燃料電池運転状態診断方法の研究* (FFTによる解析の高速化と診断の可能性検討)

許 斐 敏 明^{*1}, 佐 保 勇^{*2}

Research on Diagnosis Technique on PEFC Running Condition (High Speed Analysis by FFT and Feasibility Study of Diagnosis)

Toshiaki KONOMI^{*3} and Isamu SAHO

^{*3} Department of Mechanical Engineering Science, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 812-8581 Japan

Real time analysis on impedance spectroscopy in PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) is tried using FFT (Fast Fourier Transform) method. It is proved this method can analyze the Cole-Cole plots of PEFC with high speed and high accuracy compared to conventional FRA (Frequency Response Analyzer). PEFC is simulated to equivalent circuit model with four resistances and three capacitances, and effects of running condition on those are analyzed by experiment. Results show this method has capability of on-board diagnosis and fuel cell system control.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Diagnostics, FFT, Electrochemistry, FRA, AC Impedance Spectroscopy, Equivalent Circuit, Over Voltage Diagnosis

1. 緒 言

近年の環境保全への関心の高まりとともに、内燃機関に替わる自動車用の動力源として環境負荷が低い固体高分子形燃料電池(以下 PEFC)が注目されている。水素を燃料とした PEFC は水しか排出しないゼロエミッション動力源であるため、現在開発が推進されている。

その一方で、実用化に向けての課題も多い。その一つが運転状態の診断方法が確立されていないことである。自動車用 PEFC は複数セルを直列に接続したスタック構成で使用される。運転中に何らかの原因でセルの一つに不具合が生じると、スタック全体の性能が低下するのみならず、そのセルに致命的な損傷を与えることがある。この不具合を回避するためには、セルの運転状態の変化を瞬時にとらえて、診断・制御する必要がある。

燃料電池セル全体を電気等価回路に置き、抵抗値と容量値を同定する交流インピーダンス法⁽¹⁾が電気化学分野では用いられてきており、計測が容易で精度に優れる FRA (Frequency Response Analyzer)⁽²⁾が普及している。しかしその測定には各周波数の正弦波を一つずつ掃引していくため時間がかかり、刻々と変化する PEFC の運転状態を実時間で計測するのには適していない。

そこでオンボードでの瞬時診断に適用できる可能性がある広帯域 FFT インピーダンス解析法⁽³⁾に着目した。広範囲の周波数のランダム波形を一度に重畳させることにより、短時間での測定が可能と考えられる。

FFT インピーダンス解析法の計測時間と解析精度の関係を実験により明らかにし、精度を維持しつつ高速化の方策を探ることとした。また運転条件を変化させた時のインピーダンスの変化を調べて、この方法での診断の可能性を検討することとした。

* 原稿受付 2004 年 3 月 22 日。

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)。

^{*2} 学生員, 九州大学大学院工学府。

E-mail: konomi@mech.kyushu-u.ac.jp

2 FFT によるインピーダンス測定法

電極界面挙動を線形並進不変な系と仮定すると、刺激信号 $e(t)$ と応答信号 $i(t)$ との関係は、線形応答理論によりインパルス応答関数 $h(t)$ によって記述できる。^①

$$i(t) = h(t) * e(t)$$

これは $h(t)$ をフーリエ変換して得られる伝達関数 $H(f)$ によっても表される。

$$I(f) = H(f) \cdot E(f)$$

ここで

$$I(f) = \int_{-\infty}^{\infty} i(t) e^{-j2\pi ft} dt,$$

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-j2\pi ft} dt,$$

$$E(f) = \int_{-\infty}^{\infty} e(t) e^{-j2\pi ft} dt$$

であるが、いくつかの周波数に対する分散を測定したい場合、“多重化の利点”を利用して刺激信号に次のような正弦波の重畳を考える。

$$e(t) = \sum_k A_k \exp\{j(2\pi f_k t + \theta_k)\}$$

θ_k は各周波数に対する位相で、 θ_k が 0 から 2π までランダムに割り振られているときは白色雑音をあらわす。 A_k は各周波数に対する重みである。この応答は次式で表される。

$$i(t) = \sum_k A_k H(f_k) \exp\{j(2\pi f_k t + \theta_k)\}$$

$H(f_k)$ を求めるためフーリエ変換を行うと、

$$I(f_k) = A_k H(f_k) e^{j\theta_k} = H(f_k) \cdot E(f_k)$$

$$H(f_k) = I(f_k) \cdot E^*(f_k) / \{E(f_k) \cdot E^*(f_k)\}$$

ここで、 $I(f_k) \cdot E^*(f_k)$ 及び $E(f_k) \cdot E^*(f_k)$ は相互相関関数および自己相関関数である。これより、電極系アドミタンスは $H(f)$ で、インピーダンスは $H(f)^{-1}$ で表される。

3. 実験装置

燃料電池セルの性能評価には図 1 に示す実験装置を用いた。東陽テクニカ社製のガス供給装置と電子負荷器 (Scribner 社製 890C)、Electro Chem 社の PEFC (反応面積 5 cm²、拡散層は撥水処理あり)、

Fig.1 Experimental apparatus

それに FFT (Spectral Dynamics 社製 Siglab20-22A) で構成される。供給ガスは、アノードには 99.95% H₂ を、カソードには乾燥空気をそれぞれ高圧ボンベから供給した。ガス供給装置によってセルに入るガスの温度を、またセルに組み込んだ温度調節器によってセルの温度を調節できるようになっている。加湿器を出た直後の供給ガスはその温度での飽和水蒸気状態であり、セル温度との兼ね合いによりセル内部でのガス湿度を調節することができる。また背圧弁によりセル内部の圧力を変えることができる。電子負荷器によって任意の一定負荷をかけた状態で、FFT により広帯域ノイズ信号を重畳させ、インピーダンスを測定する。

4. FFT 法、FRA 法の解析精度、速度の比較

4.1 電気回路のインピーダンス測定

FFT インピーダンス法の解析精度、解析時間を FRA 法と比較するために、PEFC の最も単純な等価回路である図 2 の電気回路をカーボン皮膜抵抗とコンデンサーにより作成した。抵抗値とコンデンサー容量はそれぞれ、供試燃料電池セルの 10%, 10% 倍を選定し、回路の時定数を一致させた。そして LCR 測定器により回路構成要素個々の抵抗値、容量値を測定した結果、R1 は 31.7kΩ, R2 は 189.5kΩ, C1 は 0.339μF であった。この値を最確値とする。FRA を用いた交流インピーダンス法、そして FFT を用いたインピーダンス法によってこの回路の Cole・Cole プロットを作成し、この図から回路の抵抗値とコンデンサー容量を求める。これらの値を LCR 測定器による最確値と比較し誤差を求める。さらに FRA 法と FFT 法の測定に要した時間を比較する。

Fig.2 Electrical circuit

Fig.3 Cole-Cole plots of electrical circuit by FFT, FRA

Fig.4 Speed and accuracy by FFT, FRA

図 2 の電気回路において FFT, FRA それぞれを用いて Cole-Cole プロットを測定した結果を図 3 に示す。LCR 測定器による $R1$, $R2$, $C1$ 実測値を用いた計算カーブが最確値である。FFT, FRA による Cole-Cole プロットはほぼ同じ値を示しており、低周波側で最確値からわずかに低周波側にずれている。

図 4 に LCR メータ測定値を最確値とし、FFT, FRA による Cole-Cole プロットから求めた $R1$, $R2$, $C1$ の誤差を縦軸に、そのときの解析時間を横軸に示す。FRA は各周波数においてそれぞれ 1 回の測定を行った通算時間であり、FFT は 1 回の測定は 0.5~8 秒程度だが、個々のデータにはばらつきがあった。数回の平均化を実施したので、その測定帯域幅、積算回数により所要時間が変わっている。図 4 の結果では計測時間 20 秒~70 秒間では FFT のほうが良好な精度が得られた。80 秒以上では同一となった。

4.2 PEFC のインピーダンス測定

3 章に示した実験装置と PEFC を用いて FFT, FRA それぞれによる Cole-Cole プロットを測定した結果を図 5 に示す。PEFC の運転条件はセル、水素、空気のパプラー出口温度はすべて 80℃(飽和水蒸気を供給)、水素と空気のスโตイキ比(実流量/理論流量, 0.6A/cm²)はそれぞれ 10, 負荷電流密度 0.2A/cm², 背圧(セル内部圧力) 0.1 MPa(ゲージ圧力)である。同図において極低周波域を除いて、両者は同じ測定結果となっている。また、FRA による測定において、極低周波数域では測定値にばらつきが見られる。これは低周波時の測定にかなりの時間を要し、その間にセル内で何らかの状態変化、例えば通路のフラッシングによる出力電圧の急激な低下等が発生し、その影響がインピーダンスの乱れとして計測されたと考えられる。FFT による測定の場合、測定が短時間であるためにこのような乱れを含む確率が小さくなる。また測定中に状態変化が発生した場合には、低周波側だけでなく全周波数域で変化をとらえることができる。

Fig.5 Cole-Cole plots of PEFC by FFT, FRA

5. 運転条件がインピーダンスに与える影響の解析

5.1 解析方法と等価回路の選定

実測 Cole-Cole プロットに、等価回路に適した各抵抗値と容量値を与えたときの Cole-Cole 計算カーブを重ねることによって、セルのインピーダンスの各要素の値を推定していく。

この解析に用いる等価回路の要素数を検討した。図 2 に示した最も単純な $R1$, $R2$, $C1$ 回路(3 要素)では、各要素の物理的意味を解釈することが難しい。また、実測値と計算カーブの誤差が大きいことが予想される。

過電圧解析では、燃料電池セルの各部抵抗をアノード過電圧 (η_a)、直流抵抗による過電圧 (η_R)、カソード過電圧 (η_c) の三つ(5 要素)に分解する解析例がある。このときの等価回路を図 6 に示す。要素の物理的意味の解釈が容易になると予想される。さらに、

カソード過電圧 (η_c) をカソード活性化過電圧 (η_a) とカソード濃度過電圧 (η_d) に分解する(7要素例)もある。

要素数と実測値に対する計算カーブの一致度を実験と比較した結果を図7に示す。予想通り、3要素ではカーブフィッティング精度がかなり悪くなっている。検討した三つの等価回路では7要素が最も精度が良く、要素の物理的意味の解釈が容易であるので、この回路を用いることにより実験結果の解析を行うこととする。

各要素の物理的意味との対応は下記のように行った。

- (1) 高周波数での実軸切片における推定インピーダンス値 R_2 をセルの直流抵抗(R)とする。
- (2) 抵抗値が最も小さい C, R 並列回路をアノード抵抗と推定する。図6では R_1, C_1 とする。
- (3) 抵抗値が最も大きい C, R 並列回路をカソード活性化抵抗と推定する。図6では R_3, C_2 とする。
- (4) 抵抗値が中間の C, R 並列回路をカソード濃度抵抗と推定する。図6では R_4, C_3 とする。

実験条件を変化させた時の各要素の推定計算値の変化の傾向から上記の仮定がどの程度妥当であるか、運転状態の診断をどの程度可能とするかを以下の実験で検討することとする。

Fig.6 Equivalent circuits of PEFC

Fig.7 Cell impedance and fit curves of each equivalent circuit

Table 1 Experimental conditions

Condition pattern	I	II	III
Cell temperature [°C]	40,50,60,70,80	80	80
Gas Temperature [°C]	40,50,60,70,80	60	80
Gas Stoichiometric rate	10	2,3,5,10	10

5.2 実験条件

実験条件を表1に示す。電流密度 $0.2A/cm^2$ 、セル内部圧力 $0.1MPa$ はすべての条件において一定である。セル温度、ガス温度、ガス流量を変化させてその運転条件を変化させる。ストイキ比は4.1項に示したように電流密度が $0.6A/cm^2$ のときを基準にしている。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 運転温度の影響

運転条件I、すなわちセル温度とガス温度を等しく設定しつつ(飽和水蒸気供給状態)、両者の温度を同時に変化させた。負荷電流密度は全ての実験において $0.2A/cm^2$ である。図8(B)右端に運転温度とこのときの出力電圧を示す。運転温度の低下とともに出力電圧も低下している。Cole・Coleプロットは図8のように、プロットの高周波側は変化していないが、低周波側が低温になるにつれて大きくなっている。

これを5.1項に示した解析方法で各要素の抵抗値を計算した結果を図9に示す。同図からわかるように、温度低下により R_3 だけが顕著な増加を示しており、 R_1, R_2, R_4 の抵抗値が微増している。

図10に各要素の容量値の計算結果を示す。温度低下により、 R_3 と並列をなす C_2 (カソード活性化抵抗並列容量と推定)が大きく減少し、 R_4 と並列をなす C_3 (カソード濃度抵抗並列容量と推定)が増加している。以上の結果から、運転温度の低下によるカソード側の触媒活性の低下が R_3 を増加させ、 C_2 を減少させたと考えられる。

Fig.8 Effects of running temperature on Cole・Cole plots

Fig.9 Effects of running temperature on resistances

Fig.10 Effects of running temperature on capacitances

5.3.2 供給水素、空気のスโตイキ比の影響

図 11 は運転条件Ⅱ、すなわちセル内での供給水素、空気の相対湿度が 42%の状態、スโตイキ比を変化させた場合のインピーダンスの変化を表す。スโตイキ比を大きくすると Cole・Cole プロットカーブが右方に平行移動する変化を示しており、直列抵抗(R2)の変化が顕著であることを示唆している。

図 12 に抵抗値の変化を示す。スโตイキ比の増加とともに R2 が増加し、他の抵抗値は変化を示さない。

図 13 にスโตイキ比を増加させた時の容量値の変化を示す。C2 のみがスโตイキ比 2 から 5 までの間、大きく減少し、その後は一定値を示している。他の容量値に変化は見られない。

供給水素、空気が飽和以下のやや渇き気味の場合、生成水による MEA、拡散層等の湿潤化が重要である。スโตイキ比を必要以上に高く設定すると生成水が供給ガスにより外部に持ち出されて MEA 等の保水量が減少することとなり、直列抵抗 R2 が増加したと考えられる。

MEA 等の保水量の減少が膜の部分的な乾きを生じさせ、その部分の抵抗値が大きくなってカソード活性化の機能を部分的に失った場合は反応面積の減少を生

Fig.11 Effects of stoichiometric rate on Cole・Cole plots

Fig.12 Effects of stoichiometric rate on resistances

Fig.13 Effects of stoichiometric rate on capacitances

じる可能性がある。このことが C2 を減少させていると推定される。

5.3.3 同一条件下での出力低下の原因診断

PEFC を複数回稼働させると、たとえまったく同じ運転条件でも、必ずしも一定の出力が得られるわけではない。それは何らかの原因により内部過電圧が変化し、取り出される起電力に影響を与えるためである。

表1のⅢに示す、同一運転条件において出力電圧が異なる時の Cole・Cole プロットを比較したのが図 14 である。出力電圧が低下すると高周波側は変化せずに、

低周波側に向かってプロットカーブが大きくなる傾向を示している。

図 15 に抵抗値の変化を示す。出力電圧が低いと R3 のみが増加し、他の抵抗値は変化していない。

図 16 に容量値の変化を示す。出力電圧が低いと、R3 に並列に配置された C2 のみが減少し、他の容量はわずかに増加する傾向を示している。

水蒸気飽和状態のガスを流している実験条件であり、負荷電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ と小さいこと、ストイキ比が 10 と大きいことから、通路のフラッディングは生じず、生成水による拡散層内の部分的なフラッディング

Fig.14 Effects of cell voltage drop on Cole-Cole plots

Fig.15 Effects of cell voltage drop on resistances

Fig.16 Effects of cell voltage drop on capacitances

のみが生じる可能性がある。この場合、MEA 上で機能しない部分が生じ、反応面積が減少することが考えられる。すると C2 は減少し、C2 の減少により R3 が増加する可能性がある。

運転条件 II (ストイキを変化させる) では、図 12,13 に示したように、C2 が減少したにもかかわらず R3 は変化せず、図 15,16 とは異なった結果となっていた。供給ガスの湿度により結果が異なっており、今後更なる追究が必要と考えている。

6. 結 言

FFT によるインピーダンス解析の高速化と燃料電池の運転状態を変化させた時のインピーダンスの変化を実験により調べて、下記の知見を得た。

- (1) FFT によるインピーダンス解析は、従来の FRA (Frequency Response Analyzer) を用いた正弦波掃引法と比較して、高速、高精度の解析が可能である。
- (2) 燃料電池の各部抵抗を 4 個の抵抗と 3 個の容量の等価回路に置き、運転条件がこれらの要素に与える影響を実験し、以下の結果を得た。

①PEFC の運転温度を変えると、カソードの活性化に起因すると推定される変化が検出される。

②供給水素と空気のスโตイキ比を大きくすると、MEA の部分的な乾きに起因すると推定される変化が検出される。

③同一運転状態での出力電圧変化は、拡散層等の部分的なフラッディングに起因すると推定される変化が検出される。

この手法は燃料電池運転状態のオンボード診断と制御に利用できる可能性がある。

文 献

- (1) 逢坂哲彌・小山昇・大坂武男, 電気化学法基礎測定マニュアル, (1989), 157, 講談社サイエンティフィック。
- (2) 竹中啓恭, 燃料電池技術とその応用, (2000), 92, テクノシステム。