Steady method measurement of diffusivity through GDL and MPL

○学 金子 春樹 (横国大院)
清水 雅也 (横国大)

太田 公一 (横国大院)
正 荒木 拓人 (横国大院)

Haruki KANEKO, Kouichi OHTA, Masaya SHIMIZU and Takuto ARAKI

Yokohama National Univ., 79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

Gas transport through a porous medium is important in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs). Effective diffusion coefficient through the media depends on the internal microstructure of the pores. We have developed measuring method of the coefficient through porous mediums and measured those values through GDLs. In this work, the measuring method has been improved by controlling compression rate of samples. The coefficient has been measured in various compression rate of GDL of especially in-plane direction. Similarly, the coefficient through MPL has been obtained.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Gas Diffusion Layer, Micro Porous Layer, Diffusivity

1. はじめに

地球温暖化等の環境問題への関心が高まり、化石燃料依存度の低いエネルギー源が求められている。その中で固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) は、比較的低温から作動し、小型化が可能であるため、自動車用や定置用小型分散型電源等への応用が期待されている。現在、PEFC を搭載した製品の販売は一部で開始されているが、普及に向けての課題は多く存在している。

PEFC 内部のガス輸送特性は、濃度過電圧損失に大きな影響を及ぼすため、高出力密度運転時の電池性能を向上させる上で重要な要素の一つとして考えられる。そのため、多孔質部材であるガス拡散層 (Gas Diffusion Layer : GDL) や MPL (Micro Porous Layer) のガス輸送特性を把握することが重要であり、これまでに実験や数値解析による検討が行われてきた^(1,2)。本研究室においても、多孔質部材内のガス輸送特性を評価するため、定常法による拡散係数測定法を開発し、GDL 厚さ方向拡散係数や、ガス流路 - GDL 界面における対流物質伝達抵抗測定を行ってきた⁽¹⁾。本稿では、GDL が PEFC に組み込まれる際、流路の彫られた集電板から圧縮力を受け位置により圧縮率の分布が生じていることを考慮し、実験装置の圧縮制御の点に改良を加えた。また、GDL の圧縮率を変化させ平面方向の内部拡散係数の測定を行うことで、圧縮率が拡散係数に与える影響の検討を行った。さらに、MPL についても同様の測定を試みたので報告をする。

2. 実験手法

2.1 実験装置

多孔質試料の内部拡散係数を測定するための実験装置概略を図 1, 2 に示す。ガス流路の間に試料を置き、試料の圧縮率は圧縮圧力、ガスケットおよびスペーサーにより制御した。濃度差をつけたガスを試料両側に流し、流路出口側のガスの一部をしごきポンプにより採取し、ガスクロマトグラフを用いてそれぞれ濃度を測定した。今回測定に用いた試料は空隙率が高いことから、試料両側に生じた差圧による対流物質輸送が起こりやすいと予想される。そこで、両側に生じる差圧を可能な限り小さくするため、流路出口側配管の下流にニードルバルブを取り付け、両流路の流量が等しくなるよう制御した。測定にはカーボンペーパータ

イプの GDL を用い、圧縮率は 75 - 100% の間で設定した。MPL は試料厚さが薄いことから、圧縮率制御に関して良い精度が見込めないと判断し、圧縮力をほぼ付加せずに測定を行った。供給ガス流量は GDL の測定では 40, 80 [ml/min]、MPL の測定では 15 [ml/min] に設定した。

2.2 内部拡散係数評価法

多孔質部材の内部拡散係数を評価するため、ガスクロマトグラフにより得られる流路出口におけるガス濃度から、総括拡散抵抗を算出する。総括拡散抵抗は、流路 - 試料界面の物質伝達抵抗、試料内部の拡散抵抗などを含んだ値である。試料を通過する拡散フラックス j_A は Fick の法則を用

Fig. 1 Measuring equipment

Fig. 2 Closeup inside cell

いて、(1)式のように表される。

$$j_A = D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (1)$$

ここで、 D_{AB} は相互拡散係数、 C_A はガス種 A の濃度、 x は拡散方向である。試料両側に生じる濃度差 dC_A と、試料を通過する拡散フラックス j_A を用いて、総括拡散抵抗 R_A を以下のように定義する。

$$R_A = \frac{j_A}{dC_A} = \frac{D_{AB}}{dx} \quad (2)$$

総括拡散抵抗は、前述の通り流路 - 試料界面と試料内部の抵抗要素を直列に合成したものであるため、試料内部抵抗を抽出するために界面抵抗を分離する必要がある。界面抵抗は試料拡散距離によらないと考えられるため、拡散距離の異なる試料で測定された総括拡散抵抗の差を試料単体の拡散抵抗とした。本稿では、試料拡散距離を 5, 10[mm]として測定を行った。最後に(2)式を用いて試料内部の拡散係数が算出される。

3. 結果および考察

3.1 総括拡散抵抗

GDL 圧縮率に対する総括拡散抵抗を図 3 に示した。図中の 5mm, 10mm は GDL の拡散距離を表している。図 3 より、GDL 圧縮量が増加するに伴い総括拡散抵抗が増加していることが分かる。界面抵抗は各圧縮率ではほぼ変化しないと予想されるため、この増加分は圧縮により GDL 拡散抵抗が増加したものと考えられる。圧縮率 75 - 100%の範囲では圧縮率と総括拡散抵抗は線形に近い関係にあるように見られる。

次に、MPL 拡散距離に対する総括拡散抵抗を図 4 に示した。総括拡散抵抗は界面抵抗と MPL 内部抵抗からなるため、界面抵抗が限りなく 0 に近いとしても試料拡散距離を 2 倍にすれば総括拡散抵抗も 2 倍近い値になると予想される。しかし、図 4 を見ると MPL 拡散距離 5mm に対して 10mm の結果では 2 倍以上の差があることが分かる。これは MPL 試料が薄く、厚さに数十 μm 程度の分布が確認されたことから、流路の彫られた金属板との接触が適切な状態ではなく、MPL - 金属板間に拡散パスが生じていた可能性が考えられる。さらに拡散距離が 5mm の試料の方が 10mm の試料に比べ、MPL - 金属板間拡散パスが多く生じたため、10mm に対して 5mm の結果が半分以下の値となったことが予想される。

3.2 内部拡散係数

図 3, 4 の各総括拡散抵抗より得られた GDL および MPL 単体の内部拡散係数を図 5 に示す。GDL に関しては供給ガス流量を 40, 80[ml/min]に設定したが、拡散係数を算出する際、これらの値を平均して用いている。比較のため参考文献^(1, 2)より同条件における結果を引用した。GDL に関しては厚さ方向拡散係数より平面方向拡散係数の方が大きい値となることが確認され、これは参考文献(2)の傾向と一致している。圧縮量を増加に伴い圧縮率 85%までは GDL 内部拡散係数は減少している。

MPL 内拡散係数は GDL 平面方向拡散係数に比べ、40%程度低い値となった。しかし前述した理由から、MPL 内拡散係数はさらに低い値を取ることも予想される。

Fig. 3 Total diffusion resistance of GDL

Fig. 4 Total diffusion resistance of MPL

Fig. 5 GDL, MPL/bulk diffusivity ratio

参考文献

- (1) 太田公一, 金子春樹, 荒木拓人, 第 47 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, A124 (2010-5)
- (2) Jürgen Becker, Christian Wieser, Stephan Fell, Konrad Steiner, *A multi-scale approach to material modeling of fuel cell diffusion media*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 54 (2011) 1360-1368