

実施課題番号：2007A1906

実施課題名：燃料電池用高分子電解質膜内の水分分布その場観察

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン株式会社先端融合研究所 向出大平

使用ビームライン：BL20B2

## 1. 背景

固体高分子形燃料電池は高発電効率かつ有害物質の排出がない環境にやさしい新エネルギー源として注目されている。固体高分子形燃料電池における重要な構成部材の一つとして高分子電解質膜がある。高分子電解質膜の役割はプロトンを実アノードからカソードへと移動させることと同時に電子、水素、そして酸素を透過させないことである。固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜は、主にNafionを代表とするペルフルオロスルホン酸系ポリマが用いられている。Nafionの場合、膜内のプロトン移動には水が必要である。燃料電池内の水は、供給する燃料の湿度、発電条件や燃料電池構成部材等によって様々な挙動を示すことが考えられる。そのようなため、様々な条件に合わせた適切な電解質膜内の保水が必要であり、それゆえ燃料電池内の水管理は非常に重要な課題の一つである。

これまで我々は放射光X線イメージングによって発電中の燃料電池内水分分布および、その挙動について観察を行ってきた。本課題では燃料電池構成部材の中で高分子電解質膜に着目した。今回は測定の高空間分解能化を行って高分子電解質膜内の水分分布を幾つかの条件を変え、より詳細に観察することによって、その挙動を把握することを目的とした。

## 2. 実験

測定はBL20B2で行った。モノクロメータによって単色化された20keVのX線をI0用のイオンチェンバーを通し、多軸ステージ上に固定された燃料電池に燃料電池の層構成に対して平行に入射させた。ビームの成形はスリットで行いサイズは検出器の視野に合わせた。透過X線像は試料に対して下流側に設置した蛍光板、リレーレンズそしてCCDカメラを組み合わせた検出器を用いて測定した。検出器の実効画素サイズは $2.74\mu\text{m} \times 2.74\mu\text{m}$ である。燃料電池の駆動はアノード側に水素ガス、カソード側に湿度を制御した空気を供給して行った。測定は最初に発電前に高分子電解質膜の抵抗が十分落ち着くまでドライエアーをカソード側に供給した状態で実施してレファレンスデータとした。その後、湿度35%そして次に50%のエアーを供給しながら高分子電解質膜内の保水状態変化についてイメージングを行った。更に湿度を50%に保持した状態で発電させながら電気特性を測定し、電池内に挿入した熱伝対で電池内の温度をモニタリングしながらイメージングを行った。1枚のイメージを測定するための露光時間は1秒である。これらの

一連の測定を燃料電池構成部材のことなる幾つかの燃料電池に対して実施した。

### 3. 結果

図1に駆動前の高分子電解質膜周辺のX線透過像を示す。中央部が高分子電解質膜でその上下に白金で構成されている触媒層さらにその外側にガス拡散層が存在するのがわかる。このようなイメージを各種条件で発電させながら複数枚測定し、各位置での透過X線強度からデータの解析を行った。

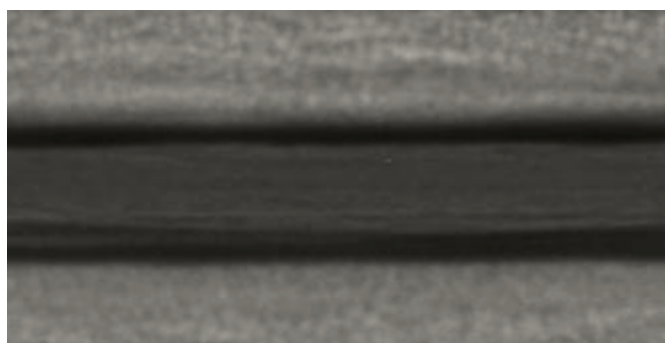


図1：高分子電解質膜周辺の透過X線像

発電前の高分子電解質膜内の平均透過X線強度についてその湿度変化を示したものを図2に示す。高分子電解質膜と水のX線吸収係数の大小関係から高分子電解質膜内は水を保持するに連れて膨潤すると共にX線透過率が増す方向に変化する。図からわかるように湿度変化と連動して高分子電解質膜の水分が増していることがわかる。

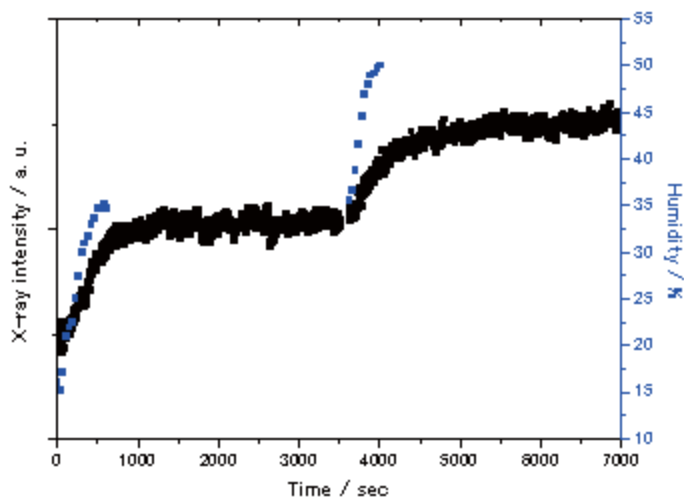


図2：駆動前の高分子電解質膜内の透過X線強度と湿度

その後、電池を定電流駆動させた場合の駆動前、10 mAそして40 mA時の高分子電解質膜一部分の透過X線像を図3に示す。図からもわかるように電流値が上がるに連れて

膜内の水量も上昇していることがわかる。更に膜内平均透過X線強度とそのときの燃料電池内の温度をプロットしたものを図4に示す。10mAから40mAに電流値を上げることによって、電池反応により発生した水が膜内により多く溜まっていくことがわかる。しかしながら更に電流を80mAに上げると逆に電解質膜内の水は減る事がわかった。この水が減る現象について現在のところ80mAに設定した際の発電による電池内の温度上昇が影響していると考えている。測定されている温度は発電部の温度ではないため、実際の発電部の温度はより高い値になっていることが予測される。現在、これらの駆動条件での電解質膜内、ガス拡散層内の水分分布およびその挙動について詳細な解析を進めている。

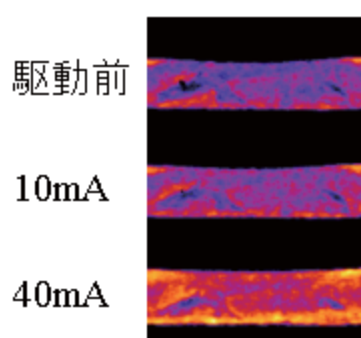


図3：駆動前及び10mA、40mA時の電解質膜（一部分）の透過X線像  
（水量は青⇒赤⇒黄⇒白の順で少量⇒多量）

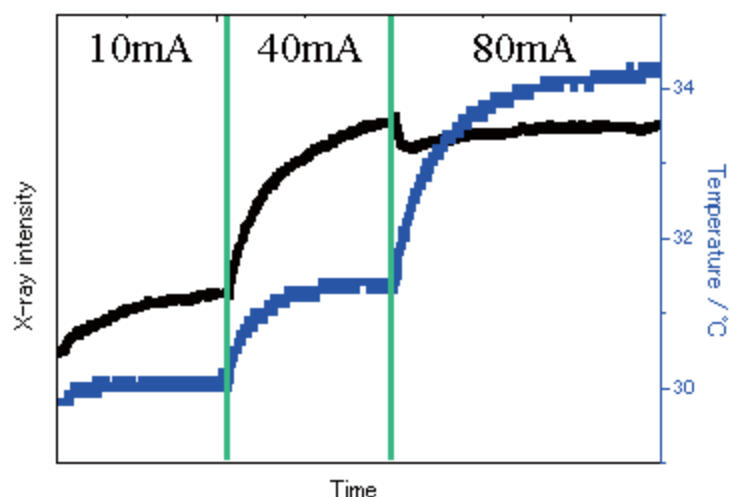


図4：定電流駆動時の透過X線強度と電池温度の変化