

燃料電池用多孔体中の酸素拡散と液水分布特性同時計測の可能性検討 Feasibility study about simultaneous measurement of oxygen diffusion and liquid water distribution inside fuel cell porous material

荒木 拓人^a, 大徳 忠史^a, 宇高 義郎^a, 上杉 健太郎^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、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にそれらの同時測定を試みた。

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, フラッドィング

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ド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]、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。

そこで本研究では、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

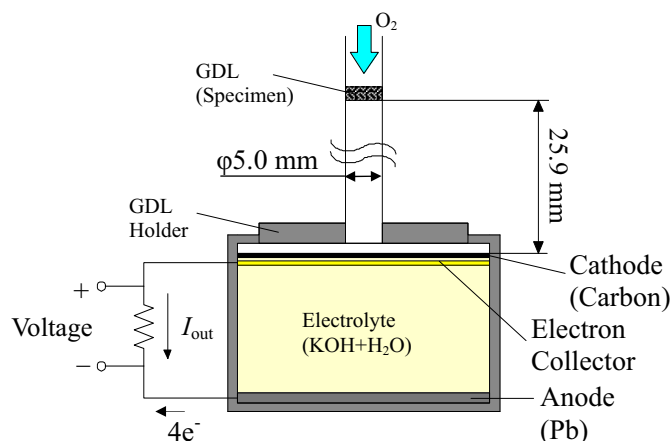


図 1. ガルバニ電池の概要と試料の設置方法

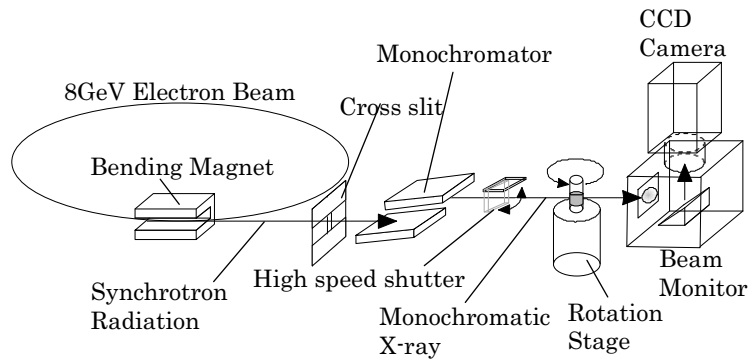


図 2. 使用したビームライン(BL20B2)の概要

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ることにした。特に、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、可能な限り高速な 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 [s·A/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。

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

計測試料は、一般的に PEFC の GDL として用いられるペーパータイプ試料を、厚さ 0.35mm，内径 5mm のポリプロピレン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 25.9 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。また，本実験では，X 線による GDL 多孔体内の液水分布・挙動の可視化解析を試みた。

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

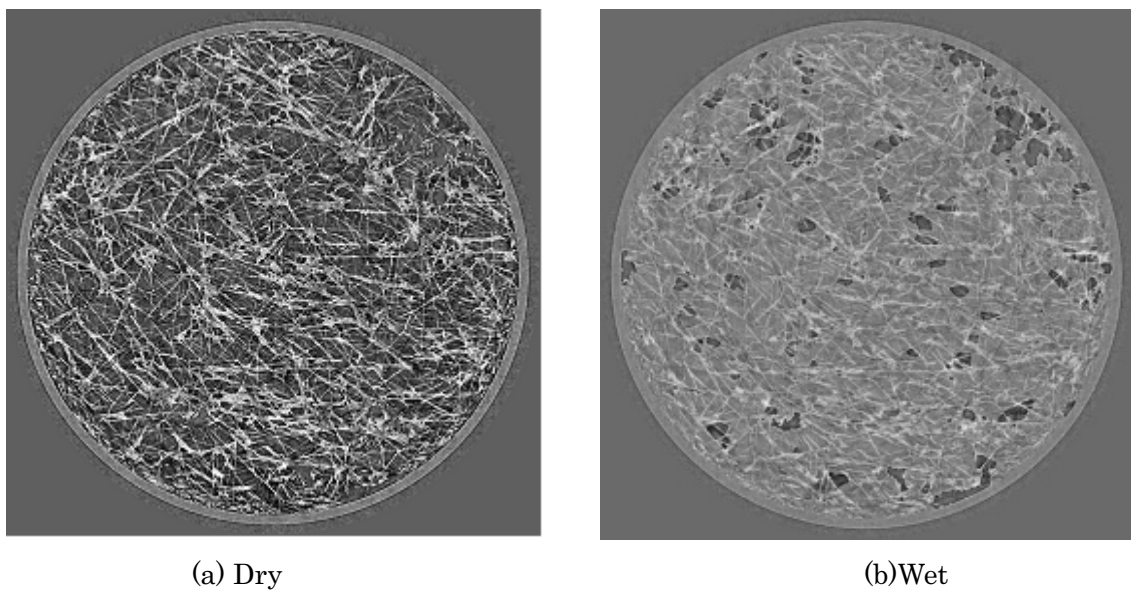


図 3. GDL の X-線 CT 画像

表 1. 拡散係数同時測定時の測定条件

Energy [keV]	30
Pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	7.94
Number of slice in height [-]	96
Distance between sample and detector [mm]	50
Exposure time [s]	0.04
Number of projection [$(180^\circ)^{-1}$]	900 / 180

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.

結果および考察 :

拡散特性との同時測定に先立って, GDL 内部の液水状態の測定可能条件を評価するために, 乾燥状態および含水状態それぞれのできる限り高解像度での画像を取得した. X 線エネルギーを 15keV, 撮像素子の空間分解能:2.7 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ とした. 図 3(a)に乾燥状態の GDL の CT 断面を, 図 3(b)に含水状態の GDL の CT 断面を示す. 従来報告されている市販 X 線 CT 装置より高空間分解能・高コントラストであり, CT 画像からカーボン繊維, 液水および空孔が識別可能であった. 図 4 は乾燥状態の GDL の CT 断面画像を二値化処理したグラフである. ヒストグラムになだらかではあるが二つの上に凸の変曲点が現れ炭素と空気の分離がある程度可能であることが示された. ただし, 閾値を明示的に示すまでには至らず, 今後計測条件の最適化などによりさらなる高解像度の測定が望まれる.

同時計測実験では, 液水分布の変化を伴うため比較的高速での撮影を必要とするため, 空間分解能を 7.94 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ として実施した. 図 5 に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

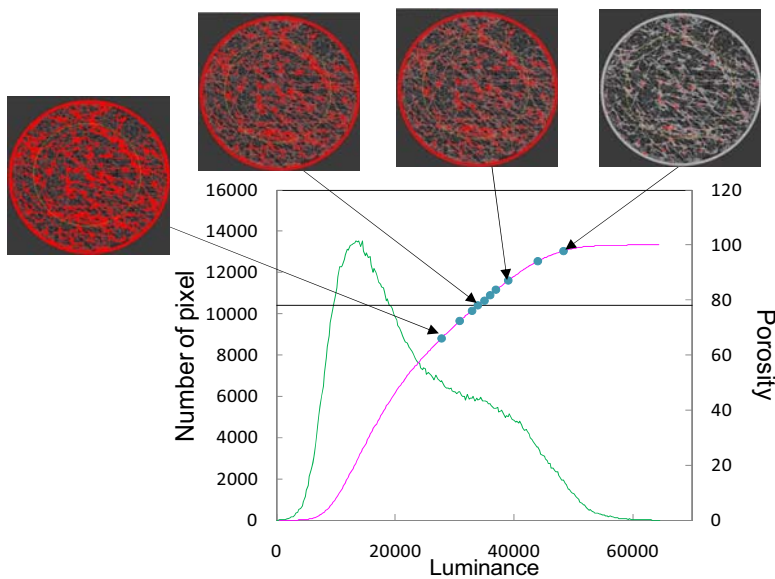


図 4. 液水とカーボン繊維の輝度分布

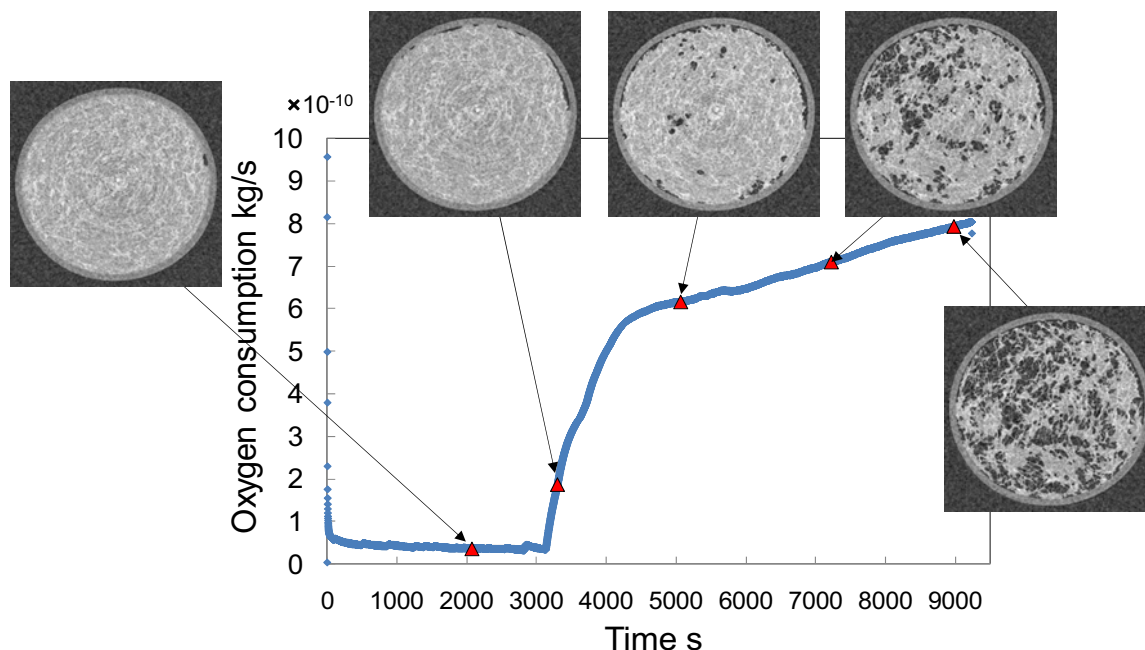


図 5. 酸素拡散コンダクタンスと可視化断面像

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。測定開始の 0s 以降しばらくは、ほとんど酸素が透過していないが、3100s 付近で急激に酸素透過量が増えていることが分かる。CT 画像からは、この 3100s 付近で GDL と円管壁との境界の空隙が生じたことが確認でき、この空隙が最初の酸素の拡散パスとなることに対応していると考えられる。その後、この急激なコンダクタンスの増加傾向は 4500s 付近で収まり、それ以降、酸素透過量の増加は緩やかになった。CT 画像からは、4500s 付近までで円管壁付近の空隙の増加が一段落し、その後は GDL 内部の拡散パスが徐々に増加していることが観察された。

測定開始後 9000 秒経過時にはおおそ飽和度(空隙に対する液水の割合)は 50%程度であることが画像から確認できる。この時の GDL 中の拡散係数を数値解析を併用して求めると、 $4.7 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ と、空気中の酸素の拡散係数である $1.8 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ と比較すると 1/30 ほどと極めて小さい値であった。この値は多孔質体内の拡散係数の予測に一般に用いられる Bruggman 補正と比較しても 1 桁近く小さい値であり、含水 GDL 中の拡散係数の予測が既存の予測式からでは困難であることが示された。今回は測定時間の関係から複数回の測定ができなかったが、今後は条件を変え測定を重ねることで、GDL 中の含水状態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