

燃料電池関連の評価技術

大阪事業所 杉田 恵三子 / 末広 省吾

1 はじめに

次世代電源として期待されている燃料電池の歴史は長く、1801年英国のデービー卿による発見まで遡るが、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。環境問題への関心の高まりと共に、21世紀になって再び脚光を浴びだした旧くて新しい技術と言える。

燃料電池にはいくつかの種類があるが、家庭用、携帯用、自動車用として適しているのが、「PEFC(固体高分子形燃料電池)」である。これは、図1に示すように、燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を貼り合わせて一体化した膜/電極接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)と呼ばれる基本部品を、反応ガスの供給流路が彫り込まれたバイポーラプレート(bipolar plate)と呼ばれる導電板で挟みこんだものを基本単位として構成されたものである。

実用化目前の燃料電池分野に対し、当社で培ってきた分析測定、サンプリング技術の活用で、部材の構造解析、劣化挙動の分析・観察など、種々のニーズに応えることが可能である。本稿

では、その中でも特に新規な評価技術として注目されるFE-EPMA(Electron Probe Microanalysis : 電子線マイクロアナライザ)分析による高分解能元素マッピング測定ならびにX線顕微鏡による内部構造の観察技術を取り上げ、PEFCの心臓部であるMEAに適用した事例を紹介する。

2 MEAの高分解能EPMA分析

2.1 高分解能電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA)について

EPMAは表面分析手法の一種で、原理は図2に示すように、電子線を入射プローブとして使用し、入射時に試料から発生する特性X線をシグナルとして検出する装置である。

EPMAは、SEM(Scanning Electron Microscopy : 走査電子顕微鏡)と同様に電子線を走査、もしくは試料ステージを走査させ、特性X線の分布状態をカラー表示で観察することができる。これを「元素カラーマッピング法」という。カラーマッピング法には、分析範囲にさしたる制限がない、元素分布を定量的に表示できる、微小な濃度差を明確に表示できる、元素間の相関表示が容易である、長時間の自動分析ができる、など優れた特徴がある²⁾。

従来EPMAの分析領域はミクロンレベル止まりであったが、最近ナノレベルまで対応した高分解能・高輝度タイプのFE(Field Emission : 電界放射型)電子銃を搭載したEPMAが注目されている。FE-EPMAは単にナノ

レベルの微小部をクリアに分析できるだけでなく、従来のEPMAが有していたcmレベルという大型試料への対応も踏襲しているため、その観察ダイナミックレンジの広さは、他の表面分析装置では類を見ないユニークな点である。さらに、前述の元素カラーマッピング測定で、FEタイプならではの微小部対応を確実なものとするため、高倍率での試料ドリフト補正機能、マルチスキャン方式による特性X線シグナルの積算イメージングなどの新機能も開発されている。

2.2 FE-EPMAによるMEA断面構造解析例

MEAをEPMAで分析・評価する場合の着目点は、電解質膜、触媒層などの全体的な厚み、層構造、触媒層の白金(Pt)および担持カーボン粒子の凝集状態、劣化品解析(、について新品との比較)が挙げられる。

に関しては、分析領域的に数百 μm レベルでの評価となり、従来のEPMAで十分対応できる。一方、は従来高分解能SEM(FE-SEM)またはTEMに、必要に応じてEDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy : エネルギー分散型X線分光器)を組み合わせることで評価するのが通常であった。

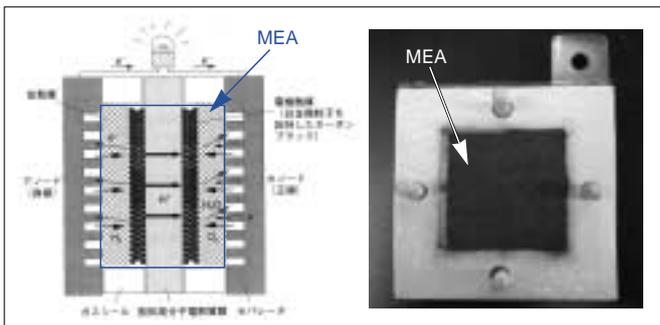


図1 PEFC(固体高分子形燃料電池)の構造¹⁾およびセルの一例

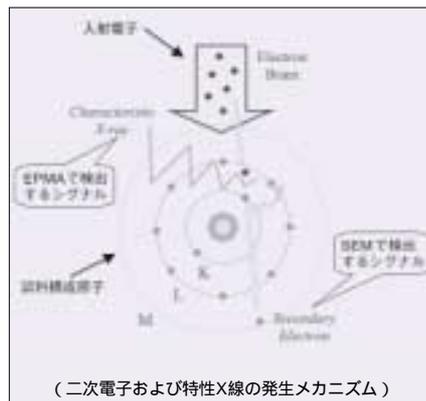


図2 EPMA分析法の原理

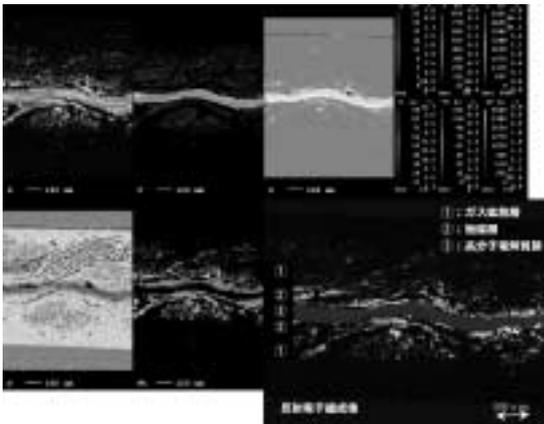


図3 FE-EPMAによるMEA断面構造解析例

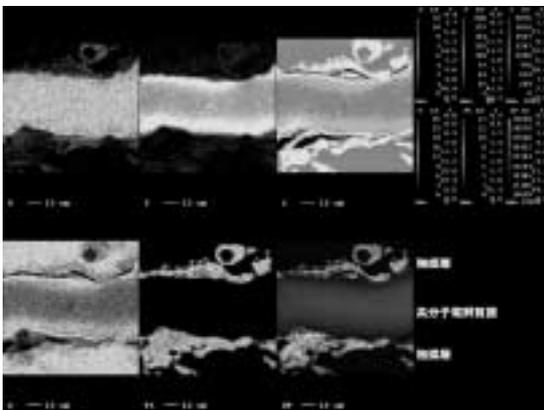


図4 FE-EPMAによるMEA断面構造解析例（電解質膜付近）

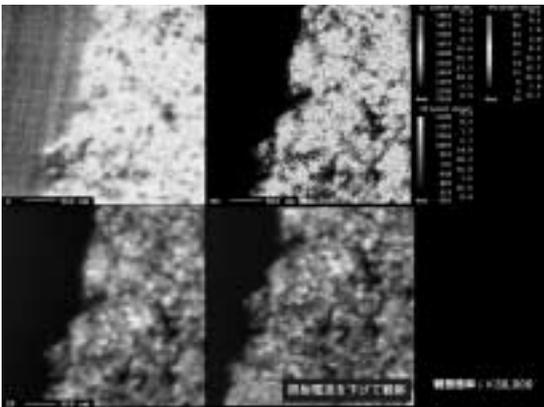


図5 FE-EPMAによる触媒粒子の分布状態解析例

しかし、FEタイプ登場によるEPMAの観察ダイナミックレンジ拡大により、必要とされるナノレベルへの対応が可能となり、MEA断面構造解析から得られる情報量が飛躍的に増えた。その事例を以下に紹介する。なお、使用したFE-EPMA装置は日本電子製JXA-8500Fである。

図3は、MEAの断面層構造全体の元素分布状態を示したものである。Fお

よびSは電解質膜（パーフルオロスルホン酸系樹脂）由来の元素であるが、Sの分布状態から、触媒層内にも拡散している。一方、Ptの分布状態から、触媒層は電解質両サイドのみならず、ガス拡散層（カーボン繊維）中にも点在する様子が観察された。

図4は、電解質膜付近を拡大して元素分布状態をマッピング観察したものである。FおよびSの元素マップから、電解質膜内で両元素の分布傾向に相違が認められた。

図5は、MEA断面を薄片化し、触媒層を拡大観察したものである。薄片化試料を30kVの高加速電圧で電子線を透過させ、観察元素の特性X線検出感度と検出分解能を高めた、FE-EPMAの特性を活かしたマッピング像である。この結果より、触媒粒子の数十nmレベルでの凝集状態が観察可能なことが判る。FE-EPMAは、従来TEMでなければ無理と考えられていたMEA劣化による触媒粒子の成長、拡散移動などの評価に適用できることを示唆したものである。

3 X線顕微鏡による内部構造観察

これまで、各種材料の顕微鏡観察で汎用的に使用されてきたのは光学顕微鏡およびSEMである。一方、最近の顕微鏡観察技術のトレンドとして、2次元 3次元観察、表面 内部構造観察、破

壊（切断） 非破壊観察、真空中 大気中（雰囲気制御）、Static Dynamicが挙げられる。このような観察ニーズに対して、入射光に白色光または電子線を使用しても原理的に対応が困難であり、注目されているのがX線によるイメージングである。

X線で観察するメリットとして、試料への透過性の他に、

X線は1気圧の大気中でも約8%/mしか吸収されない 雰囲気制御しやすい

物質との相互作用が多様で、得られる情報が多い 元素の種類、結合状態、結晶構造³⁾などが挙げられる。

ここでは、内部立体構造を直視するX線マイクロCT（Computerized Tomography）ならびに放射光X線による透過観察手法の一種である屈折コントラストイメージングについて、MEAへの適用事例を紹介する。

3.1 X線マイクロCTの原理およびMEA立体内部構造観察例

CTは図6に示すように、360°方向からX線照射して得られた透過像をもとに、コンピュータで試料の内部構造を再構築する手法である。X線CTは、元来医療診断分野を中心に普及してきた装置であり、X線顕微鏡のイメージングモードの一つと捉えることができる。前記のような観察ニーズに応えられる優れた手法にも関わらず、分解能が悪い、検出器（CCD）の性能不足、CT再構成に耐え得る市販レベルのPCが存在しないという技術的課題のために普及が進まなかった。とこ

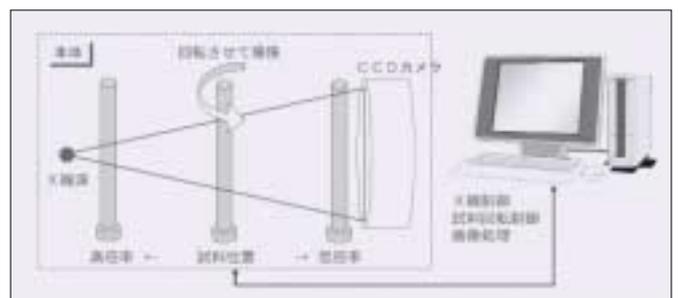


図6 X線マイクロCTの撮像原理

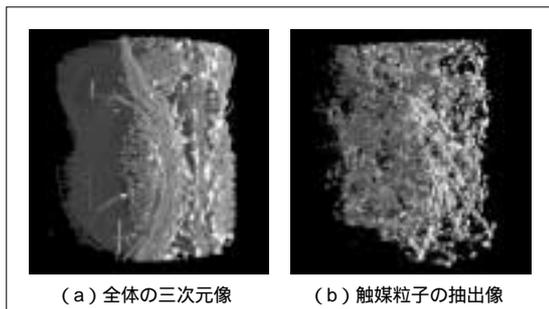


図7 MEAのX線CT画像

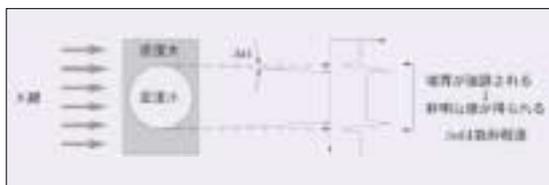


図8 屈折コントラストの撮像原理¹⁾

るが、光学系・CCDの改良で、最近では空間分解能がサブミクロンクラスの装置が登場すると同時に、密度分解能も向上し、わずかな組成差でも精緻なCT像計測が可能となった。最近のPCの高性能化と低価格化は周知の通りであり、次世代の顕微鏡として急速に浸透し始めている。

MEAの観察結果（観察範囲1mm）を図7に示す。なお、使用したX線マイクロCT装置はヤマト科学製TDM-1000である。X線CT観察により、EPMAによる断面構造解析では不可能な多方面からの3次元画像解析を実現している。触媒（Pt）粒子だけを抽出した画像は、EPMA元素カラーマップで観察されたPtの分布状態をより明瞭に示したものと云える。CT法のもう一つの特徴である高精度な寸法測定機能と相まって、先端材料のリバースエンジニアリングに対する有効性が実証された。

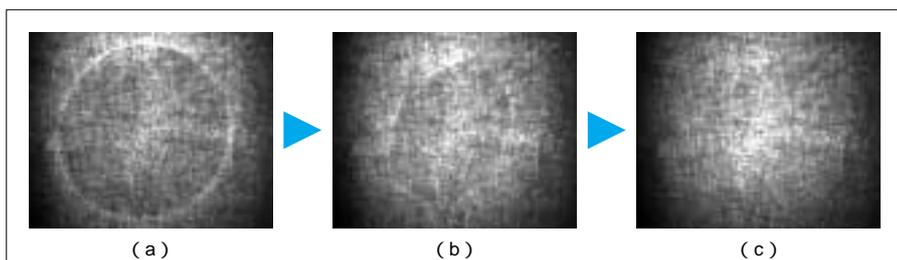


図9 放射線X線顕微鏡によるMEA付着水の観察（揮発過程）

3.2 放射光によるX線イメージング（屈折コントラストによる観察）

いままでの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問題になる。X線は他の電子線に比べて透過率が高く吸収量は非常に少ないが、軽元素ではその現象が更に顕著であり高分子の吸収コントラスト撮影は非常に困難である。

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は起こり、密度分布の境界で屈折も発生する。しかし、屈折の角度が非常に小さく実験室の光源では入射光の平行性よりも屈折角の方が小さく検出することが出来ない。平行性の非常に高い放射光からのX線を用いることにより、屈折現象を捉えることが可能になる。

屈折コントラスト（X線シュリーレン法）の原理を図8に示す。吸収コントラストと比較して、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識別が容易になる。なお、観察装置はSPring-8のBL24XU Cハッチ内で構成されたものを使用した。

ここでは、モデルケースとしてMEAのガス拡散層表面に付着した水滴観察例を図9に示す。観察領域は1mm角

で、図9（a）のように、拡散層のカーボン繊維および付着水が認められ、吸収コントラストでは分かり難い水滴のエッジ部分のコントラストが明瞭である。その後、リアルタイムで水滴の揮発現象を確認したのが図9（b）および（c）であり、付着水の完全消失までその挙動を確認できた。屈折コントラスト法は、PEFCの発電時に発生し、発電効率低下の原因になると考えられているMEA内での水分発生現象の解析に利用できる可能性がある。

4 おわりに

燃料電池関連の評価技術として、FE-EPMA、X線マイクロCT、放射光X線顕微鏡によるMEAの構造組成観察事例を取り上げた。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として挙げられる。今回の評価手法は、組成・層構造の観察から、劣化挙動、触媒粒子の変化など、電解質膜を中心としたMEAの開発支援に有効なものである。

文献

- 1) 辰巳国昭ら、「電池革新が拓く次世代電源」（エヌ・ティー・エス），p.272（2006）
- 2) 日本表面科学会編，「電子プローブマイクロアナライザー」（丸善），p.149（1998）
- 3) 籠島靖，小山貴久，高野秀和，顕微鏡，41（1），32-38（2006）
- 4) 鈴木芳生，八木直人，奥村芳樹，SPring-8 Information，3（5），20-23（1998）



杉田 恵生子
（すぎた えみこ）
大阪事業所



末広 省吾
（すえひろ しょうご）
大阪事業所