

機関番号：82645

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760723

研究課題名（和文）固体高分子形燃料電池と電力変換装置の相互作用が触媒劣化に及ぼす影響

研究課題名（英文）Influence of Interaction between Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Switching Power Converters on Catalyst Degradation

研究代表者 鵜野 将年 (UNO MASATOSHI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・研究員

研究者番号：70443281

研究成果の概要（和文）：

燃料電池は一般的に電力変換装置を介して負荷に接続される。この場合、電力変換装置が発生するリップル電流により燃料電池の電位は高周波で変動することになる。電位変動により固体高分子形燃料電池（PEMFC）の Pt/C 触媒の劣化が顕著に進行することが知られている。本研究では、電力変換装置との相互作用により発生する高周波の電位変動が PEMFC の触媒劣化に及ぼす影響を定性的に評価することを目的としている。非発電状態の PEMFC に対し、1Hz~1kHz の周波数範囲内で 0.6~0.9V の正弦波状の電位を 50 時間に渡り印加し、触媒有効表面積の劣化傾向の観察を行った。その結果、100Hz 以上の周波数域での劣化率は直流電位維持時と同程度であったのに対し、100Hz 未満の周波数域では劣化が顕著になることが確認された。高周波電位サイクル時における電流を計測した結果、100Hz 以上の高周波領域では主に電気二重層の充放電に起因した電流のみが流れるのに対して、100Hz 未満の低周波域では Pt/C の酸化還元に起因した電流も流れることが分かった。以上の結果より、電力変換装置を設計する際は 100Hz 未満のリップルが発生しないよう設計することが触媒劣化率を低く抑える観点で有効であることが示された。

研究成果の概要（英文）：

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are generally operated using switching power converters that produce high-frequency ripple currents. These ripples cause high-frequency potential cycling of cells, which is believed to lead premature deterioration in the electrochemical surface area (ECA) of Pt/C catalysts. The qualitative relationship between ECA losses and the frequency of potential cycling was investigated in the range of 1 Hz–1 kHz. For frequencies higher than 100 Hz, ECA losses were comparable with those at the potential hold condition. However, for lower frequencies, ECA decreased significantly with decreasing frequency. The measured current during the potential cycling indicated that the current for double-layer capacitance dominated at frequencies higher than 100 Hz, while the currents associated with Pt oxidation/reduction were significant at frequency range lower than 100 Hz. The results obtained in this study are considered informative for electrical engineering research, because it relates to the design of switching power converters that do not negatively influence the Pt/C catalyst durability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 21 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
平成 22 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換、電力変換、触媒、劣化

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell) は次世代電源として有望な発電デバイスであるが、その普及には低コスト化、長寿命化などの課題が立ちだかっている。特に、長寿命化・劣化解析に関する研究は最も精力的に行われており、これらの研究においては燃料電池の代表的な運転条件 (起動/停止、長期直流運転) を模擬した劣化評価試験が行われている。しかし、これらの研究では後述のように、電力変換装置との相互作用により発生するリップル電圧成分の影響については考慮されていないのが現状である。

燃料電池の出力電圧は動作条件により大きく変動するため、通常は DC-DC コンバータやインバータなどの電力変換装置を介して負荷に接続される。これらの電力変換装置はスイッチングモードで動作するため、動作周波数に応じたリップル電流成分が発生し (DC-DC コンバータで数百 kHz 以下、システムと連係するインバータでは商用周波数の 2 倍である 100 Hz もしくは 120 Hz)、その変動幅は回路設計に大きく依存する。この場合、Fig. 1 に示すように燃料電池には平均電流 (DC 成分) にリップル電流 (AC 成分) が重畳した電流が流れることになる。

リップル電流成分の重畳により燃料電池の出力特性 (I-V 特性) が悪化することが電気工学分野の研究により明らかとなっている。しかし、リップル成分と寿命特性の相関については調査されておらず、寿命特性にも悪影響を及ぼすことが強く懸念されている。

燃料電池の主な劣化モードの一つとして、Pt/C 触媒の電気化学的表面積 (ECA: Electrochemical Surface Area) の低下が挙げられる。この劣化モードは燃料電池の起動/停止、ならびに負荷変動に伴う電位変動によって、より顕著に進行するものである。この劣化モードを模擬する劣化評価試験として、数秒~数分周期の「電位サイクル試験」が推奨されている。Fig. 1 に示すように、リップル電流重畳時にも同様に燃料電池インピーダンスに起因した電位サイクル (リップル電圧) が生じるが、リップルによる電位サイクルは 100 Hz 以上の高い周波数成分であるという点が従来の電位サイクル試験とは大きく異なる。

劣化に関する研究は主に化学・材料分野にて行われているが、リップル成分による寿命劣化への影響は考慮されていないのが現状である。リップル成分は回路設計により低減可能ではあるが、一般的に回路のコストとサイズが増加してしまう。よって、リップル成分による劣化の定性的・定量的把握は適切な回路設計を行う上で非常に重要である。

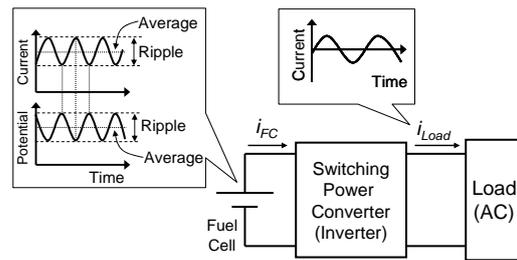


Fig. 1. Ripple current and cell potential variation for a fuel cell induced by an inverter.

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述のリップルにより発生する高周波の電位サイクルが固体高分子形燃料電池の Pt/C 触媒劣化に及ぼす影響を解明することにある。触媒の劣化率とリップル周波数の相関を定量的に把握することが出来れば、電力変換装置のスイッチング周波数の最適化に貢献するのみならず、リップル低減の指標にもなり得る。触媒劣化を加速させない適切な周波数領域で動作する電力変換装置を用いることで、燃料電池システムとしての長寿命化を図ることが可能となる。

3. 研究の方法

高周波電位変動試験の実験システムならびに電位変動プロファイルを図 2 に示す。膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) には Nafion112 を用い、Pt 担持量は 0.5 mg/cm^2 とし、GDL (Gas Diffusion Layer) にはテフロンコーティングにより撥水処理を施した。電極面積 25 cm^2 の単セルの PEMFC に対してカソードに窒素、アノードに水素を供給した。ガス供給量は、アノードの水素、カソードに窒素ともに 95%RH、200 ml/min とした。この非発電状態の PEMFC に対して、バイポーラ電源とファンクションジェネレータを用いて、1 Hz~1 kHz の周波数範囲において平均電位 $E_{Ave} = 0.75 \text{ V}$ 、振幅 $E_{var} = 0.3 \text{ V}$ の正弦波電位変動を 50 時間に渡り印加した。基準条件として、交流成分を重畳しない $E_{ave} = 0.75 \text{ V}$ の直流電位保持条件においても同様に試験を実施した。

時間経過に伴う ECA の劣化傾向を観察す

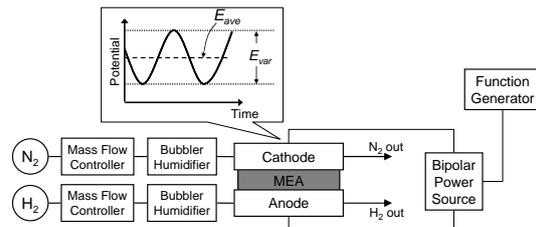
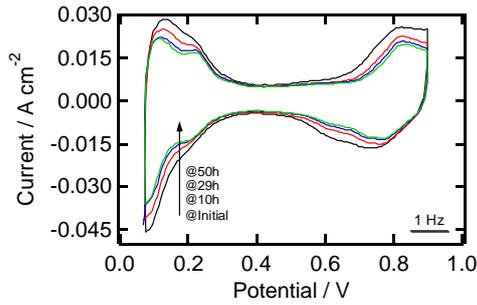
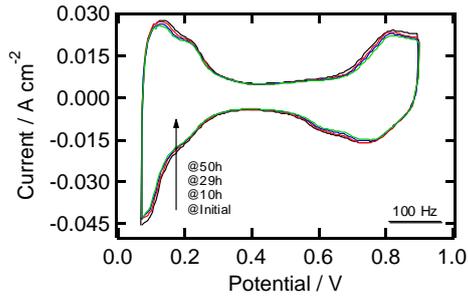


Fig. 2. Experimental setup and ac load current profile for high-frequency load tests.



(a) 1 Hz.



(b) 100 Hz.

Fig. 3. Trends of cyclic voltammogram.

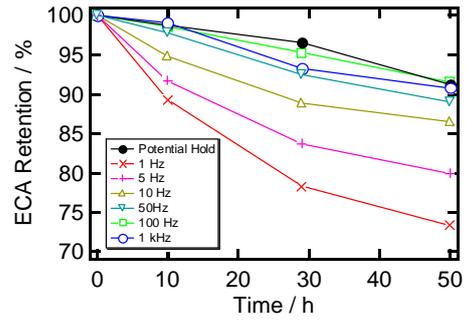
るために、任意の時間毎にサイクリックボルタンメトリ (CV: Cyclic Voltammetry) により 0.06~0.9 V の電位範囲で 50 mV/s の走査速度にて Pt/C 触媒の水素吸脱着に伴う電流波形を取得した。Pt モノレイヤーにおける水素吸脱着に伴う電荷量を $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とし、水素吸着に起因する電荷量から ECA を算出した。CV 実施時においては、アノードに水素 (95%RH, 200 ml/min)、カソードに窒素 (95%RH, 200 ml/min) を供給した。

4. 研究成果

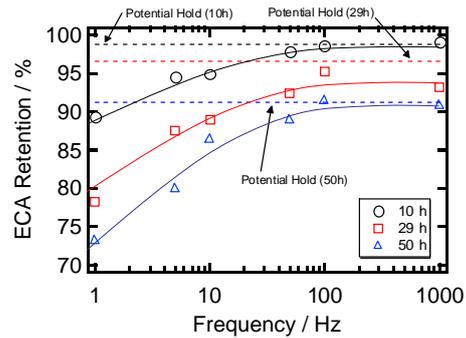
Fig. 3(a)と(b)にそれぞれ電位変動周波数が 1 Hz ならびに 100 Hz の条件のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの条件においても時間の経過と共に水素の吸脱着に伴う電荷量は低下した。しかし、1 Hz の低周波の条件でその低下傾向は顕著であり、ECA の劣化がより進行していることが示唆された。

ECA 劣化傾向の時間依存性ならびに周波数依存性を Fig. 4(a)と(b)にそれぞれ示す。100 Hz 以上の周波数域での劣化率は直流電位維持時と同程度であったのに対して、100 Hz 未満の周波数域では劣化が顕著になることが確認された。

Fig. 5 に(a)試験開始前、(b)1 Hz、(c)100 Hz、(d)電位維持条件、におけるカソード触媒層の TEM 画像を示す。試験後にはいずれの条件においても担体カーボン上の Pt 触媒の粒径は大きくなった。1 Hz の条件でもっとも Pt 粒子が肥大化したのに対し、100 Hz と電位維持条件における Pt 粒径は同等であった。TEM



(a) As a function of time.

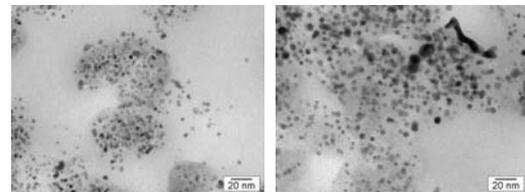


(b) As a function of frequency.

Fig. 4. ECA retention trends.

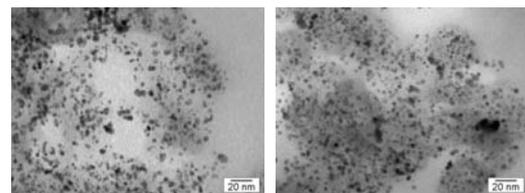
観察の結果からも、1 Hz の条件において Pt 触媒の ECA が最も顕著に低下していることが示された。

一般的に非発電状態のセルのサイクリックボルタモグラムでは、電位が 0.4 V 付近では電気二重層容量の充放電に起因した電流のみが、それ以上の電位領域では電気二重層の充放電電流に加えて Pt/C の酸化還元に起因した電流も観察される。そこで、セルに対して $E_{ave} = 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 \text{ V}$ において $E_{var} = 50 \text{ mV}$ の任意の周波数の正弦波を加え、電気二重層容量の充放電に起因した電流と Pt/C の酸化還元に起因した電流の周波数依存性を観察した。



(a) Pristine.

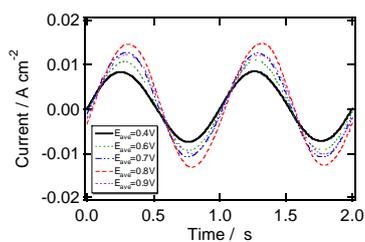
(b) 1 Hz.



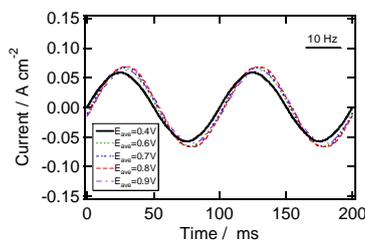
(c) 100 Hz.

(d) Potential hold.

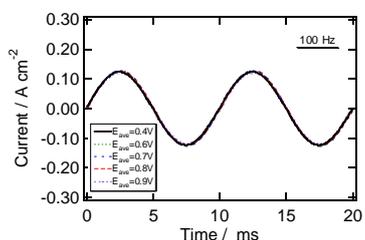
Fig. 5. TEM images of cathode catalyst layer.



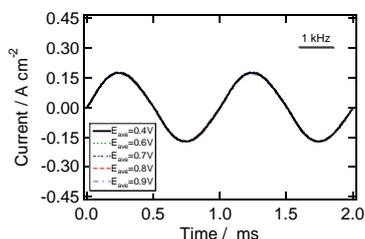
(a) 1 Hz.



(b) 10 Hz.



(c) 100 Hz.



(d) 1 kHz.

Fig. 6. Measured current waveforms during potential cycling with peak-to-peak .

電位変動時における電流波形を Fig. 6 に示す。 $E_{ave} = 0.4 \text{ V}$ 時における電流は電気二重層容量の充放電に起因する電流であり、 $E_{ave} = 0.6 \sim 0.9 \text{ V}$ は電気二重層の充放電電流と Pt 触媒の酸化還元に伴う電流も含んでいるものと考えられる。電位変動周波数が 100 Hz 以上の場合はいずれの電位においても電流波形は等しく、いずれの電位においても電気二重層の充放電に起因した電流のみが流れていることが示された。それに対して 10 Hz 以下では $E_{ave} = 0.6 \sim 0.9 \text{ V}$ 時の電流は $E_{ave} = 0.4 \text{ V}$ 時のそれよりも大きく、Pt 触媒の酸化還元に伴う電流も流れることが示された。

以上の結果より、100Hz 未満の低周波の電位変動時には Pt 触媒の酸化還元を起因した電流が流れることにより Pt/C 触媒の劣化が

顕著となるため、電力変換装置を設計する際に 100 Hz 未満のリップルが発生しないよう設計することが触媒劣化率を低く抑える観点で有効であることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Masatoshi Uno and Koji Tanaka, Pt/C catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells due to high-frequency potential cycling induced by switching power converters, Journal of Power Sources, Submitted.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 鶴野将年、田中孝治、電力変換装置が発生するリップル電流が固体高分子形燃料電池の触媒劣化に及ぼす影響、電子情報通信学会 (電子通信エネルギー技術研究会)、pp. 7-12、2011 年 2 月 10 日、東京、査読無
- ② 鶴野将年、田中孝治、PEFC と電力変換装置の相互作用により発生する高周波電位変動が触媒劣化に及ぼす影響、第 51 回電池討論会予稿集、pp. 349、2010 年 11 月 9 ~ 11 日、名古屋、査読無
- ③ Masatoshi Uno and Koji Tanaka, Catalyst Degradation by Interaction between Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Switching Power Converters, Fuel Cell Seminar & Exposition 2010, pp. 143、2010 年 10 月 18 ~ 22 日、米国サンアントニオ、査読有

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
鵜野 将年 (UNO MASATOSHI)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙
科学研究所・研究員
研究者番号： 70443281