リン酸形燃料電池の劣化モードの経時変化

非 会 員 青 木 努 (東芝)
 非 会 員 小 上 泰 司 (東芝)
 非 会 員 谷 口 忠 彦 (東芝)
 非 会 員 岩 崎 芳 摩 (東芝)
 会 員 西 川 尚 男 (東芝)

History of PAFC Fuel Cell Performance Degradation Mode.

Tsutomu Aoki, Non-member, Yasuji Ogami, Non-member, Tadahiko Taniguchi, Non-member,
 Yoshima Iwasaki, Non-Member, Hisao Nishikawa, Member (Toshiba Ltd.)

It is desirable to establish the accelerate evaluation method for phosphoric acid fuel cell durability in order to promote the PAFC's utilization. It is necessary to clarify the mechanism of voltage loss and investigate the accelerate factors for the establishment of test method. The accelerate factors of voltage loss has been defined by the subscale cell tests and it was found that the temperature is the key factor which accelerate the cell voltage loss by fullscale and subscale test. This paper focused the voltage loss by the gas diffusion which appeared after long time run and investigated the voltage loss mode change and the relation between the loss mode and an accelerate factor by the result of fullscale cell test of 20,000 hour run. It was obtained that the accelerate test by temperature as an accelerate factor could adapt to the prediction of voltage loss till 40,000 hour run.

1. まえがき

リン酸形燃料電池は天然ガスなどの燃料を改質して得られる水素と、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気エネルギーを取出す発電装置である。

この燃料電池発電システムはクリーンなエネルギーであり、発電効率が高いことから、現在オンサイト電源として広く使用されることが期待されている。

リン酸を電解質とするリン酸形燃料電池は多孔質の炭素板の片面に触媒を塗布して2枚の電極の間に、電解質保持材を挟んだ構造となっており、この単電池を直列に積層し、出力を取出している。

リン酸形燃料電池の耐久性、信頼性を評価するためには、一般の材料評価のような加速寿命試験法がないため、長時間にわたる実運転条件の評価をせざるを得ない。リン酸形燃料電池の今後の実用化を促進するためには、短時間の評価、すなわち加速寿命試験法の確立が望まれる。この試験法確立にあたっては、セル劣化要因の解明^{(1)~(6)}と加速条件の検討が必要である。

このような背景から、小型セルを用い、加速要因として温度、電流密度及び圧力を選定し、これらをパラメータとした小型セル寿命試験を系統的に実施し、温度がセル劣化の重要な加速因子であることを把握した^{(7)~(8)}。

加速寿命試験法の確立にあたっては、実寸大セルによる検証が不可欠である。そこで小型セル試験で求めた温度上昇による加速寿命試験方法が実寸大セルへも適用できることを確認するため、ショートスタックによる加速寿命試験を実施した⁽⁹⁾。本論文では、その内容を更に発展させて、加速寿命試験結果についての小型セルと実寸大セルの関係、セル劣化モードの経時変化、セル劣化モードと加速倍数について検討し、これまで未検討であった⁽¹⁰⁾の運転後期にあらわれるガス拡散阻害領域を含めた加速寿命試験法の適用可能性について記述した。

2. 試験方法

(2.1) 供試品

使用したショートスタック(供試品A)の基本仕様を表1に示す。セル面積は5000cm²級で、セル数は36、冷却板を9セル毎に挿入した。セル毎に電圧センサーを取りつけ、セル電圧経時特性を測定すると共に、温度センサーを取りつけて積層方向のセル内最高温度の分布と積層方向の中央セルのセル平面温度分布を測定した。なお、小型セル(供試品B)は、ショートスタック(供試品A)のセル反応部から小片を切り出して製作した。表1に同時に供試品C及び供試品Dの仕様を示したが、これは比較検討のため過去に実施した試験結果を4章の「考察」で、使用したことによる。

表1 供試品の基本仕様及び運転実績

Table. 1. Fundamental specification and operating hours of test samples.

	供試品A ショートスタック		供試品B 小型セル	供試品C ショートスタック		供試品D フルスタック
	A-1	A-2		C-1	C-2	
電流密度 (mA/cm ²)	200	200	300	250	250	200
セル数	36	36	/	24	24	320
セル数/冷却板	9	9	—	6	6	8
冷却板数	5	5	—	5	5	41
サブスタック数	4	4	—	4	4	40
セルサイズ	5000cm ² 級	5000cm ² 級	25cm ² 級	10000cm ² 級	10000cm ² 級	5000cm ² 級
冷却水入口/出口温度(℃)	175/193	157/175	—	175/193	175/193	164/178
セル最高温度の平均値 (℃)	218	200	180~240	217/208 注1	217/208	201 注2
運転時間 (h)	5000	20000	1500~8000	18000	5000	20000
備 考	加速寿命試験	基準温度試験	供試品Aの反応部 から切り出し製作	強換水性	弱換水性	フィールド試験結果
	セル毎の電圧測定	サブスタック毎の 電圧測定		サブスタック毎の 電圧測定	サブスタック毎の 電圧測定	

注1: 中央サブスタックと端部サブスタックの値(セル平均温度の平均値は 207/200℃), 注2: 端部サブスタックを除いたサブスタックの平均温度は 192℃

〈2・2〉試験条件

温度がセル劣化の加速因子であることから、ショートスタックの試験条件は基準温度 (A-2) に対し、18℃上昇させた加速試験 (A-1) を行なった。試験時間は5000hで、セル劣化の要因を把握するため、500h 毎に I-V 特性、酸素利用率、水素利用率試験を実施した。試験条件を表2に示す。なお、小型セル試験は電流密度が300mA/cm²で、温度を180℃~240℃の範囲で変化させた。

3. 試験結果

加速試験と基準温度試験の経時変化を図1(a)に示す。基準温度に対し18℃上昇させることで、セル電圧低下速度(セル電圧低下速度の求め方は文献(7)、(8)による)は1.9倍に増大した。加速試験時のセル毎の経時変化例を図1(b)に示す。セル温度が高い程、セル電圧の低下が大きい。運転初期(500h時点)のセル電圧V500と試験終了時(5000h時点)のセル電圧V5000との差からセル電圧低下値を求め、結果を図2に示す。積層方向の中央セルはセル温度が高いため、セル電圧の低下値は大きい。一方冷却板に近いセルは、セル温度が低いため、セル電圧の低下値も小さい。セル劣化の要因を把握するため、酸素利用率特性及び水素利用率特性の経時変化を求め図3に示す。酸素利用率特性は酸素利用率50%と80%におけるセル電圧差、水素利用率特性は水素利用率70%と90%におけるセル電圧差で示した。

表2 試験条件

Table. 2. Test conditions.

項 目	数 値
加速試験	
電流	1050A
水素利用率 (U _F)	80%
酸素利用率 (U _F)	60%
冷却水入口/出口温度	175/193℃
特性試験	
I-V特性	280A, 560A, 840A, 1050A,
水素利用率特性	50, 70, 80, 90%, at U _F =60%
酸素利用率特性	50, 60, 70, 80%, at U _F =70%

セル電圧にバラツキはあるもののどのセルも利用率特性の経時変化はほとんど見られなかった。これは燃料極及び空気極共にガス拡散阻害によるセル電圧低下はきわめて小さいことを示している。積層方向の温度分布を図4(a)に示す。また中央セルのセル平面温度分布を図4(b)に示す。セルの最高温度は225℃に達している。

(a) セル平均電圧経時変化 (加速条件と基準条件との比較)

(b) セル電圧経時変化 (加速条件におけるセル毎の電圧変化)

図1 セル電圧経時変化

Fig. 1. History of the cell voltage.

図2 セル電圧低下値のセル温度依存性
Fig. 2. Temperature effect on cell voltage decay value.

(a) 酸素利用率特性の経時変化

(b) 水素利用率特性の経時変化

図3 酸素及び水素利用率特性の経時変化
(加速条件におけるセル毎の電圧変化)
Fig. 3. History of O_2 and H_2 utilization factor gain.

4. 考察

〈4.1〉セル電圧低下速度とセル温度 (小型セルとの比較)

小型セルとショートスタックのセル電圧低下速度と温度の関係を図5に示す。小型セルとショートスタックの試験時の電流密度が異なるが、文献^{(7)・(8)}に示すように、電流密度

(a) 積層方向のセル温度分布

(b) セル平面の温度分布

図4 セル温度分布 (供試品 A-1, 加速条件)
Fig. 4. Cell temperature distribution.

のセル電圧低下速度への影響はほとんど見られないことから、電流密度の影響を無視して直接比較を行なった。ショートスタックのセル温度表示として、最高温度表示と平均温度表示の2ケースについて検討した。これらの温度表示として、温度測定の実測値を用いて、セル平面内の温度分布をシミュレーション解析し、25に均等分割した各部分の温度を求め、最高温度表示とは分割部の最高温度を、セル平均温度表示とは、その相加平均値を採用したものである。セル電圧低下速度とセル温度の関係について、最高温度で表示すると、ショートスタックのセル電圧低下速度は小型セルより小さい値を示した。一方、平均温度で表示すると、小型セルの結果と一致した。これから実寸大セルのセル電圧低下速度は最高温度で決まるのではなく、平均温度で決まると言える。この理由は、小型セルはセル平面内温度分布が均一であるのに対し、実寸大セルは平面内の温度分布は不均一であるが、(1) 実寸大セルのセル平面内で、細分化した温度の異なる各部の電圧低下速度はセル平均温度を中心にほぼ直線的に変化している。(2) 高い温度で反応してい

図5 セル電圧低下速度の温度依存性

Fig. 5. Temperature effect on cell voltage decay rate.

図6 活性化分極増加速度

Fig. 6. Temperature effect on activation polarization increase rate.

る触媒は劣化が早く、反応は劣化の小さい近くの触媒に移行し、セル平面内の触媒劣化が均一化の方向に進んでいるためと考えられる。またサブスタックの平均セル電圧低下速度もセル毎の経時変化と同様に、サブスタックのセル平均温度で決まることが示された。

次にセル劣化要因を把握するため、小型セル試験で求め

た活性化分極増加速度とセル温度の関係を図6に示す。小型セル試験では定期的に、水素ゲイン、酸素ゲイン試験及び内部抵抗測定を実施し、その結果をもとに内部抵抗損を除いた純水素及び純酸素試験条件のセル電圧を推定し、その経時変化から活性化分極増加速度を求めた。セル温度の240℃を除いて、活性化分極増加速度がセル電圧低下速度とほぼ一致している。ショートスタック試験では、定期的に電

図7 セル電圧経時変化比較

Fig. 7. Comparison of cell voltage history.

(a) セル電圧経時変化

(b) セル電圧経時変化

図8 セル電圧経時変化 (対数表示)

Fig. 8. History of cell voltage.

圧・電流特性試験を実施している。その結果から文献(7)に示す分極分離手法により経時的な活性化分極の変化を推定した。このようにして求めたショートスタックの活性化分

極増加速度は図6に示すように、小型セルの活性化分極増加速度とセル最高温度表示ではなく、セル平均温度表示の時に一致している。これから、図5の結果と同様に活性化分極増加速度はセル平均温度で決まっている。

〈4・2〉セル劣化モードの経時変化

反応部及び冷却水温度条件がほぼ等しい供試品 A-1 と供試品 C-1 のセル電圧経時変化を図7に示す。似た経時変化を示した。供試品 C-1 は、18000h までの運転実績を有するので、この結果をもとに長時間運転時のセル劣化モードの経時変化について検討した。図7を対数表示したグラフを図8に示す。

経時特性を対数表示することで、経時的なセル電圧経過の特長が明確になる。図8 (a) は撥水性の強いセルの、図8 (b) は撥水性の弱いセルのセル電圧経時特性を示す。セルの撥水性が弱い場合は、図8 (b) のように、初期の電圧は高く、また初期の電圧低下も大きい。一方、撥水性の強いセルは初期の電圧は小さいが、セル電圧低下も小さい。図8 (a) に示されるように、セル電圧経時特性を領域ⅠからⅢの3つの領域に区分すると、領域Ⅰは運転の初期にあらわれる現象でセル撥水性の強弱でセル電圧の挙動が大きく変化すると共に初期の運転条件(起動、停止操作等)によってセル電圧の挙動が変化している領域と考える。図8 (a) のセル電圧経時特性について、前述した手法にもとづき分極分離した結果を図9に示す。I-V 特性試験を初期、2000h、5000h、8000h、14000h、18000h の時点で実施しているため、ここではセル電圧が安定した2000h の I-V 特性を基準とし

図9 セル電圧経時変化 (分極分離結果)

Fig. 9. History of cell voltage activation and diffusion polarization.

図10 セル電圧経時変化

Fig. 10. History of cell voltage.

て、それ以降の活性化分極の増大を求めた。運転開始から数千時間までは触媒活性低下に起因する活性化分極の増大が支配的であるが、その後は触媒の劣化に加えて電極の濡れに起因するガス拡散阻害増大による拡散分極が増大している。そして図8 (a) のセル電圧経時特性の変曲点で区分けた領域Ⅱと領域Ⅲがこれら分極増大開始点とはほぼ一致している。これまで検討してきたショートスタック (供試品 A-1) と小型セル (供試品 B) のセル電圧経時変化を図10に示す。〈4.1〉に示したセル電圧経時特性は数千時間までの試験結果のため、図9から触媒活性低下領域を主に検討していたと言える。

触媒活性低下によるセル電圧低下は対数表示で直線的に低下するが、ガス拡散阻害によるセル電圧低下も図9に示されるように対数表示でほぼ直線的に変化していることが試験結果から示された。

〈4・3〉劣化モードと加速倍数

図1(a)は、セル温度が18℃上昇すると、セル電圧低下速度が1.9倍に増大したことを示している。これは図8に示すように、領域Ⅱの現象で、触媒活性低下によるセル電圧低下が温度の上昇と共に増加したことを示している。セル寿命40,000時間の試験を実施するためには、領域Ⅱに続いてガス拡散阻害によるセル電圧低下が顕在化する領域Ⅲまで評価する必要がある。このため、セル温度が異なる約20,000時間運転した2つの供試品について、どのような挙動を示したかについて、比較を行なった。供試品 C-1 と比べ冷却水温度が15℃低い供試品 D のセル電圧経時特性を図11に示した。定量的な把握のため、領域ⅡとⅢのセル電圧低下速度を数値化し結果を表3に示した。領域Ⅲでは、時間軸を直線表示すると下に凸のカーブとなるため、比較検討が容易となるようにセル電圧低下速度を対数表示で記述した。温度の低い供試品 D のセル電圧低下速度を基準として、温度の高い供試品 C-1 のセル電圧低下速度の加速倍数を領域ⅡとⅢについて求め結果を表3に示す。領域ⅡとⅢとで、セル電圧低下の劣化モードが異なるにもかかわらず、それぞれの領域の加速倍数はほぼ等しい値を示した。

供試品 C-1 は表1に示すように、中央サブスタックと端部

図11 セル電圧経時変化

Fig.11. History of cell voltage.

表3 セル電圧低下速度の比較
Table. 3. Comparison of cell voltage decay rate.

単位: mV/decade		
	領域 II	領域 III
(a) 供試品C-1	23	78
(b) 供試品D	12	40
セル電圧低下速度の比較 (a) / (b)	1.9	2.0

図12 セル電圧低下速度の温度依存性

Fig.12. Temperature effect on cell voltage decay rate.

サブスタックでサブスタック平均温度を異にしている。そこで供試品C-1の平均温度の異なる2つのサブスタックの経時特性と供試品Dの経時特性から領域IIとIIIのセル電圧低下速度を求め、結果を図12に示す。図12の直線①は領域IIのセル電圧低下速度を、③は領域IIIのセル電圧低下速度を、②は③から①を差引いたセル電圧低下速度を示す。

ここで図9に示されるように領域IIのセル電圧低下は触媒劣化に起因する活性化分極の増大、領域IIIのセル電圧低下は触媒の劣化に数千時間が経過して顕在化するガス拡散阻害によるセル電圧低下が加算されたものと考えられるので、③から①を差引いたセル電圧低下はガス拡散阻害によるセル電圧低下と想定され、このガス拡散阻害によるセル電圧低下速度②も図12のように温度の上昇によって加速されることが示された。

以上の検討結果により、セル劣化のモードが異なる領域IIと、領域IIIの温度によるセル劣化の加速性が確認されたことから、温度を加速因子とした加速寿命試験法は40,000時間を目標とした時間領域まで適用できるとの見通しが得ら

れた。なお上記の検討は現象面から推定した結果である。今後は特に領域IIIのガス拡散阻害のメカニズムの解明とその温度の依存性について、物性面からの解析を行なうことで、温度を加速要因とした加速寿命試験の信頼性が向上する。この分野の研究が望まれる。

5. まとめ

温度をセル劣化因子とした加速寿命試験法が小型セルと同様にショートスタックにも適用できることを確認するため、ショートスタックの加速寿命試験を実施するとともに、過去に実施した試験結果を評価し、下記の結果を得た。

- (1) 小型セルと実寸大セルの比較では、実寸大セルのセル電圧低下速度はセル最高温度でなく、セル平均温度で決まる。またサブスタックの平均セル電圧低下速度はサブスタックの平均温度で決まる。
- (2) 長時間運転時の経時特性は大きく3つの領域に区分される。領域Iはセル撥水性の強弱と初期の運転条件によってセル電圧挙動が大きく変化する領域である。領域IIは主に触媒活性低下による活性化分極の増加が、また領域IIIは触媒の劣化に加えて電極の濡れに起因するガス拡散阻害による拡散分極の増加が支配する領域と考えられる。また領域II及び領域IIIのセル電圧経時特性は対数表示で直線的に変化している。
- (3) 領域IIのセル電圧低下速度と共に領域IIIのセル電圧低下速度も温度によって加速されている。これから温度をセル劣化の加速要因とした加速寿命試験法はセル寿命40,000時間を目標とした長時間領域まで適用できる見通しが得られた。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構及びリン酸形燃料電池発電技術研究組合との共同研究結果の一部であり、関係者に感謝する。

(平成10年8月12日受付、同10年12月24日再受付)

文 献

- (1) 伊藤幸二, 桜井正博, 小松正, 三輪英幸,
“リン酸形燃料電池の特性劣化要因と寿命予測”
Denki Kagaku, 57, No. 6, 1989, pp. 578-581
- (2) 荒金淳, 漆畑正明, 村橋俊明
“リン酸形燃料電池における白金利用率”
Denki Kagaku, 63, No. 7, 1995, pp. 642-647
- (3) J. Aragane, T. Murahashi and T. Odaka.
“Change of Pt distribution in the active components of phosphoric acid Fuel Cell.”
J. Electrochem. Soc., Vol. 135, No. 4, 1988.
pp. 845-850
- (4) J. Aragane, H. Urushibata and T. Murahashi.
“Evaluation of an Effective Platinum Metal surface Area in a phosphoric Acid Fuel Cell”
J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 7, July
1994, pp. 1804-1808

- (5) M.Watanabe,M.Tomikawa and S.Motoo.
"Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrode."
J.Electroanal.chem,195.1985.PP.81-93
- (6) M.Watanabe,K.Makita,H.Usami and S.Motoo.
"New preparation method of a high performance gas diffusion electrode working at 100% utilization of catalyst cluster and analysis of the reaction layer."
J.Electroanal.chem,197.1986.PP.195-208
- (7) 新エネルギー産業技術総合開発機構、“リン酸形燃料電池寿命評価研究(加速試験法の開発)”。平成8年度共同研究成果報告書。
- (8) 西川尚男、小上泰司、松本正昭、原嶋孝一、渡辺政廣
“リン酸形燃料電池のセル電圧低下の要因について”
電学論B.118巻7/8号、平成10年。pp.874-882.

青木 努 (非会員) 1955年4月11日生まれ。1981年3月東京工業大学理工学研究科化学工学専攻修了。同年4月(株)東芝に入社。リン酸型燃料電池の研究開発に従事。現在電力・産業システム技術開発センターにて固体高分子型燃料電池の開発に従事。

小上 泰司 (非会員) 1959年5月3日生まれ。1983年3月名古屋工業大学金属工学科卒。同年4月(株)東芝に入社。1984年より重電技術研究所にてリン酸型燃料電池の開発に従事。現在電力・産業システム技術開発センターにて固体高分子型燃料電池の開発に従事。

谷口 忠彦 (非会員) 1963年12月29日生まれ。1988年3月大阪大学大学院理学研究科物理学専攻修了。同年4月(株)東芝入社。主としてリン酸型燃料電池の開発、研究に従事。現在電力・産業システム技術開発センターにて固体高分子型燃料電池の開発に従事。

岩崎 芳摩 (非会員) 1955年12月1日生まれ。1974年3月会津工業高等学校卒業。同年4月(株)東芝浜川崎工場に入社。1985年よりリン酸燃料電池の開発に従事。

西川 尚男 (正員) 1940年4月23日生まれ。1965年3月北海道大学電気工学科修士修了。同年(株)東芝に入社。主として研究所にて、しゃ断器、中圧開閉装置、リン酸型燃料電池の開発研究に従事。工博。IEEE 会員。