

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：13501  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750080  
 研究課題名（和文） 顕微ラマン分光法による実作動燃料電池の in-situ 測定に関する研究  
 研究課題名（英文） In-situ study of operating PEFC by micro-Raman spectroscopy  
 研究代表者  
 原 正則（HARA MASANORI）  
 山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・助教  
 研究者番号：40457825

研究成果の概要（和文）：本研究は、燃料電池内の電解質膜の反応挙動と発電特性の関係について明らかにすることを目的とし、顕微ラマン分光測定を用いて作動中の燃料電池中の電解質膜の膜断面方向マッピングのラマン分光分析を行うことで、様々な発電条件と電解質膜中の含水量の分布状態との関係について測定を行った。本測定より、電解質膜中における生成水の逆拡散と電気浸透水の挙動が、電解質膜中の水分布に大きく影響すること、電解質膜の相分離構造により水分布の挙動が異なることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In this study, the relationship between behavior of electrolyte membranes in polymer electrolyte fuel cell (PEFC) and cell performance was investigated. In-situ confocal micro-Raman spectroscopy was used to probe the water distribution in the electrolyte membranes in PEFC under various cell-operating conditions. The water distribution in the electrolyte membranes can be understood as a balance among back-diffusing water produced from the cathode, electro-osmotic drag, and water removal via the gas diffusion layer. Furthermore, the water distribution was depended on phase separated structure of the electrolyte membrane.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：燃料電池、顕微ラマン分光法、in-situ 測定、水分布測定、プロトン交換膜、ブロック共重合膜、パーフルオロスルホン酸膜

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は現在の大きな社会問題である環境問題およびエネルギー問題を解決するための高効率で環境負荷の小さい発電システムとして期待されており、近年、燃料電池の普及が進んでいる。

現在の燃料電池の開発において、装置コストの低減と長時間の作動におけるセルの運転性能の安定性の向上が大きな課題となっている。長時間作動での性能低下を起こしにくい高耐久性 MEA の開発のためには、高耐久

性を有する電極や電解質膜などの新規材料の合成だけでなく、MEA 作製条件や燃料電池セルの作動条件の最適化が必要となる。そのためには燃料電池作動条件下における MEA の各構成材—電極触媒、電解質膜およびガス拡散層—の反応挙動の解明が求められている。特に、燃料電池セル中における水の管理は MEA の性能や劣化に大きな影響を与えることから、現在、MEA 中での水分布の測定手法の確立が求められている。これらの反応解析には、シンクロトロン光を用いた X 線分光法や

中性子線を用いた測定手法などが用いられているが、測定には大型施設を必要とするために計測を行うことは容易ではない。そのため、燃料電池の作動下においてセル内部での反応挙動を in-situ で簡易に測定できる手法の開発が必要とされている。

これまで、ラマン分光測定法は燃料電池に用いる電解質膜や触媒担体の構造解析に用いられてきた。さらに、電解質膜の耐久性試験前後でのスペクトルの比較による劣化部位の同定などが行われている。さらに、分光ラマン分光法は、非破壊測定法であるために様々な化学反応の in-situ 測定に優れている測定法であり、測定目的に適したラマン分光測定用の反応セルを作製することにより、取り扱いが比較的容易な測定装置を用いて、様々な測定条件下における電気化学反応をその場観察することが可能となる。燃料電池においても、セルの実作動条件下において in-situ 測定が可能な測定手法の開発を行うことにより、MEA 中での電解質膜の反応機構や劣化機構の解明、および燃料電池の構成材料（電解質および電極触媒）や作動条件の最適化がこれまでよりも容易になると考えられる。この手法を用いた測定より、今後、より高性能で高耐久性を有する燃料電池の開発が進み、環境・エネルギー問題の解決に貢献できると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究は、実作動中の燃料電池内での膜電極接合体 (MEA) の反応挙動を in-situ 測定法により解明することを目指し、新しく設計した顕微ラマン分光測定用セルを用いて顕微ラマン分光測定法による MEA の測定 (マッピング分析) を行うことにより、実作動中の燃料電池を模擬した作動条件において燃料電池内の MEA 中での水分分布の in-situ 測定を行い、燃料電池内の反応挙動と発電性能の関係の解明および燃料電池の作動条件の最適化につなげることを目的とする。

顕微ラマン分光測定法は、これまで燃料電池の膜内部、特に断面方向の反応状態の分布の測定に大きな効力を発揮している。しかし、燃料電池の性能に大きな影響をおよぼすセル作動温度や反応ガスの加湿条件、燃料電池における反応の出力電流や電位を正確に制御した実作動中の燃料電池を用いた MEA 中での反応挙動の直接観察は困難であり、まだ不明な点が多く残されている。本研究では、実作動条件下における燃料電池内の MEA の反応挙動の in-situ 測定を行うため、顕微ラマン分光測定用の専用セルの設計、作製を行い、作動試験中でのセル内部の電解質膜のラマン分光法による in-situ 測定を行う。装置の概念図を図 1 に示す。顕微ラマン分光測定用燃料電池セルを用いたラマン分光測定にお

いては、様々な作動条件 (セル温度、ガス加湿度、出力電流値) の制御下における MEA 中の電解質膜内部の断面方向のマッピング測定を行い、電解質膜中に不均一に分布している水分子のセル作動条件による分布状態の変化と、セルでの電気化学反応の情報の取得を同時に行うことにより、燃料電池中における様々な反応挙動の解明を行うことを目的とする。

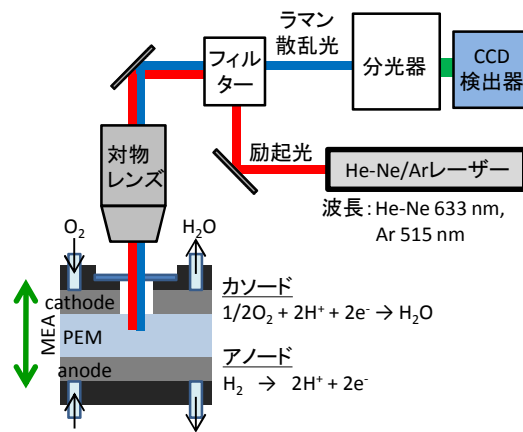


図1 ラマン分光測定装置の模式図

## 3. 研究の方法

本研究は、顕微ラマン分光測定用の燃料電池セルを用いて実作動中の燃料電池セル内での電解質膜の in-situ 測定を行い、燃料電池内の反応挙動の情報を取得することを目的としており、本測定より得られた電解質膜の情報とセルの電気化学特性を比較することにより、各作動条件における MEA の反応挙動とセル性能の関係について調査を行った。本研究の研究目的を達成するために、(1) 測定用セルの作製およびセルを用いた電気化学測定による燃料電池性能の評価、(2) 顕微ラマン分光測定結果の解析のためのリファレンスデータの取得、(3) 顕微ラマン分光測定による、燃料電池の発電条件と MEA 中の反応挙動の関係の解析の順番に従い研究を遂行した。

### (1) 燃料電池セルを用いた電気化学測定による燃料電池性能の評価

顕微ラマン分光装置を用いた in-situ 測定が可能な顕微ラマン分光測定用セルおよびそのセルに用いる MEA の製作を行う。このセルを用いて MEA 中の電解質膜のクロスセクション測定を行い、膜内の各位置におけるラマンスペクトルの取得することにより、各作動条件 (セル温度、反応ガス湿度、および出力電流) 下における MEA 中での詳細な水分分布の測定や MEA 内の反応挙動の解明につながると考えられる。

測定に用いる MEA には、本研究室で合成した炭化水素系ブロック共重合膜 (スルホン化

ポリエーテル：SPE-bl-1) および、現在、一般に広く用いられている Nafion を電解質膜として用い、電極には Pt/CB と Nafion バインダーを混合したスラリーを塗布したガス拡散電極(GDE)を用いた。なお、GDEはラマン分光測定用の励起光入射のために一部に孔開け加工をしてある。測定に用いた電解質膜の分子構造を図2に示す。

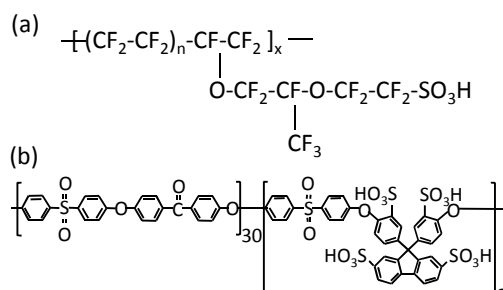


図2 (a) Nafionおよび(b) SPE-bl-1の分子構造

本測定では、最初に顕微ラマン分光測定用セルを用いた電気化学測定より測定に用いるMEAのセル特性の評価を行う。この各作動条件下における燃料電池セルの電気化学挙動より、顕微ラマン分光測定を行う測定条件を決定する。

(2) 顕微ラマン分光測定結果の解析のためのリファレンスデータの取得

燃料電池作動条件下における顕微ラマン分光測定により得られたデータを解析するためのリファレンスデータの取得を目的として、各作動温度において相対湿度を制御した窒素ガスをセル中に供給し、電解質膜のスペクトル測定を行う。得られたラマンスペクトルのピーク強度変化の解析を行い、各電解質膜の含水量のリファレンスとする。

(3) 顕微ラマン分光測定による燃料電池の発電条件とMEA中の反応挙動の関係の解析

燃料電池の各作動条件下(セル温度: 40 ~ 80 °C、ガス加湿度: 30 ~ 70% RH、および出力電流値: 0 ~ 250 mA cm<sup>-2</sup>)において顕微ラマン分光測定を行うことにより、燃料電池の発電性能とMEA中の反応挙動の関係について測定を行う。特に、MEA内での発電に伴い生成する水が燃料電池の発電性能に与える影響の測定として電解質膜中での水分分布の測定を行い、生成水の拡散および電気浸透水による水輸送挙動に対する影響および電解質膜の構造が水分分布に与える影響について明らかにする。

#### 4. 研究成果

(1) 顕微ラマン分光測定用セルを用いた電気化学測定による燃料電池性能の評価

顕微ラマン分光測定用の燃料電池の作製を行い、電気化学特性の評価を行った。セル

を用いた基礎実験およびセルの改良を進めている。図3に作製した顕微ラマン分光測定用セルを示す。燃料電池の発電性能はMEAの形状による影響を受けるため、実用燃料電池と同様な形状のMEAを使用することにより、厳密に燃料電池の作動環境を模擬した条件下でのin-situ測定が可能となる。

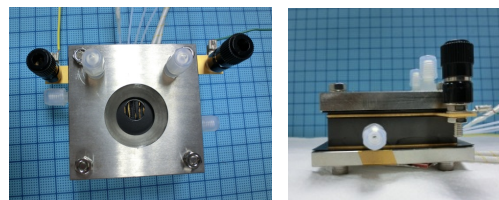


図3 Raman分光測定用燃料電池

顕微ラマン分光測定用セルを用いた電気化学測定より、電解質膜にSPE-bl-1およびNafionを使用したMEAの特性評価を行った。図4にサイクリックボルタメトリーの測定結果を、図5にI-V曲線を示す。

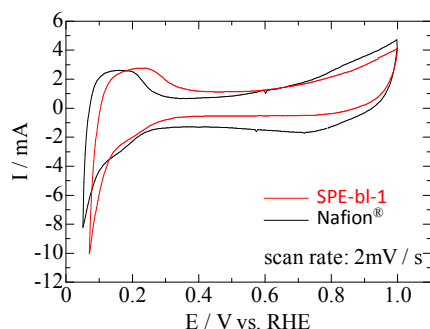


図4 Raman分光用燃料電池を用いて測定したMEAのサイクリックボルタモグラム

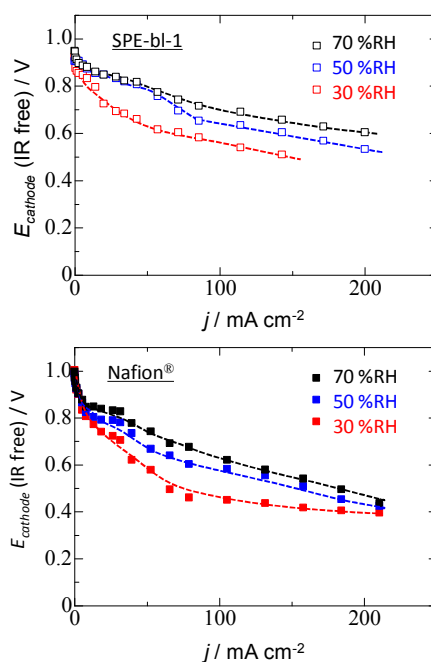


図5 Raman分光用燃料電池を用いて測定したMEAのI-V特性。セル温度: 80°C

サイクリックボルタンメトリーより、電極触媒の表面積は、当研究室で用いている燃料電池での値と同程度の値を示すことが分かった。I-V 特性評価より、供給ガスの湿度増加に伴いセル特性が向上した。これは通常の燃料電池と同様な傾向であった。また、SPE-bl-1 および Nafion を電解質膜に用いた MEA は、ほぼ同程度のセル特性を示した。顕微ラマン分光測定においては、電気化学測定で得られた測定結果をもとに、測定時の各作動条件を決定した。

(2) 顕微ラマン分光測定結果の解析のためのリファレンスデータの取得

燃料電池の作動条件下における顕微ラマン分光測定に先立って、40 ~ 110°C の作動温度において相対湿度を dry ~ 90%RH に制御した N<sub>2</sub> ガスをセル中にパージした条件にて電解質膜 (SPE-bl-1 および Nafion) のスペクトル測定を行い、各電解質膜のラマンスペクトル解析用のリファレンスデータを取得した。図 6 に供給ガスの加湿度を変化させてセル中で測定した電解質膜のラマンスペクトルを示す。加湿度変化による電解質膜中の含水量の変化に伴って、ラマンスペクトルのスルホン酸基 (S-O バンド) のバンド強度が変化することが分かった。

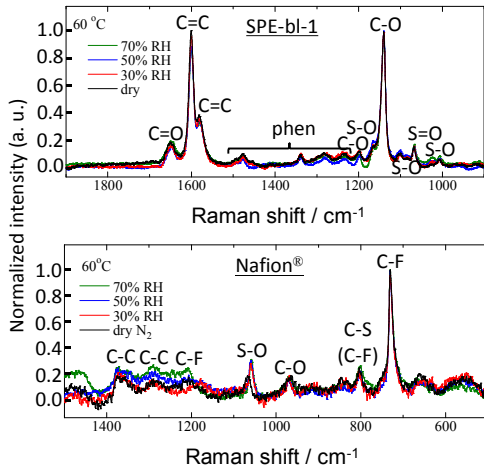


図6 様々な相対湿度におけるSPE-bl-1 およびNafionのラマンスペクトル

図 7 に電解質膜の加湿度とバンド強度の変化のプロットを示す。加湿度の増加に伴い C-F バンド強度に対する S-O バンドの相対強度が増加することが分かる。また、セル温度によっても S-O バンドの相対強度が変化した。図 7 のプロットの S-O バンドの相対強度変化を検量線として用いることにより、電解質膜中の各位置で取得したラマンスペクトルから電解質膜内部における含水量を求めることができる。さらに、電解質膜内の断面方向での含水量を測定することにより、膜中の水分分布が求められることが分かった。

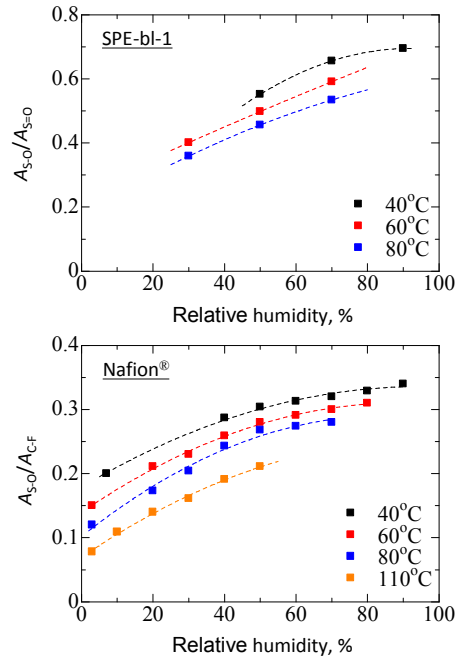


図7 相対湿度と電解質膜のラマンスペクトル中のS-Oバンド強度の関係

(3) 顕微ラマン分光測定による燃料電池の発電条件と MEA 中の反応挙動の関係の解析

各作動条件下において顕微ラマン分光測定による電解質膜の断面方向のマッピング測定を行うことにより、燃料電池の作動条件と電解質膜中における含水量の分布状態の変化の関係について測定を行った。さらに、電解質膜による挙動の変化についても比較を行った。図 8 に、SPE-bl-1 および Nafion を電解質膜に用いた MEA において、電流値を変化させて取得した膜断面方向の含水量 ( $\lambda_w$ ) の分布を示す。

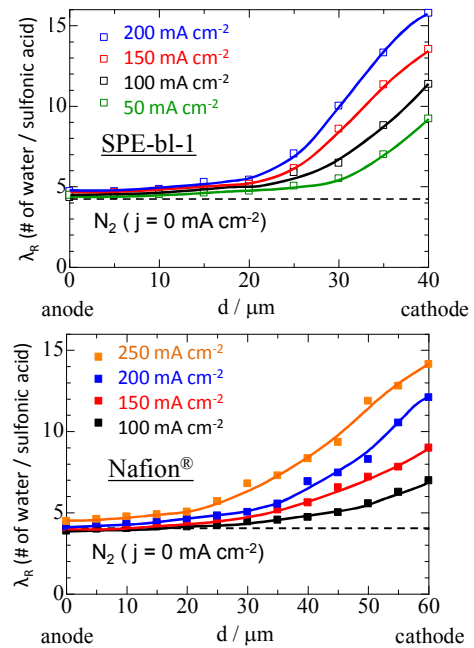


図8 発電中のPEFC内の含水量分布

カソード側では生成水により高い含水量を示し、その値は電流密度と共に増大した。また、アノード側も発電していないとき (50%RH N<sub>2</sub>) に比べて含水量が増加しており、生成水の逆拡散により膜全体が加湿されている事が分かる。さらに、電解質膜中の水の拡散による水分布と発電中のセル内の水分布の比較を図9に示す。発電中のセルではアノード側の含水量がより低下しており、カソード側からの生成水の拡散だけでなく、アノード側からの電気浸透水による影響があることが分かる。

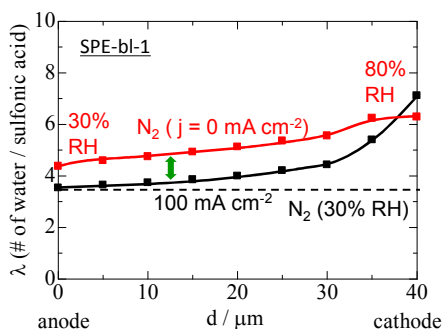


図9 電解質膜内の水の拡散による含水量分布と発電中の含水量分布との比較

電解質膜中における電気浸透水の挙動が膜中の水分布に与える影響について調査するため、H<sup>+</sup>移動に伴う水輸送による電解質膜中の水分布についても測定を行った。図10に、電解質膜中の含水量の分布に対する電気浸透水の影響を測定するため、アノードからカソードへの水素ポンプセル中における含水量分布を示す。

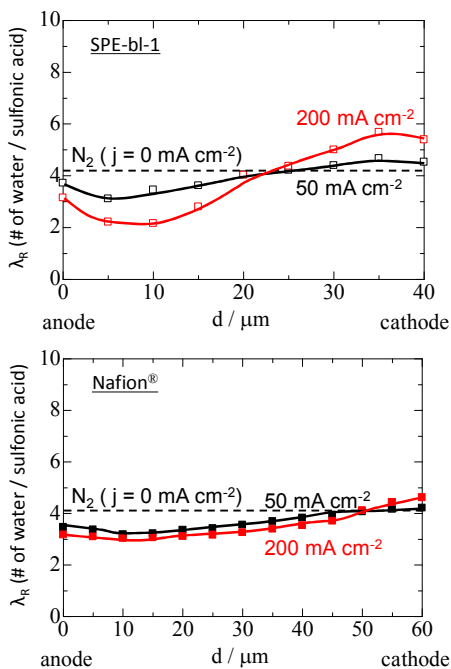


図10 電気浸透水による電解質膜中の含水量分布。セル温度：80℃

膜中のプロトン輸送に伴う電気浸透水の移動によりアノード側での含水量が低下することが分かる。得られた含水量分布の測定より、発電中の電解質膜内の水分布はアノード-カソード間の含水量の差による膜中の水の拡散だけでなく、電気浸透水による影響も大きく受け、また電気浸透水の挙動は電解質膜により異なることが明らかとなった。本研究で用いた SPE-bl-1 はブロック構造を有しており、Nafion に比べて大きいサイズの相分離構造を持っている。図11に SPE-bl-1 および Nafion の STEM 像と相分離構造のモデルを示す。この相分離構造の違いにより、電解質膜中の水の輸送挙動が影響を受けることが分かった。

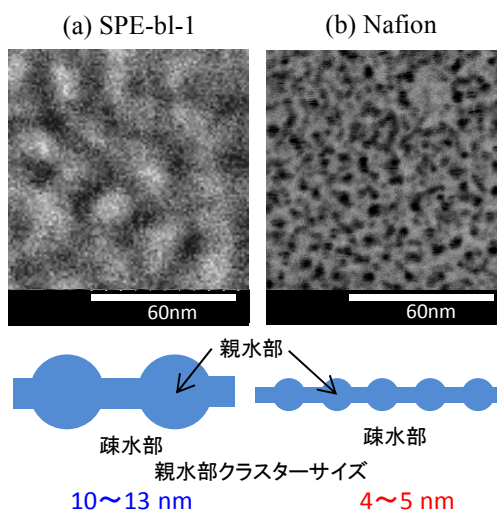


図11 SPE-bl-1 および Nafion の STEM 像および相分離構造のモデル

さらに、MEA に用いる電解質膜のイオン交換容量や膜厚の影響を調べるために新たな電解質膜 (NRE211 および Aquivion) を用いて測定を行った。顕微ラマン分光法による電解質膜内の in-situ 測定の結果、イオン交換容量よりも電解質膜の分子構造や相分離構造の方の違い (パーフルオロスルホン酸膜と炭化水素系電解質膜の違い) の方が発電中の電解質膜中の含水量分布に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、同じ電解質膜であっても膜厚の違いにより挙動が異なること、セル温度により電解質膜中の水の拡散速度が変化することにより含水量分布もセル温度により変化することが明らかとなった。

本研究で得られた顕微ラマン分光測定の結果より、燃料電池の各作動条件や電解質膜の各特性が MEA の反応挙動に与える影響についての知見が得られた。これらの測定結果は、セルの作動条件の最適化や新規材料の電解質膜の開発のための指針となると考えられる。

## 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2件)

(1) M. Hara, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, Micro-Raman Study on Water Distribution inside a Nafion Membrane during Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation, *Electrochim. Acta*, 査読有, Vol. 82, 2012, 277-283  
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.099

(2) M. Hara, J. Inukai, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, Temperature Dependence of the Water Distribution Inside a Nafion Membrane in an Operating Polymer Electrolyte Fuel Cell. A Micro-Raman Study, *Electrochim. Acta*, 査読有, Vol. 58, 2012, 449-455  
DOI: 10.1016/j.electacta.2011.09.067

[学会発表] (計5件)

(1) 原正則、犬飼潤治、宮武健治、内田誠、内田裕之、渡辺政廣、顕微ラマン分光法による固体高分子電解質膜中の含水量分布の解析、電気化学会創立第80周年記念大会、2013.3.29-31、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)

(2) 原正則、顕微ラマン分光法による実作動中のPEFC内の水分布挙動の解析、第11回燃料電池基盤技術研究懇話会、2012.9.10-11、富士 Calm 人材開発センター富士研修所(山梨県富士吉田市)

(3) 原正則、犬飼潤治、宮武健治、内田 誠、内田裕之、渡辺政廣、顕微ラマン分光法による PEM 中の水分布の解析、第19回燃料電池シンポジウム、2012.5.16-17、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

(4) M. Hara, J. Inukai, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, Water Distribution inside Electrolyte Membrane in Operating PEFC Using Micro-Raman Spectroscopy, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 2011.9.11-16, Toki Messe (Nigata)

(5) 原正則、犬飼潤治、内田誠、内田裕之、渡辺政廣、顕微ラマン分光法による Nafion 中の水分布に対する燃料電池運転条件の影響の解析、2011年電気化学会秋季大会、2011.9.9-11、朱鷺メッセ・新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)

[その他]

ホームページ等

山梨大学 研究者総覧

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DisplayDetail.Scholar](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisplayDetail.Scholar)

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター  
研究成果

<http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/kenkyu/seika/seika.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 正則 (HARA MASANORI)

山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター・助教

研究者番号: 40457825

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし