MRI と軟 X 線による PEFC 内水分 in situ 可視化*

津島 将司**, 平井 秀一郎**

In-situ Visualization of Water in an Operating PEFC by Magnetic Resonance Imaging and Soft X-ray Radiography

Shohji TSUSHIMA, Shuichiro HIRAI

1. 緒 論

家庭用燃料電池「エネファーム (ENE・FARM)」の一般家庭への販売が開始されてから約 2 年が経過した。「エネファーム」は家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの名称であり、都市ガス、LP ガス、灯油などから水素を取り出し、電気だけでなく排熱も利用することで燃料の持つエネルギー利用率を 70~80% まで高めることができる。燃料電池は発電効率が高いことから将来の自動車用動力源としても期待されており、産官学で構成される燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) は燃料電池自動車の一般ユーザーへの普及開始時期の目標を 2015 年としている。

燃料電池は、セルスタックで水素を空気中の酸素と電気化学反応させ発電を行う。このとき、セル内では水分が生成される。本稿で扱う燃料電池は固体高分子形燃料電池 (PEFC) であり、Fig. 1 に示すように電解質として固体高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) を用い、この両面を白金担持カーボンが塗布された触媒層で挟むことで電極を形成し、さらにその両側に反応・生成ガスの輸送パスとなるガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) とガス供給用チャネルを有する構造になっている。ここで、電解質膜として用いられる固体高分子膜は、高含水状態においてのみ高いプロトン (陽イオン) 伝導性を示すため、発電中に電解質膜を高含水状態に保つ必要がある。その一方で、酸素極で生成する水分が多孔質電極内で凝縮、滞留すると反応ガスの輸送が阻害されて電池性能が大幅に低下するため、すみやかな生成水の排出が求められる。そのため、発電時の PEFC 内の水分輸送現象の基礎的解明と制御手法の確立が強く求められている。そのために重要なのが可視化技術¹⁾であり、我々のグループでは、発電中の PEFC 内の水分の in situ (その場) 計測に着目した研究を進めている²⁾。本稿では、我々のグループが開発した、磁気共鳴イメージング (Magnetic Resonance Imaging, MRI) お

よび軟 X 線による PEFC 内水分 in situ 可視化技術について紹介し、これまでに得られた知見ならびに将来展望について述べる。

2. MRI による電解質膜内水分可視化

2.1 MRI による PEFC 電解質膜内水分可視化システム

MRI は 1970 年代前半に原理が提案され、1980 年代初め頃から医療用診断装置として用いられはじめた画像計測法である。MRI 計測においては、強磁場下のゼロでないスピンを持つ原子核 (通常は ^1H , ^{31}P , ^{23}Na , ^{19}F , ^{13}C , ^3He , ^{129}Xe など) に外部から電磁波を照射することで核磁気共鳴現象を誘起し、その後の原子核の緩和過程

Fig. 1 Schematic of a PEFC and its cross sectional view

* 原稿受付 2011 年 8 月 3 日

** 非会員東京工業大学大学院理工学研究科 (〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail: tsushima@mech.titech.ac.jp)

における核磁気共鳴(NMR)信号を計測することで、原子核の空間分布などを画像再構成する³⁾。PEFC への適用においては水素原子核を計測対象とし、我々のグループでは、電解質膜内水分分布の計測を行ってきた。MRI 計測は観察試料を強磁場化に設置する必要があるため、鉄などの強磁性体材料は使用できず、磁場空間の歪みを誘引するため金属材料の仕様についても十分に注意しなければならない。

Fig. 2 に実験に用いている MRI システムと MRI 計測用 PEFC を示す。自作の PEFC はアクリルホルダーに取り付けた後、MRI 装置下部から挿入し固定する。燃料電池には、ガスの供給と排気のための配管が MRI 装置上部と下部から、それぞれに取り付けられる。ガス配管は加熱制御され、バブリング法により供給ガスの湿度制御が可能なシステムを構築している⁴⁻⁶⁾。

2.2 MRI による PEFC 電解質膜内水分分布計測

Fig. 3 は燃料電池発電状態における電解質膜の膜厚方向の水分濃度分布計測結果である。図中、左側がアノード（水素極）、右側がカソード（酸素極）である。燃料電池出力の増加にともない (Fig. 4 (a) から (d))、アノード側の水分量が低下していく様子が可視化されて

Fig. 2 MRI measurement system with PEFC gas supply system and a house-made PEFC.

Fig. 3 MRI visualization of transversal water content distributions in the PEM under fuel cell operation. (a) 0 mA/cm², (b) 89 mA/cm², (c) 178 mA/cm², (d) 267 mA/cm².

Fig. 4 One-dimensional transversal water content profile at different RHs: (a) 92%, (b) 80%, and (c) 40%.

いる。これは、発電量の増加にともなって電気浸透現象による随伴水の量が増加し、アノード側から水分が持ち去られたためである。すなわち、電気浸透によるアノードからの水分の持ち去りが電解質膜の局所的な含水量の低下をもたらしことが可視化により明らかになった⁴⁾。

PEFC の発電状態は、運転条件（温度、電流密度など）と供給ガスの相対湿度に大きく影響をうけることが知られており、電解質膜内の含水状態も変化すると考えられる。そこで、運転温度 70℃ の PEFC について、相対湿度（40%、80%、92%）と電流密度（0.1A/cm²、0.2A/cm²）を変化させて MRI 計測を行い、電解質膜厚方向の一次元水分濃度分布を示したものが Fig. 4 である⁵⁾。低加湿（40%）においては、発電しているにもかかわらず、電解質膜内の含水量 (λ) は、相対湿度 40% における平衡含水量⁸⁾とほぼ等しい値 ($\lambda = 3$) であった。ここで、電解質膜内含水量 (λ) は、電解質膜の高分子側鎖末端のスルホン酸基 1 個当たりの水分子量 [H₂O/SO₃H] により表している。この条件（相対湿度 40%）では、供給ガスの相対湿度が低いために、酸素極の触媒層で生成した水が蒸発したものと考えられる。電流密度を 0.2A/cm² に上げた場合でも、電流密度の低い 0.1A/cm² の場合と同様に水分濃度分布が平坦のままであった。このことは、 $\lambda = 3$ の領域では、濃度拡散が支配的であることを示しており、これは、Springer らの膜内水分の拡散係数が $\lambda = 3$ 近傍で極大値を有すると

いう結果⁷⁾と一致する。

相対湿度 80% のときは、電流密度が $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、膜内含水量は約 6 であり、大きな水分濃度勾配はみられなかった。電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、膜内含水量は酸素極側で約 9 となり、水分濃度勾配が現れた。電流密度が $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、膜内含水量が等温吸着曲線から予想される値 ($\lambda = 6$) とほぼ等しいことから、酸素極で生成した水のほとんどは蒸気となり、ガス流路内に排出されたと考えられる。一方、電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、膜内含水量が等温吸着曲線から予想される値 ($\lambda = 6$) よりも大きいことから、発電により触媒層内の水蒸気濃度が増加し、膜内含水量の増加をもたらしたものと考えられる。また、発電に伴って膜内に水分濃度勾配が形成されている。このことは、さきに述べたようにアノード側からカソード側への電気浸透による随伴水の増加によるものと考えられる。

さらに、相対湿度を増加 (92%) させると、電流密度が $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、カソード側の膜内含水量は水蒸気環境下における最大含水量である約 9 を上回り、大きな水分濃度勾配があらわれた。酸素極触媒層で生成された水が液水となり、カソード側の膜内含水量を増加させたと考えられる。電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ の場合、膜内含水量は膜を液水に浸漬したときの含水量である約 22 となり、水分濃度分布は平坦なものとなった。電流密度を大きくすると電気浸透現象により水素極から酸素極への水分輸送が促進されるのにもかかわらず、膜内水分分布が平坦化するのには、圧力駆動による水分輸送のためであると考えられる。すなわち、電流密度を大きくすると、酸素極側での生成液体水が多孔質電極内のより狭い隙間に入り込もうとするため内圧が上昇し、圧力駆動によって酸素極から水素極への水分輸送がおこるものと考えられる。この膜表面からの液体水の流入が電気浸透による水分輸送量を大きく上回ることによって、電解質膜内水分分布が平坦化すると考えられる。

以上のように、電解質膜内の水分輸送は、含水量によって、濃度拡散から電気浸透、そして圧力駆動、というように支配的な水分輸送過程が変わっていくことが示された。すなわち、電解質膜内を湿潤状態に保つためには、膜表面からの水分流入も考慮にいれる必要があり、電極内の液体水の挙動を詳細に把握することが求められる。しかしながら、MRI 計測は、計測対象への電磁波の照射が不可欠であり、触媒層や拡散層などの導電材料内に存在する水分の計測には適していない。そこで、次節では、軟 X 線を用いた PEFC 電極内水分可視化手法について述べる。

3. 軟 X 線による PEFC 電極内水分可視化

3.1 軟 X 線による PEFC 電極内水分可視化システム

燃料電池の運転時には、発電反応により生じる生成水が触媒層ならびに拡散層などの多孔質内において凝縮す

ることで反応ガスの輸送を阻害し、セル性能が低下する (フラッディング現象)。一方で、電極内の液体水は電解質膜の湿潤に寄与する。そのため、PEFC 多孔質電極内の液水分布を可視化することが、PEFC 内水分輸送を解明するために強く求められている。そこで、我々のグループでは、軟 X 線に着目し、燃料電池の触媒層ならびに拡散層内の水分の in situ 可視化について、研究開発を行っている。

X 線は波長 10nm から 0.006nm (エネルギー 120eV から 225keV 相当) の電磁波である。PEFC に使われている電極材料の質量吸収係数を Fig. 5 に示す。一般の X 線撮像システムにおいては 100~225keV のエネルギー領域が用いられているが、PEFC への適用を考えた場合、同領域においては白金などの金属の質量吸収係数が液水の質量吸収係数に対して非常に大きく、PEFC 内液水を検出することが困難であることがわかる。しかし、低エネルギー領域 (軟 X 線領域) に着目すると、金属と液水の質量吸収係数が近づく。すなわち、X 線波長を制御し、軟 X 線領域での計測を実現することで、PEFC 内液水を検出することが原理的に可能であることがわかる。

X 線撮像装置メーカー (株式会社東研) とともに、PEFC 内水分可視化のための軟 X 線を用いた投影型 X 線顕微鏡システム ((株) 東研, TUX-3110FC) を開発した。投影型 X 線顕微鏡の構成および外観写真を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。Fig. 5 にチタンをターゲット材料とし、加速電圧が 20keV のときの発生 X 線スペクトルを示している。これより、10keV 以下の低エネルギー X 線が発生できていることが確認できる。受光系は、X 線を蛍光板で捉えた後、EM-CCD カメラで撮像する光学系を構築し、これまでに空間分解能 $0.5\mu\text{m}$ を達成している⁸⁻¹¹⁾。

3.2 軟 X 線による PEFC 電極内水分分布計測

軟 X 線を用いて PEFC 面方向の水分可視化を行った結果を Fig. 8 に示す。ここでは、発電により生じた液体水を認識しやすくするため、発電前の画像から発電中

Fig. 5 Mass attenuation coefficient of the materials of PEFC and X-ray spectrum in a developed soft X-ray radiography system.

Fig. 6 Schematic of the laboratory-based soft X-ray radiography system.

Fig. 7 Soft X-ray radiography system with fuel cell test system.

Fig. 8 In-plane soft X-ray visualization of water accumulation behavior in an operating PEMFC

の画像を差分する画像処理を行った。Fig. 8において白い箇所が液体水を表している。毎秒1コマでの時系列計測を行うことにより、発電開始後、PEFCの電極細孔

Fig. 9 Through-plane soft X-ray visualization of water accumulation and discharging behaviors in an operating PEMFC

内に液体水が徐々に生成されていく様子が可視化されている。発電初期の一部において、液体水の生成が観察されない領域（図中の楕円領域）があり、数十 μm 程度の水滴の生成も確認できる（図中の矢印）。このようなミクロスケールでの液体水発生不均一はこれまで報告されていない。今後、PEFC多孔質電極において、よりミクロスケールでの電子輸送やプロトン輸送の不均一性についての理解が求められる。

また、PEFC厚さ方向の水分布については、Fig. 9に示すように、触媒塗布領域において、顕著な水分量の増加が確認される。また、リブ下部においてより多くの水分が計測されている（図中、実線矢印）ことから、水蒸気分圧が増加し、液体水の生成が促進されることがわかる。さらに、時間が経過すると水分生成反応が進行する酸素極側において、液体水がリブ下部から壁面に沿って、ガス流路へ排出される様子も観察された（図中、破線矢印）。液体水の滞留は反応ガスの供給を阻害するため、リブ下部における水分滞留を抑制する手法が求められる。

PEFCの水分布制御には、微細孔層（Micro Porous Layer, MPL）を挿入する手法が広く用いられている。微細孔層は、Fig.10に示すように触媒層とガス拡散層の間に位置する疎水性の多孔質層である。Fig.11は、MPL内のクラックから液水が排出される挙動を可視化

Fig. 10 Scanning Electron Micrograph of a MPL-coated GDL

Fig.11 Liquid water discharge behavior through a crack in MPL in an operating PEMFC

したものである。MPLは疎水性多孔質であり液水排出を抑制する機能を有しているが、マイクロクラック形成箇所（図中、丸囲み）から水分が排出されていることが明らかになった。このような微小なクラック（マイクロクラック）は水分輸送パスとなることから、能動的に構造制御することで、反応ガスの輸送パスと液水輸送パスを空間的に分離して設計することも可能であると考えられる。今後のPEFC内水分制御における新たな制御因子として捉えていく必要があることが、軟X線を用いた水分可視化から明らかになった。

4. 結論

固体高分子形燃料電池内の水のin situ（「その場」）計測について、MRIならびに軟X線を用いた我々のグループの取り組みについて述べた。MRIを用いることにより、発電時のPEFCの電解質膜内では、電気浸透、濃度拡散、圧力駆動などに加えて、膜表面からの水分流入も関係し、膜内水分分布は、相対湿度や出力電流密度によって大きく変化することがMRIを用いた可視化から明らかになった。触媒層や拡散層などのPEFC電極内の液体水の可視化については、軟X線を用いることで実現できることを示した。軟X線イメージングは、液体水について十分なコントラストと分解能を示し、PEFC電極内の液水生成ならびに滞留、排出の挙動を詳細に観察することが可能となった。PEFC電極内では液水生成は均一ではなく、マイクロクラックが水分輸送パスとなることを可視化により明らかにした。

以上のようにin situ（「その場」）計測を駆使することで、これまでは実験的に得ることが困難であったPEFC内部での水分状態を把握することが可能になってきている。そこから得られる知見は、PEFCの水分輸送における律速過程を明らかにし、よりミクロなスケールにおける高分子構造や多孔質構造の設計と制御へとつながっていくものである。in situ（「その場」）計測は、対象とす

る試料やデバイスが実際に作動している状態での計測であり、平衡状態ではなく、非平衡状態を計測しているともいえ、新たな発見につながるものであると考えている。

謝 辞

本研究の一部は、NEDOからの委託をうけて実施したものである。関係各位に謝意を表する。ここに記した実験結果は、東京工業大学大学院理工学研究科平井・津島研究室の研究員・学生諸氏の熱心な取り組みにより得られた成果であることを記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Tsushima, S., Hirai, S.: In situ Diagnostics for Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol.37 (2011) pp.204-220.
- 2) 津島将司, 平井秀一郎: 固体高分子形燃料電池における水の「その場」計測と輸送解析, *分析化学*, Vol.59, No.1 (2010) pp.1-11.
- 3) 巨瀬勝美: NMR イメージング, 共立出版 (2004) pp.39-82.
- 4) Tsushima, S., Teranishi, K., Hirai, S.: Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within a Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol.7, No.9 (2004) A269-A272.
- 5) Tsushima, S., Ikeda, T., Koido, T., Hirai, S.: Investigation of Water Distribution in a Membrane in an Operating PEMFC by Environmental MRI: Part I Effects of Operating Conditions, *J.Electrochem. Soc.*, Vol.157, No.12 (2010), B1814-B1818.
- 6) Tsushima, S., Hirai, S.: Magnetic Resonance Imaging of Water in Operating Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Fuel Cells*, Vol.5 (2009) pp.506-517.
- 7) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S.: Polymer Electrolyte Fuel-Cell Model, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.138 Vol.8 (1991) pp.2334-2342.
- 8) Sasabe, T., Tsushima, S., Hirai, S.: In-situ Visualization of Liquid Water in an Operating PEMFC by Soft X-ray Radiography, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.35, No.20 (2010) pp.11119-11128.
- 9) Sasabe, T., Deevanhxay, P., Tsushima, S., Hirai, S.: Soft X-ray Visualization of the Liquid Water Transport within the Cracks of Micro Porous Layer in PEMFC, *Electrochem. Commun.*, Vol.13 (2011) pp.638-641.
- 10) Sasabe, T., Deevanhxay, P., Tsushima, S., Hirai, S.: Investigation on the Effect of Microstructure of PEMFC Porous Layers on Liquid Water Behavior by Soft X-ray Radiography, *J. Power Sources*. (in press)
- 11) Deevanhxay, P., Sasabe, T., Tsushima, S., Hirai, S.: Investigation of Water Accumulation and Discharge Behaviors with Variation of Current Density in PEMFC by High-resolution Soft X-ray Radiography, *Int. J. Hydrogen Energy*. (in press)