

固体高分子形燃料電池の構造解析における放射光の利用

原田謙吾¹⁾、末広省吾¹⁾、島田真一¹⁾、高橋照央¹⁾、大橋一俊¹⁾、高野秀和²⁾、籠島靖²⁾、
1) 榊原化学分析センター、2) 兵庫県立大学

自動車用固体高分子形燃料電池（PEFC）は環境負荷が少ない発電デバイスとして盛んに研究されているが、高い変換効率や長寿命化の実現には稼働による組成、構造変化を解明する必要がある。とりわけ、耐久性に優れた触媒層、高分子電解質膜の開発は早期実用化のキーポイントであり、実装試験での組成、構造変化を解明する研究が鋭意進められている。

この変化の解析には、触媒粒子の状態解析に電子顕微鏡や電子線マイクロ分析手法、高分子電解質膜の組成、構造変化を解析するため核磁気共鳴や、各種の有機分析手法、小角 X 線散乱が目的に応じて組み合わせ用いられる。

しかし、これらの実験室レベルの装置を用いた分析では、光源のエネルギー不足から、必要とする空間的・組成的な分解能や応答強度が得られない場合がある。この問題を解決するためには、高輝度の放射光を用いた測定が有効である。特に、稼働状態での変化をリアルタイム観察することは、PEFC の性能を評価する上で最も有力である。

本発表では PEFC の解析に用いられる各種手法を示し、今後の放射光利用の可能性を考察するとともに、応用例として、屈折コントラストによる稼働状態での水の発生状態の観察、X 線 CT による電極層に用いるカーボン層の三次元イメージを示す。

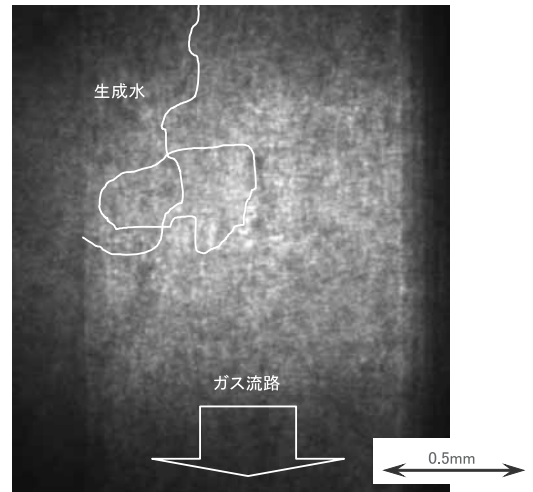


図. 位相差コントラスト法による PEFC 発電時の生成水観察例

固体高分子形燃料電池の構造解析における放射光の利用 Application of Synchrotron Radiation in the Structure Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cell

原田謙吾1)、末広省吾1)、島田真一1)、高橋照央1)、大橋一俊1)、高野秀和2)、籠島靖2)

1)株式会社分析センター、2)兵庫県立大学

Harada Kengo1), Suehiro Syougo1), Shimada Shin'ichi1), Takahashi Teruo1), Ohashi Kazutoshi1), Takano Hidekazu2), Kagoshima Yasushi2)

1)Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. 2)University of Hyogo

SCAS Sumika Chemical
Analysis Service

PEFCの構造と開発課題

PEFCの構造



開発課題

1. 効率化
 - ・ 接触抵抗の低減
 - ・ 流路構造の最適化
 - ・ 水素の取りだし効率UP
2. 耐久性
 - ・ 反応、劣化メカニズムの解明
 - ・ 空気、燃料中の不純物の影響評価
 - ・ 触媒の耐CO性向上

過酷な稼働、設置条件
普及のための低コスト化

耐久性ある
部材の開発

高変換率
長寿命化

各部材の組成、構造変化の解析

3. 低コスト化
 - ・ 貴金属量低減化
 - ・ 水管理技術の向上
4. 利便性
 - ・ 低加湿、高温使用への対応
 - ・ 低温起動性 (-30°C: 自動車)

SCAS Sumika Chemical
Analysis Service

生成物

- 生成水中の成分・元素分析
- 生成ガスの分析
- 車室内空気中化学物質の測定

微量試料の金属、イオン、有機物の高感度分析が可能です。

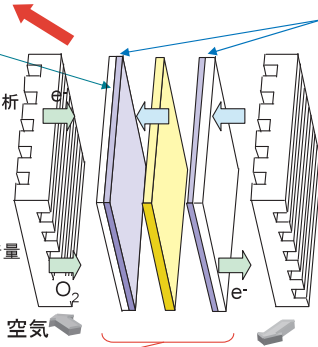
金属
Cr, Fe, Pt, Ru, Si 等

イオン
F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 等

有機物
有機酸,
エチレングリコール 等

高分子電解質膜

- 構造解析・劣化評価
- 金属不純物の定量分析
- 熱物性評価
- クラスター水の評価
- 親水性・疎水性評価
- イオン交換容量評価
- 基本物性評価:
弾性率、ポアソン比、
膨張率、水分吸脱着量
- 膜厚測定



触媒層

- 三相界面構造解析
- 物性評価:
比表面積, 細孔分布,
親水性・疎水性評価
- 無機不純物の定量分析

触媒

- 性能評価:
酸・塩基性測定,
反応条件下での評価
- 粒子サイズ・結晶子評価
- 表面・化学結合状態分析

MEA

- 断面観察
- 断面元素マッピング

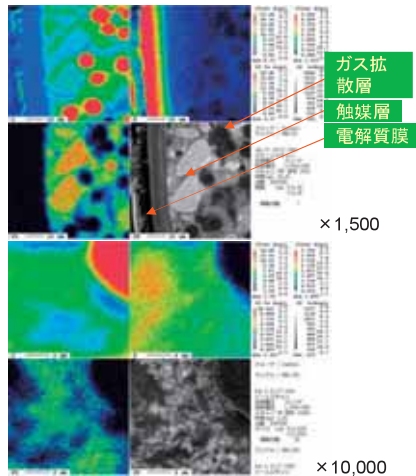
ガス拡散層(GDL)

- 表面化学構造評価
- 撥水性評価
- 物性評価:
接触角測定

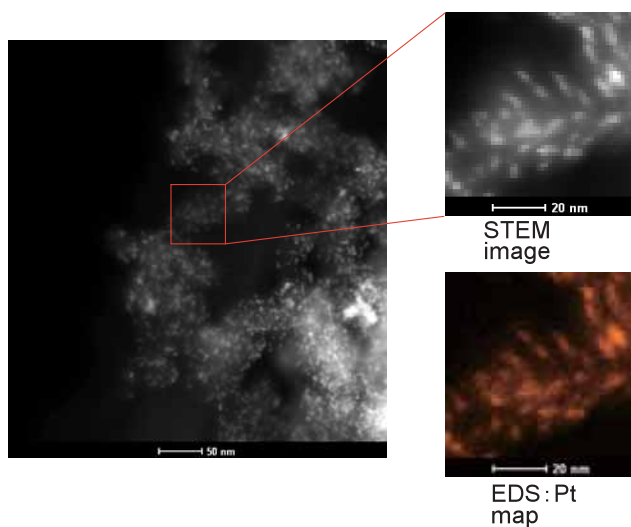
SCAS Sumika Chemical Analysis Service

実験室系での解析例

～FE-EPMAによるMEA断面の元素分析～



～高分解能TEMによる触媒粒子の観察及び元素分布測定～

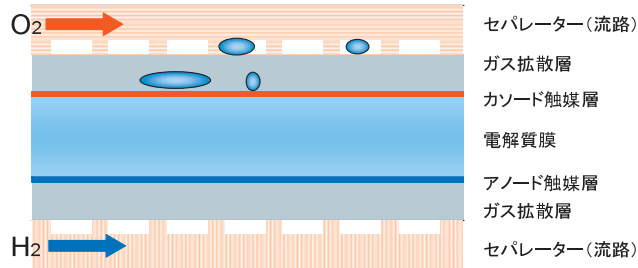


SCAS Sumika Chemical Analysis Service

稼動時の水の発生状態

水はどこで発生し、拡散するのか？

電気特性劣化や材料劣化の重要なファクター



観察方法例

- 可視光による観察・・・セルに観察窓を作成
- 中性子による観察・・・測定後のセルの処理
- NMRによる観察・・・in-situ観察が困難
- ラボ系X線での観察・・・軽元素コントラスト不足

放射光による屈折コントラストイメージングの適用



屈折コントラストイメージングの原理

撮像原理

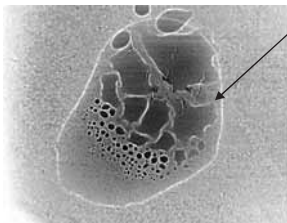
$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi} \sum_k N_k P_k \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \sum_k N_k \mu_k^a$$

両者の違いは位相シフト断面積と吸収断面積に依存する (N; Atom density λ; wavelength)

コントラスト比較

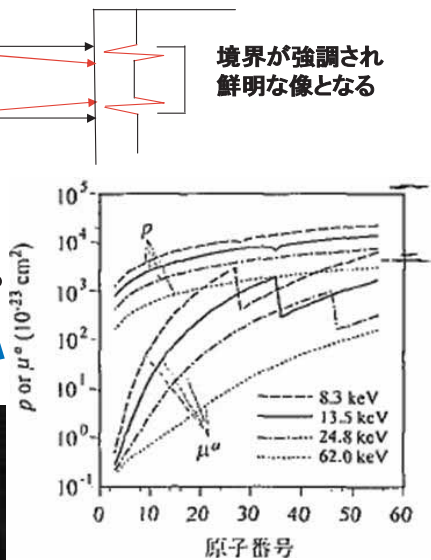
フィルム上の水滴観察



屈折コントラスト像



吸収コントラスト像



出典：極限状態を見る放射光アナリシス、p.36、図2.16、尾島正治編 (2002)、学会出版センター

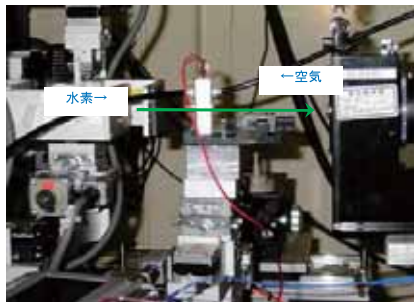
軽元素ほど位相シフト断面積の効果が大きい



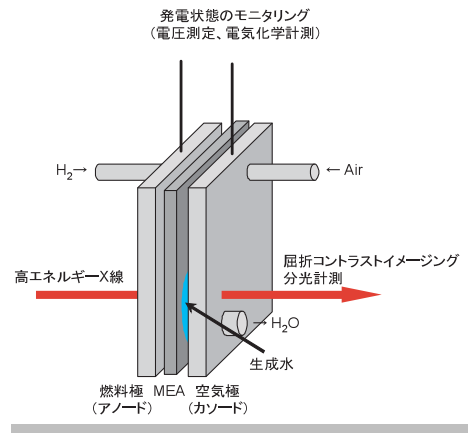
放射光X線による屈折コントラスト観察

実験条件

実験ハッチ	SPring-8 BL24 XU C2ハッチ
使用エネルギー	10keV
検出器	可視光変換型CCD
画素サイズ	約2 μ m \square
視野サイズ	約2mm \square
ビームサイズ	1mm \times 1mm
フラックス	10 ¹¹ Photons/s
試料-検出器間距離	200mm
温度条件	室温



測定風景

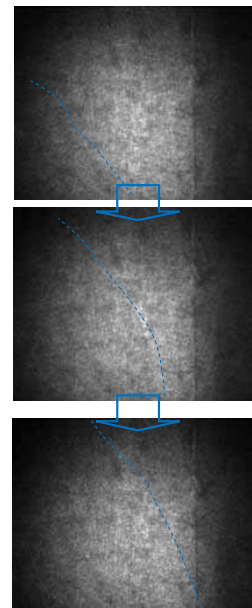
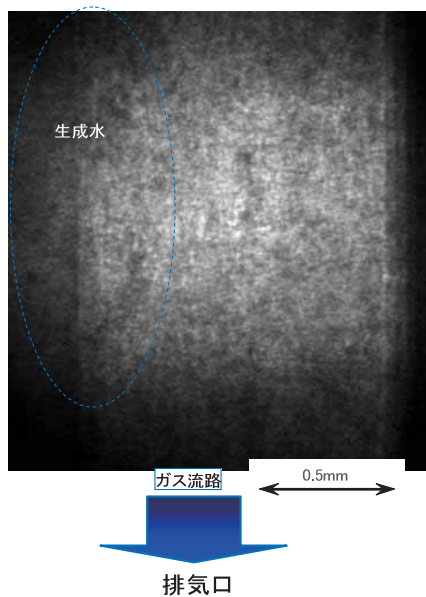


実験用セル概略図

SCAS Sumika Chemical Analysis Service

測定結果

生成水のリアルタイム観察



排気口付近の流路に凝集

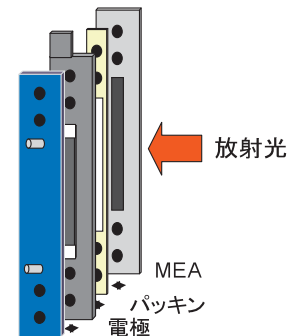
SCAS Sumika Chemical Analysis Service

実験結果（まとめ）

- 駆動中燃料電池内の水分発生を屈折コントラストイメージングにより、リアルタイムで観察することができた。

今後の課題

- 電解質膜による生成水発生の差の確認などにより、劣化との相関関係を評価する。
- エッジ方向からの観察を行い、厚み方向への拡散状況の観察を行う。
- 雰囲気制御の精密化による、より実駆動環境に近い状態でのモニタリング
- 他の時間分割評価への展開(XAFS、XRDによる触媒評価および構造変化の観察)



SCAS Sumika Chemical Analysis Service

放射光の利用について（今後の予定）

メリット

- 高輝度……実験室系の数万から1億倍の明るさ
- 波長選択性……連続スペクトルより必要な波長を選択可能
- 高平行性……ビームの角度の広がりが小さい



実験室の装置では実現が不可能な分析を実施

μ ビームマッピングによる高感度元素分析

温湿度雰囲気制御下でのSAXS測定

MEAのサブミクロンレベルのX線CT観察

軽元素構成材料の屈折コントラストイメージング

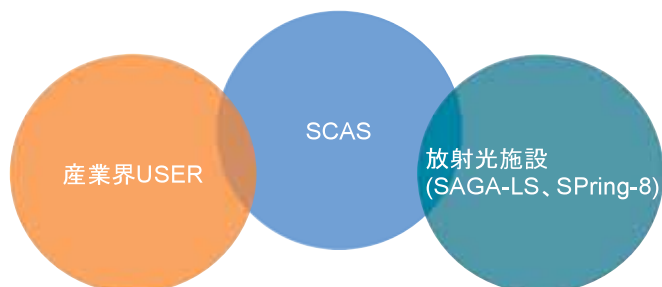
溶液中や時間分解能XAFS測定

等を実施予定

SCAS Sumika Chemical Analysis Service

放射光の利用について（SCASの方向性）

- ・従来の分析装置では実現不可能なサービスの提供
- ・積極的な産業界ユーザーへの利用促進（特に未経験者）



SAGA-LSに期待する事

- ・柔軟なビームタイムの配分計画
- ・リーズナブルな成果占有費用
- ・測定手法の多様化
- ・他の放射光施設との差別化



現行制度の維持発展
に期待