

燃料電池における異常電圧発生メカニズムに関する考察

岸 田 公 治* ・ 津 村 和 昌** ・ 岩 橋 義 孝**

An investigation of Local High Electrochemical Potential Genetation in the Fuel Cell

Koji KISHIDA ・ Kazumasa TSUMURA ・ Yoshitaka IWAHASHI

One of the life limiting factors of phosphoric acid fuel cell is extraordinarily high electrochemical potential which is generated by local starvation of proton in the matrix (electrolyte). The local proton starvation occurs ① in the region of high fuel utilization factors ② in the downstream of local matrix failure (cross-over).

Experimental results of measuring the extraordinary electrochemical potential distribution across the fuel cell are discussed in this report.

はじめに

近年、従来のエネルギーの代替となる新エネルギーの開発の急務が叫ばれている。これからの新エネルギーとして求められる条件は、経済性に富み、総合的なエネルギー変換効率が高く、そして環境に優しいことである。現在、これらの条件に見合う新エネルギーの開発が世界各地で進められているが、その中で最も有望視されている方式の一つに燃料電池による発電がある。石油よりも可採年数が長いと言われる天然ガスを燃料とし、発電効率は45%以上、かつ総合効率では80%という高効率のシステムで、排出されるガスの大部分が水蒸気という低公害性が高く評価されている。なお、この燃料電池の中で第一世代と言われるリン酸型燃料電池(PAFC:Phosphoric Acid Fuel Cell)については基本的な技術はほぼ確立され、かなりの数のプラントが試験運転を終え、電池の長寿命化とプラント運転条件の最適化を追求する段階にまで至っている。

本研究では、電池寿命短縮の大きな原因の一つである異常電圧発生メカニズムについての検討を行う。

*電気工学科 **電気工学科大学院生

1 研究の目的

近年、リン酸型燃料電池の技術開発は急速な進歩を遂げ、すでにわが国独自の技術によって、5 MW級のプラントも建設されている。しかし、すべての技術が完成の域に達しているわけではなく、新しい技術ゆえに改良・改善を要する課題は少なくない。

燃料電池における基本的な技術課題は、電池本体の高効率化と長寿命化である。具体的には単セルの起電力を上げること、過電圧を下げること、高い燃料利用率で安定に運転できることなどが挙げられる。

燃料利用率を上げると（燃料の節減にはつながるが）、電池セル面内に電気化学的に異常電圧の発生する現象があること、また、抵抗過電圧を抑える目的でマトリックスを薄くすると、酸化剤である空気が燃料である水素側へリークして、局部的に直接反応を起こして電池に損傷を与える可能性のあることが報告されている。本研究では、近年数件の論文が発表されているセル面内電位分布を測定する手法を採用した。これは複数の標準水素電極を燃料電池セル周辺に配置し、アノード、カソードに対して、これらの電位を測定することによって電池内の電気化学的電位分布を測定する手法である。

今回の研究は、燃料利用率を上げた場合の異常電圧の発生状況、およびマトリックスにピンホールが生じて空気の微少リークを生じた場合の2つの現象を取り上げて実験研究を行なった。この結果より、燃料利用率の選定・最適化に対するデータを取得すること、および空気の微少リークの影響に対する知見を得ることを目的とした。

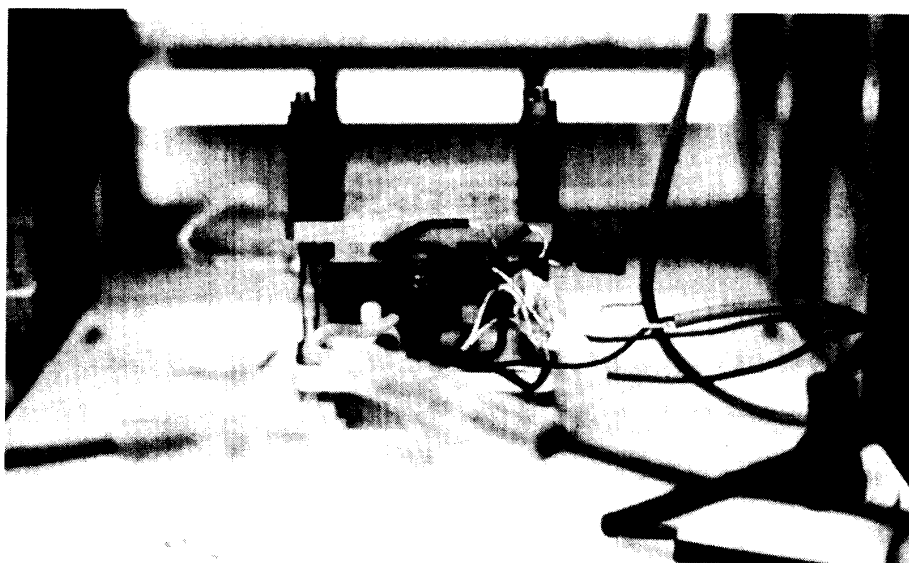


図1 被試験燃料電池

2 異常電圧発生の理論

PAFCの運転において供給されるガスは、アノードおよびカソードのセル面内で均一に拡散されているわけではなく、特に燃料ガスが不足した場合には、アノード面内でのガスの濃度は部分的に大きく異なってくる。このために出口側近傍で局部的ではあるが電極反応に異常をきたすことになり、異常電圧の発生（電位シフト）の原因になると考えられている。

燃料ガスの濃度が薄くなるということは燃料である水素のpHが図2の左側(酸性)から右側(アルカリ性)にシフトすることを意味する。つまり、燃料出口近傍ではプロトンが不足した状態になりやすいから、電位シフトの起る可能性が大きい。

通常の媒体では、電気化学ポテンシャルの差を解消するために周囲からプロトンが流れこみ電位シフトは解消されるはずであるが、PAFCではプロトンの面内移動抵抗が極めて大きいため不足を補うことができずpHの不均一が起こり、電気化学ポテンシャルの差により、異常電圧発生の原因になる。燃料電池の運転において、燃料利用率を上げていくと水素の出口側でプロトンの不足を生じるのでこの部分に異常電圧の発生が認められる。この現象については、実験結果および考察でさらに詳細に検討する。

また、PAFCでは、リン酸の欠乏などの予期せぬ事象によって、マトリクス部分にピンホールを生じ、局部的に空気(O_2)が燃料(H_2)側にリークする現象があり、これによって電池寿命を縮めることが知られている。具体的にはこのガスリーク現象は、電池電圧の降下を招くと共に電池内部に様々な悪影響をもたらし、例えば内部の腐食損傷を引き起こすことなどが知られている。その原因について、光田氏¹⁾によると主に2つの事象が挙げられている。①プロトン不足による電位シフト、② H_2-O_2 による直接燃焼である。

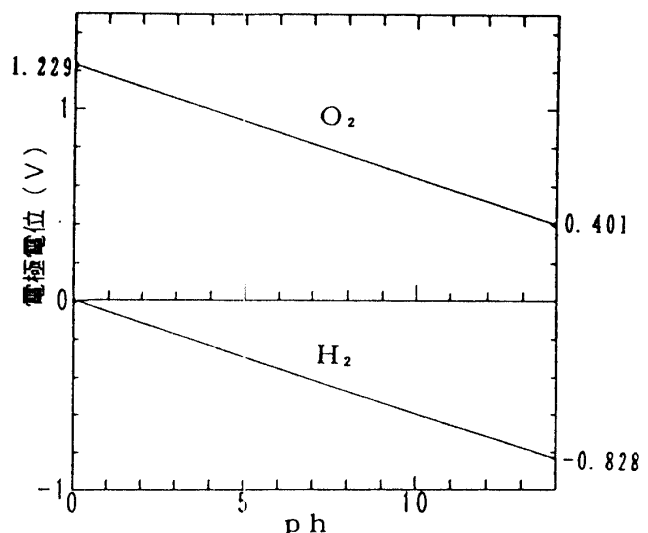


図2 水素・酸素電極電位-pH

3 燃料利用率変化による異常電圧の発生

3.1 実験の目的

異常電圧発生のメカニズムについては前章において述べた。PAFCでは燃料利用率が通常75%程度、空気利用率は50%以下で行なわれているが、その条件下においても電極面内のすべての点で電気化学的電位は均一ではない。この電位測定のために今回参照電極RHEを用いて燃料利用

率を変え異常電圧の発生とその分布について測定検討した。

3. 2 実験条件

実験条件は表1に示すとおりである。実験に用いたRHE付き単セルのガス流路は図3に示す。RHEは電極の周囲に4個配置し、それぞれR1, R2, R3, R4と名付ける。燃料ガスと空気は直交し、この図の中でR2はI/Oつまり燃料ガス入口/空気出口の位置にあるということを意味している。

燃料ガスは純水素ではなく、燃料電池発電プラントとして実際に運転するとき使用されるガスが天然ガスであることからSRG(Simulated Reformed Gas)と呼ばれる混合ガスを使用することにする。

燃料ガス	: SRG:H ₂ (80[%])+CO ₂ (20[%])
利用率	: 60[%], 75[%]
空気	: O ₂ (21[%])+N ₂ (79[%])
利用率	: 6[%]
RHEガス	: H ₂ (100[%])
運転温度	: 200[℃]
電流密度	: 200[mA/cm^2]
セル面積	: 25[cm^2]

表1 実験条件

カソードガスも発電プラントにおける場合に対応して、21%の酸素を含んだ空気を使用することにする。

燃料利用率は60%と75%の2種類とした。これは燃料利用率が増大するとガス流量が減少し、ガス流量の多いときに比べて出口付近での水素の濃度が薄くなる。すなわち、水素イオンの欠乏が顕著になることによる影響を見るためである。

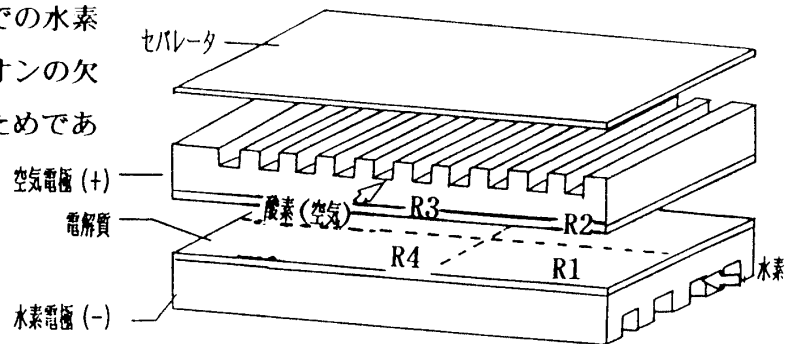


図3 単セルガス流路

3. 3 実験結果

図4は燃料利用率が60%の状態での測定結果で、横軸はRHEの位置を示し、縦軸はRHEを基準に測定したカソード電位(▲)とアノード電位(●)を示している。また△, ○はカソードおよびアノードの電位を電子電位として示している。

電子電位として表された電位は当然ながらいずれの点においても同じ値である。次にRHEを

基準とした電位と電子電位を比較すると、RHE基準電位でのR 3 (0/0)はカソード電位0.49V、アノード電位0.30Vと電子電位と比べて約0.30Vも高くなっていることが確認できる。これは、この部分で最も水素イオンが欠乏し、電解液がアルカリ側にシフトしたためと考える。利用率75%の図5の場合は、さらに電位シフトは大きく、0.54 Vのピーク電圧が表れている。

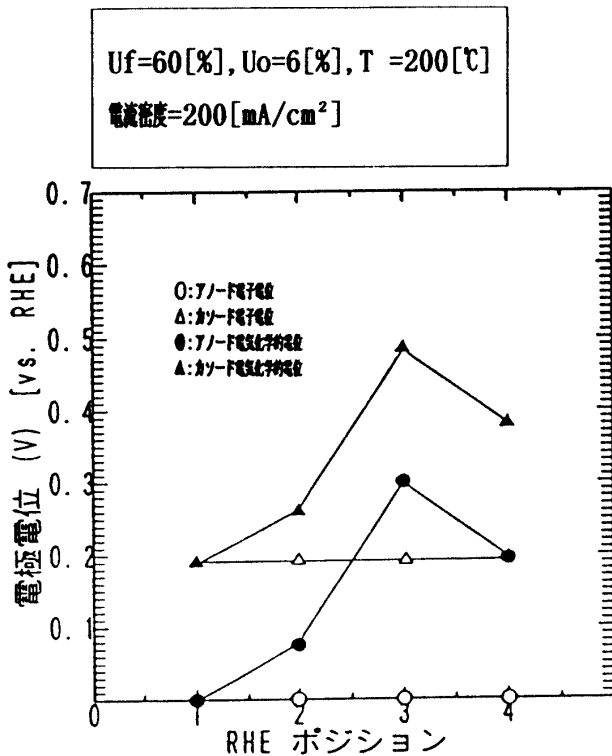


図4 セル内電位分布(60%)

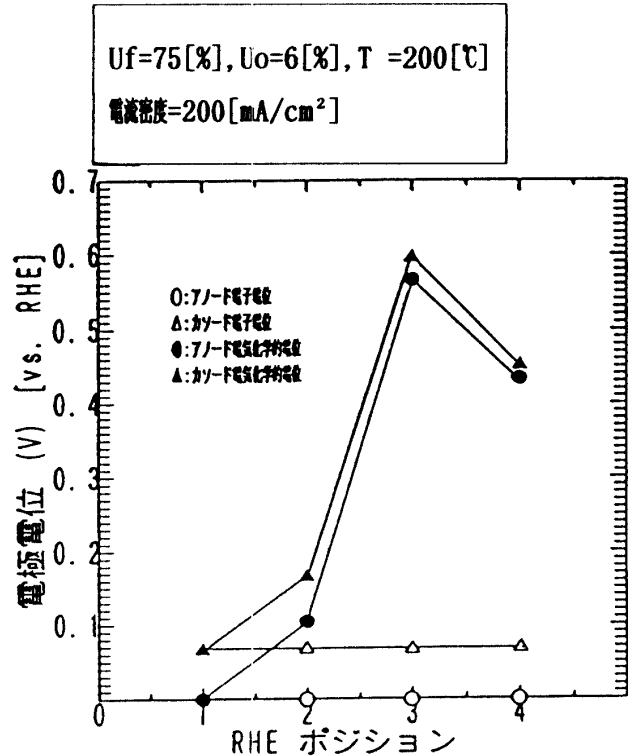


図5 セル内電位分布(75%)

3. 4 考 察

異常電圧発生場所については、燃料の欠乏しやすいガス出口側で電位シフトが顕著に現れることが確認された。また2つの異なった条件の実験結果より燃料利用率が高くなると異常電圧が顕著になり、その時の電位シフトの変化により、逆に電解液のpHの変化を知ることができる。

pHの変化と電位シフトの関係は光田氏の報告¹⁾よりpHが1変化した場合160℃で86mvとされているので、これから200℃については94mvという値が得られる。図4においてこの値を適用すると0.3Vの電位シフトは、pHの変化に換算すると約3.2となる。図5における0.54 Vの電位シフトは、pHの変化に換算すると約5.7に相当する。

4 ガスリークによる異常電圧の発生

4. 1 実験の目的

PAFCには、カソード側の空気がマトリクス層のピンホールを通過してアノード側の燃料ガス（水素）側に達するという微少リークの起こる現象があり、これをクロスオーバーと呼んでいる。光田氏らの論文¹⁾によると、セル電圧が0.6~0.7V程度と低い状態での運転中でさえ、ある条件下ではカソードの一部が短時間のうちに腐食する現象のあることが指摘されている。このクロスオーバー現象を模擬するために、アノード側の反応ガス流路にステンレスの細管を挿入して、微少量の空気を注入するという方法によって、その下流側のカソードが帯状に腐食損傷を受ける現象が模擬的に再現・確認されている。

すなわち本研究では、腐食のメカニズムが異常電圧発生に起因していると考え、小型単セルの周囲に図7に示すように12個のRHE(可逆水素電極)を配置した「多極 Reference付単セル」を用い、アノード流路に(図7のAの位置)テフロンチューブを挿入し、燃料ガスと平行に空気をリークさせ、マトリクスのピンホールを介して空気がアノード側にリークしている状況を模擬し、セル面内の電位分布を調べた。

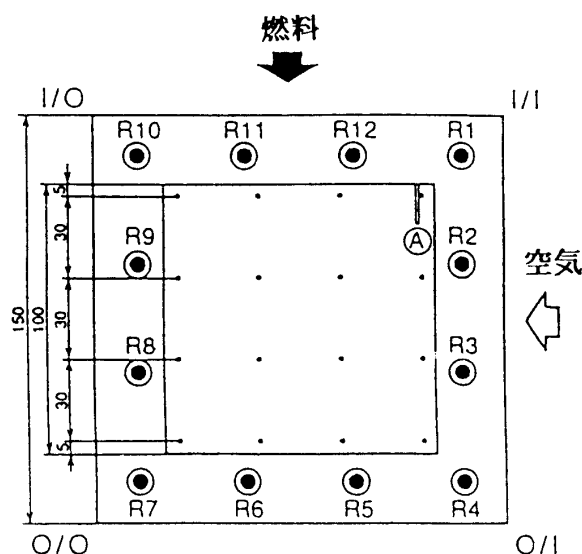


図6 ガスリーク実験用単セル断面図¹⁾

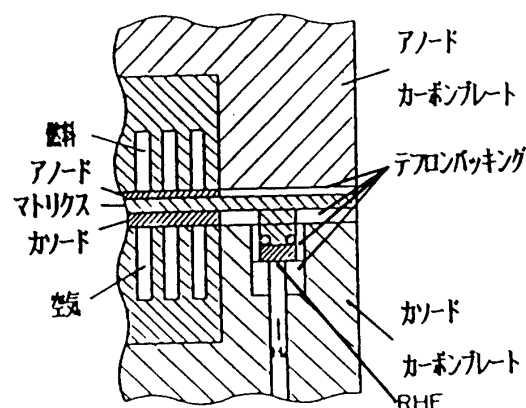


図7 ガスリーク実験用単セル平面図¹⁾

4. 2 実験結果

図8は、Aの位置から空気をリークさせ、電池に負荷をかけた場合のカソード電位分布を調べた結果である。このときは12個のRHEを持つ単セルを用いたので、図8(a)における、横軸は12個のRHEの位置を示しており、縦軸はそれぞれのRHEを基準に測定したカソード電位(vs. RHE)である。図中の○は、空気のリークがない場合で、いずれのRHEに対するカソード電位も同じ値を示している。一方の●は、空気をリークさせている場合の結果であるが、空気をリーク

させているAの位置の燃料下流域（R 1～R 5）に著しい電位シフトが起こり、特にR 2，R 3の位置では、カソード電位が1.5V[vs. RHE]という酸素電極の平衡電位をも越える高い電位になった。また、図8（b）はセル面内の電位シフトの様子を等高線グラフによって示したものである。

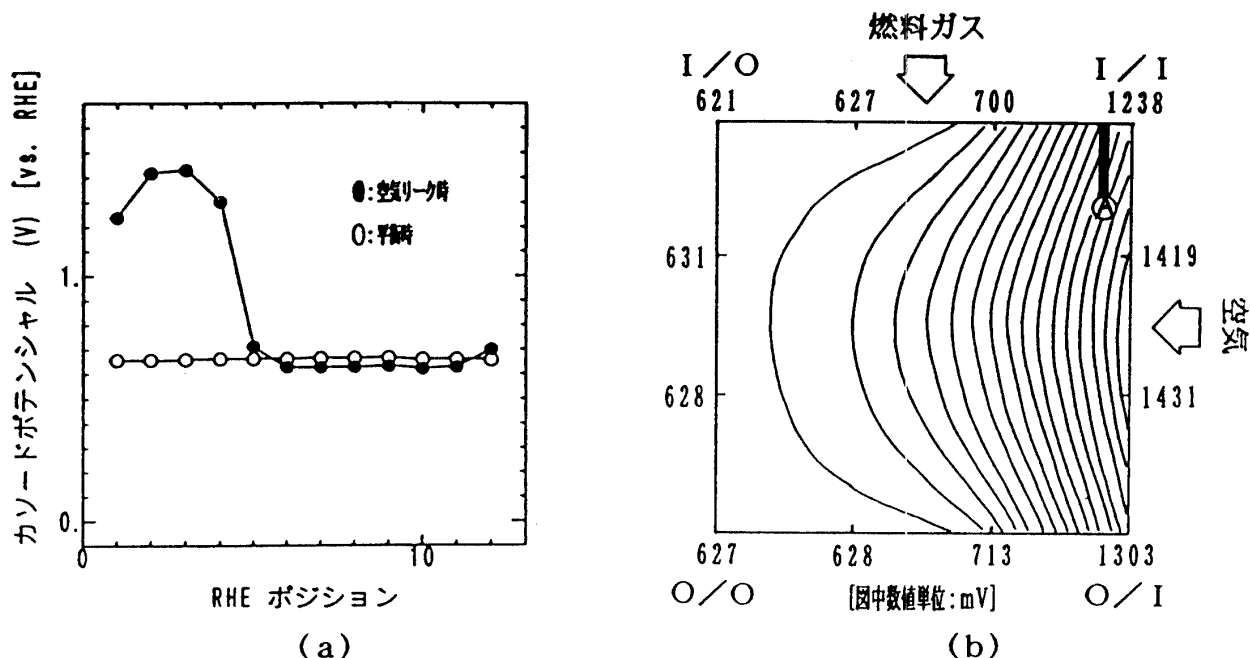


図8 カソード電位の電位分布

4. 3 考 察

前節でもふれたように、カソード電位はR 2，R 3で大きくシフトしており、このことはセル面内で電気化学的電位が大きく変化していることを示している。この現象を電気化学的に説明すると、リン酸のpHがこの部分で局部的に酸性度の弱い方向に変化しているといえる。つまり、R 2，R 3を中心にプロトンが極端に不足している状態にあると考えられる。セル面内でpHが異なると、当然のことながらその電気化学ポテンシャルの差を解消するために、プロトンが周囲からR 2，R 3の方向へ流れこみ電位シフトは解消されるはずである。ところが、PAFCではセル面積に比べてマトリクスの厚さは0.1 mm程度と極めて薄い。したがって、面内方向へのプロトンの移動抵抗は極めて大きくなる。よって、もしR 2，R 3の付近で常にプロトンが消費され不足し続けるならば、pHのセル面内での不均一すなわち電気化学ポテンシャルの不均一も持続されるということになる。

結論としては次の通りである。マトリクス部分にピンホールが生じガスリークを起こすと、その部分でもセル面内でつねに電子は極めて容易に移動するが、プロトンに対してはマトリックス面内での移動抵抗が大きいという燃料電池特有の性質によって異常電圧発生（電位シフト）という現象を起こし、事象としては特異的なカソードの腐食を引き起こす原因と考えられる。なお、この領域ではカーボンの腐食に加えて白金の溶出も起こりやすいという問題がある。

むすび

本研究では、P A F Cについて、供給ガスの利用率変化による電池特性に与える影響を調べ、また電池寿命を縮める原因の一つと考えられているマトリクス部分のピンホールによる局部ガスリークの電池本体へ与える影響を調べた。その結果、ガス利用率については、高利用率での運転は発電プラント燃料の経済性は高まるが、電池寿命に問題を生じるので運転条件の最適化を図らねばならないことが分かった。一方、ピンホール現象については、局部ガスリークによる直接反応のため、燃料（プロトン）欠乏を生じて十分な電池反応が行われず、リーク点下流でカソードに異常電圧の発生が計測された。したがって、その部位ではカソードの腐食の危険性が高まっていると考えられる。つまり、電池寿命の観点から電池セル面内の異常電圧が認められることは、その部位でカーボン製構成材（電極、セパレータ）の腐食が高まっている可能性があるもので、このようなピンホールの発生は避けなければならないことが分かった。

参考文献

- 1) 光田 憲朗 他：「多極Reference 付リン酸型燃料電池単セルによるクロスオーバー発生時の腐食挙動の解析」，電気化学および工業物理化学 No. 3・1993
- 2) 光田 憲朗 他：「リン酸型燃料電池セル面内の電位分布および温度分布の解析」，第35回電池討論会提出用・1994
- 3) 高橋 武彦：「燃料電池（第2版）」，共立出版株式会社・1992
- 4) 新田 義孝：「電気絶縁材料の化学」，朝培風館・1983
- 5) 岸田 公治：「エネルギー技術」，関西電力能力開発センター

（平成7年12月8日受理）