

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：54401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2012～2014
 課題番号：24560247
 研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池電極面内劣化要因分布の解明とスタック内劣化セル診断法の確立

 研究課題名(英文) Elucidation of degradation factor distribution in the same electrode and establishment of performance diagnostics for PEFC stack

 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・その他部局等・教授

 研究者番号：00249814

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本診断法の診断精度の向上と診断尺度の確立を図った結果、アノード側起因の分極はカソード側に比べて極めて小さいことから、診断法はカソード側のみで検証するように修正することで診断精度を高めた。さらに診断尺度として抵抗分極を表す V パラメータで $\pm 25\%$ 、活性化分極を表す $A1$ パラメータで $\pm 5\%$ および拡散分極を表す $t1$ パラメータで $\pm 10\%$ を閾値とした。また、4分割セパレータに金メッキすることで同一電極内での劣化要因が異なることを見出した。さらに、本診断法はスタック内各セルおよび数セルで構成されるユニットでも診断可能となったと共にスタックガス入口から遠くなるほど拡散分極の影響が大きくなることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The accuracy of our diagnostics was improved by removing the anode term from our diagnostics equation because the polarization that originates on an anode side was much smaller than that of a cathode side. The variation of each parameter of our diagnostics was evaluated from 500 measuring under the standard operating condition. As a result, the variations of the V , $A1$ and $t1$, mean the resistance polarization, the activation polarization and the diffusion polarization, were $\pm 25\%$, $\pm 5\%$ and $\pm 10\%$ respectively. Therefore, our diagnostics diagnoses a deterioration when each parameter exceeds these thresholds from the initialization state. Moreover, it was clarified that the deterioration factor was different according to the place in the same electrode using the quadrisection separator with gold plate. Furthermore, it was clarified that our diagnostics was able to diagnose the degradation factor of each cell in the four cells short stack and the unit composed of 3 cells.

研究分野：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池 特性診断 過渡応答 劣化要因分布 スタック診断 PEFC

1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化には家庭におけるエネルギー需要の伸びが大きく影響しており、家庭における省エネルギー化は地球温暖化抑制に大きく貢献することになる。そのような中、家庭でエネルギーを作る動きも太陽電池を筆頭に普及し始め、原子力発電所の事故によって電気のみならず温水供給可能な固体高分子形燃料電池(PEFC)を用いた「ENE-FARM」の導入が加速され始めている。しかし、販売価格は他製品と競争できる段階にはなく、低コスト化のために電極や膜などの構成材料の研究開発は進められているものの、特性劣化防止策を伴った電池構成材の改良という観点では開発されていないのが現状である。導入された「ENE-FARM」の状態把握は、電池電圧のモニターと定期点検におけるシステム停止状態での電池スタック全体の抵抗および水フィルターなどの補器の点検のみであるため、スタック内の各セルの劣化状態を把握することはできないばかりか、起動停止による電池スタックへの大きな負担となっている。さらに、この点検でスタックの異常を確認できても、既にPEFCは不可逆的な状態となっており、特性回復の処置は望めず、電池スタックや補器を交換するなどの処置となって、コスト高を招くことになる。しかし、システムの起動停止を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。もし、提案する本診断器を実機に搭載すればプリンターなど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、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。さらに本研究では、開発する診断器を使って電極面内やスタックの積層位置に起因する劣化要因を明らかにすることで、その劣化要因を防止するような電池構成材に変更することでメンテナンスフリーの長寿命化が実現できると考える。一般的に、燃料電池の劣化要因を特定する方法には、コールコールプロットなどの交流インピーダンス法が有名であるが、この方法では測定時間および解析時間を要するため測定中に燃料電池の状態が変化することが容易に予測でき、劣化要因によっては正しく診断できない場合がある。さらに、交流インピーダンス法には高価な装置が必要であることから実用化機器への搭載は現実的ではない。そこで申請者は、安価な装置で瞬時に劣化要因を診断できる「電流遮断法を用いた特性診断法」を提案し、これまでに試作器によって同一電極内の劣化要因分布を測定できることは示唆できているが、様々な運転条件と同一電極面内の劣化要因分布との対応まではできていない。

2. 研究の目的

本研究では、各分極を模擬する条件下で本診断法を分割電極へ適用することで同一電極面内の劣化要因分布の振る舞いを明らかにすることで、電池構成材への設計指針を提案するとともに、本診断法の診断精度を向上するための診断尺度を確立する。その後、この本診断法を電池が数十枚積層されたスタックへ応用する。しかし、スタックにおける劣化診断を行った事例はほとんど無いため、診断手法は確立されていない。そこで、本診断法をスタック全体での電流遮断により一斉診断する方法、セル毎に高速切り替え装置を用いて連続診断する方法および複数枚のセルを診断する方法などへ適用することでスタックにおける診断システムの構築を図った後、スタック内各セル位置と劣化要因との相関について検討することで、PEFCスタック構造への設計指針を提案する。

これまでの研究で、4分割電極を用いて同一電極面内で各分割部の過渡応答を測定し、特性診断できることは確認できているが、様々な運転条件と同一電極面内の劣化要因分布との対応はできていない。そこで本助成の研究期間内に、PEFC特性診断器の開発と同一電極面内およびスタック積層位置と各劣化要因との相関を明らかにするため、(1)4分割した25cm²PEFC単電池を用いて、各劣化要因がクローズアップできる実験条件(電池温度分布、各極ガス組成、フラディングやプラギングを含む加湿条件および内部抵抗など)により、同一電極面内での各分極分布を計測することで電極面の場所と劣化要因との相関を明らかにすると共に、診断法の精度向上を図るために診断パラメータの尺度を確立する。さらに、(2)劣化診断用の温度分布などが変更可能な25cm²PEFCショートスタックを設計・製作し、本診断法をスタック全体で一斉診断する方法、セル毎に高速切り替え装置を用いて連続診断する方法および複数枚のセルを診断する方法などへ適用することでスタックにおける基本的な診断方法を確立し、確立した診断法を用いてスタック内各セル位置と劣化要因との相関について検討する。

3. 研究の方法

(1) 診断精度向上と面内劣化要因分布

診断パラメータの精度向上を図るために、PEFC標準運転条件下(電池温度、アノード加湿器温度、カソード加湿器温度:80℃、燃料ガス利用率:70%、酸化剤ガス利用率:40%、定格電流密度:300mA/cm²)でのパラメータのばらつきや交流インピーダンス法との整合性を図りながら、各パラメータと各分極(活性化、抵抗、拡散)との相関をとると共に、各パラメータ変動の閾値も決定した。その後、同一電極面内の劣化要因の相違を見出すために、図1に示すようにガス入口から出口に向かって4分割セパレータを作成すると共に、

診断装置はこれまでの研究で改良を重ねた装置を用い、No. 1セルが4分割全体の電流を制御し、電流遮断された瞬間に4分割された各セルの電圧の過渡応答を同時に測定した。ここで、1回のデータは100m秒間の過渡応答の測定と2~3秒のインターバルとし、これ

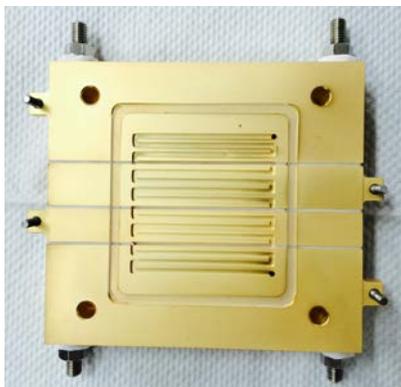


図1 同一電極面内劣化分布用評価装置

を5回測定した平均の過渡応答から診断パラメータを抽出し、同一電極内の劣化要因分布について検討した。

(2) スタック診断法確立とスタック内セルの劣化特性解明

スタック診断法を確立するために、図2に示すCHEMIX製の4セルスタック(80mm×50mm×47mm;電極面積12cm²)を購入した。本スタックは、温水によりスタック温度を制御し、MEAは自作品およびゴア製のPrimea5580/5580を併用することで、活性化分極の影響を検討した。また、これまでの4分割用診断器を改良したスタック用診断器も新たに作成し、スタック内の劣化セルを本診断器で探索できるか否かを確認すると共に、スタック診断の時間短縮のために数セルごとのユニ



図2 CHEMIX製4セルスタック

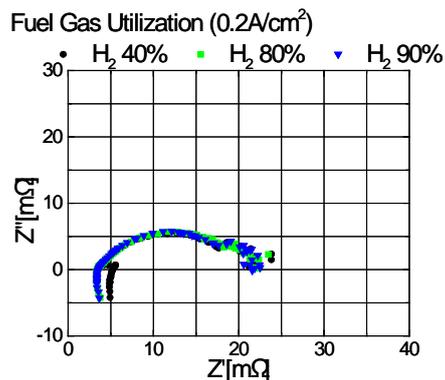
ットでの診断についても検討を行うことで、スタック診断法の確立を図った。その後、スタックのセル位置における劣化要因の違いについても検討した。実験条件は、拡散分極の影響が大きく反映される酸化剤ガス利用

率(理論酸素流量に対する供給酸素量の比)を40%~95%に変化させた。なお、酸化剤ガス利用率以外の条件は、標準運転条件と同様である。

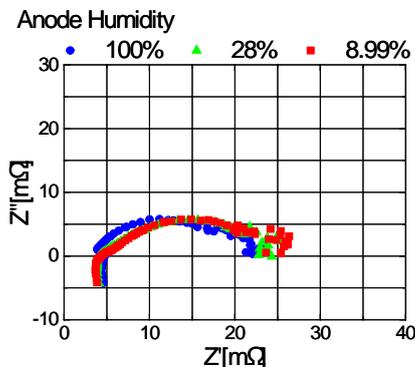
4. 研究成果

(1) 診断精度向上と面内劣化要因分布

PEFC開発者から実機におけるアノード分極に起因する性能劣化はほとんどないとの意見と、図3に示すアノード側のガス利用率特性(拡散分極に影響)および加湿量変化(抵抗分極、活性化分極へ影響)に対するコールコールプロットの結果から、本診断法のフィッティング式からアノード分極項を除外した形で診断法を確定することとした。



(a) 拡散分極の影響



(b) 湿度の影響

図3 アノード分極に伴うコールコールプロット

次に、診断パラメータの変動閾値を決定するため、PEFC標準運転条件下で本診断法を500回適用した結果を図4に示す。本図より、標準運転条件を維持していても ΔV パラメータ、 A_1 パラメータおよび t_1 パラメータはそれぞれ平均から±25%、±5%および±10%程度変動していることがわかる。この原因としては、発電に伴う生成水の挙動にあると考える。これより、これらの数字を各パラメータの変動の閾値とし、各パラメータのこれらの閾値を超えた時に各パラメータに係わる分極に変化があったと診断するものとした。

研究当初は、ステンレス製4分割セパレータを用いていたが、使用時間に伴ってスルホ

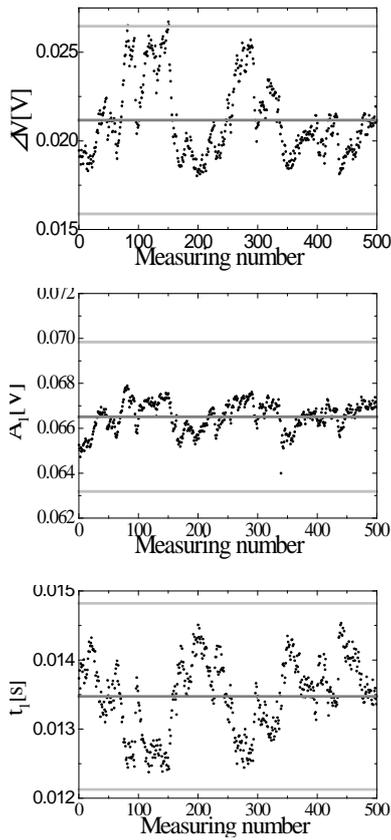


図4 標準運転条件における診断パラメータ変動

ン酸による金属腐食のための抵抗が大きくなり、電極内の劣化要因を診断できなくなった。そこで、これらの問題を解消するため、ステンレス製4分割セパレータへ金メッキを施した。その結果を図5に示す。本図より、金メッキを施すことで抵抗分極を表す ΔV パラメータが大幅に低減し、PEFC特性を示す y_0 も改善していることから、金メッキの効果を確認することができたため、以降の面内劣化要因分布はこの金メッキ4分割セパレータを用いて検討した。この金メッキ4分割セパレータを用いてカソード側ガス利用率（ガス流量特性）を変化させた時の結果を図6に示す。本図より、PEFC特性を示す y_0 は各分割部でほとんど変化がないが、拡散分極に起因する t_1 では、上流部から下流部へ移動する

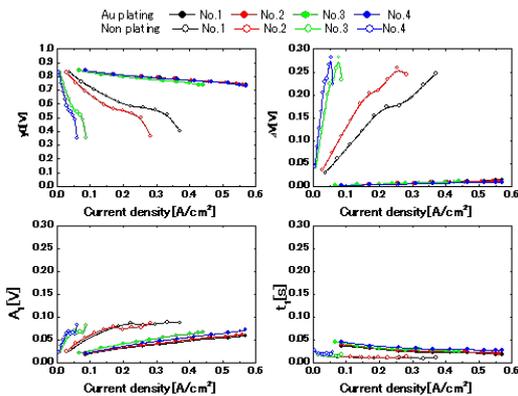


図5 金めっきによる接触抵抗低減への効果

につれて大きくなっている。特に、流量が少ない高ガス利用率では、No.4分割部は他の分割部と比較して大きくなっていることから、同一電極内で劣化要因分布が存在することが明らかになった。今後、各運転条件下における電極面内の各部における劣化要因との関係を検討していく予定である。

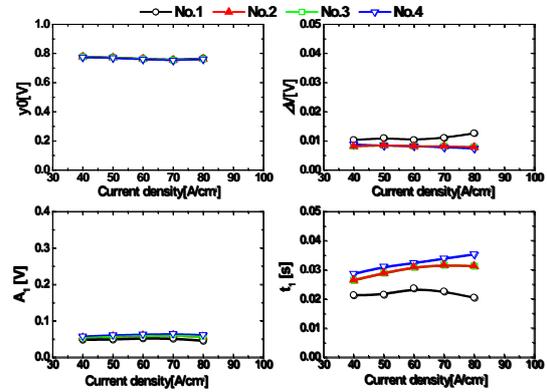


図6 ガス利用率特性に対する各分割部の劣化要因への影響

(2) スタック診断法確立とスタック内セルの劣化特性解明

作製したスタック用診断器を用いてスタック内各セルの診断が可能であるかを判断するため、カソード電極が劣化したMEAを健全なMEAと共に図2に示すスタックへ積層した状態で診断を行った。ここで、スタック入口から出口へ向かってセル番号をNo.1～No.4と割り振り、劣化セルをNo.1へ設置した時の診断結果を図7、No.2へ設置した時の診断結果を図8にそれぞれ示す。これらの図より、劣化セルをスタック内のどの場所に入れても、本診断器は劣化セルを見出すことができた。さらに、どちらの場合も活性化分極を表す A_1 パラメータが他のセルに比べて大きく、それ以外のパラメータの振る舞いはほとんど同じであることから、診断器としての整合性はとれていると考える。これより、本診断器のスタックへの適用は可能であるといえる。

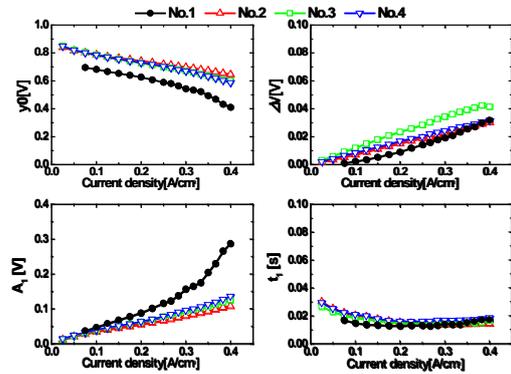


図7 劣化セルをNo.1セル位置に配置した場合の診断結果

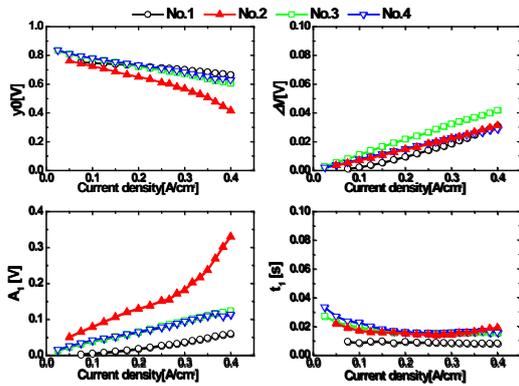


図8 劣化セルをNo.2セル位置に配置した場合の診断結果

次に、スタック診断時間の短縮のために数セルごとのユニットでの診断の可否について検討した。ここで、上述したスタック診断装置における4セル目の診断器をスタック全体の診断が可能になるように変更した。したがって、スタックは3セルで構成されるものを1ユニットとし、上述したように劣化セルを入れたユニットと、入れないユニットでユニット診断した結果を図9に示す。本図より、拡散分極に関する t_1 パラメータ以外は、各パラメータ値は単セルにおける数値を枚数分積算した形になっており、診断等価回路が直列につながっていることとの整合性はとれているといえる。一方、拡散分極を示す t_1 パラメータはコンデンサー項の影響が大きく、指数関数内にあることから、ユニットにおいてもパラメータ値はほとんど同じレベルにあると考える。

劣化セルの探索という観点からは、劣化セルを含んだユニットにおける y_0 , A_1 パラメータは含まない場合に比べて電流密度の増加と共に大きく変化している。この変化のあるユニットには、劣化セルが包含している可能性があるといえ、ユニット診断も可能であることが分かった。そこで、劣化セルが存在する可能性のあるユニットで、各セルの特性診断を行った結果を図10に示す。本図より、No.3セルの A_1 パラメータが他のセルよりも

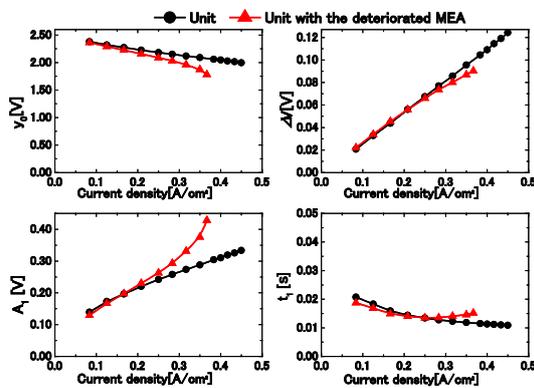


図9 劣化セル包含の有無におけるユニット診断結果の比較

大きくなっていることから、活性化分極が原因で性能劣化していると診断しており、この劣化による生成水量が低下するために膜への湿潤が他のセルに比べて不足することで、若干抵抗分極も大きくなっていることが分かる。以上のことから、ユニット診断および各セル診断を組み合わせることで、数百枚のセルを積層しているスタックでも短時間で劣化セルを見出すことができるといえる。

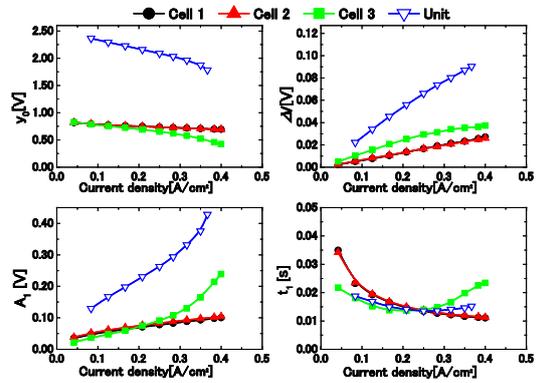


図10 劣化セルを含んだユニットにおける各セルの診断結果

最後に、スタックのセル位置における劣化要因の違いについて検討するため、拡散分極の影響を受けやすい酸化剤ガス利用率特性において特性診断を行った結果を図11に示す。本図より、酸化剤ガス利用率が80%程度までは、スタック内各セルにおける性能はほとんど差がないが、80%を超えるとスタックにおけるガス入口から最も遠い位置にあるNo.4セルの性能が急激に低下している。これは、 A_1 , t_1 パラメータ共に上昇していることから、高ガス利用率でほとんど理論流量しかないことから、酸素量低下により拡散分極および反応が阻害されているとして活性化分極が同時に大きくなったと考える。この傾向は、No.4~No.1にかけて小さくなることから、スタック内のセル位置によって性能に影響する因子が異なることを示しているといえる。今後、様々な実験条件にて同様の解析をする

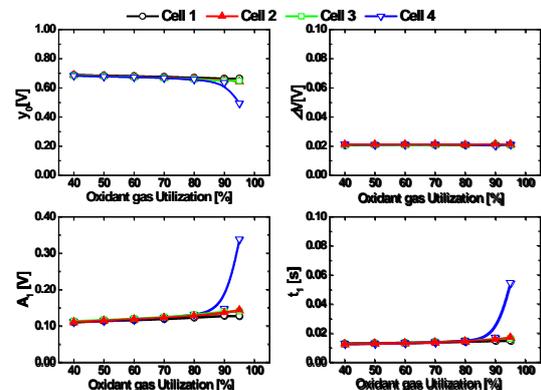


図11 4セルスタックにおける各セルの酸化剤ガス利用率特性

ことで、スタック内セル位置と劣化要因との
相関を求めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. Establishment of performance diagnostics for PEFC stack, Y. Matsumoto, K. Sugiura, A. Daigo, T. Murakami, ECS Transactions Volume 65 2015 65(1): 183-189.
2. 電流遮断法を用いた PEFC 用特性診断システムの開発, 川田晃, 杉浦公彦, 山内慎, 醍醐昭彦, 村上哲也, 日本高専学会第19巻第3号 pp.47-52, 2014.
3. Internal Resistance Correction Of Diagnostics To Elucidate The Degradation Factor Distribution In The Same Electrode On PEFC, H. Kawata, K. Sugiura, A. Daigo, T. Murakami, ECS Transactions Volume 51, pp.195-200, 2013.
4. Establishment of PEFC Performance Diagnostics Using Current Interrupt Method, C. Isami, K. Sugiura, A. Daigo, T. Murakami, Proc. of TFECS, 2012.

〔学会発表〕(計6件)

1. Development of degradation checker for PEFC stack, K. Sugiura, Y. Matsumoto, A. Daigo and T. Murakami, Proceedings of Energy & materials Research Conference 2015 in Madrid, p.131, 2015.2.
2. Establishment of performance diagnostics for PEFC stack, K. Sugiura, Y. Matsumoto, A. Daigo and T. Murakami, *Proceedings of Fuel Cell Seminar& Exposition 2014 in Los Angeles*, Poster-46, 2014.11.
3. Application of PEFC performance diagnostics to quadrisection electrode cell and PEFC short stack, Kimihiko Sugiura, Hikaru Kawata, A. Daigo and T. Murakami, Proceedings of Fuel Cell Symposium in Korea 2013, p.237, 2013.9.
4. 電流遮断法を用いた PEFC 用特性診断システムの開発, 川田晃, 杉浦公彦, 山内慎, 醍醐昭彦, 村上哲也, 日本高専学会第19回年会・講演会, pp.109-110, 2013.8.31.
5. Elucidation of degradation factor distribution in the same electrode on PEFC, H. Kawata, K. Sugiura, A. Daigo and T. Murakami, *Proceedings of Fuel Cell Seminar& Exposition 2012 in Uncasville*, STA44-2-1, 2012.11.
6. Establishment of PEFC Performance Diagnostics Using Current Interrupt

Method, C. Isami, K. Sugiura, A. Daigo and T. Murakami, *Proceedings of the eighth KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference in Korea, 2012.3.*

〔図書〕なし

〔産業財産権〕なし

〔その他〕なし

6. 研究組織

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