

燃料電池用ポリマー膜内の物質拡散係数測定法に関する研究 —ソーレー強制レイリー散乱法を

膜内メタノール水溶液へ応用するための装置改良—

Experimental Study of Measurement Technique for Mass Diffusion Coefficient in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell -Improvement of Soret Forced Rayleigh Scattering Apparatus for Application to Methanol Solution in Membrane-

80716856 田中遼平(Ryohei Tanaka) Supervisor : 長坂雄次(Yuji Nagasaka)

1. 結論

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) は、携帯電話などのモバイル機器用電源として期待されている。しかし、燃料のメタノールが電解質膜中を透過する、メタノールクロスオーバーによる性能劣化が問題となっている。そのため、メタノールの透過が少ない電解質膜の開発が行われている。メタノールクロスオーバーのような物質の移動現象について評価を行うには、物質の拡散係数が指標になる。本研究は、電解質膜のメタノールクロスオーバーに対する性能評価を目的とし、高速かつ非接触に相互拡散係数を測定可能なソーレー強制レイリー散乱法 (S-FRSM) を、電解質膜内メタノール水溶液に応用するための装置改良および適用可能性の検討を行った。

2. 測定原理

本測定法では、試料上で加熱用レーザーを等強度二光束干渉させ干渉縞状に加熱し、正弦波状の温度分布を形成する。そして、温度勾配に駆動され分子が拡散するソーレー効果が生じ、正弦波状の濃度分布が形成される。温度と濃度の分布に伴う屈折率分布は位相型回折格子として作用するため、観察用レーザーを入射すると回折光が発生する。加熱終了後、正弦波状に形成されていた温度分布および濃度分布がそれぞれ熱伝導、拡散現象により指数関数的に減衰していく。温度分布の減衰に対し、濃度分布の減衰は100~1000倍遅いため、濃度分布の変化のみを分離して検知することができる。拡散現象による回折光強度 I_1 は(1)式のような減衰挙動を示す。

$$I_1 \propto S_T^2 \cdot \exp\left(-\frac{2t}{\tau_D}\right) \quad (1)$$

ここで、 S_T はソーレー係数である。そして、拡散に伴う1次回

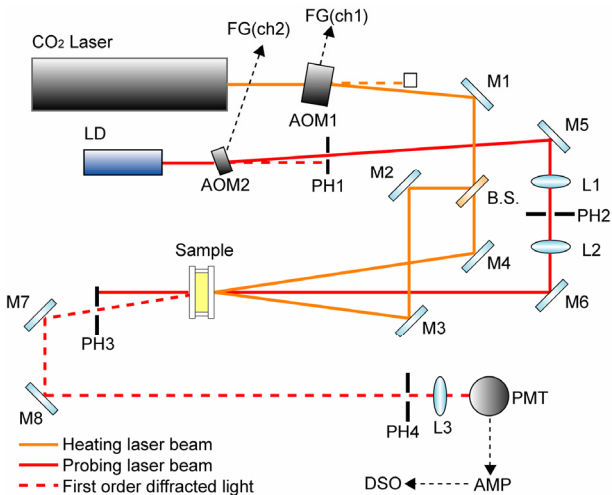


Fig. 1 Experimental Apparatus.

折光の減衰時定数 τ_D と干渉縞間隔 A を(2)式に代入することにより、相互拡散係数 D_{12} を求めることができる。

$$D_{12} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{A}{2\pi} \right)^2 \quad (2)$$

本測定法を膜内水溶液へ応用する上での特徴を以下に示す。

- ◆ 1秒以内の高速測定が可能
- ◆ 測定領域が約 1 mm^2 と小さく、拡散係数の2次元分布が測定可能
- ◆ 拡散係数の湿度依存性が測定可能

3. メタノール水溶液への適用

3-1 適用課題と装置改良

本測定法を膜内メタノール水溶液に適用する前段階として、メタノール水溶液に適用する必要がある。メタノール水溶液は、本測定法の適用に成功しているポリマー溶液と比較して、ソーレー係数が $1/100$ 以下である[1]。そのため、拡散現象による回折光が微弱であり、信号を検知することが困難であった。

そこで、回折光強度の増加のため、加熱光に高出力な CO_2 レーザー ($10.6 \mu\text{m}$, 20 W) を導入した。また、信号の高感度検知を実現するため、2台の光学音響素子(AOM)を用いたAOM連動システムを開発した。これらの装置改良により、微弱なメタノール水溶液の拡散現象による信号を検知可能になった。

3-2 測定結果および考察

改良した装置を用いて14, 64, 80 wt%メタノール水溶液をサンプルとして拡散係数測定を行った。Fig. 2の測定結果を見ると拡散係数の濃度依存性を捉えられていることがわかる。また、文献値[2]と比較すると偏差11%以内で拡散係数が測定できた。以上より、メタノール水溶液への応用に成功したといえる。

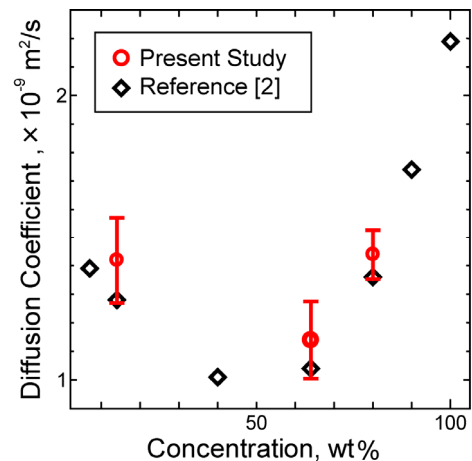


Fig. 2 Measurement result of methanol/water solution.

4. 電解質膜内メタノール水溶液への適用

4-1 適用課題と装置改良

本測定法を電解質膜内メタノール水溶液に応用する上での課題を以下に示す。

- I. 加熱時間の詳細設定
- II. 膜を密閉可能なセル用窓材の選定
- III. 電解質膜内メタノール水溶液の信号検知

まず、過度の加熱により膜が膨張することで、膜内の拡散現象への影響が予想される。そのため、加熱時間を適切に設定する必要がある。この問題は、AOM 連動システムによって、加熱時間を μs オーダーで制御可能になったことにより解決した。

また、電解質膜は酸性を示し、メタノール水溶液用サンプルセルの窓材に用いていた ZnSe は酸性物質と反応してしまうため、膜用サンプルセルの窓材として使用することができない。窓材がない状態ではメタノール水溶液が蒸発してしまい、一定の湿度下で測定を行うことができない。そこで、加熱光と観察光の波長 ($10.6\ \mu\text{m}$ と $661\ \text{nm}$) を十分に透過し、酸性物質と接触可能なダイヤモンドを膜用サンプルセルの窓材に選定した。新たに設計したセルを Fig. 3 に示す。ダイヤモンドの導入により、初めて一定の湿度状態で電解質膜内メタノール水溶液の実験が可能になった。

最後に、信号検知の問題がある。本測定法を膜内物質の拡散に応用した前例はない。加熱光の吸収長が約 $50\ \mu\text{m}$ であることから、電解質膜内メタノール水溶液も十分に加熱でき、信号の検知は可能であると考えられる。しかし、膜内メタノール水溶液の測定では、膜内メタノール水溶液の信号と同時に、膜自体の信号も検知してしまう。そのため、膜自体の信号が膜内メタノール水溶液の信号に混ざってしまう可能性がある。そこで、乾燥状態の電解質膜 (Nafion 117) の信号検知を行った。得られた信号波形を Fig. 4 に示す。信号を見ると、数百 μs オーダーの減衰であることがわかる。一方、膜内メタノール水溶液の拡散係数算出に必要な濃度分布の減衰は、文献から数十 ms オーダーであると予想される[3]。そのため、膜自体の信号は拡散係数算出に必要な信号と時間的に分離可能であることが確認できた。以上から、電解質膜内メタノール水溶液の信号検知は可能であると考え、実験的検証を行った。

4-2 測定結果および考察

ダイヤモンドを窓材としたサンプルセルを用いて、電解質膜内メタノール水溶液の測定を行った。サンプルには 13 wt% メタノール水溶液に 24 時間以上浸した Nafion 117 を用いた。信号波形を Fig. 5 に、測定結果を Table 1 に示す。信号波形を見ると、乾燥膜の信号では確認できなかった、時定数の異なる 2 つの減

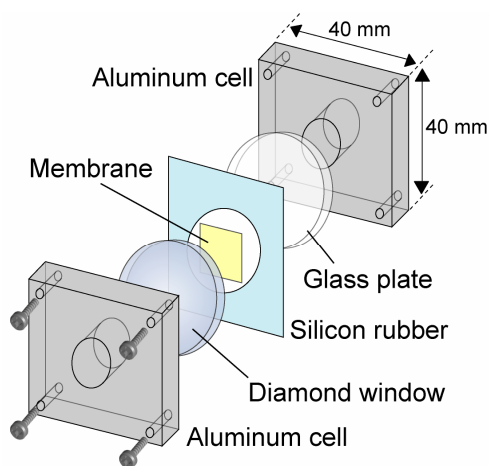


Fig. 3 Sample cell for in membrane measurement.

衰を確認することができる。測定結果を見ると、メタノール水溶液の拡散係数よりオーダーが一桁小さい値となっている。また、FTIR-ATR によって測定された電解質膜内メタノール水溶液の拡散係数[3]と比較すると、良好な一致を示していることがわかる。以上より、本測定法を電解質膜内メタノール水溶液に応用できる可能性を示すことができた。今後は、異なる電解質膜およびメタノール濃度でも測定可能であるか検討する必要がある。

5. 結論

- CO_2 レーザーや AOM 連動システムを導入した装置を開発し、S-FRSM をメタノール水溶液に応用することに成功した。
- ダイヤモンドをサンプルセルの窓材に導入することにより、電解質膜内メタノール水溶液を一定の湿度状態下で実験を行うことを可能にした。
- ダイヤモンドセルを用いた Nafion 117 膜内メタノール水溶液の実験結果より、S-FRSM を電解質膜内メタノール水溶液に応用できる可能性を示した。

参考文献

- [1] J. K. Platten *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 111(2007)11524-11530.
- [2] Z. J. Derlacki *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 89(1985)5318-5322.
- [3] D. T. Hallinan Jr. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 111(2007)13221-13230.

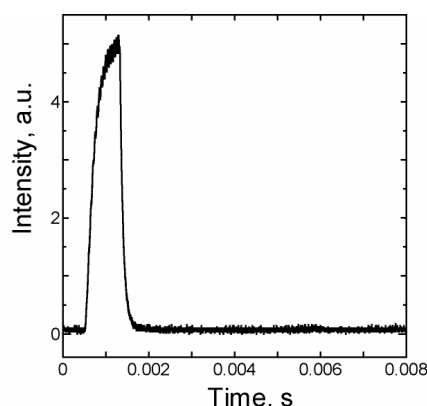


Fig. 4 Detected signal of dried Nafion 117.

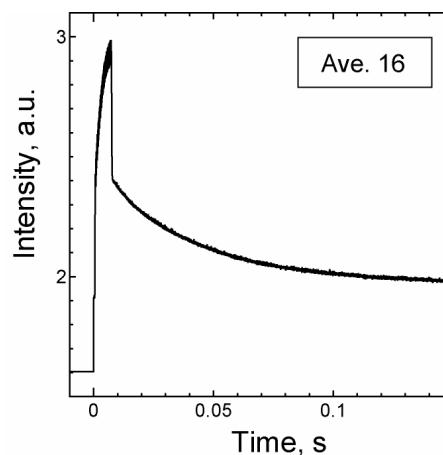


Fig. 5 Detected signal of methanol/water solution in Nafion 117.

Table 1 Measured result of methanol/water solution in Nafion 117.

| First Author | C [wt%] | D [$\times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$] |
|------------------------|-----------|--|
| D. T. Hallinan Jr. [3] | 13 | 2.80 ± 0.57 |
| Present study | 13 | 2.17 ± 0.74 |