

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18206023
 研究課題名（和文） 磁気共鳴・レーザ計測の先進化による発電モードでの燃料電池の物質移動・劣化機構解明
 研究課題名（英文） Elucidation of mass transport and material degradation mechanisms in PEFC by advanced diagnostics using magnetic resonance imaging and laser techniques
 研究代表者
 平井 秀一郎（HIRAI SHUICHIRO）
 東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・教授
 研究者番号：10173204

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、次世代自動車用動力源として期待される固体高分子形燃料電池の内部における物質移動と劣化機構解明に関する研究を実施した。新たに核ラベリング磁気共鳴イメージング法を開発し、燃料電池内部の水分輸送現象の基礎的解明を行い、電解質膜の乾燥を抑制するために、微細孔層の導入が有用であることを示した。さらに、燃料電池流路内ガス流動計測のために、オゾン光吸収を用いたレーザ計測技術を開発し、サーペンタイン流路において、非発電・発電状態ともに多孔質ガス拡散層（GDL）を供給ガスが透過することを実験的に明らかにし、燃料電池の高性能化、高耐久化のために均一な発電を実現するための基礎的な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

In this project, elucidation of mass transport and material degradation mechanisms in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by advanced diagnostics using magnetic resonance imaging (MRI) and laser techniques were performed. We developed a nuclear-labelling MRI technique to investigate water transport with and without micro porous layer in PEFCs. We also developed a visualization system of gas flow behavior in PEFC by optical absorption of Ozone. The system applied ultra violet light absorption that is characteristic of Ozone to unseeded velocity measurement and captured the shift of light absorption point. A penetration flow through porous gas diffusion layer was experimentally identified in an operating PEFC.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2007年度	12,200,000	3,660,000	15,860,000
2008年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,800,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池，水分輸送，磁気共鳴イメージング，レーザ計測

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、次世代の自動車用動力源ならびに家庭用分散電源として期待されている一方で、電解質膜は水分を十分に含んでプロトン伝導性を高く保つ必要があるため、水分制御技術の確立が不可欠である。そのためには、電解質膜、触媒層、拡散層における水分輸送現象を燃料電池の発電モードにおいて基礎的に明らかにする必要がある。本研究課題においては、磁気共鳴イメージングならびにレーザ計測技術を駆使して、発電モードでの燃料電池の物質移動と劣化機構解明に関する研究を実施した。

2. 研究の目的

燃料電池内部の水分輸送を基礎的に明らかにするために、電解質膜内に存在する水分にラベリングを施す手法を新たに開発する。具体的には、水素を起源とする生成水、水素に加湿される水分、ならびに酸素に加湿される水分のどの入力経路からの寄与が支配的であるのか、を明らかにするために、核ラベリング磁気共鳴イメージング (NL-MRI) 計測技術を新たに開発する。NL-MRI においては、分子に“印”をつける方法、MRI により、水素 (H_2)、水 (H_2O) からの信号を取得し、その一方で、重水素 (D_2)、重水 (D_2O) からの信号を除くことで、水素の代わりに重水素を、水で加湿する代わりに重水を使用する実験をさまざまな組み合わせで行うことにより、膜内の水分の入力経路を明らかにし、水分制御の知見を得ることを目的とした。その上で、PEFC の高性能化のために用いられる微細孔層 (Micro Porous Layer, MPL) が水分輸送に及ぼす影響について基礎的に明らかにする。また、燃料電池ガス流路内の流動について、オゾンの光吸収を用いた手法の開発を行い、サーペンタイン流路型 PEFC に適用することで、従来、実験的には十分に明らかにされていない PEFC 内ガス流動について、基礎的な知見を獲得することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究課題においては、MRI ならびにレーザ計測技術を駆使して、発電モードでの燃料電池の物質移動と劣化機構解明に関する研究を実施した。MRI とレーザ計測のそれぞれについての研究の方法を以下に示す。

(1)核ラベリング MRI 計測技術の開発による燃料電池内水分輸送現象の解明

MRI は、水分子とプロトンに含まれる水素原子核に共鳴する電磁波を照射することにより、非破壊・非侵襲で物体内部の状態を計測できるという他の計測法にはないアドバンテージを有し、測定対象とする核種ごとに可視化を行うことができる。そこで、本研究

では、これまで把握が困難であった電解質膜内の水分が、水素を起源とする生成水、水素に加湿される水分ならびに酸素に加湿される水分のどの寄与が支配的なのかを明らかにするために、水素 (H_2)、水 (H_2O)、重水素 (D_2)、重水 (D_2O) を用いた新たな核ラベリング MRI 計測技術を開発した。その上で、発電モードの燃料電池へ適用し、PEFC 内水分輸送の基礎的な解明を行った。

(2)オゾン光吸収による流路内ガス流動計測技術の開発と燃料電池への適用

燃料電池内のガス流動は、可視化のためのシーディング粒子などを混入すると多孔質材料内での蓄積と閉塞などの問題から直接計測することが困難であった。そこで、本研究では、新たにオゾンの光吸収に着目し、シーディング粒子を混入する必要がなく、アセトンなどの可燃性ガスを用いない PEFC 流路内ガス流動の計測技術を開発し、PEFC 発電状態でのガス流動の計測を行った。

4. 研究成果

本研究では、新たに核ラベリング MRI 計測技術ならびにオゾン光吸収による PEFC 内ガス流動計測技術を開発し、それぞれにおいて、以下の成果を得た。

(1)核ラベリング MRI 計測技術の開発による燃料電池内水分輸送現象の解明

重水 (D_2O) および重水素 (D_2) を用いて高分子電解質膜内水分の入力経路の可視化を行う核ラベリング磁気共鳴イメージング (NL-MRI) 計測システムを構築し (図 1)、その際、触媒上での同位体交換反応についても定量化する手法をあわせて開発した。

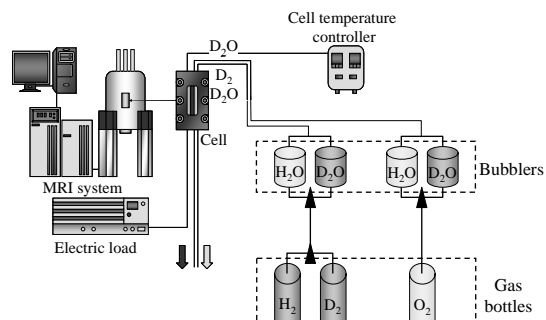


図 1 核ラベリング MRI 計測システム

その上で、NL-MRI 法を用いて、固体高分子形燃料電池における電解質膜内水分分布計測を行った結果、加湿水が電解質膜に直接取り込まれるよりも、加湿水に代わって膜内水分の蒸発を抑制するような物理的機構、すなわち、微細孔層 (MPL) の挿入などが低加湿での発電を実現するのに有効であることを示した (図 2)。

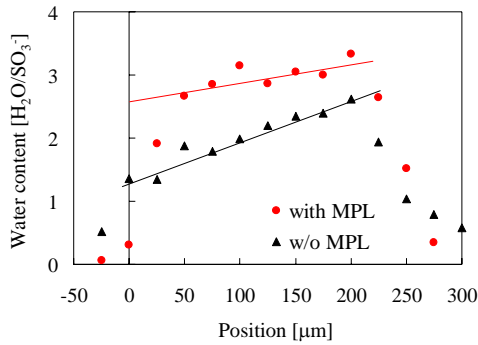


図2 MPLの有無による発電時の電解質膜内水分濃度分布MRI計測結果の比較

さらに、微細孔層(MPL)を有する膜電極複合体(MEA)についてNL-MRI法を適用し、酸素極側加湿水の膜湿潤への寄与がMPLによって減少する一方で、発電生成水の膜湿潤への寄与がMPLによって増加することが明らかになった(図3)。このことから、酸素極側のMPLが低加湿運転下における膜湿潤の確保に向けて効果があることが明らかになった。

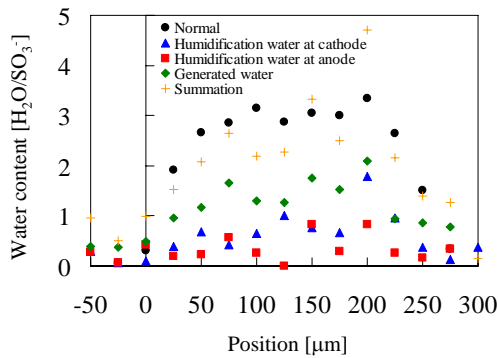


図3 核ラベリングMRIによる生成水、アノード加湿水、カソード加湿水の分離計測結果

(2)オゾン光吸収による流路内ガス流動計測技術の開発と燃料電池への適用

燃料電池ガス流路内の流動計測のためのオゾンの光吸収を用いた計測技術の開発を行った。図4に示すように、燃料電池流路の直前に酸素からオゾンを生じさせるオゾン発生器をおき、ダブルパルスNd:YAGレーザーを照射して、高速度カメラによりオゾンによる吸光を2度取得する計測系を構築した。これにより、図5に示すように、流路内のガス流動にともなって、レーザー光がオゾンにより吸光される様子を可視化することに成功した。その上で、サーペンタイン型燃料電池に適用し、非発電・発電状態ともに多孔質ガス拡散層(GDL)を供給ガスが透過する可能性があることが実験的に明らかになった。

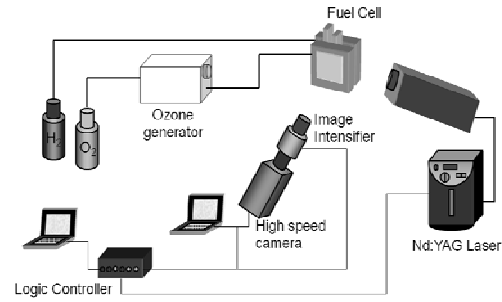


図4 オゾン光吸収によるガス流動計測システム

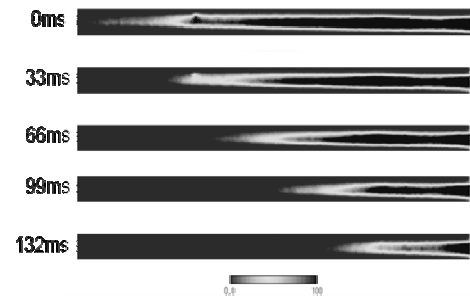


図5 流路内ガス流動によるオゾンの吸光(ガス流れ方向:左から右)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ①Y. Fujii, S. Tsushima, S. Hirai, Effect of Micro Porous Layer on Membrane Hydration Path under Low Humidity Operation of PEMFC, ECS Transactions, 25(1), 1783-1789, 2009, 査読有。
- ②S. Hirai, S. Tsushima, Water Transport and Degradation Analysis in PEMFC by in-situ MRI Visualization, ECS Transactions, 16(2), 1337-1343, 2008, 査読有。
- ③T. Kotaka, S. Tsushima, S. Hirai, Visualization of Membrane Hydration Path in an Operating PEMFC by Nuclei-Labeling MRI, ECS Transactions, 11, 445-450, 2007, 査読有。

[学会発表] (計10件)

- ①野田豊人, 津島将司, 平井秀一郎, オゾン光吸収による燃料電池流路内非シード型速度計測, 第47回伝熱シンポジウム(2010, 5, 26-28, 札幌, 5.27発表), (2010), pp.301-302。
- ②藤井義喜, 津島将司, 平井秀一郎, 核ラベリング計測を用いたPEFC電解質膜内水分輸送解析, 第46回伝熱シンポジウム, 2009年6月2日, 京都
- ③小高敏和, 津島将司, 平井秀一郎, 核ラベリングMRIを用いた発電時におけるPEFC電

解質膜内水分パスの可視化, 第 48 回電池討論会, 2007 年 11 月 15 日, 福岡

[その他]

Tokyo Tech International vol.8, 2008 の Research Review に掲載された.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 秀一郎 (HIRAI SHUICHIRO)

東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・教授

研究者番号 : 10173204

(2) 研究分担者

津島 将司 (TSUSHIMA SYOJI)

東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・准教授

研究者番号 : 30323794

末包 哲也 (SUEKANE TETSUYA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号 : 30262314

植村 豪 (UEMURA SUGURU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号 : 70515163

(3) 連携研究者

なし