

新形式ハイブリッド液水分布制御構造を有する積層型固体高分子形燃料電池用微細多孔体における酸素拡散特性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 Layered Micro Porous Media with New Type Hybrid Configuration**

是澤 亮<sup>a</sup>, 大徳 忠史<sup>b</sup>, 宇高 義郎<sup>c</sup>, 上杉 健太朗<sup>d</sup>  
Ryo Koresawa<sup>a</sup>, Tadafumi Daitoku<sup>b</sup>, Yoshio 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> (公財)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)の発電性能を向上させるためには、ガス拡散層(GDL)中の含水時における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。本評価では、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, ガス拡散層, 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、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課題も残っている。例えば、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)内に凝縮・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中の含水時における液水分布、微視的形狀、および、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、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GDLを製作し、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、薄型ハイブリッドGDLと薄型のGDLを重ね合わせた新構造GDLを試料として、液水挙動の可視化と酸素拡散特性の同時計測を行うことで、適切な水分管理を検討する。これは、ハイブリッドGDLの撥水部における湿分保持のため、ぬれ性が均一なGDLを重ねることで、生成された水分が触媒層と接するぬれ性が均一なGDLからハイブリッドGDLへと移動し、セル内の適切な水分量を保持できると考えられる。本検討により、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：**

図1にGDL多孔体内部の酸素拡散特性を計測するためのガルバニ電池式酸素吸収体装置の概要を示す。酸素吸収体装置は、カソードに炭素電極、アノードに鉛電極、水酸化カリウム水溶液を主成分とする電解液、そしてガス透過膜で構成されており、カソードで酸素を吸収し、電気化学反応を起

こす。

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  $I_{\text{OUT}}$  [A]，ファラデー定数  $F$  [ $\text{s} \cdot \text{A}/\text{mol}$ ]，試料断面積  $A$  [ $\text{m}^2$ ] 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 5mm、厚さ 190 $\mu\text{m}$  の東レ製カーボンペーパー TGP-H-060 の一部の領域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 と TGP-H-060 を積層した GDL(以下、積層型 GDL)を用い、厚さ 0.4mm、内径 5mm 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。BL20B2 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性が高い。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 Complementary Metal Oxide Semiconductor(CMOS)イメージセンサに投影され、画像を取得できる。なお、本研究における撮像条件を表 1 に示す。

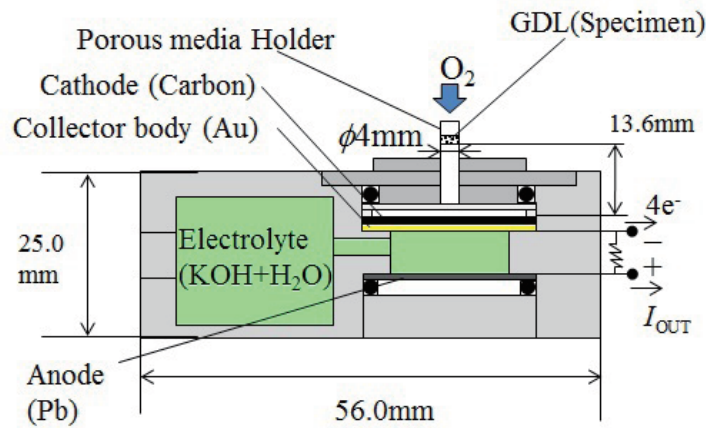


図 1. ガルバニ電池式酸素吸収体の概要と試料の設置方法

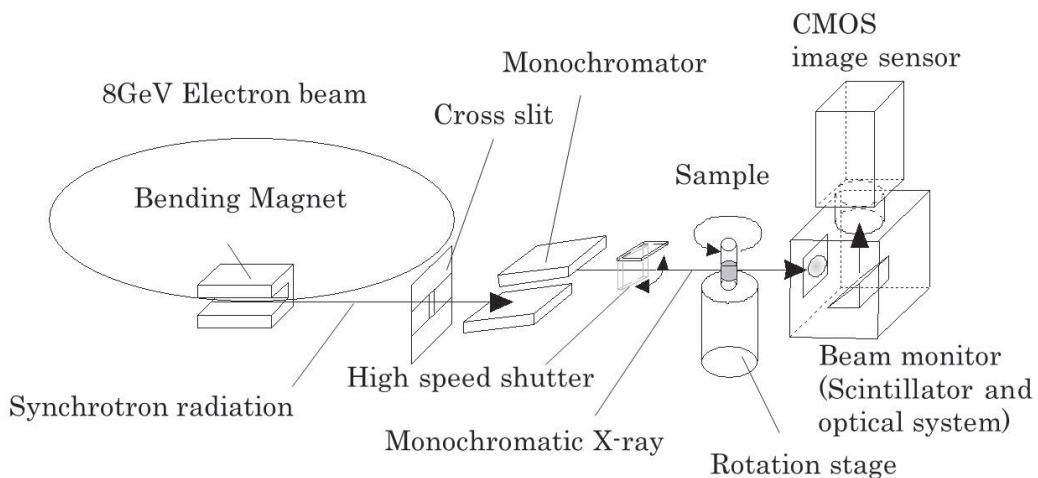


図 2. BL20B2 ビームラインの概要

表 1. 測定条件

Energy [keV]	13
Pixel size [ $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ]	3.62
Distance between sample and detector [mm]	45
Exposure time [ms]	100
Number of projection [ $(180^\circ)^{-1}$ ]	900 / 180

結果および考察：

図 3 に乾燥状態の積層型 GDL の X 線 CT 画像を示す．図 3(a)は積層型 GDL の厚さ方向の断面であり，中央の点線より上部がハイブリッド GDL で，下部がカーボンペーパー GDL である．上部に配置したハイブリッド GDL の径方向の断面を図 3(b)に示す．図 3(b)の糸状のカーボン繊維間を埋めるように灰色に見える領域(点線で囲まれた領域)は，PTFE を用いて撥水処理した領域である．図 3(c)は，下部に配置したぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL の径方向の断面である．なお，GDL 周囲の白い領域は，アクリル製の GDL ホルダと GDL との隙間を埋めるために塗布したシリコン接着剤である．

液水挙動可視化と酸素拡散特性の同時計測結果を図 4，図 5 に示す．図 4 は積層型 GDL 内部の液水分布を可視化した結果で，GDL 中の空孔に液水が満たされた状態から乾燥する過程を示している．図 4(f)は平均含水率が約 98%で，図 4(a)が 0%の CT 画像である．また，図 4 の上段の CT 画像はハイブリッド GDL で，下段の CT 画像はカーボンペーパー GDL である．図 4 と図 5 の(a)～(f)は対応しており，図 5 の平均含水率は，CT 画像を 2 値化して求めた．

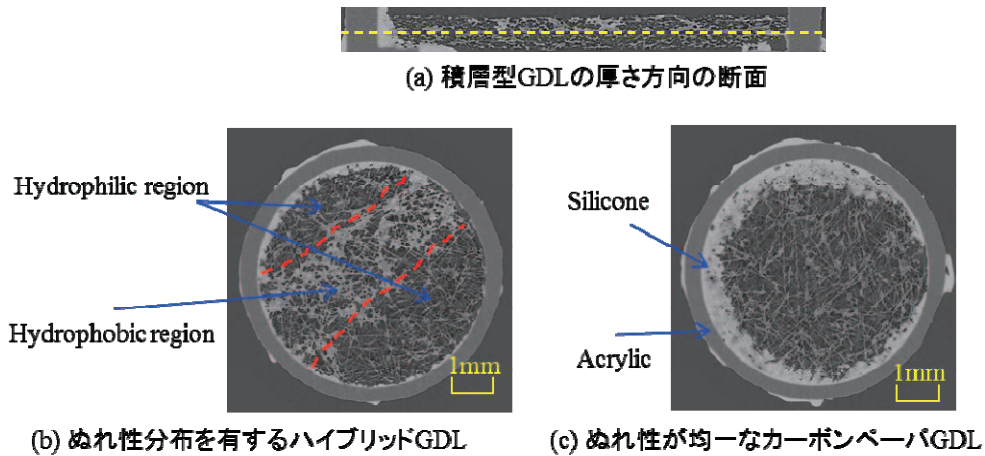


図 3. 積層型 GDL の CT 画像

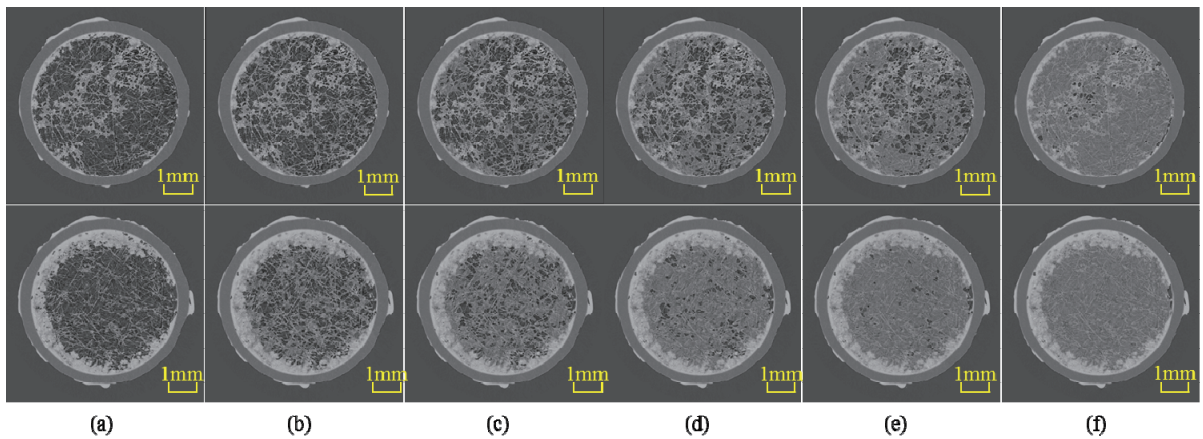


図 4. 積層型 GDL の乾燥過程における液水分布(上段：ハイブリッド GDL、下段：カーボンペーパー GDL)

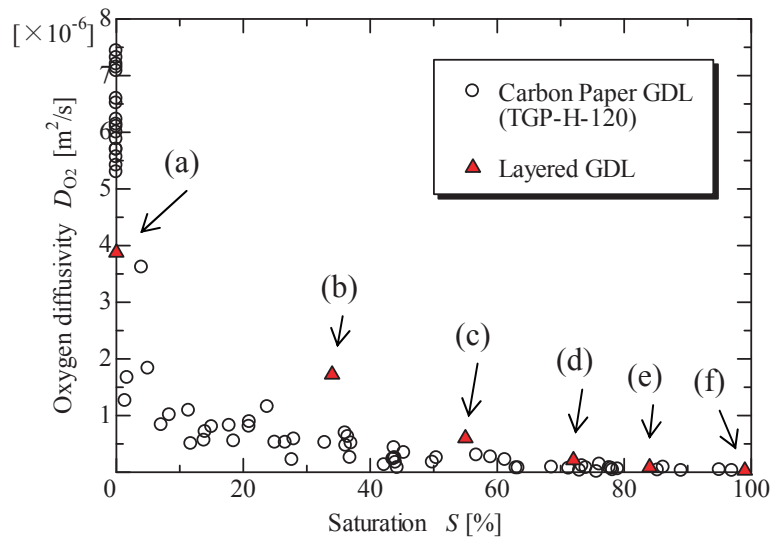


図 5. 積層型 GDL の酸素拡散係数と平均含水率の関係

図 5 は、GDL 中を透過した酸素の拡散係数と GDL 中の含まれる平均の含水率の関係を示している。積層型 GDL とぬれ性が均一な厚さ 370 $\mu\text{m}$  のカーボンペーパー TGP-H-120 を比較した。図 5 の酸素拡散係数測定の結果から、ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL も、積層型 GDL も、平均含水率の低下にともなって空孔が増加し酸素拡散の経路が増大するため、酸素拡散係数の値が上昇していく傾向を示している。しかし、平均含水率が 55%程度から積層 GDL の拡散係数は均一な場合に比べて大きい。また、図 4 の CT 画像の変化は、この酸素拡散係数の変化に良く対応しており、ハイブリッド GDL では、まず撥水部およびぬれ性境界部付近から空孔が形成され、その後、親水部と空孔が広がっていく様子が分かる。これは、前報[4]と同様に、撥水部から親水部への液水移動により、ぬれ性境界部および撥水部内に空孔が形成されることが主たる要因であると考えられる。一方、カーボンペーパー GDL では、前報[4]のぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL と同様に、不規則的に空孔が形成され、その空孔付近から広がっていく様子が分かった。

BL20B2 において、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 中の液水挙動の可視化を行った。その結果、酸素拡散特性の変化と CT 画像の観察結果は良く対応しており、前報[4]のハイブリッド GDL と同様に、撥水部から親水部への液水移動することで、酸素拡散係数が高い値を示した。しかしながら、適切な水分量の保持のための積層した GDL 間での顕著な液水移動は観測されなかった。これは GDL 同士が接触していないためであると考えられる。

#### 今後の課題：

今後は、酸素拡散経路の抽出の他に、GDL 同士が非接触状態でも GDL 間で液水移動等行われていないか、より詳細な画像データ解析を行う予定である。

#### 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).