

## 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開発

### Research on simultaneous measurement method of oxygen diffusivity and visualization of liquid water distribution by using synchrotron X-ray tomography in micro porous media

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

<sup>a</sup>横浜国立大学 大学院 工学府, <sup>b</sup>秋田県立大学 システム科学技術学部,  
<sup>c</sup>横浜国立大学 大学院 工学研究院, <sup>d</sup>(財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Yokohama National University, <sup>b</sup>Akita Prefectural University, <sup>c</sup>Yokohama National University, <sup>d</sup>JASRI

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： 固体高分子型燃料電池, 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]、X線ラジオグラフィ[3,4]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、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が過去に例がない。

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、高い含水率の状態から乾燥状態までの時系列データの取得を目的とする。また、試料として、撥水部と親水部を有する新構造のハイブリッドGDLを用いた同時計測を実施した。このハイブリッドGDLは、撥水部と親水部の接触角の違いにより、撥水部から親水部へ液水が移動することを利用して、液水挙動を制御することを目的としている。また、本計測では、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  $J_{O_2}$  [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ] はガル

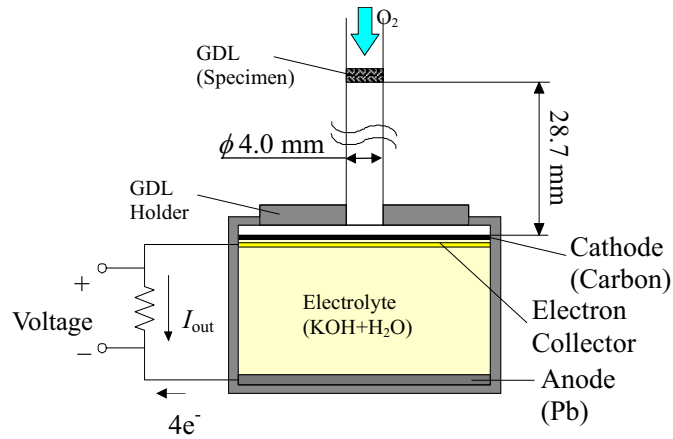


図 1. ガルバニ電池の概要と試料の設置方法

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  $A$  [m<sup>2</sup>] からファラデーの法則より式(1)で算出される.

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

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する. 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, 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  $\mu\text{m}$  ~ 100 $\mu\text{m}$  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.

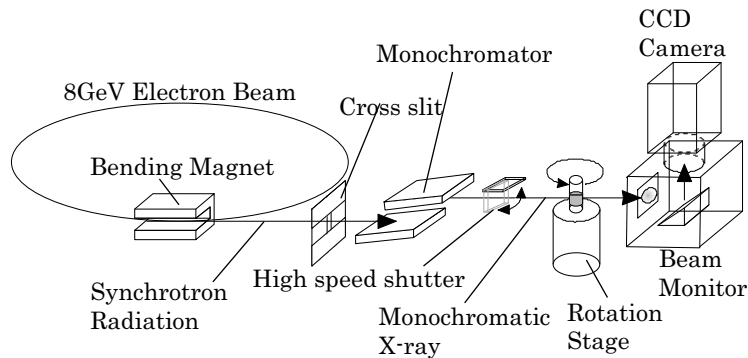


図 2. 使用したビームライン(BL20B2)の概要

表 1 測定条件

|   |           |
|---|-----------|
| Energy [keV]                                | 13        |
| Pixel size [ $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ]   | 4.83      |
| Number of slice in height [-]               | 150       |
| Distance between sample and detector [mm]   | 43        |
| Exposure time [s]                           | 0.020     |
| Number of projection [ $(180^\circ)^{-1}$ ] | 900 / 180 |

**結果および考察：**

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. この酸素吸収量は, 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 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, 1500s 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.

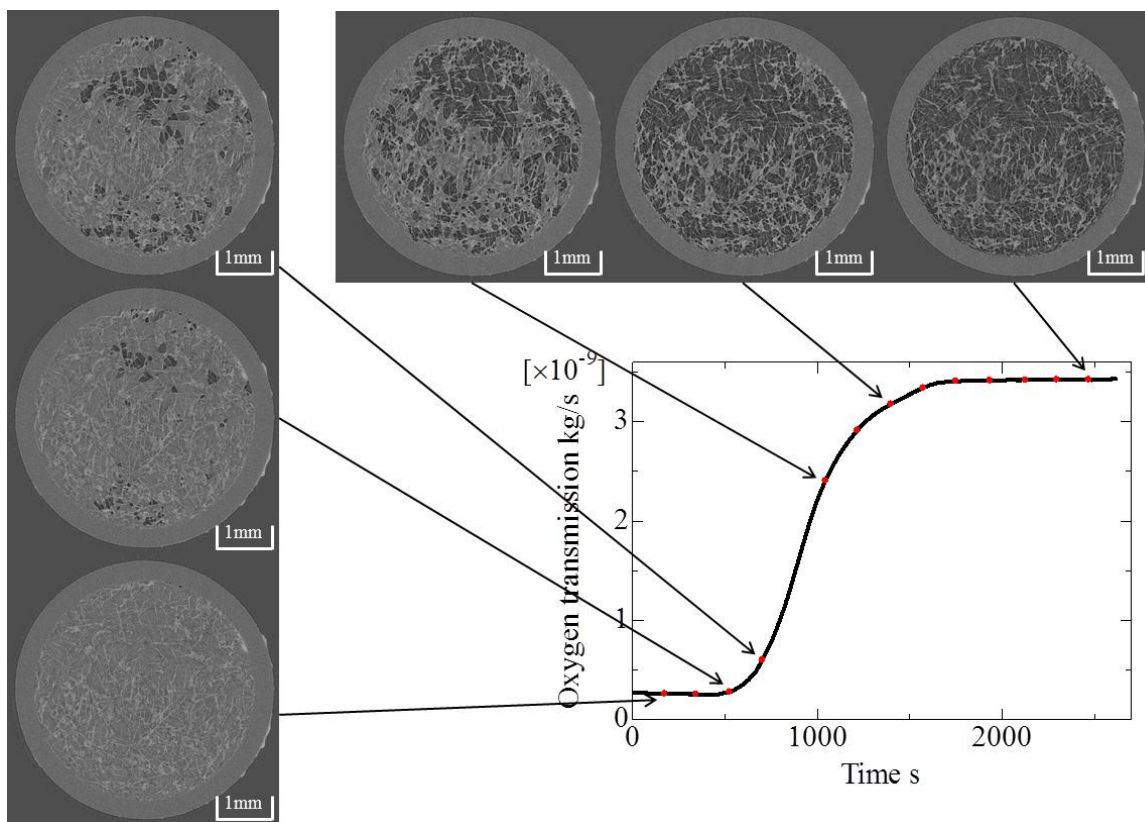


図 3. GDL-a タイプの酸素透過特性と CT 画像

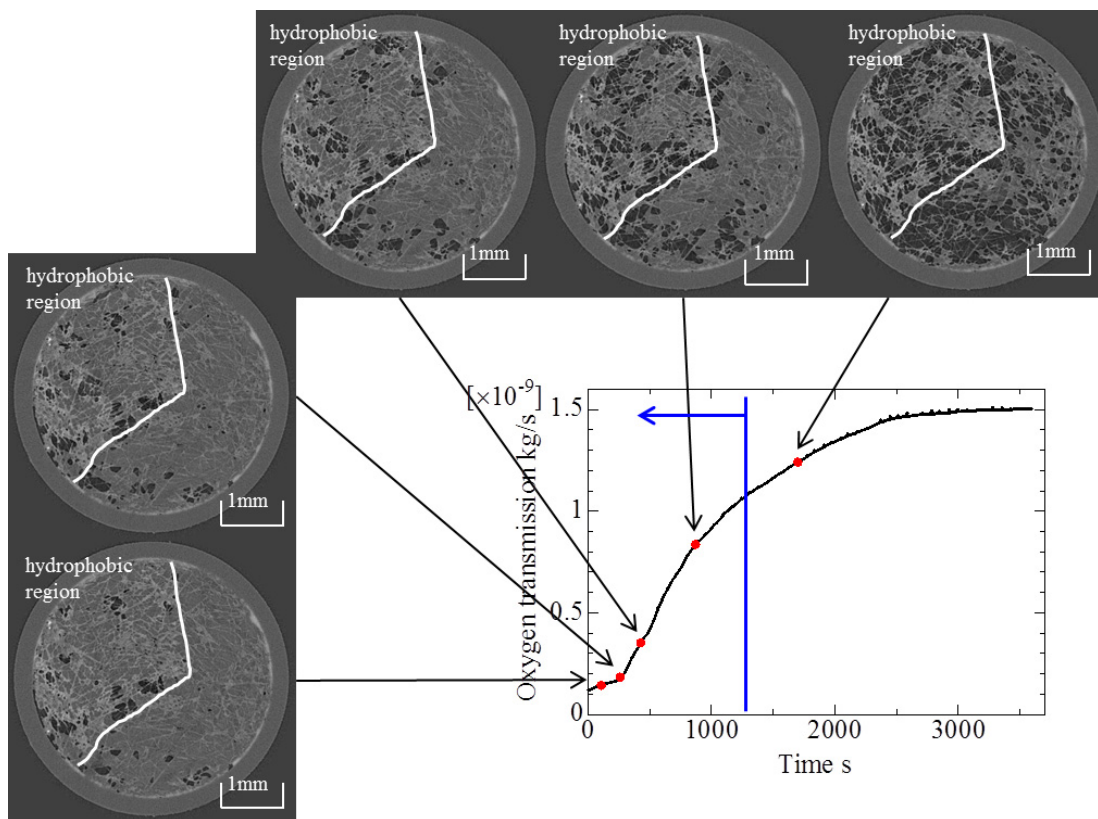


図4. GDL-b タイプの酸素透過特性と CT 画像

図4にGDL-bタイプの計測結果を示す。CT画像において、GDLの左側半分ほどの領域に撥水処理を行っている。CT画像から撥水処理部と未処理部（親水部）の境界付近から空孔が形成されていることが分かる。つまり撥水部の液水が未処理（親水部）へ引き寄せられ、空孔を形成しやすい状態を実現できているものと考えられる。1200s付近まで、その境界部で空孔（酸素拡散経路）の形成が進行し、その後の空孔の形成は全体に広がっていることが分かる。また、このCT像と対応して酸素透過量は、境界部付近での空孔の形成に伴って増加が開始し、境界部付近での空孔の形成が終わる1200s付近からその増加量が減少していることが分かる。

#### まとめと今後の課題：

含水したGDLにおいて、高含水率の状態から乾燥状態までの一連の過程を観測することができ、酸素透過特性の変化とCT画像の観察結果は良く対応していることが確認できた。この結果、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。さらに、GDL基材の表面性状に分布をつけること（ハイブリッド構造GDL）により、均一な表面性状の場合と比較してGDL中の液水挙動が異なっていることを観測した。ハイブリッド構造GDLにおいて、その特徴的な酸素拡散特性について液水挙動との対応関係を検討できるようになった成果は非常に大きい。現在は酸素拡散パスの抽出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ており、円筒管の拡散抵抗が大きくなりすぎる傾向にある。これはガルバニ電池式酸素吸収体を改良し今後のSPring-8での同時計測実験に備える必要がある。今後も条件を変え測定を重ね、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] 宇高義郎ほか，日本機械学会論文集(B編)，Vol.75，No.757，pp.1822-1829 (2009).
- [2] K.Yoshizawa et al., *J. Electrochemical Society*, Vol.155，No.3，pp. B223-B227 (2008).
- [3] 田崎豊ほか，第46回日本伝熱シンポジウム講演論文集，pp.527-528 (2009).
- [4] 廣瀬生典ほか，日本機械学会論文集(B編)，Vol.76，No.765，pp.888-895 (2010).
- [5] 荒木拓人ほか，SPring-8 重点産業利用成果報告書，2010A1783 (2010).