

燃料電池スタックにおける小型薄膜電位計測 センサの開発

Small, Thin-film Electric Potential Sensor for In-situ Evaluation of Fuel Cell Stack

吉田 弘道*
Hiromichi YOSHIDA
佐藤 雅彦*
Masahiko SATO

小岩 信基*
Nobuki KOIWA
鈴木 敏文*
Toshifumi SUZUKI

要 旨

電位計測は燃料電池の材料特性変化や面内環境の把握に有効であり、燃料電池の最適設計には電位分布の計測が不可欠であるが、従来型の電位計測用センサでは基準電位に水素の供給が必要なことや、構造上の制約から、面内の計測可能部位が限定されていた。これらの課題を克服するためにセンサを小型薄膜化し、自己水素発生型に改良することで、実機スタックにおける任意の位置での電位計測が可能となり、より正確なガスや水などの面内環境評価が可能となった。

ABSTRACT

Measurement of electric potential is an effective means of monitoring changes in the characteristics of the materials used in fuel cells and of obtaining an understanding of the internal environments of the cells. In addition, measurement of the distribution of electric potential is important for the optimal design of fuel cells. However, it is necessary to supply hydrogen to conventional electric potential sensors to obtain a reference electric potential, and structural constraints limit the number of points at which they can be used for internal measurements. A new small, thin-film, self-hydrogen-generating sensor has been developed in order to address these issues. The new sensor can measure potential in any part of a fuel cell stack, and enables more accurate in-situ evaluation of the gas and water environments in the fuel cells.

1. はじめに

地球温暖化や大気汚染などの環境問題に対応して、CO₂フリーとゼロエMISSIONの達成に向けて脱化石燃料の取組みが推進されている。その取組みのひとつとして Honda では純水素を燃料とする独自の燃料電池スタックの開発をおこなっている。

燃料電池の反応は水素と酸素の化学反応により電気と水を生成するものである。Fig. 1に燃料電池の構成を示す。燃料電池はガスの流路であるバイポーラプレート (Bipolar Plate)、ガスを電極へ拡散させるガス拡散層 (Gas Diffusion Layer : GDL)、触媒反応をつかさどる電極触媒層 (Catalyst

*四輪R&Dセンター

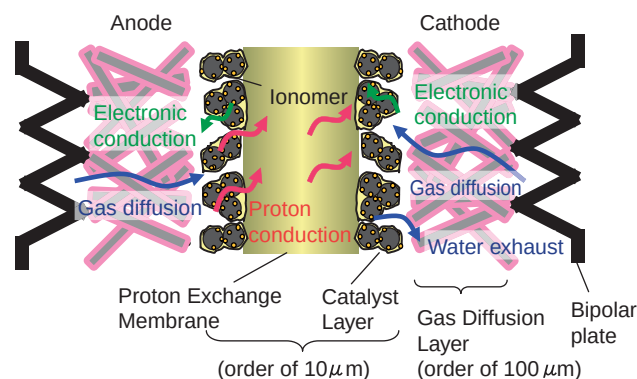


Fig. 1 Schematic of fuel cell

Layer:CL), プロトン交換膜(Proton Exchange Membrane: PEM)といった複数のミクロンオーダーの層構造で構成されている⁽¹⁾。アノード電極では水素, カソード電極では酸素がそれぞれ触媒上で反応することでセル電圧が発生し, PEMを介してプロトンの移動, 電子の移動により発電と水の生成が起こる。

燃料電池にはこういったイオンや電子の移動など電気的なパスの確保だけでなく, 反応ガスや水の均一な供給, 生成水のスムーズな排出が必要であるが, 電極内における微視的なガスや水の環境把握は困難なものとなっている。しかし, これらの反応は燃料電池の性能を左右するため, 各環境とその機能を的確に把握し設計することが高性能, 高品質な燃料電池の実現には不可欠である。

2. 燃料電池スタックにおける電位分布測定の課題

2.1. 電位分布計測の必要性

燃料電池の性能を把握するパラメータとしてセル電圧があるが, 電圧の挙動だけでは電池内部の反応状況を的確に把握することができない。そこで電圧以外に燃料電池の内部状況を把握する指標が模索されている。電位は触媒とガスの環境を推測できる指標のひとつであり, 近年, 燃料電池構成材料の劣化判断や電池内部の反応環境の把握に関する報告が増えている。

燃料電池は起動や停止, 掃気などさまざまな作動環境下で用いられるが, それぞれの行程で材料特性変化による発電性能の低下が見られる。Fig. 2に材料特性変化の一例として, 起動停止を繰り返した燃料電池の電極触媒の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)写真を示す。ガス入口側に比べ, 出口側のPt粒子径が増大していることがわかる。Pt粒子径の増大は触媒活性を低下させ, 電池性能を低下させる要因のひとつである。このような材料特性変化の分布は, 主に電極面内におけるガスや水など, 環境の違いにより生じる電位分布によって引き起こされ, これが電池の耐久性に影響を与えていると推測される⁽²⁾。

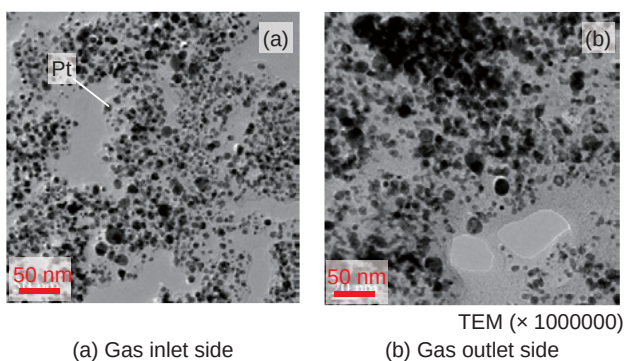


Fig. 2 TEM image of catalyst after start-stop cycle

また自動車用燃料電池スタックは高い駆動電圧を得るために数百枚もの電池単位(単セル)を積層(スタック)して構成されるため, 積層位置によってもガス分配や水排出, 温度環境を含めた部位ごとのばらつきが生じ, 電位差が生じてしまう。

このように燃料電池の内部の環境は均一ではないため, 一部分の電位計測では面内環境の正確な把握は難しい。そのため, 電位の分布を多点観測することで電池内部の環境を把握する手法の実現がスタック設計において重要な課題となっている。

2.2. 従来の電位計測の課題

Fig. 3に従来の電位計測用の単セルを示す。水素の入口流路付近にPt箔またはPt線を設置し, 電位の基準極(参照極)とするものである。これはPt表面での水素の吸着・脱離反応の平衡電位を0V(基準)とし, それに対する計測部の電位差を測定時の環境電位として把握するもので, この参照極はRHE(Reversible Hydrogen Electrode, Fig. 4)と呼ばれている^{(3), (4)}。しかしこのRHE基準による電位測定では(1)常に新鮮な水素を参照極に供給し続けないと電位の基準が保てないこと, (2)実際に電位測定をしたい部位からの距離が離れてしまうこと, (3)それにより測定に誤差を生じさせてしまうという課題がある。そのため, 参照極の設置位置に水素の供給ができること, かつ参照極の位置と電位計測部が近いことが必要となる。このように従来の電位

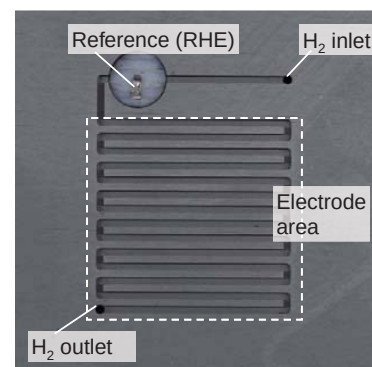


Fig. 3 Example of fuel cell with RHE

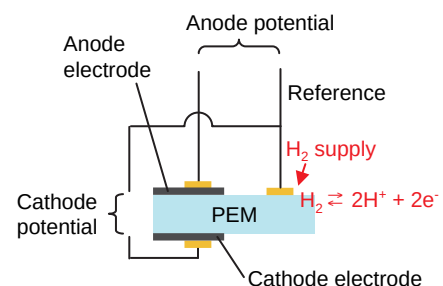


Fig. 4 Schematic of RHE

計測では参照極を取り付ける場所や測定条件に制限があるため、比較的小さな試験専用の単セル(1セル)での報告例が多く見受けられる。

また、参照極への水素供給源を発電に用いる水素と共用にした場合、上記(1)の理由から Fig. 3 に示したように、どうしても水素ガス入口付近(上流)に参照極の位置は限定されてしまう。より内部や、別の部位の電位を測定するためには、参照極用のガスラインを新たに設ける⁽⁵⁾必要があるが、実際のスタックでの計測を考えた場合、これは現実的ではない。

またこれらの電極を入れることでガスリークや実際の発電反応に影響を与えてしまうことも、本来の目的を損なうことになる。このように燃料電池スタックでの電位計測には、克服しなければならない多くの課題がある。

3. 小型薄膜電位計測センサの開発目標

2章で述べた課題を克服し、燃料電池スタックの電位計測を任意の部位でおこなうには、従来の電位計測における参照極や電位計測部を含めた計測系を小型にし、センサ化する必要がある。そのため、センサ化に求められる要素として以下の項目を設定し検討をおこなった。

(1) 参照極の構成

- ・参照極用に新たな水素の供給系を必要としない
- ・発電時以外にも電位計測をおこなう必要があるため、参照極に水素発生部を設けること

(2) センサの形状

- ・発電環境を阻害しない：実稼動下に近い状況を作る(発電面積を大きく減らさないこと、ガスの流れを阻害しないこと)
- ・シール機能を低下させない厚みであること：センサ取り出し部のリークを防止する

(3) センサの材質

- ・発電環境(熱水、低 pH 環境)で変形、コンタミ溶出などの材質変化がないこと
- ・絶縁性と耐電圧を兼ね備えること

4. 小型薄膜電位計測センサの適用結果

4.1. 電位センサの開発

Fig. 5 に小型薄膜電位計測センサを膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly: MEA)に装入した時の概観を示す。センサは参照極と電位計測用の各電極、それらを保持する薄膜フィルムで一体化されており、挿入した部位の電位を計測することができる。

フィルムの材質には熱水環境や酸環境にも強い液晶ポリマ(Liquid Crystal Polymer: LCP)を採用し、各電極部とリード部をフィルム上にパターン形成させることでシール機能

を欠損させず、かつ電気抵抗を増大させない厚みを両立させた。また、センサ電極間の耐電圧を確保するため、複層構造とした。

センサは PEM と電極触媒層を挟み込む形で配置し、その外側に GDL が位置している。また参照極および電位計測部の大きさは燃料電池の発電を阻害することがないように、電極触媒層に対する占有面積が小さく、かつ安定して基準電位を維持できる大きさとした。

参照極には Fig. 6 に示すような水を電気分解して水素を発生させる DHE(Dynamic Hydrogen Electrode)タイプを用いた。この自己水素発生型の参照極は別途電解用の電源が必要となるが、停止中や起動前など、水素のない環境下でも計測ができ、燃料電池におけるほぼすべての環境で電位が計測できるメリットがある。

4.2. 電位センサの機能検証

本センサによる電位計測が正しくおこなわれているかを以下の方法で検証をおこなった。計測は Fig. 7 に示すように1枚の MEA の中に、本センサをそれぞれのガス入口側から出口側に向け8箇所設置し、1-8の部位におけるカソード電位とアノード電位、セル電圧の計測をおこなった。

参照極の機能としてはどのような条件下でも安定した基準電位を示すことが求められる。RHEタイプの参照極では安定した電位を保つために常に発電に用いる水素を供給しているが、DHEタイプの参照極は水の電解により生成した水素を用いて基準電位とするため、発電による供給水素の

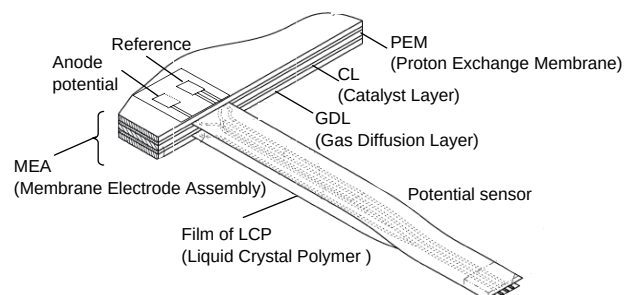


Fig. 5 Configuration of potential sensor

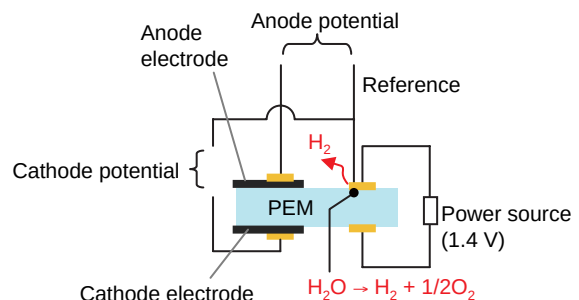


Fig. 6 Schematic of DHE

Table 1 Anode potential under H₂ and air condition

No	Anode potential (V)	
	H ₂ condition	Air condition
1	0.01	1.06
2	0.00	1.03
3	0.00	1.07
4	0.01	1.05

*At 25°C, atmospheric pressure, 100% RH

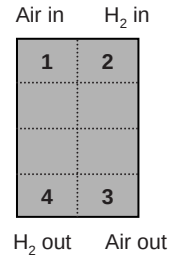
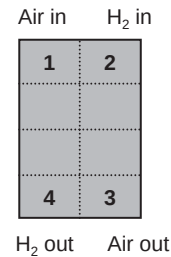


Table 2 Relation between difference of cathode and anode potential and cell potential

No	Potential (V)			
	(a) Anode	(b) Cathode	(c) (b)-(a)	(d) Cell
1	-0.01	0.79	0.80	0.79
2	0.00	0.80	0.80	
3	-0.01	0.79	0.80	
4	-0.01	0.78	0.79	

*At 25°C, atmospheric pressure, 100% RH



有無によらず各アノード電位が正確に 0V を示すことが必要となる。また各部位のアノード電位とカソード電位の電位差がセル電圧と一致することが必要である。

まず、基準電位の確認はアノードを水素雰囲気下と Air 雰囲気下の 2 条件で、電極面内における入口側と出口側のアノード電位の計測をおこなった。Table 1 にそれぞれの測定結果を示す。

水素雰囲気下では各部位ともにほぼ 0V, Air 雰囲気下ではほぼ 1 V (酸素の酸化還元電位付近) を示し、参照極が正しく機能していることがわかる。

また、発電時におけるアノードとカソードの電位差とセル電圧を測定し検証をおこなった。Table 2 に結果を示す。アノードとカソードの電位差とセル電圧もほぼ一

致し、このことから電位計測が正しくできていることを確認できる。

4.3. 電位センサによる電位分布の計測

Fig. 8 に実際の単セルでの電位分布計測結果を示す。なお、グラフには線を見やすくするため、代表的な入口と出口部のみのデータを記載している。測定時の運転条件は電位分布を生じさせるため、低ストイキかつ高加湿条件でおこなった。

発電の負荷に応じてそれぞれの電位は変化し、高負荷になるにつれて電極面内の電位分布が大きく変化し、出口側のアノード電位が高くなっていることがわかる。面内で出口側にゆくほど生成水のフラッディングによる水没や水素

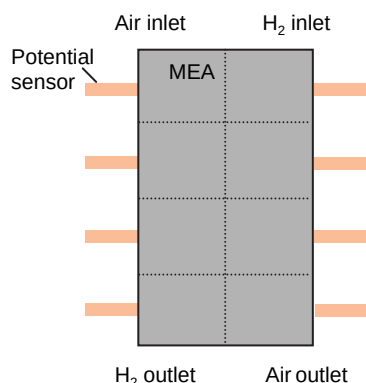


Fig. 7 Layout of potential sensor

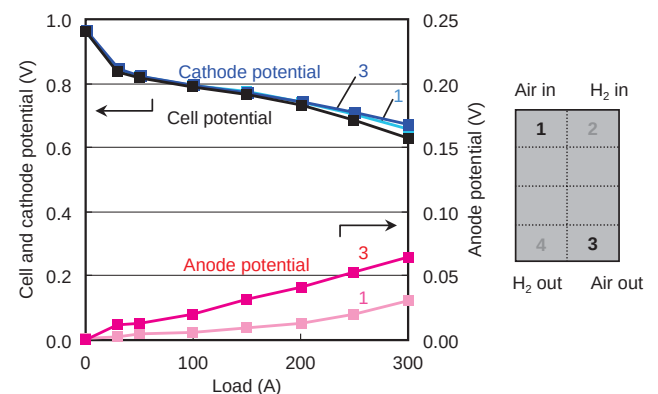


Fig. 8 Potential distribution during generation

不足によるアノード側電位上昇が起きていることが推定され、このように面内の電位分布の計測ができていることがわかる。

4.4. 燃料電池スタックへの適用結果

Fig. 9 に起動時の電位分布計測結果を示す。停止から時間が経っている場合、アノードの水素は消費され、両極がAir雰囲気となっているため、起動時にはアノード側ではAirと水素の混合状態となる。面内の電位分布を見ると水素の流れ(図中矢印)に沿って、その対極のカソード側が高電位

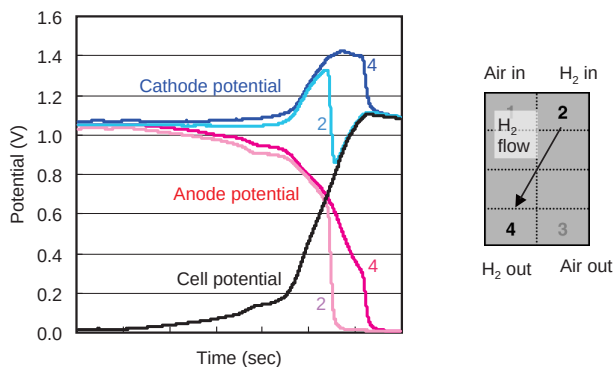


Fig. 9 Potential distribution at start-up

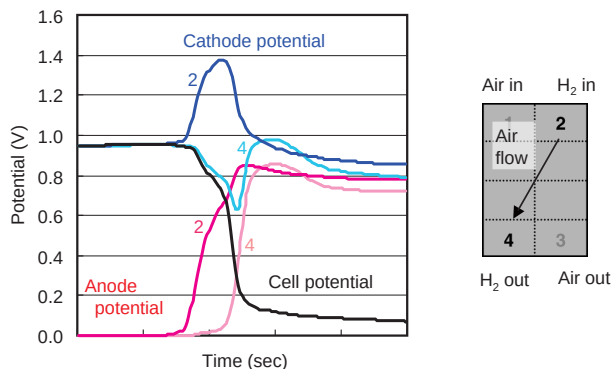


Fig. 10 Potential distribution at purge

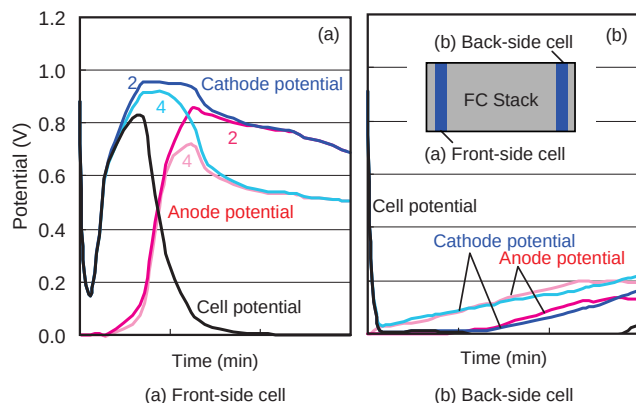


Fig. 11 Potential distribution before start-up

になり、条件によっては最高到達電位が1.4Vを超えていることがわかる。またガスの置換が遅い出口付近が最も高電位の時間が長くなっていることがわかる。この結果は前述の材料の特性変化解析の結果とも一致しており、この高電位を回避するようなシステム制御が必要である。このように電位の変化を見ることで、セル内のガスの流れを可視化することができ、ガスの置換効率を上げるセル流路設計や、高耐電位性の材料設計に関する重要な指針となりうるということがわかる。

Fig. 10 に発電停止直後のアノード極へのAir掃気時の電位分布計測結果を示す。起動時と同様に、アノード面内のAirの流れ(図中矢印)に沿って、カソード側が高電位になっていることがわかる。特に入口側が最も電位が高く、材料の特性変化解析の結果とも一致する。

また、スタックにおける積層位置違いでの起動前電位状態(Fig. 11)を見てみると、積層位置により電位が異なっていることがわかる。これはソーク時間によってスタック内部のガス環境、濃度が変わっていることを示しており、停止時のシステム制御やガスマニホールドの設計指針など、燃料電池の寿命向上を図るうえでの重要な情報となる。

通常一般的に用いられる参照極(前述のRHE)では水素の供給が必要となるため、水素の供給されない発電停止中は電位計測ができない。しかし本センサは自己水素発生型であるため、このような水素のない環境(発電停止時)でも電位を計測することができるというメリットがある。

5. まとめ

オリジナルの電位計測センサにより、これまでに計測することができなかった実機における面内の電位分布、積層位置による環境分布の違いを検出し、燃料電池の材料特性変化や発電環境の把握など、電池開発における有効なツールとしてその効果を実証することができた。

- (1) 薄膜タイプの小型、自己水素発生型電位センサを開発することで、どのような運転環境下においても電位が測定でき、また搭載が困難な燃料電池実機スタックにも適用することができる。
- (2) これまで明確に評価できなかった電極面内、積層位置による電位分布を実機で詳細に計測することができ、各作動条件における特性変化部位、材料特性変化との関係を明確にした。
- (3) 単セルから燃料電池スタックへの搭載も可能であり、汎用性の高いセンサであることが実証された。

参考文献

- (1) 日本化学会編：新型電池の材料化学，季刊化学総説，No.49，学会出版センター，p.181-182(2001)
- (2) Gu, W., Carter, R. N., Yu, P. T., Gasteiger, H. A.: Start/Stop and Local H₂ Starvation Mechanisms of Carbon Corrosion: Model vs. Experiment, ECS Transactions, 11 (1), 963-973(2007)
- (3) 藤嶋昭，相澤益男，井上徹：電気化学測定法，上巻，技法堂，p.89-95(1984)
- (4) 高須芳雄，吉武優，石原達己：燃料電池の解析手法，化学同人，p.81-83(2005)
- (5) 山田和順：PEFCの水素不足による劣化現象，第47回電池討論会要旨集，3A03，p.82-83(2006)

■ 著 者 ■



吉田 弘道



小岩 信基



佐藤 雅彦



鈴木 敏文