

電気化学インピーダンス法による固体高分子形燃料電池の水分管理

Water Management of Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Electrochemical Impedance Spectroscopy

精密工学専攻 7号 池田 裕樹

Yuki Ikeda

1. 緒言

燃料電池は、ある雰囲気条件下で発生する電気化学反応によって発電する。固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell:以下、本論文では PEFC と略称する)の場合、一定の保湿状態のもとで 80°C程度の動作温度において、水分生成と発熱反応を伴い発電する。効率的かつ安定的に発電を維持するためには、電池内の温度分布と湿度分布を均一化すると共に加湿と生成水処理を行ういわゆる水分管理が重要とされている。

本研究は PEFC の水分管理を電気化学反応状態の診断情報に基づいて行うために、近年注目されている電気化学インピーダンス法(Electrochemical Impedance Spectroscopy:以下、本論文では EIS と略称する)を応用し、その有効性を検証することを目的としている。以下の本文では、最初にPEFCの水分管理におけるEIS概念について述べ、次いでその検証実験と考察について述べる。

2. PEFC の発電特性と水分管理

PEFC の理論起電圧は 1.23V である⁽¹⁾。しかし電力として取り出す場合には、①電気化学反応の還元剤である水素および酸化剤である酸素などの活性化に要する損失(活性化損失)、②電池内部の電気抵抗による損失(オーム損失)、③電極周辺の拡散抵抗による損失(物質輸送損失)などによって、起電圧は電流密度の増大と共に低下する。Fig. 1(a)はその電圧降下現象とそれに伴う電力の変化を示したものである。電流密度の増加に伴い電圧降下は増大し、電力はピークをもつ曲線となる。

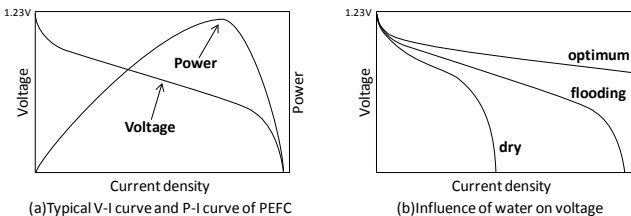


Fig.1 Cell performance characteristics and research focus of PEFC

発電量を増大させるためには先に述べた①～③の損失を少なくする必要があります。種々の燃料電池パラメーターが損失の要因となるが、電池内の水分状態はその大きな要因の一つとされている⁽¹⁾。なぜなら、電気化学反応には適度の湿潤状態が要求されるからである。すなわち、セルに水分が無いと反応に不可欠なイオン伝導が行えず発電不能となり、逆に水分過剰になるとフラッド現象が起こりガス供給が阻害される。したがってセル内の相対湿度は動作温度範囲内において常にほぼ 100%に維持されることが理想であり、僅かな水分バランスの乱れが発電特性、すなわち前記の①～③の損失量に大きな影響を及ぼす(Fig. 1(b))。

Fig. 1(c)に水分管理に関する技術的課題を示す。発電中の水の生成および反応熱による露点温度変化等の要因からセル内の水分状態が変動しやすいこと、またその水分状態を直接的にモニタリングする手法が未確立であることなどが基本的な課題である。

本研究は、セル内水分状態の診断技術として EIS に着目し、Fig. 2 の手順で水分管理を行うことを目的としている。従来までの EIS の研究は、開発段階での電気化学特性の解析を目的とし

て等価回路の作成とそのナイキスト線図による考察についてがほとんどであり、等価回路の定量化による電気化学反応の診断については十分に明らかにされていない⁽²⁾⁽³⁾。しかし、本研究は PEFC の実用的な運転管理での応用を目的としている。次章以下で Fig. 2 の手順に沿って述べる。

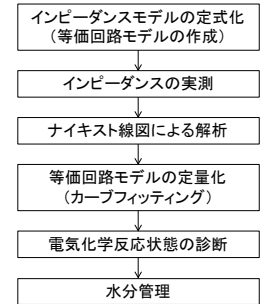


Fig.2 Water management flow

3. 水分管理への EIS の適用

EIS は電極に交流電気信号を与えてインピーダンスを計測し、電極反応または電極間の複雑な電気化学特性を知る方法である。交流電気信号の周波数を変化させることによりナイキスト線図(または Cole-Cole-Plot)を得ることができ、反応系に含まれる複数の時定数を分離できる。交流信号を用いるため評価対象である PEFC 内部の状況を特別なセンサーを使用することなく診断できることが大きな特徴であり、燃料電池などのエネルギー変換装置の評価に応用が期待されている。

通常 EIS には電極反応を電気回路で模擬した等価回路を用いた解析を行う。電気回路を構成する基本素子は抵抗 R 、キャパシタンス C 、インダクタンス L の 3 成分であるため、等価回路の構成要素も上記 3 種類のパラメーターが基本となる。以下では電極反応と上記基本素子の関係について述べ、PEFC の等価回路を構築する。

3.1 PEFC におけるインピーダンス

3.1.1 電気化学反応のインピーダンスモデル

Fig. 3 に示すように、PEFC の基本構成は陽極、電解質、陰極の 3 要素である。両電極は拡散層および触媒層によって構成されており、外部から供給されたガスは拡散層を通ることで触媒層全域に分散され電気化学反応が起きる。PEFC の電圧特性には主に陰極側が支配的な影響を及ぼすため、以下では陰極における化学反応のモデル化について述べる。

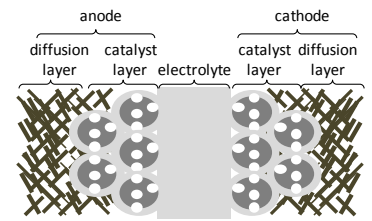


Fig.3 Stack of PEFC

反応が起こる触媒層は、Fig. 4(a)に示すようにイオンマー、カーボンブラック、白金触媒によって構成されている。触媒層では外部から供給された酸素ガスが充填されることで、イオンマー、白金触媒、酸素の三相界面が形成され、水素イオンおよび電子と反応が起こり水が生成される。

カーボンブラックとイオンマーの異相界面では各相の内部電位の差から界面電位差が生じる。この電位差は界面に電気二重層を形成し、陰極にキャパシタンス特性をもたらす。

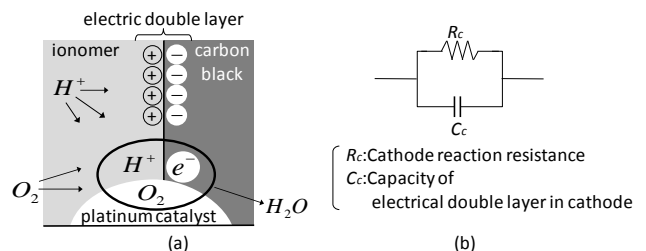


Fig.4 Electrochemical reaction in cathode and its equivalent circuit

三相界面で反応に伴う電荷移動が起こる場合、電気二重層に生じた界面電位差が電荷移動の駆動力となる。ここで、電荷移動速度は電流と比例関係にあるため、界面電位差と電荷移動速度の比を抵抗成分で表現することができ、これが反応の起こりにくさの指針となる。すなわち、反応が起こりやすい場合には抵抗が小さくなり、起こりにくい場合には抵抗が大きくなる。上記の抵抗成分および電気二重層をもつ電気容量をそれぞれ「陰極反応抵抗」、「電気二重層容量」と定義し、その等価回路を同図(b)に示す。

陰極における化学反応には、前記の電荷移動過程に加え、酸素ガスの拡散が影響を及ぼす。本研究では拡散過程を考慮した等価回路のインピーダンスとしてワールブルグインピーダンス⁽⁴⁾により表現する。また、PEFCのインピーダンスにはmΩ単位の非常に小さなものが含まれるため、計測機器のケーブル等がもつ僅かなインダクタンス成分も無視できない場合が多い。次項では以上の要素モデルを組み合わせた等価回路の構築について述べる。

3.1.2 PEFCの等価回路モデル

PEFCの等価回路をFig. 5に示す。基本構成は、①陰極の化学反応に伴うインピーダンス、②ワールブルグインピーダンス、③電荷移動の際に生じるオームの法則に基づく抵抗、④計測系インダクタンスの4要素である。各要素はPEFCの電気化学反応過程において互いに独立した成分のため、等価回路ではそれらを直列接続することで表現している。

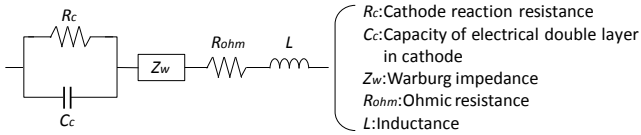


Fig. 5 Equivalent circuit of PEFC

Fig. 5の等価回路により導出されるインピーダンスZを式(1)に示す。

$$Z = \frac{R_c}{1 + j\omega R_c C_c} + Z_w + R_{ohm} + L \quad (1)$$

ただし
$$Z_w = \frac{R_w \tanh((j\omega T)^P)}{(j\omega T)^P} \quad (2)$$

ここで、 ω は角周波数、 j は虚数単位、 R_w は拡散抵抗、 T は拡散時定数、 P は拡散条件に関する定数、 L は計測系インダクタンスである。

Fig. 5 すなわち式(1)により描かれる典型的なナイキスト線図をFig. 6に示す。横軸はインピーダンスの実数部、縦軸は虚数部であり、インピーダンスの軌跡は2つの半円で構成される。低周波数側半円がワールブルグインピーダンス、高周波数側半円が陰極反応抵抗と電気二重層容量に起因した容量性インピーダンスである。ここで低周波数側にワールブルグインピーダンスが観察されるのは、ガスの拡散速度が電荷移動速度より遅いためであり、その曲線は高周波数側から見て傾き45°の直線、低周波数極限で実数軸に収束するという特徴をもつ。各半円の径は、ワールブルグインピーダンスでは拡散抵抗 R_w 、容量性半円では陰極反応抵抗 R_c を表わしている。高周波数側の実数軸との交点はオーム抵抗 R_{ohm} となり、計測系インダクタンス L は高周波数極限領域に観察される。

EISデータを実測することによりFig. 6に示した各抵抗成分の

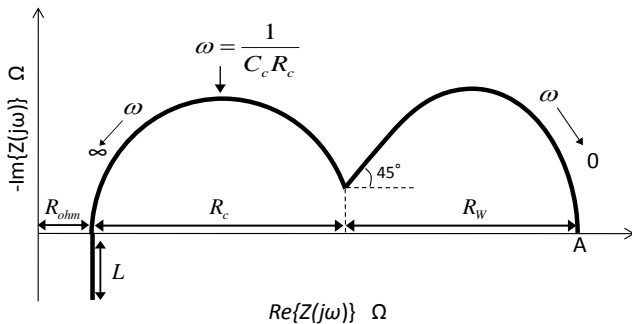


Fig.6 Impedance spectrum based on eq.(1)

同定および定量化が行える。したがって、前記の抵抗と水分の関係が明らかになれば、それらをモニタリングすることでセル内の水分状態が診断できる。次節では、等価回路の構成パラメーターと水分の関係について述べる。

3.2 等価回路と水分の関係

3.2.1 オーム抵抗 R_{ohm} と水分の関係

オーム抵抗は電荷移動の際に生じるオームの法則に基づく抵抗成分で、PEFCでは主にイオノマーおよび電解質中を移動する水素イオンの影響が支配的である。その理由は、現在、イオノマーと電解質に使用されているフッ素系高分子材は水分がないとイオン伝導度が著しく低下するため、電気的な接続のみでは電荷移動が行えないからである⁽¹⁾。すなわち、イオノマーおよび電解質中の水分が不足するとオーム抵抗は増大する(Fig. 7(a))。

3.2.2 拡散抵抗 R_w と水分の関係

拡散抵抗はワールブルグインピーダンスの中の抵抗成分である。この抵抗は2つの要因で変化すると考えられる。一つは、化学反応によって生成された水分が陰極の拡散層に水滴として存在することで生じるフラッディング現象である。同現象はガスの供給および拡散が良好に行えるかどうかを左右する。

いま一つは、イオノマー中の水分量である。前項で述べたイオノマー中の水分不足によるイオン伝導度の低下と同様に、ガスの透過率も水分量が減少すると低下する⁽¹⁾。化学反応に必要な三相界面の形成には酸素ガスがイオノマーを通過し触媒に到達する必要があるため、イオノマー内の水分量が拡散抵抗に影響を及ぼす。

したがって、拡散抵抗の変化要因はフラッディング現象およびイオノマーの水分量であり、両者はトレードオフの関係にある。すなわち、イオノマー内をガスが透過できるだけの水分量が確保されつつ、なおかつフラッディング現象が起こらない条件において拡散抵抗は最小値をとり、そのバランスが崩れると拡散抵抗は増大する(Fig. 7(b))。

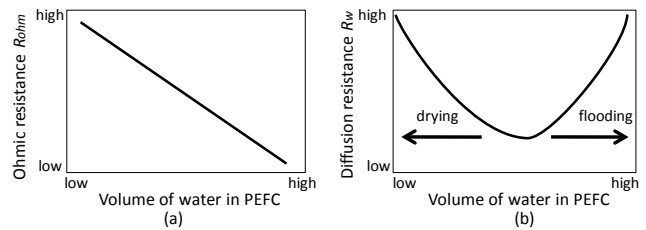


Fig.7 Influence of discharged water on ohmic and diffusion resistances

3.2.3 陰極反応抵抗 R_c と水分の関係

水分が及ぼす陰極反応抵抗への影響は、上記のオーム抵抗および拡散抵抗の変化を組み合わせた傾向になると考えられる。なぜなら、陰極反応抵抗は陰極での化学反応の起こりにくさを表すため、イオン伝導および酸素ガスの拡散の影響が複合的に反映されるからである。すなわち、陰極反応抵抗はオーム抵抗と拡散抵抗のうち、変化量の大きい要素の影響が支配的に表れる。

3.2.4 低周波数極限抵抗 R_{total} ($R_{ohm}+R_c+R_w$)と水分の関係

インピーダンスにおいて低周波数側の極限值、すなわちFig. 6における実数軸との交点Aは、前記三種類の抵抗成分 R_{ohm} 、 R_c 、 R_w の和となり、これは直流における電流と過電圧 V_{loss} の比を表している(式(3))。

$$R_{total} = R_{ohm} + R_c + R_w = \frac{V_{loss}}{I} \quad (3)$$

ここで過電圧 V_{loss} とはPEFCの理論起電圧からの電圧損失量を表わしており、過電圧が小さいということは損失が少なく発電効率が高いことを意味している。

式(3)の右辺は電流が一定の場合には過電圧の変化を表し、Fig. 1(b)に最適曲線を示してあるように水分に対して最適値をもつ。すなわち、フラッディング現象が発生しない条件でイオノマーおよび電解質の水分量を最大化できた場合に R_{total} は最小値をとるといふ、PEFCの総合的な電圧特性を示すと考えられる。

4. 実験装置および実験内容

PEFC による発電実験を行って電気化学反応に関するインピーダンス計測によるデータを収集し、等価回路モデルを定量化した。そこで得られた等価回路モデルを用いて水分管理に関する診断および最適条件設定に有効であることを確認した。

4.1 実験装置

Fig. 8 に実験装置を示す。水分調節方法として外部加湿器によるバブリング方式を用いた。加湿器の温度（加湿温度）における飽和水蒸気量分の水分が供給ガスに加湿されるため、加湿温度を操作することでPEFCへの供給水分量を制御できる。使用した燃料電池評価試験装置は株式会社チノー製で、PEFCはMicropower社製である。加湿温度、ガス流量、セル温度の設定が可能である。電子負荷の設定機能を備えたインピーダンス計測装置は微弱な信号を計測するために四端子法により燃料電池系に接続した。

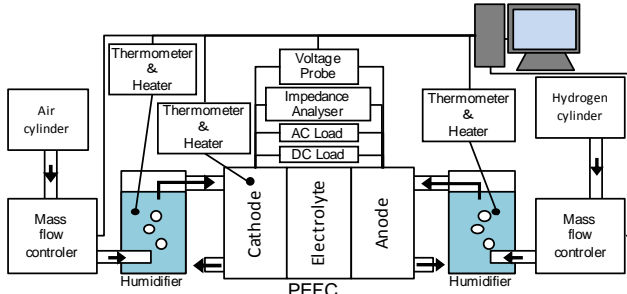


Fig.8 Experimental setup

4.2 実験内容

実験内容は、①電流密度変化実験、②酸素ガス流量変化実験、③陰極加湿温度変化実験である。全ての実験においてセルと陽極加湿温度は 80°C で一定とし、陰極へ供給する酸素ガスは空気を使用した。インピーダンスの計測には重畳する交流電流の振幅を 40mA/cm²、周波数を 0.1~20000Hz に変化させた。

5. 実験結果と考察

5.1 等価回路モデルの妥当性

水素および空気の流量を化学量論比で 3、陰極加湿温度を 60°C で一定とした場合の電流-電圧曲線および電流-電力曲線を Fig. 9 に示す。電流密度の増加に伴い電圧は減少し、電力はピークをもつ曲線を示すという PEFC の典型的な特性が表れている (Fig. 1(a) 参照)。

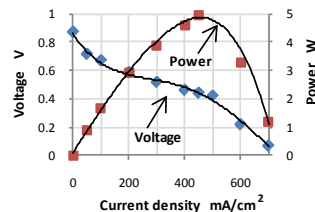


Fig.9 Cell performance

電力がピークとなる電流密度 400mA/cm² までのナイキスト線図を Fig. 10 に示す。同図より全ての電流密度条件において計測結果は 2 つの半円が重なった形状を表し、PEFC が時定数の異なる 2 つの反応過程を有していることがわかる。これは、3.1 節の等価回路モデルを陰極化学反応のインピーダンスとワールブルグインピーダンスで表現したことの妥当性を裏付けている。

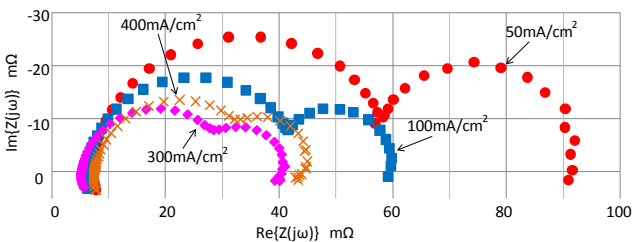


Fig.10 Influence of current density on impedance spectra

低周波数側の半円がワールブルグインピーダンスであることを確認するため、空気流量を変化させた実験を行った。酸素が良好に触媒層に分散されていない場合に同インピーダンスは増大すると考えられる。結果を Fig. 11 に示す (陰極加湿温度 60°C、電流密度

300mA/cm²、水素流量は化学量論比で 3、空気流量は化学量論比で 2~5)。同図より、化学量論比の増大に伴い低周波数側の半円の径が減少しており、この半円がワールブルグインピーダンスであると判定できる。すなわち流量を増加させたことで触媒層にガスが十分に供給され拡散抵抗の減少に寄与したものと考えられる。

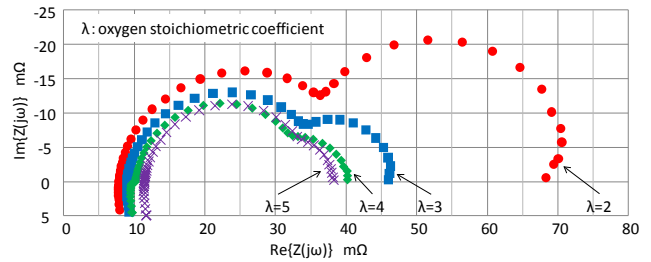


Fig.11 Influence of oxygen stoichiometric coefficient on impedance spectra

PEFC の等価回路が Fig. 5 で示したようにモデル化できることが Fig. 10 および Fig. 11 などにより実験的に確認できたので、式(1)をカーブフィッティングにより定量化した。Fig. 12 は実験値とフィッティング曲線を示した代表例である (加湿温度 60°C、電流密度 400mA/cm²、水素および空気流量は化学量論比で 3)。フィッティング曲線は実測値の傾向と定量的にも一致しており、式(1)による定量化が可能であることが確かめられた。

以下では定量化した式(1)の数値を用いた考察を行う。

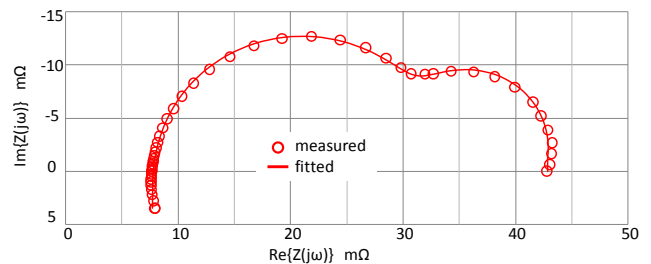


Fig.12 Example of fitted curve

5.2 水分がインピーダンスに及ぼす影響

3.2 節で述べたオーム抵抗、拡散抵抗、陰極反応抵抗、低周波数極限抵抗に及ぼす水分の影響を明らかにするため、陰極加湿温度を変化させた実験を行った (水素および空気の流量を化学量論比で 3、電流密度 400mA/cm²、陰極加湿温度 50~78°C)。

5.2.1 水分と電圧の関係

陰極加湿温度を変化させた場合の電圧およびセルからの排水量の実験結果を Fig. 13 に示す。

両図より、陰極加湿温度に対して電圧はほぼ 65~70°C で極大値をもつ曲線となっており、この極大値温度以上では排出される水滴の量が急激に増大している。これは陰極加湿温度の変化によりセルの水分状態が変化し、化学反応に影響を及ぼし電圧が変化していることを裏付けている。すなわち、極大値となるほぼ 65~70°C 以降では水分過剰によるフラディング現象が発生し、低温側では水分不足によるイオン伝導度の低下および酸素ガスの拡散阻害が起きていると考えられる。水分管理から見たこの実験条件における最適陰極加湿温度はほぼ 65~70°C と言える。

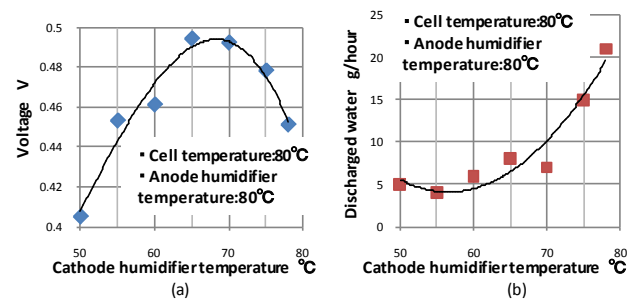


Fig.13 Influence of cathode humidifier temperature on voltage and discharged water

5.2.2 水分と抵抗の関係

最適値を示した 65~70°C を中心に陰極加湿温度を変化させたときのオーム抵抗 R_{ohm} 、拡散抵抗 R_D 、陰極反応抵抗 R_c 、低周波数極限抵抗 R_{total} ($R_{ohm}+R_c+R_D$) の実験結果をそれぞれ Fig. 14 (a), (b), (c) (d) に示し、以下で考察する。

a. オーム抵抗 R_{ohm} Fig. 14(a) の結果によると、陰極加湿温度の上昇に伴いオーム抵抗は減少している。これは、加湿温度を上げたことでセルに供給される水分量が増加し、それに伴いイオノマーおよび電解質中の水分が増大し、水素イオンの伝導度が上昇したためであると考えられる。このことは、イオノマーと電解質の水分量が増加するとオーム抵抗が減少するという Fig. 7(a) の傾向を裏付けている。なお、このオーム抵抗の変化量は以下に述べる拡散抵抗や陰極反応抵抗に比べて小さな値をとっていることから、PEFC 全体のインピーダンスに及ぼす影響は小さい。

b. 拡散抵抗 R_D Fig. 14(b) に示した拡散抵抗は陰極加湿温度に対して極小値をもつ曲線となっている。これは、拡散抵抗への影響因子が水分過剰によるフラッディング現象と水分不足によるイオノマー内の酸素ガス透過阻害の 2 つの要因によるものと考えられ、Fig. 7(b) での考え方を裏付けている。また、拡散抵抗の極小値は加湿温度 70°C 付近に表れており、Fig. 13(b) に示した排出水滴量が増大し始める位置と一致していることから、70°C 以降の拡散抵抗増大の原因がフラッディング現象によるものと言える。

c. 陰極反応抵抗 R_c Fig. 14(c) の結果では、陰極加湿温度に対する陰極反応抵抗は拡散抵抗とほぼ同様の傾向を示している。これは、酸素ガスの拡散が陰極の化学反応に支配的な影響を及ぼしたと考えられる。すなわち、加湿温度が 65~70°C 以降の高温条件では、イオノマーおよび電解質のイオン伝導度向上と比較し、フラッディング現象による酸素ガスの拡散阻害の影響が大きい。

ただし、陰極反応抵抗は陰極の化学反応に関する全てのパラメーターに左右されることが考えられ、実際には本実験結果のように水分パラメーターのみに因るとは限らない。例えば、外気の影響により陰極の温度が低下し、結果として化学反応に必要なエネルギーが不足し、陰極反応抵抗が増大するといったことが予想される。したがって、本抵抗が水分状態のモニタリングに利用できるかどうかは更なる実験が必要と思われる。

d. 低周波数極限抵抗 R_{total} ($R_{ohm}+R_c+R_D$) Fig. 14(d) の結果を見ると低周波数極限抵抗は陰極加湿温度に対して極小値をとる曲線を示しており、本図 (b), (c) の結果を受けて 70°C 付近に変曲点が表れている。これは Fig. 13(a) に示した電圧の極大値における加湿温度と一致しており、低周波数極限抵抗が PEFC の過電圧における抵抗成分を表わすという式 (3) に示した関係を裏付けている (3.2.4 項参照)。ただし、このパラメーターは Fig. 1(a) で述べた各損失を総合した過電圧における抵抗値を示すため、セル内水分状

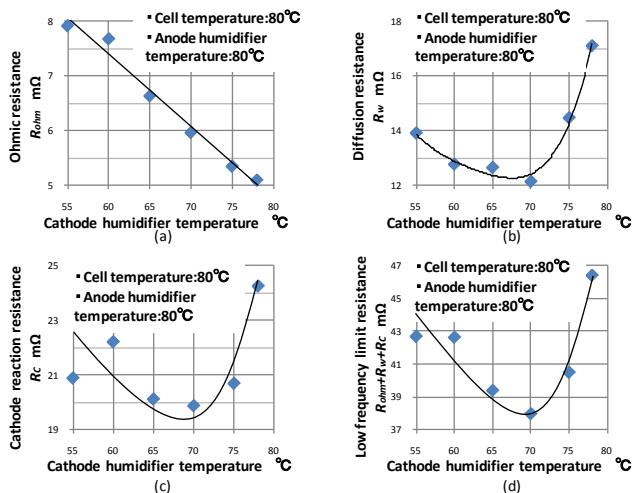


Fig. 14 Influence of cathode humidifier temperature on ohmic, diffusion, cathode reaction and low frequency limit resistances

態の解析および診断には利用できない。

5.3 診断におけるモニタリング対象

前節までの結果より、セル内の水分状態に対して明確な変化をみせる等価回路のパラメーターはオーム抵抗 R_{ohm} および拡散抵抗 R_D であると言える。

Fig. 15 は横軸にオーム抵抗、縦軸に拡散抵抗をとり、セル内の水分状態変化に対して両パラメーターがどのように変動するかを示したグラフである。同図より、オーム抵抗の減少に伴い拡散抵抗が増大した場合には水分過剰によるフラッディングと診断でき、一方でオーム抵抗の増加と共に拡散抵抗が増大した場合にはセル内が乾燥状態になりつつあると診断できる。

したがって、発電中にオーム抵抗および拡散抵抗の値をモニタリングすることで PEFC 内の水分状態が診断できる。

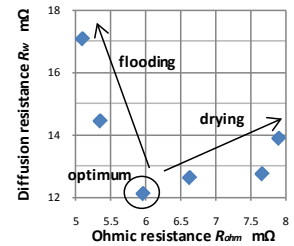


Fig. 15 Diagnosis for water management due to resistances

6. 結言

EIS による PEFC 内部の水分状態の診断技術確立を目的として、等価回路による電気化学反応のモデル化を行い、その定量的な意味を検討した。結果は以下のようにまとめられる。

- 等価回路モデルを用いて PEFC のインピーダンスを定式化した。同モデルは陰極の化学反応のインピーダンス、ワールブルグインピーダンス、オーム抵抗、計測系インダクタンスの 4 成分で構成されている。
- 等価回路モデルを構成する以下のパラメーターと水分の関係について考察を行い、セル内水分状態の診断におけるモニタリング対象としての有用性を検討した。
 - オーム抵抗 R_{ohm} は PEFC 内の水分量が増大すると減少傾向を示す。同パラメーターはイオノマーおよび電解質の水分量のモニタリングに利用できる。
 - 拡散抵抗 R_D はフラッディング現象が発生しない条件においてイオノマーおよび電解質の水分量を最大化できた場合に最小値をとり、水分過剰または水分不足の場合には増加傾向を示す。すなわち、同パラメーターが最小値を取るということは水分管理が適正に行われていることを示す。
 - 陰極反応抵抗 R_c および低周波数極限抵抗 R_{total} ($R_{ohm}+R_c+R_D$) は②と同様の傾向を示した。しかし、水分以外の要因も影響を及ぼしていることから、更なる解析が必要である。
- 上記①②の妥当性を実験的に検証し、PEFC 内部の水分状態の診断を EIS で行うことの有効性を確認できた。

本研究の成果により、これまで正確なフィードバック制御が困難であった PEFC の水分管理がより精度良く行えるようになる。

今後の課題として、起動時間の短縮や需要電力変化に対する高応答性を実現するシステムおよび制御手法の開発が望まれる。

参考文献

- 西川尚男, 燃料電池の技術-固体高分子形の課題と対策, 東京電機大学出版局, 東京(2010).
- Felix, Loyola. and Ulises, Cano-Casillo., Diagnosis of PEMFC operation using EIS, International Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cell Technologies, Norway(2009).
- Andrew, Emerson. and Laura, Montville., Electrochemical Characterization and Water Balance of a PEM Fuel Cell, Worcester Polytechnic Institute, (2010).
- 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 第 2 版-原理・測定・解析, 丸善出版, 東京(2011).