

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04102

研究課題名(和文)電気化学インピーダンス法による燃料電池の水素リーク計測

研究課題名(英文) Measurement of hydrogen leak in fuel cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy

研究代表者

江口 美佳 (EGUCHI, Mika)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：40302327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃料電池セルに既知の並列抵抗を接続することで、電圧急増を抑制しながら、電気化学インピーダンス分光(EIS)法によるガスクロスオーバー測定を試みた。

アノードには純水素を流し、カソード側への水素リークを模擬するため、カソードには窒素に少量の水素を混合したガスを流した。カソード流量を変えて水素リーク量を調節しながらインピーダンスを測定した。印加電流を変えてインピーダンスが急変する電流を求めることで、水素リーク量を求めることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学インピーダンス(EIS)法は、周波数を変えてインピーダンスを測定する方法であり、燃料電池セルの特性変化を調べるために使用されてきた。例えば、燃料電池セルの触媒担持量、イオノマーの量、電解質膜厚みなどのセル構成材の状況、加湿運転における乾燥・湿潤状態、酸素供給不足状況、COやNH₃などによる被毒状況など様々な測定に用いられる。

しかし、測定中に電圧急増が起こるため、水素欠乏状況や水素リークの測定には利用されていなかった。これらは、燃料電池セルに致命的損傷を与える現象であり、必須の診断項目である。これらをEIS法でも測定可能にすることが本研究の課題である。

研究成果の概要(英文)： We attempted gas crossover measurement by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method while suppressing the voltage surge by connecting a known parallel resistor to the fuel cell.

Hydrogen was flowed through the anode, and a gas in which a small amount of hydrogen was mixed with nitrogen was flowed through the cathode in order to simulate a hydrogen leak to the cathode side. Impedance was measured while adjusting the amount of hydrogen leakage by changing the cathode flow rate. The amount of hydrogen leakage could be obtained by finding the current whose impedance suddenly changes by changing the applied current.

研究分野：電気化学

キーワード：固体高分子形燃料電池 水素クロスオーバー 電気化学インピーダンス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

EIS法 (Electrochemical impedance spectroscopy) は、周波数を変えてインピーダンスを測定する方法であり、燃料電池セルの特性変化を調べるために使用されてきた。測定データを解析することにより、燃料電池セルの触媒担持量、イオノマーの量、電解質膜厚みなどのセル構成材の状況、加湿運転における乾燥・湿潤状態、酸素供給不足状況、CO や NH₃ などによる被毒状況などの測定に利用されてきたが、水素欠乏状況や水素リークの測定には利用されていなかった。燃料電池セルの特性変化を調べるために用いられる CV(cyclic voltammetry)法や LSV(linear sweep voltammetry)法などは、一定の電位走査速度の測定で電気化学的表面積、水素リーク量など単一目的の試験に用いられるのに対し、EIS法は周波数を変えて複素インピーダンスを測るので計測情報量が多く、データを解析することによって、多目的の評価に利用できるのが特徴である。このため、研究室レベルでは、CV法や LSV法が多用されるが、製品レベルの診断では EIS法が好まれる。特に、実機の on-line 計測では、燃料電池に接続した直交変換装置に交流電流を重畳して測定できるので、EIS法は有望な診断技術とされ、数多くの計測回路の特許が出願されている。

EIS法は、周波数を変えてインピーダンスを測定する方法であるから、そのインピーダンス変化が燃料電池セルのどのような物理現象に対応しているかあらかじめ基礎研究で明らかにしておく必要がある。その基礎研究では、EIS法で得られた測定結果を説明できる静電容量 C と抵抗 R の等価回路を用いて、C と R を燃料電池セルの物理量と関係付ける。

水素欠乏状況や水素リークは、燃料電池セルに致命的損傷を与える現象であるから必須の診断項目であり、EIS法でも測定可能にしたい。本研究の第一の課題は、水素欠乏や水素リーク状態でのインピーダンス計測を可能にすることであり、第二の課題は、測定されたインピーダンスとそこで起きている物理現象との対応関係を明らかにし、インピーダンスからの水素リーク量算出を可能にすることである。

2. 研究の目的

本研究の第一の課題は、水素欠乏や水素リーク状態でのインピーダンス計測を可能にすること(測定原理を実証する研究)であり、第二の課題は、測定されたインピーダンスとそこで起きている物理現象との対応関係を明らかにし、インピーダンスからの水素リーク量算出を可能にすること(物理現象解析手法の研究)である。これまで、燃料電池セルが水素欠乏状態に近づくと電圧が急増し EIS法の測定は出来ないとされ実測例はなかった。本研究では、電圧急増を抑制する手段として、燃料電池セルに既知の並列抵抗を接続し、EIS法による測定を可能にする。並列抵抗を接続する方法により、水素欠乏状態でも燃料電池セルのインピーダンス測定が可能になり、これまで、電圧急増の影に隠れて検知できないと思われていた水素リークなどの物理現象が計測可能になると考えられる。燃料電池の特性は、これまで C と R を組み合わせた等価回路によって表現されてきたが、水素リークは C と R だけでは表現できないので、本研究では新たな等価回路を用いて水素リーク現象を解析する手法を開発する。これまで、燃料電池特性解析のため、様々な等価回路が提案されてきたが、水素欠乏状態の現象を解析する等価回路が検討された例はなく独自性の高いものである。

3. 研究の方法

(1)試験セル

電解質膜には 50 μm の Nafion 膜を用いた。セルのアノード及びカソードには 0.3 mgPt cm⁻² の触媒を使用し、電極面積は 25 cm² とした。ガス拡散層には、撥水化したカーボンペーパーを用いた。使用したセパレータは、JARI 標準セルと同じ溝断面 1mm×1mm のものを使用した。

(2)測定条件

水素リーク時のインピーダンス測定

セル温度、アノード加湿器温度を 80 °C とし、カソード加湿器温度を 70 °C とした。アノードには純水素を 200 mL min⁻¹ で流した。カソード側への水素リークを模擬するため、カソードには窒素に少量の水素を混合したガスを流した。測定中にセル電圧が高くなり電極劣化が生じることがないように、セルに 4.7 Ω の並列抵抗を挿入した。水素リーク量を 0.04, 0.2, 0.4, 0.6 mL min⁻¹ となるようにカソード流量を変えてインピーダンスを測定した。インピーダンス測定条件は直流電流を 30 mA, AC 振幅を 1 mA, 測定周波数を 0.01 ~ 100,000 Hz とした。

水素欠乏時のインピーダンス測定

セル温度、アノード加湿器温度を 80 °C とし、カソード加湿器温度を 70 °C とした。アノード側での水素欠乏状態を模擬するため、アノードには窒素に少量の水素を混合したガスを流した。カソードには純空気を 200 mL min⁻¹ で流した。測定中にセル電圧が高くなり電極劣化が生じることがないように、セルに 4.7 Ω の並列抵抗を挿入した。アノード水素量を 0.04, 0.2, 0.4,

0.6 mL min⁻¹ となるようにアノード流量を変えてインピーダンスを測定した。インピーダンス測定条件は直流電流を 30 mA, AC 振幅を 1 mA, 測定周波数を 0.01 ~ 100,000 Hz とした。

4. 研究成果

(1) 水素クロスオーバー

カソードにプロトンがない状態で電流を流し続けるとプロトンを作り出そうとし、電極材料の炭素と水が反応し、電極劣化が起こる。セルに並列抵抗を入れることで余分な電流を抑制しカソードのプロトン不足状態でもインピーダンス測定が可能となる。

水素の電気化学当量をファラデーの法則 (式 4.1) にしたがって求めることができる。

$$\frac{m}{M} = \frac{It}{zF} \quad (4.1)$$

I [A]は直流電流, t [s]は時間, z はイオン価数, $F = 96500$ [C/mol]はファラデー定数, m [kg]は質量, M [g/mol]は分子量を示している。アノードでの反応式からイオン価数が合わせて 2 となるので, 直流電流 30 mA における水素の電気化学当量は以下のように計算できる。

$$m = \frac{0.030 \times 60 \times 22.4}{2 \times 96500}$$

$$m = 0.2 \times 10^{-3} \quad (\text{L})$$

$$m = 0.2 \quad (\text{mL})$$

図 1 に各水素リーク量におけるフィッティング済みの Nyquist 線図を示す。水素リーク量が 0.04, 0.1 mL min⁻¹ は大きな半円の一部であると考えられる。これを考慮すると, 水素リーク量が 0.2 mL min⁻¹ で電荷移動抵抗が小さくなったと言える。0.04, 0.1 mL min⁻¹ において, 流し込んだ水素は電気化学当量以下となるのですべて消費され, プロトンを作ることができない。カソードにプロトンがないので電荷移動抵抗が大きくなったと考えられる。一方で, 水素リーク量 0.2 mL min⁻¹ と 30 mA における電気化学当量は等しいので, 水素が消費されてもなおプロトンが残り, 電荷移動抵抗が低くなったと考えられる。よって, 印加電流を変えてインピーダンスが急変する電流を求めれば, 水素リーク量を求めることができる。

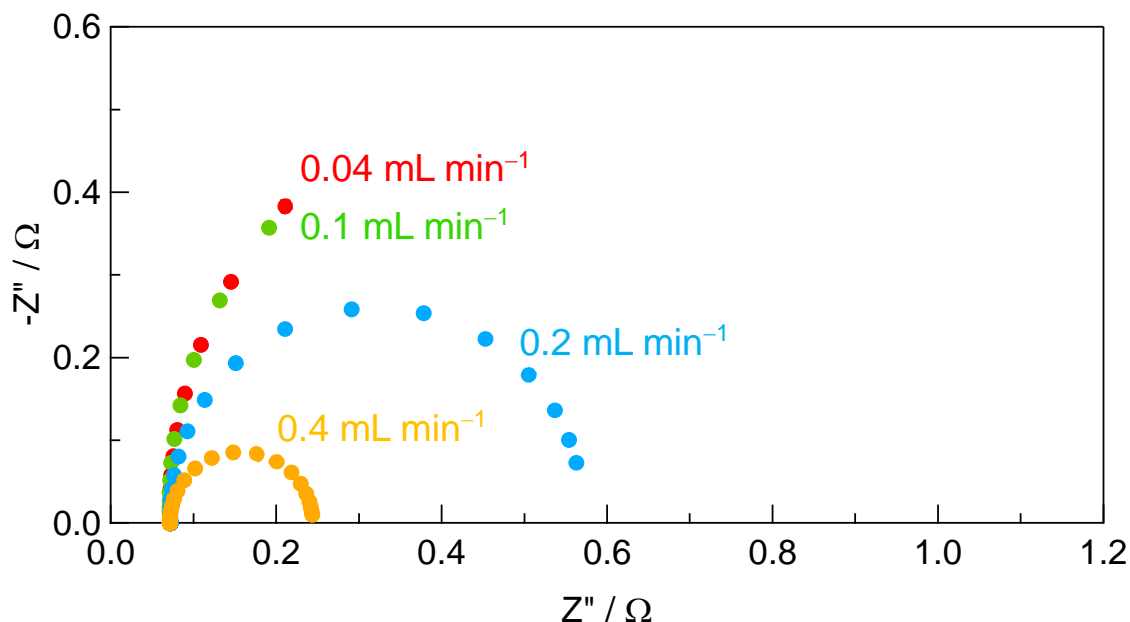


図 1 水素リーク量における Nyquist 線図

(2) 水素欠乏状態

図2に正常状態と水素欠乏状態のフィッティング済みのNyquist線図を示す。正常状態と水素欠乏状態を比較すると、水素欠乏状態では電荷移動抵抗が大きくなった。水素欠乏状態で燃料電池スタックを運転すると、運転時間が経過するにつれ、アノード上流では電流密度が増加するが、下流では供給される水素が減り水素酸化反応による電流が減少するため、電流密度が減少する^[1]。このようなことは単セルにも言えることで、水素欠乏の電荷移動抵抗が大きいという挙動において、アノードガス下流で水素が不足することで、下流の電荷移動抵抗が増加して電流密度が低下すること、および上流に電流密度分布が偏ることの両方によって、セル面内全体としてのアノード反応抵抗が増加していると考えられる。

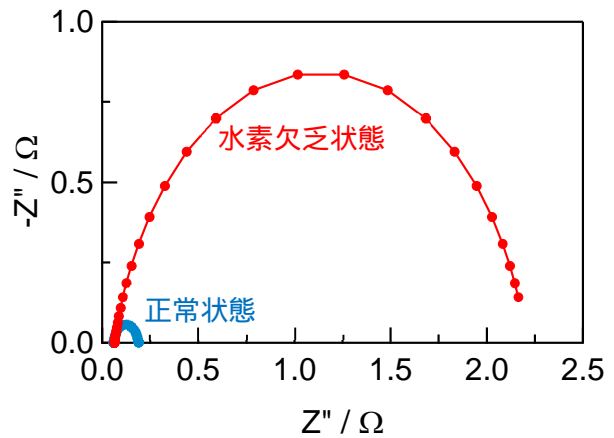


図2 正常状態と水素欠乏状態のNyquist線図

(3) 抵抗の有無・流量変化

図3に並列抵抗の有無と流量変化のNyquist線図を示す。抵抗なしよりも抵抗ありの方が、半円の径が小さく、電荷移動抵抗が小さいと分かる。これは、余分な電流が並列抵抗に流れたためと考えられる。水素欠乏状態で電流を流し続けると、セル電圧は急激に低下し0Vを超えて負電圧となり電極劣化を引き起こす。

また、流量を変えたとき、アノード流量が小さいほど半円の径が小さくなった。アノード流量が小さいほど電圧は小さくなる。電圧と抵抗は比例関係なので、半円が小さくなると考えられ、プロトンになる電位は水素量が小さいほど小さくなるのではと推察できる。本来は、流量が大きいほど水素欠乏状態が緩和されていくので、抵抗が小さくなると思われる。抵抗が大きくなった原因として、膜の乾燥が考えられる。膜が乾燥していると湿潤状態よりイオンが高分子膜へ移動するときのエネルギーが必要になってくる。よって、水素量が多くなるほど抵抗が大きくなったと考えられる。

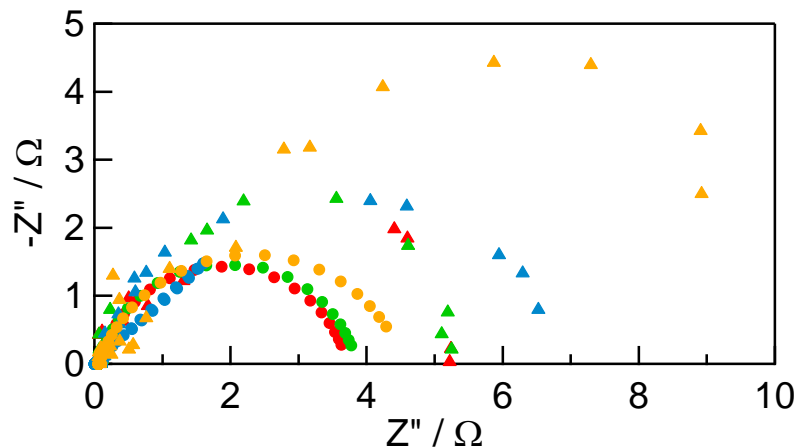


図3 正常状態と水素欠乏状態のNyquist線図

凡例	アノード水素量 [mL/min]	4.7Ω 抵抗
	0.04	無
	0.04	有
	0.1	無
	0.1	有
	0.2	無
	0.2	有
	0.4	無
	0.4	有

< 引用文献 >

[1]青木哲也,「燃料電池の水素欠乏検知技術開発」自動車技術会論文集 Vol.48, No.5

(2017年9月)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 郡司浩之、清水真季子、江口美佳、浅本麻紀子、堤泰行
2. 発表標題 Nyquist線図による固体高分子形燃料電池の水素リーク診断
3. 学会等名 平成30年度 電気学会東京支部茨城支所研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鵜野 克宏 (UNO Katsuhiro) (10280710)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・准教授 (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------