インピーダンス法による PEFC 過電圧解析方法の研究*

(第1報, 等価回路各部抵抗値と過電圧の同定方法)

許斐敏明^{*1}, 星子琢也^{*2}, 川上 淳^{*2}Research on PEFC Overvoltage Analysis Method by Impedance Technique
(1st Report, Estimation of Resistances and Overvoltages)Toshiaki KONOMI^{*3}, Takuya HOSHIKO and Atsushi KAWAKAMI^{*3} Department of Mechanical Engineering Science, Graduate School of Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

PEFC was simulated to the equivalent circuit with four resistances and three capacitances, and accuracy of these estimated value were investigated in AC impedance method. Results show that the estimation reliability of these characteristics can be quantitatively evaluated by coherence function value, and improved by nonlinear least squares technique. Integral calculus by current density i of the R_3 and $R_4 \left(\int (R_3 + R_4) di \right)$ shows very good correlation to cathode overvoltage (OV) at lower current density region where cathode concentration OV is negligible small. The $\int R_3 di$ suggests cathode activation OV and corresponds with Butler-Volmer's equation. The $\int R_4 di$ suggests cathode concentration OV and increases with current density increase. Sum of the OVs $\left(\int \Sigma R_i di \right)$ and output voltage is lower than Nernstian potential, which shows unknown OV is more than 20%. Analysis and improvement of the unknown OV will make big performance increase in PEFC.

Key Words: PEFC, AC Impedance Spectroscopy, Equivalent Circuit, Overvoltage Analysis, Cathode

1. 緒 言

近年の大気CO₂と有害排出物低減要求の高まりから、内燃機関に代わる自動車用の動力源として、エネルギー変換効率が高く、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エネルギー変換装置であるため、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。その一つがより一層のエネルギー変換効率の向上である。PEFC の各部過電圧(損失)を詳細に解析して、性能向上と効率改善を進めていくことが重要であるにもかかわらず、従来の過電圧解析手法ではカソードの濃度過電圧がかなり小さな値を示し、例えば拡散層の設計諸元変更による性能改善と、濃度過電圧低下が一致しないなどの重大な問題があり、カソード活性化過電圧と濃度過電圧を精度良く分離する手法の開発が、長年の課題であった。

著者らはカソード活性化過電圧から OCV 過電圧を分離して表示する新しい解析手法を開発し、PEFC の運転条件が各部過電圧に与える影響を明確にした⁽¹⁾。さらに PEFC を電気等価回路に置き、FFT インピーダンス法を用いて、各部抵抗、容量を同定し、各部抵抗と電流の積が各回路抵抗要素の電圧降下であり、これにより PEFC の過電圧解析が実時間でできること、各部過電圧と出力電圧の合計が Nernst の理論電位よりも小さいため、未解明の過電圧が存在すること、その理由として内部漏洩電流、混合電位などが考えられることを示した⁽²⁻⁶⁾。

インピーダンス法による過電圧解析の解析精度において、PEFC 等価回路の各要素値は、計測中に変動しないとしてボード線図から同定しているが、実機における変動が解析精度に与える影響は明確になっていない。また、各要素値の同定がカーブフィッティングにより行われているので、要素推定値にばらつきが大きいなどの課題がある。これらの課題を解決して解析精度を向上させることができれば、過電圧解析が PEFC の性能向上を図る上で有用な開発手段となり、運転状態の診断を実時間で行うオンボード制御にも活用できる可能性がある。本報では、PEFC の出力変動

* 原稿受付 2006 年 4 月 3 日。

^{*1} 正員、フェロー、九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。^{*2} 学生員、九州大学大学院工学部。

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

を周波数領域で検討する。さらにインピーダンス法における各部抵抗値の同定に非線形最小自乗法の適用による精度向上を検討する。

2. 実験装置及び供試 PEFC

燃料電池セルの性能評価には下記の実験装置⁽⁴⁾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 890CL), Electro Chem 社の PEFC, Gore Tex Japan 社の MEA (Premea 5510, 膜厚 30 μm , 反応面積 4.2 cm^2) 及びペーパー形拡散層 (CarbelCFP200, 厚さ 0.2 mm), それに FFT (株小野測器社製 DS2000) で構成される。供給ガスは, アノードには 99.95 % H_2 を, カソードには 99.95 % O_2 もしくは乾燥空気を, それぞれ高压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が, 今回は背圧弁を開放して大気圧とした。

3. PEFC の出力電圧変動

供試 PEFC をセル運転温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 供給ガス相対湿度はアノード, カソードともに 100 %, 背圧は大気圧, アノード水素の流量を 73 ml/min. (電流密度 1 A/cm^2 における水素利用率 40 %), カソード空気の流量を 350 ml/min. (利用率 21 %/1 A/cm^2) 一定に設定して, 電流密度を 0.02, 0.8, 1.2, 1.5 A/cm^2 に変化させた時の時間に対する出力電圧 V_{eff} の安定性を調べた。

図 1 に出力電圧の時間変動を示す。電流密度が低いほど平均電圧が高く, しかも時間変動が小さくなっている。1.5 A/cm^2 ではカソード側ガス通路のフラッディングによって考えられる出力電圧の急激な低下と回復⁽⁶⁾が見られる。低下から回復までの周期はおよそ 1 Hz である。このような大きな電圧低下がインピーダンス計測中に発生すると, 等価回路抵抗値が安定時よりも大きく目となる誤差を生じせしめる可能性がある。

図 2 に出力電圧変動のパワースペクトラムを示す。低周波域ほど増加する傾向を示す。フラッディングによって考えられる出力電圧の急激な低下が見られる出力電圧 1.5 A/cm^2 では 1 Hz 周辺の変動が大きく増加している。

四つの出力電流密度において, 供試 PEFC のインピーダンスを計測した時のコヒーレンス関数実測値を図 3 に示す。出力電流密度 0.02 A/cm^2 では全周波数域に

おいてほぼ 1 を示しているが, 出力電流密度の増加とともにコヒーレンス関数実測値が小さくなる傾向を示す。フラッディングによって考えられる出力電圧の急激な低下⁽⁶⁾が見られる出力電圧 1.5 A/cm^2 では 1 Hz 周辺のコヒーレンス関数実測値が大きく低下している。コヒーレンス関数値はインピーダンス計測における周波数領域での計測信頼性を示す指標であるので, フラッディングによって考えられる出力電圧の急激な低下がノイズを生じ, 1 Hz 周辺の計測信頼性を低下させているのは間違いのないと考えられる。したがって出力電圧の急激な低下が発生しない運転条件範囲でインピーダンス計測を実施することにより計測信頼性が向上すると考えられる。

Fig.1 Output voltage fluctuation in time domain

Fig.2 Effects of current density on power spectrum

Fig.3 Effects of current density on coherence spectrum

4. PEFC 等価回路各要素値の同定

4.1 従来手法による各部要素値の同定 図4に示すように, PEFC を四つの抵抗, 三つの容量の7要素等価回路に置く. このときの各部要素値の同定は従来, 7個の抵抗値と容量値を与えて, このときの複素インピーダンスを計算して Cole・Cole プロットを描き, これが実測値と一致するように試行錯誤で同定していた. このため解析者によってどの部分を重点的に一致させようとするかが異なっており, これが解析者による固有ばらつきを生じさせていた.

図1に示した電流密度 0.02 A/cm^2 における実測複素インピーダンスデータを5人の解析者が, カーブフィッティングにより各部要素値を同定した. 五つの同定値のうち, 最も特性値が異なった二つの Cole・Cole プロットを比較して図5に示す. R_1 抵抗と C_1 容量の並列回路の Cole・Cole プロットは小さく表示が見えないので, 同図左上に25倍に拡大して表示している. フィッティング1の例ではフィッティングカーブが虚軸方向上側にずれることを許容したフィッティングである. 5の例では逆に下側にずれることを許容したフィッティングであり, この図ではどちらがより実測値に近いフィッティングかを判断しがたい. しかし $R_3 \cdot C_2$ 並列回路 Cole・Cole プロットと $R_4 \cdot C_3$ 並列回路 Cole・Cole プロットは大きく異なっている. このことが従来手法による各部要素値の同定における課題である.

4.2 非線形最小自乗法による各部要素値の同定

インピーダンスの実測値と図4に示している式(1)のインピーダンス推定値の差の合計パワー(自乗和)が最小となるように7個の未知数を共役勾配法により収束計算させることにより, 誤差を最小にするカーブフィッティングが可能となる. 図5で解析した実測データを非線形最小自乗法でフィッティングした結果を図6に示す. 図5の結果よりもフィッティング精度が良くなっているように見ることができ, フィッティング解析者の個人差, 繰り返し解析した時の同定値ばらつきを最小にできる.

図7に5個のフィッティングパターンにおける $R_1 \sim R_4$ と非線形最小自乗法によるそれを比較して示す. 式(1)において, ω が無限大に近づくときインピーダンスは R_2 となる. 零に近づくとき ΣR_i となるため, R_2 と抵抗合計値(ΣR_i)はフィッティングの方法によってばらつくことがない. 同図においても5個のフィッティングパターンと非線形最小自乗法によるそれらは変化していない. また, 非線形最小自乗法による同定結果は今

回検討したフィッティングパターンの中間値に近い値を示している.

Fig.4 7 component equivalent circuit and impedance

Fig.5 Cole・Cole plots by curve fitting

Fig.6 Curve fitting on Cole・Cole plots by nonlinear least squares

Fig.7 Effects of Curve fitting technique on resistances in equivalent circuit

5. インピーダンス法による過電圧解析

5.1 等価回路各部抵抗値の特徴 供試PEFCをセル運転温度 80 ℃, 供給ガス相対湿度はアノード, カソードともに 100 %, 背圧は大気圧, アノード水素の流量を 73 ml/min. (電流密度 1 A/cm² における水素利用率 40 %), カソード空気の流量を 350 ml/min. (利用率 21 %/1A/cm²) 一定に設定して, 電流密度を変化させた実験を行う. 等価回路における四つの抵抗値の変化を図8に示す.

- (1) R_1 は四つの抵抗値の中では最も小さな値を示し, 電流密度が高い側で増加傾向を示している. このことから $R_1 \cdot C_1$ 並列回路がアノード側抵抗回路を示していると考えられる.
- (2) R_2 は ω が無限大に近づいたときのインピーダンス値であるので, 直流抵抗値を示す. この値は電流密度に対して一定値を示すと考えられ, 同図のデータもほぼ一定値を示している.
- (3) R_3 は電流密度が小さい側に向かって指数関数的に増加することから, $R_3 \cdot C_2$ 並列回路がカソード活性化抵抗回路を示していると考えられる.
- (4) R_4 は電流密度の増加とともに減少し, 1.3 A/cm² 以上の電流密度域で増加することから, $R_4 \cdot C_3$ 並列回路がカソード濃度抵抗回路を示していると考えられる.

以上の実験結果から, 等価回路における四つの抵抗とPEFCにおける反応抵抗との関係にある程度特定することができた. また, R_2 は電流密度に対して一定の値を示すので, 電流密度と面積抵抗の積が電圧降下量を示すとすることができるが, 電流密度に対して面積抵抗が大きく変化する R_3 と R_4 においては単純な積では大きな誤差を生じることが予想される.

Fig.8 Characteristics of resistances in equivalent circuit

5.2 過電圧計算法の比較 従来手法⁽³⁾では, 抵抗値が電流密度に対して変化しないとみなして, 面積抵抗 R と電流密度 i の積である $i \cdot R$ から各部過電圧を簡易的に算出した. しかし図8に示したように, R_3 と R_4 は電流密度に対して大きく変化する. また高電流密度域ではフラッディング等の外乱により変動が大きくなっている. $i \cdot R_3$ から過電圧を算出した場合と $\int R_3 di$ から算出した場合を, 図9に比較して示す. 両者の差はかなり大きく, $i \cdot R_3$ の簡易計算では誤差が許容できない. $\int R_3 di$ から算出した過電圧は積分により変動が小さくなり, Butler-Volmer の式⁽⁷⁾で示される活性化過電圧のカーブに類似して対数関数的に増加している.

図10に, $i \cdot R_4$ による過電圧と $\int R_4 di$ から算出した場合を示す. 図9と同様に両者の差はかなり大きく, 高電流密度域で顕著な差を示す. $\int R_4 di$ は電流密度の増加とともに単調に増加しており, カソード濃度過電圧を示しているのではないかと推定される.

Fig.9 Over voltages calculated by $i \cdot R_3$ and by $\int R_3 di$

Fig.10 Over voltages calculated by $i \cdot R_4$ and by $\int R_4 di$

5.3 各部過電圧の算出法 等価回路中の4個の抵抗値を電流密度に対して積分することにより、等価回路各部の電圧降下量を精度よく求めることができるようになったので、各部過電圧のそれぞれの物理的意味の対応を検討する。計測時の引加周波数が無限大に近づくときインピーダンスは R_2 となるので、燃料電池全体の直流抵抗を示すこととなる。零に近づくとき ΣR_i となるため、合計抵抗値も確定する。また、合計抵抗値が等価回路の要素数にかかわらず確定できることは、著者らのニッケル・水素電池の内部抵抗測定結果⁹⁾からも明確になっている。しかし、インピーダンス法で同定した R_1 はアノード過電圧と思われる特性値を示しているものの、 R_1 がアノード過電圧であることは実証されていない。 R_3 がカソード過電圧を示すこと、 R_4 がカソード濃度過電圧を示すことにおいても同様である。そこで、 R_1 を水素基準極から、 R_2 を周波数無限大のインピーダンスから算出して、インピーダンス法による過電圧解析の精度向上を検討した。

- (1) 水素基準極とセル出力負極との電位差がアノード過電圧であるので、これを電流で微分して R_1 を算出する。
- (2) インピーダンス法により、Cole-Cole プロットを計測し、 R_1 を既知として、非線形最小自乗法により、カーブフィッティングを行い、 $R_1 \sim R_4$ を同定する。高周波実軸交点が R_2 である。
- (3) R_3 、 R_4 合計値を電流に対して積分するとカソード過電圧(η_c)となる⁵⁾。

上記から算出した (R_3+R_4) を用いて、 $i \cdot (R_3+R_4)$ と $\int (R_3+R_4) di$ を求めた結果を図 11 に示す。両者は低電流域で大きな差を示している。

同図には Butler-Volmer の式による活性化過電圧($\alpha = 0.5$, i_0 は Tafel Plot⁴⁾による実測値 0.7 mA/cm^2)をあわせて示しているが、これと $\int (R_3+R_4) di$ は、低電流密度

Fig. 11 Over voltages by $i \cdot (R_3+R_4)$ and by $\int (R_3+R_4) di$

域で一致し、高電流密度域になるにつれて、後者が大きな値を示している。この差が濃度過電圧を示しているものと考えられる。しかし、 $\int (R_3+R_4) di$ と Butler-Volmer の式による計算値の差が供試 PEFC のカソード濃度過電圧と一致することの証明が現時点ではなされていない。

5.4 PEFC の過電圧マップ 図 12 に示すように、横軸に電流密度 i 、縦軸に下記の過電圧及び電圧を積み上げていく。

- (1) アノード過電圧 $\eta_a (= \int R_1 di)$:

水素基準極と電圧出力負極との電位差

- (2) 出力電圧 V_{eff}

- (3) IR 過電圧 $\eta_{IR} (= \int R_2 di)$

- (4) カソード過電圧 $\eta_c (= \int (R_3+R_4) di)$

同図には $\int (R_3+R_4) di$ を $\int R_2 di$ 上に積み上げて、 R_3 と R_4 両者の境界を破線で示している。破線上部が $R_4 di$ を示している。 $\int R_2 di$ は低電流密度域で急激な増加とその後の微増を示しており、Butler-Volmer の式による活性化過電圧曲線を正負逆転したカーブとかなり類似した傾向を示している。 $\int R_4 di$ は電流密度の増加に伴って大きくなっているため、カソード濃度過電圧を示しているものと考えられる。従来手法で算出したカソード濃度過電圧がかなり小さい値を示すことが問題となっていた。この方法では従来のおよそ 2 倍の値を示しているため、実用手法により近いと考えられる。しかし、 $\int R_2 di$ がカソード活性化過電圧を示し、 $\int R_4 di$ がカソード濃度過電圧を示すことの物理的根拠が明確となっていないことは課題である。今後、カソード過電圧を活性化過電圧と濃度過電圧に分離する新しい手法を開発する必要がある。

各部過電圧と出力電圧の合計値は、微小電流密度域では開路電圧(OCV)と一致し、電流密度の増加とともに増加する傾向を示した。従来手法¹⁾では、理論電位と OCV の差を OCV 過電圧と定義し、電流密度変化に対して、それが一定に保たれると仮定してカソ

Fig. 12 PEFC Potential map by impedance method

ード過電圧を算出していた。図 12 では、各部過電圧と出力電圧の合計値は電流密度の増加とともに大きくなることが示されており、このことが従来手法のカソード濃度過電圧がかなり小さく計測された主要因である。

また、各部過電圧と出力電圧の合計値は Nernst の理論電位⁶⁾よりかなり小さな値を示し、電流密度の増加に伴って増加していくが、理論電位を超えない。ニッケル・水素電池では内部抵抗による電圧降下量と出力電圧の合計値は等価回路モデルにかかわらず、理論起電力と一致する著者らの実験結果⁹⁾があるので、等価回路モデル、及びインピーダンス計測法の問題ではないことは明白である。このことは、PEFC に 20% 以上の未解明過電圧が存在することとなる。今回の実験では、空気流量一定で電流密度を変化させる実験を行っているので、未解明過電圧が電流密度の増加(空気利用率の増加)とともに減少した結果を示している。このことは、カソード電極における余剰酸素が影響していると考えられる。例えば過酸化水素生成などの副反応による起電力低下などが考えられる。未解明過電圧の解明と、その低減策の研究が課題であり、課題解決により PEFC の性能を飛躍的に向上させることができると考えている。

6. 結 言

PEFC を四つの抵抗、三つの容量の 7 要素等価回路に置き、各特性値を交流インピーダンス法で同定する方法の計測精度に関して実験解析を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 電流密度 i の増加とともに i の時間変動が増加する。このとき低周波域のパワースペクトラムが増加する。フラッキングによると考えられる少ない頻度の急激な電圧低下が生じるとこの傾向は一層顕著となる。 i の時間変動によるインピーダンス法の信頼度はコヒーレンス関数値で判定できる。今回の実験では低周波域で 0.8、全周波数域平均で 0.95 以上のデータであれば信頼できると考えている。
- (2) 7 要素等価回路の四つの抵抗のうち、 R_1 は水素基準電位とアノード極の電位差電流微分値から、 R_2 は Cole・Cole プロットにおける周波数最大と実軸交点から、 ΣR_1 は周波数最小と実軸交点から一義的に推定できる。 R_3 と R_4 は、非線形最小自乗法を適用することにより、解析者によるばらつきを含まずに同定できる。
- (3) カソード濃度過電圧が無視できる小電流密度域では、 $\int (R_3 + R_4) di$ は Butler・Volmer の式による活性化過電圧と良い一致を示す。

- (4) インピーダンス法による過電圧マップはかなり妥当な結果を示すと考えられる。 $\int R_3 di$ は Butler・Volmer の式による活性化過電圧と似た特性を示し、 $\int R_4 di$ は、従来解析法による濃度過電圧の約 2 倍の値を示している。
- (5) $\int R_3 di$ がカソード活性化過電圧を示し、 $\int R_4 di$ がカソード濃度過電圧を示すことの確証が得られていないため、今後カソード過電圧を活性化過電圧と濃度過電圧に分離する新しい手法を開発する必要がある。
- (6) 各部過電圧と出力電圧の合計値は Nernst の理論電位よりかなり小さな値を示し、電流密度の増加に伴って増加していくため、20% 以上の未解明過電圧が存在する。これの解明と低減策の研究により PEFC の性能を飛躍的に向上させることができると考えている。

参 考 文 献

- (1) Konomi, T. and Sasaki, Y., Effects of Running Condition on Over Voltage in PEFC, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.71, No.705 (2005), pp.1428-1435 (in Japanese).
- (2) Konomi, T. and Saho, I., Research of Diagnosis Technique on PEFC Running Condition (High speed Analysis by FFT and Feasibility Study of Diagnosis), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.71, No.701 (2005), pp. 245-250 (in Japanese).
- (3) Konomi, T. and Saho, I., Research of Diagnosis Technique on PEFC Running Condition (Over Voltage Analysis and Diagnosis of PEFC by FFT), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.714 (2006), pp.455-462 (in Japanese).
- (4) Konomi, T., Kawakami, A. and Tachibana, H., Effects of Internal Leak Current on PEFC Output Voltage (Internal Leak Current at Open Circuit and Close circuit in Smaller Current Density Region), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.71, No.712 (2005), pp.3025-3030 (in Japanese).
- (5) Konomi, T., Tachibana, H. and Kawakami, A., Effects of Internal Leak Current on PEFC Output Voltage (Internal Leak Current with Concentration Over Voltage Region), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.713 (2006), pp.156-161 (in Japanese).
- (6) Konomi, T. and Nakamura, G., Study of Water Production Behavior by the Visualization of PEFC (Plug Flow Generation Mechanism in Dual Serpentine Channel), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.715 (2006-3), pp. 745 - 751 (in Japanese).
- (7) Watanabe, T. and Nakamura, S., *Chemistry of Electron Transfer -Introduction to Electrochemistry*, (1996), p. 120-121, Asakura Shiyoten (in Japanese).
- (8) Fujishima, A., Aizawa, M. and Inoue, T., *Electro Chemical Measurement Methods*, (1984), p.14-17, Gihoudo Publisher (in Japanese).