

オペランド X 線蛍光分光による燃料電池セリウムイオンラジカル  
クエンチャーの発電中動的挙動の解析  
**Analysis of Distribution Phenomena of Cerium-ion Radical Quencher in  
Polymer Electrolyte Fuel Cells using Operando X-ray Fluorescence  
Spectroscopy**

森田 薫子, 花原 瑠希也, 石黒 雄大, 折笠 有基  
Kaoruko Morita, Rukiya Hanahara, Yuta Ishiguro, Yuki Orikasa

立命館大学  
Ritsumeikan University

固体高分子形燃料電池における電解質膜劣化を抑制するために、ラジカルクエンチャーとしてセリウム種が添加されている。しかしながら、燃料電池運転条件下において、セリウム種が移動するため、枯渇した部位から劣化が進行する。本研究では面内方向で湿度勾配を制御しつつ、セリウム移動現象をその場観察できるセルを新たに開発し、高エネルギー X 線を用いた蛍光 X 線分光法により、面内セリウム分布を連続的に計測できる手法を確立した。高湿度側から低湿度側へセリウム強度分布が変化していく様子を捉えることに成功した。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、電解質膜、蛍光 X 線分光、ラジカルクエンチャー

**背景と研究目的：**

固体高分子形燃料電池の普及拡大には、50000 時間を超える耐久性の確保が要求される。劣化因子の一つは電解質膜の化学劣化である。作動時に発生する過酸化水素が不純物と反応することによってラジカルが生成し、電解質膜の化学結合が切断される。ラジカルを不活性化させるために、膜電極接合体(MEA)中にラジカルクエンチャーとしてのセリウムイオンが添加されている。しかし、発電時に生じる湿度分布によりセリウムイオンが面方向で移動し、枯渇部位から膜劣化が進行することが知られている。そのため燃料電池運転条件下において、面方向のセリウムイオン移動機構を理解するとともに、その因子を定量化し、MEA の設計へ反映することが求められている。本研究では、面方向で湿度勾配を制御しつつ、発電環境下での、高エネルギー X 線を用いた蛍光 X 線分光(XRF)によるセリウムイオン移動現象の経時変化を観測できるオペランドセルを開発し、湿度勾配と濃度勾配を駆動力とする膜面内方向のセリウムイオン移動現象を解析した。本実験課題では、面内方向でのセリウム分布挙動の解析手法の確立を目指した。セリウムイオン移動の駆動力は、濃度勾配、電位勾配、および湿度勾配の 3 種が考えられるが、面内移動では、セル内で発生する湿度分布が支配的であるとの推定される。したがって、セル内にて湿度が異なる環境を作りだし、電解質膜中のセリウム分布をその場測定可能なセルを構築した。

**実験：**

Fig. 1 に測定セルの概略図を示す。X 線透過窓のあるエンドプレートにガス流入口を 2 箇所配置し、MEA 面内の左右で二種類の湿度環境を制御した。また、新たに、二種類の湿度環境を制御できているか確認のため、ガス出口も 2 箇所配置し、それぞれの出口に湿度計を設置し湿度を実測した。X 線は MEA 面から 90 度の方向から入射し、MEA の面直方向にゲルマニウム半導体検出器を設置し、蛍光 X 線を取得した。MEA として、セリウムイオンで一部のスルホン酸を置換したパーフルオロスルホン酸系電解質膜に白金触媒層を塗布したものをを用いた。

XRF 測定は SPring-8 BL37XU にて行った。入射 X 線は Si333-Si511 結晶ペア二結晶分光器によって 60 keV に分光され、0.5 mm 角に成形された。検出器は Ge 半導体検出器(EGX10-06-CP5-PLUS-WC; Mirion Technologies)を用いた。測定用のセルは、可動ステージ上に設置し、セルの位置を走査しながら、Ce K $\alpha$  蛍光 X 線強度を連続的に計測した。セル温度は 80 度、セルには N<sub>2</sub> ガスを流し、面内の相対湿度(RH)を 80%と 50%に設定した。

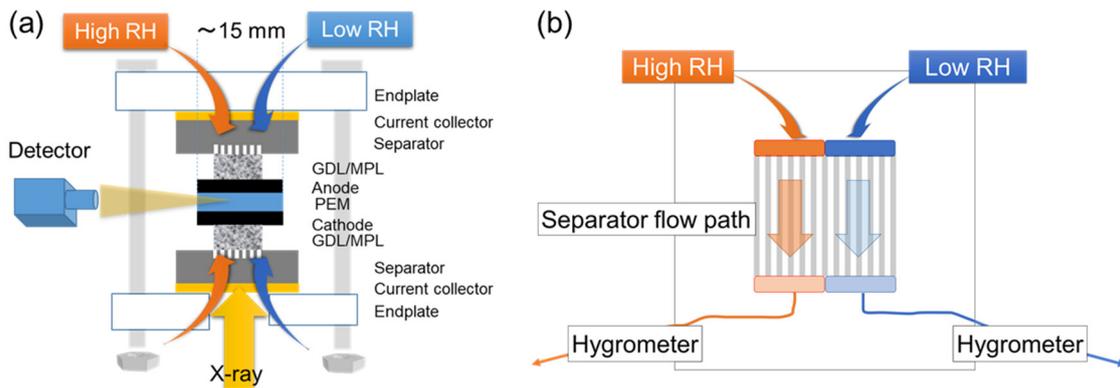


Fig. 1 (a)面方向で湿度差をつけた状態でオペランド XRF 測定を行う時の燃料電池セルの模式図および(b)ガス流路と湿度計の位置関係

**結果および考察：**

Fig. 2 に面方向で湿度差を発生させた状態での MEA 中央部におけるセリウム強度の変化挙動を示した。x 軸が MEA の横方向の位置に対応し、左側が RH80%、右側が RH50%に対応する。y 軸が経過時間に対応する。青色が濃いほど Ce K $\alpha$  蛍光 X 線が弱く、赤色が濃いほど強いことを示す。この結果より、湿度勾配を駆動力としてセリウムイオンが高加湿側から低加湿側へと移動することを確認した。数ミリメートルを移動するときの時間スケールはおおよそ数十分程度であることが示された。開発したセルでは発電中の試験も可能であることを確認した。以上から、従来の実験よりも詳細に湿度制御が可能となり、今後、条件を精査した実験を進める予定である。

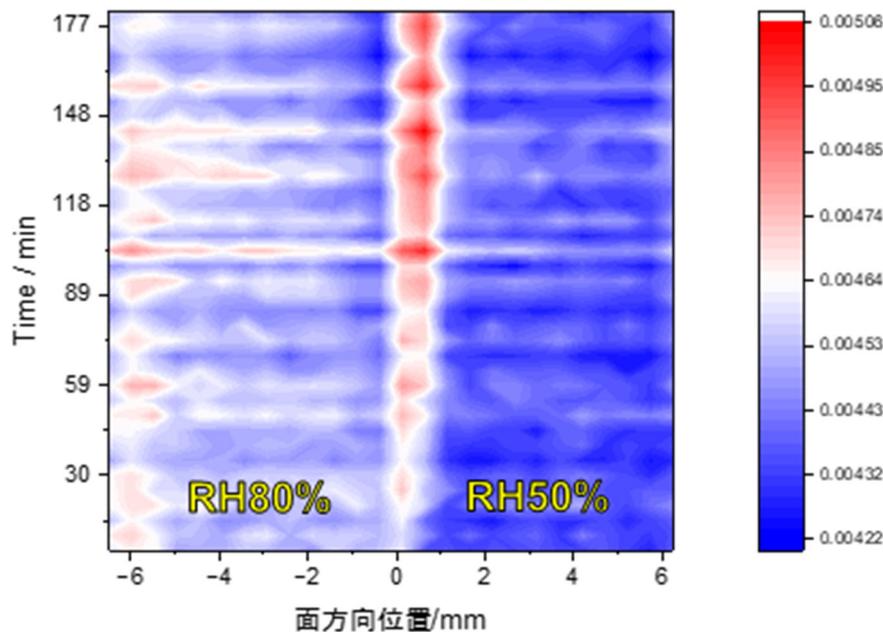


Fig. 2 左側 RH80%、右側 RH50%に設定した時のセリウム強度の時間変化

**謝辞：**

MEA の作製および議論では戸井田政史氏、反保智貴氏（トヨタ自動車）および、北野直紀氏、桑木聰氏、加藤晃彦氏、山口聡氏、篠崎数馬氏（豊田中央研究所）のご協力を頂きました。