りん酸形燃料電池のセル短絡運転技術の開発

正 員 小川 賢 (関西電力株式会社)
 非会員 森下 健治 (関西電力株式会社)
 正 員 堀内 弘志 (三菱電機株式会社)

Development of Detour Operation Method for PAFC Stack

Masaru Ogawa Member, Kenji Morishita Non-Member (Kansai Electric Power Co., Inc.)
 Hiroshi Horiuchi Member, (Mitsubishi Electric Corp.)

It has been developed the method to improve a fleet availability for PAFC power plant as on-site repairing operation. The detour operation from a defect cell in the stack has been investigated. The method of this is used a carbon block with some adhesive on the contact interface to form a electrical by-pass, thus the defect cell could be detoured from stack current path and low resistant path by the carbon block would be secured. Some improvement on the contact or fixation have been examined and the methods have been confirmed their life performances with bench scale cell tests. The results of these are discussed

キーワード：りん酸形燃料電池，セル補修技術，セル短絡技術，カーボン短絡板，締め付け力

1 まえがき

りん酸形燃料電池スタックは、数百枚のセル（単電池）が電氣的に直列に積層されて構成されている。このため、1枚でも不良セルが発生すると、当該セルの腐食が急速に進展し、周囲のセルにも損傷が拡大するので、セル保護上運転停止とせざるを得ない。

セル特性の回復が不可能なトラブルが発生すれば、従来は燃料電池本体をメーカ工場まで輸送して修理を行っていたが、復旧までにかなりの期間を要し、燃料電池の実用化を阻害していた。この問題を解消すべく、現地で容易かつ確実に不良セルを短絡して、発電を継続できる技術を考案した。本論文では小型セルを使用した短絡試験の結果を報告する。

2 従来のセル短絡技術 セルに回復が不可能なトラブルが発生しても、電池スタックの発電を継続できるセル短絡技術が既に数種類提案されている。しかし、現在実用化されているものではなく、以下に既存のセル短絡技術の方法と問題点について説明する。

〈2.1〉金属製短絡板による不良セル短絡方法 この方法は〔特開平 4-366561〕⁽¹⁾で公開されており、図1に示すように、不良化したセルの端部に金属製短絡板を挿入し、

ボルトなどで固定する事により不良セルを電氣的に短絡させ、電氣的にバイパスして発電を継続する方法である。

図1 金属製短絡板による不良セル短絡方法模式図
 Fig.1 Schematic structure of the cell detour operation method used metal plate

しかしこの方法には下記のような問題点がある。短絡板に金属を用いているために、りん酸のように腐食性の高い電解質を用いる場合には、容易に金属短絡板が腐食されてしまい、腐食による接触抵抗の増大と長期の信頼性確保が困難である。また、短絡板の固定材料にも表面保護のない金属を用いているため、りん酸により腐食し、電氣的接触面の密着性を保持することが出来なくなる。

〈2.2〉カーボン製短絡板による不良セル短絡方法 この方法は〔実公昭 63-17165〕⁽²⁾で公開されており、図2

に示すように、耐りん酸腐食性の高いカーボン材を使い、カーボン板を不良セルの上下の冷却板に嵌め込み、不良セルを電氣的に短絡させる方法である。

図2 カーボン製短絡板による不良セル短絡方法模式図
Fig.2 Schematic structure of the cell detour operation method used carbon plate

しかし、この方法にも下記に示す問題点がある。

①セルは多数積層している構造のため、長期的には重量による圧縮変形を起こし冷却板間の寸法が縮まる。本方式では短絡板の固定を凹凸による嵌合としているため、セル圧縮変化による応力で短絡板に割れが生じる恐れがある。

②短絡治具の固定は嵌着に頼るが、冷却板間距離は個々のセルで異なり、公差も極めて少なく、現物合わせをしてカーボン板の製作を行う必要がある。このため、実プラントの運転現場での短絡技術としては作業の容易さに欠ける。

このように、従来のセル短絡技術では、りん酸腐食やカーボンブロック材に割れが発生する恐れがあり、実用化するには今後の改良が必要である。

3 新しい短絡技術

新しい短絡技術は上記のような問題点を解決することを目指した。このため、短絡板には耐食性の高い材料を使用し、冷却板と短絡板との取付方法としては現地での作業性の容易な方法とした。さらに電気導電性を確実に確保するために短絡治具とセル間の間隙を充填する素材を使用することとした。上記コンセプトで短期間で処理できることを目的とし、新しいセル短絡技術は下記に示す特徴を持つ。

①短絡板の材質には、りん酸による腐食性が低いカーボン材を使い、不良セルを含むセルグループの冷却板の側面に接触するように配置した。

②短絡板の取付方法としては、セルのガス溝を通した十数本のワイヤやシャフトの端部にねじ部を設け、ねじ部のナットの締め付け力を利用し、短絡板どうしが引っ張り合っ取付ける方法とした。この方法は、電氣的接触面の密着性確保と同時にセル積層方向の圧縮変形に対しても短絡板が割れるような応力を受けないフレキシブルな構造である。

③セル温度変化によるワイヤやシャフトの熱延びによる短絡板締め付け圧の低下防止のために、バネをワイヤやシャフトに組み込んだ。

④冷却板と短絡板間の電氣的な接触を確実にするため、導電性の粉状体またはペースト状の接着剤を充填した。

⑤短絡板取付用部材には、耐高温、耐腐食性の高いフッ素樹脂の被覆パイプやフッ素樹脂をコーティングしたステンレス製ワイヤやシャフトを用いた。

本方法による不良セル短絡方法の模式図を図3に示す。

図3は長尺のシャフトとナットを用いて短絡板を取付ける方法である。不良セルを含む冷却板の両側を短絡板で挟み電氣的にバイパスする。短絡板には細いシャフトを一定間隔で通し、空気溝を貫通させて反対側の短絡板を通してネジで締め付け、短絡板を取付ける。シャフトはりん酸腐食を防止するためにフッ素樹脂チューブの中を通すかあるいはフッ素樹脂でコーティングをして、りん酸蒸気と直接接触しないようにしている。シャフトの代わりにワイヤの線材を使用することも可能であるが、シャフトは強い締め付け力が得られるので、大面積セルの短絡に適している。このため、本論文では強度の大きいシャフトを選定して実験をした。

図3 新しいセル短絡板取付方法模式図
Fig.3 Schematic structure of new type cell detour operation method

4 要素技術開発

＜4.1＞ 接着剤の材料選定 冷却板と短絡用カーボン板の接触部に塗布する接着剤は接触抵抗を低減させる重要な役割を持つ。このため、りん酸形燃料電池に実績のある材料から電気伝導性の良い材料としてカーボンを主成分としたコンパウンド系接着剤とカーボン粉系有機接着剤を選定した。選定した材料の特徴を以下に示す。

・コンパウンド系接着剤(コンパウンド材)：電池冷却水管を冷却板に装着時、冷却水管の周囲に充填する接着剤。主成分は黒鉛粉で溶剤に混ぜて使用する。

・カーボン粉系有機接着剤：各種の計測線の接着用に使用する接着剤。電気伝導性が高く、耐りん酸腐食性も高い。

接着剤を選定するために図4に示す接触抵抗試験を実施した。接触抵抗試験ではカーボン板1と2、カーボン板2と3の間にそれぞれの接着剤を挟み、1 Aの電流を流して

ミリオームメータで各カーボン板間の電気抵抗を測定した。カーボン板の寸法は(150mm × 150mm × 5mm)で接着剤はペースト状のものを塗布するために、厚さは数百ミクロン程度である。

試験結果を表1に示す。試験結果より、接着剤としては抵抗値の低いコンパウンド系接着剤を選定した。

図4 接触抵抗試験要領図

Fig.4 Schematic structure of contact resistance test

表1 接触抵抗試験結果

Table1. Results of contact resistance test

接着剤	抵抗値(mΩ)
コンパウンド系接着剤	0.08
カーボン粉系有機接着剤	18.27

〈4.2〉 ヒートサイクル試験 燃料電池システムの起動停止に伴うヒートサイクル時のセルの膨張と伸縮に接着剤が追従できるかの試験を行った。ヒートサイクル試験に使用した試験体を図5に示す。カーボン板の寸法、材質は接触抵抗試験と同じである。カーボン板間には不良セルを模擬したテフロン板を挿入した。短絡板とボルト間には皿バネを入れて、カーボン板と短絡板に常に一定面圧が作用するようにし、常温と180℃の間でサイクル運転を繰り返して抵抗値の変化を測定した。試験結果を表2に示す。試験前には97.0 mΩと大きい値であったが試験を開始すると接触面のなじみが生じ、抵抗値は14.0 mΩ程度に安定した。

図5 ヒートサイクル試験要領図

Fig.5 Schematic structure of heat cycle test

表2 ヒートサイクル試験における抵抗変化

Table2. Change of Resistance at heat cycle test

ヒートサイクル回数	試験前	1回	2回	3回
抵抗 (mΩ)	97.0	14.0	14.1	14.9

〈4.3〉 要素試験の結論 要素試験により、短絡に必要な条件として下記事項を確認することが出来た。

①冷却板と短絡板の接着剤としては、黒鉛を主成分としたコンパウンド材が抵抗が小さく優れていた。

②短絡板をボルトによって冷却板に圧着させ、ボルトと短絡板間にバネを挿入することにより、ヒートサイクルに対しても抵抗値の変化がなく、圧着力を維持出来た。

③抵抗値 14.0 mΩはまだ大きい、短絡板とボルト間のバネにより常に一定面圧をかけ、締め付け力を強化すれば抵抗値を下げられることが分かった。

5 小型セルの短絡試験1

〈5.1〉 短絡試験1の試験条件 セル短絡技術の効果の確認のために150mm × 150mmの小型セルを5セル積層したブロックを使用して、定電流を流してセル短絡試験を実施した。図6に短絡試験1のセル積層関係を示す。この試験では下記の点に改良を加えて実施した。

①空気側の出入口に2枚の短絡板を装着して、シャフトを空気極の多孔体の溝を通してナットで緊縛した。

②短絡板、接着剤、冷却板の接着性を高めるために、短絡板とナット間にバネとワッシャを挿入した。

③シャフトの径は空気溝を通すため、シャフト径は1 mmとし先端にはナット用のネジをきった。また、りん酸による腐食防止用としてテフロンコーティングをした。

④バネ、ワッシャ、ナットはりん酸による腐食を防止するために空気入口側に設けた。空気出口側は止め皿を溶接し、テフロンコーティングをした。

図6 短絡試験1のセル積層関係図

Fig.6 An assemble for detour operation test No1

短絡試験1では2種類の試験を実施した。一つはこれまでの運転経験から、セル電圧が低下したセルでも電流密度を下げるとセル電圧が回復するケースがある。これは電流密度が低下するとセル面内での電流密度分布が変わり、セルの健全部のみで負荷を負担できるためと推定される。このようなセルでは電流密度を低くすれば発電継続が可能と考えられる。このため、短絡試験1-1(発電モード)では、5セルは短絡板により電氣的に短絡するとともに、セルは発電もできるように燃料ガスと空気を供給して、短絡板とセル発電との相互作用の影響を把握する目的で実施し

た。セル動作条件としては、燃料極には模擬改質ガス(水素 80%,二酸化炭素 20%)を、空気極には空気を供給し、セルは小型のために冷却なし、セル動作温度は 200℃、水素利用率 80%、酸素利用率 60%とした。ただし、小型セルのため短絡板の取付上、マニホールドの構造的制約から各セルに均等な量の空気の分配ができなかったために、各セルへの供給量に差が生じた。

もう一つは、ガスクロス等が発生しているセルでは、燃料ガスと空気を供給すると直接反応をして燃焼する危険性がある。このような不良セルには燃料ガスや空気が入らないようにガス溝や空気溝を塞ぎ、窒素等の不活性ガスで密閉してセル短絡部に電流を流す必要がある。このため、短絡試験 1-2 (密閉モード) では 5 セルはカーボン板により短絡し、セルの燃料極や空気極には窒素ガスを封入して、発電できない状態で試験した。

試験条件を表 3 に示す。なお、セル電圧の測定はセル端部に白金線を固着して計測した。

表 3 セル短絡試験の試験条件

Table3. Test condition of cell detour operation test

試験項目	短絡試験 1-1 (発電モード)	短絡試験 1-2 (密閉モード)
燃料極	模擬改質ガス	窒素ガス
空気極	空気	窒素ガス
負荷電流	10 A (100mA/cm ²)	10 A (100mA/cm ²)

〈5.2〉 短絡試験 1 の結果 図 7 に短絡試験 1-1 の試験の結果を示す。電圧は 5 セル合計の電圧である。反応ガスが供給されているために起電力が生じており、短絡部の電位差はプラスの電圧が発生しているが、5 セル分の電圧は出ていない。この方法では、セル面内の一部に電圧低下が生じているセルでも健全部は発電が可能であり、短絡板を取付けると電流の一部は短絡板を流れる。このため、短絡板とセル健全部の双方で電流を負担することとなり、セル不良部の損傷を加速させることなく、定格負荷に近い発電が可能となる。

図 7 短絡試験 1-1 でのセル電圧

Fig. 7 Cell voltage at cell detour operation test No1-1

図 8 短絡試験 1-2 での短絡部の電圧低下

Fig.8 Voltage drop of carbon-plate at cell detour operation test No1-2

図 9 短絡試験条件 1-1, 1-2 で 安定性試験

Fig.9 Stability of voltage at cell detour operation test No1-1 and No1-2

セル電圧が逆電圧になっている場合は不良セルの腐食が進行する恐れがあり、セル発電と短絡板との併用方法は採用できない。また、長期間にわたって併用して発電する場合の信頼性についても今後の検証が必要である。

図 8 に短絡試験 1-2 の短絡試験の結果を示す。この場合はセルに起電力が発生しないために、オームの法則に従い、負荷電流と電圧降下は直線関係で表せた。

図 9 に短絡試験 1-1 および短絡試験 1-2 での短絡状態の安定性の試験結果を示す。短絡試験 1-1 を 1,000 時間強実施し、その後改質ガスや空気を窒素ガスに変えて短絡試験 1-2 を 150 時間実施した。短絡試験 1-1 では 5 セルへの燃料ガス、空気の等配性が不十分なためにセル電圧に差が生じているが、最低でもゼロ電圧で、負の電圧は発生していない。しかし、短絡試験 1-2 では負の電圧になり、短絡した 5 セルは抵抗体としてのみ機能している。しかし、双方の試験とも短絡状態の経時的な変化はなく、試験後のセル解体結果からもセル面、シャフト、ナット等に異常な損傷は認められなかった。

6 小型セルの短絡試験 2

〈6.1〉 短絡試験 2 の試験条件 短絡試験 1 によりセ

ル短絡効果の目処が得られた。このため、実スタックの発電状態を模擬し、正常セルと短絡セルグループとを電気的に直列に連結し、短絡部が周辺セルに及ぼす影響を把握する試験をした。これは短絡板に電流が流れると電流がセルの両サイドに偏流するために、短絡したセルグループの上・下で接する正常セルの電流分布が影響を受け、特異な現象が発生しないかを確認するためである。図10に試験体のセル積層関係を示す。1枚の正常な単セルの下に5セル(不良セルが含まれていると仮定した)を短絡したセルグループを直列に接続した。また、起電力の発生と短絡ブロックへのガスリークを防止するために、短絡ブロック端部のガス通路は全てコンパウンド材により塞ぎ、ガスや空氣の進入をなくした。この短絡試験装置の単セルを発電して短絡部の抵抗を測定した。

図10 短絡試験2でのセル積層関係図

Fig.10 An assemble for cell detour operation test No2

また、要素試験よりセル短絡時の電気抵抗を低下させるにはカーボン板の締め付け力を維持することが重要であることが分かっている。このため、3種類の締め付け方法について試験を行った。表4に3種類の締め付け方法の特徴と、図10のA部の拡大図を示す。

表4 短絡試験2のカーボン板締め付け構造図

Table4. Structures of carbon plate tied-up part at detour operation test No2

試験項目と方法	止め皿部(A部拡大図)
[短絡試験2-1] 通常のシャフト・ナットにより取付けた方法	短絡板 シャフト
[短絡試験2-2] シャフトの先端をJ字に曲げて緊縛力を高め、J字部分を冷間溶着剤により固定を強化した方法	短絡板 シャフト
[短絡試験2-3] 短絡板の緊縛力をさらに強くするために、パネと短絡板の間に4方向からクサビを打ち込む方法	短絡板 シャフト

セル仕様や試験条件は短絡試験1と同じで、定電流を流して実施した。各方法の特徴としては

- ・短絡試験2-2はシャフト先端にネジ切り加工や止め皿溶接の必要がなく、低コスト化が可能。
- ・短絡試験2-3はパネの圧縮力の調整が可能となり、組立時から短絡板と冷却板間の高い緊縛力を維持することが可能である。また、短絡抵抗をさらに下げるために、空氣の出入口、燃料ガスの出入口の4面に短絡板を装着した。

〈6.2〉 短絡試験2の結果 図11に短絡試験2-1の試験結果を示す。5セル短絡部での電圧低下が大きく、電流は10A以上では電子負荷装置のリミッターがかかるために電流密度は100 mA/cm²(10A)までしか取ることができなかった。ロス抵抗は初期は80mΩで、発電開始後70時間経過後には抵抗に増加傾向が現れた。その後、電流密度を徐々に下げたが、発電後100時間で100mΩに増加し、電流密度も低下傾向が続いたために180時間で試験を終了した。この原因は、接着剤であるコンパウンド材が硬化により縮み、短絡板と冷却板間の接着性が低下したことと、温度変化によりシャフトとナットの緊縛力が弱まったためと考えられる。

図12に短絡試験2-2の試験結果を示す。短絡部のロス抵抗は100時間の発電試験によってもほとんど変化がなく、空氣入口側ではダブルナットの使用と空氣出口側ではJ字固定法を採用することにより、短絡板と冷却板間のネジの緊縛力を強めた効果が確認できた。しかし、抵抗値の値そのものは200mΩとまだ大きかった。

図13に短絡試験2-3の試験結果を示す。短絡試験2-1、短絡試験2-2では短絡部のロス抵抗が100mΩ~200mΩのレベルにあったために、電流密度も75 mA/cm²~100 mA/cm²までしか発電ができなかった。このため、短絡試験2-3では短絡板を燃料ガス側にも装着した。その結果、短絡試験2-3での短絡抵抗は初期で23mΩ、30時間の発電後には21mΩ迄低下し、電流密度は300 mA/cm²まで取れるようになった。発電時間は400時間を越えたが、発電時間が200時間を越えた頃から徐々にロス抵抗の増加が認められるようになった。

図11 短絡試験2-1の試験結果

Fig.11 Result of cell detour operation test No2-1

図 12 短絡試験 2-2 の試験結果

Fig. 12 Result of cell detour operation test No2-2

図 13 短絡試験 2-3 の試験結果

Fig. 13 Result of cell detour operation test No2-3

これはバネによる締め付け力が不十分になったためと予想される。

単セル電圧の測定結果からは、発電時間も短いセル電圧の急速な低下はなく、電流の偏流の影響は認められなかった。

7 まとめと今後の課題

セルの短絡試験により、セル短絡方法の大きい課題は

①りん酸腐食の生じない短絡板材の採用

②短絡板の取り付け方法

③短絡板と冷却板間の密着性と締め付け力

が重要であることが分かった。このための具体的な固定方法として、本研究で下記方法が効果があることが判明した。

- ・不良セルを含むセルグループの燃料ガスと空気の入出口の4面に短絡板を装着する。

- ・りん酸腐食防止のためシャフトをテフロンコーティングする。

- ・短絡板と冷却板の緊縛力を高めるため、シャフトと短絡板間にクサビを打ち込む等、締め付け力を調整できる方法が有効である。

新しい短絡技術は冷却板の切削加工がないため電池本体を傷つけることなく、より確実な修復が可能になった。こ

の方法により、特性不良セルが発生しても、現場で速やかに応急修復をして運転を再開出来ることが可能となり、補修期間や費用を少なくすることができる。

しかし、この短絡方法を実用化するには実機レベルのセルサイズに適応して試験する必要がある。このためには、抵抗を数mΩレベルまで下げ、また、バネの弾性に耐えられるボルトの選定や締め付け力を強化する有効なクサビの形状選択等の課題が残されている。また、その後、実プラントに適応して、その効果と安全性を評価する必要がある。

(平成 11 年 6 月 11 日受付, 同 11 年 9 月 14 日再受付)

文 献

- (1) 田中英樹 [特開平 4-366561: 東芝] 公開特許公報 (A)
- (2) 井出正裕、田島収、三宅泰夫 [実公昭 63-17165: 三洋電機] 実用新案公報 (Y2)
- (3) 三好英明 [特開平 3-226973: 三菱電機] 公開特許公報 (A)
- (4) 堤泰行、幹淳、山口雅教、難波「りん酸形燃料電池におけるセル内局部短絡の検出法」T.IEE japan, Vol111-B, No.11, 91

小川 賢 (正員) 1949 年 3 月 9 日生。

1972 年 3 月大阪府立大学機械工学科卒業。同年 4 月関西電力 (株) 入社。1982 年より総合技術研究所で燃料電池開発研究に従事。主としてりん酸分散配置型を担当。

森下 健治 (非会員) 1954 年 2 月 28 日生。

1974 年 3 月神戸市立工業高等専門学校電気工学科卒業。同年 4 月関西電力 (株) 入社。1986 年より総合技術研究所で燃料電池開発研究に従事。主としてりん酸オンサイト型を担当。

堀内 弘志 (正員) 1959 年 9 月 22 日生。

1984 年 3 月横浜国立大学大学院修士課程エネルギー材料専攻終了。同年 4 月三菱電機 (株) 入社。主としてりん酸形燃料電池の開発、研究に従事。