

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-146335

(P2016-146335A)

(43) 公開日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04 (2016.01)	HO 1 M 8/04 Z	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 Z	5 H 1 2 7
HO 1 M 8/0202 (2016.01)	HO 1 M 8/02 B	
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-13112 (P2016-13112)	(71) 出願人	502124444
(22) 出願日	平成28年1月27日 (2016.1.27)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(31) 優先権主張番号	1550653		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(32) 優先日	平成27年1月28日 (2015.1.28)		フランス国 エフー75015 パリ,
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		バテイマン 「 ル ポナン デー 」 ,
			リュ ルブラン 25
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	ジャンニク・ピガレ
			フランス・37000・トゥール・リュ・
			ドゥ・ラ・フュイ・106

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形燃料電池の機能を制御するための非侵襲的測定方法

(57) 【要約】 (修正有)

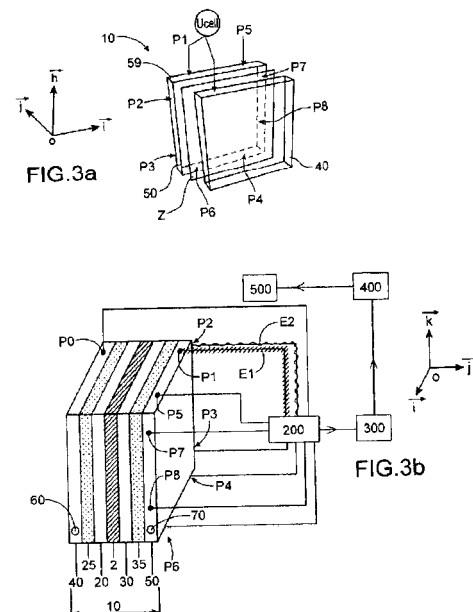
【課題】 膜形燃料電池の機能を制御するための非侵襲的測定方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、

- ・ 少なくとも2つの導電手段(P1、P2)を同じ第1の導電プレート(50)の2つの異なる表面要素に接触させるステップであって、前記プレートが、第1のセル(10)に属する分配プレート(50)であることができる、接触させるステップと、

- ・ 電圧測定デバイス(200)に電気的に接続された前記導電手段の間の1つまたは複数の電圧を測定するステップとを含む、少なくとも1つの膜(2)を備える燃料電池の機能を制御するための方法に関する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2つの導電手段(P1、P2)を同じ第1の導電プレートの2つの異なる表面要素に接触させるステップであって、前記第1の導電プレートが、第1のサブセル(10)に属する分配プレート(50)であることができる、接触させるステップと、

電圧測定デバイス(200)に電氣的に接続された前記導電手段の間の1つまたは複数の電圧を測定するステップと

を含む、少なくとも1つの膜(2)を備える燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 2】

測定された前記電圧の値が、電子インターフェース(300)を形成する手段によって伝達される、請求項1に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

10

【請求項 3】

第1の導電手段(P1)が、前記第1のプレート(50)の第1の表面要素に接触したまま維持され、一方、第2の導電手段(P2)が、前記第1の表面要素とは異なる、同じ第1のプレートの複数の他の表面要素に続いて接触され、測定が、前記他の表面要素の各々と前記第2の導電手段との各接触とに対して行われる、請求項1または2に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 4】

少なくとも3つの導電手段が、前記第1のプレートの少なくとも3つの異なる表面要素に接触され、電圧測定が、前記導電手段のうちの1つと他の導電手段の各々との間で行われる、請求項1または2に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

20

【請求項 5】

少なくとも2つの導電手段を同じ第2の導電または半導電プレートの2つの異なる表面要素に接触させるステップであって、前記第2のプレートが、前記第1のサブセルにまたは別のサブセルに属する分配プレートであることができる、接触させるステップと、

電圧測定デバイスに電氣的に接続された前記導電手段の間で1つまたは複数の電圧を測定するステップと

をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 6】

前記第1のおよび第2の導電プレートに対する電圧測定が、同時でもまたは同時でなくても実施される、請求項5に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

30

【請求項 7】

前記導電手段が、分配および/または回収チャネルに可能な限り近接して配置される、請求項1から6のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 8】

電圧測定が、直流でおよび/または様々な周波数で変調された電流で行われる、請求項1から7のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 9】

前記電圧が、セルのサブセル内の電流密度により測定される、請求項1から7のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

40

【請求項 10】

1つまたは複数の電圧測定により、セルの少なくとも1つの動作パラメータが、前記セルの出力を増加させるために変更される、請求項1から9のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するための方法。

【請求項 11】

膜(2)と、2つの電極(20、30)と、分配プレートの面のうちの少なくとも1つの上に、燃料ガスを分配するためのチャネルおよび/またはセル内で実施される電気化学反応の生成物を回収するためのチャネルを有する2つの分配プレート(40、50)と、任意選択で前記分配プレートのうちの1つであり得る少なくとも1つの第1の導電プレートとを備える少なく

50

とも1つのサブセル(10)を備え、少なくとも2つの第1の導電手段(P1、P2)が、同じ第1の導電プレート(50)の2つの異なる表面要素に接触している、燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

【請求項 1 2】

前記導電手段が、前記導電手段間の1つまたは複数の電圧を測定するための電圧測定デバイス(200)に電氣的に接続される、請求項11に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

【請求項 1 3】

測定される前記電圧が、電子インターフェースを形成する手段(300)によって伝達される、請求項12に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

10

【請求項 1 4】

少なくとも2つの第2の導電手段が、前記セルに属する同じ導電プレートの2つの異なる表面要素に接触している、請求項11から13のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

【請求項 1 5】

前記第2の導電手段が、前記第2の導電手段の間で1つまたは複数の電圧を測定するための電圧測定デバイスに電氣的に接続される、請求項14に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

【請求項 1 6】

前記第1の導電手段および/または前記第2の導電手段が、分配および/または回収チャンネルに可能な限り近接して配置される、請求項11から15のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

20

【請求項 1 7】

直流としておよび/または様々な周波数で変調された電流として電圧を測定するための手段(200)をさらに備える、請求項11から16のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

【請求項 1 8】

測定された1つまたは複数の電圧により前記セルの出力を増加させるために前記セルの少なくとも1つの動作パラメータを変更するための手段(500)をさらに備える、請求項11から17のいずれか一項に記載の燃料電池の機能を制御するためのデバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池の機能を実時間で制御し最適化するための方法に関する。本発明は、例えば、輸送、ローミング通信システム(携帯用電子デバイス)、固定電気生産システムまたは住居用電気/熱コージェネレーションシステムなど、電力を貯蔵するための手段であるエネルギー源として燃料電池を使用する技術分野に関する。

【背景技術】

【0002】

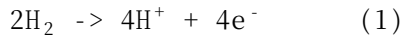
プロトン交換膜燃料電池(PEMFC:proton exchange membrane fuel cell)または直接メタノール燃料電池(DMFC: direct methanol fuel cell)タイプの膜形燃料電池は、上記の分野における非常に有望な可能性のために現在急速な発展を見せている。

40

【0003】

膜形燃料電池またはセルの動作原理は、酸化反応および還元反応に基づく。これらの2つの化学反応は、相補的であり、プロトン交換膜または電解質2(図1)の両側で同時に実行される。膜形燃料電池という名称は、一般に酸化要素、すなわち、DMFCタイプの電池にはメタノール、PEMFCタイプの電池には水素の性質に関する。PEMFC電池の機能は、例えば白金など、1つまたは複数の触媒材料を含むプレートまたは表面20に接触した水素を含む燃料または反応ガスの酸化に基づく。この電極またはアノード20に接触した水素は、以下の反応により、酸化する。

50



【0004】

この反応の生成物はアノード20において分離される。電子は拡散層25を通して拡散してから分配プレート40の表面44に結合する。この分配プレートは、その表面において、アノード20の表面22に対して開放され平行である1つまたは複数のチャンネルを備える。このチャンネルにより、燃料は分配プレート40、拡散層25、アノード20、および膜2の間を流れることが可能になる。燃料は開口またはオリフィス49を通してチャンネル46中に導入され、開口60を通して現れる。開口は分配プレート40の面上に位置し、前記チャンネルを備える面44に対向して位置する。

【0005】

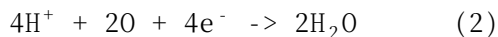
したがって、反応1は妨害されず、燃料は、1パールから4パールの間であり得る絶対圧力および一般に60℃から80℃の間の温度で、チャンネル46中に連続的に導入される。ガスの十分な追加および水の十分な排出を保証するために、ガスはわずかに化学量論を上回って、例えば、1.2から1.5の間でサブセル中に導入される。 H^+ イオンまたはプロトンは、プロトン交換膜または電解質2である膜を通して拡散し、カソード30の表面に達する。膜は、他方、燃料が互いに直接反応しないようにするために、アノードおよびカソード側に導入された燃料に対して不透過性である。膜は、例えば、スルホン化フッ素化炭化水素(sulfonated perfluorinated hydrocarbons, PFC)を含有する1つまたは複数の層から構成することができる。

【0006】

第2の拡散層35がカソード30と分配プレート50との間に挿入される。この分配プレートは、その表面52上に、チャンネル46と同様の、すなわち、カソード30の表面34に対して開放され平行または実質的に平行である1つまたは複数のチャンネル56を備える(図4)。分配プレート50は、図に示していないが1つまたは複数の導電素子によって、分配プレート40に接続されて、反応1によって発生された電子が分配プレート40から分配プレート50におよび分配プレート50からカソード30に流れることが可能になる。2つの分配プレート間に現れる電気化学的電位に結合されたアノード20からカソード30への電極の流れにより、セルが、動作状態により、 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ から $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ の間の電気出力を供給することが可能になる。チャンネル56は、一般に、上に前記チャンネルが位置する面52の面上に位置する2つの開口を備える。第2の反応ガスは、酸素を含み、チャンネル56中で連続的に循環し、したがって、セルの機能は、1パールから4パールの間であり得る絶対圧力においておよび60℃から80℃の間の温度において、妨害されない。ガスの十分な追加およびカソードにおいて発生された水の十分な排出を保証するために、ガスはわずかに化学量論を上回って、例えば、1.5から2.0の間でセル中に導入される。

【0007】

1つまたは複数の触媒材料、例えば、白金で覆われたプレートまたは表面30に接触した酸素および電子は、以下の還元反応により、プロトン、 H^+ と反応する。



【0008】

カソード30の表面上で起きる反応2は、チャンネル56中を循環するガスを用いてセルから排出される水を発生する。

【0009】

上記の要素は、セルコアまたはサブセル10を形成するために、図2により、組み立てることができる。サブセルは、要素40、25、20、2、30、35および50から構成し、この順序で軸

【0010】

10

20

30

40

【数 1】

【0011】

上に配設することができる。複数の「サブセル」を互いに合体させ、上記順序の組立品を再現することが可能である。図2は、10、10'および10"の3つのコアから構成された燃料電池を示す。分配プレート40と50'、40'と50"は、双極分配プレートと称される単一の分配

10

【0012】

【数 2】

20

【0013】

に沿って厚さが300 μmから3mmの間であり得る。

【0014】

燃料電池を組み立てるまたは取り付けると、燃料電池は、各セル区画内で、分配プレートと拡散層との間の界面において位置したチャンネル中に燃料を導入することによって、始動させることができる。PEMFCタイプの燃料電池の場合、分配プレート40と拡散層25との間に導入される燃料は、加圧水素から構成されたガスであり、分配プレート50と拡散層35との間に導入される燃料は、酸素または加圧空気に基づくガスである。燃料は、セル内で起きる酸化還元反応を開始させ維持する。燃料がセル中に連続的に導入されるのはこの理由である。酸化還元反応1および2が起きる表面は、活性表面または活性ゾーンと称される

30

【0015】

燃料電池は、円形、楕円形、長方形、正方形、またはその他など様々な形状であり得る。最適に機能するために、PEMFCは、様々な正反対であることもある条件を組み合わせる。第1に、動作温度は可能な限り高いが、その一方で、プロトンが膜2を通して拡散することができるように、十分な水和を維持する。膜のプロトン透過性またはプロトン伝導性は、反応2を制限する要因のうちの1つである。60℃以上では、反応ガスの温度と流れとの複合効果により、主にチャンネル46および56の入口において、膜は完全に乾燥する傾向がある。この乾燥現象により、デッドゾーンまたは表面が生じる。膜を湿潤に保持するために、

40

【0016】

第2に、電気化学反応が連続して起きるために、燃料が、電極の表面に存在する触媒と接触しようとする。しかし、セルのコアの過度の水和は、電極および拡散層の細孔内および表面において水の滞留を生じることがある。液体の形の水は、多かれ少なかれ、反応ガスに対して透過性があり、セル中の電気化学反応1および2を制限するまたは停止させる。

50

デッドゾーンの比率も増加し、高電流出力においてセルの電圧に急速な、ほぼ元に戻せない降下を引き起こす。セルのフラッディングの現象について次いで説明する。この現象を防止するために、分配プレートと拡散層との間の界面に位置するチャンネル中を流れる反応ガスまたは他の手段を用いて、具体的にはセルを排水することによって、水を定期的に排出する。一般に、燃料のガス流量が電気化学反応1および2に必要なガスの量よりも大きいまたは小さいのはこの理由である。各区画中に導入されるガス流と反応に必要なガス流との比は、係数 λ によって定義される。この係数は、通常、PEMFC電池では、空気側で1.5から2.0の間の値であり、水素側で1.2から1.4の間の値である。それにもかかわらず、燃料を節約するために可能な限り1に近い λ の値を有することが、より有利である。

【0017】

現在販売されている膜の性質のため、正しく機能するためには膜を強力に水和する必要がある。しかし、セルの動作温度およびセルのコア内の燃料の流量は、膜の脱水を促進する。次いで、供給される出力が降下する。膜を加湿するために、反応ガスは一般に水和されてから、セル中に導入される。(「Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC」、M.G. SantarelliおよびM. F. Torchio、Energy Conversion and Management 48 (2007) 40-51頁)。逆に、ガス流が十分でない場合、カソードにおいて生成された水は電極に滞留し、それらをフラッディングさせるという結果で終わることになる。デッドゾーンが活性ゾーンに比べて優勢になるので、出力は次いで非常に迅速に降下する。したがって、PEMFC電池の正しい機能を確実にするのは水の管理である。セルの最適調整は、膜の乾燥と電極のフラッディングとの継続的な妥協から生じる。言い換えれば、これは活性ゾーンとデッドゾーンとの最良の比率を実時間で決定する事例である。(「A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells」、W. Dai, H. Wang, X. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. QiaoおよびJ. Ma, Int J Hydrogen Energy 2009; 32 : 94 61-9478頁)。膜形燃料電池の乾燥および/またはフラッディングの現象を診断するための数多くの技法が開発されているのはこの理由であり、その少数の例を以下に提示する。

【0018】

電極のフラッディング(「水フラッディング」)を検出する方法は数多くある。水の存在に関する情報は、電流を遮断する方法またはインピーダンスを測定する方法を用いて得ることができる。(米国特許出願公開第2004/0091759号明細書、米国特許出願公開第2005/02 87402号明細書、米国特許出願公開第2006/0074574号明細書、米国特許出願公開第2006/00 83961号明細書、米国特許出願公開第2010/0286939号明細書、米国特許出願公開第2014/01 86734号明細書)。電流を遮断する方法は従来のものであるが、しかし、これは唯一大域的情報を与えるものである。さらに、インピーダンスの方法は、相対的に高価であり、解釈が困難である。

【0019】

他の方法は、例えば、1つまたは複数のサブセルの電位の測定、これらの電位の差、これらの電位間の関係など、サブセルまたはスタックの1つまたは複数の電気的特性の測定値と基準値とを比較する。測定値と基準値との差により、セルの正しい機能を確実にするために、一時的作用または応答が実装される。例えば、米国特許第6762587号明細書の文書において、セルの状態の診断を確立するために2つの等価の電気モデル(静的および動的)が使用される。水による触媒部位のフラッディングまたは膜の乾燥を診断するために、電位(平均値)およびこれらの時間にわたる変動(標準偏差)の測定が同時に行われる。非定常条件(例えば、電流の遮断)下での電流/電圧曲線の測定が、米国特許出願公開第2006/00 51628号明細書において診断手段として提案されている。これらの電気的方法の使用は、相対的に簡単であるが、それらは局所欠陥の存在を考慮せずにセルの大域的特性化だけを提供するものである。これらの大域的方法の予測性は、したがって、依然として限定的である。

【0020】

別の方法は、セルの活性表面を流れる電流の分布の測定に基づく。この方法の様々な変

10

20

30

40

50

更が後に提案されている(米国特許出願公開第2007/0279051号明細書、欧州特許第1 755 188号明細書)。これらの技法の主な欠点は、産業上の適用例の文脈で、実装するのが高価であり困難である具体的な構成にサブセルを用いる必要があることである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0091759号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0287402号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2006/0074574号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2006/0083961号明細書

10

【特許文献5】米国特許出願公開第2010/0286939号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2014/0186734号明細書

【特許文献7】米国特許第6762587号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2006/0051628号明細書

【特許文献9】米国特許出願公開第2007/0279051号明細書

【特許文献10】欧州特許第1 755 188号明細書

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献1】「Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC」、M.G. SantarelliおよびM.F. Torchio、Energy Conversion and Management 48 (2007) 40-51頁

20

【非特許文献2】「A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells」、W. Dai, H. Wang, X. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. QiaoおよびJ. Ma, Int J Hydrogen Energy 2009; 32 : 9461-9478頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

非侵襲的であり、その構造を変更せずに実際の動作において燃料電池上に使用するのが簡単であり、電圧降下の原因である現象を局所的に識別し、その起源を決定することを可能にする、どんな技法も現在存在しない。本明細書に提示される本発明の目的は、この期待に応えることにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明は、1つまたは複数のサブセルから構成される膜形燃料電池の機能を制御するための方法に関する。サブセルまたはセルコアは、2つの電極の間に配置された膜から構成することができる。2つの電極は、前記サブセルを区切ることができる2つの分配プレートの上に配置される。1つまたは複数の要素は、2つの分配プレートの間に挿入することができる。具体的には、拡散層を電極と分配プレートとの間に配置することができる。分配プレートは、反応ガスをセルに供給し、および/または前記サブセル中で起きる電気化学反応の生成物を照射する。分配プレートは、また、アノードにおいて生成された電子を集め、カソードにおける電気化学反応に必要な電子を提供する。

40

【0025】

本発明によれば、セルの機能を制御するための方法のステップは、以下の通りであり得る。

【0026】

・ 少なくとも2つの導電手段を同じ第1の導電プレートの2つの異なる表面要素に接触させるステップであって、前記第1のプレートが、第1のサブセルに属する分配プレートであることができる、接触させるステップ、

・ 電圧測定デバイスに電氣的に接続された前記導電手段の間の複数の電圧を測定するステップ。

50

【0027】

導電手段は、前記プレート異なる表面要素の間の電位の差を感知または測定するために、プレートの表面要素に接触される。具体的には、これらの導電手段は、導電材料中に形成されたスパイクであり得る。導電手段は、トラック、ロッド、電気ケーブルなどを用いて電圧測定デバイスに電氣的に接続することができる。

【0028】

導電手段のうちの1つは、導電プレートの同じ表面要素に接触していることができ、一方、第2の導電手段が前記プレートの1つまたは複数の異なる表面要素に続いて接触される。電圧は、導電手段が、異なる表面要素に接触しているとき、2つの導電手段の間で測定することができる。

10

【0029】

電圧測定は、セルを構成する少なくとも2つの異なる導電プレートに対して行うことができる。これらの測定は、例えば、第1のプレートに対して、次いで、第2のプレートに対して行うことができ、または前記プレートに対して同時にも行うことができる。

【0030】

導電手段は、少なくともその面のうちの1つの上に、反応ガスを分配するためのおよび/またはセルの生成物を回収するためのチャンネルを備えた導電プレートに接触することができる。好ましくは、導電手段は、分配および/または回収チャンネルの近傍に、または分配および/または回収チャンネルに可能な限り近接して配置される。

【0031】

電圧測定は、様々な周波数で変調された電圧または直流または電流に関して行われ得る。1つまたは複数の電圧は、スタック内のサブセル中の電流密度により測定することができる。

20

【0032】

操作者および/または自動デバイス、例えば、コンピュータは、前記セルの出力を増加させるまたは低減するために、セルの少なくとも1つの動作パラメータを、前の測定値の値または複数の値により変更することができる。

【0033】

本発明は、燃料電池の機能を制御するためのデバイスにも関する。燃料電池は、膜と、2つの電極と、分配プレートの面のうちの少なくとも1つの上に燃料ガスを分配するためのチャンネルおよび/またはサブセル中で実施される電気化学反応の生成物を回収するためのチャンネルを有する2つの分配プレートと、任意選択で1つであり得るまたは2つの前記分配プレートであり得る少なくとも1つの第1の導電プレートとから構成された少なくとも1つのサブセルを備え、少なくとも2つの導電手段が、同じ第1の導電プレートの2つの異なる表面要素に接触している、または接触しているように意図されている、または接触しているように設計される。

30

【0034】

代替案によれば、セルを構成する少なくとも2つの異なる導電プレートは、第1のプレートに接触している、または接触しているように意図されている、または接触しているように設計される少なくとも2つの導電手段と、第2のプレートに接触している、または接触しているように意図されている、または接触しているように設計される少なくとも1つの他の導電手段とを備えることができる。

40

【0035】

上記デバイスの変形によれば、前記導電手段は、1つまたは複数の分配および/または回収チャンネルの近傍に、または近接して、または可能な限り近づけて配置される。

【0036】

導電手段は、前記導電手段の間の1つまたは複数の電圧を測定するための電圧測定デバイスに電氣的に接続するまたは電氣的に接続するように設計することができる。測定値は、任意選択で、コンピュータおよび/または操作者との電子インターフェースを形成する手段により伝達される。

50

【0037】

上記の電圧測定は、DC電圧および/または様々な周波数で変調された電流に関して、またはセルのサブセル中の電流密度により、行うことができる。

【0038】

上記デバイスのうちの1つは、測定された1つまたは複数の電圧により、前記セルの出力を増加させるまたは低減するために、セルの少なくとも1つの動作パラメータを変更することができる燃料電池の機能を制御するためのデバイスを備えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】膜形燃料電池のサブセルを構成することができる要素の斜視図である。

10

【図2】サブセルの要素が組み立てられたいくつかのサブセルを備えるセルを示す図である。

【図3a】膜形電池のプレートの表面上に、電圧を測定するための導電手段の可能な位置が示される図である。

【図3b】これらの導電手段が、セルの動作パラメータを変更することができる操作者に接触した電子インターフェースに接続される電圧測定デバイスに接続される図を示す。

【図4】膜形電池のプレートの表面上に、電圧を測定するための導電手段の可能な位置が示される図である。

【図5】導電手段間の電圧測定値を時間およびλの値の関数として示すグラフである。

【図6】ブロックされたモードにおけるセルの機能の前、間、および後の導電手段間の電圧測定値を示すグラフである。

20

【図7】セルのサブセルのバイアスの曲線を様々な導電手段間で測定された電圧の関数として示すグラフである。

【図8】複数の導電手段間の出力密度をサブセルの電流密度の関数として示す曲線のグラフである。

【図9】セルの状態による、セルのバイアス測定値を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明の主題は、燃料電池の機能を制御しおよび/または最適化するための非侵襲的電圧測定方法である。この方法は、2つの分配プレートの上に配置された膜を備えるすべてのタイプの燃料電池またはセルに実装することができる。分配プレートにより、液体および/またはガスの形で、セルに燃料を供給し、得られた生成物を排出することが可能になる。1つまたは複数の膜を備えるセルは、「プロトン交換膜燃料電池」(PEMFC)または「直接メタノール燃料電池」(DMFC)タイプまたは任意の他のタイプの膜形燃料電池であり得る。以下の例は、本発明による、PEMFC電池に対して実装された、いくつかの方法を例示する。それらは、限定的ではなく、他のタイプの膜形燃料電池に置き換えることができる。

30

【0041】

PEMFCタイプの燃料電池またはセルは、前に説明した要素40、25、20、2、30、35および50から、軸

【0042】

40

【数3】

$$\vec{j}$$

【0043】

に沿っておよびこの順序で構成された少なくとも1つのセルコアまたはサブセル10を備えることができる(図1)。平面

【0044】

50

【数 4】

$$[0; \vec{i}; \vec{k}]$$

【0045】

に平行または実質的に平行なセルを構成する要素の面および断面は、同様のまたは実質的に同様の寸法を有することができ、したがって、セルの外側面、平面

【0046】

10

【数 5】

$$[0; \vec{i}; \vec{k}]$$

【0047】

に垂直または実質的に垂直の面は、図2に示すように、規則的なまたは実質的に規則的な表面を有する。膜は、厚さが1μmから300μmの間の、好ましくは、20μmの膜である。

【0048】

20

電極20および30は、好ましくは、炭素質材料から製作することができる多孔質層である。電極は、それらの表面において、触媒特性を有する材料を備える。本明細書に提示する例において、この材料は白金である。アノード20およびカソード30の厚さは、1μmから200μmの間、好ましくは、20μmである。

【0049】

拡散層25および35は、厚さが5μmから500μmの間、好ましくは、200μmであり得る多孔質材料から製作することができる。

【0050】

少なくとも1つの拡散層に接触した分配プレートの表面は、双極であってもなくても、少なくとも1つのチャンネルを備え、その両端は、分配プレートの自由面上に位置する。分配プレートの厚さは、0.2mmから5mmの間、好ましくは、およそ3mmである。分配プレートは導電性であり、それらの伝導率は、静電電圧の変動が別の表面要素上で、好ましくは、面の中央に近接して起きるとき、好ましくは、面の周辺に配置された分配プレートの表面要素上の電位の変動を測定することができるようにするために、10S/cmよりも大きく、または10S/cmから800S/cmの間、好ましくは、50S/cmから200S/cmの間である。この例に使用される分配プレートは、表面伝導率が約100S/cmである。

30

【0051】

上記の要素の組み立て後、第1の水素系ガスが分配プレート40と拡散層25との間の界面に位置したチャンネル46中に導入され、第2の酸素系ガスが拡散層35および分配プレート50に接触したチャンネル56中に導入されるとき、セル10は始動される(図1)。2つの反応ガスは、2バールの絶対圧力および70℃の温度でチャンネル中に導入することができる。圧力および温度は、変動することがあり、2つの燃料で異なることがある。反応ガスは、1バールから4バールの間、好ましくは、2バールの圧力および-20℃から150℃の間、好ましくは、60℃から80℃の間の温度で導入することができる。

40

【0052】

本発明による第1のステップは、前記導電プレート、例えば、分配プレート40または分配プレート50に属する少なくとも2つの表面または表面要素間の電圧を測定するステップからなることができる。このステップは、好ましくは、機能セルに対してそれらの構造を変更せずに実施される。このために、電圧測定は、前記プレートの自由表面、好ましくは、外側面または拡散層25もしくは拡散層35などの別の材料によって覆われていない表面に

50

対して行われる。電圧測定は、有利には、前記電圧の経時変化を評価するために時間の関数で実行され、記録される。

【0053】

この第1のステップは、セルが始動され次第またはならし運転をした後に実施することができる。この例の文脈では、電圧測定はセルコア10をならし運転した後に行われる。ならし運転は以下のように8時間行うことができる。それぞれ酸素および水素の燃料は、2バールの絶対圧力および70℃の温度でそれぞれチャネル46および56中に導入される。値入、ガスの化学量論比は1.5である。セルの単位表面面積当たりの電流の強さは0.5A/cm²である。これらの条件下でならし運転することにより、分配プレート40または50上の第1の電圧測定の前に膜の最適加湿が確実になる。セルは、次いで、およそ25cm²の活性表面を有する。ならし運転パラメータは、サブセル10の初期動作パラメータである。

10

【0054】

電圧は導電プレートのうちの1つの表面において前記プレート、例えば、分配プレートの自由表面ゾーンに接触された導電手段またはセンサによって測定される。これらの導電手段は、分配プレートに恒久的に接続することができ、またはそれらを溶接し、または接着接合し、またはねじ留めするなどすることができる。代替案によれば、導電手段は、測定の間、一時的に接触によって分配プレートに接続することができる。これらの手段は、本来は金属、具体的にはスパイクの形であり得る。例えば、第1のスパイクP1または導電スパイクが、恣意的に分配プレート50の自由表面要素に接触される。好ましくは、接触点は、分配プレート50の表面52上に位置したチャネル56の入口に近接している(そこから数m

20

【0055】

他のスパイクは、その数が限定されないが、同じ分配プレートの他の自由表面要素に接触させることができる。図3a、図3bおよび図4、図7において、他のスパイク(P2~P8)は同じ分配プレート50の異なる表面要素に接触される。接触点は、これらの図に示すように、平面

【0056】

【数6】

30

$$[0; \vec{i}; \vec{k}]$$

【0057】

に垂直または実質的に垂直の面上に位置し、好ましくは、可能な限りチャネル56に近接して位置することができる。

【0058】

スパイクP1は、例えば、電気ケーブルE1を用いて電圧測定デバイス200に電氣的に接続される(図3aおよび図3b)。このデバイスは、最大1ナノボルトまでの範囲にわたることができる電位差を測定することができる電圧計、好ましくは高感度の電圧計を備えることができる。デバイスにより、スパイクP1と他のスパイクとの間の電圧を測定することが可能になる。

40

【0059】

任意選択で、スパイクP0は、例えば、分配プレート40などの同じサブセルコア10に属する第2の分配プレートの自由表面に接触させることができる(分配プレート40上のスパイクP0の接触点は、ガスの入口の近傍またはガスの入口にあることができる)。スパイクP0は上述の電圧測定デバイスに接続される(図3a)。

【0060】

スパイクP1とスパイクPXとの間の電圧は、CXまたはチャネルXと表される。P0とP1との

50

間の電圧は U_{subcell} と表され、サブセル10の電圧の基準測定であり得る。測定された電圧は、図5における時間の関数として設定される。電圧または初期電圧、C2～C8および C_{subcell} は、酸素 λ の化学量論比がおよそ1.5であるとき、実質的に安定であることが観察されよう。この値は、このタイプのセルに従来使用された流量に相当する。酸素流量が増加しておよそ2、3のおよび4より大きい λ に達するとき、基準電圧 C_{cell} は降下する。同じことが電圧V2およびV3にも当てはまり、それぞれ、スパイクP1と、それぞれ、チャンネル56の入口59に近接して配置されたスパイクP2およびP3との間で測定された電圧に相当する(図4)。他方、それぞれ、スパイクP1と、それぞれ、前記チャンネルの出口70に近接して配置されたスパイクP5、P6、P7およびP8との間で測定された電圧に相当する、電圧C5、C6、C7およびC8が増加する。チャンネル46中の一定の水素流量におけるチャンネル56中の酸素流量の増加により、大量の水がカソード30における電気化学反応2によって発生された水の量を増加させることなく排出されることが可能になる。ガスの流れは、したがって、チャンネル56の入口に沿って膜を乾燥させるが、これは前記膜を通る H^+ イオンの拡散に好ましくない現象である。還元反応2は、それによって、制限される。分配プレート50と、拡散層35と、カソード30と、乾燥した膜2とから構成されるゾーンに向けて移動する電荷の数は、このゾーンに近接して降下する。上述のゾーンに接触した分配プレート50の表面における静電電圧も減少する。基準スパイクP1と乾燥膜の近傍の分配プレート50上に配置されたスパイクとの間の電圧測定は、電圧C2およびC3の降下によるこの現象に関連する(図5参照)。スパイクP1とスパイクP0との間で測定される基準電圧 C_{subcell} は、スパイクP1もチャンネル56の入口に近接して位置しているので、電圧C2およびC3と同じように実質的に減少する。他方、電圧C5、C6、C7およびC8には、逆挙動が留意される。スパイクP5、P6、P7およびP8は、チャンネル56の出口に近接して配置される。チャンネルの終わりにおいて、反応ガスの水分レベルは、チャンネル中に導入されたときよりも高い。ガスによって排出され得るこのゾーンにおける水の量は、したがって、より小さい(反応ガスの水による飽和)。したがって、水は、しばしば、サブセルのこの部分において、一般に液体の形で過剰に存在する。しかし、カソードの表面上の液体水の存在は、還元反応2に有害である。したがって、1.5よりも大きい λ の値により、この過剰な水を排出させることが可能になり、それによって、チャンネル56の出口の近傍に位置するゾーン内の活性表面(液体水で覆われていない)を増加させる。静電荷の数は、したがって、このまたも活性ゾーンと接触したプレートの表面上で増加する。スパイクP1とスパイクP5～P8との間で測定された電圧は、乾燥と称されるこの現象のため、増加する。酸素流量がおよそ1.5の λ 値にまたも達するために増加されるとき、電圧は、膜の再水和およびカソードの部分のフラッディングのため、ゆっくりとそれらの初期値を取り戻す。これは乾燥現象の可逆性を示す。

【0061】

1つの開口、例えば、開口70は、次に閉じた排水弁によってブロックされる。次いで、セルは「ブロックされた」モードで機能する。したがって、反応2の生成物は、サブセル10からもう排水することができない。本事例では、生成物は水である。水分子の比率は、次いで、チャンネル56中で増加し、チャンネルの入口に近接したゾーン内の膜の水和、したがって、反応2を促進する。電圧C2、C3およびC4は、チャンネル入口に近接したゾーンにおける分配プレート50に接触したスパイクに対応する。膜がこのゾーンにおいてよりよく水合されるので、それらは増加する(図6)。他方、水は、もう排出することができないので、ブロックされた出口に近接したチャンネルの他端において過剰に存在する。セルのこの第2の部分のカソードの表面は、次いで、水に覆われ、チャンネル出口に近接したゾーンにおける分配プレート50に接触されたスパイクに対応する電圧C6、C7およびC8は、次いで、減少する。この現象は、セルの「フラッディング」に対応する。導電スパイクの電圧は、排水弁が開かれたとき、それらの初期値に戻る。

【0062】

分配プレート40と分配プレート50との間の電圧測定値、 U_{subcell} は、これらの現象に明確に関連する。しかし、これらの例は、このタイプの単一の測定がセルの状態を表さないことを明確に示す。このタイプの測定は、セルの機能に部分的に関連する測定であり、し

10

20

30

40

50

たがって、膜形燃料電池を制御し、最適化するには不十分な測定である。

【0063】

本発明によれば、同じプレートの様々な表面要素に対して実行される電圧測定は、燃料電池のサブセルを構成する分配プレートの表面上の静電電圧の分配を実時間でおよび局所的に知ることを可能にする。したがって、本質的にチャンネル56の入口59に近接した膜の乾燥、および本質的にチャンネル56の出口70に近接した電極のフラッディングが、同じサブセル内で可逆であり、不均質現象であることを観察することが可能であった。サブセルのゾーンの中には、他のゾーンよりもこれらの現象になる傾向があるものがある。例えば、燃料供給チャンネルの入口に近接したサブセルのゾーンは、 λ が1.5よりも大きい値を有するとき、乾燥される第1のゾーンである。逆に、セルが「ブロックされた」モードにおける機能であるとき、フラッディング現象の傾向があるのは、チャンネル出口に最も近接した電極40および50のゾーンである。したがって、これらのゾーンのうちの1つまたは他に特に注意することによって、基準導電手段と、現象が起こりがちである近くの表面ゾーン上の、好ましくは監視されるゾーンに可能な限り近接した、同じ分配プレート上に配置された1つまたは複数の導電手段との間の電圧の変動を測定することによって、これらの現象のうちの1つまたは他を、好ましくは早期に、検出することが可能である。

10

【0064】

有利には時間の関数としての前の電圧測定は、したがって、例えば、そのフラッディングを早期に検出するために、セルの機能のマーカーまたは指標である。このために、スパイクP1、P6、P7およびP8は、チャンネル56の出口に近接した分配プレート50の表面要素に接触するために、図3a、図3bおよび図4におけるように配設することができる。初期電圧に比較して電圧C6、C7およびC8の降下は、次いで、サブセルのこの部分における水の過剰の存在および電極50のフラッディングの開始と同義である。前の電圧値は、電子またはデジタルインターフェース300を用いて操作者にまたはコンピュータ400に伝達することができる(図3b)、したがって、操作者は、セルのフラッディングを局所的にまたは大域的に制御するために、セル10の動作パラメータに対する作用500を実施することができる。例えば、操作者は、セルのフラッディングを制御するまたは停止させるために、以下の作用のうちの1つまたは複数を実施することができる。すなわち、燃料の流れを増加させ、および/または排水弁を開き、および/または排水弁を開く頻度を増加させ、および/または温度を上昇させ、および/またはチャンネル中に導入される燃料の加湿の程度を減少させるなどである。ガス流に対してまたは入来ガスの水和の程度に対して作用するフィードバックループを実装することによって制御を自動化することが可能である。

20

30

【0065】

代替案によれば、前に直流で実施された電圧測定を、局所複素インピーダンスを決定し、したがって、セルの出力を降下させる現象の性質を識別するように、様々な周波数における変調電流で行うことができる。1つまたは複数の電圧は、バイアス曲線を得るためにセルのサブセル内の電流密度により測定することができる。

【0066】

セルによって出力された電流に対して補助的交流電流を与えることによってインピーダンス分光分析測定を行うことができる。この電流は、好ましくは、関連する電気化学バランスを妨害しないように、セルによって生成された電流に比較して低い振幅を有する。

40

【0067】

これらの条件下で、システムが半固定状態のままであること、および電流電圧応答がほぼ線形であることを考慮することができる。交流電流の振幅は、一般に、直流に対しておよそ10%である。

【0068】

インピーダンス(または複合抵抗)を測定するために、セルの端子における電圧は、電流信号と同時に測定される。インピーダンスは、次いで、次の比により定義される。

$$Z^* = U^*/I^*$$

ここで Z^* は複素インピーダンスであり

50

$$Z^* = Z' + j Z'',$$

U^* は複素電圧であり

$$U^* = U' + j U'',$$

I^* は複素電流である

$$I^* = I' + j I''.$$

【0069】

電流および電圧信号を分析するための様々なデバイスにより、インピーダンスの複素数値、すなわち、実部(Z')と虚部(Z'')とを直接得ることが可能になる。スペクトルコピー測定は、概して数十kHzから十分の数Hzまでの様々な励起周波数のインピーダンス測定をすることによって得られる。このようにして、インピーダンススペクトルが得られる。この測定により、迅速な現象(電子およびプロトン伝導)と、ガスの拡散または電極のフラッディングなどのより遅い現象とを分離することが可能になる。したがって、高周波数における抵抗は膜の抵抗の値を示すが、拡散抵抗は低周波数において得られる。

【0070】

概して、電圧は、2つの双極プレートのガスの入口における単一の点において測定される。ここで、いくつかの電圧測定が、電流の大域的変動に対して双極プレート上で、好ましくは「戦略的に」、様々な点において同時に行われることに留意されたい。これらの条件下で、インピーダンススペクトルが各測定点に対して測定される。次いで、各点に対する電圧降下の様々な成分の変化を定量化することが可能である。例えば、ガスの入口における膜の乾燥は、高周波数における抵抗の増加によって表されるが、セルからの排出時のフラッディングは低周波数における抵抗の増加を生じる。

【0071】

前の方法の変形によれば、バイアス曲線は、様々な導電手段またはスパイクを用いて測定することができる。バイアス曲線は、その分配プレート間に与えられた電流密度による、サブセルの電圧の変化を表す。これらの曲線により、動作中にサブセルのまたはスタックの挙動を評価することが可能になる。サブセル電圧は、一般に分配プレート上のチャンネル入口において測られる。本発明によるデバイスにより、導電スパイクP1~P8とP0とを有する様々な表面ゾーンを用いてバイアス曲線を測定することが可能になる。図7において、チャンネルの終わりに対応するバイアス曲線(C5、C7およびC8)は、チャンネル排出時の液体水の滞留のため、チャンネルの開始に対応するバイアス曲線(C2、C3およびC4)ほど良くない(より低い電圧)。逆に、曲線C2、C3およびC4は、サブセル電圧C1または C_{subcell} によりトレースした標準曲線よりも良い。この例において、チャンネル4上にもたらされた最大出力密度は、従来の測定モードに比較してC1に対して5%だけ増加される(図8参照)。これは、また、本明細書に提案する測定方法により、最高出力密度を得るのに最も好ましい測定点を選択することが可能になることを示す。図9は、様々な動作モードにおいて得られたバイアス曲線を示す。すなわち、膜の乾燥、ブロックされたモードにおけるフラッディングおよび最適化条件である。提案された方法により、上記のように、動作パラメータを最適化することによって、セルの性能を10%を超えて、好ましくは10%から20%の間、増加させることが可能になる。

【0072】

第1の代替案によれば、電圧測定は、サブセル10を構成する2つの導電プレートに対して、例えば、分配プレート40および50に対して同時に行われる。

【0073】

本発明による方法は、各サブセルのチャンネルに沿って電圧の変化を追跡し、したがって、いくつかのサブセルを備える燃料電池の機能を最適化するために、図2に例示するように、燃料電池を構成する複数のサブセルに対して、同時でも、同時でなくても、再現することもできる。スタック(複数のサブセルの合体)の場合、双極プレートの電圧を制限するのは、主に、カソードで作用する現象である(電極のフラッディング、チャンネル中の圧力降下によるガスの拡散の制限、膜の乾燥など)。この場合、電圧測定は、カソード(入口と出口)におけるガスの流れに対して行われる。したがって、スタックの動作設定の最適化

は、ただカソードに関するパラメータ(ガス流量、加湿など)だけを変更することによって達成される。

【0074】

本発明は、上記のように、サブセル10が製造されるとき、導電性である別のプレートまたはロッド(図に示していない)を、膜2と分配プレート40または50との間に配置または挿入することができるスタックまたはデバイスにも関する。本発明によるセルは、少なくとも2つの固定または電氣的接続手段、例えば、少なくとも同じ導電または半導電プレート上に位置したP1およびP2、例えば、分配プレート50から構成することができる(図3b)。これらの固定手段は、プレート50の両側に設けた穴を用いて恒久的に分配プレート50に固定された電気コネクタであり得る。厚い双極プレートの場合、双極プレートの厚さに穴を設け、マイクロバナナまたはマイクロコネクタタイプのプラグを差し込むことによって、電圧タッピングを行うことができる。薄い金属プレートの場合、プレート上に線を直接溶接することが可能である。接着接合は、良好な電氣的接触を保証しないので、より扱いにくい。固定手段は、好ましくは、分配チャンネルに可能な限り近接して配置される。

【0075】

デバイスは、固定手段P1とP2とをデバイス200に電氣的に接続するための2つの手段E1とE2とをさらに備えることができる。これらの手段は、任意選択で恒久的に取り付けられる、または非恒久的に前記固定手段にねじ込むことによる、はさむことによる、もしくは挿入することによる、または他の方法による電気ケーブルでよい。デバイス200によって固定する前記手段の間で測定された電圧値は、電子インターフェース300を形成する手段によって操作者にまたはコンピュータ400に伝達することができる。作用は、次いで、測定された電圧値により、セル10の動作パラメータのうちの少なくとも1つに対して実施することができる。

【0076】

ガスの入口に近接して測定された電圧の降下は、ガスの流れの効果により、膜の乾燥を示す。次いで、それは膜を水和しようとする。これは、より乾燥させないために、ガスの相対湿度レベルを増加させることによって、および/またはガスの流量を低減することによって行うことができる。逆に、ガスの出口における電圧の降下は、電極のフラッディングの開始を示す。次いで、ガスの流れを増加させようとし、および/またはガス出口弁を完全に、例えば、フラッシング効果をもたらすように数秒間、開くことによって、排水を実施しようとする。

【0077】

セルが2つより多くのサブセルから構成されるとき、3つより多くの電氣的接続または固定手段を同じサブセルにまたは2つの異なるサブセルに属する2つの導電プレートに固定することができる。

【0078】

電氣的接続手段は、連続的な電圧または様々な周波数で変調された電圧を測定するためのデバイス200に接続することができる。デバイス200は、サブセル内の電流密度により電圧を測定するデバイスに置き換えることができる。

【0079】

本発明による方法およびデバイスにより、膜形燃料電池の機能の状態を、セルを構成する1つまたは複数の分配プレートの自由表面上の電圧測定から実時間でおおよそ局的に監視することが可能になる。電圧測定は、セルのプレートのアクセス可能な部分に対して実行されるので、非侵襲的である。これらの測定から、操作者または自動デバイスは、発生された電気出力を増加させるために、セルの動作パラメータを適合させることができる。

【符号の説明】

【0080】

2 電解質、膜

4 チャンネル

10 セルコア、サブセル、サブセルコア、セル

10

20

30

40

50

10'、10"	コア	
20	電極、アノード	
22	表面	
25	拡散層	
30	カソード、電極	
34	表面	
35	第2の拡散層、拡散層	
40	分配プレート、電極	
40'	分配プレート	
44	表面、面	10
46	チャンネル	
49	開口、穴	
50	分配プレート、電極、プレート	
50'	分配プレート	
50"	分配プレート	
52	面、表面	
56	チャンネル	
59	入口	
60	開口	
70	出口、開口	20
200	電圧測定デバイス、デバイス	
300	電子またはデジタルインターフェース、電子インターフェース	
400	コンピュータ	
500	動作パラメータに対する作用	
C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8	電圧	
E1	電気ケーブル、電氣的に接続するための手段	
E2	電氣的に接続するための手段	
P0、P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8	スパイク、導電スパイク	
V2、V3	電圧	

【図 1】

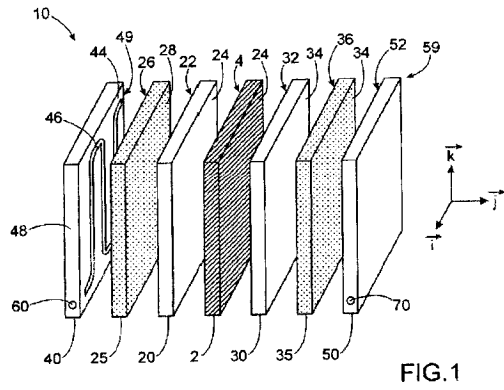


FIG.1

【図 2】

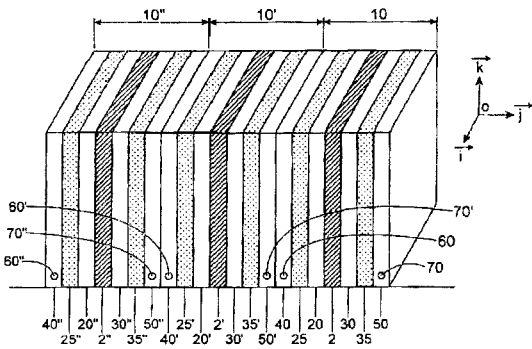


FIG.2

【図 4】

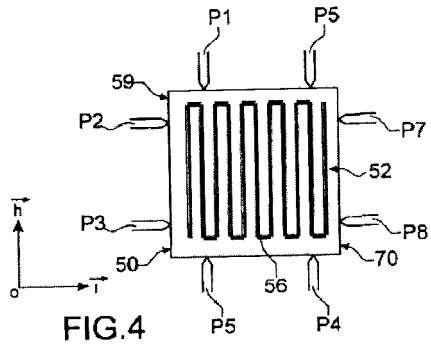


FIG.4

【図 3】

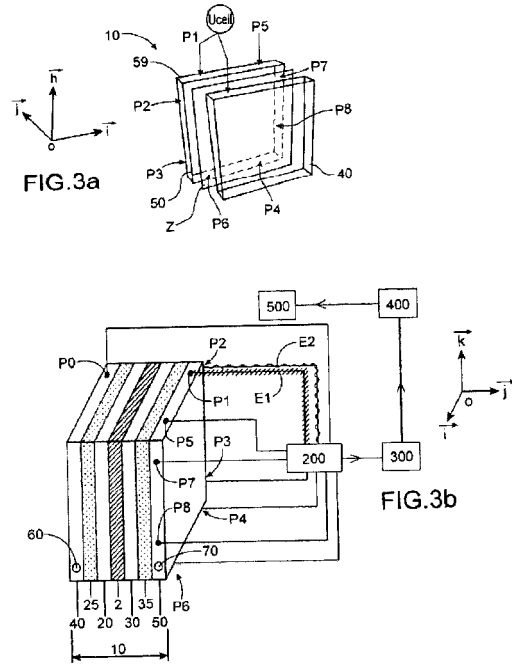


FIG.3a

FIG.3b

【図 6】

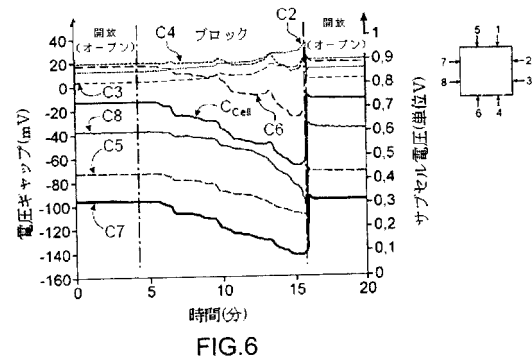


FIG.6

【図 5】

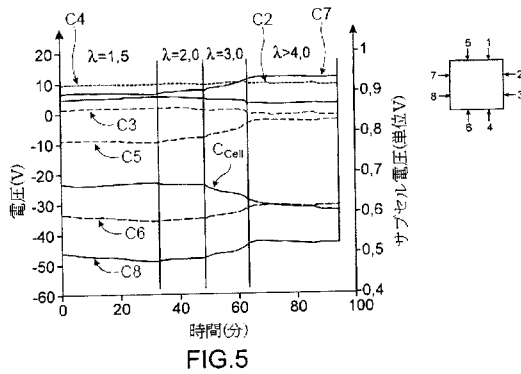


FIG.5

【図 7】

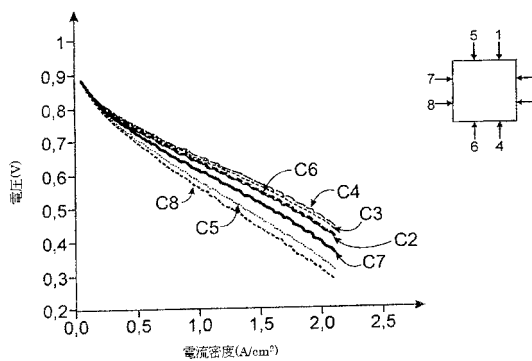


FIG.7

【図 8】

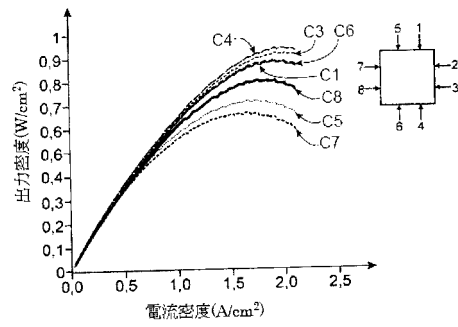


FIG.8

【図 9】

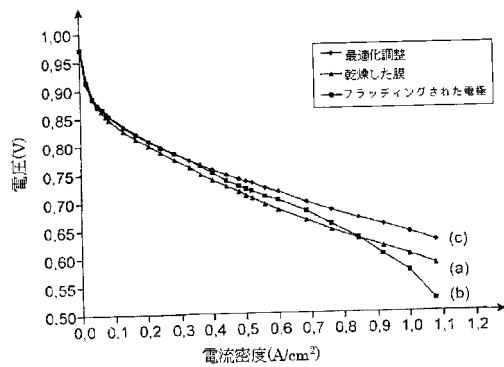


FIG.9

フロントページの続き

(72)発明者 エルヴェ・ガリアーノ
フランス・3 7 7 0 0・ラ・ヴィル・オー・ダム・リュ・クロディ・デアイユ・9

(72)発明者 ビエリック・ブヴァ
フランス・3 7 2 5 0・モンバゾン・リュ・ドゥ・モン・4 7・ビス

(72)発明者 セルゲイ・マルテミアノフ
フランス・8 6 1 8 0・ビュクセロール・シュマン・デ・ペピニエール・9

Fターム(参考) 5H026 AA06 AA08
5H127 AA06 AA09 AC07 AC10 AC11 AC13 BA02 BA03 BB02 DB55
DB64 DC42 DC44 EE27

【外国語明細書】
2016146335000001.pdf