

機関番号：54401

研究種目：基盤研究（C）一般

研究期間：平成 20 年度 ～ 平成 22 年度

課題番号：20560206

研究課題名（和文）：固体高分子形燃料電池の電池面内における劣化要因分布の解明

研究課題名（英文）：Elucidation of the degradation factor distribution in one cell on Polymer Electrolyte Fuel Cells

研究代表者 杉浦 公彦（SUGIURA KIMHIKO）

大阪府立大学工業高等専門学校・総合工学システム学科・教授

研究者番号：00249814

研究成果の概要（和文）：本研究では固体高分子形燃料電池の同一電極面内の劣化要因分布を明らかにするため、当研究室で開発した過渡応答を利用した特性診断法を4分割した電池へ適用した。その結果、電流掃引法では各分割電極の内部抵抗差により過渡応答が大きく影響を受けること、電流を掃引する際に実際の電極内の電流密度分布を反映できないことが分かり、診断法を電流遮断法に変更した。その結果、膜の乾燥/湿潤状態やセパレーターやガス拡散層などの接触抵抗を示すパラメータの同定はでき、同一電極内の劣化要因分布を明らかにできることは示唆できた。

研究成果の概要（英文）：The degradation factor distribution in one cell on PEFC was elucidated by which the proposal diagnostics apply to the prototype of quadrisection cell. As a result, the current sweep method had several problems that transient response was greatly influenced according to the difference of internal resistance in each segmented electrode, and the current density distribution in an actual electrode cannot be reflected in the diagnostics result when the current was swept. Therefore, the diagnosis was changed from the current sweep method to the current interruption method of not receiving the above-mentioned influence. As a result, the parameters of the resistance, which originated in the drying/humid condition of membrane, and the contact condition between the separator and the gas diffusion layer, can be identified. Moreover, this improved diagnostics was applied to the cell quadrisectioned in direction of gas flow. As a result, because the parameter originated in the 2<sup>nd</sup>/3<sup>rd</sup> RC circuit becomes large and the parameter originated in the 1<sup>st</sup> RC circuit becomes small near outlet where reactants such as hydrogen and oxygen are consumed, the degradation factor distribution in one cell on PEFC can be elucidated by the improved diagnostics if the above-mentioned diagnostics accuracy can be improved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
平成 21 年度	800,000	240,000	1,040,000
平成 22 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池，特性診断，過渡応答，劣化要因，PEFC

## 1. 研究開始当初の背景

近年、石油等の化石燃料においては世界的に枯渇の危機が示唆され、そのエネルギー利用の際に排出される有害物質による環境汚染が問題になっている。このような状況から、燃料電池への期待が高まっており、中でも低温で動作が可能であり、小型、高出力が得ら

れる固体高分子形燃料電池(PEFC)の開発は加速的に進んでいる。しかし、問題点はまだまだ多く、実用化の条件の1つである4万時間の連続運転が成功した実績はない。通常、各劣化要因は、V-I 特性、電池抵抗およびガス組成分析のみで評価されるため、詳細な劣化要因や劣化初期段階の事象を見つけるこ

とはできない。このような従来法で劣化要因を特定できた時には、既に PEFC は不可逆的な状態となっており、特性回復の処置はできないのが現状である。しかし、早い段階で劣化要因を特定することができれば、効果的な処置を施すことで特性回復を実現でき、長時間運転に導くことができると考える。本診断装置を実機に搭載すればプリンターや自動車のメンテナンス用インジケータの様に随時燃料電池の状況を把握することができる。また、実機に搭載はしなくても定期的なメンテナンスにおける診断装置として用いれば、メンテナンス時に燃料電池の劣化状況を把握することができ、それに対応した処置を施すことで装置の寿命を延ばすことができる。

## 2. 研究の目的

これまでの研究では電池 1 枚の平均化された劣化要因を診断していたが、1 枚の電極内においても活性化分極が比較的大きなところや拡散分極が大きくなるなど局所的に劣化要因が異なっており、特にフラディングやプラグングなどの閉塞水による劣化は電極内で分布することになる。これらの劣化要因を同定するために、確立した特性診断法の精度向上を目指して、各診断パラメータと各分極との相関を明らかにし、本診断方法で用いる各診断パラメータと交流インピーダンス法で導かれる各抵抗値との相関をとることで診断法の更なる精度向上を図る。さらに、25cm<sup>2</sup>PEFC 単電池を電極面内で 4 分割し、各分割電極における過渡応答を測定することで電極面内での各分極（劣化要因）分布について明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 特性診断法

PEFC の過渡応答波形を分析するための診断等価回路は図 1 に示すように、劣化要因である活性化分極、抵抗分極および拡散分極を表す 3 つの RC 回路で構成される。ここで、 $R_0$  は電解質抵抗や電池構成材の抵抗、 $R_1 \sim R_3$  は反応抵抗、 $C_1 \sim C_3$  は電気二重層容量である。この回路の電流遮断法によるステップ過渡応答は図 2 左側となり、従来の Fitting ソフトで計算させるために式を反転したのが図 2 右側である。また、その Fitting 式は下式となり、 $y_0, A_1, A_2, A_3, t_1, t_2, t_3$  が Fitting パラメータであり、これらの値の変化を分析することで劣化要因を

$$V_{out}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{1}{t_1}t\right) + A_2 \exp\left(-\frac{1}{t_2}t\right) + A_3 \exp\left(-\frac{1}{t_3}t\right) + y_0$$

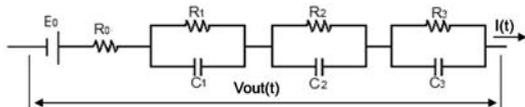


図 1 PEFC の等価回路

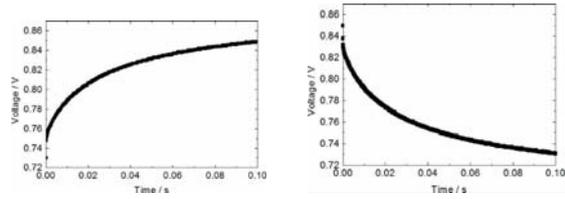


図 2 電流遮断法による過渡応答の補正同定する。

### (2) 従来 Fitting 法の問題点および改善法

従来の診断法は、以下の 3 つの問題を有する。

- ①抵抗分極に電気二重層の成分が加味されている。
- ②各パラメータは劣化要因を分離していない。
- ③Fitting の区切る範囲が適切でない。

①は、抵抗分極は図 1 の  $R_0$  に含まれているためである。②は、Fitting 式が和の形で表されているためパラメータ同士に依存性が生じ、パラメータが劣化要因に完全に分離できないと考えるためである。③は、出力電圧は時間的に指数関数の形で変化するので、出力電圧を片対数のグラフで表すと、時定数が等しい区間では直線的に電圧は上昇する。図 3 に片対数グラフでの過渡応答を示す。図中に示した線は従来の Fitting 法の Fitting 区間の境界である。本図から抵抗分極を顕著に表している  $0 \sim 0.4$  [ms] 間を第 1 回路成分として  $0 \sim 1$  [ms] 間に包括しているため、③を考える。これらの問題の改善をとして、以下の Fitting 式を考えた。

$$V_{out}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{1}{t_1}t\right) + y_1 \quad (\text{領域 1: } 0.1ms < t < 1ms)$$

$$= A_1 \exp\left(-\frac{1}{t_2}t\right) + y_2 \quad (\text{領域 2: } 1ms < t < 10ms)$$

$$= A_1 \exp\left(-\frac{1}{t_3}t\right) + y_3 \quad (\text{領域 3: } 10ms < t < 100ms)$$

$$\Delta V = \text{Average}(V(0.5), V(0.6), V(0.7), V(0.8), V(0.9)) - V(0)$$

$$y_0 = V(0)$$

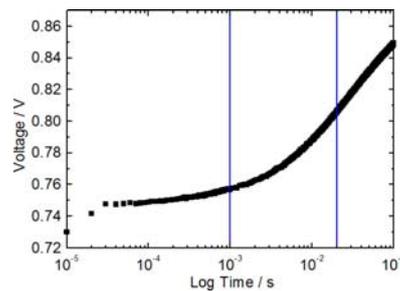


図 3 過渡応答分割部の選定

### (3) 実験装置および方法

図 4 に実験装置を示す。燃料電池へのガス供給はマスフローメータで行い、水中気泡式加湿器を通して加湿される。また、燃料電池、配管および水中気泡式加湿器は PID 制御によって一定の温度に保たれている。実験における標準運転条件を表 1 に示す。なお、各分極は電流密度域によってそれぞれ振舞いが異

なるため、実験は電流密度の変化に対する Fitting パラメータの変化を評価した。



図 4 実験装置

表 1 標準運転条件

Current density	0.2 [mA/cm <sup>2</sup> ]
Fuel flow rate	54 [ml/min]
Oxidant flow rate	227 [ml/min]
Cell temperature	80 [°C]
Operating pressure	Atmospheric pressure

#### 4. 研究成果

##### (1) 従来 Fitting 法および新 Fitting 法の比較

表 1 の運転条件で電流密度だけ変化させて過渡応答の解析実験を行った。なお、Fitting 法は従来法と新しい方法の両方で行った。従来の Fitting パラメータ変化は図 5 に示すように、 $A_1$  と  $t_3$  の電流密度に対する変化は矛盾した値をとっている。すなわち、 $A_1$  の電流密度の増加に伴う損失の改善、時定数  $t_3$  が過渡応答の測定時間を遥かに超えた値をとっている。これは、 $A_2$ 、 $A_3$  の急激な上昇によるためであると考え、このパラメータの矛盾により従来 Fitting 法は不適であると考え。次に、図 6 に新 Fitting 法による Fitting パラメータを示す。 $A$  については、負荷電流が増加すると燃料電池の電圧降下も大きくなり各分極も大きくなることから、 $A$  のパラメータは各分極の変化を正しく反映していると考え。また、 $t$  については、低電流密度域ではプロトンと電子が水を生成せずに電極と電解質の界面に多く存在することで電気二重層容量が大きくなることから  $t$  は大きな値を示し、中高電流密度域では活性化分極が律速し界面でのプロトンと電子の量が一定になることで  $t$  は一定の値を示すと考え。よって、この新しい Fitting 法は各領域本来の状態を表現できると考える。また、新 Fitting 法のパラメータで  $A_2$ 、 $A_3$  が標準運転条件である 0.2[A/cm<sup>2</sup>] で急激な増加が見られる。これは拡散分極の変化を表している可能性が高いが、この実験だけでは判定できないと考える。

また、 $\Delta V$  は電流密度の変化に対して直線的に変化している。よって  $\Delta V$  は抵抗分極に起因したパラメータであると考え。  $\Delta V$  が標準運転条件である 0.2[A/cm<sup>2</sup>] から傾きが小さくなるのは高ガス利用率のため、燃料電池内で生成された水が排除しきれず MEA が湿潤し、プロトン導電性が良くなったためである。

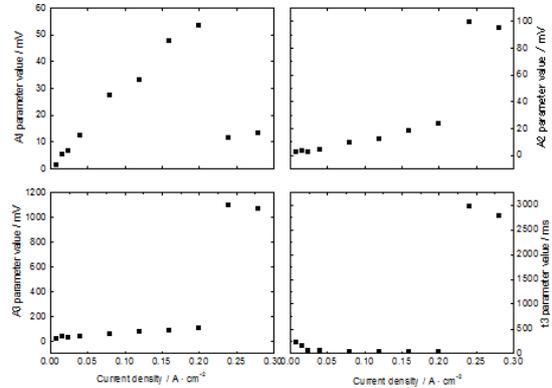


図 5 従来診断法によるパラメータの振舞い

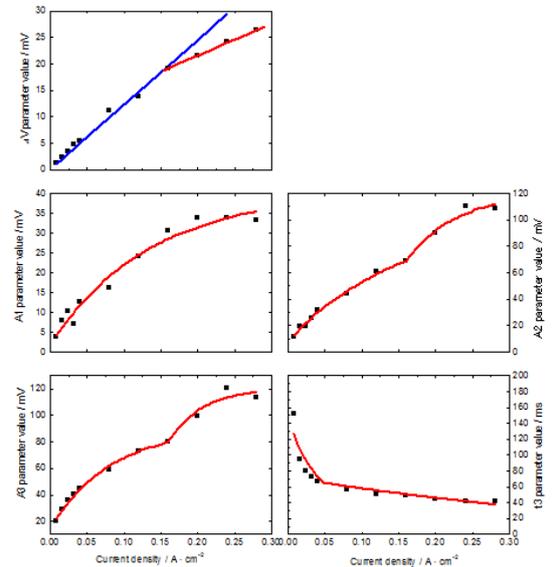


図 6 新診断法によるパラメータの振舞い

##### (2) 湿度変化の診断パラメータへの影響

加湿器温度を下げて湿度が減少するとつれて電池出力が減少した。その要因は、湿度の減少に従い図 7 の容量性半円が右方向にシフトしていること、また、図 8 の  $\Delta V$  パラメータが大きく増加していることから、抵抗分極が増加したと考える。また、反応抵抗も増加していることから、湿度の減少により電解質膜が乾燥し、セルの劣化が進行したことがわかる。これより、特性診断によって電解質膜の乾燥状態は予測できると考える。

##### (3) ガス拡散抵抗のパラメータへの影響

酸化剤ガス利用率の増加に伴い高電流密度域では限界電流密度のため拡散分極が増加し、電池が運転不能になった。図 9 の低周

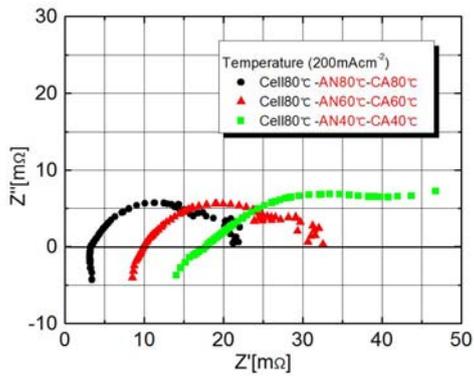


図7 湿度変化時の Cole-Cole plots

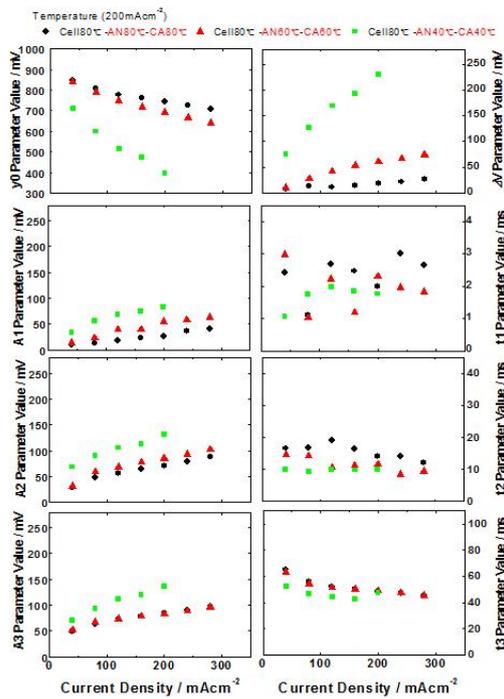


図8 湿度変化時の特性診断パラメータ

波数におけるインピーダンススペクトルにバラつきが見られることから、拡散抵抗の増加が原因であると考えられる。図10では、高電流密度域でA2, A3パラメータが拡散分極の増加の挙動を示した。一方、燃料ガス利用率を増加させても大きな特性変化はなく、交流インピーダンスや診断パラメータにも大きな変化は見られなかった。これは一般にPEFCの損失はカソードが占め、アノード損失は無視できるほど小さいためだと考える。

(4) 酸素濃度変化のパラメータへの影響

酸化剤ガスを空気から純酸素に変更すると酸素分圧の増加によりOCVが増加し、出力も増加した。図11, 図12より、空気の場合には窒素の存在によりしばしば問題となる高電流密度域での拡散分極の増加も純酸素の場合には改善され、大きな変化は見られ

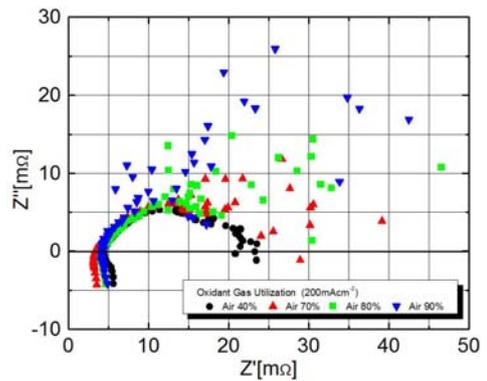


図9 Air利用率変化時の Cole-Cole plots

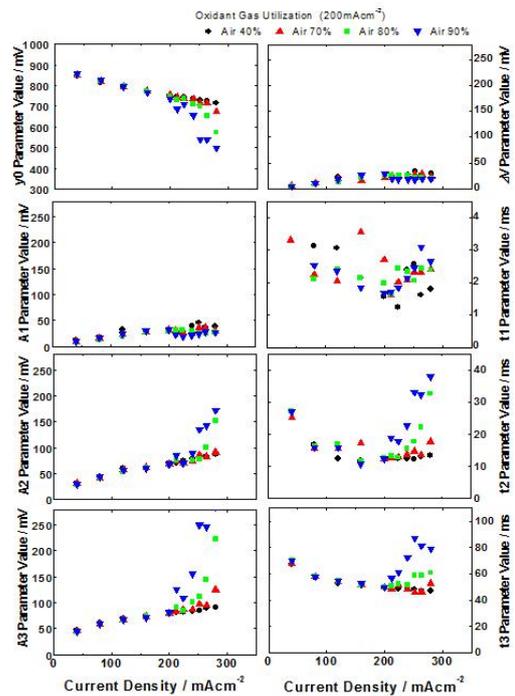


図10 湿度変化時の特性診断パラメータ

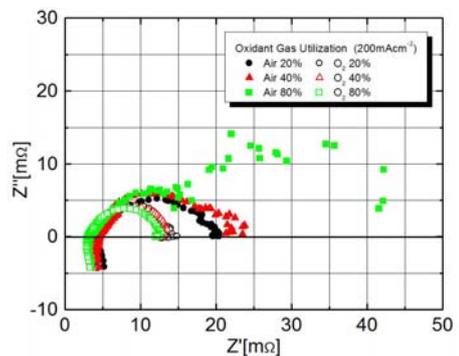


図11 酸素濃度変化時の Cole-Cole plots

なかった。前述したように、カソード損失の振る舞いはA2, A3パラメータに表われるが、分離はできていないため、解析方法に改善が必要であることが再認識された。

(5) CO 被毒のパラメータへの影響

図 13 より、アノード触媒に Pt-Ru/C 触媒を用いた場合にはCOは問題とならないが、Pt/C の場合は強く被毒され、出力が大幅に増加し、図 14 では反応抵抗が大きく増加したことから Pt/C 触媒の CO 被毒による活性分極の影響が A パラメータ全てで出ているが、CO 付着による拡散分極への影響も同時に生じるため分離が必要であるといえる。

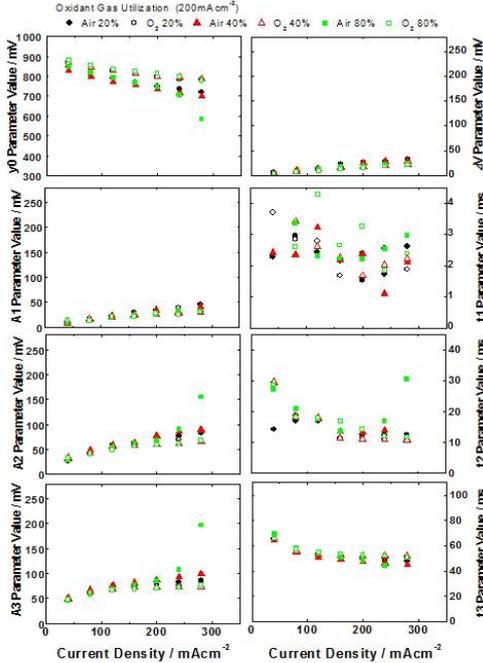


図 12 酸素濃度変化時の特性診断パラメータ

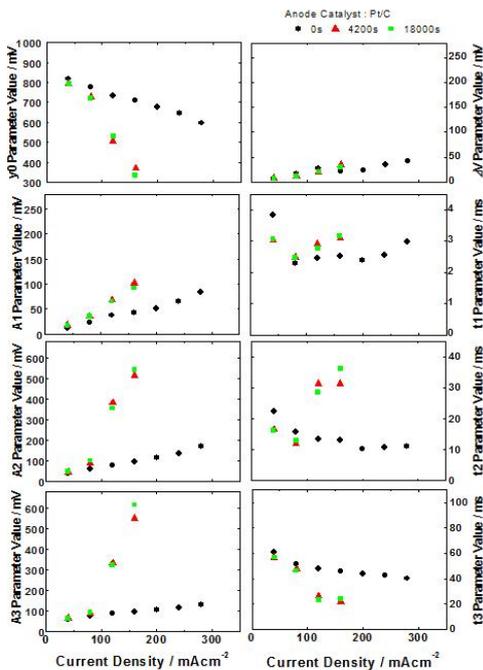


図 13 CO 供給時の特性診断パラメータ (Pt/C)

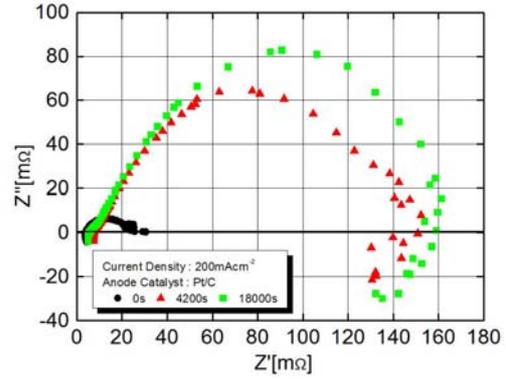


図 14 CO 供給時の Cole-Cole plots (Pt/C)

(6) 4 分割電池による特性診断

図 15 に示すように、電極を入口側から順に No1, No2, No3, No4 と 4 分割し、それぞれの過渡応答を測定・分析することで、拡散分極に起因するパラメータを同定する。なお、実験条件は表 1 と同様である。

4 分割電池による特性診断実験の結果を図 16 に示す。本図より、 $A_2$  の領域での損失は No3, No2, No1, No4 の順で大きくなっている。反応ガスは流路入口から流路出口に進むにつれて消費され、ガス濃度は減少するため拡散分極は出口側に近いほうが大きくなる。よって、 $A_2$  は拡散分極に起因するパラメータでないと考えられる。 $A_3$  については No1, No2, No3 についてはほとんど同じ値を示し、No4 のみが他の電極よりやや大きい。これは、No4 の流路上の GDL が生成された水で過飽和状態になるフラッディング現象が起きていることと、一般的に燃料電池は同一電極面内で均一に電池反応は生じず、入口付近で最も盛んに生じ、出口に向かって減少することに起因すると考える。また、電流密度  $0.2[A/cm^2]$  以上から増加率がやや上昇しているのは、このような現象によりガス拡散分極が増加しているためなのである。よって、 $A_3$  は拡散分極に起因するパラメータであると考えられる。 $t_3$  については基本的に入口付近では小さな値、出口付近では大きな値をとり、No2, No3 に関しては電流密度の増加に伴い急激な上昇が見られる。特に、No2 は標準運転条件である  $0.2[A/cm^2]$  を境として変化していることから、

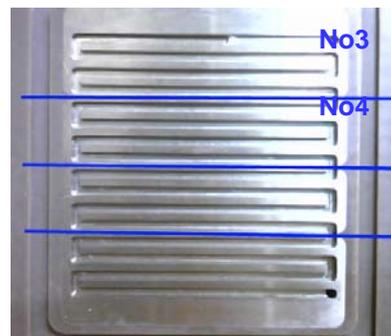


図 15 4 分割電極

この急激な上昇は反応ガスの供給不足による拡散分極の増加を表していると考えられる。よって、 $t_3$ は拡散分極に起因したパラメータであると考えられる。この結果より、 $t_3$ が急激に上昇する電流密度の値とガス利用率から拡散分極の同定ができ、 $t_3$ は $A_3$ の変動よりもはっきりとした傾向があるので判断しやすいと考える。

次に、各電極における $t_3$ および $C_3$ の電流密度に対する変化を図17に示す。先に $t_3$ がある電流密度を越えると急激に上昇することを述べたが、本図から $t_3$ が急激に上昇すると $C_3$ が急激に減少していることがわかる。本来コンデンサ容量が大きくなれば時定数は大きくなることが考えられるが、この場合は逆の変化を示している。これは、ガス濃度が少

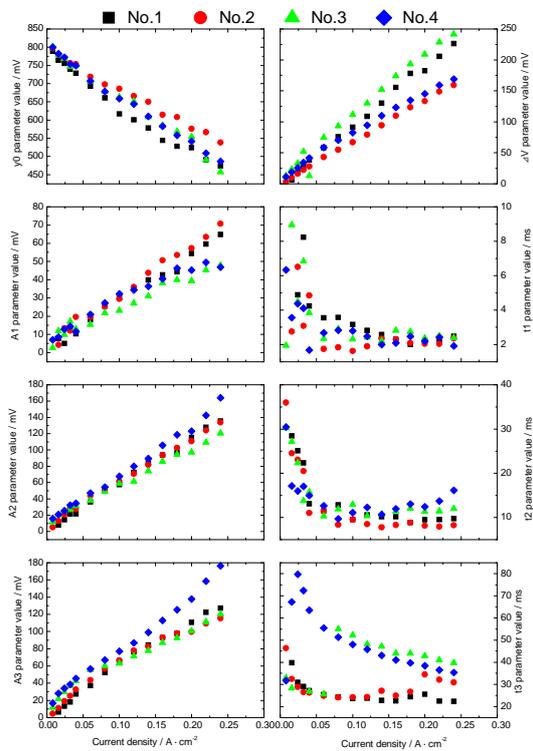


図 16 分割燃料電池のパラメータ変化

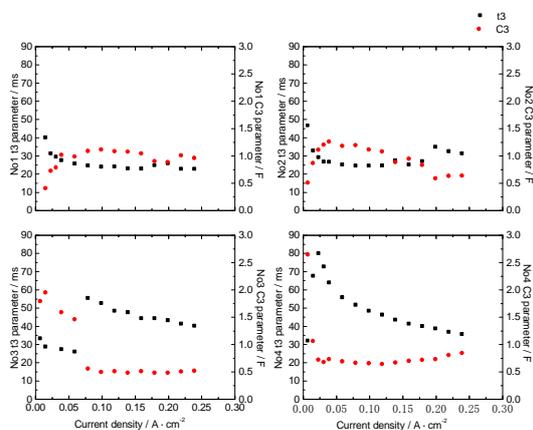


図 17 各電極における  $t_3$ ,  $C_3$  の変化

なくなることで分圧が下がり、ガス拡散が低くなるため、電気二重層に蓄えられるプロトンと電子の量が減少するためであると考えられる。そのため時定数が大きくなり、電気二重層容量が小さくなることを考える。また、No2セルでは電流密度  $0.2[A/cm^2]$  を超えると、No3セルでは  $0.075[A/cm^2]$  を超えると  $t_3$ ,  $C_3$  に急激な変化が生じている。No2セルは同一電極内で最も電池反応が活発な部分であり、No3セルはNo2セルの影響で最も大きく反映される部分である。しかし、本実験のみではこれらの関係や物理的意味を判断することはできないため、今後検討する必要があると考える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

1. Evaluation of a self-water management type of MEA in PEFC, H.Yamamoto, M.Yamauchi, H.Doii and **K.Sugiura**, ECS Transactions, 30 (1) 105-112 (2011).
2. Evaluation of a High Performance Separator for Practical PEFC, M.Yamauchi, T.Ueda, S.Shimatani and **K.Sugiura**, ECS Transactions, 26 (1) 123-130 (2010).
3. Development of a high performance separator for PEFC by visualization technique, **K.Sugiura**, T.Shiramizu, T.Yamauchi, M.Yamauchi, S.Matsuzaki, N.Kada, Y.Itoh, ECS Transactions, 12 (1) 131-138 (2008).

[学会発表] (計3件)

1. Development of PEFC performance diagnostics using Current I Interruption Method, M.Imamura, **K.Sugiura**, M.Yamauchi, A.Daigo, T.Murakami, *Proceedings of Fuel Cell Seminar in San Antonio*, 2010.10.
2. 過渡応答を利用した PEFC 特性診断器の開発, 今村勝・杉浦公彦・山内慎・醍醐昭彦・村上哲也, 日本高専学会第16回年会講演会, pp.127-128, 2010.8.28-30.
3. Development and application of PEFC performance diagnostics, **K.Sugiura**, Y.Nishiguchi, K.Kitano, A.Daigo, T.Murakami, *Proceedings of Fuel Cells Science & Technology 2008 in Copenhagen*, 182, 2008.10.

[図書] (計0件)

[産業財産権] なし

[その他] なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者:

杉浦公彦 (SUGIURA KIMIHIKO)  
大阪府立大学工業高等専門学校・  
総合工学システム学科・教授  
研究者番号: 00249814