

実用化に向けた固体高分子形燃料電池用新形式 GDL の酸素拡散と 液水挙動の同時計測

Simultaneous measurement of oxygen diffusivity and visualization of moisture distribution by using X-ray tomography in micro porous media for the practical use

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狀、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ります。そこで、GDL 内部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、X 線 CT を用いた GDL 内部の可視化とガルバニ電池を用いた酸素拡散特性の同時計測を行い、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。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ッ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狀や、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ります。

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ります。

前報 [4] において、酸素拡散のための液水制御を目的に、撥水と親水の混在するハイブリッド構造 GDL 製作し、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を用いた酸素拡散特性の同時計測を試みた。その結果、撥水部と親水部の識別や液水挙動の観測が可能であり、液水を制御できる可能性を確認した。本評価では、これまでの GDL 単体の研究からより実際の利用を考慮し、マイクロポラス層(MPL)を付加した GDL へハイブリッド構造を適用し、液水挙動可視化と酸素拡散特性の同時計測を行うことにより、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。

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 μm の東レ製カーボンペーパー TGP-H-120 の GDL に MPL を付加したもの(以下 GDL-a), および TGP-H-120 の一部に撥水加工を施すことでハイブリッド構造を適用した GDL(直径 4mm, 厚さ 370 μm)に MPL を付加したもの(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に減圧することで, 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.

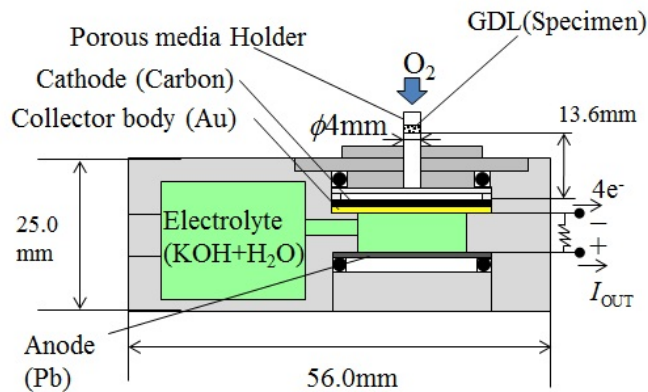


図 1. ガルバニ電池式酸素吸収体の概要と試料の設置方法

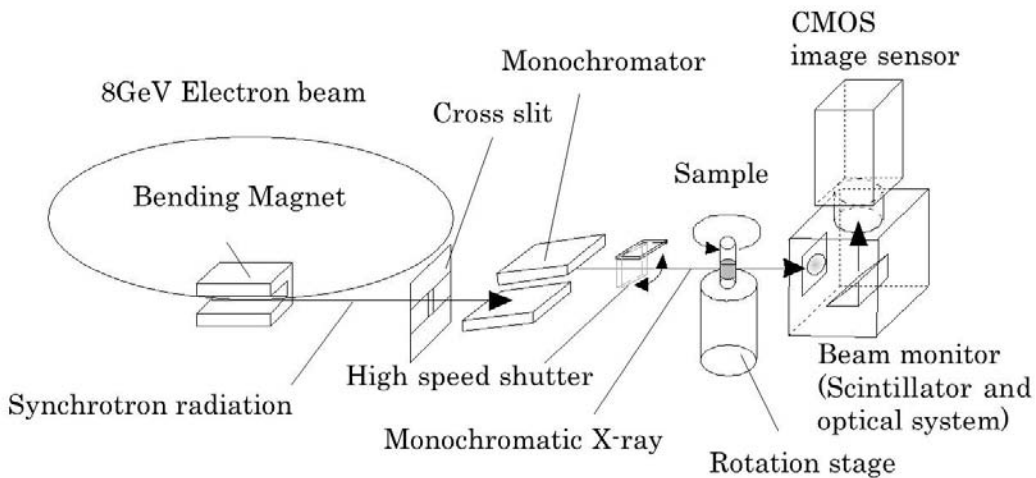


図 2. BL20B2 ビームラインの概要

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-a の X 線 CT 画像を示す．図 3(a)は GDL の径方向の断面であり，図 3(b)は GDL と MPL の界面の径方向断面，図 3(c)は MPL の径方向の断面，図 3(d)は厚さ方向の断面である．図 3(a)から，GDL-a は空孔率が 78%の微細多孔体であり，カーボン繊維から構成されている様子を観察できる．図 3(b)からは，GDL のカーボン繊維間に MPL が入り込んだ様子が分かる．図 3(c)は MPL の断面を示しているが，この MPL はカーボンブラックと撥水剤等で構成され，その空孔径はサブミクロン程度であり，本評価の空間分解能 $3.62\mu\text{m}/\text{pixel}$ では，空孔等は観察できない．

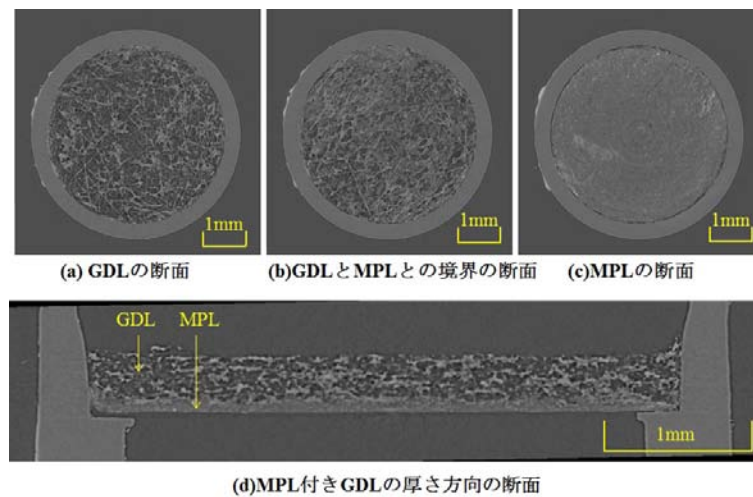


図 3. GDL-a の CT 画像

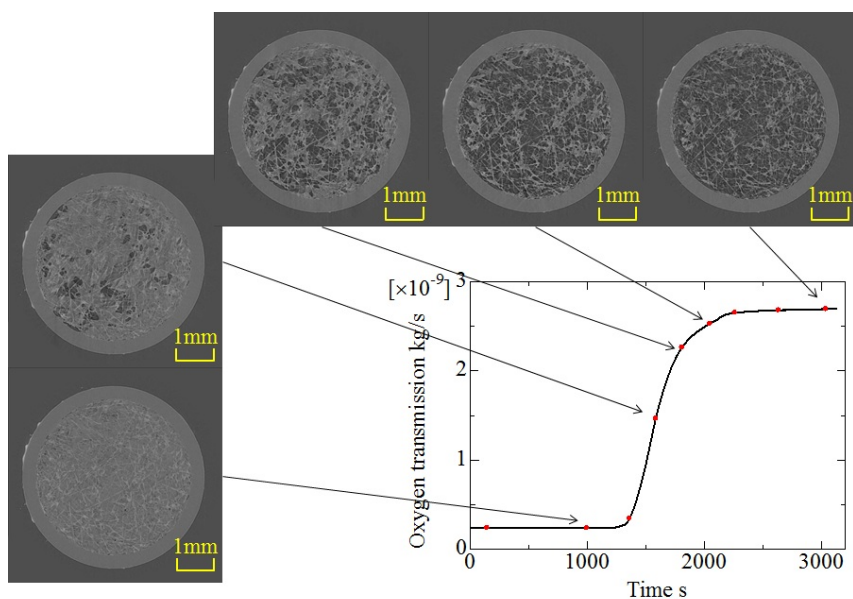


図 4. GDL-a の酸素透過特性と CT 画像

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1300s 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、2500s 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 の酸素透過量と各時刻の CT 画像を示す。800s 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、1700s 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 GDL 断面の右上方に形成され、その付近から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、2011A 期[4]のハイブリッド GDL の空孔の形成と類似しており、撥水部から親水部へ液水が移動することによって酸素拡散経路が形成され、酸素透過量が増加すると考えられる。また、2011A 期のハイブリッド GDL と異なる点は、GDL-b では撥水处理した領域の識別が難しいことである。これは PTFE(ポリテトラフルオロエチレンテフロン)含有量が少ないためであるが、CT 画像から分かるように撥水部から親水部へ液水が移動することから、液水挙動を制御できる可能性を確認した。

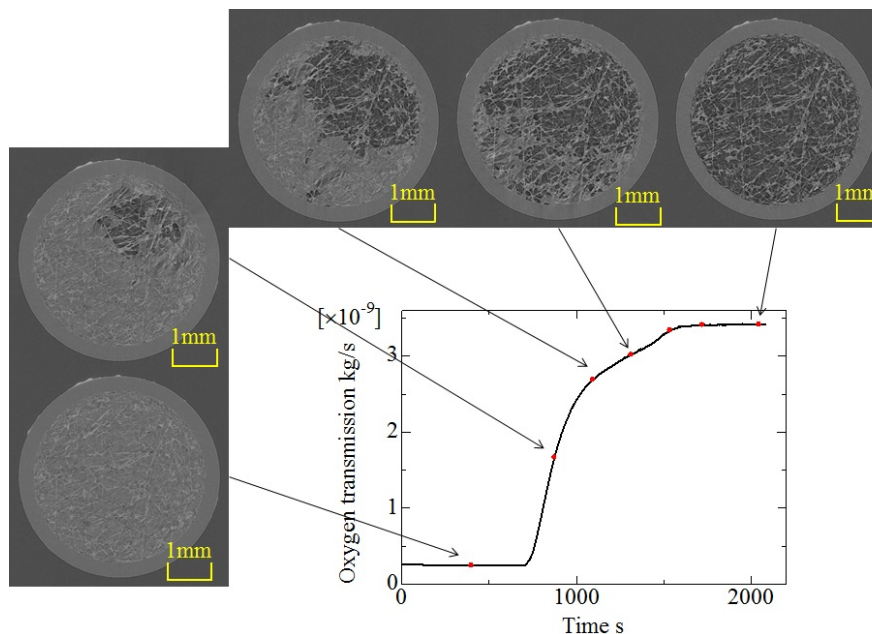


図5. GDL-b の酸素透過特性と CT 画像

まとめと今後の課題：

BL20B2 において、試料を MPL 付き GDL として、ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた酸素拡散特性の測定と X 線 CT を用いた GDL 中の液水挙動の同時計測を行った。その結果、酸素透過特性の変化と CT 画像の観察結果は良く対応しており、MPL 付き GDL の含水から乾燥状態までの過程を観測することができた。ハイブリッド構造を有しない MPL 付き GDL は、前報[4]のハイブリッド構造を有しない GDL と同様の傾向を示しており、GDL 内部の空孔が不規則的に全体に広がることを確認できた。また、ハイブリッド構造を有する MPL 付き GDL においては、前報[4]のハイブリッド構造 GDL と同様に、撥水部から親水部への液水移動を観察することができた。今後は、酸素拡散経路の抽出や平均含水率の算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う予定である。

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)