リン酸不足状態におけるセルの運転特性

非正員 上野三司 (東芝)

非正員 青木 努 (東芝)

非正員 佐藤 信昭 (東芝)

非正員 桑原 武 (東芝)

非正員 関 敏昭 (東芝)

会 員 西川 尚男 (東芝)

Operating Characteristics of Fuel Cell under the Phosphoric Acid Loss Condition

Mitsushi Ueno, Non - member, Tsutomu Aoki, Non-member, Nobuaki Sato, Non - member,
Takeshi Kuwabara, Non-member, Toshiaki Seki, Non - member, Hisao Nishikawa, member (Toshiba Ltd)

It is possible to operate the fuel cell for a long time by supplying the phosphoric acid to the cell under the phosphoric acid loss condition after detecting the phosphoric acid loss cell. To establish the method of detecting the phosphoric acid loss cell, short stack test was conducted using the practical size cell including the phosphoric acid loss cell. The cell voltage and temperature behavior of phosphoric acid loss cell were investigated comparing with normal cell behavior and analysis of cell voltage and temperature was conducted using the short stack and small size cell test data. The method of detecting the phosphoric acid loss cell in the practical fuel cell plant are proposed based on the test and analysis results.

キーワード：リン酸不足，セル電圧特性，特性試験，

1. まえがき

リン酸型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る。

リン酸型燃料電池は多孔質の炭素板の片面に触媒を塗布した2枚の電極の間に、リン酸を電解質とする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。

リン酸型燃料電池の電圧低下要因は、触媒の劣化、触媒層のリン酸による濡れの増大、及びリン酸の消失に大別され、それぞれについて幅広く研究がなされている。^{(1)～(6)}

リン酸型燃料電池のリン酸消失は主に電池の排ガスと共にセル外部へ搬出されることによる。リン酸の消失が増大しセル内のリン酸が減少し、ある限界値を越えると、セル電圧は低下する。このリン酸消失によるセル電圧の低下は、リン酸を外部からセルに補給すれば、セル電圧の低下は回復し、運転の継続は可能となる。⁽⁷⁾ 一方触媒の劣化及び触媒層の濡れの増大によるセル電圧の低下は回復しない。その意味で上記2つの要因にもとづくセル電圧の低下はセル

寿命と言われ、リン酸消失によるセル電圧の低下はセル寿命とは言われないゆえんである。⁽⁸⁾

リン酸型燃料電池では、既にセル寿命4.0万時間の運転実績を有している。従ってリン酸消失をタイミング良く検知し、リン酸を外部から補給すれば、更に長時間の運転が可能となり、保守コストの低減に大きく寄与する。このため、リン酸の不足状態にあるセル（以下リン酸不足セルと呼ぶ）の検知はきわめて重要である。

リン酸不足セルのセル電圧挙動の研究は小型セルレベルで実施されているが、実セルレベルでは見当たらない。⁽⁹⁾ 本報告ではリン酸が不足した実寸大セルをショートスタックに組み込み、各種の試験を行い正常なセルとの比較により、リン酸不足セルの特異な挙動を把握すると共に、その挙動のメカニズムについて考察を試みた。またその結果をもとに実プラントに適用可能なリン酸不足セルを検知する診断方法及びリン酸不足セルの運転可否についても検討した。

2. 試験方法及び結果

〈2.1〉試験方法

長時間運転したオンサイト用セルを供試品とし、ショートスタックを構成した。セル毎の電圧及び温度挙動を観測するため、各セルに電圧センサーと温度センサー（セル平面の最高温度を測定するため、燃料及び空気の入口近くに

設置)を取付けた。ショートスタックの構成を図1に示す。1サブスタックが8セルから構成され、そのサブスタックを4サブスタック積層し、合計32セルとし、その中に図1に示すようにリン酸不足セルを2セル組み込んだ。(長期寿命試験で使用したセルの中でリン酸残量が他のセルと比べ約10%程少なく、また燃料及び空気の入口近くでリン酸不足が生じていると思われる白っぽい形跡を示していた)

試験条件を表1に示す。リン酸不足セルの特異な挙動を把握するために電圧-電流特性、利用率特性、開放電圧特性及び温度特性試験を実施した。尚、カソード極をアノード極より圧力を高く運転するとクロスリークが生じた場合、腐食が発生し、⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ 腐食箇所が拡大されるため、以下の試験ではアノード極をカソード極より50~70mmHg高い圧力で試験を実施した。

表1 試験条件
Table 1. Test Condition

項 目	諸 定 数
運転圧力	1 ata
定格負荷電流	1050 A
供給ガス条件	燃料利用率: 80% 燃料組成 H_2 : 17.8Nm ³ /h 及び流量 CO_2 : 5.0Nm ³ /h 加湿蒸気: 11.4kg/h 空気利用率: 60% 流量 空気: 60.7Nm ³ /h

図1 ショートスタックの構成

Fig.1. Schematic structure of short stack.

(2.2) 試験結果

(1) 電圧-電流特性試験結果

サブスタック毎の電圧-電流特性試験結果を図2に示す。リン酸不足セルが組み込まれた#3サブスタックの電圧が他のサブスタックの電圧と比べ小さく、特に負荷の小さい領域で健全なサブスタックとの電圧差が大きかった。

#3サブスタックの各セル毎の電圧-電流特性を図3に示す。健全なセルは、電流が小さくなるにつれ、セル電圧が上昇するのに対し、リン酸不足セルはむしろ低下傾向にあった。

(2) 利用率特性試験結果

燃料利用率特性試験結果と空気利用率特性試験結果とで

挙動を異にしているため、それぞれに分けて説明する。

(2)-1. 燃料利用率特性試験結果

燃料利用率特性試験結果を図4に示す。空気利用率を50%となるようにし、燃料利用率を変化させた結果で、燃料利用率が90%でもリン酸不足セルのセル電圧低下は、健全なセルのセル電圧とほぼ同等であった。しかし燃料利用率が98%では、健全セルのセル電圧低下が、60mVであるのに対し、リン酸不足セルのセル電圧は500~600mVも低下した。

図2 電圧-電流特性

Fig.2. Voltage-current characteristics.

図3 電圧-電流特性

Fig.3. Voltage-current characteristic.

図4 燃料利用率特性

Fig.4. Fuel utilization characteristics.

(2) 2. 空気利用率特性試験結果

空気利用率特性試験結果を図5に示す。燃料利用率70%を一定として、空気利用率を変化させたもので、空気利用率が80%の場合健全セルのセル電圧低下はわずかであるのに対しリン酸不足セルのセル電圧は健全セルのセル電圧より200～500mV低下していた。

(3) 開放電圧特性試験結果

開放電圧特性試験結果を図6に示す。試験時の空気流量を定格負荷時の空気流量の80%相当から徐々に空気流量を低下させると、空気流量の低下と共に、健全セルの開放電圧の低下はほとんど見られなかったが、リン酸不足セルのセル電圧は大きく低下した。

(4) 温度特性試験結果

リン酸不足セルの入ったサブスタック(#3)と健全なサブスタック(#2)の定格負荷時の積層方向の温度分布を図7に示す。リン酸不足セルの入ったサブスタックの温度は健全なサブスタックの場合より約10℃高い値を示した。

図5 空気利用率特性

Fig.5. Air utilization characteristics.

図6 開放電圧特性

Fig.6. Open voltage characteristics.

図7 セル温度特性

Fig.7. Cell temperature characteristics.

3. 考察

(3.1) セル電圧低下及び温度上昇の考察

リン酸不足セルのセル電圧低下及び温度上昇について、そのメカニズムと変化値について検討を試みた。

(a) 電圧－電流特性

リン酸不足セルでは、リン酸の残量及びセル平面の形跡から燃料及び空気の入口近くで局所的にクロスリークが発生し、燃料の水素がアノード極からカソード極へマトリックス層を通して漏れ、カソード極で直接反応する。このガスリークによる反応によってアノード極の水素とカソード極の酸素は消費されるため、アノード極及びカソード極共にリン酸不足セル当たりのガス流量は減少し、燃料利用率及び空気利用率が増大し、結果としてセル電圧が低下すると考えて、セル電圧の低下値を推定した。

健全セルの利用率特性を図8に示す。燃料利用率特性は利用率90%まではほとんどセル電圧の低下は見られなかったが、利用率98%では、約60mV程低下した。一方空気利用率特性は燃料利用率特性と比べ、利用率の増大とともにセル電圧の低下が大きい。空気利用率90%で、約40mV程低下した。ガスリーク量は負荷の変化によらず一定とし、リン酸不足セルの利用率が増大した時のセル電圧低下は健全セルの利用率特性に従うものとし、またセル当たりの水素リーク量を以下に示す3ケースについて検討した。

ケース1. セル当たりの水素リーク量 0.022Nm³/h

ケース2. セル当たりの水素リーク量 0.044Nm³/h

ケース3. セル当たりの水素リーク量 0.066Nm³/h

なおケース2.の水素リーク量は80%負荷試験時のセル当たりの水素流入量の10%に相当する。

計算結果と実測結果を図9に示す。計算によるセル電圧挙動はガスリーク量が0.044Nm³/hと0.066Nm³/hの場合、負荷を小さくしていくと、急激にセル電圧の低下が生じ、実測のセル電圧低下挙動と比較的良く類似した。

(b) 利用率特性

電圧－電流特性の検討と同様の仮定のもとに燃料利用率特性及び空気利用率特性について検討した。結果を図10及び図11に示す。

図8 健全セルの利用率特性

Fig.8. Utilization characteristics of normal cell.

図9 電圧-電流特性

Fig.9. Voltage-current characteristics. (Comparison of calculated value with test value)

図10 燃料利用率特性

Fig.10. Fuel utilization characteristics. (Comparison of calculated value with test value)

図11 空気利用率特性

Fig.11. Air utilization characteristics. (Comparison of calculated value with test value)

リン酸不足セルの燃料利用率特性は90%を越えると実測のセル電圧は急激に低下したが、計算ではガスリーク量が0.044Nm³/hと0.066Nm³/hの場合、燃料利用率が80～90%で、セル電圧が急激に低下している。

一方リン酸不足の空気利用率特性は空気利用率80%で実測のセル電圧は急激に低下したが、計算では90%近くで大きなセル電圧の低下が見られた。

(c) 開放電圧特性

「水素がアノード極からカソード極へ漏れカソード極で反応が生じ、カソード極の酸素量の一部分が水素との反応で消

図12 酸素濃度と開放電圧 (小型セル試験結果)

Fig.12. O_2 concentration and open cell voltage. (small size cell test data)

費され、このため酸素濃度が低減し、セル電圧が低下する」との仮定のもとに開放電圧特性を推定した。

小型セルを用い、酸素濃度と開放電圧の関係を求め、結果を図12に示す。酸素濃度の低下と共に開放電圧は低下している。リン酸不足セルのクロスリークによる酸素濃度低下、それによる開放電圧低下が図12の特性に従うものとして、リン酸不足セルのセル電圧低下を算定した。空気流量低減によるセル電圧低下の様子は実測値と計算値と良く似ている。

(d) セル温度特性

水素のリークがある場合のセル温度上昇は電気化学的反応を伴うものと水素と酸素の直接反応によるものに大別される。電気化学的反応を伴う発熱量は(1)式で表示される。

$$W_t = (e_0 - e) \cdot I \quad \dots (1)$$

ここで、 e_0 : 理論セル電圧, 1.25V

e : セル電圧 (V)

I : 電流密度 (A/cm^2)

W_t : 発熱密度

直接反応時の発熱量は(2)式で表示される。

$$W_0 = (\text{水素のリーク量}) \cdot (\text{水素のモル当りの発熱量}) \dots (2)$$

ここで、水素のモル当りの発熱量: 193KJ/h

(2)式から発熱量の増加分を算出し、それを使ってスタック方向の熱解析を行ない、温度上昇を計算した。その結果を図14に示す。クロスリークが発生している箇所の温度が上昇し、温度上昇のおよぶ範囲をセル反応面積の1/4及び1/2として、温度上昇値を求めた。温度センサーは燃料と空気の入口近くに設置されているため、クロスリークが発生している箇所の近くの温度上昇を測定していることになり、実測値と計算値との近似的な比較は可能である。図14より、水素のリーク量を0.044~0.066Nm³/hとし、温度上昇のおよぶ範囲を反応面積の1/4と考えると、両者は比較的一致する。

図13 開放電圧特性

Fig.13. Open voltage characteristics.

図14 セル温度特性

Fig.14. Cell temperature characteristics.

以上セル電圧低下及び温度上昇の定量的な検討を試みた。数値の絶対値に差はあるものの、全体の傾向は比較的良く一致しているので、検討に使用した仮定は正しいものと考えられる。

〈3.2〉リン酸不足セルの検出

リン酸不足セルのセル電圧挙動は特性試験条件によって異なる。従ってこれらの特性試験におけるセル電圧挙動を有効に利用することでリン酸不足セルの検知が可能となる。以下にリン酸不足セルのセル電圧及びセル温度挙動の特徴を記述する。

図 15 小型セルのセル電圧及び抵抗の変化
Fig.15. Cell voltage and resistance of small size cell.

- (1) 電圧－電流特性：負荷を小さくしていく程、リン酸不足セルの健全セルとの電圧差が増大する。
- (2) 利用率特性：空気利用率特性は高利用率になる程、セル電圧の低下が著しい。
- (3) 開放電圧特性：空気流量を低減する程、セル電圧の低下が増大する。
- (4) 温度特性：ガスリーク量に比例してセル温度が上昇する。

実プラントでは燃料及び空気の供給に制約があることから利用率特性試験の実施は難しく、開放電圧特性試験は触媒を劣化させるので極力避けるべきであり、温度特性試験はもとより温度センサーがセル内に組み込まれていないので測定不可能である。一方、高負荷から低負荷まで変化させてセル電圧の挙動を調べる電圧－電流特性試験は上記の制約がなく、リン酸不足セルを検知する方法として有効である。なお試験にあたっては、アノード極とカソード極の極間差は定格負荷試験と同等となるよう制御することが望まれる。

これまではセル特性をもとにしたリン酸不足セルの検知方法を示したがこの他にセル抵抗測定による方法がある。小型セルを用いたリン酸不足セルのセル電圧低下及びセル抵抗増大の代表例を図 15 に示す。

明らかにセル電圧の低下につれセル抵抗も増大している。しかしリン酸不足によるセル電圧の低下値が150mVであるのに対しセル抵抗の変化値は約1.4倍であった。実プラントではセル毎の抵抗測定は困難でサブスタック毎の測定に限られるため、もしリン酸不足セルが1サブスタック中に1セルあった場合の抵抗変化は1サブスタックのセル数分の1（今回は8セルから構成されているため、サブスタック当りの抵抗変化は $1 + 0.4 / 8 = 1.05$ 倍）となり、セル電圧変化に対するセル抵抗の変化はきわめて小さくリン酸不足セルをセル抵抗の変化で検知することは実用的ではない。

上記の他に、リン酸不足セルの検知方法としてガス分析による方法がある。クロスリークが発生すると、カソード極に水素と共に炭酸ガスが漏れ出し、炭酸ガスはセル内で反応に寄与しないので排ガスとして流出する。従ってカソード極の出口側で炭酸ガス濃度を検知することにより、リン酸不足セルの検知は可能となる。

〈3.3〉電池運転の継続可否について

触媒の劣化あるいは触媒層の濡れの増加でセル電圧が低下した場合は、セル電圧がある程度低下しても運転は可能である。しかし、リン酸不足セルは特に低負荷で運転する場合はアノード極のガス流量が低減し、リン酸不足セルの燃料利用率が100%に到りついに水素欠乏状態にいたる。この場合、アノード極の出口部に対応したカソード極で炭素材料の腐食が発生し、回復できない状況に至る。⁽¹⁾ 従って長時間運転のためには、リン酸不足によるセル電圧の低下が生じた場合はリン酸を補給する等のなんらかの処置を必要とする。

4. まとめ

- (1) リン酸不足セルをショートスタックに組み込み各種の性能試験を行い、健全セルと比較しリン酸不足セルのセル電圧挙動の特徴を見出すと共に、その挙動のメカニズム解明と定量的検討を試みた。数値の絶対値は試験結果と差はあるものの、全体の傾向を良く示している。性能試験から得られた主な特徴は下記の通りである。
 - ① 電圧－電流特性：負荷を小さくしていく程健全セルとの電圧差が増大する。
 - ② 利用率特性：空気利用率が高利用率になる程セル電圧の低下が著しい。
 - ③ 開放電圧特性：空気流量を低減する程セル電圧の低下が増大する。
 - ④ 温度特性：ガスリーク量に比例してセル温度が上昇する。
 また、セル電圧挙動のメカニズム（仮説）は下記の通りと考えられる。
 - (イ) 電圧－電流特性及び利用率特性のセル電圧低下は「水素ガスの漏れによる直接反応によってアノード極及びカソード極共にセル当たりのガス流量が減少し、燃料利用率及び空気利用率が増大する」ことによる。
 - (ロ) 開放電圧特性のセル電圧低下は「アノード極から濡れた水素によりカソード極で反応が生じ、カソード極の酸素が減少して酸素濃度が低減する」ことによる。
 - (ハ) セル温度の上昇は「水素のリーク量に比例して、直接反応が増大し、局所的な温度上昇が生じる」ことによる。
- (2) 実プラントでのリン酸不足セルを検知する方法として負荷を低負荷領域まで変化させて電池の電圧－電流特性を把握し、低負荷時の健全セルとのセル電圧差の増大から判断するのが有効である。
- (3) リン酸不足セルは運転を継続するとカソード極で腐食

が発生するので、長時間の運転のため、リン酸不足セルが検知されたならばリン酸を補給することが望まれる。

(平成 10 年 10 月 23 日受付、同 11 年 4 月 15 日再受付)

文 献

- (1) 伊藤幸二, 桜井正博, 小松正, 三輪英幸
“リン酸型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
“リン酸型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 oh 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.Urushibara 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 clusters and analysis of the reaction layer.”
J.Electroanal.chem,197,1986 PP.195-208
- (7) 堤、山口、難波:「長期運転したリン型燃料電池のリン酸補給前後の諸特性」, 電学論 B, 112 巻 1 号, 平成 4 年, PP.115-121
- (8) 新エネルギー産業技術総合開発機構, “リン酸型燃料電池の寿命予測手法の検討報告”, 燃料電池発電技術委員会, 寿命予測手法検討ワーキンググループ, 平成 3 年 3 月
- (9) 堤、幹、山口、嶽本:「リン酸型燃料電池のセル性能および電極損傷に及ぼす反応ガス直接混合の影響」, 電学論 B, 109 巻 11 号, 平成元年, PP.515-520
- (10) 堤、幹、山口、難波:「リン酸型燃料電池の燃料極空気混入状態における特性解析」, 電学論 B, 110 巻 5 号, 平成 2 年, PP.437-444
- (11) K.Mitsuda, T.Murahashi: “Air and Fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multireference electrodes”, Journal of Applied Electrochemic 21 (1991) PP.524-530

上野 三司 (非会員) 1947 年 8 月 9 日生まれ。1974 年 3 月名古屋大学工学部応用化学科修士修了。同年 (株) 東芝に入社。主として研究所にて燃料電池の開発, 研究に従事。

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士修了, 同年 4 月 (株) 東芝に入社。主として研究所にて燃料電池の開発, 研究に従事。

佐藤 信昭 (非会員) 1948 年 4 月 4 日生まれ。1973 年 3 月東京大学機械工学科修士修了, 同年 (株) 東芝に入社。主として CAD/CAM の開発普及に従事。1985 年 5 月より米国 IFC 社に出向し, リン酸型燃料電池の開発に従事。現在 (株) 東芝電力システム社燃料電池事業推進部システム技術担当部長。

桑原 武 (非会員) 1944 年 2 月 20 日生まれ。1973 年 3 月東京都立大学工業化学科博士修了。同年 (株) 東芝入社。主として, 研究所にて下水道計装, 水処理技術, リン酸型及び固体高分子型燃料電池の開発, 研究に従事。工博。

関 敏昭 (非会員) 1950 年 3 月 29 日生まれ。1972 年 3 月茨城大学工学部工業化学科卒業。同年 4 月 (株) 東芝に入社。研究所にてリン酸型燃料電池本体の開発に従事。1991 年より燃料電池事業推進部にてオンサイト型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。