

放射光による固体高分子形燃料電池の *in situ*生成水観察

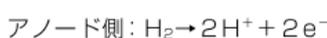
大阪事業所 末広 省吾・木村 宏

1 はじめに

近年、温室効果ガス削減に代表されるような環境問題への取り組みのため、世界規模でのグリーンエネルギーの利用が急速に進められている。その中でも燃料電池は、太陽光発電、風力発電などと共に、実用化が進められているグリーンエネルギーの一つである。燃料電池の歴史は古く、1801年英国のデービー卿による発見まで遡るが、当時は燃料である水素の保管や供給方法、触媒にプラチナ (Pt) を使うなどの高い製造コスト、発電効率の低さなどの技術的課題が多く、当時発展著しかった石炭や石油による内燃機関に見劣りするため、注目されることはなかった。しかしながら、近年の急速な技術進歩により、最近では自動車への搭載が開始されるまでになった。

自動車へ搭載されている燃料電池は、固体高分子形 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) と呼ばれるもので小型化が可能で、作動温度が常温~90℃と低い。また、燃料から電気エネルギーへの変換効率が高いのも特徴の一つである。PEFCセルは、高分子電解質膜を触媒、ガス拡散層 (GDL: Gas Diffusion Layer) で挟んで成形した膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) を、セパレータ (集電体)

で積層するだけのシンプルな構造をしている。触媒は、主に Pt 微粒子が用いられており、この MEA にアノード側から水素、カソード側から酸素 (空気) を流すことで、触媒、固体高分子膜の効果により以下の反応が進行し、電気を取り出すことができる。



つまり、PEFCの発現原理は水の電気分解の逆反応であるため、水のみを排出する環境負荷が小さいデバイスであるといえる。

このように環境に有望な PEFC であるが、解決すべき問題もある。その一つに先に述べた PEFC から生成される水についてである。PEFC から生成された水は、カソードのガスにより系外に排出されるが、ガス流量のバランスや長期の使用劣化により生成水がガス流路を塞ぐフラッディングと呼ばれる現象が起きる。フラッディングは、空気や水素の供給を阻害するため発電性能を低下させることが問題となる。そのため多くの研究者により、発電に伴う水の生成過程の解明、および分析手法の確立が進められている^{1) 2)}。

もちろん、水の発生箇所は、発電後のセルを解体・観察することにより特定することが可能である。しか

しながら、解体することでセル内の実状態とは異なること、さらには水の生成過程を捉えられないことが問題となる。非破壊でのセル内の状態観察においては、特に X 線 CT スキャン法が有効であるが³⁾、これについても、実験室レベルの装置を用いた分析では、光源のエネルギー不足から、必要とする空間分解能や応答強度が得られない場合がある。

そこで我々は、この問題を解決するため、Spring-8 における高輝度放射光 X 線により、発電状態での *in situ* 生成水観察を検討した。その結果、X 線屈折コントラスト法によって従来の X 線観察手法では得られなかった高い空間分解能、密度分解能、時間分解能が得られ、その結果 PEFC 発電状態における生成水の発生過程観察に成功したので、ここに報告する。

2 放射光 X 線による観察手法の特徴

これまでの X 線画像計測では、レントゲン撮影に代表されるように吸収でコントラストが付与されていた。高いコントラストを得るためには、ある程度の X 線の吸収が必要なために、被写体の吸収線量が重要になる。しかしながら、水のような軽元素では透過率が高く吸収線量が小さいため、吸収コントラスト撮影では水を撮影することは難しい。

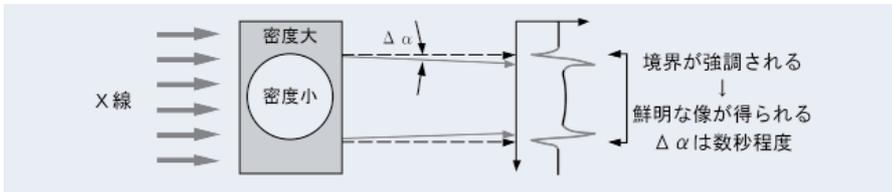
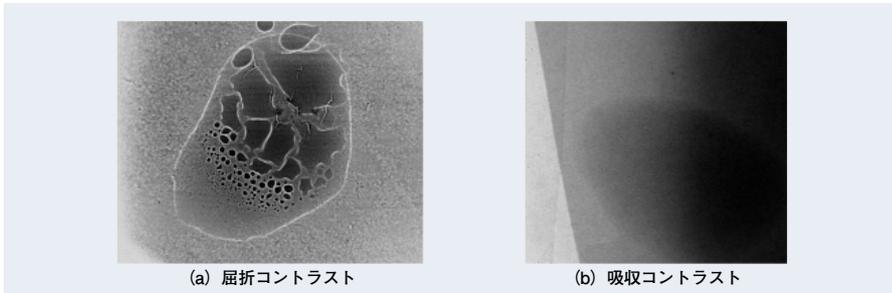


図1 屈折コントラストの撮像原理⁴⁾



(a) 屈折コントラスト (b) 吸収コントラスト

図2 X線による観察例 (高分子電解質膜上の水滴)

X線はほとんど屈折もしなければ、反射もしないとされているが、電磁波の一種であり波動性が有るので回折や干渉現象が起こり、さらには、密度分布の境界線上では屈折も発生する。この境界線は、ラボレベルの光源を用いた場合、屈折の角度が非常に小さく、入射光の発散角よりも屈折角の方が小さいため検出することが出来ないが、放射光からのX線であれば、平行性が非常に高いことから、水のような物質でも屈折現象によりその存在を捉えることが可能となる。そのため今回は、兵庫県の大規模放射光施設 SPring-8 における放射光X線の適用について検討した。

屈折コントラスト法(X線シュリーレン法)の原理を図1に、屈折コントラスト像と吸収コントラスト像の比較を図2に示す。吸収コントラスト像と比較して屈折コントラスト像では、内部構造の界面に強いコントラストが現れるため、類似組成であっても容易に識別することが可能となっている。

3 実験方法

放射光X線観察を行った施設は SPring-8 のビームライン BL24 XU および BL19B2 である。BL24 XU は視野サイズが 2 mm × 2 mm であ

りセル内の水の生成をミクロに捉えることが可能であるのに対し、BL19B2 は視野サイズが 45 mm × 8 mm でありマクロな観察が可能である。

照射エネルギーは 10 keV とし、観察条件の詳細を表1に示す。PEFC セルは、市販の実験用燃料電池セル (5 cm × 5 cm) を使用し、X線観察に適するように適宜部材を選択改良した。観察は、アノード、カソードにガスを流し発電を確認後、放射光蓄積リングから単色化されたX線を照射することで実施した。照射方向は、PEFC セルの①表面方向、または②断面方向とし、両者を観察することで詳細な生成水観察を試みた。観察イメージを図3に示す。

表1 放射光X線による観察条件

実験ハッチ	BL19B2	BL24XU
X線エネルギー	10keV	10keV
画素サイズ	22.4 μm	2 μm
視野サイズ	45mm × 8mm	2mm × 2mm
カメラ長	2.5m	20cm
温度条件	室温	室温
試料観察方向	表面および断面	表面

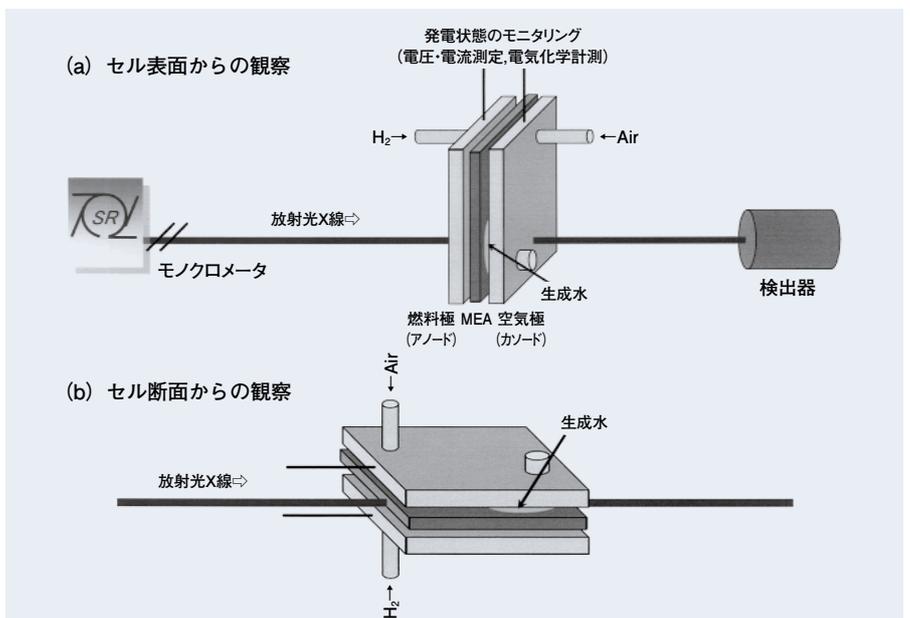


図3 放射光X線による観察イメージ

4 観察結果

4.1 ミクロ領域における水生成過程の観察

図4は、BL24XUでガス出口近傍の微量の水の発生を表面方向からリアルタイムで捉えた結果である。発電後比較的早い段階において、生成水が発生し、その後セル内で揮発、消失する様子が屈折コントラスト法により観察されている。この結果は、発電の初期段階で液化した水は、発生箇所に停滞せず、すぐに揮発することを示している。セル内では同様の生成水の液化、揮発が様々な箇所で行われているものと考えられる。

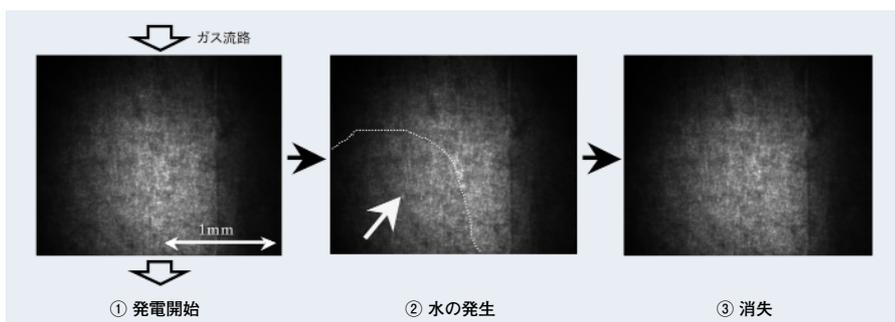


図4 セル表面ミクロ領域における水生成過程の観察 (BL24XU)

4.2 マクロ領域における水生成過程の観察

4.2.1 セル断面からの観察

図5は、セル断面方向からX線を照射し、PEFCを発電させた際の水の生成過程を断面方向からリアルタイムで観察したものである。図5(a)のように初期のガス流路には何も無い状態であるが、発電により徐々に水で閉塞されていく。最終的には、発電開始後1時間程度で、図5(b)のようにガス流路にフラッディングが発生していく過程を捉えることができた。この生成過程の把握により、本測定におけるフラッディングは、

ガスの出口付近、さらにガス流路のセパレータ壁面側から発生していくことが理解された。図4のミクロ領域における結果と同様に、本セルにおいても生成した水は、液化、揮発を繰り返しているものと考えられる。しかしながら、本測定において出口付近でフラッディングが見られた原因として、次の2点が推察された。一つは、何らかの原因により、出口付近の発電反応が入り口付近よりも小さかったために、内部温度が低く、水蒸気が出口付近でセパレータへ放熱し、凝集、液化したことである。もう一点として、ガス排気効率が十分最適化されていない点について考えられた。ガスの排気効率が最適化されていないと、ガスフローに停滞部が発生してしまうため、本観察時における生成水も停滞した可能性が考えられた。いずれにせよセル内におけるこれらの要因は、フラッディング発生に大きく影響するものと考えられる。

4.2.2 セル表面からの観察

図6は、図5で断面方向から観察した後のセルを垂直に立て、表面からX線を透過し、セル全体の水分分布を多重記録で観察したものである。これにより出口付近の、さらに流路のどの部分に水が停滞していたかまで分かった。なお、表面方向からでも発電に伴う水の生成過程は当然ながら捉えることができる。断面方向、表面方向からの結果を相関付けることで、さらに詳細な生成水の分布を把握することができた。

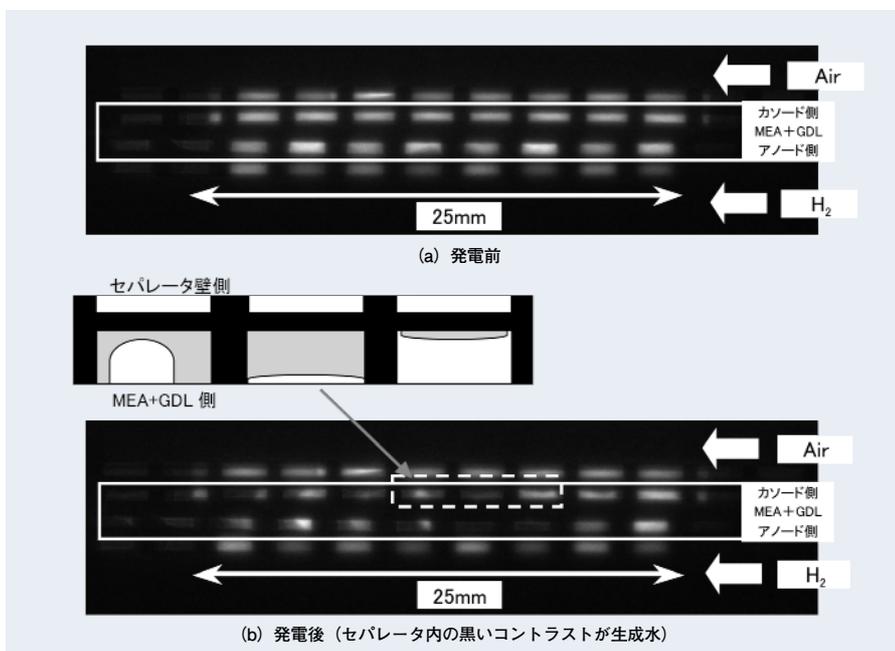


図5 セル断面方向からの生成水観察 (BL19B2)

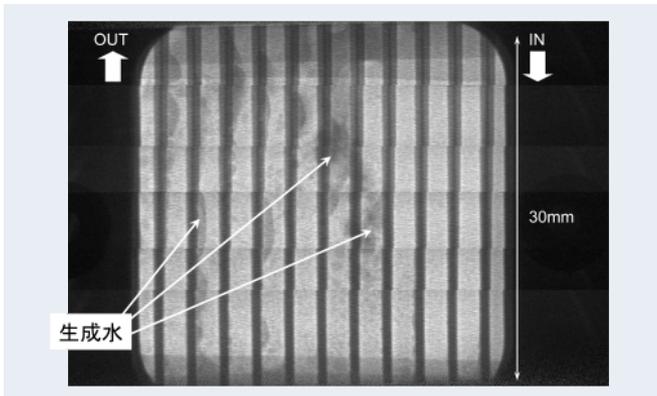


図6 セル表面方向からの生成水観察 (BL19B2)

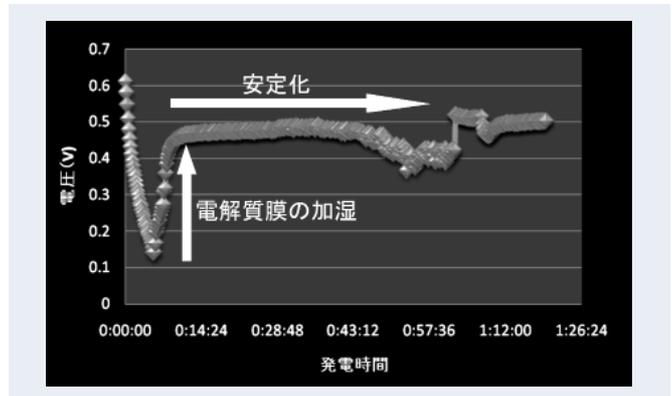


図7 セル断面観察中の発電電圧の推移

4.3 フラッシングによるセル電圧への影響

図7は、図5の発電状態で観察した際のセル電圧の推移を示したものである。発電直後、セル内部は乾燥状態であるため、発電効率が悪く電圧は低下したが、発電開始約7分で電圧は0.5Vまで上昇した。これは、発電による水の生成により電解質膜が加湿され、プロトン伝導度が高くなることで内部抵抗が低下したためである。その後のフラッシング発生による電圧変化については、一時不安定になったものの、おおよそ0.5Vで推移しており、今回の測定では大きな影響は見られなかった。これは生成水がセパレータ壁面部から結露したように発生したために、GDL内まで生成水の浸入が及ばず、完全閉塞しなかったことで、発電状態に大きく影響しなかったと考えられた。

より詳細な解析には、GDL内におけるミクロ領域の観察まで必要となるため、高空間分解能化へ向けてさらなる検討を継続していきたい。

5 おわりに

燃料電池関連の評価技術として、放

射光X線による固体高分子形燃料電池の *in situ* 生成水観察事例を紹介した。本測定でのフラッシングは、ガス出口付近に多く、また、ガス流路のセパレータ壁面側より発生していくことが観察された。このことより、出口付近で放熱により水蒸気が凝縮したこと、また、ガスの排気効率が最適化されていないために水の停滞が発生したことが原因として推察された。本手法は、例えば出口付近でのガス供給不足のためにフラッシングが生じるような問題や、ガスの排気効率を最適化するためのセパレータの流路設計などに有効なのではないかと考えられる。

本観察法の今後の課題としては、以下の項目が挙げられる。

- ①電解質膜による生成水発生の差の確認により、劣化との相関関係进行评估。
- ②GDLを含めたMEA内部での生成水の拡散状況の観察。
- ③雰囲気制御の精密化による、より実駆動環境に近い状態でのモニタリング。
- ④他の時間分割評価法との組み合わせ(XAFS, XRDによる触媒評価および構造変化の観察等)。

PEFC開発では、電解質膜のコストダウン、長寿命化および高安定性が重要課題であるが、今回の評価手法の応用展開は、MEAの実稼動での評価に大きく寄与するものと考えられる。

謝辞

本観察実験を遂行するにあたりご指導、ご協力いただきました兵庫県立大学物理理学研究所の籠島靖先生、高野秀和先生、財団法人高輝度光科学研究センターの梶原聖太郎氏、東京工業大学大学院理工学研究科の柿本雅明先生、早川晃鏡先生に心より御礼申し上げます。

文献

- 1)「燃料電池の解析手法」高須芳雄、吉武優、石原達己【編】化学同人出版
- 2) K. Nishida, T. Murakami, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochemistry*, 75, 149 (2007)
- 3) 前田正史 他 第49回電池討論会要旨集, 3C09, P.175
- 4) 鈴木芳生、八木直人、奥村芳樹, *SPring-8 Information*, 3 (5), 20-23 (1998)

末広 省吾
(すえひろ しょうご)
大阪事業所木村 宏
(きむら ひろし)
大阪事業所