

固体高分子形燃料電池用微細多孔体中の酸素拡散と液水挙動の 同時計測手法の高精度化

High precision simultaneous measurement of oxygen diffusivity and visualization of moisture distribution by using X-ray tomography in micro porous media

是澤 亮^a, 大徳 忠史^b, 宇高 義郎^c, 上杉 健太郎^d
Ryo Koresawa^a, Tadafumi Daitoku^b, Yoshiro Utaka^c, Kentaro Uesugi^d

^a横浜国立大学 大学院 工学府, ^b秋田県立大学 システム科学技術学部,

^c横浜国立大学 大学院 工学研究院, ^d(財)高輝度光科学研究センター

^aYokohama National University, ^bAkita Prefectural University, ^cYokohama National University, ^dJASRI

固体高分子形燃料電池(PEFC)の発電性能を更に向上させるためには、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ため、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を開発し、液水分布変化に関するメカニズムの解明を試みた。

キーワード： 固体高分子形燃料電池, 多孔質体中液水分布, 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。しかし、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グメンテーション現象が挙げられる。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。

著者らは、ガルバニ電池式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]、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ている。ただし、含水時における微視的な液水分布を同様の状態に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。

前報[4]において、BL20B2での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式酸素吸収体を用いた酸素拡散特性の同時計測を試み、GDLが含水状態から乾燥状態までの時系列データの取得、高空間分解能での計測を行った。本評価では、液水分布変化と酸素拡散特性の同時計測の更なる高精度化のため、BL20B2でのX線CT可視化専用の新型ガルバニ電池式酸素吸収体装置を開発し、これまで用いていた厚さ370 μm のGDLに加え、実用上知見が必要となる拡散抵抗の小さい厚さ190 μm の薄型のGDLに対しても有効に酸素拡散特性を測定することができる。この新型ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた酸素拡散特性の高精度測定とX線CTを用いたGDL中の液水挙動の同時計測により、GDL内の液水分布変化に関するメカニズムを解明することで、PEFCの性能向上に繋げる。

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概要を示す。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。

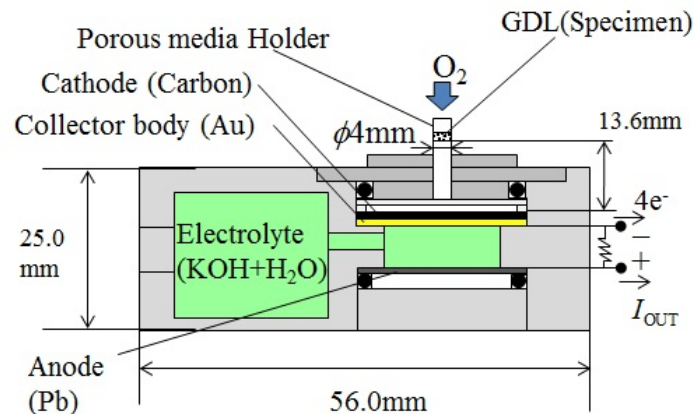


図1. ガルバニ電池式酸素吸収体の概要と試料の設置方法

酸素流束 J_{O_2} [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] はガルバニ電池式酸素吸収体の出力電流値 I_{OUT} [A]，ファラデー定数 F [$\text{s} \cdot \text{A}/\text{mol}$]，試料断面積 A [m^2] からファラデーの法則より式(1)で算出される。

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

GDL 試料には直径 4mm，厚さ $370\mu\text{m}$ の東レ製カーボンペーパー TGP-H-120(以下 GDL-a)，および直径 4mm，厚さ $190\mu\text{m}$ の東レ製カーボンペーパー TGP-H-060(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する。X線の透過を考慮し，設置高さは酸素吸収面から 13.6 mm とした。また，試料を含水するための方法として，試料を純水中に沈め，それを真空容器内に配置した後減圧することで，試料内の空隙に液水を充填させる真空含浸法を用いた[1]。

X線 CT は，物質の X線の吸収を利用し物体の内部構造の情報を線吸収係数の空間分布として得る手法で，得られた断層画像を積み重ねることにより，非破壊で 3次元内部構造を得ることができる。SPring-8においては，高輝度かつ高い指向性をもつ単色 X線を用いて，約 1分で撮影できる。また，物質による X線の屈折を利用した処理も可能となるため，吸収係数の差が小さい試料に対しても有効である。図2に本実験で使用した SPring-8 のビームラインの構成を示す。試料を透過した X線は，薄膜蛍光板(シンチレータ)を用いて可視光へ変換され，光学レンズ系により科学計測用 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)イメージセンサに投影され，画像を取得できる。

表1に同時計測時の測定条件を示した。

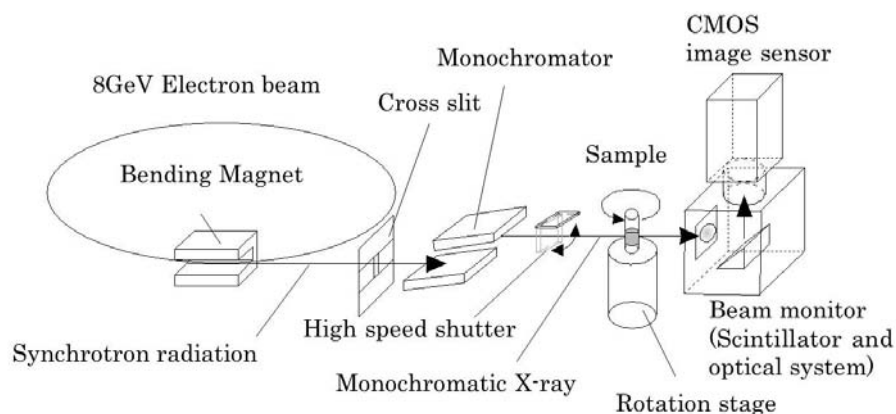


図2. ビームライン(BL20B2)の概要

表 1. 測定条件

Energy [keV]	13
Pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	3.62
Distance between sample and detector [mm]	42
Exposure time [s]	0.060
Number of projection [$(180^\circ)^{-1}$]	900 / 180

結果および考察：

図 3 に乾燥状態の GDL の X 線 CT 画像を示す。図 3(a)と(b)の下の断面は、図 3 中央部の黄色線の断面を示しており、厚み方向を観察できる。図 3(a)と(b)を比較すれば、厚みが約半分であることが分かる。また、図 3 から見て取れるが、GDL-a と GDL-b はどちらも空孔率が 78%の微細多孔体で、カーボン繊維の状態が観察できる。

図 4 に GDL-a の酸素透過量と各時刻の CT 画像を示す。この酸素透過量は、GDL 中を透過した

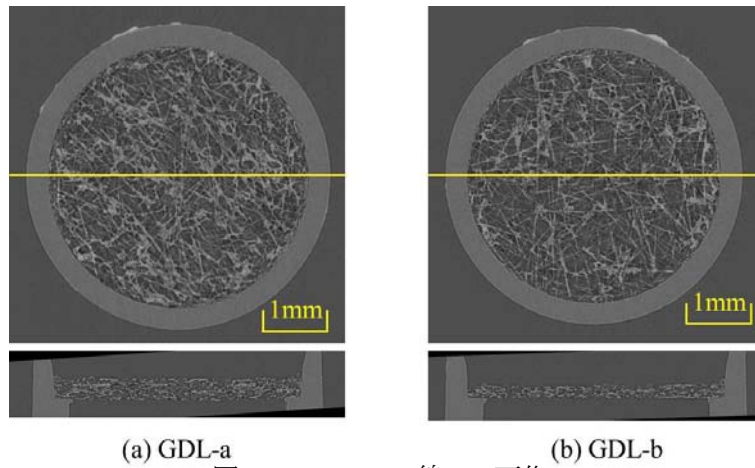


図 3. GDL の X 線 CT 画像

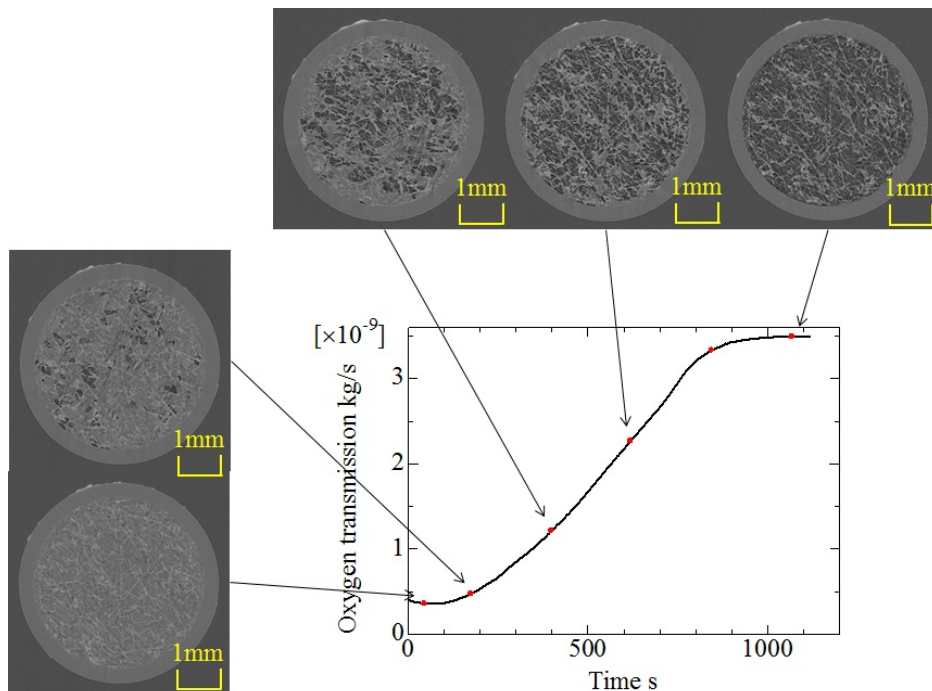


図 4. GDL-a タイプの酸素透過特性と CT 画像

酸素の量を表しており、ガルバニ電池式酸素吸収体装置による酸素吸収量と等しい。すなわち、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。図4の100s付近から酸素透過量が増加しており、酸素拡散経路が形成されたことが分かる。それ以降、酸素透過量は増加して、1000s付近で一定となっていることが分かる。またCT画像によるとGDL中に最初の空隙が形成され、その付近から不規則的に全体に広がることで空隙が増加、つまり拡散経路が徐々に増加していることが観察された。

図5にGDL-bの計測結果を示す。600s付近から酸素透過量が増加しており、酸素拡散経路が形成されたことが分かる。それ以降、酸素透過量は増加して、1300s付近で一定となっていることが分かる。またCT画像によるとGDL中に最初の空隙が形成され、その付近から不規則的に全体に広がることで空隙が増加、つまり拡散経路が徐々に増加していることが観察された。このGDL-b内部における空孔の形成は、GDL-aの空孔の形成と類似しており、蒸発端面から水分量が低下し徐々に酸素拡散経路が増加すると考えられる。

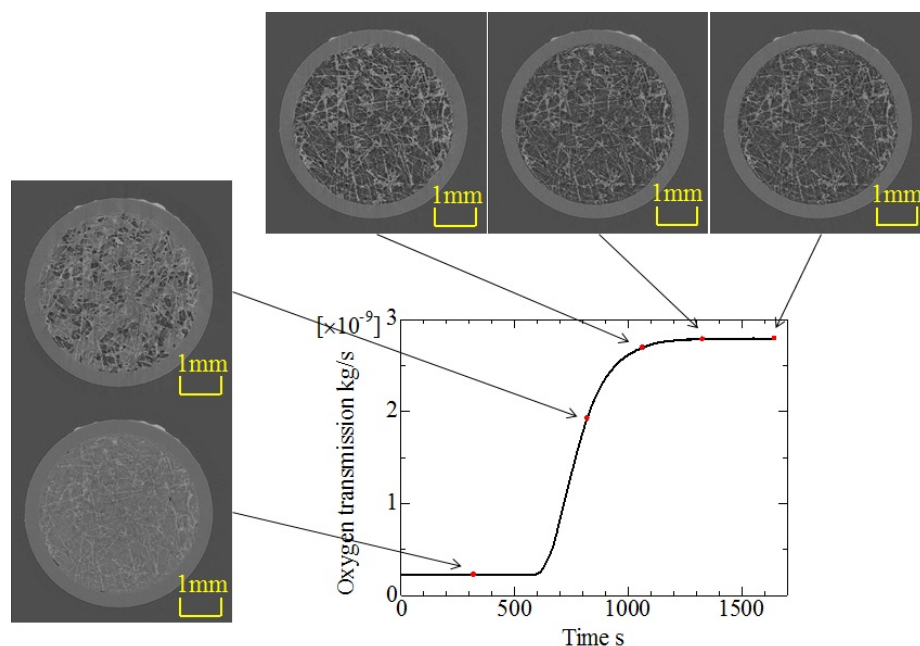


図5. GDL-bタイプの酸素透過特性とCT画像

まとめと今後の課題：

BL20B2 用に作成した新型ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた酸素拡散特性の高精度測定と X線 CT を用いた GDL 中の液水挙動の同時計測を行い、拡散抵抗の小さい薄型 GDL の含水から乾燥状態までの一連の過程を観測することができた。この結果、酸素透過特性の変化と CT 画像の観察結果は極めて良く対応しており、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分かった。また、含水した薄型 GDL においても、GDL 内部の空孔形成は不規則であることが分かった。本評価において、CT 撮影の実施により GDL 内部の液水分布の経時変化を高精密に 3 次元的に観測できたことは極めて貴重なデータである。現在も、酸素拡散経路の抽出などのより詳細な画像データ解析および GDL 中の酸素拡散係数の算出を行っている。今後は GDL 試料の条件を変え測定を重ねることで一般的な知見を得るとともに、実用化を考慮した GDL 中の液水挙動と拡散特性に関する知見を得たいと考えている。

参考文献：

- [1] Utaka, Y., Iwasaki, D., Tasaki, Y. and Wang, S., *Heat Transfer - Asian Research*, **39**, 262 (2010)
- [2] 宇高義郎ほか, *日本機械学会論文集(B 編)*, **76**, 1964(2010)
- [3] Utaka, Y., Hirose, I. and Tasaki, Y., *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 9128(2011)
- [4] 是澤亮ほか, *SPRING-8 重点産業利用成果報告書*, 2011A1760(2011)