

PEFC 用セパレータの交流インピーダンス測定による特性評価

富村哲也*, 水谷誠司*, 庄山昌志*

Evaluation of characteristics of Separator for PEFC by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Tetsuya TOMIMURA, Seiji MIZUTANI, and Masashi SHOYAMA

1. はじめに

近年、エネルギー問題や環境問題等の意識が高まり、燃料電池は非常に注目されている技術のひとつである。燃料電池の歴史は非常に古く、現在多くの研究者により実用化を目指した研究が活発に行われている。これまで部材開発が中心であったが、最近では劣化診断技術や劣化メカニズムの解明など実用化を視野に入れた研究も平行して進められている¹⁾。

図 1 に固体高分子形燃料電池 (PEFC) の概略を示す。PEFC は単セルと呼ばれる一つの電池が多数積層されて構成されている。単セルの構成は、ガスを流し集電材の役目をするセパレータと、ガスを反応させ起電力を発生する膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) とからなっている。本研究で対象としているセパレータは、開発初期は切削カーボンからなるものが使われてきているが、現在では、カーボン樹脂複合材料²⁾や金属³⁾など盛んに研究されてきている。

燃料電池の評価技術として、セル外試験やセル発電中における試験に対して多くの手法がある⁴⁾。例えば、サイクリックボルタンメトリー (CV)、交流インピーダンス測定 (EIS) などがあり、目的や対象によってさまざまな手法により評価される。

平成 16 年度より積層組立の容易なセパレータの開発を目標に材料選定、流路パターン設計、設計したセパレータを用いた燃料電池の作製・評価に取り組んできた^{5),6)}。引き続き、さらなる高機能化を目指し、薄肉化および耐熱性向上を目指し取り組んでいる。本報告は、カーボン・樹脂複合材料を用いて

2mm 厚のセパレータを作製し、それを用いて単セル発電試験を行い評価した結果を報告する。

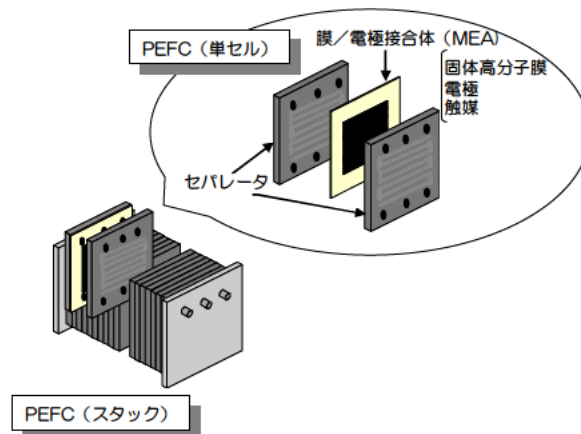


図 1 固体高分子形燃料電池の概略図

2. 実験方法

評価の対象としたセパレータ寸法は、80mm×80mm (反応面積 25cm²) で表 1 に示す 4 種類を用いた。但し、carbon A および B のセパレータは 10mm および 2mm 厚セパレータのそれぞれの基準とした。燃料電池として組み上げる際に用いたセパ

表 1 評価に用いたセパレータ

separator	厚さ
carbon A	10mm
carbon B	2mm
composite A	2mm
composite B	2mm

* 電子・機械研究課

表 2 発電条件

セル温度	75
露点温度	70
アノードガス	H ₂ (利用率 70%)
カソードガス	O ₂ (利用率 40%)

レータ以外の部材は共通のものを用いることとし、同条件で組み上げた。

セルの発電試験は、表 2 に示す条件で行い、発電開始後、セル電圧が安定した段階で I-V 試験および交流インピーダンス試験を行った。

3. 結果と考察

セパレータの厚みによるセル発電特性に及ぼす影響を調べるために、carbon A および B をそれぞれ用いて発電試験を行った。表 2 に掲げる発電条件下で測定した I-V 特性を図 2 に示す。図 2 より、発電特性に及ぼす厚さの影響はほとんど見られておらず、2つのセルはほぼ同等の発電性能を示す。

他のセル評価手法である交流インピーダンス測定の結果を図 3 に示す。但し、負荷電流は 20A で掃引周波数は 1Hz から 10kHz である。図より carbon A に比べ B の円弧が右側に若干シフトしているように見えるがセパレータの厚さによる影響は判断できない。一般に交流インピーダンス測定の結果を基に等価回路を考えその回路定数を求めることによりセルの評価が行われる。多くの等価回路が提案されているが、ここでは最も簡単な燃料電池の等価回路を図 4 に示す。ここで、 R_0 はバルク抵抗(電解質膜、セパレータ、接触抵抗など)とし、 R_1 は電荷移動抵抗(一般的には円弧の直径に相当する)、 C_1 は電気二重層容量とする。この場合の回路のインピーダンスは、次式のようになる。

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} - j \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (1)$$

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (2)$$

$$Z' = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (4)$$

但し、 $j = \sqrt{-1}$ である。一般に、高周波数領域(無限大)では C_1 が短絡回路として扱えるため、式(3)の右辺第 2 項はゼロとなり $Z' = R_0$ となる。

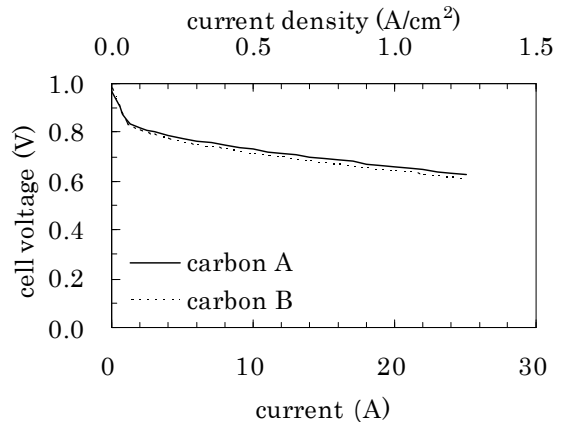


図 2 I-V特性 (carbon 系セパレータ)

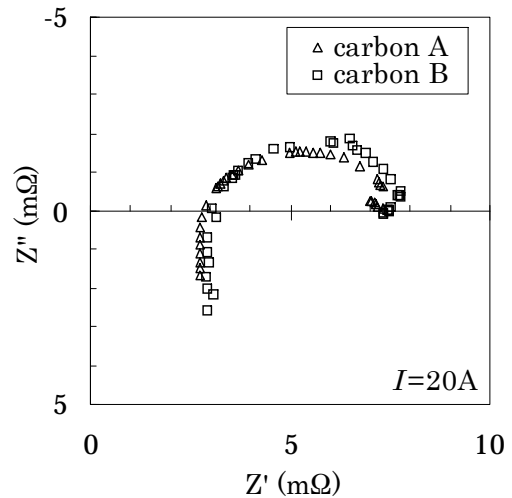


図 3 交流インピーダンス (cole-cole plot)

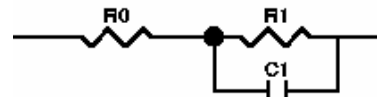


図 4 等価回路

一方、低周波数領域(0)では式(3)の右辺第 2 項の分母の $\omega^2 R_1^2 C_1^2$ がゼロとなり、 $Z' = R_0 + R_1$ となる。図 4 に示す回路のインピーダンスを複素平面上に描くと半円の軌跡を描く。インピーダンスの軌跡は高周波数および低周波数側でそれぞれ実軸と交わる。その交点は、それぞれ R_0 、 $R_0 + R_1$ に相当する。また、半円の頂点の周波数 f は $1/(2 R_1 C_1)$ となる。図 3 の交流インピーダンスの結果から、単純

表3 R_0 および R_1 の推定値 (20A 負荷時)

separator	R_0 (m)	R_1 (m)
carbon A	2.75	4.54
carbon B	2.94	4.32

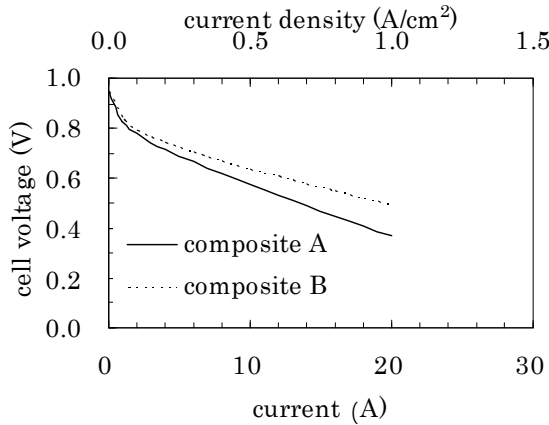


図5 I-V 特性 (composite 系セパレータ)

表4 R_0 および R_1 の推定値 (20A 負荷時)

separator	R_0 (m)	R_1 (m)
composite A	16.21	4.87
composite B	10.12	4.65

に実軸との交点から R_0 および R_1 を推定し表3に示す。通常バルクの抵抗は、抵抗率が同じであれば、面積に反比例し、厚さに比例する。carbon A と B は厚さ以外の形状因子は変更していない。それにも関わらず R_0 の値に大きな差異は見られない。一般に、電解質膜の導電率は加湿状態下で $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{S/cm}$ 程度と言われている⁷⁾。膜厚が数十から数百 μm であることから実際の抵抗値としては推定した R_0 の値よりも小さいと考えられる。このように考えると、接触抵抗が今回の場合 R_0 の主要因である可能性がある。その結果、セパレータの素材の変更がなく厚みだけを薄くしても発電性能にはほとんど影響しなかったと考える。

2mm 厚のセパレータでの発電が可能であることが確認できたので、セパレータ材料を樹脂との複合材料 (composite A , B) に変更して、同様に 2mm 厚のセパレータを作製しそのセル発電評価を行った。但し、複合材料のバルク抵抗率は carbon A , B に比べ高く、かつ composite A に比べ composite B の方が低いものを用いた。図5に composite A およ

び B の I - V 特性を示す。図2の I - V 特性に比べ低電流密度から若干の電圧低下が見られる。交流インピーダンス測定の結果より carbon A , B の場合と同様にそれぞれの抵抗値を推定した結果を表4に示す。反応に起因する R_1 の値は carbon A , B と比べ顕著な差はみられない。一方バルク抵抗に相当する R_0 は数倍程度大きくなっていることがわかる。加湿条件は同条件であるため膜の抵抗の変化はほとんどないとすると、セパレータの変更が主要因であると考えられる。但し、セパレータの変更に伴い、セパレータ自身の抵抗変化と接触抵抗の変化が考えられる。しかしながら、 R_0 の成分を分離することは今回の測定では困難である。今後、セパレータ抵抗と接触抵抗の分離をする必要がある。なぜなら、 R_0 の値を下げることはセル性能向上になるが、セパレータ材料の抵抗率を下げたとしても接触抵抗の低減が図れなければ R_0 の値の大きな減少は期待できない。

4. まとめ

樹脂・カーボン複合材料を用いて 2mm 厚のセパレータを作製し、それを用いた単セルについて発電評価を行った。I-V 特性および交流インピーダンス測定により比較した結果、2mm 厚さのセパレータでも問題なく発電が可能であった。但し、 R_0 の増加が見られたので、さらなるセル性能向上のために、セパレータ自身の抵抗もしくは接触抵抗の増加なのか特定し今後のセパレータ開発につなげていく。

参考文献

- 1) 産業技術総合研究所ほか：“固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究”平成16年度NEDO成果報告書(2005)
- 2) 三菱電機：“カーボン樹脂モールドセパレータの開発”平成15年度NEDO成果報告書(2004)
- 3) 住友金属工業：“固体高分子形燃料電池セパレータ量産化技術開発”平成15年度～16年度NEDO成果報告書(2005)
- 4) 高須芳雄ほか編集：“燃料電池の解析手法”化学同人(2005)
- 5) 中北賢司ほか：“積層組立の容易な固体高分子型燃料電池用セパレータの開発(第1報)”三重県科振工研報. 29, p11-15 (2005)
- 6) 中北賢司ほか：“積層組立の容易な固体高分子型

燃料電池用セパレータの開発(第2報)”. 三重
県科振工研報 . 30, p82-86 (2006)

7)田村英雄監修：“電子とイオンの機能化学シリー
ズ vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて” . エ
ヌ・ティー・エス(2003)