

メカニカル エンジニアリングラボ A (熱流体コース)	実験項目： 燃料電池に関する実験	実施日： 2024. 10. 22
学籍番号：1X22B083	氏名： 高橋 秀常	3 班

実験場所：58 号館熱工学実験室

室温：22.0℃

湿度：40 %

開始時刻：8:50

終了時刻：12:20

天候：曇り

学年：3 年

共同実験者：小田，西城，宮下，森田，志村，朴，片岡，大村，青木

## 摘 要

燃料電池は二酸化炭素を排出しない原動機のひとつであり、部分負荷域でエネルギー変換率も高いことから、次世代の原動機として近年注目を集めている。本実験ではその中でも固体高分子形燃料電池を扱い、作動原理や各種損失等について理解する。具体的には、2種類の温度条件下(40 °C, 80 °C)で電流密度を変化させ、その際の電流密度に対する電圧の変化を得る。さらには Butler-Volmer の式などの理論を用い、各種過電圧と電流密度域を比較するとともに、運転温度域についても検討する。これらを通して、燃料電池の原理や特徴を理論とともに理解・習得することを目的とし、本実験を実施する。

実験結果より、両温度条件下にて活性化過電圧と抵抗過電圧が確認され、濃度過電圧も高電流密度域でわずかに確認された。開回路電圧がセル温度 40.00 °Cで 1.215 V、セル温度 80.00 °Cで 1.169 V であるのに対し、活性化過電圧は最終的に、セル電圧を開回路電圧の半分程度まで低下させる要因となった。電流密度を上げるにつれて、抵抗過電圧や濃度過電圧の影響も強まり、セル電圧の割合は最終的に 15 % 以下にまで低下した。

動力源として取り出すセル電圧を上げるには、各種過電圧によるロスを減らすことが重要である。固体高分子形燃料電池では、特にカソードの還元反応が律速段階となり、アノードでのプロトン生成が妨げられる要因となる。したがって必要な酸素量の供給を確実にしたり、カソードに滞留する生成水を除去したりといった工夫によって、損失を減らしセル電圧として得る割合を大きく取ることができる。

## 目 次

	ページ
1. 実験目的	1
2. 実験装置	1
3. 実験方法	5
3.1 実験準備	5
3.2 電流値設定	5
3.3 測定	5
3.4 電流値変化	5
3.5 温度条件変化	6
4. 実験結果	7
5. 考察	10
5.1 $i$ - $V$ 曲線と燃料電池の特性	10
5.2 各過電圧成分の分離・支配的な負荷域と電圧低下に占める割合	11
5.2.1 開回路電圧	11
5.2.2 抵抗過電圧	16
5.2.3 活性化過電圧	18
5.2.4 濃度過電圧	23
5.2.5 電流密度に対する各種過電圧のまとめ	26
5.3 理論水素量比	28
5.4 ネルンストゲインが正になる現象と運転温度域の検討	30
5.5 セル温度変化による膜内抵抗の増加成分	31
5.5.1 固体高分子膜の抵抗値と測定値との差の要因	31
5.5.2 セル温度によるその他の抵抗値の変化	34
6. 参考文献	38

## 1. 実験目的

燃料電池の  $i$ - $V$  曲線や各種過電圧に関する検討を通して、その動作原理等を理論と実体験に基づき理解し、習得することを本実験の目的とする。今回は固体高分子形の燃料電池を対象に実験を行う。具体的には、2種類の温度条件下(40 °C, 80 °C)で電流密度を変化させ、その際の電流密度に対する電圧の変化を得る。さらには Nernst の式や Butler-Volmer の式などを用い、各種過電圧と電流密度域を比較するとともに、運転温度域についても検討する。

## 2. 実験装置

表 1 から表 5 に実験装置の諸元表を、図 1 および図 2 に実験装置図を示す。

表1 燃料電池セルハードウェア

項目	諸元
メーカー	ElectroChem社
形式	FC-05-02

表2 MEA

項目	諸元
形式	CTM-MEA-02
Membrane	Nafion 212
電極面積	5 cm <sup>2</sup>
アノード側触媒	0.4 mg/cm <sup>2</sup> PtC(20 %)
カソード側触媒	0.4 mg/cm <sup>2</sup> PtC(20 %)
アノードガス拡散層	Avcard GDS3260
カソードガス拡散層	Avcard GDS3260

表3 燃料電池評価装置

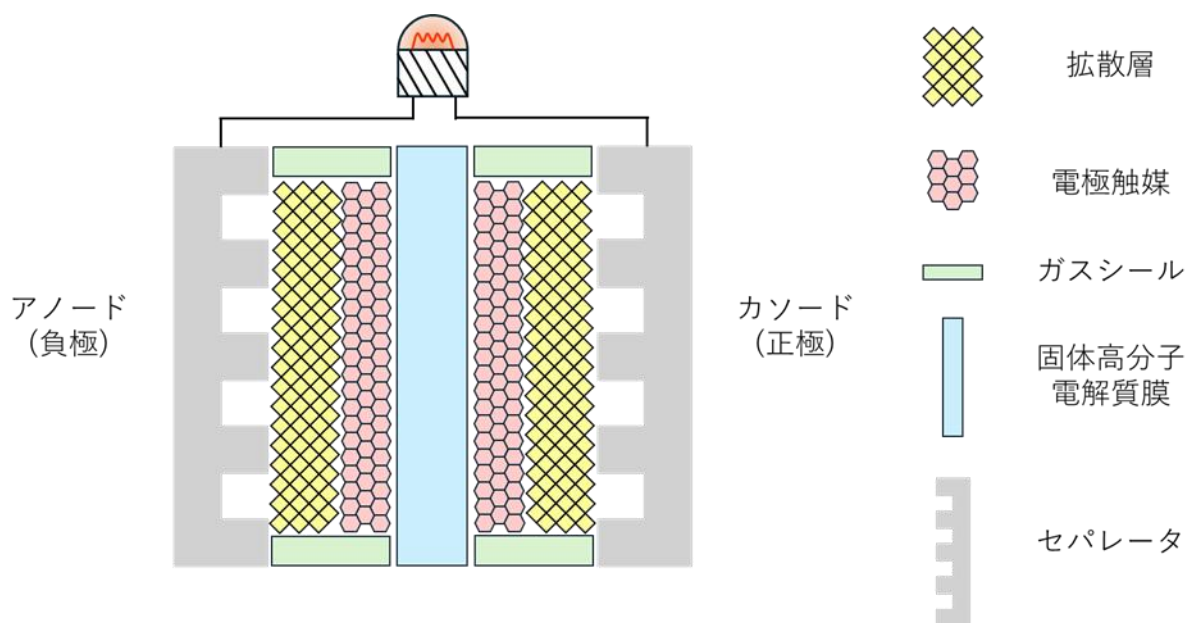
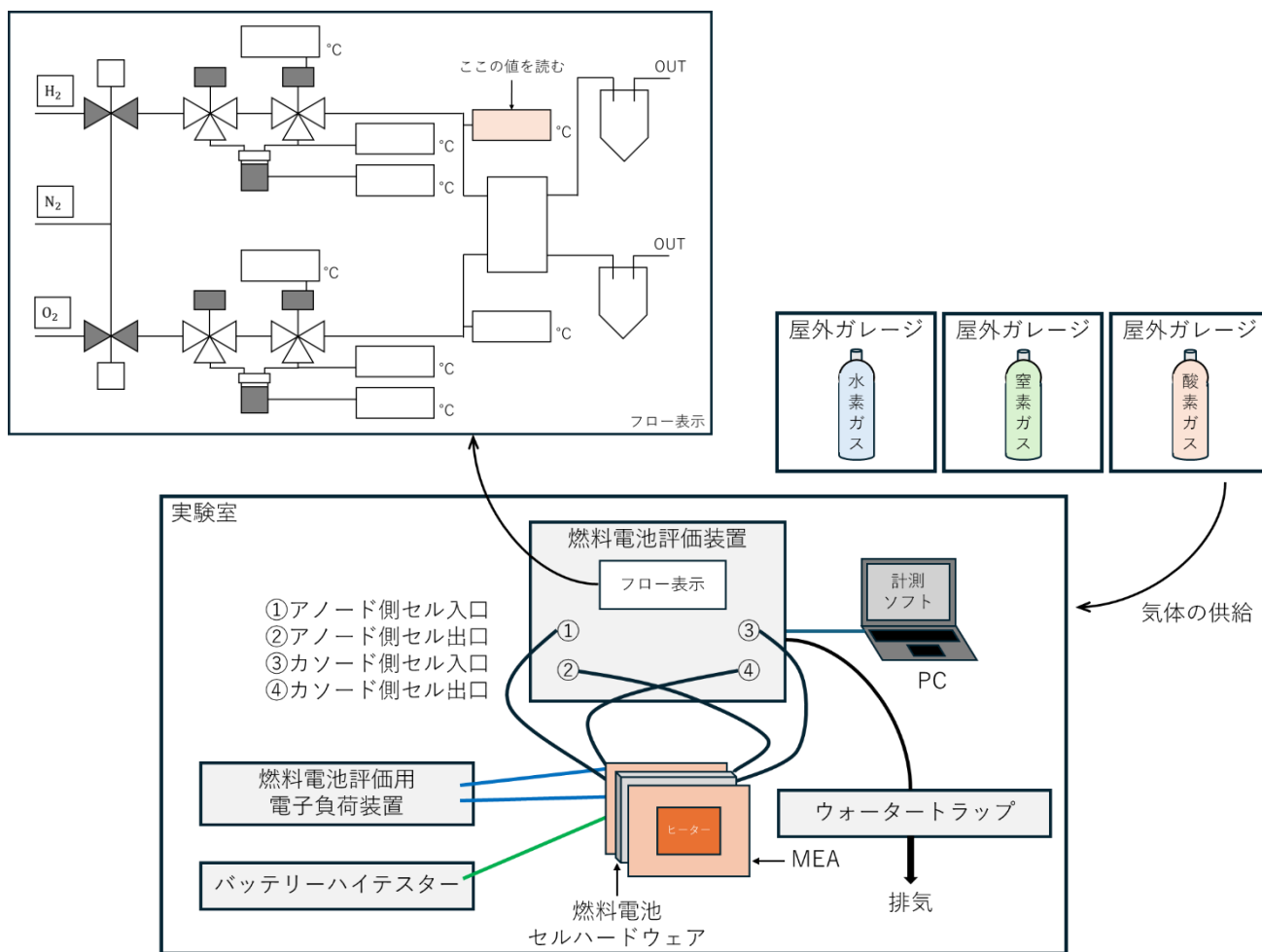
項目	諸元
メーカー	東陽テクニカ
形式	PEMtest8900
シリアル番号	L-1709-048

表4 燃料電池評価用電子負荷装置

項目	諸元
メーカー	Scribner Associates
形式	890e-50A
シリアル番号	1727400
最大電流	5 A/25 A/50 A
最大電力	125 W
最低負荷抵抗	$< 2 \text{ m}\Omega$
電流測定精度	$\pm 0.3 \% \text{FS@電流レンジ}$
電流分解能	1 mA
最大電圧	20 V (anode-cathode 間), 9.999 V(a-ref 間, c-ref 間)
電圧測定精度	$\pm 3 \text{ mV} \pm 0.3 \% \text{ of reading}$
電圧分解能	1 mV
電圧測定点	anode-cathode 間, anode-ref(-) 間, cathode-ref(+) 間
交流インピーダンス測定	880 型FRA カード, またはSolartron 社製FRA が必要
周波数応答範囲	1 mHz $\sim$ 10 kHz
電圧測定ケーブル	約90 cm, 4 端子 (1 本)
電流負荷ケーブル	約60 cm (2 本)

表5 バッテリーハイテスター

項目	諸元
メーカー	日置電機株式会社
形式	3561
シリアル番号	200728389
最大入力電圧	DC $\pm 22$ V 対地間最大定格電圧: DC $\pm 60$ V
抵抗測定レンジ	300 m $\Omega$ (最大表示310.00 m $\Omega$ , 分解能 10 $\mu\Omega$ ) $\sim$ 3 $\Omega$ レンジ (最大表示3.1000 $\Omega$ , 分解能 100 $\mu\Omega$ ), 2切替え 測定確度: $\pm 0.5\%$ rdg. $\pm 5$ dgt. (EX.FAST時は $\pm 3$ dgt.を加算, FAST/MEDIUM時は $\pm 2$ dgt.を加算) 測定ソース周波数: 1 kHz $\pm 0.2$ Hz 測定電流: 10 mA (300 m $\Omega$ レンジ), 1 mA (3 $\Omega$ レンジ) 開放端子電圧: 7 V peak
電圧測定レンジ	DC 20 V, 最小分解能: 0.1 mV 測定確度: $\pm 0.01\%$ rdg. $\pm 3$ dgt. (EX.FAST時は $\pm 3$ dgt.を加算, FAST/MEDIUM時は $\pm 2$ dgt.を加算)
表示	抵抗「31000」, 電圧「199999」 カウントLED
サンプリング時間	EX.FAST: 4 ms, FAST: 12 ms, MEDIUM: 35 ms, SLOW: 150 ms
全測定時間	応答時間+サンプリング時間
コンパレータ	抵抗および電圧をそれぞれのコンパレータで独立判定可能, 上下限值設定または基準値と%設定方式
インタフェース	EXT I/O, RS-232C, プリンタ (RS-232C経由), GP-IB (3561-01)
電源	AC100 $\sim$ 240 V, 50/60 Hz, 30 VA max.
寸法・質量	215W $\times$ 80H $\times$ 295D mm, 2.4 kg
付属品	取扱説明書 $\times$ 1, 電源コード $\times$ 1, 接地アダプタ (国内100V用) $\times$ 1



### 3. 実験方法

#### 3.1 実験準備

セル温度，セル入口配管温度および加湿器の温度を 40 °C に設定する．配管に流す気体を，未使用時の反応抑制と水分除去のための窒素から，アノードに用いる水素およびカソードに用いる酸素に切り替える．また，ガスの流量はマスフローコントローラーで調整し，セルにつながるチューブのヒーターでその温度を調整する．燃料電池評価装置の電源を入れ，制御用のパソコンと測定ソフトを起動する．

#### 3.2 電流値設定

制御用のパソコンにて電流を 0 A に設定し，定常状態になるまで待つ．

#### 3.3 測定

電流，電圧，抵抗値，アノード流量，カソード流量，アノード加湿器温度，カソード加湿器温度，FC 温度(セル温度)を測定ソフトで読み取り，記録する．また，セル入口配管温度を燃料電池評価用電子負荷装置にあるフロー表示上で読み取り，記録する．

#### 3.4 電流値変化

制御用のパソコンにて電流の設定値を表 6 のように設定し，定常状態まで待ってから，それぞれ 3.3 の測定を繰り返す．

表 6 電流設定値(セル温度 40°C)

電流値
A
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1.0
1.5
2.0
4.0
6.0
8.0
8.2
8.5
8.7
9.0
9.3
9.6



### 3.5 温度条件変化

セル温度，セル入口配管温度および加湿器の温度を 80 °Cに設定し，3.2 から 3.4 を行う．ただし 3.4 にて，電流の設定値は表 7 のように設定することとする．

表 7 電流設定値(セル温度 80°C)

電流値
A
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1.0
1.5
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
12.5
12.8
13.2
13.5

#### 4. 実験結果

以下，実験結果を整理する上で用いた式を記す．

電流密度 $i$ [A/cm<sup>2</sup>]は単位面積あたりの電流値で，断面積 $S$ [cm<sup>2</sup>]と電流値 $I$ [A]を用いて

$$i = \frac{I}{S} \quad (1)$$

と定義される．電力 $W$ [W]は電流値 $I$ [A]と電圧 $V$ [V]より

$$W = VI \quad (2)$$

と求められ，電力密度 $w$ [W/cm<sup>2</sup>]も同様に

$$w = \frac{W}{S} \quad (3)$$

より求まる．発電反応水素流量 $\dot{N}_{r,H_2}$ [mol/s]はファラデー定数 $F = 96500$ [C/mol]を用いて

$$\dot{N}_{r,H_2} = \frac{I}{2F} \quad (4)$$

と表される．なお，セルに供給された水素の流量 $\dot{N}_{H_2}$ [mol/s]は，実験で計測するアノード流量 $\dot{N}_{anode}$ [Ncm<sup>3</sup>/min]を用いて

$$\dot{N}_{H_2} = \dot{N}_{anode} \times \frac{101.325}{8.3146 \times 273.15 \times 60 \times 1000} \quad (5)$$

となる．本実験ではリーク率 $x$ は 1.1 % とするため，リークにより失われる水素量 $\dot{N}_{l,H_2}$ [mol/s]は

$$\begin{aligned} \dot{N}_{l,H_2} &= \dot{N}_{H_2} \times \frac{x}{100} \\ &= 0.011 \dot{N}_{H_2} \end{aligned} \quad (6)$$

である．理論水素量比 $\mu_{H_2}$ は，本実験では，発電反応水素流量とリークにより失われる水素流量の和に対するセルに供給された水素の流量 $\dot{N}_{H_2}$ [mol/s]の比と定義し，

$$\mu_{H_2} = \frac{\dot{N}_{H_2}}{\dot{N}_{r,H_2} + \dot{N}_{l,H_2}} \quad (7)$$

となる．測定結果と以上の式より得られた値を，表 8 および表 9 に示す．

表8 燃料電池に関する実験結果表(セル温度40°C)

試験日 2024年10月22日			試験者 小田, 高橋, 西城, 森田, 宮下			
試験班 3班Aグループ			膜面積			
大気圧 102.80		kPa	スタック数 1		cm <sup>2</sup>	
室温 22.0		℃	アノード入口圧力 102.80		kPa	
湿度 40		%	カソード入口圧力 102.80		kPa	
流量		電流	電流密度	電圧	電力	
カソード Ncm <sup>3</sup> /min	アノード Ncm <sup>3</sup> /min	A	A/cm <sup>2</sup>	V	W	
997.6	499.2	0	0	0.987	0	
996.1	497.2	0.100	0.0200	0.777	0.0777	
994.5	496.2	0.200	0.0400	0.753	0.151	
993.4	499.0	0.299	0.0598	0.734	0.220	
993.7	498.4	0.399	0.0798	0.719	0.287	
996.8	497.3	0.500	0.1000	0.706	0.353	
995.2	497.1	0.999	0.2000	0.650	0.649	
992.7	500.2	1.500	0.3000	0.613	0.920	
994.7	494.4	1.999	0.3998	0.584	1.17	
993.6	497.2	3.999	0.7998	0.478	1.91	
999.4	499.3	5.998	1.200	0.378	2.27	
992.6	500.6	8.000	1.600	0.265	2.12	
999.3	500.0	8.199	1.640	0.253	2.07	
996.2	497.5	8.499	1.700	0.234	1.99	
998.4	499.3	8.700	1.740	0.221	1.92	
999.3	502.4	9.002	1.800	0.200	1.80	
995.4	498.5	9.301	1.860	0.178	1.66	
997.9	497.3	9.601	1.920	0.155	1.49	
			電力密度 W/cm <sup>2</sup>	抵抗値 mΩ	加湿器温度 カソード      アノード ℃                  °C	
			セル入口 配管温度 ℃	FC温度 ℃	発電反応 水素流量 N <sub>F,H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>-7</sup> mol/s	リークにより 失われる水素量 N <sub>I,H<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>-6</sup> mol/s
					理論 水素量比 μH <sub>2</sub>	—

リーク水素量 1.1 %

表9 燃料電池に関する実験結果表(セル温度80°C)

試験日		2024年10月22日		実験者		志村, 朴, 片岡, 伊藤, 大村, 青木	
試験班		3班Bグループ		膜面積		5	
大気圧		102.80		スタック数		1	
室温		22.0		アノード入口圧力		102.80	
湿度		40		カソード入口圧力		102.80	
流量				セル入口		リーク水素量	
カソード		アノード		配管温度		1.1	
Ncm <sup>3</sup> /min		Ncm <sup>3</sup> /min		配管温度		%	
A		A/cm <sup>2</sup>		V		°C	
W		W/cm <sup>2</sup>		mΩ		°C	
電力密度		電力		抵抗値		FC温度	
電圧		電力		電力密度		°C	
電流		電流密度		電圧		°C	
A		A/cm <sup>2</sup>		V		°C	
W		W		W/cm <sup>2</sup>		°C	
0		0		0		°C	
0.101		0.0805		0.01610		80.1	
0.200		0.1538		0.03080		80.1	
0.300		0.2256		0.04510		80.1	
0.500		0.3640		0.07280		80.0	
1.000		0.6830		0.1366		80.0	
1.500		0.9750		0.1950		80.0	
1.999		1.245		0.2491		80.1	
4.000		2.152		0.4304		80.0	
5.998		2.741		0.5482		80.0	
7.999		3.024		0.6047		80.1	
9.999		2.970		0.5939		80.2	
12.00		2.508		0.5016		80.0	
12.50		2.338		0.4676		80.1	
12.80		2.227		0.4455		80.0	
13.20		2.059		0.4119		80.0	
13.50		1.917		0.3834		80.1	
501.5		0.983		29.00		80.0	
497.3		0.797		51.23		80.20	
499.2		0.769		35.34		80.20	
499.6		0.752		31.35		80.10	
495.7		0.728		29.50		80.10	
498.6		0.683		26.62		80.10	
498.7		0.650		25.27		80.00	
499.6		0.623		24.47		80.00	
500.0		0.538		22.60		80.00	
495.3		0.457		22.66		80.00	
500.3		0.378		23.32		80.00	
502.0		0.297		24.39		80.20	
497.4		0.209		25.80		80.30	
498.6		0.187		26.22		80.50	
498.8		0.174		26.44		80.00	
499.3		0.156		26.74		80.00	
498.7		0.142		26.95		80.10	
90.91		0		0		80.00	
80.55		0.0805		0.01610		80.20	
72.51		0.1538		0.03080		80.10	
65.86		0.2256		0.04510		80.00	
55.47		0.3640		0.07280		80.10	
40.04		0.6830		0.1366		80.00	
31.29		0.9750		0.1950		80.00	
25.72		1.245		0.2491		80.10	
14.98		2.152		0.4304		80.00	
10.48		2.741		0.5482		80.00	
8.17		3.024		0.6047		80.10	
6.676		2.970		0.5939		80.20	
5.583		2.508		0.5016		80.30	
5.384		2.338		0.4676		80.50	
5.268		2.227		0.4455		80.00	
5.122		2.059		0.4119		80.00	
5.009		1.917		0.3834		80.10	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0		0		80.00	
—		0					

表 8 および表 9 から、両温度条件下において電流密度を上げるにつれ、セル電圧が低下したことが分かる。なおその減少割合は一定ではなく、特に低電流密度域にて急速な低下が見られる。

また、理論水素量比については常に 1 を大きく上回り、水素が過剰な状態で運転していることが分かる。理論水素量比も電流密度が上がるにつれ減少し、反応にてより多くの水素が消費されていると言える。

## 5. 考察

### 5.1 $i$ - $V$ 曲線と燃料電池の特性

表 8 と表 9 から読み取れる電流密度および電圧をプロットし、図 3 に各温度条件下の  $i$ - $V$  曲線として示す。

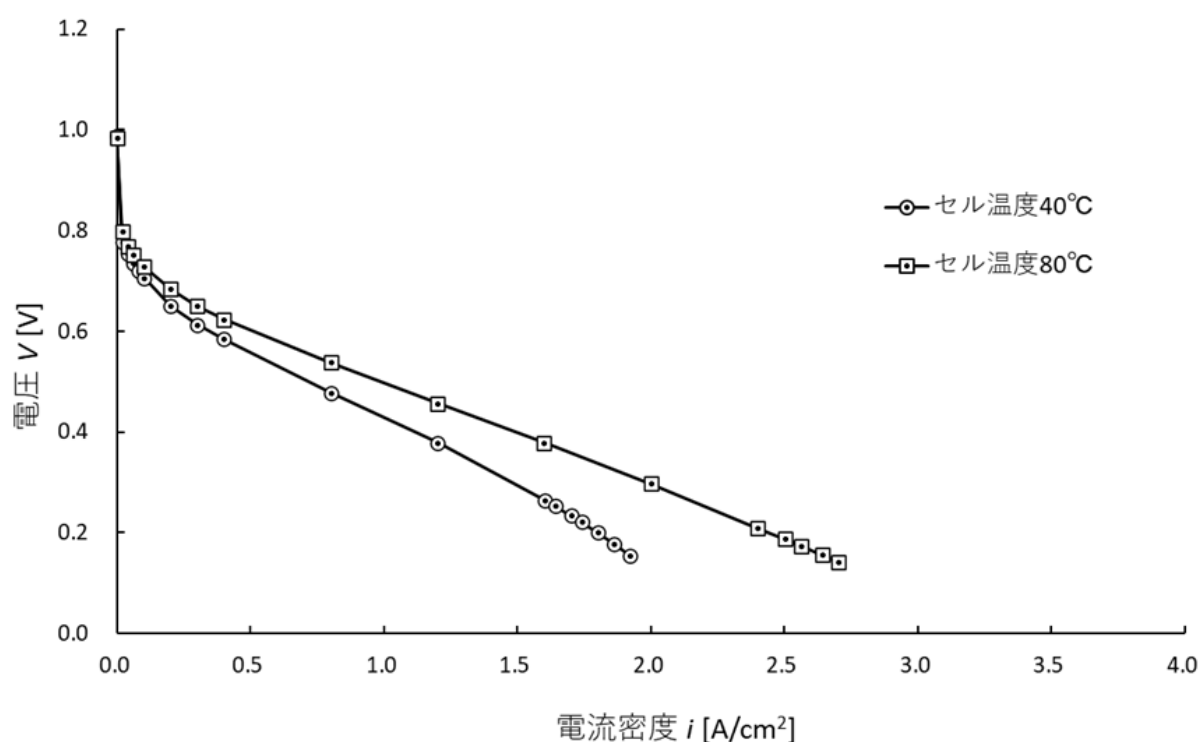


図 3 各温度条件に対する  $i$ - $V$  曲線

図 3 にて確認できる通り、電流密度が上昇するにつれて電圧は低下した。燃料電池に電流が流れると過電圧に起因する損失が生じるが、その損失が図 3 において電圧低下の形で表されており、電流密度の範囲によって 3 段階に分けられる。まず図 3 の電流密度が低い領域にて、著しく電圧が低下しているのが確認できる。低電流密度域では反応速度が遅く、正方向の活性化エネルギーが相対的に高くなる。その分より多くのエネルギーが必要となり、それが損失となり活性化過電圧として現れる。本実験において図 3 の低電流密度範囲で顕著に見受けられる。

その後電流密度を上げると電圧はほぼ線形的に低下する。これを抵抗過電圧といい、セパレーターや固体高分子膜等の装置と流す電流値に依存する。

さらに高電流密度の範囲において、特に図 3 では温度条件が 40 °C のときに顕著に見られる通り、電圧

の急激な低下が生じる。これは必要なプロトンの量に対してカソードの反応が律速段階となることにより生じ、拡散過電圧もしくは濃度過電圧と呼ばれる。カソードにて供給される酸素の量が反応に追いつけなかったり、カソードの生成水が除去されきれず、酸素の供給の妨げになったりすることが原因である。

## 5.2 各過電圧成分の分離・支配的な負荷域と電圧低下に占める割合

### 5.2.1 開回路電圧

燃料電池の反応における Nernst の式は、カソード側電位からアノード側電位を引くことにより、以下の(8)式の通り与えられる。ただし、運転温度における反応前後の標準ギブスエネルギー差を $\Delta G^0$  [J/mol]、電子数を $n$ 、ファラデー定数を $F$  [C/mol]、一般ガス定数を $R$  [J/(mol·K)]、セル温度を $T$  [K]、ガス供給ライン圧力を $P_0$  [kPa]、標準圧力を $P_a = 101.325$  [kPa]とおく。なお $n = 2$ 、 $F = 96500$  [C/mol]、 $R = 8.3146$  [J/(mol·K)]である。また $a(\text{H}_2)$ 、 $a(\text{O}_2)$ 、 $a(\text{H}_2\text{O})$ はそれぞれ活量であり、今回はモル割合、すなわち $P_0$ に対する分圧の割合である。

$$V_{\text{OCV}} = E_0 - \Delta V_n = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{a(\text{H}_2) \cdot a(\text{O}_2)^{0.5}}{a(\text{H}_2\text{O})} \right\} + \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_0}{P_a} \right) \quad (8)$$

となる。加湿器温度 $t$  [°C]における水の飽和水蒸気圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  [kPa]は

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} = 10^{\left(7.07406 - \frac{1657.46}{t+227.06}\right)} \quad (9)$$

と近似され、水素の分圧 $P_{\text{H}_2}$  [kPa]と酸素の分圧 $P_{\text{O}_2}$  [kPa]は

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P_0 - P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \quad (10)$$

より求まる。これらを用いて、 $a(\text{H}_2)$ 、 $a(\text{O}_2)$ および $a(\text{H}_2\text{O})$ は

$$a(\text{H}_2) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \quad (11)$$

$$a(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0} \quad (12)$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{P_0} \quad (13)$$

と表される。さらに、化学種 $i$ の熱物性値(標準ギブスエネルギー $G_i^0$  [J/mol]、エンタルピー $H_i$  [J/mol]、エントロピー $S_i^0$  [J/(mol·K)])は NASA の多項式により、温度 $T$  [K]、一般ガス定数 $R$  [J/(mol·K)]、それぞれ係数 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$ 、 $a_5$ 、 $a_6$ 、 $a_7$ を用いて

$$G_i^0 = H_i - T \cdot S_i^0 \quad (14)$$

$$\frac{H_i}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (15)$$

$$\frac{S_i^0}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (16)$$

によって算出される。これらより水素、酸素、水の標準ギブスエネルギー(それぞれ $G_{\text{H}_2}^0$  [J/mol]、 $G_{\text{O}_2}^0$  [J/mol]、 $G_{\text{H}_2\text{O}}^0$  [J/mol])が求まり、運転温度における反応前後の標準ギブスエネルギー差 $\Delta G^0$  [J/mol]は

$$\Delta G^0 = G_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} G_{\text{O}_2}^0 - G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (17)$$

と求まる．(11)式，(12)式，(13)式および(17)式を(8)式に代入して計算することにより，開回路電圧  $V_{\text{ocv}}[\text{V}]$  を求めることができる．計算に用いた NASA 多項式の係数を表 10 に示す．また  $V_{\text{ocv}}[\text{V}]$  を電流，セル温度，(8)式の各項の値とともにまとめ，表 11 および表 12 に示す．なお，開回路電圧  $V_{\text{ocv}}[\text{V}]$  に対する(8)式の各項の割合を表 13 と表 14 に示す．

表 10 NASA の多項式の係数

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
a <sub>1</sub>	3.30	3.21	3.39
a <sub>2</sub>	$8.25 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$3.47 \times 10^{-3}$
a <sub>3</sub>	$-8.14 \times 10^{-7}$	$-5.76 \times 10^{-7}$	$-6.35 \times 10^{-6}$
a <sub>4</sub>	$-9.48 \times 10^{-11}$	$1.31 \times 10^{-9}$	$6.97 \times 10^{-11}$
a <sub>5</sub>	$4.13 \times 10^{-13}$	$-8.77 \times 10^{-13}$	$-2.51 \times 10^{-13}$
a <sub>6</sub>	$-1.01 \times 10^3$	$-1.01 \times 10^3$	$-3.02 \times 10^3$
a <sub>7</sub>	-3.29	6.13	-2.59

表 11 Nernst の式における各項の値(セル温度 40°C)

電流 $I$ A	FC 温度 °C	第一項 V	第二項 V	第三項 V	$V_{\text{ocv}}$ V
0	40.00	1.181	0.03404	$9.749 \times 10^{-5}$	1.215
0.100	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
0.200	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
0.299	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
0.399	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
0.500	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
0.999	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
1.500	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
1.999	40.00	1.181	0.03404	9.749	1.215
3.999	40.10	1.181	0.03397	9.752	1.215
5.998	40.20	1.181	0.03390	9.755	1.215
8.000	40.30	1.181	0.03383	9.758	1.215
8.199	40.40	1.181	0.03376	9.761	1.215
8.499	40.50	1.181	0.03369	9.764	1.215
8.700	40.70	1.181	0.03355	9.770	1.215
9.002	40.80	1.181	0.03348	9.773	1.214
9.301	41.00	1.181	0.03334	9.780	1.214
9.601	41.20	1.181	0.03320	9.786	1.214

表 12 Nernst の式における各項の値(セル温度 80℃)

電流 $I$ A	FC 温度 ℃	第一項 V	第二項 V	第三項 V	$V_{ocv}$ V
0	79.80	1.172	-0.002084	$10.99 \times 10^{-5}$	1.170
0.101	79.90	1.172	-0.002224	10.99	1.170
0.200	79.90	1.172	-0.002224	10.99	1.170
0.300	79.90	1.172	-0.002224	10.99	1.170
0.500	79.90	1.172	-0.002224	10.99	1.170
1.000	80.00	1.172	-0.002365	10.99	1.169
1.500	80.00	1.172	-0.002365	10.99	1.169
1.999	80.00	1.172	-0.002365	10.99	1.169
4.000	80.00	1.172	-0.002365	10.99	1.169
5.998	80.10	1.172	-0.002507	11.00	1.169
7.999	80.20	1.172	-0.002650	11.00	1.169
9.999	80.30	1.172	-0.002792	11.00	1.169
12.00	80.50	1.172	-0.003080	11.01	1.169
12.50	80.50	1.172	-0.003080	11.01	1.169
12.80	80.50	1.172	-0.003080	11.01	1.169
13.20	80.50	1.172	-0.003080	11.01	1.169
13.50	80.50	1.172	-0.003080	11.01	1.169



表 13 Nernst の式における各項の割合(セル温度 40℃)

電流 $I$ A	FC 温度 ℃	第一項割合 %	第二項割合 %	第三項割合 %
0	40.00	97.19	2.801	$8.022 \times 10^{-3}$
0.100	40.00	97.19	2.801	8.022
0.200	40.00	97.19	2.801	8.022
0.299	40.00	97.19	2.801	8.022
0.399	40.00	97.19	2.801	8.022
0.500	40.00	97.19	2.801	8.022
0.999	40.00	97.19	2.801	8.022
1.500	40.00	97.19	2.801	8.022
1.999	40.00	97.19	2.801	8.022
3.999	40.10	97.20	2.796	8.025
5.998	40.20	97.20	2.790	8.029
8.000	40.30	97.21	2.784	8.032
8.199	40.40	97.21	2.779	8.035
8.499	40.50	97.22	2.773	8.038
8.700	40.70	97.23	2.762	8.044
9.002	40.80	97.24	2.757	8.048
9.301	41.00	97.25	2.746	8.054
9.601	41.20	97.26	2.735	8.060

表 14 Nernst の式における各項の割合(セル温度 80℃)

電流 $I$ A	FC 温度 ℃	第一項割合 %	第二項割合 %	第三項割合 %
0	79.80	100.2	-0.1781	$9.393 \times 10^{-3}$
0.101	79.90	100.2	-0.1902	9.397
0.200	79.90	100.2	-0.1902	9.397
0.300	79.90	100.2	-0.1902	9.397
0.500	79.90	100.2	-0.1902	9.397
1.000	80.00	100.2	-0.2023	9.401
1.500	80.00	100.2	-0.2023	9.401
1.999	80.00	100.2	-0.2023	9.401
4.000	80.00	100.2	-0.2023	9.401
5.998	80.10	100.2	-0.2144	9.405
7.999	80.20	100.2	-0.2266	9.409
9.999	80.30	100.2	-0.2389	9.413
12.00	80.50	100.3	-0.2636	9.421
12.50	80.50	100.3	-0.2636	9.421
12.80	80.50	100.3	-0.2636	9.421
13.20	80.50	100.3	-0.2636	9.421
13.50	80.50	100.3	-0.2636	9.421

表 11, 表 12, 表 13 および表 14 から読み取れる通り, セル温度に関わらず第 1 項が支配的である. 第 2 項は温度によって正や負の微小値をとり, 第 3 項の割合も非常に小さい.

Nernst の式において第 1 項は標準電極電圧と呼ばれ, 反応前後の純物質・1 気圧の化学種のギブスエネルギーの差によって決まる. 第 2 項は Nernst ゲインと呼ばれる. Nernst ゲインは温度と化学種のモル割合に依存するが, 自然対数にかかる係数のオーダーが第 1 項に比べてとても小さいため, 標準電極電圧から下がる割合は比較的小さい. 第 3 項は大気圧とガス供給ライン圧力との差に起因するが, 今回は大気圧に近い圧力(102.80 kPa)で供給しているため, その影響は小さい.

なお, 「熱エネルギー・反応工学」の講義で「標準電極電圧からネルンストゲインだけ下がる」と習った<sup>(1)</sup>ため, ネルンストゲインは負の値になるはずだと思ったが, 表 9(40 °C条件下)では正になった. 表 10(80 °C条件下)では負になったため運転温度域が関わっていると思われるが, 本節とは別に, 5 章 4 節に自主考察としてまとめる.

### 5.2.2 抵抗過電圧

抵抗過電圧 $\eta_r$ [V]は、電流 $I$  [A]と交流インピーダンス法により測定した抵抗値 $r$  [ $\Omega$ ]により、(18)式の通りに求められる。

$$\eta_r = Ir \quad (18)$$

(18)式を用いて得られた $\eta_r$ の値を、表 15 および表 16 にまとめる。

表 15 電流と抵抗および抵抗過電圧の値(セル温度 40°C)

電流 $I$ A	抵抗値 $r$ $\Omega$	抵抗過電圧 $\eta_r$ V
0	0.03832	0
0.100	0.05506	0.005506
0.200	0.04237	0.008474
0.299	0.03794	0.01134
0.399	0.03630	0.01448
0.500	0.03444	0.01722
0.999	0.03070	0.03067
1.500	0.02935	0.04403
1.999	0.02841	0.05679
3.999	0.02833	0.1133
5.998	0.02969	0.1781
8.000	0.03219	0.2575
8.199	0.03277	0.2687
8.499	0.03341	0.2840
8.700	0.03380	0.2941
9.002	0.03431	0.3089
9.301	0.03507	0.3262
9.601	0.03565	0.3423

表 16 電流と抵抗および抵抗過電圧の値(セル温度 80℃)

電流 $I$ A	抵抗値 $r$ $\Omega$	抵抗過電圧 $\eta_r$ V
0	0.02900	0
0.101	0.05123	0.005174
0.200	0.03534	0.007068
0.300	0.03135	0.009405
0.500	0.02950	0.01475
1.000	0.02662	0.02662
1.500	0.02527	0.03791
1.999	0.02447	0.04892
4.000	0.02260	0.09040
5.998	0.02266	0.1359
7.999	0.02332	0.1865
9.999	0.02439	0.2439
12.00	0.02580	0.3096
12.50	0.02622	0.3278
12.80	0.02644	0.3385
13.20	0.02674	0.3530
13.50	0.02695	0.3639

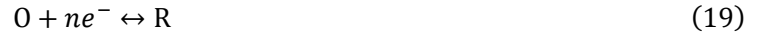
本実験では加湿器で供給ガスを加湿したが、その主な目的は膜の内部抵抗を抑えるためである。固体高分子膜の湿潤状態が十分ではないと、水和性プロトンが移動しにくくなる。これにより膜の内部抵抗の値が大きくなり、プロトンが通る際により多くのエネルギーが熱エネルギーとして放出され、熱損失が生じる。このような内部抵抗の増加を抑えるため、カソード側で生成水が過剰となる高電流密度の運転領域などを除き、適度な水分量を供給する必要がある。

実際のシステムにおいては、酸素ポンペではなく空气中酸素が用いられることが多い。そこで本実験のような加湿器を持たない場合、排空気の再循環により水分を供給する手法が取られる場合がある<sup>(3)</sup>。燃料電池システムはシリーズハイブリッド方式を採り、水素と酸素のインプットに対し、電圧と熱と水のアウトプットが得られる<sup>(1)</sup>。そこで動力に使われる電圧の他に、熱や水も一部は有効に活用されている。熱エネルギーは熱膨張により酸素圧縮用のコンプレッサに用いられる一方で、排気に含まれる水分は、排空気が外部からの新しい空気と合流させられることで再循環する。この再循環によりセル内の絶対湿度が大幅に増大し、加湿器代わりの役目を果たす。

ただし、カソード部の水分量を増やしすぎると反応が阻害される危険性がある<sup>(1)</sup>。カソードが水分過剰になると必要な酸素量の供給ができず、濃度過電圧と同様の状態が起こってしまう。燃料電池においてはカソード反応が常に律速段階となることも踏まえると、上記のような再循環を高電流密度領域で行う際は、再循環させる排空気量の調整などが必須になると考えられる。

### 5.2.3 活性化過電圧

低電流密度領域において顕著に生じる過電圧を活性化過電圧といい、図 3( $i$ - $V$ 曲線)において両セル温度で見られる。これは低電流密度域では反応速度が遅いため、正方向の活性化エネルギーが相対的に高く、その分より多くのエネルギーが必要になるといった状態により生じる。この活性化過電圧は Butler-Volmer の式により電極反応論からモデリングされる。以下はじめに、Butler-Volmer の式の導出を示す。(19)式のような酸化剤Oと還元剤Rの酸化・還元反応を考え、正方向と逆方向の反応速度定数をそれぞれ  $k_f$ ,  $k_b$  とおく。



電極面から垂線を引き、電極から遠ざかる方向に  $x$  軸を設定すると、時間  $t$  が十分経つと酸化剤の濃度  $C_O$  および還元剤の濃度  $C_R$  の勾配は線形になるため、

$$\frac{dC_O}{dt} = -k_f C_{O(0,t)} \quad (20)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = -k_b C_{R(0,t)} \quad (21)$$

と表される。また、ファラデー定数  $F = 96500$  [C/mol] は電子 1 mol がもつ電気量の大きさであるため、これらを用いて、正方向の電流密度  $i_f$  と逆方向の電流密度  $i_b$  をそれぞれ表すと、以下の通りとなる。

$$\begin{aligned} i_f &= \frac{dC_O}{dt} \times n \times (-F) \\ &= k_f C_{O(0,t)} nF \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} i_b &= \frac{dC_R}{dt} \times n \times (-F) \\ &= k_b C_{R(0,t)} nF \end{aligned} \quad (23)$$

よって正味の電流密度  $i$  は

$$\begin{aligned} i &= |i_f| - |i_b| \\ &= nF (k_f C_{O(0,t)} - k_b C_{R(0,t)}) \end{aligned} \quad (24)$$

となる。正方向と逆方向の速度が同じ、すなわち見かけ上電流密度  $i$  が 0 となるとき、その両方向の電流密度を交換電流密度  $i_0$  といい、

$$\begin{aligned} i_0 &= nF k_f C_{O(0,t)}^* \\ &= nF k_b C_{R(0,t)}^* \end{aligned} \quad (25)$$

で表される。ただし、 $C_{O(0,t)}^*$  および  $C_{R(0,t)}^*$  は正味の電流が流れていない時のそれぞれの濃度の値を表す。

ここで、正方向と逆方向の衝突頻度係数をそれぞれ  $A_f$ ,  $A_b$  とし、正方向と逆方向の活性化エネルギーをそれぞれ  $\Delta G_f$ ,  $\Delta G_b$  とおくと、一般ガス定数  $R = 8.3146$  [J/(mol·K)] と温度  $T$  [K] を用いてアレニウスの式より

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (26)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{RT}\right) \quad (27)$$

となり，平衡状態の活性化エネルギー $\Delta G$ は

$$\Delta G = \Delta G_f = \Delta G_b \quad (28)$$

となる．(28)式を(26)式および(27)式に適用し，(26)式と(27)式を(25)式に代入することにより，

$$\begin{aligned} i_0 &= nFC_{O(0,t)}^* A_f \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \\ &= nFC_{R(0,t)}^* A_b \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \end{aligned} \quad (29)$$

と変形される．さらに，正方向の方が逆方向より相対的に活性化エネルギーが小さい方向に傾いたときには，反応速度定数は移動係数 $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ )と活性化過電圧 $\eta_a$ を用いて

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G - (1 - \alpha)nF\eta_a}{RT}\right) \quad (30)$$

$$k_b = A_b \exp\left(\frac{\Delta G + \alpha nF\eta_a}{RT}\right) \quad (31)$$

であるため，電流密度 $i$ は

$$\begin{aligned} i &= |i_f| - |i_b| \\ &= nF(k_f C_{O(0,t)} - k_b C_{R(0,t)}) \\ &= nF \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \left[ A_f \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta_a}{RT}\right) C_{O(0,t)} - A_b \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT}\right) C_{R(0,t)} \right] \\ &= i_0 \left[ \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT}\right) \right] \\ &= -i_0 \left[ \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta_a\right) \right] \end{aligned} \quad (32)$$

となり，Butler-Volmer の式と呼ばれる．

なお移動係数 $\alpha$ は，相対的に優位になったエネルギーのうち，どのくらいの割合が反応の進行を起こりやすくするか定量的に示すために用いられる．逆方向の系のエネルギーが $nF\eta_a$ だけ相対的に下がるとき，順方向の活性化エネルギーは相対的に $(1 - \alpha)nF\eta_a$ 下がり，その分だけ反応が起こりやすくなる．

また，Butler-Volmer の式の適用範囲は低電流密度域に限られる．実際には燃料電池と空気との間で熱の移動があったり冷却損失があったりするが，Butler-Volmer の式のモデリングにこれらは含まれていない．したがって，低電流密度域では Butler-Volmer の式は実際の現象に近い理論式となるが，高電流密度域では大きなずれが生じる．

なお，

$$\exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta_a\right) \gg \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta_a\right) \quad (33)$$

のとき(32)式は

$$i = -i_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta_a\right) \quad (34)$$

となり，両辺に $-1$ をかけて自然対数をとると

$$\ln(-i) = \ln(i_0) + \frac{-\alpha n F}{RT} \eta_a \quad (35)$$

整理して

$$\frac{-\alpha n F}{RT} \eta_a = \ln\left(\frac{-i}{i_0}\right) \quad (36)$$

ここで

$$\log_{10}\left(\frac{-i}{i_0}\right) = \frac{\ln\left(\frac{-i}{i_0}\right)}{\ln(10)} \quad (37)$$

であるため、(36)式と合わせて

$$\eta_a = \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log_{10}\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (38)$$

を得て、(38)式は Tafel の式と呼ばれる。ここで図 4 に、横軸を $\eta_a = V_{ocv} - V_{cell}$  [V]、縦軸を電流密度 $i$  [A/cm<sup>2</sup>]としたターフェル・プロットを近似曲線とともに示す。ただし $i$ および $V_{cell}$ (セル電圧)は表 6 と表 7 より読み取り、 $V_{ocv}$ は表 9 と表 10 より得た。先述の Butler-Volmer の式の適用範囲から、 $i = 0$  [A/cm<sup>2</sup>]を除いて最も電流密度が小さい 5 点を、セル温度 40 °C および 80 °C においてプロットした。

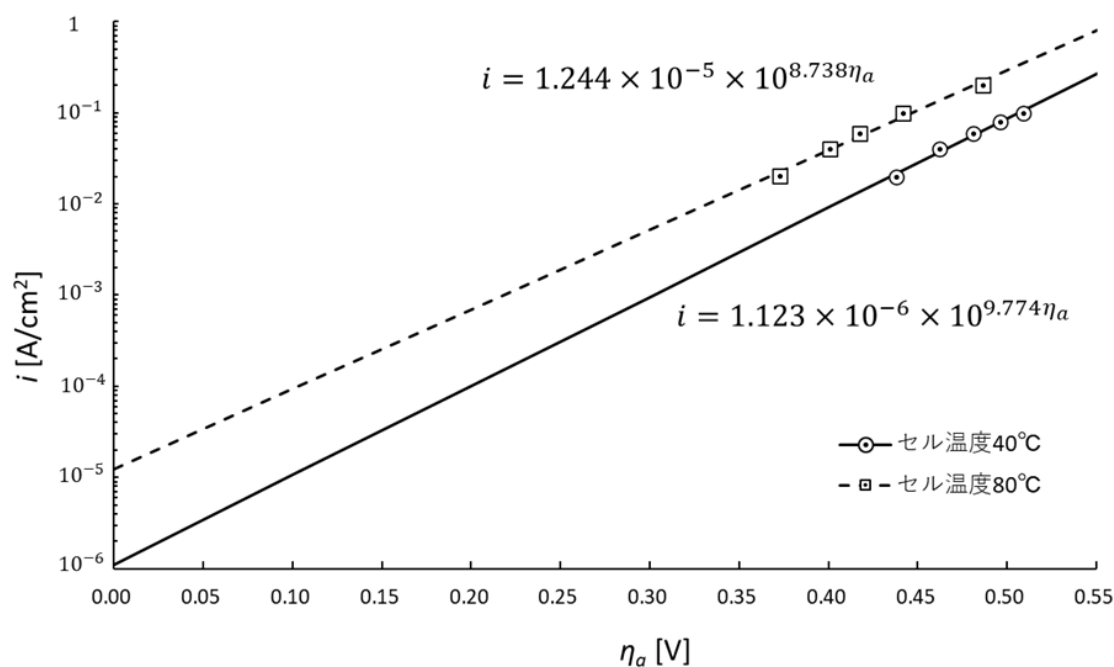


図 4 ターフェル・プロット

図 4 の近似曲線を変形し以下の式を得る。なお添え字にセル温度を示す。

$$\log_{10} i_{40} = 9.774\eta_{a_{40}} + \log_{10}(1.123 \times 10^{-6}) \quad (39)$$

$$\log_{10} i_{80} = 8.738\eta_{a_{80}} + \log_{10}(1.244 \times 10^{-5}) \quad (40)$$

一方で(41)式(Tafel の式)を変形させ、

$$\log_{10} i = \frac{\alpha n F}{2.303 R T} \eta_a + \log_{10} i_0 \quad (41)$$

となる．(41)式に $n = 2$ ,  $F = 96500[\text{C/mol}]$ ,  $R = 8.3146[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ ,  $T = 313.15[\text{K}]$ および $353.15[\text{K}]$ を代入し，(39)式および(40)式を(41)式を比較することにより，移動係数 $\alpha$ と交換電流密度 $i_0$ が表 17 に記載の通り求まる．また，これらの値を式に代入することにより得られる，活性化過電圧 $\eta_a$ を表 18 と表 19 に記す．

表 17 移動係数と交換電流密度

セル温度 $[\text{°C}]$	移動係数 $\alpha$	交換電流密度 $i_0[\text{A}/\text{cm}^2]$
40	0.3037	$1.123 \times 10^{-6}$
80	0.3062	$1.244 \times 10^{-5}$

表 18 電流密度と活性化過電圧(セル温度  $40\text{°C}$ )

電流密度 $i$ $\text{A}/\text{cm}^2$	活性化過電圧 $\eta_a$ $\text{V}$
0	—
0.0200	0.4349
0.0400	0.4657
0.0598	0.4836
0.0798	0.4964
0.1000	0.5064
0.2000	0.5372
0.3000	0.5552
0.3998	0.5680
0.7998	0.5990
1.200	0.6172
1.600	0.6302
1.640	0.6315
1.700	0.6333
1.740	0.6347
1.800	0.6365
1.860	0.6383
1.920	0.6401



表 19 電流密度と活性化過電圧(セル温度 80℃)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	活性化過電圧 $\eta_a$ V
0	—
0.0202	0.3673
0.0400	0.4013
0.0600	0.4214
0.1000	0.4468
0.2000	0.4814
0.3000	0.5015
0.3998	0.5158
0.8000	0.5503
1.200	0.5706
1.600	0.5850
2.000	0.5963
2.400	0.6057
2.501	0.6078
2.560	0.6089
2.640	0.6105
2.700	0.6116

交換電流密度とは、電極部の酸化・還元反応における正方向と逆方向の反応が平衡状態にある、すなわち全体の正味の電流が 0 A のときの、それぞれの方向の電流密度のことである。同じ平衡状態においても、交換電流密度が大きければ大きいほど電極部における反応が速いと言える。

交換電流密度は正方向と逆方向で大きさが等しく、正味で系に電流は流れていない状態のため、実際に計測することは不可能である。したがって先述のように推算する手法が取られる。

交換電流密度は活性化過電圧の大小につながり、燃料電池で動力として取り出せる電圧に影響を与える。(38)式から分かるように、交換電流密度が高い方が活性化過電圧は小さくなり、標準電極電圧からネルンストゲインを差し引いた後に生じる電圧降下のロスが抑えられる。高電流密度域において、最終的なセル電圧が高い場合(2.5 V 程度以上)であれば燃料電池自動車に用いることができるが、2.0 V 程度以下だと出力不足で用途が限られ、例えば病院の非常用電源などにしか用いることができない。

したがって、活性化過電圧を抑えることが性能に直結し、そのためには電極部での反応を速くする、すなわち交換電流密度を上げることが必要である。なお、表 20 に各種電極材料の交換電流密度を調査した結果をまとめる<sup>(4)</sup>。

表 20 各種金属の交換電流密度と遷移係数<sup>(4)</sup>

金属	溶液	$i_o$ A/cm <sup>2</sup>
Ag	AgNO <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-2}$
Bi	Bi(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$9 \times 10^{-5}$
Cd	CdSO <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^{-2}$
Co	CoCl <sub>2</sub>	$8 \times 10^{-7}$
Cu	CuSO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-5}$
Fe	FeSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-8}$
Mn	MnSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-5}$
Ni	NiSO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-9}$
Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-1}$
Tl	TlOH	$> 10^{-1}$
Zn	ZnSO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-5}$

#### 5.2.4 濃度過電圧

電流密度を上げていくと、律速段階であるカソードで酸素供給が追い付かなくなり、過電圧が生じる。この電圧低下を濃度過電圧(もしくは拡散過電圧)といい、本実験では特に図 3( $i$ - $V$ 曲線)のセル温度 40 °C にて顕著に見られる。濃度過電圧 $\eta_c$ は、開回路電圧から抵抗過電圧、活性化過電圧、セル電圧を引き算することにより、以下のように逆算される。

$$\eta_c = V_{OCV} - \eta_r - \eta_a - V_{cell} \quad (42)$$

(42)式により得られた値を、表 21 および表 22 にまとめる。

表 21 電流密度と濃度過電圧(セル温度 40°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	濃度過電圧 $\eta_c$ V
0	—
0.0200	−0.002207
0.0400	−0.01197
0.0598	−0.01371
0.0798	−0.01467
0.1000	−0.01443
0.2000	−0.002683
0.3000	0.002945
0.3998	0.006418
0.7998	0.02482
1.200	0.04171
1.600	0.06219
1.640	0.06163
1.700	0.06347
1.740	0.06473
1.800	0.06913
1.860	0.07175
1.920	0.07665

表 22 電流密度と濃度過電圧(セル温度 80°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	濃度過電圧 $\eta_c$ V
0	—
0.0202	0
0.0400	−0.007799
0.0600	−0.01328
0.1000	−0.02001
0.2000	−0.02162
0.3000	−0.02006
0.3998	−0.01834
0.8000	−0.009303
1.200	0.005720
1.600	0.01945
2.000	0.03168
2.400	0.04420
2.501	0.04593
2.560	0.04713
2.640	0.04906
2.700	0.05109

固体高分子型燃料電池の場合、陽極で濃度過電圧が発生する。原因は主に 2 つに分けられ、反応ガスの不足とカソード部の過度な湿潤が挙げられる。

高電流密度域では電子を大量に生成する必要があるため、より多くの水素イオンが必要となる。したがって必要な酸素量と水素量が大幅に上昇し、余剰分のガスを循環させている場合は純度も必要になる。反応ガス(特に酸素)の量と質が不足することにより、アノードにて水素イオンの生成が鈍化し、過電圧として現れていると考えられる。

加えて、高電流密度域ではカソード部に生成された水分が溜まり、酸素の供給が阻害される。酸素の供給が滞ると上記同様に水素イオンの生成も滞り、アノードにて電子の生成も滞った結果、電圧の降下が生じる。

今回は酸素ポンプにより酸素を供給したが、実際の製品で酸素の供給源を空気に頼る場合、カソード部での水分の除去がさらに重要になる。カソード部の反応は常に律速段階となる一方で、酸素は空気中に約 21%しか含まれていないため、さらなる酸素の供給不足が見込まれる。したがって、有用な酸素が逃げないようにセパレーターの空洞の高さをなるべく低くしたり、高性能なマイクロポーラス層を採用して水滴の接触角を小さくしたり、ガスの循環を行う場合は湿度を適切に制御したりといった工夫が必要となる。

### 5.2.5 電流密度に対する各種過電圧のまとめ

本節の第 1 項から第 4 項にて，開回路電圧や各種過電圧の詳細を求めた．ここで，それらの結果と開回路電圧に対する割合を算出し，表 23 および表 24 にまとめる．なお，電流が流れていない状態では Tafel の式を用いて活性化過電圧を求めることはできないが，平衡状態であるため 0 V として算出した．また，特に開回路電圧と各過電圧の変化について整理し，セル温度ごとに図 5 および図 6 に示す．

表 23 電流密度と各電圧と割合(セル温度 40°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	開回路電圧 $V_{ocv}$ V	電圧 $V_{cell}$		抵抗過電圧 $\eta_r$		活性化過電圧 $\eta_c$		濃度過電圧 $\eta_c$	
		V	%	V	%	V	%	V	%
0	1.215	0.9870	81.22	0	0	0	0	0	0
0.0200	1.215	0.7770	63.94	0.005506	0.4531	0.4349	35.79	-0.002207	-0.1816
0.0400	1.215	0.7530	61.97	0.008474	0.6973	0.4657	38.32	-0.01197	-0.9854
0.0598	1.215	0.7340	60.40	0.01134	0.9335	0.4836	39.79	-0.01371	-1.128
0.0798	1.215	0.7190	59.17	0.01448	1.192	0.4964	40.85	-0.01467	-1.207
0.1000	1.215	0.7060	58.10	0.01722	1.417	0.5064	41.67	-0.01443	-1.188
0.2000	1.215	0.6500	53.49	0.03067	2.524	0.5372	44.21	-0.002683	-0.221
0.3000	1.215	0.6130	50.44	0.04403	3.623	0.5552	45.69	0.002945	0.242
0.3998	1.215	0.5840	48.06	0.05679	4.673	0.5680	46.74	0.006418	0.528
0.7998	1.215	0.4780	39.34	0.1133	9.324	0.5990	49.30	0.02482	2.043
1.200	1.215	0.3780	31.11	0.1781	14.66	0.6172	50.80	0.04171	3.433
1.600	1.215	0.2650	21.81	0.2575	21.20	0.6302	51.87	0.06219	5.119
1.640	1.215	0.2530	20.83	0.2687	22.12	0.6315	51.98	0.06163	5.073
1.700	1.215	0.2340	19.26	0.2840	23.38	0.6333	52.14	0.06347	5.225
1.740	1.215	0.2210	18.20	0.2941	24.21	0.6347	52.26	0.06473	5.330
1.800	1.214	0.2000	16.47	0.3089	25.43	0.6365	52.41	0.06913	5.692
1.860	1.214	0.1780	14.66	0.3262	26.86	0.6383	52.57	0.07175	5.909
1.920	1.214	0.1550	12.77	0.3423	28.19	0.6401	52.73	0.07665	6.314

表 24 電流密度と各電圧と割合(セル温度 80°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	開回路電圧 $V_{ocv}$ V	電圧 $V_{cell}$		抵抗過電圧 $\eta_r$		活性化過電圧 $\eta_c$		濃度過電圧 $\eta_c$	
		V	%	V	%	V	%	V	%
0	1.170	0.9830	84.04	0	0	0	0	0	0
0.0202	1.170	0.7970	68.15	0.005174	0.4424	0.3673	31.41	0	0.003572
0.0400	1.170	0.7690	65.75	0.007068	0.6043	0.4013	34.31	-0.007799	-0.6668
0.0600	1.170	0.7520	64.30	0.009405	0.8042	0.4214	36.03	-0.01328	-1.136
0.1000	1.170	0.7280	62.25	0.01475	1.261	0.4468	38.20	-0.02001	-1.711
0.2000	1.169	0.6830	58.41	0.02662	2.276	0.4814	41.16	-0.02162	-1.849
0.3000	1.169	0.6500	55.59	0.03791	3.241	0.5015	42.89	-0.02006	-1.715
0.3998	1.169	0.6230	53.28	0.04892	4.183	0.5158	44.11	-0.01834	-1.569
0.8000	1.169	0.5380	46.01	0.09040	7.731	0.5503	47.06	-0.009303	-0.7955
1.200	1.169	0.4570	39.09	0.1359	11.62	0.5706	48.80	0.005720	0.4892
1.600	1.169	0.3780	32.33	0.1865	15.96	0.5850	50.05	0.01945	1.664
2.000	1.169	0.2970	25.41	0.2439	20.86	0.5963	51.02	0.03168	2.710
2.400	1.169	0.2090	17.89	0.3096	26.49	0.6057	51.84	0.04420	3.783
2.501	1.169	0.1870	16.00	0.3278	28.05	0.6078	52.01	0.04593	3.931
2.560	1.169	0.1740	14.89	0.3385	28.96	0.6089	52.11	0.04713	4.033
2.640	1.169	0.1560	13.35	0.3530	30.21	0.6105	52.24	0.04906	4.199
2.700	1.169	0.1420	12.15	0.3639	31.14	0.6116	52.34	0.05109	4.372

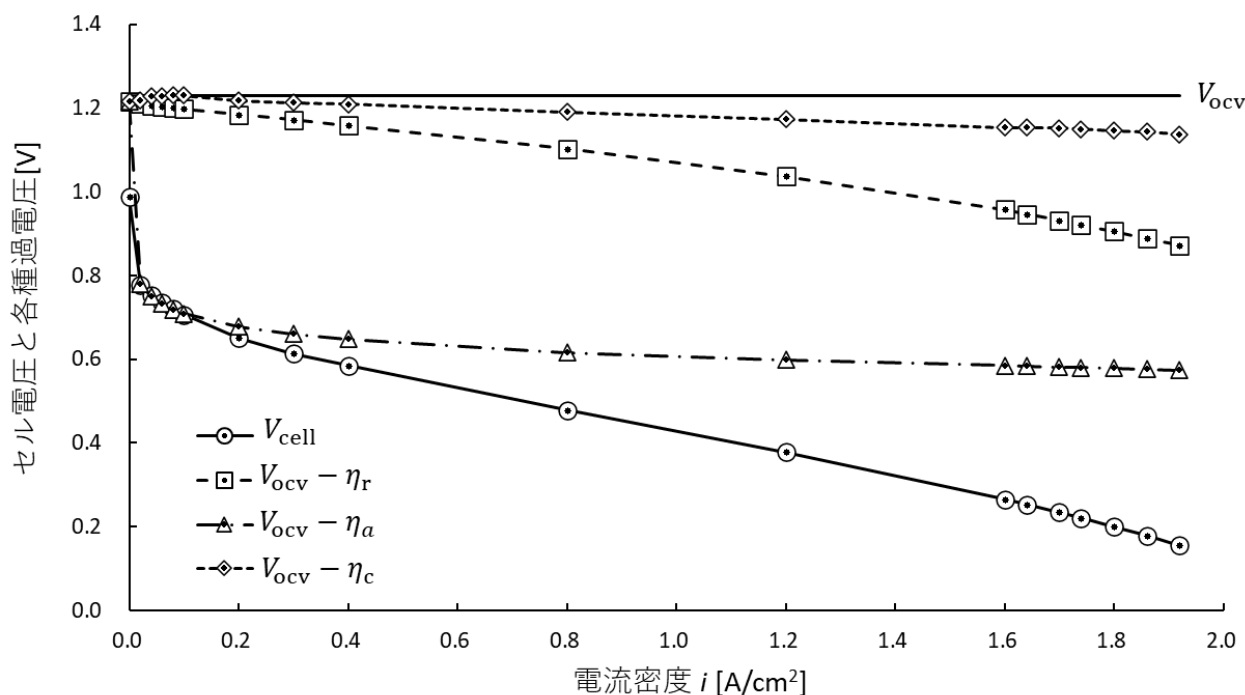


図5 電流密度とセル電圧および各種過電圧の関係 (セル温度 40°C)

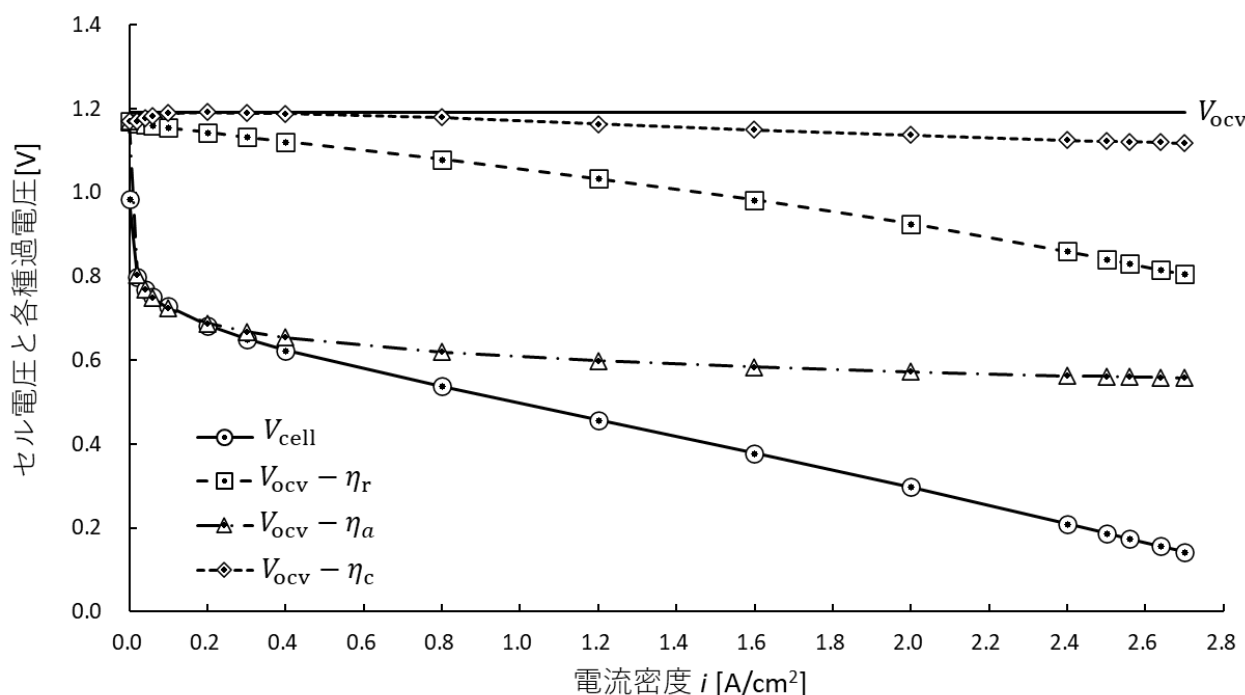


図6 セル電圧および各種過電圧の関係 (セル温度 80°C)

表 23 と表 24 および図 5 と図 6 から、今回実験を行った電流密度域でのロス、活性化過電圧が常に支配的であることが分かる。どちらの温度条件でも電流密度が  $1.0 \text{ A/cm}^2$  に達する前に、活性化過電圧がセル電圧を上回っている。一方で  $80^\circ\text{C}$  の方が  $40^\circ\text{C}$  の条件下よりそのタイミングは遅く、同じ電流密度域において、開回路電圧に対する割合も比較的強く収まっている。これは表 17 で確認できる通り、 $80^\circ\text{C}$  の条件下の方が交換電流密度が大きい、すなわち電極反応がよりスムーズに行われるためだと考えられ

る。ただし温度を上げすぎると、膜の水分蒸発により導電性が低下したり、電池内部の材料の劣化につながったりといった危険性がある。

また抵抗過電圧は、両温度条件において理論通りの線形にはならず、電流密度とともにその上昇率は徐々に上がった。これは水素イオンや電子の量に対しアイオノマーの断面積が小さいことや、供給する酸素量に対してアイオノマーのすき間が小さいことにより、内部抵抗が増加したことによると思われる。

一方で濃度過電圧の割合は、電流密度の増加に対して比較的変動が起こっていない。さらに高電流密度域で試験を行ったり、酸素の供給源を酸素ポンプから空気に変更したりすることで、本実験より酸素不足の状態となり、濃度過電圧の影響はより顕著に表れると推測される。

### 5.3 理論水素量比

本実験において理論水素量比は、発電反応水素流量 $\dot{N}_{r,H_2}$ とリークにより失われた水素量 $\dot{N}_{l,H_2}$ の和に対する、セルに供給された水素流量比であり、先述の(7)式の通り定義される。表8と表9をもとに、電流密度と理論水素量比との関係を表25と表26にまとめる。

表 25 理論水素比(セル温度 40°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	発電反応水素流量 $\dot{N}_{r,H_2}$ × 10 <sup>-7</sup> mol/s	リークにより 失われる水素量 $\dot{N}_{l,H_2}$ × 10 <sup>-6</sup> mol/s	理論水素量比 $\mu_{H_2}$ —
0	0	4.083	90.91
0.02000	5.180	4.067	80.64
0.04000	10.40	4.059	72.42
0.05980	15.20	4.081	65.90
0.07980	20.70	4.077	60.32
0.1000	25.90	4.068	55.54
0.2000	51.80	4.066	39.99
0.3000	77.72	4.091	31.35
0.3998	103.6	4.044	25.53
0.7998	207.2	4.067	14.92
1.200	310.8	4.084	10.56
1.600	414.5	4.095	8.173
1.640	424.8	4.090	7.983
1.700	440.4	4.069	7.690
1.740	450.8	4.084	7.552
1.800	466.4	4.109	7.361
1.860	481.9	4.077	7.092
1.920	497.5	4.068	6.871

表 26 理論水素比(セル温度 80°C)

電流密度 $i$ A/cm <sup>2</sup>	発電反応水素流量 $\dot{N}_{r,H_2}$ × 10 <sup>-7</sup> mol/s	リークにより 失われる水素量 $\dot{N}_{l,H_2}$ × 10 <sup>-6</sup> mol/s	理論水素量比 $\mu_{H_2}$ —
0	0	4.102	90.91
0.02020	5.233	4.068	80.55
0.04000	10.36	4.083	72.51
0.06000	15.54	4.086	65.86
0.1000	25.91	4.054	55.47
0.2000	51.81	4.078	40.04
0.3000	77.72	4.079	31.29
0.3998	103.6	4.086	25.72
0.8000	207.3	4.090	14.98
1.200	310.8	4.051	10.48
1.600	414.5	4.092	8.170
2.000	518.1	4.106	6.676
2.400	621.8	4.068	5.583
2.501	647.8	4.078	5.384
2.560	663.3	4.080	5.268
2.640	684.0	4.084	5.122
2.700	699.5	4.079	5.009

表 25 および表 26 より、理論水素量比はどの電流密度域でも 1 より大きく、常に水素過剰の状態で運転をしていると言える。また、電流密度が増えるにつれ理論水素量比が減っているが、これは生成するプロトンの量が増え、必要な水素量が増加したためだと考えられる。

なお、通常は理論水素量比が 1 よりも大きい状態で運転される。これは必要量以上の水素および酸素を送り込むことで供給ガスの不足を防ぎ、スタックの出口付近でも確実に反応を行わせるためである<sup>(5)</sup>。さらに先述の排空気の再循環を取り入れる場合、高電流密度領域で再循環を止めると水分の循環も止まるため、カソードにてさらに反応できるようになり、取り入れるべき酸素量や水素量も変化する。このような空間的・時間的な変動に対して確実な反応を担保するために、通常は理論水素量比が 1 よりも大きい状態で運転される。

また、水素の未利用分も先述の排空気と同様循環され、再びアノードの供給口に送られる<sup>(5)</sup>。ただし、循環を繰り返すと窒素などの不純物濃度が高くなってしまうため、適度に外部にパージして新しい水素をボンベから取り込む必要がある。廃液はイオン交換樹脂を用いて処理・排出され、中でも主にイオン交換樹脂カートリッジを用いる方法と電気再生式がある<sup>(6)</sup>。前者は一定期間経つとカートリッジを交換する必要がある一方、後者は電気でイオン交換樹脂を再生し、長期間においてメンテナンスが不要となる。



## 5.4 ネルンストゲインが正になる現象と運転温度域の検討

「熱エネルギー・反応工学」の授業にて、「標準電極電圧からネルンストゲインの分だけ下がる」と習った<sup>(1)</sup>ことから、ネルンストゲインは負の値になると推測していた。一方で表 11 と表 12 から読み取れるように、80 °Cの場合は推測通り負の値になったが、40 °Cの場合は正の値になった。この背景について不思議に思い、運転温度域について以下の通り考察した。

Nernst の式において、ネルンストゲインの項はエントロピー変化に由来する。例えば気体 1 が  $n_1$  [mol] と気体 2 が  $n_2$  [mol] 混合したときの、気体 2 の比エントロピーの増加量  $\Delta s_2 (> 0)$  は

$$\Delta s_2 = -R \ln \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) > 0 \quad (43)$$

と表せ、この分が比ギブスエネルギー  $g$  の定義式 ( $h$  は比エンタルピー,  $s$  は比エントロピー,  $T$  は絶対温度)

$$g = h - Ts \quad (44)$$

の  $s$  の部分に加わり、Nernst の式に現れる。

ネルンストゲインが正になる状態(本実験の 40 °C 条件下)は、

$$\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) > 0 \quad (45)$$

すなわち

$$-R \ln \left( \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) < 0 \quad (46)$$

となり、(43)式と  $\Delta s_2$  を符合も含めて形を見比べると、



の燃料電池全体の反応にてエントロピーが減少していると思われる。したがって、ネルンストゲインが正になる条件下では、燃料電池の全体の反応((47)式)の正方向にてエントロピーが減少し、発電する向きがエネルギー的に不安定な状態になっていると考えられる。

反応を安定させるために、正味の反応の正方向にてエントロピーが増大するように設定するとよいと考えた。上記とは逆に、ネルンストゲインが負になるようにすれば

$$\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) < 0 \quad (48)$$

$$-R \ln \left( \frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) > 0 \quad (49)$$

より、正方向の反応にてエントロピーが増大し、反応が安定しやすいと思われる。

実際にネルンストゲインが負になるのは、(8)式の第 2 項をもとに約 79 °C 以上だと逆算される。したがって、固体高分子形燃料電池は約 79 °C 前後以上の温度で運転するのがよいと考えられる。文献を調べてみると、固体高分子形燃料電池の運転温度は 80 °C ~ 120 °C<sup>(7)</sup> や 70 ~ 90 °C<sup>(8)</sup> であるため、上記の考察から導かれる最低運転温度とおおよそ合致する。

## 5.5 セル温度変化による膜内抵抗の増加成分

### 5.5.1 固体高分子膜の抵抗値と測定値との差の要因

固体高分子膜において、含水率 $\lambda$ は水とスルホン酸基の比を意味し、供給ガスの相対湿度 $a$ を用いて以下のように表される。

$$\lambda = 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad (50)$$

本実験では表 8 および表 9 の通り、加湿器温度とセル入口配管温度はほとんど等しく、 $a = 1.0$ となるため、 $\lambda$ は13.373となる。膜のプロトン電気伝導率 $\sigma$ [S/cm]は温度 $T$ [K]、含水率 $\lambda$ を用いて

$$\sigma = (0.005193\lambda - 0.00326) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (51)$$

と表され、含水率 $\lambda$ を(51)式に代入することにより

$$\sigma = 0.066186 \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (52)$$

を得る。固体高分子膜の抵抗値 $R_{\text{membrane}}$  [ $\Omega$ ]は、膜厚 $L$  [cm]、膜の面積 $S$  [ $\text{cm}^2$ ]、電気伝導率 $\sigma$  [S/cm]を用いて

$$R_{\text{membrane}} = \frac{L}{S} \cdot \frac{1}{\sigma} \quad (53)$$

と表され、今回の実験において $L = 3.0 \times 10^{-3}$  [cm]、 $S = 5$  [ $\text{cm}^2$ ]であるため、(52)式とともに(53)式に代入することで

$$R_{\text{membrane}} = 6.0 \times 10^{-4} \cdot \frac{1}{0.066186 \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (54)$$

を得る。この(54)式にセル温度 $T$  [K]を代入することにより、セル温度に対する固体高分子膜の抵抗値 $R_{\text{membrane}}$  [ $\Omega$ ]を求めた。表 27 および表 28 にてその結果と、実験時に交流インピーダンス法によって測定した値 $R_r$  [ $\Omega$ ]との差をまとめる。さらに、この差について図 7 にまとめる。

表 27 温度に対する膜の抵抗値とその実測値との差(セル温度 40℃)

セル入口配管温度 ℃	FC 温度 ℃	抵抗値 $\Omega$	$R_{\text{membrane}}$ $\Omega$	$R_r - R_{\text{membrane}}$ $\Omega$
40.0	40.00	$3.832 \times 10^{-2}$	$7.915 \times 10^{-3}$	$3.040 \times 10^{-2}$
40.1	40.00	5.506	7.915	4.714
40.1	40.00	4.237	7.915	3.445
40.0	40.00	3.794	7.915	3.002
40.0	40.00	3.630	7.915	2.838
40.1	40.00	3.444	7.915	2.652
40.1	40.00	3.070	7.915	2.278
40.1	40.00	2.935	7.915	2.143
40.1	40.00	2.841	7.915	2.049
40.1	40.10	2.833	7.905	2.042
40.1	40.20	2.969	7.895	2.179
40.1	40.30	3.219	7.885	2.431
40.1	40.40	3.277	7.875	2.490
40.1	40.50	3.341	7.865	2.555
40.0	40.70	3.380	7.844	2.596
40.1	40.80	3.431	7.834	2.648
40.0	41.00	3.507	7.814	2.726
40.0	40.20	3.565	7.795	2.786

表 28 温度に対する膜の抵抗値とその実測値との差(セル温度 80℃)

セル入口配管温度 ℃	FC 温度 ℃	抵抗値 $\Omega$	$R_{\text{membrane}}$ $\Omega$	$R_r - R_{\text{membrane}}$ $\Omega$
80.1	79.80	$2.900 \times 10^{-2}$	$5.014 \times 10^{-3}$	$2.399 \times 10^{-2}$
80.1	79.90	5.123	5.009	4.622
80.1	79.90	3.534	5.009	3.033
80.0	79.90	3.135	5.009	2.634
80.0	79.90	2.950	5.009	2.449
80.1	80.00	2.662	5.004	2.162
80.1	80.00	2.527	5.004	2.027
80.1	80.00	2.447	5.004	1.947
80.0	80.00	2.260	5.004	1.760
80.1	80.10	2.266	4.999	1.766
80.2	80.20	2.332	4.994	1.833
80.1	80.30	2.439	4.989	1.940
80.1	80.50	2.580	4.978	2.082
80.0	80.50	2.622	4.978	2.124
80.0	80.50	2.644	4.978	2.146
80.1	80.50	2.674	4.978	2.176
80.0	80.50	2.695	4.978	2.197

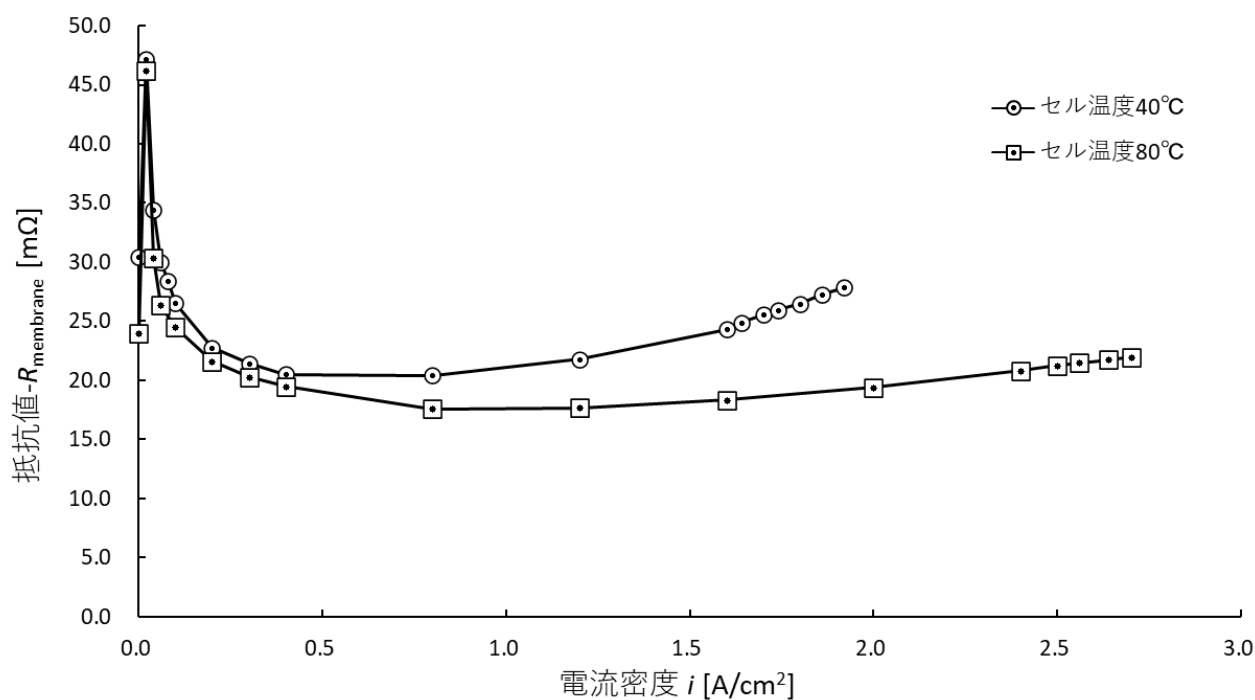


図 7 電流密度に対する実測抵抗値と膜抵抗値の差

表 27 と表 28 から読み取れるように、実験時に交流インピーダンス法によって測定した $r$ と、計算により求めた固体高分子膜の抵抗値 $R_{\text{membrane}}$ に差が生じた。この差の要因として、膜以外の部分での抵抗の存在が挙げられる。燃料電池の内部抵抗には $R_{\text{membrane}}$ 以外にも、セパレーターによる抵抗 $R_{\text{separator}}$ 、エンドプレートにおける抵抗 $R_{\text{end-plate}}$ 、各部の接触抵抗 $R_{\text{contact}}$ 、GDL における抵抗 $R_{\text{GDL}}$ が関与し、以下の(55)式の通り加算され、それらの総和が $R_r$ となる。

$$R_r = R_{\text{separator}} + R_{\text{end-plate}} + R_{\text{contact}} + R_{\text{GDL}} + R_{\text{membrane}} \quad (55)$$

したがって先述の差は $R_r - R_{\text{membrane}}$ に相当し、セパレーター、エンドプレート、GDL やその他接触抵抗の分だと考えられる。

なお図 7 から、その他の抵抗にあたる分( $R_r - R_{\text{membrane}}$ )は電流を流し始めると急に増え、その後電流密度を増加すると急速に減少した後、高電流密度域にて緩やかに増加した。電流密度を上げるにつれガスが満遍なく拡散されるようになったりするが、ガス量が多すぎるとアイオノマーの限られたすき間がふさがり、逆に $R_{\text{GDL}}$ が増えてしまうためだと考えられる。

また、セル内部抵抗は主に熱エネルギーとしての損失を生み出す。実際に表 27 と表 28 で、セル入口配管温度が設定温度前後になっている一方、セル温度は徐々に上昇していることが確認できる。抵抗 $r[\Omega]$ が大きいと電流 $I[\text{A}]$ に応じて

$$q = I^2 r \quad (56)$$

の発熱量 $q[\text{W}]$ が生じる。この発熱量が温度上昇をもたらし、表 27 と表 28 でのセル温度の上昇につながったと推測される。

### 5.5.2 セル温度によるその他の抵抗値の変化

図 7 から読み取れる通り、その他の抵抗にあたる分( $R_r - R_{\text{membrane}}$ )は、セル温度の設定が 80 °C のときの方が 40 °C のときより小さくなった。この原因として、酸素分子と水素イオンの衝突頻度の上昇や、ガス拡散層における酸素供給と拡散の促進、線膨張による各部接触抵抗の低下などが挙げられる。

まず、温度上昇による衝突頻度(単位時間あたりに接触し得る回数)の上昇について検討する。燃料電池はアノードにて水素の酸化反応、カソードにて酸素の還元反応が起こり発電する。後者は酸素分子と水素イオンが出会うことが必要となるが、ここで両者の衝突頻度が高い方が迅速な反応につながる他、それぞれ触媒層内での無駄な移動距離が小さくなり、内部抵抗が小さくなると考えた。水素イオンはアイオノマー上、酸素分子はそのすき間を移動するが、今回はモデリングの簡易化のため両者が触媒層を自由に移動できると仮定、すなわち水溶液中の還元反応と同様の状態を設定する。以下、文献(9)を参考に水素イオンと酸素の衝突頻度について式展開し、温度への依存性を示す。

水素イオンの質量を $m_{\text{H}^+}$ 、酸素分子の質量を $m_{\text{O}_2}$ とおくと、換算質量 $\mu$ は(57)式の通りとなる。

$$\mu = \frac{m_{\text{H}^+} \times m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}^+} + m_{\text{O}_2}} \quad (57)$$

この換算質量 $\mu$ と反応速度定数 $k$ と絶対温度 $T$ を用いて、両者の相対平均速度 $\bar{c}_{\text{rel}}$ は

$$\bar{C}_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (58)$$

と表される．ここで酸素分子の移動を固定して，水素イオンが $\bar{C}_{rel}$ の速さで移動を続けるとおく．図8のように移動の向きを長手方向とする円筒を考え，その断面の直径を水素イオン直径に設定する．なお図8において，緑色の球体を水素イオン，青色の球体を水素イオンと接触する酸素分子，赤色の球体を水素イオンと接触しない酸素分子に見立てる．

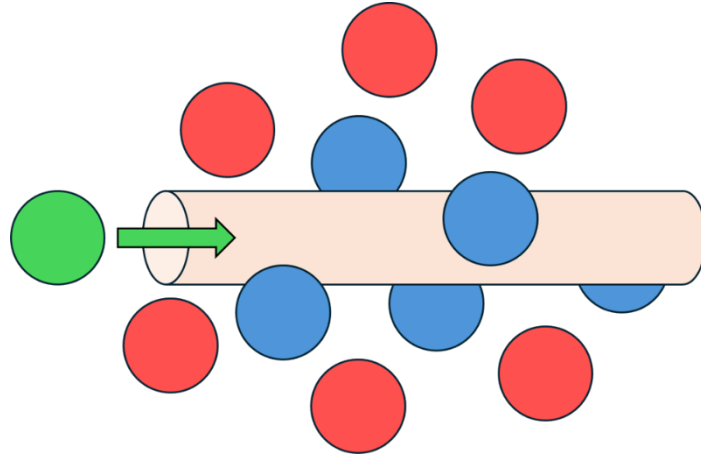


図8 水素イオンと酸素分子との衝突イメージ

図8の状態において，酸素分子の一部が円筒内に入っていることが，水素イオンと酸素分子が衝突する必要条件となる．水素イオンがある時間 $\Delta t$ で進む相対的距離 $L_{\Delta t}$ は

$$L_{\Delta t} = \bar{C}_{rel} \Delta t \quad (59)$$

であり，その範囲の円筒の体積 $V_{\Delta t}$ は水素イオンの半径 $r_{H^+}$ を用いて

$$V_{\Delta t} = \pi r_{H^+}^2 \bar{C}_{rel} \Delta t \quad (60)$$

と表される．したがって，単位体積内の酸素分子の数を $N_{O_2}$ とおくと，水素イオンがある時間 $\Delta t$ の間に酸素分子に衝突する回数 $Z_{A\Delta t}$ は

$$Z_{A\Delta t} = \pi r_{H^+}^2 \bar{C}_{rel} N_{O_2} \Delta t \quad (61)$$

となる．これを $\Delta t$ で割って(58)式を代入し整理することで，単位時間あたりの衝突回数，すなわち衝突頻度 $Z_A$ は以下の通りになる．

$$Z_A = \pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (62)$$

さらに扱う対象を順方向に絞る， $k = k_f$ とし (30)式を代入して整理すると

$$Z_A = \pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8k_f T}{\pi\mu}}$$

$$= \pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu} \times A_f \exp\left(\frac{-\Delta G - (1-\alpha)nF\eta_a}{RT}\right)} \quad (63)$$

となる．ここで表 17 と表 18 および表 19 から，代表値として簡易的に  $\alpha \cong 0.3$ ， $\eta_a \cong 0.5[V]$  とすることにより，定電流密度下での衝突頻度を(64)式の通り得る．

$$Z_A = \pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu} \times A_f \exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{RT}\right)} \quad (64)$$

(64)式より先述のモデリングにおいて，衝突頻度 $Z_A$ は絶対温度 $T$ が上がると大きくなることが分かる．実際，セル温度 40 °Cのときの衝突頻度 $Z_{A,40}$ に対する，セル温度 80 °Cのときの衝突頻度 $Z_{A,80}$ の比をとると

$$\frac{Z_{A,80}}{Z_{A,40}} = \frac{\pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu} \times A_f \exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{R \times (273.15 + 80)}\right) \times (273.15 + 80)}}{\pi r_{H^+}^2 N_{O_2} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu} \times A_f \exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{R \times (273.15 + 40)}\right) \times (273.15 + 40)}} \quad (65)$$

であり， $\Delta G$ にそれぞれ(17)式より求めた値を代入，整理することで以下を得る．

$$\begin{aligned} \frac{Z_{A,80}}{Z_{A,40}} &= \frac{\exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{R \times (273.15 + 80)}\right) \times (273.15 + 80)}{\exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{R \times (273.15 + 40)}\right) \times (273.15 + 40)} \\ &= \frac{353.15 \exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{353.15R}\right)}{313.15 \exp\left(\frac{-\Delta G - 67500}{313.15R}\right)} \\ &\cong \sqrt{1.12773 \times \frac{\exp\left(\frac{-2.28 \times 10^5 - 67500}{353.15 \times 8.3146}\right)}{\exp\left(\frac{-2.26 \times 10^5 - 67500}{313.15 \times 8.3146}\right)}} \\ &\cong 420.0233 \\ &\cong 420 \end{aligned} \quad (66)$$

(66)式より，セル温度を 40 °Cから 80 °Cに上げることで，カソード側還元反応の順方向における衝突頻度が約 420 倍になるという結果が得られた．これは単位時間あたりに水素イオンと酸素が接触し得る回数が約 420 倍になることを意味する．この接触し得る回数的大幅な増加ゆえに，還元反応がより円滑になるほか，両者の無駄な移動が少なくなり，結果として触媒層での抵抗値の低下につながった可能性が示唆される．

一方で，温度が上がるとガス拡散層において酸素供給・分配の促進がなされ，同じく抵抗値低下の要因の一つになった可能性がある．2 原子分子である酸素の運動エネルギー $U_{O_2}[J]$ は，温度 $T[K]$ とボルツマン定数 $k \cong 1.38 \times 10^{-23}[J/K]$ を用いて，

$$U_{O_2} = \frac{5}{2} kT \quad (67)$$

と表される．40 °Cと 80 °Cの場合の酸素の運動エネルギーそれぞれ $U_{O_2,40}$ と $U_{O_2,80}$ に関し比をとると

$$\begin{aligned}\frac{U_{O_2,80}}{U_{O_2,40}} &= \frac{\frac{5}{2}k(273.15 + 80)}{\frac{5}{2}k(273.15 + 40)} \\ &= \frac{273.15 + 80}{273.15 + 40} \\ &\cong 1.128\end{aligned}\tag{68}$$

であり，80 °Cの場合の方が約 12.8 %運動エネルギーが高いこととなる．これゆえガス拡散層のより隅々まで酸素が行き渡り，抵抗値低下の要因の一つになったと考えられる．

なお，今回用いた実験装置にはエンドプレートやセパレーターなどの金属接触面が多数あるが，そこでの接触抵抗も温度によって変動すると推察される．金属材料の線膨張係数 $\alpha$ は，材料の長手方向の寸法(今回は厚み) $L$ と温度 $T$ ，その微小変化量を用いて

$$\alpha = \frac{1}{L} \times \frac{dL}{dT}\tag{69}$$

と表される．長さ $L$ の材料の温度が $T$ から $T'$ に上昇すると，膨張後の長さは温度上昇量に応じて

$$L' = L + \alpha L(T' - T)\tag{70}$$

となるため，温度上昇によって各金属部分が微小に膨張する．これゆえ異なる金属部品ごとの微小なすき間が狭まったり，接触部がより密接になったりして，各部の接触抵抗が低下する．なお，接触抵抗を極力減らすためには，材料加工時の表面性状をより厳密にするか，脳波計で用いられるような導電性ジェルを接触部に薄く塗布するなどの工夫が考えられる．



## 6. 参考文献

- (1) 草鹿 仁, 熱エネルギー反応工学 資料 No.1, 早稲田大学 創造理工学部 総合機械工学科, 2024.
- (2) 早稲田大学創造理工学部総合機械工学科, メカニカルエンジニアリングラボ指導, 2024 年度版, 272-283.
- (3) 佐藤正志, 高分子電解質型燃料電池の酸素排出気体循環による加湿運転方式に関する検討, <http://www.iesj.org/content/files/pdf/papers/25/25-1-45.pdf> [閲覧日:2024/10/27]
- (4) 馬 場 宣 良, 電気化学入門, [https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj1970/21/2/21\\_2\\_92/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj1970/21/2/21_2_92/_pdf/-char/ja) [閲覧日:2024/10/27]
- (5) NeoMag, 電池の基礎シリーズ (1 4) 【燃料電池車 (F C V) の特長と課題】, <https://www.neomag.jp/mailmagazines/topics/letter201401.html> [閲覧日:2024/10/27]
- (6) オルガノ株式会社, 家庭用燃料電池システム用水処理装置について, <https://www.organo.co.jp/wp/wp-content/uploads/2018/03/FCEDI.pdf> [閲覧日:2024/10/27]
- (7) 玄後義, 小林由則, 森康, 平山裕, 谷俊宏, 大本節男, 弦巻茂, 高効率で環境に貢献する固体高分子形燃料電池 (PEFC) , <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/451/451031.pdf> [閲覧日:2024/10/27]
- (8) 国立環境研究所, 燃料電池, <https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=4> [閲覧日:2024/10/27]
- (9) 近畿大学理工学部理学科化学コース/理学専攻機能性分子化学分野, 分子の衝突～数式化編～, <http://www.chem.kindai.ac.jp/laboratory/phys/class/reaction/clash3.htm> [閲覧日:2024/10/27]