

X 線を用いた PEFC 発電中における水分分布計測技術の開発

Development of in-situ X-ray Imaging Technologies for Measuring Water Distribution
in Generating PEFC

盛 山 浩 司*
Koji MORIYAMA

立 原 隆 宏*
Takahiro TACHIARA

古 沢 透 流**
Toru FURUSAWA

要 旨

固体高分子型燃料電池にとって内部の水管理は発電および耐久性能を高めるためのキー技術となっており、内部の水輸送現象の解明が求められている。

X 線 CT および X 線ラジオグラフィーを用いた発電中の燃料電池内部におけるその場観察技術を開発し、拡散層およびガス流路内部の水輸送現象の解析をおこなった。

電流密度に応じて拡散層内部の水が成長する様子や親水性の流路壁面に沿って拡散層から流路へ水が排出される様子を観察した。また、画像解析をおこない、発電中における拡散層内部の水分分布を定量的に評価し、リブ下の拡散層に水が多く滞留しやすいことを確認した。

ABSTRACT

Water management in fuel cells is a key technology for enhancing the performance and durability of polymer electrolyte fuel cells (PEFC), and water transport phenomena in PEFC have to be clarified.

In-situ measurement techniques in generating PEFC using X-ray computed tomography (CT) and X-ray radiography were developed, and water transport phenomena in the Gas Diffusion Layer (GDL) and gas channels were analyzed.

The water inside the GDL was observed to increase in accordance with the current density, and it was also observed that water is discharged from the GDL to the channels along the hydrophilic channel wall surfaces. In addition, image processing was performed, and the water distribution inside the GDL during generation was quantitatively evaluated. The results confirmed that a large amount of water easily accumulates in the GDL under the rib.

1. ま え が き

近年、高効率かつゼロエミッションのエネルギー変換システムの一つとして、燃料電池が注目を浴びている。なかでも固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell:PEFC) は低温作動かつ高出力密度という特徴により、次世代の自動車用電源として精力的に研究開発がおこなわれている。PEFC からは水しか排出されないことが長所の一つである。しかし一方で、この水の管理が重要な課題となっている。PEFC の一層の発電性能および耐久性の向上を図るためには、電解質膜の乾燥 (ドライアウト) を防ぐために適度な水分を維持しつつ、触媒層、拡散層 (Gas Diffusion Layer:GDL) およびガス流路内の凝縮水が酸素の拡散や流動を阻害しないようにする必要がある。このような水管理の課題を解決するには、水輸送メカニズムの解明が必須である。そのため、中性

子イメージング⁽¹⁾や核磁気共鳴イメージング (Magnetic Resonance Imaging:MRI)⁽²⁾を活用した計測技術および数値シミュレーションによる予測技術⁽³⁾が盛んに開発されている。また X 線 CT (Computed Tomography) を用いた燃料電池内部の計測もおこなわれているが、発電後の計測がほとんどである。しかし、発電中と発電後では、内部の水分分布は異なるため、発電中の水輸送メカニズムの解明には、発電後の計測では不十分である。また、GDL の繊維構造と水を分離した上での燃料電池内部の水分分布は定量化されていない^{(4),(5)}。そこで本研究では、発電中の燃料電池内部の三次元的な水分分布を高空間分解能で計測する技術として X 線 CT 技術、高時間分解能で動的な水の挙動を計測する技術として X 線ラジオグラフィー技術、そして定量的に水の分布を評価するための画像解析技術を構築し、拡散層およびガス流路内部の水分分布を定量的に評価した。

* 四輪 R&D センター

** 基礎技術研究センター

2. X線 CT を用いた水輸送解析

2.1. X線 CT イメージング概要

X線 CT とは、計測対象に X 線を照射し、X 線源と検出器もしくは観察試料を 180° もしくは 360° 回転させながら、減衰しながら透過した X 線を検出し、その収集したデータから三次元画像を構成する技術である⁽⁶⁾。X 線 CT は MRI や中性子線イメージングに比べ、サブミクロンという高い空間分解能、三次元の物体形状と含水状態両方の計測が可能、低コストおよび安全性という点で優れている。一方で、X 線吸収係数は分子量に比例するため、分子量の小さい物質に感度の良い中性子線イメージングに比べ、分子量の小さい水素原子を含む水分子に対する感度が低い。しかしこれは、X 線の照射エネルギーを小さくし、カーボンおよび水と空隙の S/N 比を改善することで解決できる。

Fig. 1 に X 線 CT 計測装置の概要図を示す。X 線管はフィラメント材料、ターゲット材料ともにタングステンを用いた反射型密封管を採用し、検出器はイメージインテンシファイアを備えた 145 万画素の CCD を用いて、管電圧 110 kV、管電流 80 μ A で計測をおこなった。

画像の空間分解能は、式 (1) のように X 線と観察試料、そして検出器の位置関係および検出素子配列数で決まる。

$$S = D/(L/I)/A \quad (1)$$

ここで S は空間分解能、 D は受光部有効サイズ、 L は X 線源から検出器までの距離、 I は X 線源から観察試料までの距離、 A は検出素子配列数である。また、 L/I は投影拡大率であり、試料を X 線源に接近させるほど、空間分解能が向上する。本試験では、X 線源から 2.5 mm の距離にセルを配置し、幾何学的な形状の詳細度、コントラスト、計測時間のバランスの観点より、ビュー数 1000、フレーム平均 20、1CT スキャン時間を 30 分として、空間分解能 2.5 μ m で計測をおこなった。

Fig. 2 に X 線 CT 計測で用いた燃料電池セルの分解図を示す。電極面積は 10 mm $\times$ 10 mm とし溝幅 0.5 mm、山幅 0.5 mm、深さ 0.5 mm の直線流路を 11 本配置した 15 mm

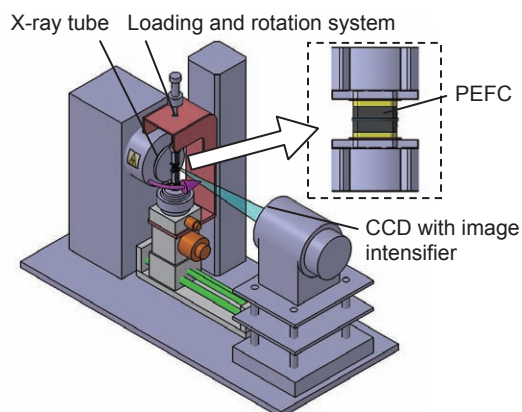


Fig. 1 X-ray CT imaging system

$\times$ 15 mm のカーボンセパレータから成り、温度は熱電対で計測しながらセラミックヒータで調節した。なお、拡散層および流路における高コントラストの CT 画像を得るため、X 線吸収係数の大きい白金が含まれる触媒層による S/N 比の低下を避けるためにセルを X 線源に対して水平に置いた (Fig. 1)。またセル面圧支持用のボルトに用いられる金属部品による X 線の減衰を避けるためにボルトレス面圧回転機構を構築した。面圧シリンダを用いて荷重を一定に制御しながら回転しているが、一定電流で発電する際、セルの位置ずれもガスリークもなく、セル電圧を一定にしたまま計測できた。

2.2. 実験手順

電解質膜には DuPont 製 NR212 を用い、触媒層は白金 0.5 mg/cm²、カーボン 0.5 mg/cm²、電解質 0.38 mg/cm² となるよう作成した。また拡散層には東レ製カーボンペーパーである TGP-H-060 を用いてセルに組み込み、0.6 A/cm² 一定の定電流エージング試験をおこなった。エージング試験後、一度セルから MEA (Membrane Electrode Assembly) および GDL を取り出し、真空脱泡処理をおこない、MEA および GDL 内部に完全に水を含浸させた。次に燃料電池セルに完全含水状態での MEA および GDL を再度組み込み X 線 CT 計測し、完全含水状態のリファレンス画像を取得した。さらに、N₂ パージをおこない、内部が乾燥していく過程の X 線ラジオグラフィーを用いて乾燥状態になったことを確認した後、燃料電池内部の状態を X 線 CT 計測し、乾燥状態のリファレンス画像を取得した。

その後、電流密度が一定となるように発電させ、電圧が安定した状態を保ちながら、X 線ラジオグラフィーおよび CT 計測し、画像解析をおこない、内部の水分布の可視化および GDL 内の飽和度分布の定量化をおこなった。

2.3. X線 CT 計測結果

アノード極側には露点温度 300 K で加湿した水素を流量 50 ml/min で流し、カソード極側は露点温度 300 K で加湿した酸素を流量 150 ml/min で流し、セル温度 300 K で試験をおこなった。

Fig. 3 に X 線 CT により三次元再構成した燃料電池セルの画像を示す。これは Fig. 2 に示す燃料電池セルの中心

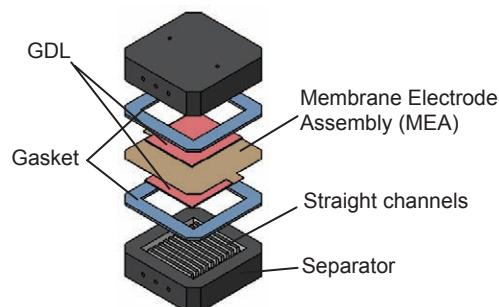


Fig. 2 Fuel cell for X-ray CT imaging

軸まわりの直径 2.5 mm の領域を観察した結果である。Fig. 3 の上側がアノード、下側がカソードであり、黄緑色の矩形領域がガス流路、橙色の矩形領域がセパレータのリブ部である。また、赤色の領域が GDL、青色の領域が MEA (触

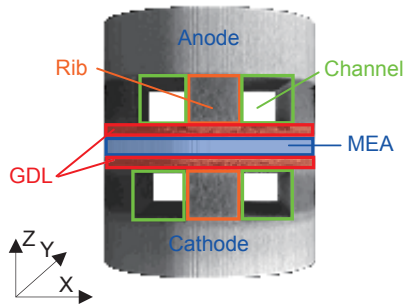


Fig. 3 Three dimensional X-ray CT image of PEFC

媒層および電解質膜)を示している。このセルの I-V 性能曲線を Fig. 4 に示し、各発電条件における CT スライス画像を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の各画像は (1) リファレンス画像 (乾燥状態), (2) 電流密度 0.30 A/cm^2 の画像, (3) 電

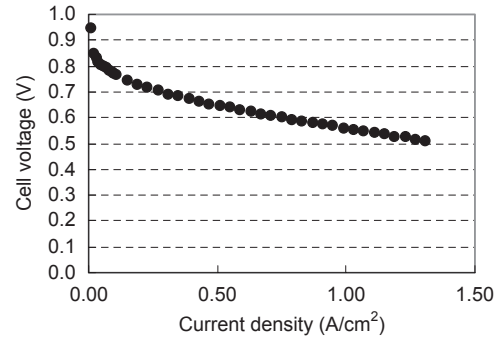


Fig. 4 I-V performance curve of PEFC

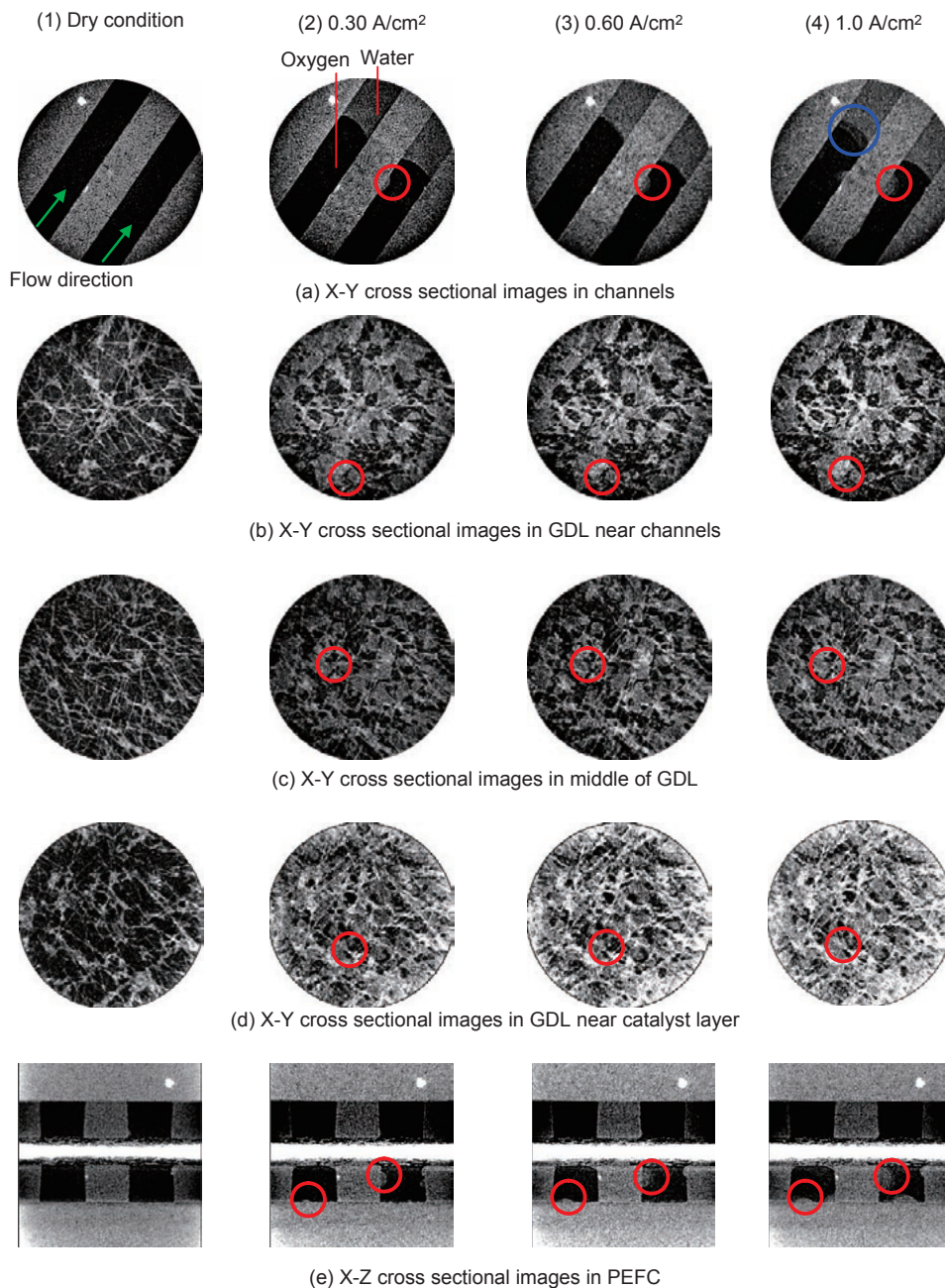


Fig. 5 Cross sectional images in generating PEFC

流密度 0.60 A/cm^2 の画像, (4) 電流密度 1.0 A/cm^2 の画像を示している. また, (a)–(e) はそれぞれカソードにおける (a) 流路中央 (X-Y) 断面, (b) 流路に近い GDL の (X-Y) 断面, (c) GDL の中央 (X-Y) 断面, (d) 触媒層に近い GDL (X-Y) 断面, (e) セル (X-Z) 断面を示し, 赤丸で囲まれた領域は生成水の一例を示している.

Fig. 5(a) は電流密度 0.30 A/cm^2 以上において液相水が流路に排水され, 流路が水が塞いでしまう Plugging が起きている様子を示している. また, その流路内の水はほとんど動いていないため, セパレータと水の接触界面が観察でき, 濡れ性の変化が計測できる. そして, Fig. 5(b)–(d) より GDL 内部における水が電流密度の上昇に伴い増加し, 成長していく様子やガス流路側から触媒層側に向けて水の量は増加していく傾向にあることがわかる. また, Fig. 5(e) からは, 電流密度の上昇に伴い, 流路内の水滴が成長していく様子がわかる. Fig. 5(a)–(4) の青丸で囲まれた部分ではセルが一回転する間 (30 分) に流路内の水の界面が移動した形跡が確認できる. このように X 線 CT を用いて発電中の燃料電池内部の水の存在状態を計測することができた. 次に水の定量化をおこなうために画像解析技術を採用することにした.

2.4. 画像解析手順

発電中の燃料電池内部の水分布の識別および定量化のために, X 線 CT で得られたデータの画像解析をおこなった. 本試験条件においては, 水がほぼ定常的に存在し, コントラストの良い画像が得られた. そこで, Fig. 6 に示す手順で水分布の抽出をおこなった.

(1) 各断面でのヒストグラムや GDL のカーボン繊維径を

参考にしながら, ドライ画像を二値化し, 繊維と空隙 (水蒸気を含む酸素) に分ける.

(2) (1) と同様に発電時の画像を二値化し, 繊維および水と空隙に分ける.

(3) 発電による電解質膜の膨張や材料の熱膨張の影響を除去するため (1) と (2) の三次元的な位置合わせをおこなう.

(4) (3) で位置合わせした画像の差分を取り, 発電時に増えた水分布を抽出する.

(5) (4) で分離できた水のデータと (1) のデータを用いて, 空隙, 繊維, 水の三次元三値化ボクセルデータを作成する.

2.5. 画像解析結果

Fig. 7 に水分布の抽出結果を示す. Fig. 7 の各画像は (1) N_2 パージ後のドライの画像, (2) 電流密度 0.30 A/cm^2 の画像, (3) 電流密度 0.60 A/cm^2 の画像, (4) 電流密度 1.0 A/cm^2 の画像を示す. また, (a)–(d) はそれぞれカソードにおける (a) 流路中央 (X-Y) 断面, (b) 流路に近い GDL の (X-Y) 断面, (c) 触媒層に近い GDL の (X-Y) 断面, (d) セル (X-Z) 断面を示している. Fig. 7 の紫色で示すように本画像解析手順により発電中の燃料電池内部の水分布を抽出できた.

Fig. 8 に 1 A/cm^2 におけるカソードガス流路および GDL 内部における水分布を三次元的に示した図を示す. Fig. 8 より拡散層と反対側のガス流路壁面に結露した水がはりついている様子や流路壁面に沿って水が排出される様子, そしてガス流路内の下流側で水が詰まってしまう Plugging 現象が起きている様子が確認できる.

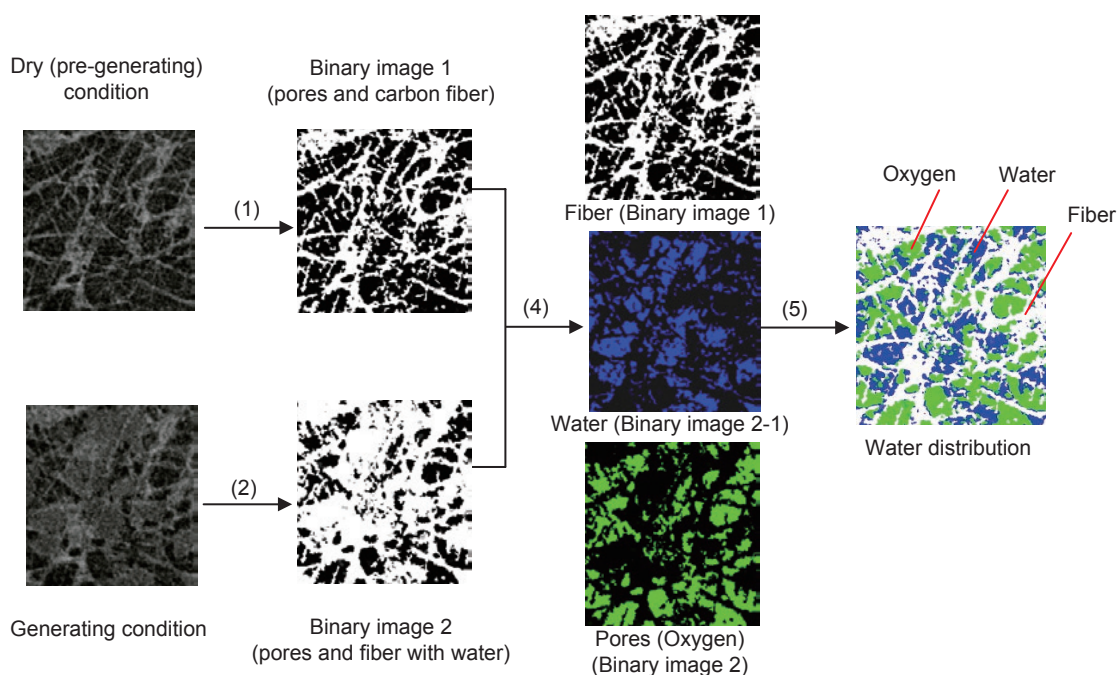


Fig. 6 Image processing procedure

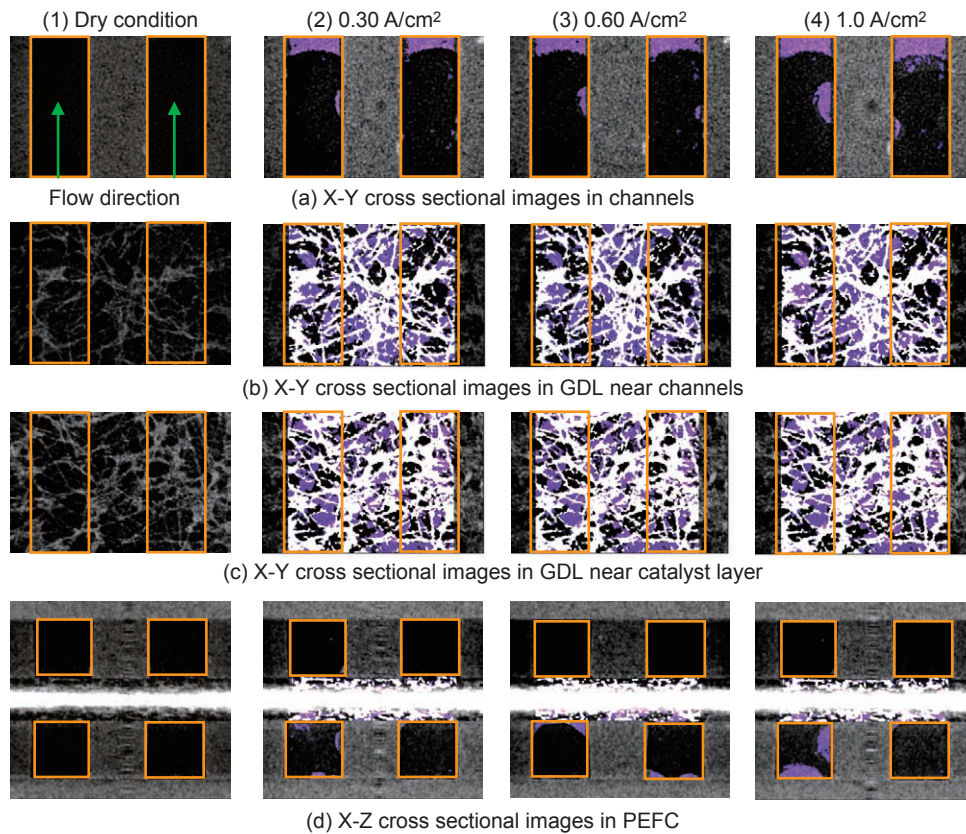


Fig. 7 Cross sectional images in generating PEFC

さらに流路およびリブ直下の GDL 内部の水の様子を X-Z 断面で示した図を Fig. 9 に、X-Y 断面に示した図を Fig. 10 に示す。Fig. 9 および Fig. 10 より、リブ下の GDL に多くの水が滞留し、流路直下の GDL 内の水はリブ直下の GDL 内の水に比べて少ないことが確認できる。

次に、三次元的に抽出した水分分布からカソード GDL の触媒層側から流路側に向かう位置における飽和度分布を解析した結果を Fig. 11(a) および Fig. 11(b) に示す。なお、飽和度は GDL 内の空隙のうち水が占める面積割合として定

義した。Fig. 11(a) は流路下領域における飽和度分布を示し、Fig. 11(b) はリブ下領域における飽和度分布を示す。全体的にリブ下の方が流路下よりも飽和度が高く、流路下領域では触媒層側から流路に近づくにつれて飽和度が減少する傾向にある。一方、リブ下は触媒層側よりもリブ直下の飽和度が高くなる傾向にあることがわかった。

リブ下に水が滞留する要因は、

- (1) リブ部を形成するセパレータは濡れやすい、すなわち水の接触角が小さく水が動きづらい。
- (2) リブ下は流路までの排出距離が長いだけでなく、GDL の細孔がつぶれてガスが流れにくい、ガスの流れが水を持ち去りにくい。
- (3) リブ部は外気に冷やされるセパレータと一体構造のため、水が凝縮しやすい。

ことが考えられる。今回の試験のような常温の試験におい

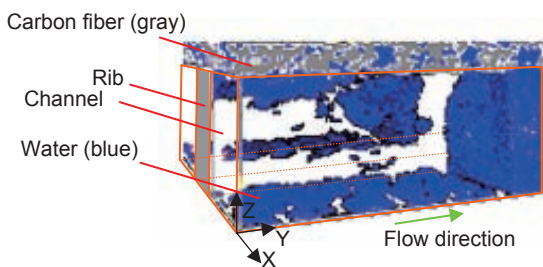


Fig. 8 Three dimensional water distribution in GDL and gas channels obtained by X-ray CT imaging

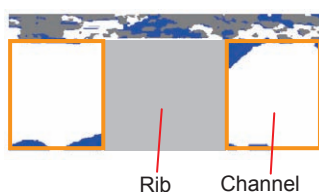


Fig. 9 X-Z cross sectional image

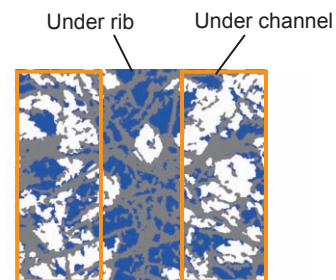


Fig. 10 X-Y cross sectional image directly under rib and channels

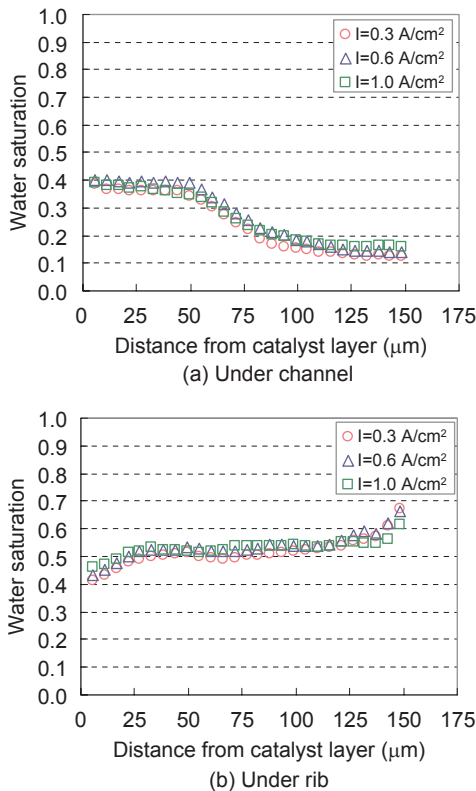


Fig. 11 Water saturation in GDL

てもリブ下に多くの水が滞留することから、リブ下の濡れ性や細孔のつぶれはGDLからガス流路への水の排出挙動に大きな影響を及ぼすことがわかった。

3. X線ラジオグラフィーを用いた水輸送解析

3.1. X線ラジオグラフィーイメージング概要

X線ラジオグラフィーはX線CTのように観察対象を回転させずに、X線の透過画像を取得する方法である。そのため、構造や水分分布の三次元的な計測はできないが、リアルタイムでの観察が可能である。X線ラジオグラフィー試験では、X線管はフィラメント材料として六ホウ化ランタン、ターゲット材料にタングステンをを用いた透過型開放管を採用し、検出器はイメージンシファイアを備えた500万画素のCCDを用いて、管電圧70 kV、管電流110 μA で計測をおこなった。露光時間3秒とし、空間分解能

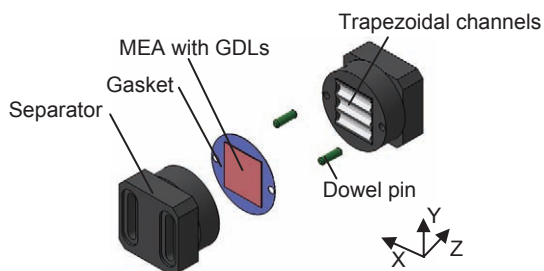


Fig. 12 Fuel cell for X-ray radiography imaging

は、4.3 μm で計測をおこなっている。Fig. 12にX線ラジオグラフィー試験で用いた燃料電池セルを示す。電極面積は10 mm $\times$ 9.3 mmとし、下底2.1 mm、上底0.58 mm、高さ0.58 mmの台形の直線流路を3本配置した直径15 mmのカーボンセパレータを用いた。試験手順、画像解析手順はX線CT試験に準じ、アノード極側には露点温度310 Kで加湿した水素を流量50 ml/minで流し、カソード極側には露点温度317 Kで加湿した空気を流量200 ml/minで流し、セル温度323 K、328 K、333 Kの3条件で試験をおこなった。

3.2. X線ラジオグラフィー計測結果

セル温度違いが内部の水分布に及ぼす影響を解析した。Fig. 12におけるX方向に透過した画像にセルの各構成要素の説明を加えたものをFig. 13に示す。上部がアノード、下部がカソードである。また、黄緑色の領域がガス流路、橙色の領域がセパレータのリブ部であり、赤色の領域がGDL、青の領域がMEAを示している。Fig. 14にセル温度328 K、1 A/cm^2 の定電流試験におけるPEFC内部の含水率分布の時間変化を示す。なお、含水率はドライの画像、脱泡後の完全含水状態の画像を用いて正規化して算出した。Fig. 14(a)のドライ状態から、発電に伴う生成水によりリブ下のGDLに水が滞留し[Fig. 14(b), (c)], その後リブ下から流路壁面に沿って水がガス流路へ排出される様子[Fig. 14(d), (e)]が確認できる。セル温度323 K、

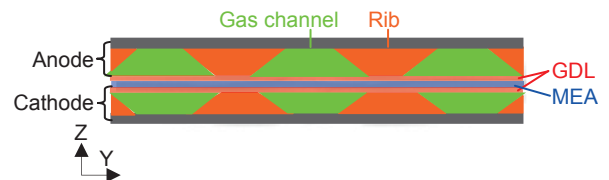


Fig. 13 X-ray radiography image of PEFC

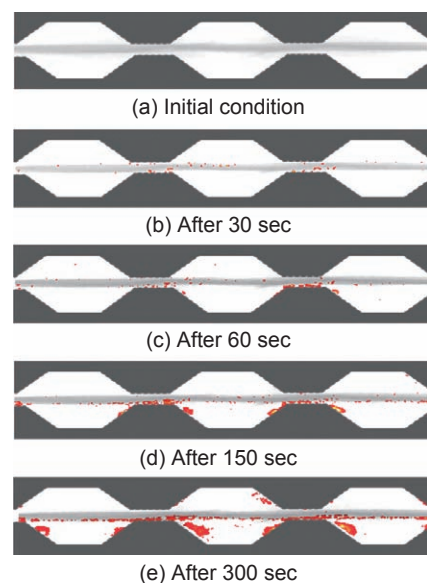


Fig. 14 X-ray radiography images

328 K, 333 Kにおけるカソード GDL およびカソードガス流路内の含水率の時間変化を Fig. 15 に示す。328 K および 333 K では内部の含水率が定常状態に達しているのに対し、323 K では定常になることなく水が増加した。これは、セル温度 323 K では、供給ガス中に含まれる水蒸気および発電によって生成された水蒸気を持ち去れずに拡散層および流路内部に結露するためである。Fig. 16 に発電開始後 450 秒後におけるカソード GDL およびガス流路内の含水率を表わしたグラフを示す。Fig. 16 より、323 K から 328 K にセル温度が上昇したときにガス流路内の含水率の減少分が拡散層内の含水率の減少分よりも大きく、328 K から 333 K にセル温度が上昇したときにその差が小さくなるのがわかる。このことから、まずは流路内における水が乾いた後に拡散層が乾燥することがわかる。このように、X 線ラジオグラフィーを用いて、時系列的な水分分布の変化を計測できた。

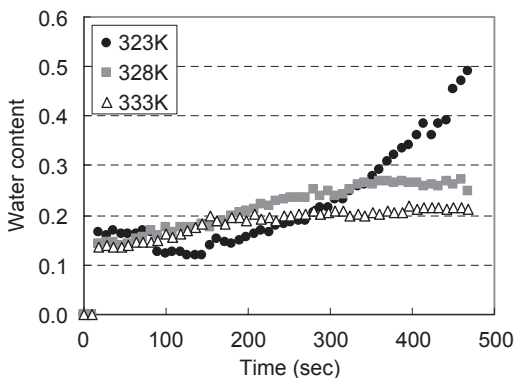


Fig. 15 Effect of operating temperature on water content in GDL and gas channels

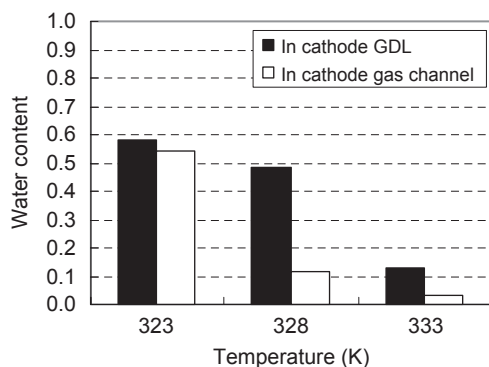


Fig. 16 Water content in GDL and gas channels

4. まとめ

発電中の燃料電池内部の水分分布を高空間分解能かつ高コントラストで三次元計測可能な X 線 CT 計測システムおよび高時間分解能で水の動的な挙動を解析できる X 線ラジオグラフィー計測システムを構築した。そして、画像解析技術を構築し、水分分布の定量解析をおこなった結果、触媒層近傍およびリブ直下の GDL 内部に生成水が滞留しや

すいこと、GDL から流路へ出た水がセパレータに沿って排出される様子、流路内に水が詰まってしまう Plugging 現象、流路壁面における結露水、およびその成長過程を観察した。

今後、三次元的な空間分解能が高い X 線 CT と時間分解能の高い X 線ラジオグラフィーを組み合わせることにより、運転温度、流入ガスの速度や湿度が排水挙動に及ぼす影響を解析するとともに最適部材および構造の検討をおこなっていく。

参考文献

- (1) Hussey, D.S., Jacobson, D.L., Arif, M., Owejan, J.P., Gagliardo, J.J., Trabold, T.A.: Neutron images of the through-plane water distribution of an operating PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 172, Issue 1, p.225-228 (2007)
- (2) Teranishi, K., Tsushima, S., Hirai, S.: Analysis of Water Transport in PEFCs by Magnetic Resonance Imaging Measurement, *Journal of Electrochemical Society*, 153, A664-A668 (2006)
- (3) Pasaogullari, U., Wang, C. Y.: Two-phase Modeling and Flooding prediction of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electrochemical Society*, 152, A380-A390 (2005)
- (4) Sinha, P. K., Halleck, P., Wang, C. Y.: Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography, *Electrochemical & Solid-State Letters*, Vol. 9, A344-348 (2006)
- (5) Maeda, M., Isogai, Y., Shiozawa, M., Tejima, T., Hamada, J.: Analysis of water distribution in a fuel cell using x-ray computed tomography, *Denso technical review*, Vol.13, No.1, p.37-43 (2008)
- (6) Kak, A.C., Slaney, M.: Principles of Computerized Tomographic Imaging, IEEE Press (1988)

著者



盛山 浩司



立原 隆宏



古沢 透流