固体高分子型燃料電池 CO 被毒時のセル電圧振動現象

福本 久敏*, 前田 秀雄, 光田 憲朗

三菱電機(株)先端技術総合研究所 (〒661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1)

Oscillation Phenomena on the Cell Voltage of PEFCs During CO Poisoning

Hisatoshi FUKUMOTO,* Hideo MAEDA, and Kenro MITSUDA

Mitsubishi Electric Corporation, Advanced Technology R&D Center (8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661-8661 Japan)

Received October 25, 1999 ; Accepted June 13, 2000

In case of operating a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) with Pt-Ru alloy for the anode catalyst at low temperature, oscillation phenomena of the cell voltages are often observed. In order to study the phenomenon with CO poisoning in PEFCs, we used a "divided cell". In the "divided cell" which consisted of two single cells, fuel gas was supplied in series from the "upstream cell" to the "downstream cell". Air was supplied in parallel to the both cells. An electric load was also connected in parallel. When fuel changed from pure hydrogen to CO containing gas, the current at the upstream cell decreased and that at the downstream cell increased. This result indicates that the CO poisoning occurred mainly in the upstream cell. In general, oscillations of the cell voltages were observed under low operation temperature (ex. below 60°C) or CO-rich conditions. When the voltage oscillates, the current density of each cell in the divided cell also oscillates synchronized with the voltage oscillation. In all cases, CO concentration of fuel exhaust gas was lower than that of fuel inlet gas. These results indicate that the oxidation reaction of CO with water occurs in the anode of the PEFC. The ratio of oxidized CO with water is proportional to CO concentration in the inlet fuel gas.

Key Words : Fuel Cell, Polymer Electrolyte, CO Poisoning, Platinum-Ruthenium Alloy

1 緒 言

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、高電流密度での発電が可能のため、可搬型電源や電気自動車用の動力源として期待されている。電気自動車用の電源として PEFC を用いる場合、燃料として水素ガスよりも燃料補給の容易なメタノールを用いることが検討されている。メタノールは改質器によって H_2 と CO_2 を含む改質ガスに変換して用いられるが、改質ガス中に微量に含まれている CO によって、白金 (Pt) を含むアノード触媒が被毒され、電池電圧が著しく低下する。アノード触媒に白金-ルテニウム (Pt-Ru) 合金触媒を用いると、CO 被毒による電圧の低下が抑えられ、良好なセル特性が得られることがよく知られている¹⁻⁴⁾。

しかし、Pt-Ru 触媒を用い、低温や高 CO 濃度の条件下で運転した場合、セル電圧が大きく振動する現象がしばしば観測された。この振動現象は、アノード面内の CO 被毒分布がダイナミックに変化するために起こると推測された。CO 被毒分布は、セルの面内の電流密度分布を見積もることで評価できる。そこで、本報では、セル面内の電流密度分布の変動を評価するために、単セルを2つに分離した「分割セル」という特殊なセルを作製し、PEFC アノード面内の CO 被毒挙動について評価した。

2 実 験

CO 被毒時のアノード面内の CO 被毒分布を評価するために、Fig. 1 のような分割セルを作製した。「分割セル」は、電極面積 25 cm² の小型単セルを連結して構成した。ガス系統は、アノード側は2つの単セルの燃料出口と燃料入口を接続し、2つのセルに対して、燃料ガスが直列に流れるようにした。以下、2つの単セルは、燃料の上流側を「上流セル」、下流側を「下流セル」として区別する。カソード側には、空気を各セルそれぞれ独立に供給した。一方、電気系統は、2つの単セルのアノード同士、カソード同士をそれぞれ接続することによって、並列回路を形成し、これを外部負荷と接続して電流電圧特性の評価を行なった。アノード触媒として Pt-Ru 合金を担持したカーボンブラック (Pt-Ru 担持量 1 mg/cm²)、カソード触媒として Pt を担持したカーボンブラック (Pt 担持量 1 mg/cm²) を用い、これらをペースト化したものをカーボンペーパーに塗布して電極を形成した。これらの電極を固体高分子電解質膜の両側から挟み、ホットプレスして分割セル用の単セルを作製した。

分割セルのアノードには、天然ガスやメタノールを水蒸気改質して得られる改質ガスの組成を想定した改質模擬ガス (H_2 , CO_2 と微量の CO を含む) を外部加湿器で加湿して供給した。他方、カソードには、空気を同様の方法で加湿して

供給した。ガス流量は、 500 mA/cm^2 での定常運転で空気中の酸素の利用率が40%、水素の利用率が70%となる流量を標準とした（利用率＝発電に利用されたガス流量/供給したガス流量）。セル温度は、セパレータの上下に配置したヒーターを用いて60℃または80℃で一定となるように制御した。分割セルは、常圧において、電流密度が分割セル全体の平均値で 500 mA/cm^2 、すなわち全電流が常時25 Aになるよう定電流負荷で運転し、各セルの電圧および電流密度分布を測定した。さらに、分割セルの運転時には、上流セルの燃料入口、上流セルと下流セルの間、下流セルの燃料出口から燃料ガスを採取して、ガスクロマトグラフィーでガス組成を分析した。

また、 25 cm^2 の単セルを用いて、Pt-Ru アノードのボルタモグラムを測定し、Pt-Ru 触媒上でのCO酸化電位、CO被覆率（被毒率）の温度依存性を評価した。この測定には、実験に用いた分割セルのと同仕様の単セルを使用し、単セルのPt電極側に窒素を、膜を介して反対側のPt-Ru電極に窒素とCO 100 ppmの混合ガスをそれぞれ供給した。

Pt電極を対極（CE）および参照極（RE）として用い、Pt-Ru電極を作用極（WE）として用いる二電極系でボルタモグラムの測定を行なった。通常、参照極の電位がシフトしないようにするためには、対極と参照極が独立した三電極系で測定するのが基本である。しかしながら、PEFCの場合、電解質膜が固体であり参照極を設置するのが困難なため、今回は簡易的に二電極系を採用した。この場合、分極によって参照極の電位がシフトすると考えられる。しかしながら、対極のPt表面上では H_2 の酸化反応、もしくはプロトンの還元反応が起こるため、本実験の対極の電流密度領域（max. 8 mA/cm^2 ）では、CO酸化電位を相対的に比較する上で、結果に影響を与えるほど分極は大きくないと判断し、特に補正は行なわなかった。

60℃および80℃でPt-Ru電極上に0.05 V (vs. CE)で十分にCOを吸着させた後、 10 mV/s で1.2 Vまで電位を挿引し、ボルタモグラムを測定した。そこから得られたCOの酸化ピークより、各温度でのCOの酸化電位を評価した。

3 結果

3.1 CO被毒の進行時のセル電圧、電流密度の変化

Fig. 2に、分割セルを構成するために用いた単セルの発電特性を示す。発電特性は、燃料として水素および改質模擬ガ

Fig. 1 Schematic illustration of a "divided cell". The flow of fuel gas was connected in series for each single cell (25 cm^2). Air was supplied in parallel to both cells. An external electric load was also connected in parallel. Composition of fuel was measured with a gas chromatograph (GC) at three positions in anode.

スを提供して発電し、その時の電流電圧特性を測定して評価した。燃料として水素を供給した場合には、セル温度60℃、80℃とも 500 mA/cm^2 で0.6 Vを上回る性能が得られた。しかし、COを100 ppm含む改質模擬ガス（ H_2 75%、 CO_2 25%、CO 100 ppm）の場合には、80℃で0.4 V以下にまでセル電圧が低下した。セル温度を60℃に下げた場合は、 150 mA/cm^2 で0.3 Vまで特性が著しく低下し、より高電流密度領域では、セル電圧が振動する現象が見られた。

Fig. 3に、60℃で運転している分割セルの燃料を、水素からメタノール改質模擬ガス（ H_2 75%、 CO_2 25%、CO 100 ppm）に切り換えて、上流セルと下流セルのセル電圧および電流密度の経時変化を測定した結果を示す。ガスを切り換えてから数分後、改質模擬ガス中のCOが触媒を被毒した影響で、セル電圧が低下し始めた。（ガスを切り換えてから電圧が低下を始めるまでに5分程度のタイムラグがあるのは、外部加湿器内の水素と改質模擬ガスが置換するために時間がかかるためである。）CO被毒によって、セル電圧は約0.4 V付近まで低下した。その後、電圧の低下は収まったが、次いでセル電圧振動が始まった。

CO被毒によって、電圧が低下を始めると同時に、各セルの電流密度にも変化が見られた。電圧の低下にともない、電流密度は上流セルで低下、下流セルで逆に増加した。上流セルでの電流低下は、下流セルよりも主に上流セルの触媒がCO被毒され反応場の面積が減少していることを示唆している。反対に、下流セルでの電流増加は、上流セルの電流低下を補うために、電流が上流から下流シフトした結果であると考えられる。これらの現象から、燃料の上流セルのほうから順にCO被毒が進行していくことが考えられる。つまり、CO被毒の初期においては、改質ガス中のCOは、主にアノードの上流側にトラップされていると考えられる。

その後、CO被毒の進行とともに、上流セル、下流セルの電流密度は、両者とも元の電流密度に戻り、電流のシフトは解消された。この時点では、上流セルのCO吸着サイトがほぼCOで占有されてしまい、吸着されなくなったため、下流セルの触媒上にもCOが吸着するようになり、その結果、両セルのCO被毒の度合いがほぼ等しくなったと考えられる。

上流セルと下流セルの電流密度がほぼ等しくなった時点で、

Fig. 2 CO poisoning characteristics of a PEFC single cell using a Pt-Ru anode at 60℃ and 80℃. The minimum value of voltage oscillation is plotted above 150 mA/cm^2 with simulated methanol reforming gas (H_2 75%、 CO_2 25% and CO 100 ppm) at 60℃.

Fig. 3 Changes of cell voltage and current density with switching from pure hydrogen to CO-containing gas and oscillations of cell voltage and current density with CO poisoning. Cell temperature 60°C, current 500 mA/cm² (25 A, 25 cm² × 2 cells) and ambient pressure. CO-containing gas: H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 100 ppm.

定電流負荷で運転しているにもかかわらず、セル電圧が振動を始めた。それと同時に上流および下流セルの電流密度も振動する現象も見られた。

3.2 CO 被毒によるセル電圧および電流密度の振動

Fig. 4に、セル電圧と電流密度が振動している部分 (Fig. 3の振動部分) の時間軸を拡大したものを示す。セル電圧は、約 0.2 から 0.55 V の間をほぼ一定の周期で振動した。このとき、上流セルと下流セルの電流密度も、セル電圧に対応して同じ周期、同じ位相で振動した。セル電圧が低下している領域では、上流セルで低下、下流セルで増加した。また、セル電圧が回復したとき、電流密度は、上流セルで回復し、逆に下流セルで低下した。

この結果から、セル電圧が振動している場合にも、アノードの上流セルと下流セルの CO 被毒の割合 (CO 被毒率) の分布が、セル電圧の振動に同期してダイナミックに変化していることがわかった。

Fig. 5に、セル温度 80°C、電流密度 500 mA/cm² において、燃料中の CO 濃度を 300~10000 ppm まで変化させて、セル電圧の振動の変化を測定した結果を示す。(CO 100

Fig. 4 Oscillations of cell voltage and current density in the "divided cell" during the CO poisoning. Cell temperature 60°C, current 500 mA/cm² and ambient pressure. CO containing gas: H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 100 ppm.

Fig. 5 Oscillations of cell voltage for various CO concentrations. Cell temperature 80°C, 500 mA/cm² and ambient pressure. Fuel H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 300 ppm~10000 ppm.

Fig. 6 Changes of oscillation frequency of cell voltage for various CO concentrations. Cell temperature 80°C, 500 mA/cm² and ambient pressure. Fuel H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 300 ppm~10000 ppm.

ppm の場合、セル温度 60°C では振動したが、本実験 (80°C) では振動現象は起こらなかった。) しかし、100 ppm より高濃度では振動を始め、CO 濃度が増加するにつれて、振動周期は短くなった。振動の極小値、極大値は CO 濃度の増加とともにわずかに低下する傾向が見られたが、ほとんど変化しなかった。CO 濃度が増加するにしたがって、振動周期が短くなるのは、触媒表面への CO の拡散速度が増加し、CO が吸着サイトの占有に要する時間が短くなるためであると考えられる。

Fig. 5 から CO 濃度の変化にともなうセル電圧振動周波数の変化を求めた。その結果を Fig. 6 に示す。CO 濃度の増加と共に、セル電圧の振動数も増加した。セル電圧の振動周波数は、低濃度で CO 濃度に比例する傾向にあるが、高濃度になるに連れて比例関係から逸脱し、徐々に頭打ちになる傾向を示した。低濃度では触媒表面への CO の拡散が律速で、その拡散速度に比例すると考えられるが、CO 濃度が高く拡散速度が十分に早い場合には、触媒表面への吸着速度が律速となるため、振動の周波数は濃度の増大にともなって頭打ちになると考えられる。

3.3 セル内での CO 濃度の変化

CO 被毒進行時のセル電圧、各セル電流密度変化を測定す

ると同時に、分割セル内での CO 濃度変化を計測した結果を Fig. 7 に示す。(ただし CO 50 ppm を含む燃料を分割セルに供給し、セル温度 70℃、電流密度 500 mA/cm² の条件で運転した。) この条件では、セル電圧の振動現象は見られなかったが、CO 被毒の進行とともに上流セルと下流セルで電流がシフトする現象が見られた。その時の CO 濃度の変化を、上流セルと下流セルの出口と下流セルの出口で計測した。上流セルの出口と比べて、下流セルの出口では、数分遅れて CO 濃度が増加を始め、上流セル出口の CO 濃度がほぼ 50 ppm になった後に、下流セル出口の CO 濃度が急上昇を始めることがわかった。この結果も、CO は最初に上流セルにトラップされて、その後トラップしきれなくなると、下流セル側に吸着するという現象を裏付けている。下流セルにも吸着しきれなくなると、両出口の CO 濃度は供給ガスと同じ 50 ppm になり、セル電圧が定常になった。

セル電圧振動時の分割セル内での CO 濃度の変化を Fig. 8 に示す。セル温度 80℃、電流密度 500 mA/cm² で、燃料中の CO 濃度を 100 ppm から 10000 ppm まで変えて運転した。CO 濃度 300 ppm 以上では、電圧の振動が見られたが、CO 濃度が 100 ppm の場合は振動しなかった。セル電圧が振動した場合 (CO 濃度 300 ppm 以上)、CO 濃度は、燃料入口から出口にかけて、指数関数的に減少した。セル電圧の振動しなかった CO 100 ppm の場合は、CO 濃度にほとんど変化は見られなかった。

電圧振動時のアノード内での CO 濃度の減少が、CO の電気化学的な酸化によるものと仮定して、CO 酸化の電流効率を燃料の CO 濃度ごとに計算した。その結果を Fig. 9 に示す。Fig. 8 の CO 濃度のデータから、分割セルの燃料入口から導入される CO の流量と、出口から排出される CO の流量を算出し、求めた流量差から CO が酸化除去される速度を計算した。CO の酸化は、アノードにおいて次の (1) 式に従い進行するとして、CO の酸化によって流れる電流値を求め、CO 酸化電流をセル全体に流れる電流で除して、CO の酸化電流効率とした。

Fig. 7 Changes of current and CO content of fuel gas in a divided cell anode with switching fuel from pure hydrogen to CO-containing gas (50 ppm). Cell temperature 70℃, 500 mA/cm² and ambient pressure. CO-containing gas: H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 50 ppm.

Fig. 8 Changes of CO concentration at the anode with oscillation of cell voltage. Cell temperature 80℃, 500 mA/cm² and ambient pressure. CO containing gas: H₂ 75%, CO₂ 25% and CO 100 ppm~10000 ppm.

Fig. 9 Relationship between CO oxidation current and CO concentration in fuel gas during oscillation of cell voltage. Cell temperature 60℃, current 500 mA/cm² and ambient pressure. CO containing gas: H₂ 75%, CO₂ 25%, and CO 100 ppm.

CO の酸化効率は、セル入口の CO 濃度と比例関係にあり、CO 濃度の増加とともに CO の酸化効率も増加した。最も CO 濃度の高い 10000 ppm の場合に、CO 酸化効率が最も高かった。しかし、この場合でも CO 酸化効率は約 1.5% という低い値であった。99% 近くの電流は水素の酸化によって消費されていると考えられる。

4 考 察

PEFC より高温で動作するリン酸型燃料電池 (PAFC) の場合、発電によって水素が消費されるため、燃料入口 (上流) に比べて出口 (下流) の方が、相対的に CO 濃度が増加することが知られている⁵⁾。

アノードの流路を通過する過程において、改質燃料に含まれる各成分の濃度が、どのように変化するかをシミュレートした結果を、Fig. 10 に示す。改質燃料には、水素、CO₂、CO が含まれ、そのうち、水素の 7 割が発電で消費され (燃料利用率 70%)、CO₂、CO は消費されないと仮定して計算した。横軸はアノード流路を規格化した場合の相対位置で、グラフの左側がアノードの燃料入口 (上流)、右側が出口 (下流) を示している。水素だけが消費される条件では、

Fig. 10 Simulated profiles of H_2 , CO_2 and CO concentration in an anode of a fuel cell as a function of normalized anode position. Fuel gas at the inlet consists of H_2 75%, CO_2 25% and CO 100 ppm. The profiles are simulated on the basis of the assumption that the utilization of H_2 (U_f) is 70% and that current density is uniform over the anode.

CO_2 , CO の絶対量に変化せず、水素の絶対量だけが低下するため、アノードの出口付近（下流）では、相対的に CO_2 , CO の濃度が増大することがわかる。この影響で、PAFC では一般的に燃料ガス入口側（上流）に電流がシフトする。

PEFC の場合も、PAFC と同様の理由から、燃料の下流側で CO 濃度が増加し、電流も上流側にシフトすると一般的に考えられてきた。しかし、今回の検討において PEFC では、アノード入口よりも出口のほうが常に CO 濃度が低く、電流も下流側にシフトするという結果が得られた。これは、PAFC の場合とは、まったく反対の結果である。

リン酸型燃料電池 (PAFC) の場合、 $200^\circ C$ 近い温度で運転するため、PEFC のような低温で運転する場合と比較して、白金触媒への CO 被毒が起こりにくい。そのため、セル電圧の振動現象も起こらない。両者の違いは、運転温度の差によるもので、 CO の平衡被覆率と CO 酸化の開始電位が温度によって変化することに起因すると考えられる。

Fig. 11 に、温度変化による CO 酸化電位の変化を測定したボルタモグラムを示す。対極の水素電位に対して、 $0.07 \sim 0.4$ V 付近の水素脱離ピークから、 CO が被毒していない触媒の表面積を見積もることができる。 $80^\circ C$ から $60^\circ C$ に温度

Fig. 11 Cyclic voltamogram of Pt-Ru anode with CO 100 ppm at 60 and $80^\circ C$. Working electrode (WE) is Pt-Ru/C. Counter electrode (CE) is Pt/C. N_2 and CO 100 ppm was fed into WE. H_2 was fed into CE. CE was also used as the reference electrode (RE). Sweep rate was 10 mV/s.

が低下することによって被毒を受けていない触媒の表面積が減少しており、 CO の平衡被覆率が増加していることがわかる。また、 CO の酸化開始電位は、 $80^\circ C$ では約 0.2 V, $60^\circ C$ では約 0.35 V に変化した。このように、セル温度が低下するにつれて CO の酸化開始電位が正にシフトする傾向が見られた。さらに、低温ほど CO 酸化電流の立ち上がりが急になっていることがわかる。

今回実験に用いた PEFC では、 CO を 100 ppm 含む燃料で運転した場合、 $80^\circ C$ では、電圧の振動が見られなかったが、 $60^\circ C$ では電圧振動が現れた。 $80^\circ C$ では、PAFC の場合と同様に CO 被覆率が高くないため、アノード分極が小さく、アノード電位が CO 酸化電位まで高くなることはない。また、 CO 酸化電流の立ち上がりもなだらかである。その結果、 CO の急激な酸化が起きないため、セル電圧は振動しないと考えられる。 $60^\circ C$ の場合、 $80^\circ C$ よりも CO の被覆率が高く、アノード分極が大きくなるため、アノード電位が CO 酸化電位にまで達する。さらに、 CO の酸化電流の立ち上がりが急なため、アノード電位が CO 酸化電位を超えた瞬間、触媒に吸着していた CO が一気に酸化されて CO の被覆率が瞬間的に低下する。その結果アノード分極も小さくなりセル電圧が回復する。その後、再び CO 被毒が進み、 CO 酸化電位を越え CO が酸化される。このようなサイクルをくり返すことでセル電圧の振動が起きていると考えられる。

Fig. 4 のアノードの電流密度分布変化をもとに、 CO 被覆率の面内分布も考慮して、セル電圧振動時の CO 被毒の様子を Fig. 12 (a)~(c) に模式的に示す。

セル電圧が低下している領域では、セル電圧が徐々に低下すると同時に、上流セルの電流密度が低下し、逆に、下流セルの電流密度が増加している。上流セルの電流密度が減少することから、上流部から (2) 式に従って CO 被毒が起こっていることがわかる。

また、上流セルとは反対に、下流セルで電流密度が増加するのは、上流セルより下流セルのほうが CO で被毒されている触媒の割合が小さく、反応場の面積が大きい。そのため、 CO 被毒率の高い上流セルから被毒率の小さな下流セルに反応がシフトしたと考える (Fig. 12 a)。このとき、 CO 被毒による電極の反応有効面積の減少によって、アノードの実質的な電流密度は増加するため、アノード分極は増大する。その結果、アノードの電位は水素の酸化還元電位より正にシフトする。セル電圧が極小となった領域 (Fig. 12 b) では、 CO 被毒が下流まで進行し、反応に有効な電極面積がさらに減少していると考えられる。その結果、アノード分極もさらに増大して、アノード電位が CO 酸化電位に近い状態まで正にシフトする。

さらに CO 被毒が進行し、アノード電位がしきい値 (CO 酸化電位) を越えると、(2) 式に従って生成した触媒表面の吸着 CO は、水の解離吸着により Ru 表面に生じた吸着 OH (または吸着 O) によって酸化され、触媒表面がクリーニングされる (Fig. 12 c)。クリーニングによって、電極の有効面積が拡大すると、実質的な電流密度が小さくなりアノード分極が低下するため、セル電圧が回復する。

以上の CO 吸着と酸化のサイクルを繰り返しながら、セル電圧と電流密度が振動していると考えられる。

Springer らは、4つの素反応の速度定数と定常状態での CO 被覆率を解析的に計算することで、10 から 100 ppm 程度の CO を含む水素ガスで運転した PEFC の特性をシミュレーションしている⁶⁾。CO を含む水素をアノードに供給した場合、アノード過電圧が増大しアノード電位が増加するにつれて、CO の酸化が進み、その結果 CO の被覆率が急激に減少することが計算で示されている。この場合 CO の酸化電流（速度）は、アノード電位の増加に対して、指数関数的に増加する。この知見を用いてセル電圧の振動現象を説明すると次のようになる。CO の吸着により急激にアノード過電圧が増大すると、さらに急激に（指数関数的に）CO 酸化電流が増大する。その結果、CO の被覆率が著しく低下、つまり触媒表面のクリーニングが起こるために、セル電圧が一気に

回復する。

この文献には、電気化学的な CO 酸化の速度定数を 1 桁から 2 桁増大することができれば、CO の被覆率が減少し、PEFC のアノード特性（水素酸化特性）が大きく改善されることが示されている。CO 電気化学的酸化の速度定数は、セル温度を上げたり、高性能な Pt-Ru 触媒を用いることによって増大できる。我々の実験でもセル温度が高い（80℃ 以上）場合や他の改良された Pt-Ru 触媒を用いた場合などでは、セル電圧の振動は発生しなかった。このように CO 酸化速度定数を増大させることによって、触媒表面の CO 被覆率の増大が抑えることができる。その結果、アノード電位がしきい値まで増大しないため、セル電圧が振動しなくなると考えられる。

このような電気化学的な振動現象は、他の系でもしばしば観測される⁷⁾。例えば、白金電極上でのメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸などの酸化反応がその一例である^{8,9)}。ギ酸の酸化反応の場合を考えると、ギ酸はまず白金表面上で解離吸着して、CO₂ に酸化される（主反応）。しかし、副反応によって吸着 CO が生成するため、この CO の酸化と吸着が繰り返され、電位の振動が生じると理解されている。このように、白金電極を用いた場合、反応中間体として CO がかわる系では、電気化学的な振動現象が起こりやすいと考えられる¹⁰⁾。

セル電圧が振動している場合には、燃料に含まれる高濃度の CO を 100 ppm レベルまで電気化学的に酸化除去できることが示された（Fig. 8）。酸化電流効率が現状では、数%レベルと低い。しかし、電圧の振動を制御したり、流路や電極の改良によって、CO を電気化学的に効率良く酸化除去する方法として利用できると期待される。

5 結 論

分割セルを用いた CO 被毒試験を行なった結果、以下のことが明らかとなった。

1. CO 被毒は、アノードの上流側から始まり、下流側へと進行する。
2. CO 被毒によってセル電圧が振動しているとき、セル面内の電流密度分布、つまり CO 被毒の分布もセル電圧と同期して振動する。
3. CO 濃度が高くなるほど、セル電圧と電流密度の振動は速くなる。
4. CO はアノードで酸化消費されるため、燃料入口よりも燃料出口で CO 濃度が低下する。特に、セル電圧が振動している状態で CO 濃度が大きく低下する。

分割セルは燃料電池電極面内の電流密度分布（反応分布）を計測する上で、簡易で有効な手段である。このセルを用いることによって、CO 被毒時のアノードでの電流密度分布を観測することができるようになった。その結果、従来、改質ガス上流部の CO 濃度のよりも、下流部の CO 濃度の方が高いと考えられてきたが、本実験によって、むしろ上流部の方が CO 濃度が高いことが明らかとなった。この結果は、PEFC の単セルおよびスタックの CO 被毒対策を施す上で重要な知見といえる。

本研究は、NEDO（新エネルギー産業技術総合開発機構）からの委託を受けて実施したものである。

Fig. 12 Schematic illustration of the anode surface during the oscillation of the cell voltage, (a) at the initial stage of CO poisoning at a PEFC anode, (b) just before recovering the cell voltage, (c) at the recovering the cell voltage.

文 献

- 1) M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 275 (1975).
- 2) T. R. Ralph, G. A. Hards, D. Thompsett, and J. M. Gascoyne, Fuel Cell Semin. Ext. Abstr., p.199 (1994).
- 3) V. M. Schmidt, R. Ianiello, H. F. Oetgen, H. Reger, U. Stimming, and F. Trila, Proton Conducting Membrane Fuel Cells I (Eds. S. Gottesfeld, G. Halpert, and G. Landgrebe), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.1 (1995).
- 4) M. Iwase and S. Kawatsu, Conducting Membrane Fuel Cells I (Eds. S. Gottesfeld, G. Halpert, and G. Landgrebe), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 12 (1995).
- 5) 光田憲朗, 村橋俊明, 松本正昭, 宇佐美一雄, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **61**, 1175 (1993).
- 6) T. Springer, T. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, Proc. of Symp. on "Electrode Material and Processes for Energy Conversion," ECS Meeting in Montreal, Canada p.15 (1997).
- 7) 中戸義禮, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **66**, 234 (1998).
- 8) H. Okamoto, N. Tanaka, and M. Naito, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 432 (1995).
- 9) F. N. Albahadily and A. Kira, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1021 (1996).
- 10) D. Chu, S. Gilman, and L. Jarvis, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1685 (1996).