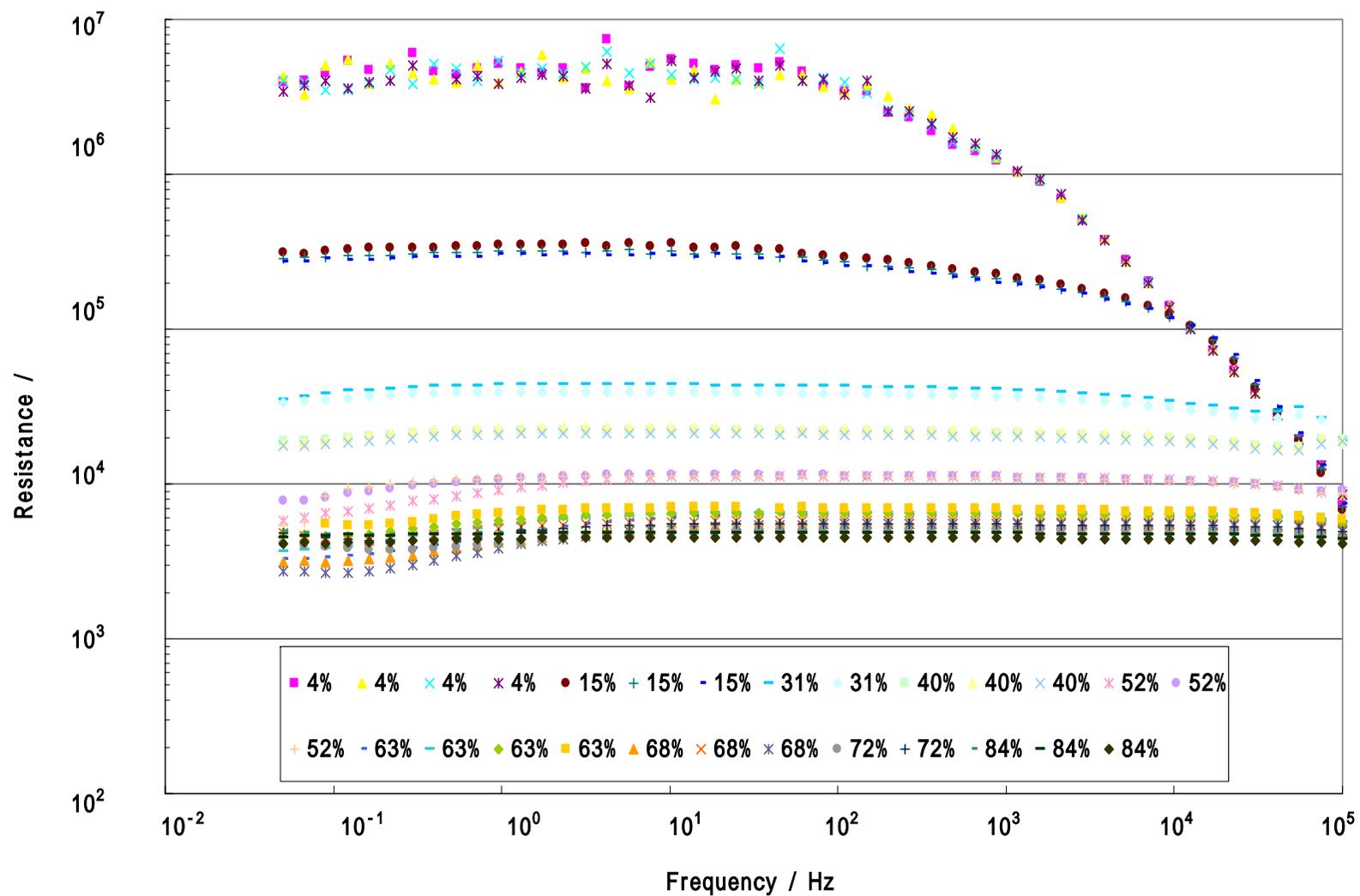


図 24 ボード線図 GORE-SELECT 70 1 回目

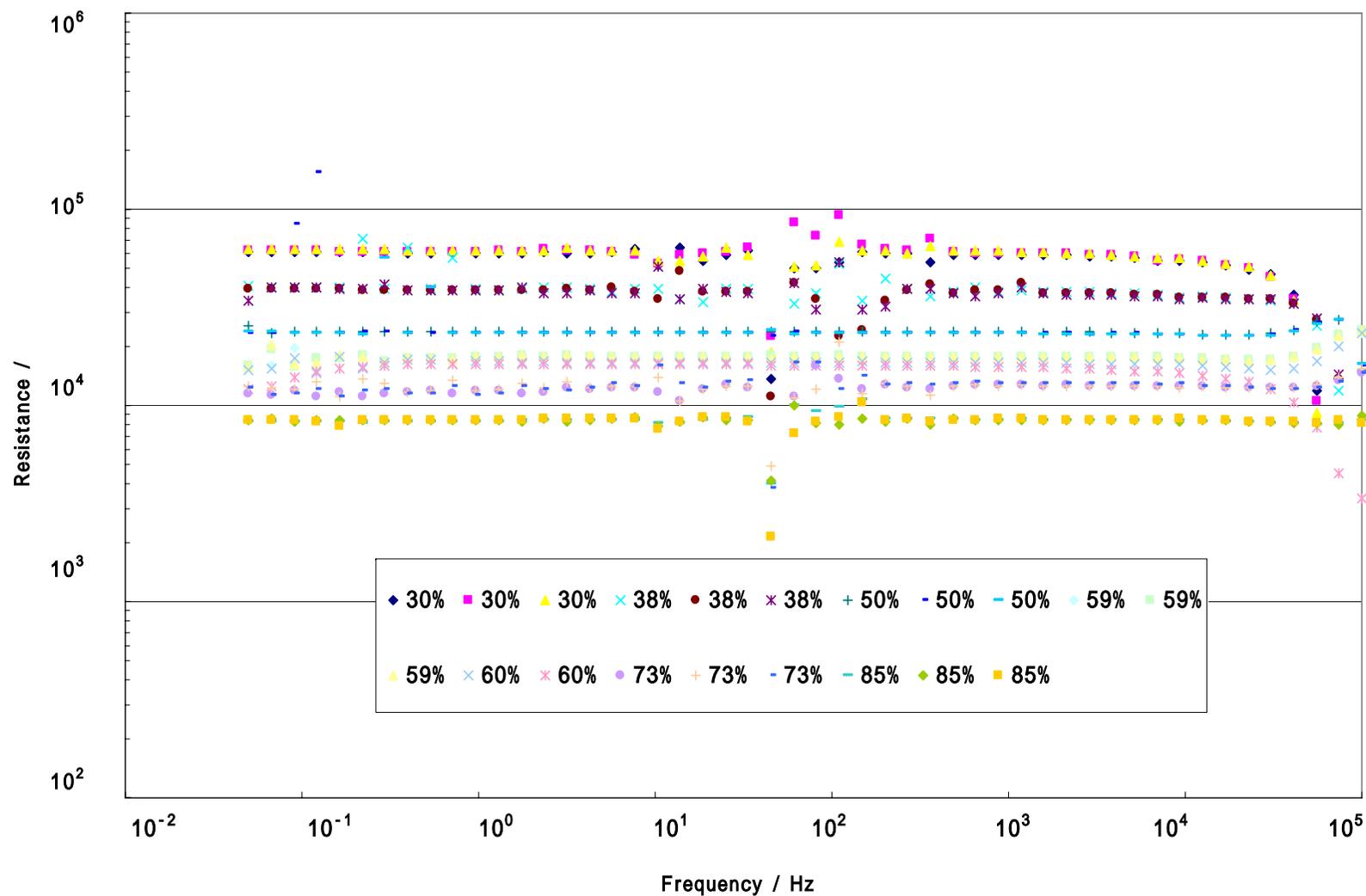


図 25 ポード線図 GORE-SELECT 26 2 回目

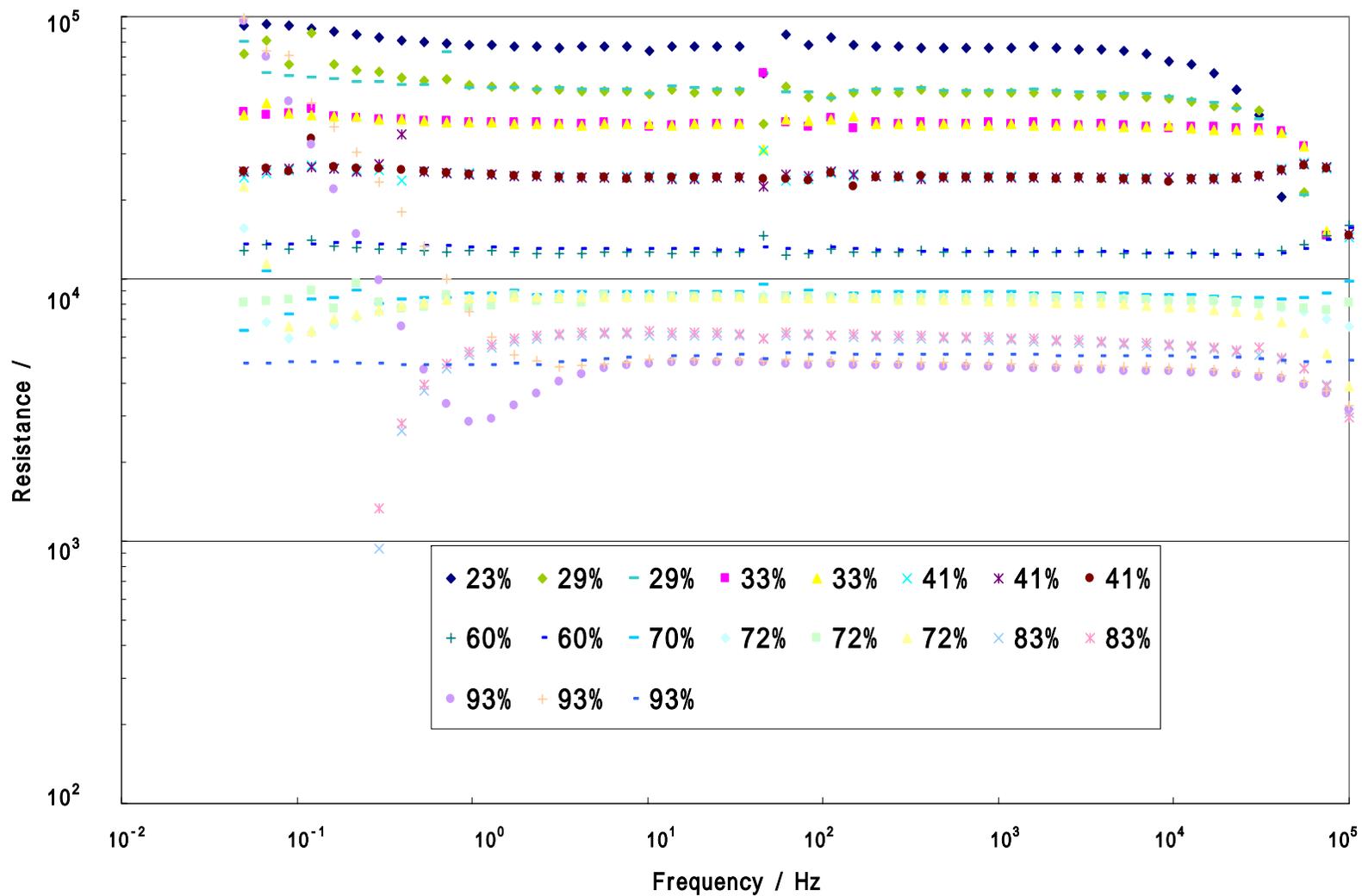


図 26 ボード線図 GORE-SELECT 40 2 回目

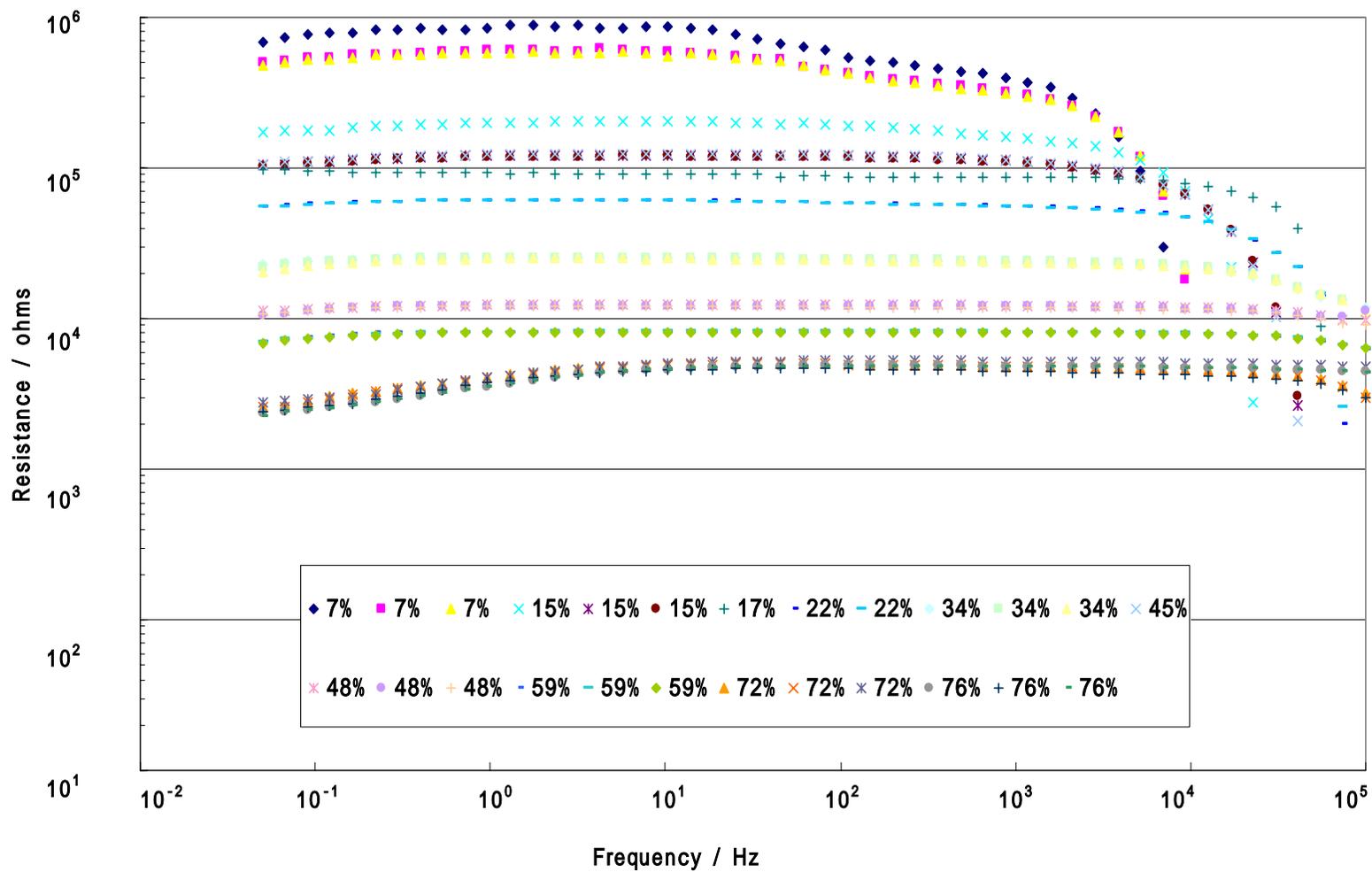


図 27 ボード線図 GORE-SELECT 60 2 回目

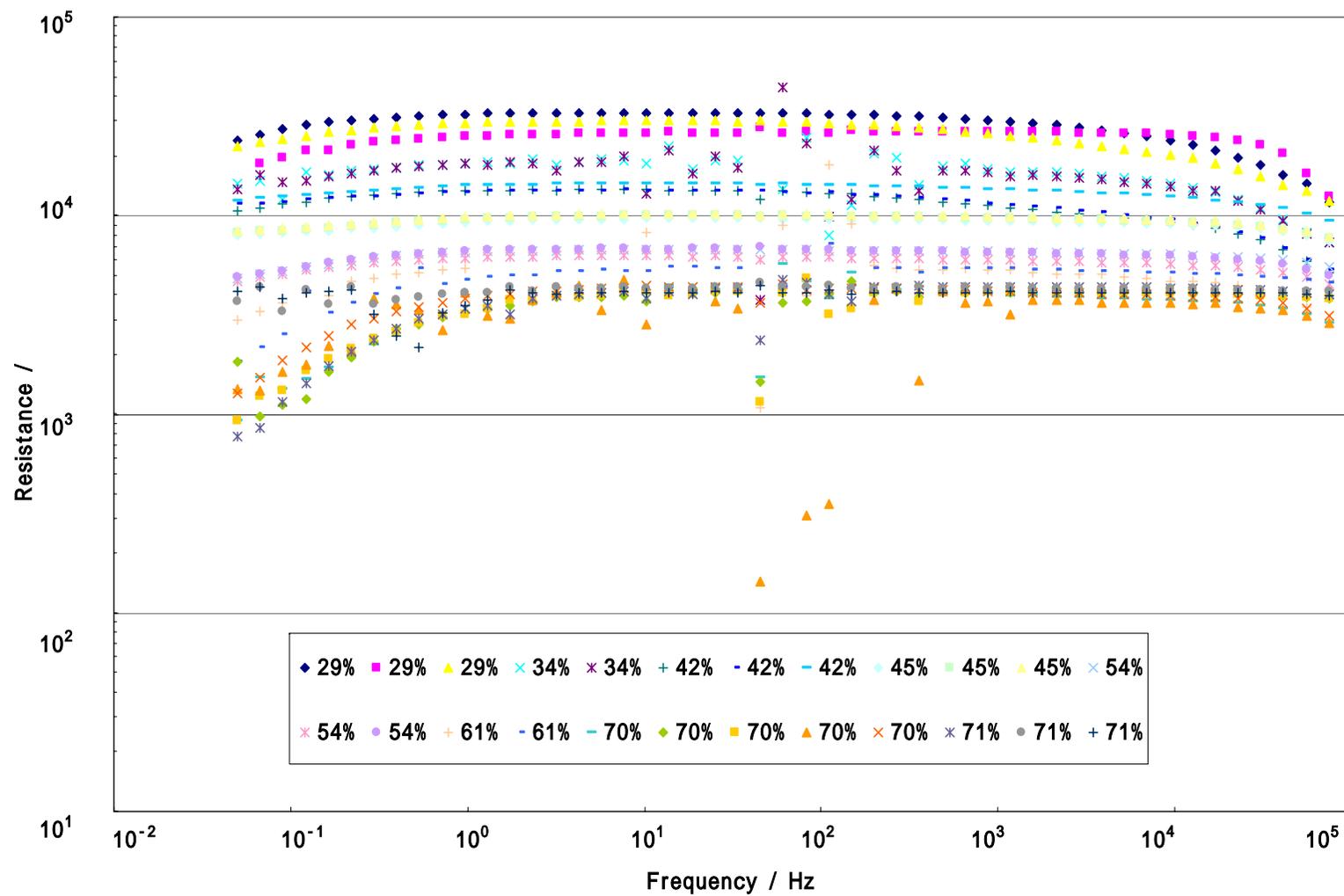


図 28 ボード線図 GORE-SELECT 70 2 回目

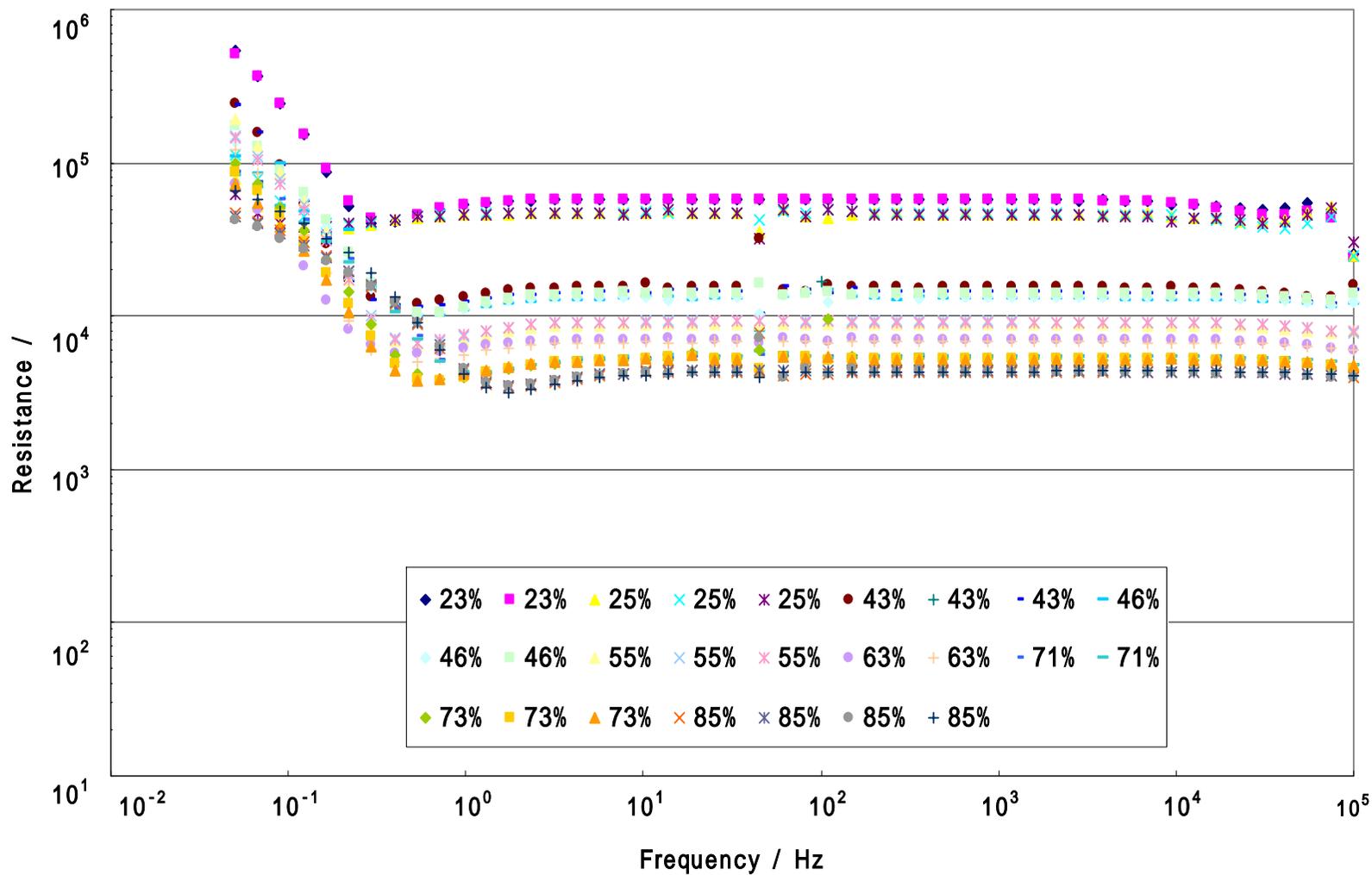


図 29 ボーダ線図 GORE-SELECT 60 3回目

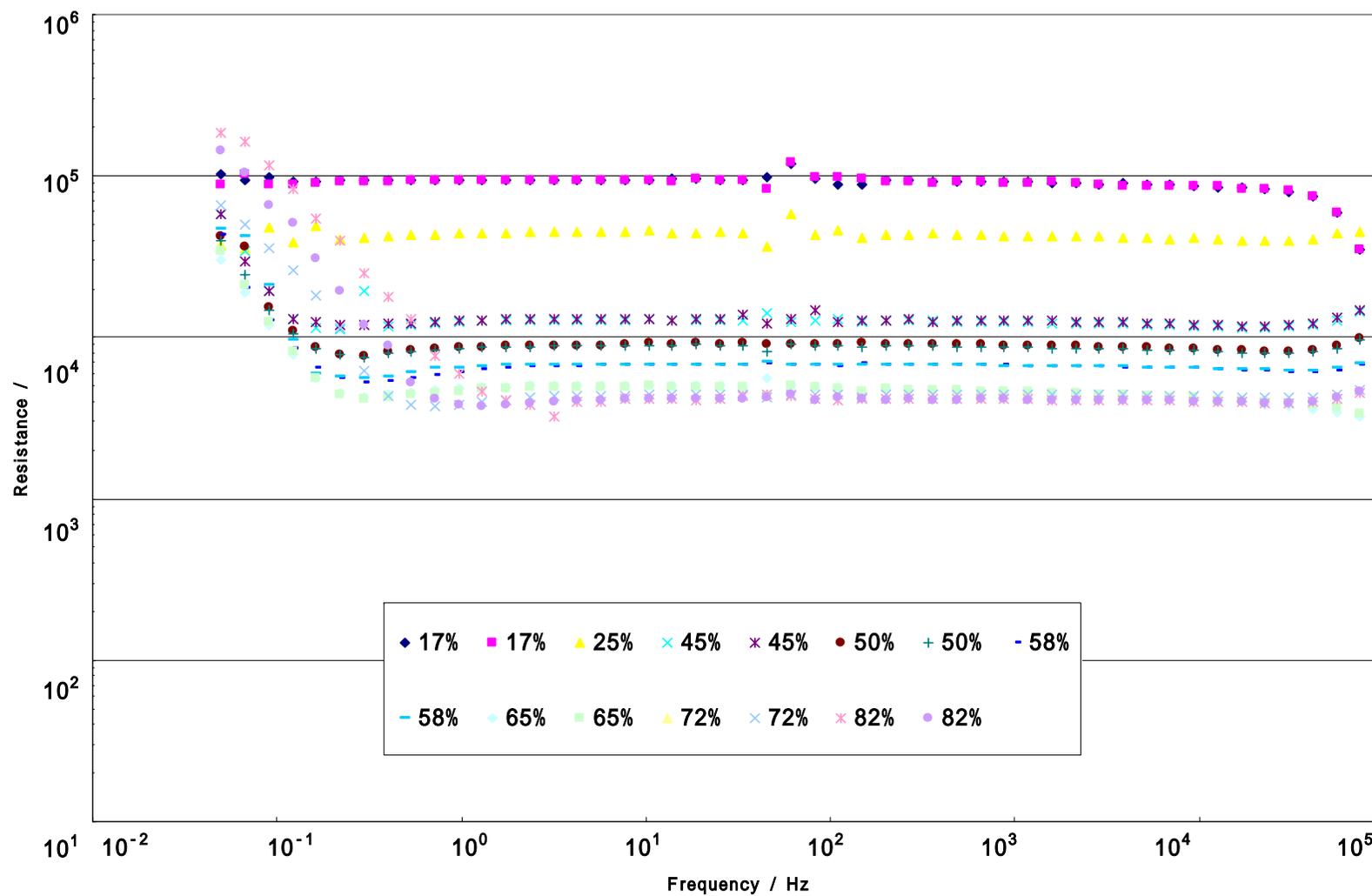


図 30 ボード線図 GORE-SELECT 70 3 回目

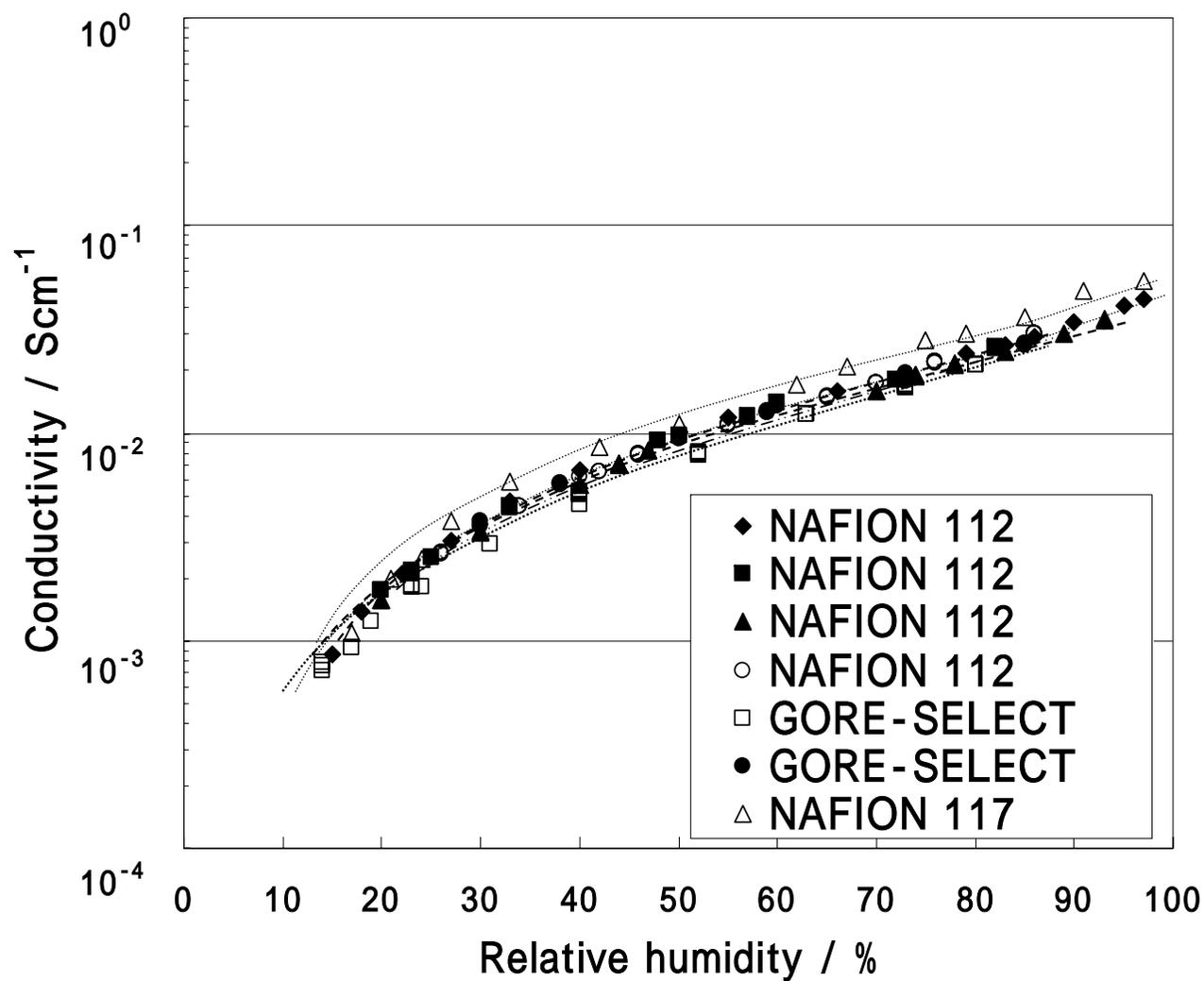


図 31 26 測定全体の湿度における導電率

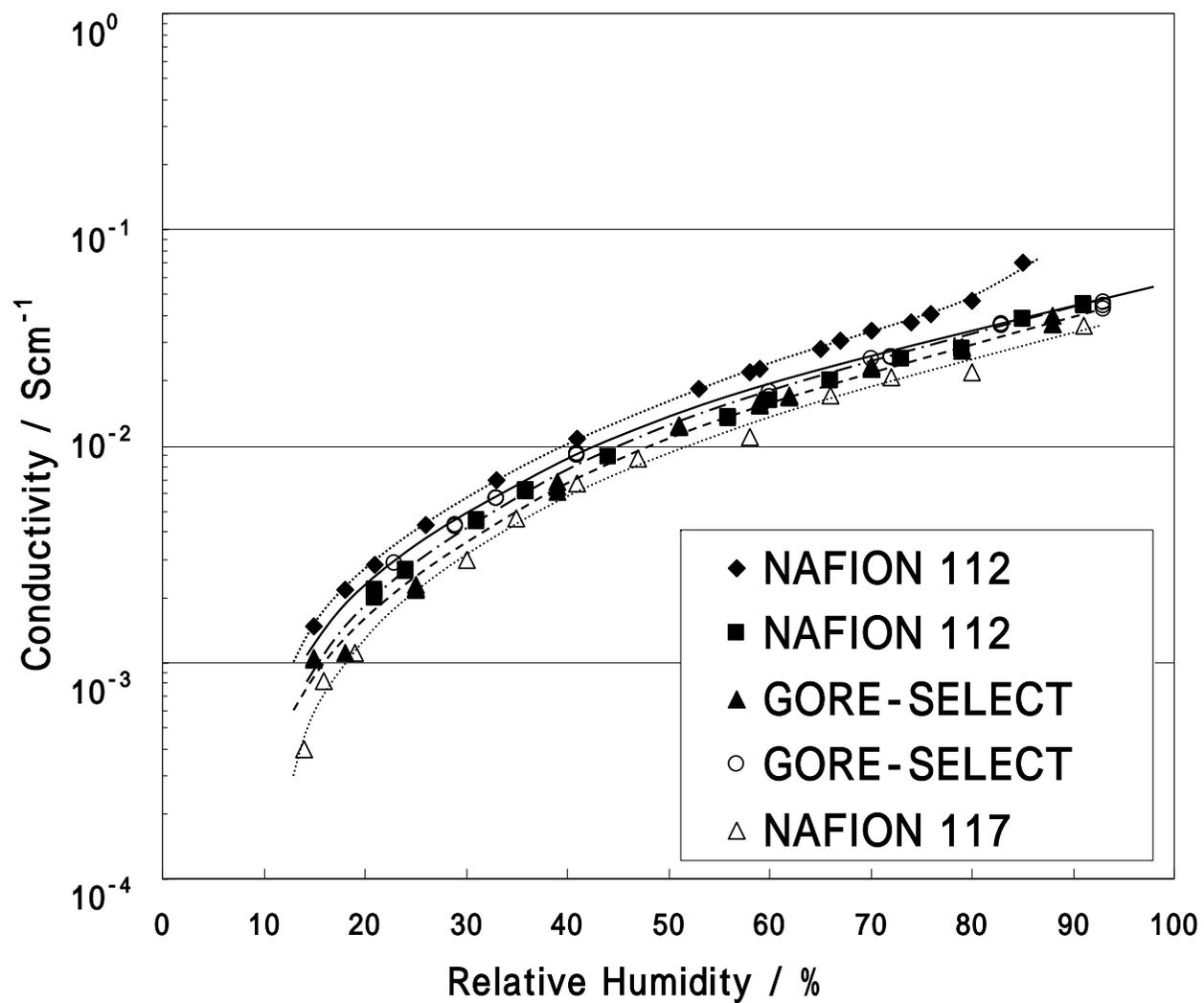


図 32 40 測定全体の湿度における導電率

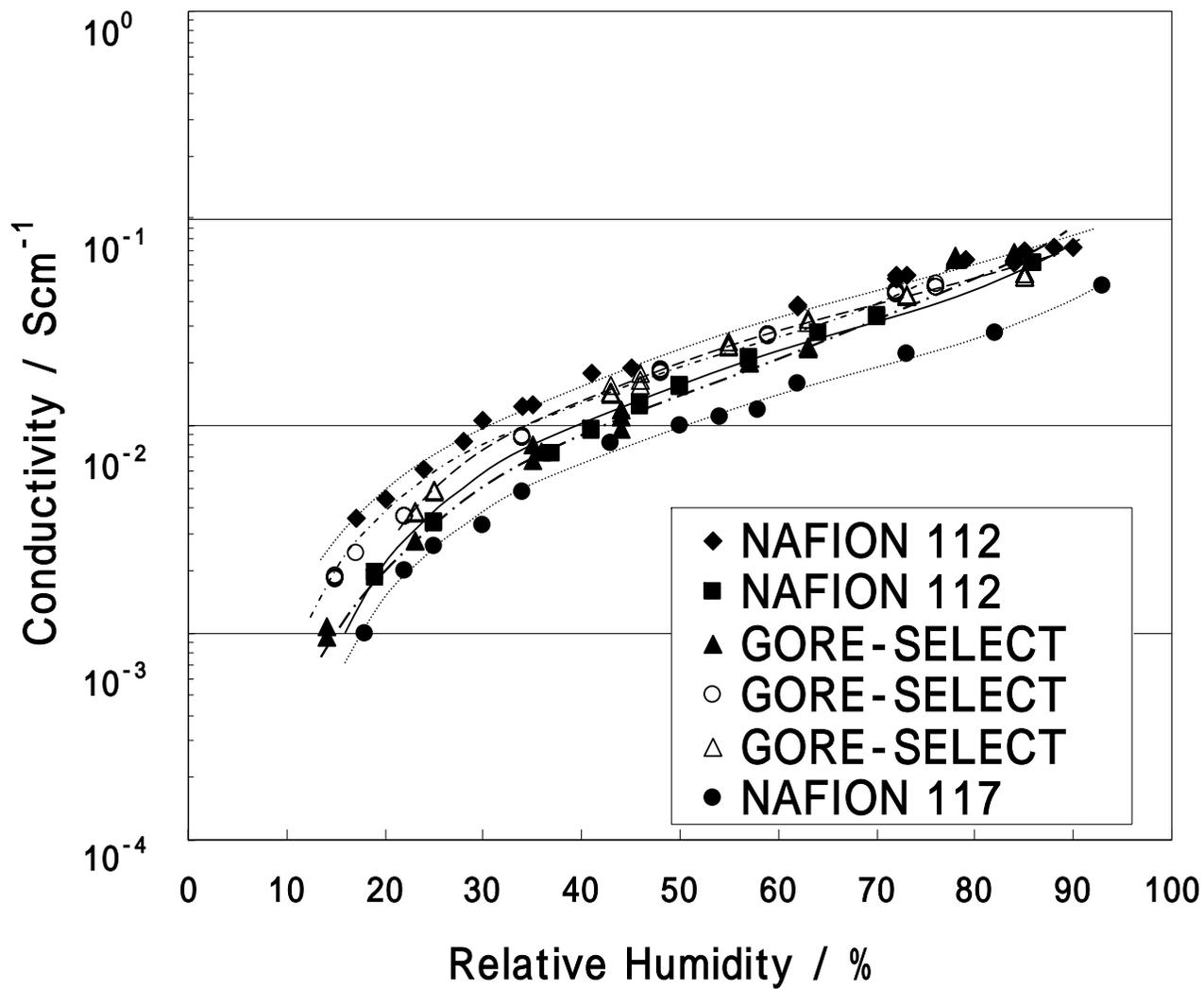


図 33 60 測定全体の湿度における導電率

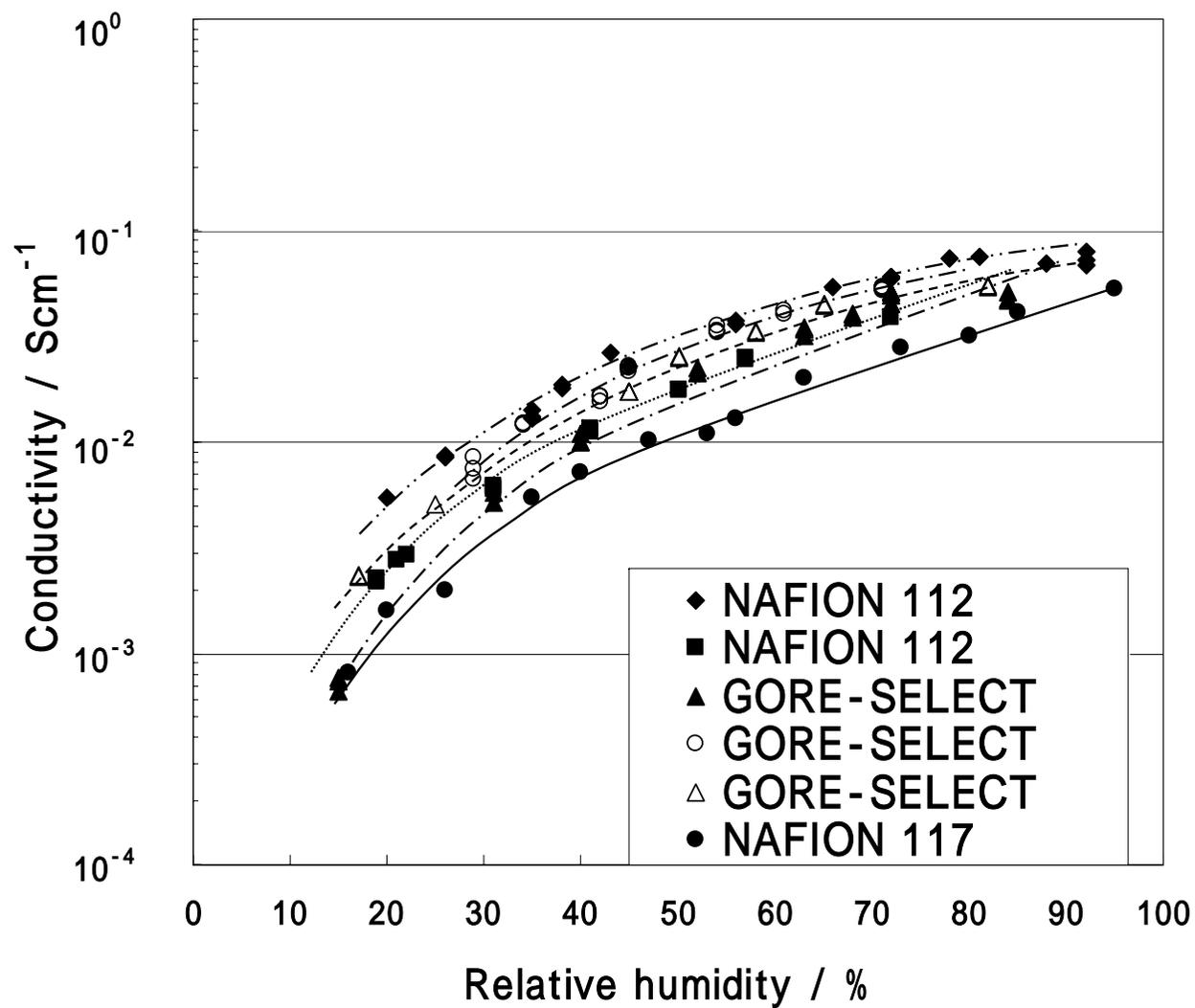


図 34 70 測定全体の湿度における導電率

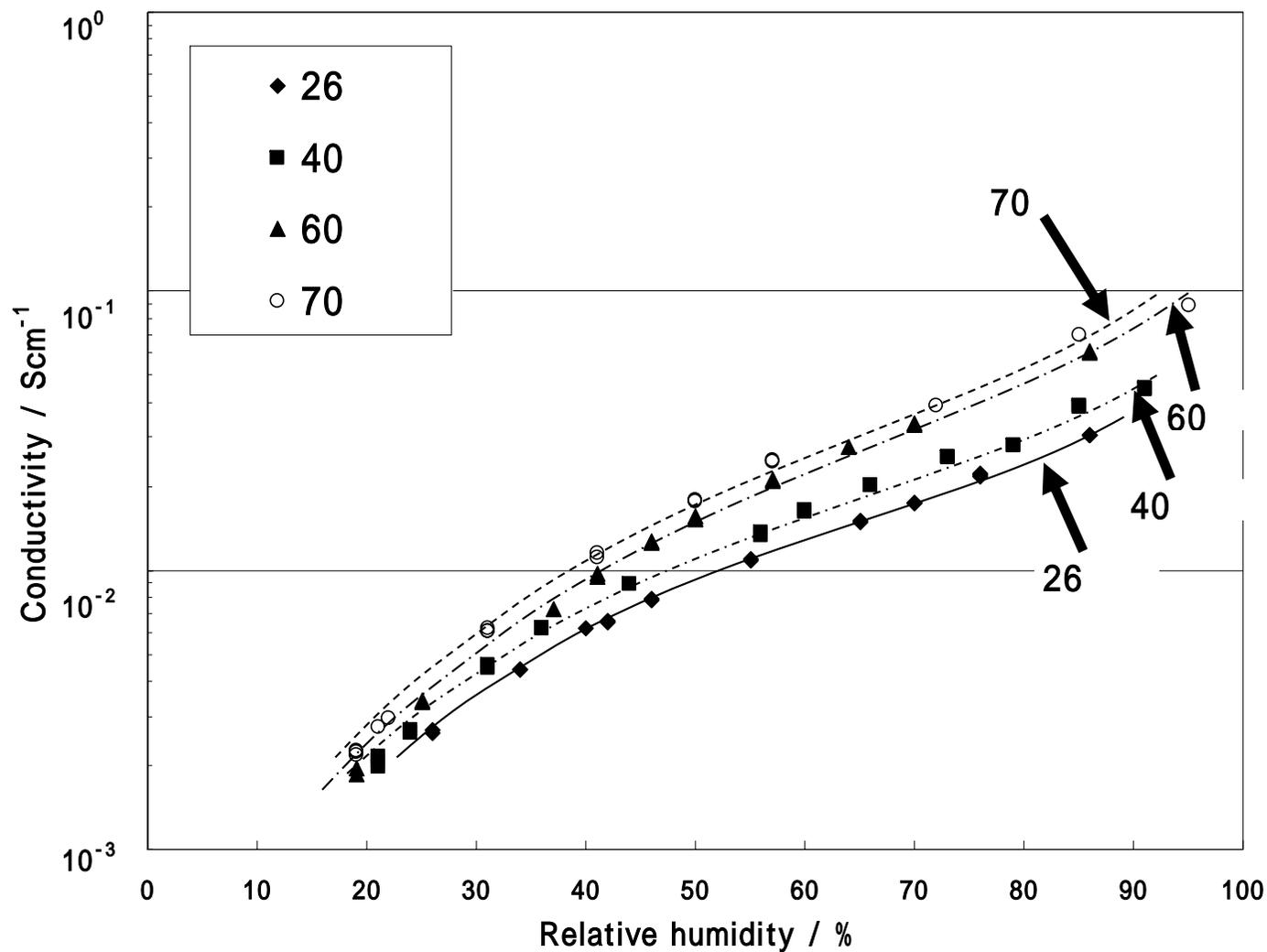


図 35 Nafion 112[®] 26 ~ 70 比較データ

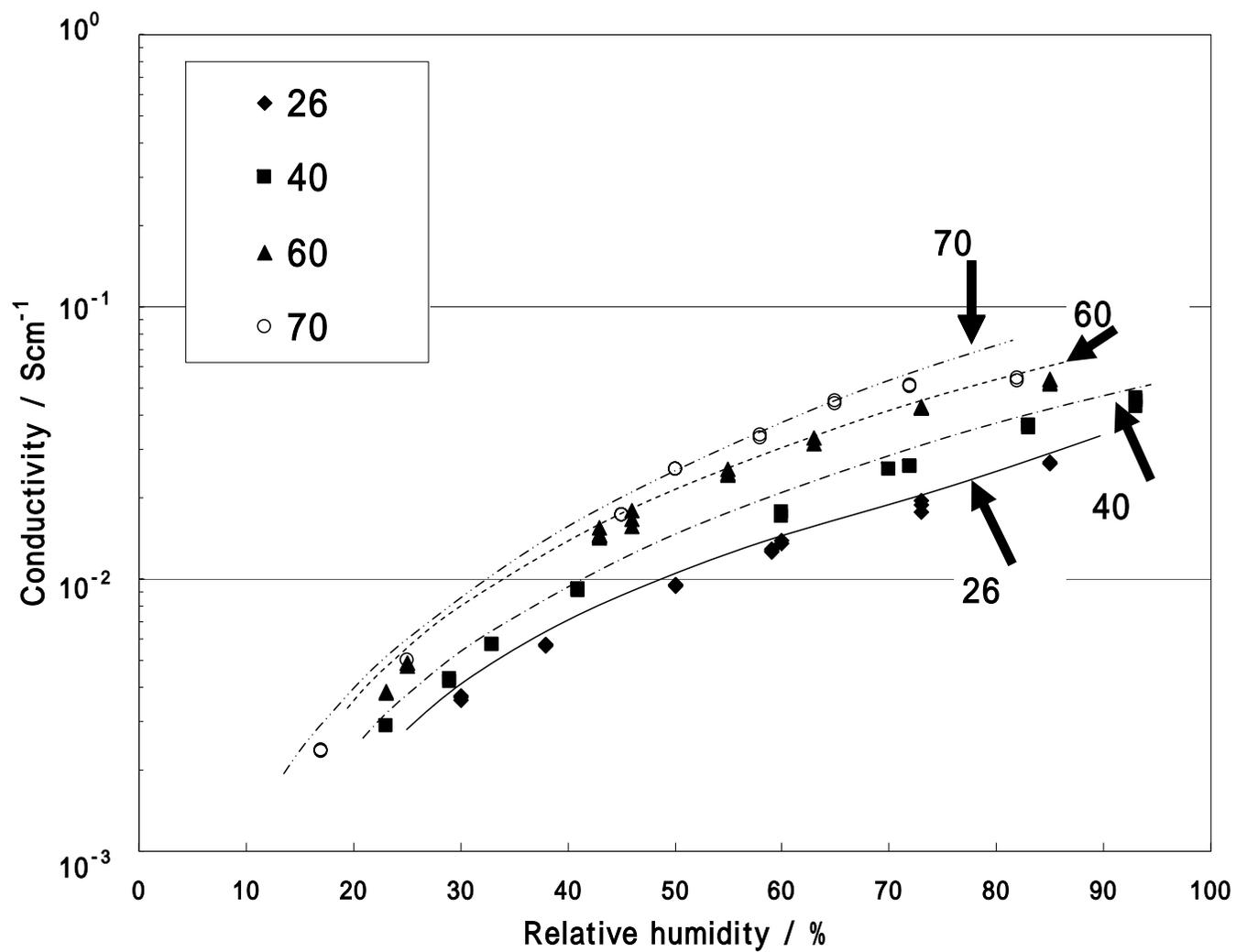


図 36 GORE-SELECT® 26 ~ 70 比較データ

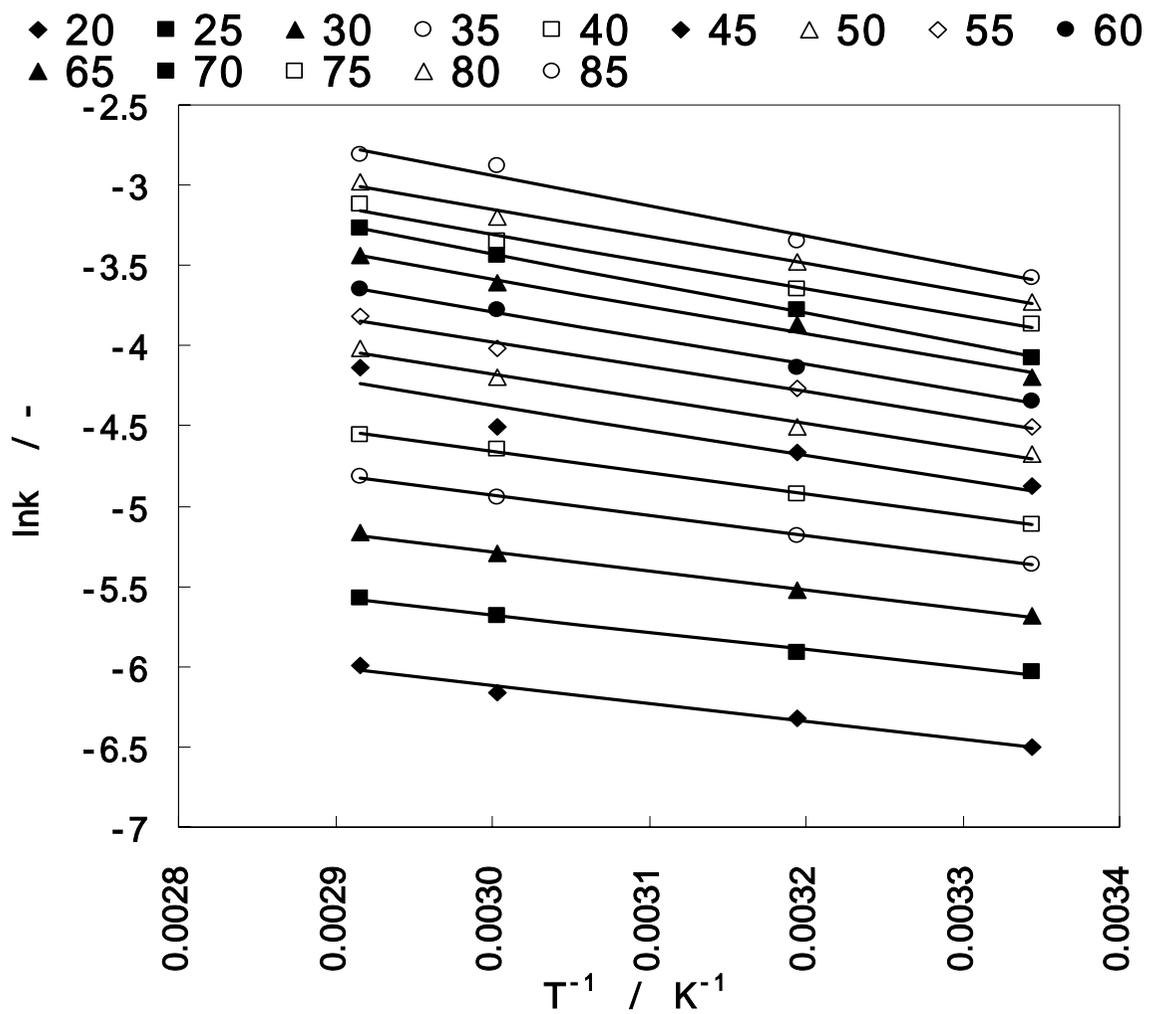


図 37 アレニウスプロット Nafion 112®

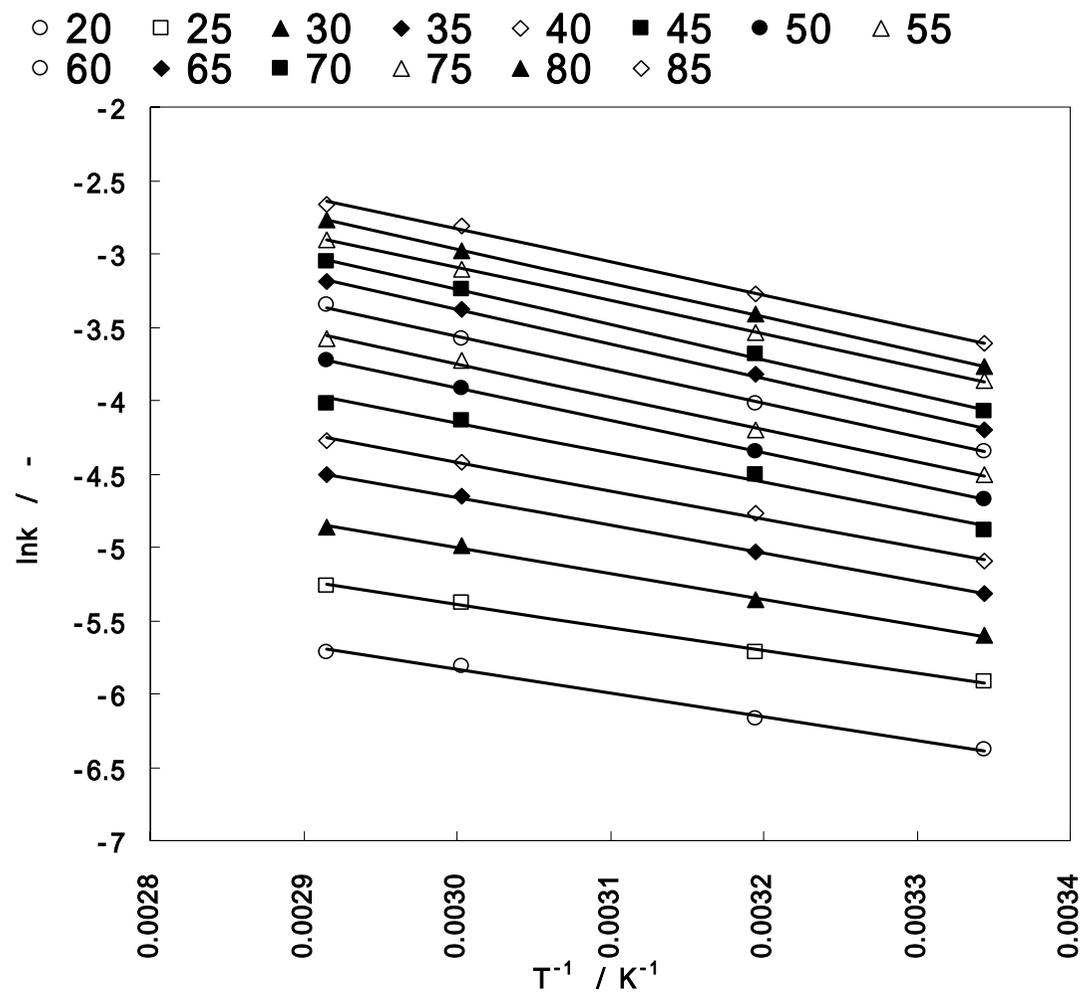


図 38 アレニウスプロット GORE-SELECT®

表3 Nafion112®および GORE-SELECT®の活性化エネルギー

Nafion112				GORE-SELECT			
湿度(%RH)		傾き:(-E/R)	活性化エネルギー:E(J/mol)	湿度(%RH)		傾き:(-E/R)	活性化エネルギー:E(J/mol)
20		1118	9295	20		1601	13311
25		1084	9012	25		1559	12962
30		1192	9910	30		1745	14508
35		1259	10467	35		1902	15813
40		1328	11041	40		1921	15971
45		1546	12853	45		2018	16778
50		1537	12779	50		2218	18440
55		1557	12945	55		2226	18507
60		1659	13793	60		2302	19139
65		1699	14125	65		2338	19438
70		1851	15389	70		2369	19696
75		1678	13951	75		2249	18698
80		1697	14109	80		2336	19422
85		1894	15747	85		2254	18740

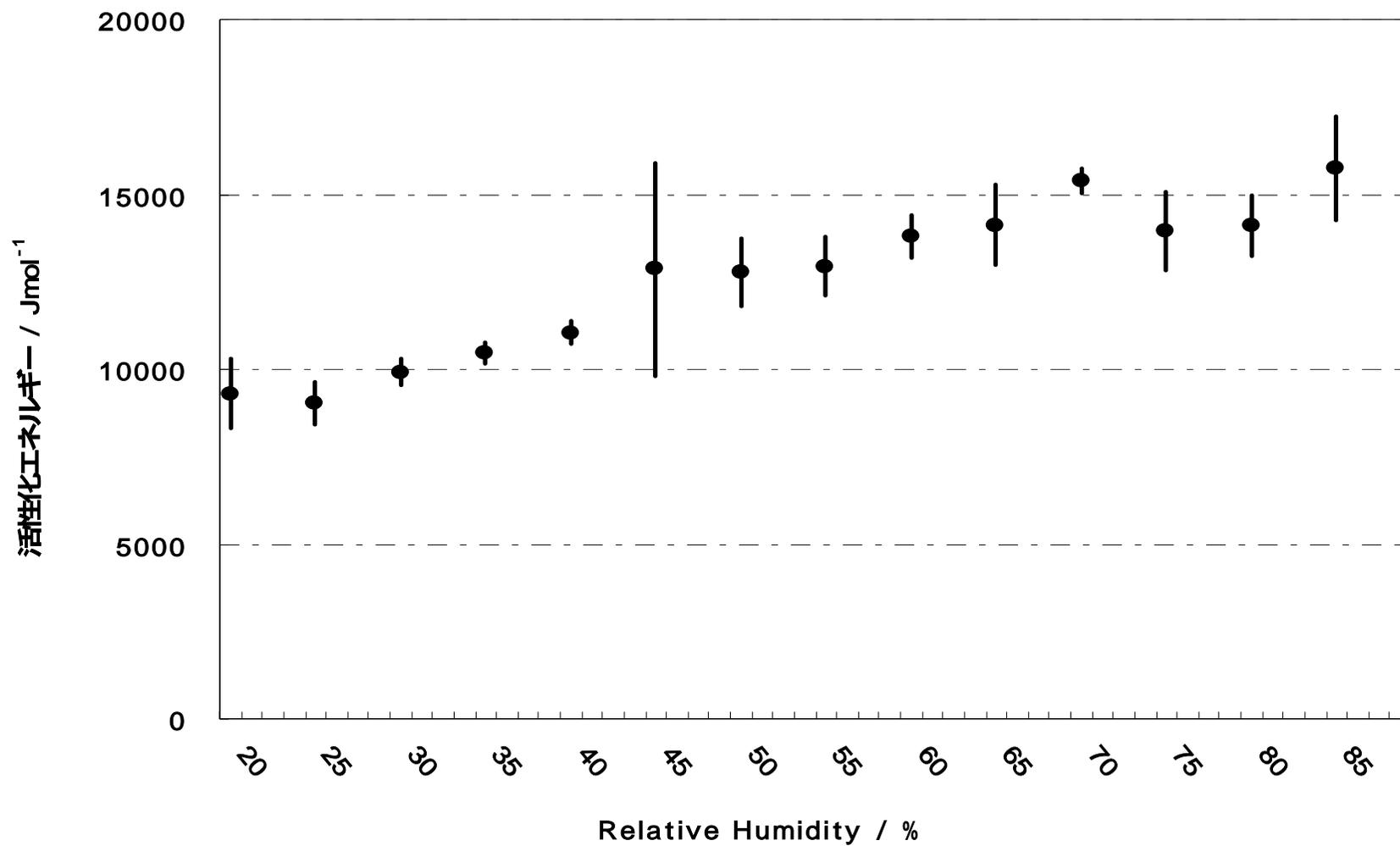


図 39 活性化エネルギーと湿度の関連性 - Nafion 112[®] -

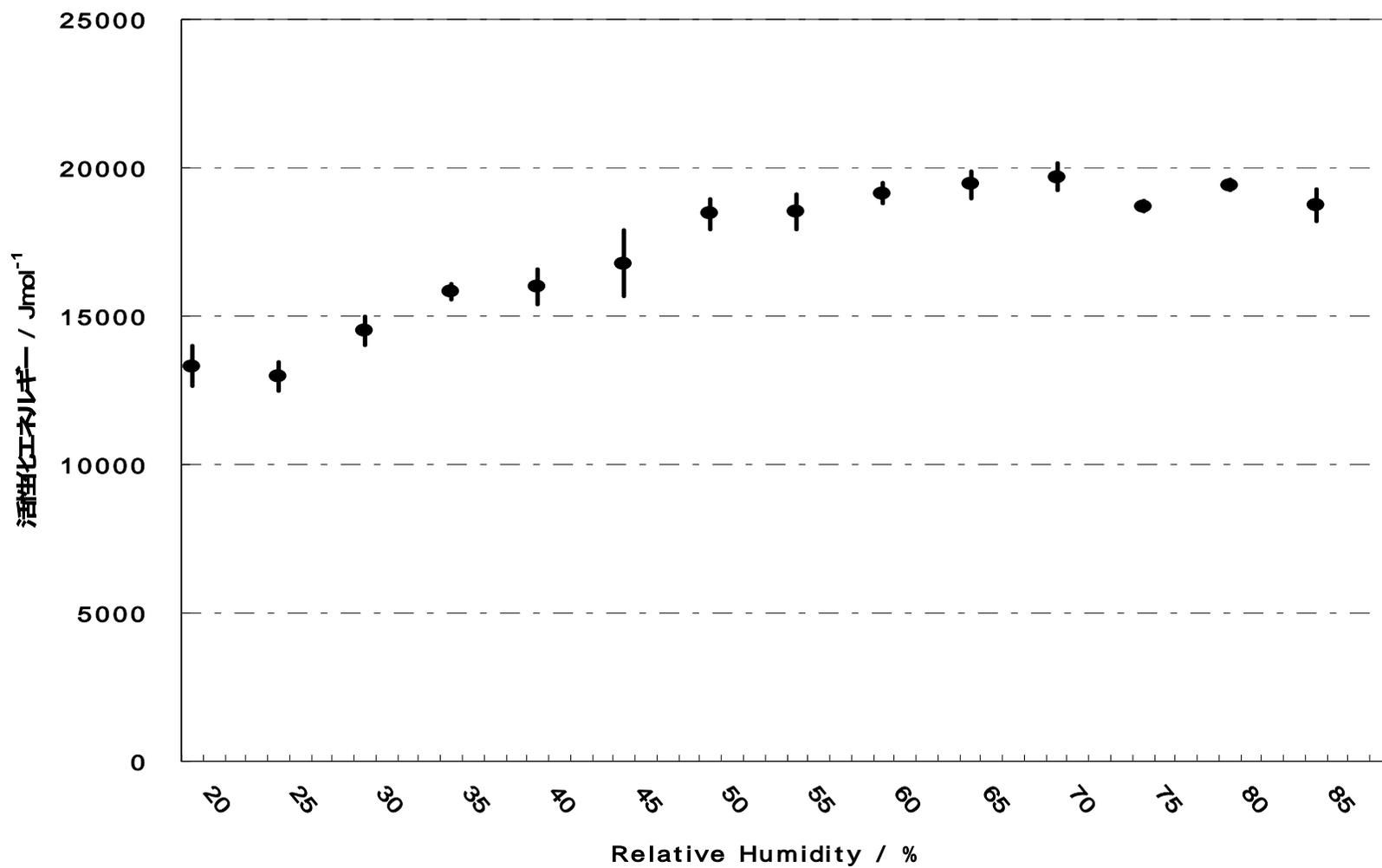


図 40 活性化エネルギーと湿度の関連性 - GORE-SELECT® -

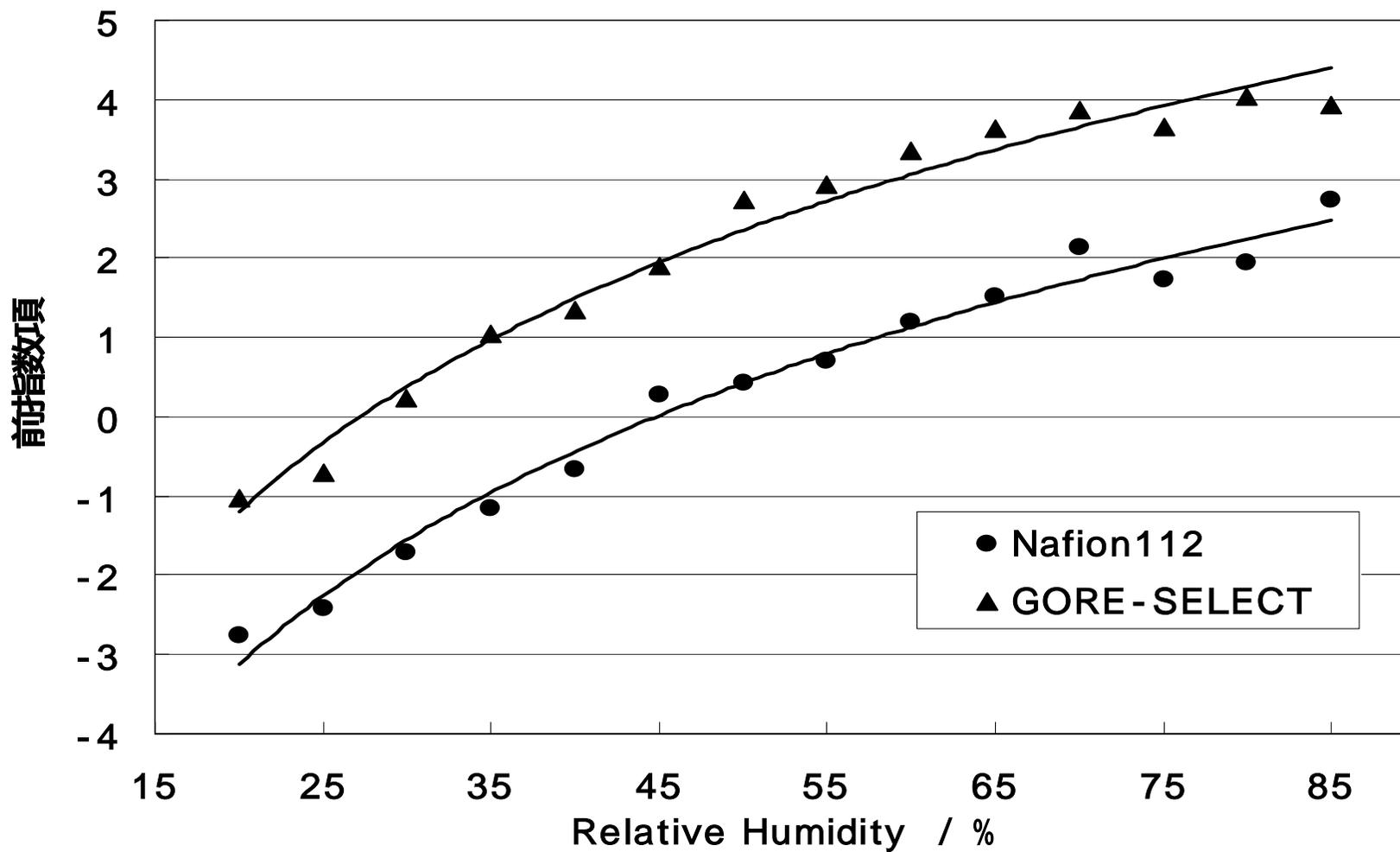


図 41 頻度因子と湿度依存性(Nafion 112 & GORE-SELECT)

4.6 考察

Nafion 112[®]と GORE-SELECT[®]は温度、湿度変化において導電率が類似していると示唆された。本研究の燃料電池試験に使用される GORE-SELECT[®]は高温～低温においてほぼ一定の導電率の湿度依存性を持つと判断できる。GORE-SELECT[®]は低温、低湿度においても比較的安定した特性をもつことがわかり、低加湿での燃料電池運転に適用できるものと考えられる。

本研究結果より Arrhenius plot から活性化エネルギーを導いた結果、Nafion 112[®]及び GORE-SELECT[®]は低湿度領域から高湿度領域まで、どの湿度においても活性化エネルギーが 20 kJ / mol 以下であることが示された。図 38～39 の結果から湿度の上昇につれてやや活性化エネルギーが上昇している傾向にある。高湿度になるにつれて浸透圧や水分子によりプロトンの平均自由工程が阻害され活性化エネルギーが高くなったことも考えられる。また高湿度では Grotthuss 型と Vehicle 型のプロトン移動機構が混在している可能性も考えられる。それでも 20 kJ / mol 以下と低い活性化エネルギーであるため、Grotthuss 型のプロトン伝導機構が支配的であることが示唆された。

本研究においては 90%RH 以上の測定も行っているが、温度によっては適正なインピーダンス結果を得られないと判断し、統計的な導電率や活性化エネルギーの算出は行わなかった。よって、100%RH に近いような高湿度状態においては、プロトンの移動形態がビークル型であると判断されることも否定することはできない。この点については検討の余地があると考えられる。

5. 燃料電池単セルによる無加湿運転実証試験

5.1 緒言

近年の燃料電池にはどれも加湿器を有し、燃料電池システムにはなくてはならないものになっている。なぜならば、燃料電池の核となるプロトン伝導膜がプロトンを移動させるには水が必要だからである。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、本研究の固体高分子膜のインピーダンス試験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た。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た。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。

本研究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れ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。

5.2 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 42～図 44 に示した。燃料電池の構造から回路を考えると図 43 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。

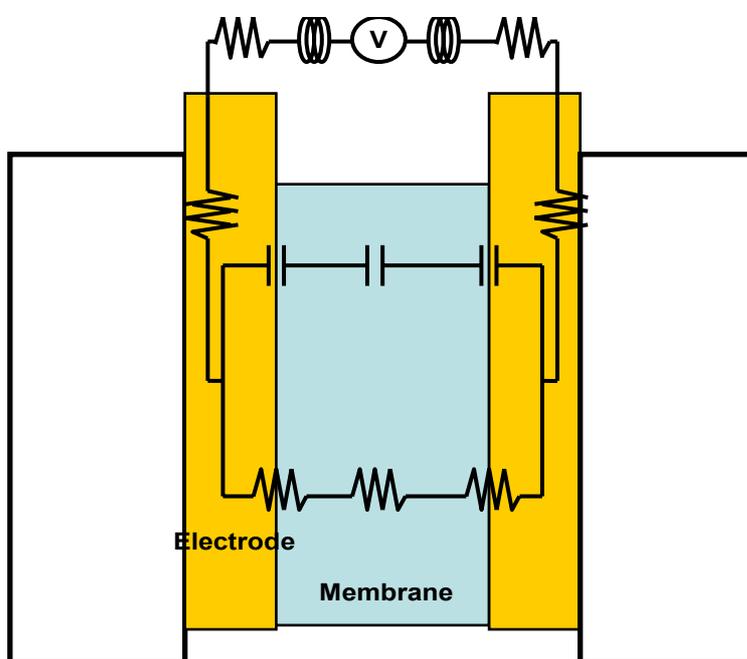


図 42 燃料電池の構造からみた等価回路

C_1

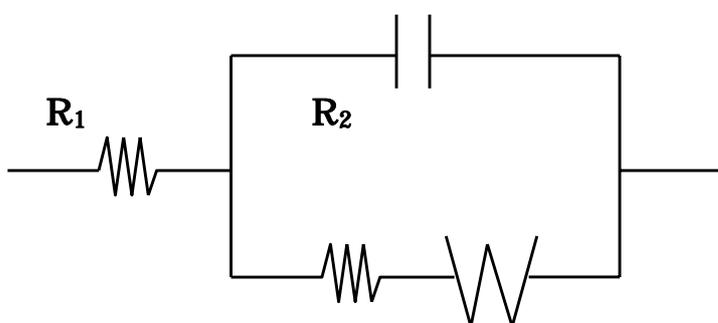


図 43 燃料電池等価回路の例

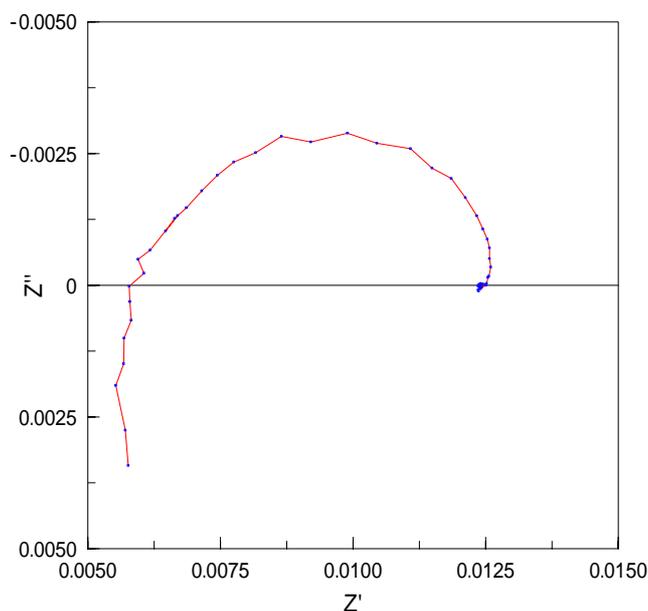


図 44 燃料電池 Cole-Cole-Plot

5.3 実験装置製作

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、発電システムを考えなければならない。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はら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溜めを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はある。事実、燃料電池の膜とカーボン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、窒素による燃料電池のパーージも考慮した。

図 45 は燃料電池システムフロー図であり、図 46 に示した図は CAD により作成した燃料電池ガス供給システムの図面である。

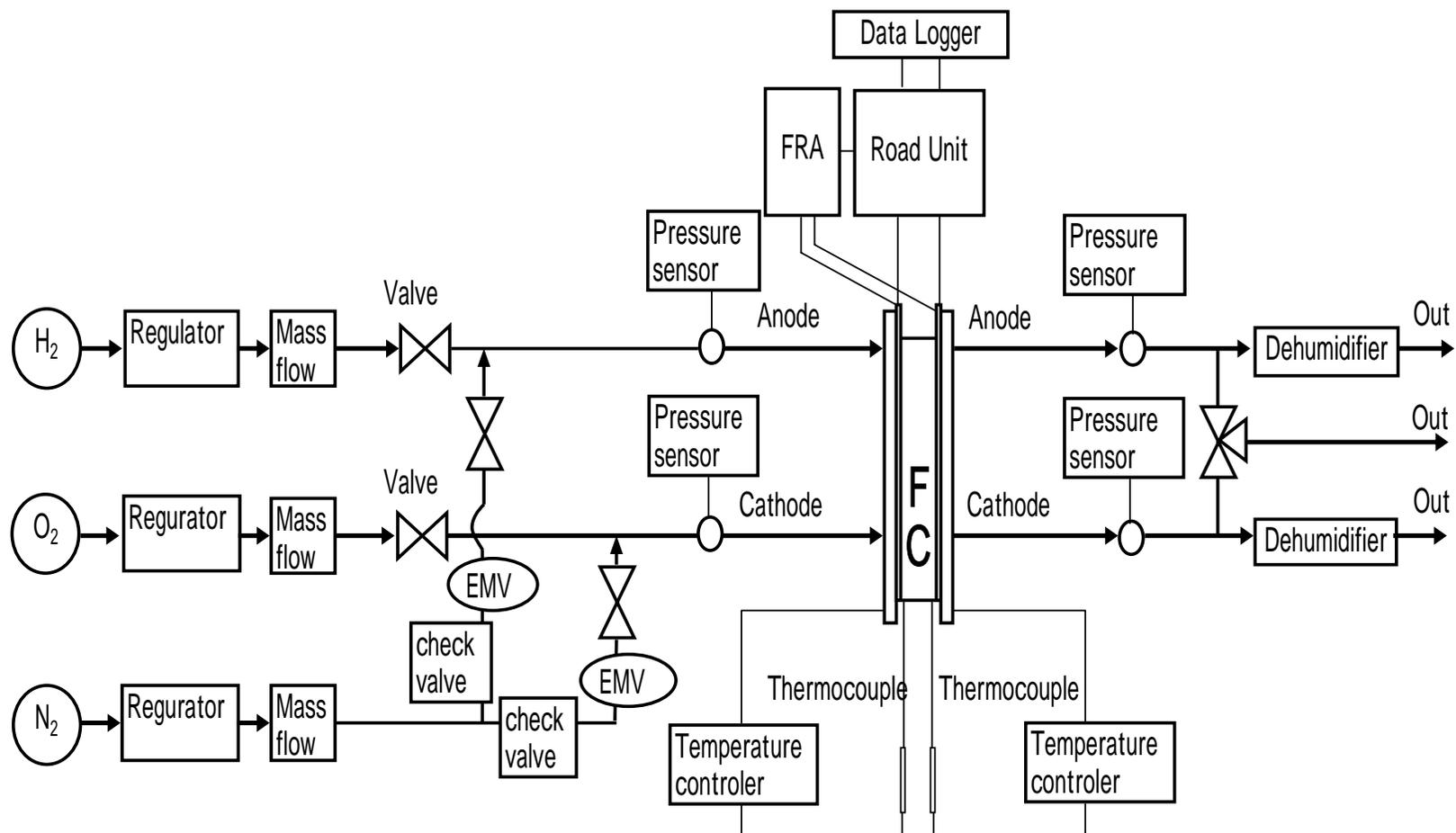


図 45 燃料電池試験システムフロー

右側に並んだ H_2 、 O_2 、 N_2 はそれぞれガスポンベを示す。図 46 の一番上に示すラインがカソード側ライン、一番下がアノード側ラインである。以下に各部材の説明を示した。

・ 図面の部材説明



・ 手動バルブ (二方バルブ、三方バルブ)

手動バルブは各ラインの様々なところに設置した。自らの手でバルブを閉めるため、最も信頼性の高い。



・ 電磁弁 (Electromagnetic Valve)

水素、酸素ラインには NC (通電時開) 形を、窒素ラインに NO (通電時 閉) 形を設置。停電などの緊急時に、水素、酸素供給が止まり、窒素が供給され、燃料電池がパーズされる方式とした。



・ 流量コントローラ (Mass Flow Controller)

各ラインにおいて流量を制御するために設置した。



・ 逆止弁 (Check Valve)

窒素ラインの緊急時用ラインに設置。緊急時に電磁弁が開いた場合に水素、酸素が窒素側に逆流してこないようにするために設置。



・ 気液分離器

供給されたガスの残り分と燃料電池で生成される水を分離するために設置。出口配管での水による流路詰まりを回避するために設置。

・ 圧力センサー

燃料電池のアノード、カソードそれぞれの入り口、出口に設置。燃料電池に最も近い位置の配管部分に取り付けた。ガス供給と燃料電池内圧力変化に伴う圧力の変動を読み取る。

・製作部材一覧

実験システム製作にあたり使用した部材を示した。

・レギュレータ

(一次側：25 MPa 二次側：0.25 MPa)

・流量コントローラ

(HORIBA STEC, SEC-400MK3 SEC-500MK3)

・配管チューブ

(1/4 inch SUS 304,316、スウェージロック)

・電磁弁

(CKD, AB31 AB42)

・逆止弁

(クラッキング圧力:0.003 MPa)

・気液分離器用容器

・圧力センサー

(KEYENCE, AP-50A-A)

・シリコンラバーヒーター

・電子温度調節器

(OMRON, E5CS)

・熱電対

(Kタイプ, Jタイプ)

・電子負荷装置

(Chroma 社製 63030 東陽テクニカ電子負荷システム)

・周波数特性分析装置：FRA (Frequency Response Analyzer)

(solartron SI1250)

・データ収集/スイッチ・ユニット

(Agilent 34970A,)

・燃料電池システム外観

製作した燃料電池システムの外観を図 47～図 48 に示した。



図 47 燃料電池システム

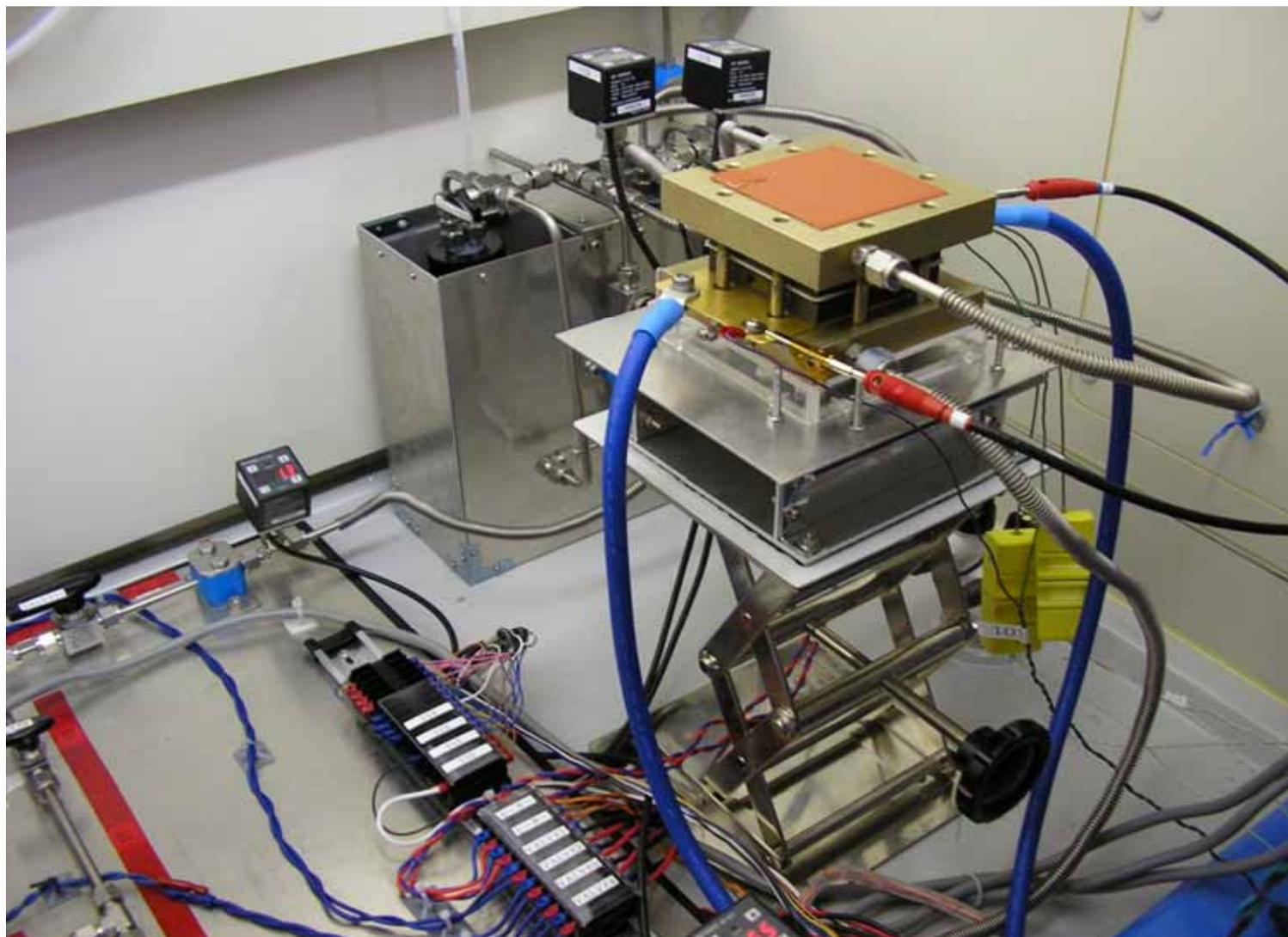


図 48 燃料電池システム

5.4 実験方法

実験は前述で示した測定装置を用いて行った。実験は大きく二つに分けられる。流量の変化量を表4に示した。

窒素混入率の違いによる電圧 電流特性の実験

窒素混入率の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転

表4 流量設定

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

5.4.1 窒素混入量に違いによる電圧 電流特性

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 4 に記載した設定値とした。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。
- ・ 温度は特に制御せず、自己発熱のみである。
- ・ 窒素混入量は、以下に示すとおりである。

1. O₂ : Air ガスを用いた場合
2. O₂ : 20% N₂ : 80%
3. O₂ : 30% N₂ : 70%
4. O₂ : 40% N₂ : 60%
5. O₂ : 50% N₂ : 50%
6. O₂ : 100% N₂ : 0%

本研究では、酸素と窒素を混合したため、その混合が的確に行われているかを比較するために窒素 80%混入時の試験だけでなく、元から酸素と窒素が混合された空気ガスを供給し試験を行った。

5.4.2 窒素混入量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、実験方法を示す。

・ Constant Current mode	10A (0.5 A / cm ²)
・ 連続運転時間	9 時間
・ インピーダンス測定	一時間ごと
・ インピーダンス AC Amplitude	10% AC Amp
・ 運転温度	30 、 50 、 60
・ ガス供給量 (CC モード時)	H ₂ : 200ml/min O ₂ : 200ml/min N ₂ : 各混合率
	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、80%混合率と適合性をあ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。窒素混入率について表5に示した。

運転温度は10A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

5.5 実験結果

5.5.1 電圧 電流特性

窒素混入量に違いによる電流 電圧特性の実験結果を図 49 及び図 50 に示した。

5.5.2 無加湿型燃料電池の連続運転

窒素混入量の違いによる無加湿型燃料電池の連続運転の試験結果を図 51 ~ 図 53 に示した。

5.5.3 連続運転時のインピーダンス測定

図 54 ~ 図 56 は燃料電池の連続運転時に行った交流インピーダンス測定の結果である。

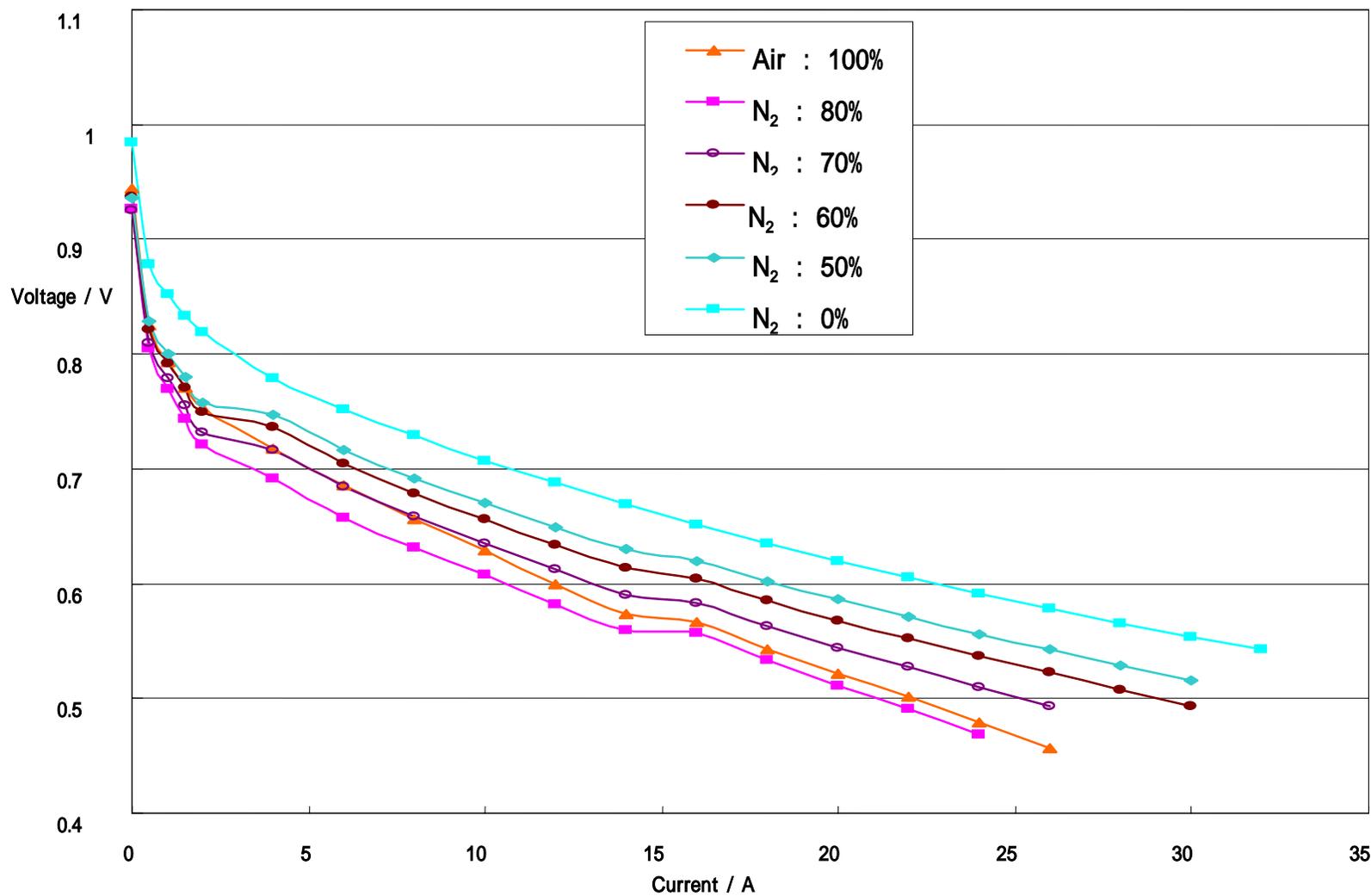


図 49 電圧 電流特性

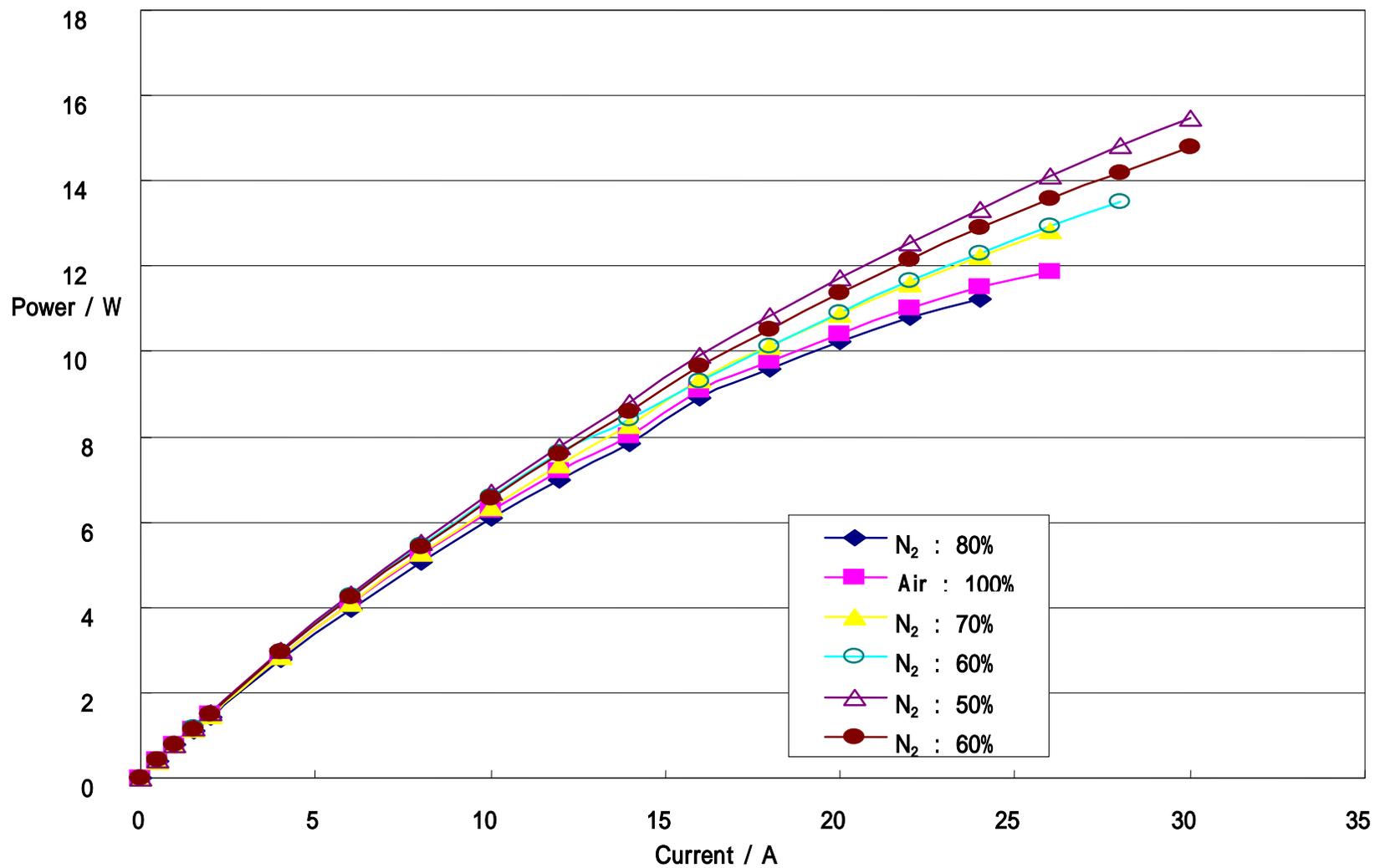


図 50 電力 電流特性

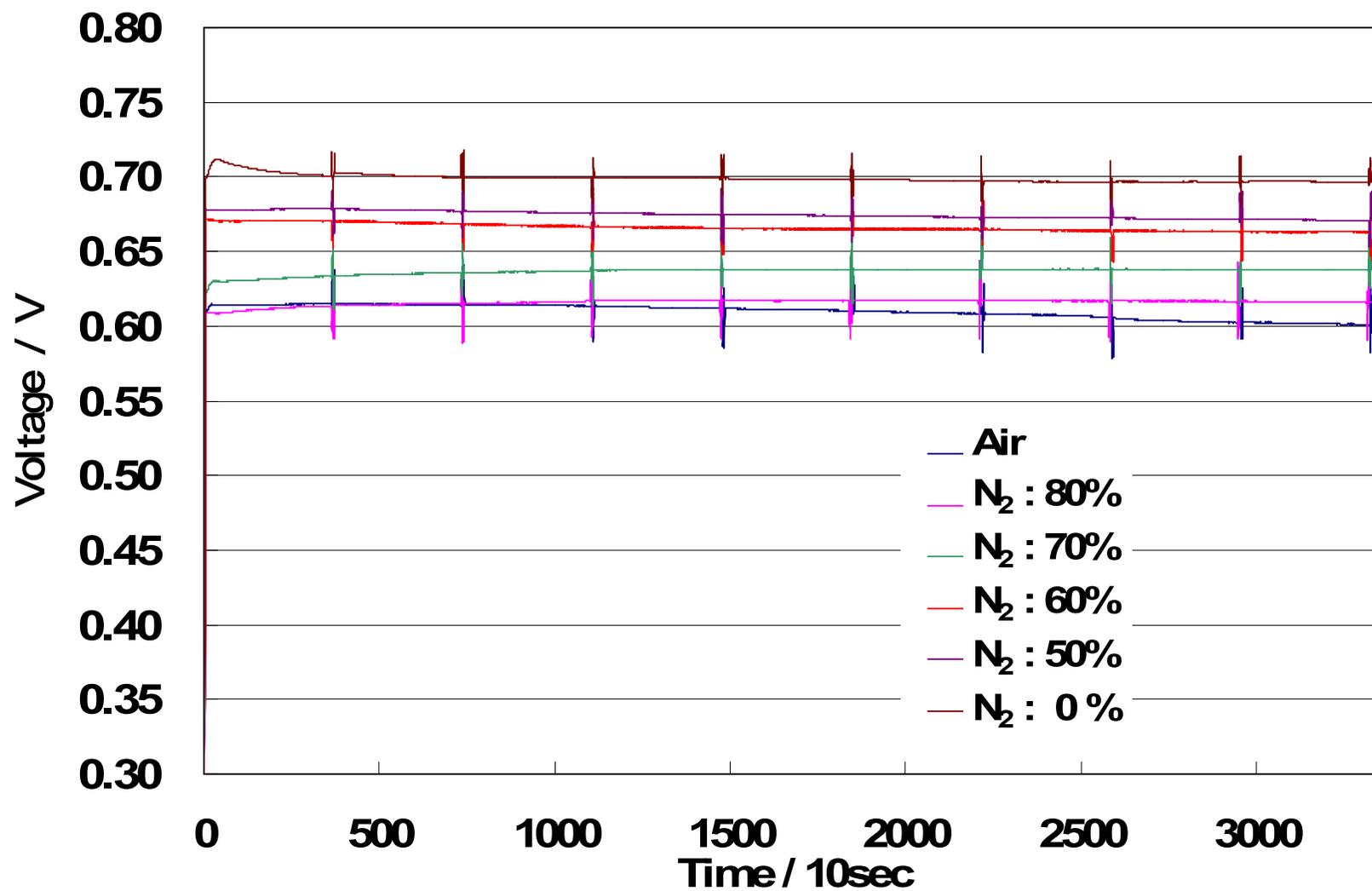


図 51 連続運転 - 30

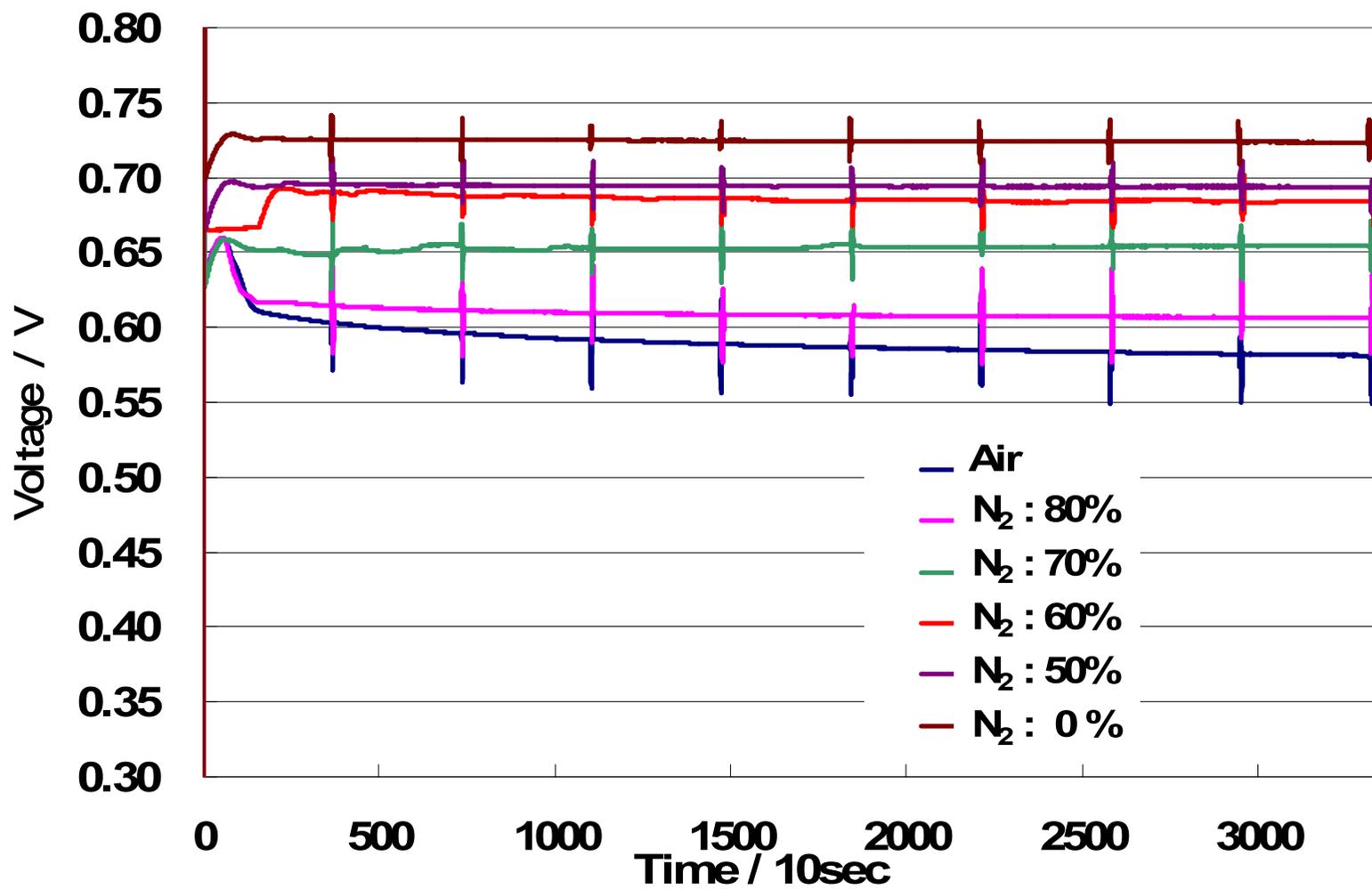


図 52 連続運転 - 50

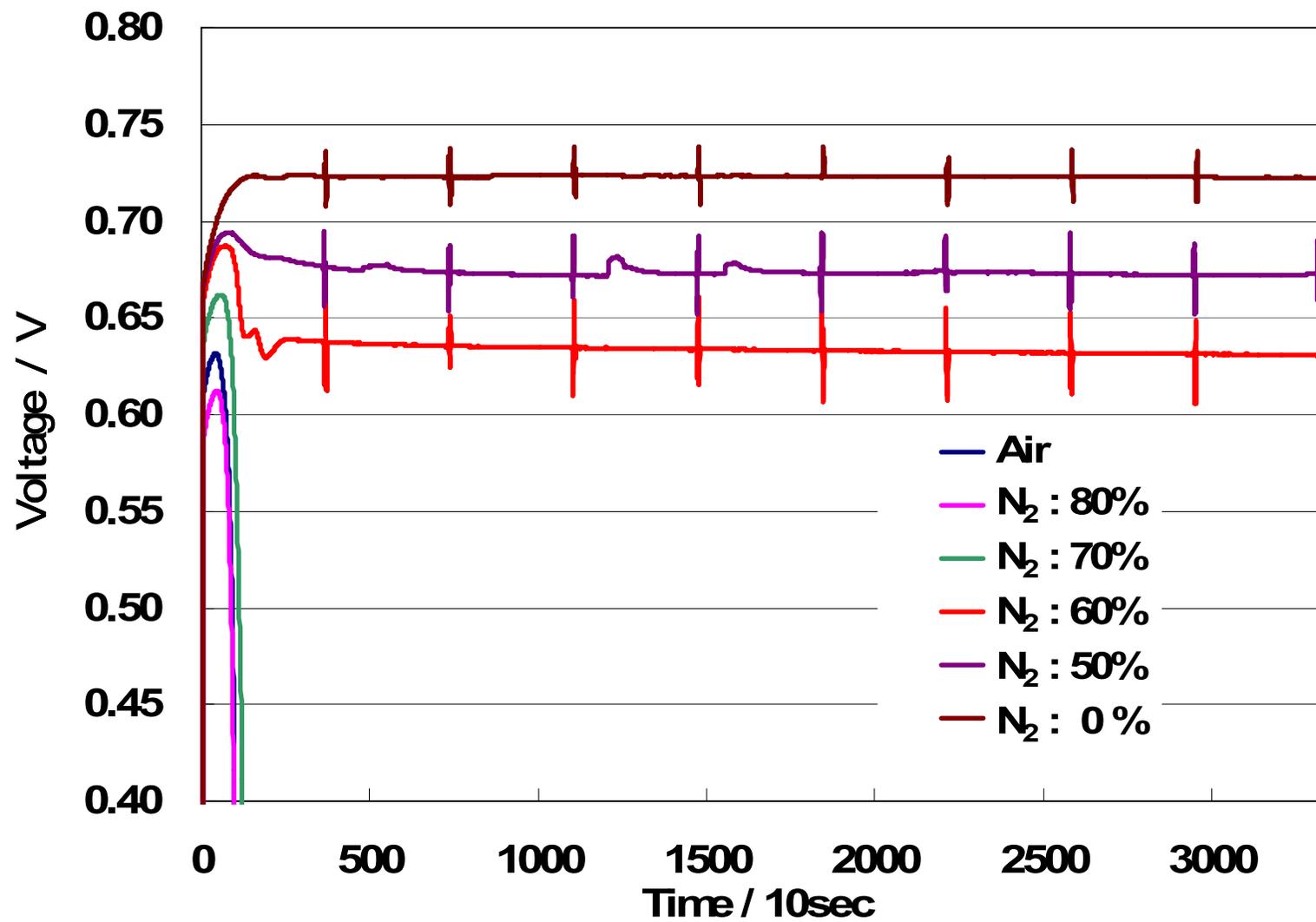


図 53 連続運転 - 60

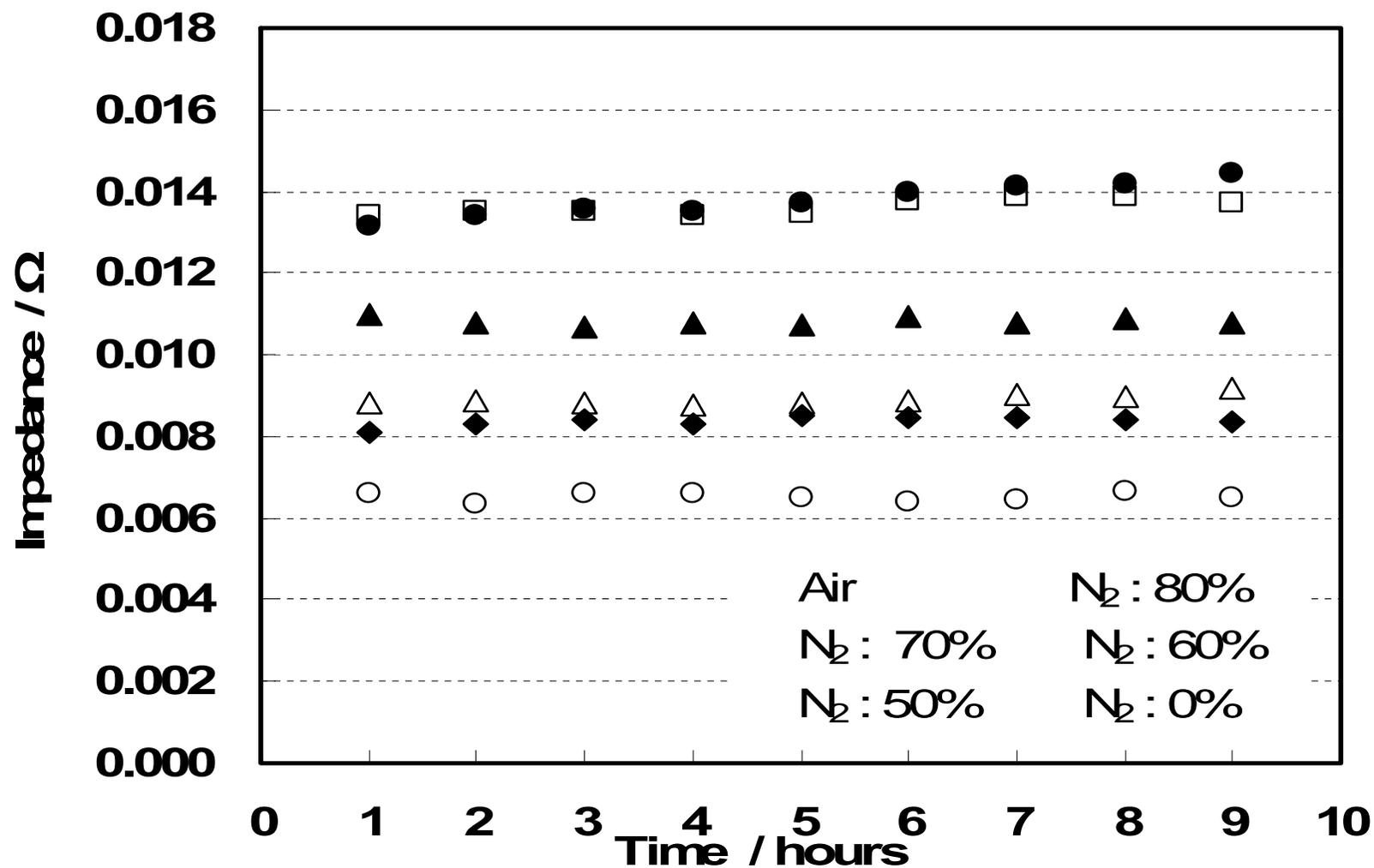


図 54 連続運転時のインピーダンス - 30

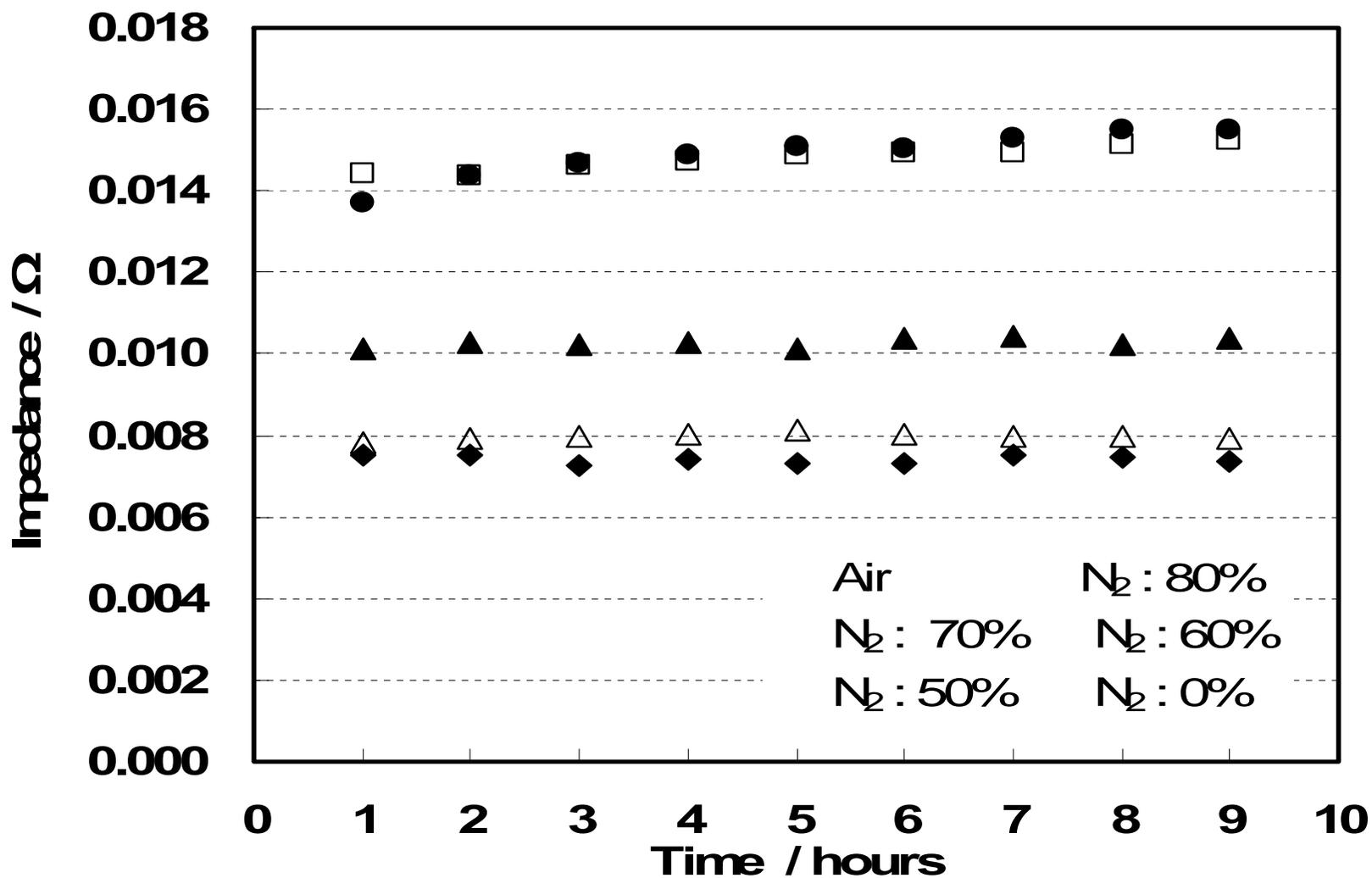


図 55 連続運転時のインピーダンス - 50

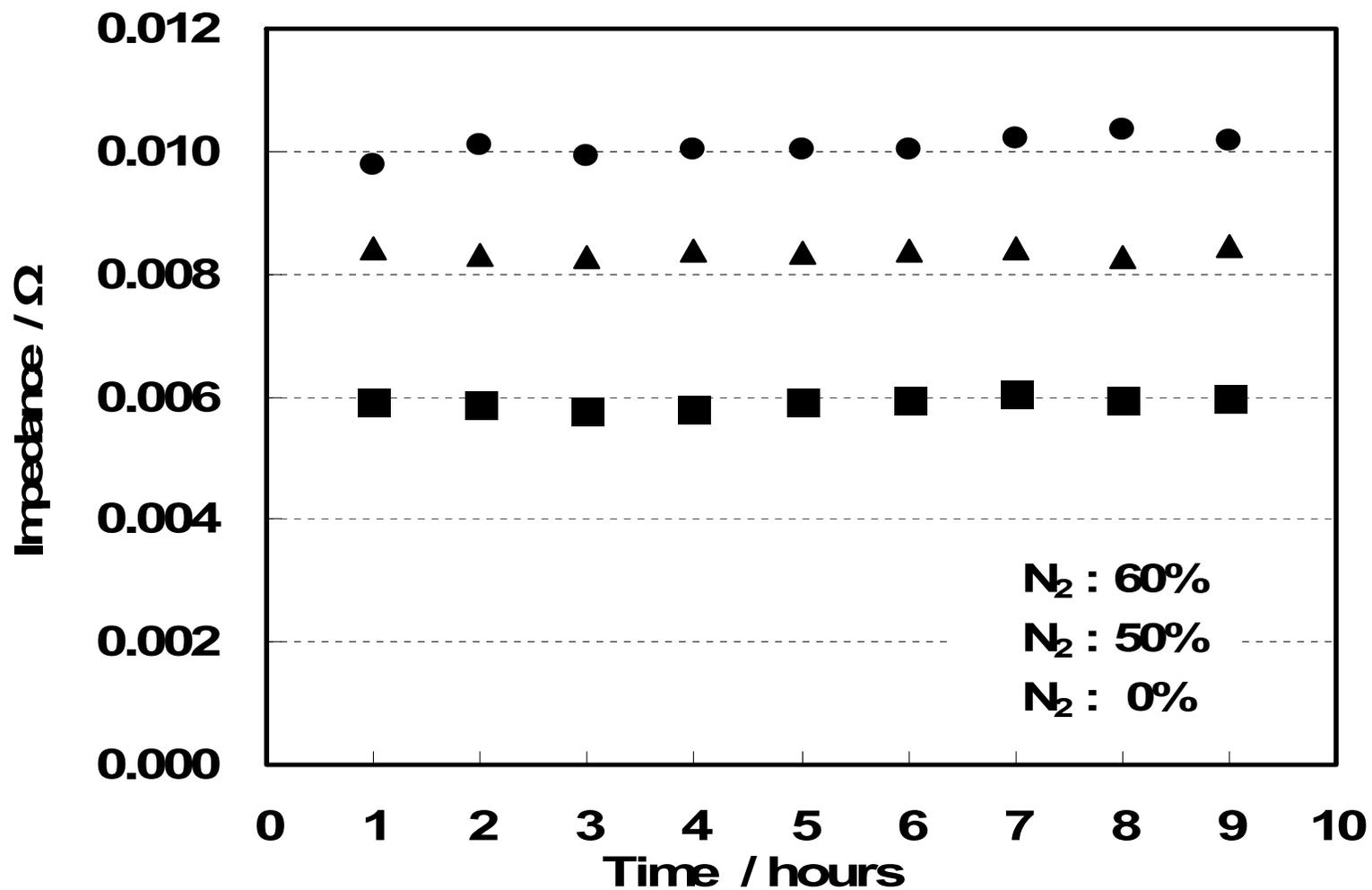


図 56 連続運転時のインピーダンス - 60

5.5.4 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降下し、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降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降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、電圧は降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、除々に電圧が降下した。

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、電圧は降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降下し、連続運転は不可能であった。

5.6 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。

6. 気球用燃料電池

本研究により加湿を有しない燃料電池の安定した作動が確認された。この知見を元に気球用無加湿型燃料電池の製作を行った。この気球用燃料電池は純水素 / 純酸素を燃料として用いる。本研究の無加湿型燃料電池の連続運転により、純水素 / 純酸素を用いた場合、安定した動作が確認されており、これは 100W 級である気球用燃料電池でも連続運転が可能であることを示唆している。さらに加湿器を搭載していないことでコンパクトなシステムの構成が可能になった。図 57 には製作した気球用燃料電池の完成図、図 58 には気球用燃料電池の CAD 図面を示した。



図 57 気球用無加湿型燃料電池

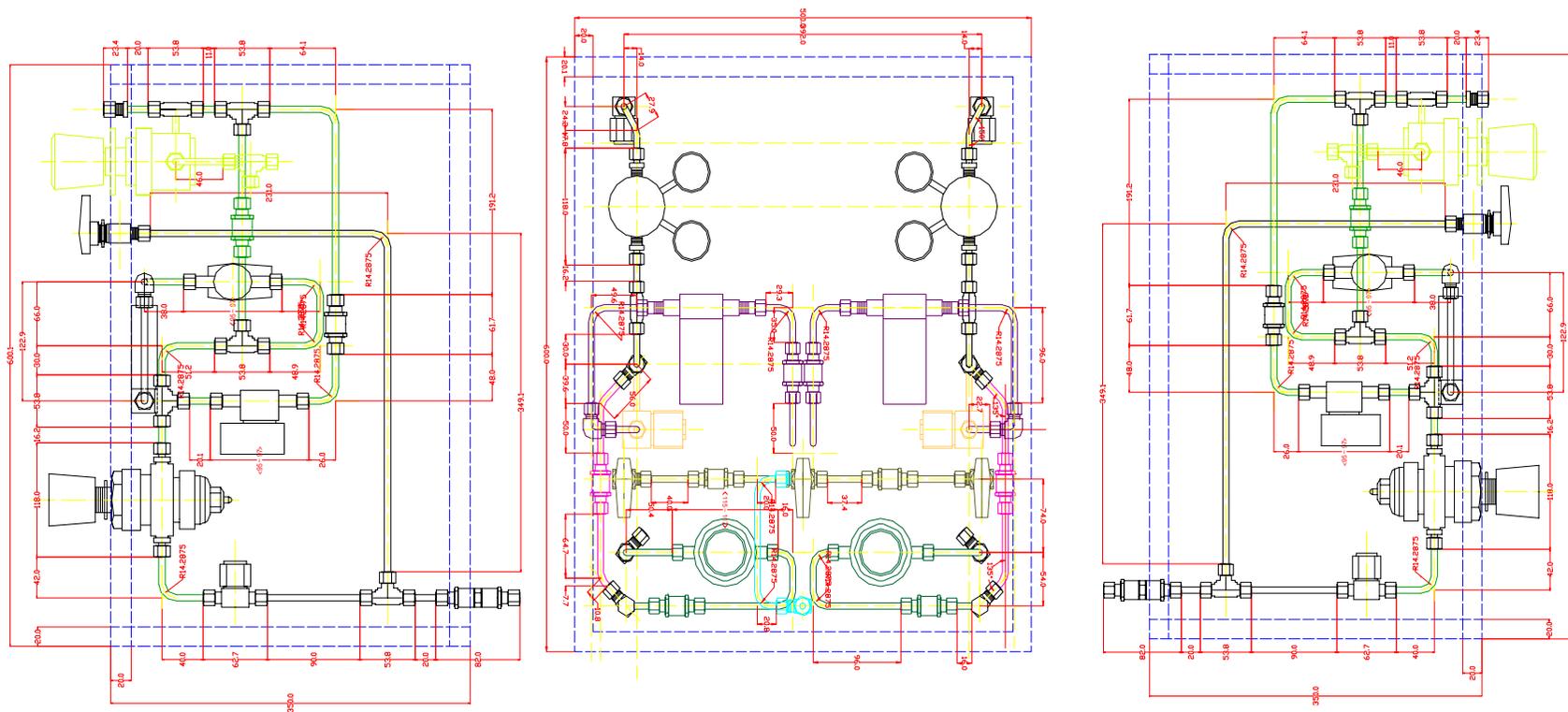


図 58 気球用燃料電池の CAD 図面 (正面)

7. まとめ

地上での燃料電池運転においては一般にカソード側に空気が供給され、乾燥を防ぐために加湿器を搭載している。しかし、本研究により窒素混入率をわずかに変化させることで加湿器を有しないコンパクトなシステムを構成でき、かつ安定した出力が維持できることが示唆された。

宇宙用では純水素 / 純酸素を用いて燃料電池を作動させる。本研究結果から純水素 / 純酸素を用いた連続運転では無加湿でも安定した出力が維持されている。このことから、安全で、より小さく軽量のシステムを要求される宇宙開発では、加湿器を有しない燃料電池はシステムとして小型化が可能であり、コンパクトなシステムとして運用が可能であると判断できる。本研究では無加湿型単セル燃料電池の連続運転により単セルという最も簡便なシステムにおいて、加湿器なしでの運転可能性を見出したため、宇宙用の燃料電池開発に反映できるのではないかと期待できる。

また本研究の成果として、気球用燃料電池の製作を行った。これは加湿器を有しない簡素なシステムでの燃料電池運転を実証するものである。宇宙航空研究開発機構では、今後、気球実証等をへて、航空宇宙分野への適用を目指した開発を推進する予定である。

8. 発表

- ・平成 18 年 電気学会 8 全国大会 発表予定 (3 月 15 ~ 17 日)

9. 参考文献

- 1) K. Miyatake, M. Watanabe., J. Electrochem. Soc., 73, 12 (2005)
- 2) Y. Sone, M. Ueno, S. Kuwajima, Journal of Power Sources, 137 (2004) 269-276
- 3) Sone, M. Ueno, S. Kuwajima, Electrochemistry.
- 4) Trung V. Nguyen, and Ralph E. White., J. Electrochem. Soc., 140, 2178 (1993)
- 5) M. Watanabe, H. Uchida, Y.Seki, and M. Emori, J. Electrochem. Soc., 143, 3847 (1996)
- 6) MARVIN WARSHAY and PAUL R. PROKOPIUS, Journal of Power Sources, 29 (1990) 193-200
- 7) L. J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, and S. Hayase, J. Electrochem. Soc., 148, A1185 (2001)
- 8) M. Eikerling , A.A. Kornyshev, Journal of Electroanalytical Chemistry 502 (2001) 1-14
- 9) 板垣 昌幸, 東陽テクニカ アプリケーションノート, (2005)
- 10) 逢坂、大坂、小山、講談社、電気化学法 基礎測定マニュアルー
- 11) 逢坂、小山、講談社、電気化学法 応用測定マニュアルー
- 12) B. D. Cahan, and J. S. Wainright, J. Electrochem. Soc., 140, 12 (1993)
- 13) Y. Sone, Per Ekdunge, and Daniel Simonsson, J. Electrochem. Soc., 143, 4 (1996)
- 14) J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. DesMarteau, , J. Electrochem. Soc., 145, 1 (1998)