

発電時燃料電池セル内液水分布可視化解析の可能性検討 Feasibility study for analyzing liquid water and moisture state distribution of fuel-cell under operating condition

青木 敦^a, 上杉 健太郎^b, 荒木 拓人^c, 大徳 忠史^c, 近藤 俊介^c, 田崎 豊^a
Osamu Aoki^a, Kentaro Uesugi^b, Takuto Araki^c, Tadafumi Daitoku^c, Shunsuke Kondo^c, Yutaka Tasaki^a

^a日産自動車(株), ^b(財)高輝度光科学研究センター, ^c横浜国立大学
^aNISSAN MOTOR CO. LTD., ^bJASRI, ^cYOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY

固体高分子形燃料電池(PEFC)では、反応生成水がセル内に凝縮・滞留すると電気化学反応に必要な酸素の輸送障害が発生してセル性能が低下するため、その状態を解析する手法の開発が望まれている。本研究では X 線可視化手法により、発電中のセル内液水分布の定量解析が可能かを明らかにするための試計測(非発電)を実施した。その結果、ガス拡散層基材部分については、中性子線可視化等の他手法よりも高空間分解能で液水分布解析が可能であることを示唆する結果を得た。他の諸部位については、X 線が触媒層をほとんど透過出来ないために発生したと思われるノイズが観察され、現装置仕様ではセル内液水分布の定量解析は困難と判断される。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、含水分布解析、X 線 CT

背景と研究目的：

PEFC は、高効率かつクリーンな次世代の自動車用動力源の一つとして、その実用化が期待されている。

図 1 は、PEFC において電気化学反応が生じる膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly)での熱および反応物質輸送の概念図である。熱および反応物質の輸送を担うために多孔質構造となっている触媒層(Catalyst Layer)やガス拡散層(Gas Diffusion Layer；一般に基材(Substrate)および MPL (Micro Porous Layer)の 2 層で構成される)内で生成水が凝縮・滞留すると反応に必要な酸素の輸送が障害され、セル性能の低下を引き起こす。また、PEFC ではプロトン伝導体としてスルホン酸基を含む高分子電解質から成る膜(Membrane)が用いられているが、この膜の含水量が低下するとプロトン伝導性が著しく低下し、セル性能の低下を引き起こす。したがって、PEFC の性能向上を図る上では、セル内における水分制御が重要な課題となっている。上述の背景より、発電状態にて MEA を構成する 7 層における含水分布(厚さ方向分布)の可視化解析を可能とし、以ってセル内における水挙動機構の理解を促進することは、PEFC の極めて重要な研究課題である。

これまでに、中性子線を用いた透過像の撮影によって発電時の PEFC 内の液水分布の可視化が行われているが、空間分解能は含水分布を定量解析するには十分ではない。特に MEA の厚さ方向(図 1)の水分計測においては、MEA を構成する層間で起こる中性子の屈折・反射の影響も

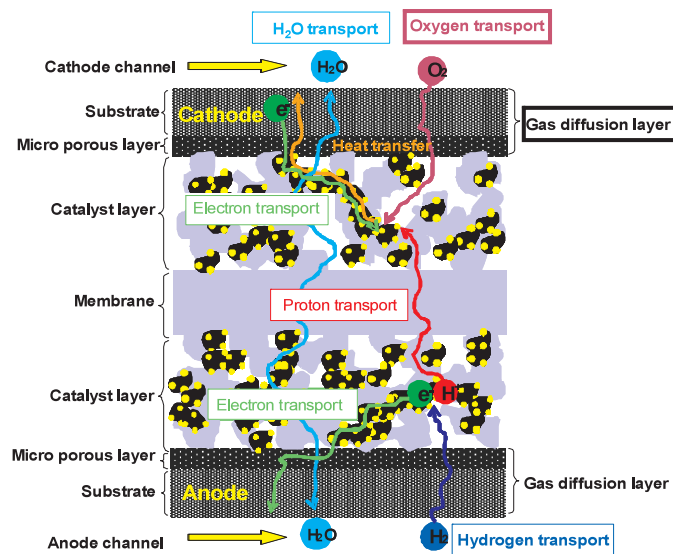


図 1. 膜電極接合体内の熱物質輸送

定量解析への課題となっている[1]。本研究では、中性子線よりも高い空間分解能と CT 技術による 3 次元含水分布計測技術の実現を目指した第一ステップとして、MEA 単品(非発電)の可視化計測を行い、最終目標である発電状態での MEA 内含水分布の定量化の可能性を検討した。

実験：

MEA をサンプルとして、含水状態と乾燥状態において、サンプル内の境界面の凹凸も観察出来る 3 次元 CT 計測を放射光 X 線により実施した。MEA を構成する 7 層の内、例えば触媒層では、空孔サイズ(数～数 10 nm)は X 線による可視化の限界に近くっており、含水量は含水時と乾燥時の輝度差から巨視的に求めることとなる。今回、含水状態と乾燥状態で有意な輝度差が得られるかの確認を行った。また、部材が積層されていることによる計測への影響があるか確認した。

含水状態の計測は、サンプルに液水を真空含浸し、それに非透湿性のラップを施して行った。ただし、MPL については、撥水性材料を含むため、真空含浸によってもほとんど含水していない。乾燥状態の計測では、計測後の含水サンプルを大気開放して水を蒸発させたサンプルを用いた。ただし、実験室内の相対湿度では、電解質膜には水分が残る。サンプルの形状・サイズは直径 5 mm の円形、X 線の照射方向はサンプルの径方向とした。

計測設備は、大型放射光施設 SPring-8 の偏向電磁石ビームライン BL20B2 を利用した。実験ハッチは、No. 1 である。利用した検出器は、蛍光板、拡大光学系、CCD カメラから成る方式であり、検出器の空間分解能は結像におけるピクセルサイズが 2.7 μm 相当である。X 線エネルギーの設定は、構成材が軽元素のカーボンである GDL の計測を主眼とした 15 keV と、重金属の白金が含まれる触媒層の計測を主眼とした 30 keV を選択した。

MEA の計測に加えて、GDL 基材の単体での計測(X 線エネルギー：15 keV)も実施した。GDL 基材に関しては、空孔サイズが比較的大きく(数 10 μm)、画像から液水領域を抽出することにより含水率を算出出来る可能性があるため、これについての検討を行った。

以上の計測条件の組み合わせは、表 1 の通りである。

表 1. 計測条件

サンプル種別	X 線エネルギー	含水状態
GDL 基材	15 keV	約 100% ; 図 2
		約 0% ; 図 2, 3
MEA(7 層)	15 keV	約 100%(MPL 除く) ; 図 4, 5
		約 0%(電解質膜除く) ; 図 4, 5
	30 keV	約 100%(MPL 除く) ; 図 4, 5
		約 0%(電解質膜除く) ; 図 4, 5

結果および考察：

GDL 基材を単体で CT 計測した場合の断面画像を図 2 に示す。本計測では、一般的な工業用 X 線 CT 装置での計測[2]と比較して、空間分解能、コントラストに優れた画像が得られた。したがって、多孔体構造ならびに液水の領域抽出を行う場合、抽出される領域の形状がより精確になることが期待される。

図 3 は、CT 計測による GDL 基材の乾燥状態における輝度ヒストグラムである。画像上で液水領域の抽出を行うには、含水時と乾燥時の画像を二値化後、差分を取るにより実施している。この場合、抽出される範囲は前述した二値化閾値の影響を強く受けるため、同閾値を精確に求めることが必要となる。図 3 において、空気(左側)とカーボン(右側)由来の分布の判別が可能であるが、二値化閾値を客観的に確定出来るレベルには至っていない。これは、GDL 基材を構成するカーボン繊維のサイズ(直径：約 7 μm)に対して、検出器の空間分解能(ピクセルサイズ：2.7 μm)が不足していることが一つの要因になっていると考えられる。

図 4 に、MEA(7 層)の CT 計測結果(X 線エネルギー：15 keV および 30 keV)の断面画像を示す。電解質膜および触媒層の厚さの実寸比(約 5 : 2)に対し、撮像画像では触媒層が相対的に厚く捉え

られている。その要因としては、X線が触媒層をほとんど透過出来ないことで隣接層との輝度差が大きくなり CCD に滲みが発生したことが考えられる。

また、触媒層および電解質膜の水分布解析に着目して考察する。図5には図4と同様の断面におけるMEA厚さ方向の輝度分布を示す。高X線エネルギーな30 keVでの計測結果では(図5-B)、含水差による両部位の輝度変化はほとんど見られない。これは、白金のX線透過率を確保しようとして高エネルギーな設定としたため、輝度の絶対値に対する輝度変化率が小さくなり、検出が出来なくなったものと考えられる。

一方、低エネルギー(15 keV)での計測では(図5-A)、電解質膜部では30 keVの場合より大きな輝度変化が得られたが、電解質膜内では輝度値は一定(=含水均一)と考えられるのに対して触媒層に向けて漸減する結果となった。これも、CCD に発生した滲みの影響と考えられる。

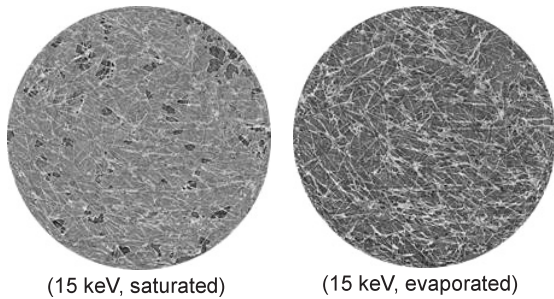


図2. CT計測結果(断面画像): GDL 基材

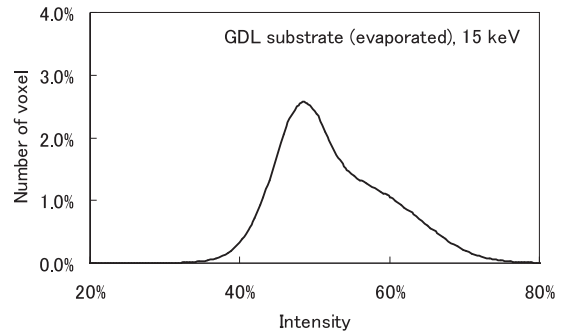


図3. 輝度ヒストグラム: GDL 基材(乾燥状態)

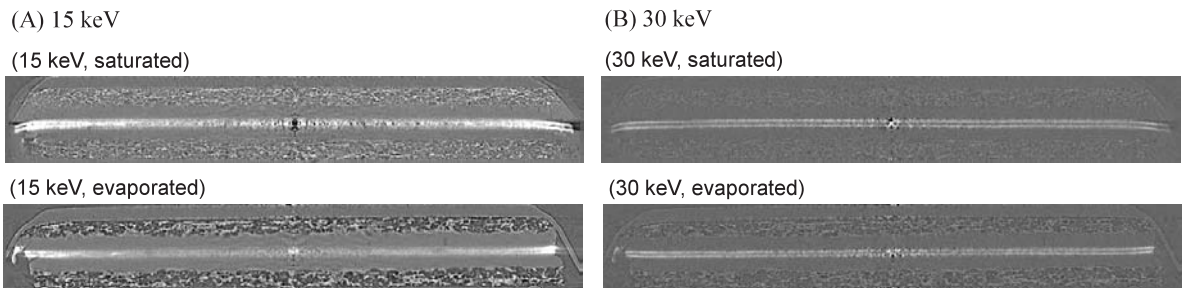


図4. CT計測結果(断面画像): MEA

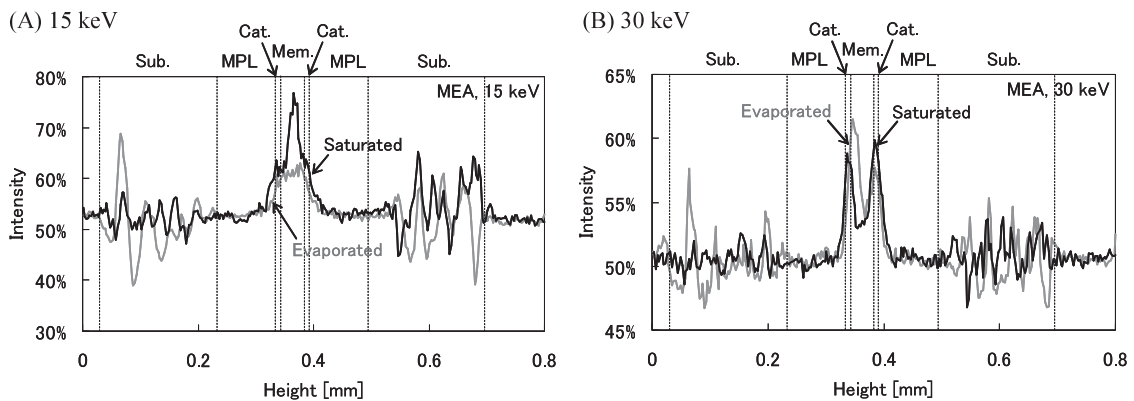


図5. 輝度分布(積層方向): MEA

まとめ(今後の課題) :

1) GDL 基材(単体)

市販の X 線 CT 装置よりも空間分解能、コントラストに優れた撮像が可能であり、画像(乾燥状態、含水状態の両方)から気孔領域およびその含水領域を抽出することで含水率を求める場合、より精度の高い計測ポテンシャルを持つと考えられる。しかしながら、気孔領域を抽出するための二値化閾値の輝度ヒストグラム上での決定は困難であり(双峰性の輝度分布が得られていないため)、この改善は本計測のポテンシャルを活かす上での重要課題となる。

この改善策としては、検出器のピクセルサイズ(現状 : 2.7 μm 、カーボン繊維直径 : 約 7 μm)の縮小が効果的であると推察される。

2) MEA(7 層)

電解質膜と触媒層内の含水分布に着目した解析を行った結果、電解質膜内の含水量については定量化できる可能性が確認できたが(X 線エネルギー : 15 keV)、触媒層内については含水による有意な輝度変化を観測できなかった。また、X 線が触媒層をほとんど透過出来ずに隣接層との輝度差が大きくなることで発生した CCD の滲みと思料されるノイズが見られ、輝度差による液水分布の定量解析は現状では困難と思われる。

今後の課題として、検出器の改良および白金の影響を軽減する計測手法の開発が不可欠と考えられる。

3) 発電状態での MEA 内含水分布

今回、最終目標である発電中の含水分布の定量化の可能性を探るため、MEA 単品(非発電)の可視化計測を実施した。その結果、MEA の各層が非常に薄くかつ材料組成が大きく異なることなどから、現状では発電中の MEA 内液水分布の定量計測は困難であると考えられる。

今後、個々の部材について、空間分解能と物質識別能を確保するための要件等の基礎検討をベースとし、前記最終目標達成のための検討を継続していきたい。

参考文献 :

- [1] M. A. Hickner, et al., "In Situ High-Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, 155 (4) B427-B434 (2008)
- [2] 廣瀬ほか、含水状態における PEFC 用ガス拡散層の酸素拡散特性 (X 線を用いた新構造ガス拡散層の液水分布可視化)、第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集、H222 (2008)