

自動車用固体高分子形燃料電池の劣化診断評価手法に関する研究(第1報)

- 交流インピーダンス計測に基づいた評価用等価回路についての検討 -

環境研究領域 明 光在 室岡 絢司 成澤 和幸
国士舘大学大学院 島野 聡司 早稲田大学 紙屋 雄史

1. まえがき

燃料電池自動車の大量普及を促進するためには、型式指定のための技術基準整備だけでなく、点検整備のためのガイドラインを定めるのが有用と考えられる。特に、大型バス等定期点検整備を頻繁に行う必要がある車両に搭載された燃料電池の劣化を簡単に診断する手法が明らかに出来れば、燃料電池自動車の安全性向上に資することが出来る。本研究では、燃料電池本体に手を加えることなく外部端子から得られるインピーダンス情報のみを評価して、自動車用固体高分子形燃料電池の劣化診断を行う手法を明らかにすることを目的とする。そこで本報では、通常、蓄電池で使われている等価回路を物理的な意味を持つ複雑な素子構成でFC解析に適用することを試み、評価の際に用いる種々の等価回路の候補について、FC診断への適性や機能低下部位の特定能力等を詳細に比較検討し適切な等価回路を明らかにする。

2. 種々の等価回路

電気化学反応における最も単純な等価回路は図1 aのように表され、電解質抵抗(膜抵抗相当分) R_{soI} 、電荷移動抵抗(反応抵抗相当分) R_{ct} 、電気二重層容量(反応面積相当分) C_{dl} から構成される。図1 bのConstant Phase Element ($CPE=1/((j\omega)^p T)$)は単純回路の C_{dl} に相当するものであり、電極表面の微視的凹凸による時定数の分布等¹⁾の影響が含まれるため、 C_{dl} の更なる詳細

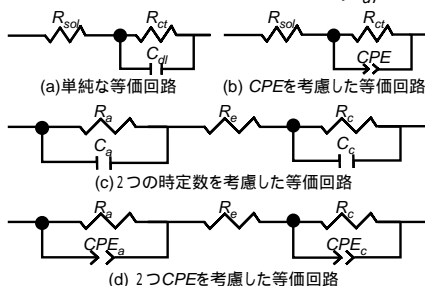


図1 時定数(RC)およびCPEを含んだ種々の等価回路

な評価のため導入するものである。FCはアノード・カソード電極、電解質膜から構成されているため、2電極のインピーダンスがそれぞれ1組の時定数($RC=1/(2\pi f)$)で表されると仮定すると図1 cのような等価回路となる。この回路を採用するとアノード・カソード電極の電荷移動抵抗や電気二重層容量を分離して表すことが可能である。2つのCPEを採用した等価回路図1 dは、図1 bで説明したように電極表面の凹凸等による影響の反映及び両電極の分離解析が可能である。等価回路の各素子、 R_a と CPE_a はアノード電極の電荷移動抵抗とCPE、 R_e と CPE_e はカソード電極の電荷移動抵抗とCPE、 R_e は電解質膜の抵抗を表現する。次章ではこれらの等価回路をFCの機能低下診断に適用した結果について述べる。

3. 結果及び考察

ここではFCの加湿運転から無加湿運転への遷移時の挙動、即ちFCの湿潤状態の悪化によるFC内部状態の機能低下診断を試みる。

3.1. 加湿運転から無加湿運転への遷移時におけるFCのインピーダンス変化

交流インピーダンス($Z = Z' - jZ''$, $j = \sqrt{-1}$)の計測は、PEMFCをガス供給装置及びFC電子負荷装置に組み込み、インピーダンス解析装置と電子負荷装置を接続して行った。交流インピーダンスの実部 Z' を横軸に、虚部 Z'' を縦軸に描いたコールコールプロットを図2に示す。時間が経過するにつれて R_{soI} (原点からコールコールプロットと実数軸 Z' との交点)と R_{ct} (コールコールプロットの半径)の値が大きくなりこれら抵抗の悪化が確認できる。しかし、コールコールプロットは徐々に2つの半円に変化しておりFCの評価は蓄電池のように単純ではない。

3.2. 種々の等価回路に基づいたコールコールプロ

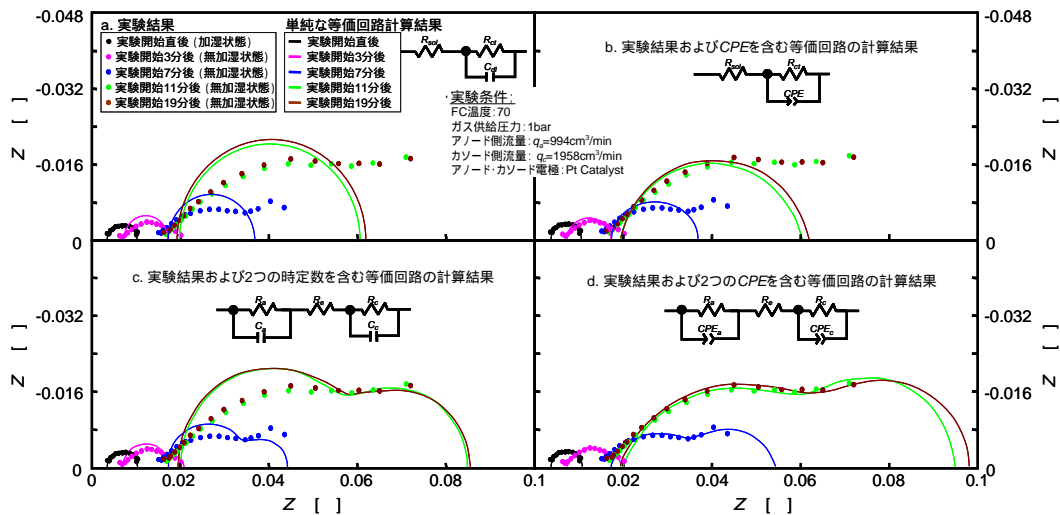


図2 PEMFCにおける交流インピーダンスのコールコールプロット

ット実測値のカーブフィッティング

図1で紹介した4つの等価回路を実験結果にカーブフィッティング(Scribner社のZView)させ、それらの精度調査及び回路定数を求めた。図2aの単純な等価回路の場合、電解質膜抵抗 R_{sol} においては実験結果とよく一致するが、電荷移動抵抗 R_{ct} についてはその誤差が大きくアノードとカソード両電極の評価は不可能である。図2bの等価回路は、電気二重層容量素子 C_{dl} をCPE素子に変えることによって図2aのコールコールプロットに変化が生じ、電荷移動抵抗が実験結果に近づくが、図2aと同様に両電極の分離診断はできない。図2cの場合、2つの時定数を考慮することによって2つの半円の表現が可能になり両電極の診断も可能になる。しかし電荷移動抵抗や電気二重層容量等は図2aと同様に正確に模擬できていない。2つのCPEを採用した図2dの等価回路ではコールコールプロットが、アノードとカソード両電極に分離され、電解質膜抵抗や電荷移動抵抗は4つの等価回路中、最も実測値に近づいている。

3.3.2つのCPEを含んだ等価回路に基づいたFCの機能低下診断

本節では前節にて調べた4つの等価回路中、最も精度がよい等価回路(図2d)の回路定数よりPEMFCの

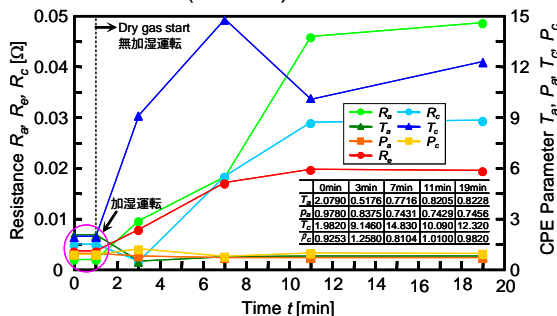


図3 2つのCPEを含む等価回路の各等価回路値の推移

機能低下診断を行う。その回路定数値の推移を図3に示す。アノード側の電荷移動抵抗 R_a 、カソード側の電荷移動抵抗 R_c 、電解質膜抵抗 R_e の値は時間経過と共に増大することが確認できる。3.1節で考察した実験結果と同様の結果が得られ、FCの劣化による発電低下の状態が正しく模擬できたことを意味する。CPEの定数 T は単純等価回路の電気二重層容量(反応面積相当) C に相当し、その値が大きいほど状態はよく反応面積が大きくなることを意味する。その指数 p は、 $p=1$ の場合表面状態がよく小さいほど状態は悪くなることを意味する。加湿運転状態では $R_a < R_c$ 、 $T_a > T_c$ 、 $p_a < 1$ 、 $p_c > 1$ となるのに対し、無加湿状態では $R_a > R_c$ 、 $T_a < T_c$ 、 $p_a > 1$ 、 $p_c < 1$ となった。これより無加湿運転時においては、カソード側に存在する生成水の影響でアノード側と比べカソード側の状態が比較的良好であると診断した。

4.まとめ

PEMFCの特性評価に関する基礎的な研究として蓄電池で使用されている等価回路をPEMFCへ適用し解析を行った。その結果、PEMFCのインピーダンスの測定結果に各種等価回路をカーブフィッティングさせPEMFCの電解質膜抵抗、両電極の電荷移動抵抗や電気二重層容量等の特性値を調べることにより、PEMFCの劣化を診断・評価できる見通しが得られた。特に、2つのCPEを考慮した等価回路は極めて精度が高く、より詳細な劣化診断が可能となる。

参考文献

- 1) 板垣昌幸, ほか3名:「誘導性挙動を示すインピーダンススペクトルのカーブフィッティング法および酸素還元電極の速度論的評価」, 電気化学および工業物理化学, Vol. 72, No. 08, 2004.