

特別賞

PEFC スタックにおける特性診断法の確立および
劣化挙動の把握

大阪府立大学工業高等専門学校 専攻科
総合工学システム専攻 機械工学コース2年

松本 侑也

1. 序 論

1-1. 研究背景

東日本大震災で原子力発電の安全性に疑念が生じ、世界の動向としては原子力発電を縮小する方向にある。これにあいまって化石燃料の使用が増加する中、より一層の有効利用が求められている。その中で最も有望視されているのが燃料電池である。燃料電池は発電時にCO₂を排出せず、既存の発電システムと異なり化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため高効率である。

燃料電池は作動温度や電解質の種類によって、その規模や用途が決定される。主な燃料電池の種類とその特徴をまとめたものを表1.1に示す。この中でも、固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)は、低温で動作が可能であるため材料の選択肢が多いことや、電解質が薄い膜であり小型化が容易という特徴を持っている。

2009年には家庭用コージェネレーションシステム「ENE-FARM」が販売され、2014年12月にはトヨタ自動車から燃料電池自動車(FCV)「MIRAI」の販売が開始された。さらに、2020年に開催される東京オリンピックでは、選手村や会場への輸送手段として燃料電池自動車および燃料電池バスの利用を予定しており、水素ステーションを都内に35カ所整備し、燃料電池車を6000台普及させるという目標を掲げている。以上より、PEFCへの社会からの需要が高まっていくことは明確である。

表 1.1 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)	固体電解質形 (SOFC)
燃料	水素	水素	水素, LPG, 石炭 等	都市ガス, LPG 等
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 (安定化ジルコニア)
導電イオン	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ⁻
触媒	白金系	白金系	不要	不要
作動温度	常温～約90℃	約200℃	約650℃	約1000℃
発電出力 (発電効率)	～数十 kW (35～40%)	～数千 kW (35～42%)	数百 kW～数 MW (45～60%)	数 kW～数十 MW (45～65%)
用途	家庭用, 自動車用, 携帯バッテリー用	業務用, 工業用	工業用	家庭用, 業務用, 工業用

1-2. 固体高分子形燃料電池(PEFC)とは

PEFCの構成と発電原理を図1.1に示す。PEFC単セルは、ガス流路が彫られたセパレータと、膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)により構成される。MEAは絶縁性である電解質膜、燃料および酸化剤の化学反応を促す触媒層、およびガスを電極全体へ均一に供給するための多孔質構造をもつガス拡散層(GDL: Gas Diffusion Layer)を熱圧着することで構成される。PEFCを実際にFCVなどに用いる場合は、単セルを何層にも積み重ねたスタックとして、必要な出力電圧を取り出す。

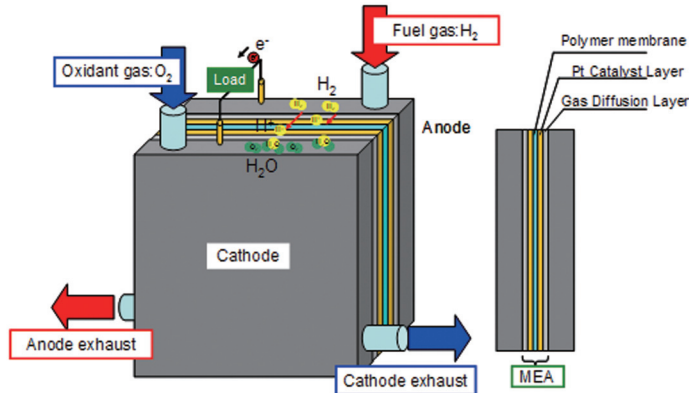
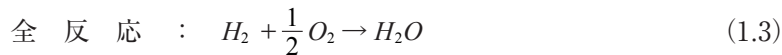
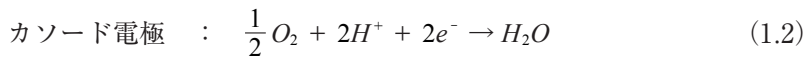
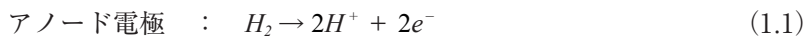


図1.1 PEFCの構成と発電原理

PEFCはカソード電極に酸化剤 (Air)、アノード電極に燃料 (H_2) を供給し、発電を行う。反応式は、以下の式(1.1)(1.2)(1.3)で表される。式よりわかるように、発電に伴う基本生成物は水のみであることから、クリーンエネルギーと称される。



1-3. 研究目的

燃料電池を世界に普及させ、水素社会を実現させるためには、水素ステーションなどのインフラ整備の充実や、燃料電池関連商品のコストダウンを図ることも大切であるが、世の中に出た商品に対し簡単に状態を把握するためのメンテナンス機器の開発も重要となってくる。現在、燃料電池の劣化診断は、交流インピーダンス法を用いることが主流となっているが、解析に大量の時間を要することに加え、装置価格が非常に高価であるという理由から、FCVなどに搭載するメンテナンス機器としては不向きである。そこで本研究では、2003年より鶴賀電機株式会社と共に、電流遮断法を用いた新たな劣化診断システムについての研究を続けてきた。本手法は電流遮断にともなうPEFCの過渡応答を測定し解析するという単純な原理のため、装置は安価であり、瞬時に測定が可能となっている。そのため、定期診断が容易に可能となり、劣化を初期段階で発見することができる。これまでの研究により、PEFC単セル用特性診断器である356TDの開発と、その解析方法を確立した^[1]。そこで本研究では、本診断法のPEFCスタックへの適用性を確認すると共に、メンテナンス機器としてスタックを構成する数百枚のセルから瞬時に劣化セルを発見し、その劣化要因も診断できるシステムを構築することを目的とする。また、スタック特有の劣化要因の挙動を把握・解明することで、劣化の生じにくいスタック構造の提案も行う。

2. 燃料電池特性診断法

2-1. PEFC の I-V 特性と3種類の分極

燃料電池は図2.1に示すような電流 - 電圧 (I-V) 特性で評価され、この I-V 特性には3種類の分極(活性化分極・抵抗分極・拡散分極)をもつことが知られている^[2]。活性化分極は水素の電離や水の生成などの化学反応に伴う活性化エネルギーに起因し、抵抗分極はセパレータや電解質膜の電気抵抗に起因する。拡散分極は生成水の増加や分圧の低下による反応場への供給ガス拡散不良によるものである。I-V 特性を測定するだけでは各分極の大きさを定量的に知ることができず、運転中のPEFC内部の状態を知ることができないため、交流インピーダンス法や電流遮断法を用いて診断を行う必要がある。

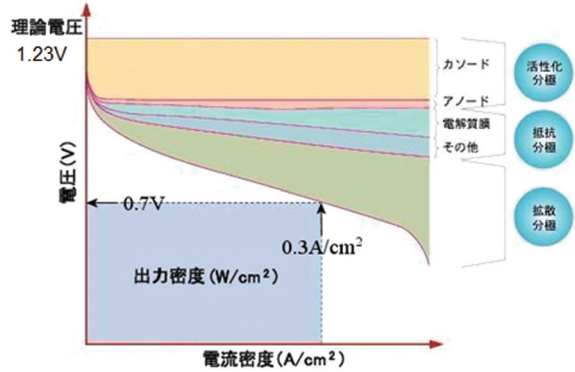


図2.1 PEFC の I-V 特性と分極特性

2-2. PEFC の等価回路

PEFC は一般的に図2.2(a)のような等価回路で表される。本研究室では、研究当初は図2.2 (b)に示すようにアノード、カソード、電解質にそれぞれ対応したRC回路を用いていた。しかし、多くの燃料電池開発者から、実際のPEFCシステムではアノード側の問題が生じることほとんどないと意見を反映させて図2.2(a)の様な等価回路を用いてカソードと電解質に関する分極のみを診断するように変更した^[3]。

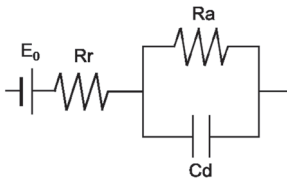


図2.2 (a) PEFC の等価回路

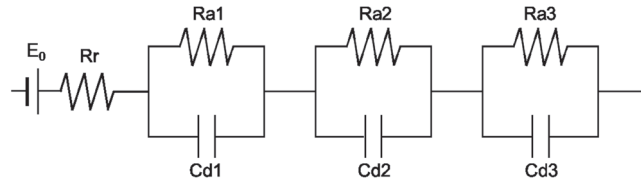


図2.2 (b) 研究当初に用いていた PEFC の等価回路

2-3. 交流インピーダンス法

交流インピーダンス法は、燃料電池へ様々な周波数の交流電流を周波数応答解析装置 (FRA : Frequency Response Analyzer) により直流の負荷電流へ重ね、等価回路からインピーダンスの周波数応答を解析し、各素子の大きさを決める方法である。その診断精度は非常に良いが、装置が高価であることに加え、極めて低周波まで測定を行うために、解析に時間がかかってしまうというデメリットもある。

2-4. 電流遮断法

電流遮断法は一般的に、負荷電流を瞬間的に遮断してその過渡応答を解析することで、抵抗分極の大きさを知ることができる測定法である。本研究では、PEFCの等価回路から式(2.1)を導出し、取得した過渡応答を Fitting することで、各パラメータを求める手法を開発した。

$$V_{\text{out}}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{1}{t_1} t\right) + y_0 \quad (2.1)$$

ここで、 t は電流遮断からの経過時間、 y_0 は閉回路電圧を表しており、 A_1 は活性化分極、 t_1 は拡散分極の大きさをそれぞれ表している。また、電流遮断後 $30\mu\text{s}$ 程度の領域において、抵抗分極による急激な電圧上昇が生じる。そこで本研究では、パラメータ ΔV を抵抗分極に起因したパラメータとして式(2.2)のように定義する。また、抵抗分極による電圧降下が十分に含まれるように、電流遮断後から $40\mu\text{s}$ までの間の電圧降下を抵抗分極として定義している。

$$\Delta V = V_{\text{out}}(0) - V_{\text{out}}(40\mu\text{s}) \quad (2.2)$$

本研究では上記の ΔV パラメータ、 A_1 パラメータおよび t_1 パラメータを用いて、各分極を定量評価するといった手法での劣化診断を行っている。さらに、過去の研究において単一セルを様々な条件下で運転し、本手法による劣化診断を行ってきた結果、 ΔV パラメータは抵抗分極、 A_1 パラメータは活性化分極、 t_1 パラメータは拡散分極の値を表したものであることが明らかになっている^[1]。

3. 評価装置および PEFC 小型スタック

3-1. 評価装置と機器構成

評価装置の構成図を図3.1に示す。酸化剤(Air)および燃料(H_2)は、マスフローコントローラにより流量を制御され、水中気泡式加湿器を介して加湿されてPEFCへ供給される。PEFCスタックのセル温度は、ポンプによりセパレータの専用流路に温水を供給することで制御される。また、負荷電流の印加および遮断は、本研究室が開発した小型スタック特性診断装置「356TD」で行い、同時に過渡応答の取得も行う。356TDの外観図を図3.2に、システム概略図を図3.3にそれぞれ示す。測定対象となるPEFCに356TDを接続し、取得した過渡応答をPCへ転送し解析を行う。

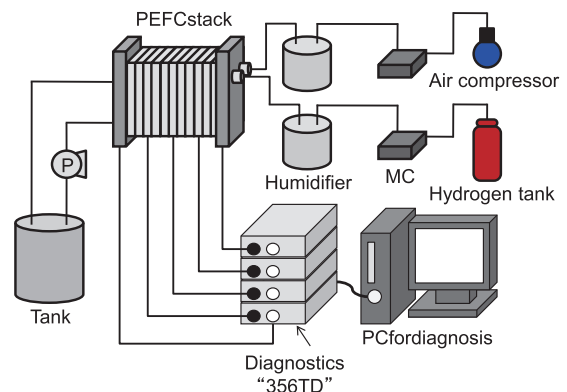


図3.1 評価装置の構成図



図3.2 356TDの外観図

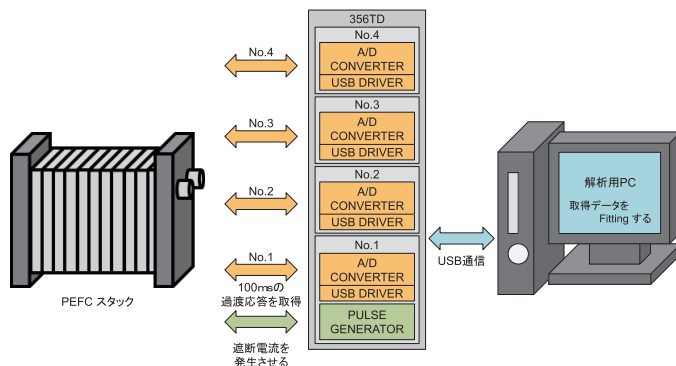


図3.3 356TDのシステム概略図

3-2. PEFC 小型スタック

本診断法を適用するCHEMIX製のPEFC小型スタックの外観図を図3.4に、ガス流路の概略図を図3.5にそれぞれ示す。電極面積は 12cm^2 の4セルスタックである。内部マニホールドを有しており、各セパレータの流路はシングルサーペンタイン形状で構成されている。また、電池温度を維持するための専用流路を有しており、温水または冷却水を循環させることで温度を制御することができる。



図3.4 スタックの外観図

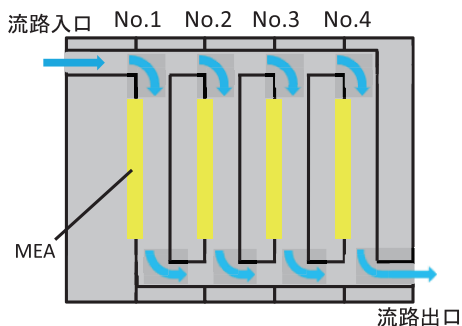


図3.5 ガス流路概略図

4. 実験条件および結果・考察

実験を行う際の基準となる PEFC スタック標準運転条件を表4.1に示す。燃料利用率を70%、酸化剤利用率を40%とし、標準電流密度を $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ とした。さらに、セル温度および加湿器の温度はそれぞれ 80°C で運転した。

表4.1 PEFC スタックの標準運転条件

Operating Conditions	
	Standard
Fuel Utilization	70 %
Air Utilization	40 %
Standard Current Density	$0.3\text{ A}/\text{cm}^2$
Cell Temperature	80°C
Humidifier Temperature (AN)	80°C
Humidifier Temperature (CA)	80°C

4-1. 劣化セル探索実験

4-1-1. 実験条件

本診断法のスタックへの有効性を検証するために、4セルスタックの内1セルだけ劣化させたMEAを充填し、標準運転条件にて診断を行う。また、劣化MEAの位置を特定できるかを検証する。

4-1-2. 結果・考察

劣化MEAをセル1に充填した際の診断パラメータを図4.1に、劣化MEAをセル2に充填した際の診断パラメータを図4.2にそれぞれ示す。 y_0 パラメータより、劣化MEAを充填したセルの電圧は他のセルより低いと共に、 A_1 パラメータも電流密度の増加に伴って大きくなっている。これより、セル1に充填されたMEAは他のMEAに比べ、触媒層や高分子膜の劣化により、水素の電離や反応水の生成の際に必要な活性化エネルギーが増大していると考えられる。また、劣化セル位置を変更した図4.2においても、同様の結果が得られたため、本診断法はPEFCスタックに充填された劣化MEAの位置を特定することができたといえる。

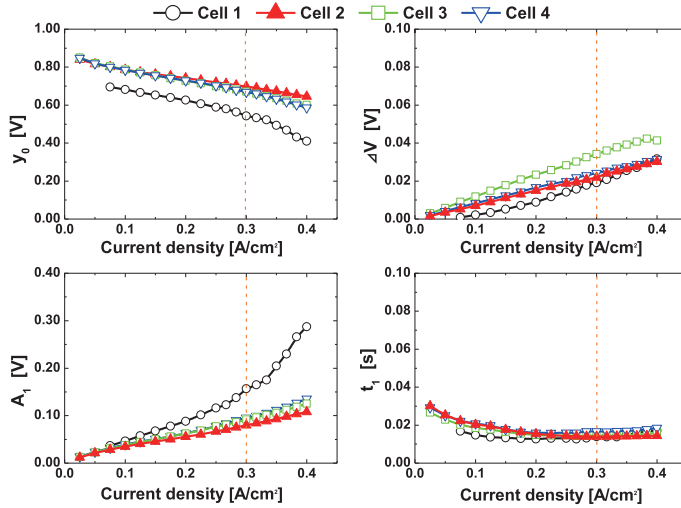


図4.1 劣化 MEA をセル1に充填した際の診断パラメータ

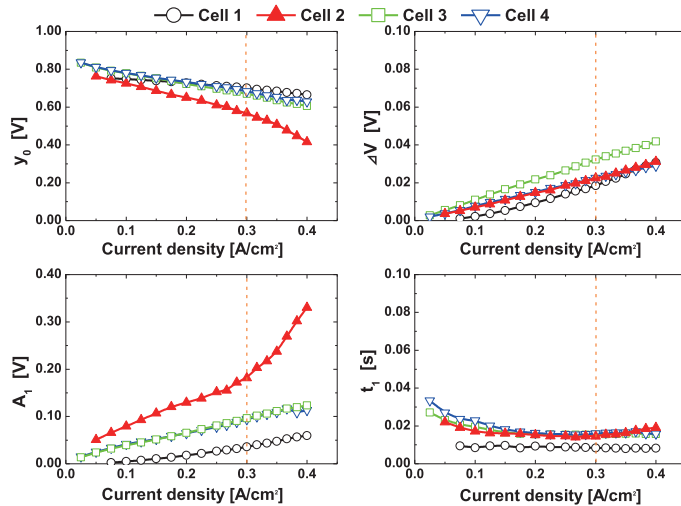


図4.2 劣化 MEA をセル2に充填した際の診断パラメータ

4-2. ユニット診断

4-2-1. 実験条件

現方法で数百セルからなるスタックに対して1セルずつ診断を行うと非常に時間がかかる。そこで、診断器1台で複数セルを1つのユニットとし、同時に診断することができるかを検証する。3セルスタックの各セルに356TDを接続し、残る1台をスタックの両端に接続することでスタック全体の過渡応答も取得し、解析を行う。また、劣化MEAの有無による性能差を診断することができるかを検証する。なお、運転条件は標準運転条件とする。

4-2-2. 結果・考察

劣化MEAを充填していない3セルスタック(以降、ユニット1と呼ぶ)の診断パラメータを図4.3に、劣化MEAを充填した3セルスタック(以降、ユニット2と呼ぶ)の診断パラメータを図4.4にそれぞれ示す。さらに、各ユニットの診断パラメータの比較を図4.5に示す。図4.3より、ユニット1の各セルの性能はほぼ同等であった。また、各セルの y_0 、 A_1 、 ΔV パラメータを足し合わせた結果とユニット1の各パラメータ値は、ほぼ一致していることから、3セル同時のユニット診断は可能であることがわかった。なお、 ΔV パラメータは、集電板を有するエンドプレートのもつ電気抵抗も加味されているので、各セルの合計より少し高い値となっていることも、現実と一致している。一方、ユニット2では劣化MEAがセル3に組み込まれていることが確認できる。また、スタック全体を接続した際のパラメータは、

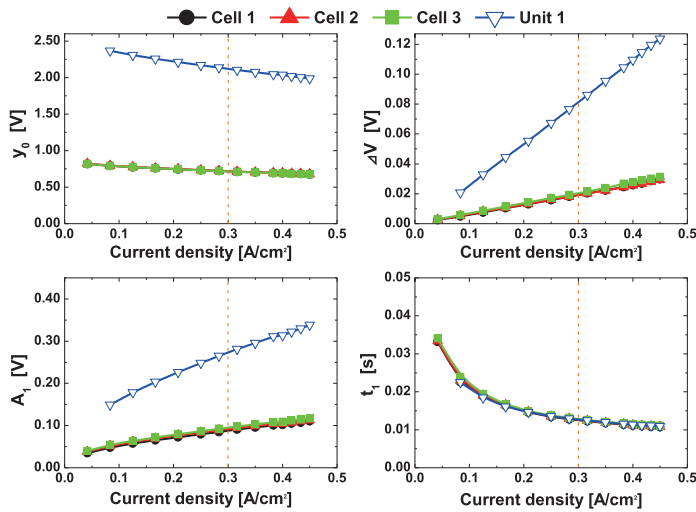


図4.3 3セルスタック(ユニット1：劣化MEA無し)の診断パラメータ

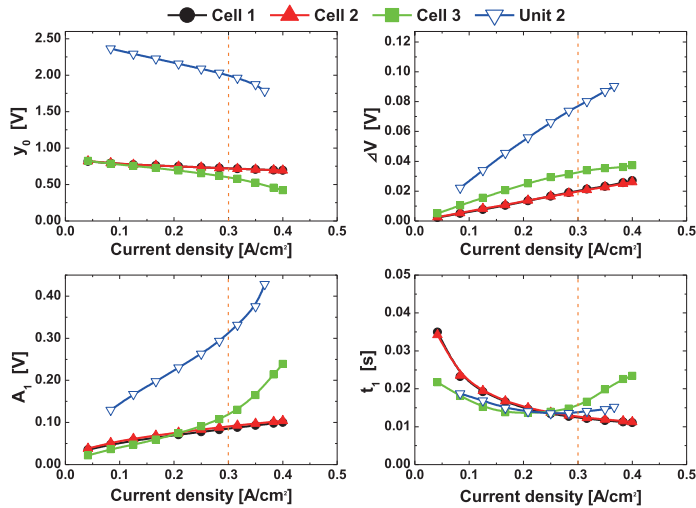


図4.4 3セルスタック(ユニット2：劣化MEA有り)の診断パラメータ

ユニット1と同様の傾向がみられた。図4.5より、各ユニットの診断結果を比較すると、ユニット2の y_0 はユニット1に比べて低く、 A_1 パラメータは大きいため、ユニット2に性能の低いセルが存在していることが容易に診断できる。以上より、本診断器は複数セルを1ユニットとして診断することができ、劣化MEAの有無による性能差も診断可能であることから、大型スタックに対して、診断時間の大幅な短縮が可能であるといえる。

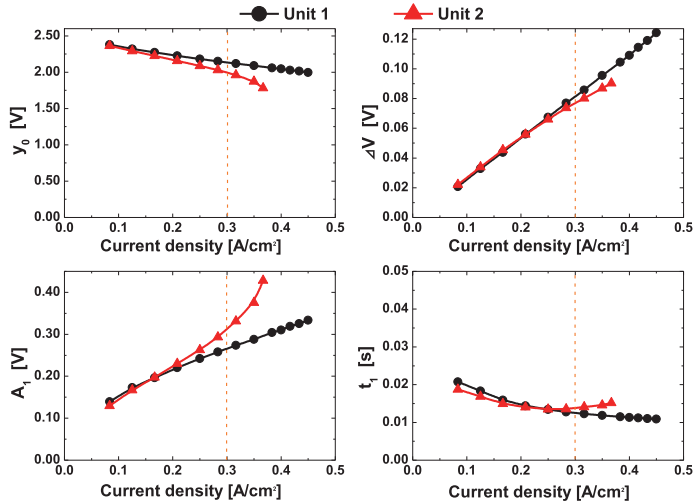


図4.5 各ユニットの診断パラメータの比較

4-3. 常温無加湿運転・酸化剤利用率特性の診断(抵抗分極・拡散分極への影響の診断)

4-3-1. 実験条件

一般的に、電解質膜は乾燥状態にあるとき、電気抵抗の上昇はもちろん、プロトンの経路部分の収縮によるプロトン導電性の低下がみられる。そのため、通常は十分な湿潤状態においてPEFCの運転は行われる。そこで、表4.2に示すように温度制御および供給ガスの加湿を一切行わない常温無加湿運転条件にて診断を行い、標準運転条件での診断結果と比較することで、乾燥による抵抗分極への影響を検証する。また、標準電流密度となる $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ にて、酸化剤(空気)の利用率を上昇させ、ガスの拡散性を示す拡散分極への影響を検証する。

表4.2 標準および常温無加湿運転条件

Operating Conditions		
	Standard	w/o heating/humidifying
Fuel Utilization		70 %
Air Utilization		40 %
Standard Current Density		$0.3\text{ A}/\text{cm}^2$
Cell Temperature	80 °C	About 26 – 57 °C
Humidifier Temperature (AN)	80 °C	Not use
Humidifier Temperature (CA)	80 °C	Not use

4-3-2. 結果・考察

常温無加湿運転条件と標準運転条件における診断パラメータを図4.6に、酸化剤利用率特性の診断パラメータを図5.7にそれぞれ示す。この時、中実プロットは標準条件でのパラメータを、白抜プロットは常温無加湿でのパラメータをそれぞれ示す。

図4.6より、常温無加湿で運転した際に、電流密度が $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ を超えた辺りで、 ΔV と A_1 が上昇し、 t_1 が減少している。これは、MEAの乾燥による電解質膜のプロトン伝導性の低下と活性化エネルギーの増加およびプラギングやフラッディングがないことによるガス拡散性の向上によるものだと考える。

さらに、図4.7より全ての実験条件において利用率が90%を超えた辺りでNo.4セルの A_1 および t_1 パラメータが急激に増大しており、No.1セルのパラメータが最も小さくなっている。

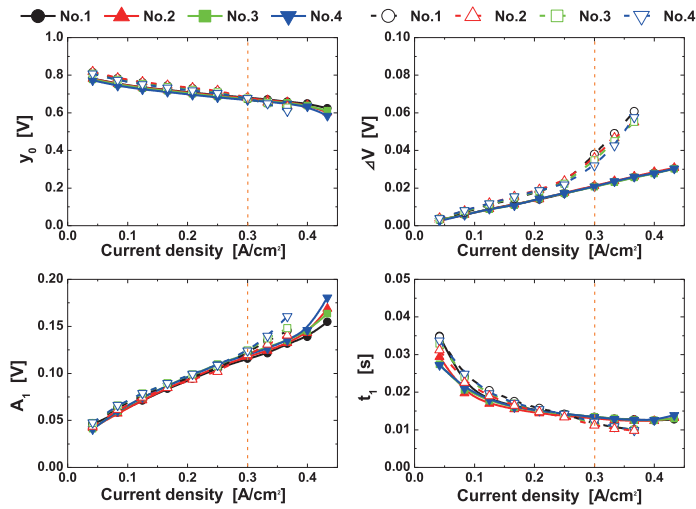


図4.6 標準条件および常温無加湿での診断パラメータ

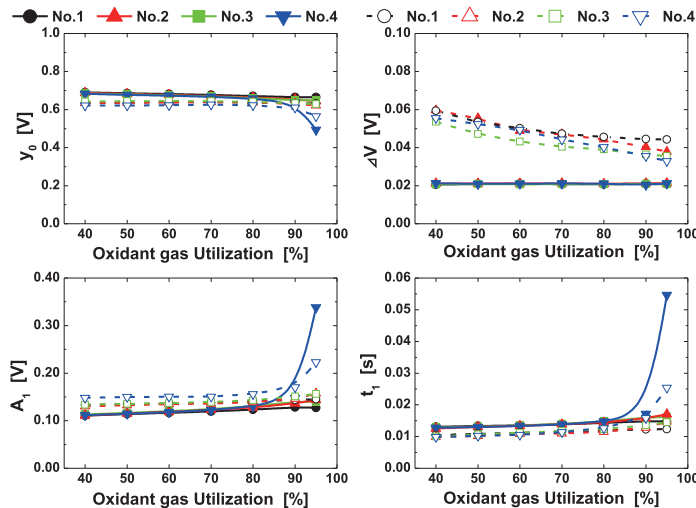


図4.7 標準条件および常温無加湿での酸化剤利用率特性

これより、ガス供給の入口に近い No.1セルには十分に供給されているが、ガス出口付近の No.4セルへの供給ガスが不足していることがわかる。これより、スタックのセル位置におけるガス供給量のばらつきが生じていることが診断できたといえる。

4-4. スタック内部の温度差による各分極への影響の検証

4-4-1. 実験条件

PEFC スタックには反応熱が中心部に集中することでスタック端部との温度差が生じるといったスタック特有の問題がある。4セルスタックの常温無加湿運転時における各セルの温度分布を図4.8に示す。本図より、厚みが約5cmの小型スタックでさえ、電流密度が大きくなると最大5℃の温度差が生じていることがわかる。つまり、大規模なスタックになればさらに大きな温度差が生じる可能性は十分にあると考える。そこで、電池温度の違いが各分極にどのような影響を及ぼすかを検証するため、表4.3に示すように電池温度を80・60・40℃と変更し、大型スタック内の高温領域から低温領域を模擬して診断をおこなった。

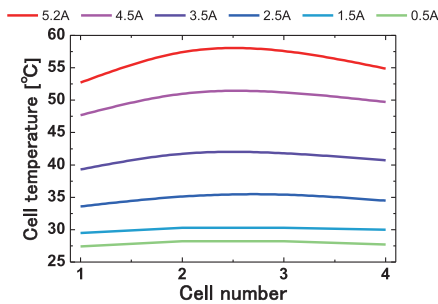


図4.8 4セルスタック内温度分布

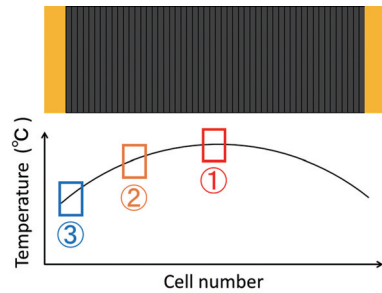


図4.9 大型スタック内温度分布概略図

表4.3 各種運転条件

Operating Conditions			
	Cell Temperature [°C]	Humidifier Temperature [°C]	R.H. [%]
①	80	80	100
②	60	80	224.9
③	40	80	571.3

4-4-2. 結果・考察

各温度領域における診断パラメータを図4.10に示す。本図より、条件① ($T_c = 80^\circ\text{C}$) および② ($T_c = 60^\circ\text{C}$) で運転した際の診断パラメータには大きな差はないことがわかる。しかし、条件③ ($T_c = 40^\circ\text{C}$) では、高電流密度領域になるにつれ、 y_0 は他よりも小さくなるとともに A_1 は大きくふるまっている。つまり、電池温度が低温になるにつれて、化学反応の際の活性化エネルギーが増大することによる活性化分極の増加を確認した。この結果より、本診断法は、セルの運転温度による活性化分極への影響を診断することができたといえる。

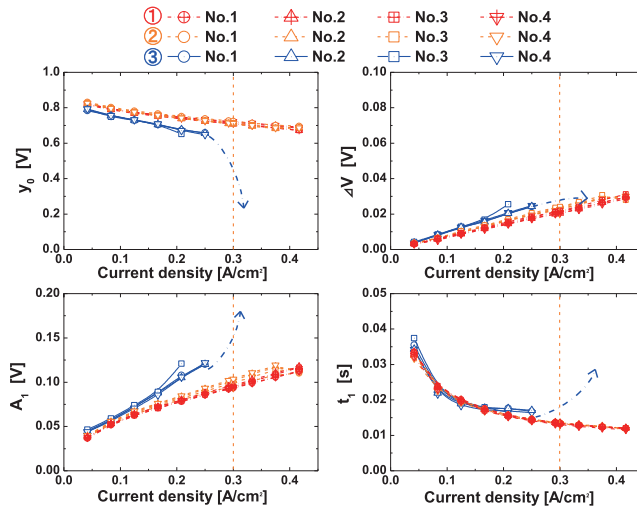


図4.10 各条件における診断パラメータ

4-5. 実機スタック内セル位置における各分極への影響の検証

4-5-1. 実験条件

一般的に、実機スタックにはスタック温度の過大な上昇を抑えるため数十セル毎に一枚の冷却板が組み込まれている。冷却板付近のセルは、温度が低下するためセル内部の相対湿度が上昇し、フラディングやプラグイングが生じる可能性が高くなる。そこで、各温度領域にて電流密度を $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ の下、発電を行い、供給ガスの湿度を変更し、実機スタック内の各場所を模擬して診断を行う。それにより、セル温度とセル内部の相対湿度の組み合わせによる各分極への影響を検証し、スタック内のセル位置と各分極との関係を解明する。

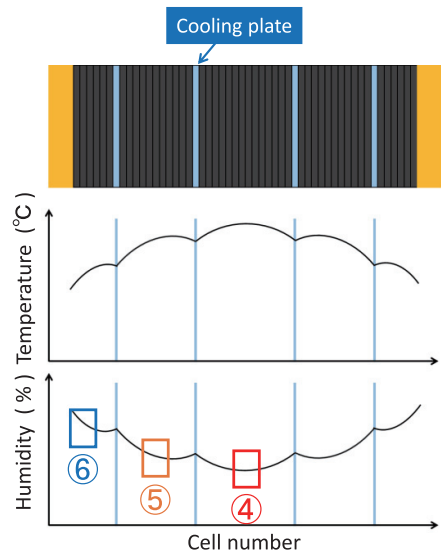


図4.11 実機スタック内温度分布概略図

表4.4 各種運転条件

Operating Conditions			
	Cell Temperature [°C]	Humidifier Temperature [°C]	R.H. [%]
④	80	50-80	28-120
⑤	60	40-80	39-225
⑥	40	26-70	47-386

4-5-2. 結果・考察

図4.12に条件④(スタック中央部)、図4.13に条件⑤(中間部)、図4.14に条件⑥(エンドセル部)を模擬した際の診断パラメータをそれぞれ示す。ここで、グラフの横軸は、水の振舞いを明確にするため、スタック内部の相対湿度で整理した。図4.12では、スタック中央部でよく見られる高温かつ低湿度の領域を示しており、湿度が低下するにつれて ΔV および A_1 は急激に増加していることがわかる。これは、高分子膜の乾燥による抵抗の増加およびプロトン伝導性の低下によるものだと考える。また、湿度の低下により、フラッディングやプラギングの影響がないため供給ガスの拡散性が向上し、 t_1 は減少したものと考える。さらに、スタック中間部である図4.13においても同様の傾向を示しているが、エンドセル部である図4.14においてはセル温度が低いため、相対湿度が元々低く、膜と供給ガス間の湿度差がないため、膜が保有している水分の蒸発が抑えられ、抵抗分極が抑制されたと考える。しかし、各条件において湿度が100%に近づくと各パラメータの値はほとんど同じ大きさにふるまっている。これより、PEFCの性能はその運転温度よりも、MEA温度と供給ガス温度による蒸気分圧の差に大きく依存するといえる。すなわち、電池温度が高いと蒸気分圧が高くなり膜中の水分が蒸発しやすくなるが、供給ガスが同じ温度であれば同じ分圧となるため、水の移動は生じない。しかし、供給ガス温度が低くなると蒸気分圧が低くなって水分は膜からガス側へ移動することで膜乾燥が促進され、抵抗分極が大きくなる。逆に供給ガ

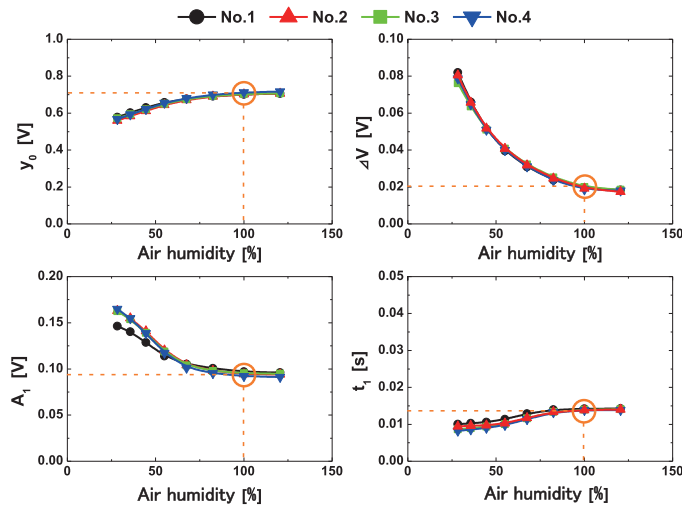


図4.12 条件④における診断パラメータ

ス温度が高い場合は、ガス側から膜側へ水分移動が生じ、フラッディングを引き起こすことで拡散分極が大きくなると考える。以上のことから、高温かつ低湿度の状態にて運転した時が最も性能が低く、供給ガスを十分に加湿する必要があるといえる。

さらに、酸化剤利用率特性を診断した際に、我々が使用しているスタックにはガス供給量のバラつきの存在を確認しており、過度に加湿されたガスが供給口に最も近いセル1へより多く供給されたことにより、セル1にてフラッディングやプラギングが生じたと考える。そこで、ガス供給口に近いセルへのガス流路の径を小さくすることにより、流速を上げフラッディングの生じ辛い構造を提案することができると考える。

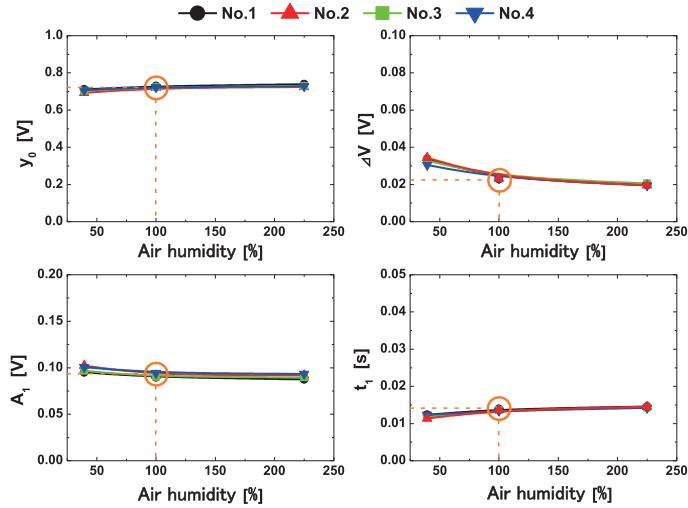


図4.13 条件⑤における診断パラメータ

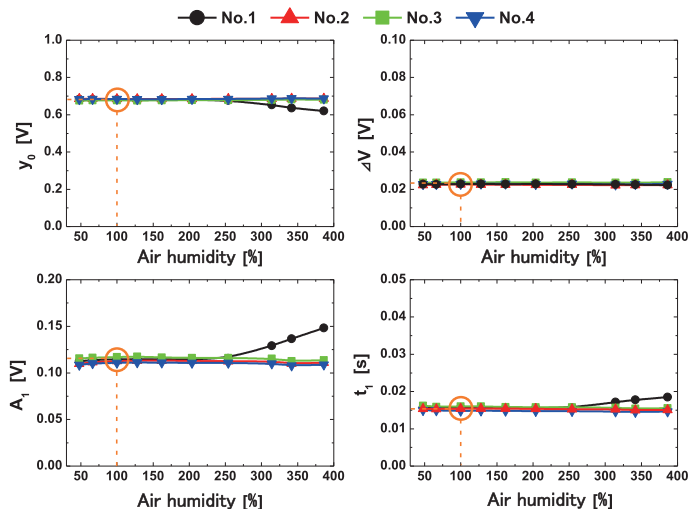


図4.14 条件⑥における診断パラメータ

5. 結 論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 本診断法を用いることで PEFC スタックに充填された劣化 MEA の位置を特定することができた
- (2) 本診断器は複数のセルを同時に診断することが可能であることから、まずは数10セルごとのユニットでスタック内を大きく診断し、異常のあるユニットのみ各セルの診断を行う事で、診断時間の大幅な短縮が可能といえる
- (3) PEFC スタックにおいても膜の乾燥による抵抗分極の増加を確認できた
- (4) スタックのセル位置におけるガス供給量のばらつきを確認できた
- (5) セル温度による活性化分極への影響を診断することができた
- (6) 電池性能は MEA 温度と供給ガス温度に基づく蒸気分圧の差に依存することが分かった。これにより、供給ガス温度および湿度を制御することで劣化を抑制する事ができることがわかった
- (7) ガス供給口以最も近いセルは、最も多くガスが供給される傾向がある為、ガス流路の径を小さくすることにより、流速を上げフラッディングの生じ辛い構造を提案することができる

将来の展望

燃料電池自動車 (FCV) や ENE-FARM 用のメンテナンス機器として本診断器を提案することで、劣化を未然に防ぎ長寿命化を図ることで、水素社会化を促進させうる可能性が十分にあると考える。

参考文献

- [1] C Isami, K Sugiura, A Daigo and T Murakami, Improvement of PEFC Diagnostics for Elucidation of Degradation Factor in the Same Electrode, ECS Transactions - 2012 Fuel Cell Seminar & Exposition, Vol.42, pp.171-178, (2012)
- [2] 竹原善一郎, 『電池 - その科学と材料』, 大日本図書, p128(1988)。
- [3] M Imamura, K Sugiura, M Yamauchi, A Daigo and T Murakami, Development of PEFC performance diagnostics using Current Interruption Method, 2010 Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, TX, USA, Poster : PEMFC, DMFC, PAFC 22 Imamura, LRD25b-48, (2010.10)