

燃料電池用微細多孔体中の酸素拡散と液水挙動の同時計測手法構築 Development of Simultaneous Measurement Method of Oxygen Diffusivity and Liquid Water Distribution

荒木 拓人^a, 大徳 忠史^a, 宇高 義郎^a, 上杉 健太朗^b
Takuto Araki^a, Tadafumi Daitoku^a, Yoshiro Utaka^a, Kentaro Uesugi^b

^a横浜国立大学 大学院 工学研究院, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aYokohama National University, ^bJASRI

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電性能をさらに向上させ、一般への普及を図るためには、ガス拡散層 (GDL) 中の含水時の液水の分布や微視的形状、およびそれら含水状態と酸素の拡散特性の関係を明らかにする必要がある。特に、微視的含水状態は不安定で変化し易く、同様の状態を再現することが難しい。その微視的含水状態と酸素拡散特性の関係性を解明するための同時計測手法の構築を試みた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池, 多孔質中液水分布, 酸素拡散, X線CT

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高出力密度、高効率かつ排気等もクリーンであるため、次世代の自動車用動力源や家庭用コージェネレーション電源としての利用が期待され、一部実用化も始まっている。一方、今後広く普及されるためにはいくつかの課題も残っている。例えば、その課題の一つとして、高加湿、高電流密度運転時において、反応による生成水が膜電極接合体 (MEA) 中、特にガス拡散層 (GDL) 中に凝縮・滞留し、電気化学反応に必要な酸素拡散を阻害するフラジディング現象が挙げられる。したがって、今後さらに発電性能を向上させるためには、これら GDL 中の含水時の液水の分布や微視的形状や、それら含水状態と酸素の拡散特性の関係を明らかにする必要がある。

著者らの一部は、酸素吸収体を用いる GDL 多孔体の酸素拡散特性の測定法を開発し、液水存在下における GDL 多孔質体の酸素拡散特性の測定法を提案しその特性について検討した[1]。さらに、中性子線ラジオグラフィ[2, 4], X線ラジオグラフィ[3]などの手法を用いることによる GDL 多孔体内の液水分布・挙動の可視化解析も進められてきている。

ただし、微視的含水状態は不安定で変化し易く同様の状態を再現することが難しいため、微視的含水状態と拡散特性の関係性を解明するためにはそれらを同時測定する必要があるが、ほとんど試みられていないのが現状である。

前報[5]で、BL20B2 を用いた 3 次元 X 線 CT 可視化手法による GDL 中の液水分布測定とガルバニ電池を用いた酸素拡散特性の同時計測を試み、酸素拡散特性の計測と CT 画像による可視化計測結果との対応性が確認された。本研究では、前回計測できなかった含水 GDL の完全な乾燥状態までの時系列データの取得を試みた。また、より高空間分解能での計測、GDL 繊維の性状が異なる試料での計測を実施した。計測は、酸素拡散特性の測定中には GDL 中の液水が蒸発し、刻一刻と液水の分布が変化するため、可能な限り短時間の CT 測定を行った。

実験装置および方法：

図 1 に GDL 多孔体内部の酸素拡散特性を計測するための改良型ガルバニ電池式酸素吸収体装置の構成を示す。陰極側に炭素電極、陽極側に鉛電極、そして水酸化カリウム水溶液を主成分とする電解液で構成されており炭素電極での電気化学反応により酸素を吸収する。酸素流束 J_{O_2} [kg/m²·s] はガルバニ電池の出力電流値 I_{OUT} [A], ファラデー定数 F [C/mol], 試料断面積 A [m²] からファラデーの法則より式 (1) で算出される。

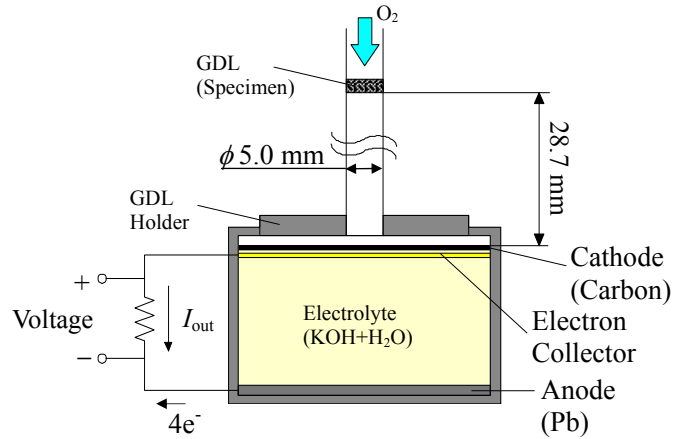


図 1. ガルバニ電池の概要と試料の設置方法

$$J_{O_2} = 31.99 \times 10^{-3} \times \frac{I_{out}}{4F} \times \frac{1}{A} \quad (1)$$

GDL 試料には真空含水した直径 4mm, 厚さ約 0.4mm のカーボンペーパー (以下 GDL-a), および試料の一部に撥水領域を持つタイプ (以下 GDL-b) を用い, 厚さ 0.4mm, 内径 4mm のアクリル製円筒管に設置した. X 線の透過を考慮し, 設置高さは酸素吸収面から 28.7 mm とした. 試料を含水するための方法として真空含浸法を用いた. 試料とアクリル製円筒管の接触部にはシリコン系接着剤の塗布により可能な限りそこからの初期酸素拡散パスの生成を無くすよう試みた.

X 線 CT は物質の X 線の吸収を利用し物体の内部構造情報を線吸収係数の空間分布として得る手法である. 本実験で用いた放射光 X 線は, 高輝度かつ高い指向性をもつ平行光であるという特徴がある. 放射光の指向性の高いビームを用いることにより, 物質による X 線の屈折の空間分布を CT 像として取得でき, 吸収の差が小さい試料に有効となる. 図 2 に本実験で使用した SPring-8・BL20B2 ビームラインの構成を示す. BL20B2 は偏向電磁石を光源とするビームラインである. このビームラインでは, 5-113keV の X 線が利用可能である. また, 20mm 以上の X 線視野が有り, 試料サイズにより数 μm ~100 μm 程度の実効分解能での撮影が可能である. 薄膜蛍光板 (シンチレータ) を用いて透過 X 線像を可視光像へ変換し, 光学レンズ系により拡大され CCD へ投影される.

表 1 に同時計測時の測定条件を示した.

表 1. 測定条件

Energy [keV]	13
Pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	4.83
Number of slice in height [-]	200
Distance between sample and detector [mm]	50
Exposure time [s]	0.0714
Number of projection [$(180^\circ)^{-1}$]	900 / 180

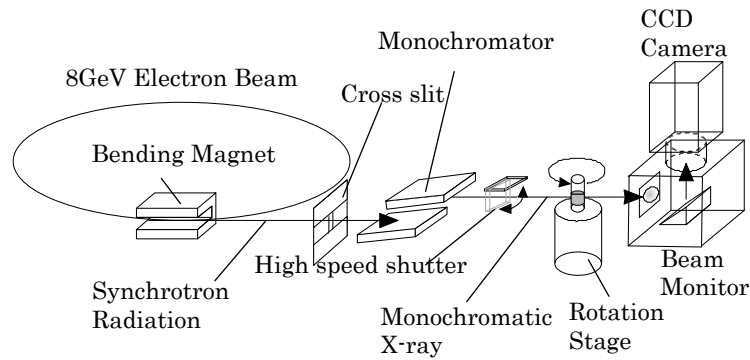


図 2. 使用したビームライン (BL20B2) の概要

結果および考察：

透過画像の空間分解能を $4.83\mu\text{m}/\text{pixel}$ として実施した。図 3 に GDL-a タイプにおけるガルバニ電池式酸素吸収体による酸素吸収量と各時刻の CT 画像を示す。ガルバニ電池式酸素吸収体の酸素吸収による大気側酸素濃度と吸収体側の酸素濃度差を駆動力として酸素拡散が生じる。ガルバニ電池のカソード表面の酸素濃度はほぼゼロで一定であり、大気の酸素濃度もほぼ一定であるため、縦軸の酸素吸収速度は GDL 中の酸素の拡散コンダクタンスに対応する。

図 3 の 0s から 150s 付近までの急激な酸素透過量の増加は、空隙が GDL の両面で貫通し最初の酸素の拡散パスとなったために起きたと考える。それに対し、150s 以降は酸素透過量は緩やかかつ直線的に増加した。これは CT 画像において、比較的小さな液滴集合が徐々に小さくなり、拡散パスが徐々に増加していることに対応している。GDL-a タイプでは、酸素透過量の増加率は乾燥状態に達するまでほぼ一定であった。

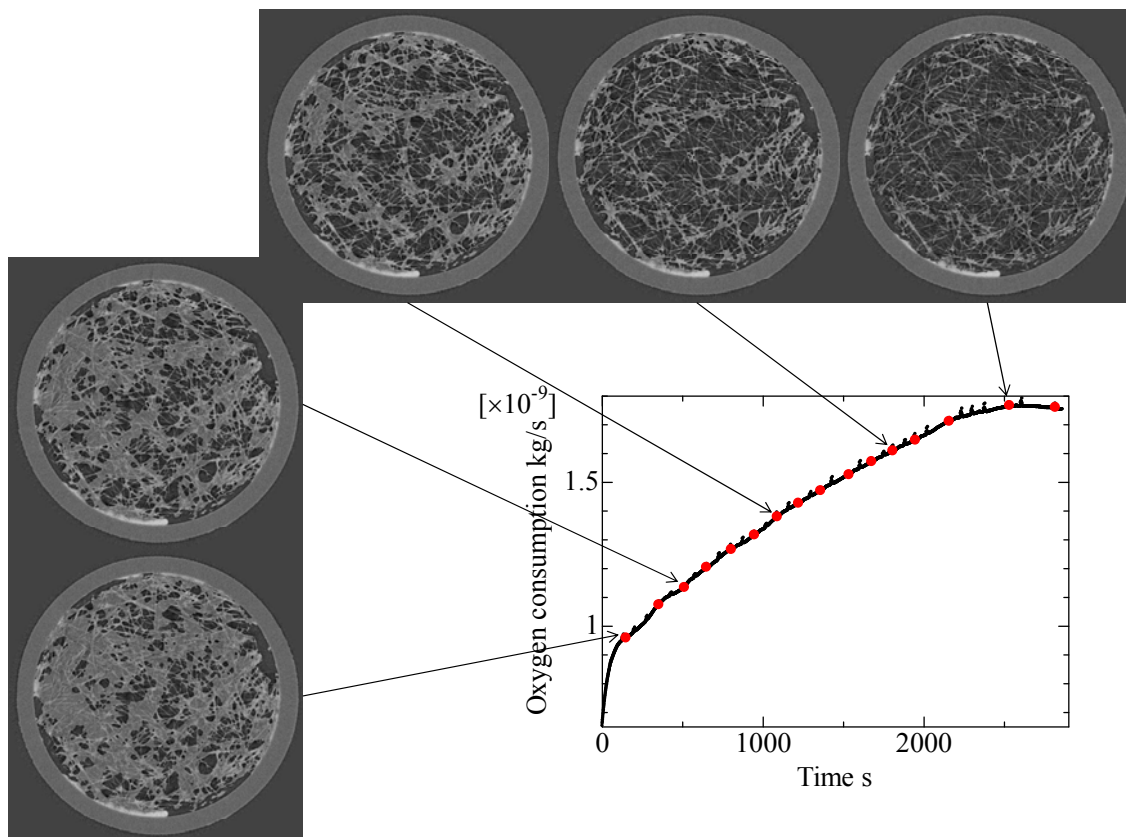


図 3. GDL-a タイプの酸素透過特性と CT 画像

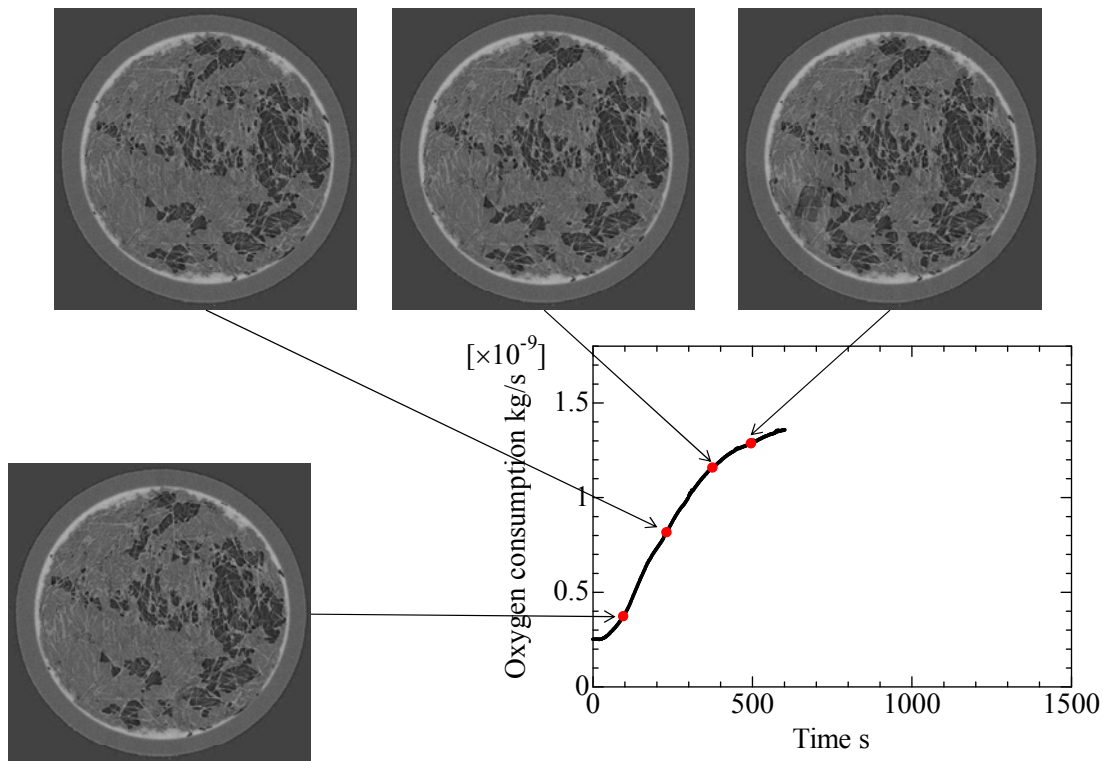


図 4. GDL-b タイプの酸素透過特性と CT 画像

図 4 に GDL-b タイプの計測結果を示した。GDL 繊維に撥水処理が施されている。CT 画像を見ると、GDL-a と比較して大きな空隙が形成され、それが周囲に拡大している様子が見て取れる。この、比較的大きな空隙が 400s までの大きな酸素透過特性に繋がったと考えられる。一方で、この GDL-b では空隙が比較的大きいのに対応して滞留している液滴も GDL-a と比較して大規模であり、測定時間の関係で完全に乾燥するまで測定を行うことができなかつたため単純な比較は難しいものの、400s からの低い酸素透過性変化率に繋がったと考えている。

まとめと今後の課題：

含水 GDL の乾燥状態までの過程を観測することができ、酸素透過特性の変化と CT 画像の観察結果の対応関係を示すことができた。これらにより、単純な GDL 平均含水量だけではなく、液水分布の微細構造が酸素拡散に大きな影響を与えていることが判った。現在は酸素拡散パスの抽出や数値解析を併用するなどのより詳細な画像データ解析を進めている。

また、本計測では、X 線の透過を考慮し、GDL 試料を酸素吸収面から約 30mm 程度離れた円筒管内に設置した。円筒管の拡散抵抗が大きくなりすぎたため、算出した乾燥状態の GDL 試料の拡散係数は従来報告されているものと異なる結果となった。これはガルバニ電池式酸素吸収体の改良により対策できるものと考えられる。今後も条件を変え測定を重ね、GDL 中の液水挙動と拡散特性に関するより一般的な知見を得たいと考えている。

参考文献：

- [1] 宇高義郎ほか, *機論 (B)*, **75**, 757 (2009), pp.1822-1829.
- [2] K.Yoshizawa et al., *J. Electrochemical Society*, **155**, 3, (2008), pp. B223-B227.
- [3] 田崎豊ほか, *第 46 回日本伝熱シンポジウム講演論文集*, (2009), pp. 527-528
- [4] 廣瀬生典ほか, *機論 (B)*, **76**-765, (2010), pp.888-895.
- [5] 荒木拓人ほか, *SPring-8 重点産業利用成果報告書 2009B1865* (2009).