

X線吸収分光マップを用いた 燃料電池の劣化度予測

顧 平江^{1,a)} 遠藤 瑛泰¹ 庄野 逸¹ 鷹尾 忍^{1,2} 岩澤 康裕^{1,2}

概要: 近年、環境問題への懸念から、化石燃料にかわるエネルギーとして燃料電池が注目されている。しかし、重要課題の一つである燃料電池の発電力の低下と触媒の劣化の関係は明らかにされていない。本研究では、重回帰を用いて触媒層の X 線吸収分光マップから劣化度を予測する。また、特徴量選択を行うことで、劣化度の予測に大きくかかわるマップを特定する。さらに、電気化学的劣化を用いて燃料電池の劣化を判断する。この成果は、触媒の劣化の関係性を解き明か、ブラックボックスである劣化メカニズムの解明に有効である。

キーワード: 燃料電池, 画像処理, 機械学習, 特徴量選択, XAFS, 特徴量マップ

Fuel cell deterioration prediction using X-ray absorption spectroscopy map

HEIKOU KO^{1,a)} AKIHIRO ENDO¹ HAYARU SHOUNO¹ SHINOBU TAKAO^{1,2} YASUHIRO IWASAWA^{1,2}

Abstract: In recent years, fuel cells have been attracting attention as an alternative energy to fossil fuels due to concerns about environmental problems. However, the relationship between the decrease in fuel cell power generation and the deterioration of the catalyst, which is one of the important issues, has not been clarified. In this study, the degree of deterioration is estimated from the X-ray absorption spectroscopic map of the catalyst layer using multiple regression. In addition, by selecting the feature amount, the map that is greatly involved in the estimation of the degree of deterioration is specified. Furthermore, the deterioration of the fuel cell is judged using the electrochemical index. This result is effective in clarifying the relationship of catalyst deterioration and elucidating the deterioration mechanism, which is a black box.

Keywords: Fuel cell, image processing, machine learning, feature selection, XAFS, feature map

1. はじめに

近年、環境問題への懸念から、化石燃料にかわるエネルギーとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、水素と酸素との化学反応から電力を得て、水を排出する。化石燃料を燃焼させる内燃機関などとは異なり、窒化酸化物や二酸化炭素が排出されないことからクリーンなエネルギー源として、燃料電池自動車などへの普及が期待される [2]。その一方で、燃料電池には耐久性・信頼性に未だ課題があ

り、様々な研究開発が活発に行われている [3]。

燃料電池の耐久性や信頼性を計測し設計指針を得るためには、燃料電池内部の状態解析手法の確立が重要となる。このような背景の下、次世代の燃料電池開発に対する解析手法の一つとして X 線吸収微細構造 XAFS(X-ray Absorption Fine Structure) を用いて、分光マップを作成し、この分光マップから燃料電池内部の解析を行う手法が提案されている。Takao らは、燃料電池の充放電の繰り返しによる劣化プロセスにおいて、触媒である白金 (Pt) およびコバルト (Co) 種の可視化分析手法を提案し、一定の成果を収めている [4]。しかし、可視化された燃料電池内部のマップに対し

¹ 電気通信大学大学院情報理工学研究科

² 燃料電池イノベーション研究センター

^{a)} k1930044@edu.cc.uec.ac.jp

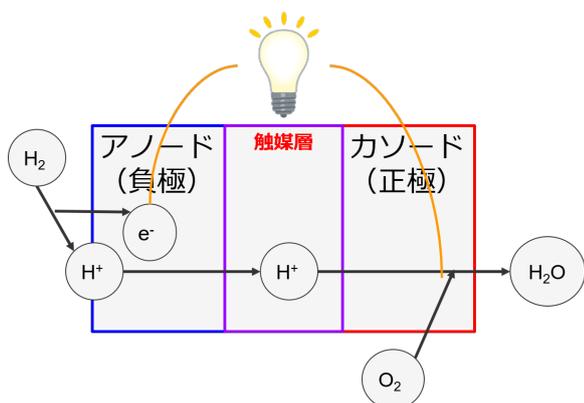


図1 燃料電池での発電の仕組み．燃料電池はアノードとカソードの間に反応を促す触媒層などにより構成される．

て、目視による処理を含むため解析の自動化や大量データの処理といった作業に関しては未だ検討の余地がある．

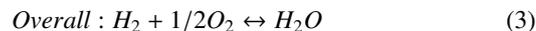
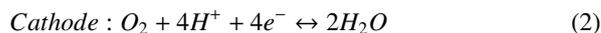
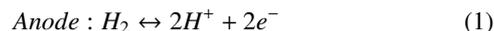
そこで本研究では、燃料電池内部の触媒層を計測した分光マップデータを用いて、燃料電池の劣化度を予測するアルゴリズムを提案する．ここでは、分光マップから劣化度を予測するモデルを構築することにより、未知の内部状態予測だけでなく、いまだに未解明な部分が多い劣化メカニズムが、どのような性質を持つのかを機械学習的なアプローチから解明していくことを目的としている．

本論文では、第2節では対象とする燃料電池材料と XAFS 計測によって得られた X 線吸収分光マップの解説を行う．第3節では、X 線吸収分光マップを用いた劣化度予測モデルの構築にあたり適用した前処理を示す．第4節ではそれぞれ実験方法を示し、第5節でその結果と結果に対する考察を行い、第6節でまとめを行う．

2. 燃料電池触媒層計測マップ

燃料電池の発電の仕組みを図1に示す．燃料電池は式(3)の化学反応を利用しており、その際に発生する電気エネルギー

ギーから発電している．



式(3)は、アノード側に H_2 を、カソード側に酸素 O_2 を供給することで、電子 e^- を排出させ、反応物質として水 H_2O が生成されることを意味している．発生した水素イオンはアノードからカソードへ触媒層を垂直に貫くように輸送されていると考えられており、本研究で用いた分光マップでは、この触媒層を鉛直方向から見たものを用いている．

本研究では、用いている分光マップは、電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター岩澤研究室から提供されたもので、充電を繰り返し行った燃料電池内部の触媒層を計測したマップデータを用いている．

分光マップの内訳として、表1に示すように4種類の劣化実験回数に対して、核種や計測手法が異なる9種類のマップを用いた．分光マップの例として、図2に各劣化回数ごとの“触媒粒径マップ (nm)”の画像を示す．図2中の各マップは左側がアノード側、右側がカソード側になっており、電極を鉛直方向から観測したマップとなっている．提供されたデータを表2にまとめる．劣化実験回数は指定の回数分放電を行うことで燃料電池を人工的に劣化させたものである．今回提供されたデータは放電回数が、0, 3000, 5000, 10000 回のもものが提供されている．分光マップは図2以外にも白金 Pt とコバルト Co それぞれの重量比マップ、価数マップ、アイオノマー重量比マップ、カーボン担体粒径マップが提供されており、合計8種類の内部状態マップが与えられている．

図2の目視観察から、2つの問題点が確認できる．1つめの問題点は、計測装置の位置により触媒層が傾いて撮像されてしまう問題である．触媒層が均質であった場合、水

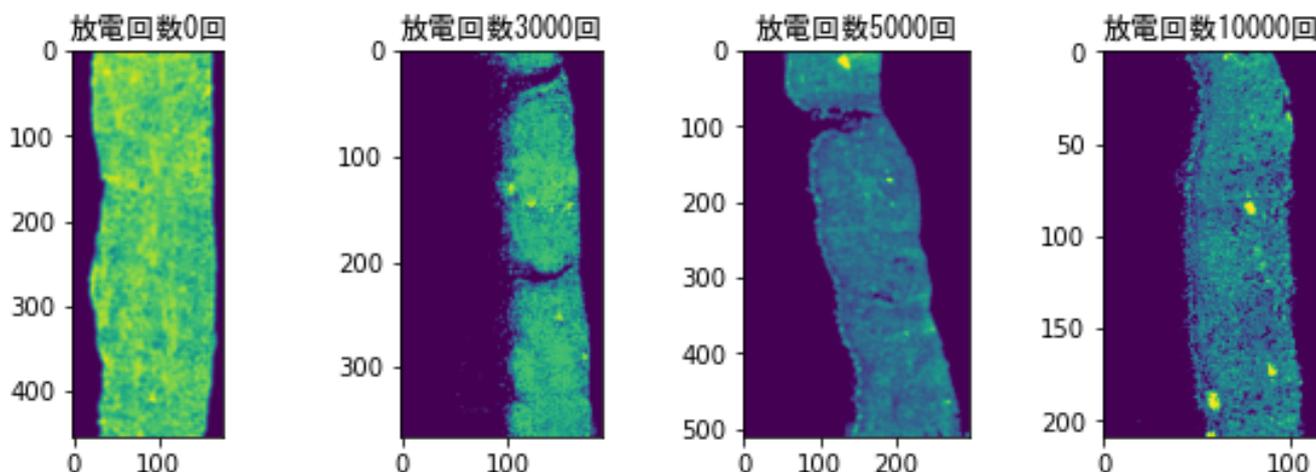


図2 各劣化回数での電池の触媒層部分の触媒粒径マップによる可視化．劣化回数が増えるごとに触媒粒径の値が小さくなるため触媒層が暗くなっている．

表1 データの種類

劣化実験回数 (回)	マップの種類
0	Pt 重量%マップ (%)
3000	Co 重量%マップ (%)
5000	白金価数
10000	コバルト価数
	Pt/アイオノマー重量比マップ
	Co/アイオノマー重量比マップ
	触媒粒径マップ (nm)
	カーボン担体粒径マップ (nm)

表2 拡大結果

充放電回数	0	3,000	5,000	10,000
前処理前				
Pt 重量%マップ (%)	146	71	127	53
Co 重量%マップ (%)	146	85	174	4
白金価数	139	70	127	38
コバルト価数	139	85	174	49
Pt/アイオノマー重量比マップ	141	71	124	52
Co/アイオノマー重量比マップ	141	70	170	50
触媒粒径マップ (nm)	145	70	121	53
カーボン担体粒径マップ (nm)	146	67	53	53
前処理後				
Pt 重量%マップ (%)	161	172	122	136
Co 重量%マップ (%)	161	216	193	235
白金価数	154	171	122	118
コバルト価数	155	216	193	163
Pt/アイオノマー重量比マップ	155	171	121	129
Co/アイオノマー重量比マップ	155	171	190	133
触媒粒径マップ (nm)	161	172	117	136
カーボン担体粒径マップ (nm)	161	160	56	136

素イオンはアノード側からカソード側へまっすぐに動く。このため劣化度はアノード接点もしくはカソード接点からの距離に応じた関数となることが想定される。ところが撮像デバイスが電極に対して斜めになっていると、マップを縦方向に見ていった場合、画像上端と下端では劣化度が異なることになる。このため画像を回転して基準点を定め、できるだけ縦方向に均質な構造となるようにする必要が重要であると考えられる。もう一つの問題点は画像サイズの問題が挙げられる。提供された画像は、撮像デバイスの制約から大きさが異なっている。このため1ピクセル当たりの物理的な大きさが異なるマップとなっているため、正規化を行い1ピクセルが表現している物理的な大きさを統一する必要がある。

このような観点から、画像の回転とピクセルサイズの正規化を前処理として導入する。

3. 前処理

第2節で示したマップデータの概観から、前処理として

- (1) 電極位置をマップの縦軸に調整するための回転操作
- (2) マップの1ピクセルあたりの物理的な大きさの正規化が必要であることが分かった。本節ではこれらの前処理についての詳細を述べる。

3.1 マップの回転操作

図1に示すように、燃料電池はアノード側からカソード側に介在する触媒層に対して垂直に電池が構成される。理想的な充放電が行われた場合、マップの垂直方向は、同等の性質を持つと考えられる。しかし、試料や計測のずれによって、アノードからカソードの向きがマップ上で傾いて計測されてしまう。そこで、マップに対して画像としての回転処理を行い、傾きの補正を行った。

回転の補正方法としては縦方向に強く出ているエッジ成分に着目した。カソード側に比べてアノード側のエッジ成分は劣化後も強く出ているため、強いエッジの座標点に対するクラスタリングを施すことで、アノード側のエッジ抽出点を選択する。このアノード側のクラスタに対して、直線近似を行うことで回転パラメータを算出した。具体的な処理手順は、以下の通りである。

- (1) 各マップに対して Sobel フィルターを適用し、触媒層に

おけるエッジ成分を検出する。このとき、縦方向エッジを抽出した画像を I_x 、横方向のものを I_y とする。

- (2) 各マップ I_x, I_y の最大値 $\times 0.5$ を閾値とし、閾値以上の座標を取得する。
- (3) 取得した座標の縦成分 I_y に 100 倍の重み付けを行い、 $K = 2$ に設定した K-means 法 [1] を適用することで、アノード側とカソード側の 2 つのクラスに分類する。
- (4) アノード側のクラスタ座標群に対して最小二乗法に基づく直線成分を求め、このパラメータからアノード電極の傾きを求める
- (5) 求められた傾きに従いマップをアフィン変換を用いて回転させる

回転前処理した結果を図3に示す。各図は放電回数ごとに回転させた図を示しており、各図中左側が回転前処理前、右側が回転前処理後の画像を表している。

図3の放電回数 3,000 回や 5,000 回の図から、電極の傾きが補正されていることがわかる。

3.2 ピクセルサイズの正規化

次に各マップのピクセルサイズの正規化を考える。提供されたマップデータは、劣化の回数ごとに画像のサイズが違っていることが確認されており、対応する各ピクセルサイズの物理スケールも異なっている。このため各マップ間の物理量の特徴として機械学習手法を適用するためには正規化を施す必要がある。本実験で提供されたデータのうち最小のピクセルサイズは $0.1[\mu\text{m}^2/\text{pixel}]$ であるため、このサイズを基準として、画像スケールが統一されるようにバイキュービック補間を用いてマップの正規化を行った。図2のサイズ変換を行う前と後での電流方向のデータ数を示す。サイズ変換を行うことでそれぞれのデータ数の差が少なくなっていることがわかる。

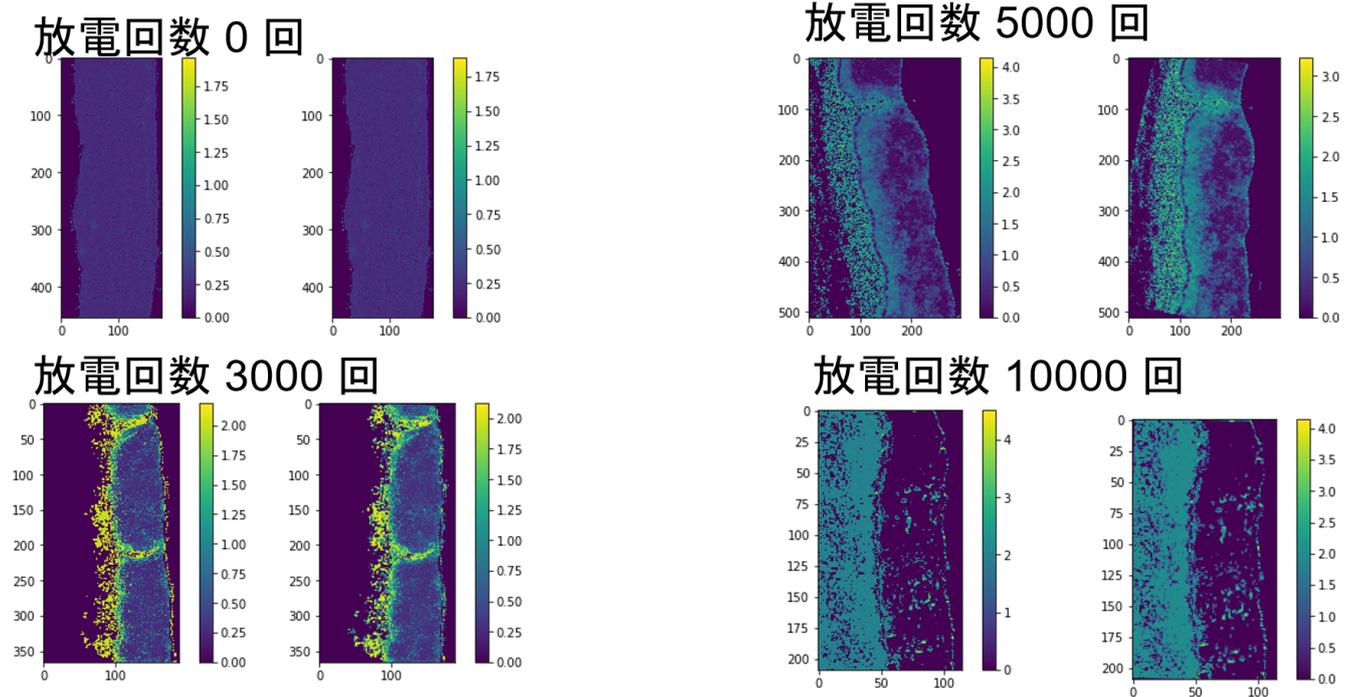


図3 回転前処理の結果

4. 実験

本節では、第3節で解説した前処理を施したマップデータを用いた劣化度予測モデルの説明と実験方法について述べる。

4.1 入力データの定義

本研究での、入力データ X について考える。ある劣化度 y におけるマップデータを $Z_y \in \mathbb{R}^{L_y \times W_y \times C}$ とする。 L_y, W_y は Z_y の縦方向と横方向のピクセル数、 C はマップデータが持つマップ数である。このとき、入力データ x_i をマップデータのある一行を取り出した $z_i \in \mathbb{R}^{W_y \times C}$ から定義する。このように定義することで、各入力は必ずアノードからカソードに垂直に向かう領域を抜き出しているため、触媒層で生じるマップごとの劣化を適切に捉えることができると考えられる。 z_i は $W_y \times C$ の行列であり、それぞれ y によって W_y が同じとは限らない。そこで、各チャンネルごとに平均を計算することで C 次元のベクトルとし、このベクトルを $x_i \in \mathbb{R}^C$ とする。各劣化度のマップデータに対して同様の処理を適用し、入力データ $X = \{x_1, x_2, \dots, x_N\} = \{x_n\}_1^N \in \mathbb{R}^{N \times C}$ を求めた。 N はデータ数であり、各劣化度のマップデータの L_y の総和となる(式4)：

$$N = \sum_y L_y. \quad (4)$$

4.2 劣化度の予測

本研究では、入力データ X から劣化度 $y = \{y_1, y_2, \dots, y_N\} =$

$\{y_n\}_1^N \in \mathbb{R}^N$ を予測するモデルとして、重回帰分析を行う。 y_n は x_n に対応する劣化度である。

ある入力データ x_i を用いて予測結果 \hat{y}_i を求めるとき、各特徴量に対応した重みを持つベクトル $a \in \mathbb{R}^C$ を用いて：

$$\hat{y}_i = a^T x_i, \quad (5)$$

と表せる。また式5から、 X を用いてそれぞれの予測結果 \hat{y} を：

$$\hat{y} = Xa, \quad (6)$$

から求めることができる。このとき、重み a は真の劣化度と予測の二乗誤差を最小化するように学習を行った(式7)：

$$\arg \min_a \|y - Xa\|_2^2. \quad (7)$$

本研究では劣化度 y の指標として、充放電回数、電気化学的特性を考える。充放電回数は、回数が増えるほど劣化の度合いは進むため指標にするのは自然である。一方、本実験で用いるデータでは、劣化実験回数ごとにそれぞれの燃料電池が持つ電気化学的劣化の計測も同時に行われている。電気化学的劣化には燃料電池の発電量の劣化や触媒活性の劣化があり、燃料電池の劣化が進むごとにこれらもまた低下する。表3に劣化実験回数ごとの4種の電気化学的劣化の実測値を示す。1つ目の ECSA (白金有効利用面積) は、白金上でカソード反応やアノード反応が起こっている(有効に利用されている)表面積のことを指し、これが大きいほど発電性能が高いことを示す。2つ目の Performance (発電性能) は、面積 (cm^2) ごとの発電量 (W) を表して

表 3 劣化実験回数における電気化学的劣化の実測値

cycle	ECSA	Performance	I mass	I specific
	$m^2 g^{-1}$	$W cm^{-2}$	$/Amg_{Pt}^{-1}$	μAcm_{Pt}^{-2}
0	35	0.37	0.065	186
3000	35	0.37	0.050	143
5000	34	0.36	0.020	59
10000	27	0.35	0.015	56

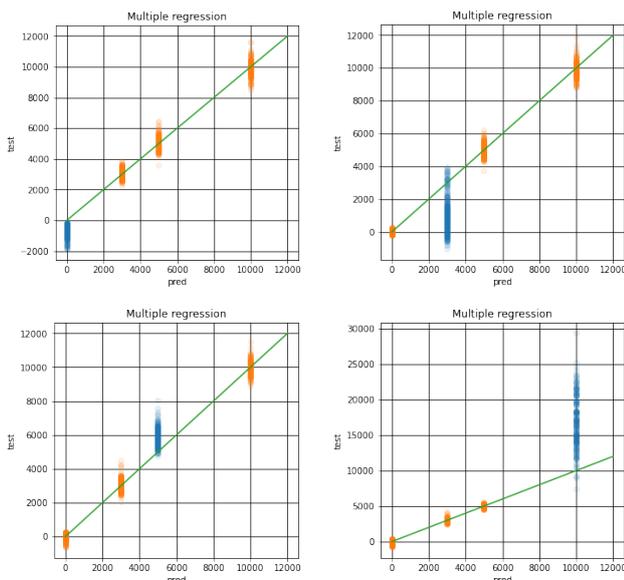


図 6 劣化度予測の交差検証の結果 .

んでいない領域が生じているためだと考えられる。5000 回を抜いて学習を行ったモデルでの予測では、概ね正解ラベルに近い予測が出来ている。これは 0 回と 10000 回の中央に位置しているため、学習がうまくできたと考えられる。10000 回では 10000 回以上の予測が多く、最大で 5 万回の予測を行っている。これは 10000 回は本データセットの境界線になっており、正しく予測することが難しかったと思われる。しかし、0 回の結果と同様に、10000 回のデータに対してはそれらを十分に劣化していると予測するモデルを構築できていると考えられる。

次に、電気化学的劣化度の予測において、3000 回のマップデータをテストデータとして 3000 回のデータがない状況のもとで作成した予測機が機能するかの確認を行った。3000 回の劣化マップを抜いた予測は、内挿的な予測が可能かどうかを意味する。結果を図 7 に示す。マップを一つのテストデータにすると、予測精度の結果は下がることがわかる。さらに、0 回と 10000 回の予測は大きくずれる。また、電気化学的劣化では各指標の値が 0 回と 3000 回のもがほぼ同じ値であることが表 2 から見て取れる。このため、重回帰分析では区別することが困難であることがわかる。

6. まとめ

本研究では、燃料電池内部の触媒層を計測したマップデータから劣化度を予測するモデルの構築を試みた。実験の結果、前処理をほどこした分光マップから定義される特徴量を入力として、劣化実験の放電回数を劣化度とした予測モデルを構築することができることを示した。分光マップを用いることで、電気化学劣化では捉えられない触媒層の劣化を捉えることが出来ていると考えられる。

今後は、今回得られた結果を軸にして、燃料電池内部に

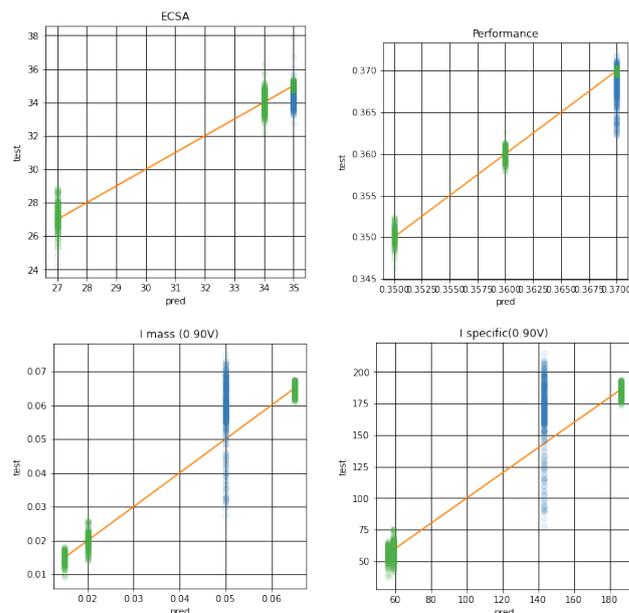


図 7 電気化学的劣化の予測の劣化度 3000 回の結果 .

おける劣化メカニズムの解明を試みる。予測モデルの構築において、特徴量選択による分析を適用することにより、劣化と紐づく分光マップを確認できると期待できる。さらに、構築した予測モデルを応用することで、分光マップ内において局所的な劣化度予測を行い、触媒層における劣化度マップの作成することが可能であると考えられる。劣化度マップを作成し、劣化の分布を把握することで劣化メカニズム解明の足がかりになることが期待できる。

謝辞

本研究の実験にて使用した燃料電池内部の吸収分光マップデータを提供していただいた、燃料電池イノベーション研究センター岩澤研究室の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Arthur, D. and Vassilvitskii, S.: K-Means++: The Advantages of Careful Seeding, Vol. 8, pp. 1027–1035 (online), DOI: 10.1145/1283383.1283494 (2007).
- [2] Debe, M.: Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, Vol. 486, pp. 43–51 (online), DOI: 10.1038/nature11115 (2012).
- [3] Jianlu Zhang, Huamin Zhang, J. W. J. Z.: *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis* (2013).
- [4] Takao, S., Sekizawa, O., Samjesk, G., Nagamatsu, S.-i., Kaneko, T., Yamamoto, T., Higashi, K., Nagasawa, K., Uruga, T. and Iwasawa, Y.: Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Imagings of Pt Chemical Species in Pt/C Cathode Catalyst Layers of a Polymer Electrolyte Fuel Cell, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, No. 11, pp. 2121–2126 (online), DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00750 (2015). PMID: 26266513.