

実験課題番号：2006B0167

実験課題名：駆動燃料電池内の水分分布挙動その場観察および高空間分解能化

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

## 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され研究開発が行われている。各種燃料電池の中で固体高分子形燃料電池はサイズが小さく反応温度が低温なために家庭用電源として実用化が進められている。固体高分子形燃料電池開発での大きな問題点の一つとして水素と酸素が反応した後に生成する水が液体として燃料電池内に凝集してしまうフラッディング現象がある。このように凝集してしまった水は触媒の触媒能を低下させ電池性能を低下させてしまう。これらのことから燃料電池内の水挙動に関するメカニズムの解明は非常に重要な課題の一つである。

我々はこれまで駆動中の燃料電池内部で発生する水の分布のその場観察を様々な駆動条件で行ってきた。その中で、これまでのデータから特に電解質膜内、発生した水を排出するための流路構成部の水分分布をより詳細に明らかにすることが重要であると考えた。

そこで本課題ではこれらの課題に対し電解質膜内の水分分布に対してはこれまでの測定法を改良し高空間分解能化することによって対応し、流路構成部に対しては流路構成部の異なる燃料電池について測定し、これらを比較することによって水の排出効果を明らかにすることを目的とした。

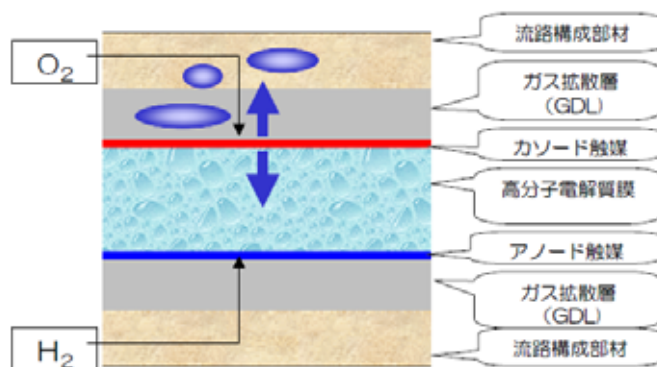
## 実験

実験はBL20B2で行った。高空間分解能での測定は上流側のAハッチで実験を行い、それ以外の測定は最下流のCハッチで行った。X線の単色化はSi(111)平板結晶で行い、高空間分解能での測定では20keV、通常の測定では30keVに単色化したものを用いた。検出器は蛍光体とリレーレンズそしてCCDカメラを組み合わせた物を用いた。実効画素サイズが高空間分解能での測定は約3 $\mu$ m、通常の測定では約6 $\mu$ mに相当するリレーレンズおよび検出器を用いた。試料 - 検出器間距離は高空間分解能での測定は約20cm、通常の測定では約2.5mに設定した。

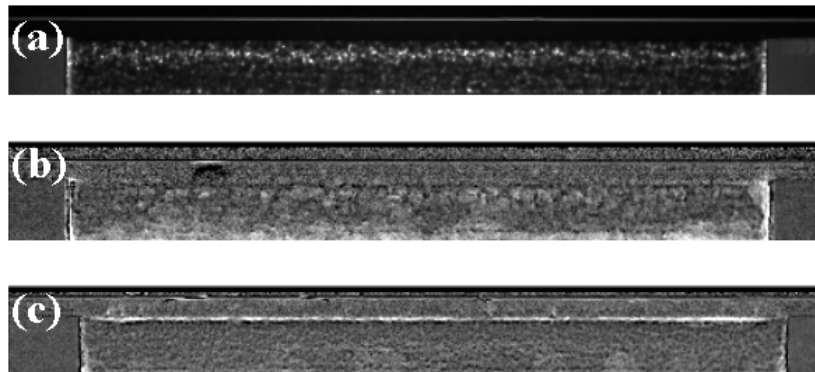
燃料電池の断面模式図を図1に示す。図が示すように燃料電池は高分子電解質膜、電極触媒、ガス拡散層および流路構成部材によって構成されている。電極触媒はPtを用い、電解質膜は高空間分解能での測定はNafion 117を用い、通常測定ではNafion 112を用いた。ガス拡散層にはカーボンクロスを用い流路構成部材は多孔質ステンレスを用いた。燃料電池の駆動はアノード側に水素ガスを流し、カソード側に湿度発生装置を用いて湿度を制御した空気を導入することによって行った。1画像の露光時間は高空間分解能測定の場合、約3秒でその他の場合は約4秒で行い、燃料電池を駆動させながら連続的に画像を取り込むことにより、燃料電池駆動中の水分布変化のその場観察を行った。

## 結果

図2(a)は通常の空間分解能測定における駆動前のカソード側流路構成部材部分のイメージデータである。燃料電池の構成部材はその殆どが駆動によって変形することはないため駆動前の2次元画像データを各種補正を行った後に駆動中の補正処理済の各2次元画像データで割ることによって、駆動中に動くもの、または発生するものつまり水の分布変化を抽出することが出来る。図2(b)はこの燃料電池を $400\text{ mA/cm}^2$ で定電流駆動させた後の解析処理後のイメージである。このイメージにおいて白い部分が水に相当する。一連のデータを解析した結果、駆動後、カソード触媒表面で発生した水は、水と水蒸気としてガス拡散層を満たしていき流路構成部材に到達する。その後、水はガス拡散層と流路構成部材の界面に広がり始める。更に駆動を続けると水蒸気として排出されていた水が電極表面を起点に再凝集し水滴を形成することが確認された。電極表面の濡れ性の影響から再凝集水が大きな水滴となり流路構成部材の空孔を埋めていくことがわかった。次に電極表面を親水処理したものについて同様の測定を行った結果を図2(c)に示す。図が示すように水蒸気は再凝集後、大きな水滴を形成することなく電極面内に広がり、流路構成部材内の空孔は保持されていることがわかった。



【図1】燃料電池断面模式図



【図2】カソード側流路構成部材部分の内部の水分布  
(a)生データ、(b)解析データ、(c)電極表面を親水化した場合

次に高分解能測定を行った結果を示す。図3に測定イメージを示す。図は燃料電池の断面方向からX線を入射した時のイメージで中央に見えるのが電解質膜、その上下を挟んでいるのが触媒層で更にその外側にガス拡散層を確認することが出来る。図の上側がカソード、下側がアノードである。この燃料電池の動作前の状態で導入する空気の湿度を10%～90%の範囲で徐々に変化させ、その後駆動させた。駆動条件は $70\text{ mA/cm}^2$ でしばらく駆動させた後に $20\text{ mA/cm}^2$ で駆動をさせた。一連の条件下における電解質膜内一部のX線吸収変化分布を図4に示した。縦軸は電解質膜の厚さ方向の位置で横軸は導入した空気の湿度もしくは駆動条件を示している。図中の色は青から赤になるにつれて、線の透過率が増していることを示す。Nafionと水の測定エネルギーにおける両者の線吸収係数の関係からNafion内に水が満たされるに連れてX線の透過率が上がっていく。駆動前のデータから湿度を上げていくことによりカソード側から水量が増加し、アノードにかけて水の濃度勾配を確認することが出来た。また駆動によって膜内全体の水量が増え、その分布の変化を確認することが出来た。更に駆動電流値を下げることによって見かけ上、アノード側に水量の上昇を確認することが出来た。これは各電流条件における電解質膜内のプロトンの移動に使われる水の量との関係を示していることが考えられ、現在その詳細について解析を進めている。

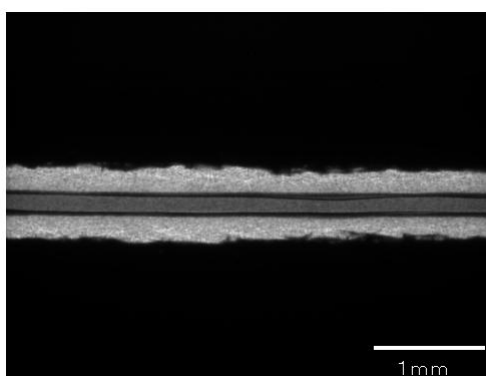
#### まとめ

今回、固体高分子形燃料電池における水分分布観察を以下の2点に着目し実施した。

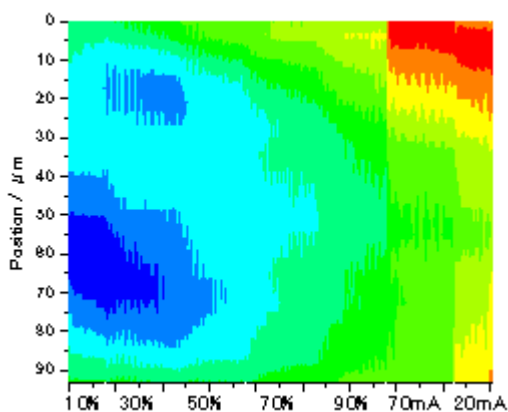
流路構成部材周辺の構成を変化させたものによる水の挙動

外気の湿度および駆動条件の変化による電解質膜内の水分分布を観察するための高空間分解能化測定手法の確立

に関しては電極板及び流路構成部材の親疎水化による水挙動を観察し親水処理をすることによって水の排出がスムーズに行われていることを確認した。 に関しては高空間分解能化することにより電解質膜内の水分分布を詳細に得ることが出来た。特に駆動条件によるアノード側の水量変化を確認することができ、今後電解質膜のプロトン伝導メカニズムの解明に大きな役割を果たすと考えている。



【図3】高分子電解質周りの高分解能測定像



【図4】各湿度及び駆動条件における電解質膜内部のX線吸収率分布