J081054

固体高分子形燃料電池ガス拡散層の電子輸送抵抗に関する研究

金 柱城^{*1}, 中垣 隆雄^{*2}, 長 大介^{*3}

Study on the electron transport resistance in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell

Jyu seyi KIM^{*1}, Takao NAKAGAKI^{*2} and Daisuke CHO^{*3}^{*1} Waseda Univ. Dept. of Modern Mechanical Engineering
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555, Japan

The cost of PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) vehicle should be reduced to spread widely, and to realize cost reduction, high current density operation under the condition of high temperature and low humidification is required. It is important for reduction of ohmic loss at the severe operating conditions to evaluate properly electron transport phenomena derived electric resistance of cell components such as GDL (Gas Diffusion Layer). This research approached to explain difference in electrical resistances among commercially available GDLs made of fabricated carbon fibers from both macroscopic and microscopic viewpoints, which are bulk density of GDLs and graphitization of carbon fibers and binders measured by Raman spectroscopy. The results of measurements indicated that electrical resistivity significantly correlated with both characteristics.

Key Words : PEFC, Carbon Fiber, Graphitization, Bulk density, Electrical Resistance

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は出力密度が高いため自動車用動力源として開発が進められている。実用化に向けては耐久性向上のほか、コスト低減が課題であり、そのためには高電流密度運転が有効である。燃料電池内部では熱・物質・電子輸送現象が相互に関係し^[1], その理解深化が高電流密度運転の実現には不可欠である。PEFC 内部の構成部材の一つであるガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, 以下 GDL) はセパレータの流路から供給される反応物質 (酸素と水素) を触媒層へ均一に輸送すること, 触媒層で発生した電子をセパレータに輸送すること, また, 生成水を流路に排出し, 不可逆損失に伴う生成熱をセパレータに伝達することなど複数の機能を同時満たすことが求められる。電子輸送特性に着眼すると, カーボン繊維を不織布ペーパーとした構造の GDL 基材において, 同じ素材で均質であれば電気的な物性値に差異が生じないはずである。ところが, 実際には図 1 に示す通り,

Fig.1 Difference in electrical property of carbon papers made of same fiber

Fig.2 Electrical resistance linearity with thickness of carbon papers (Pressure 1MPa)

^{*1} 学生員, 早稲田大学 環境・エネルギー研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1) E-mail: jzhchxs@akane.waseda.jp

^{*2} 正員, 早稲田大学

^{*3} 学生員, 早稲田大学

厚さのみ異なって同一材料とされる3種類のカーボンペーパーの面方向の電気抵抗率を測定して見ると、2倍程度の差異があった。一方、内部が均質で厚さのみ異なるのであれば、同一面圧条件での積層方向の電気抵抗率は、カーボンペーパーの厚さに対して線形の関係があるはずであるが、実際には、図2に示すように必ずしも直線的ではないことが分かる。本研究では、これらの不一致を、マクロとミクロの双方の観点において分析し、素材および構造に遡及した電子輸送特性の理解に資するデータの取得を目指す。具体的にはマクロな視点ではカーボンペーパーの単位面積のカーボンファイバー数に関係するバルクの密度、ミクロの視点ではGDLの構成要素であるカーボンファイバー自体の結晶化度をラマン分光光度計測によって評価し、双方のデータから電気抵抗特性との関係について考察した。

2. 計測方法

2.1 かさ密度計測

市販の東レ製カーボンペーパーTGP-H-060, TGP-H-090 および TGP-H-120 を測定対象とし、直径 20mm のポンチにて各々10枚を打ち抜いて30個の供試体を準備した。カーボンペーパーには圧縮履歴が残り、ファイバーの変形によって構造が不可逆的に変化するため、電気抵抗計測を同一条件とすべく、供試体全てをあらかじめ4MPaまで圧縮・解放を10回繰り返して前処理した。厚さはマイクロメータでそれぞれ2点ずつ計測し、それらの平均値を厚さとした。一方、質量は電子天秤で一枚ずつ計測して統計処理した。

2.2 ラマン分光分析

GDLの構成素材であるカーボンファイバーはグラファイトを基本構造としている。グラファイトは、六員環の平面構造であり、平面同士が垂直方向に π 結合によって結合され、電気導電性を発現することから、六員環、すなわちグラファイト構造の結晶性に何らかの欠陥があれば電気抵抗が大きくなるとされる。本研究では、ラマン分光分析法によりグラファイト構造の結晶性を評価した。グラファイト試料における基底面に対してはラマンピークが 1581cm^{-1} (G-peak)に現れ、結晶構造の欠陥(エッジ面)に対してはピークが 1350cm^{-1} (D-peak)に現れる^[2]。結晶化度率はD-peakに対するG-peakの相対強度比(D/G値)を指標と示され、その値が小さいほどグラファイト構造に乱れがないことを意味する。また、スペクトルピークの1/2におけるピーク幅、すなわち半値幅も併せて評価した。計測部位はファイバーとバインダー部のそれぞれ10点について計測して統計処理した。

2.3 面内電気伝導度の計測

面内の電気伝導度や抵抗率は、図3に示す通り、面圧を付与しながら四端子法で計測する電気抵抗を基に算出した。供試体は抵抗を測定する方向に断面が一定の四角形であるが、切り出し方向によっても抵抗が異なることが予想される。したがって、かさ密度計測用の供試体と同一のシートで基準となる方向を決め、それに対して0、45、90度の3つの角度で供試体を切り出して電気抵抗を計測した。

Fig.3 Electric resistance measurement by four terminal method

3. 計測結果および考察

3・1 かさ密度と電気伝導度との関係

3種類の供試体の厚さおよび質量計測において、それぞれの平均値、最小値、最大値、標準偏差を表1および表2に示す。厚さと質量の変動係数(標準偏差/平均値)は、それぞれ最大で2%と1%程度であり、計測データ自体の確度は十分高い。表3に、一つの供試体において平均化した厚さと質量から求めた密度の平均値、最小値、最大値、標準偏差を示す。また、表4に電気伝導度の計測結果を示す。図4に3種類のカーボンペーパーのかさ密度に対する電気伝導度として、平均値ならびに測定結果の範囲を示した。電気伝導度とかさ密度の序列には正の相関が見られ、かさ密度に代表されるマクロな物性がカーボンペーパーの電気伝導度に影響している可能性が高いことが分かった。

Table 1 Result of thickness measurement

Sample	Average [mm]	Minimum [mm]	Maximum [mm]	Standard deviation
TGP-H-060	0.190	0.184	0.200	0.004
TGP-H-090	0.265	0.260	0.274	0.004
TGP-H-120	0.362	0.351	0.373	0.006

Table 2 Result of weight measurement

Sample	Average [$\text{g} \times 10^{-4}$]	Minimum [$\text{g} \times 10^{-4}$]	Maximum [$\text{g} \times 10^{-4}$]	Standard deviation
TGP-H-060	266	261	271	3.3
TGP-H-090	391	388	394	1.9
TGP-H-120	527	523	532	2.9

Table 3 Result of bulk density measurement

Sample	Average [g/cm^3]	Minimum [g/cm^3]	Maximum [g/cm^3]	Standard deviation
TGP-H-060	0.446	0.426	0.455	0.0068
TGP-H-090	0.469	0.462	0.477	0.0055
TGP-H-120	0.463	0.454	0.470	0.0059

Table 4 Result of electrical (or electric) conductivity

Sample	TGP-H-060		TGP-H-090		TGP-H-120	
Direction	Electrical resistivity [$\text{Ohm} \cdot \text{m} \times 10^{-5}$]	Electric conductivity [$\text{S}/\text{m} \times 10^4$]	Electrical resistivity [$\text{Ohm} \cdot \text{m} \times 10^{-5}$]	Electric conductivity [$\text{S}/\text{m} \times 10^4$]	Electrical resistivity [$\text{Ohm} \cdot \text{m} \times 10^{-5}$]	Electric conductivity [$\text{S}/\text{m} \times 10^4$]
0 Degree	5.27	1.90	3.76	2.66	4.45	2.25
45 Degree	5.92	1.69	4.57	2.19	5.38	1.86
90 Degree	7.01	1.43	5.33	1.88	6.05	1.65

Direction	TGP-H-060	TGP-H-090	TGP-H-120
0 Degree	●	■	▲
45 Degree	●	■	▲
90 Degree	●	■	▲

Fig.4 Relationship between GDL bulk density and electrical conductivity

3・2 ラマン分光分析結果

ラマン分光計測の結果として、カーボンファイバーの G-peak, D-peak および D/G, G/D, また、平均値, 最小値, 最大値, 標準偏差および半値幅を算出した結果を表 5 に示す. 変動係数は 5~8% 範囲と多少大きいものの, 半値幅と D/G との間には図 5 に示すように明確な正の相関が見られたことで, 定性的な傾向を議論できる程度の計測結果は得られたと判断した. また, 図 6 に G/D に対する面方向の電気伝導度を示す. G/D, すなわちグラフアイト化度の逆数と電気伝導度には正の相関があると見られる.

Fig.5 Relationship between Fiber D/G and half width

Fig.6 Relationship between Fiber G/D and electrical conductivity

一方, ファイバー同士の接着に使うバインダーの D/G については変動係数が最大 7~12% であるのに対し, D/G の差異は図 7 に見るように最大 8% に収まること, 半値幅にも差がほとんど見受けられないことからバインダー自体はほぼ同一素材であると考えられる. 表 6 に, TGP-H-060 を 1 とした相対値の比較として, 電気伝導度 (0, 90 Degree), かさ密度および G/D の一覧を示す. 電気伝導度は, いずれの角度でも TGP-H-060 に対して TGP-H-090 が 40% 程度も高くなった. かさ密度の増加は電気伝導度の増加に対して線形性があると考えると, 寄与度は 5% 程度に留まることになる. 一方, ファイバーの G/D の増加が, 電気伝導度の増加に対して線型性があるかは不明なものの, 残りの寄与度にはファイバー自体のグラフアイト化度の違いも, 相当量含まれるものと推察される.

Fig. 7 Comparison of carbon paper binders by D/G

Table 5 Result of microscopic analysis of carbon fibers by Laser-Raman spectroscopy

Sample		Peak	Average	Minimum	Maximum	Standard deviation	half width [cm ⁻¹]
TGP-H-060	Fiber	G	11810	10844	12445	592	29
		D	3436	3043	3739	262	33
		D/G	0.291	0.256	0.311	0.021	-
		G/D	3.438	3.219	3.910	0.268	-
	binder	G	11196	9460	12479	907	17
		D	413	336	488	46	38
		D/G	0.037	0.032	0.039	0.002	-
		G/D	27	26	31	2	-
TGP-H-090	Fiber	G	12686	10974	14205	1249	22
		D	2299	2015	2469	154	33
		D/G	0.182	0.174	0.200	0.010	-
		G/D	5.511	4.992	5.753	0.280	-
	binder	G	11025	9717	11563	701	17
		D	382	315	452	48	38
		D/G	0.035	0.031	0.039	0.003	-
		G/D	29	25	32	2	-
TGP-H-120	Fiber	G	12897	12323	13835	584	25
		D	2971	2731	3549	336	33
		D/G	0.230	0.214	0.257	0.016	-
		G/D	4.372	3.898	4.667	0.288	-
	binder	G	9340	7127	11900	1951	17
		D	345	260	413	56	31
		D/G	0.037	0.033	0.044	0.004	-
		G/D	27	23	31	2	-

Table 6 Effect of bulk density and G/D on electrical conductivity

Sample	Relative conductivity (90 Degree)	Relative conductivity (0 Degree)	Relative density	Relative G/D
TGP-H-060	1	1	1	1
TGP-H-120	1.16	1.19	1.04	1.27
TGP-H-090	1.32	1.40	1.05	1.60

4. 結 論

GDL として用いられる市販のカーボンペーパーの電子輸送特性についてマクロな特性としてかさ密度, ミクロな特性としてグラファイト化度のそれぞれの観点から分析した. その結果, ミクロ・マクロ両方の特性の違いで電子輸送特性の違いが発現していることが分かった.

文 献

- [1] 中垣隆雄, 勝田正文, 久保則夫, “PEFC 内部における熱・物質輸送現象の評価・解析技術の開発”, 燃料電池 秋号, Vol. 9, No. 2 (2009), pp. 30-36.
- [2] Casiraghi C, Pisana S, Noboselov KS, Geim AK, Ferrari AC, Appl. Phys. Lett., 91, 233108 (2007).