

オペランド X 線蛍光分光による固体高分子形燃料電池の面内方向 セリウムイオン移動現象解析

Operando X-ray Fluorescence Spectroscopic Study on Cerium Ion Diffusion Phenomenon in In-plane Direction of Polymer Electrolyte Fuel Cells

折笠 有基^a, 森田 薫子^a, 竹澤 愛華^a, 戸井田 政史^b
Yuki Orikasa^a, Kaoruko Morita^a, Aika Takezawa^a, Masashi Toida^b

^a 立命館大学, ^b トヨタ自動車(株)
^a Ritsumeikan University, ^b Toyota Motor Corporation

固体高分子形燃料電池の電解質膜には劣化抑制を目的として、ラジカルクエンチャーとしてセリウムを含ませている。しかしながら、発電条件下にてセリウムが移動することから、長期耐久性に悪影響を及ぼす。本研究では、オペランド X 線蛍光分光により、電解質膜のセリウム移動現象を測定する手法確立を行った。

キーワード： 燃料電池、蛍光 X 線分光、オペランド測定

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、自動車用途での活用が広く期待されている水素社会実現のためのキーデバイスである。特に社会実装を実現するには、長期の安定的な運転は必要不可欠な性能であり、PEFC では 20000 サイクル以上での利用が確保されることが望ましい。耐久性低下の要因の 1 つとして、電解質膜の劣化があげられる。特に、発電中に発生する過酸化水素由来のラジカルが、顕著な電解質膜劣化を引き起こすと推定されている。実用的には、事前にラジカルクエンチャーとしてセリウム種が添加することで、発生するラジカルを吸収し、膜劣化を抑制している(例えば *J. Power Sources*, **295**, 221 (2015))。このラジカルクエンチャーは、燃料電池の運転環境下においては、電解質膜に安定に保持されずに、電解質の面内方向および膜厚方向で移動することが、運転後の解体分析により確認されている。このクエンチャー分布により、ラジカル種の選択的な膜劣化が進行し、これを起点に性能低下が進行する。特に、面方向では膜中の含水量に依存してクエンチャー分布が発生することを確認している。しかしながら、これまで実施されている解体分析の結果だけではクエンチャー移動の速度論的パラメータを推定することは難しく、クエンチャーの導入手法はトライ&エラーによる開発となっている。クエンチャー分布の発生機構を速度論的パラメータとともに解析し、その発生要因に対処する指針を構築することは、燃料電池の開発に極めて有用であり、耐久性向上、ひいては燃料電池車の普及へつながる。

本研究では、SPRING-8 の高エネルギー X 線による蛍光 X 線を用いて、燃料電池運転下におけるラジカルクエンチャーのマッピング技術を開発し、これにより、輸送現象の解明と劣化抑制の指針を提示することが最終的な目標となる。特に、面内マッピング解析の方法論が確立されておらず、本実験課題においては、燃料電池セルのクエンチャー分布について、面内方向で加湿度が異なる状況での発電環境下で測定することを達成目標とする。現状では、クエンチャーであるセリウム種の移動の駆動力は、セル内で発生する水環境の分布であると推定しており、これを制御しながら、燃料電池セル内でのセリウム濃度分布を測定する手法を確立する。実験は、薄いセリウム濃度分布をサブミリオオーダーの空間分解能で、なおかつ分単位で計測可能な放射光を用いた蛍光 X 線分光法を用いる。あらかじめ面内方向で加湿度が異なるガスを導入できる燃料電池のモデルセルを作製して、セリウム含有の膜電極複合体を配置する。ビームラインにて、蛍光 X 線分光法によりセリウム $K\alpha$ 線の強度を場所を変えながら連続的にモニタすることにより、ラジカルクエンチャー分布の時間変化を解析する。得られた情報は、強度・場所・時間の関数となり、ここから面内方向におけるラジカルクエンチャーの移動に関するパラメータを抽出する。

実験：

セリウム濃度を検出するための測定セルについて、概要を Fig. 1 に示す。基本的なセルの構成は、実験室で一般的に使用される燃料電池セルと同じである。厚み 8 mm のステンレス製エンドプレートには幅 10 mm の透過窓を開けてある。集電体は Au コートされたマグネシウム合金を用いた。セパレータはカーボン製で、流路が溝幅 0.2 mm にて平行に 20 本掘ってあり、カソード側・アノード側それぞれでガスを制御できる。有効電極面積は 1 cm^2 である。測定試料には、パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマー系の固体高分子膜を用いて、事前にセリウムイオンを添加し、カソードおよびアノードに触媒層を塗布した電極膜を用いた。

測定は SPring-8 の BL37XU で実施した。入射 X 線は Si333 - Si511 結晶ペア二結晶分光器によって分光され、1 mm 角に成形された。燃料電池セルは膜面と入射 X 線が垂直となるよう配置し、Ge 半導体検出器を入射 X 線に対して 90 度の位置に配置した。X 線を試料中心部に照射し Ce K α の蛍光 X 線強度をカウントした。セル温度 60 度として、湿度を制御しながら測定した。

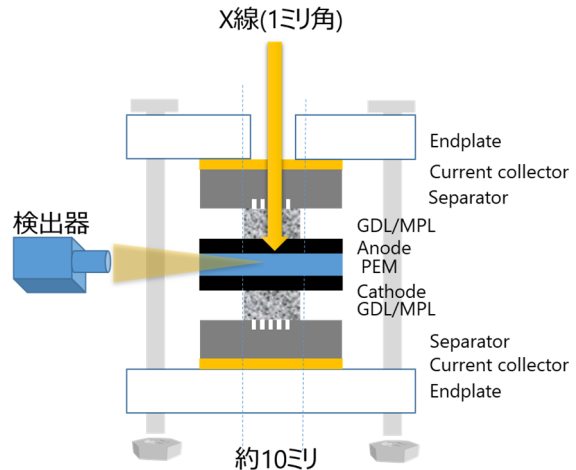


Fig. 1 測定セルおよび検出器配置の模式図。

結果および考察：

Fig. 2(a) に 40 keV から 65 keV まで入射エネルギーを変化させたときに、積算時間 10 秒にて取得した蛍光 X 線スペクトルを示す。入射エネルギーが低い場合ほど、X 線強度が高いことから、スペクトルの強度自体が強く観測される。35 keV 付近に観測されるピークが Ce K α 線のピークである。それぞれのスペクトルにて、バックグラウンドとして観測されるものは、コンプトン散乱によるものである。40 keV ではコンプトン散乱のバックグラウンドのみが観測される。入射エネルギーを大きくするにつれて、コンプトン散乱の重心が高エネルギー側へシフトするため、35 keV 付近のバックグラウンドが小さくなることを確認できる。特に、50 keV を超えると、Ce K α 線のシグナルよりもバックグラウンドが小さくなることがわかる。一方で、入射強度が減少することにより、シグナル自体が大きく減少するため、入射エネルギーは詳細に検討する必要がある。

入射エネルギーを 45 から 65 keV のときのデータについて Ce K α 線のピーク強度で規格化したときの 35 keV 付近拡大図を Fig. 2(b) に示す。45~50 keV まではバックグラウンドが支配的であるが、55 keV や 60 keV では Ce K α 線のシグナルが支配的になる。一方で、65 keV ではシグナル強度自体が微弱になり、ノイズが極端に増加する。以上から、本測定系を用いたオペランド蛍光 X 線分光測定においては、入射 X 線のエネルギーを 55~60 keV に設定することが高精度なデータ取得にとって重要であることが判明した。

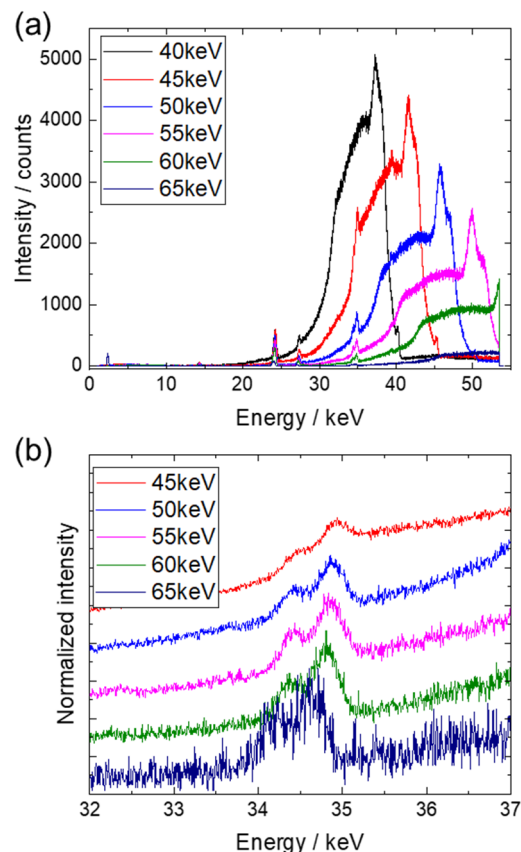


Fig. 2 (a)燃料電池セルを用いて測定した蛍光 X 線スペクトルの入射エネルギー依存性。(b) Ce K α 線で規格化した 35 keV 付近の拡大図。