

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-151089
(P2012-151089A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012. 8. 9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04 (2006. 01)	HO 1 M 8/04 Z	2GO16
GO 1 R 31/36 (2006. 01)	GO 1 R 31/36 A	5HO26
HO 1 M 8/10 (2006. 01)	HO 1 M 8/10	5HO27

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2011-226688 (P2011-226688)	(71) 出願人	000006507 横河電機株式会社 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号
(22) 出願日	平成23年10月14日(2011.10.14)	(72) 発明者	虎井 総一朗 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-274391 (P2010-274391)	(72) 発明者	山崎 大輔 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(32) 優先日	平成22年12月9日(2010.12.9)	(72) 発明者	友定 伸浩 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	木村 篤史 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-274392 (P2010-274392)		
(32) 優先日	平成22年12月9日(2010.12.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-292433 (P2010-292433)		
(32) 優先日	平成22年12月28日(2010.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

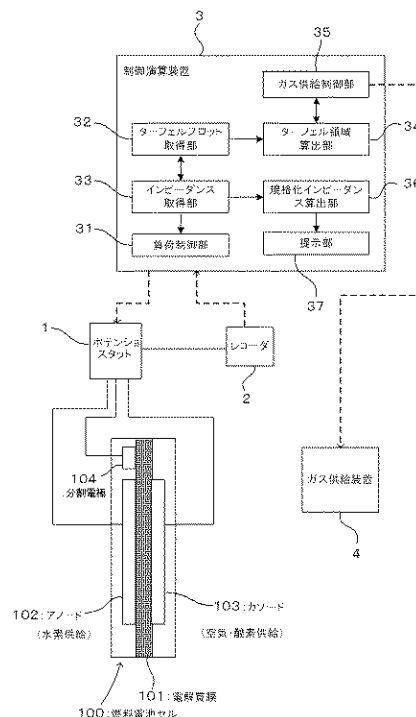
(54) 【発明の名称】 燃料電池評価装置および燃料電池評価方法

(57) 【要約】

【課題】インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる燃料電池評価装置および燃料電池評価方法を提供する。

【解決手段】インピーダンス取得手段は、電流値および測定周波数を変化させながら燃料電池のターフェル領域におけるインピーダンスを取得する。抽出手段は、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスから反応抵抗を抽出する。算出手段は、前記抽出手段により抽出された前記反応抵抗と、前記インピーダンス取得手段により当該反応抵抗を含む当該インピーダンスを取得した際の電流値との積を算出する。提示手段は、前記算出手段により算出された前記積を、前記測定周波数に対応する当該積の周波数特性として提示する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

インピーダンスの周波数特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、

電流値および測定周波数を変化させながら燃料電池のターフェル領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、

前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスから反応抵抗を抽出する抽出手段と、

前記抽出手段により抽出された前記反応抵抗と、前記インピーダンス取得手段により当該反応抵抗を含む当該インピーダンスを取得した際の電流値との積を算出する算出手段と

、
前記算出手段により算出された前記積を、前記測定周波数に対応する当該積の周波数特性として提示する提示手段と、

を備えることを特徴とする燃料電池評価装置。

【請求項 2】

前記抽出手段は、前記反応抵抗に起因しない直流抵抗の成分を排除することで前記反応抵抗を抽出することを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 3】

前記抽出手段は、分布定数域に起因する前記直流抵抗の成分を排除することを特徴とする請求項 2 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 4】

前記抽出手段は、モデルフィッティングを用いて前記直流抵抗の成分を排除することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 5】

前記インピーダンス取得手段、前記算出手段および前記提示手段は、複数の前記ターフェル領域にわたる電流値において測定されて得られる前記インピーダンスを取り扱うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 6】

インピーダンスの周波数特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、

電流値および測定周波数を変化させながら燃料電池のターフェル領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、

前記インピーダンス取得ステップにより取得された前記インピーダンスから反応抵抗を抽出する抽出ステップと、

前記抽出ステップにより抽出された前記反応抵抗と、前記インピーダンス取得ステップにより当該反応抵抗を含む当該インピーダンスを取得した際の電流値との積を算出する算出ステップと、

前記算出ステップにより算出された前記積を、前記測定周波数に対応する当該積の周波数特性として提示する提示ステップと、

を備えることを特徴とする燃料電池評価方法。

【請求項 7】

電気化学特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、

前記燃料電池のターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得手段と、

前記ターフェルプロット取得手段により取得されたターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出する拡散領域抽出手段と、
を備えることを特徴とする燃料電池評価装置。

【請求項 8】

電流値および測定周波数を変化させながら前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、

測定電流値を変化させつつ前記インピーダンス取得手段により取得されるインピーダン

10

20

30

40

50

スと前記測定電流値との積の差分 Z_i と、前記測定電流値の差分 i との比 Z_i / i を拡散評価パラメータ C として算出する拡散評価パラメータ算出手段と、
を備えることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 9】

前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域の下限電流値と前記インピーダンス取得手段により取得されたインピーダンスの測定電流値との差分 Δi と、前記拡散評価パラメータ C とを用いて、ターフェル領域におけるインピーダンスを前記下限電流値におけるインピーダンスとして推定する推定手段を備えることを特徴とする請求項 8 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 10】

前記拡散評価パラメータ算出手段は、前記拡散評価パラメータ C を理論式変形することで得られる周波数情報を持った限界拡散電流の評価パラメータを算出することを特徴とする 8 または 9 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 11】

電気化学特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、
前記燃料電池のターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得ステップと、
前記ターフェルプロット取得ステップにより取得されたターフェルプロットに基づき、
ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出する拡散領域抽出ステップと、
をコンピュータが実行することを特徴とする燃料電池評価方法。

【請求項 12】

電流値および測定周波数を変化させながら前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、
測定電流値を変化させつつ前記インピーダンス取得ステップにより取得されるインピーダンスと前記測定電流値との積の差分 Z_i と、前記測定電流値の差分 i との比 Z_i / i を拡散評価パラメータ C として算出する拡散評価パラメータ算出ステップと、
をコンピュータが実行することを特徴とする請求項 11 に記載の燃料電池評価方法。

【請求項 13】

前記拡散領域抽出ステップにより抽出された前記拡散領域の下限電流値と前記インピーダンス取得ステップにより取得されたインピーダンスの測定電流値との差分 Δi と、前記拡散評価パラメータ C とを用いて、ターフェル領域におけるインピーダンスを前記下限電流値におけるインピーダンスとして推定する推定ステップをコンピュータが実行することを特徴とする請求項 12 に記載の燃料電池評価方法。

【請求項 14】

前記拡散評価パラメータ算出ステップでは、前記拡散評価パラメータ C を理論式変形することで得られる周波数情報を持った限界拡散電流の評価パラメータを算出することを特徴とする 12 または 13 に記載の燃料電池評価方法。

【請求項 15】

発電状態における燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、
燃料電池の特性計測を行ないながら、電流値を変化させて燃料電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、
前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスと、当該インピーダンスを取得した電流密度との積である規格化インピーダンスを算出する算出手段と、
を備えることを特徴とする燃料電池評価装置。

【請求項 16】

前記算出手段は、前記規格化インピーダンスの値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の 2 つの領域を確認することにより、前記燃料電池が安定発電状態であると判断することを特徴とする請求項 15 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 17】

前記算出手段により算出された前記規格化インピーダンスを、前記燃料電池の発電状態

10

20

30

40

50

の指標として提示する提示手段を備えることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の燃料電池評価装置。

【請求項 18】

発電状態における燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、
燃料電池の特性計測を行ないながら、電流値を変化させて燃料電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、
取得された前記インピーダンスと、当該インピーダンスを取得した電流密度との積である規格化インピーダンスを算出する算出ステップと、
を有することを特徴とする燃料電池評価方法。

【請求項 19】

前記規格化インピーダンスの値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の 2 つの領域を確認することにより、前記燃料電池が安定発電状態であると判断するステップを有することを特徴とする請求項 18 に記載の燃料電池評価方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学測定に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置等に関し、とくにインピーダンスを特性評価値として用いる燃料電池評価装置等に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池における電極反応は、一般的に、(1) 反応物質の電極表面への物質輸送、(2) 電極表面上での電荷移動反応、(3) 生成物の電極表面からの逸脱、の 3 つの過程を経て進行する。電極の特性や性能劣化の要因などを評価する上で電極反応の各過程を分離・解析することが非常に重要である。電極反応においてどの過程がどの程度支配的であるのかを知ることは電極の特性や性能劣化の要因などを評価する上で非常に重要である。

【0003】

特に濃度過電圧の影響のない電流領域で特性を測定することは電極の特性そのものを解析するのに有効である。そのような特性の一つに電流の対数値と電位の関係を表すターフェル勾配がある。図 15 はターフェル勾配を示している。図 15 に示すように、ターフェル勾配は領域 b1、b2 のそれぞれで異なる。領域 b1 では、白金表面のほとんどが吸着酸素種(酸化皮膜)に覆われ、Temkin Type と呼ばれる反応に起因するターフェル勾配が観測される。一方、b2 領域では白金表面の酸化物はすべて還元され、Langmuir Type と呼ばれるベアな白金表面の反応に起因するターフェル勾配が観測される。

【0004】

また、燃料電池における過電圧分離表現の手法として、特開 2009 - 48814 号公報に開示されたものがある。この技術によると、まずターフェルプロットにおいて非常に低負荷 (0.01 A/cm^2 以下) の領域におけるターフェル勾配を求め、活性化過電圧を算出する。次に、インピーダンス測定の高周波側のゼロクロス値から膜抵抗値を求め、抵抗過電圧を求める。最後に、過電圧の残りの部分を濃度過電圧としている。

【0005】

さらに、特に濃度過電圧の影響のない電流領域で特性を測定することは電極の特性そのものを解析するのに有効である。そのような特性の一つに電流の対数値と電位の関係を表すターフェル勾配がある。そして、横軸を電流密度の対数、縦軸をセル電圧で示し、直線的な傾き(ターフェル勾配)の大きさ等により、燃料電池を評価する方法も知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 48814 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 48813 号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

一方、電極反応を周波数特性から総合的に評価するのに有効な手法としてインピーダンスがある。しかし、電極の反応抵抗 (R_{ct}) は電流と反比例の関係 (バトラー・ボルマーの式より) があるため、測定動作点の電流値の変化に対してインピーダンスの大きさが敏感に変化する。そのため、領域 b 1、b 2 の反応過程のそれぞれについて区別してインピーダンスを評価することが必要となる。

【0008】

また、実際に測定されたインピーダンスには直流抵抗 (接触抵抗・膜抵抗など) や多孔質電極の特性を表す分布定数域のように反応抵抗に依存しないインピーダンスも含まれている場合がある。ターフェル勾配は、前述のとおり反応抵抗による特性であるため、ターフェル勾配とインピーダンスとの関係を獲得しようとする場合に、反応抵抗のみを抽出してからでなければ、その関係を精度よく求めることができないという事情がある。

【0009】

本発明の一つの目的は、インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる燃料電池評価装置および燃料電池評価方法を提供することにある。

【0010】

また、一般的に酸素還元反応は 60mV/dec (b 1:吸着過程あり) と 120mV/dec (b 2:吸着過程なし) の 2 つのターフェル勾配が存在すると考えられている。しかし、上記の 0.01 A/cm^2 以下の領域は b 1 領域となっている可能性が高く、この技術によって求めたターフェル勾配 (b 1) を採用すると、実使用電流密度における活性化過電圧を過小評価してしまう可能性がある。そのため、適切に活性化過電圧を評価するには、2 つ目のターフェル勾配 (b 2) を取得する必要がある。しかし、 0.01 A/cm^2 以上の負荷領域では濃度過電圧の影響も無視できない可能性があり、どこから濃度過電圧の影響が効いているかを判断するのは難しく、その領域で精度よくターフェル勾配を求めるのは困難である。また、拡散抵抗は動作点の電流値で変化するため、従来から拡散抵抗を評価することは困難とされてきている。

【0011】

本発明の他の一つの目的は、拡散性能の評価を可能とするとともにターフェル領域における反応過程の評価にも寄与しうる燃料電池評価装置等を提供することにある。

【0012】

また、従来の燃料電池の特性評価、特に、触媒評価においては、より確からしい評価を行うために、再現性のある電流 - 電圧特性 (ターフェル曲線) を取得する必要がある。しかし、ターフェル曲線は、前処理条件や測定の環境条件によって変化することが知られており、燃料電池を安定した発電状態でターフェル曲線を測定するためには前処理条件や測定の環境条件をそろえなければならず、そのため多くの手間、工数がかかっていた。

【0013】

本発明の他の一つの目的は、前処理条件や測定の環境条件を合わせることなく、燃料電池が安定した発電状態にあることを把握することができる燃料電池評価装置および燃料電池評価方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0014】**

本発明の燃料電池評価装置は、インピーダンスの周波数特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、電流値および測定周波数を変化させながら燃料電池のターフェル領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスから反応抵抗を抽出する抽出手段と、前記抽出手段により抽出された前記反応抵抗と、前記インピーダンス取得手段により当該反応抵抗を含む当該インピーダンスを取得した際の電流値との積を算出する算出手段と、前記算出手段により算出された前記積を、前記測定周波数に対応する当該積の

10

20

30

40

50

周波数特性として提示する提示手段と、を備えることを特徴とする。

この燃料電池評価装置によれば、抽出された反応抵抗と電流値との積を算出するので、インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる。

【0015】

前記抽出手段は、前記反応抵抗に起因しない直流抵抗の成分を排除することで前記反応抵抗を抽出してもよい。

【0016】

前記抽出手段は、分布定数域に起因する前記直流抵抗の成分を排除してもよい。

【0017】

前記抽出手段は、モデルフィッティングを用いて前記直流抵抗の成分を排除してもよい

10

【0018】

前記インピーダンス取得手段、前記算出手段および前記提示手段は、複数の前記ターフェル領域にわたる電流値において測定されて得られる前記インピーダンスを取り扱ってもよい。

【0019】

本発明の燃料電池評価方法は、インピーダンスの周波数特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、電流値および測定周波数を変化させながら燃料電池のターフェル領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、前記インピーダンス取得ステップにより取得された前記インピーダンスから反応抵抗を抽出する抽出ステップと、前記抽出ステップにより抽出された前記反応抵抗と、前記インピーダンス取得ステップにより当該反応抵抗を含む当該インピーダンスを取得した際の電流値との積を算出する算出ステップと、前記算出ステップにより算出された前記積を、前記測定周波数に対応する当該積の周波数特性として提示する提示ステップと、を備えることを特徴とする。

20

この燃料電池評価方法によれば、抽出された反応抵抗と電流値との積を算出するので、インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる。

【0020】

本発明の燃料電池評価装置は、電気化学特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、前記燃料電池のターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得手段と、前記ターフェルプロット取得手段により取得されたターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出する拡散領域抽出手段と、を備えることを特徴とする。

30

この燃料電池評価装置によれば、ターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出するので、拡散性能の評価とともに、ターフェル領域における反応過程の評価が可能となる。

【0021】

電流値および測定周波数を変化させながら前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、測定電流値を変化させつつ前記インピーダンス取得手段により取得されるインピーダンスと前記測定電流値との積の差分 Z_i と、前記測定電流値の差分 i との比 Z_i / i を拡散評価パラメータ C として算出する拡散評価パラメータ算出手段と、を備えてもよい。

40

【0022】

前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域の下限電流値と前記インピーダンス取得手段により取得されたインピーダンスの測定電流値との差分 0_i と、前記拡散評価パラメータ C とを用いて、ターフェル領域におけるインピーダンスを前記下限電流値におけるインピーダンスとして推定する推定手段を備えてもよい。

【0023】

前記拡散評価パラメータ算出手段は、前記拡散評価パラメータ C を理論式変形することで得られる周波数情報を持った限界拡散電流の評価パラメータを算出してもよい。

50

【0024】

本発明の燃料電池評価方法は、電気化学特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、前記燃料電池のターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得ステップと、前記ターフェルプロット取得ステップにより取得されたターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出する拡散領域抽出ステップと、をコンピュータが実行することを特徴とする。

この燃料電池評価方法によれば、ターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出するので、拡散性能の評価とともに、ターフェル領域における反応過程の評価が可能となる。

【0025】

電流値および測定周波数を変化させながら前記拡散領域抽出手段により抽出された前記拡散領域におけるインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、測定電流値を変化させつつ前記インピーダンス取得ステップにより取得されるインピーダンスと前記測定電流値との積の差分 Z_i と、前記測定電流値の差分 i との比 Z_i / i を拡散評価パラメータ C として算出する拡散評価パラメータ算出ステップと、をコンピュータが実行してもよい。

【0026】

前記拡散領域抽出ステップにより抽出された前記拡散領域の下限電流値と前記インピーダンス取得ステップにより取得されたインピーダンスの測定電流値との差分 0_i と、前記拡散評価パラメータ C とを用いて、ターフェル領域におけるインピーダンスを前記下限電流値におけるインピーダンスとして推定する推定ステップをコンピュータが実行してもよい。

【0027】

前記拡散評価パラメータ算出ステップでは、前記拡散評価パラメータ C を理論式変形することで得られる周波数情報を持った限界拡散電流の評価パラメータを算出してもよい。

【0028】

本発明の燃料電池評価装置は、発電状態における燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置において、燃料電池の特性計測を行ないながら、電流値を変化させて燃料電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスと、当該インピーダンスを取得した電流密度との積である規格化インピーダンスを算出する算出手段と、を備えることを特徴とする燃料電池評価装置。

この燃料電池評価装置によれば、算出された規格化インピーダンスを燃料電池の発電状態の指標として使用できるため、前処理条件や測定環境条件を合わせることなく、燃料電池の発電状態を把握することができる。また、規格化インピーダンスの情報を有用な解析データとして利用できる。

【0029】

前記算出手段は、前記規格化インピーダンスの値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の2つの領域を確認することにより、前記燃料電池が安定発電状態であると判断してもよい。

【0030】

前記算出手段により算出された前記規格化インピーダンスを、前記燃料電池の発電状態の指標として提示する提示手段を備えてもよい。

【0031】

本発明の燃料電池評価方法は、発電状態における燃料電池の特性を評価する燃料電池評価方法において、燃料電池の特性計測を行ないながら、電流値を変化させて燃料電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得ステップと、取得された前記インピーダンスと、当該インピーダンスを取得した電流密度との積である規格化インピーダンスを算出する算出ステップと、を有することを特徴とする。

この燃料電池評価方法によれば、算出された規格化インピーダンスを燃料電池の発電状

10

20

30

40

50

態の指標として使用できるため、前処理条件や測定の実験条件を合わせることなく、燃料電池の発電状態を把握することができる。また、規格化インピーダンスの情報を有用な解析データとして利用できる。

【0032】

前記規格化インピーダンスの値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の2つの領域を確認することにより、前記燃料電池が安定発電状態であると判断するステップを有してもよい。

【発明の効果】

【0033】

本発明の燃料電池評価装置によれば、抽出された反応抵抗と電流値との積を算出するので、インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる。

10

【0034】

本発明の燃料電池評価方法によれば、抽出された反応抵抗と電流値との積を算出するので、インピーダンスを有用な特性値として用いて電極性能評価を行うことができる。

【0035】

本発明の燃料電池評価装置によれば、ターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出するので、拡散性能の評価とともに、ターフェル領域における反応過程の評価が可能となる。

【0036】

本発明の燃料電池評価方法によれば、ターフェルプロットに基づき、ターフェル勾配が電流に比例する比例領域として拡散領域を抽出するので、拡散性能の評価とともに、ターフェル領域における反応過程の評価が可能となる。

20

【0037】

本発明の燃料電池評価装置によれば、算出された規格化インピーダンスを燃料電池の発電状態の指標として使用できるため、前処理条件や測定の実験条件を合わせることなく、燃料電池の発電状態を把握することができる。また、規格化インピーダンスの情報を有用な解析データとして利用できる。

【0038】

本発明の燃料電池評価方法によれば、前処理条件や測定の実験条件を合わせることなく、燃料電池の発電状態を把握することができる。また、規格化インピーダンスの情報を有用な解析データとして利用できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】燃料電池セルの測定システムを示すブロック図。

【図2】反応抵抗の抽出およびインピーダンスの規格化処理を示すフローチャート。

【図3】b1、b2領域における測定に基づき取得されたインピーダンスを示す図。

【図4】直流補正を施した後のインピーダンスを示す図。

【図5】図4に示すインピーダンス（直流抵抗補正済）のZ_f特性、 ω 特性を示す図。

。

【図6】モデルフィッティング処理の方法を示す図。

40

【図7】分布定数域分を考慮し原点補正したインピーダンスを示す図。

【図8】抽出された反応抵抗に対して規格化処理して得たインピーダンス特性を示す図。

【図9】伝送線モデルを示す図。

【図10】制御演算装置の動作手順を示すフローチャート。

【図11】交流の周波数を変化させながら燃料電池のインピーダンスを測定した場合の周波数特性を例示する図。

【図12】移動係数 α を求める手法を示す図。

【図13】濃度非依存領域の決定手法の原理を示す図。

【図14】比較的電流の小さな領域から拡散の影響がターフェルプロットに現れている例を示す図。

50

【図 15】ターフェルプロットの x 軸を $\text{Log} (I_{\text{t}} / (I_{\text{L}} - I_{\text{t}}))$ にとり直したプロットを示す図。

【図 16】燃料電池セルの測定システムを示すブロック図。

【図 17】測定システムの動作を示すフローチャート。

【図 18】拡散領域まで測定したターフェルプロットを示す図。

【図 19】ターフェルプロットを示す図であり、(a) は電流 - ターフェル勾配特性を、(b) は電流の対数 - ターフェル勾配特性を、それぞれ示す図。

【図 20】b 2 の領域から拡散の影響がでている場合の電流 - ターフェル特性を示す図。

【図 21】b 1 の領域から拡散の影響がでている場合の電流 - ターフェル特性を示す図。

【図 22】拡散補正を施した電流 - ターフェル勾配特性を示す図。

10

【図 23】各動作点で測定した規格化インピーダンスを示す図。

【図 24】算出された拡散性能評価パラメータを例示する図。

【図 25】拡散の補正を施した規格化インピーダンスを示す図。

【図 26】燃料電池セル (アセンブリセル) の評価装置を示す図。図 26 (a) は、燃料電池セルの特性計測時の燃料電池の断面および計測時の接続方法を示す図、図 26 (b) は評価装置の構成を機能的に示すブロック図。

【図 27】計測データ例を示す図。図 27 (a) は、電圧 - 電流特性を示す図、図 27 (b) は規格化インピーダンス Z - 電流特性を示す図、図 27 (c) は規格化インピーダンス Z のコールコールプロットを示す図。

【図 28】計測評価装置の動作を示すフローチャート。

20

【図 29】発電状態が安定しない段階で得られる電流 - 電圧特性および規格化インピーダンスを例示する図。

【図 30】ターフェル勾配を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明の燃料電池評価装置の実施形態 (実施例 1 ~ 3) について説明する。

【実施例 1】

【0041】

図 1 は、実施例 1 の燃料電池評価装置としての燃料電池セルの測定システムを示すブロック図である。

30

【0042】

図 1 に示す燃料電池セル 100 は単セルであり、Pt/C 触媒が表面に修飾された電解質膜 101 を、ガス拡散層をそれぞれ有するアノード極 102 およびカソード 103 で挟み込んだ構造をとる。またアノード 102 の側には、アノード 102 から分割された分割電極 104 が設けられている。アノード 102 および分割電極 104 は互いに絶縁された状態にある。

【0043】

測定時には、アノード 102 に水素、カソード 103 に空気もしくは酸素を供給し発電状態とする。電気化学測定は 3 電極系で行い、カソード特性を評価する際は作用極をカソード 103、対極をアノード 102 とする。また、アノード極 102 およびカソード極 103 とは絶縁されたアノード側の別の分割電極 104 を参照極 (RHE) とする。図 1 に示すように、アノード 102、カソード 103 および分割電極 104 は、それぞれポテンシオスタット 1 に接続され、ポテンシオスタット 1 による計測結果はレコーダ 2 に転送される。

40

【0044】

図 1 に示すように、ポテンシオスタット 1 およびレコーダ 2 には、制御演算装置 3 が接続される。制御演算装置 3 はポテンシオスタット 1 の制御、レコーダ 2 からの上記計測結果の取得、および、取得された上記計測結果に基づく演算を実行する。

【0045】

燃料電池セル 100 のアノード極 102 には水素が、カソード極 103 には空気もしくは

50

は酸素が供給される。これらの供給ガスは図 1 に示すガス供給装置 4 を介して与えられる。ガス供給装置 4 は制御演算装置 3 に接続され、燃料電池セル 100 に供給されるガスのガス濃度、流量、温度等は、ガス供給装置 4 を介して制御演算装置 3 により制御される。

【0046】

図 1 に示すように、制御演算装置 3 は、ポテンシオスタット 1 を制御する負荷制御部 31 と、一定のガス供給量のもとで燃料電池セル 100 の電流値を変化させることによりターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得部 32 と、各電流値の電流に交流を重畳させることで取得される測定データ(電圧値・電流値)に基づいて燃料電池セル 100 のインピーダンスを取得するインピーダンス取得部 33 と、後述するターフェル領域の抽出を行うためのターフェル領域算出部 34 と、ガス供給装置 3 を制御するガス供給制御部 35 と、インピーダンス取得部 33 により取得されたインピーダンスに対して後述する規格化処理を施す規格化インピーダンス算出部 36 と、規格化インピーダンス算出部 36 における算出結果を提示する提示部 37 と、を備える。

10

【0047】

ポテンシオスタット 1 を用いた負荷の制御は、電圧規制・電流規制のどちらでもよい。電圧規制または電流規制は、負荷制御部 31 で指定の条件に従って制御され、レコーダ 2 で測定データ(電圧値・電流値)が記録される。ターフェルプロットはターフェルプロット取得 32 によって得られ、ガス濃度の制御はガス供給制御部 35 およびガス供給装置 4 により導入ガスに窒素を混合することで行われる。後述するターフェルプロットの直流抵抗補正およびシフトによる濃度補正はターフェル領域算出部 34 により行われる。燃料電池セル 100 のインピーダンスはインピーダンス取得部 33 によって得られる。直流抵抗および分布定数域の補正を含む一連の規格化処理(後述するステップ S102 ~ S105)は規格化インピーダンス算出部 36 において行われ、周波数特性値として提示手段 37 によりモニタなどに提示される。また、レコーダ 2 に、生データ(電圧値・電流値)のほか、ターフェル領域算出部 34 および規格化インピーダンス算出部 36 における算出結果を保存可能としてもよい。

20

【0048】

図 2 は、反応抵抗の抽出およびインピーダンスの規格化処理を示すフローチャートである。このフローチャートに示された手順に従って燃料電池セル 100 の反応抵抗を抽出し、規格化インピーダンスを求めることができる。

30

【0049】

まず、ステップ S101 において、ターフェル勾配が異なる b1、b2 領域のそれぞれについてインピーダンスを測定する。ここでは、b1、b2 領域を予め正しく抽出することが必要となるが、その手順については後述する。

【0050】

図 3 は、b1、b2 領域における測定に基づきインピーダンス取得部 33 により取得されたインピーダンスを示す図である。図 3 において、 Z_{i1} は電流 i_1 におけるインピーダンスを、 Z_{i2} は電流 i_2 におけるインピーダンスを、 Z_{i3} は電流 i_3 におけるインピーダンスを、 Z_{i4} は電流 i_4 におけるインピーダンスを、それぞれ示す。また、電流 i_1 および電流 i_2 は領域 b1 に、電流 i_3 および電流 i_4 は領域 b2 に、それぞれ対応し、 $i_1 < i_2 < i_3 < i_4$ である。

40

【0051】

ここでインピーダンスの実軸と交わる点をゼロクロスと定義する。この図 3 に示す例では、高周波側ゼロクロス値が 0 とはなっておらず、直流抵抗成分 (R_{DC}) が存在していることが分かる。この直流抵抗成分は反応抵抗とは直接関係しないので、ステップ S102 において、高周波でゼロクロスした値を直流抵抗値とし、その分を差し引いて原点補正を実施する。

【0052】

図 4 は、ステップ S102 において直流補正を施した後のインピーダンスを示す図である。図 4 において、高周波ゼロクロス値が原点となっていることが確認できる。

50

【 0 0 5 3 】

また、図 5 は、図 4 に示すインピーダンス（直流抵抗補正済）の Z' 特性、 Z'' 特性を示す図である。

【 0 0 5 4 】

次に、ステップ S 1 0 3 では、分布定数域の判別を行う。図 4 および図 5 から判るように、高周波側ではインピーダンスに直線領域が現れていることが分かる。一般的に多孔質電極ではこのような 45° の直線が高周波側で現れることが知られている（分布定数域）。分布定数域に関して成立する等式 eq.1、eq.2、eq.3 を以下に示す。

【 0 0 5 5 】

【 数 1 】

10

遷移周波数 f_t について
$$f_t = \frac{3}{2\pi R_{ion} C_{dl}} \quad \dots \text{eq.1}$$

インピーダンス Z' について
$$Z'_{high} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\frac{R_{ion}}{2C_{dl}}} \quad \dots \text{eq.2}$$

インピーダンス Z'' について
$$Z''_{high} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sqrt{\frac{R_{ion}}{2C_{dl}}} \quad \dots \text{eq.3}$$

ただし、

R_{ion} : 触媒層のプロトン移動抵抗

C_{dl} : 電気二重層容量

【 0 0 5 6 】

これらの等式から、分布定数域は反応抵抗 R_{ct} には依存していないことが分かる。したがって、分布定数域も除かなければ、後述する規格化によって精度良く反応を分離することができない。

【 0 0 5 7 】

図 5 には、ステップ S 1 0 3 において、分布定数域と判断する領域の例が示されている。図 5 の例では、触媒中のプロトン移動抵抗（ R_{ion} ）や電気二重層容量（ C_{dl} ）が反応過程で異なっている可能性も許容し、ゼロクロス周波数から「 $-f$ 特性が $45^\circ \pm 5^\circ$ の領域（グレー帯の部分）」かつ「同じ反応過程で動作点が異なるインピーダンス Z の比較において、低周波ゼロクロス値の差の 5% 以内」に該当する周波数までを分布定数域と判断している。ただし、触媒中のプロトン移動抵抗は異なる反応過程でも変化しないという思想や、直線は必ずしも 45° とは限らないなどの思想のもと、分布定数域の具体的な判断基準は適宜変更が可能である。

30

【 0 0 5 8 】

次に、ステップ S 1 0 4 において、分布定数域を除いたモデルフィッティング処理を行う。

【 0 0 5 9 】

40

図 6 は、ステップ S 1 0 4 におけるモデルフィッティング処理の方法を示す図である。ここでは、フィッティングソフトを用いて、分布定数域以外の周波数帯、すなわち反応抵抗の影響が表れている低周波の周波数帯でのみモデルフィッティングを行う。図 6 では、 Z_{i3} についてのみ例示しており、 Z_{i3} についての分布定数域の上限周波数を f_{i3} としている。ここで、分布特性（伝送線モデル）に起因している直流抵抗成分を総括して R_{pct} と定義する。等価回路モデルとして、 R_{pct} と反応インピーダンスモデル (Z_i) とを直列に接続した回路（図 6 中に記載）を使用する。反応インピーダンスモデル (Z_i) として、実際の反応過程を表現していると考えられるモデルを用いることが望ましく、モデルは適宜選択できる。ここでは、簡易的に $R//C$ の 2 次モデルを Z_i として用いてフィッティングを行った例を示す。このフィッティングにより R_{ct} と R_{pct} の値が求まり、反応抵抗を

50

反応円弧として簡易的に抽出することができる。

【0060】

図7は、分布定数域分を考慮し原点補正したインピーダンスを示す図である。図7では、図4に示すインピーダンスに対し、上記手順にて求めた R_{pore} 分を差し引き、原点を取り直している。

【0061】

ここで、ステップS102およびステップS104の処理は、いずれも直流抵抗分を取り除く処理であるため、ステップS104においてまとめて $(R_{pore} + R_{DC})$ として算出してもよい。

【0062】

次に、ステップS105では、直流抵抗分を取り除き反応抵抗のみを抽出したインピーダンスに対して規格化処理を施す。ここでは、原点補正したインピーダンス(図7)にインピーダンス測定動作点の電流値を乗じることでインピーダンスを規格化する。

【0063】

ここで、インピーダンスとインピーダンスを測定したときの測定電流値との関係を説明する。

【0064】

特に拡散の影響が現れない領域(濃度非依存領域)では電流 I と電圧 E の間にターフェルの式(等式eq.4)の関係がある。等式eq.4中、 b はターフェル勾配である。一方、インピーダンス測定では入力電流の交流変調に対する出力電圧の応答に線形関係を仮定して等式eq.5にてインピーダンスを算出する。

【0065】

【数2】

$$E = a + b \times \log I \quad \dots \text{eq.4}$$

$$Z = \frac{dE}{dI} \quad \dots \text{eq.5}$$

等式eq.4式より、濃度非依存領域においては等式eq.6の関係がある。

【0066】

【数3】

$$\frac{dE}{dI} = b \cdot \frac{1}{I} \quad \dots \text{eq.6}$$

したがって、濃度非依存領域では、インピーダンス Z に測定電流値 I を乗じた積 $I \cdot Z$ は一定の値となる。

【0067】

この関係は例えば文献「多孔質電極内の電流分布とインピーダンスの関係の解析 光島重徳、神谷信行、太田健一郎 Electrochemistry P.810 814、2006」に言及されている。この文献中では、周波数を変化させたときの $I \cdot Z$ 円弧のつづれ具合を、イオン抵抗/電子抵抗の比を考察することに利用することが記載されている。

【0068】

図8は、抽出された反応抵抗に対して規格化処理して得たインピーダンス特性(周波数特性)を示す図である。このようなインピーダンス特性は、提示部37により表示される。

【0069】

10

20

40

50

図 8 に示すように、規格化インピーダンスが精度良く反応過程（領域 b 1、b 2）ごとに分離できていることが確認できる。すなわち、 Z_{i1} と Z_{i2} に対応するプロット、および Z_{i3} と Z_{i4} に対応するプロットが、それぞれ、ほぼ同一曲線上に重なり合うことが判る。したがって、インピーダンス特性に基づいて領域 b 1、b 2 の反応過程にあるのが判定できるとともに、異なる電流値におけるインピーダンスを推定可能となる。また、この規格化インピーダンスの形・大きさなどから反応過程それぞれの特性について論じることが可能となる。また、燃料電池の性能を多面的に示すパラメータとして広く利用できる。

【0070】

図 9 は、伝送線モデルを示す図である。このモデルでは、多数の直流抵抗とインピーダンスとを組み合わせることで、プロトン移動抵抗 (R_{int}) および反応インピーダンスが表現される。

10

【0071】

上記実施形態では、ある周波数で分布定数域と集中定数域を区別し、集中定数域についてのみモデルフィッティングを施すことで簡易的に反応抵抗を抽出している。しかし、実際には分布定数域と集中定数域との境界領域に互いに影響し合っている遷移周波数帯が存在するため、明確に分布定数域と集中定数域を切り分けることはできない。これに対し、図 9 に示すような一般的な伝送線モデルを用いれば分布定数域・遷移領域・集中定数域のすべてを表現できるため、全周波数においてフィッティングが適用でき、分布定数域の判別プロセス（図 2 のステップ S 103）を踏むことなく、より正確に反応抵抗を抽出することが可能である。ただし、図 9 に示すモデルはパラメータ素子が多いため、的確な初期値を与えなければフィッティングの際、発散しやすいことに気をつけなければならない。

20

【0072】

このように、伝送線モデルを用いてフィッティングを行うことで、より正確に反応抵抗を抽出することができる。その結果、より精度よく反応抵抗を規格化することが可能となる。

【0073】

上記のように、ステップ S 101 において、インピーダンスを測定するに際しては、予め b 1、b 2 領域を正しく抽出することが必要となる。以下、b 1、b 2 領域を抽出する手順について説明する。

30

【0074】

b 1、b 2 領域の抽出に際し、ガス濃度の制御は、ガス供給制御部 35 からの指令に従ってガス供給装置 4 によって行われる。ガス濃度の制御については、圧力変化の影響を避けるため、カソード極 103 に導入されるガスの総流量を固定し、酸素と窒素の流量割合を変化させることで調節される。このとき、供給酸素不足による拡散性能低下の影響を避けるため、測定時の酸素濃度（例えば、後述する酸素濃度 C1、C2）において利用率が十分低くなるように、あらかじめカソード極 103 に導入されるガス総流量が決められている。すなわち、濃度を低く制御した際でも酸素の絶対量としては十分供給されている状態が確保される。補正・勾配導出などの演算処理は制御演算装置 3 において行われる。

【0075】

40

図 10 は、制御演算装置 3 の動作手順を示すフローチャートである。

【0076】

図 10 のステップ S 1～ステップ S 4 は、ターフェルプロットの取得および膜抵抗値の測定、取得のための処理を示している。

【0077】

図 10 のステップ S 1 では、カソード極 103 に導入されるガスの酸素濃度を酸素濃度 C1 に制御し、燃料電池セル 100 に直流電流負荷 (I_{DC}) を与え、そのときのセル電圧値（ターフェルプロット）を取得、保存する。

【0078】

次に、ステップ S 2 では、直流電流負荷はそのまま、交流負荷をさらに重畳させるこ

50

とで、当該直流動作点におけるインピーダンスの測定を実施し、測定結果を保存する。

【0079】

図11は、交流の周波数を変化させながら燃料電池のインピーダンスを測定した場合の周波数特性を例示する図である。図11に示すように、一般的に燃料電池セルのインピーダンスは高周波側で抵抗値が低下しゼロクロスするが、実験的にこのゼロクロスする周波数はおよそ1kHzであることが判明している。このため、ステップS2におけるインピーダンス測定は、例えば1kHzの交流のみで実施するものとし、このときの実数値をその電流負荷における膜抵抗 ($R_{f,ln}$) と定義する。これにより、膜抵抗の測定時間を短縮できる。ただし、交流の周波数を変化させながらインピーダンス測定を行い、膜抵抗を正確に算出してよい。

【0080】

次に、ステップS3では、現在の直流電流負荷 (I_k^{DC}) におけるセル電圧が0.6V vs.RHEに到達したか否か判断し、判断が肯定されれば処理を終了し、判断が否定されればステップS1へ戻る。

【0081】

ステップS4では、直流電流負荷 (I_k^{DC}) を所定値 (I) だけ増加させ、ステップS1へ戻る。このとき、

$$I_{k+1}^{DC} - I_k^{DC} = I > 0$$

とする。

【0082】

ここで、 I は電流ステップ (直流電流の増加幅) を意味し、1mA以下のできるだけ小さいステップを適用することが望ましい。

【0083】

このように、ステップS1～ステップS4の処理では、それぞれの電流負荷において、ターフェルプロットの取得と、膜抵抗値の測定、保存とをセル電圧が0.6V vs.RHEとなるまで複数回繰り返す。ここでカットオフ電圧を0.6Vとしているのは、2つ目のターフェル勾配 (勾配b2) がおよそ0.8V以下のカットオフ電圧で観測されるためである。ただし、このカットオフ電圧は状況に応じて燃料電池セル100が劣化しない範囲で下げることが可能である。

【0084】

次に、ステップS1～ステップS4の処理を酸素濃度C2 ($C1 > C2$) の条件下において、同様に実施する。

【0085】

図10のステップS11～ステップS13は、ターフェル勾配の算出手順を示している。

【0086】

図10のステップS11では、(1)式に従い、ステップS2で得られた膜抵抗値からそれぞれの電流負荷における抵抗過電圧 ($\eta_{f,ln}$) を算出する。

$$\eta_{f,ln} = I_k^{DC} \times R_{f,ln} \quad \dots (1) \text{式}$$

【0087】

さらに、ステップS11では、酸素濃度 ($C1$, $C2$) のそれぞれについて、ステップS2で得られた抵抗過電圧を、ステップS1で得られたターフェルプロットから差し引くことで、補正後のターフェルプロットを算出する。

【0088】

次に、ステップS12では、ステップS11で得られた補正後のターフェルプロットを用いて、移動係数 δ を求める。この処理の一例について以下に述べる。

【0089】

図12は、互いに異なる酸素濃度 ($C1$, $C2$) でのターフェルプロットを用いて、移動係数 δ を求める手法を示す図である。一般的に拡散の影響がないとき (バルク濃度 = 電極表面濃度のとき)、(2)式および(3)式に示すように、ガス濃度に応じて平衡電位や

10

20

30

40

50

交換電流が変化することが知られている。

【 0 0 9 0 】

【 数 4 】

$$\Delta(E) = \frac{2.3RT}{nF} \text{Log} \frac{C1}{C2} \quad \dots(2)\text{式}$$

$$\Delta(\text{Log} I) = \alpha_c \text{Log} \frac{C1}{C2} \quad \dots(3)\text{式}$$

ただし、

R : 気体定数

T : 温度

n : 反応電子数

F : ファラデー定数

α_c : 移動係数 ($\alpha_c = 1 - \alpha_a$)

【 0 0 9 1 】

しかし、ガス濃度によって反応のメカニズム（酸素還元反応）が変わるわけではないので、酸素濃度（ $C1$ 、 $C2$ ）によってターフェル勾配は変化しない。（2）式、（3）式より、ガス濃度に起因するターフェルプロットのシフト（変化の傾き）は（4）式のように計算される。

20

【 0 0 9 2 】

【 数 5 】

$$\frac{\Delta(E)}{\Delta(\text{Log} I)} = \frac{2.3RT}{\alpha_c nF} \quad \dots(4)\text{式}$$

【 0 0 9 3 】

そこで、酸素濃度 $C2$ の場合の補正後ターフェルプロットに対し、（4）式を用いて傾き補正を施し、酸素濃度 $C1$ の場合の補正後ターフェルプロットに揃える（図12）。ここで α_c は移動係数であり、一般的に計算上は0.5を用いる場合が多い。しかし、反応や実験条件により異なる場合が多いので、（3）式を用いて最も両者のプロットが揃うような α_c を最適化して決定する必要がある。この場合、酸素濃度 $C1$ 、 $C2$ 以外の濃度（酸素濃度 $C3$ 、 $C4$ ）で得られた補正後ターフェルプロットも使用して、 α_c のフィッティング精度を高めるようにしてもよい。

30

【 0 0 9 4 】

次に、ステップS13では、ターフェル勾配 $b1$ 、 $b2$ を算出する。この処理の手順については種々の変形が考えられるが、その一例について以下に述べる。

【 0 0 9 5 】

図13は濃度非依存領域の決定手法の原理を示す図である。

40

【 0 0 9 6 】

ここで仮に、拡散の影響がなく、活性化のみを観測しているとすれば、酸素濃度 $C1$ 、 $C2$ でのプロットは移動係数 α_c による移動のみで一致し、また、プロットの全域において良い直線性を示すはずである。しかし、現実には拡散の影響は必ず出てしまい直線性は崩れる。そこで意図的に導入ガス濃度を変化させることにより、ガス拡散係数を変化させつつステップS1～ステップS4を実行してそれぞれのガス拡散係数での補正後ターフェルプロットを取得し、ガス拡散係数の変化に依らずプロットが一致する領域では拡散の影響を受けていないと判断することができる。この手法により決定された拡散の影響がない領域において直線近似を実施し、活性化過電圧に起因する2つのターフェル勾配 $b1$ 、 $b2$ を

50

適切に求めることができる。

【 0 0 9 7 】

例えば、図 1 3 の例では、特定の電流値を閾値として、電流 I の小さな領域ではプロットはよく一致しているのに対し、電流 I の大きな領域ではプロットが乖離する。したがって、前者の領域においては図 1 3 のプロットがターフェル勾配 b_1 、 b_2 を直接的に示していると判断できる。この場合には、上記のようにこの領域において直線近似を実施すればよい。

【 0 0 9 8 】

しかし、劣化による拡散性能が低下した場合や、ガス濃度が低すぎるなどの要因により拡散の影響が早く現れ、2 つ目のターフェル勾配 b_2 が観測できない場合、もしくは一致したターフェル勾配 b_2 の領域が小さく線形近似の相関が低い場合には、直線近似によりターフェル勾配 b_2 を求めることには無理がある。しかし、この場合には拡散の影響を考慮したターフェル補正式を用いることができる。

【 0 0 9 9 】

図 1 4 は、比較的電流の小さな領域から、拡散の影響がターフェルプロットに現れている例を示す図である。ここで、拡散の影響が早く現れているということは、図 1 4 にも示されるように、限界拡散電流 (I_L) も比較的小さい電流負荷で観測が可能である。拡散の影響を考慮したターフェル補正式は (5) 式で表され、右辺第 1 項は活性化過電圧 (η_a) を、右辺第 2 項は濃度過電圧 (η_c) を、それぞれ表している。

【 0 1 0 0 】

【 数 6 】

$$\eta_n = b_2 \cdot \text{Log} \left(\frac{I_n}{i_0} \right) + b_2 \cdot \text{Log} \left(\frac{I_L}{I_L - I_n} \right) \quad \dots(5) \text{式}$$

$$\eta_n = b_2 \cdot \text{Log} \left(\frac{I_L}{i_0} \right) + b_2 \cdot \text{Log} \left(\frac{I_n}{I_L - I_n} \right) \quad \dots(6) \text{式}$$

ただし、 i_0 は交換電流である。

【 0 1 0 1 】

そこで、(5) 式を (6) 式のように変形し、ターフェルプロットの x 軸を $\text{Log} (I_n / (I_L - I_n))$ にとり直したものが図 1 5 に示すプロットである。このように、図 1 4 のプロットを図 1 5 のプロットへと変換することにより、拡散の影響を考慮した上でターフェル勾配をグラフ上で表現することができる。この補正により、直線近似の相関を高めることが可能となり、精度よくターフェル勾配 b_2 が求められる。

【 0 1 0 2 】

このように、ステップ S 1 0 ~ ステップ S 1 3 の手順では、ガス濃度に起因するターフェルプロットのシフトを行い、また、理論式から傾き補正を施してプロットを揃え、プロットが一致した部分から濃度に影響されない領域を抽出している。このため、その領域において直線近似を行うことで適切なターフェル勾配を求めることができるとともに、各領域 b_1 、 b_2 の範囲を正確に抽出することができる。

【 0 1 0 3 】

以上のように、本発明の燃料電池評価装置によれば、反応抵抗 (R_{ct}) に起因しないインピーダンスを除去し、反応インピーダンスのみを抽出するプロセスを踏んだ上で規格化処理を施すことで、精度良く反応過程ごとに規格化インピーダンスを分離することが可能となる。

【 0 1 0 4 】

また、電流値に対して敏感に変化する反応インピーダンスを上記規格化処理によって領

10

20

40

50

域 b 1、b 2 に対して、それぞれ精度良く 1 つにまとめて表現することができるので、測定動作点の変化の影響を受けずに 1 つの特性値として詳細な評価を行うことができる。

【0105】

さらに、燃料電池の評価のみならず、溶液系で多孔質電極を用いた場合など、酸素還元反応以外の電極反応においても、ターフェル式に従う反応抵抗を反応過程ごとに分離して周波数情報を持つ特性値（反応インピーダンス）として表現し、評価することができる。

【0106】

上記実施例では、提示部 37 により示される特性として、コールコールプロットを用いる例を示したが、特性を示す方法は任意である。また、コールコールプロット中に、対応する測定周波数を示すようにしてもよい。また、コールコールプロットが描かれる平面に直行する周波数軸を設け、3次元座標上でのプロットとすることにより、測定周波数、実数成分、虚数成分の3つの値を読み取れるようにしてもよい。

【0107】

本発明の適用範囲は上記実施例に限定されることはない。本発明は、インピーダンスの周波数特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置等に対し、広く適用することができる。

【実施例 2】

【0108】

図 16 は、実施例 2 の燃料電池評価装置としての燃料電池セルの測定システムを示すブロック図である。なお、図 16 において、図 1 と同一要素には同一符号を付している。

【0109】

図 16 に示す燃料電池セル 100 は単セルであり、Pt/C 触媒が表面に修飾された電解質膜 101 を、ガス拡散層をそれぞれ有するアノード極 102 およびカソード 103 で挟み込んだ構造をとる。またアノード 102 の側には、アノード 102 から分割された分割電極 104 が設けられている。アノード 102 および分割電極 104 は互いに絶縁された状態にある。

【0110】

測定時には、アノード 102 に水素、カソード 103 に空気もしくは酸素を供給し発電状態とする。電気化学測定は 3 電極系で行い、カソード特性を評価する際は作用極をカソード 103、対極をアノード 102 とする。また、アノード極 102 およびカソード極 103 とは絶縁されたアノード側の別の分割電極 104 を参照極 (RHE) とする。図 16 に示すように、アノード 102、カソード 103 および分割電極 104 は、それぞれポテンシオスタット 1 に接続され、ポテンシオスタット 1 による計測結果はレコーダ 2 に転送される。

【0111】

図 16 に示すように、ポテンシオスタット 1 およびレコーダ 2 には、制御演算装置 3A が接続される。制御演算装置 30 はポテンシオスタット 1 の制御、レコーダ 2 からの上記計測結果の取得、および、取得された上記計測結果に基づく演算を実行する。

【0112】

燃料電池セル 100 のアノード極 102 には水素が、カソード極 103 には空気もしくは酸素が供給される。これらの供給ガスはガス供給装置（不図示）を介して与えられる。ガス供給装置は制御演算装置 30 に接続され、燃料電池セル 100 に供給されるガスのガス濃度、流量、温度等は、ガス供給装置を介して制御演算装置 3A により制御される。

【0113】

図 16 に示すように、制御演算装置 30 は、ポテンシオスタット 1 を制御する負荷制御部 131 と、一定のガス供給量のもとで燃料電池セル 100 の電流値を変化させることによりターフェルプロットを取得するターフェルプロット取得部 132 と、各電流値の電流に交流を重畳させることで取得される測定データ（電圧値・電流値）に基づいて燃料電池セル 100 のインピーダンスを取得するインピーダンス取得部 133 と、後述する拡散領域の抽出を行うための拡散領域算出部 134 と、インピーダンス取得部 133 により取得さ

れたインピーダンスに基づいて後述する拡散評価パラメータを算出する拡散評価パラメータ算出部 135 と、後述する規格化インピーダンスを算出するための規格化インピーダンス算出部 136 と、各部における算出結果を提示するための提示部 137 と、を備える。

【0114】

ポテンシオスタット 1 を用いた負荷の制御は、電圧規制・電流規制のどちらでもよい。電圧規制または電流規制は、負荷制御部 131 で指定の条件に従って制御され、レコーダ 2 で測定データ(電圧値・電流値)が記録される。ターフェルプロットはターフェルプロット取得 132 によって得られ、拡散領域の算出は拡散領域算出部 134 により行われる。インピーダンスはインピーダンス取得部 133 によって得られる。拡散評価パラメータの算出は拡散評価パラメータ算出部 135 において行われ、拡散項の補正を施した規格化インピーダンスの算出は規格化インピーダンス算出部 136 において行われる。拡散領域算出部 134、拡散評価パラメータ算出部 135 および規格化インピーダンス算出部 136 における算出結果は、提示部 137 によりモニタなどに提示される。また、レコーダ 2 に、生データ(電圧値・電流値)のほか、拡散領域算出部 134、評価パラメータ算出部 135 および規格化インピーダンス算出部 136 における算出結果等を保存してもよい。

10

【0115】

図 17 は、測定システムの動作を示すフローチャート、図 18 ~ 図 25 は、提示部 37 による表示例を示す図である。

【0116】

図 17 のステップ S201 では、電圧掃引もしくは電流掃引により I-V 特性を測定し、電流の対数と電圧との関係を表現するターフェルプロットを取得する。この処理は、ターフェルプロット取得部 32 の機能に相当する。

20

【0117】

図 18 は、拡散領域まで測定したターフェルプロットを示す図である。

【0118】

図 18 に示すように、酸素還元反応には一般的に 2 つのターフェル勾配(b1、b2)が存在することが知られている。拡散領域では直線領域は存在せず、電流が大きくなるにつれ、勾配も変化する。

【0119】

ここで、反応物の拡散を考慮した電極反応式について述べる。分極が十分大きく、逆反応の電流が無視できる場合、電流 i および過電圧 η は、等式 eq.11 および eq.12 のように表すことができる。

30

【0120】

【数 7】

$$i = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \exp \left(- \frac{cnF}{RT} \eta \right) \quad \cdots \text{eq.11}$$

$$\begin{aligned} \eta &= - \frac{2.3RT}{cnF} \log \frac{i_L}{i_0} - \frac{2.3RT}{cnF} \log \left(\frac{i}{i_L - i} \right) \\ &= k - \frac{2.3RT}{cnF} \log \left(\frac{i}{i_L - i} \right) \quad (k = \text{const}) \quad \cdots \text{eq.12} \end{aligned}$$

【0121】

さらに、等式 eq.12 を次のように変形し、等式 eq.13 を得る。

【0122】

【数 8】

$$\begin{aligned}
 i \frac{d\eta}{di} = iZ &= -i \cdot \frac{2.3RT}{\alpha nF} \left\{ \frac{i_L - i}{i} \cdot \frac{d}{di} \left(\frac{i}{i_L - i} \right) \right\} \\
 &= -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \frac{i_L}{i_L - i} \\
 &\approx -\left[\frac{2.3RT}{\alpha nF} + \frac{2.3RT}{\alpha nF i_L} \cdot i \right] \quad (i_L \text{が充分大きいとき}) \quad \cdots \text{eq.13}
 \end{aligned}$$

【0123】

10

上記のように、等式eq.13の左辺はインピーダンス($d\eta/di$)に電流値 i を乗じたものとなっており、ターフェル勾配に相当する値である。インピーダンスに電流値を乗じる操作を本明細書では規格化处理と呼ぶ。

【0124】

限界拡散電流 i_L が測定電流 i よりも十分大きい時、等式eq.13のように近似することができる。この式から拡散の影響がでている領域では反応のターフェル勾配($2.3RT/\alpha nF$)に拡散起因の電流に比例する項が加わっていることが分かる。

【0125】

ここで、インピーダンスとインピーダンスを測定したときの測定電流値との関係を説明する。

20

【0126】

特に拡散の影響が現れない領域（濃度非依存領域）では電流 I と電圧 E の間にターフェルの(11)式の関係がある。(11)式中、 b はターフェル勾配である。一方、インピーダンス測定では入力電流の交流変調に対する出力電圧の応答に線形関係を仮定して(12)式にてインピーダンスを算出する。

【0127】

【数 9】

$$E = a + b \times \log I \quad \cdots (11) \text{式}$$

$$Z = \frac{dE}{dI} \quad \cdots (12) \text{式}$$

【0128】

(11)式より、濃度非依存領域においては(13)式の関係がある。

【0129】

【数 10】

$$\frac{dE}{dI} = b \cdot \frac{1}{I} \quad \cdots (13) \text{式}$$

【0130】

したがって、濃度非依存領域では、インピーダンス Z に測定電流値 I を乗じた積 $I \cdot Z$ は一定の値となる。

【0131】

この関係は例えば文献「多孔質電極内の電流分布とインピーダンスの関係の解析 光島重徳、神谷信行、太田健一郎 Electrochemistry P.810 814、2006」に言及されている。この文献中では、周波数を変化させたときの $I \cdot Z$ 円弧のつづれ具合を、イオン抵抗/電子抵抗の比を考察することに利用することが記載されている。

50

【 0 1 3 2 】

次に、ステップ S 2 0 2 では、拡散領域の抽出を行う。この処理は、拡散領域算出部 3 4 の機能に相当する。

【 0 1 3 3 】

ここでは、まず、図 1 8 に示すターフェルプロットを各測定点で微分した値（ターフェルプロットの傾き）を算出する。

【 0 1 3 4 】

図 1 9 (a) は、図 1 8 に示すターフェルプロットを各測定点で微分し、その結果の絶対値をターフェル勾配と定義して(電流 - ターフェル勾配)特性として表したグラフを示している。ターフェルプロット上の直線領域は、ここではプラトー領域として表され、 b_1 、 b_2 の領域を示す2つのプラトーが確認できる。また、等式eq.13に示されるように、拡散の影響がでていない領域（ b_2 を越える領域）では電流に比例する項がターフェル勾配に加算され、比例領域を形成する。ただし、等式eq.13は限界電流 i_L が測定電流 i よりも十分大きい時に成立する近似式であるので、反応物質(酸素)の濃度が高く、利用率が小さいほどこの比例領域は広くなる。

10

【 0 1 3 5 】

図 1 9 (b) は、図 1 9 (a) のグラフと同一の特性を（電流の対数 - ターフェル勾配）特性として表現したものを示す。図 1 9 では測定電流値がリニア軸表示のため、電流が小さい領域で現れる b_1 領域が、グラフ上で見えない場合がある。この場合、図 2 0 のように測定電流値を対数軸表記することで b_1 領域を判断し易くなり、例えば的確にインピーダンスの測定動作点を定めることが可能となる。

20

【 0 1 3 6 】

図 2 0 は、 b_2 の領域から拡散の影響がでていない場合の（電流 - ターフェル特性）を示す図である。図 2 0 に示す比例領域を探すことで拡散項を求めることができる。ここで、拡散の影響が出始めている電流を i_{c0} と定義する。図 2 0 において、比例領域における拡散項に相当する部分を網掛けで示している。後述の図 2 1 においても同様である。

【 0 1 3 7 】

図 2 0 に示すように、ターフェル勾配は電流 i_{c0} を境界として、 b_2 の領域に相当するターフェル勾配に、電流に比例する拡散項が付加された値をとる。

【 0 1 3 8 】

図 2 1 は、 b_1 の領域から拡散の影響がでていない場合の（電流 - ターフェル特性）を示す図である。この場合にも、網掛けで示される比例領域を探すことで拡散項を求めることができる。図 2 1 に示すように、ターフェル勾配は電流 i_{c0} を境界として、 b_1 の領域に相当するターフェル勾配および b_2 の領域に相当するターフェル勾配に、それぞれ電流に比例する拡散項が付加された値をとる。拡散項により生ずる直線の傾きは、すべての領域で一定である。

30

【 0 1 3 9 】

図 2 2 は、拡散補正を施した（電流 - ターフェル勾配）特性を示す図である。拡散補正により、図 2 0 および図 2 1 の拡散項（網掛けで示す部分）が除去され、 b_1 および b_2 の領域を示すプラトーのみが現れる。なお、拡散補正は後述するステップ S 2 0 5 における処理に相当する。

40

【 0 1 4 0 】

次に、ステップ S 2 0 3 では、インピーダンス測定および測定されたインピーダンスに対する規格化処理を行う。この処理は、規格化インピーダンス算出部 1 3 6 の機能に相当する。

【 0 1 4 1 】

図 2 3 は、 $i_1 \sim i_7$ の各動作点で測定した規格化インピーダンス $Z_{i_1} \sim Z_{i_7}$ を示す図である。図 1 9 ~ 図 2 2 には、個々の規格化インピーダンス $Z_{i_1} \sim Z_{i_7}$ を測定した動作点が矢印 () により表されている。図 1 9 および図 2 0 では、規格化インピーダンス $Z_{i_1} \sim Z_{i_2}$ が b_1 領域に、規格化インピーダンス $Z_{i_3} \sim Z_{i_4}$ が b_2 領域に、

50

規格化インピーダンス $Z_{i5} \sim Z_{i7}$ が領域 b_2 および拡散領域に、それぞれ対応している。また、図 21 では、規格化インピーダンス Z_{i1} が b_1 の領域に、規格化インピーダンス Z_{i2} が b_1 領域および拡散領域に、規格化インピーダンス $Z_{i3} \sim Z_{i7}$ が b_2 領域および拡散領域に、それぞれ対応している。

【0142】

なお、図 23 は、拡散が b_2 領域の途中から現れる場合（図 19 ~ 図 20 に相当）について示している。

【0143】

図 23 に示すように、 b_1 の領域に属するインピーダンスおよび b_2 の領域に属するインピーダンスは、規格化によってそれぞれ共通の曲線群にまとめられ、拡散の影響が加わると動作点電流が大きくなるにつれ規格化インピーダンスも大きくなっていることがわかる。すなわち、拡散の影響により、 b_2 の領域の曲線群から離れた位置に曲線が移動する。

【0144】

次に、ステップ S204 では、拡散性能評価パラメータ ($C_{(n)}$) を算出する。この処理は、拡散評価パラメータ算出部 135 の機能に相当する。

【0145】

ここで、拡散性能評価パラメータ ($C_{(n)}$) の算出方法について述べる。等式 eq.14 に規格化インピーダンスにおける評価パラメータの算出式を示す。

【0146】

【数 11】

$$C_{(n)} = \frac{(iZ_{(f)})_{c,n} - (iZ_{(f)})_{c,m}}{i_n - i_m} \quad (\text{ただし、n, mは拡散領域の動作点}(i_n > i_m)) \quad \dots \text{eq.14}$$

【0147】

この式は、拡散領域にある 2 点の規格化インピーダンス ($iZ_{(n)}$) の差を、そのそれぞれの動作点電流値の差で除している。したがって図 20 あるいは図 21 に示す比例領域における直線の傾きを求めていることに相当する。すなわち電流に依存しない評価パラメータ値として抽出することができる。

【0148】

図 24 は、算出された拡散性能評価パラメータを例示する図である。このように拡散のみに起因する周波数情報を持った評価パラメータを求めることで、拡散性能についてより広い視点から議論することが可能となる。また、拡散性能評価パラメータを用いることで、実際に測定していない動作点におけるインピーダンスを推定することもできる。このような処理は推定手段の機能に相当する。

【0149】

次に、ステップ S205 では、拡散性能評価パラメータを用いて拡散項の補正を行う。この処理は、規格化インピーダンス算出部 136 の機能に相当する。

等式 eq.15 は、拡散性能評価パラメータを用いた拡散項の補正方法を示す補正式である。

【0150】

【数 12】

$$(iZ_{(f)})_{c,x}' = (iZ_{(f)})_{c,x} - C_{(n)} \cdot (i_x - i_{c,0}) \quad (\text{ただし、xは拡散領域における任意の動作点}) \quad \dots \text{eq.15}$$

【0151】

この式は評価パラメータ ($C_{(n)}$) に測定動作点の電流値 (i_x) と、拡散影響が始まる電流値 ($i_{c,0}$) の差を乗じたものを、元の規格化インピーダンス ($(iZ_{(f)})_{c,x}$) から差し引く補正を行うものである。

【0152】

すなわち拡散領域の任意の動作点の拡散項を求めて差し引くことで、元の規格化インピーダンスを補正している。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 3 】

図 2 5 は、拡散の補正を施した規格化インピーダンスを示す図である。図 2 3 と比較すれば明らかなように、上記手法によって拡散項の影響が排除され、拡散領域での測定結果を示す曲線群が b 2 の領域の規格化インピーダンスを示す位置に移動することがわかる。これにより、拡散性能が悪く b 2 領域が狭い場合や b 2 領域が見えない場合においても、的確に b 2 領域の規格化インピーダンスを算出し評価を行うことができる。

【 0 1 5 4 】

また、等式 eq.14 の $C_{(f)}$ と等式 eq.13 の右辺第 2 項の $-i$ の係数とは等価（直線領域の傾きに相当）であるため eq.16 と表され、eq.16 を変形して等式 eq.17 を得ることで、限界拡散電流（ i_L ）についても周波数情報を持った特性値（ $i_{L(f)}$ ）として推測することができる。

10

【 0 1 5 5 】

【 数 1 3 】

$$C_{(f)} = \frac{2.3RT}{cnF} \cdot \frac{1}{i_L} \quad \cdots \text{eq.16}$$

$$i_{L(f)} = \frac{2.3RT}{cnF} \cdot \frac{1}{C_{(f)}} \quad \cdots \text{eq.17}$$

【 0 1 5 6 】

以上のように、本実施例の燃料電池評価装置によれば、ターフェルプロットの微分値（ターフェル勾配）を、（電流 - ターフェル勾配）特性として表現し、プラトーおよび電流比例領域を探することで、b 1 領域、b 2 領域、および拡散領域を簡便に分離することができるほか、拡散影響開始電流についても求めることができる。

20

【 0 1 5 7 】

また、電流に依存しない周波数情報を持った拡散性能評価パラメータを算出することで、従来評価が困難であった拡散性能の広い視点からの議論が可能となった。また、限界拡散電流を、周波数情報をもった特性値として推測できることから、最適運転制御時の新たな情報として活用できる可能性がある。

【 0 1 5 8 】

さらに、拡散性能評価パラメータを用いて規格化インピーダンスの拡散補正ができることから、拡散性能が悪く b 2 領域が小さい、もしくは b 2 領域が見えない電極反応においても、反応過程（領域）ごとに規格化インピーダンスを分離することができる。

30

【 0 1 5 9 】

さらにまた、ターフェル式に従う反応と拡散の影響とが混合する電極反応において、拡散性能評価パラメータの算出および規格化インピーダンスの拡散補正ができるため、燃料電池の評価のみならず溶液系などの酸素還元反応以外の電極反応においても広く応用できる。

【 0 1 6 0 】

本発明の適用範囲は上記実施例に限定されることはない。本発明は、電気化学特性に基づいて燃料電池の特性を評価する燃料電池評価装置等に対し、広く適用することができる。

40

【 実施例 3 】

【 0 1 6 1 】

図 2 6 は、燃料電池セル（アセンブリセル）の評価装置を示す図であり、図 2 6（a）は、燃料電池セルの特性計測時の燃料電池の断面および計測時の接続方法を示す図、図 2 6（b）は計測評価装置の構成を機能的に示すブロック図である。

【 0 1 6 2 】

図 2 6（a）に示すように、燃料電池セル 200 は、Pt/C 触媒が表面に修飾された電解質膜 201 と、電解質膜 201 と電氣的に絶縁されたカソード電極 202 と、カソード電極 202 と同様に電解質膜 201 と電氣的に絶縁され、電解質膜 201 を挟んでカソ

50

ード電極 202 と対向するアノード電極 203 とを備える。

【0163】

カソード電極 202 は、電解質膜 201 の側から外側に向けて順次、触媒層、拡散層、およびセパレータ（不図示）を積層して構成される。同様に、アノード電極 203 は、電解質膜 1 の側から外側に向けて順次、触媒層、拡散層、およびセパレータ（不図示）を積層して構成される。カソード電極 202 およびアノード電極 203 を構成する上記セパレータには、それぞれ燃料ガスを供給するガス流路が形成されている。

【0164】

また、燃料電池セル 200 の負荷回路には、カソード電極 202 とアノード電極 203 の間の電圧（燃料電池電圧 V_{fc} ）を計測する電圧計測モジュール 501 と、電子負荷装置 40 に流れる電流（負荷電流）を計測する電流計測モジュール 502 とが接続される。電圧計測モジュール 501 および電流計測モジュール 502 による計測結果は、計測評価装置 50 に与えられる。

10

【0165】

図 26 (a) および図 26 (b) に示すように、計測評価装置 50 は、カソード電極 202 とアノード電極 203 の間に接続された電子負荷装置 40 の電流値を制御する負荷制御部 51 と、電流値を変化させながら燃料電池セル 200 のインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段 52 と、インピーダンス取得手段 52 により得られたインピーダンス z' [ohm] と、インピーダンスを取得した際の電流密度 (i [A / cm²]) の積である規格化インピーダンス Z (i [A / cm²] × z' [ohm]) を算出する算出手段 53 と、算出手段 53 により算出された規格化インピーダンス Z の値を、インピーダンスを取得した際の電流密度の対数 ($\log i$) に対するグラフで提示するモニタ等の提示手段 54 と、インピーダンス z' を取得するに際して燃料電池セル 200 に供給される燃料ガスを制御するガス供給制御部 55 と、により構成される。

20

【0166】

次に、規格化インピーダンス計測の手順について説明する。

【0167】

計測評価装置 50 の負荷制御部 51 は、電子負荷装置 40 に対して、インピーダンス計測を行う周波数、直流電流値、重畳交流電流振幅を設定し、電池への電流負荷を制御する。交流成分が重畳された電流負荷に対して、燃料電池電圧 V_{fc} の波形を電圧モジュール 501 で計測し、インピーダンス取得手段 52 において、交流電流負荷に対する電圧（燃料電池電圧 V_{fc} ）の交流成分のゲインおよび位相（フェーズ）に基づき、インピーダンス z' [ohm] を求める。

30

【0168】

そして、算出手段 53 は、求めたインピーダンス z' [ohm] に対し、インピーダンスを取得した電流密度 (i [A / cm²]) を積算し、規格化インピーダンス Z (i [A / cm²] × z' [ohm]) を算出（計測）する。

【0169】

図 27 (a) は、燃料電池セル 10 の電圧 - 電流特性を例示する図、図 27 (b) は、燃料電池セル 200 の規格化インピーダンス Z - 電流特性を例示する図である。ここで、電流を示す横軸は電流密度の対数 ($\log i$) とされている。計測評価装置 50 は、負荷制御部 51 により負荷電流値を徐々に増加させながら、個々の電流値におけるインピーダンスを計測して、規格化インピーダンス Z を算出する。このとき、燃料電池セル 200 は、時間の経過と共に安定発電状態となる。

40

【0170】

燃料電池セル 200 が安定発電状態になると、拡散の影響が現れない領域（濃度非依存領域）である第 1 ターフェル領域 61 および第 2 ターフェル領域 62 と、拡散の影響が現れる拡散領域（濃度依存領域）63 と、が確認できる。図 27 (b) に示すように、規格化インピーダンス Z - 電流特性を示すグラフでは、第 1 ターフェル領域 61 および第 2 ターフェル領域 62 が、それぞれ一定の値の規格化インピーダンス Z_1 および Z_2 をとる領

50

域として認識でき、視覚的にも容易に確認することができる。

【 0 1 7 1 】

図 2 7 (b) に示す例では、第 1 ターフェル領域 6 1 では規格化インピーダンス Z_1 が確認でき、第 2 ターフェル領域 6 2 では規格化インピーダンス Z_2 が確認できる。つまり、規格化インピーダンス Z - 電流特性において、規格化インピーダンス Z_1 と規格化インピーダンス Z_2 が確認できれば、燃料電池セル 2 0 0 が安定発電状態となったと判断することができ、再現性のある燃料電池の特性計測（ここでは、図 2 7 (a) に示す電圧 - 電流特性）ができたことを知ることができる。

【 0 1 7 2 】

図 2 7 (c) は、第 1 ターフェル領域 6 1 および第 2 ターフェル領域 6 2 における規格化インピーダンス Z のコールコールプロットを示す図である。図 2 7 (c) に示すコールコールプロット 7 1 は、第 1 ターフェル領域 6 1 におけるコールコールプロットであり、図 2 7 (c) に示すコールコールプロット 7 2 は、第 1 ターフェル領域 6 2 におけるコールコールプロットである。コールコールプロット 7 1 における実数軸の切片座標およびコールコールプロット 7 2 における実数軸の切片座標が、それぞれ規格化インピーダンス Z_1 および Z_2 に相当する。また、インピーダンスの規格化により、コールコールプロットに現れる反応円弧は第 1 ターフェル領域 6 1 および第 2 ターフェル領域でそれぞれ一定形状をとる。なお、第 1 ターフェル領域 6 1 と第 2 ターフェル領域 6 2 との間の遷移領域では、図 2 7 (c) におけるコールコールプロット 7 4 として示すように、反応円弧の形状も両者の中間的な形状となる。

【 0 1 7 3 】

このようなコールコールプロットは、インピーダンス取得手段 5 2 を介して得られた広い範囲の周波数における計測値に基づいて算出手段 5 3 において算出される。しかし、本実施例においては、インピーダンス計測の手順を簡素化することもでき、規格化インピーダンス Z_1 および Z_2 をとる領域が判定できる範囲で、測定周波数を限定してもよい。例えば、既定の単数あるいは複数の周波数でのみ、インピーダンス測定を行ってもよい。

【 0 1 7 4 】

図 2 8 は、計測評価装置 5 0 の動作を示すフローチャートである。

【 0 1 7 5 】

計測評価装置 5 0 は、負荷電流値を増加させて燃料電池セル 2 0 0 の電流 - 電圧特性を計測しながら、インピーダンスを計測し規格化インピーダンス Z を算出する。

【 0 1 7 6 】

まず、計測条件の設定を行う（ステップ S 3 0 1）。例えば、負荷制御部 5 1 が電子負荷装置 4 0 の負荷電流値の範囲を設定し、インピーダンス取得手段 5 2 が膜抵抗値を計測する。これにより、測定されるインピーダンスから膜抵抗値を除外することができる。

【 0 1 7 7 】

次に、負荷制御部 5 1 は、電子負荷装置 4 の負荷電流値をステップ S 3 0 1 で設定した負荷電流値の初期値（ I_0 ）に設定する（ステップ S 3 0 2）。続いて、インピーダンス取得手段 5 2 は、燃料電池セル 2 0 0 のインピーダンスを計測し、算出手段 5 3 は規格化インピーダンス Z を算出する（ステップ S 3 0 3）。算出された規格化インピーダンス Z は、規格化インピーダンス Z - 電流特性としてプロットされる。

【 0 1 7 8 】

次に、負荷電流値がステップ S 3 0 1 で定めた負荷電流値の範囲の最大値（ i_{max} ）に到達したか否かを判断する（ステップ S 3 0 4）。ステップ S 3 0 4 の判断が肯定されればステップ S 3 0 6 へ進み、判断が否定されればステップ S 3 0 5 へ進む。

【 0 1 7 9 】

ステップ S 3 0 5 では、負荷制御部 5 1 は、電子負荷装置 4 0 の負荷電流値を一定値だけ増加させ、ステップ S 3 0 3 へ戻る。

【 0 1 8 0 】

一方、ステップ S 3 0 6 では、算出手段 5 3 は、ステップ S 3 0 3 で算出された規格化

10

20

30

40

50

インピーダンス Z に基づき、規格化インピーダンス Z_1 が存在するか否かを判定する。

【0181】

ステップS306の判定の結果、規格化インピーダンス Z_1 が存在しない場合には(ステップS306:N)、ステップS302へ戻る。ステップS304の判定の結果、規格化インピーダンス Z_1 が存在する場合には(ステップS306:Y)、規格化インピーダンス Z_1 を記憶部(不図示)に保存する(ステップS307)。なお、すでに規格化インピーダンス Z_1 が保存されている場合には、これを新たに得られた規格化インピーダンス Z_1 に更新する。

【0182】

次に、算出手段53は、ステップS303で算出された規格化インピーダンス Z に基づき、規格化インピーダンス Z_2 が存在するか否かを判定する(ステップS308)。ステップS308の判定の結果、規格化インピーダンス Z_2 が存在しない場合には(ステップS308:N)、ステップS302へ戻る。ステップS308の判定の結果、規格化インピーダンス Z_2 が存在する場合には(ステップS308:Y)、規格化インピーダンス Z_2 を記憶部(不図示)に保存し(ステップS309)、処理を終了する。

【0183】

このように、ステップS302~S309では、規格化インピーダンス Z の値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の2つの領域、すなわち、図27(b)に示す第1ターフェル領域61および第2ターフェル領域62が検出されるまで、インピーダンス計測および規格化 Z の算出が繰り返される。そして、第1ターフェル領域61および第2ターフェル領域62が検出された状態においてインピーダンス取得手段52において取得されたインピーダンスを、安定発電状態でのインピーダンスであると判断することができる。インピーダンス取得手段52において取得されたインピーダンスは、適宜、計測評価装置50に保存され、燃料電池セル200の評価に用いることができる。なお、上記の手順で安定発電状態が確認された後、あらためてインピーダンス測定、その他の測定を実行することで、安定発電状態における燃料電池セル200について種々の評価を行うことができる。

【0184】

図29は、第1ターフェル領域61および第2ターフェル領域62が検出される以前の、発電状態が安定しない段階で得られる電流-電圧特性および規格化インピーダンスを例示する図である。

【0185】

図29(a)に示す例では、燃料電池セル200は未だ安定発電状態でないため、電流-電圧特性および規格化インピーダンスとしては拡散領域のものしか現れず、規格化インピーダンス Z_1 と規格化インピーダンス Z_2 は両者とも確認できない。図29(b)はさらに時間が経過した状態を示しており、第1ターフェル領域61の規格化インピーダンス Z_1 が確認できる。しかし、この段階でも安定した発電状態ではないため、規格化インピーダンス Z_2 を確認できない。このように、最初に規格化インピーダンス Z_1 が確認され、さらに安定発電状態に近づくと、規格化インピーダンス Z_2 が確認できる。燃料電池セル200が安定発電状態となると、規格化インピーダンス Z_1 と規格化インピーダンス Z_2 が確認できる(図27(b))。

【0186】

このように、燃料電池セル200の特性計測をしながら、燃料電池セル200のインピーダンスを計測し、インピーダンスと電流密度の積である規格化インピーダンス Z を算出して燃料電池セル200の発電状態の指標として使用することにより、燃料電池セル200の発電状態を確認、把握することができる。すなわち、このような規格化インピーダンス Z のプロットに基づき、算出手段53における演算によって燃料電池セル200が安定発電状態か否かの判別を自動的に実行することができる。

【0187】

また、電流-電圧特性や規格化インピーダンスを示すグラフ等を提示手段54により表示することで、燃料電池セル200の特性や測定中の状況等を視覚的に確認することもで

10

20

30

40

50

きる。例えば、規格化インピーダンス Z を、当該インピーダンスを取得した電流密度の対数に対応付けてプロットしたグラフを表示することで、規格化インピーダンス Z の値が一定となるそれぞれ異なる電流密度の2つの領域（規格化インピーダンス Z_1 、 Z_2 ）を視認でき、容易に燃料電池セル200の安定発電状態を確認、把握することができる。

【0188】

一般に、燃料電池セル200の特性評価のためには、再現性のある電圧 - 電流特性（ターフェル曲線）を求めなければならない。しかし、再現性のある電圧 - 電流特性（ターフェル曲線）は、測定の実験条件又は前処理条件等によって変化することが知られており、再現性を得るためには測定条件を揃える必要がある。しかし、本実施例の燃料電池評価装置によれば、規格化インピーダンス Z のプロットを用いることにより、測定の実験条件又は前処理条件等を合わせる手間なく、容易に燃料電池セル200の発電状態を確認できる。

10

【0189】

また、規格化インピーダンス Z_1 、 Z_2 は安定発電状態におけるパラメータとして広く利用できる。上記実施例では、規格化インピーダンス Z_1 、 Z_2 と燃料電池セル200の安定発電状態との関係について言及しているが、燃料電池の性能解析のため、規格化インピーダンス Z の情報を幅広く適用することが可能である。上記実施例では、燃料電池の特性計測として、電流 - 電圧特性を計測したが、安定発電状態において計測が必要な特性評価であれば、広く適用できる。

【0190】

以上説明したように、本実施例の燃料電池評価装置によれば、インピーダンス取得手段52は、燃料電池の特性計測を行ないながら、電流値を変化させて燃料電池セル200のインピーダンスを取得し、算出手段53は、インピーダンス取得手段52により取得されたインピーダンスと、インピーダンスを取得した電流密度との積である規格化インピーダンスを算出し、提示手段54は、算出手段53が算出した規格化インピーダンスを燃料電池セル200の安定発電状態信号として提示する。これにより、測定の実験条件又は前処理条件等を合わせる手間なく、容易に燃料電池セル200の発電状態の指標として提示することができる。また、規格化インピーダンスの情報を有用な解析データとして利用できる。

20

【0191】

本発明の適用範囲は上記実施例に限定されることはない。本発明は、燃料電池セルの発電状態における特性を評価する燃料電池評価装置等に対し、広く適用することができる。

30

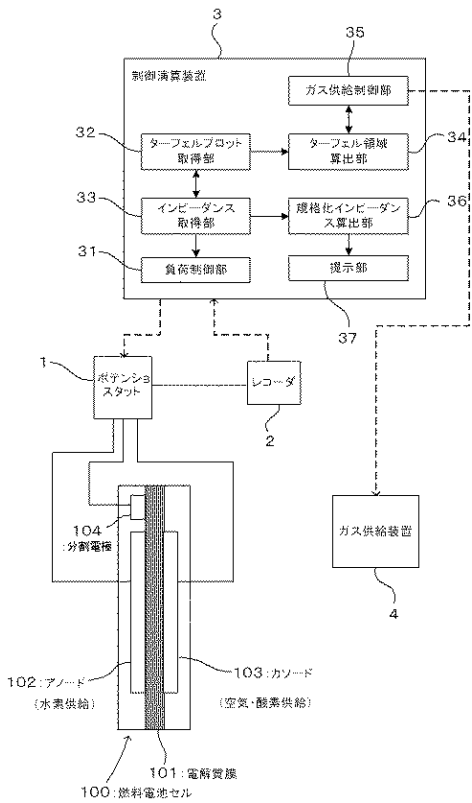
【符号の説明】

【0192】

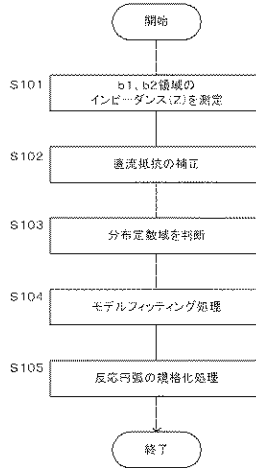
- 33 インピーダンス取得部（インピーダンス取得手段）
- 36 規格化インピーダンス算出部（抽出手段、算出手段）
- 37 提示部（提示手段）
- 52 インピーダンス取得手段
- 53 算出手段
- 54 提示手段
- 132 ターフェルプロット取得部（ターフェルプロット取得手段）
- 133 インピーダンス取得部（インピーダンス取得手段）
- 134 拡散領域算出部（拡散領域抽出手段）
- 135 拡散評価パラメータ算出部（拡散評価パラメータ算出手段）
- 136 規格化インピーダンス算出部（推定手段）

40

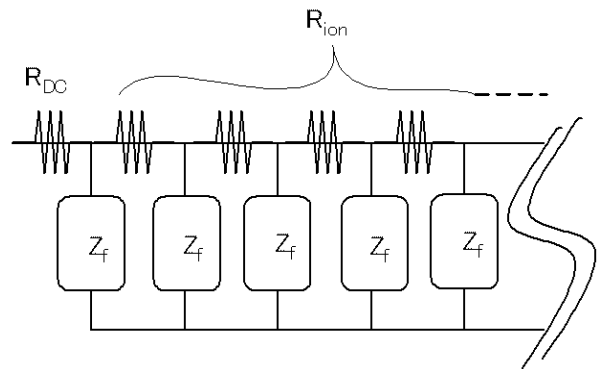
【図1】



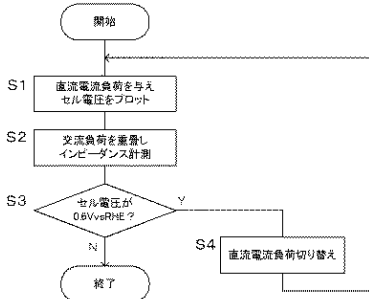
【図2】



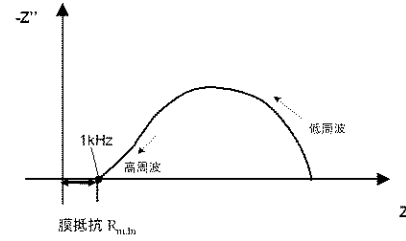
【図9】



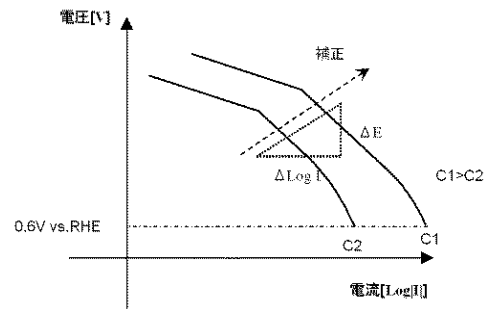
【図10】



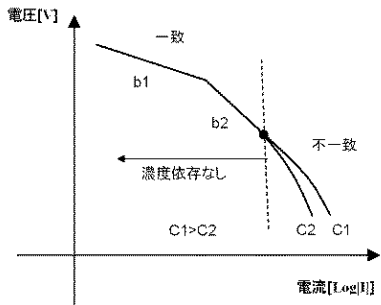
【図11】



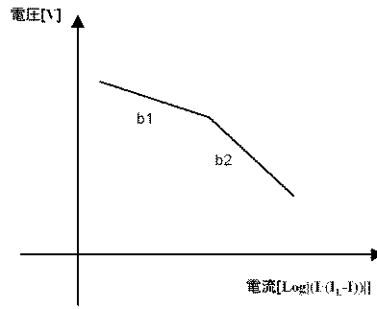
【図12】



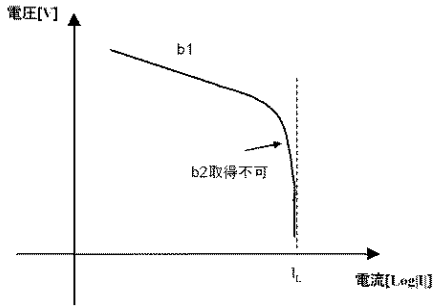
【図13】



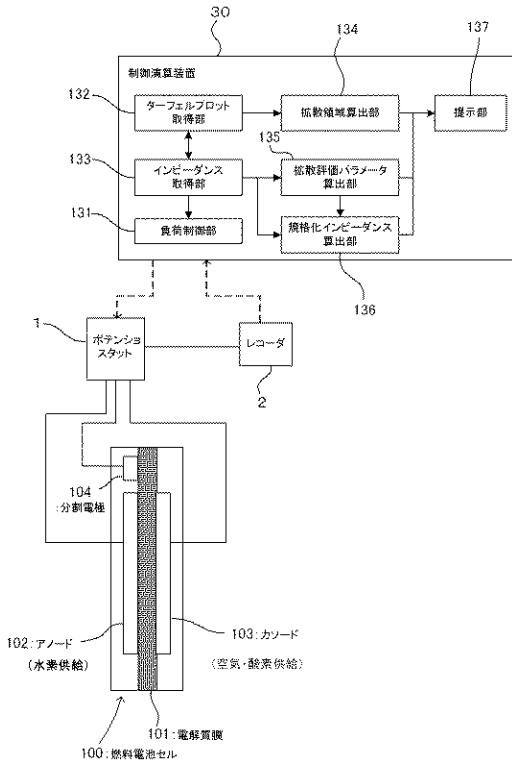
【図15】



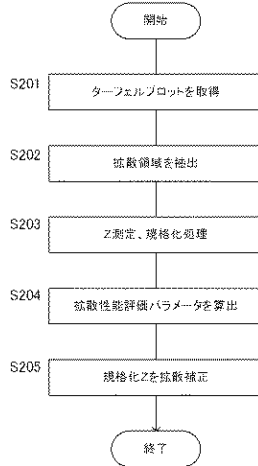
【図14】



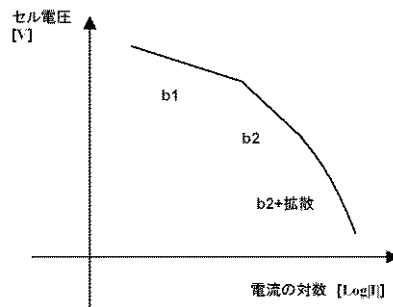
【図16】



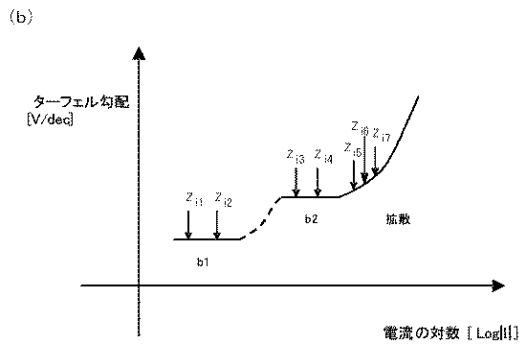
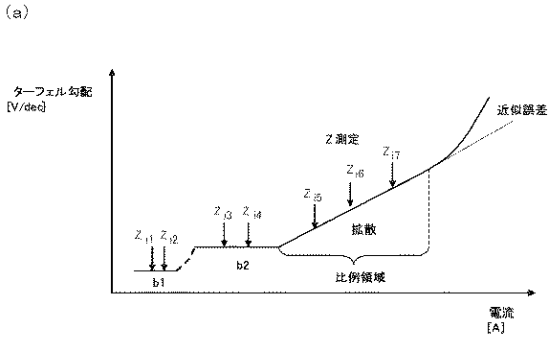
【図17】



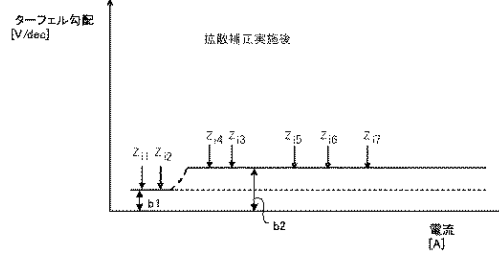
【図18】



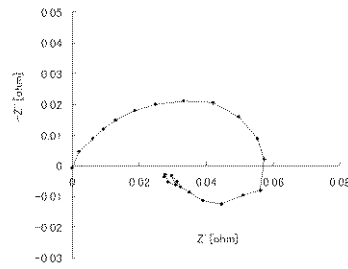
【図19】



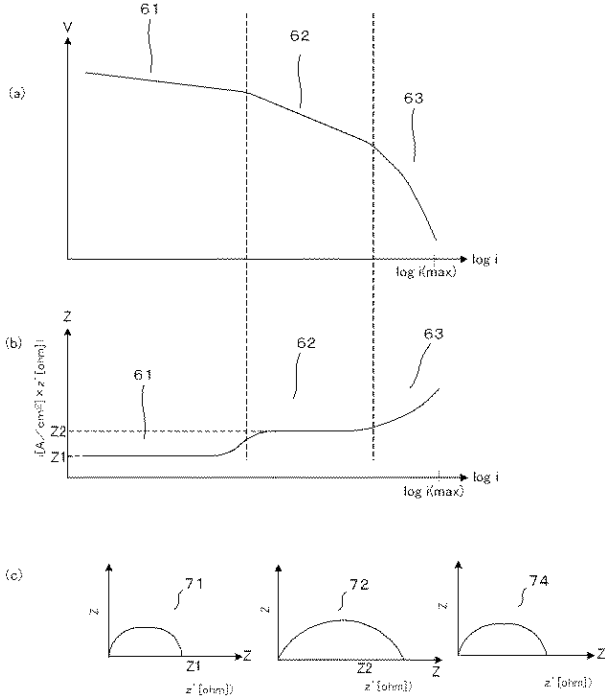
【図22】



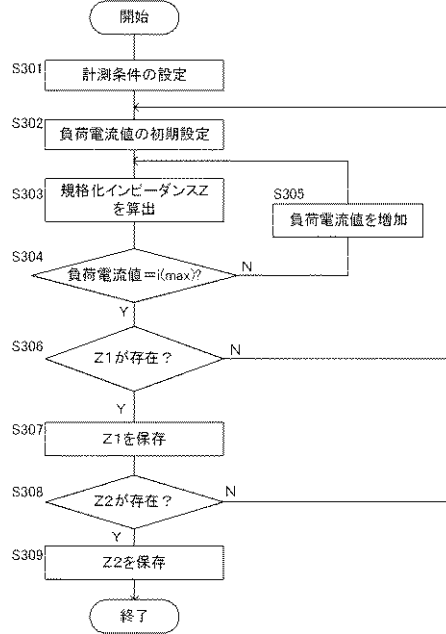
【図24】



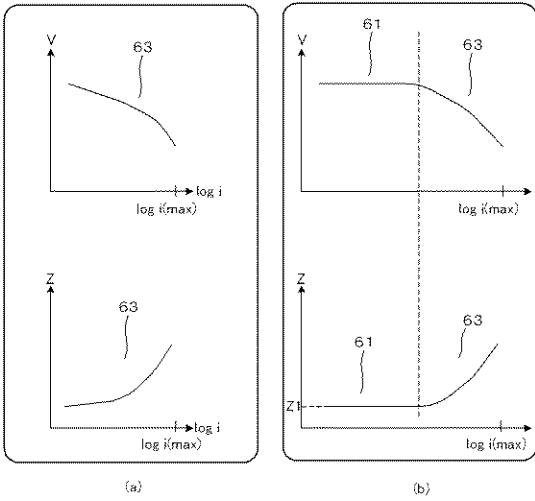
【図27】



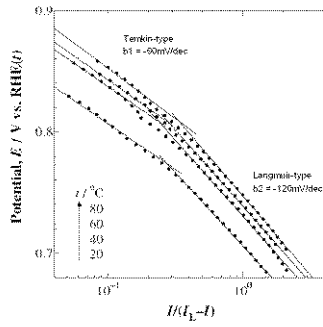
【図28】



【 図 29 】

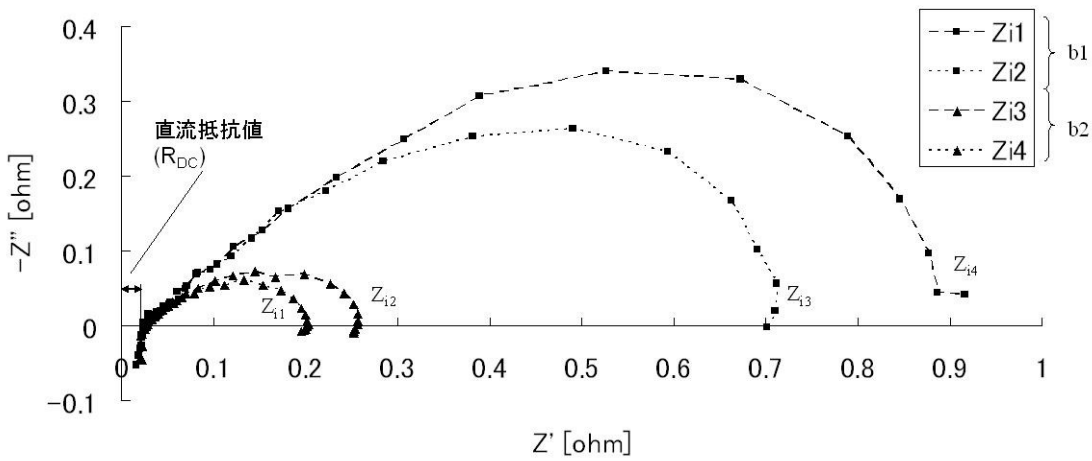


【 図 30 】

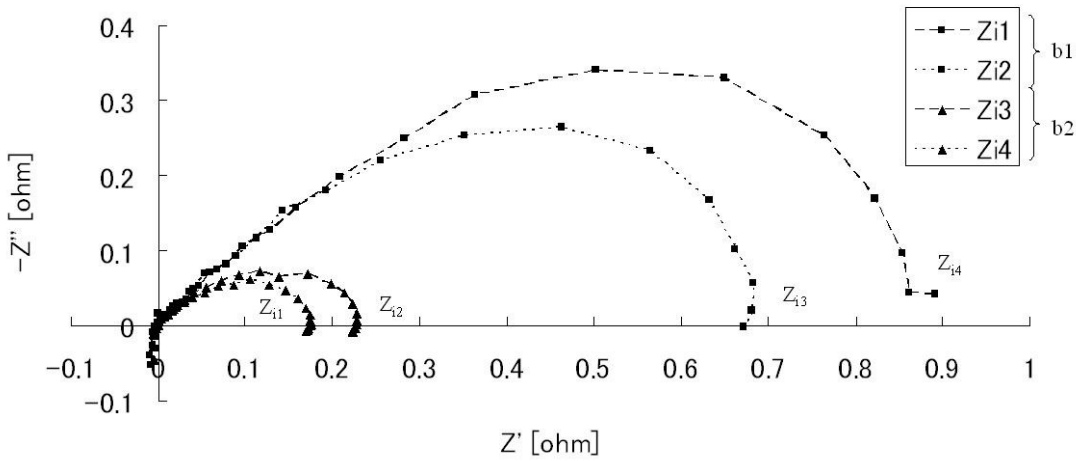


溶液系における酸素還元反応のターフェルプロット
(J Electroanal.Chem. 574 (2005) 339より引用)

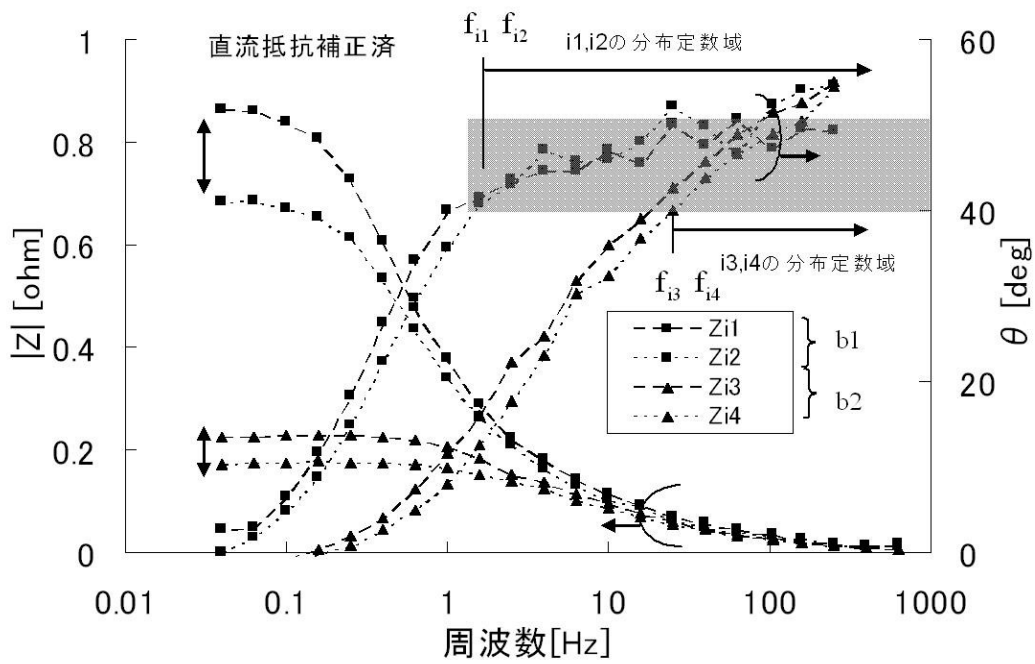
【 図 3 】



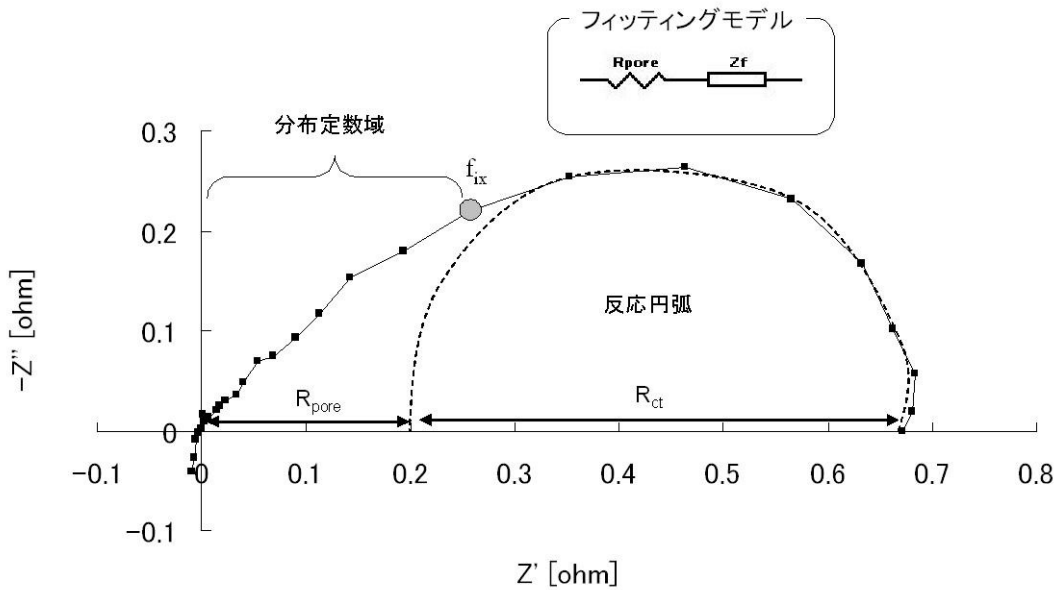
【 図 4 】



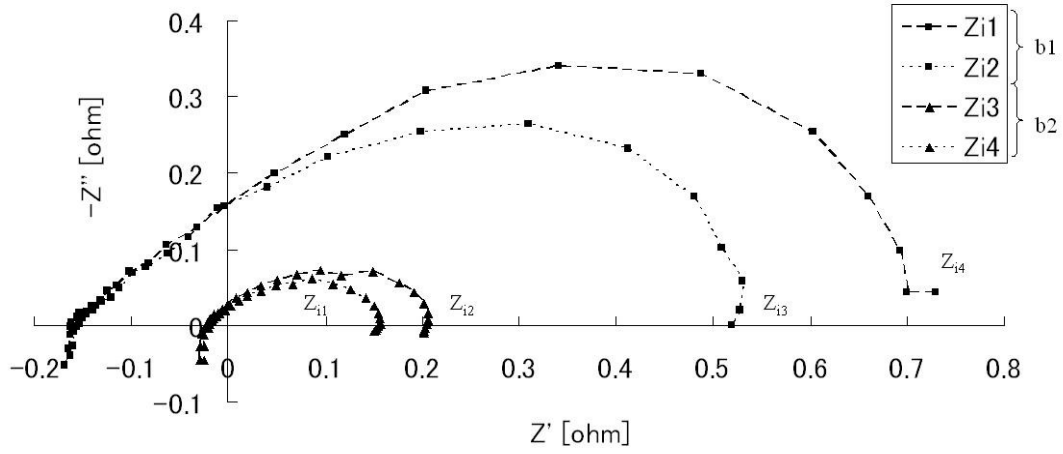
【 図 5 】



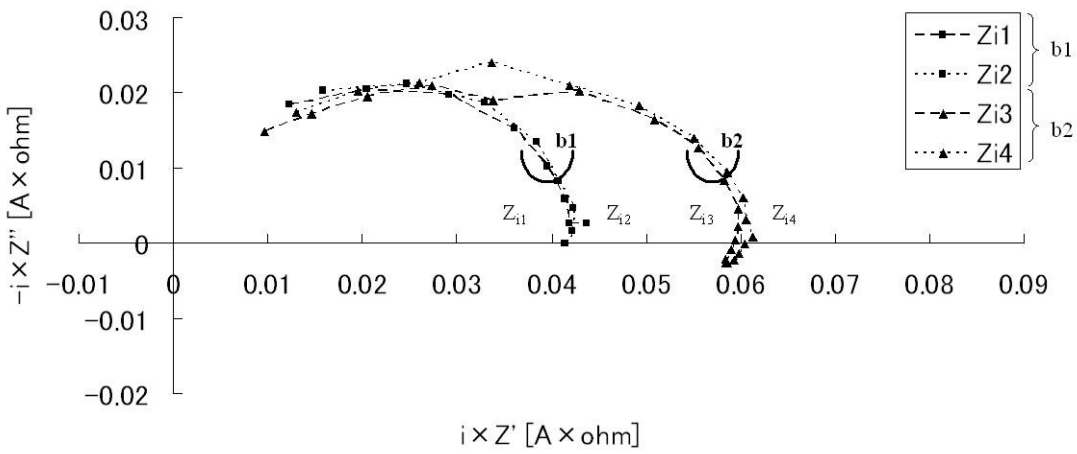
【 図 6 】



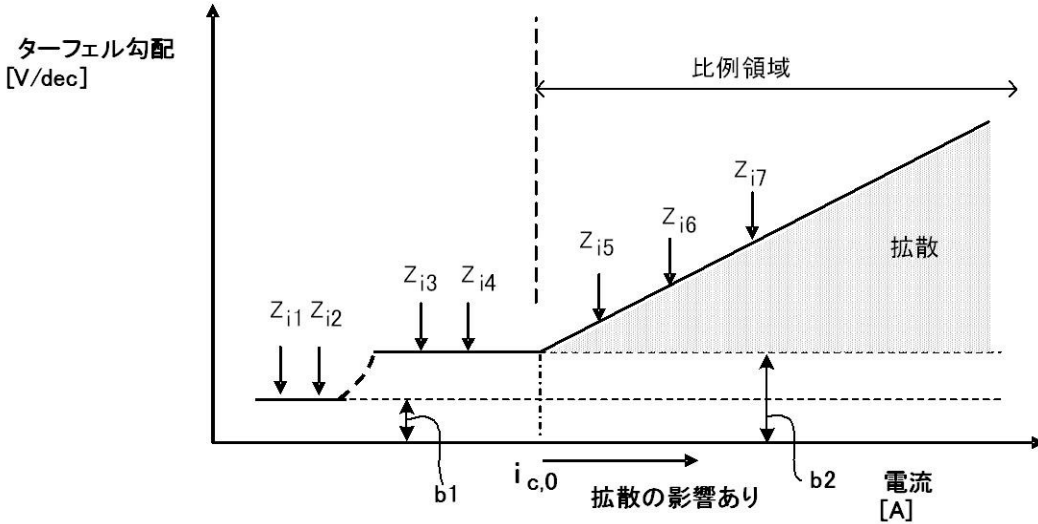
【図7】



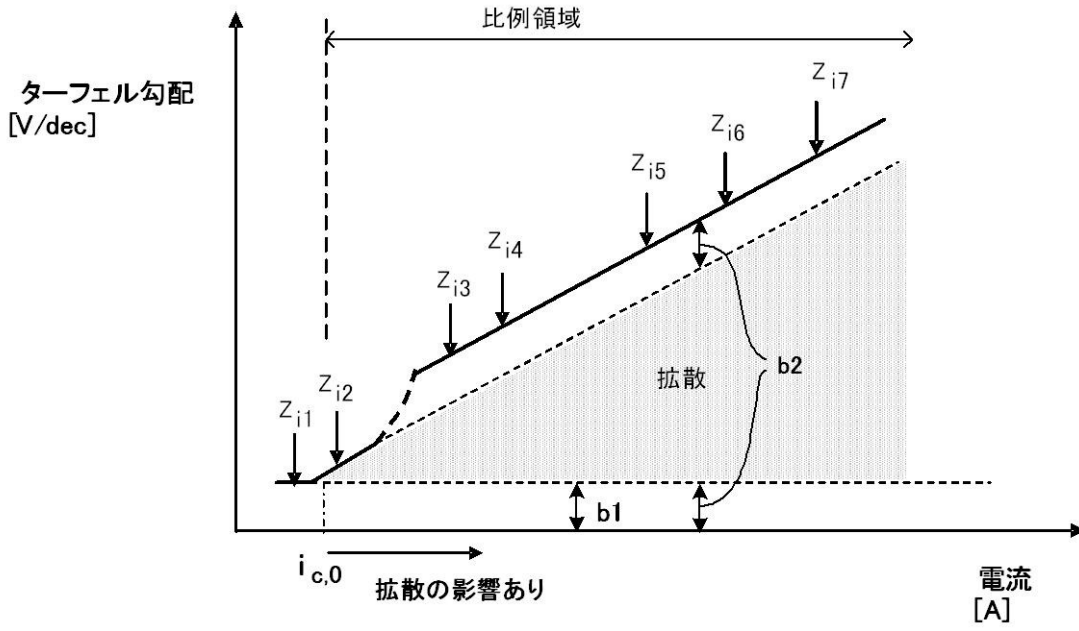
【図8】



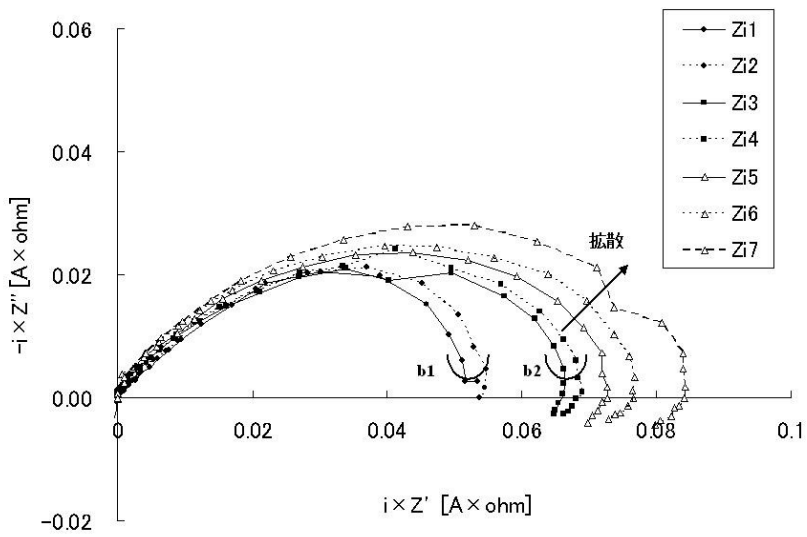
【図20】



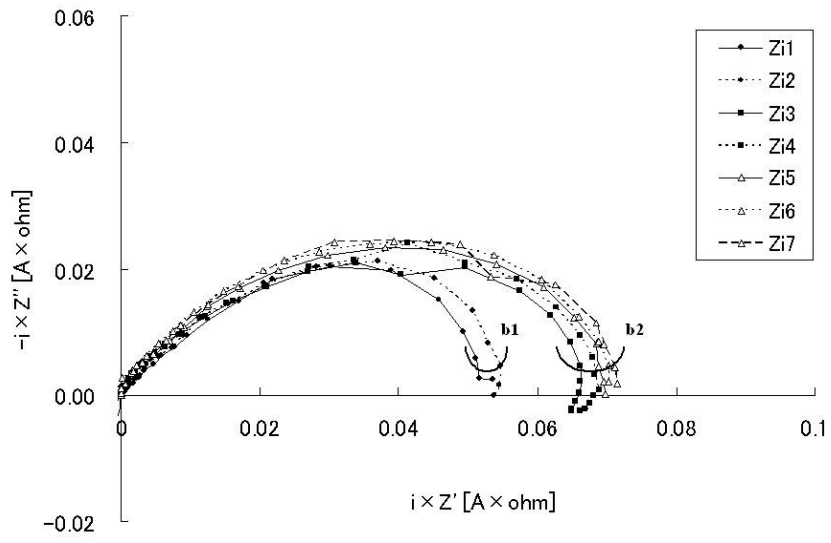
【図 2 1】



【図 2 3】

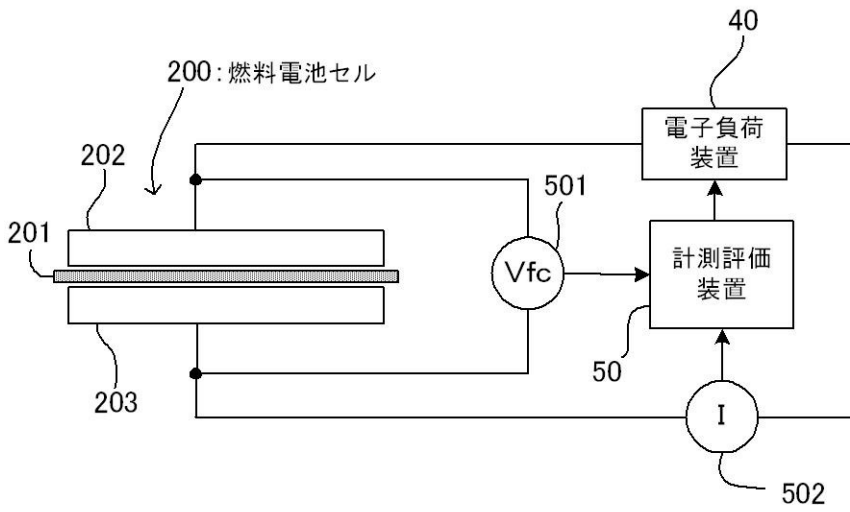


【 図 2 5 】

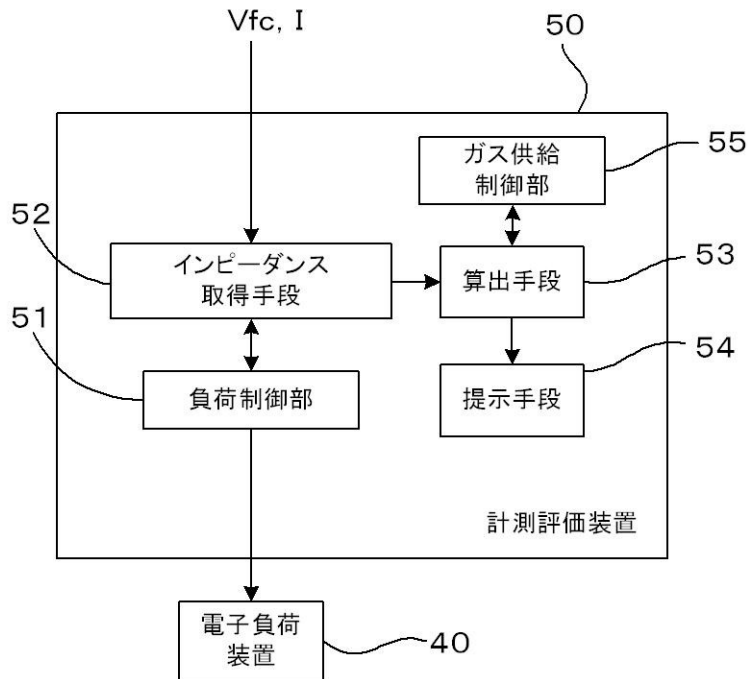


【図 2 6】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 阿久津 智美

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

(72)発明者 川野 誠

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

(72)発明者 矢野 哲夫

東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

Fターム(参考) 2G016 CB06 CB13 CC04 CC07 CC27

5H026 AA06 CC03

5H027 AA06 KK51 KK56