

# 燃料電池システムにおける起動時の劣化抑制制御

Control Method to Reduce Degradation in Fuel Cell System at Start-up

古澤 宏一郎\*  
Koichiro FURUSAWA

名越 健太郎\*  
Kentaro NAGOSHI

谷本 智\*  
Satoshi TANIMOTO

## 要 旨

燃料電池システムにおいて、アノード極は発電中に水素で満たされているが、停止中に外部からの空気の流入によって水素から空気に置換されてしまう。アノード極が空気に満たされた状態から起動をおこなう際に、カソード電極触媒が腐食するという課題があった。

本稿では、起動時に腐食電流を外部回路へ放電することで電極触媒の腐食を防ぐ手法を提案する。制御構築をおこなう際に、燃料電池システムにおいて、電位計測、腐食電流測定、ガス分析などをおこなう新規計測ツールを適用した。これにより燃料電池スタックの内部環境を把握しながら、水素スタベーションを考慮した最適なタイミングでの放電手法を確立することができた。制御構築した起動時デイスチャージを用いて、カソード電極の腐食抑制が可能なことを電位、腐食電流、CO<sub>2</sub>発生量から示し、実機試験において起動耐久をおこなうことで効果を実証した。

## ABSTRACT

In the fuel cell system, the anode electrode is supplied with sufficient hydrogen during generation, but when the system is stopped, the inflow of air from the exterior replaces the hydrogen with air. When the system is started with air replacing hydrogen at the anode electrode, corrosion of the catalyst at the cathode electrode occurs.

This paper proposes a method that helps to prevent corrosion of the catalyst by discharging corrosion current to external circuits at start-up. New measurement tools including measurements of electrical potential, corrosion current, and gas analysis were applied to the fuel cell system in developing the control system. Using these tools, the internal environment of the fuel cell stack was clarified, and a method of discharge at the optimal timing with consideration of hydrogen starvation was developed. The ability of the developed start-up discharge method to control corrosion at the cathode electrode was verified by measurements of potential, corrosion current, and quantity of CO<sub>2</sub> generated, and durability tests using an actual fuel cell system confirmed the effectiveness of the system.

## 1. まえがき

近年、自動車の排気ガスに起因する大気汚染やCO<sub>2</sub>排出による地球温暖化、石油価格の高騰などによるエネルギー問題に対して、脱化石燃料の取り組みが推進されている。これらの課題を解決するため、当社では究極の環境適合車である燃料電池電気自動車の開発をおこなっている。

自動車用燃料電池は固体高分子形燃料電池が一般的である。この電池の特徴として低温で作動可能であり、小型でエネルギー効率が高いことが挙げられる。

Fig. 1に燃料電池セルの構造を模式的に示す。ガスと冷媒流路を形成するセパレータ、ガスの拡散と生成水の排出を目的としたガス拡散層、触媒反応がおこなわれる触媒層、プロトン交換する電解質膜(Proton Exchange Membrane: PEM)で構成されている。触媒層は数十nmの

\*四輪 R&D センター

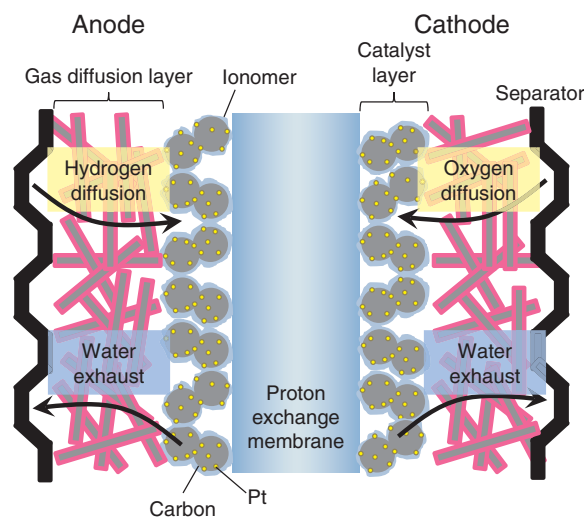


Fig. 1 Schematic of fuel cell

高比表面積カーボン担体の上に数 nm の白金ナノ粒子が高分散担持されている。

燃料電池における化学反応は、まずアノード極へ供給された水素が触媒上でプロトン ( $H^+$ ) と電子にわかれ、プロトンは電解質膜を通りカソード極へ移動する。カソード極では供給された酸素がアノード極から外部を通ってきた電子と電解質膜を通ってきたプロトンと結びつき、水を生成する。このときにカソード触媒上で酸素の還元反応が起き、起電力が発生するため、カソード電極触媒が燃料電池の性能に重要な役割を果たす。

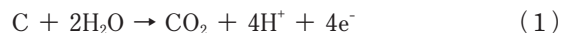
またアノード触媒は燃料不足による発電によって劣化 (以下、水素スタベーション) するため、発電する際は燃料不足に注意しなくてはならない。

次に Fig. 2 に燃料電池スタックのガス、冷媒の流れを示す。セパレータ上部よりガスが発電面内へ入り、発電をおこなう。その後、消費されずに残ったガスと生成水がセパレータ下部より排出される。

燃料電池システムが発電停止直後、アノード極に水素、カソード極には空気が存在するが、一定時間を経過すると、系外から空気が流入する。これによりアノード極に空気が流入し、最終的にアノード極は空気に置換されてしまう。このアノード極とカソード極に空気が存在する状態から起動 (以下、Air-Air 起動) をおこなうと、アノード極に空気が存在するため、燃料である水素を投入するとアノード電極面内にガスの混在が生じてしまう。また電極面内のガス供給にばらつきが生じるため、Fig. 3 に示すように、流路下流の水素が届きにくい箇所では、アノード電位が下がりにくく、電極面内の電位差によって腐食電流が流れる。またその対極であるカソード極の電位は上昇しやすくなり、カソード電極は 1 V 以上の高電位に曝される<sup>(1)</sup>。

このとき電位が高いカソード下流では式 (1) のような反応が起こり、放出された電子が電極面内の電位差により電極面内を通過するため、腐食電流が流れる。この高電位

により触媒を担持するカーボンが腐食することや、白金が溶出し触媒の有効表面積が減少することで、発電性能が低下する<sup>(1)</sup>。また電極のカーボンが腐食することにより、電極の保水性が変化することで、触媒層の排水性が低下する。これに伴いガス拡散性が低下し、燃料電池の発電性能が低下することが知られている<sup>(2)</sup>。



また電位サイクル試験結果からも、電極触媒が高電位に繰り返し曝されることで、カーボン担体の腐食と白金の溶出が確認されている<sup>(3)</sup>。

Air-Air 起動時のカソード電極材料の腐食を低減する手法として、材料的な観点からの対策はいくつか報告されている<sup>(4)</sup>。一般的に白金担持カーボンの腐食耐性をあげるなどの対応がおこなわれている。またシステムの対応としては、アノード極とカソード極ともに閉空間とすることで、空気の流入を防ぐ手法が取られている。

本稿では制御手法の観点から腐食低減手法を考え、起動時ディスチャージの制御手法を提案する。

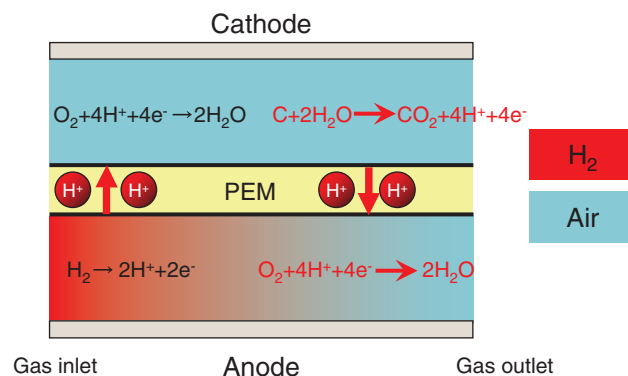


Fig. 3 Model of carbon corrosion at Air-Air start-up

## 2. 電極材料腐食の低減手法

起動時ディスチャージとは、Fig. 4 に示すように起動時にガスを投入する際に、アノード下流で発生する腐食電流を外部回路へ放電させることである。外部回路を通った電子はカソード極へ移動し、通常の燃料電池反応に使われる。これにより流路下流において、式 (1) のような反応を抑制する。また放電をおこなうことでセル電圧を低下させ、カソード電位を下げることも可能となり、カソード極が高電位になることを抑制できると考えた。

Fig. 5 に起動時ディスチャージの制御のタイミングチャートを示す。

燃料電池システムの起動開始直後に、アノードには水素、カソードには空気が投入されるが、その時に燃料電池スタックの電圧が上昇していく。従来制御は開放電圧に

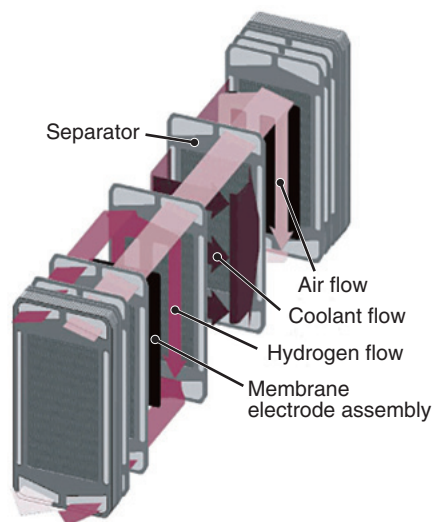


Fig. 2 Fuel cell stack configuration

なった後に放電を開始するが、起動時ディスチャージは電圧が上昇していく途中で放電をおこなう。このときガスの投入方法は変わらない。放電する方法として、ガス投入と同時に開始する方法（電流制御）と、ある程度、電圧上昇してから開始する方法（電圧制御）の2パターンでテストをおこなった。

起動時ディスチャージの制御を構築する際に注意すべき点は、アノード極の水素置換前に放電をおこなわないことである。Fig. 6 に示すように、アノード極に水素が十分

がない状態で放電をおこなうことで、式（1）と同じ反応によって水素スタベーションが起こり、アノード極の電極触媒が腐食してしまう課題がある<sup>(5)</sup>。アノード極の反応に必要な活性化エネルギーがカソード側に比べ少ないため、一般的にアノード電極の触媒量はカソード電極に比べて少ない。そのためアノード電極触媒の腐食による燃料電池の性能低下への影響度が大きい。

一方、カソード極に酸素が不足している場合では、カソード極の電極触媒の腐食は発生せず、電圧低下のみが起こる。

### 3. 計測手法

2章で述べたように起動時ディスチャージ制御をおこなうためには、起動時の燃料電池の内部反応を詳細に把握する必要がある。燃料電池スタックだけの発電設備では、起動等の過渡状態を模擬しにくいので、燃料電池システムでの計測が必要となる。そこで電位と電流密度センサを燃料電池スタックに挟み込み、それを燃料電池システム（燃料電池スタック、ガス供給系、冷却系を含めた発電システム）に搭載して内部環境計測をおこなった。

以下の計測手法を用いて、燃料電池の内部反応の現象解明と制御構築をおこなった。

#### 3.1. 電位計測

効果検証として、アノード極では水素不足発電によってアノード電位が上昇するため、そのような水素不足発電が起こらないかとカソード極の電位上昇が抑えられるかどうかを確認した。

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正確に電池内部の反応を把握することができない。セル電圧はカソード極の電位とアノード極の電位差のことであり、この両極の電位を計測することで、正確にそれぞれの電極反応の状態を把握することが可能となる。

そこで当社で開発した小型薄膜電位計測センサ<sup>(6)</sup>を用いて、電位計測をおこなった。センサの設置イメージをFig. 7 に示す。この電位センサは自己水素発生型電位セン

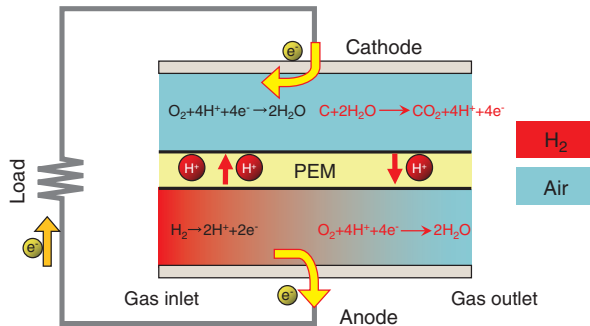


Fig. 4 Model of start-up discharge

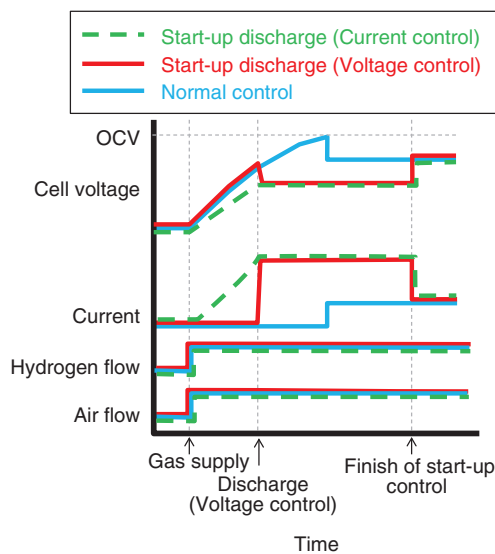


Fig. 5 Timing chart for start-up discharge

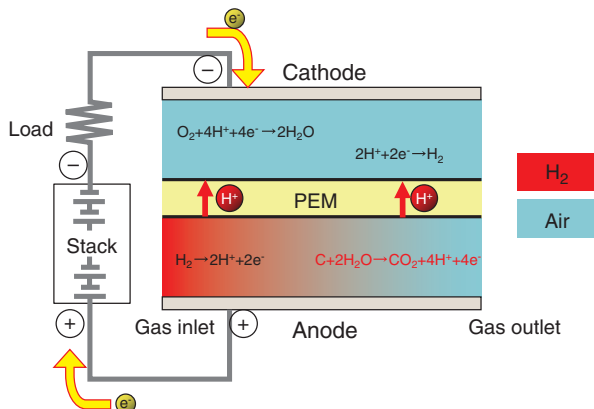


Fig. 6 Model of H<sub>2</sub> starvation

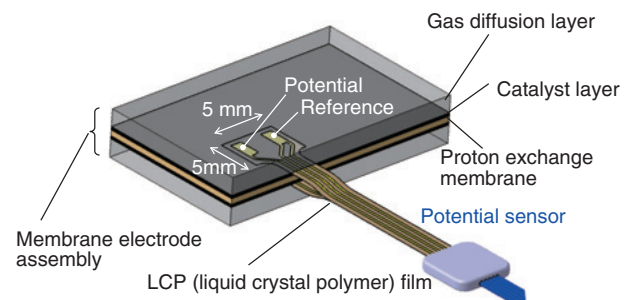


Fig. 7 Configuration of potential sensor

サである。センサの電圧印加部に 1.4 V を印加しアノード極に設置した参照極に水素を発生させる。参照極の電位を基準電位として、アノード電位はアノード極の電位と基準電位、カソード電位はカソード極の電位と基準電位との電位差とした。この方法では、Air – Air 起動のような水素が存在しない面内環境でも電位計測が可能である。

本センサを用いて、起動時のアノード極とカソード極の電位を計測しながら、起動時ディスチャージのタイミングを選定した。

### 3.2. 腐食電流計測

燃料電池スタック面内に挿入した電流密度センサを用いて、起動時に電極面内に流れる腐食電流を計測した。Fig. 8 に示すようにアノード極に分割した電極を設置し、起動時に発生する酸化還元電流の計測をおこなった。得られた値を積算することで電極面内全体に流れる腐食電流を求めた。起動時にはカソード極のカーボン腐食によって式 (1) の現象が起こるため、特に酸化電流に注目して解析をおこなった。

### 3.3. ガス分析

今回、質量分析計 Hx-07i<sup>(7)</sup> (能美防災株式会社製) を用いて、起動時の電極材料の腐食によって発生する CO<sub>2</sub> の計測をおこなった。本計測装置は、計測するガスを特定のガス種に絞り込み、かつ吸引ガス量を低減させることで、応答性に優れている。燃料電池の触媒である白金を担持しているカーボンが腐食することで CO<sub>2</sub> へ変化するため、それを計測することでカーボン腐食の定量化をおこなった。

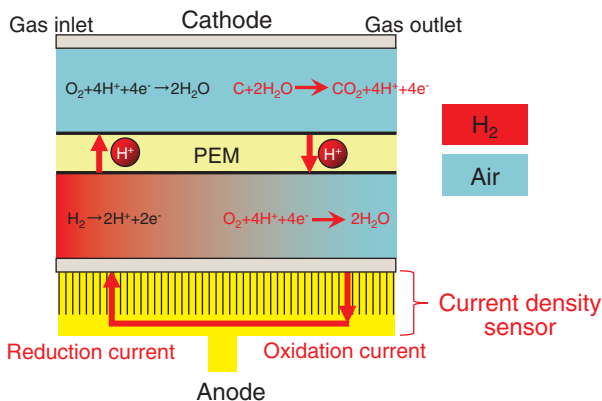


Fig. 8 Current density sensor

## 4. 計測結果

### 4.1. 起動時ディスチャージ実施前

Air – Air 起動時の面内電位と腐食電流計測をおこなった。その結果を電位は Fig. 9, 腐食電流は Fig. 10 に示す。

Fig. 9 の右図は、燃料電池セルを電極面内方向から見た図である。Air – Air 起動では、アノード極、カソード極ともに起動前の電位は 1 V であり、起動時に水素が電極面内に入ってくることで、アノード電位が 0 V へ低下していく。電位計測結果では、ガスの置換が遅いアノード出口付近 (位置 4) ではアノード電位が 0 V へ低下しにくいいため、その対極のカソード電位が持ち上げられ、高電位に曝されていることがわかる。このように電位変化から、ガスの置換速度や電極材料の腐食状況などが確認できる。

次に Fig. 10 の電極面内の腐食電流の計測結果では、起動直後から、電極面内下流部で酸化電流が多く流れていることがわかる。この結果からも、Air – Air 起動時に燃料電池スタックの流路下流において、カソード電極が高電位に曝されて、カソード電極触媒の腐食が起こるため、腐食電流が流れていることが確認できる。

### 4.2. 起動時ディスチャージの効果確認

電位、腐食電流、ガス濃度のデータから、起動時ディスチャージの有効性を確認することができた。

以下にそれぞれの制御手法の検討結果を述べる。

#### 4.2.1. 電流制御

まず起動前から燃料電池に負荷抵抗を接続し、ガス投入された直後にディスチャージをおこなえるようにした (電流制御)。このときの起動時ディスチャージをおこなった際の CO<sub>2</sub> 測定結果を Fig. 11 に示す。この結果、カソード極の CO<sub>2</sub> は低減できたものの、アノード極での CO<sub>2</sub> の発生が確認された。

これはガスが入るタイミングで、すぐに放電をおこなう

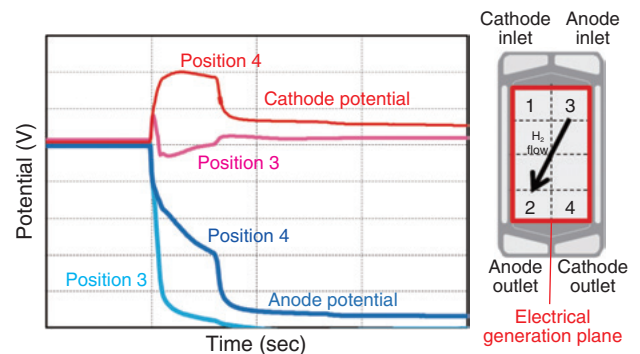


Fig. 9 Potential measurement at start-up

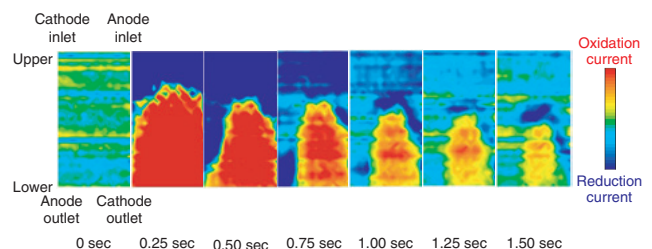


Fig. 10 Comparison of corrosion current

ことで、アノード極の電極面内が十分に水素に置換されておらず、水素の代わりにカーボンや白金等が電子を放出する反応が起こるため、アノード極での  $\text{CO}_2$  の発生が多くなることを示している。起動時にカソードで発生する  $\text{CO}_2$  に比べ、アノードで発生する  $\text{CO}_2$  のほうが燃料電池の性能に与える影響は大きいと、電流制御では劣化抑制に不十分であることがわかった。

またガス分配において、積層方向の影響をうけるため、ガスマニホールドから遠い箇所のセル電圧が転極する。起動直後におこなう起動時ディスチャージでは、カソード電極材料の腐食は抑えられるものの、アノード電極材料の腐食が起きてしまうため、十分な効果が得られないと考えられる。

#### 4.2.2. 電圧制御

次に、起動してから燃料電池が開放電圧に到達する前のタイミングで起動時ディスチャージをおこない（電圧制御）、そのときの電位、腐食電流、 $\text{CO}_2$  発生量を計測した。

電位が一番上昇しやすいカソード出口近傍の電位挙動を Fig. 12 に示す。起動時ディスチャージによって、カソード極の電位のピーク値は十分に抑制できなかったが、高電位暴露時間は削減することができた。これによりカソード高電位に曝されている間は腐食電流が流れ続け、カソード電位を抑制したところでの腐食電流の低減が可能となってい

と考えられる。またアノード電位の上昇が見られないことから、起動時ディスチャージによる水素スタベーションが起きておらず、アノード極の触媒劣化を抑制できていることが確認できた。

次に Fig. 13(a) は通常起動、(b) は起動時ディスチャージ（電圧制御）をおこなった際の電極面内の腐食電流の積算値である。これより起動時ディスチャージをおこなうことで、全体的に酸化電流の値が低下していることがわかる。特に通常起動時ではカソード出口に酸化電流が多く流れているが、起動時ディスチャージ（電圧制御）をおこなうことで、カソード出口の酸化電流を減少させることができた。

次にカソード出口の  $\text{CO}_2$  測定結果を Fig. 14 に示す。これより、電流制御より  $\text{CO}_2$  発生量の抑制幅としては少ないが、カソード極での  $\text{CO}_2$  発生量を低減させることができた。 $\text{CO}_2$  測定結果からも、本制御の有効性を確認し、カソード電極触媒の腐食が低減できていることが確認できた。

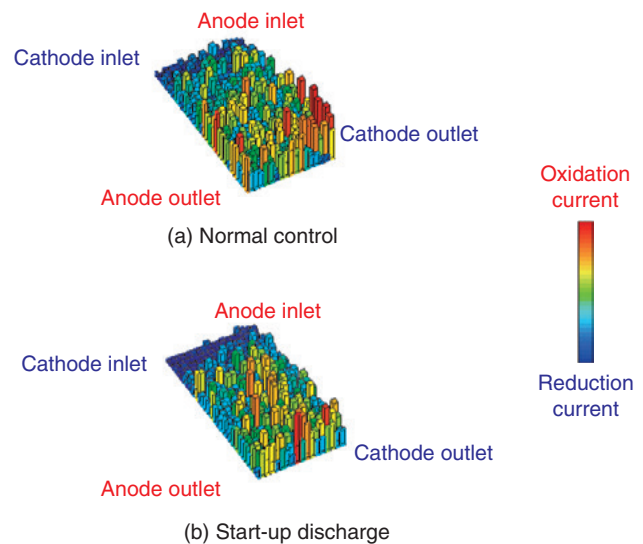


Fig. 13 Comparison of integrated oxidation current for normal control and start-up discharge (Voltage control)

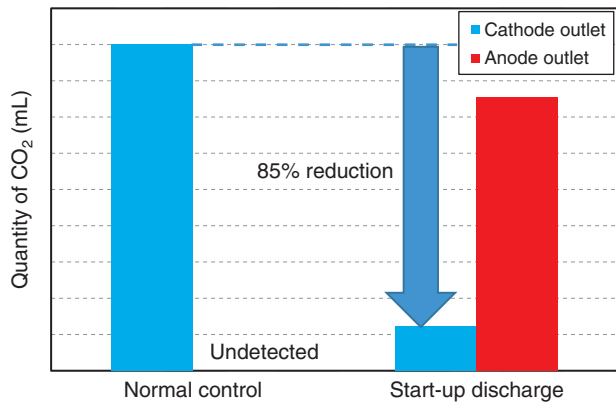


Fig. 11 Quantity of  $\text{CO}_2$  at normal control and start-up discharge (Current control)

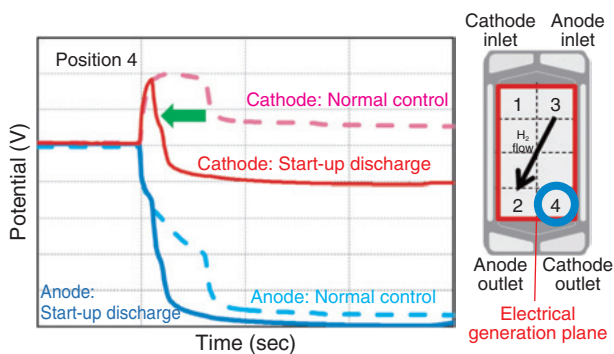


Fig. 12 Potential measurement at start-up with and without start-up discharge (Position 4)

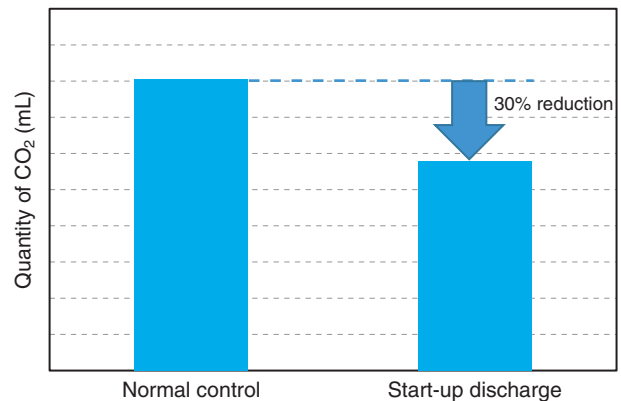


Fig. 14 Quantity of  $\text{CO}_2$  at cathode outlet (Voltage control)

## 5. 実証試験

今回、構築した電圧制御の起動時ディスチャージを実機に適用し、起動耐久テストをおこなった。起動耐久モードはソーク、掃気、Air – Air 起動、発電、停止の順におこなった。

Fig. 15 は起動時ディスチャージ有り無しの起動停止サイクルをおこない、そのときの性能低下量を一サイクル当たりに換算した値である。

これにより、Air – Air 起動時にディスチャージの制御を用いることによって、カソード電極腐食による  $\text{CO}_2$  発生量の低減、電位抑制、腐食電流低減などの結果だけでなく、これらの複合的な効果である性能低下を半分以下に抑制できていることがわかり、本制御の有効性を確認することができた。

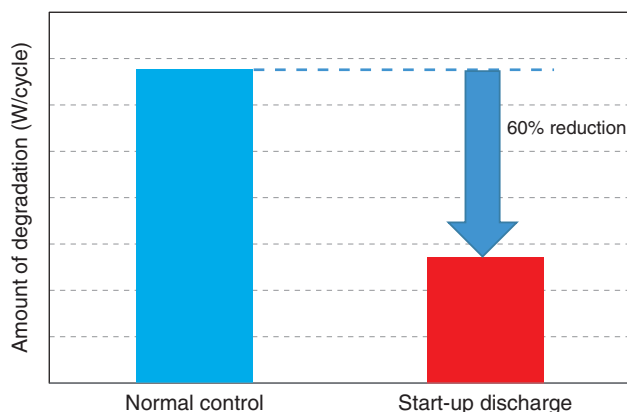


Fig. 15 Amount of degradation for normal control and start-up discharge (Voltage control)

## 6. まとめ

燃料電池システムにおいて、電位、腐食電流、ガス分析の複合計測をおこない、電極材料の腐食の抑制につながる起動時ディスチャージの制御構築をおこなった。

- (1) 起動時ディスチャージのタイミングが早い場合(電流制御)には、アノード極の水素スタベーションが発生し、電極腐食対策として十分ではない。
- (2) 制御構築した起動時ディスチャージ(電圧制御)を用いて、カソード電極の腐食抑制が可能なことを電位、腐食電流、 $\text{CO}_2$  発生量から示し、実機による実証試験をおこなうことで効果を確認した。

## 7. あとがき

内部環境を詳細に把握する技術の進歩により本制御の構築が可能となった。今回計測した電位、腐食電流、ガス分析などの環境条件を単セル評価、材料評価などにフィード

バックし、さらなる燃料電池セル、材料開発強化へとつなげていく。

今後は、本計測手法を用いて燃料電池システムにおける実際の内部環境を把握しつつ、最適な発電、停止などの制御手法も構築することで燃料電池のさらなる長寿命化に向けた研究をおこなう。

また将来的にはシステム制御を最適におこなうことで、材料の腐食を抑え、より安価な材料への置換をおこない、燃料電池の低コスト化が可能になると考える。

## 参考文献

- (1) Gu, W., Carter, R. N., Yu, P. T., Gasteiger, H. A.: Start/Stop and Local  $\text{H}_2$  Starvation Mechanisms of Carbon Corrosion: Model vs. Experiment, ECS Transactions., 11(1), p.963-973(2007)
- (2) 山崎薫, 名越健太郎, 吉田弘道: 燃料電池電気自動車開発の現状と課題, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.25-10, p.1-4(2010)
- (3) Takano, J., Kaji, H., Yoshida, H., Nagoshi, K.: Development of HONDA FCX, EVS24(2009)
- (4) Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T.: Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, Appl. Catal. A. Gen. 173, p.259-271 (1998)
- (5) Taniguchi, A., Akita, T., Yasuda, K., Miyazaki, Y.: Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, Journal of Power Sources, 130, p.42-49(2004)
- (6) 吉田弘道, 小岩信基, 佐藤雅彦, 鈴木敏文, Honda R&D Technical Review, Vol.21, No.2, p.147-152
- (7) 能美隆, 前川麻弥, 茂木俊夫: 水素イオンセンサ, 水素エネルギーシステム, Vol.33, No.2, p.54-59(2008)

## ■ 著 者 ■



古澤宏一郎



名越健太郎



谷本智