

氷点下環境での固体高分子形燃料電池のための液水凍結挙動と素材特性 のその場観測

Visualization of the Freezing Phenomena in Micro Porous Media by Using X-ray Tomography below the Freezing Point

大徳 忠史^a, 是澤 亮^b, 宇高 義郎^c
Tadafumi Daitoku^a, Ryo Koresawa^b, Yoshio Utaka^c

^a秋田県立大学システム科学技術学部, ^b横浜国立大学大学院工学府,
^c横浜国立大学大学院工学研究院

^a Akita Prefectural University, ^{b, c} Yokohama National University

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る。氷点下環境における PEFC の発電性能低下改善、および耐久性の向上に関連して、特に GDL 内部の液水の凍結挙動について特性を把握することが目的である。

本計測では、GDL 中の微視的形狀と含水時の液水分布と凍結挙動の変化の過程を高速な CT 計測により観測した。

キーワード： 固体高分子型燃料電池, 多孔質中液水分布, 凝固, X 線 CT

背景と研究目的：

燃料電池及び水素技術は、エネルギー供給の安定化・効率化、地域環境問題等を解決するための重要な技術の一つとして、その実用化への期待が高く活発に研究が行われている。その中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高出力密度、低温度での作動等の特徴を活かした家庭用、可搬型電源及び自動車用電源としての普及が期待されており、一部では実用化もされ、着実に研究成果を上げている。しかしながら、更なる普及には多くの課題が存在し、特に PEFC セル内部の水管理は重要な課題の一つである。例えば、カソード側のガス拡散層 (GDL) は、ガス流路から触媒層間の反応物質 (酸素、生成水) の輸送媒体としての役割を担うため、GDL の特性はセル性能に大きな影響を及ぼす。電解質の乾燥 (プロトン伝導性低下) によるセル電圧の低下や、GDL 内部で凝縮した水分が滞留して酸素輸送を阻害することでセル電圧の低下を招く (フラディング現象)。著者らは、発電性能の向上を目的として、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 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調査してきた[1]。さらに、新型ハイブリッド GDL を提案し液水分布を制御することにより従来の GDL と比較して液水存在下での酸素拡散性能が向上できる可能性を示した[2]。

実用を考慮した場合、素材の特性を把握しておくことは重要であり、特に燃料電池においては低温環境下で燃料電池が十分に昇温する前に生成した水が凍結し、起動停止に至る現象も報告されており解決すべき課題である。本評価では、氷点下環境で生じる性能低下の改善のため、マイクロポーラス層 (MPL) を付加した GDL 中の微視的形狀と含水時の液水分布と凍結挙動、さらに凍結による水の体積増加に伴う機械的衝撃の様相を明らかにする。

実験：

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 1 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、5-113 keV の X 線が利用可能である。また、20 mm 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 CMOS へ投影される。

本実験における検出器の空間分解能は、結像におけるピクセルサイズが 3.94 μm 相当である。X 線のエネルギー値は、GDL を構成する軽元素の炭素と水の計測を主眼とし、これまでの経験から 13 keV を選択した。本実験における撮像条件を表 1 に示した。

GDL 試料には、直径約 5 mm、厚さ 370 μm の東レ製カーボンペーパー TGP-H-120 の GDL に MPL を付加したものをを用いた。試料は、肉厚 0.55 mm、内径 4.9 mm のアクリル製円筒管に収め冷却伝熱面上へ設置する。伝熱ブロックは銅製で下面に設置した電子冷却器により冷却され氷点以下に達する。伝熱ブロック内部には熱電対を埋め込み温度を監視した。X 線の透過を考慮し、冷却伝熱面は断熱部上面から 2.0 mm 突出させた。

表 1. 測定条件

| | |
|---|------------|
| Energy keV | 13 |
| Pixel size $\mu\text{m}/\text{pixel}$ | 3.94 |
| Distance between sample and detector mm | 40 |
| Exposure time ms | 120 |
| Number of projection / 180° | 1500 / 180 |

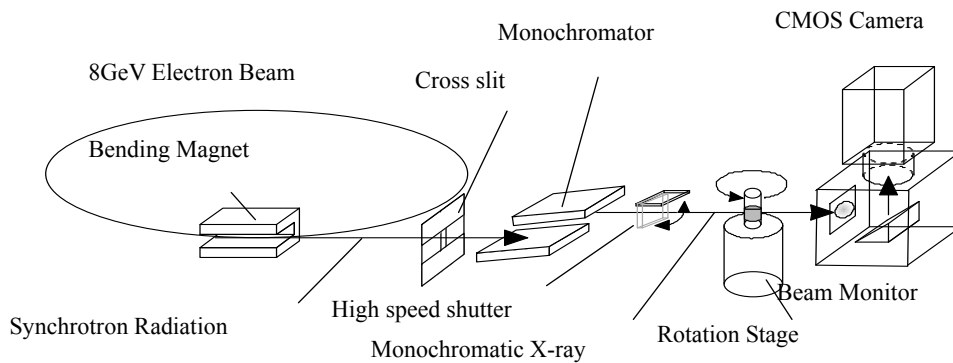
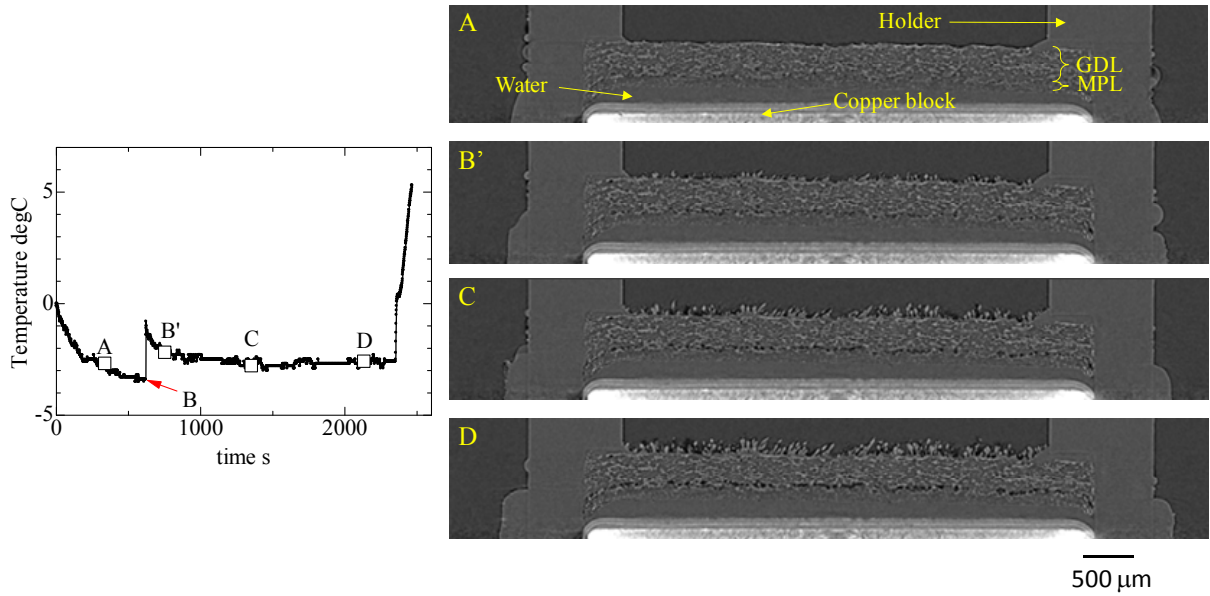


図 1. 使用したビームライン(BL20B2)の概要

結果および考察：

図 2(a)は冷却過程における銅製伝熱ブロック内部に埋め込んだ二本の熱電対による計測値を線形で外挿した伝熱面表面の温度プロフィールである。なお、伝熱面温度が 0°C に達した時間を 0 s とした。図 2(b)は各時間での GDL の高さ方向断面像の対応関係を示している。図 2(b)では、MPL を塗布した面が下側に、つまり冷却伝熱面側に MPL がある。A 点では GDL 試料中の液水は凝固しておらず過冷却状態にある。B 点において氷の生成に伴う潜熱の放出により温度が上昇し凝固が開始していることを示している。図 2(b)の B'点の画像から GDL 上側表面には霜が形成していることが確認できる。MPL と冷却伝熱面は完全に接してはおらず間に液水が満たされた層があった。この液水の層が伝熱面で冷却され凝固層となり上へ氷が成長することにより GDL が押し上げられている。また、時間の経過とともに GDL と MPL の境界に空隙が現れている。MPL はその空隙はサブミクロン程度であり、本評価の空間分解能 3.94 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ では、空隙や内部の液水の状態等は観察できないが、カーボンブラックと撥水剤等で構成されており、GDL と MPL の界面の性状が異なっていることがこのような顕著な空隙を形成したものである。なお、蒸発過程のように内部の空隙が形成されることはなく、液水は留まったまま凍結した。

図 3 は融解、乾燥させた MPL 部分の X 線 CT 像と高さ方向断面像である。矢印に示した箇所に見られるようにクラックが無数に確認された。これは、凍結過程での氷の成長に伴う機械的衝撃によるものと思われる。なお、今回の実験では幅が数 μm 程度の亀裂では MPL の損傷状態は液水存在下では認識できず、乾燥状態とすることで認識が可能であった。



(a) 伝熱面温度プロフィール

(b) 冷却過程の GDL の高さ方向断面像

図 2. 冷却過程における GDL の凍結挙動

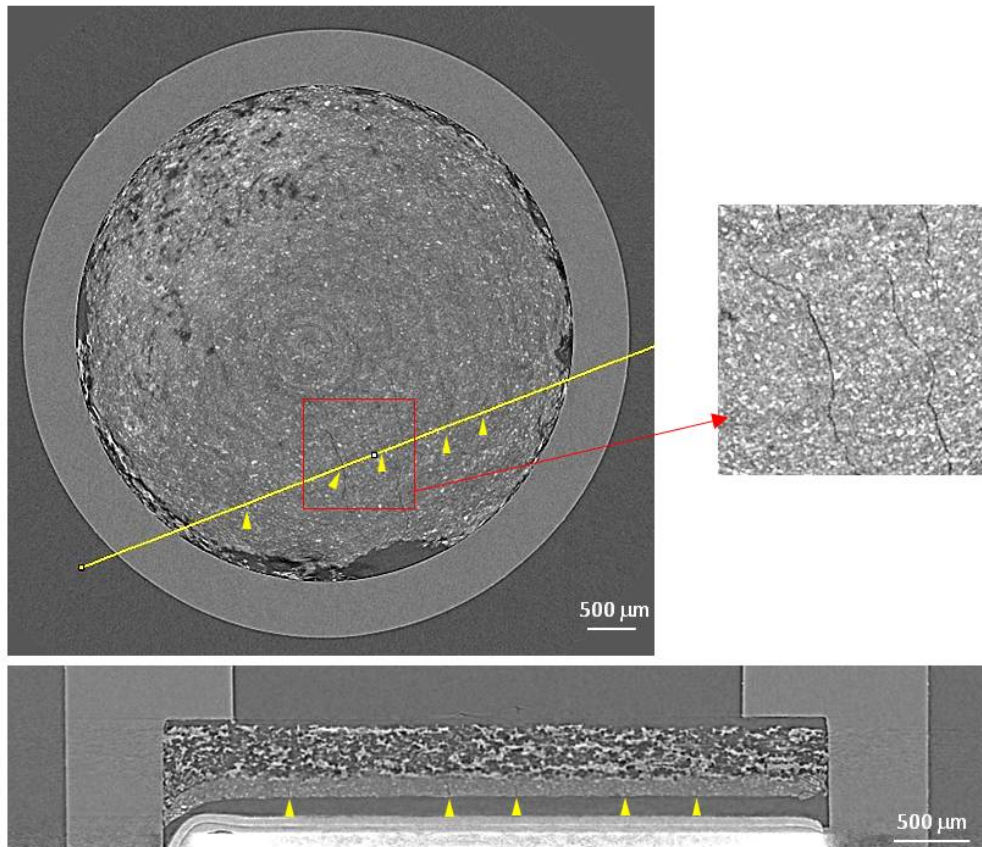


図 3. 融解，乾燥後の MPL 部分の X 線 CT 像と高さ方向断面像

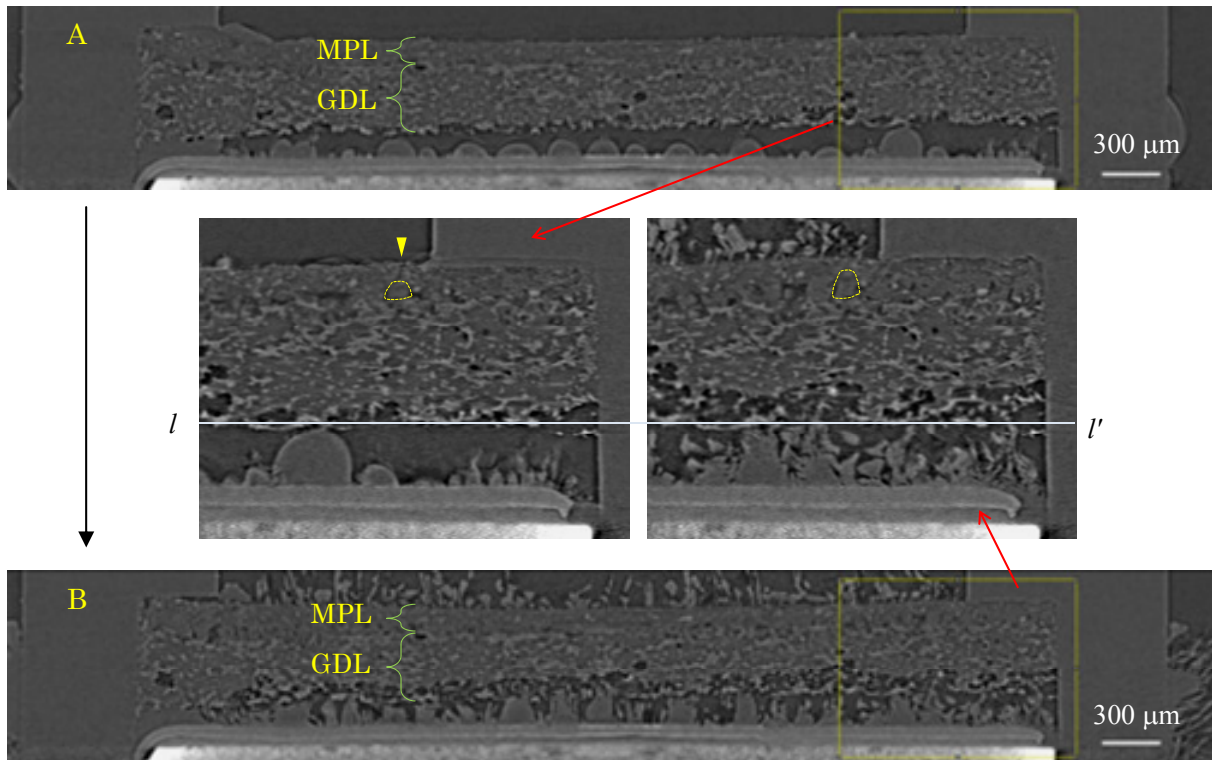


図 4. MPL 塗布面を上面向けて設置した場合の厚さ方向における凍結挙動

図 4 に GDL 面が冷却面側の場合、すなわち MPL 塗布面を上面向けて設置した場合の厚さ方向における凍結挙動を示した。状態 B は状態 A から 1740 秒の様相である。ホルダー内壁と冷却伝熱ブロックの間には若干の隙間があるため、凝固の開始までに GDL 下面と冷却伝熱面間にあった液水の大部分が抜けてしまったため、空隙を形成している。また、状態 A を示した図において右側を黄色の□で囲んだ領域の拡大した画像を中段左側に、状態 B を示した図において右側を黄色□で囲んだ領域の拡大した画像を中段右側に示した。この中段左側の画像に示した矢印の位置には MPL のクラックが確認でき、その直下には GDL と MPL の境界付近に氷が生成していることが確認できる。この氷は次第に成長していき MPL をさらに押し上げていることが確認できる。図中 $l-l'$ 線は GDL の下面を表しているが、GDL 中の氷の存在界面は上方へ移動していることが分かる。また、冷却伝熱面上の氷の固相が成長していることから、GDL 下面付近の氷が昇華し、より低温の伝熱面上での氷の生成を促進させたものと思われる。このように GDL 中で凍結すると前報[1]の蒸発過程における場合のような GDL 内部の空隙の形成の仕方とは明らかに異なるため GDL 中の含水率が高い場合に凍結すると酸素の透過を大きく阻害することが予測される。

まとめと今後の課題：

BL20B2 において、MPL を付加した GDL 中の微視的形状と含水時の液水分布と凍結挙動の様相について X 線 CT による観測を行なった。その結果、GDL 内部の液水の凝固および氷の成長過程を観測することができた。GDL と MPL の界面で凝固の様相が異なることが観察され、GDL 内部の液水状態によっては、凝固に伴う体積膨張により MPL が損傷することがあることが確認された。さらに GDL 中で凍結すると蒸発過程のような GDL 内部の空隙の形成の仕方とは異なり、面内方向へ空隙が形成されやすい。引き続き GDL や MPL の変位量の解析などのより詳細な画像データ解析を進める。

参考文献：

- [1] 是澤亮ほか 4 名, SPring-8 重点産業利用成果報告書 (2011B), 2011B1819
- [2] 是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, 上杉健太郎, 日本機械学会論文集 (B 編), 77(782), 2019 (2011).