

中性子ラジオグラフィによる燃料電池内部の 水分布可視化

Visualization of Liquid Water Distribution in Fuel Cell by Using Neutron Radiography

田 中 慎太郎*
Shintaro TANAKA

田 中 之 人*
Yukihito TANAKA

要 旨

燃料電池の発電機能に影響する大きなファクタの一つとして、セル内の液水の滞留が挙げられ、液水の可視化、定量化は燃料電池の水マネジメントをおこなう上で重要な技術である。

本研究では、中性子ラジオグラフィを用いて発電中の燃料電池内部の液水分布可視化をおこない、液水を定量化した。

この結果から、発電性能を低下させる要因の一つである抵抗過電圧に関し、CCM 中液水量が増加すると抵抗過電圧が低下する傾向にあるが、ある液水量以上では一定となることを明らかにした。一方、一定負荷発電中の電圧降下量は GDL 中の液水量と強い相関があり、GDL 中の液水量増加と共に電圧降下量が大きくなることを明らかにした。

ABSTRACT

The accumulation of liquid water in the cell is given as a major factor affecting the electric generation performance of fuel cells, and the visualization and quantification of this liquid water is a key technology for fuel cell water management.

This study used neutron radiography to visualize the liquid water distribution inside a fuel cell during electric generation, and quantified the liquid water.

The results showed that resistance overpotential, which is one factor that reduces electric generation performance, tends to drop as the quantity of liquid water in the CCM increases. However, the resistance overpotential becomes constant at a certain quantity of liquid water or more. In addition, it was also shown that the amount of voltage drop during constant-load electric generation is strongly correlated with the quantity of liquid water in the GDL, and that the amount of voltage drop increases as the quantity of liquid water in the GDL increases.

1. はじめに

地球温暖化や大気汚染等の環境問題、石油の枯渇によるエネルギー問題というモビリティが現在直面する課題に対応可能な究極の技術として、燃料電池電気自動車の開発をおこなっている。

燃料電池では、アノード極側からの燃料である水素が、カソード極側からの空気中の酸素と反応し電力を発生させる。

アノード (An) 極: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード (Ca) 極: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Fig. 1 に燃料電池セルの断面構成を示す。燃料電池反

応は、電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane:PEM) の両面に触媒層を設けた CCM (Catalyst Coated Membrane) とガス拡散層 (Gas Diffusion Layer:GDL) を接合することにより得られる膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly:MEA) でおこなわれる。MEA 内において、プロトン伝導体である PEM は、保水状態でプロトン伝導機能を発揮し、発電性能を低下させる要因の一つである抵抗過電圧を低減させると考えられる。その反面、GDL のガス拡散性を低下させる GDL 内部での液水滞留は、触媒層近傍の酸素濃度を低下させ、発電性能低下要因の一つとなると考えられる。しかし、PEM 中や GDL 中など MEA 内各部の液水が発電性能に与える影響について明確な結論は得られていない。

*四輪 R&D センター

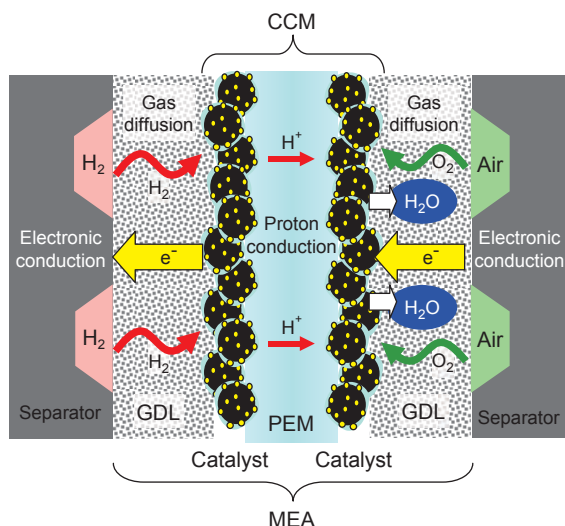


Fig. 1 Schematic of fuel cell

2. 研究の目的

発電中の MEA 断面における液水可視化を中性子ラジオグラフィにておこない、可視化結果より求められる MEA 内各部の液水量と抵抗過電圧、一定負荷発電中の電圧降下との関係に関する知見を得ることを目的とした。

3. 中性子ラジオグラフィとは

中性子ラジオグラフィとは、対象の構成原子の中性子減衰特性を利用して、物質の定量化をおこなう手法である。燃料電池の構成材料として多く用いられる Al, C, F 等の原子に対しては減衰が小さいが、H 原子を含む物質に対しては減衰が大きい。この特性を利用して、H 原子濃度が高い液水による中性子減衰を測定し、セル断面の液水の可視化、定量化をおこなう。

Fig. 2 は熱中性子に対する代表的原子、分子の質量減衰係数を示す⁽¹⁾。H 原子を含む H₂O 分子はその他の原子と比較して質量減衰係数が大きいことがわかる（なお、H₂O

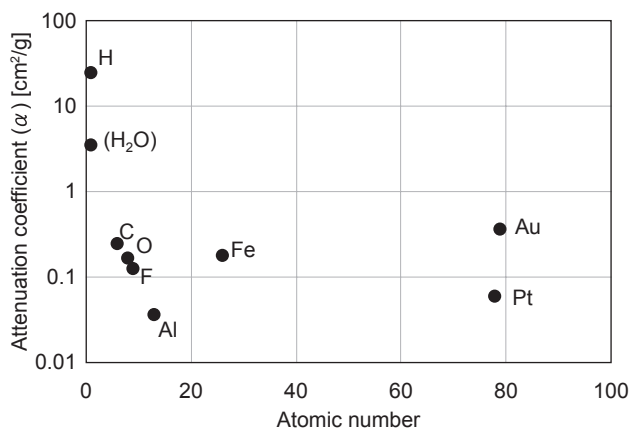


Fig. 2 Attenuation coefficient of elements

のみ H の原子番号で代表してプロットしている)。この中性子の減衰から試験体の厚み t [cm] を導くには、式 (1) で示されるランベルト・ベールの法則を用いる。

$$I_{out} = I_{in} \exp(-\alpha \cdot t) \quad (1)$$

ここで、 I_{in} は入射中性子強度、 I_{out} は透過中性子強度、 α は試験体の中性子質量減衰係数 [cm^2/g] を示す。さまざまな発電条件における MEA 内部の液水厚みを上述のように測定し、後述する有効電極部の中性子線方向の厚み (5 mm) で除して単位体積中の液水占有率 (vol%) として表すことにより、MEA 内の液水を定量化した。

中性子ラジオグラフィ計測は、スイス Paul Scherrer Institut (PSI) の Electrochemistry Laboratory (ECL) と Neutron Imaging and Activation Group (NIAG) の協力のもと、PSI の ICON にておこなった。計測手法は、PSI より確立された高分解能燃料電池可視化手法を用いて実施した^{(2), (3)}。

4. テスト手法

Fig. 3 にセルの構成を示す。CCM と GDL により構成される MEA を、ガスの漏洩を防ぐためのガスケットと共にセパレータで挟み込み、中性子ラジオグラフィ用セルとした。

Fig. 3 のように、セルの断面方向からの中性子透過像を計測する。流路深さ (A_n , C_a) と MEA の厚みの総和が 1 mm から 2 mm という観察領域において、断面方向の空間分解能を向上させるため、Fig. 4 に示すように、検出器

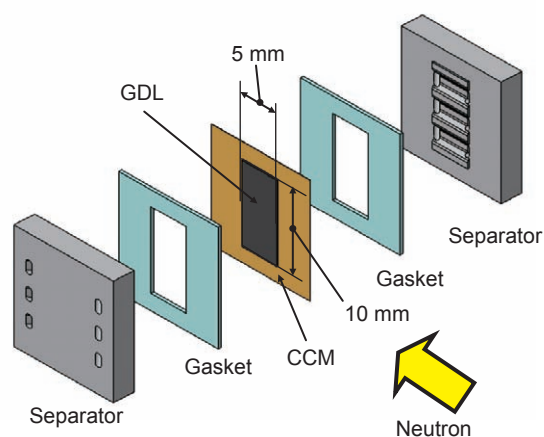


Fig. 3 Configuration of cell for neutron radiography

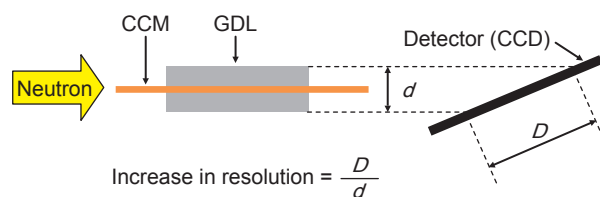


Fig. 4 Schematic of increase in resolution

Table 1 Cell configuration and test conditions

Cell configuration	Electrode area	0.5 cm ²
	Separator	3 channels
Test conditions	Current density	1.0 A/cm ²
	Cell temperature	50, 70, 85 °C
	An gas	H ₂
	Ca gas	Air
	An gas humidity	50, 100 %RH
	Ca gas humidity	40, 70, 100 %RH

(CCD)を断面方向に対し傾けて計測をおこなった⁽²⁾。

このように中性子透過像を一方向(本研究ではMEA厚み方向)のみ引き伸ばして計測することにより、得られる画像の解像度は13.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ から2.3 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ に向上するが、中性子ビームの直進性、検出器固有のぼやけにより、実質的に得られる空間分解能は約20 μm である。

Table 1にセルの仕様と、テスト条件をまとめて示す。セル温度、Caガス湿度、Anガス湿度の三つのパラメータを変化させて発電をおこない、発電中の端子電圧、抵抗過電圧の計測と、その時のMEA内部液水分布可視化を同時におこなった。

5. 液水分布が発電性能に与える影響

中性子ラジオグラフィにより得られた画像の一例をFig. 5に示す。青く着色している部分が液水を示す。電流密度を1.0 A/cm²で固定して発電しているため、燃料電池

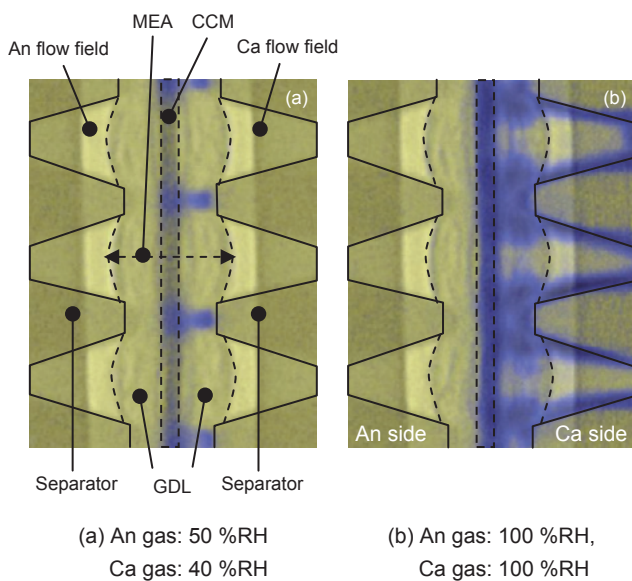


Fig. 5 Images of liquid water distribution during electric generation and regions of quantitative analysis

反応により生成する水量はいずれの発電条件でも同じであるが、両極に低湿度のガスを流した Fig. 5(a)の方が高湿度のガスを流した Fig. 5(b)に比べ、供給ガスによりMEA内部が乾燥し、液水が少ないことがわかる(セル温度はいずれも70 °C)。

次に、Table 1で示した各テスト条件での発電性能(端子電圧)をFig. 6に示す。

飽和水蒸気量が小さく、MEAが乾燥しづらいセル温度50 °Cの条件では、Caガス湿度が高くなると端子電圧が低下した。これは、触媒層中やGDL中の液水滞留により、触媒へのガス移動が阻害され、有効電極面積が低下したことが原因と推察される。一方、飽和水蒸気量の大きいセル温度85 °Cでは相対湿度が低くなると端子電圧が低下する挙動が確認された。これは、乾燥によるPEMのプロトン伝導機能低下(抵抗過電圧の増加)が原因と推察される。セル温度70 °Cでは、Caガス湿度が70 %RHの条件で高い性能が得られており、実施した条件の中では、Anガス湿度:100 %RH, Caガス湿度:70 %RHで最も高い端子電圧が得られた。

これらセル温度、ガス湿度に対する電圧挙動を明らかにするため、Fig. 5に示したCCM, GDLそれぞれの領域で中性子ラジオグラフィにより液水を定量化し、同時に取得された端子電圧、抵抗過電圧との相関を解析して液水分布が発電性能に与える影響を明らかにした。

5.1. CCM中の液水量と抵抗過電圧の関係

Fig. 7に、Table 1で示した各発電条件において測定した抵抗過電圧を示す。

いずれのセル温度でも、Caガス湿度が低くなると抵抗過電圧が増加した。特に、飽和水蒸気量の大きいセル温度85 °Cでは、Caガス湿度の低下に伴う抵抗過電圧の増加が他のセル温度よりも大きく、Fig. 6で示した85 °Cの端子電圧の挙動がこの抵抗過電圧の挙動で説明できる。この時の抵抗過電圧とMEA内部の液水量の関係を検証するため、

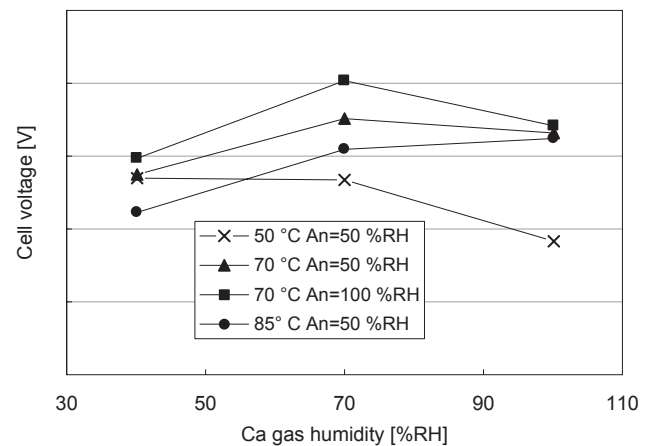


Fig. 6 Cell voltage of each test condition

中性子ラジオグラフィにより定量化した液水量との比較をおこなった。前述のように、PEM中の水量が抵抗過電圧の変化に大きく影響するため、PEM中の液水のみを定量化することが理想的である。しかし、中性子ラジオグラフィの分解能に比べPEMの厚みが薄く、PEM中と触媒層中、それぞれの液水量を明確に切り分けることが困難であるため、ここでは、CCM中の液水量を用いる。抵抗過電圧とCCM中の液水量の関係をFig. 8に示す。

CCM中の液水量が増加すると、抵抗過電圧が低下するが、ある液水量以上では一定化した。発電性能を向上させるためにPEMのプロトン伝導機能を十分に発揮させるには、ある一定量以上の液水を保水させる必要があることがわかる。

5.2. GDL中の液水量と電圧降下の関係

MEA中の液水滞留により一定負荷発電で電圧が降下する要因としては、触媒層中の液水滞留による触媒層内のガス拡散性の低下と、GDL中の液水滞留による触媒層へのガス移動量の低下の二つが考えられる。触媒層内の液

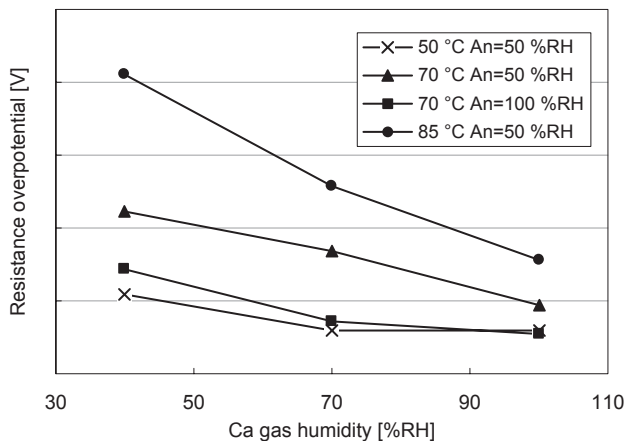


Fig. 7 Resistance overpotential of each test condition

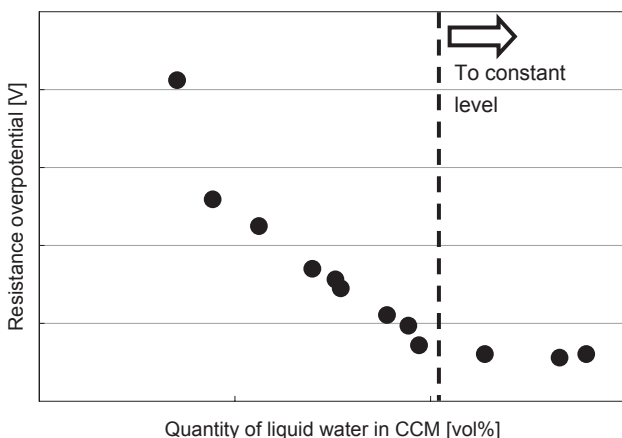


Fig. 8 Relation between resistance overpotential and liquid water in CCM

水量定量については、中性子ラジオグラフィの分解能に比べて触媒層厚みが薄く、精度の高い定量化が困難なため、GDL中の液水滞留と電圧降下の関係について検証した。電圧降下挙動については、 1.0 A/cm^2 で一定負荷発電を開始してからの電圧低下量を測定することにより定量化した。なお、端子電圧には前述の抵抗過電圧の変化も含まれてしまうため、この変化をキャンセルしたIR free (端子電圧と抵抗過電圧の和)の低下量を電圧降下量として用いた。例として、セル温度: 50°C 、Anガス湿度: 50 %RH、Caガス湿度: 70 %RHで発電をおこなった時のIR freeの挙動をFig. 9に、同時計測した中性子可視化結果 (発電開始0 min, 10 min後)をFig. 10に示す。

Fig. 9において、発電開始直後はIR freeが高く、この時点でMEA内部に液水がほとんど滞留していないことがFig. 10(a)からわかる。一方、一定負荷発電を継続するとIR freeは低下し、ある一定の値となるが、このIR free一定領域でのMEA内部には液水が滞留し、特にセパレータのリブ部近傍のGDL中に液水が多く滞留していることがFig. 10(b)からわかる。

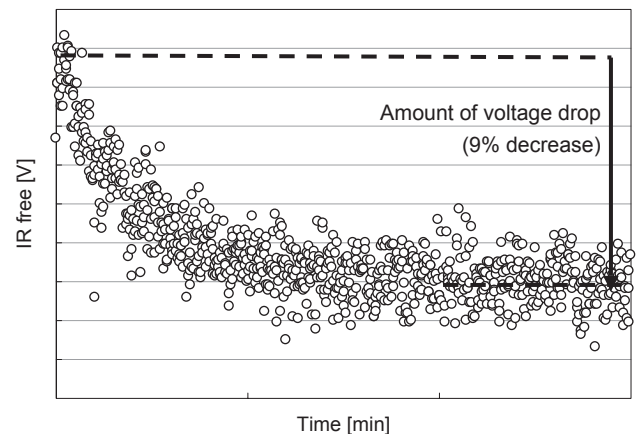


Fig. 9 Time evolution of IR free and voltage drop

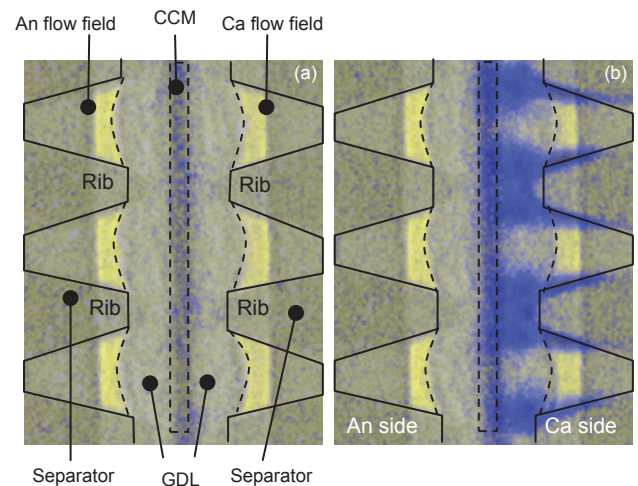


Fig. 10 Change in liquid water distribution during electric generation (a) $t = 0 \text{ min}$, (b) $t = 10 \text{ min}$

次に、Table 1 で示した各発電条件における一定負荷 (1.0 A/cm^2) 発電中の電圧降下量を Fig. 11 に示す。

飽和水蒸気量の小さいセル温度 50°C では、Ca ガス湿度の変化に伴う電圧降下量の増加が他のセル温度よりも大きく、Fig. 6 で示した 50°C の端子電圧の挙動がこの電圧降下挙動で説明できる。電圧降下量と GDL 中の液水量の関係を検証するため、中性子ラジオグラフィにより定量化した GDL 中の液水量との比較をおこなった。GDL 中の液水量は、Fig. 10(b) で示したように、ガス流路近傍と、リブ部 (通電のために GDL と接しているセパレータの凸部) 近傍で大きく異なり、リブ部近傍で液水が多く分布する傾向にある。これは、リブ部近傍の GDL にガスが拡散しづらく、生成水の乾燥が流路部に比べて少ないことが原因と考えられる。このため、リブ部近傍、流路部近傍と、これらを平均化した GDL 平均の三つのパターンで GDL 中の液水定量化をおこない、電圧降下量との相関を検証した。いずれの結果も GDL 中の液水量が増加すると電圧降下量が増加する傾向がみられ、一定負荷発電中の電圧降下を抑制するためには GDL 中の液水量を低減化させる必要があることが確認された。液水定量化部位の三つのパターンの中では GDL

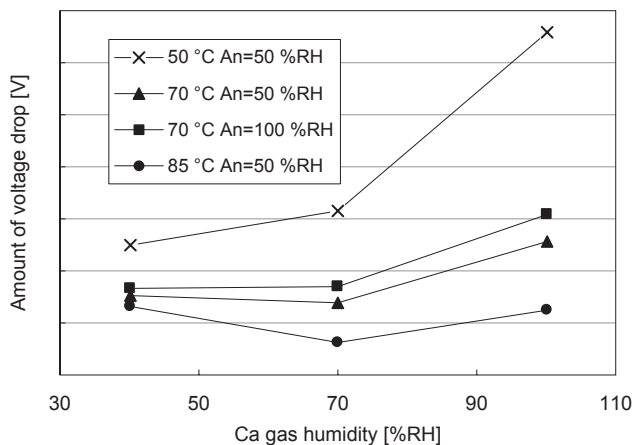


Fig. 11 Voltage drop of each test condition

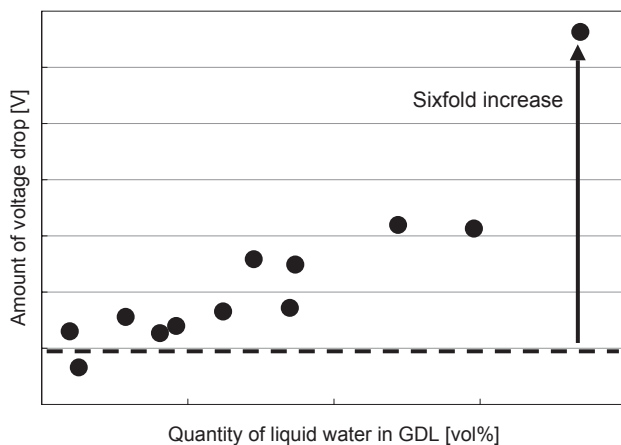


Fig. 12 Relation between voltage drop and liquid water in GDL

平均と電圧降下量の相関が最も強かった。GDL 中の平均液水量と電圧降下量の関係を Fig. 12 に示す。

GDL 平均の液水量と電圧降下量の相関が強い理由としては、液水の滞留によりガス移動に寄与する GDL のガス拡散性が低下するためと考えられ、触媒層へのガス移動が阻害される挙動を GDL 平均液水量が最も良く表している。

5.3. 理想的な水分布に関する考察

Fig. 8 に示した CCM 中の液水量と抵抗過電圧の関係と、Fig. 12 に示した GDL 中の液水量と電圧降下の関係をまとめた結果を Fig. 13 に示す。

Fig. 6 にて示したように、本実験のテスト条件の中では、セル温度: 70°C 、An ガス湿度: 100 %RH、Ca ガス湿度: 70 %RH にて最大の端子電圧を得ることができた。Fig. 14 に前述の条件下での中性子可視化画像を示す。この条件は、Fig. 13 の中で抵抗過電圧を一定の値まで低下させるために必要な最低の CCM 液水量にあることがわかる。この

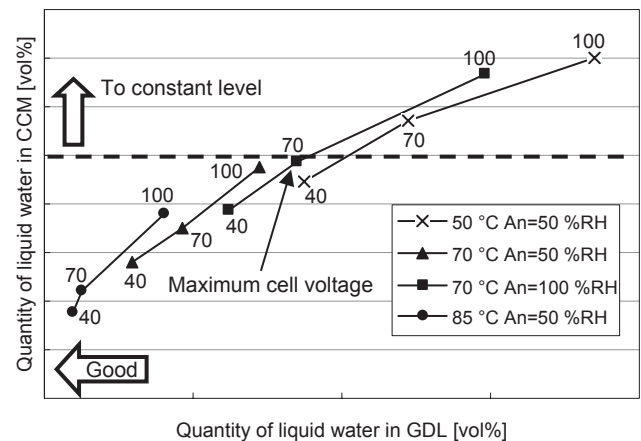


Fig. 13 Relation between liquid water in CCM and GDL (represented by cathode gas humidity)

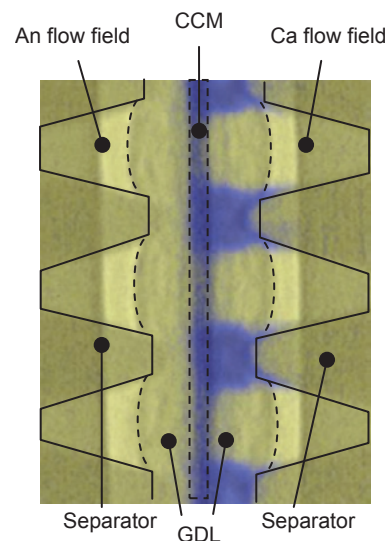


Fig. 14 Image of liquid water distribution under the best condition (An gas: 100 %RH, Ca gas: 70 %RH)

条件よりも乾燥条件にすると PEM が十分な液水を保持できず、抵抗過電圧が増加し、湿潤条件にすると GDL 中の液水が増加して有効発電面積が減少し、いずれも性能低下を引き起こすと考えられる。

MEA 中の理想的な水分分布について考察すると、プロトン伝導機能を発揮する上で必要な液水量を CCM (PEM) 中に保持したまま、有効電極面積を低減させる GDL 中の液水量は極力減らすことが重要であると考えられる。しかし、セル温度やガス湿度などの発電条件の変更だけでは CCM 中の液水量増加に伴い GDL 中液水量も増加してしまう。発電性能を向上させるため、MEA 中の水分分布を理想的な分布に近づけていくには、材料開発や層構成の最適化、流路構造の検討が必要であると考えられる。

6. まとめ

燃料電池の発電性能に影響する抵抗過電圧、一定負荷発電時の電圧降下量と MEA 内各部の液水量との関係を検証するため、中性子ラジオグラフィによる発電中の水分分布の可視化、定量化をおこなった。結果をまとめると、

- (1) CCM 中の液水量が増えると抵抗過電圧が低下する傾向にあるが、ある液水量以上では一定となる。
- (2) GDL 中の液水量が増えると一定負荷発電開始後の電圧降下量が大きくなる。
- (3) 高い発電性能が得られる発電環境は、CCM (PEM) 中の液水量がプロトン伝導性を発揮する最低液水量の環境で発現しているが、理想的な水分分布を実現させるためにはさらなる材料開発や流路設計が必要である。

参考文献

- (1) 独立行政法人日本原子力研究開発機構ホームページより抜粋：
http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/rrsys/html/riyou_bunya/pdf/0607.pdf
- (2) Boillat, P., Frei, G., Lehmann, E. H., Scherer, G. G., Wokaun, A.: Neutron Imaging Resolution Improvements Optimized for Fuel Cell Applications, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13, B25(2010)
- (3) Boillat, P., Scherer, G. G.: Chapter 12 of *Neutron Radiography*, edited by Wang, H., Yuan, X., Li, H.: *Handbook of PEM fuel cell durability*, Volume 2, PEM fuel cell diagnostics tools, Taylor & Francis Group, LLC, CRC, In Press(2011)

■ 著 者 ■



田中 慎太郎



田中 之人