

実験課題番号：2005B0903

実験課題名：温度湿度雰囲気制御下における燃料電池内部の水のその場観察

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン（株） 野間 敬

使用ビームライン：BL20B2

背景および目的

燃料電池は高発電効率かつ窒素酸化物などの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を浴びている。燃料電池は固体酸化形燃料電池、熔融炭酸塩形燃料電池、リン酸形燃料電池や固体高分子形燃料電池があるが、その中で固体高分子形燃料電池は容易に小型化出来る点や動作温度が低いことから、家電機器への利用を視野に入れ、積極的に研究開発が進められている。その中で固体高分子形燃料電池における解決すべき大きな問題の一つとして水管理問題がある。

固体高分子形燃料電池においてはカソード触媒表面において水素イオンと酸素との反応により水が生成される。これらの水が適度に排出されないと、水が触媒表面を覆うことになり、酸素が触媒に供給されなくなるために、電池特性を低下させてしまう。逆に水が過剰に排出されてしまう場合、電解質膜が乾燥してしまう。電解質膜内における水素イオンの伝導には水が不可欠であるために、乾燥状態は水素イオンの供給を鈍らせ、水が過剰な状態と同様に電池特性を低下させてしまう。

この様に燃料電池の特性を最大に引き出すためには水管理問題を的確に改善していかななくてはならない。大型の燃料電池では常に燃料ガスの湿度などをモニターし、適切な条件に制御できる機構を組み込むことができるが、小型燃料電池においては同様のシステムを組み込むことはきわめて困難である。そのために水分のバランスを保たせるために様々な工夫が施されているが、この工夫に対して実際に水の管理が機能しているかを判断するためには、実際の燃料電池内で生成される水がどのように分布し、それが電池特性にどのように影響しているかを明らかにすることがきわめて重要である。

これまで我々は燃料電池内に発生する水のその場観察法の開発を行ってきた。（課題番号：2004B0991-RI-np、2005A0271-NI-p）そして実際に駆動中の燃料電池内の水挙動についてその可視化を実現することができた。しかしながらこれまでの測定では、燃料電池内に供給される空気の湿度や温度を制御した測定を実施することができなかった。これらの条件は駆動燃料電池内の水にとって大きな影響を与えることが考えられる。

そこで今回は、これまでの測定法において、燃料電池に供給する空気の温度および湿度を制御した状態での測定を可能にするとともに、このシステムを実際に用いて空気の温湿度環境の変化に対する、水の変化を明らかにすることを目的とした。

実験

実験は BL20B2 にて行った。実験レイアウトの模式図を図 1 に示す。蓄積リングから白色 X 線は Si (111) の 2 晶モノクロメータによりセルの構成部材の条件によって 8~37keV の範囲で単色化して用いた。単色化された X 線はスリットによって X 線検出器の視野と同等のサイズに成形し試料に入射した。透過 X 線は SPring-8 のイメージング実験で標準的に用いられているビームモニタに CCD を組み合わせたものを用いた。視野は 24×12mm で 1 画素あたりの視野は約 6×6μm である。試料と検出器間の距離は X 線の屈折コントラストを有効に利用できるよう、600~2500mm の範囲で設定した。空気の加湿にはリガク社製の湿度発生器を用いた。湿度コントロール範囲は室温で約 10~90% である。また温調は水冷とペルチエ素子を組み合わせたものを用い、今回の実験での制御範囲は -20 から室温までである。

測定はこれまでの実験で使用してきた、イメージング用のセルを用い温度と湿度を制御した状態で駆動前から駆動中にかけてその場観察を行った。燃料である水素ガスの供給は水素発生装置を用い、酸素の取り込みは空気の自然拡散を利用して行った。露光時間は標準で 4 秒、測定間隔は約 8 秒で測定を行った。

結果

温度制御については今回、室温以下の温度に注目して測定を行った。その中で問題点としてセルの構成部材の熱収縮によりセルの形状変化を確認した。本来、解析段階において同じ個所の水凝集変化を駆動前のデータと駆動中のデータの差から抽出していたが、今回のような場合は熱収縮による部材の変位を考慮した解析法を考えなければいけないことが判明した。現在これらの解析法の検討を行っている。

図 2 に駆動前の状態で湿度を約 10~90% へと徐々に変化させ、その後その状態で駆動していった時の電解質膜の膨潤過程を示した。イメージの上下方向中心が電解質膜でその両側の暗い部分が触媒層であり、さらに外側がガス拡散層となっている。今回はデュポン社製のナフィオンを電解質膜として用いている。乾燥状態での電解質膜厚を 10、その後の湿度変化後の厚さを 1 とした時に、これら電解質膜の厚さの変化から次の式を用いることによって膜内の平均的な水の量を算出することができる⁽¹⁾。同様に駆動中での電解質膜の厚さを観察することにより膨潤状態から電解質膜中の水挙動について明らかにすることができた。

$$l = l_0 \left(1 + 0.36 \frac{\hat{\lambda} \bar{V}_0}{\bar{V}_m} \right)$$

l	Membrane thickness
l_0	Dry membrane thickness
$\hat{\lambda}$	Average value of moles of water per mole of sulfonic acid sites
\bar{V}_0	Molar volume of water
\bar{V}_m	Molar volume of the dry membrane

まとめ

今回、これまでの水可視化手法に加えて、燃料電池に供給される空気の温度と湿度の制御を可能にした測定系の立ち上げを行い、その観察ができることを確認した。ただし温度に関してセル部材の熱収縮のため従来の解析法に熱収縮による各部の変位を考慮した手法の開発の必要性があることがわかった。また湿度制御による電解質膜の膨潤過程をその場観察することによって捕らえることにより、湿度変化による電解質膜内の水量変化を観察することが可能になった。

参考文献

- (1) A. Z. Waber et al. J. Electrochem. Soc., 151, A311 (2004).

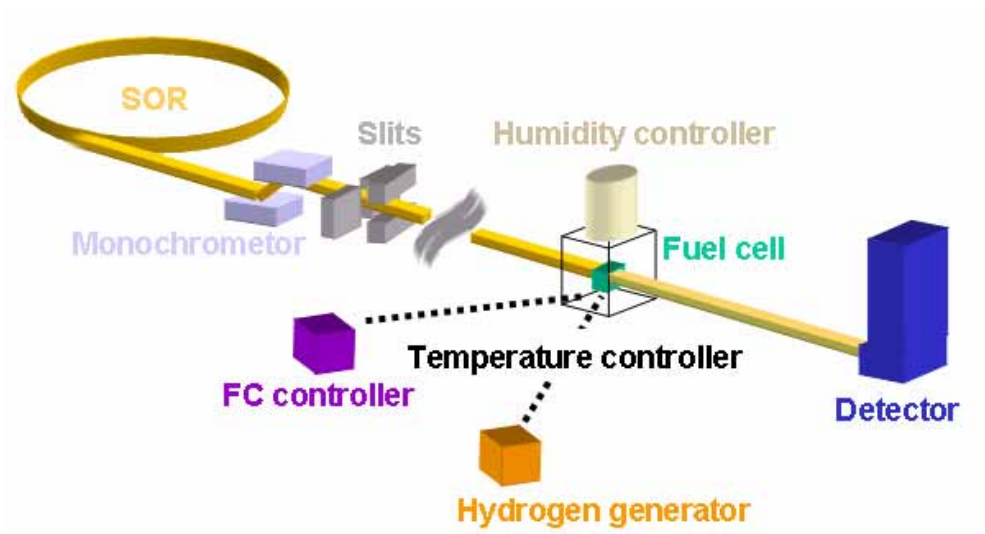


図 1 : 実験レイアウト模式図

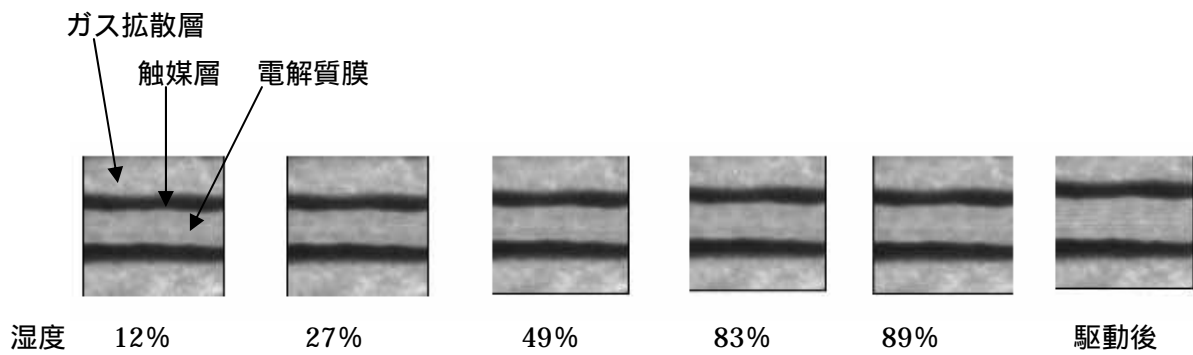


図 2 : 電解質膜の膨潤の様子