

Title	イオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池に関する研究
Author(s)	松田, 好晴
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28771
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 9 】

氏名・(本籍)	松 田 好 晴
	まつ だ よし はる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 26 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	イオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池に 関する研究
	(主査)
論文審査委員	教 授 石野 俊夫
	(副査)
	教 授 小森 三郎 教 授 松田 住雄 教 授 大河原六郎
	教 授 堤 繁 教 授 新良宏一郎 教 授 戸倉仁一郎
	教 授 大竹 伝雄 教 授 桜井 洸 教 授 三川 礼
	教 授 守谷 一郎 教 授 坪村 宏

論 文 内 容 の 要 旨

燃料電池は電気エネルギーを発生させる装置であって、燃料の有する化学的エネルギーを燃焼工程を経ずに高い効率で直接電気エネルギーに転換させるものである。燃料電池が従来の電池と異なる特色は、従来の一次および二次電池が転換すべき化学的エネルギーを貯蔵していたのに対して、燃料電池では外部から燃料を供給する限り電力を半永久的にとり出せる点にある。本研究でとり上げた電池はこの燃料電池のうち、電解質として新しい工業用材料であるイオン交換膜を使用する水素・酸素燃料電池であって、小型の独立電源、移動電源として期待されるものである。この種電池は実用化を急ぐためかえって基礎的な研究があまり行なわれていない分野である。本研究においては以上の状態にかんがみ、主としてこの種電池をめぐる基礎的問題をとり上げて研究し、最後に電池の大型化、積層化についても検討した。すなわちこの種電池の基本的な特性を検討したのち、電池の基礎構成材であるイオン交換膜の電気抵抗、電池の内部抵抗、電池の分極特性などについて研究し、つづいて、電池の大型化や積層化に関する問題を検討した。

第1章においては、イオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池の構造、エネルギー転換効率、電極反応、電池の起電力などの理論について検討したのち、電極材料の耐腐食性および重金属以外の電極触媒も使用可能なことからアニオン交換膜を電解質とする電池をとり上げ、この種電池の電

極構成やイオン交換膜をとりかえて電極面積が 4.8cm^2 である各種の電池を試作し、予備実験をした。ついで比較的良好な性能を示した電池型式である白金黒をメッキした160メッシュの白金網または150メッシュのニッケル網を使用し、OH型にしたナルフィルム—2またはネプトンAR—111を電解質とする電池について電池の分極特性を調べ、連続放電試験を行ない、イオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池についての定性的な基本特性について検討した。その結果、電池に供給する原料ガスは乾燥ガスより湿潤ガスのほうが良いこと、イオン交換膜は完全に水洗されたものより電極反応に関与する電解質溶液を平衡含有するものを使用するほうが良いこと、電池の放電電流密度と温度のあいだには密接な関係があることなどを見出した。

第2章においてはこの種電池の性能を大きく左右すると考えられる電池の基本構成材であるイオン交換膜の電気的性質、とくに電気抵抗に関する検討を行なった。イオン交換膜を電池に組込んで使用するさいの状況を検討するために、膜の電気抵抗が種々の条件下でいかに変化するかを調べた。イオン交換膜は元来溶液中に浸して海水の濃縮とか脱塩、あるいは電気分解のさいのセパレーターとして使用されることが多く、溶液外にとり出して使用する本電池のごときは全く新しい膜の使用法である。そこで膜の測定状態を電池内における状態と似たものとするために測定は乾式法にて白金または水銀電極を備えた導電度測定槽を使用し、1000 cpsの電源を用いる交流法にて測定した。実験の結果では、イオン交換膜の導電率に一番影響を与えるものは膜の含水分であり、含水分が減少すると膜の導電率はいちじるしく低下した。またイオン交換膜中に含有している電解質水溶液の濃度が膜の導電率におよぼす影響については濃度の上昇とともに導電率も上昇した。イオン交換膜の導電率と温度の関係については、温度が上昇すると導電率も上昇したがある温度範囲では温度と比導電率の対数との間には直線関係が存在することが認められた。さらに膜の含水分の変動と作動中のイオン交換膜を電解質とする燃料電池の関係をみるために、イオン交換膜燃料電池に水素ガス、酸素ガスを湿潤状態で送りこみ途中で乾燥ガスに切りかえてみたが、そのために膜の含水分などが変化して放電性能に影響が現われるのはガスの切りかえ後3～4時間経過してからであり、作動中の電池は相当安定な状態にあるものと考えられた。しかし、このような影響が現われ出すと急激に性能は劣化し出した。

第3章においてはイオン交換膜を電解質とする燃料電池の分極現象と関係があるにかかわらずこれまであまり研究されていなかった電池の内部抵抗について検討するために、電解質として使用するアニオン交換膜の種類と使用条件をかえた各種のアニオン交換膜燃料電池（電極面積 4.8cm^2 ）を組立て、その内部抵抗をインピーダンスブリッジを使用して測定した。そしてこれら電池の交流法による内部抵抗が種々の作動条件によりいかに変化するかを調べた。まずイオン交換膜燃料電池の交流法による内部抵抗および内部容量性リアクタンスと測定周波数との関係を10,000 cpsから200 cpsの範囲で調べたところこの両者はいずれも $1/\sqrt{\omega}$ (ω は $2\pi f$)と直線関係にあり、後者の直線の外そう線は原点に一致した。これらの結果からこの電池の電極反応は迅速な電気化学反応であると推論された。電池の交流法内部抵抗は1500 cpsにて測定したが、各電池について放電が開始されると比較的短い時間で一定の値となり、放電電流の大きさや放電時間の影響をあまり受けなかった。交流法内部抵抗の生因としてはこの章の実験で使用したような小型電池においては膜自身の抵抗によるところが大き

く、ほかの生因による内部抵抗は非常に小さいものと推察された。測定抵抗値の一例をあげると、実験した電池のうち未放電状態で1500 cpsにおける内部抵抗が一番小さい電池はセレミオンA SGにIN水酸化カリウム水溶液を平衡含有させた膜を電解質とする電池であって内部抵抗は、約0.6Ω/単電池であった。

第4章においては従来断片的な知見しか得られていなかったイオン交換膜を電解質とする燃料電池の分極現象について検討し、電池の放電中の分極特性が作動温度によりどのような影響を受けるか、また活性化分極、濃度分極、内部抵抗による分極が主としていかなる放電段階に認められるか、さらに水素極、酸素極のうちいずれの側にこれらの分極が認められるかを調べた。すなわちアニオン交換膜に濃度の水酸化カリウム水溶液を平衡含有させたものを電解質とし白金黒をメッキしたニッケル網を電極とする燃料電池、同じくカチオン交換膜に種々の濃度の硫酸水溶液を平衡含有させたものを電解質とし白金黒をメッキした白金網を電極とする燃料電池を20~70°Cにおける所定の温度で作動させると出来る装置を使用して電池の分極曲線を求めた。さらに電池の放電時における水素極および酸素極の分極電位を酸化水銀電極または硫酸第1水銀電極を補助電極として使用して測定した。

その結果、放電電流密度の小さい初期の段階における分極は電解質にアニオン交換膜、カチオン交換膜のいずれを使用した電池の場合も酸素極側に認められたが、高い電流密度における濃度分極はアニオン交換膜燃料電池の場合は主として水素極側に、カチオン交換膜燃料電池の場合には酸素極側に認められた。電池の限界電流を規制するこの濃度分極の原因としては、アニオン交換膜燃料電池では水酸イオンの膜中を拡散する速度が、カチオン交換膜燃料電池では水素イオンの膜中を拡散する速度が充分速くないために生ずるものであると推論した。また作動温度が上昇すると、正常作動温度領域では電池性能が向上し限界電流値が向上するが、これについては膜中を拡散する水酸イオンあるいは水素イオンの拡散速度が温度の上昇により速くなるのが大きな原因となっているからであると推論した。

第5章においてはこれまでの章で述べた電池よりも電極面積を広くした（電流コレクターの穴の開いている面積が100cm²）イオン交換膜燃料電池の単電池ならびに出力約1Wの積層型電池を試作し、これら電池の放電試験を行ない電池の構造と性能について検討した。その結果アニオン交換膜であるセレミオンA SGにIN水酸化ナトリウム水溶液を含有させたものを電解質とし、白金黒をメッキしたニッケル網を電極とする単電池を4個積層にしたアニオン交換膜燃料電池においては、作動一日目に開路電圧は約3.9Vであり、作動電圧2.4Vで300mA以上の放電電流を得た。しかしこの電池の放電性能はこれまでの章における小型電池とことなり、日数を経るにつれて低下した。このほか8個の単電池を積層化した電池も試作した。電池の電極面積を広くすると小型電池で得られたと同じ放電電流密度は得難く、得られる電流密度が小さくなるのがわかった。大きな電極面積を持つ積層型電池では、イオン交換膜と電極の接触を十分に密にすることが重要であり、作動時間の経過による性能劣化を防ぐためにイオン交換膜の含水分および電極の表面状態を良好に維持する必要があることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は燃料電池のうち、小型の独立電源移動電源として期待し得るイオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池をとり上げ、その基本特性、構成材であるイオン交換膜の電気抵抗、電池の内部抵抗、分極特性などの基礎的問題について研究した成果と、さらに電池の大型化と積層化について検討した結果をまとめたものであって、緒論、本論5章、結論からなっている。

本論文の目的を概説した緒論について第1章では、イオン交換膜を電解質とした小型水素・酸素燃料電池の基本特性に関する研究成果が述べられている。電池の放電電流密度と温度とのあいだには密接な関係があること、電池に供給するガスは乾燥ガスより湿潤ガスのほうがよいこと、イオン交換膜は電極反応に関与する電解質溶液を十分含有するものがよいことなどを認めている。

第2章では本電池の基本構成材であるイオン交換膜の電気抵抗について検討した結果が述べられている。膜の含水分の変化が膜の導電率に最も大きな影響を与えること、また導電率は膜中に含有されている電解質溶液濃度の増加とともに上昇すること、および温度が大きな影響を与えることを認めている。

第3章では電池の分極現象に関連のある電池の内部抵抗について検討している。その結果内部抵抗は放電開始後比較的短い時間で一定の値となり放電電流密度あるいは放電時間の影響はほとんど受けないことを知った。この内部抵抗の生ずる原因は主として電池内のイオン交換膜の電気抵抗によるものである。

第4章では分極現象についての研究成果が述べられている。分極現象におよぼす稼動温度の上昇効果について調べ、さらに水素極および酸素極の分極特性を測定した結果、活性化分極を主とする低電流密度領域の分極は電解質にアニオン交換膜あるいはカチオン交換膜いずれを使用した場合でも酸素極側で生じているが、高電流密度における濃度分極はアニオン交換膜燃料電池の場合は主として水素極側に、カチオン交換膜燃料電池の場合には酸素極側におこることを認めている。濃度分極の原因は膜中の水酸イオンあるいは水素イオンの膜中における拡散速度が不十分であるためと推論している。

第5章ではこれまで使用した電池より電極面積の広い(有効面積 100cm^2)単電池ならびに出力約1Wの積層型電池を試作し、電池の構造と性能を検討した結果が述べられている。単電池を4個積層にした電池では、作動1日目に開路電圧は約3.9Vであり、作動電圧2.4Vで300mA以上の放電電流を得ている。また8個の単電池を積層化した電池も試作している。電極面積を広くすると小型電池におけると同じ放電電流密度は得難い。大きな電極面積を持つ積層電池ではイオン交換膜と電極との接触を十分に密にすることが重要であり、作動時間の経過による性能劣化を防ぐためには膜の含水分および電極の表面状態を良好に維持する必要がある。

本論文は燃料電池の分野において実用化がめざされていながら基礎的研究の遅れているイオン交換膜を電解質とする水素・酸素燃料電池について、主として未解決であった種々の問題を解明し、さらに大型化と積層化をも検討したものである。すなわち電池の基本的な作動特性、電池の構造材であるイオン交換膜の電気抵抗、電池稼動時の内部抵抗の挙動、電池の分極特性などについて検討究明している。つづいて電池の大型化と積層化をおこない電池構造と性能につき研究をおこない実用化の問題点を明らかにしている。

これらのことは従来溶液中でのみ使用されていたイオン交換膜を新しく溶液外で電池の電解質として利用検討したもので電気化学の新領域を開いたものといえる。また燃料電池の研究分野にも多くの資料を提供しその発展に貢献している。

よって本論文は博士論文として十分価値があるものと認める。