2024B1231 BL37XU

オペランド高エネルギーX 線蛍光分光による固体高分子形燃料電池中のセリウムラジカルクエンチャー分布挙動解析

Analysis of Distribution Phenomena of Cerium-ion Radical Quencher in Polymer Electrolyte Fuel Cells using Operando X-ray Fluorescence Spectroscopy

森田 薫子, 花原 瑠希也, 石黒 雄大, 末廣 元陽, 松本 広大, 折笠 有基
Kaoruko Morita, Rukiya Hanahara, Yuta Ishiguro, Motohi Suehiro, Kodai Matsumoto, Yuki Orikasa

立命館大学
Ritsumeikan University

固体高分子形燃料電池における電解質膜劣化を抑制するために、ラジカルクエンチャーとしてセリウム種が添加されている。しかしながら、燃料電池運転条件下において、セリウム種が移動するため、枯渇した部位からの劣化が進行する。本研究では面内方向で湿度勾配を制御しつつ、セリウム移動現象をその場観察できるセルを用いて、高エネルギーX 線を用いた蛍光 X 線分光法により、異なる湿度環境における面内セリウム分布現象を解析した。高湿度側から低湿度側へセリウム強度分布が変化していく現象は高湿環境ほど顕著になる傾向を捉えた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、電解質膜、蛍光 X 線分光、ラジカルクエンチャー

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池（PEFC）および固体高分子形水電解では、運転中に生成されるラジカル種によって電解質であるプロトン交換膜（PEM）の化学劣化が生じる。この劣化を抑制するために、PEFC では PEM にラジカルクエンチャーとしてセリウムイオンが添加されている[1]。しかし、運転時に生じる湿度や電位の分布によって、セリウムイオンが膜の面内で移動し、ラジカルクエンチャーが不足した部分から電解質膜の劣化が進行することが確認されている[2]。また、PEM 型水電解においても、不純物由来のカチオン種は PEM 内において、セリウムイオンと同様に移動することが推測される[3]。そのため、燃料電池・水電解の運転条件下で、カチオンの移動メカニズムを理解することは、性能向上に寄与するものと考えられる。特に本研究では、PEFC においてラジカルクエンチャーとして使用されるセリウムイオンに着目し、湿度勾配がセリウムイオンの移動に与える影響を解析するため、湿度勾配を制御可能なオペランドセルを用いて[4]、高エネルギーX 線を利用した蛍光 X 線分光法（XRF）によりその挙動を観察した。

実験：

PEM には、パーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜にセリウムイオンを置換したものを使用し、白金触媒層を塗布した。この電極膜とガス拡散層を用いて単セルを作製した。X 線透過窓のあるエンドプレートには、ガス供給口および排気口を 2 箇所ずつ配置し、排気ラインに湿度計を設置することで、膜電極複合体（MEA）の左右で異なる 2 種類の湿度環境を正確に制御した。

オペランド XRF 測定は SPring-8 BL37XU にて行った。入射 X 線は Si333-Si511 結晶ペア二結晶分光器によって 60 keV に分光され、0.5 mm 角に成形された。検出器は Ge 半導体検出器(EGX10-06-CP5-PLUS-WC; Mirion Technologies)を用いた。測定用のセルは、可動ステージ上に設置し、MEA 面に対して垂直に X 線を入射し、面直方向に設置した半導体検出器を用いて、セルの位置を走査しながら Ce Kα 蛍光 X 線を計測した。セル温度を 80 度に設定し、N_2 ガスを供給しながら、MEA の左右で相対湿度(RH)を 80%および 50%に設定し非発電条件下で測定した。その後、MEA 全体の相対湿度を RH65%に変更し、セリウムイオンの緩和挙動を観測した。また、湿度勾配や平均湿度を変化させ、セリウムイオンの移動に影響を与える要因について詳細に解析した。

結果および考察：

図 1(a)に面方向で RH80%と 50%の湿度勾配を発生させた状態での MEA 中央部におけるセリウム強度の変化を示した。x 軸は MEA 面内の横方向の位置、y 軸は経過時間を表す。青色が濃いほど Ce Kα 蛍光 X 線の強度が弱く、白色が濃いほど強度が高いことを示している。左側を高湿、右側を低湿に設定した。RH80%-50%の条件では、40 分程度で MEA 中央部 1 mm 付近のセリウム強度が増加していることが確認できる。さらに、約 2 時間で 1.5 mm 程度の範囲に移動し、セリウムイオン移動が飽和状態に達したことが確認された。図 1(b)および(c)にそれぞれ RH95%-65%、RH50%-20%での結果を示す。RH95%-65%の条件では、中央部 1 mm 以内のセリウムイオン移動が RH80%-50%よりも速く、20 分程度で移動していることが分かる。また、MEA 中央部が図 1(a)と比較してより白色が強いことから、セリウムイオンの移動量が大きいことが示唆された。一方、RH50%-20%では、同じ距離の移動におおよそ 2 時間を要しており、遅い移動速度であることが確認された。セリウムイオンの移動量も明らかに図 1(a)と比較して小さいことが分かる。これらの結果は、特に高湿度領域で湿度勾配が生じる部分において、セリウムイオンの移動速度が顕著に速くなることを示している。

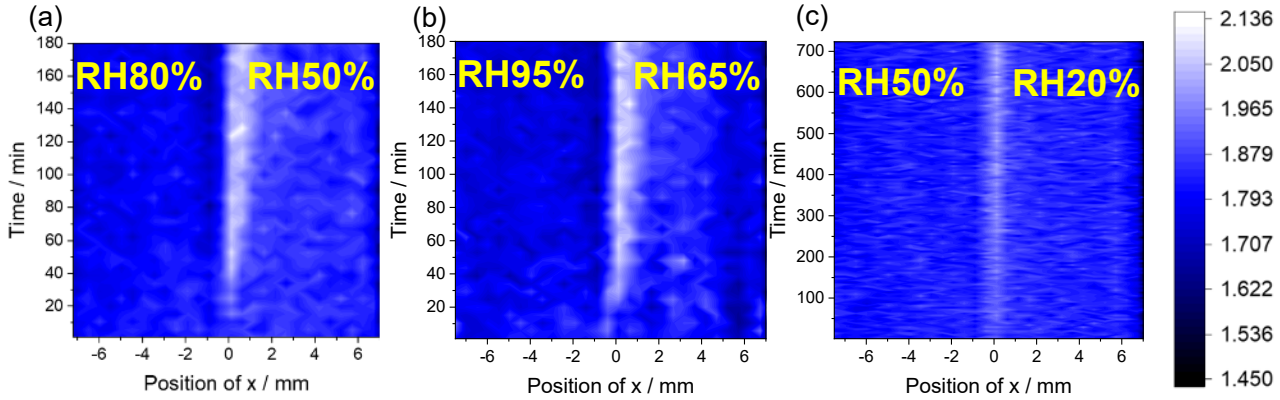

図 1. セル温度 80 度での湿度勾配下におけるセリウムイオン強度変化
(a) RH80%(左)-50%(右)　(b) RH95%(左)-65%(右)　(c) RH50%(左)-20%(右)

参考文献

[1] E. Endoh, *ECS Trans.*, **16**, 1229 (2008).
[2] Y-H. Lai, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3217 (2018).
[3] M. Schalenbach, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 094510 (2022).
[4] K. Morita, et al. *ECS Trans.*, **113**, 11 (2024).