

# 燃料電池性能の電気化学的考察

麦倉 良啓

(財) 電力中央研究所

240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-1-1

## Electrochemical Investigation of Fuel Cell Performance

Yoshihiro MUGIKURA

Central Research Institute of Electric Power Industry

2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken 240-0196

There are four types of fuel cells such as Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Fuel cell performance has been electrochemically analyzed. Especially, the temperature dependence of fuel cell performance was investigated. Hydrogen oxidation reaction at the anode and oxygen reduction reaction at the cathode occur in these fuel cells even if electrolytes of fuel cells are different. It is found out that cathode polarizations of these fuel cells depend on temperature. As a result of analyzing the temperature dependence of the cathode polarization and open circuit voltage, there is a fuel cell performance peak at 500-800°C and this temperature region is suitable for operating a fuel cell.

**Key words:** fuel cell, electrochemistry, electrode polarization, temperature dependency

### 1. 緒言

燃料電池発電は高い発電効率が期待されることから、多方面で研究開発が進められている。燃料電池は使用する電解質により分類され、燃料電池を提案したグローブ卿[1]は電解質に希硫酸を使用した。現在は、これに代え固体高分子を用いる固体高分子形 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC または Proton Exchange Membrane : PEMFC) や、りん酸形 (Phosphoric Acid : PAFC)、熔融炭酸塩形 (Molten Carbonate : MCFC)、固体酸化物形 (Solid Oxide : SOFC)、が主要な燃料電池である。これら燃料電池では、電解質の特性に応じて動作温度や使用する電極材料が選定される。また、MCFCとSOFCは他に比較して電池の動作温度が高く、電池の排熱を利用した複合発電も可能なため、特に高温形燃料電池と呼ばれている。燃料電池の種類を表1に示す。200°C以下の比較的低温で動作させるPEFCやPAFCでは、電気化学反応を活発に行わせるため、白金(Pt)が触

表1. 燃料電池の種類と特徴

	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
動作温度	約80°C	約200°C	600~700°C	700~1000°C
電解質	プロトン導電性高分子膜	りん酸水溶液	熔融炭酸塩 (Li/K, Li/Na)	固体酸化物 (YSZ)
反応イオン	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
使用可能源燃料	水素 天然ガス メタノール	天然ガス メタノール	天然ガス メタノール 石炭	天然ガス メタノール 石炭
適用分野	移動用電源 分散電源など	火力代替電源 分散電源	火力代替電源 分散電源	火力代替電源 分散電源
備考	COによるPt触媒被毒	COによるPt触媒被毒	-	-

媒として使用されているが、MCFCやSOFCは動作温度が高いため高価なPt触媒が必要なく、ニッケル等を電極として使用している。ニッケルは天然ガスの主成分であるメタンを水素と一酸化炭素に改質する触媒能を有するため、MCFCやSOFCは天然ガスを直接燃料として利用することもできる。また、SOFCおよびMCFCは一酸化炭素を多く含む石炭ガス化ガスを利用できるが、

PAFCやPEFCは、Pt触媒が一酸化炭素により被毒されるため、石炭ガス化ガスの利用に適していない。

以下では、各種燃料電池性能を電気化学理論に基づき解析した結果について解説する。

## 2. 燃料電池の性能決定要因

実際の燃料電池の一例として、図1にはMCFCスタックとその電極構造を示す。スタックとは、乾電池1つに相当する単電池を何枚も積層したものである。本スタックはIHI社製の250kW級スタックで面積1m<sup>2</sup>の単電池250枚から成り、1枚当たり最大1.4kWの発電出力が得られる。

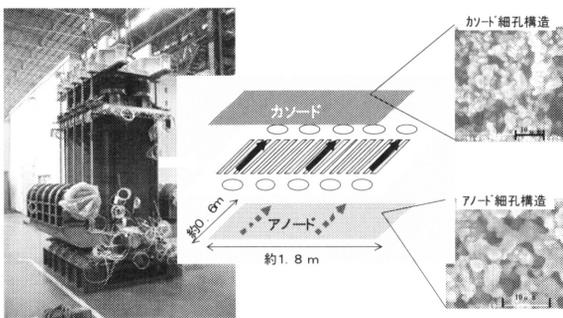


図1. MCFCスタックと電極構造

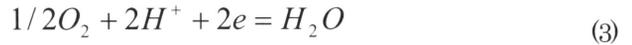
このような燃料電池の動作電圧である出力電圧(V(V))は、性能決定要因である開回路電圧(E(V))、ネルンストロス(η<sub>NE</sub>(V))、アノード過電圧(η<sub>a</sub>(V))、カソード過電圧(η<sub>c</sub>(V))、電解質板のイオン抵抗と接触抵抗を合算した内部抵抗による電圧降下(η<sub>ir</sub>(V))を用いて次式で表される。なお、電極やセパレータの抵抗は一般的にイオン抵抗や接触抵抗に比較し小さく無視できる。

$$V = E - \eta_{NE} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ir} \quad (1)$$

また、燃料電池における反応は、一般的には燃料とイオン伝導体である電解質および電子伝導体である電極が互いに接触する部分で起こる。アノード反応は次式で表される。



一方、カソード反応は次式で表される。



全反応は次式の水の生成反応である。



開回路電圧は、以下のネルンスト式から求められる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad (5)$$

MCFCの場合には、カソード側でCO<sub>2</sub>の消費、アノード側でCO<sub>2</sub>の発生があるため、次式で表される。

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{CO_2c} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O} P_{CO_2a}} \quad (6)$$

ここで、E<sub>0</sub>(V)は標準起電力であり、熱力学的に高温なほど低くなる。T(K)は温度、R(J/K/mol)はガス定数、F(C/mol)はファラデー定数、P(atm)はガス分圧で、添え字はガス種を、a, cはアノード側、カソード側を示す。MCFCおよびSOFCでは、本式から得られる理論値と実測値は良い一致を示すが、PEFCでは、両者は一致せず、後述するように補正式が必要となる[2,3]。

次に、ネルンストロスを解説するため、図2には各燃料電池のイオン伝導種と水生成の関係を示す。PEFC、PAFCではプロトン(H<sup>+</sup>)が伝導種であり、カソード側で水が生成する。一方、MCFC、SOFCでは伝導種が炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)あるいはオキサイドイオン(O<sup>2-</sup>)であり、アノード側に水が生成する。

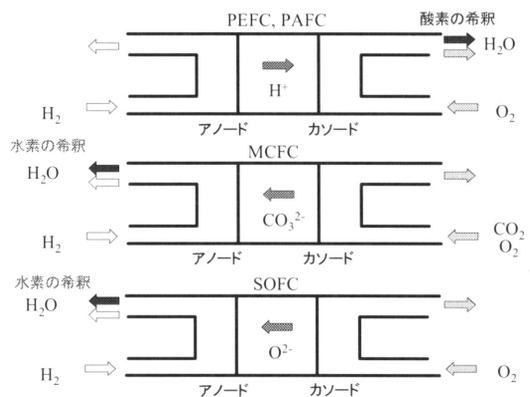


図2. 燃料電池におけるイオン伝導種と水生成の関係

ネルンストロスについて、MCFCを一例として解説する。図3に示すように発電した場合、アノード側で水素の消費、水およびCO<sub>2</sub>の生成が起こり、電池内では出口に近づくほど水素濃度は低下し、(6)式で計算される電圧は低下する。MCFC、SOFCの場合には図2に示すようにアノード側に水が生成するため、出口での水素濃度はPEFCやPAFCに比べ一層低下する。ここでは、発電によるアノード側での水素濃度低下について述べたが、カソード側でも発電により酸素濃度低下が起こる。このように、発電による水素分圧や酸素分圧の低下に伴う開回路電圧低下を補正するものがネルンストロスである。ネルンストロスは、図3に示すように電池内を仮想的に分割して、各分割電池の開回路電圧の変化として捉え、評価できる[3,4]。MCFCではアノード側で水に加えCO<sub>2</sub>が生成し、燃料が一層希釈されるため、燃料利用率が80%と高い場合には100mV程度と大きい。一方、PEFCではカソード側で水が生成し、凝縮するため10mV程度と小さい。

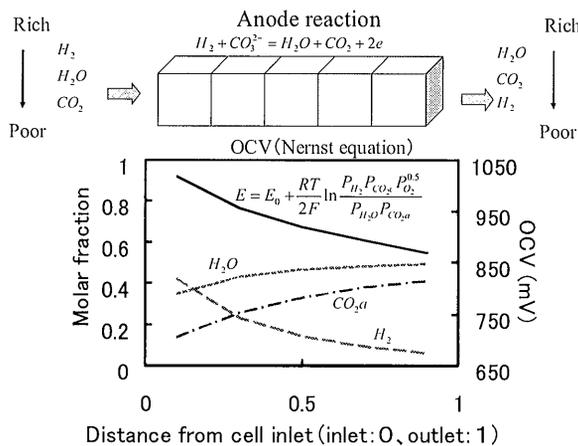


図3. MCFCアノードにおけるネルンストロス

次の性能決定要因である内部抵抗については、電流遮断法や交流インピーダンス法により、実測することができる。

### 3. 性能表示式

アノードおよびカソード過電圧について電気化学的に考察する。電気化学の基礎理論から、一般的に電流密度*i*(A/cm<sup>2</sup>)と過電圧  $\eta$  (V)との関係は次式で与えられる[5]。

$$i = i_{0,a} \left( \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a) n F}{RT} \eta\right) \right) \quad (7)$$

ここで、*i*<sub>0</sub>は交換電流密度、 $\alpha$ は通過係数、*n*は反応電子数である。Cは濃度であり、\*は沖合濃度であり、供給したガス濃度にほぼ等しく、\*のない濃度は電極表面における濃度である。添え字R、Oはそれぞれ還元体、酸化体を表す。(7)式の右辺括弧内の第1項、2項はそれぞれアノード反応、カソード反応に対応する。(7)式において過電圧が小さい場合には、テイラー展開して

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (8)$$

となる。後述するようにMCFCやSOFCなど過電圧が小さい場合、(8)式のように過電圧を抵抗近似することができる。一方、PEFCやPAFCのカソード過電圧のように過電圧が大きい場合には、(7)式の右辺括弧内で一方が無視できる。例えば、アノード過電圧が大きい場合、(7)式の右辺括弧内の第1項目のみとなり、次式となる。

$$i_a = i_{0,a} \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (9)$$

本式はターフェル式と呼ばれ、電気化学では最も基本的な式である。ここで、電極表面と沖合との濃度比は拡散限界電流密度*i*<sub>L</sub>を用いて、アノード、カソードそれぞれ次式で与えられる。

$$\frac{C_R}{C_R^*} = 1 - \frac{i}{i_{L,a}} \quad (10)$$

$$\frac{C_O}{C_O^*} = 1 - \frac{i}{i_{L,c}} \quad (11)$$

(10)式を(9)式に代入して

$$i = i_{0,a} \left( 1 - \frac{i}{i_{L,a}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_a\right) \quad (12)$$

が得られる。さらに、アノード過電圧は(12)式を変形して次式で表される。

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha_a n F} \log\left(\frac{i_{0,a}}{i}\right) - \frac{RT}{\alpha_a n F} \log\left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) \quad (13)$$

同様に、カソード過電圧は次式で表される。

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c nF} \log\left(\frac{i_{0,c}}{i}\right) + \frac{RT}{\alpha_c nF} \log\left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) \quad (14)$$

以上、電極過電圧の理論式を紹介したが、実電池における電極の有効面積等を理論的に求めることは難しい。そこで、著者らは各燃料電池に対する電極過電圧を、高精度で再現可能な性能表示式の開発に取り組んでいる。

PEFCの性能表示式に関して、著者らは最新の電池性能に基づく高精度な式を開発している[2,3]。基本式はAmphlettらによる理論に基づき導出した[6]。今回、解析した電池にはジャパングアテックス製の膜電極接合体(MEA)を適用した。なお、内部抵抗には実測値を用いた。

まず、開回路電圧( $E^{PE}$ )であるが、PEFCの場合、ネルンスト式から求められる理論値 ( $E_{cal}$ ) とは一致せず、本電池の場合、次式のようにカソード酸素利用率 ( $U_{O_2}$ ) に依存する[2,3]。

$$E^{PE} = E_{cal} - 0.028U_{O_2} - 0.018 \quad (15)$$

アノード過電圧は次式で表される。

$$\eta_a^{PE} = 0.02i \quad (16)$$

カソード過電圧は次式で表される。

$$\eta_c^{PE} = 0.09 + 0.05 \ln(i) - 0.045 \ln(P_{O_2} P_{H_2O}^2) \quad (17)$$

前述のように電気化学的理論から電流密度依存性において、アノードでは過電圧が小さく抵抗近似でき、カソードでは過電圧が大きく電流密度の対数に依存する。

PAFCについては、内部抵抗( $\eta^{PA_{an}}(V)$ )、アノード過電圧( $\eta^{PA_a}(V)$ )、カソード過電圧( $\eta^{PA_c}(V)$ )は以下で表される[7]。

$$\eta_{ir}^{PA} = 0.241i \quad (18)$$

$$\eta_a^{PA} = -0.0075 \log(P_{H_2} / 1000i) \quad (19)$$

$$\eta_c^{PA} = 0.185 - 0.0688 \log(P_{O_2}^{3/4} / 1000i) \quad (20)$$

MCFCについては、内部抵抗による電圧降下( $\eta_{ir}^{MC}(V)$ )、アノード過電圧( $\eta_a^{MC}(V)$ )およびカソード過電圧( $\eta_c^{MC}(V)$ )に関し、著者らが日本の主要メーカーの単電池およびス

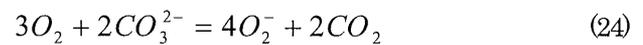
タック性能を詳細に検討し、予測誤差3mV以下の高精度な性能表示式を開発、確立している[8,9]。本式は高い精度が認められ、国外においても使用されている[10]。

$$\eta_{ir}^{MC} = 0.215i \quad (21)$$

$$\eta_a^{MC} = 0.0314i \quad (22)$$

$$\eta_c^{MC} = (0.108P_{O_2}^{-0.75} P_{CO_2}^{0.5} + 0.0408 / (m_{CO_2} + 0.38m_{H_2O}))i \quad (23)$$

ここで、 $m_{CO_2}$ 、 $m_{H_2O}$  は炭酸ガスと水蒸気のコモル分率である。MCFCのカソードでは、ガス状酸素が直接反応するのではなく、酸素と電解質である熔融炭酸塩が以下に示すように化学反応し、生成したスーパーオキシドイオン ( $O_2^-$ ) が、反応種である[11]。



生成したスーパーオキシドイオンと溶解した炭酸ガスが電極表面で反応するため、(23)式中の右辺第1項はスーパーオキシドイオンに、第2項は炭酸ガスに対応し、この結果として右辺第1項は酸素の3/4乗、炭酸ガスの1/2乗に依存する。これらの係数は物性値や電極構造に関係づけられている[12]。また、アノード過電圧は水素分圧依存性を持つが、天然ガス燃料の場合には水素分圧が高いため定数と見なすことができる[8]。

SOFCについては、近年、700~800°Cで動作する中温形SOFCが開発され高い性能が得られている。著者らは、最新の性能に基づき、内部抵抗による電圧降下( $\eta_{ir}^{SO}(V)$ )、アノード過電圧( $\eta_a^{SO}(V)$ )およびカソード過電圧( $\eta_c^{SO}(V)$ )に関し、以下の式を導出している[3]。

$$\eta_{ir}^{SO} = 1.9 \times 10^{-4} \exp(-66 \times 10^3 / RT)i \quad (25)$$

$$\eta_a^{SO} = 3.0 \times 10^{-2} P_{H_2}^{-0.5} i \quad (26)$$

$$\eta_c^{SO} = 6.5 \times 10^{-2} P_{O_2}^{-0.5} i \quad (27)$$

#### 4. 各種燃料電池の電流-電圧特性と性能決定要因分析

以上で紹介した性能表示式を用いて各燃料電池の性能を予測した。燃料は天然ガス改質ガス相当

( $H_2/CO_2/H_2O = 64/16/20\%$ )とし、運転圧力は0.1MPa、燃料利用率は80%、空気利用率は50%とする。燃料電池性能の比較を図4に示す。図中の発電効率は電池本体の効率であり、燃料の持つ高位発熱量と発電電力量との比である。発電効率は、電池電圧が向上するほど高くなる。いずれの燃料電池も電流密度を上げると電圧は低下し、電流密度 $0.3A/cm^2$ 以下の発電効率を重視する、つまり、電圧の高さを重視する電流密度域では、MCFCやSOFCの電圧が他の燃料電池よりも高い。しかし、出力密度重視の $0.3A/cm^2$ 以上の電流密度域ではMCFCやSOFCの電圧の優位性はほとんどなくなり、いずれの燃料電池の電圧もほぼ同じ値となる[3]。

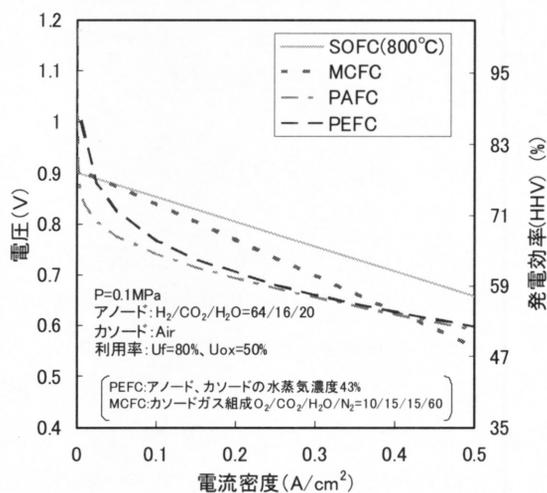


図4. 各種燃料電池の電流－電圧特性

このような性能差がどのような要因で生じているかを明らかにするため、各燃料電池性能を要因分析した結果を図5に示す[3]。各棒グラフの高さは開回路電圧で、電流を取らない場合に得られる最高電圧であり、熱力学的に高温な燃料電池ほど低くなる。PEFCでは、カソードのPt触媒の酸化状態やその電気化学的活性面積によって開回路電圧が影響を受け、理論値よりも低下する[13]。

ネルンストロスは、既述のように燃料や酸素が電池内で消費されることによる電圧降下でPEFCとPAFCでは反応生成物である水がカソード側で生成するため小さい。一方、高温形であるMCFCとSOFCではアノード側に水が生成し、燃料を希釈するため、ネルンストロスは100mVと大きい。

内部抵抗による電圧降下に関しては、主に電解質のイオン抵抗と接触抵抗によるものであり、各燃料電池とも

電解質の厚みを薄くするなどの工夫を行っており、現状、大きな差はない。

アノード過電圧は、いずれの燃料電池においてもカソード過電圧に比較して小さく、他の要因と比較しても小さい。

カソード過電圧は、燃料電池の種類によって大きな差があり、性能を決定する大きな要因である。図から明らかなように、低温形であるPEFC、PAFCではPt触媒を使用しているがカソード過電圧は大きく、高温形であるMCFC、SOFCでは小さい。図4の電流－電圧特性でMCFCの電流密度依存性が大きい原因は、カソード過電圧が比較的大きく、かつ、電流密度に比例して増大するためである。一方、低温形のPEFCとPAFCのカソード過電圧は、低電流密度域では大きいですが、電流密度の対数に依存するため、高電流密度域での増大は比較的小さい。

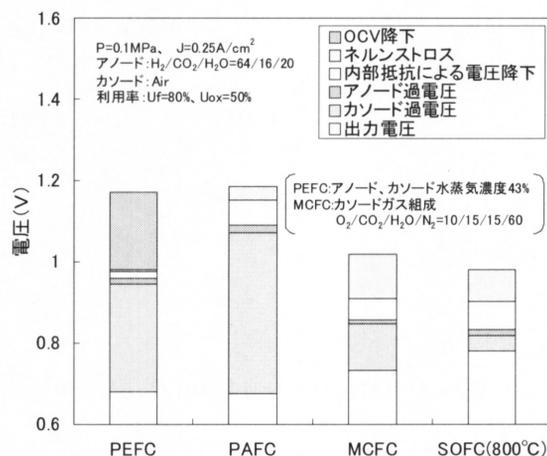


図5. 各種燃料電池の性能決定要因分析結果

### 5. 燃料電池性能の温度依存性に関する考察

これまでの解析により、燃料電池における性能決定要因では、開回路電圧およびカソード過電圧が燃料電池性能を左右する最も大きな要因であることがわかった。これら燃料電池の動作温度は異なるものの、アノードでは水素酸化反応が進行し、カソードでは酸素還元反応が進行する。燃料電池の種類により電解質である溶媒は異なるが、これら反応種は共通であることから、燃料電池性能の温度依存性の一般化を試みた。図6には、開回路電圧、アノード過電圧、カソード過電圧を温度に対してプロットした結果を示す。アノード過電圧は、絶対値が小さく、高温なほど増大する傾向を示すが、その温度依存

性は小さい。図より下記の温度依存性が得られた。

$$\eta_a = 0.0097 \ln(T) - 0.044 \quad (28)$$

水素酸化反応は発熱反応であるため温度が高くなるとアノード過電圧は増加すると考えられる。

カソード過電圧は、絶対値が大きく、温度依存性もアノード過電圧に比較して大きい。図中でPAFCのカソード過電圧が他に比較して例外的に大きい。これはPt触媒にりん酸が特異吸着し、酸素還元反応を阻害するためである[14]。PAFCのカソード過電圧も含めて、本図からカソード過電圧と温度の一般的な関係として次式を導出した。

$$\eta_c = -0.225 \ln(T) + 1.649 \quad (29)$$

酸素還元反応は吸熱反応であるため温度が高くなるとカソード過電圧は減少すると考えられる。

さらに、開回路電圧と温度の関係として、本図から次式を導出した。

$$OCV_{353K} - OCV_T = 0.114 - 0.0003T \quad (30)$$

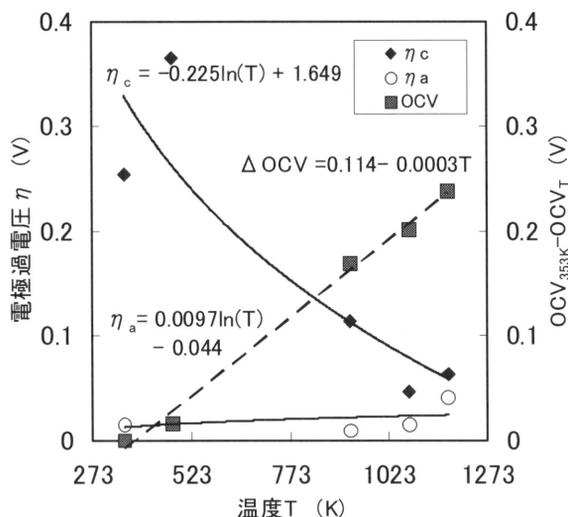


図6. 主な性能決定要因の温度依存性

開回路電圧は(5)式中の $E_0$ が熱力学的に高温ほど低下するため、高温なほど低くなる。一方、カソード過電圧は酸素還元反応が温度上昇とともに活発化し、改善する。これらの相反する温度依存性から、両者が釣り合い燃料電池としての最適な運転温度が存在する可能性がある。そこで、(28)~(30)式を用いて、電池電圧と運転温度との関係を試算した結果を図7に示す。ここで、内部抵抗に

よる電圧降下は65mVとした。また、ネルンストロスに関しては、前述の解析結果に基づき、アノード側に水蒸気が生成する場合、つまり、オキサイドイオン( $O^{2-}$ )移動形の場合には100mV、カソード側に水蒸気が生成するプロトン( $H^+$ )移動形の場合には45mVと仮定した。本図には、1000°Cで動作する高温形SOFC性能も合わせてプロットした[3]。

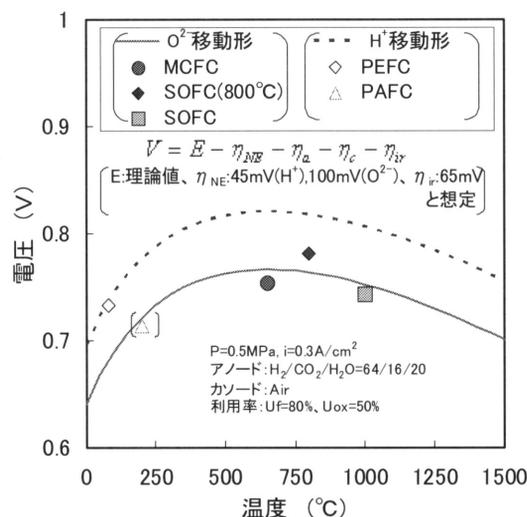


図7. 燃料電池性能の温度依存性

図から、開回路電圧の低下とカソード過電圧の改善が釣り合い500~800°C付近でなだらかなピークを持つことがわかる。また、この領域での電池電圧の温度依存性は小さい。さらに、材料的な制約が少ない中温域(250~500°C)において動作するプロトン移動形燃料電池ではネルンストロスが小さいため、高温形と同程度の性能となる可能性がある。

## 6. 結言

燃料電池性能を電気化学的理論に基づき解説した。燃料電池性能の性能決定要因には、開回路電圧、ネルンストロス、内部抵抗、アノード過電圧、カソード過電圧がある。これらの要因の中で、アノードおよびカソード過電圧については、性能表示式を用いることで高い精度で実電池の過電圧を再現可能である。また、PEFC、PAFC、MCFC、SOFCの各燃料電池性能を分析した結果、燃料電池性能においては、開回路電圧、ネルンストロス、カソード過電圧が電池性能を決める主要因である。さらに、各種燃料電池の電池電圧を運転温度に関し一般化した結果、電池電圧は500~800°Cでなだらかなピークを持ち、

材料的な制約が少ない中温域 (250~500°C) において動作するプロトン移動形燃料電池はネルンストロスが小さく、高温形と同程度の性能となる可能性がある。

集、177(2009)

14. 燃料電池設計技術、笹木和雄、高橋正雄 監修、サイエンスフォーラム、68(1987)

## 語 句

- ・燃料利用率  
燃料電池に供給した燃料で、発電に利用される割合、家庭用等では70~90%程度、自動車用で100%弱。
- ・酸素利用率  
燃料電池に供給した酸素で、発電に利用される割合、20~50%程度。
- ・空気利用率  
酸素利用率と同様であるが、酸素源として空気を利用する場合に使用される。

## 参考文献

1. W. R. Grove, *Philosophical Mag.*, 121, 417(1884)
2. Y. Mugikura and K. Asano, *J. Power Sources*, 193, 32(2009)
3. 麦倉、浅野、電力中央研究所研究報告 M08021(2009)
4. 麦倉、阿部、渡辺、伊崎、*電気化学*、60,124(1992)
5. *Electrochemical Methods*, A. J. Bard and L. R. Faulkner, John Wiley & Sons, Inc., 100(1980)
6. J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1(1995)
7. 麦倉、浅野、*電気学会論文誌 B* 120 巻 6 号、885(2000)
8. H. Morita, Y. Mugikura, Y. Izaki, and T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 145,1511(1998)
9. Y. Mugikura, H. Morita, and T. Watanabe, in *Proc. of Selected Battery Topics*, W. R. Cieslak Editor, PV98-15, p. 463 The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ(1999)
10. S. W. Nam, T. H. Lim, I. Oh, S. Hong, and H. C. Lim, in *Proc. of Carbonate Fuel Cell Technology IV*, J. R. Selma, I Uchida, H. Wendt, D. A. Shores and T. F. Fuller Editors, PV97-4, p. 139 The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ(1997)
11. T. Nishina, S. Ohuchi, K. Yamada, I. Uchida, *J. Electroanalytical Chemistry*, 408, 181 (1996)
12. 麦倉、森田、電力中央研究所研究報告 W03029(2003)
13. 麦倉、浅野、第16回燃料電池シンポジウム講演予稿