

特集 X線CTを用いた燃料電池内部の水挙動解析*

Analysis of Water Distribution in a Fuel Cell Using X-ray Computed Tomography

前田 正史

Masashi MAEDA

磯貝 勇児

Yuji ISOGAI

塩澤 方浩

Masahiro SHIOZAWA

手嶋 剛

Go TEJIMA

濱田 仁

Hitoshi HAMADA

One of the major issues of polymer electrolyte fuel cells (PEFC) that needs to be resolved in order to achieve high performance is flooding. It is believed that the generation of water reduces the available path for oxygen transport, resulting in deteriorated cell performance caused by flooding. Therefore, understanding liquid water transport and distribution in PEFC is critical to achieving high performance. In this paper X-ray Computed Tomography was used as a 3D analysis method of water distribution in operating fuel cells was developed. As a result, it was found that flooding occurs mainly from water accumulating at the gas diffusion layer, the catalyst layer interface in the fuel cell.

Key words: Polymer electrolyte fuel cell, Gas diffusion layer, X-ray computed tomography, Flooding

1. はじめに

現在, 固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: 以下燃料電池と略す) は低温で作動するとともに, 理論的には水素が持っているエネルギーの83%を電気エネルギーに変えることができ, 従来のエンジンに比べ高効率での発電が見込めるため, 将来の自動車用動力源などとして注目されており, その実用化に向けた研究開発が進められている。

Fig. 1 に一般的な燃料電池の構成図を示す。燃料電池は, 固体高分子膜からなる電解質膜 (Proton Exchange Membrane: PEM) の両側を触媒層 (Catalyst layer: CL) と拡散層 (Gas diffusion layer: GDL) とセパレータ (Separator) で挟んだ構造になっており, この一構成が単セルである。セパレータはステンレスなどの金属やカーボンでできており, その表面には空気や水素を流すガス流路 (Gas channel) が形成されている。ガス流路の凸の部分がリブ (Rib) であり, この部分で集電を行なっている。また拡散層は主にカーボン繊維によって構成されており, 空気や水素といった反応ガスや後述する生成水を通す役割がある。燃料電池は単セルから得られるセル電圧が最大1V程度と低いので, セル電圧を高めるために単セルを積層した燃料電池スタック (Stack) として使われることが一般的である。また燃料電池自動車などには単セルを数百枚積層した燃料電池スタックが搭載されている。

次に燃料電池の作動について簡単に述べる。燃料電池の電気化学反応は, 以下の反応式で示される。

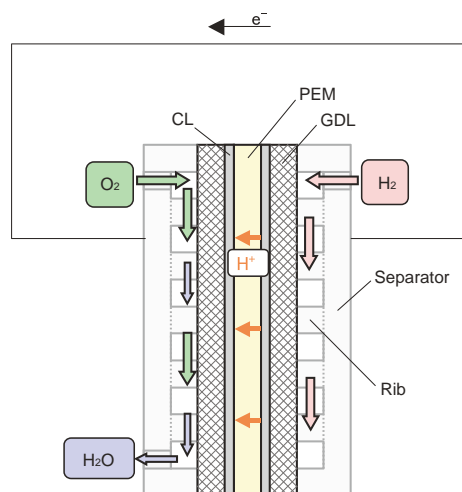
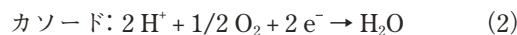
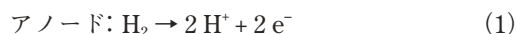


Fig. 1 Key components of PEFC



式 (1) で示すようにアノード (Anode: 水素極) 側に導入された水素は, ガス流路から拡散層を通してアノード側の触媒層で水素イオンと電子になり, 水素イオンは電解質膜を通してカソード (Cathode: 酸素極) 側に移動する。このときに水素イオンが電解質膜を移動するためには, 電解質膜が湿潤している必要がある。一方, 式 (2) で示すように電子は外部回路を流れて, カソード側の触媒層で空気中の酸素と電解質膜を移動してきた水素イオンと反応する。燃料電池はこれらの反応により発電し, カソード側で水を生成する。生成水は

* 2008年2月12日 原稿受理

気体や液体の状態では拡散層を通してセパレータのガス流路から燃料電池外部に排出されるが、液体の生成水が拡散層やガス流路に滞留すると、空気や水素の供給を阻害するためフラッディングと呼ばれる性能低下現象を起こす。一方、液体の生成水は電解質膜の湿潤にも使われるので、液体の生成水が少なすぎると電解質膜が乾燥してしまうため、水素イオンが電解質膜を移動しにくくなり、発電性能が低下する¹⁾

このように燃料電池にとって生成水のコントロールは非常に重要である。各燃料電池メーカーや大学などの研究機関では、発電時にどこにどのくらい生成水が存在し、発電に影響を及ぼしているかを解明するため、発電時の燃料電池の可視化が盛んに行なわれている。しかし、多くの可視化はガス流路内や拡散層表面の生成水の観察であり、反応ガスを触媒層へ供給するとともに、触媒層からガス流路へ生成水を排出する役割を果たす拡散層内部の水挙動を観察した例はほとんどない。

そこで本研究では、X線CT (X-ray Computed Tomography) を用いて、発電時における燃料電池内部の特に拡散層内部の生成水分布を三次元観察する技術を開発することにより、発電性能が低下するときに燃料電池内部のどこに生成水が最も多く存在し、発電に影響を及ぼすかを明らかにした。

2. X線CTによる燃料電池観察技術の開発

2.1 燃料電池内部の三次元観察技術の検討

Table 1 に本研究で検討した燃料電池内部の三次元観察技術の一覧を示す²⁾。燃料電池内部の三次元観察手段として研究で用いられているものには、主にX線CTのほか核磁気共鳴イメージング (Magnetic Resonance Imaging : 以下MRI と略す) や中性子ラジオグラフィCT (Neutron-Radiography Computed Tomography) がある。

X線CTは観察対象物にX線を照射し、観察対象物を回転させたときの透過X線の減衰をコンピュータで処理し、三次元画像を構成する方法である。したがって撮影するために観察対象物かX線源を少なくとも180°回転する必要があるため、リアルタイムでは観察できないが、コンピュータで再構成した三次元画像を任意にスライスすることにより、観察対象物の任意の断層画像を得ることができる。X線CTの長所としては比較的分解能が高く、計測時間が数分から数十分と比較的短時間であることや、市販されている設備を用いることで評価可能という点がある。一方短所としては、X線吸収係数は分子量にほぼ比例するため、X線が透過しやすい水に対する感度が低い点がある。水に対する感度が低いと、水と同程度のX線吸収係数で構成された物体内の水は、X線の強度を低くすることで観察できる。しかしながら水よりもX線吸収係数の高い金属などで構成された場合、透過像を得るためには、X線の強度を高くする必要があるが、その結果として水によるX線の減衰が極めて小さくなるため、金属内の水は観察できなくなる。

MRIは磁場内における水素原子中の原子核の核磁気共鳴を利用して画像を得る方法である。MRIの長所としては直接水素原子の核磁気共鳴を利用するためX線CTより水の感度は高いという点がある。一方短所としては、測定時間が数時間オーダとX線CTより長いことや、磁界の変化を計測するため観察対象物が磁性体だと計測できないといった点がある。

中性子ラジオグラフィCTは原理的にはX線CTと同じ方法で、X線CTの線源をX線の代わりに中性子線を用いたものである。中性子ラジオグラフィCTの長所としては、中性子線はX線と異なり金属を透過しやすいが水を透過しにくいので、金属内の水を感度良く観察できるという点である。一方短所としては、X線CT

Table 1 Analysis methods

3D analysis method		X-ray CT	MRI	Neutron-Radiography CT
Requested specification				
Water measurable in fuel cell		Measurable	Measurable	Measurable
10 μm resolution	Present	10 μm	25 - 100 μm	50 - 150 μm
	Future	0.1 - 1 μm	5 - 10 μm	0.1 - 1 μm
Measurement time		5 - 15 min	Some hours	Some hours
Study		OK	NG	NG

に比べて現状では分解能が低く、撮影時間が長いことのほか、観察対象物が放射化されることや大規模な原子力設備を使用しなければならないといった点がある。

本研究の目的は燃料電池の拡散層内のどこに生成水があるのかを観察することであり、必要スペックとしては下記の三つの条件が挙げられる。

- (1) 燃料電池内部の生成水が観察できること
- (2) 拡散層内部の気孔径と同等の $10\mu\text{m}$ 以下の空間分解能があること
- (3) 発電後の生成水の態を維持可能な数分オーダーで観察可能なこと

これらの必要スペックと X 線 CT, MRI, 中性子ラジオグラフィ CT の特性を比較検討し、水への感度はやや劣るものの、分解能が高く比較的短時間で三次元画像を得ることのできる X 線 CT を用いて燃料電池内部を三次元観察することとした。

2.2 試験装置

Fig. 2 に試験装置の概略図を示す。本試験には(株)島津製作所の X 線 CT 装置 SMX-100 を用いた。本 X 線 CT 装置は、X 線源と回転テーブルと透過 X 線の受光部とデータ処理用のコンピュータから構成されている。本研究では回転テーブル上で燃料電池の発電を行ない、続けて X 線 CT による観察を行なうことができる評価用燃料電池を開発した。別の場所で発電した後 X 線 CT 装置の中に入れて観察するのではなく、X 線 CT 装置の中で発電できるようにした理由は、発電後にすぐに X 線 CT による観察ができるため、発電直後の生成水の状態が維持できる（生成水の蒸発や凝縮を防止できる）からである。また発電した燃料電池を移動しなくてよいため配線や配管などの手間が省けることや後述する画像処理の際に位置ずれが少なくなるためである。一方、X 線 CT 装置内で発電することに対する

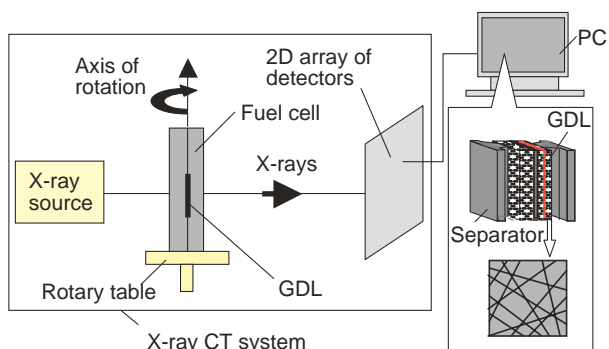


Fig. 2 Experimental setup

安全性を確保しなければならないが、X 線 CT 装置内に水素センサを設置するとともに、万が一水素漏れが発生したときには水素供給を停止する安全装置を設置することで解決した。

2.3 評価用燃料電池の構成

本研究で用いる評価用燃料電池に求められる必要条件は以下の三つである。

- (1) X 線が燃料電池を透過し、生成水が観察可能な構成であること
- (2) X 線源から観察部までの距離を構成上可能な限り短くすること
- (3) 一般的な燃料電池と同じように発電可能な構成であること

まず (1) に関して、X 線による観察対象物の透過しやすさを示す指標として、以下のような入射 X 線と透過 X 線の関係を表した関係式がある。

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (3)$$

ここで、

I : 透過 X 線強度 I_0 : 入射 X 線強度

α : 観察対象物の X 線吸収係数

t : 観察対象物の厚さ

式 (3) より観察対象物の X 線吸収係数が大きく、また観察対象物の厚さが厚いほど透過 X 線の強度が小さくなり、X 線が透過しにくくなるのが分かる。X 線吸収係数は前述したように分子量に比例して大きくなる。本研究の目的は燃料電池内部の生成水を観察することであるが、燃料電池の構成部材が分子量 18 の水よりも大きな分子量のもので構成されると、水以外の部分での X 線の減衰の影響が大きくなり水が観察しにくくなる。拡散層はカーボンで構成されるため大きな影響は無く、触媒層は触媒が白金のため X 線吸収係数は大きい、触媒層厚さが数 μm ~ 数十 μm 程度なためその影響は軽減される。セパレータは他の構成部材に比べて厚く影響が最も大きいため、本研究で開発した評価用燃料電池には X 線が透過しやすいカーボンをセパレータとして用いるとともに、強度上許す限りカーボンを薄くして X 線が透過しやすいようにした。また配管や配線等の金属部が X 線の照射される部分を妨げないような構成とした。

次に (2) に関して、X 線 CT の空間分解能は X 線 CT の回転テーブルの回転速度や X 線源の焦点の大きさ及

びX線源からX線受光部までの距離が同じ場合には、X線源から観察対象物までの距離が短くなるほど上がる。このため本研究で開発した評価用燃料電池に供給する空気及び水素は回転テーブルの回転軸の同じ方向から供給することで、燃料電池を小型化し、燃料電池が回転する際の外周半径を短くすることで、X線源から燃料電池までの距離を20mm以内にした。

さらに(3)に関しては、前述したガスの供給方法やセパレータの構成材料を工夫するだけでなく、水素や空気のシール方法も工夫することで、一般的な燃料電池と同じように発電可能な構成にした。また今回評価に用いた拡散層には、(株)東レのTGP-H-060の基材を用いて試験を実施した。

2.4 試験方法

本研究の試験方法は以下の手順で実施した。

- (1) 発電前(生成水のない状態)を撮影する
- (2) X線CT装置内で発電する
- (3) 発電直後の生成水分布を撮影する
- (4) 撮影した画像を画像処理により解析する

まず(1)に関して、発電前の画像を取得する理由は、発電後の画像との差分を取ることで、カーボン等の拡散層構成材料と生成水とを分離するためである。

次に(2)に関して、発電条件はTable 2に示したが、本研究での評価では発電に伴って生じた液体の生成水が発電に及ぼす影響を解明するため、水素と空気は加湿せず、また同じ発電量でより多くの液体の生成水を観察できるように常温(25℃)で評価を行なった。また発電は一定時間あたりの生成水量が同じになるように定電流発電で評価するとともに、4分発電直後と11分発電直後の2回X線CTによる撮影を行なうことで、燃料電池内部の生成水分布の時間変化を確認した。

また(3)に関して、発電中にX線CTによる観察を行わず、発電直後に観察している理由は、発電中にX線CT撮影すると正しい三次元画像を取得できないためである。X線CTは前述したように観察対象物が回転テーブル上で回転して、角度の異なった透過像が複数枚撮影され、その透過像をコンピュータで再構成して

三次元画像を取得する。三次元画像を取得するためには、回転テーブルが回転する必要があり一定の時間がかかるため、発電中にX線CTによる撮影をすると、燃料電池内部の生成水が徐々に増加する過程で透過像を撮影することになり、正しい三次元画像を構築することができない。

そして(4)に関して、X線CTによる撮影後にFig. 3に示すような解析方法で画像処理を行なった。まず発電前後の三次元画像を任意の部位でスライスして、二次元画像を取得する。次に発電前と発電後の画像の差分を取り生成水のみを抽出する。さらに抽出した生成水に着色して発電前の画像に合成するといった手法である。この解析手法で行なった解析例をFig. 4に示す。解析例は燃料電池の拡散層部分をスライスした画像で、観察範囲は約2mm×2mmである。発電前のX線CT画像の白い線は拡散層の基材繊維で、それ以外のグレー色の部分は拡散層の気孔部である。この繊維径が約10μmである。また発電後のX線CT画像では発電前より増加した白い部分が生成水である。一方、画像処理後の画像は着色された部位が生成水である。画像処理前は、拡散層基材繊維と生成水の区別がつきにくい、画像処理を行ない生成水に着色することで、拡散層基材と生成水を区別できるようにした。

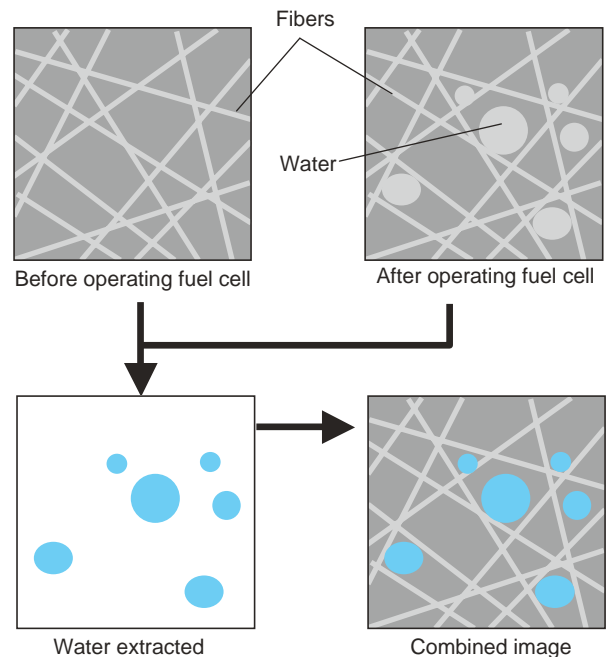


Table 2 Experimental condition

Cell temp. (°C)	25
Current density (A/cm ²)	1.0
Operating time (min)	11

Fig. 3 Image processing technique

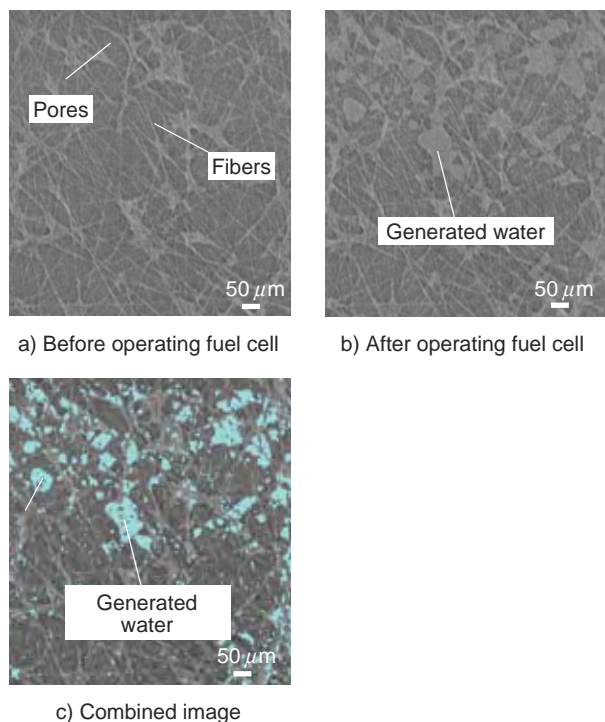


Fig. 4 Observation example

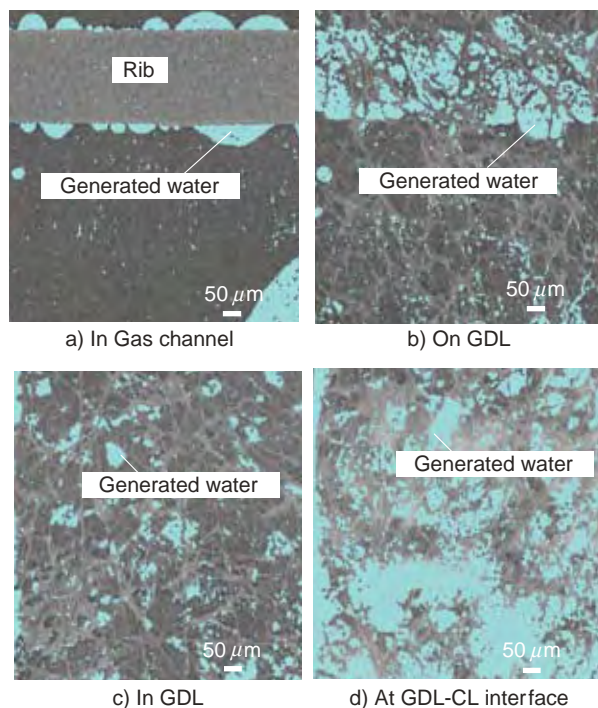


Fig. 5 Water distribution in fuel cell

3. 観察結果

3.1 燃料電池内部の生成水分布

Fig. 5 に発電 11 分後のカソード側のガス流路、拡散層の流路表面、拡散層内部、拡散層触媒層界面をそれぞれスライスした結果を示す。今回評価した条件ではアノード側は全く生成水が存在しないため省略した。ガス流路の濃いグレー色の部分がガス流路部であり、薄いグレーの部分はリブ部である。ガス流路では主にリブの近傍に生成水が多く集まっていることが観察できたが、ガス流路に占める生成水の割合は 15% 程度である。次に拡散層の流路表面では、リブ下に多くの生成水が集まっている。

一方、ガス流路下などには生成水が点在するのみである。拡散層の流路表面におけるリブ下の気孔部に占める生成水の割合は 70% 程度あるが、リブ下以外の拡散層気孔部に占める生成水の割合は 10% 程度である。また拡散層内の生成水はリブ下、ガス流路下にかかわらず生成水が多く分布している様子が観察できたが、拡散層を閉塞しているほどの生成水量ではなく、拡散層の気孔部に占める生成水の割合は 20% 程度である。最後に拡散層触媒層界面であるが、生成水は拡散層と触媒層の界面を広く覆っており、生成水の割合は拡散層触媒層界面の気孔部の 60% 程度を占めていることが観察により判明した。

3.2 セル電圧と生成水の時間変化

Fig. 6 にセル電圧の時間変化を、また Table 3 に拡散層内と拡散層触媒層界面の生成水の発電前・発電 4 分後・発電 11 分後の観察結果を示す。セル電圧は最初 0.3 V 程度から 0.4 V 程度まで上昇するが、これは初期に拡散層内に生成水等が全く残っていない状態にしたため、電解質膜も乾いており発電に伴って電解湿膜が湿ってくることによってセル電圧が上昇するものである。その後は発電 4 分後まではセル電圧がほぼ一定だが、その後は 0.3 V 程度までセル電圧が低下する。発電 4 分後の拡散層内部は一部に生成水が点在する程度で、ほとんど生成水は観察できないが、拡散層触媒層界面には拡散層内部の数倍の生成水が存在し、さらに発電

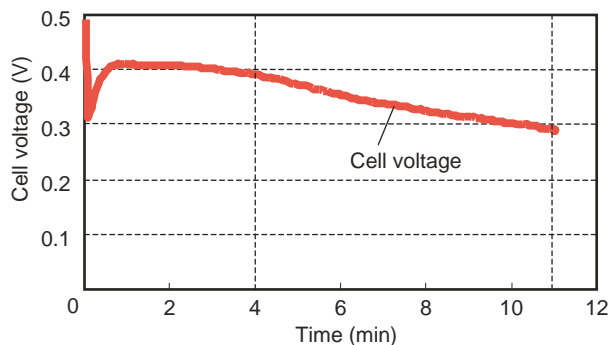
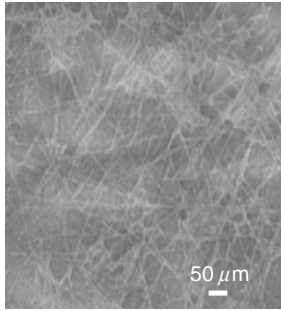
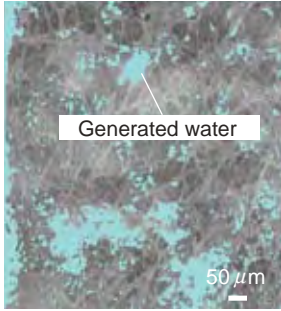
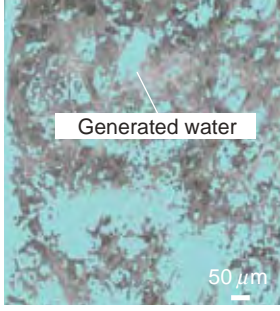
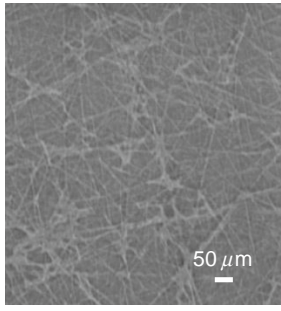
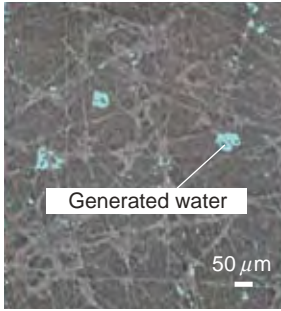
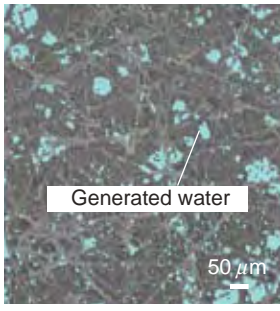


Fig. 6 Change in cell voltage

Table 3 Change in water distribution in fuel cell

Area \ Time	0 min	4 min	11 min
At GDL-CL interface			
In GDL			

11 分後になると拡散層触媒層界面の気孔部の 60% 程度が生成水で覆われることが観察できる。

一方、拡散層内部の生成水は発電 11 分後にも拡散層の気孔部の 20% 程度しか観察できなかつた。このことからセル電圧が低下する要因としては、拡散層内の生成水よりも拡散層触媒層界面の生成水が大きな影響を及ぼしていると考ええる。

4. 考察

今回の X 線 CT による観察ではリブ下やリブ周辺、また拡散層触媒層界面に多くの生成水が観察できた。一方、拡散層内にはあまり多くの生成水が観察できなかったため、これらの要因について考察する。まずリブ下やリブ周辺に多く生成水が観察できた要因だが、要因の一つは、触媒層で生成した生成水の一部が水蒸気として拡散層を通過し、外気に冷やされているセパレータと一体となっているリブで凝縮したためと推定する。

また別の要因としては、リブ下の生成水はガス流路下の生成水に比べ、ガス流路を流れる空気により持ち去られにくいので、リブ下に生成水が残っていると推定できる。他の要因として、リブ周辺の発電量が多いためとも推定できるが、拡散層内には満遍なく生成水が観察できることを考慮すると、発電量はリブ下とガ

ス流路下でほぼ同等と考えられる。このためリブ下やリブ周辺に生成水が多く観察できる要因は、上記二つの要因のどちらかではないかと考える。また拡散層触媒層界面で生成水が多く観察できた要因としては、生成水が発生する触媒層に近く、また拡散層が基材繊維であるため拡散層と触媒層の間にマイクロな隙間が開いており、この隙間に生成水が滞留したためと考える。逆に拡散層内部に生成水があまり観察できなかった要因としては、拡散層の気孔は触媒層からガス流路に向けて垂直方向に空いているため、生成水が拡散層内を繋がって排出されたと考える。

5. まとめ

本研究では、発電時の燃料電池内部を X 線 CT で観察する技術を確認した。その結果、セル電圧が低下するときには、拡散層触媒層界面に生成水が多く滞留していることが観察でき、拡散層触媒層界面の生成水が発電性能に最も影響することが分かった。今後、発電性能を向上させる要因の一つとしては、今回の結果から得られたように拡散層と触媒層の界面に滞留する生成水を減らすことが挙げられる。そのためには拡散層触媒層界面の隙間を少なくすることが重要であり、拡散層の気孔径を触媒層側ほど小さくすることや、拡散層を均一の面圧で押さえることや拡散層と触媒層の密着性を

高める必要があると考える。また拡散層の排水性を撥水処理することなどによって向上させ、拡散層触媒層界面に生成水が溜まりにくくすることや、アノード側に電解質膜を通して水分透過させることも有効な手段の一つと考える。

6. おわりに

本稿では、将来の実用化が期待されている燃料電池でおきている現象を X 線 CT により可視化し解明する研究について述べた。燃料電池開発においては、まだ実用化に向けた課題は山積しているが、今後もこのような可視化により燃料電池内部の現象やメカニズムを明らかにする研究開発に取り組んでいくことが重要と考える。

<参考文献>

- 1) U. Pasaogullari, C. Y. Wang, J. Electrochem. Soc., 152, A380 (2005).
- 2) P. K. Sinha, P. Halleck, C. Y. Wang, Electrochem. Solid-State Lett., 9, A344 (2006).

<著 者>



前田 正史
(まえだ まさし)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究 2 部
燃料電池の研究開発に従事



磯貝 勇児
(いそがい ゆうじ)
(株)日本自動車部品総合研究所
試作試験部
燃料電池の試験・解析を支援



塩澤 方浩
(しおざわ まさひろ)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究 2 部
燃料電池の研究開発に従事



手嶋 剛
(てじま ごう)
トヨタ自動車(株)
FC 技術部
燃料電池自動車の開発に従事



濱田 仁
(はまだ ひとし)
トヨタ自動車(株)
FC 技術部
燃料電池自動車の開発に従事