



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体高分子形燃料電池内のマイクロ水輸送現象と高性能MPL構造に関する研究
Author(s)	青山, 祐介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12305号
Issue Date	2016-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12305
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73363
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Aoyama.pdf



博 士 論 文

固体高分子形燃料電池内のマイクロ水輸送現象
と高性能 MPL 構造に関する研究

*Study on Microscopic Water Transport Phenomena and Structure of
Micro-porous Layer for High Performance Operation in Polymer
Electrolyte Fuel Cell*

平成 28 年 3 月

北海道大学大学院工学院エネルギー環境システム専攻
エネルギー変換システム研究室

青山 祐介

目次

第1章 序論

1. 1	はじめに	
1. 2	本研究の背景	1
1. 2. 1	地球温暖化と燃料電池	1
1. 2. 2	固体高分子形燃料電池の構成と動作原理	5
1. 2. 3	ガス拡散層および MPL の概要	9
1. 2. 4	固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた課題	11
1. 3	先行研究の動向	13
1. 4	本研究の目的と各章の概要	16

第2章 実験装置と手法

2. 1	はじめに	19
2. 2	実験装置	19
2. 2. 1	小型燃料電池	19
2. 2. 2	評価用 MEA	20
2. 2. 3	評価装置	24
2. 3	発電性能試験	26
2. 3. 1	実験の流れ	26
2. 3. 2	コンディショニング	26
2. 3. 3	窒素パージ	28
2. 3. 4	発電性能試験	29
2. 4	凍結固定化法による液水分布観察手法	31
2. 4. 1	観察手法	31
2. 4. 2	氷分布による発電時液水分布の再現性検証	36

第3章 表面観察による PEFC 水輸送現象における MPL の影響解析

3. 1	はじめに	42
3. 2	二値化による液水分布の定量化	42
3. 3	実験結果と考察	45
3. 3. 1	発電性能試験	45
3. 3. 2	触媒層表面観察	48
3. 3. 3	発電性能に MPL が与える役割	56
3. 3. 4	氷点下起動時における触媒層表面の観察	59
3. 4	本章における結論	61

第4章 Cryo-SEM 断面観察による MPL 内水輸送現象の解明

4. 1	はじめに	64
4. 2	MPL を通過する生成水の相状態の特定	65
4. 2. 1	発電性能試験	65
4. 2. 2	MPL 断面観察	66
4. 2. 3	MPL 内水輸送現象の考察	69
4. 3	MPL/CL 界面の密着性が MPL 内水輸送に与える影響	72
4. 3. 1	発電性能試験	72
4. 3. 2	MPL/CL 界面の断面観察	76
4. 3. 3	セル温度による界面近傍液水分布の変化	80
4. 3. 4	界面液水分布とセル性能の関係	84
4. 4	本章における結論	85

第5章 高出力運転に適した MPL 構造の開発に向けた実験的検討

5. 1	はじめに	88
5. 2	発電性能試験	89
5. 3	Cryo-SEM による MPL 内断面観察	96
5. 4	触媒層内の酸素輸送が発電性能に与える影響	107
5. 4. 1	Heliox による切り分け	107
5. 4. 2	カソード供給圧力の変更による酸素輸送抵抗の分離	109

5. 5	親水性カーボンファイバーMPL の性能および液水分布特性	114
5. 5. 1	低温運転	114
5. 5. 2	低湿度運転	118
5. 6	高出力運転に適した MPL 構造	122
5. 7	本章における結論	124
第 6 章	結論	128
参考文献		136

第 1 章 序論

1. 1 はじめに

固体高分子形燃料電池を自動車用動力源として利用した場合、走行時に CO_2 や大気汚染物質を一切排出しないことから、温暖化をはじめとする地球環境問題の解決に寄与する可能性を秘めており、本格普及が望まれている。しかし、発電時に生成される水の管理には課題が残されており、特に MPL が水管理に担う役割については未解明な点が多く残されている。そこで、本研究では凍結固定化法と名付けた、微小領域における生成水輸送現象を直接観察する手法を確立し、MPL 内の水輸送機構を解明することを目指す。本章では、近年深刻化する地球環境問題に対する解決策の一つとして、固体高分子形燃料電池の有用性を述べるとともに、本研究に関連する諸研究をまとめることで本研究の背景と目的を明らかにする。

1. 2 本研究の背景

1. 2. 1 地球温暖化と燃料電池

深刻化する温暖化

18 世紀に発明された蒸気機関は、繊維業の工業化や蒸気機関車をはじめとする移動手段の革新を導き、我々人類の文明水準を飛躍的に向上させた。また、ワットによって改良された蒸気機関の普及は、木炭から石炭へのエネルギー源の転換を促し、第一次エネルギー革命を起こす一因となった。このエネルギー革命以後、技術の進歩とともに石炭から石油へとエネルギー源の転換が行われたが、今日に至るまで人類の発展は化石燃料によって支えられている。その一方で、化石燃料の大量消費は地球環境に様々な問題を引き起こしている。化石燃料は燃焼によって窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)、二酸化炭素(CO_2)などを発生させるが、

NO_x, SO_x は大気を汚染し、CO₂ は、温室効果ガスとして温暖化を引き起こす一因となる。特に、地球温暖化は地球規模の気候変動を招く可能性があることから、温暖化対策には世界各国の取り組みが不可欠であるが、温室効果ガスの削減は自国の経済的発展とも密接に関係するため、各国の足並みが揃わないのが現状である。しかしながら、経済協力開発機構(OECD)が 2015 年 10 月にまとめた報告書では、各国の温室効果ガスの削減目標がすべて達成されたとしても、2040 年ごろにはカンクン合意で定めた気温上昇 2℃ 以内(産業革命前の水準と比較)の目標を超えてしまうとの見方を示している⁽¹⁾。事態は非常に切迫しており、温室効果ガス排出削減に向けた一層強力な対策が不可欠である。

地球温暖化対策として現在、水素の利用が注目を集めている。水素をエネルギー源として捉えた場合、炭化水素以外にも風力などの再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギーから製造できる点や、利用時に温室効果ガスを排出しない、といった利点がある。また、再生可能エネルギーの大規模導入に伴う出力変動の吸収手段として、余剰電力を水素に変換して貯蔵することも可能であることから、水素を利用したエネルギーシステムを確立させることができれば、化石燃料に依存しない持続可能な社会システムの実現が可能となる。我が国では、2014 年 4 月に閣議決定されたエネルギー基本計画において、地球温暖化対策、エネルギー供給の安定性確保などの課題の解決に向け、水素を活用する「水素社会」の実現を目指すことが記されている⁽²⁾。

燃料電池の概要

将来の水素社会において、注目を集めている動力源が燃料電池である。燃料電池は、電気化学反応によって水素と酸素が持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。そのため、電気エネルギー以外には水と熱しか排出せず、非常にクリーンな発電が可能である。また、従来の化石燃料による発電方法では、電気エネルギーを取り出す際に化学エネルギーを直接変換することはできず、変換ロスが生じてしまうが、燃料電池では上記のように直接電気エネルギーを得ることができるため、理論効率は 80%を超える。燃料電池と同じ化学電池である一次電池や二次電池と比べると、化学反応によって電気を生み出す点は同様であるが、燃料電池は反応物質を補充し続ける限り連続的に発電することが可能である。

燃料電池自体の歴史は古くその起源は 19 世紀までさかのぼるが、本格的な研

究開発が始まったのは 20 世紀の中ごろと言われている⁽³⁾。第 2 次世界大戦後の宇宙開発の機運の高まりによって、電気エネルギーと水を同時に供給できるシステムは宇宙船の電源として魅力的であったことから、燃料電池は注目を集めることになる。1965 年には、アメリカのジェミニ 5 号に General Electric Company 製の固体高分子形燃料電池(Polymer electrolyte fuel cell, PEFC)が搭載され、燃料電池の実用化が実現した⁽³⁾。その後、アメリカや日本において表 1-1 に示す多様な種類の燃料電池の研究開発が始まった。

固体高分子形燃料電池の概要と実用化の状況

燃料電池は一般的に電解質の違いによって分類されており、PEFC はイオン交換膜を電解質とする燃料電池である。PEFC は他の燃料電池に比べると、作動温度が低く軽量小型であるため、自動車用電源や家庭用電源での利用が期待されている。また、改質を行う必要があるものの、純水素以外にも天然ガスやメタノール、石炭ガスなどの炭化水素を燃料として用いることが可能である。このように、PEFC は多様なエネルギー源からクリーンな電力を生み出すことができるため、

Table 1-1 Comparison of various kinds of fuel cells.

	Polymer Electrolyte Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Fuel	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen Carbon Monoxide	Hydrogen Carbon Monoxide
Electrolyte	Ion Exchange Membrane	KOH	Phosphoric Acid	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃
Operating temperature	20~120°C	50~200°C	190~220°C	600~700°C	1000°C
Power generation efficiency ⁽⁴⁾	33~44 %	70 %	39~46 %	44~66 %	44~72 %
Charge carrier	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Main use	Automobile, Micro CHP	Spaceship	Medium scale CHP	Medium or large scale CHP	CHP, Portable power supply

地球温暖化対策の切り札となり得る有望なデバイスである。

PEFC の実用化に関しては、2015 年 10 月現在、我が国では家庭用コジェネレーションシステム「エネファーム」やトヨタ自動車株式会社より燃料電池自動車「MIRAI」が販売されている。エネファームは、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が定めた家庭用コジェネレーションシステムの統一名称で、2015 年現在はパナソニック株式会社、株式会社長府製作所、株式会社ノーリツが製造している。メーカーによって仕様に若干の違いがあるが、都市ガスや LP ガス、灯油を水蒸気改質して水素を作りだし、空気中の酸素と反応させることで発電している。発電で生じた熱は給湯に利用している。出力は、発電出力 700 W 程度、熱出力 1000 W 程度のものが多く、大阪ガス株式会社の試算によれば、エネファームの導入で年間光熱費の 4 割程度を削減できるという⁽⁵⁾。また、都市ガスと水道が供給可能な状態であることが前提だが、2012 年以降に販売された一部機種では停電時でも発電できる機能を有しており、災害時の非常用電源としての役割も期待されている。エネファームは 2009 年の発売開始から 6 年が経過しており、エネファームパートナーズによると 2014 年の時点で累計販売台数は 10 万台に達しており、2015 年に累計販売台数は 15 万台に達すると見込まれている⁽⁶⁾。

MIRAI はトヨタ自動車株式会社が 2014 年 12 月に販売した燃料電池自動車(Fuel cell vehicle, FCV)で、日本では初の量産型 FCV である。動力源となるセルは 370 セルをスタック化しており、最高出力は 114 kW を発揮する⁽⁷⁾。70 MPa で水素を供給した場合、650km の走行が可能で、燃料の充填時間は 3 分程度で終了する。システムに加湿器は搭載しておらず、発電で生じた水を用いて自己加湿する内部循環方式を採用している。また、供給ガスの流路構造は、一般的なりブチャネル構造(図 1-1 左⁽⁸⁾)からトヨタ自動車が 3D ファインメッシュ構造と呼ぶ網目状の流路構造(図 1-1 右⁽⁸⁾)を採用することで排水性を向上させている。この他にも、ガス拡散性やプロトン伝導性の向上により体積出力密度は 3.1 kW/L に達し、同社が 2008 年に開発したスタックから 2.2 倍まで出力密度が向上している⁽⁸⁾。トヨタ自動車株式会社によると、2015 年 3 月末までの受注台数は 2500 台に達しており、2015 年では 700 台程度の年間生産計画を 2017 年には 3000 台まで増加させることを決定している⁽⁹⁾。このように、日本国内では PEFC を利用した機器の普及が少しずつではあるが進んでいる。

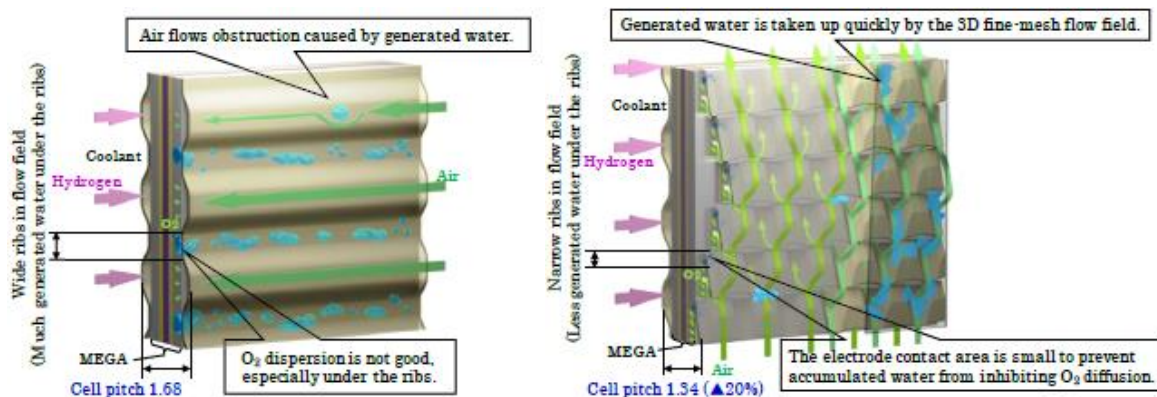


Figure 1-1 Structure of the 3D fine-mesh flow field ⁽⁸⁾.

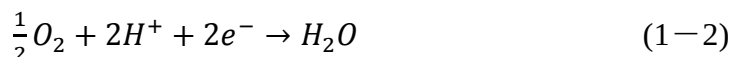
1. 2. 2 固体高分子形燃料電池の構成と動作原理

PEFC の動作原理

PEFC の作動原理を表した模式図を図 1-2 に示す．PEFC は，燃料(水素)と酸化剤(酸素)を燃料極(アノード)，酸素極(カソード)にそれぞれ供給し，それらを反応させることで発電する．アノードに供給された水素は，式(1-1)に示すようにアノード触媒層(Catalyst layer, CL)においてプロトンと電子に電離する．



水素イオンは高分子膜(Polymer electrolyte membrane, PEM)を通してカソードへと移動し，電子は外部回路を通してカソードに移動する．このとき，PEM は水分を含んでいないと良好に水素イオンを電導することができない．そのため，良好な発電性能を発揮するためには PEM を湿潤に保つことが必要である．カソードでは，アノードより移動してきた水素イオンと電子が，カソード流路より供給された酸素と CL 内で反応し水が生成される(式(1-2))．



PEFC ではこの両極の反応から電気エネルギーを得る．この化学エネルギーから電気エネルギーを取り出す反応を熱力学に基づいて考える．PEFC は化学反応におけるギブズの自由エネルギーの変化を，電気エネルギーに変換している．ギブズの自由エネルギー G [kJ/mol]は「圧力や体積の変化により生じる仕事を無視して，外部に対してできるエネルギー」と定義され，式(1-3)で表現される．

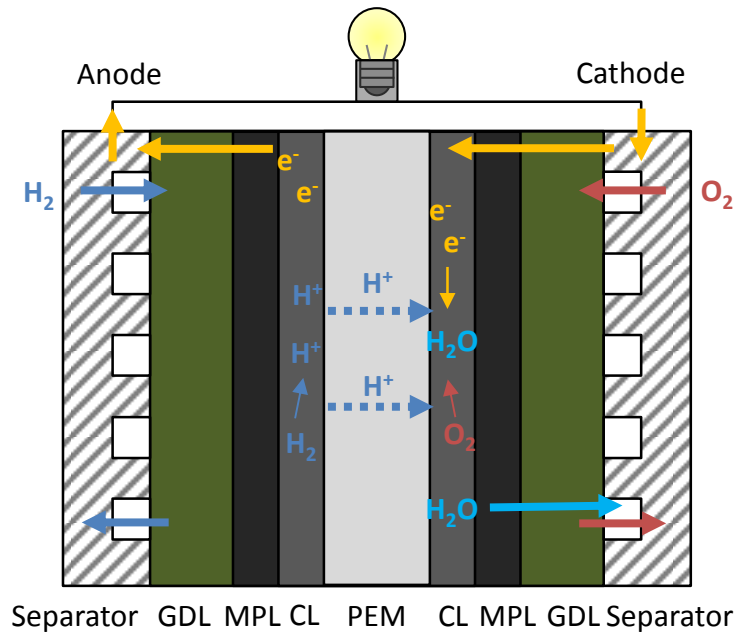


Figure 1-2 Principle of the PEFC power generation.

$$G \equiv H - TS \quad (1-3)$$

ここで、 H [kJ/mol]はエンタルピー、 S [kJ/molK]はエントロピーを表している。また、電池反応においては一般的に、反応に伴って移動する電子数を n (PEFC では 2)、燃料電池の起電力 E [V]とすると式(1-4)が成立する⁽¹⁰⁾。

$$\Delta G = -nFE \quad (1-4)$$

また、熱効率 η [-]は ΔH の発熱に対して ΔG の仕事になるので、式 1-3 を用いると式(1-5)で表される。

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1-5)$$

25 °C, 1 atm の標準状態において、 ΔG は-237 kJ/mol, ΔH は-286 kJ/mol (HHV)であることから、式(1-4), (1-5)を用いることで、PEFC の理論起電力は 1.23 V, 理論効率は 83 %と求めることができる。しかし、PEFC を実際に作動させると、様々な要因で生じる過電圧によって得られる電圧は理論起電力より低くなる。図 1-3 に一般的な $I - V$ 曲線の模式図を示し、過電圧による電圧降下について解説する。PEFC では、以下の 3 種類の過電圧が挙げられる⁽¹¹⁾。

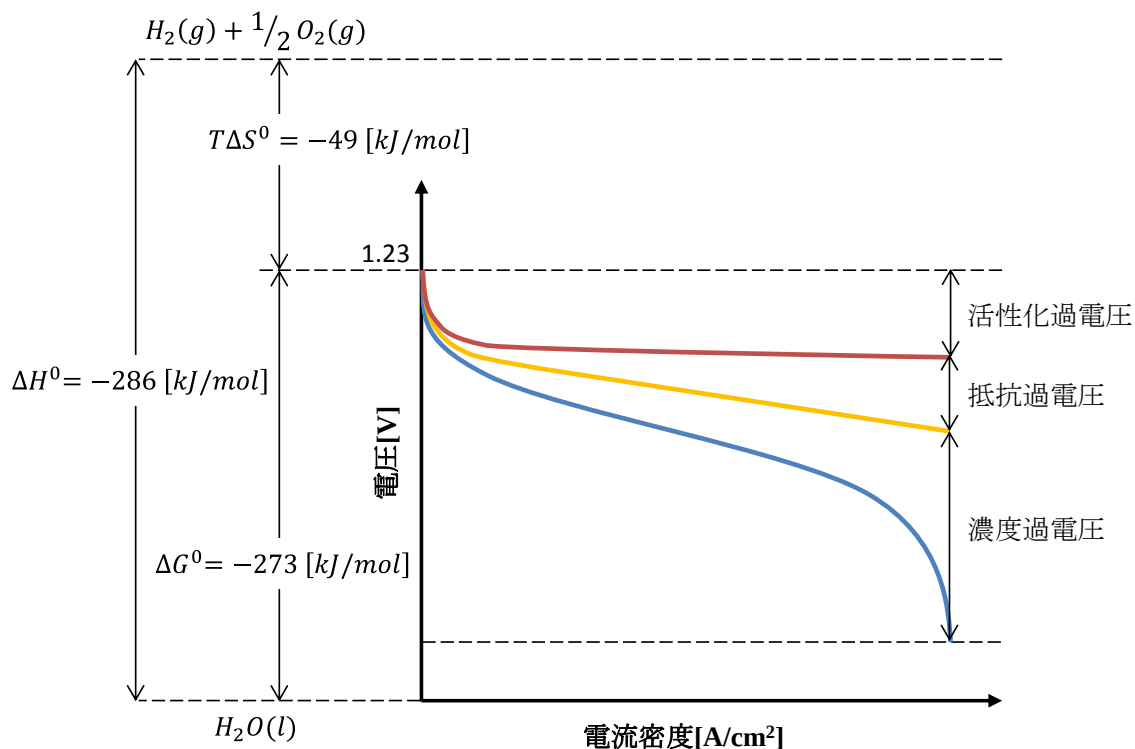


Figure 1-3 Polarization curve of the PEFC.

- ・活性化過電圧：電極表面での電気化学反応において、水素や酸素を励起状態にするために起電力の一部を用いることで生じる過電圧。
- ・抵抗過電圧：イオン交換膜のプロトン抵抗や電極など各種部品の電気抵抗に起因する。オームの法則に従うためオーム損とも呼ばれる。
- ・濃度過電圧：電極表面における電気化学反応において、反応物質である水素と酸素の不足により生じる過電圧。電極表面に十分に輸送されないことに起因する。生成水が適切に除去されないことで、反応物質が電極表面に十分に輸送されないことで生じる。

PEFC の構成

PEFC の基本構成は、図 1-4 に示すように固体高分子膜(Polymer electrolyte membrane, PEM)を中心とした積層構造となっている。PEM の両側には触媒層(Catalyst layer, CL)が塗布されており、PEM と CL を合わせたものを触媒層塗布膜(Catalyst coated membrane, CCM)と呼ぶ。PEM には、現在では主にパーフロロカーボンスルホン酸(PFSA)膜が用いられており、E. I. du Pont de Nemours and

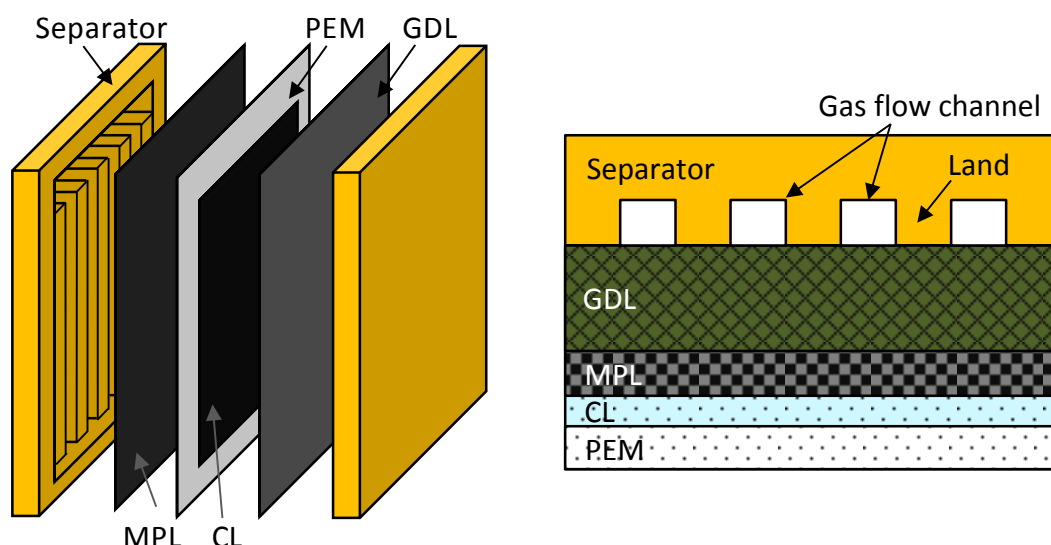


Figure 1-4 Configuration of the PEFC.

Company の Nafion が代表的であるが、旭硝子株式会社の Flemion など日本企業が開発した高分子膜も用いられている。PEM はアノードで電離したプロトン进行カソードへ移動させる役割を持つ。また、絶縁性を持つことで電子の通過を防ぐほか、反応ガスが混合して直接反応することを防ぐ役割も持つ。CL は、白金が担持されたカーボン粒子と高分子電解質の混合物で構成される多孔質層で、CL 内ではアグロメレート(高分子電解質に覆われたカーボンの凝集体)が分散して存在していると考えられている。CCM の外側には、ガス拡散層(Gas diffusion layer, GDL)が位置している。GDL の素材には、主にカーボンペーパーやカーボンクロスが用いられる。GDL は反応ガスを拡散させて、CL に均一に供給するための部材であり、CL と GDL の外側に位置するセパレータの電氣的結合も担っている。また、発電で生じた水を効率的に排水させる役割も持つ。CCM と接する GDL の片面には、微細多孔質層(Micro porous layer, MPL)が塗布されている。MPL の材料には、主にカーボンパウダーとポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene, PTFE)が用いられており、GDL よりも微細な多孔質層を構成する。MPL には、排水性能の向上、CCM の保護、接触抵抗の低減などの効果があることが報告されている。GDL および MPL の機能に関しては次節で説明する。CCM と GDL(MPL 含む)を一体化したものを、膜電極接合体(Membrane electrode assembly, MEA)と呼ぶ。MEA は一対のセパレータで挟まれており、セパレータには反応ガスを供給

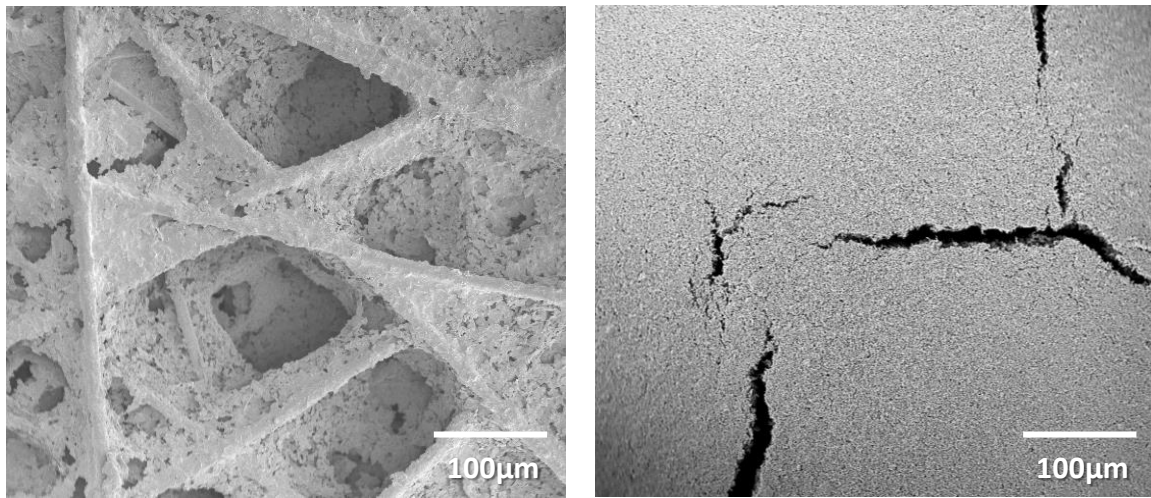
するためのチャンネルと集電を行うランドがある．PEM を中心とし，CL，GDL，セパレータまでの構成をセルと呼び，PEFC の最小構成単位である．前節で示したように，PEFC 単セルの理論起電力は 1.23 V と低いため，実際の使用時はセルを直列に積層して出力電圧を高めている．これをスタックと呼ぶ．

1. 2. 3 ガス拡散層および MPL の概要

ガス拡散層(Gas diffusion layer, GDL)は, CL とセパレータの電氣的結合とセル内物質移動において重要な役割を担う多孔質層である．一般的な PEFC 用の GDL には炭素繊維が基材として用いられ，これに排水性の向上を目的として PTFE 等の撥水性の樹脂を含浸させる場合が多い．GDL は水素や酸素などの反応ガスを CL へ均一に供給するほか，特に反応で生成された水の排出を促進させる．カソード CL で生成された水は電流密度に比例して増加することから，高電流密度域ではより多くの生成水がセル内に存在する．過剰に生成水がセル内に滞留すると反応ガスの反応面への供給が阻害されるため，高電流密度域では反応が困難になるが，GDL を有することで，繊維構造の多孔質層が供給ガスを反応面全体に拡散させることが可能となる．

MPL(Micro porous layer)は GDL の片側に塗布されている多孔質層で，最近の傾向として，多くの GDL には MPL が塗布されている．MPL は，特に高電流密度運転時に効果を発揮する．上述のように，発電が活発な高電流密度運転時には多量の水が生成されるが，MPL を用いることでセルの排水性能が向上し，高電流密度域においても長時間の発電が可能となることが知られている．しかし，MPL の導入による性能向上メカニズムは完全には明らかになっていない．

電子顕微鏡(SEM)で取得した一般的な GDL および MPL の表面画像として, SGL Technologies GmbH(SGL)製の SIGRACET®GDL 24BC の観察画像を図 1-5 に示す．また，表 1-2 に PEFC 用の多孔質層の基本的な仕様をまとめる⁽¹²⁾．SGL24BC の GDL 厚さは約 250 μm で，5 wt%の PTFE が含浸されている．図 1-5 (a)より，炭素繊維が積み重なって構成される GDL の積層構造が観察できる．また，PTFE が各繊維を包み込むように分布しており，PTFE は GDL に撥水性を付与するだけではなく，GDL の積層構造を補強する効果があることが確認できる．GDL の空孔



(a) GDL surface

(b) MPL surface

Figure 1-5 SEM images of the GDL and MPL surfaces.

Table 1-2 Structural parameters for the porous layers in the PEFC⁽¹²⁾.

	CL	MPL	GDL
Porosity	20~30 %	~50%	70~90%
Mean Pore Radius	~0.05μm	~0.5μm	~10μm
Thickness	10~50μm	10~100μm	200~400μm

は、大きなもので空孔径が 100 μm を超える空孔も図から観察できる。また、厚さ方向にも複数の空孔が存在していることが容易に観察できることから、GDL は高い空隙率を有していることがわかる。一方で、MPL 表面は GDL 表面に比較すると表面の凹凸が少ない平滑な表面を形成している(図 1-5(b)). GDL 表面とは異なり MPL の空孔を図から観察することは難しく、GDL に比べ非常に小さな空孔で MPL が構成されていることが確認できる。また、MPL 表面には複数のクラックが存在していることが確認できる。Hizir ら⁽¹³⁾によると、クラックは、幅 60 μm 程度のクラックから 100 μm オーダーの巨大なクラックまで、MPL 表面の 3.4 % 程度に不規則に分布すると言われている。クラックの深さは、最大で MPL 厚さと同等の深さとなることが報告されている。図 1-5(b)で確認できるクラックも 100 μm 以上の幅で存在しており、Hizir らの観察結果と同様の傾向を示している。

1. 2. 4 固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた課題

本節では、FCV を例に PEFC の本格普及に向けた課題を解説する。PEFC の普及には機器側と電池を取り巻く環境側それぞれに課題が残されている。機器側の課題としては、コスト低減、システムの小型化、耐久性向上などが挙げられるが、コストの低減は特に重要な課題である。前述の MIRAI の場合、車両価格は 723 万円と同クラスの自動車に比べ高額で、クリーンエネルギー自動車等導入促進対策費補助金や各種優遇税制による援助を踏まえても同クラス他車種と競合できる価格ではない。これはセルに用いている白金触媒が大きな要因となっている。2008 年の国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の報告によれば、FCV1 台に必要な白金量は 80 kW の小型車クラスで 32 g, 150 kW の中型車クラスで 60 g, 250 kW の大型車クラスで 150g 必要であると言われている⁽¹⁴⁾。2015 年の白金価格は 1 g 当たり 4000 円から 5000 円程度で推移している⁽¹⁵⁾ことから、中型車クラスでは白金だけで 30 万円弱のコストが発生する。MIRAI では、技術の進歩により白金使用量は従来の 1/3 に低減している⁽⁸⁾ものの、普及価格には程遠く価格低減のため更なる技術革新が必要である。燃料電池を取り巻く環境に残された課題としては、インフラ整備が残されている。トヨタ自動車株式会社の調べによると、2015 年 9 月現在で全国に開所予定の商用水素ステーションの数は 81 か所で⁽¹⁶⁾、全国に 5 万件近くあるガソリンスタンドと比べると圧倒的に少ない。また、大部分の水素ステーションが三大都市圏に集中するため、水素ステーションが存在しない地域も多く FCV 普及の妨げとなっている。経済産業省が 2014 年にとりまとめた「水素・燃料電池戦略ロードマップ」では、水素ステーションの整備進展が FCV の普及のみならず純水素利用型定置用燃料電池の普及を促進させると見込まれており⁽¹⁷⁾、全国各地での水素ステーションの迅速な整備が望まれる。

このように、PEFC の普及には依然として数多くの課題が残されているが、本研究では特に PEFC の水分管理能力の向上による高出力化を目指して、MPL に焦点を当てて研究を行った。図 1-6 は FCV におけるスタックコストの現状の内訳見込みと将来の見込みを示している⁽¹⁸⁾。図では、触媒がスタックに占めるコストの割合は現状では 5 割を超えているが、将来的には 3 割弱まで低下している。こ

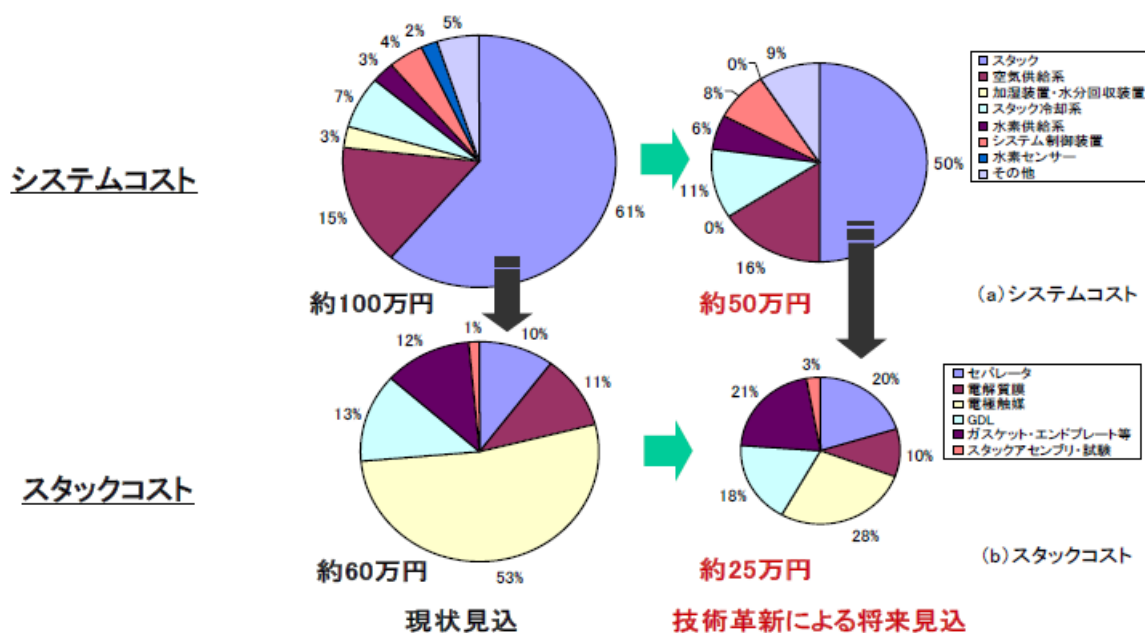


Figure 1-6 Cost breakdown of the PEFC system and stack ⁽¹⁸⁾.

れは、白金を用いる触媒が高コストであるため、重点的に触媒コスト低減のための技術開発が進められ、スタックに占めるコストの割合が将来大きく減少するものと予想される。一方で、触媒コストの低減に伴い、拡散層やガスケット等については相対的にスタックに占めるコストの割合が上昇していることから、更なるスタックコスト低減のためにはこれら部材のコスト低減に注力する必要があると言える。特に MPL は、セル内の水分管理に多大な影響を与える一方で、MPL が水分管理能力をどのように向上させるかは未だ明らかになっていない。フラッディング抑制をはじめとする水分管理能力の向上により単セルあたりの発電能力が向上すれば、スタックを構成するセル数を削減させることが可能となり、スタックコストの低減に貢献できるため、MPL の水輸送機構解明と水分管理能力の向上はコスト低減の観点からも有効である。本研究を含む様々な研究の積み重ねが PEFC の本格普及を後押しし、ひいては将来の水素社会の実現と地球温暖化の抑制に繋がると考えられる。

1. 3 先行研究の動向

本節では、セル内水輸送現象における MPL の寄与を調べた先行研究を下記の 4 つの観点に分けて紹介する。また、先行研究の分析から MPL と水輸送の研究においてどのような知見が必要とされているか整理する。

MPL が水輸送に与える影響

セル内の水輸送能力向上に MPL が寄与することを示唆した研究は、1990 年代後半から発表されている⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。1995 年に Wilson らが発表した文献は MPL 研究の草創期にあたる文献で、空孔径の異なるカーボン多孔質層(MPL とは呼称されていない)を用いて発電性能を比較している⁽¹⁹⁾。Wilson らによると、湿潤条件では、CL と接する多孔質層の空孔径が大きくなるにつれ発電性能が低下することが報告されており、空孔径が大きくなることで、多孔質層と CL の界面に存在する液滴が成長し、酸素の供給を阻害すると示唆している。また、湿潤条件で運転する際はカソードに微細な多孔質層の付与が必要であると論じている。1998 年に Passalacqua らが発表した文献も MPL 開発における初期の研究で、GDL と CL の間に疎水処理を施したカーボン層を挿入することで、特に高電流密度域における発電性能が向上することを示している⁽²¹⁾。この文献でも MPL という呼称は用いられていないが、カーボン層はカーボンプラック (Vulcan XC-72) に 40 wt% の PTFE 処理を施して作製されており、現在の疎水性 MPL とほぼ同一の構成である。Passalacqua らはまた、カーボン層を挟むことでカソード側の生成水を減らして発電性能を向上させることを推察している⁽²¹⁾。その後、様々な文献によって、MPL の塗布による水分管理能力の向上とその要因が実験、シミュレーション双方の観点から論じられており、複数の文献が MPL は生成水を反応面から除去することで排水性能を高め、水分管理能力を向上させると示唆している⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾。Weber らと Pasaogullari らは、MPL がカソード側からアノード側への水の流れを増加させることで、カソード側 GDL を通過する液水量を低減させると論じている^{(23), (24)}。Gostick らと Lu らは、MPL のクラックが排水経路となり GDL 内の液水飽和度を減少させると主張している^{(25), (26)}。Owejan らは MPL 内の水輸送現象を複数の種類の MPL を用いた性能比較により調べ、MPL は GDL 内の液水が CL 表面に液膜を形成することを防ぐと示唆している⁽²⁷⁾。また、カソード拡散層内の飽和蒸気圧

勾配によって規定される MPL 内を通過する蒸気の輸送能力を調べ、通常の運転条件においては高電流密度域であっても水蒸気フラックスが生成水を十分に除去できることを示唆している。

MPL/CL 界面の密着性が発電性能に与える影響

MPL の役割に関する研究が進展するにつれ、カソード側 MPL と CL 間の界面と間隙がセル性能および水分管理能力の向上に関係しているとして複数の文献で報告されるようになった^{(13), (28)-(31)}。Hizir らや Kalidindi らはカソード MPL/CL 界面に存在する間隙が液水の滞留場所となることで、CL 表面への酸素供給を阻害すると主張している^{(13), (28)}。Hizir らは光学粗さ計と SEM を用いて MPL および CL の表面形状を計測しており、両者の粗さが界面の間隙を形成していると報告している⁽¹³⁾。Kalidindi らはシミュレーションにより、界面に存在する間隙は液水の滞留を引き起こすことで、界面に間隙がない場合に比べ著しく限界電流密度を低下させると示唆している⁽²⁸⁾。Zenyuk らは、クラックによる不均一な界面の接触は液水滞留を増加させると示唆している⁽²⁹⁾。また、Zenyuk らは実験とシミュレーションにより、MPL の表面形状（クラック幅、密度および表面粗さ）が発電性能に与える影響を検討しており、界面の液水を効果的に除去することで発電性能が向上すると示唆している⁽³⁰⁾。Bajpai ら、Swamy らはシミュレーションにより界面の接触抵抗や熱、物質輸送損失を調べており^{(31), (32)}、Bajpai らは、界面に間隙はオーム損による電圧降下を引き起こし、間隙が液水で満たされると過電圧の増大による電圧降下を引き起こすことを示唆している⁽³¹⁾。Swamy らは、リブチャネル構造では面圧の差異によりチャネル下の接触抵抗がリブ下の接触抵抗より高くなることを報告している⁽³²⁾。しかし、上記の研究の多くはシミュレーションによるもので、界面の間隙と水分管理能力の関係を、発電性能比較や界面近傍の水分挙動可視化などによる実験的に検証した研究は少なく、更なる実験的検証が必要である。

MPL の濡れ性が発電性能に与える影響

界面とセル性能の関係が注目を集める一方で、従来は疎水性であった MPL に親水性材料を用いることで高湿度、低湿度どちらの条件でもセル性能の向上を実現したという報告がいくつかの研究グループよりなされている⁽³³⁾⁻⁽⁴¹⁾。MPL の親水化方法は研究グループによって異なるが、どのグループも親水性 MPL を用い

ると従来の疎水性 MPL を用いたセルより性能が向上すると報告している。Tanuma らはアイオノマーによって親水処理したカーボンファイバーを用いて親水性 MPL を作製し、幅広い湿度条件において親水性 MPL は疎水性 MPL を用いるよりも高い発電性能を発揮すると報告している⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。Wang らは接触角の異なる 2 種類の炭素粒子を用いて接触角の異なる MPL を複数作製し、MPL の濡れ性とセル性能の関係を調べている⁽³⁶⁾。Schweiss らは、アセチレンブラックと PTFE で構成される疎水性 MPL に親水性のアルモシリケート繊維を混入することで MPL を親水化し、親水性 MPL が湿度条件に関わらずセル性能の向上に寄与することを報告している⁽³⁷⁾。Hirakata らは MPL と GDL の間に親水性多孔質層を配置してセル性能を取得し、高湿度運転条件において親水性多孔質層が水を吸収することで CL から GDL への水輸送を促進してセル性能を向上させると報告している⁽³⁸⁾。Kitahara らも早くから多層親水性 MPL を開発しており、親水性 MPL を有するセルは高加湿、低加湿条件ともに発電性能が向上することを示唆している⁽³⁹⁾⁻⁽⁴¹⁾。これらの研究のほとんどが発電性能試験によるセル性能の比較で親水性 MPL の優位性を主張している一方で、MPL の親水化による発電性能向上の要因は明らかになっておらず、更なる検証が求められている。

セル内水輸送現象の可視化に関する研究

界面の間隙や MPL の濡れ性が水輸送に与える影響を詳細に議論するためには、MPL 近傍における水輸送現象の可視化が重要になる。セル内の生成水排出挙動の可視化には、透明な可視化セルと CCD カメラなどを用いた光学的手法⁽⁴²⁾⁻⁽⁴⁵⁾や X 線や中性子を利用した放射線計測⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁵³⁾が一般的である。光学的手法は、主にチャンネル内における水平面方向の排水挙動を観察した研究が多く、Yang らは、透明セルを用いた In-situ 観察により GDL からチャンネル内に液滴が排出される様子や、チャンネル内に排出された液滴が液膜に成長する様子を観察している⁽⁴²⁾。Nishida らは、感水試験紙をセル内に挿入することで水平面方向の水分布を観察している⁽⁴⁵⁾。放射線計測は、MEA 水平方向に加えて厚さ方向の液水分布も可視化することが可能であり、Sasabe らや Deevanhxay らによる東京工業大学のグループは、軟 X 線ラジオグラフィを用いることで MPL 近傍における生成水排出の In-situ 観察に成功している⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁴⁸⁾。Sasabe らによると、MPL を有することで GDL 内の液水滞留が抑制されることを厚さ方向の液水分布観察より示唆しており⁽⁴⁷⁾、

Deevanhxay らは液水が主に MPL のクラック通って GDL 内に輸送されることを観察結果から示唆している⁽⁴⁸⁾。Lee らはシンクロトロン X 線ラジオグラフィを用いることでセル内液水分布を可視化し、MPL を有することで MPL/CL 界面における液水滞留を抑制することを示唆している⁽⁵⁰⁾。一方で、Hartnig はシンクロトロン X 線ラジオグラフィによって高電流密度域においても MPL 内にはほとんど液水が存在しないと推計しており、生成水は MPL 内を蒸気として拡散し GDL 内の親水部分で凝縮すると考察している⁽⁵¹⁾。Hatzell らも中性子ラジオグラフィによる拡散層内の In-situ 観察の結果と MPL が有する強い疎水性の性質に基づき、生成水は MPL 内を蒸気として通過し凝縮すると考察している⁽⁵²⁾。しかし、光学的手法や放射線計測には観察機器の空間分解能や可視化セルの熱特性に課題があり、MPL 内のマイクロナノ水輸送現象を詳細に観察することは難しく、依然として MPL 近傍の水輸送機構は完全には解明されていない。

1. 4 本研究の目的と各章の概要

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、自動車用動力源や定置用電源として利用した場合、発電時に CO₂ を一切排出しないことから、地球温暖化問題の解決に有用なデバイスとして本格的な普及が望まれている。しかし、本格普及のためには、コストの削減や単セルあたりの発電能力の更なる向上が必要である。そのための一つの方策として、セル内の水分管理能力の向上が挙げられる。発電時に副産物として生成される水は、高分子膜(PEM)のプロトン伝導性を維持するためにある程度電池内に留める必要があるが、過剰な水の滞留は供給ガスの反応面への輸送を阻害して性能低下を招く(フラッディング)ため、発電性能の向上にはセル内に保持する生成水を適切に管理することが求められる。

PEFC の構成部材である微細多孔質層(MPL)は、カソード触媒層(CL)内で生成された水の反応面からの排出を促進して水分管理能力を向上させると言われている。しかし、MPL がサブミクロンスケールの微細構造であるため、水輸送を促進する要因の特定は困難を極めている。水分管理能力の向上は、単セルあたりの発電能力の向上と、セル数の低減によるスタックコストの削減を可能にするため、MPL の水輸送機構の解明は、PEFC 本格普及に向けた喫緊の課題である。

この課題に対し、本論文では凍結固定化法と名付けた微小領域における生成水分分布を直接観察する手法を確立して MPL 近傍の水分挙動を観察し、MPL の水輸送機構解明を目指した。また、水輸送機構の解明を通して得られた知見を基に、高出力運転に適した MPL 構造を検討した。

第 1 章では、近年深刻化する地球環境問題に対する解決策の一つとして、PEFC の有用性を述べるとともに、本研究を通して得られた結果の概要を述べた。また、PEFC をはじめとする燃料電池の概要、PEFC が本格普及するための課題、本研究に関連する諸研究などをまとめることで本研究の位置づけを明らかにした。

第 2 章では、実験で用いた実験装置および実験手順について述べた。本実験に用いた小型燃料電池、膜電極接合体(MEA)、各種実験装置のほか、実験条件や手順について記載した。また、凍結固定化法の観察装置、手順について詳述したほか、凍結固定化法で得られる氷分布が発電時の液水分布が推察可能か検討した。

第 3 章では、光学顕微鏡による CL 表面の液水分布観察によって、CL 表面における液水滞留に MPL が与える影響を解析した。MPL の有無による発電性能を比較したところ、MPL を有するガス拡散層(GDL)はフラッディングを抑制する傾向があり、MPL を持たない場合に比べ、高電流密度域まで安定的に発電できることが示された。また、表面観察より、MPL 有りの GDL では、チャンネル下 CL 表面に液水が滞留し、MPL を持たない GDL では CL 表面全体に液水が滞留していたことから、液水が MPL や GDL と CL 表面の凹凸により形成される間隙に滞留することが示された。MPL よりも表面が粗い GDL では、界面に多数の大きな間隙が生じるため液水が滞留しやすく、フラッディングを誘引したと考えられる。凹凸の少ない緻密な細孔構造を有する MPL は、界面の間隙を低減して MPL と CL の密着を高めることで CL 表面における液水滞留を抑制し、高電流密度域まで酸素を十分に供給できたと考えられる。

第 4 章では、Cryo-SEM を用いた MEA 内断面観察により、MPL 内部の水輸送現象を解析した。MPL 内断面観察より、一般的なセルの運転条件では MPL 内に液水は存在せず、生成水は蒸気として MPL 内を通過することが示された。また、セル内水輸送における MPL/CL 界面の寄与についても検討し、界面密着性を向上させたガス拡散電極(GDE)法 MEA は一般的な転写法 MEA に比べ、濃度過電圧の増加を抑制して性能を向上させることが明らかになった。断面観察の結果、転写

法 MEA のチャンネル下界面には液水が滞留しており、3 章で観察した CL 表面の液水分布と一致することが確認できた。一方で、GDE 法 MEA では界面に液水が滞留しないことが判明した。MPL と CL を圧着する転写法では、両者の表面の粗さにより界面に間隙が生じやすく、面圧のかからないチャンネル下では間隙における液水滞留を誘発したと考察される。GDE 法は間隙の存在しない界面を作製するため、面圧の高低によらず界面の液水滞留の抑制が可能となり、濃度過電圧の増大を抑制できると考えられる。

第 5 章では、本研究の最終目標である高出力運転に適した MPL を、これまで得た知見を基に実験的に検討した。I-V 測定と酸素ゲインによる発電性能試験より、高出力運転に適した MPL 構造の一つと考えられる親水性カーボンファイバー(CF)MPL は、高電流密度域における濃度過電圧の増大を抑制することでセル性能向上に寄与することが示された。濡れ性、空孔径、厚さを変えた MPL を用いて発電性能を比較した結果、親水性 CFMPL による濃度過電圧の増大抑制は、上記の三要素を適切に設計することで実現し、どれか一つでも欠けると発電性能が向上しないことが示された。Cryo-SEM 断面観察と酸素ゲインの比較より、親水性 CFMPL は CL からの液水輸送を促進し、輸送した液水を MPL 内で蒸発させる機能を有することが示唆された。また、親水性 CFMPL は生成水が滞留しやすい低温条件や MEA 内が乾燥しやすい低加湿条件においても高い発電性能を示した。以上の結果を踏まえると、高湿度条件下の場合、高出力運転を可能にする MPL 構造には MPL/CL 界面、MPL 内、CL 内の MPL 近傍で生じるフラッディングを抑制する機能が求められると考えられる。MPL/CL 界面における液水滞留を抑制するためには、界面の間隙を減少させる構造が有効であると考えられる。また、セル内の酸素輸送においては、MPL 内における酸素拡散以外にも CL 内における拡散が濃度過電圧の抑制に影響を与えると考えられるため、MPL の空孔径拡大と親水化による毛管圧の低減など、CL 内の液水排出を促進させる MPL 構造が求められる。

第 6 章では結論として、本研究を通して得られた結果および考察をまとめた。

第2章 実験装置および手法

2.1 はじめに

本章では、本研究で用いた各種実験装置と発電性能試験の手順を紹介する。また、観察手法である凍結固定化法の説明に加えて、凍氷分布の昇華実験や冷却手法を変えた氷分布の比較などから、凍結固定化法で得られる氷分布が定常運転中のセル内液水分布を示しているか、その妥当性についても検証する。

2.2 実験装置

2.2.1 小型燃料電池

本研究では、図 2-1 に示す小型のセルを使用した。凍結固定化法による液水分布観察では、発電性能測定後にセルを急速に冷却して内部の水を凍結させ、恒温槽内で素早くセルを解体する必要があるため、熱容量の小さな小型のセルを用いた。図 2-2 に本セルの構造を示す。本研究で用いるセルは図が示すように MEA、セパレータ、端板の積層構造となっている。CCM と接触する GDL 片面には MPL が塗布されており、CCM を中心として、アノードとカソードは対称な構造である。CCM の有効反応面積は 1.8 cm^2 ($0.9 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$) である。一般的なセルとは異なり、本セルのセパレータと集電板は一体構造となっており、金メッキを施された銅合金が部材に使用されている(図 2-3)。ガス流路の構造は、チャンネル 5 本、ランド 4 本の並行ストレート流路構造で、各寸法は流路幅 1.0 mm、流路深さ 0.5 mm、流路長さ 11.5 mm、リブ幅 1.0 mm である。セルの締結には M-3 の六角穴付き押さえボルトを 6 本使用しており、アノード側端板にねじを切り、カソード側端板から固定する。ボルトの締め付けトルクを調節することで、セルの面圧を調節することができる。セル温度の調節は、恒温槽の温度変化を利用して行っている。

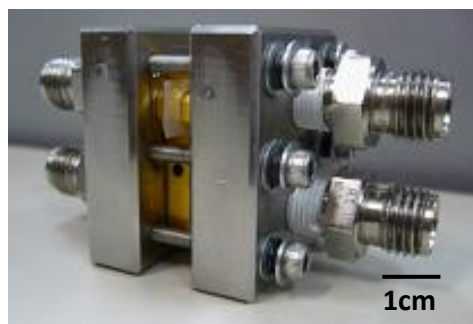


Figure 2-1 Photo of the small cell.

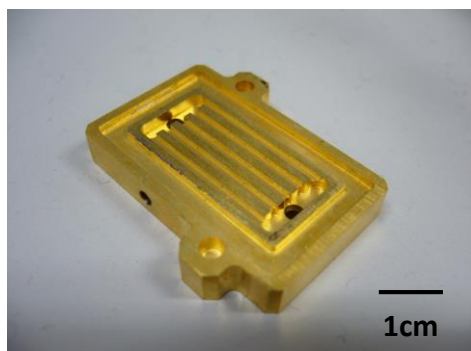


Figure 2-3 Bipolar plate with channels.

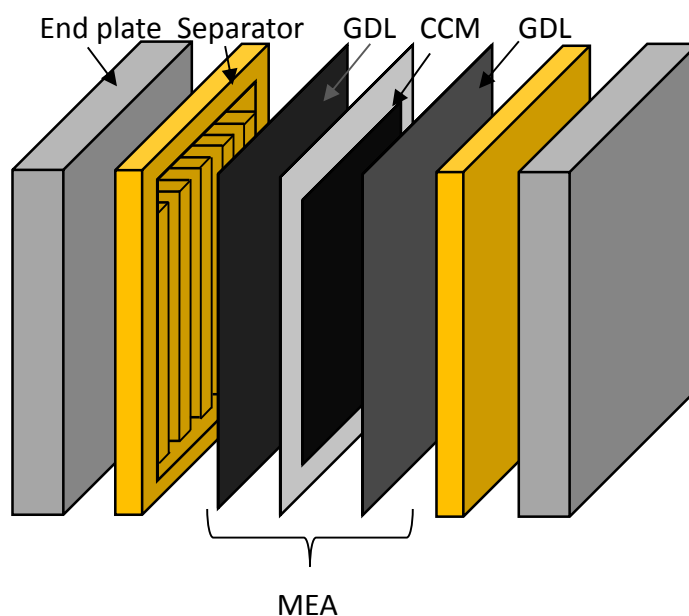


Figure 2-2 Structure of the small cell.

2. 2. 2 評価用 MEA

実験で用いた評価用 MEA の構造を説明する．本研究では，実験に応じて 9 種類の MEA を用いた．これらの MEA は日本ゴア株式会社と旭硝子株式会社によって作製されており，それぞれの特徴を以下で説明する．

CL 表面観察用 MEA

第 3 章の CL 表面の観察には，日本ゴア株式会社製の MEA を使用した．CCM には，同社製の PRIMEA®5570(白金担持量 0.4 mg/cm^2)を用いており，GDL は SGL Technologies GmbH 製の SIGRACET®GDL 25BA または 25BC を用いた．SGL25BA は，疎水処理された厚さ $190 \text{ }\mu\text{m}$ のカーボンペーパーGDL で，MPL を有していない．SGL25BC は，SGL25BA の片側に疎水性 MPL を塗布したもので，厚さは $235 \text{ }\mu\text{m}$ である．第 3 章では，一定電流密度運転後の CL 表面を光学顕微鏡で直接観察するため，これらの GDL は，ホットプレスなどの一体化処理は施さずに CCM と締結している．

断面観察用転写法 MEA

第 4 章で実施した MPL 近傍断面観察には、旭硝子株式会社製と日本ゴア株式会社製の 2 種類の断面観察用転写法(Decal transfer method)MEA を用いた。旭硝子株式会社製の転写法 MEA は、MPL/CL 界面の密着性がセル性能および生成水分布に与える影響を明らかにするために使用した。転写法は、MEA 作製において一般的に使用される製法である。図 2-4 に転写法による MEA の作製手順を示す⁽³⁵⁾。転写法では、まず白金担持カーボン、アイオノマー、水、エタノールを混合して触媒インクを作る。白金担持カーボンの組成はアノードとカソードで異なり、アノードは Pt20%/C で白金量は 0.05 mg/cm^2 、カソードは Pt56%-Co/C で白金量は 0.3 mg/cm^2 である。IC 比は共に 0.8 で変わらない。このインクを、バーコーターを用いて Ethylene tetrafluoroethylene(ETFE)フィルムに塗布(Wire-rod coating)して CL を形成する。この CL と PEM(Flemion：膜厚 $25 \mu\text{m}$)をホットプレス(160°C , 3 MPa, 2 分間)によって一体化して CCM を作製する。GDL のうち、アノード側 GDL は Freudenberg-NOK 社の MPL 付き GDL(X0086 IX92 CX320)を、カソード側は同社の MPL 付き GDL(H2315 T10X6 CX96)を用いている。CCM とアノード、カソード GDL を、ホットプレス(160°C , 3 MPa, 2 分間)で一体化して MEA を作製している。転写法による MEA 作製のメリットには、凹凸の少ない基材に触媒インクを塗布して CL を形成するため、均一な CL を形成できることが挙げられる。一方で、ホットプレスによって MEA を作製するため、CL が割れやすくクラックが多くなるデメリットもある。

日本ゴア株式会社製の MEA は、MPL を通過する生成水の相状態を特定するた

Decal transfer method

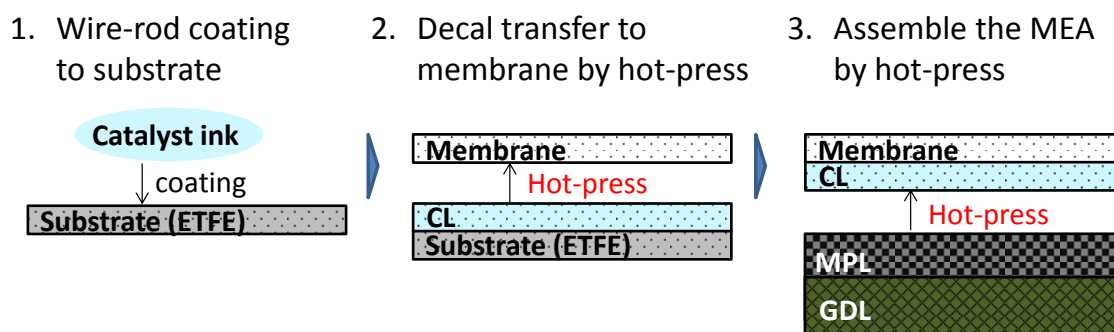


Figure 2-4 Procedure of the decal transfer method ⁽³⁵⁾.

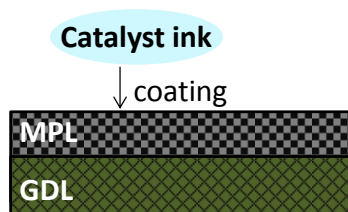
めに使用した。CCM には、表面観察用 MEA と同様の PRIMEA®5570(白金担持量 0.4 mg/cm^2)を用いており、GDL は同社製の CNW20B(厚さ $233 \text{ }\mu\text{m}$, MPL 有)を両極に用いている。詳細は不明であるが、転写法と類似の方法で CCM と GDL は一体化されていると考えられる。

断面観察用 GDE 法 MEA

断面観察用 Gas diffusion electrode(GDE)法 MEA は、第 4 章および第 5 章で実施した MPL 近傍の断面観察に用いた。GDE とは GDL の片面に CL を設けた電極で、この GDE を用いる MEA が GDE 法 MEA である。図 2-5 に GDE 法による MEA の作製手順を示す⁽³⁵⁾。本論文で用いた GDE 法 MEA は、後述する表 2-1 に示した 5 種類の MPL をカソード側に用いているが、MEA の作製方法はほぼ同一である。まず、MPL が塗布された GDL に、前項の転写法 MEA で述べたものと同様のカソード触媒インクをバーコーターによって直接 MPL 表面に塗布し、カソード CL を作製する。この CL, MPL, GDL が一体となった多層多孔質層が GDE である。カソード GDE と、アノード側 CL 付きの PEM, アノード側 MPL 付き GDL(X0086 IX92 CX320)をホットプレス($160 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 MPa , 2 分間)によって一体化して MEA を作製する。本論文の GDE 法 MEA は、アノードの作製には一般的な転写法を用いており、カソード側のみ GDE 法で作製した。GDE 法によって作製された MEA のメリットとしては、カソード CL が割れにくいことと、MPL 表面に CL を直接塗布しているためにカソード MPL/CL 界面の間隙が転写法 MEA と比べて小さくできる点が挙げられる。一方で、MPL 表面に触媒インクを直接塗布するため、触媒インク中のアイオノマーが MPL 内に浸透してしまい、基材浸透

Gas diffusion electrode (GDE) method

1. Wire-rod coating to MPL



2. Hot-pressing to membrane

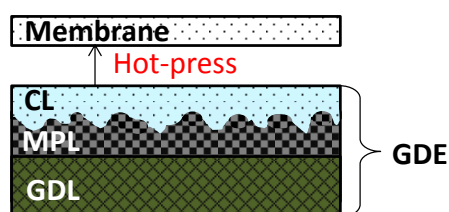


Figure 2-5 Procedure of the GDE method ⁽³⁵⁾.

Table 2-1 Composition of the MPL produced by Asahi Glass Co., Ltd..

	Hydrophobic CB	Hydrophilic CB	Hydrophobic CF	Hydrophilic CF	Hydrophilic thin CF
Wettability	Hydrophobic	Hydrophilic	Hydrophobic	Hydrophilic	←
Material	Carbon black, PTFE	Carbon black, ionomer	Carbon fiber, PTFE	Carbon fiber, ionomer	←
Amount of solid in MPL slurry	1.0 mg/cm ²	←	3.0 mg/cm ²	←	1.0 mg/cm ²
MPL thickness	15 μm	←	40 μm	←	15 μm
Mean pore diameter	–	0.068 μm ⁽⁵⁴⁾	–	0.208 μm ⁽⁵⁴⁾	←

のコントロールが難しくなる課題もある。

第5章では、MPLの濡れ性や構造が、発電性能や生成水分分布に与える影響を調べるために、表2-1に示すように炭素材料、濡れ性、厚さの異なる5種類のMPLをカソード側MPLに用いている。これらのMPLは、炭素材料、PTFE(疎水性MPLの場合)、アイオノマー、水、エタノールを混合したインクをバーコーターでGDL(H2315)に塗布し、インクを塗布したGDLを疎水性MPLの場合は350℃、親水性MPLの場合は80℃で熱処理して作製する。炭素材料には、Cabot Corporation製のカーボンブラック(Vulcan®XC72R)もしくは昭和電工株式会社製のカーボンファイバー(VGCF-H)を用いている。詳細は第5章で述べるが、カーボンファイバーを用いたMPLは、カーボンブラックを用いたMPLより空孔径が大きい。また、親水性MPLの特徴として、アイオノマーを熱分解する必要がないため、高温処理のプロセスを省くことが可能となり、コスト削減が期待できる。一方で、疎水性MPLは分散に用いたインク中のアイオノマーを熱分解するために高温での熱処理が必要となり、MPLの作製コストの増加を引き起こしている。

2. 2. 3 評価装置

図 2-6 に本研究で用いた発電性能評価装置の構成図を示す．評価装置はガス供給系，電子負荷制御系，温度制御系，データ収録系の 4 系統で構成されている．

ガス供給系は，ガス流量を制御するマスフローコントローラと供給ガスを加湿する加湿器(バブラ)で構成される．供給ガスは水素，窒素，酸素，空気，Heliox(第 5 章で使用したヘリウムと酸素の混合ガス)を用いている．窒素と空気の流量制御にはコフロク株式会社製の MODEL3660，水素，空気，Heliox の制御は株式会社堀場製作所製の SEC-E40 を用いている．バブラには純水が満たされており，供給されたガスはバブラ内でバブリングされることで加湿され，セルへと供給される．また，供給ガスの加湿，無加湿を調節するため，加湿器および三方弁がライン内に設置されており，加湿器を通過するウェットラインと加湿器を通過しないドライラインの切り替えが可能である．

電子負荷制御系では，菊水電子工業株式会社製の多機能電子負荷装置

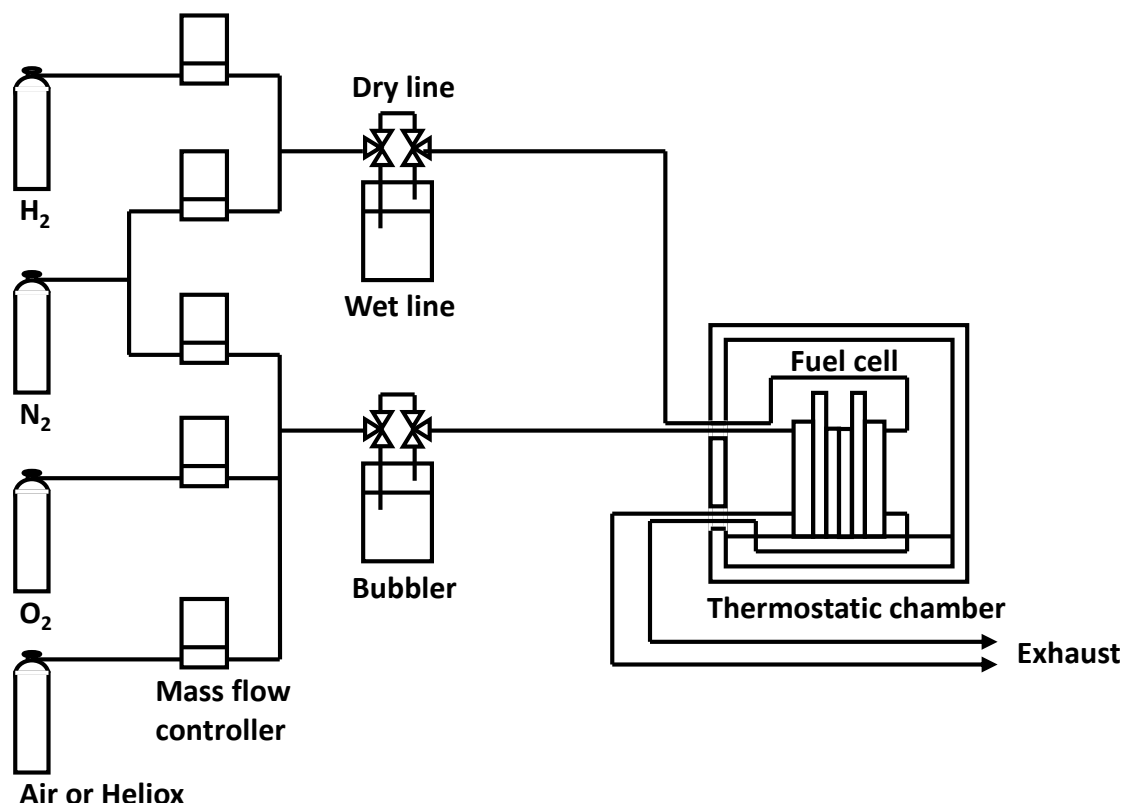


Figure 2-6 Schematic diagram of the experimental apparatus.

PLZ164WA を用いてセルに負荷する電流を制御する．PLZ164WA の動作電圧は 0~150 V で，0 V 入力が可能である．最大動作電流は 33 A で，L レンジモードの使用により最高で 10 μ A の分解能を有している．電流負荷は手動制御とシーケンス機能による自動制御が可能で，本研究では I-V 測定は手動制御，一定電流密度運転は自動制御で測定した．

温度制御系では，バブラ温度，配管温度，セル温度を管理している．バブラおよび配管は，リボンヒータと熱電対により温度制御が可能であり，加湿ガス中の水蒸気を凝縮させることなく供給できる．セル温度は，アノードセパレータに取り付けられた熱電対によって計測している．セルの温度制御には，図 2-7 に示す日立アプライアンス株式会社製の恒温槽日立コスモピア C(EC-25MTP，温度制御範囲：-40 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C)を用いた．また，恒温槽内を氷点下に保った状態でセルの分解，観察を行うため，ガス供給配管や測定装置などの各種ケーブルを通すためのケーブル孔(内径 50mm)が恒温槽左側に 3 箇所，観察窓と腕を入れるための操作孔(内径 125mm)が正面扉の 2 箇所に設けてある．恒温槽正面扉の槽内観察用窓には，槽内ライトが設置されており，恒温槽外部から槽内の様子を確認することができる．操作孔には長さ 60 cm の作業用ゴム手袋を取り付け，恒温槽内の気密を保ちながら作業を行うことが可能である．これらの装備により，セル解体および観察時における外気による観察試料への霜の付着を防いでいる．



Figure 2-7 Photo of the thermostatic chamber.

データ収録系では発電試験中のセル電圧, 抵抗, 温度, 圧力損失, バブラ水温, 吸排気温度を収録している. 収録したデータはグラフテック株式会社製のデータロガーmidi LOGGER GL450 を介して PC に取り込んだ. また, セル抵抗は鶴賀電機株式会社製のデジタル低抵抗計 Model3566 を用いて測定している. 本抵抗計は交流 4 端子法を用いて試料のインピーダンスを測定することができる.

2. 3 発電性能試験

2. 3. 1 実験の流れ

発電性能試験の流れを図 2-8 に示す. 発電性能の取得にあたり, まず, 触媒を活性化して MEA の性能を引き出すためにコンディショニングを行った. コンディショニング後, セル内余剰水分の除去と発電性能試験前のセル内湿潤条件の再現性確保のためにドライパージを行う. ドライパージ後, I-V 性能測定もしくは一定電流密度運転により発電性能を取得する. セル内液水分布の観察を行う場合は, 一定電流密度運転後に 2. 4. 1 節で説明する手順に従い観察を行う.

2. 3. 2 コンディショニング

発電性能を取得する前に高温高負荷条件で行う慣らし運転を, コンディショニング(もしくはエイジング)という. 未使用の MEA は触媒が十分に活性化していな

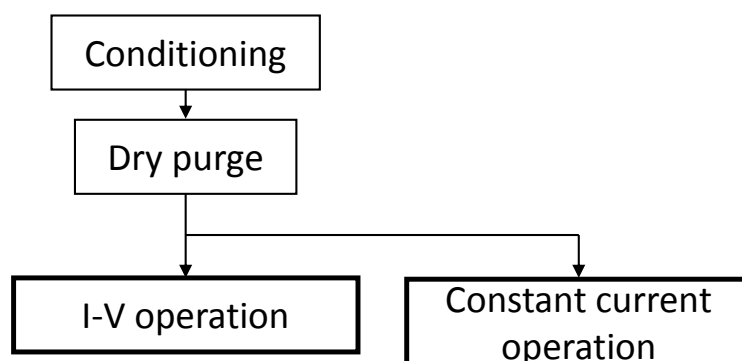


Figure 2-8 Procedure of the performance measurement.

いため、性能を最大限引き出すことができない。触媒を活性化させるために高温、高電流密度の高負荷条件下で長時間運転を行うことで、触媒が活性化し、本来の性能を引き出すことができる。後述するが、本研究では使用する MEA によってコンディショニング条件が異なる。日本ゴア株式会社製の MEA を用いる場合、セル温度 55 °C、バブラ温度 50 °C(78 %RH)、配管温度 80 °C、水素流量 100 sccm、空気流量 400 sccm に設定した。電流密度は OCV の状態から徐々に負荷し、各電流密度で十分に時間をかけて発電させてから、次の電流密度に上昇させた。電流密度を上昇させてから 1 分後の電圧値が、0.5V に達しているかどうかで次の電流密度に上昇させるか判断した。電圧が 0.5V に達しない場合、電圧が上昇するまで発電を続ける。電流密度が 0.7 A/cm² に到達した時刻をコンディショニング開始時刻とし、そこから 90 分発電させる。なお、もしもこの間に電圧が 0.5 V に達した場合は、その都度電流密度を 0.1 A/cm² 上昇させ、セル電圧が 0.5 V 程度を保つように電流密度を調整する。コンディショニングが済んでいる MEA を再度使用する場合も短時間のコンディショニングを行った。運転条件および手法は未使用の MEA を用いる場合のコンディショニングと同様であるが、コンディショニング時間は短縮しており、0.7 A/cm² に到達した時点から 30 分程度で完了とした。

旭硝子株式会社製の MEA は、日本ゴア株式会社製の MEA よりも MEA が活性化しにくいいため、高負荷長時間のコンディショニングが必要となる。そこで、より高温高湿度条件で運転を行うために、セル温度 70 °C、バブラ温度 70 °C(100 %RH)、配管温度 90 °C に各温度を変更した。ガス流量に変更はなく、水素流量 100 sccm、空気流量 400 sccm である。電流密度の負荷方法も、上と同様に低電流密度から徐々に高電流密度へと負荷する手法であるが、0.7 A/cm² に到達後は、NEDO が発表した「セル評価解析プロトコル⁽⁵⁵⁾」を参考に、手順を変更した。セル評価解析プロトコルでは、高温高湿度条件において 0.5 V で 15~20 時間保持してコンディショニングしている⁽⁵⁵⁾。そこで、0.7 A/cm² に到達後はまず 1 時間一定電流密度で運転を行い、セルの活性化状況を観察した。1 時間後、セル電圧が十分に上昇していたら電流密度を 0.8 A/cm² に上昇させる。その後はセル電圧が 0.55 V まで上昇する都度、電流密度を 0.1 A/cm² 上昇させて 15 時間(0.7 A/cm² 到達時から)運転する。到達する電流密度は MEA の構成によって異なるが、親水性カーボンファイバー-MPL(3.0 mg/cm²)を使用した GDE 法 MEA の場合 1.4 A/cm² 程度、そ

れ以外の MEA の場合では 1.1 A/cm^2 程度まで到達する．発電中にフラッディングなどの影響で電圧が 0.5 V を下回った場合は、 0.5 V 台を回復する電流密度まで下げた．15 時間経過後、電流密度 0.7 A/cm^2 におけるセル電圧が基準値(MEA の構成で異なるが 0.6 V 前後)に到達すればコンディショニング完了である．

2. 3. 3 窒素パージ

発電後のセル内に残る余剰水分を除去することをパージという．また、パージには、セル内部に滞留している水分量の再現性を保つ目的もある．セル性能は起動前のセル内水分状態に大きく影響を受けるため、実験の再現性を担保するためには CCM の湿潤状態を一定に保つことが重要である．本研究で行うパージには、ドライパージとウェットパージの 2 種類がある．ドライパージは、発電後に無加湿窒素をセルに供給してセル内部の残留水分を調整する．本研究では、配管の排気弁を閉じた状態で流量 200 sccm に設定した無加湿窒素を流し、内圧を 15 kPa 程度まで上昇させた後、排気弁を開放して高圧になった窒素を放出することでセル内の水分を排出させている．窒素放出後、圧力が定常値に戻ったら 1 サイクル完了である．このサイクルを繰り返し、排気管から水滴が排出されなくなるまでパージを行う．パージ回数はパージ前の発電状態によって変化するが、コンディショニング後の場合はアノード 20 回、カソード 20 回、I-V 測定や一定電流密度運転の場合はアノード 10 回、カソード 20 回程度繰り返す．パージ後、セル抵抗値は $50\sim 60 \text{ m}\Omega(0.09\sim 0.11 \text{ }\Omega\text{cm}^2)$ まで上昇する．なお、ドライパージでは無加湿窒素を流し続けると PEM が急速に乾燥することで発電性能の低下や劣化を引き起こすため、無加湿窒素を流し続ける場合は注意が必要である．

氷点下起動前には、加湿窒素によるパージがセル内水分状態の調整を目的に行われており、これをウェットパージと呼ぶ．氷点下起動では、PEM 内の初期含水率が発電時間や電圧挙動に多大な影響を与えるため、湿潤状態の均一化が特に重要になる．また、PEM を湿潤させながらドライパージで除去しきれなかったセル内の残留水分を十分に除去する目的もある．ウェットパージはドライパージと組み合わせて実施し、ドライパージでセル内の残留水分を除去した後に、両極に加湿窒素を供給する．加湿条件は、セル温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、バブラ温度 $32 \text{ }^\circ\text{C}(24 \text{ \%RH})$ 、配

管温度 80 °C，窒素流量 100 sccm に設定した．セル内残留水分によって時間が変化するが，ある程度時間が経過し，セル抵抗が安定し一定値になるまで加湿窒素を供給した．

2. 3. 4 発電性能試験

発電性能試験は，I-V 測定と一定電流密度運転の 2 種類行った．どちらの性能試験もコンディショニングで MEA を十分に活性化させてから実施した．実験条件はどちらの試験も共通で，高温高湿度条件から低温条件まで幅広い条件で実施した．実験条件を表 2 - 2 にまとめる．なお，表中のガス流量は， 0.7 A/cm^2 のストイキ比で表すとアノード 11，カソード 19 となり非常に大きな値である．これは，本研究で用いた小型セルのチャネル流速を，当研究室の他の研究で用いているセルのチャネル流速に一致させるために高ストイキ比で供給している．また，以下にそれぞれの発電性能試験の内容を述べる．

Table 2-2 Experimental conditions.

	70 °C/ 100%RH	70 °C/ 81%RH	70 °C/ 50%RH	35 °C/ 100%RH	35 °C/ 76%RH	5 °C	Cold start
Cell tempera ture	70 °C	←	←	35 °C	←	5 °C	-10 °C
Bubbler tempera ture	70 °C	65 °C	55 °C	35 °C	30 °C	-	-
Piping tempera ture	90 °C	←	←	←	←	-	-
H ₂ flow rate	100 sccm	←	←	←	←	←	30 sccm
Air/O ₂ flow rate	400 sccm	←	←	←	←	←	70 sccm

I-V 測定

I-V 測定は、MEA の基本特性を把握するために実施した。OCV の状態から 0.1 A/cm^2 ずつシャットダウンするまで電流密度を上昇させ、各電流密度における電圧を測定した。I-V 測定では、特にフラッディングの影響を受けた際の発電性能特性の取得を目的としているため、各電流密度では2分程度時間をおいて運転し、セル電圧が定常に達した際の電圧値と抵抗値を記録した。この間にセル電圧が安定しない、運転途中に一時的にシャットダウンする、など不安定な挙動を示した場合はシャットダウンしたものと判断した。測定終了後はドライパージを行い、実験を終える。なお、カソードガスに酸素を使用した場合は、濃度過電圧がほとんど生じずに高電流密度域まで発電できるため、電流密度が 2.5 A/cm^2 に到達した時点で I-V 測定を打ち切った。

一定電流密度運転

一定電流密度運転は、長時間の運転でセル内部の水輸送現象を定常状態にし、その時のセル内液水分布を観察するために実施した。電流密度は 0.5 A/cm^2 、 0.7 A/cm^2 、 1.1 A/cm^2 、 1.4 A/cm^2 の4種類で実験を行った。助走期間は300秒を基本とするが、電流密度 1.1 A/cm^2 と 1.4 A/cm^2 の場合は助走期間300秒では安定的な発電ができなかった。そこで、電流密度の上昇速度を電流密度 0.7 A/cm^2 における上昇速度と同一の速度に設定した。図 2-9 に電流密度と助走区間の関係を示

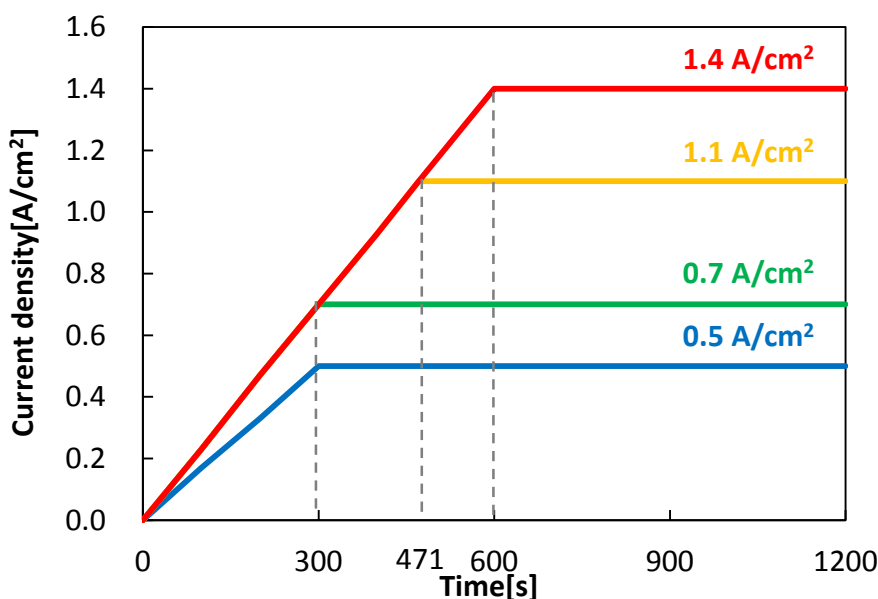


Figure 2-9 Times to reach constant current densities.

す。目標の電流密度に到達後は、一定電流密度で1時間発電性能を測定した。一定電流密度運転では発電性能測定後、MPL内の液水分布を観察するため、2.4節の手順によって表面観察もしくは断面観察を実施した。観察を行わない場合は、前節のドライパージを行って実験を終了した。

2.4 凍結固定化法による液水分布観察手法

2.4.1 観察手法

凍結固定化法の概要

凍結固定化法とは、発電後のセルを急速冷却することでセル内部の液水分布を氷として運転時の分布のまま凍結保持する手法である。図2-10に凍結固定化法による液水分布観察フローを示す。まず、一定電流密度運転終了後、シャットダウンさせたセルを恒温槽内で急冷する。第3章と4章前半では急冷時の設定温度を -30°C に設定していたが、第4章後半から運転時のセル温度を上昇させたため、冷却時間短縮のために設定温度を -40°C に変更した。セル温度が周囲温度と平衡

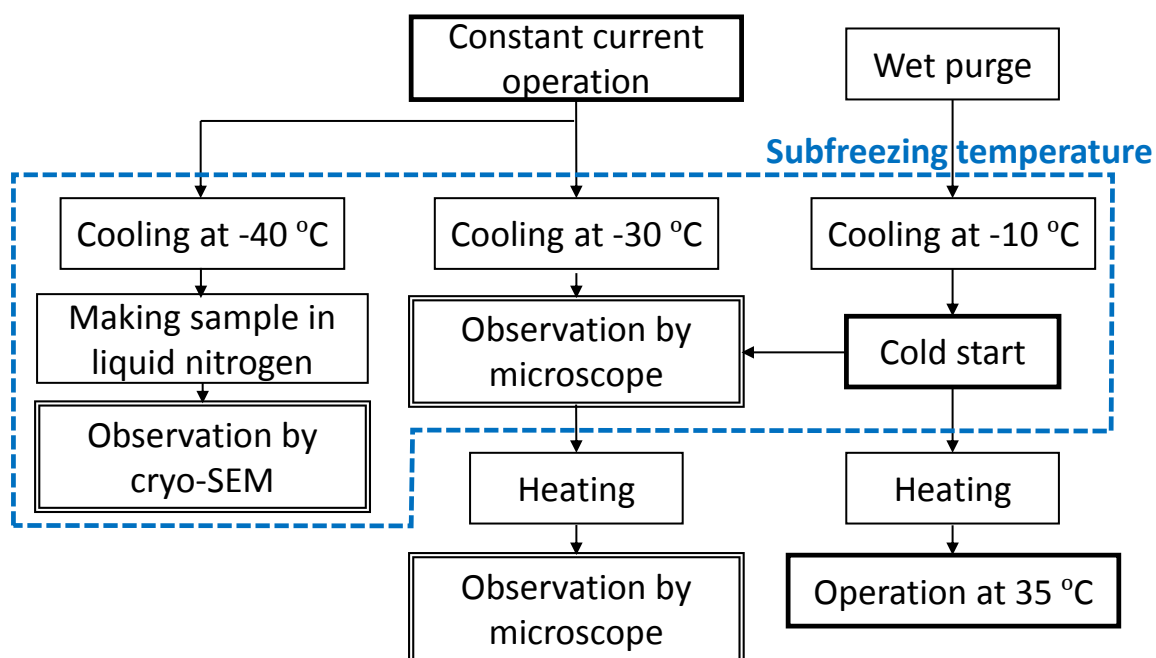


Figure 2-10 Procedure of the freezing method.

状態に到達後、恒温槽内で 30 分程度更に冷却し、セル内部の液水を完全に凍結させる。運転時のセル温度が 35 °C の場合、図 2-11 に示すようにセル温度は 4 分以内に 0 °C に到達する。冷却中にセル内部の液水分布が変化する可能性については次節で検討するが、本研究の条件内であれば観察に影響を与える程度の水移動はないと言える。冷却完了後は、恒温槽正面扉に設置された操作孔を用いて恒温槽内でセルを解体し、MEA を取り出す。取り出した MEA の処理はその後の観察手法によって異なる。表面観察の場合は、CCM に分離して恒温槽内で光学顕微鏡を用いて観察する。断面観察の場合は、取り出した MEA を恒温槽内で液体窒素に含浸してサンプルを作製し、Cryo-SEM で観察する。各観察手順の詳細を以下で説明する。

光学顕微鏡による触媒層表面観察

まず、観察機器を説明する。観察に使用した光学顕微鏡は、図 2-12 に示す Leica Microsystems GmbH 製の Z16APO である。本顕微鏡にシグマ光機株式会社製の XY 軸自動ステージ SGSP26-50(XY)、小型 Z 軸自動ステージ SGSP60-10ZF および 2 軸/4 軸ステージコントローラ SHOT-202 を組み合わせることで、恒温槽外からのピント調整と観察試料の移動を可能にした。また、表面観察時に十分な光量を確保するために、リングライトを顕微鏡に増設した。リングライトの設置により全方向からの照明が可能となり、影の影響が軽減された画像を得ることができる。

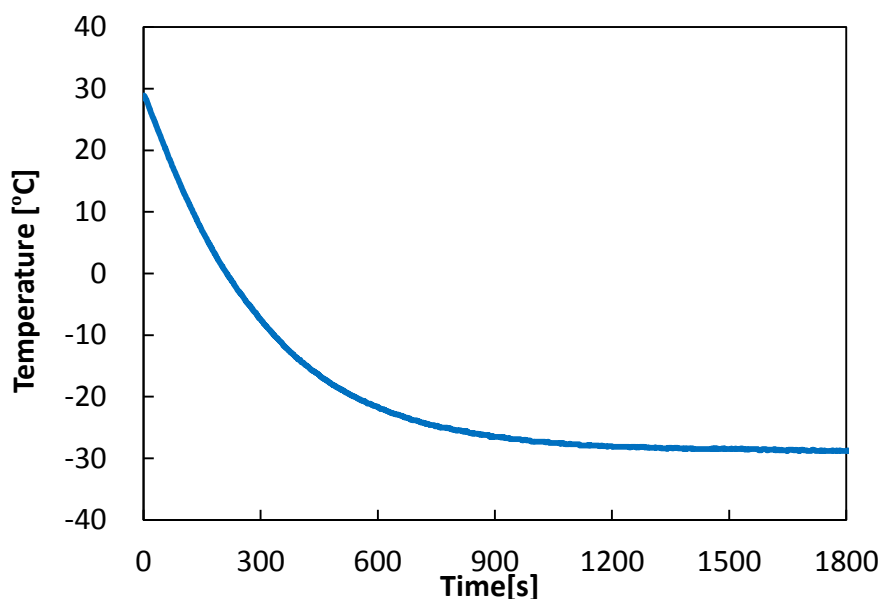


Figure 2-11 Time to reach subfreezing temperature.

観察は、QImaging 社の Q-CAPTURE PRO を用いて顕微鏡と観察用 PC を接続し、画像の取得を行った。

次に、観察サンプルの準備について説明する。表面観察では、液水が凍結固定された MEA を恒温槽内で GDL と CCM に分離する。このとき、恒温槽内の送風によって MEA が吹き飛ぶ恐れがあるため、MEA を取り出した時点で恒温槽の運転は停止する。分離した CCM、GDL はそれぞれ観察用に用意したジグに設置する。図 2-13 に観察用ジグを示す。CCM 用のジグ(図 2-13 左)には CCM 固定用のピンが取り付けられているため、そのピンを利用して図 2-14 に示すように CCM を固定する。GDL 用ジグ(図 2-13 右)はジグ内に GDL を収納できる構造になっており、MPL 表面を表側にして設置する。観察用ジグは、顕微鏡ステージに設置したガイドに沿って設置することで、観察位置の再現性を高めている。なお、恒温槽内外の温度差が非常に大きいため、常温の道具をそのまま恒温槽内で使用すると観察サンプルに霜が付着する可能性がある。そのため、MEA の分離や CCM、



Figure 2-12 Photo of the microscope.

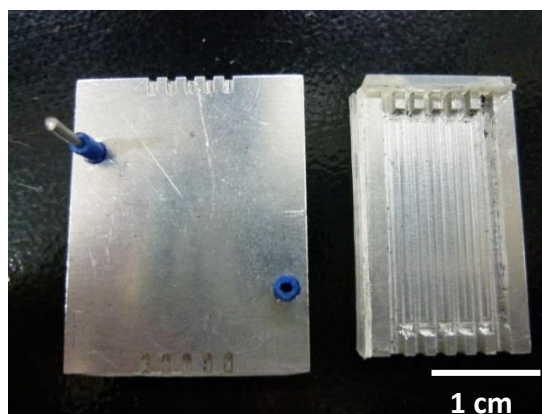


Figure 2-13 Photo of jigs for observation.

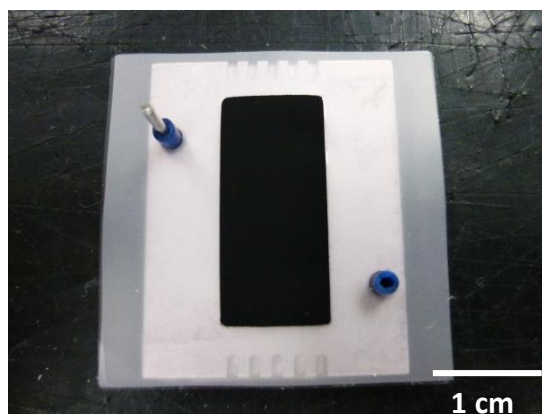


Figure 2-14 Usage example for the jig.

GDL のジグへの設置に使用する道具類は、あらかじめ全て恒温槽内で冷却してから使用した。

続いて、光学顕微鏡を用いたカソード側 CL 表面の観察手法を説明する。ジグ上端に刻まれている溝の位置は各チャンネルの位置に対応しているため、チャンネル/ランドの位置の判別が可能である。また、サンプル上端から下端まで撮影することで、チャンネルの上流から下流まで連続的に撮影することができる。観察は CCM から行い、上流から下流へ 5 枚程度の画像を撮りながら観察した。反応面積の小さな CCM を用いているため、上記の枚数で流域方向のほぼ全面が撮影可能である。画像を撮影する際は、ステージコントローラに表示される座標を記録した。CL 表面観察後は、カソード MPL 表面を観察した。MPL 表面観察の手順は、CL 表面観察と同様であるが、画像の撮影位置は CL 観察時に記録した座標を用いた。CL 表面、MPL 表面の画像を比較することで、各観察位置における MPL/CL 界面の氷分布をより正確に観察することができる。なお、恒温槽の送風によってサンプルが吹き飛ぶ可能性があるため、氷分布観察時は恒温槽の運転は止めている。また、恒温槽で常時冷却できないことに加え、観察時は至近距離からライトをサンプルに照射するため、サンプル表面の氷は溶けやすく、観察時の温度管理には特に注意する必要がある。氷分布観察では、槽内温度が -20°C を上回った場合は観察を中断して -30°C まで再冷却した。両サンプルの観察後、槽内の温度を 30°C に昇温し、サンプル表面の凍結水を昇華させた状態で再度表面観察を行った。昇華画像の撮影位置も、CL 表面の氷分布観察時に記録した位置を用いている。昇華画像の撮影では、上流方向から下流方向へ移動する際に、撮影範囲が撮影対象のチャンネルから逸れないように、観察前にジグ設置位置を微調整する必要がある。なお、昇華後の表面観察時も恒温槽の運転は止めている。

Cryo-SEM による断面観察

断面観察で使用した Cryo-SEM は、図 2-15 に示す日本電子株式会社製 FE-SEM の JSM-6701F と Gatan, Inc.製の FE-SEM 対応クライオシステム Alto2500 で構成されている。クライオシステムにより -180°C 程度まで冷却可能であり、含水試料の水分を昇華させずに観察することが可能である。空間分解能は加速電圧 1 kV で 2.2 nm 、 15 kV で 1.0 nm である。



Figure 2-15 Photo of the cryo-SEM.

断面観察では、図 2-16 に示す器具を用いて液体窒素内で観察サンプルを作製した。凍結固定化法でセル内の液水を固定後、セルから取り出した MEA をデュワー瓶に移して液体窒素に含浸させる。液体窒素に含浸させることで、恒温槽外でも MEA を十分に冷却し内部の液水分布を運転時の状態で保持できる。MEA をセパレータから取り出す際は、上述の表面観察と同様に送風による MEA の紛失を防ぐために、恒温槽の運転は止めている。サンプルの切り出しは図 2-16 左に示すトレイ内で行った。液体窒素を満たしたトレイに、デュワー瓶から取り出した MEA を素早く移動する。このとき、MEA はトレイ内で動き回るため、アノード端板を用いた押さえで MEA を固定する。MEA は、トレイ内で幅 10 mm 以内(観察用ホルダに収められる最大幅が 10 mm のため)、高さ 30 mm 前後のサンプルに切り分ける。切り分けたサンプルは、図 2-17 で示すように流路方向に垂直な切断面を上にして観察用試料ホルダに設置する。サンプルが試料ホルダから外れないように注意しながら、ドライバーでねじを締めてサンプルを固定する。これらの作業を行う間、MEA 内の氷が昇華することを防ぐため、MEA が液体窒素に常に浸された状態を保つように注意する。なお、氷分布の観察位置を判別する場合は、サンプルの長さを測りながら切り出しを行う。この詳細は第 4 章で説明する。観察サンプルは、液体窒素に浸けた状態で Cryo-SEM が設置されている北海道大



Figure 2-16 Photo of observation apparatus.



Figure 2-17 Photo of sample holders.

学大学院農学院の第4電顕室に運ぶ。

Cryo-SEMによるMPL断面の観察では、まず、Cryo-SEMに液体窒素を注入して、試料処理室と試料室をそれぞれ $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却する。冷却後、サンプルを試料処理室に設置し、サンプルの温度と試料処理室内の温度が平衡するまで15分待つ。温度平衡後、処理室内のコールドナイフの峰側でサンプルを切断する。真空状態の処理室内で観察面を作ることで、観察面の霜の付着を排除できる。切断後、切断面を安定化させるために1分間待ってから切断面をAu/Pdでコーティングする。コーティング時間は240秒もしくは360秒とした。切断面を金属でコーティングすることで試料に導電性を付与し、チャージアップ(画像に縞状のノイズが乗る現象)を防ぐことができる。また、コーティングにより切断面に金属コーティング膜が形成されるため、氷が昇華しにくくなる効果もある。コーティング後、サンプルを試料室に移し、加速電圧5 kVで2次電子像を撮影する。

2. 4. 2 氷分布による発電時液水分布の再現性検証

本節では、凍結固定化法で得られた氷分布から一定電流密度運転時の液水分布が推察可能であるか検証した。検証にあたっては、観察しているものが氷であるかどうか、氷分布は冷却中に変化しないか、の2点に特に留意した。以下に、そ

れぞれの観点での検証結果を示す。

観察対象の判別

観察で得られたものが氷であるかどうかの判別は，サンプルの昇華実験で検証した．表面，断面観察時に取得した画像の位置情報を記録後，サンプルを昇温して表面，断面の氷を昇華させる．このとき，昇華によりサンプル表面や断面の形状が変化することがあるため，観察位置の情報だけでは観察位置の特定が難しい場合がある．そこで，観察位置以外に観察画像固有の情報(MPL, CL のクラックや表面の繊維など)も判断の基準に取り入れた．昇華後，氷分布観察時の位置情報とクラックなどを基準に氷分布観察位置の画像を取得し，両者を比較することで氷を判別した．図 2-18 に表面観察における判別例を，図 2-19 に断面観察における判別例を示す．どちらの図も，図中の繊維やクラックから昇華前後の画像が同じ画角で撮影されたことがわかる．図 2-18 の昇華前後の画像を比較すると，昇華前に存在していた氷と考えられる部分(図中の破線で囲われた部分)が昇華後の画像では消えている．また，図 2-19 では，昇華前に MPL/CL 界面に存在していた層が，昇華後は消えており MPL と CL が接触している．以上の手順により，氷の識別が可能である．なお，第 4 章で示す MPL 空孔内に分布する氷に関しては，コーティングによる断面の被膜により昇華実験では氷であるかの判別ができ

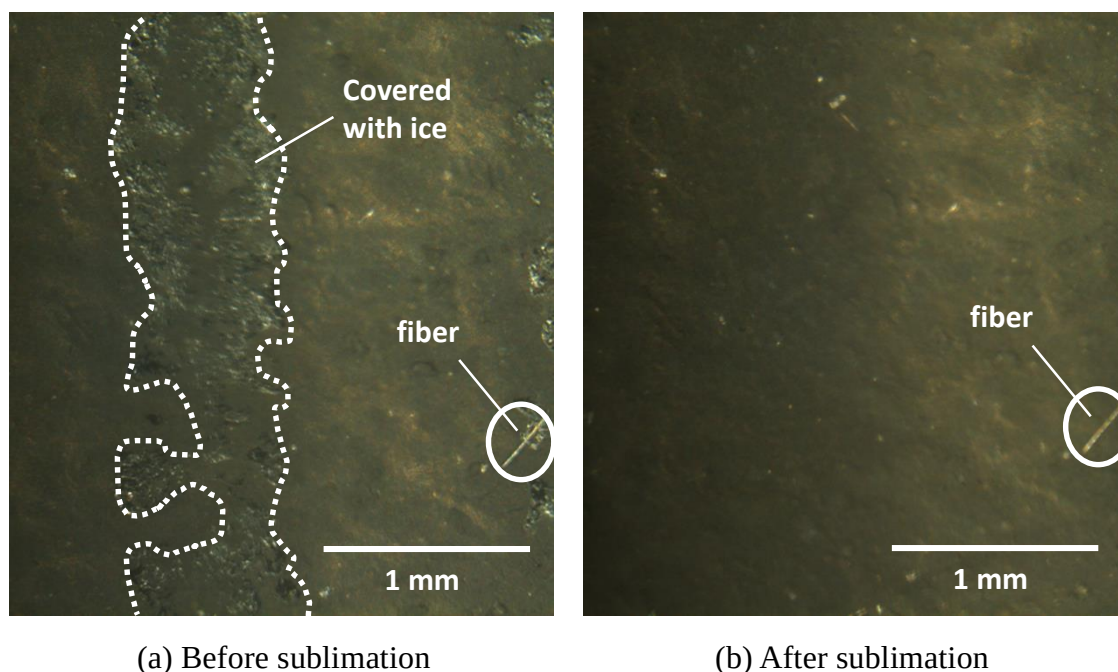
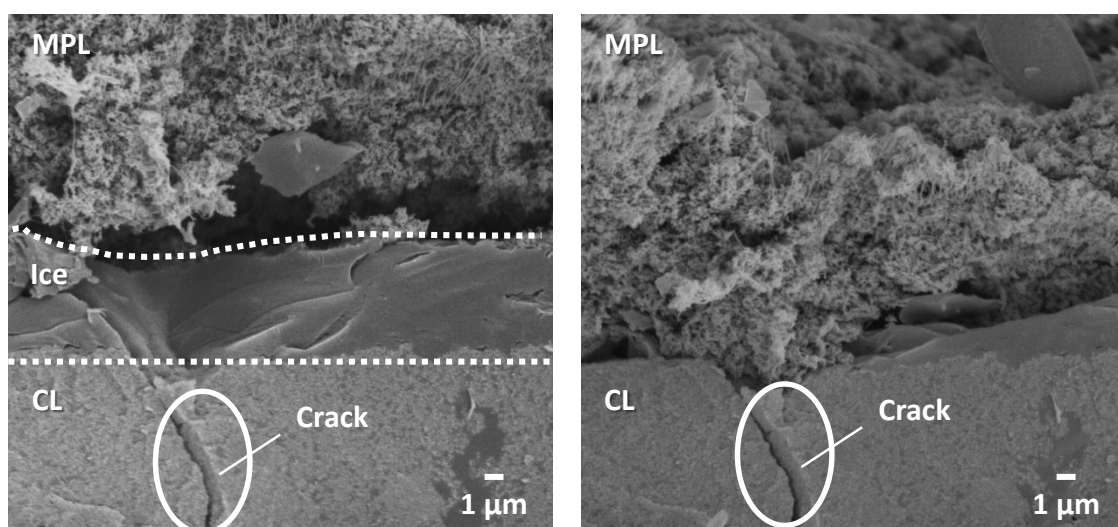


Figure 2-18 Micrograph of the ice distribution on the CL surface.



(a) Before sublimation

(b) After sublimation

Figure 2-19 Cryo-SEM image of the ice distribution at the MPL/CL interface.

なかった．そのため，発電前の MPL 断面観察画像と比較することで，氷の判別を行った．

冷却中に液水分布が変化する可能性

冷却期間中のセル内水分布の変化に関しては，当研究室において Naing らが検証を行っている⁽⁵⁶⁾．Naing らは，図 2-20 で示すアクリルで作製した透明セパレータに過飽和させた窒素(200 %RH，温度 35 °C)をカソードに供給して発電時の液水分布を模擬し，そのときの液水分布が冷却中にどのような挙動を示すか観察している⁽⁵⁶⁾．図 2-21，2-22 に示す冷却前後の液水分布の比較より，MPL/アクリ



(a) GDL/land interface



(b) MPL/acrylic interface

Figure 2-20 Photo of the transparent acrylic cell ⁽⁵⁶⁾.

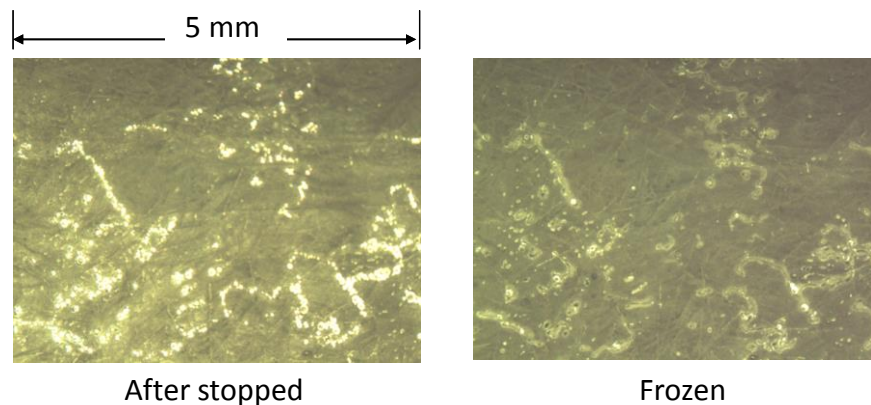


Figure 2-21 Water distributions at the MPL/acrylic interface in cell stopped and frozen state ⁽⁵⁶⁾.

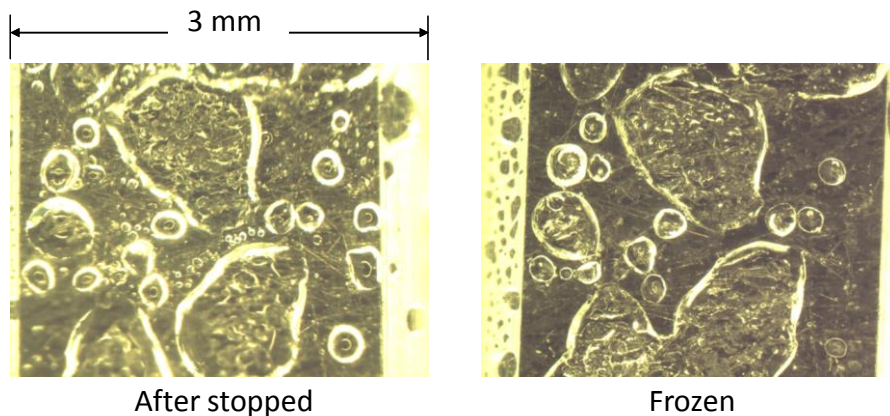


Figure 2-22 Water distributions at the GDL/land interface in cell stopped and frozen state ⁽⁵⁶⁾.

ルセパレータ界面，GDL/ランド界面の液水分布は，冷却前後でほぼ同じ分布を示すことがわかる．この検証結果より，表面観察で得られる氷分布を発電時の液水分布とみなせることが示唆される⁽⁵⁶⁾．

また，断面観察で得られる氷分布についても検証した．検証にあたり，まず PEM 内の水分が冷却中に移動するか，ウェットパージで湿潤させた PEM の断面観察によって調べた．未使用の親水性カーボンファイバーMPL 付き MEA に対し，81 %RH でウェットパージを行い，PEM を湿潤させた．ウェットパージ完了後は通常の凍結固定化法による断面観察と同様の手順でセルの冷却，サンプル作製，観察を行った．図 2-23 にウェットパージ後の CL，MPL 内の断面観察画像を示す．図中の CL および MPL 内に氷は存在していない．親水性 MPL は疎水性 MPL に比べ，接触角が小さいため液水が空孔内に流入しやすいと考えられるが，図中の MPL 内に氷が存在しないことから，疎水性 MPL を用いた結果でも同様の結果

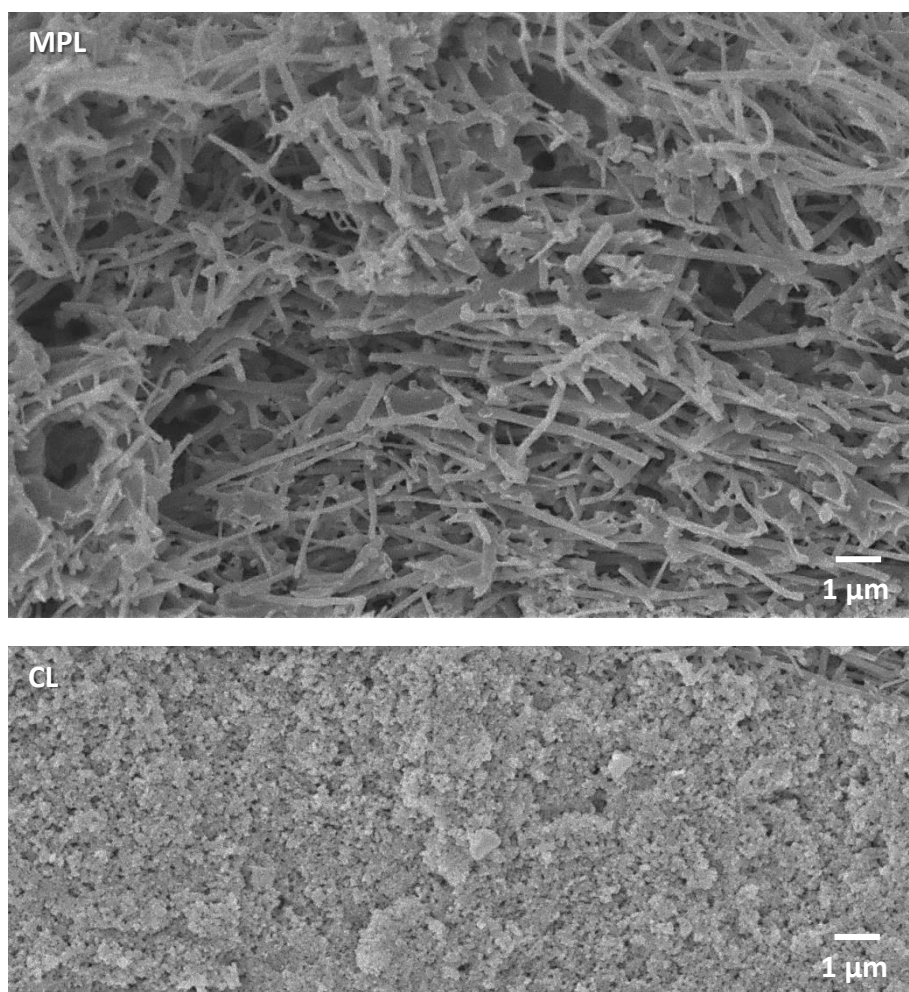


Figure 2-23 Cryo-SEM images inside the MPL and CL after wet purge.

が得られると考えられる。実際の運転環境では、MPL や CL 内に液水が存在する
と考えられることから、PEM 内の水分が引き寄せられる可能性もあるが、少なく
とも MPL 内や CL 内に液水が存在しない条件においては、冷却中の水移動はない
と考えられる。

次に、冷却時間が液水分布に与える影響を検討した。70 °C の高温条件で運転
したセルを冷却する場合、35 °C や 5 °C の条件に比べると冷却時間が長くなるた
め、親水性 MPL を用いた場合は冷却中に液水分布が変化する可能性が高くなる。
そこで、セル温度 70 °C、100 %RH の条件で運転したセルの冷却時間を変え、氷
分布の変化を観察した。本研究で用いる恒温槽は冷却速度を変更できないため、
発電停止直後のセルを速やかに配管から外して液体窒素に浸けることで急冷し、
冷却時間を短縮した。図 2-24 に恒温槽と液体窒素で冷却した親水性 MPL 内の

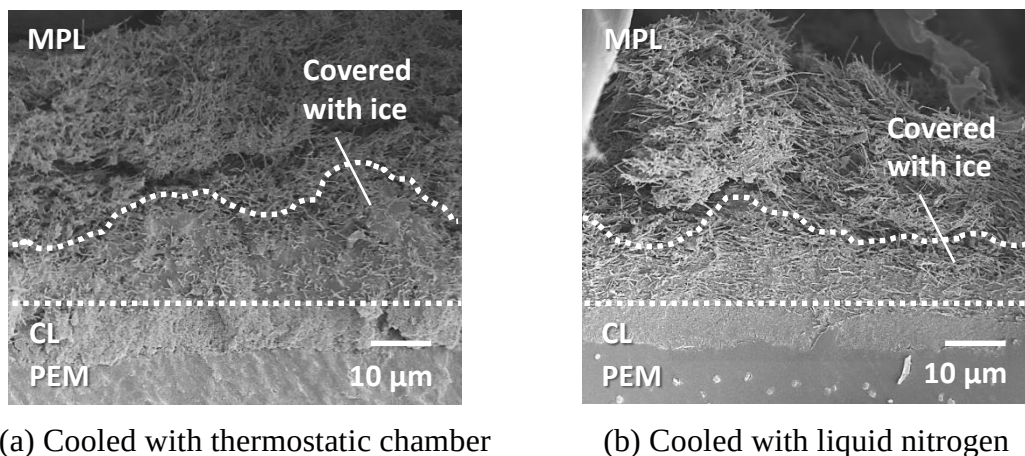


Figure 2-24 Differences of the ice distribution in cooling time.

観察画像を示す。どちらの画像も CL に近い MPL 内に氷が存在し、GDL に近い MPL 内には氷が存在していない。冷却方法の違いによって MPL 内に占める氷の面積が多少異なるように見えるものの、氷分布に大きな違いはないように見える。冷却時間の短縮により、冷却時間が液水分布に与える影響を低減できると考えられることを踏まえると、氷分布に顕著な差異がないことは、冷却中の液水分布に顕著な変化が生じないことを示唆している。以上の検証結果より、凍結固定化法は運転時のセル内液水分布を凍結固定できると考えられ、氷分布の観察によりセル内水輸送現象の考察が可能であると言える。

第3章 表面観察を用いた PEFC 水輸送現象における

MPL の影響解析

3. 1 はじめに

本章では、凍結固定化法を用いた CL 表面観察によって、PEFC 内水輸送現象に MPL が与える影響を解析した。MPL を有する GDL を用いた場合、MPL が無い場合に比べて排水性が良いため、耐フラッディング性が向上してセル性能が改善すると言われている。その要因を特定するために、シミュレーション、実験双方の観点から様々な報告がなされている。PEFC 内部の水輸送現象の可視化は、性能向上要因の特定に有用な手段のひとつであり、セル内水輸送現象を非破壊かつリアルタイムで観察できる放射光イメージングが一般的に用いられている。一方で、放射光イメージングは、MPL 近傍の液水分布を詳細に観察するには空間分解能が不十分という課題があり、耐フラッディング性向上に寄与する MPL 内の水輸送現象は完全には解明されていない。そこで本研究では、凍結固定化法を用いた微小領域における液水分布の直接観察方法を開発した。凍結固定化法では観察装置に高倍率の顕微鏡を用いて液水分布を直接観察するため、従来手法に比べて観察画像から多くの情報を得ることができる。本章では、凍結固定化法と光学顕微鏡を用いて MPL の有無による CL 表面の液水分布の変化を観察した。また、観察画像は二値化処理を施すことで、CL 表面の液水分布を定量評価し、水平方向の液水分布および発電性能に MPL が与える影響を考察した。

3. 2 二値化による液水分布の定量化

CL 表面の液水量を定量的に評価するために、光学顕微鏡で取得した表面観察画像に二値化処理を施した。表面観察画像は CL 表面に分布する氷の形状を詳細に観察できる一方で、目視による観察から得られる情報は定性的なものに限られる。二値化処理を施すことで観察画像に定量性を付加し、CL 表面の液水分布に

ついて更なる検証が可能になる．二値化は，画像の濃度を白あるいは黒の二値に変換する手法である⁽⁵⁷⁾．画像のある濃度をしきい値に設定することで，しきい値より小さい濃度の画素を 0(黒)に変換し，閾値より大きい濃度の画素を 1(白)に変換する．しきい値の設定によって二値化後の画像は大きく異なるため，しきい値の決定は二値化による画像解析において非常に重要である．しきい値の設定方法には，P-タイル法やモード法といった機械的にしきい値を設定する方法がある．P-タイル法は，あらかじめ画面内に対象物の画素が判明している場合にしきい値を求める手法で，モード法は対象物と背景の濃度の境界を判別する方法である⁽⁵⁷⁾．一方で，P-タイル法は対象物の画素が既知であることが必要で，モード法は濃度ヒストグラムに双峰性がないと変換できない弱点があるため，本研究では以下の手法を用いてしきい値を決定した．

図 3-1 は本研究で用いるしきい値の決定方法を示した図で，図 3-1(a)は CL 表面の氷分布観察画像である．CL 表面に分布する氷は，氷の表面形状により白く見える部分と黒く見える部分が存在する．図 3-1(a)のヒストグラムが図 3-1(b)である．観察画像より，氷は CL 表面よりも明るい部分と暗い部分が存在するため，ヒストグラム上の平均値より輝度が高い部分と低い部分が CL 表面上の

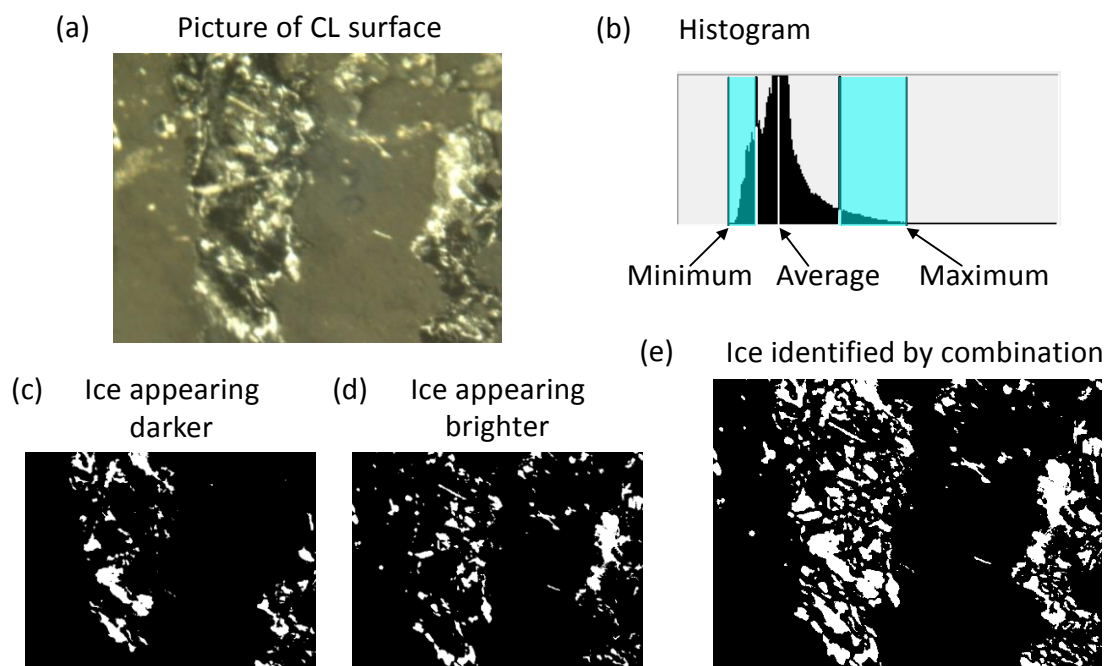


Figure 3-1 Method for identifying ice on the CL surface by binary image processing.

氷に相当すると考えられる．そこで，しきい値を 2 種類設定することで，明るい氷と暗い氷双方を含んだ氷量の推計を行った．図 3-1(b)内 t_d は輝度値の最小値と平均値の中間値で，暗い氷に対するしきい値として用いた． t_b は輝度値の最大値と平均値の中間値で，明るい氷に対するしきい値を表している．輝度値の最大値，平均値，最小値をしきい値の設定に用いることで，二値化画像に光源の照度の影響が含まれることを避けている．図 3-1(c)は t_d を用いて二値化した画像で， t_d より小さな輝度が白く変換されており，図 3-1(a)における暗い氷の領域を表している．図 3-1(d)は t_b を用いて二値化した画像で， t_b より低い輝度が白く変換されており，図 3-1(a)における明るい氷の領域を表している．図 3-1(c)および 3-1(d)を足し合わせた画像が図 3-1(e)で，図中の白い領域が図 3-1(a)における氷分布に相当する．後述するノイズの影響のため，本手法の精度では氷分布の正確な二値化は難しく，厚さ方向の氷分布の評価にも課題が残されているが，本章で議論する異なる運転条件や MPL の有無による CL 表面氷分布の比較評価には十分に有用であると考えられる．

図 3-2 に，本手法を用いた二値化処理および定量化例を示す．図 3-2(a)は，MPL 無しの GDL を用いて，セル温度 35 °C，相対湿度 76 %，電流密度 0.7 A/cm² の条件で 1 時間運転後の CL 表面氷分布を二値化した画像である．図 3-2(b)は図 3-2(a)撮影後に 30 °C で昇温し，表面の氷が昇華した状態を二値化した画像である．昇華後の画像には氷が存在しないため，画像全体が黒く変換されるはずであるが，この図では CL 表面に付着した GDL 繊維やチリがノイズとして白いピクセル

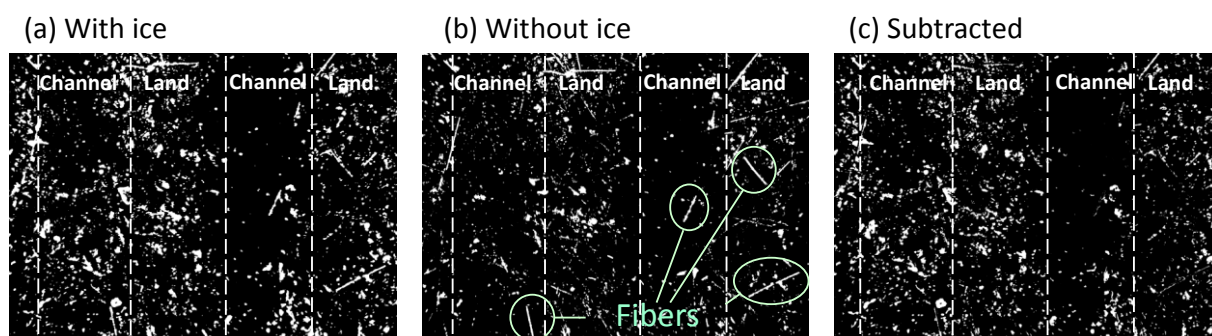


Figure 3-2 Binary images of the CL surface (a) with and (b) without the ice, and (c) subtracted image ((b) is subtracted from (a)) showing only the ice covered areas.

ルに変換されている。図 3-2 の定量化例は、二値化画像に特にノイズが多くなる MPL 無しの場合を示しているが、この繊維やチリを含んだ状態で定量化を施すと、氷分布を適切に評価できない。また、昇華画像に現れたこれらのノイズは、氷分布を二値化した図 3-2(a)においても含まれていた可能性がある。そこで、氷分布観察画像に昇華画像を用いて減算処理を施してノイズの低減を試みた。図 3-2(c)が減算処理を施した氷分布画像で、減算前の画像と比べると GDL 繊維などに変換された白いピクセルが減少しており、氷分布からノイズの影響が除外されている。そのため、本節以降に示す表面観察の二値化画像は、昇華画像を用いて減算処理を施した。また、減算画像、氷分布画像、昇華画像を用いて CL 表面に氷が占める割合を算出した。式(3-1)に定量化式を示す。

$$\text{Percentage of ice covered area (\%)} = \frac{N_{ice}}{N_{all} - N_{noise}} \times 100 \quad (3-1)$$

ここで、 N_{ice} は白いピクセルの数で表される減算画像(図 3-2(c))に分布する氷の領域、 N_{noise} はノイズに相当する昇華画像(図 3-2(b))の白いピクセル数、 N_{all} は氷分布画像(図 3-2(a))の全ピクセル数である。式(3-1)を用いることで、ノイズの影響を除外した氷分布の定量化が可能である。

3. 3 実験結果と考察

3. 3. 1 発電性能試験

MPL 有り GDL, MPL 無し GDL を用いたセルの発電性能特性を、図 3-3 に示す。運転条件はセル温度 35 °C で、供給ガスの相対湿度は 76 %と 100 %の 2 条件で測定した。MPL 有り GDL を用いたセルの場合、セル電圧は相対湿度によらず同様の挙動を示しており、MPL 無しの GDL を用いる場合より電圧が高い。MPL 無しの GDL を用いたセルの場合、セル電圧は相対湿度の上昇に伴い低下している。MPL の有無による電圧差は、電流密度および相対湿度が高くなるにつれて拡大している。相対湿度に関わらず、MPL 無し GDL を用いたセルの電圧は 0.4 A/cm² 付近から電圧が低下しており、限界電流密度は MPL 有り GDL を用いた場合より低い。MPL の有無によるこれらの電圧差は、MPL が濃度過電圧に影響を与えて

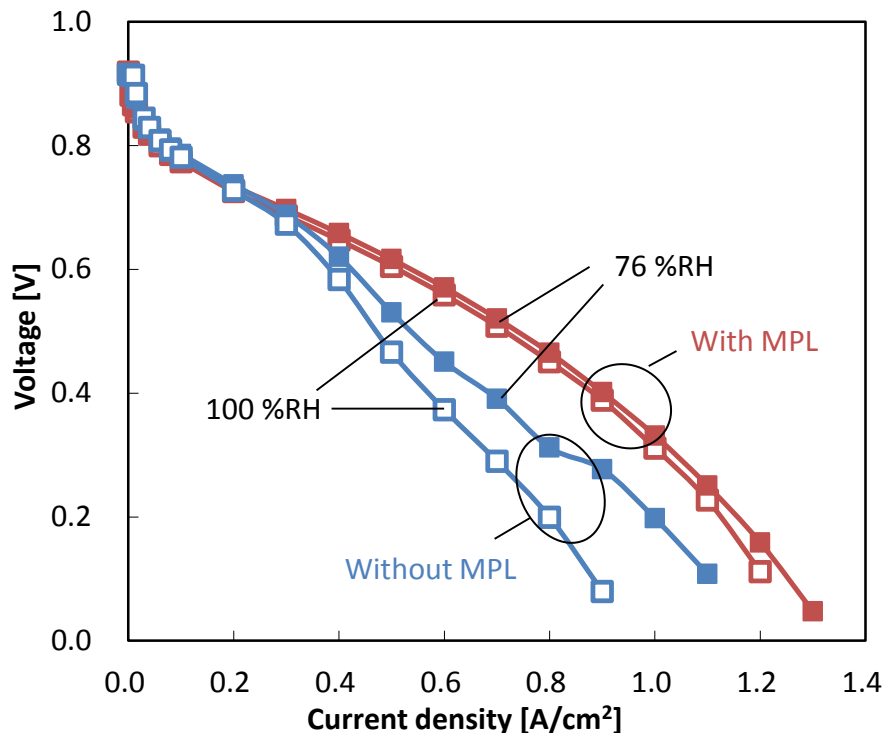


Figure 3-3 Polarization curves with and without the MPL at 35 °C operation.

生じたと考えられる。MPL を有する GDL はフラッドイングを抑制する傾向があり、高電流密度域まで十分に酸素を供給することができると考えられる。MPL を持たない場合、高電流密度域や高湿度条件で電圧挙動の不安定化や顕著な電圧低下が生じており、この性能低下は、生成水の増加による反応面への酸素供給阻害に起因すると考えられる。

図 3-4 に MPL の有無による一定電流密度運転における性能比較を示す。運転時間は 1 時間、相対湿度は 100 %で、電流密度は 0.5 A/cm²(図 3-4(a))と 0.7 A/cm²(図 3-4(b))の 2 条件で測定した。1 時間の測定を通して、MPL 有りの GDL を用いたセルはどちらの電流密度でも高電圧で安定的に発電している。一方で、MPL 無しの GDL を用いたセルの場合、電流密度によらずセル電圧は運転開始時点から低い。また、電圧の挙動は不安定で、時間の経過とともに電圧が徐々に低下している。電流密度 0.5 A/cm² の条件において、運転終了直前に電圧が運転開始時に近い値まで上昇しているが、その後電圧は再び低下する挙動を示している。MPL の有無による電圧差は、0.7 A/cm² の条件のほうが 0.5 A/cm² 条件よりも拡大しており、図 3-3 で示した結果と同様の傾向を示している。セル抵抗は、MPL

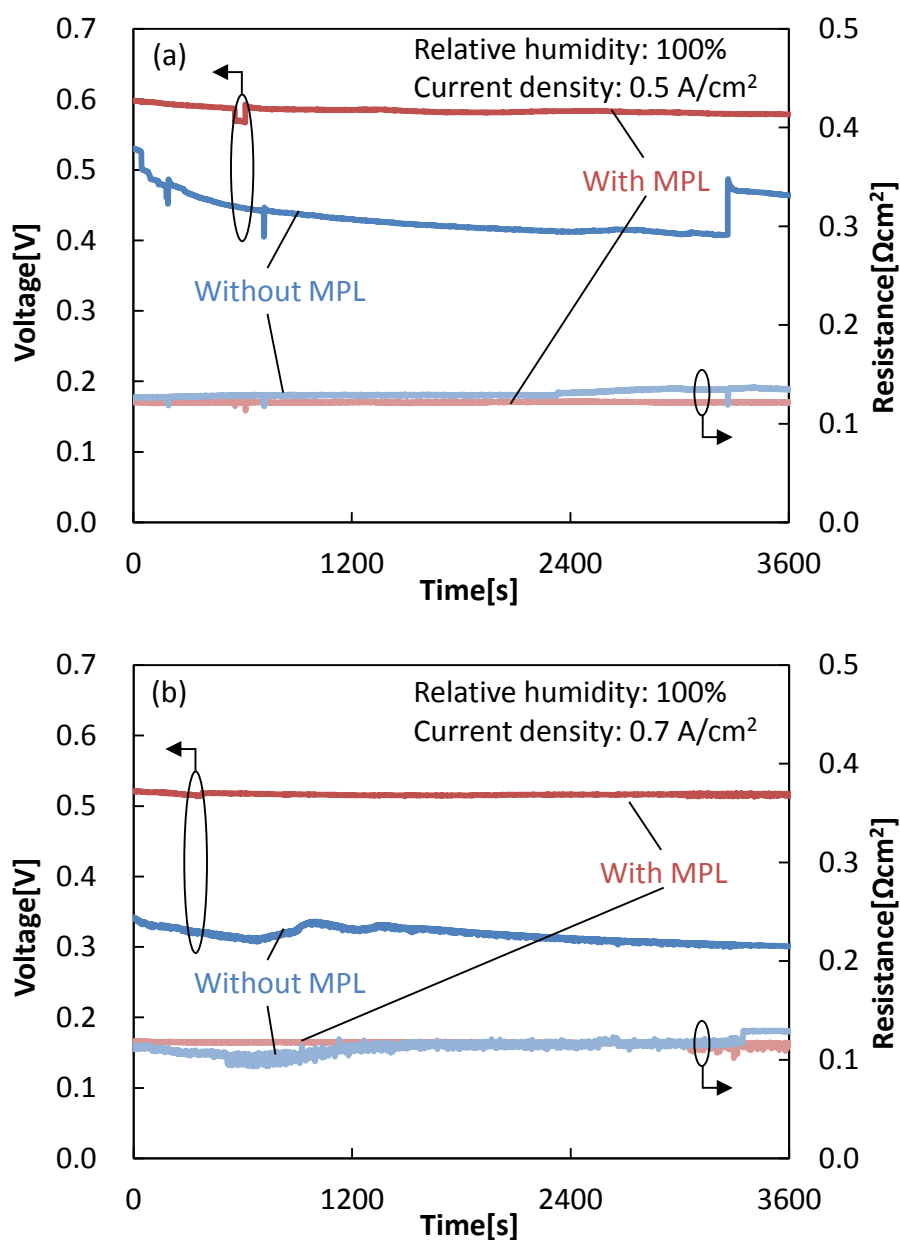


Figure 3-4 Plot of cell voltages and resistances for the operation at 35 °C for current densities of (a) 0.5 and (b) 0.7 A/cm², both with 100 %RH.

無しの GDL を用いたセルの場合わずかに不安定な挙動を示しているが、どちらの運転条件でも MPL の有無によらず同様の抵抗値を示していることから、MPL の有無による電圧差にセル抵抗が与える影響は小さいと考えられる。一定電流密度運転で得られたこれらの実験結果は、MPL がフラッディングによる電圧降下を抑制するという考察を支持すると言える。

3. 3. 2 触媒層表面観察

0.5 A/cm², 100 %RH, MPL 有

MPL の有無により性能差が生じる要因を特定するために、凍結固定化法を用いて CL 表面の液水分布を観察した。図 3-5 に、MPL 有り GDL を用いてセル温度 35 °C, 相対湿度 100 %, 電流密度 0.5 A/cm² で 1 時間運転した後の CL 表面氷分布の観察画像(図 3-5(a))と二値化差分画像(図 3-5(b))を示す。観察では MPL 表面についても氷分布を観察したが、MPL 表面に氷はほとんど分布していなかったことから、CL 表面の氷分布が運転時に MPL/CL 間に存在した液水分布に相当すると考えられる。よって、本節以降の解析では、CL 表面の氷分布のみ解析を行った。図 3-5(a)より、氷は主にチャンネル下に分布しているが、CL 表面全体に対する分布として捉えると氷はあまり存在しておらず、特にランド下にはほとんど分布していないように見える。この差は画像処理を施した図 3-5(b)を見ると明らかで、チャンネル/ランドの観察位置によって氷分布に大きな差が生じていることがわかる。氷を表す白いピクセルはチャンネル下に多く存在しており、ランド下に氷はほとんど分布していない。観察位置による氷分布の差異は、どの流域でも同様だが、上流域ではチャンネル下に分布する氷がやや少なくて見える。また、各チャンネル下の氷分布に大きな違いはないように見える。

表 3-1 に、図 3-5(b)の氷分布を用いて CL 表面に占める氷の割合を定量化した結果をまとめる。ここで、表 3-1 右は式(3-1)を用いて定量化した結果で、氷分布のみの定量評価に相当する。表 3-1 左は図 3-2(a)のように差分を施していない二値化画像から定量化した結果で、表中の数値にはノイズの影響が含まれると考えられる。また、表 3-1 に示すチャンネル/ランド下の数値は、各チャンネル/ランドの上流から下流までの観察画像を定量化し、それらを平均したものである。なお、観察画像のうち、最上流と最下流の観察画像は定量化からは除外している。両者を比較すると、表 3-1 左の氷分布がチャンネル/ランド共にやや多いものの、両者の値に顕著な差はないため MPL 有りの場合はノイズの影響が少ないと言える。表 3-1 右より、CL 表面全体に占める氷の割合は、平均で 4.9 %である。チャンネル下に分布する氷は 3.6~11.8 %で、ランド下の 0.6~1.72 %に比べ氷の占める割合が高い。このことから、MPL 有りの場合、CL 表面の氷はチャンネル下を中

心に分布していることがわかる.

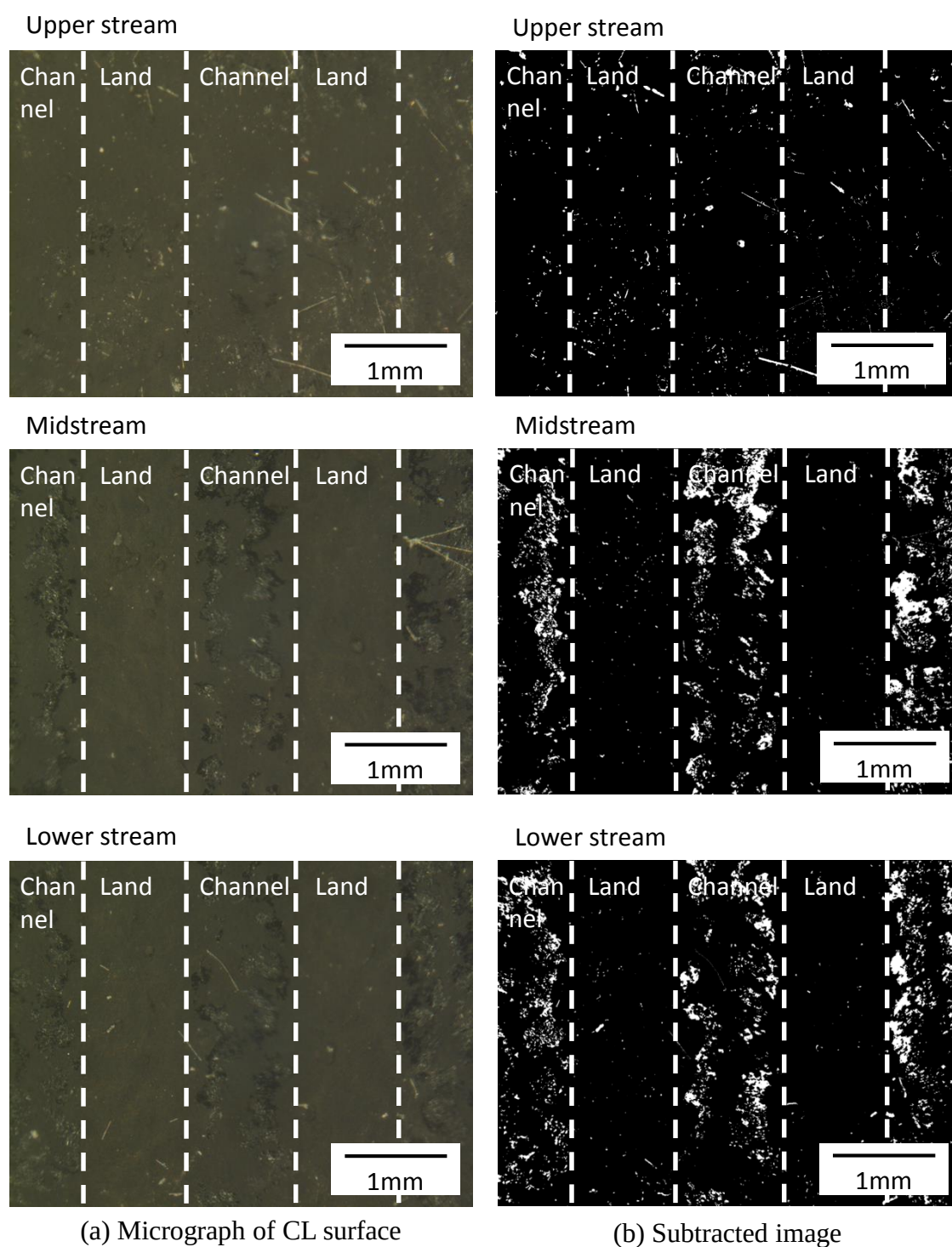


Figure 3-5 Micrograph and processed images of the water distribution on the cathode CL surface at 0.5 A/cm^2 and 100 %RH operation with the MPL.

Table 3-1 Percentages of ice covered areas on the cathode CL surface at 0.5 A/cm² and 100 %RH operation with the MPL.

Image number	Ice covered area in image with ice (%)			Ice covered area calculated using subtracted image (%)		
	Under channels	Under lands	Both areas	Under channels	Under lands	Both areas
1	5.3	3.8	4.6	3.6	1.7	2.7
2	12.1	1.6	6.7	11.8	0.6	6.2
3	10.0	1.6	5.8	9.9	1.4	5.6
4	9.1	1.9	5.5	8.5	1.6	5.1
Average	9.1	2.2	5.7	8.5	1.3	4.9

0.5 A/cm², 100 %RH, MPL 無

図 3-6 に、MPL 無し GDL を用いてセル温度 35 °C，相対湿度 100 %，電流密度 0.5 A/cm² で 1 時間運転した後の CL 表面氷分布の観察画像(図 3-6(a))と二値化差分画像(図 3-6(b))を示す．また，表 3-2 に図 3-6(b)の氷分布を定量化した結果をまとめる．図 3-6 に示すように，MPL 無しの場合は MPL 有りの場合と異なり，氷はランド下にも分布している．氷は，ランド/チャネル問わず広範囲に分布している一方で，氷を表す白いピクセルのひとつひとつは図 3-5(b)に比べると小さくなく，小さな点が広範囲に分布している．

MPL 無しの場合，表 3-2 の左右で氷分布定量化結果の差が表 3-1 よりも大きい．これは，MPL が無いと GDL が直に CL に接するため，CL 表面に GDL 繊維が付着しやすく，氷分布に影響を与えたと考えられる．図 3-6(b)中流域の画像には明らかに GDL 繊維と思われる部分が白く表示されているため，MPL 有りの条件に比べると，MPL 無しの条件では氷分布にノイズを与える影響が大きくなったと考えられる．表 3-2 右の差分画像の定量化結果によると，チャネル下領域に占める氷の割合は，2.8~5.6 %，ランド下領域は 8.5 %~13.7 %であり，ランド下により多くの氷が分布している．流域と氷が占める割合の変化に関連性は弱く，チャネル下は下流域の氷が比較的少なく，ランド下は上流域の氷が比較的少ない．

CL 表面全体に占める氷の割合は、平均で 8.0 %と同運転条件の MPL 有りの場合に比べて高い。

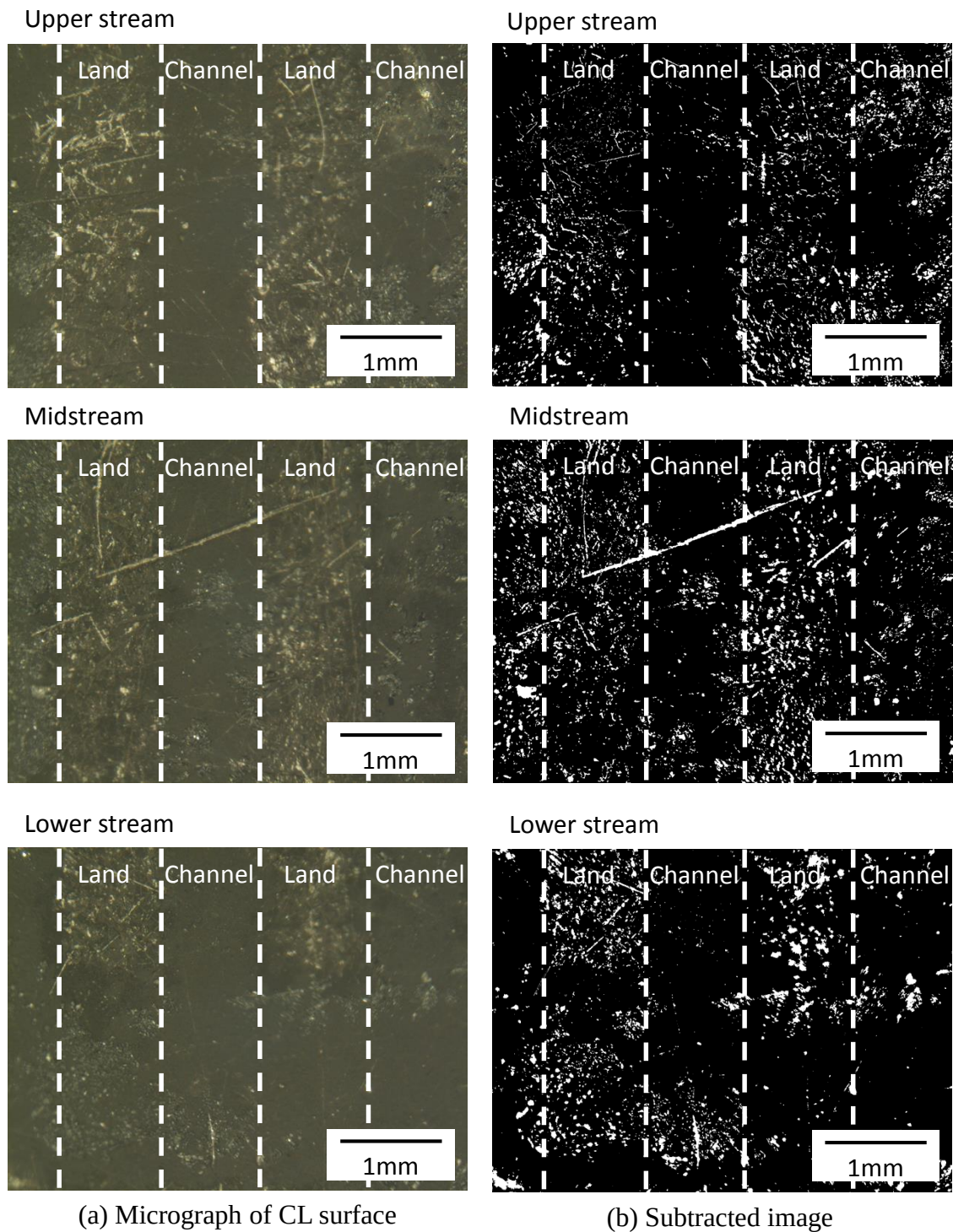


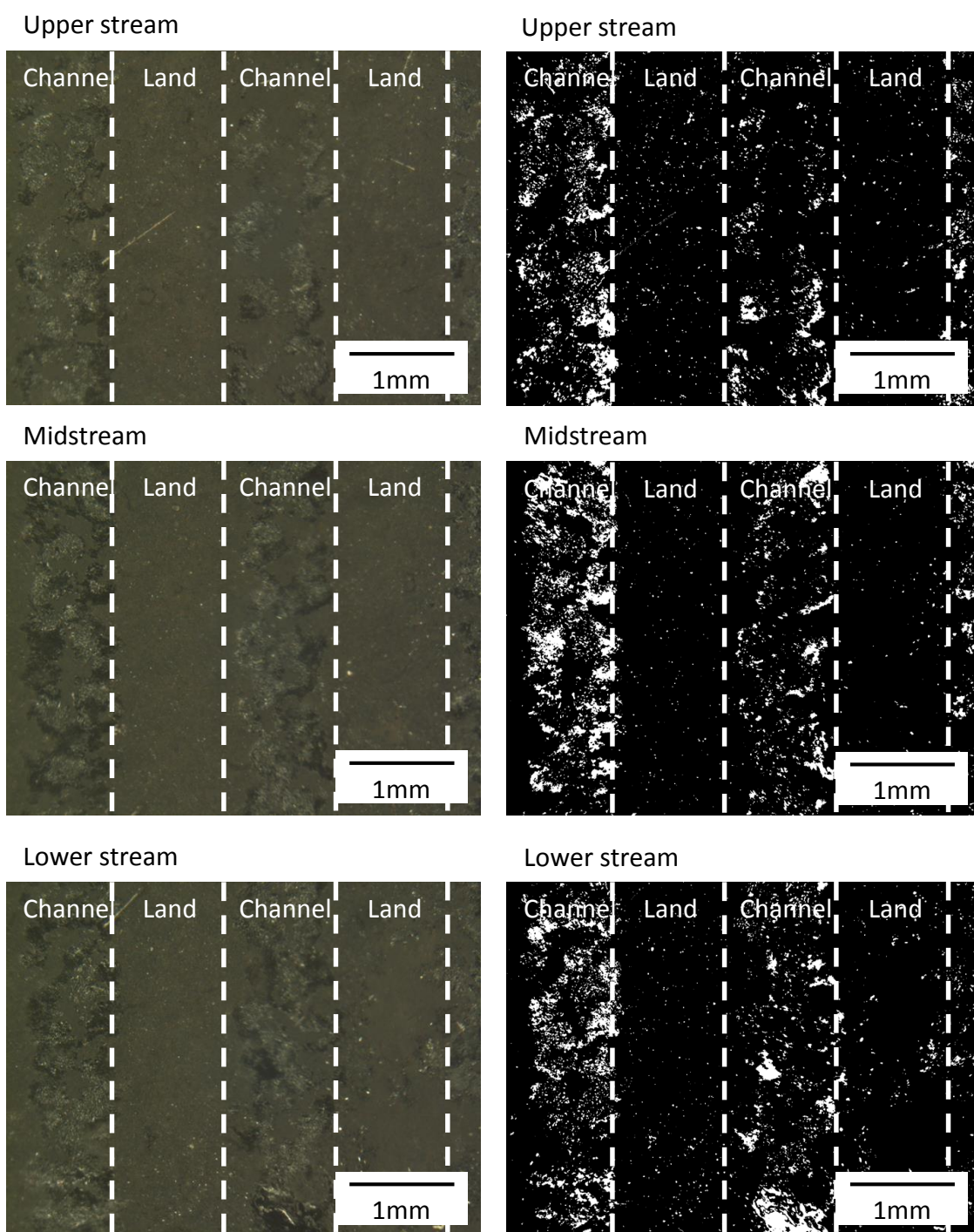
Figure 3-6 Micrograph and processed images of the water distribution on the cathode CL surface at 0.5 A/cm² and 100 %RH operation without the MPL.

Table 3-2 Percentages of ice covered areas on the cathode CL surface at 0.5 A/cm^2 and 100 %RH operation without the MPL.

Image number	Ice covered area in image with ice (%)			Ice covered area calculated using subtracted image (%)		
	Under channels	Under lands	Both areas	Under channels	Under lands	Both areas
1	6.3	15.6	10.1	5.6	8.5	7.0
2	4.7	21.9	13.3	4.5	13.7	9.1
3	5.4	13.4	9.4	5.4	11.2	8.3
4	2.9	13.1	8.0	2.8	12.7	7.8
Average	4.8	16.0	10.4	4.6	11.5	8.0

0.7 A/cm^2 , 100 %RH, MPL 有

電流密度が CL 表面の氷分布に与える影響を調べるために、電流密度を 0.7 A/cm^2 に上昇させて観察を行った。図 3-7 に、MPL 有り GDL を用いてセル温度 35°C 、相対湿度 100 %、電流密度 0.7 A/cm^2 で 1 時間運転した後の CL 表面氷分布の観察画像(図 3-7(a))と二値化差分画像(図 3-7(b))を示す。また、表 3-3 に差分画像を用いて定量化した氷の分布割合をまとめる。MPL 有りの場合、CL 表面の氷分布は 0.5 A/cm^2 の結果と同様にチャネル/ランド下で大きく異なる。氷はチャネル下の領域に集中しており、ランド下にはほとんど存在していない。チャネル下に分布する氷の割合は 10.3~15.3 %で、ランド下の 0.9~2.3 %に比べると明らかに高く、氷は CL 表面のチャネル下領域に集中していることがわかる。また、氷の割合に流域による差異はほとんどない。 0.5 A/cm^2 の場合、チャネル下表面に占める氷の割合は 3.6~11.8 %、ランド下は 0.6~1.72 %であり、ランド下領域では電流密度の上昇による氷の割合に大きな差異はないことから、電流密度の上昇は主にチャネル下領域の氷分布を増加させていると言える。



(a) Micrograph of CL surface (b) Subtracted image

Figure 3-7 Micrograph and processed images of the water distribution on the cathode CL surface at 0.7 A/cm^2 and 100 %RH operation with the MPL.

Table 3-3 Percentages of ice covered areas on the cathode CL surface at 0.7 A/cm^2 and 100 %RH operation with MPL.

Image number	Ice covered area calculated using subtracted image (%)		
	Under channels	Under lands	Both areas
1	10.3	2.3	6.3
2	15.3	1.5	8.4
3	13.0	0.9	7.0
4	12.6	1.5	7.0
Average	12.8	1.6	7.2

0.7 A/cm², 100 %RH, MPL 無

図 3-8 に、MPL 無し GDL を用いて電流密度を 0.7 A/cm^2 に上昇させた場合の観察結果(図 3-8(a))と二値化差分画像(図 3-8(b))を示す。実験条件は図 3-7 の MPL 有りの場合と同様である。また、表 3-4 に差分画像を用いて定量化した氷分布をまとめる。図より、氷は CL 表面全体にチャネル/ランドの区別なく分布している。また、 0.5 A/cm^2 条件と同様に、氷の割合に流域による差異はほとんどない。CL 表面に分布する氷の形状は小さく、氷を示す白いピクセルが点状に差分画像に分布している。この傾向は、MPL 無し GDL の 0.5 A/cm^2 の場合と同様だが、 0.7 A/cm^2 の条件では氷が CL 表面に占める割合が上昇している。特に、チャネル下領域における氷の割合が 0.5 A/cm^2 条件の 2.8~5.6 %から 4.5~12.3 %へと増加している。CL 表面全体に占める氷の割合は 9.1 %で、 0.5 A/cm^2 条件の 8.0 %より高いことから、チャネル下領域に占める氷の割合の上昇が、CL 表面全体に占める氷の割合の上昇につながったと考えられる。

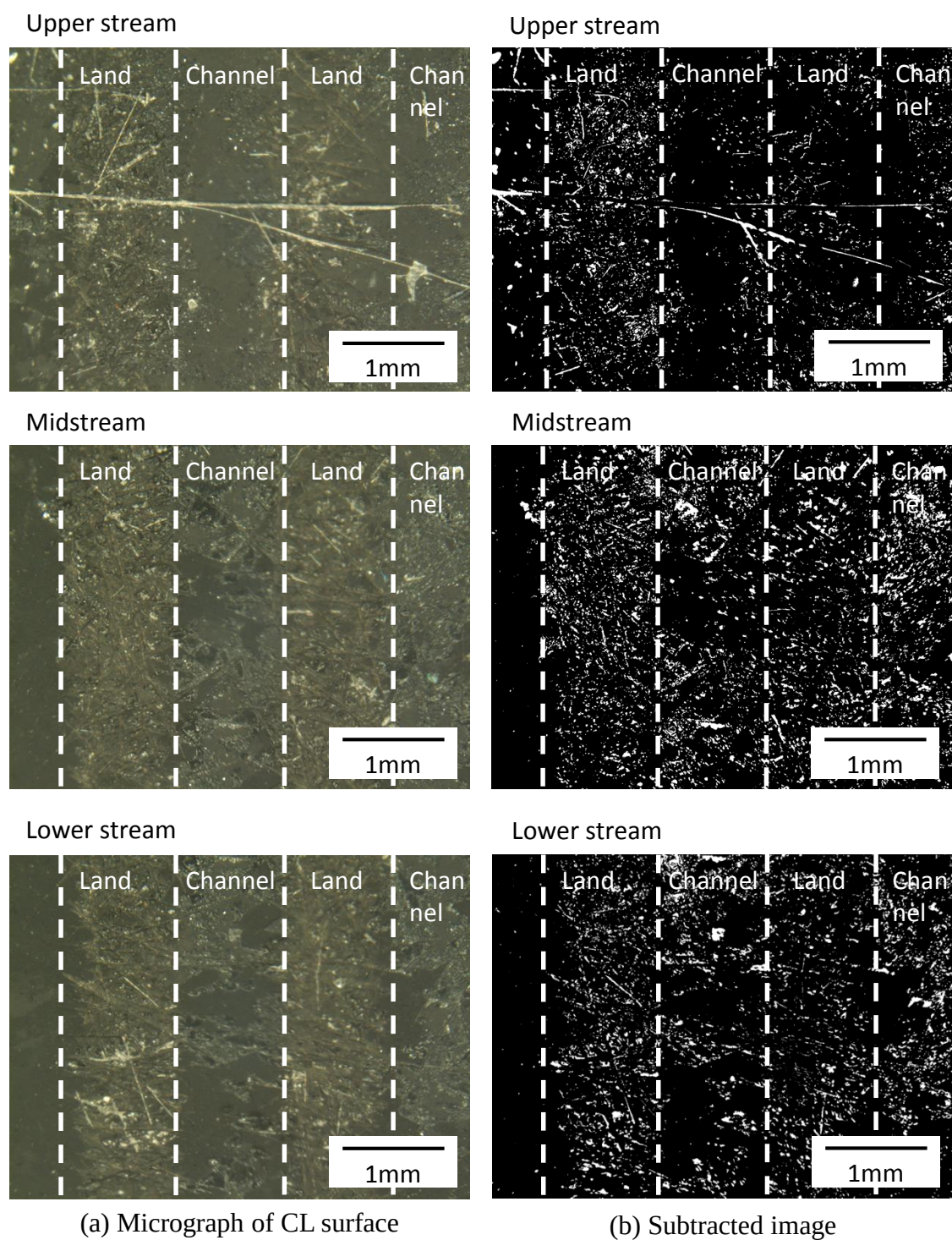


Figure 3-8 Micrograph and processed images of the water distribution on the cathode CL surface at 0.7 A/cm^2 and 100 %RH operation without MPL.

Table 3-4 Percentages of ice covered areas on the cathode CL surface at 0.7 A/cm^2 and 100 %RH operation without MPL.

Image number	Ice covered area calculated using subtracted image (%)		
	Under channels	Under lands	Both areas
1	4.5	8.6	6.5
2	6.2	8.0	7.1
3	12.3	13.0	12.6
4	9.4	10.5	9.9
Average	8.1	10.0	9.1

3. 3. 3 液水分布と発電性能に MPL が与える役割

本節では、液水分布と発電性能に MPL が与える影響を考察する．考察にあたり、MPL の役割を詳細に検討するために、3. 3. 2 節の実験条件から相対湿度を 76 %に変更した、セル温度 35°C 、相対湿度 76 %、電流密度 0.5 A/cm^2 およびセル温度 35°C 、相対湿度 76 %、電流密度 0.7 A/cm^2 の条件における氷分布の観察結果を追加した．図 3-9 に、MPL 有り GDL を用いて両条件で運転した後の代表的な CL 表面画像(二値化差分画像)を示す．どちらの画像も氷はチャンネル下表面に多くの氷が分布している．

これまでの観察結果から MPL の有無による氷分布の特徴をまとめると、MPL 有り GDL の場合、比較的大きな面積の氷がチャンネル下 CL 表面に不均一に分布している一方で、MPL が無い場合は CL 表面に占める面積の小さな氷が点状に CL 表面全体に広く分布している．この分布形態の違いは、CL 表面における液水の厚さ方向への成長に起因すると考えられる．MPL は強い疎水性と微細な空孔を有するため、CL 表面の液水が MPL 内に貫入することが難しい．そのため液水が水平方向に広がり、比較的面积の大きな液水として観察されたと考えられる．MPL が無い場合、CL と接する GDL は空孔径が大きいいため滞留水が GDL 内に比較的

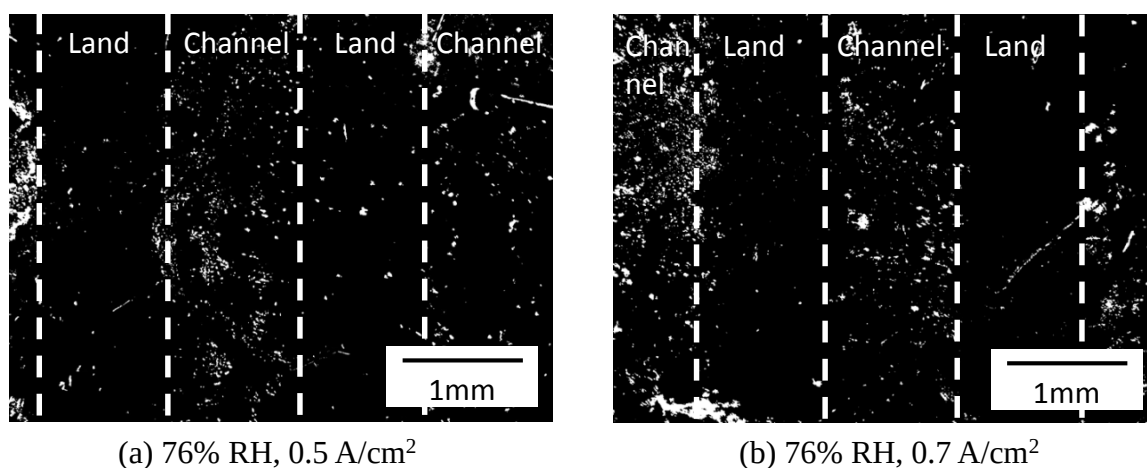


Figure 3-9 Subtracted images of water distribution on the cathode CL surface with MPL under various conditions.

貫入しやすいと考えられる。厚さ方向に滞留水が成長したことで、CL 表面には面積の小さな水が点在して観察されたと思われる。

図 3-10 に、これまでに取得した CL 表面における氷分布の割合をまとめる。図に示す結果は、それぞれ複数回の観察を行い再現性を確保している。図 3-10(a)によると、MPL 有りの場合、全ての運転条件で氷がランド下 CL 表面に占める割合はチャンネル下表面より明らかに低い。また、チャンネル下表面に占める氷の割合は、電流密度と供給ガスの相対湿度の上昇とともに高くなっている。この影響により、CL 表面全体に占める氷分布の割合も、電流密度と相対湿度の上昇とともに高くなっている。図 3-10(b)に示す MPL 無しの場合、ランド下、チャンネル下 CL 表面に占める氷の割合に大きな差はない。ノイズの影響によって氷の割合は各運転条件でいくらか変化するが、電流密度や相対湿度が上昇してもランド下、チャンネル下の氷分布に大きな差は生じていない。MPL の有無で CL 表面全体に分布する氷の割合を比較すると、全ての条件において MPL 無しの場合のほうが MPL 有りの場合に比べて多くの氷が分布している。図 3-3 で示した各運転条件におけるセル電圧の差はこの氷分布の差に起因し、CL 表面に占める氷の割合が高いほどセル電圧が低下すると考えられる。MPL を有する場合、ランド下領域に占める氷割合が低いことから、CL 表面全体に占める氷の割合が低下することで酸素の供給経路が確保され、セル性能の低下を抑制したと考えられる。一方で、MPL が無い場合は、液水が CL 表面に広範囲に亘って存在するため、反応面への

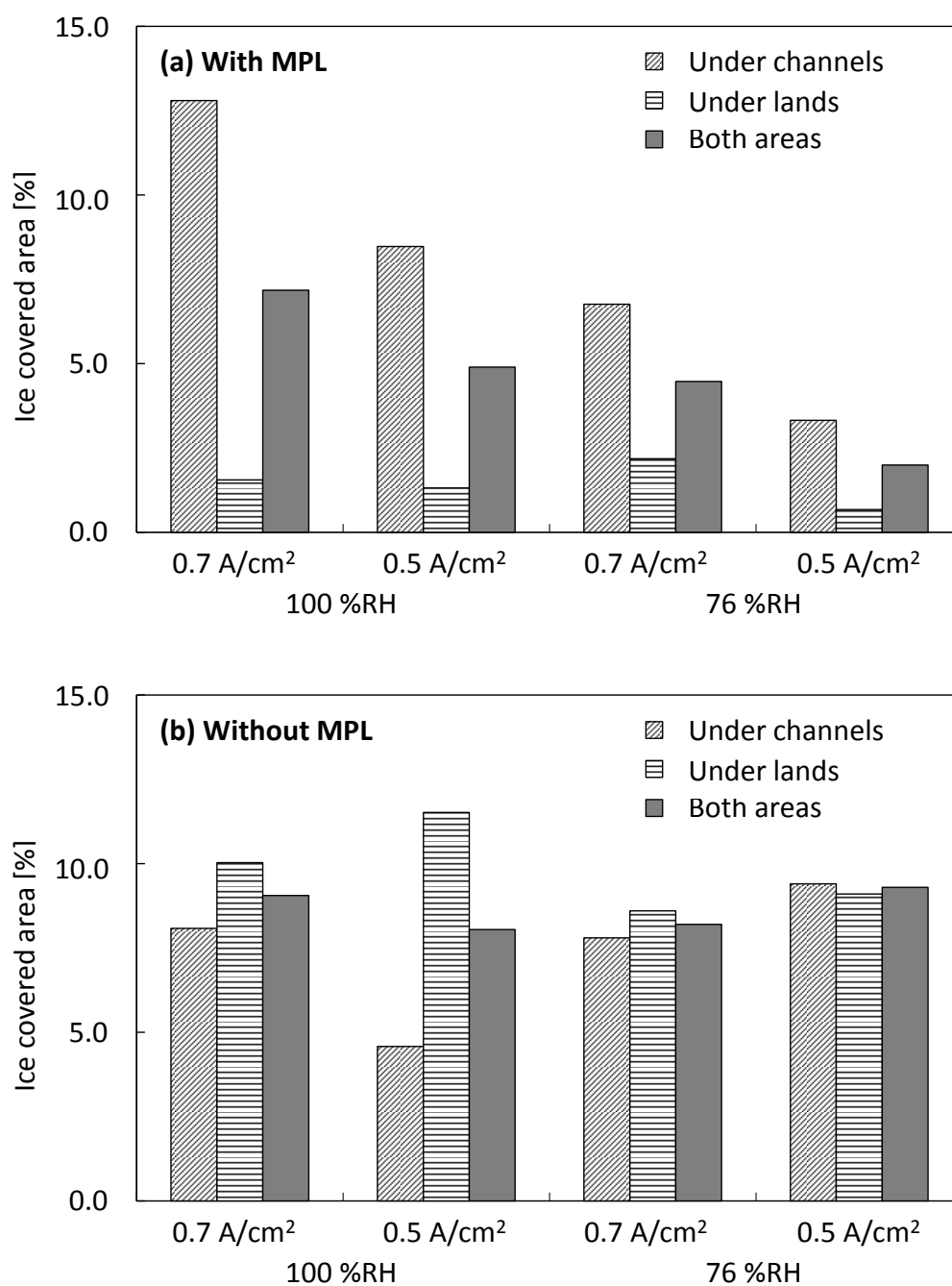


Figure 3-10 Average percentages of ice covered areas on the cathode CL surface.

酸素供給が阻害されることが考えられる。また、ち密な細孔の MPL が無いことで液水の厚みが増して GDL の空孔に貫入し、GDL 内部に液水が分布することも考えられる。MPL を持たない場合、多量の液水が CL と GDL の界面近傍に滞留することでセル性能の低下を招くと考察される。

以上を踏まえて、MPL の有無による水輸送現象をまとめる。MPL を有する場合、CL で生成された水は MPL を通過して GDL へと排出され、酸素はチャンネルから CL へと連続的に供給される。MPL 内を通過する生成水の相状態に関しては次章で詳述するが、本研究では MPL 内の大きな温度勾配がもたらす高い水蒸気輸送能力により蒸気として生成水を通過させると考察している。一方で、前節で示したように CL 表面では液水が分布している。MPL と CL の界面には両者の表面の凹凸により微小な間隙が形成されるため⁽¹³⁾、その間隙に液水が滞留したと考えられる。また、ランド下はチャンネル下に比べ間隙が生じにくいことが予想されるため、チャンネル下よりも液水分布が抑制されたと考えられる。MPL が無い場合、MPL よりも表面が粗い GDL と CL の界面には多数の間隙が生じると考えられるため、液水の滞留場所が増加すると予想される。表面の凹凸が大きくなることで間隙自体の深さも増し、間隙が生じにくいランド下においてもチャンネル下と同様に液水が滞留したと考えられる。これらの影響が CL 表面に占める液水の割合を上昇させたことで CL への酸素供給経路が減少し、フラッディングを誘引したと考えられる。MPL のち密な細孔構造は、界面における間隙を低減して MPL と CL の密着を高め、CL 表面における液水滞留を抑制する役割を担うと考えられる。

3. 3. 4 氷点下起動時における触媒層表面の観察

当研究室の過去の研究では、 -10°C における氷点下起動ではセル内生成水の凍結による発電停止後、セルを昇温して再度運転すると一時的にセル性能が低下することが報告されている⁽⁵⁸⁾。この性能低下は、昇温により融解した氷がカソード MPL/CL 界面に液水として滞留したため、運転開始時点からフラッディングを招いて生じたと考えられている。性能回復には無加湿窒素によるパージが必要であり、氷点下運転時に界面に形成される氷の量は、定常運転で界面に滞留する液水量よりも多いことが予想される。この考察の検証および界面における液水滞留がセル性能に与える影響を調べるために、前節までの手法を用いて氷点下起動時の CL 表面の水分布を分析した。

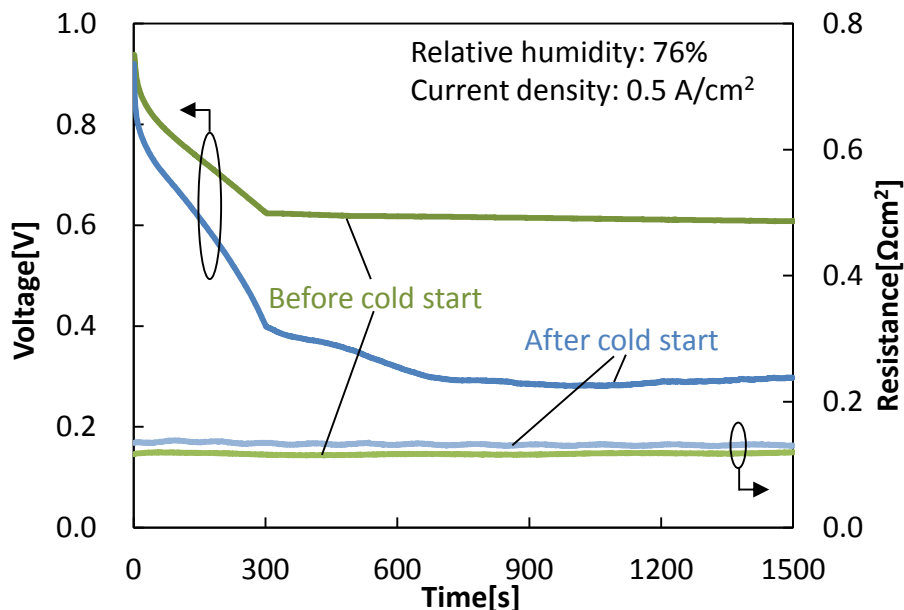


Figure 3-11 Cell voltages and resistances for the 35 °C operation before and after a cold start shutdown with operation at -10 °C.

観察にあたり，氷点下起動後の一時的なセル性能低下を MPL 付きのセルを用いてセル温度 35 °C，相対湿度 76 %，電流密度 0.5 A/cm² の条件で再現した．電流密度の助走期間は 300 秒である．図 3-11 に氷点下起動前後の一定電流密度運転の結果を示す．図中緑線は通常の一定電流密度運転結果を示している．この運転の後に，2 章で示した手順でドライパージとウェットパージを行い，氷点下起動を行った．氷点下起動の実験条件はセル温度 -10 °C，電流密度 0.04 A/cm² である．氷点下起動では先行研究と同様の挙動を示し，セル電圧は徐々に低下した後，ある点を境に急激に電圧が低下してシャットダウンした．シャットダウン後，セルを 35 °C で 10 分以上加熱してから再び電流密度 0.5 A/cm² の一定電流密度で性能を測定した．その結果が図 3-11 内の青線で，氷点下起動前に比べると明らかに電圧が低下している．氷点下起動の前後でセル抵抗に大きな差は生じていないことから，この電圧差は生成水の滞留による濃度過電圧の増大に起因すると考えられる．

図 3-12(a)に，MPL 有りのセルで -10 °C 氷点下起動した後の代表的な CL 表面観察画像を示す．図 3-12(b)は図 3-12(a)に二値化差分処理を施した画像である．電流密度は前述の 0.04 A/cm² である．氷点下起動では，前節の 35 °C 運転に比べ

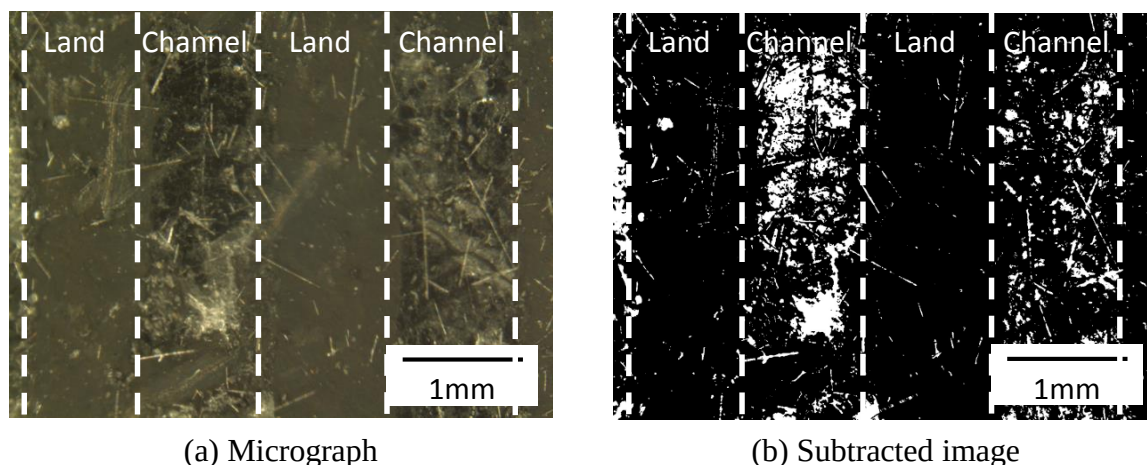


Figure 3-12 The ice distribution on the cathode CL surface after the cold start operation at -10°C .

明らかに多量の氷がチャンネル下に分布しているように見える．氷は中，下流域を中心に存在し，下流に進むにつれて分布が拡大していた．CL 表面に氷が占める割合は，チャンネル下平均で 19.4 %，ランド下平均で 4.9 %，CL 表面全体では 12.2 % であり，図 3-10 に示した 35°C 運転時の割合よりも顕著に高い．氷点下起動運転において，通常の運転よりも氷の量が多い理由は，氷点下起動時の生成水の状態に起因すると考えられる． -10°C のような 0°C に近い氷点下の場合，生成水が過冷却水として MPL/CL 界面の間隙に滞留し，過冷却が解除されると氷核を形成する．この氷核の周りで生成水が凍結することで，空隙の限界を迎えるまで氷が成長し，通常運転時よりも多量の氷が界面に形成されたと推測される．昇温後も，多量の氷が界面で融解して液水になることで界面に滞留し，供給ガスの拡散を阻害によるセル性能の一時的な低下を誘引したと考えられる．このセル性能の低下は，窒素パージか高温運転によって液水を除去しない限り改善しない．これらの結果は，界面に滞留する液水が発電性能に多大な影響を及ぼすことを支持している．

3. 4 本章における結論

本章では，凍結固定化法と光学顕微鏡を用いて MPL の有無による CL 表面の液水分布の変化を観察した．本章で得られた主要な結果を以下にまとめる．

1. MPL 有り GDL を用いたセルの場合、セル電圧は相対湿度によらず MPL 無し
の GDL を用いる場合より電圧が高い。この電圧差は、電流密度および相対湿
度が高くなるにつれて拡大している。MPL の有無によるこれらの電圧差は、
MPL が濃度過電圧に影響を与えて生じたと考えられる。MPL を有する GDL
はフラッシングを抑制する傾向があり、高電流密度域まで十分に酸素を供
給することができると考えられる。MPL を持たない場合、高電流密度域や高
湿度条件で電圧挙動の不安定化や顕著な電圧降下が生じており、この性能低
下は、滞留水の増加による反応面への酸素供給阻害に起因すると考えられる。
2. MPL の有無による氷分布の特徴をまとめると、MPL 有り GDL の場合、ラン
ド下には氷がほとんど存在せず、面積の大きな氷がチャンネル下 CL 表面に分
布している。MPL が無い場合は小さな氷が CL 表面全体に広く分布している。
この分布形態の違いは、CL 表面における凝縮水の厚さ方向への成長に起因す
ると考えられる。MPL は強い疎水性と微細な空孔を有するため、CL 表面の
液水が MPL 内に貫入することが難しい。そのため水が水平方向に広がり、面
積の大きな氷として観察されたと考えられる。MPL が無い場合、CL と接す
る GDL は空孔径が大きいいため滞留水が GDL 内に比較的貫入しやすいと考え
られる。厚さ方向に滞留水が成長したことで、CL 表面には面積の小さな氷が
点在して観察されたとと思われる。
3. 氷分布を定量化した結果、MPL 有りの場合、全ての運転条件でランド下 CL
表面に占める氷の割合はチャンネル下表面における割合より低い。また、チャ
ネル下表面に占める氷の割合は、電流密度と供給ガスの相対湿度が上昇する
のに伴い増加する。MPL と CL の界面には、両者の表面の凹凸により間隙が
存在するため、その間隙に液水が滞留し得ると考えられる。しかし、MPL の
細孔構造はち密なため、密着性の良いランド下では間隙が生じにくく、液水
も滞留しにくいと考えられる。ランド下領域の液水が少ないことから、CL 表
面全体に占める滞留水の割合が減ることで酸素の供給経路が確保され、セル
性能の低下を抑制したと考えられる。

4. MPL 無しの場合，ランド下，チャンネル下 CL 表面に占める氷の割合に大きな差はない．ノイズの影響によって，氷の割合は各運転条件でいくらか変化するが，電流密度や相対湿度が上昇してもランド下，チャンネル下の氷分布に大きな差は生じていない．また，MPL の有無で CL 表面全体に分布する氷の割合を比較すると，全ての条件において MPL 無しの場合のほうが MPL 有りの場合に比べて広範囲に氷が分布している．MPL よりも表面が粗い GDL は，界面に多数の大きな間隙を生じさせるため，間隙が生じにくいランド下においても液水の滞留場所が増加し，チャンネル下と同様に液水が滞留したと考えられる．CL 表面に占める液水の割合が上昇したことで CL への酸素供給経路が減少し，フラッディングを誘引したと考えられる．MPL のち密な細孔構造は界面における間隙を低減して MPL と CL の密着を高め，CL 表面における液水滞留を抑制する役割を担うと考えられる．
5. -10°C 氷点下起動では多量の氷がチャンネル下に分布しており，CL 表面に氷が占める割合は 35°C 運転時の割合よりも高い． -10°C のような 0°C に近い氷点下の場合，生成水が過冷却水として MPL/CL 界面の間隙に滞留すると考えられる．過冷却解除で形成された氷核を中心に生成水が凍結することで，空隙の限界を迎えるまで氷が成長し，通常運転時よりも多量の氷が界面に形成されたと推測される．また，昇温後も氷が融解した液水が界面に滞留することで，供給ガスの拡散を阻害し，セル性能の一時的な低下を誘引したと考えられる．このセル性能の低下は，窒素パージか高温運転によって液水を除去しない限り改善しないことから，界面に滞留する液水が発電性能に多大な影響を及ぼすことを示している．

第4章 Cryo-SEM 断面観察による MPL 内水輸送現象の 解明

4. 1 はじめに

本章では、凍結固定化法と Cryo-SEM を用いた MPL 内断面観察により、MPL 内水輸送現象の解明を試みた。前章の結果より、MPL は CL 表面に占める液水の割合を低減させてフラッドイングを抑制することが示された。一方で、セル外への生成水排出において、MPL が担う役割や MPL 内部の水輸送現象に不明な点が残る。1 章で紹介した様々な先行研究においても、MPL 内の水輸送現象は多大な関心を集めており、可視化を含む様々なアプローチがなされている。しかしながら、マイクロナノスケールの空孔で構成される MPL 内水輸送現象の詳細な把握は困難を極め、MPL 内を通過する生成水が液水なのか気相なのかさえも明らかになっていない。そこで、本章では MPL 内気液輸送現象把握のために、まず MPL 内を通過する生成水の相状態の特定を試みた。相状態の特定にあたっては、通常の運転条件に加えて MPL 内に液水が滞留しやすい特殊な運転条件を設定し、一定電流密度運転後の MPL 内液水分布を Cryo-SEM で観察した。得られた観察結果を、先行研究で報告されている MPL 内の水蒸気輸送能力の観点から考察し、MPL 内水輸送現象を解析した。また、セル内水輸送における MPL/CL 界面の寄与についても本章で検討した。界面に存在する間隙は、液水滞留を招いてセル性能を低下させる要因となり得ることが前章で示された。そこで、界面における MPL と CL の密着性が発電性能に与える影響を、界面密着性が異なる 2 種類の MEA を用いて実験的に検証した。発電性能試験と酸素ゲインによる濃度過電圧の評価のほか、チャネル/ランド下領域別の Cryo-SEM 断面観察を行い、界面密着性がセル性能と MPL 内水輸送に与える影響を考察した。

4. 2 MPL を通過する生成水の相状態の特定

4. 2. 1 発電性能試験

相状態の特定にあたっては，前章で用いたセル温度 35 °C，相対湿度 100 % の条件に加えて，生成水が輸送されにくく MPL/CL 界面に滞留しやすい運転条件(セル温度 5 °C，無加湿)を新たに設定した．また，2 章でも述べたが，相状態の特定に使用した MEA は，CCM に MPL 付き GDL が一体化された日本ゴア株式会社製の PRIMEA®5570/CNW20B を用いた．図 4-1 に両実験条件における発電性能特性を示す．後述する一般的な運転条件と比べると，どちらの運転条件もフラッディングの影響を受けやすい高湿潤条件であるが，5 °C 条件は 35 °C 条件に比べると明らかに性能が低く，両条件の電圧差は，電流密度が高くなるにつれて拡大している．5 °C 条件では 0.3 A/cm² 付近から電圧が低下しており，限界電流密度も 0.9 A/cm² に留まる．低電流密度域では電圧差が生じていないことから，高電流密度域における電圧差の拡大には濃度過電圧が影響していると考えられ，セル内部に生成水が滞留していることが予想される．図 4-2 は，両運転条件において電流密度 0.7 A/cm² で 1 時間運転した際の電圧および抵抗変化である．1 時間の測定

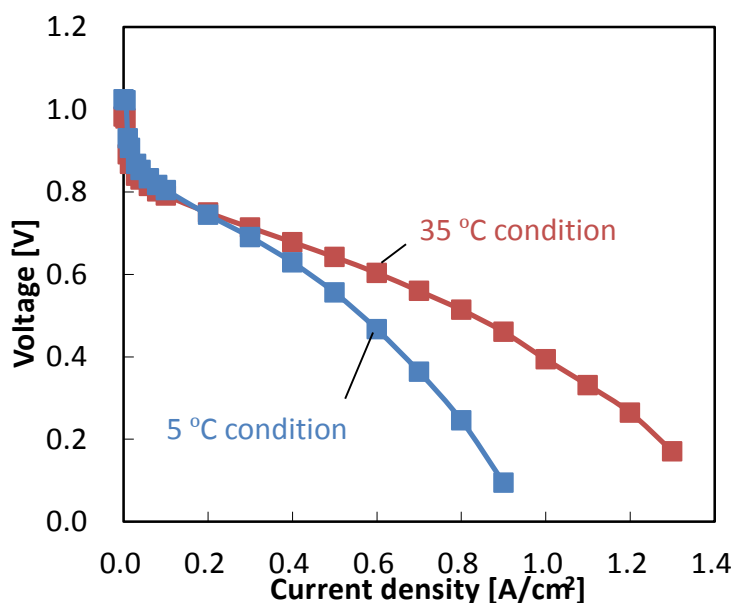


Figure 4-1 Polarization curves in the 35 °C and 5 °C conditions.

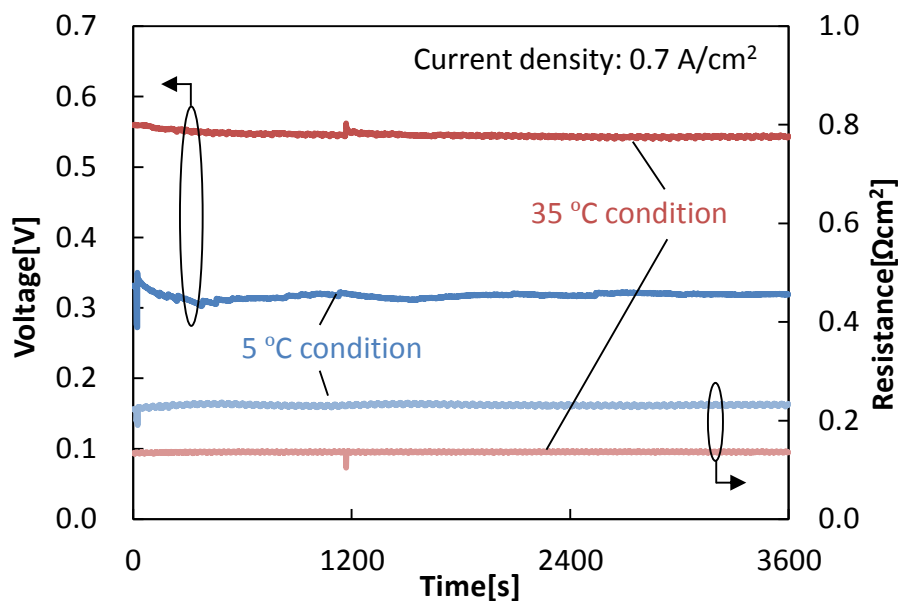


Figure 4-2 Plot of cell voltages and resistances for the operation at 35 °C and 5 °C.

を通して、35 °C 条件では高電圧で安定的に発電しており、電圧値にも大きな変化はない。一方で、5 °C 条件の場合は運転開始時点からセル電圧が低い。電圧挙動も 35 °C 条件に比べると不安定で、一定電流密度運転開始直後には一時的な電圧低下が生じている。5 °C 条件のセル抵抗は 35 °C 条件に比べると高いが、これは膜抵抗の温度依存性によるもので、セル温度の低下に伴う抵抗値の上昇である。

4. 2. 2 MPL 断面観察

運転前 MEA 断面観察

断面観察にあたり、図 4-3 に一定電流密度運転前のカソード MEA と MPL を撮影した SEM 画像を示す。図 4-3(a)より、GDL は MPL や CL に比べると繊維や空孔が非常に大きく、GDL を構成する繊維の直径は 10 μm 程度ある。また、GDL と MPL の界面に着目すると、MPL が比較的平滑な表面であるのに対し、GDL は空孔が大きいため表面が非常に粗いことがわかる。この表面の粗さの違いが、3 章で観察した MPL の有無による CL 表面の液水分布に影響を与えたと考えられる。MPL は、GDL の空孔と比べると非常に微細な空孔で構成されており、30~40 μm の厚さがあることが確認できる。MPL 内を拡大すると、図 4-3(b)に示すよう

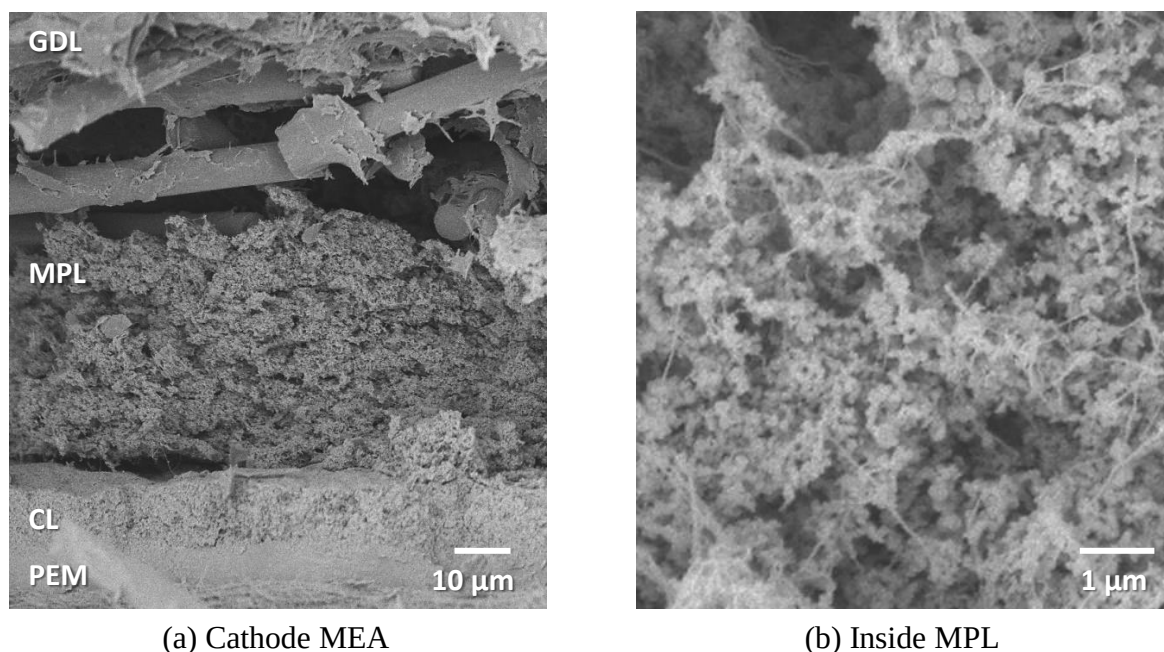


Figure 4-3 SEM images of the cathode side MEA.

に、MPL 内にはサブミクロンスケールの空孔と直径数 μm の比較的大きな空孔が確認できる．先行研究によると、MPL の平均細孔径は最大で $0.5 \mu\text{m}^{(8)}$ 程度であることを考慮すると、MPL 内に存在する大きな空孔は観察時に MPL の構造が破壊されて生じた可能性も考えられる．MPL と CL の界面に着目すると、MPL も CL も GDL に比べると比較的平滑である．しかし、一部の MPL/CL 界面には間隙が生じており、間隙は大きい場所で $3 \mu\text{m}$ 程度ある．この間隙は、MEA の割断時に界面が剥離して生じた可能性もあるものの、MPL と CL の表面粗さによって、両者を十分に密着させることができずに生じた可能性がある．

MPL 近傍氷分布観察

一定電流密度運転後に、凍結固定化法と Cryo-SEM を用いて取得したカソード MPL 内断面観察画像を図 4-4 に示す．図 4-4(a)は 35°C 条件、図 4-4(b)は 5°C 条件で取得した MPL 内観察画像である． 35°C 条件と 5°C 条件では、MPL 内の氷分布が大きく異なる． 35°C 条件で運転後の MPL 内には氷が存在せず、運転前に観察した MPL 構造と同様の多孔質構造が観察できる．氷分布の断面観察では、図で示した場所以外にも観察が可能であった複数の観察位置で断面画像を取得しているが、4. 2. 2 節で取得した MPL 内の観察画像に氷は存在しておらず、図 4-4(a)と同様の分布を示した．一方で、図 4-4(b)に示す 5°C 条件の場合、MPL

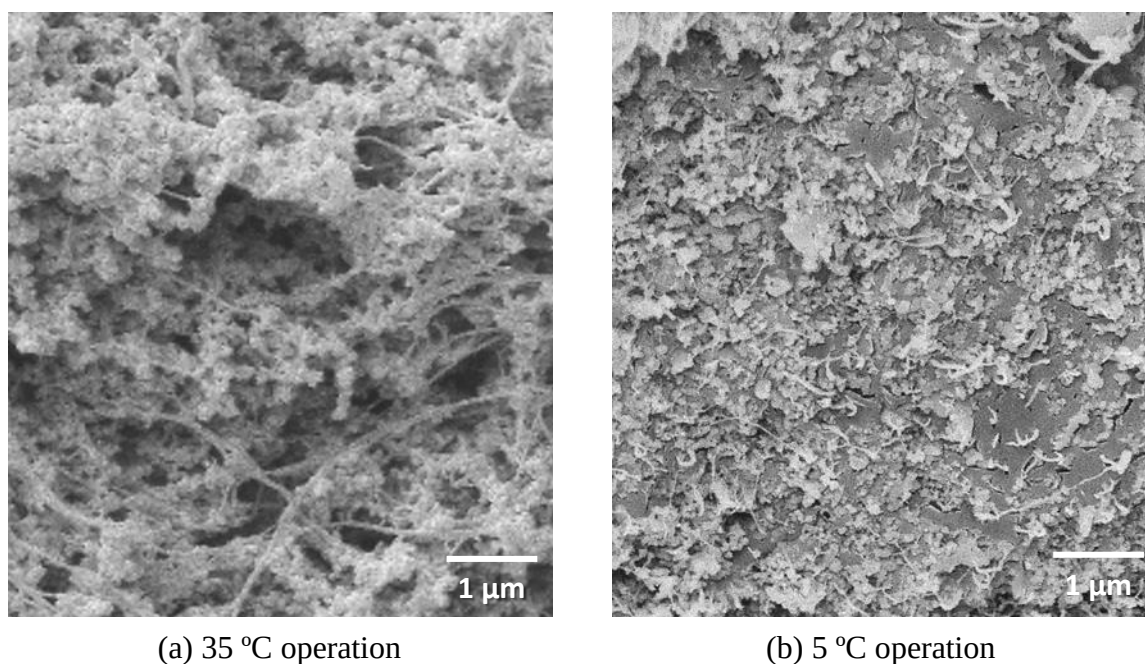


Figure 4-4 Cryo-SEM images inside the MPL after operation.

内部の空孔を埋め尽くすように氷(図中の濃い灰色の部分)が分布している．氷は図中の MPL 全体に分布しており，また，観察した範囲では MPL の厚さ方向で氷分布に大きな違いはなかった．この氷分布は，全ての観察位置で見られたわけではなく，後述する MPL/CL 界面に氷層が存在する場合は MPL 内に氷が存在していなかった．両条件における MPL 内の氷分布を比較すると，図中の MPL 内に氷が存在していない 35 °C 条件では，MPL 内を生成水が蒸気として通過すると考えられる．ここで，いくつかの先行研究では，MPL 内のクラックを通過する液水の存在を報告しており^{(25), (26), (48)}，また，35 °C に近い温度条件でクラックを通過する液水を観察したという報告もある⁽⁴⁸⁾．クラックは MPL 内の水輸送現象に多大な影響を与える可能性があるが，本研究で取得した断面観察画像ではクラックそのものやクラック内を通過する液水を観察することはできなかった．5 °C 条件で MPL 内に存在する氷については，MPL が強い疎水性の微細多孔質構造である点から，液水が MPL 内に貫入することは難しいと示唆される．また，35 °C 条件では氷が存在していないことを考慮すると，5 °C 条件の氷は蒸気が MPL 内を通過中に凝縮して滞留した液水であると考えられる．MPL 内を通過中の蒸気が凝縮・滞留することで，酸素供給の障壁となり，図 4-1，4-2 に示す電圧低下を引き起こす一因となったと考えられる．

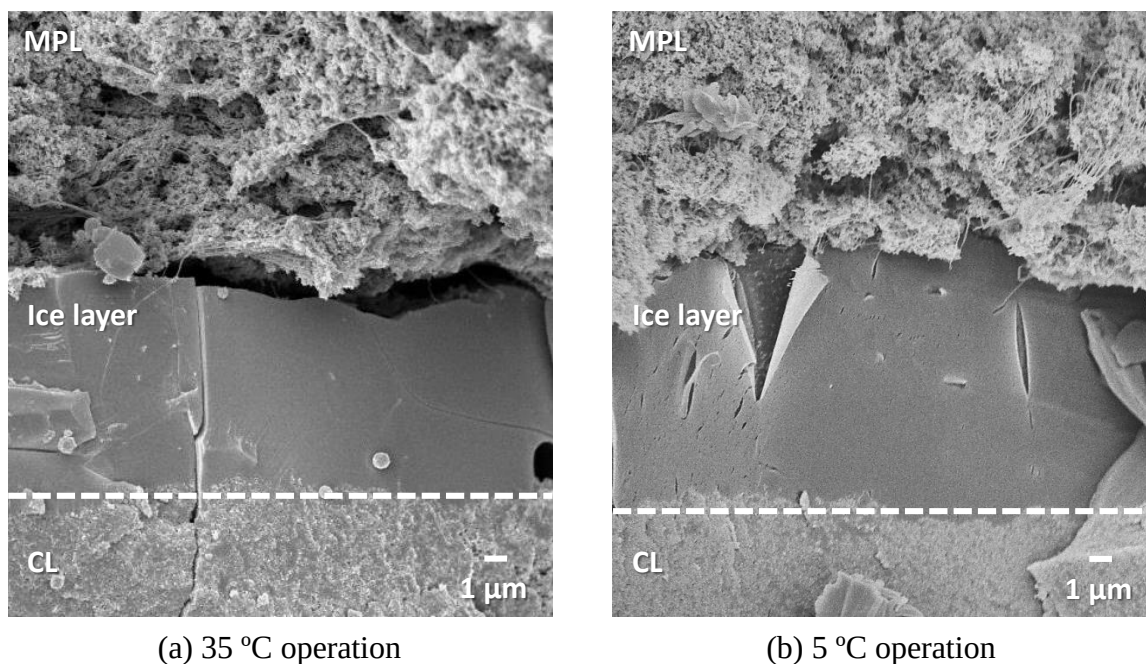


Figure 4-5 Cryo-SEM images at the MPL/CL interface after operation.

図 4-5 に、一定電流密度運転後に取得したカソード MPL/CL 界面の観察画像を示す。図 4-5(a)は 35 °C 条件、図 4-5(b)は 5 °C 条件で取得した観察画像である。MPL と CL の間には、どちらの条件でも厚さ 10 μm 前後の氷層が存在している。どちらの条件でも氷層の厚さは観察位置によって異なり、図に示す氷層より薄い氷層も存在した。この氷は MPL や CL 内の空孔に入り込んでいるのではなく、MPL/CL 界面を押し広げるように存在しているように見える。また、全ての観察画像で氷層が界面に存在していたわけではなく、氷層がない界面も存在した。この界面の氷に関しては 4. 3 節で詳細を検討する。

4. 2. 3 MPL 内水輸送現象の考察

前節の断面観察より、MPL 内を通過する生成水の相状態はセル温度に影響を受けることが示された。そこで本節では、MPL 内の生成水輸送特性を Owejan らの手法⁽²⁷⁾に基づき解析する。解析では MPL 厚さ方向の 1 次元のみを考慮し、面方向への拡散は考えないものとする。Owejan らによると、MPL 内を通過する水蒸気輸送能力は、CL の反応熱によって生じる MPL 内の温度勾配がもたらす飽和蒸気圧勾配が駆動力となって、式(4-1)で表される⁽²⁷⁾。

$$f_w \frac{i}{2F} = \frac{D^{eff}}{RT \times 10^3} \left(\frac{dP^{sat}}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (4-1)$$

ここで、 f_w [-] は発電で生じる水 ($i/2F$) のうち、MPL 内の水蒸気拡散 (式(4-1) 右辺) によって輸送される生成水の割合を表しており、 f_w が 1 を超えると生成水は蒸気として MPL 内を通過することを意味する。 i [A/cm²] は電流密度、 F [C/mol] はファラデー定数、 T [K] はセル温度、 R [J/mol・K] は一般気体定数、 D^{eff} [m²/s] は水蒸気の有効拡散係数、 P^{sat} [kPa] は飽和水蒸気圧、 x [m] は MPL の厚さを表している。式(4-1) 右辺は一次元におけるフィックの第一法則と理想気体の状態方程式から導かれる。また、MPL 内の熱流束は式(4-2) で表される。

$$f_q \cdot i(U_H - V) = \kappa^{eff} \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (4-2)$$

ここで、 f_q [-] はセルの化学反応で発生する熱 ($i(U_H - V)$) のうち、MPL 内の熱伝導によって輸送される熱の割合を表しており、 κ^{eff} [W/m・K] は MPL 内の有効熱伝導率、 U_H [V] はエンタルピー生成量、 V [V] はセル電圧を表している。式(4-1)、式(4-2) を組み合わせて dT/dx を消去し、式(4-3) を得る。

$$f_w = \frac{2FD^{eff}}{RT \times 10^3} \left(\frac{dP^{sat}}{dT} \right) \frac{f_q(U_H - V)}{\kappa^{eff}} \quad (4-3)$$

式(4-3) は、MPL の有効拡散係数や有効熱伝導率が、水蒸気輸送に与える影響を示しており、MPL 内の水蒸気輸送能力向上のためには、分子拡散性や断熱性の向上が有効であることがわかる。また、水蒸気輸送能力は MPL 内の飽和蒸気圧勾配に影響を受けており、セル温度が高く、MPL 内の飽和蒸気圧勾配が十分に大きければ f_w は 1 を超えるため、生成水は蒸気として MPL 内を通過して GDL まで輸送される。セル温度が低い場合は十分な飽和蒸気圧勾配が得られないため、生成水が蒸気として十分に輸送されず MPL 内で凝縮する。表 4-1 に一般的な MPL の物性値を示し、これらを式 4-3 に代入して得たセル温度による MPL 内水蒸気輸送特性を表 4-2 に示す。なお、表 4-2 には参考値として、セル温度 70 °C における水蒸気輸送特性を記載しているが、このときのセル電圧は、4. 3 節で示す旭硝子株式会社製の転写法 MEA で取得した電圧値を使用している。一般的な MPL の場合、水蒸気輸送能力はセル温度に大きく依存し、セル温度の上昇とともに増加している。水蒸気輸送能力はセル温度が 30 °C 前後のときに 1 を超え、70 °C

Table 4-1 Parameters and values for analysis of the water transport in the MPL.

	Parameters	Values
F	Faraday's constant (C/mol)	96500
R	Universal gas constant (J/mol·K)	8.31
f_q	Fraction of released heat though the layer	0.5 ⁽²⁶⁾
U_H	Enthalpy potential for fuel cell reaction (V)	1.48
κ^{eff}	Effective through-plane thermal conductivity (W/m·K)	0.097 ⁽⁵⁹⁾

Table 4-2 Water vapor transport rates through the MPL at 5 °C, 35 °C, and 70 °C.

Temperature	Vapor saturation pressure	Effective diffusion coefficient	Cell voltage	Water vapor transport rate (f_w)
5 °C	0.873 kPa	$8.03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	0.364 V	0.242
35 °C	5.63 kPa	$9.60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	0.560 V	1.09
70 °C	31.2 kPa	$1.16 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	0.613 V	4.82

では水の生成速度の5倍の水蒸気輸送能力を有することから、前節で観察した35 °Cより温度が高い条件では、生成水は蒸気としてMPLを通過すると考えられる。一方で、セル温度が低い領域では、MPLの水蒸気輸送能力が非常に小さくなるため、5 °C条件では生成水が蒸気としてMPLを通過できずに凝縮したと考えられる。以上を踏まえると、一般的なセルの運転条件では生成水は蒸気としてMPL内を通過すると考察できる。

4. 3 MPL/CL 界面の密着性が MPL 内水輸送に与える影響

4. 3. 1 発電性能試験

4. 3 節では, MPL/CL 界面における MPL と CL の密着性が発電性能と液水分布に与える影響を, 界面密着性が異なる 2 種類の MEA を用いて調査した. 実験条件は前節までで用いた 5 °C 条件, 35 °C 条件に加え, 一般的なセルの運転条件における性能測定を目的としてセル温度 70 °C, 相対湿度 81 %の条件を追加した. また, MEA は, 界面密着性が異なる旭硝子株式会社製の転写法 MEA と GDE 法 MEA を使用した. 図 4-6(a)および(b)に転写法 MEA と GDE 法 MEA の発電性能特性を示す. GDE 法 MEA は, どの運転条件においても転写法 MEA より電圧が高く, 限界電流密度も GDE 法 MEA のほうが転写法 MEA より高電流密度域まで伸びている. また, GDE 法 MEA と転写法 MEA の電圧差は, 電流密度の上昇およびセル温度の低下とともに拡大している. セル抵抗に関しては, 各運転条件において GDE 法 MEA と転写法 MEA に大きな差は生じていない. 図 4-7(a)は, IR 補正した GDE 法 MEA と転写法 MEA の電圧差を示している. 全ての運転条件で電圧差は電流密度の上昇とともに増加している. 特に 5 °C 条件と 35 °C 条件では電圧差が顕著に増加しており, 5 °C 条件の 0.9 A/cm^2 における電圧差は 70 °C 条件の 4 倍近い. これらの結果から, GDE 法 MEA は転写法 MEA に比べ, セル温度の低下に起因する性能低下が生じにくいと考えられる. 界面構造とセル温度の変化が, セル内の酸素輸送に与える影響を調べるために酸素ゲインを取得した(図 4-7(b)). 酸素ゲインはセル内の酸素輸送抵抗を簡易評価する手法で, カソード供給ガスに酸素を用いた場合と空気を用いた場合の IR フリー電圧の差分で算出する. 酸素ゲインが大きいほど, セル内の濃度過電圧が大きいことを意味している. 図より, 全ての条件で酸素ゲインは電流密度の上昇とともに増加しているが, GDE 法 MEA の酸素ゲインは転写法 MEA の酸素ゲインよりも小さい. この結果は, GDE 法 MEA が転写法 MEA より濃度過電圧の影響を受けにくいことを示している. 測定条件は全て湿潤条件であるため, 濃度過電圧の増大はフラッドイングによるものとみなすことができる. すなわち, GDE 法は高電流密度域におけるフラッドイングを抑制して電圧降下を防ぐ働きがあると考えられる. また, GDE

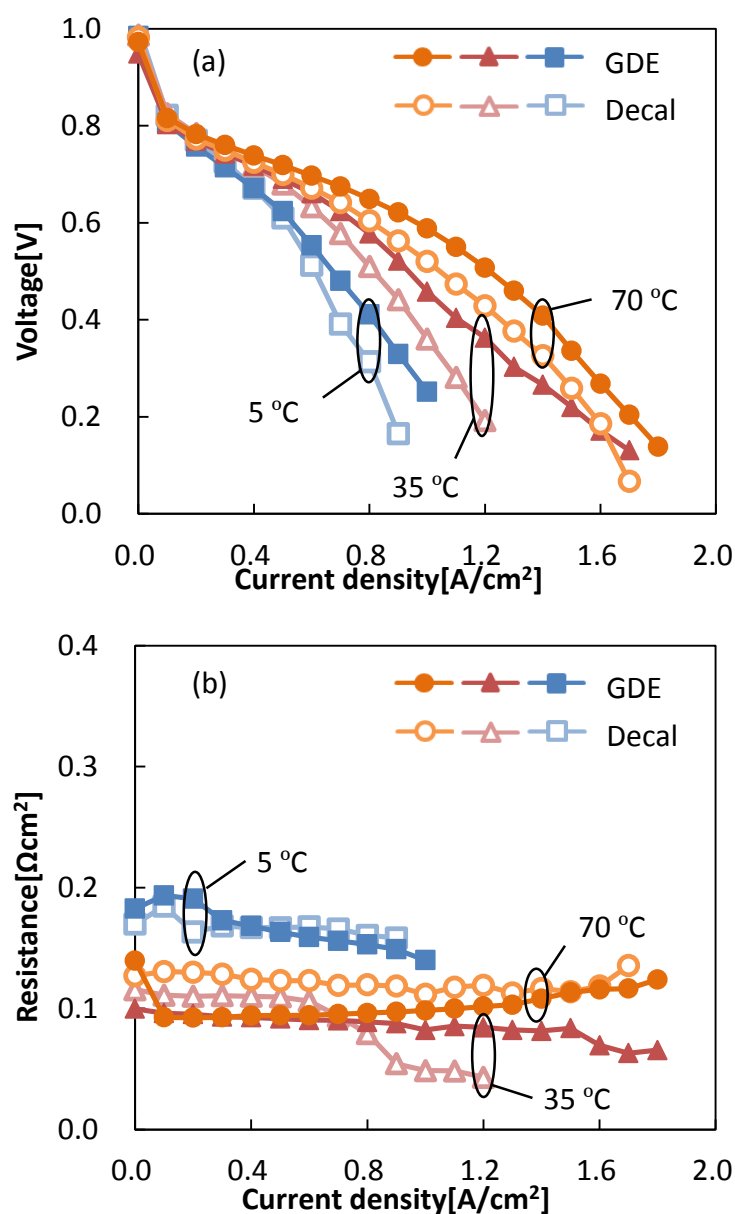


Figure 4-6 Characteristics of the MEA using the GDE and decal transfer methods.

(a) polarization curves and (b) resistances.

法と転写法の酸素ゲインの差はセル温度の低下とともに拡大している．ここで、この酸素ゲインの増大には、濃度過電圧の増大のほかに温度低下による分子拡散性の低下が影響を与える可能性があるが、分子拡散性の低下による電圧低下分以上に酸素ゲインの差は増加しているため、濃度過電圧の影響が大きいと考えられる．前節の結果より、セル温度が低くなると生成水が凝縮して蒸気として排出されにくくなり、フラッディングが生じやすくなることが示されたが、GDE 法 MEA

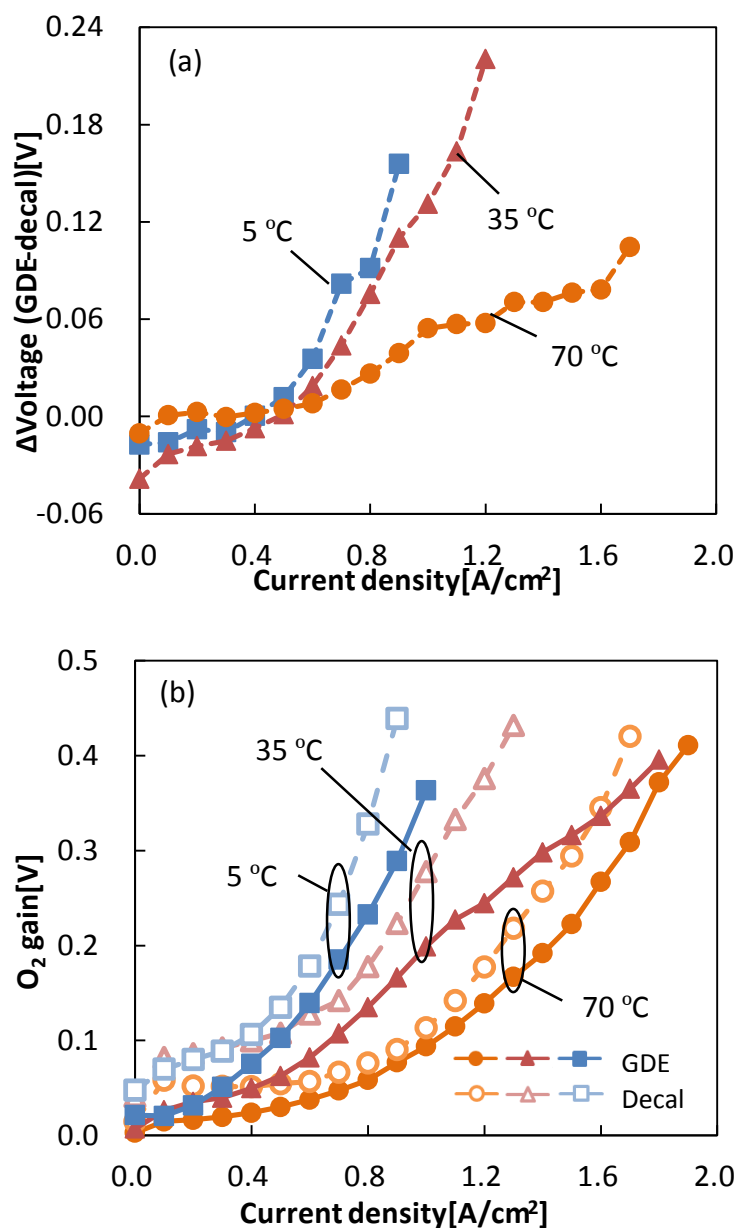


Figure 4-7 Differences of performance of the MEA using the GDE and decal transfer methods. (a) IR-corrected voltages and (b) oxygen gains.

は低温条件のようなフラッディングを誘発する厳しい運転条件であっても、セル性能の低下を抑制できると考えられる。

図 4-8 に GDE 法と転写法 MEA を用いた一定電流密度運転における性能比較を示す。運転時間は 1 時間、電流密度は $0.7 A/cm^2$ で、セル温度は前述の I-V 測定と同様の 3 条件で測定した。1 時間の測定を通して、GDE 法 MEA はどの温度条件でも転写法に比べて電圧が高く、安定的に発電している。両 MEA の電圧差は

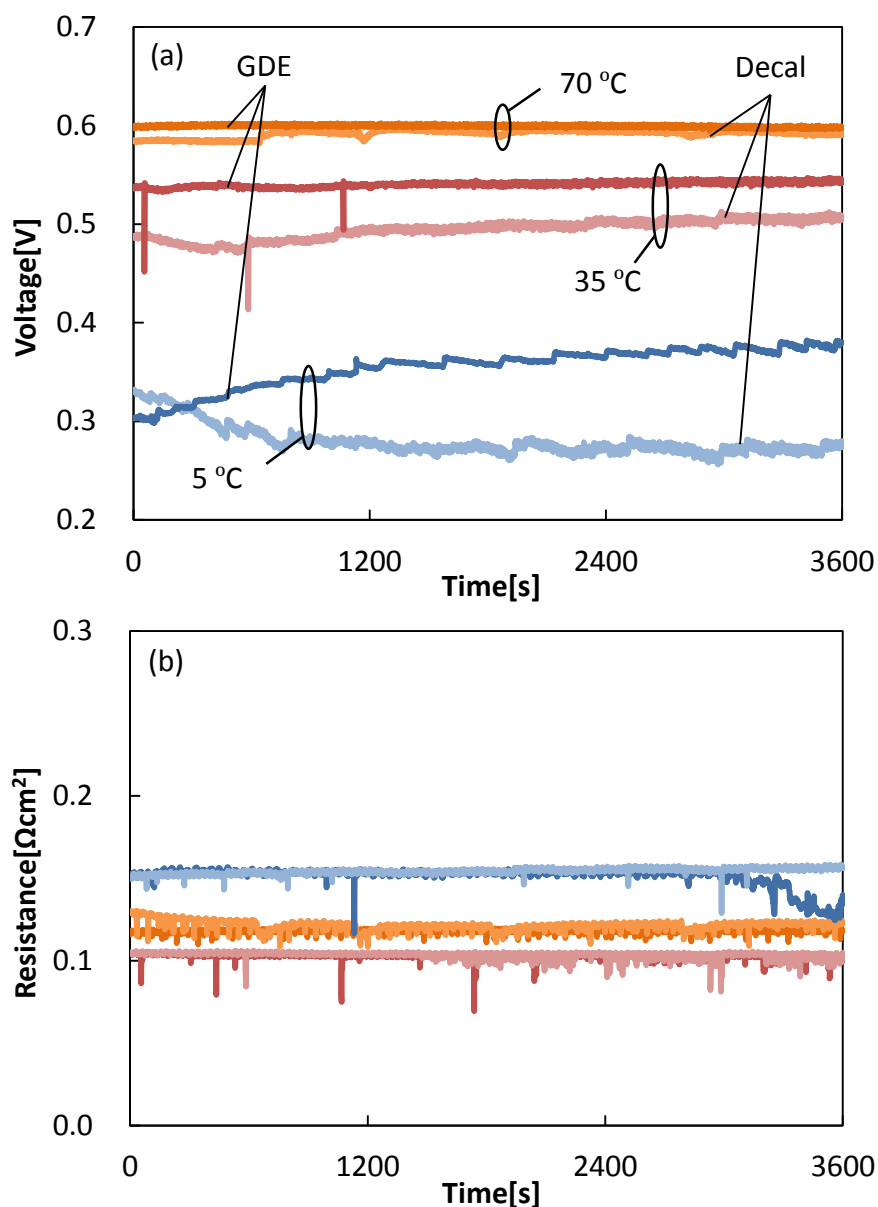


Figure 4-8 Plot of (a) voltages and (b) resistances of the cell using the the GDE and decal transfer methods.

セル温度の低下とともに拡大しており、I-V 測定で得た結果と同様の傾向を示している。セル抵抗はどの運転条件でも両 MEA は同様の抵抗値を示していることから、電圧差にセル抵抗が与える影響は小さいと考えられる。一定電流密度運転で得られたこれらの実験結果は、前述の GDE 法 MEA がフラッドイングによる電圧降下を抑制するという考察を支持すると言える。

4. 3. 2 MPL/CL 界面の断面観察

Cryo-SEM 断面観察位置の特定

本節の断面観察では、液水分布の観察位置(チャンネル/ランド)を特定することで観察画像から得られる情報量を増やした。観察位置の特定は、Cryo-SEM のステージ座標を利用している。本研究で用いたセルは、幅 1 mm のチャンネルとランドが計 9 本交互に並ぶ流路構造になっている。そのため、観察サンプルの幅をガス流路と同じ幅(9 mm)に切りだし、サンプル端面から連続的に観察することで、全てのチャンネル、ランド下水分布の観察を可能にした。また、取得した画像の位置座標と起点の位置座標から求められる相対位置により、取得した画像がチャンネル下に相当するかランド下に相当するか判別することを可能とした。

界面構造の比較

断面観察にあたり、まず GDE 法および転写法で作製された MPL/CL 界面の構造比較を行った。図 4-9 に運転前の両製法で作製した界面近傍の SEM 画像を示す。GDE 法では MPL と CL が一体化しているため、両者の判別は非常に困難であり、明確な界面を見つけることができない(図 4-9(a))。ホットプレスで作製した転写法 MEA でも、MPL と CL はよく密着しており判別が難しいが、図 4-9(b)の中間に両者の界面が確認できる。GDE 法は MPL に触媒インクを直接塗布するため、MPL 表面の凹凸に触媒インクが入り込むことで、間隙のない高密着な界面を形成したと考えられる。両 MEA の MPL や CL に顕著な違いは確認できないことから、界面の作製方法が MPL や CL の構造に大きな影響を与えることは無いと考えられる。GDE 法 MEA では、MPL 表面の粗さのために CL の厚さにややばらつきがあると考えられるが、基本的には MPL 厚さも CL 厚さも転写法 MEA の MPL, CL 厚さと大きく変わらなかった。

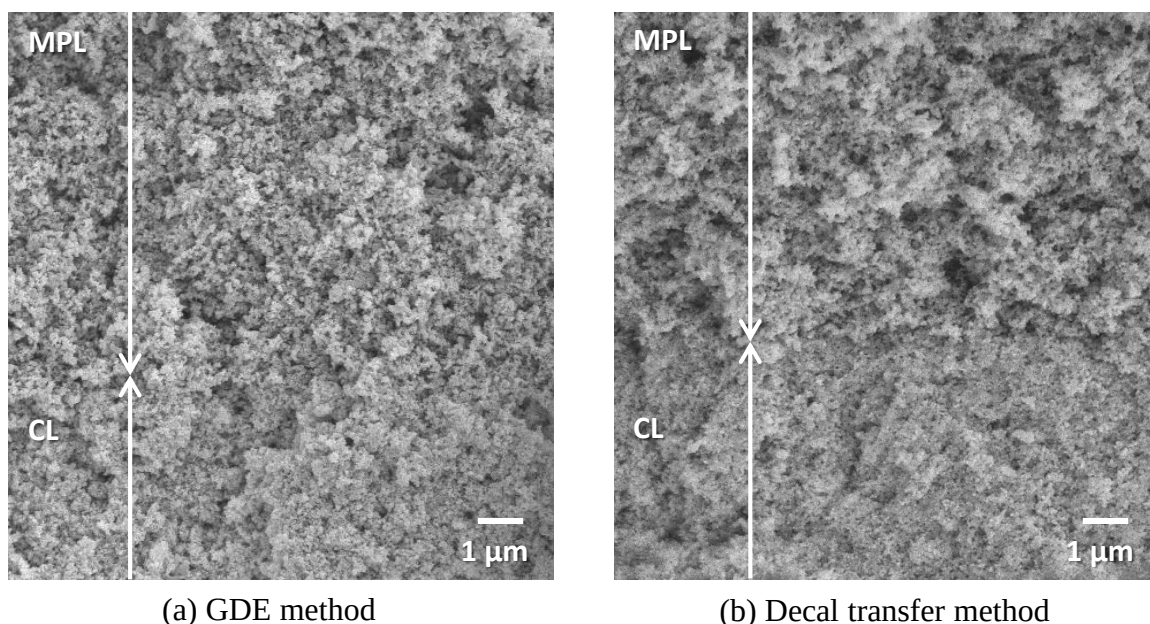


Figure 4-9 SEM images of the cathode MPL/CL interface.

70 °C 条件における氷分布観察

GDE 法 MEA が濃度過電圧の増加を抑制するメカニズムを解明するために、凍結固定化法と Cryo-SEM を用いて 70 °C 条件で 0.7 A/cm^2 の一定電流密度運転後の断面観察を行った. 図 4-10 に GDE 法および転写法 MEA の MPL/CL 界面における氷分布を示す. 図 4-10(a), (b) は両製法のチャンネル下界面における氷分布を示している. GDE 法 MEA の界面には氷が存在しないのに対し, 転写法 MEA の界面には厚さ 9 μm 程度の氷層が存在している. 観察サンプルによっては氷層の水平面方向の長さが約 1 mm ある氷層も観察されており, チャンネル下界面のほぼ全体に氷が存在していた. 観察位置によって厚さや長さが多少変化するが, この氷層は転写法 MEA のチャンネル下界面における典型的な氷分布であり, 本画像以外にも複数回の断面観察で氷層を確認している. 運転前の転写法界面にそのような大きな間隙は存在していなかったことから, この氷層は, 界面の微小な間隙に滞留する液水量が増加することで界面の間隙が広がり, その間隙に多量の液水が滞留することで形成された液膜と考えられる. 一方で図 4-10(c) および (d) に示すランド下の場合, どちらの製法でも界面に氷は存在していない. ランド下界面の氷分布に関しても, 複数のサンプルで同様の傾向を示すことを確認している. CL 内の氷分布に着目すると, 製法や観察位置によらず CL 内の空孔に氷が存在して

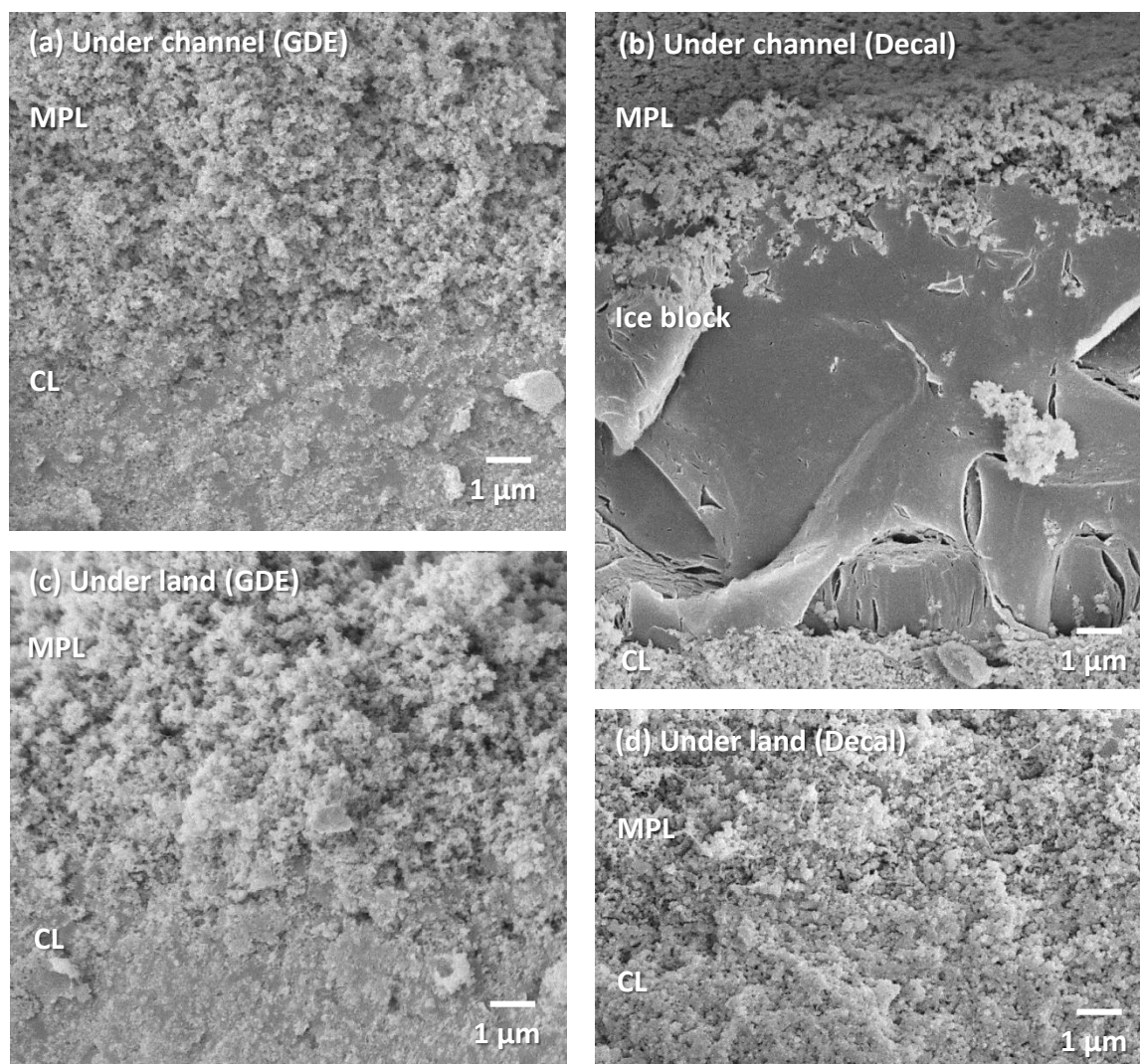


Figure 4-10 Cryo-SEM images of the cathode MPL/CL interface in the 70 °C condition.

いる。CL 内の氷分布に偏りは見られず，PEM 側から MPL 側まで一様に氷が存在している。

図 4-11(a), (b)に， 0.7 A/cm^2 の $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件で運転後の GDE 法および転写法 MEA のチャンネル下 MPL 内の氷分布を示す。MPL 内の氷分布は界面作製方法によらず同様に，MPL 内に氷は確認できない。また，観察位置による氷分布の変化も見られず，ランド下 MPL 内にも氷は存在していなかった。ここで，電流密度が MPL 内氷分布に与える影響を観察するために，電流密度を 1.1 A/cm^2 に上昇させた $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件で一定電流密度運転を行い，MPL 内の氷分布を観察した。図 4-11(c) は GDE 法 MEA のチャンネル下 MPL 断面であるが， 1.1 A/cm^2 の高電流密度条件で

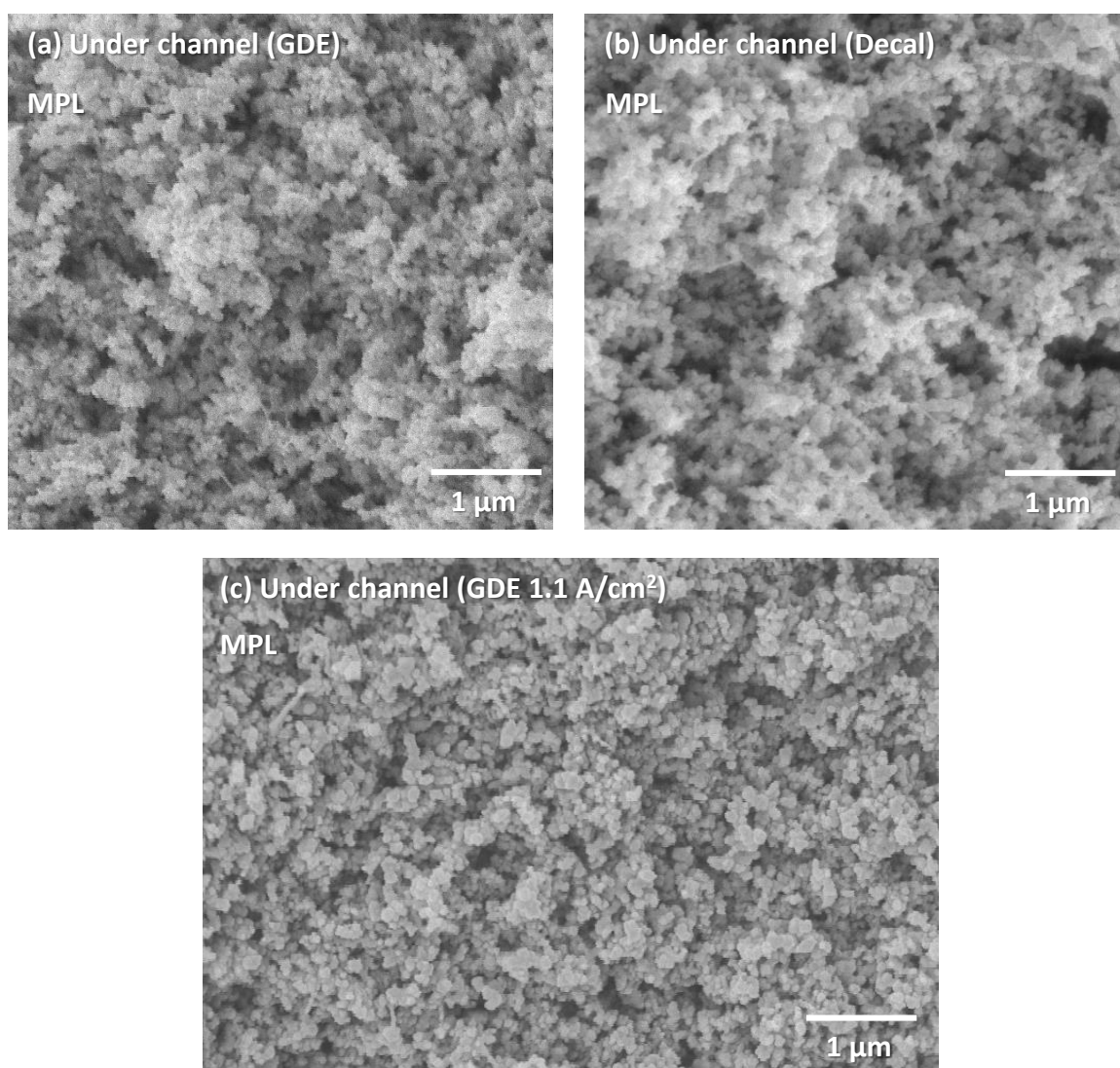


Figure 4-11 Cryo-SEM images inside the MPL in 70 °C condition.

あっても MPL 内に氷は存在していない。ランド下においても同様に MPL 内に氷が存在していなかったことから、MPL 内の氷分布は電流密度に依存しないと考えられる。この結果は、4. 2. 3 節で示した Owejan らによる解析⁽²⁷⁾とも一致する。式 4-3 で示した MPL 内の水蒸気輸送能力は、反応で生じる熱流束と水蒸气流束の比で表される。両流束は電流密度に比例して増加するため、結果として MPL 内の生成水輸送は電流密度に依存しないと考えられる。また、GDE 法 MEA においても MPL 内に氷が存在していなかったことから、MPL 内を通過する生成水の相状態に界面構造は影響を与えず、70 °C 条件のような一般的な高温条件では MPL 内を生成水が蒸気として通過することが考えられる。

GDE 法による性能向上の要因

これまでの観察結果より, GDE 法はチャンネル下 MPL/CL 界面における液水滞留を抑制することが明らかになった. GDE 法 MEA と転写法 MEA の液水分布の違いはチャンネル下界面に見られる一方で, ランド下界面の液水分布に大きな差異はない. この液水分布の差異は, 界面の構造とランド下とチャンネル下の面圧に起因すると考えられる. 先行研究より CL 表面にかかる面圧はランド下領域に集中する傾向があり, チャンネル下 CL 表面にはあまり面圧がかからない⁽⁶⁰⁾. また, 転写法 MEA の場合, MPL/CL 界面には微小な間隙が存在すると考えられる. その間隙に液水が存在すると, チャンネル下は面圧をかけることができないため, 液水の成長を抑制することができずに多量の液水の滞留を招くと考えられる. ランド下の場合, ランド部分が MEA を押さえつけるため, 界面の間隙は成長することができず, 液水も界面に滞留することができないと考えられる. 一方で, GDE 法 MEA の場合, 氷層がチャンネル/ランドどちらの領域にも存在していないことから, GDE 法は面圧の低いチャンネル下においても液水の滞留を抑制できると考えられる. GDE 法 MEA では, 明確な界面が存在しないために, 液水の滞留場所になり得る間隙も界面領域に存在せず, 面圧の高低によらず液水滞留を抑制できると考えられる. また, 界面構造や電流密度によらず MPL 内に液水は存在していなかったことから, チャンネル下界面における液水滞留が, 転写法 MEA の高電流密度域における濃度過電圧上昇の主要因の一つに挙げられる. 以上をまとめると, GDE 法で作製した MPL/CL 界面は, 液水滞留を抑制することで濃度過電圧の上昇を抑制すると言える.

4. 3. 3 セル温度による界面近傍液水分布の変化

本節では, 低温条件における GDE 法および転写法 MEA 内の液水分布を観察することで, セル温度が MPL/CL 界面近傍の液水分布に与える影響を検討する. 複数回の氷分布観察の結果, 界面近傍の液水分布は図 4-12 に示す 4 パターンに分類できることが判明した. Cryo-SEM による各パターンの断面観察結果を示す前に, 各パターンの氷分布の特徴を述べる. これらの分類は, MPL 近傍に存在する氷が少ない順に A から D まで示している. タイプ A は, MPL/CL 界面にも MPL

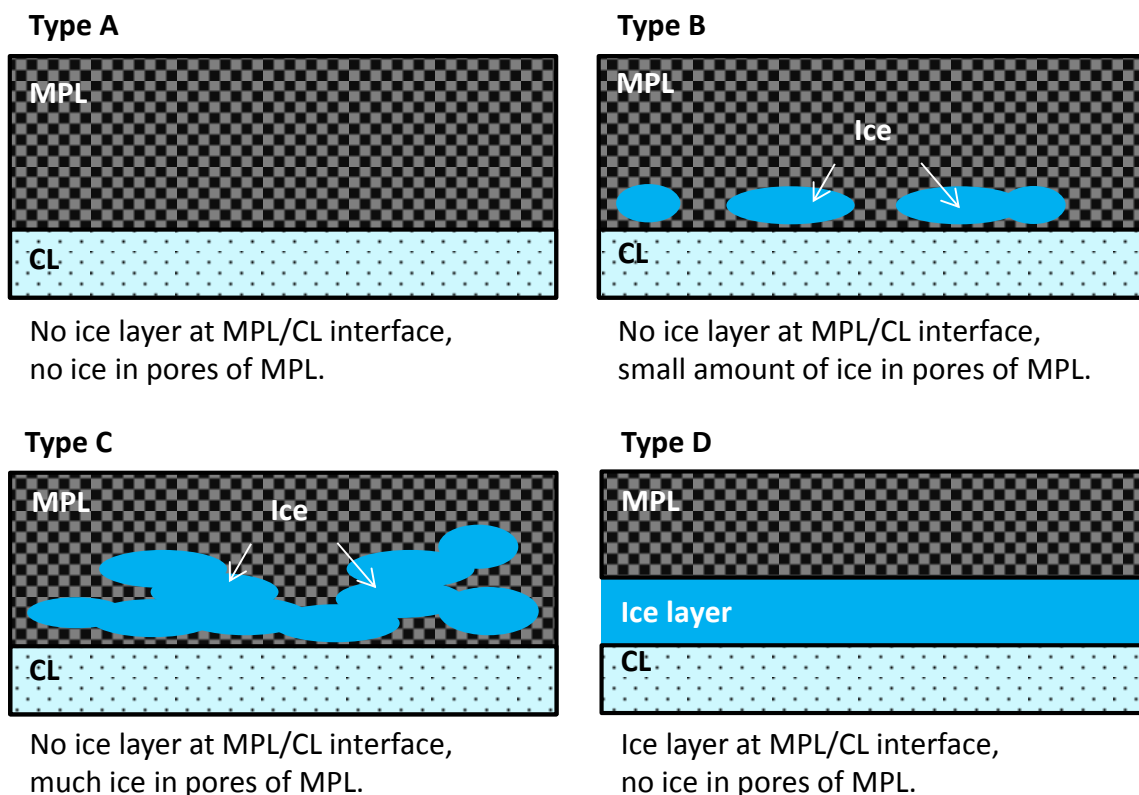


Figure 4-12 Schematic diagrams of the ice distributions in the vicinity of the MPL.

内にも氷が存在しておらず，図 4-10(a), (c), (d)に示す 70 °C 条件における GDE 法 MEA の氷分布と転写法 MEA のランド下水分布が例として挙げられる．タイプ B は MPL 内に若干の氷が分布し，界面には氷層が存在していない．タイプ C はタイプ B の氷分布に似ているものの，タイプ C に比べ多くの氷が MPL 内に存在している．タイプ D は，氷層が MPL/CL 界面に存在しており，MPL 内には氷が存在していない．タイプ D の氷分布は，図 4-10(b)や 4-11(b)に示す 70 °C 条件における転写法 MEA のチャンネル下水分布が例として挙げられる．CL 内の氷分布に関しては，どのパターンにおいても氷分布に明確な差異はなかった．

図 4-13 に，35 °C 条件で得たタイプ B の氷分布の観察例を示す．図 4-13(a) は GDE 法 MEA のチャンネル下界面，図 4-13(b)は転写法 MEA のランド下界面である．図 4-13(c), (d)は MPL 内の観察画像で，観察位置と界面作製方法は(a), (b)とそれぞれ同様である．タイプ B の MPL 内には，若干の氷と空孔が確認できる．氷は MPL 内にランダムに分布しており，面方向の氷分布に規則性はないように見える．一方で，明確な規則性は確認できなかったが，複数か所の観察結果

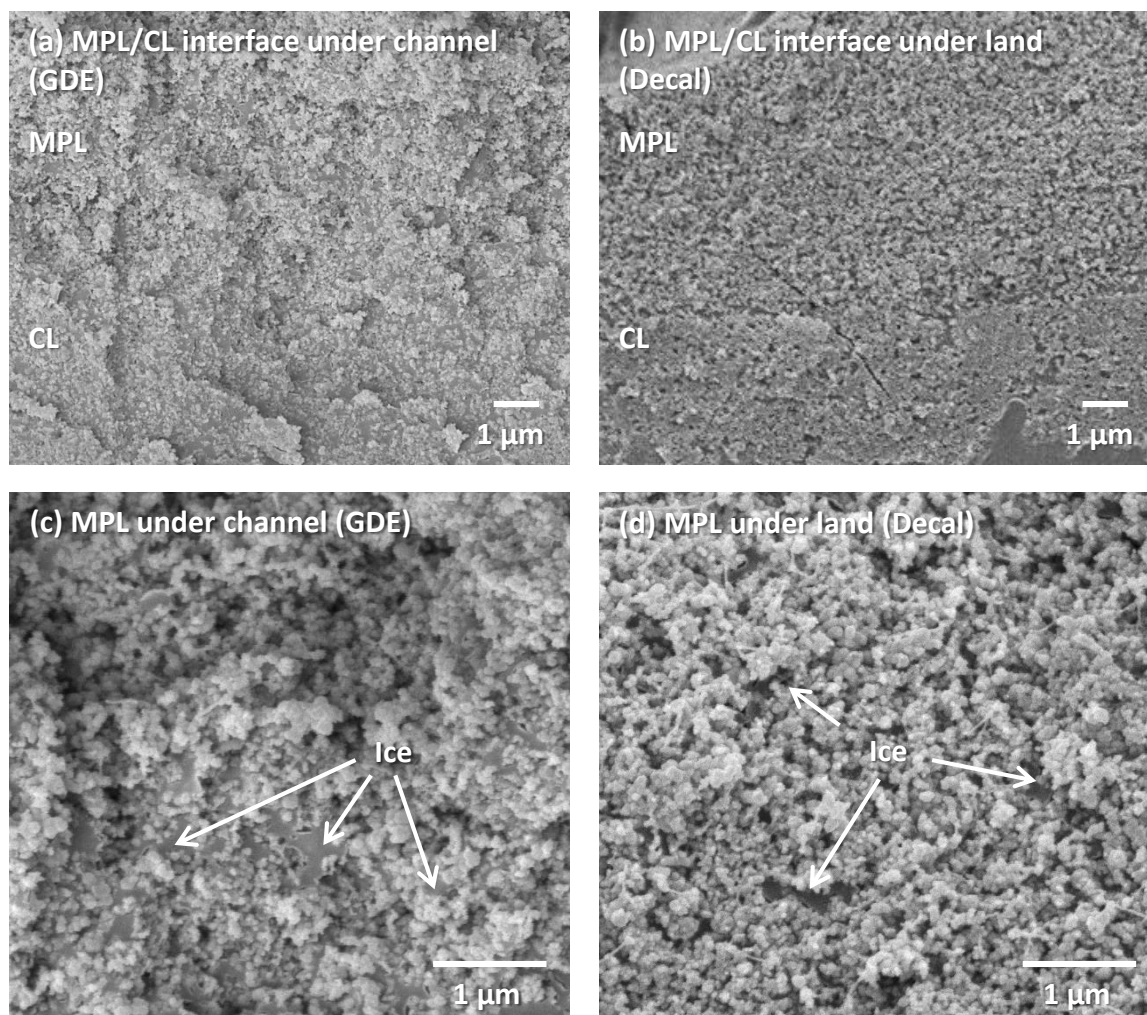


Figure 4-13 Cryo-SEM images in the vicinity of the MPL in the 35 °C condition.

より厚さ方向では GDL 側に比べると CL 側 MPL 内により多くの氷が存在しているように見えた．なお，4. 2. 2 節の図 4-4 では MPL 内に氷が存在しておらず，少量の氷が MPL 内に存在する本節の氷分布と異なる．MEA の物性値が異なるため，35 °C 条件のような f_w が 1 に近い領域では，MEA の物性値が水蒸気輸送能力に顕著に影響して氷分布が変化したと考えられる．これを踏まえると，タイプ B の氷分布は，MPL 内の蒸気輸送能力が生成水量に対して不十分な場合，生成水の一部が MPL 内に凝縮して滞留することを示唆している．また，両製法の MEA で氷分布が変わらないことから，MPL 内における生成水の凝縮は界面の密着性が高い場合でも同様に生じると言える．加えて，前節で述べたように，MPL 内の液水分布は電流密度に依存しないため，タイプ B のような一部の生成水が凝縮する

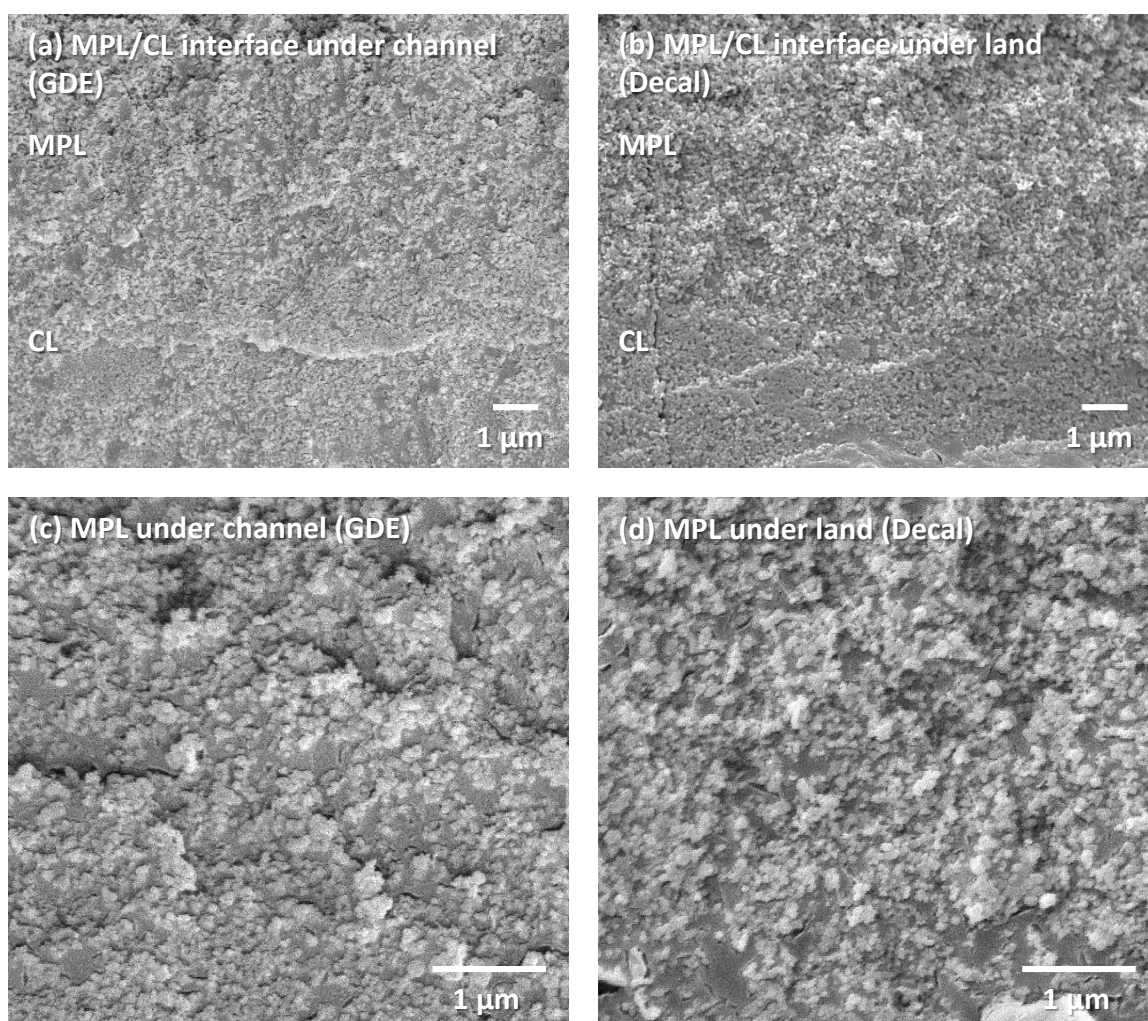


Figure 4-14 Cryo-SEM images in the vicinity of the MPL in the 5 °C condition.

氷分布であっても電流密度によって氷量は変化せず，高電流密度域においても同様の氷分布が得られると予想される。

図 4-14 にタイプ C の氷分布の観察例を示す．図 4-14 各画像の観察位置は，それぞれ図 4-13 と同様である．タイプ C は，本研究において水蒸気輸送能力が最も低い 5 °C 条件で観察された氷分布で，MPL 内に多くの氷が存在する．氷は MPL 内の細孔を満たしており，運転前に見られた多孔質構造は確認できない．タイプ C の氷分布は，水蒸気輸送能力の低下により，MPL を通過する生成水の多くが MPL を通過する前に凝縮・滞留する様子を表していると考えられる．

4. 3. 4 界面液水分布とセル性能の関係

本節では，これまでの結果から界面液水分布とセル性能の関係を考察する．表 4-3 に，これまで得た界面近傍における氷分布と観察位置，運転条件および界面作製方法の関係をまとめる．70 °C 条件の場合，GDE 法 MEA の酸素ゲインは転写法 MEA より小さい．また，表 4-3 より，GDE 法で作製した MPL/CL 界面に氷が存在しない一方でチャンネル下の転写法界面には氷層が存在し，どちらの界面構造でも MPL 内に氷は存在しない．運転条件と MPL 内の液水分布が両製法の MEA で変わらないことから，GDL やチャンネル内の液水分布も界面構造によらず同様であることが予想される．これらを踏まえると，70 °C 条件における酸素ゲインの差はチャンネル下界面における液水分布の違いが主要因であると考えられ，転写法 MEA における濃度過電圧の増大は，界面の液水滞留をもたらす酸素供給障害に起因すると結論づけられる．

両製法の MEA の酸素ゲインの差は，セル温度の低下とともに増加する．また，MPL 内の氷分布も界面構造によらず，セル温度の低下とともに氷が増加する．このことから，セル温度の低下による酸素ゲインの増大は，温度低下に伴う MPL 内滞留水量の増加が，反応面への酸素供給を阻害することで引き起こされることが考えられる．また，セル温度の低下により GDL 内および流路内における液水滞留の増加も予想されるが，これらの液水滞留も MPL 内の液水滞留とともに濃度過電圧の増大を誘発すると考えられる．

濃度過電圧の差に起因する両 MEA の電圧差は，セル温度の低下および電流密度の上昇とともに増加する．このとき，表 4-3 に示すように，各温度条件にお

Table 4-3 Ice distribution classifications at the location in the vicinity of the MPL for the positions, operating conditions, and cathode fabrication methods.

	70 °C		35 °C		5 °C	
	Channel	Land	Channel	Land	Channel	Land
GDE method	A	A	B	B	C	C
Decal method	D	A	D	B	D	C

ける MPL 内の氷分布は界面構造によらずチャンネル下，ランド下それぞれ同様である．また，ランド下の MPL 近傍では界面，MPL 内どちらの氷分布も界面構造によらず同様である．すなわち，チャンネル下界面の氷分布が両 MEA における唯一の差異であることから，チャンネル下界面に滞留する多量の液水が両製法による MEA 間の電圧差の要因であると言える．4. 3 節の断面観察において，チャンネル下界面の氷層の厚さはセル温度が変化しても顕著に変化しなかったが，3 章の CL 表面観察では，電流密度の上昇に伴いチャンネル下領域に占める氷の割合が増加している．このことから，チャンネル下界面に滞留する液水はセル温度の低下や電流密度の上昇によって，厚さ方向ではなく面方向に分布が拡大する可能性がある．

4. 4 本章における結論

本章では，凍結固定化法と Cryo-SEM を用いた MPL 内断面観察により，MPL 内水輸送現象の解明を試みた．本章で得られた主要な結果を以下にまとめる．

1. 断面観察の結果，セル温度が 35 °C より高い条件では MPL 内に氷が存在していない．生成水が MPL 内を液相で通過すると仮定すると，取得した MPL 断面画像には液相の生成水が凍結した氷が観察できるはずであることから，生成水は蒸気として MPL を通過したと考えられる．一方で，5 °C 条件では，MPL 内の空孔を埋め尽くすように氷が分布している．MPL が強い疎水性の多孔質構造である点を考慮すると，蒸気が MPL 内を通過中に凝縮して滞留したと考えられる．
2. MPL 内の水蒸気輸送能力は，MPL 内の飽和蒸気圧勾配に影響を受け，セル温度の上昇とともに増加している．水蒸気輸送能力はセル温度が 30 °C 前後のときに 1 を超えることから，35 °C より温度が高い条件では，生成水は蒸気として MPL を通過すると考えられる．一方で，セル温度が低い領域では，MPL の水蒸気輸送能力が非常に小さくなるため，5 °C 条件では生成水が蒸気として MPL を通過できずに凝縮したと考えられる．以上を踏まえると，一般的なセルの運転条件では生成水は蒸気として MPL 内を通過すると考察される．

3. GDE 法 MEA はどの運転条件においても転写法 MEA より電圧が高く、両 MEA の電圧差は、電流密度の上昇およびセル温度の低下とともに拡大している。両者の酸素ゲインの差から、GDE 法は濃度過電圧の増大を抑制して電圧降下を防ぐと考えられる。また、電流密度の上昇やセル温度の低下とともに酸素ゲインの差が拡大することから、GDE 法 MEA は高電流密度域や低温条件のようなフラッディングを誘発する厳しい運転条件であっても、セル性能の低下を抑制できると考えられる。
4. 70 °C 条件の場合、観察位置によらず GDE 法 MEA の MPL/CL 界面には氷が存在しないのに対し、転写法 MEA ではチャンネル下界面に氷層が存在する。この氷分布の差異は、界面の面圧に起因すると考えられる。転写法 MEA の場合、チャンネル下は面圧をかけることができないため、間隙に液水が存在すると、液水の成長を抑制できずに多量の液水の滞留を招いたと考えられる。ランド下の場合、ランドが界面を押さえつけるため液水が滞留しないと考えられる。GDE 法 MEA では、液水の滞留場所になり得る間隙が界面領域に存在しないため、面圧の高低によらず液水滞留を抑制できると考えられる。
5. 70 °C 条件では、界面構造や電流密度によらず MPL 内に液水は存在していない。転写法 MEA のチャンネル下界面に存在する氷層が、両 MEA における氷分布の唯一の差異であることから、転写法 MEA における濃度過電圧の増大は、チャンネル下界面の液水滞留に起因すると考えられる。間隙の存在しない界面を作製する GDE 法は、面圧の低いチャンネル下界面の液水滞留を抑制することで、高電流密度域における濃度過電圧の増大を抑制する働きがあると考えられる。
6. セル温度の低下に伴い、MPL 内に分布する氷は転写法 MEA のチャンネル下 MPL 内を除き、どちらの MEA でも増加する。また、セル温度の低下とともに両 MEA のセル電圧は低下し酸素ゲインが増大する。このことから、MPL 内の液水滞留は、セル温度低下に伴う発電性能低下の一要因になり得ることが考えられる。

7. 濃度過電圧の差に起因する両 MEA の電圧差は，セル温度の低下とともに高電流密度域で拡大する．このとき，チャンネル下界面の氷分布が両 MEA における唯一の差異であることから，チャンネル下界面に滞留する液水が両製法による MEA 間の電圧差の要因であると言える．本章の観察において，チャンネル下界面の氷層の厚さは温度条件で顕著に変化しなかったが，3 章の CL 表面観察では，電流密度の上昇とともにチャンネル下領域に占める氷の割合が増加したことから，チャンネル下界面の滞留水はセル温度の低下や電流密度の上昇によって，厚さ方向ではなく面方向に分布が拡大する可能性がある．

第5章 高出力運転に適した MPL 構造の開発に向けた 実験的検討

5. 1 はじめに

本章では、本研究の最終目標である高出力運転に適した MPL の開発に向けて、これまで得た知見を基に最適な MPL 構造を実験的に検討した。第 1 章でも述べたが、セルの高出力化はセルスタックの高性能化だけに留まらず、1 セルあたりの出力が上昇することで燃料電池システムに必要なセル数の低減が可能となり、スタックコストの低減も期待できる。高額なスタックコストを削減できれば、燃料電池本格普及のボトルネックを解消できるため、MPL 構造の最適化が強く求められる。この点に関して、前章では間隙が存在しにくい MPL/CL 界面を作製する GDE 法を用いることで、発電性能低下の要因となるチャンネル下界面の液水滞留を抑制できることが明らかになり、高出力運転に適した MPL 構造の開発に向けた一つの指針が示された。一方で、Tanuma らによると、MPL をカーボンファイバーと親水性のアイオノマーで作製することで、幅広い湿度条件で発電性能が向上することが報告されている⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。しかし、親水性 MPL が発電性能の向上に寄与する要因は明らかになっていない。そこで、カソード MPL の厚さ、空孔径、濡れ性を変えて取得した発電特性と MPL 内の液水分布を比較、分析した。また、発電性能の向上に CL 内の酸素拡散が与える影響を、ヘリウムゲインをはじめとする実験的手法により調査することで、親水性カーボンファイバーMPL による発電性能の向上要因を分析した。さらに、高出力運転に適した MPL 構造に求められる要素を検討するために、親水性カーボンファイバーMPL を用いて、極度に液水が滞留しやすい低温条件や、セル内が乾燥しやすい低湿度条件での発電性能とセル内液水分布特性を分析した。以上の結果と前章までに得た知見を基に、高出力運転に適した MPL 構造の設計指針を提案した。

5. 2 発電性能試験

MPL 構造の比較

実験にあたり，カソード MPL を構成する炭素材料(カーボンブラック(CB)/カーボンファイバー(CF) : MPL の空孔径が変化し，CFMPL は CBMPL より空孔径が大きい)，厚さ(約 15 μm /約 40 μm)，濡れ性(疎水性/親水性)を変更した 5 種類の MPL を用意した．これらの MPL は，GDE 法を用いて CL と一体化している．アノード側は通常のスル水性 CBMPL を使用し，転写法を用いて CL と一体化している．各 MPL の詳細は，2. 2. 2 節で示している．図 5-1 に，第 5 章で使用する MPL の空孔径と濡れ性の相関図を示す．第 4 章で用いた一般的な組成のスル水性 CBMPL に対し，CF を用いて空孔径を拡大した MPL がスル水性 CFMPL で，親水化処理を施した MPL が親水性 CBMPL である．また，スル水性 CBMPL に対し，空孔径を拡大し親水化した MPL が親水性 CFMPL である．図 5-1 では示していないが，親水性 CFMPL は MPL 厚さの異なる 2 種類を用いた．図 5-2 に運転前の親水性 CB MPL，薄い親水性 CF MPL，親水性 CFMPL の SEM 画像を示す．スル水性 CBMPL

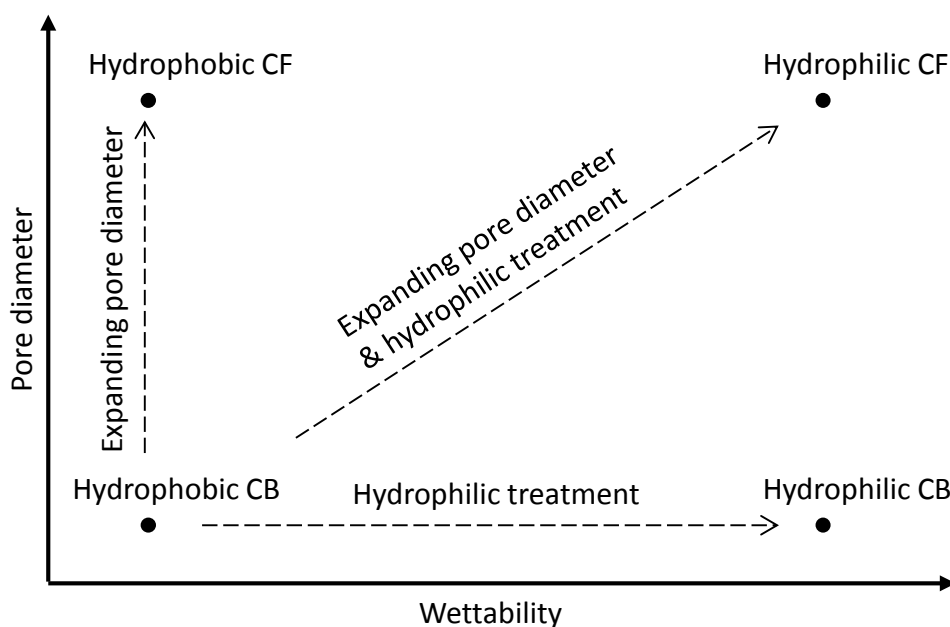


Figure 5-1 Relation between the porosity and the wettability of the MPL used in the chapter five.

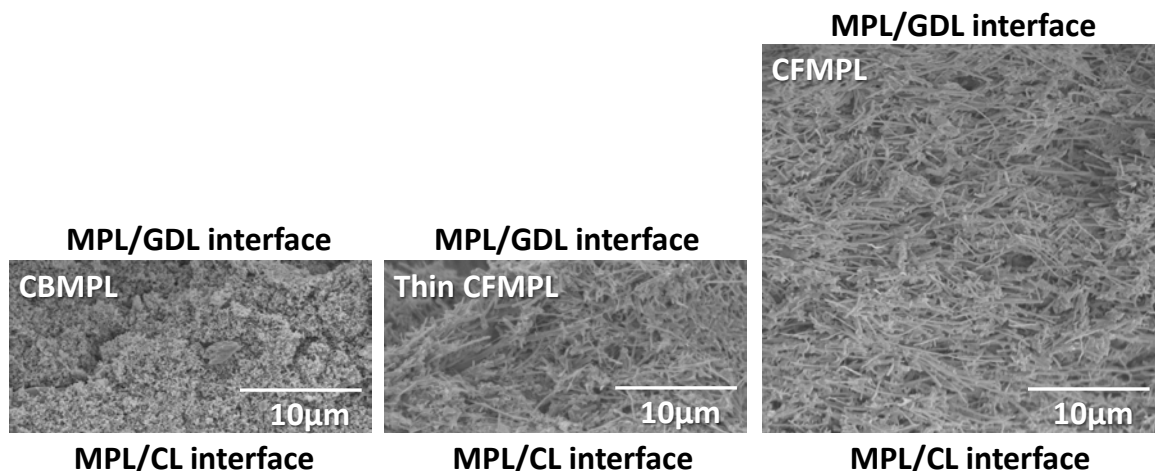


Figure 5-2 Comparison of the cathode side MPL structures.

の運転前断面は前章図 4-9 で示したため、また、疎水性 CFMPL の構造は親水性 CFMPL の構造と差異はなかったため、図 5-2 では省略する。図 5-2 は、各 MPL の CL 界面から GDL 界面までを撮影しており、親水性 CFMPL の厚さは親水性 CBMPL、薄い親水性 CFMPL に比べ 2 倍以上厚い。親水性 CBMPL の構造は球形の炭素粒子で構成される多孔質構造で、図 4-9 で示した疎水性 CBMPL の構造との差異はないように見える。また、CBMPL と同様に、親水性 CFMPL と疎水性 CFMPL の内部構造にも大きな違いはなかったことから、MPL の濡れ性が細孔構造に与える変化はほとんど存在しないと考えられる。親水 CFMPL の構造は、従来一般的に用いられてきた CBMPL の構造と大きく異なり、炭素繊維で構成される CFMPL の構造は、CBMPL よりも同じく炭素繊維で構成される GDL のほうが内部構造に近い。細孔径も CFMPL と CBMPL では異なり、CFMPL のほうが CBMPL より空孔が明らかに大きい。Tanuma らによると、本章で用いた VGCF-H で構成される CFMPL の平均細孔直径は $0.77 \mu\text{m}$ で、同じく本章で用いた Vulcan XC-72 で構成される CBMPL の $0.068 \mu\text{m}$ に比べて 10 倍以上大きい⁽⁵⁴⁾。

発電性能の比較

図 5-3 に、親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いたセルの電圧値と抵抗値を示す。実験条件は 70°C 条件に設定し、一般的な高温高加湿条件を想定しているが、本節では相対湿度を前節の 81 % から 100 % に変更してより高湿潤状態で性能を測定した。図 5-1 (a) より、親水性 CFMPL を用いたセルは、疎水性 CBMPL を

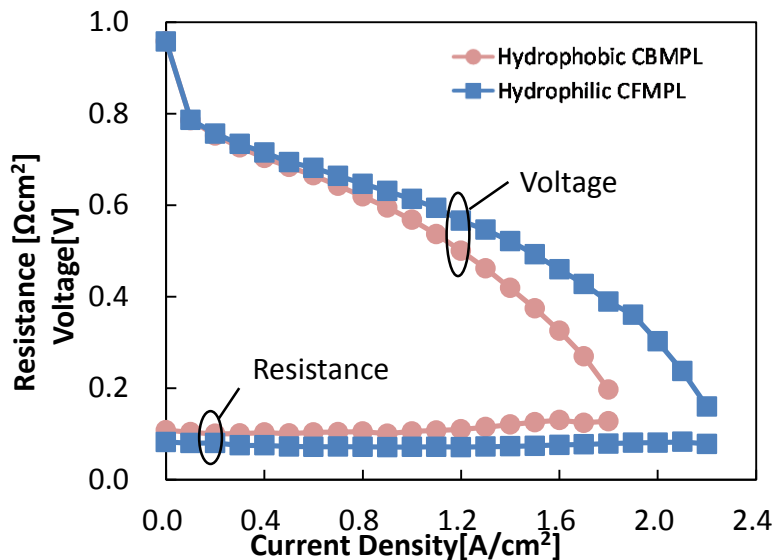


Figure 5-3 Characteristics of the MEA using the hydrophobic CBMPL and hydrophilic CFMPL.

用いた場合より高電流密度域において明らかにセル電圧が高い。この傾向は、Tanuma らが反応面積 25 cm^2 のセルを用いて $80 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ \%RH}$ の条件で得た実験結果とも一致しており⁽⁵⁴⁾、親水性 CFMPL の採用による発電性能の向上が確認できる。両 MPL を用いたセルの電圧差は、電流密度の上昇とともに拡大しており、限界電流密度も両 MPL では大きな差が生じている。セル抵抗に関しては、顕著な差異は見られず、親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いた場合の電圧差にセル抵抗が与える影響は小さいと考えられる。

図 5-4 に、親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いて取得した一定電流密度運転における性能比較を示す。測定条件は相対湿度 $100 \text{ \%}$ の $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件で、運転時間は 1 時間 、電流密度は 0.7 A/cm^2 である。1 時間の測定を通して、親水性 CFMPL を用いた場合のほうが疎水性 CBMPL を用いた場合よりセル電圧が高く、I-V 性能測定と同様の傾向を示している。運転中の電圧挙動に大きな差異はなく、どちらの MPL を用いた場合でも 1 時間の運転を通して安定的に発電している。抵抗値にも大きな差異はないが、疎水性 CBMPL を用いた場合は親水性 CFMPL を用いた場合に比べると、1 時間の測定を通して小刻みな抵抗値の振動がやや多く、フラクティングと思われる挙動を示している。

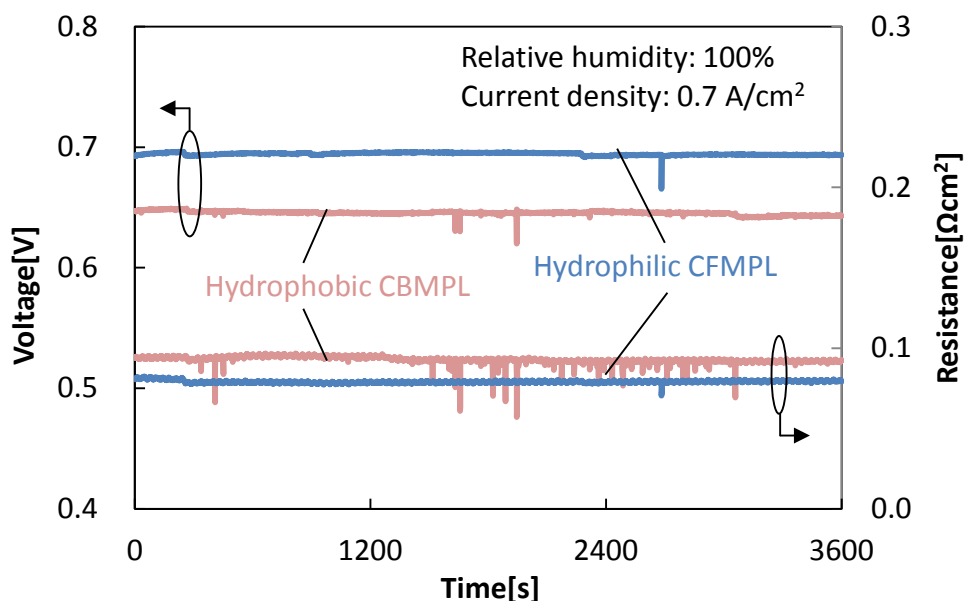


Figure 5-4 Plot of voltages and resistances of the cell using the hydrophobic CBMPL and hydrophilic CFMPL.

MPL の空孔径と濡れ性が発電性能に与える影響

親水性 CFMPL を用いることで発電性能が向上する要因を検討するために、MPL 構造の各パラメータが発電特性に与える影響を分析した。カソード MPL に疎水性 CFMPL および親水性 CBMPL を用いて、従来用いていた疎水性 CBMPL と発電性能を比較することで、空孔径の拡大および親水化がそれぞれ発電性能に与える影響を検討する。図 5-5 に、IR フリー電圧と酸素ゲインを示す。実験条件は相対湿度 100 % の 70 °C 条件を用いた。図 5-5 (a) より、疎水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いた場合の IR フリー電圧は、全体的な電圧挙動や限界電流密度は変わらないものの、 1.0 A/cm^2 前後の高電流密度域から疎水性 CFMPL の電圧がやや低下している。図 5-5 (b) に示す酸素ゲインにおいても、 1.5 A/cm^2 付近の高電流密度域から両者の酸素ゲインに差が少しずつ生じ始めていることから、濃度過電圧の増大が疎水性 CFMPL の電圧降下の要因と考えられる。疎水性 CFMPL では性能向上が見られなかったことから、空孔径の拡大のみでは発電性能の向上に寄与しないことが考えられる。

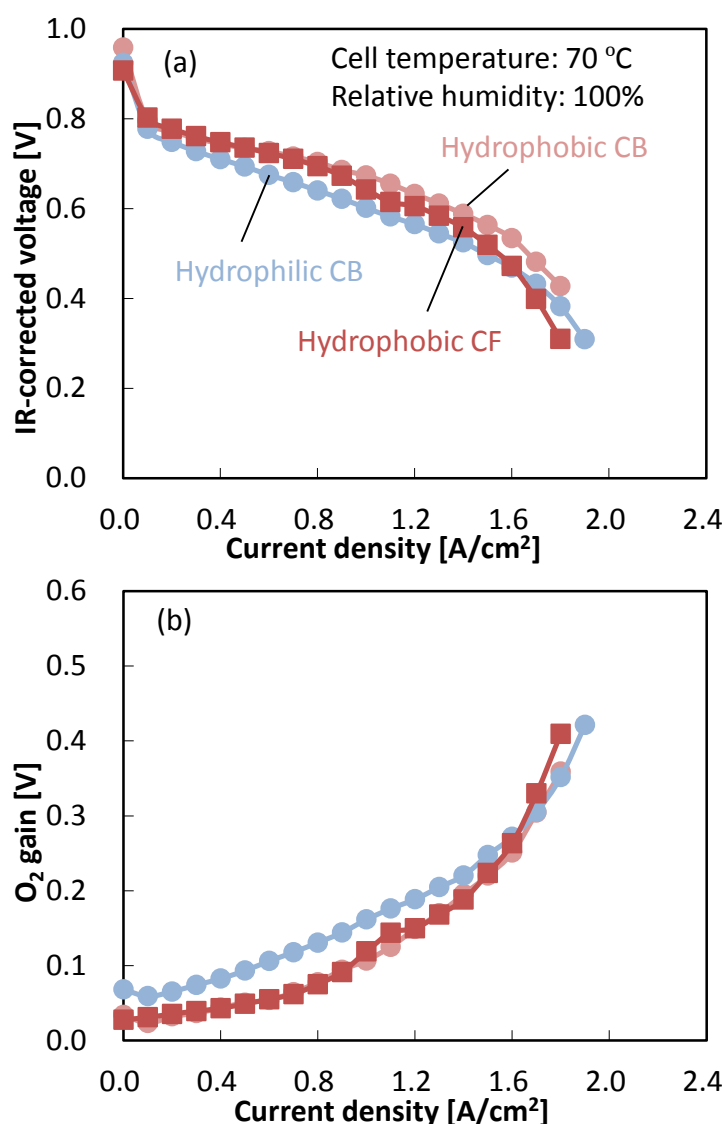


Figure 5-5 Differences of performance of the MEA using the hydrophobic and hydrophilic MPL. (a) IR-corrected voltages and (b) oxygen gains.

親水性 CBMPL と疎水性 CBMPL の IR フリー電圧を比較すると、測定を通して親水性 CBMPL の電圧は疎水性 CBMPL より低く、低電流密度域から両者に差が生じている。図 5-5 (a)は、抵抗過電圧の影響を除外した IR フリー電圧であるため、両者の電圧差には活性化過電圧と濃度過電圧の影響が含まれており、低電流密度域では一般的に活性化過電圧の影響が大きいと考えられる。しかし、図 5-5 (b)に示す酸素ゲインにおいても、低電流密度域から両 MPL のゲインに差が生じていることを踏まえると、低電流密度域から濃度過電圧の影響が生じていることが示唆される。一方で、限界電流密度は親水性 CBMPL のほうがわずかに高い。ま

た、酸素ゲインの挙動についても、親水性 CBMPL の酸素ゲインのほうが疎水性 CBMPL のゲインに比べ、低電流密度域で高い値を示しているが、 1.6 A/cm^2 以降のゲインはほぼ変わらない。このことから、高電流密度域のような極度にフラッディングしやすい条件においては、親水性 CBMPL のほうが疎水性 CBMPL よりも濃度過電圧の増大を抑制できる可能性がある。以上をまとめると、親水性 CBMPL は非常に高湿潤な条件において電圧降下を抑制する可能性があるものの、運転全体では発電性能向上が見られないため、CBMPL に対して濡れ性のみの変更では発電性能の向上に寄与しないことが考えられる。

CFMPL における濡れ性および厚さの影響

前項の結果より、空孔径の拡大および MPL の親水化は、そのみの変更では発電性能の向上に寄与しないことが示された。そこで、本項では、空孔径と濡れ性両方を変更して発電性能に与える影響を分析する。また、MPL 厚さが発電性能に与える影響も併せて検討する。図 5-6 に、カソード MPL に疎水性 CFMPL、親水性 CFMPL、薄い親水性 CFMPL を用いて取得した IR フリー電圧と酸素ゲインを示す。実験条件は前項と同様の 70°C 条件である。図 5-6 (a)より、MPL 厚さが約 $15 \mu\text{m}$ の薄い親水性 CFMPL の電圧挙動は疎水性 CFMPL とほぼ変わらず、発電性能の向上が見られない。酸素ゲインに関しても、薄い親水性 CFMPL を用いた場合の酸素ゲインは疎水性 CFMPL に近い挙動を示し、電流密度の上昇とともに増大している。一方で、MPL 厚さが約 $40 \mu\text{m}$ の親水性 CFMPL を用いた場合、高電流密度域において薄い親水性 CFMPL や疎水性 CFMPL より明らかにセル電圧が高い。親水性 CFMPL と他の MPL の電圧差は、 0.7 A/cm^2 前後から徐々に拡大しており、 1.4 A/cm^2 以降の高電流密度域では大きな電圧差が生じている。限界電流密度の差も大きく、 70°C 条件において親水性 CFMPL は本節で行った発電性能測定で唯一 2.0 A/cm^2 を超えている。図 5-6 (b)に示す酸素ゲインも、親水性 CFMPL のゲインは最も低い。親水性 CFMPL と他の MPL の酸素ゲインの差は、電流密度の上昇とともに差が拡大しており、IR フリー電圧差と同様の挙動を示している。このことは、親水性 CFMPL による発電性能の向上が濃度過電圧の抑制に起因していることを示しており、実験条件が高湿潤条件であることを踏まえると、フラッディングの抑制により濃度過電圧の増大抑制を実現したと考えられる。また、空孔径の拡大と親水化処理を施しているにも関わらず、薄い親水性 CFMPL

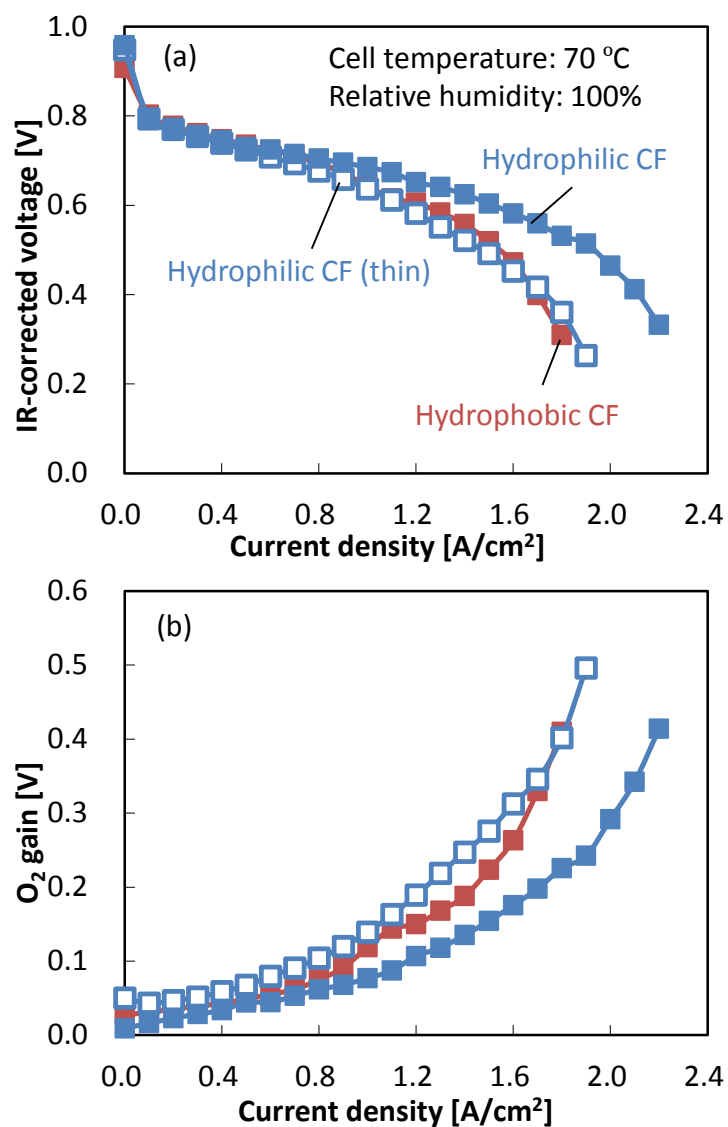


Figure 5-6 Differences of performance of the MEA using the CFMPL.

(a) IR-corrected voltages and (b) oxygen gains.

で発電性能の向上が見られなかったことから、親水性 CFMPL による発電性能向上には、MPL にある程度の厚さがあることが前提条件として必要であることが考えられる。以上より、親水性 CFMPL は MPL 厚さ、濡れ性、空孔径の三要素を適切に設計することで濃度過電圧の増大を抑制し、発電性能を向上させたと考えられる。

5. 3 Cryo-SEM による MPL/CL 界面の断面観察

疎水性 CBMPL 内氷分布

親水性 CFMPL が濃度過電圧の増大を抑制する要因を特定するために、凍結固定化法と Cryo-SEM を用いて、70 °C 条件で 0.7 A/cm^2 の一定電流密度運転後の断面観察を行った。本項では、各 MPL の観察結果をまず示し、発電性能と氷分布の関係は後述する。なお、本章で用いる MEA は全てカソード MPL/CL 界面の作製に GDE 法を用いているため、チャンネル下/ランド下領域で MPL 内氷分布に大きな差異はなかった。図 5-7 に疎水性 CBMPL 内の氷分布を示す。図 5-7 は図 4-11 と同様の疎水性 CBMPL を用いて氷分布を撮影しているが、相対湿度が 81 % から 100 % に上昇している。図 5-7 (a) は MPL 全体を撮影した画像で、画像上端

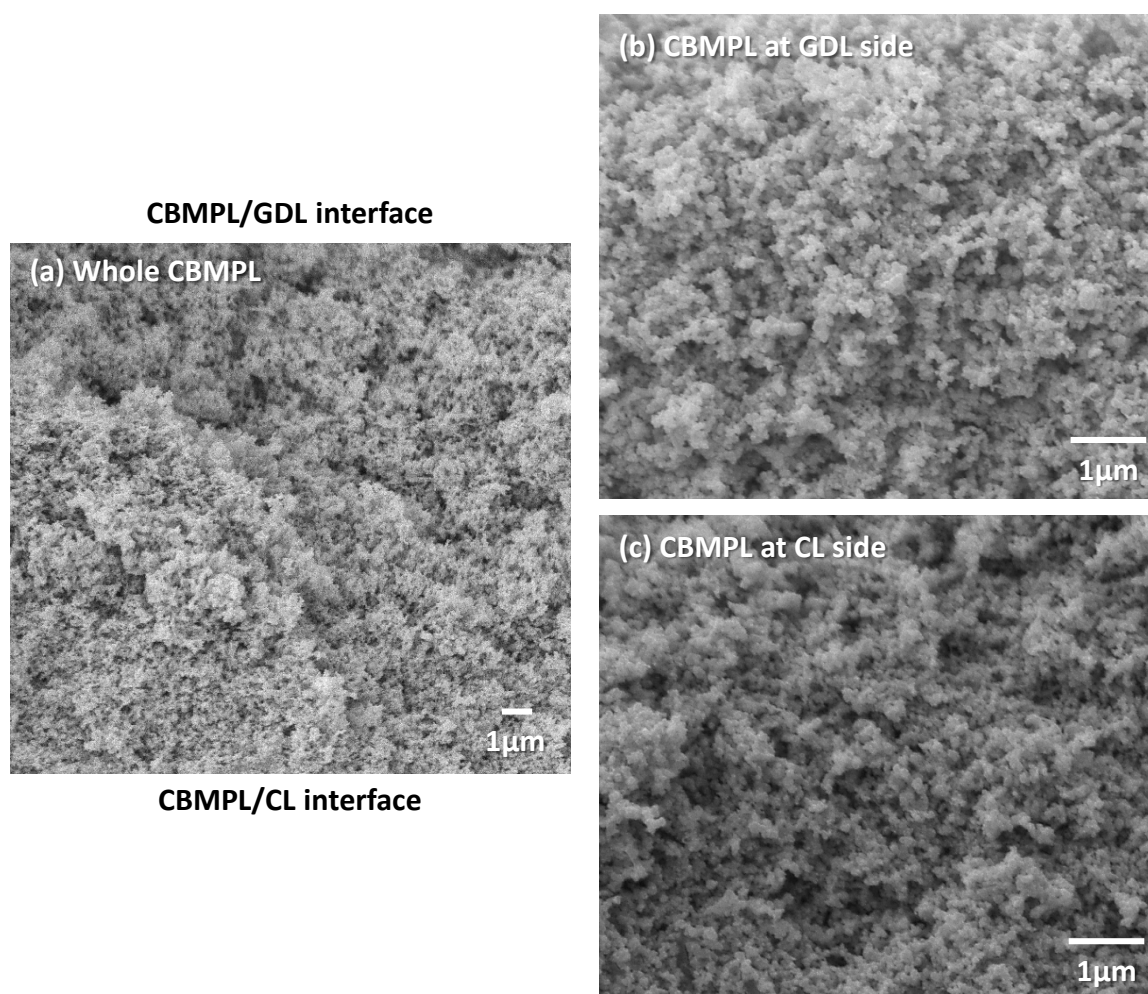


Figure 5-7 Cryo-SEM images inside the hydrophobic CBMPL.

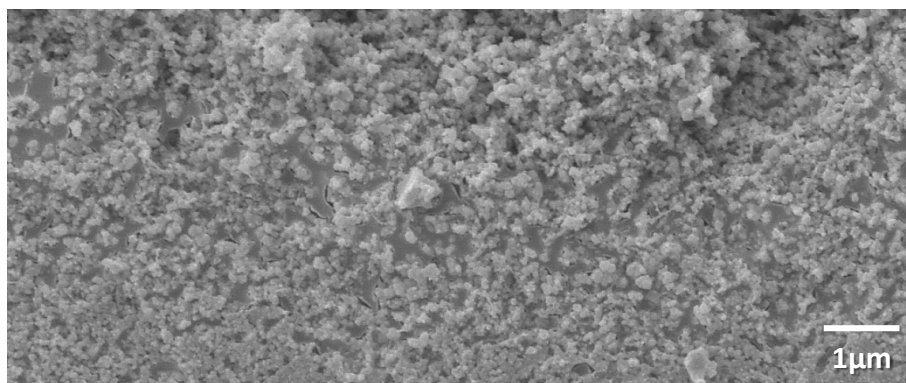


Figure 5-8 Cryo-SEM images inside the CL with the hydrophobic CBMPL.

と下端はそれぞれ MPL/GDL 界面と MPL/CL 界面に相当する．図 5-7 (b), (c)は，GDL 側および CL 側 MPL 内の氷分布の代表例を拡大した画像である．疎水性 CBMPL 内には氷が存在しておらず，前章図 4-11 で観察した 70 °C 条件における GDE 法 MEA の MPL 内と様子が変わらない．MPL 内を拡大しても氷は存在しておらず，運転前の MPL 内観察画像と同様の細孔構造が確認できる．また，厚さ方向における MPL 内の状態は一様で，MPL の細孔構造に変化は見られない．図 5-8 は，疎水性 CBMPL を用いた MEA の代表的な CL 内氷分布で，MPL 内とは異なり氷が CL 内に存在している．図 5-8 以外の複数か所の CL 内氷分布を観察したところ，氷は PEM 側の CL 内部に比べると MPL 側の CL 内部に多く存在しているように見えた．

疎水性 CFMPL 内氷分布

図 5-9 に，疎水性 CFMPL 内の氷分布を示す．図 5-9 (a) - (c)の観察位置は図 5-7 (a) - (c)と同様である．図 5-9 (a)に示すように，1 時間運転後の疎水性 CFMPL 内に空孔を満たすような氷は存在していないように見える．一方で，図 5-9 (c)に示す MPL 内の拡大画像では，一部の空孔に少量の氷が存在している．氷の形状は，前章の 35 °C 条件や 5 °C 条件で観察された CBMPL 内の氷とは異なり，空孔を埋めるようには分布しておらず，MPL の繊維に付着するような形で分布している．図中に示す氷を含め，本 MPL の観察を通して確認できた氷は少なく，大半の空孔には氷が存在していなかった．通常の CBMPL では，疎水性の微細な細孔構造であるため空孔内に液水は貫入しにくいと考えられるが，CFMPL の平均細孔直径は CBMPL の 10 倍以上大きいため，空孔内の毛管圧が減少して少量の

液水が MPL 内に入り込んだ可能性がある．また，一部の CFMPL と CL の界面には，図 5-10 (a)に示すような氷層が存在している．図に示す氷層は厚さが 10 μm 程度あり，CL 側の一部に氷層が欠けた部分が存在している．図中の一部の MPL 内には，氷層から貫入したとみられる液水が氷として存在している．氷層の厚さは一様ではなく，図 5-10 (a)に示す氷層より薄い氷層も存在していた．図の氷層はチャンネル下領域で観察されたが，一部はランド下領域でも観察された．疎水性 CFMPL/CL 界面を全て観察できたわけではないが，観察した限りでは氷層のない

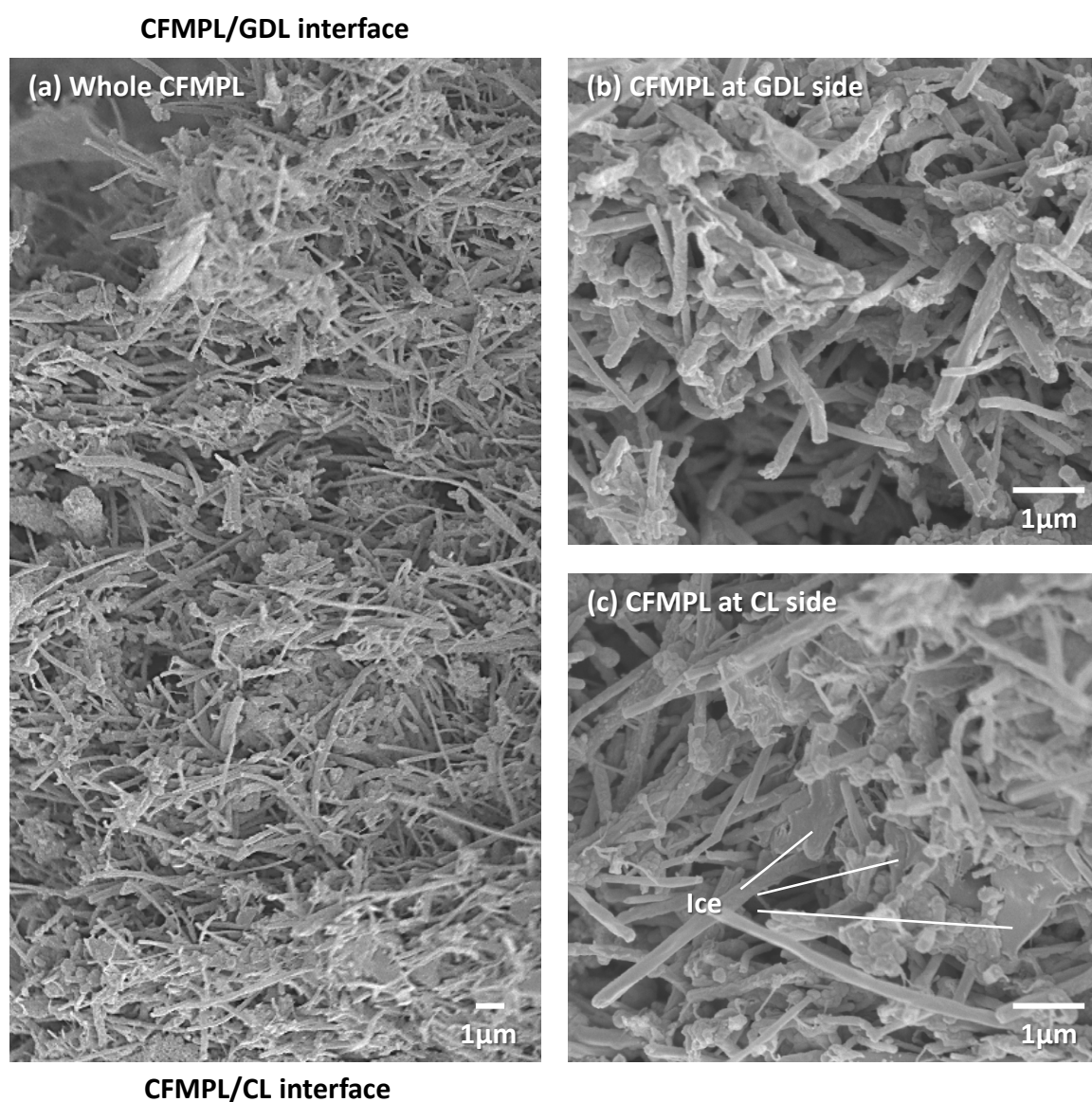


Figure 5-9 Cryo-SEM images in the vicinity of the hydrophobic CFMPL.

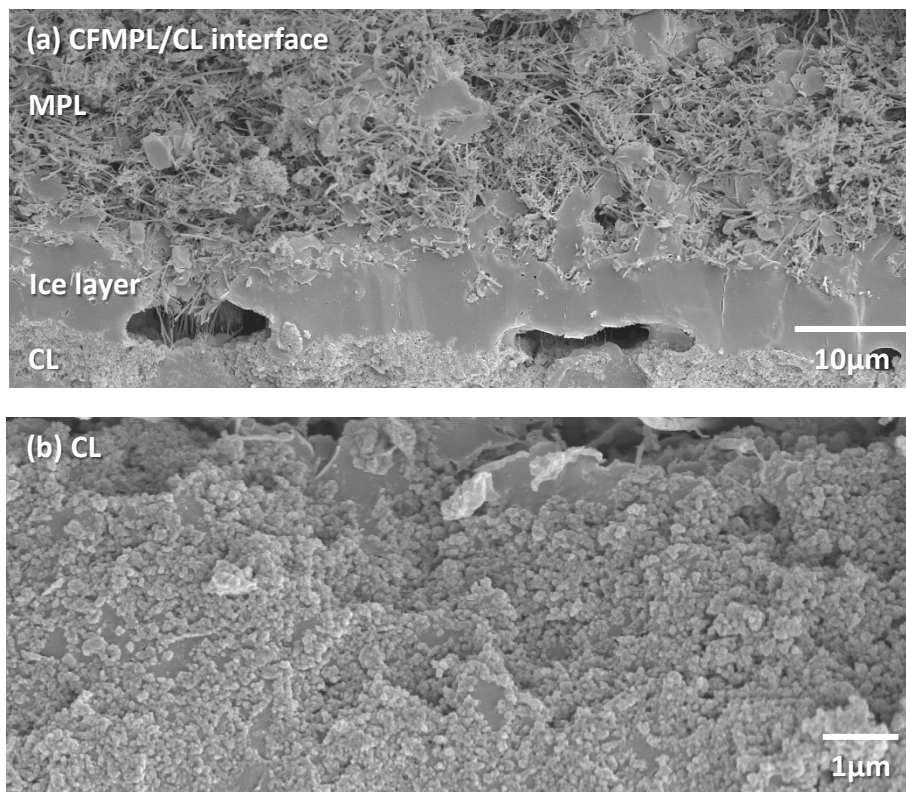


Figure 5-10 Cryo-SEM images (a) inside the hydrophobic CFMPL at the CL side and (b) inside the CL.

界面のほうが多く、界面全体では氷層のある界面は少なかった。氷層の欠けた部分に着目すると、氷層内に MPL や CL は確認できないことから、この氷層は MPL と CL の間隙に分布していると考えられる。上述のように CFMPL の平均細孔直径は大きいため、通常の CBMPL に比べ表面が粗くなると予想される。そのため、GDE 法による密着性の高い界面であっても間隙が生じ、そこに液水が滞留したと考えられる。また、図 5-10 (b)に示すように、疎水性 CFMPL を用いた際の CL 内には比較的多くの空孔を氷が埋めており、CFMPL 内より存在する氷より多い。図 5-8 で示した疎水性 CBMPL を用いた MEA の CL 内氷分布に比べると、CL 内の氷分布に明確な差異はないように見える。

親水性 CBMPL 内氷分布

図 5-11 に、親水性 CBMPL 内の氷分布を示す。図 5-11 (a) – (c)の観察位置は、図 5-7 (a) – (c)と同様である。親水性 CBMPL の場合、図 5-7 の疎水性 CBMPL

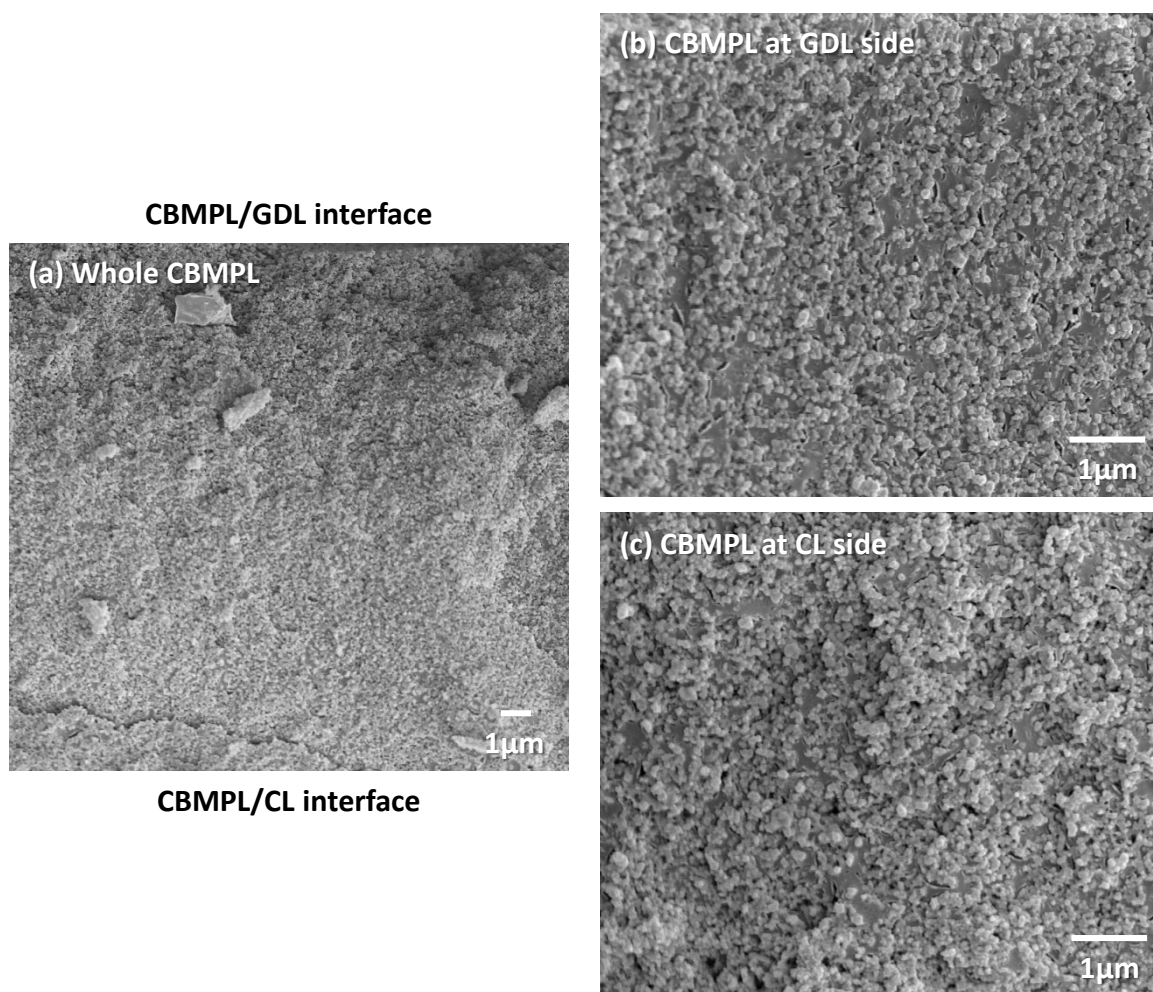


Figure 5-11 Cryo-SEM images inside the hydrophilic CBMPL.

の場合と異なり、高温の 70 °C 条件でも MPL 内に氷が分布している。MPL 内を拡大すると、複数の空孔内に氷が確認できるが、一方で氷の存在しない空孔も相当数存在している。この氷分布は、MPL/CL 界面から MPL/GDL 界面まで一様で、空孔や氷の割合が厚さ方向で変化することはないように見える。上で述べたように、運転条件が 70 °C と高温であることから MPL 内の水蒸気輸送能力は十分にあると考えられるため、図中の MPL 内に存在する氷は、MPL 内に入り込んだ液水である可能性が示唆される。図 5-12 に示すように、親水性 CBMPL を用いた MEA の CL 内にも、これまでのケースと同様に氷が存在している。一方で、PEM 近傍の CL 内には空孔が目立っており、これまでの疎水性 MPL を用いた場合の CL 内氷分布に比べ、比較的 CL 内に占める氷の割合が低いように見える。このことから、親水性 CBMPL 内に分布する氷は CL から移動した液水であることが考

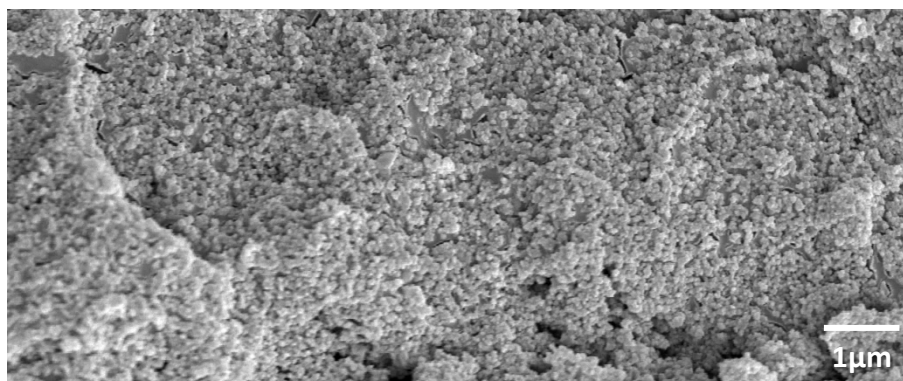


Figure 5-12 Cryo-SEM images inside the CL with the hydrophilic CBMPL.

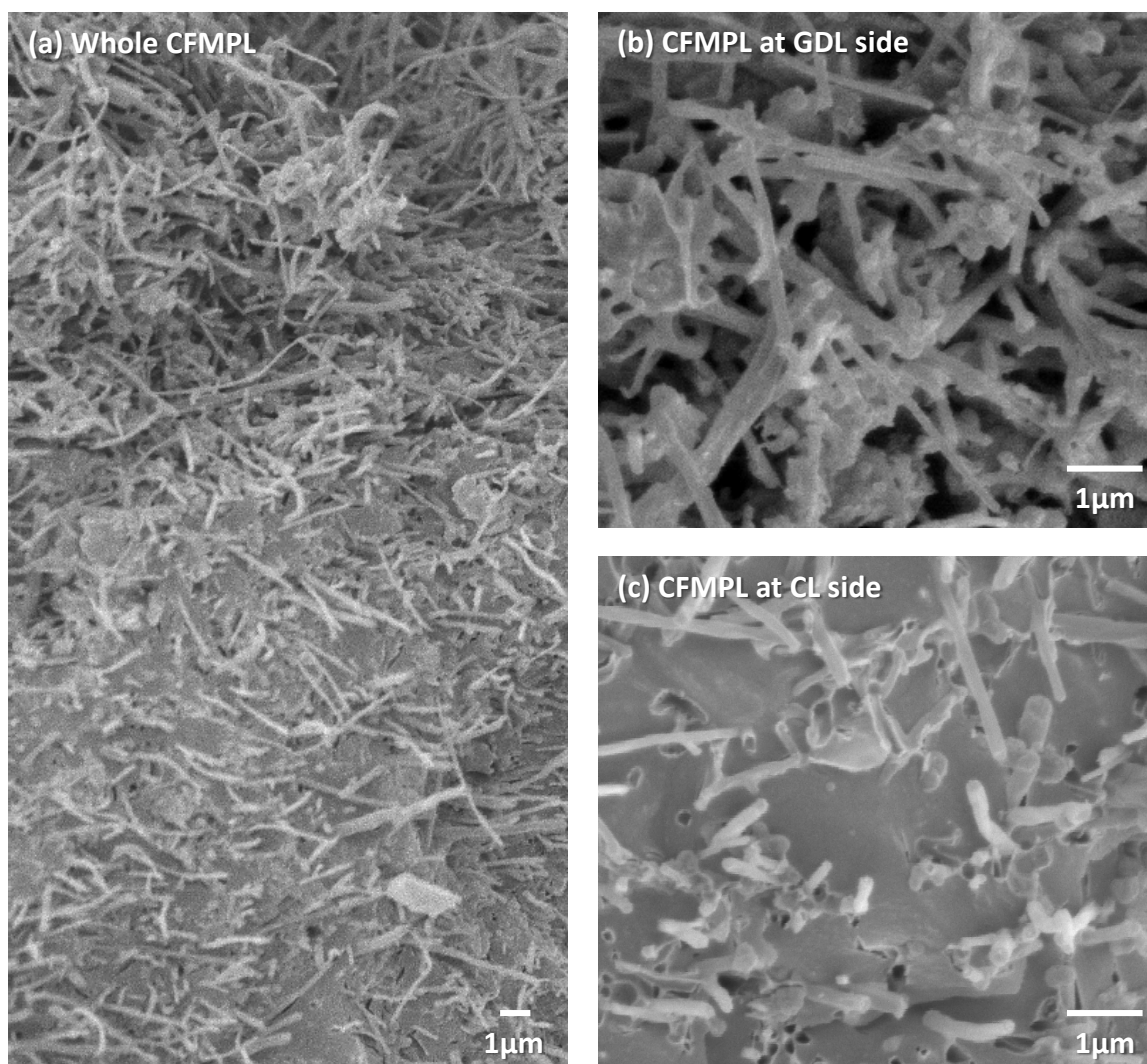
えられ、MPL の親水化は液水の移動を促進する可能性があると考えられる。

親水性 CFMPL 内氷分布

図 5-13 に、MPL 厚さが約 $40\ \mu\text{m}$ の親水性 CFMPL 内の氷分布を示す。図 5-13 (a) – (c) の観察位置は図 5-7 (a) – (c) と同様である。図 5-13 (a) に示すように、親水性 CFMPL では MPL 内の氷分布が厚さ方向に大きく変化する。図 5-13 (c) は親水性 MPL の CL に近い部分で、MPL を構成する複数の繊維間に氷が存在している。この氷分布は、MPL の比較的 CL に近い部分では水平方向にほぼ一様で、本実験を通して観察できた場所には図 5-13 (c) のように氷が存在していた。一方で、MPL 内の氷は GDL 側に近づくにつれて少なくなっており、図 5-13 (b) に示すように GDL に近い部分の MPL 内には氷が存在していない。氷と MPL の空孔の界面の位置は観察位置によって MPL 下端からの高さが多少異なるが、複数回の観察の結果、 $0.7\ \text{A}/\text{cm}^2$ の $70\ ^\circ\text{C}$ 条件では、MPL 下端から $15\ \mu\text{m}$ 前後の高さに存在することが多かった。図 5-14 は親水性 CFMPL を用いた場合の CL 内の氷分布で、CL 内の氷分布は、疎水性 MPL を用いた場合に比べて少なく見える。

ここで、図 5-15 に、電流密度を $1.4\ \text{A}/\text{cm}^2$ に上昇させた $70\ ^\circ\text{C}$ 条件で取得した親水性 CFMPL 内の氷分布を示す。図の観察位置はこれまでの観察画像と同様である。電流密度が上昇すると、MPL 厚さ方向に氷の存在する領域が拡大していることが図 5-15 (a) から観察できる。図 5-15 (b) に示すように、氷は CFMPL の GDL 側領域まで存在しており、図 5-13 (b) で観察できた空孔がない。この GDL 側 CFMPL 内の氷分布は観察位置で分布が異なり、CFMPL 上端まで氷が存在している部分もある一方、GDL 側 CFMPL 内に空孔が存在する部分も存在していた。

CFMPL/GDL interface



CFMPL/CL interface

Figure 5-13 Cryo-SEM images in the vicinity of the hydrophilic CFMPL.

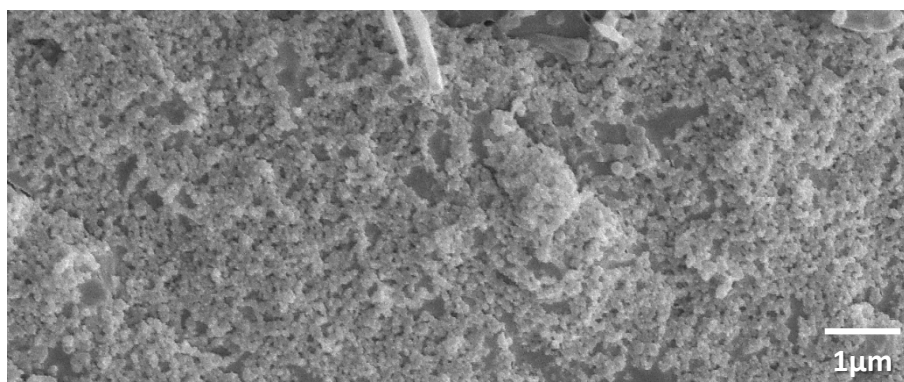


Figure 5-14 Cryo-SEM images inside the CL.

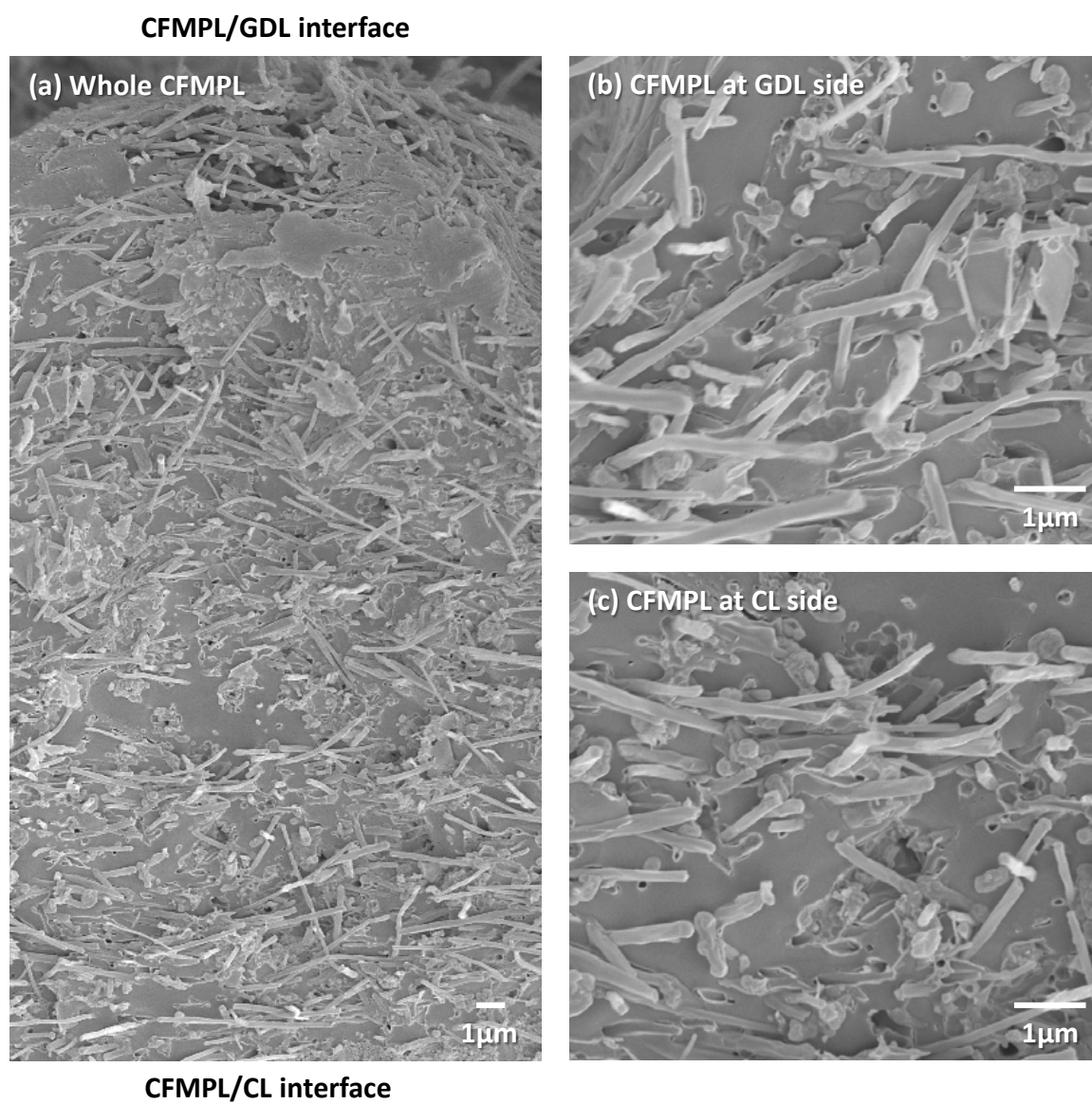


Figure 5-15 Cryo-SEM images in the vicinity of the hydrophilic CFMPL operating at 1.4 A/cm^2 .

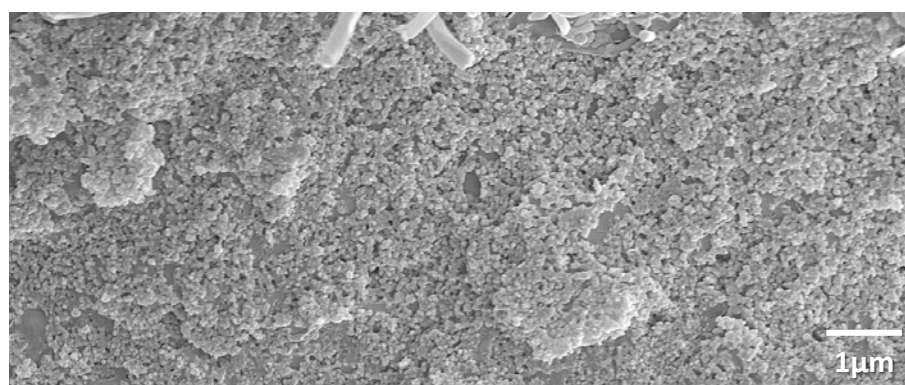


Figure 5-16 Cryo-SEM images inside the CL.

しかし、GDL 側 CFMPL に占める空孔の領域は、電流密度 0.7 A/cm^2 で観察された領域より小さくなっていた。図 5-15 (c)に示す CL に近い部分の CFMPL 内氷分布は、電流密度 0.7 A/cm^2 で観察された氷分布と大きな差異はないように見える。一方で、図 5-16 に示す 1.4 A/cm^2 で運転後の CL 内氷分布は、図 5-14 で示した 0.7 A/cm^2 で運転後の氷分布と大きな差異はないように見える。

これらの氷分布から、親水性 CFMPL の水輸送機構を考察すると、親水性の繊維構造が液水の輸送・蒸発を促進していると考えられる。図 5-17 に、親水性 CFMPL の繊維構造と液水輸送プロセスを簡略化した図を示す。親水性 CFMPL を用いることで、親水性の繊維が CL からの液水排出を促進すると考えられる。CFMPL に輸送された液水は、繊維に沿って GDL 側に移動するが、その際に液膜として CFMPL 内に広がることで液水の表面積が増大し、蒸発が促進されることが考えられる。電流密度 0.7 A/cm^2 の運転条件では、通過中の液水を十分に蒸発させることができるため、GDL 側の CFMPL 内に氷が観察されなかったと考えられる。一方で、電流密度 1.4 A/cm^2 の運転条件では、水の生成速度が増したことで、液水が蒸発しきれずに CFMPL 上端まで輸送されたと考えられる。

図 5-18 に、電流密度 0.7 A/cm^2 の 70°C 条件で運転後の MPL 厚さ約 $15 \mu\text{m}$ の薄い親水性 CFMPL と CL 内の氷分布を示す。運転条件は同じ 0.7 A/cm^2 の 70°C 条件であるが、薄い親水性 CFMPL の氷分布は、通常の厚さ約 $40 \mu\text{m}$ の親水性 CFMPL と MPL の厚さ方向に占める氷の領域が異なる。CL 内の氷分布は、図 5-14 (b)に示した通常の親水性 CFMPL を用いた場合の CL 内とほとんど変わらないように見える。CFMPL 内には一様に氷が存在しており、GDL 近傍の MPL 内に

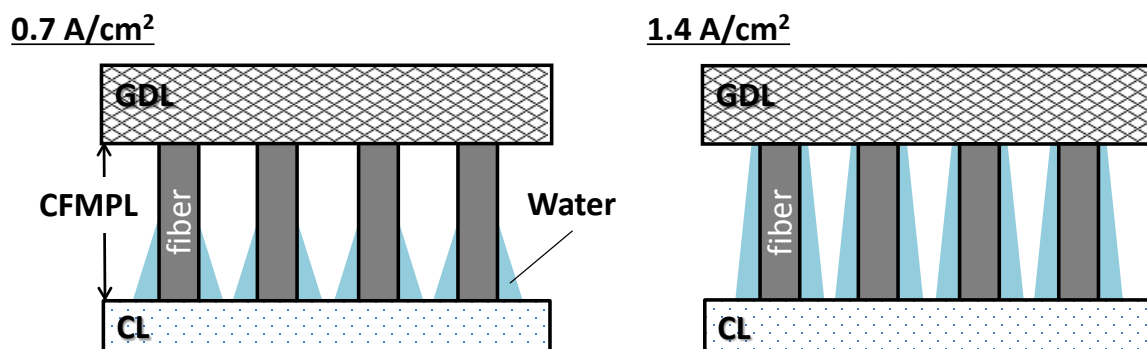


Figure 5-17 Schematic diagrams of the water transport phenomena inside the hydrophilic CFMPL.

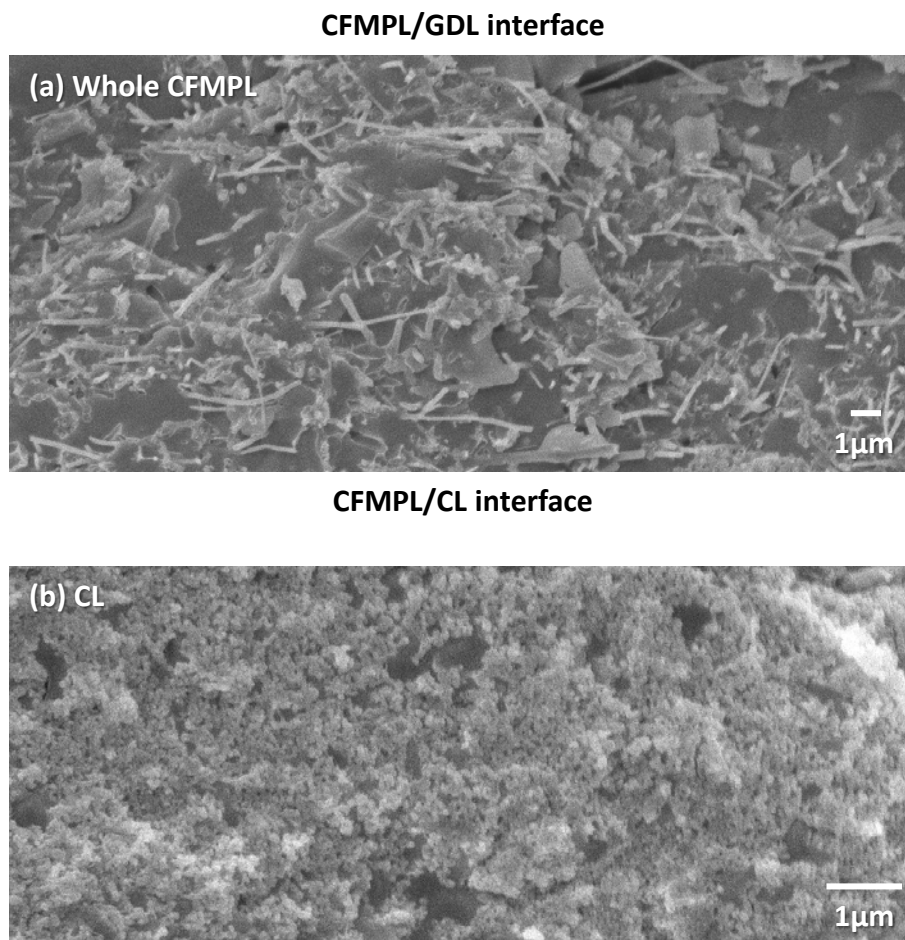


Figure 5-18 Cryo-SEM images in the vicinity of the thin hydrophilic CFMPL.

空隙がない. この氷分布は, 図 5-15 に示した 1.4 A/cm^2 で運転後の親水性 CFMPL 内の氷分布に近い. これは, 薄い CFMPL では MPL の厚さが足りないため, 液水が蒸発しきる前に CFMPL 上端まで達したと考えられる.

発電特性と氷分布の関係

本節では, これまでの観察結果から各 MPL 構造の変化による発電特性と氷分布の関係をまとめ, 親水性 CFMPL が発電性能向上に寄与する要因を考察する. まず, 疎水性 CFMPL のセル電圧と酸素ゲインは疎水性 CBMPL と同等であり, 炭素繊維の採用による空孔径拡大は, それ単体では発電性能向上に寄与しないことが判明した. 断面観察の結果, 一定電流密度運転後の CFMPL 全体では氷がほぼ存在していない一方で, 一部の CFMPL/CL 界面には氷層が存在している. Tsubosaka らによれば, 空孔径の拡大は透水压の低減によりガス拡散性を向上さ

せるため⁽⁸⁾，空孔径の大きな CFMPL の採用は発電性能の向上に寄与すると予想されるが，同時に，空孔径の拡大は CFMPL 表面の粗さが増すため，CFMPL/CL 界面に間隙が生じて液水滞留を引き起こすと予想される．界面の液水滞留は，酸素供給を阻害して濃度過電圧を上昇させることが前章の結果から示されており，この液水の滞留がガス拡散性向上の効果を打ち消したため，発電性能に改善が表れなかったと考察される．

MPL の親水化も，それ単体では発電性能の向上に寄与しないことが判明した．親水性 CBMPL 内には，70 °C 条件でも MPL 全体に氷が存在したことから，MPL の親水化は CL 内からの液水排出を促進する可能性がある．また，親水性 CBMPL を用いた場合，酸素ゲインが他の疎水性 MPL を用いた場合に比べて高い傾向にあることから，MPL 内に滞留する液水が酸素供給を阻害していると考えられる．空孔径が小さな CBMPL では，吸収した液水の表面積を十分に広げることができないため，液水を MPL 内で蒸発させることが難しく，蒸発しきれなかった液水が滞留したことで酸素供給を阻害したと考察される．一方で，親水性 MPL は CL 内からの液水排出を促進する特性を有すると考えられるため，電流密度の上昇により CL 内に滞留する液水が増加しても，疎水性 CBMPL に比べて液水の滞留量を抑制できると思われる．そのため，疎水性 MPL に比べ，電流密度の上昇による酸素ゲインの上昇が緩やかであったと考察される．

親水性 CFMPL は，炭素繊維の採用による空孔径拡大と親水化処理により，他の MPL を用いる場合に比べて顕著な性能向上が見られた．一方で，電流密度 0.7 A/cm² の 70 °C 条件で運転後の CL 近傍の親水性 CFMPL 内には氷が存在していた．親水性 CFMPL を用いた場合の酸素ゲインは，他の MPL を用いた場合に比べて低いことから，この CL 近傍に分布する液水は反応面への酸素供給に影響を与えないと考えられる．これを踏まえると，親水性 CFMPL 内に分布する氷は，MPL を構成する炭素繊維間に存在する複数の液膜表面を撮影したものであり，液膜間には CL から GDL に至る酸素の供給路が存在することが考察される．生成水が液膜の形をとることで，MPL 内の酸素供給路を確保しながら蒸発し，性能向上に繋がったと考えられる．ここで，電流密度 1.4 A/cm² の 70 °C 条件で運転後の親水性 CFMPL 内には CFMPL 上端まで氷が存在していた．これは，水の生成速度量が増したことで，液水が蒸発しきれずに CFMPL 上端まで輸送された状態であると考

えられる。発電性能試験ではこの電流密度でも問題なく発電できていたため、CFMPL 内に酸素を供給する経路は存在すると考えられるが、CFMPL の生成水輸送能力としては限界に近い状態であると考えられる。また、薄い親水性 CFMPL は厚さを除いて同様の構造を有するが、セル電圧や酸素ゲインに性能向上の兆しは現れていない。これに関しては、GDL 近傍の CFMPL 内氷分布の差異が関係していると考えられる。空孔径の拡大は、液水の表面積を広げて蒸発を促進させると考えられるが、十分な厚さが無い場合は、液水が CFMPL を通過するまでに蒸発しきれないと考えられる。そのため、CFMPL の親水化により CL から液水を輸送しても、MPL の蒸発能力が追いつかず液水が電流密度 1.4 A/cm^2 の条件と同様に MPL 上端まで滞留し、濃度過電圧の増大を招いたと考えられる。以上をまとめると、親水性 CFMPL では、MPL の親水化により CL から液水移動を促進し、空孔径の拡大により液水を液膜として表面積を広げ、十分な厚さにより MPL 内での蒸発を促進すると考察できる。この吸収・蒸発メカニズムが、濃度過電圧の上昇を抑制して発電性能を向上させる要因と考えられる。

5. 4 触媒層内の酸素輸送が発電性能に与える影響

5. 4. 1 Heliox による切り分け

前節の結果より、親水性 CFMPL は CL から吸い上げた液水を MPL 内で蒸発させることで高い排水性を実現し、発電性能を向上させることが示唆された。この考察を検証するために、本節では親水性 CFMPL が CL 内の酸素輸送に与える影響を、MPL 内および CL 内における酸素拡散現象を切り分ける実験で検討した。図 5-19 (a)に 70°C 条件でカソードガスに Heliox と呼ばれるヘリウムと酸素の混合ガス(ヘリウム : 80 vol%, 酸素 : 20 vol%)と空気を用いて取得した I-V 曲線を示す。Heliox は空気に比べ酸素の分子拡散性が約 2.7 倍高いため、両 MPL で Heliox を用いた場合のセル性能が向上している。特に高電密域においてガス種の違いによる電圧差が拡大していることがわかる。

図 5-19 (b)は、相対湿度 100 %の 70°C 条件での Heliox 運転、空気運転における親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL のセル電圧差である。この図において、もし

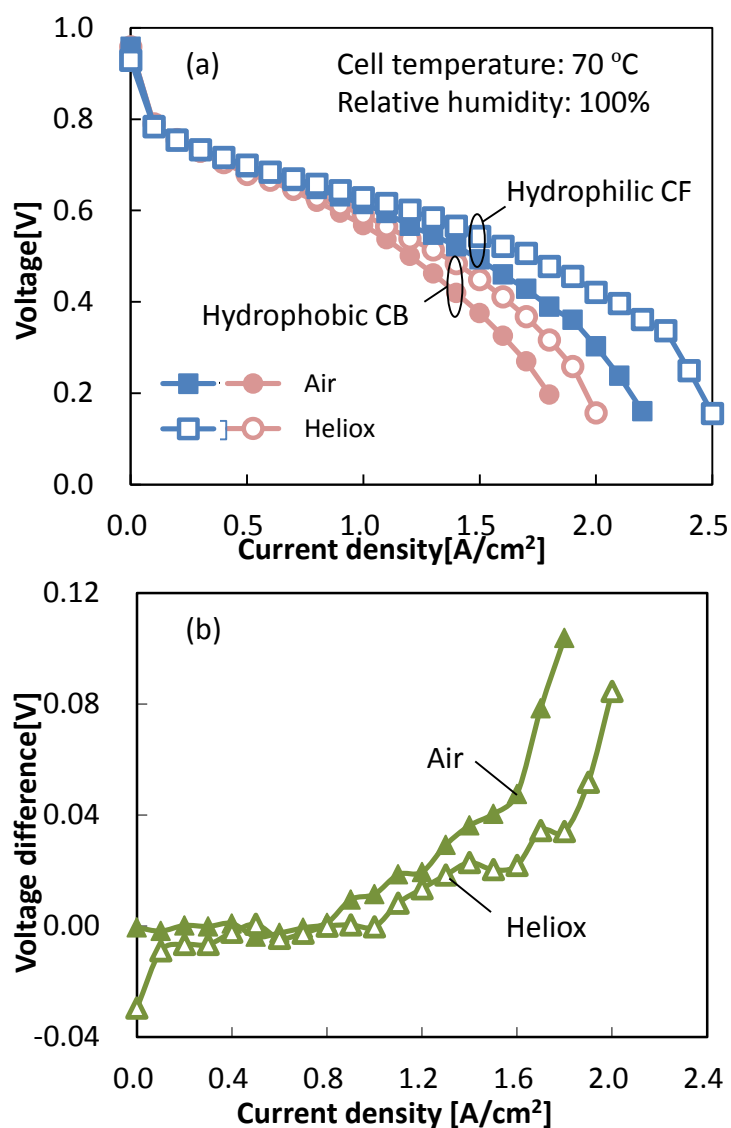


Figure 5-19 Performance of the MEA using the hydrophobic and hydrophilic MPL under air/Heliox operations. (a) voltages and (b) voltage difference.

Heliox 運転での電圧差が空気運転での電圧差と等しくなった場合、分子拡散性の違いは電圧差に影響しないことになるため、両 MPL の性能差は分子拡散以外の影響が支配的であることを示唆する。逆に、Heliox 運転で親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いた場合のセル電圧差が十分に小さくなると、性能差には分子拡散が支配的な影響を与えていることを示唆する。分子拡散以外の要因としては、例えば、CL 内においてはクヌーセン拡散やアイオノマー内の拡散が支配的となることから⁽⁶¹⁾、親水性 CFMPL を用いることでこれらの拡散の寄与が変化する可能性がある。親水性 CFMPL が CL 内に滞留する液水の輸送を促進して MPL 内で

蒸発させることで、疎水性 MPL を用いた場合よりも CL 内の液水滞留が抑制され、濃度過電圧の増大が抑制される可能性がある。また、詳細は次節で述べるが、親水性 CFMPL を用いると CL 内の水が排出されやすくなるが、MPL により CL が乾燥しにくくなるため、CL 内のアイオノマーへの酸素供給量があまり低下せず、濃度過電圧の増大を抑制する可能性もある。図 5-19 (b) では Heliox 運転の電圧差と空気運転の電圧差にはある程度の差が生じているが、その差は比較的小さいため、分子拡散以外の現象が濃度過電圧の増大抑制に関与している可能性が示される。

5. 4. 2 カソード供給ガス圧力の変更による酸素輸送抵抗の分離

カソード供給ガス圧力と酸素拡散の関係

前節の検証により、セル内の酸素輸送において分子拡散以外の現象が濃度過電圧の増大抑制に関与している可能性が示されたが、定量的な寄与に関しては不明な点が残った。そこで、本節では MPL 内および CL 内酸素輸送現象の切り分けをカソード供給ガス圧力を変えることで検証する。上でも述べたが、セル内多孔質層の酸素拡散は GDL, MPL 内と CL 内で拡散形態が異なり、分子拡散とそれ以外の拡散に分類できる⁽⁶¹⁾。分子拡散は、空孔径が分子の平均自由行程より大きい GDL や MPL 内で支配的となり、供給ガスを構成する気体分子の相互衝突により生じる。二成分気体の分子拡散係数は、式(5-1)に示す Fuller-Schettler-Giddings の式⁽⁶²⁾により表される。

$$D_M = \frac{10^{-7} T^{1.75}}{P \{ (\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \}^2} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (5-1)$$

ここで、 D_M [m²/s] は分子拡散係数、 i, j [-] はガス種、 T [K] は温度、 M_i, M_j [kg/kmol] は分子量、 P [Pa] は全圧、 $\sum v_i, \sum v_j$ [-] は分子拡散体積である⁽⁶²⁾。式(5-1)より、分子拡散係数は供給ガス圧力に反比例することがわかる。分子拡散以外の拡散には、アイオノマー内の拡散とクヌーセン拡散がある。アイオノマー内の拡散は、CL を構成する白金表面を覆うアイオノマーの内部で生じる拡散を指す。クヌーセン拡散は、空孔径が平均自由行程より小さな CL 内で支配的となり、気体分子と空孔壁面との衝突で生じる。クヌーセン拡散は式(5-2)で表される。

$$D_K = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (5-2)$$

ここで D_K [m²/s] はクヌーセン拡散係数， r [m] は空孔径， R [J/mol・K] は一般気体定数である．式(5-2)より，クヌーセン拡散は空孔径に比例し，供給ガス圧力には依存しないことがわかる．また，アイオノマー内の拡散も圧力に依存しないため，供給ガス圧力を変化させて発電性能を取得することで，セル内酸素拡散現象における分子拡散とそれ以外の影響を切り分けることができると考えられる．

カソードに供給する空気の圧力を変化させた際の，拡散係数と酸素濃度の関係を表 5-1 にまとめる．また，図 5-20 に供給圧力を変化させて取得した発電性能を示す．分子拡散係数を半分に低下させるために空気圧力を 2 気圧に変更した場合，酸素濃度も 2 倍に上昇するため，酸素濃度 10 %/供給圧力 2 気圧の条件も設定している．図 5-20 (a) は親水性 CFMPL，図 5-20 (b) は疎水性 CBMPL を用いて取得した結果である．なお，疎水性 CBMPL は第 4 章で使用した日本ゴア株式会社製の PRIMEA®5570/CNW20B を用いている．セル内の酸素拡散において分子拡散が支配的な場合，1 気圧運転と酸素濃度 10 %/2 気圧運転を比較すると，分子拡散係数が半分の酸素濃度 10 %/2 気圧運転の限界電流密度は，1 気圧運転の値から半分に低下すると予想される．しかし，図ではどちらの MPL を用いた場合も，酸素濃度 10 %/2 気圧運転の限界電流密度は 1 気圧運転の 8 割程度の値を示している．このことは，セル内の酸素拡散において分子拡散以外の拡散の寄与が高い可能性を示唆している．一方で，1 気圧運転と 2 気圧運転を比較すると，酸素拡散において分子拡散以外の拡散が支配的である場合，酸素濃度が 2 倍になると限界電流密度も 2 倍に上昇することが予想されるが，実験値は 2 倍に上昇していない．これは，電流密度の上昇に伴う生成水量の増加が，セル内のフラッディングを深刻化させたことと，分子拡散の寄与が含まれるためであると考えられる．

Table 5-1 Relation between the operating condition, diffusion coefficient and oxygen concentration.

Condition	Molecular diffusion	Knudsen diffusion	Oxygen concentration
Air 1atm	D_M	D_K	C_{O_2}
Air 2atm	$1/2 * D_M$	D_K	$2 * C_{O_2}$
O ₂ 10% 2atm	$1/2 * D_M$	D_K	C_{O_2}

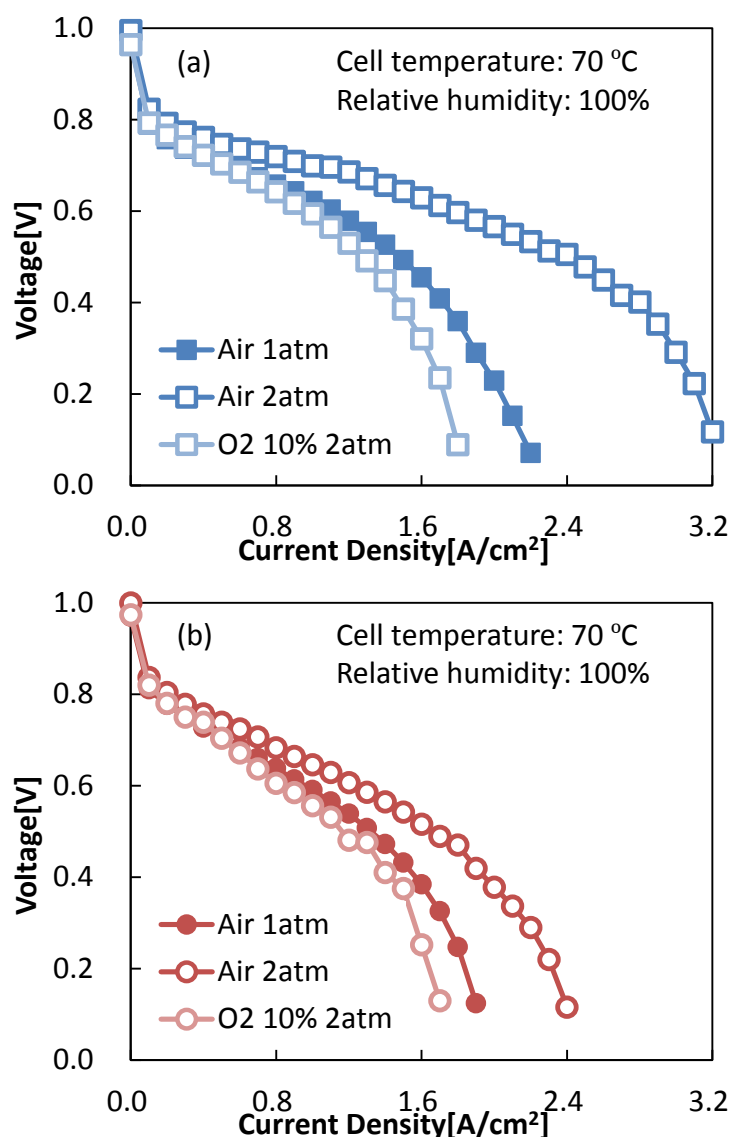


Figure 5-20 Comparison of the cell performance under three types of the cathode gas pressure conditions. (a) hydrophilic CFMPL and (b) hydrophobic CBMPL (Gore).

セル内酸素輸送抵抗の分離

セル内の酸素拡散現象を詳細に考察するために、圧力変化実験で得られた結果を限界電流密度法^{(61), (63)}を応用して解析する。カソードチャンネルから白金表面に流入する酸素流束は、ファラデーの電気分解の第2法則より式(5-3)で表される。

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} = \frac{1}{R_T} (C_{O_2, ch} - C_{O_2, Pt}) \quad (5-3)$$

ここで、 N_{O_2} [mol/m²s]は白金表面に流入する酸素流束、 i [A/cm²]は電流密度、 F

[C/mol]はファラデー定数, $C_{O_2,ch}$ [mol/m³]は供給ガスのチャンネル内酸素濃度, $C_{O_2,Pt}$ [mol/m³] は白金表面の酸素濃度, R_T [s/m]は GDL から CL のアイオノマーまでの酸素輸送抵抗である. 限界電流密度では白金表面の酸素濃度が 0 となるため, 酸素輸送抵抗は式(5-4)で表される.

$$R_T = \frac{4F}{i_{lim}} C_{O_2,ch} \quad (5-4)$$

また, カソード供給ガスのチャンネル酸素濃度を式(5-5)を用いて表すと, 式(5-4)の酸素輸送抵抗は式(5-6)に変形できる⁽⁶³⁾.

$$C_{O_2,ch} = \frac{P-P_w}{RT} x_o^{dry-in} \quad (5-5)$$

$$R_T = \frac{4F x_o^{dry-in}}{i_{lim}} \frac{P-P_w}{RT} \quad (5-6)$$

ここで, P_w [Pa]は飽和水蒸気圧, x_o^{dry-in} [-]は供給した乾き空気の酸素分率, P_w [Pa]は飽和水蒸気圧である. チャンネルから GDL に流入した酸素の CL の白金表面までの輸送経路において, 各多孔質層のクヌーセン数と CL のアイオノマー内における拡散を考えると, 各多孔質層内の酸素輸送抵抗は圧力への依存性によって式(5-7)および式(5-8)に分類される.

$$R_p = \frac{h_{GDL}^{eff}}{D_{M,GDL}^{eff}} + \frac{h_{MPL}^{eff}}{D_{M,MPL}^{eff}} \quad (5-7)$$

$$R_{np} = \frac{h_{CL}^{eff}}{D_K} + R_{ionmer} \quad (5-8)$$

ここで, R_p [s/m]は圧力に依存する酸素輸送抵抗, $D_{M,GDL}^{eff}$ [m²/s]は GDL の有効分子拡散係数, h_{GDL}^{eff} [m]は GDL の有効厚さ, $D_{M,MPL}^{eff}$ [m²/s]は MPL の有効分子拡散係数, h_{MPL}^{eff} [m]は MPL の有効厚さ, R_{np} [s/m]は圧力に依存しない酸素輸送抵抗, h_{CL}^{eff} [m]は CL の有効厚さ, $R_{ionomer}$ [s/m]は CL のアイオノマー内の酸素輸送抵抗である. 式(5-7)と式(5-8)を用いると, 式(5-6)の酸素輸送抵抗は, 式(5-9)に示すように圧力に依存する抵抗と依存しない抵抗に分離することができる.

$$R_T = R_p + R_{np} \quad (5-9)$$

液水がセル内に滞留しにくいドライ条件や低酸素濃度条件下では, 前述の圧力変化実験で得た限界電流密度を式(5-9)に代入することで, 式(5-10)および式(5-11)が得られ, 両式を連立することで各輸送抵抗を算出することができる.

$$R_{T1} = \frac{4Fx_o^{\text{dry-in}}}{I_{\text{lim},1\text{atm}}} \frac{P_a - P_w}{RT} = R_p + R_{np} \quad (5-10)$$

$$R_{T2} = \frac{4Fx_o^{\text{dry-in}}}{I_{\text{lim},2\text{atm}}} \frac{2P_a - P_w}{RT} = 2R_p + R_{np} \quad (5-11)$$

しかしながら，前節までの解析対象である高湿潤条件においては，限界電流密度によってセル内に存在する液水が変化するため同一の R_p および R_{np} を得ることができず，酸素輸送抵抗を分離できない．そこで，同一の R_p , R_{np} を得るために，1 気圧運転と 2 気圧運転での限界電流密度が等しくなるように両運転の酸素分率を変化させた．限界電流密度が 1 気圧運転と 2 気圧運転で同一の場合，両条件のセル内の液水は同一であるとみなせるため，1 気圧運転と 2 気圧運転で同一の R_p と R_{np} を得ることができ，酸素輸送抵抗の分離が可能となる．なお，複数の酸素分率で限界電流密度が一致した場合は中央値を採用した．

図 5-21 に，親水性 CFMPL と日本ゴア株式会社製の疎水性 MPL を用いて，相対湿度 100 % の 70 °C 条件で限界電流密度を 1.8 A/cm² に調整した発電性能を示す．供給ガスの酸素分率を変化させることで，各条件で同一の限界電流密度を示している．図 5-22 に，図 5-21 を用いて算出した限界電流密度 1.8 A/cm² における親水性 CFMPL と日本ゴア株式会社製の疎水性 MPL を用いた場合の酸素輸送抵抗を

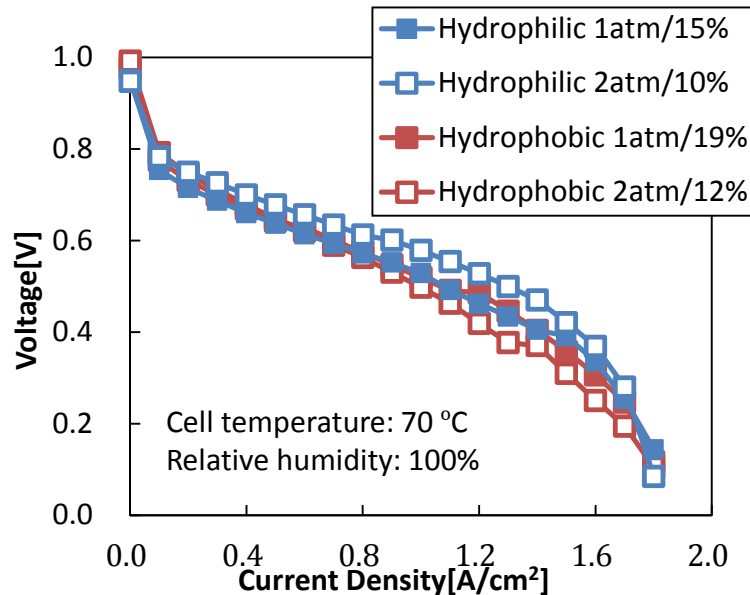


Figure 5-21 Performance of the MEA using the hydrophilic CFMPL and hydrophobic CBMPL (Gore) at the limiting current density of 1.8 A/cm².

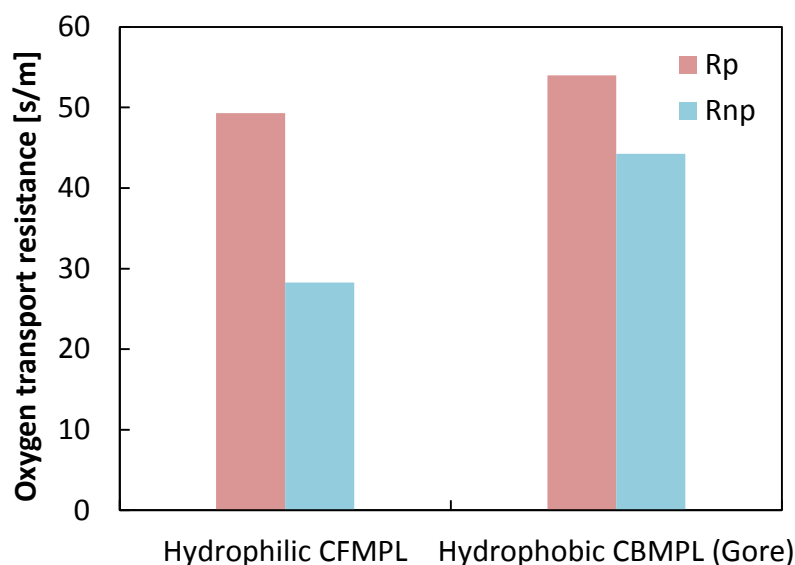


Figure 5-22 Oxygen transport resistance of the MEA using the hydrophilic CFMPL and hydrophobic CBMPL (Gore) at the limiting current density of 1.8 A/cm².

示す．どちらの酸素輸送抵抗も親水性 CFMPL を用いた場合のほうが疎水性 MPL を用いた場合より小さく，特に圧力に依存しない酸素輸送抵抗 R_{np} に大きな差が生じている．フラiddiングが生じやすい高湿潤の本実験条件において，親水性 CFMPL を用いた場合の R_{np} が小さいことは，CL 内のフラiddiングが改善されていると考えることができる．そのため，図 5-22 は濃度過電圧の増大抑制要因として親水性 CFMPL が CL 内からの液水輸送を促進する考察を支持する結果であると言える．なお，本解析は MEA の仕様の差異などの観点から，詳細な検討にはいくつかの課題が残るものの，本解析手法により親水性 CFMPL の使用による性能改善要因を提示することができると言える．

5. 5 親水性カーボンファイバーMPL の性能および液水分布特性

5. 5. 1 低温運転

これまでの結果より，一般的な高加湿運転条件では親水性 CFMPL を用いることで発電性能が向上することが判明し，高出力運転に適した MPL 構造に対する一つの指針が示された．本節では様々な条件で親水性 CFMPL の発電性能および

液水分布特性を取得し、高出力運転に適した MPL 構造検討のための更なる知見を得る。

まず、液水が滞留しやすい運転条件における挙動を調べるために、5 °C 条件における発電性能測定と氷分布を取得した。なお、発電性能測定では、参考として疎水性 CBMPL を用いた場合の発電特性も併記している。図 5-23 に、5 °C 条件における I-V 性能と酸素ゲインを示す。5 °C 条件においても、親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL より高電流密度域における電圧が高い。また、親水性 CFMPL

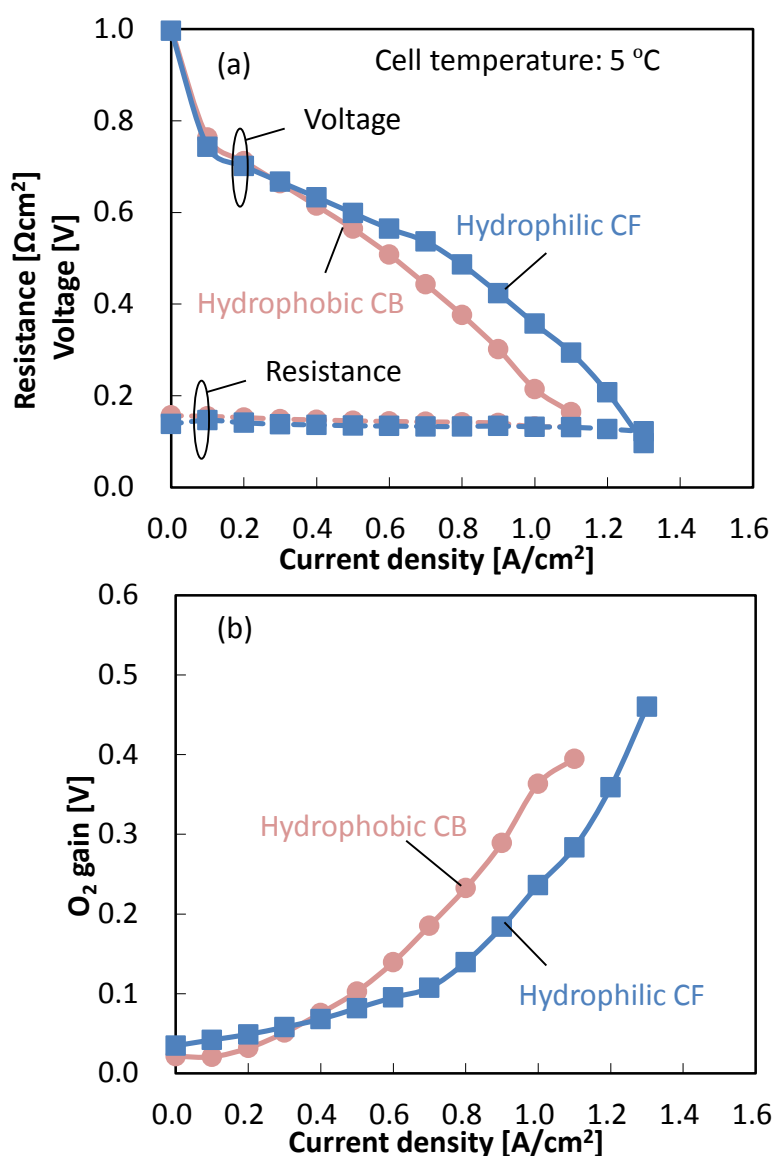


Figure 5-23 Differences of performance of the MEA using the hydrophobic and hydrophilic MPL under 5 °C condition. (a) voltages and (b) oxygen gains.

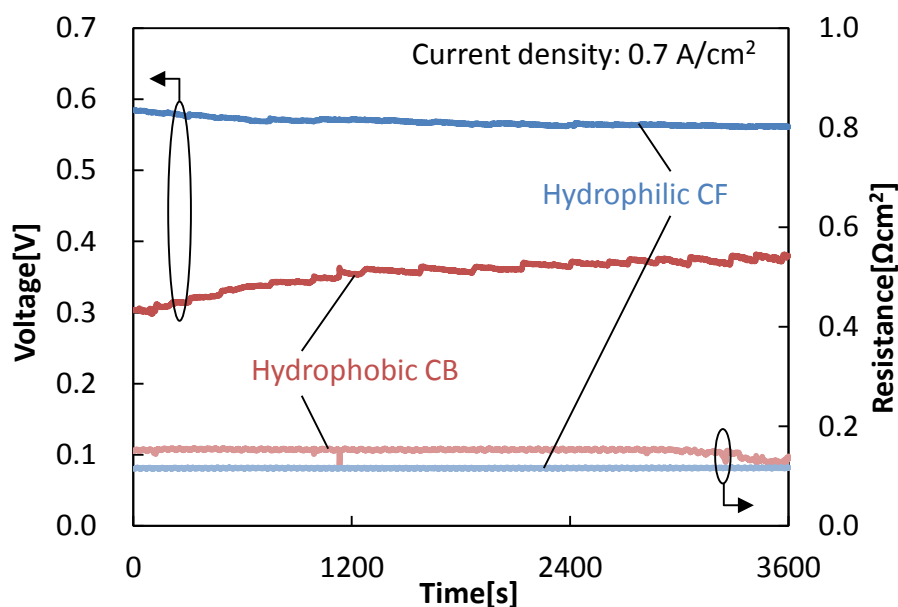


Figure 5-24 Plot of (a) voltages and (b) resistances of the cell using the hydrophobic and hydrophilic MPL under 5 °C condition.

を用いた酸素ゲインは、疎水性 MPL の場合より高電流密度域で小さな値を示している。この酸素ゲインの差は、図 5-23 (a)のセル電圧の差と同様に、電流密度の上昇とともに拡大していることから、低温条件における電圧差は、濃度過電圧の差によって生じていると考えられる。

図 5-24 に、5 °C 条件における親水性 CFMPL を用いた 0.7 A/cm^2 の一定電流密度運転におけるセル電圧値と抵抗値の変化を示す。セル温度が低く液水が滞留しやすい運転条件で長時間発電させても、親水性 CFMPL を用いたセルの電圧は、疎水性 CBMPL を用いた場合より明らかに高い。1 時間の測定を通して、わずかに電圧が降下しているが、運転終了後の電圧値は 0.56 V と非常に高い。また、電圧、セル抵抗どちらの挙動も非常に安定しており、フラッディングを示す微細な振動も生じていない。以上の性能測定結果より、親水性 CFMPL は、低温かつ高湿潤の厳しい運転条件においても、高い発電性能を維持できると考えられる。

図 5-25 に、 0.7 A/cm^2 の 5 °C 条件で一定電流密度運転後の親水性 CFMPL 内氷分布を示す。5 °C 条件の CFMPL 内には、MPL 上端まで厚さ方向に一様に氷が存在している(図 5-25 (a))。この氷分布は、図 5-15 で示した親水性 CFMPL の 1.4 A/cm^2 の 70 °C 条件での観察結果や、図 5-18 で示した薄い親水性 CFMPL の 0.7 A/cm^2 の 70 °C 条件での観察結果と同様である。5 °C 条件は MPL 内の水

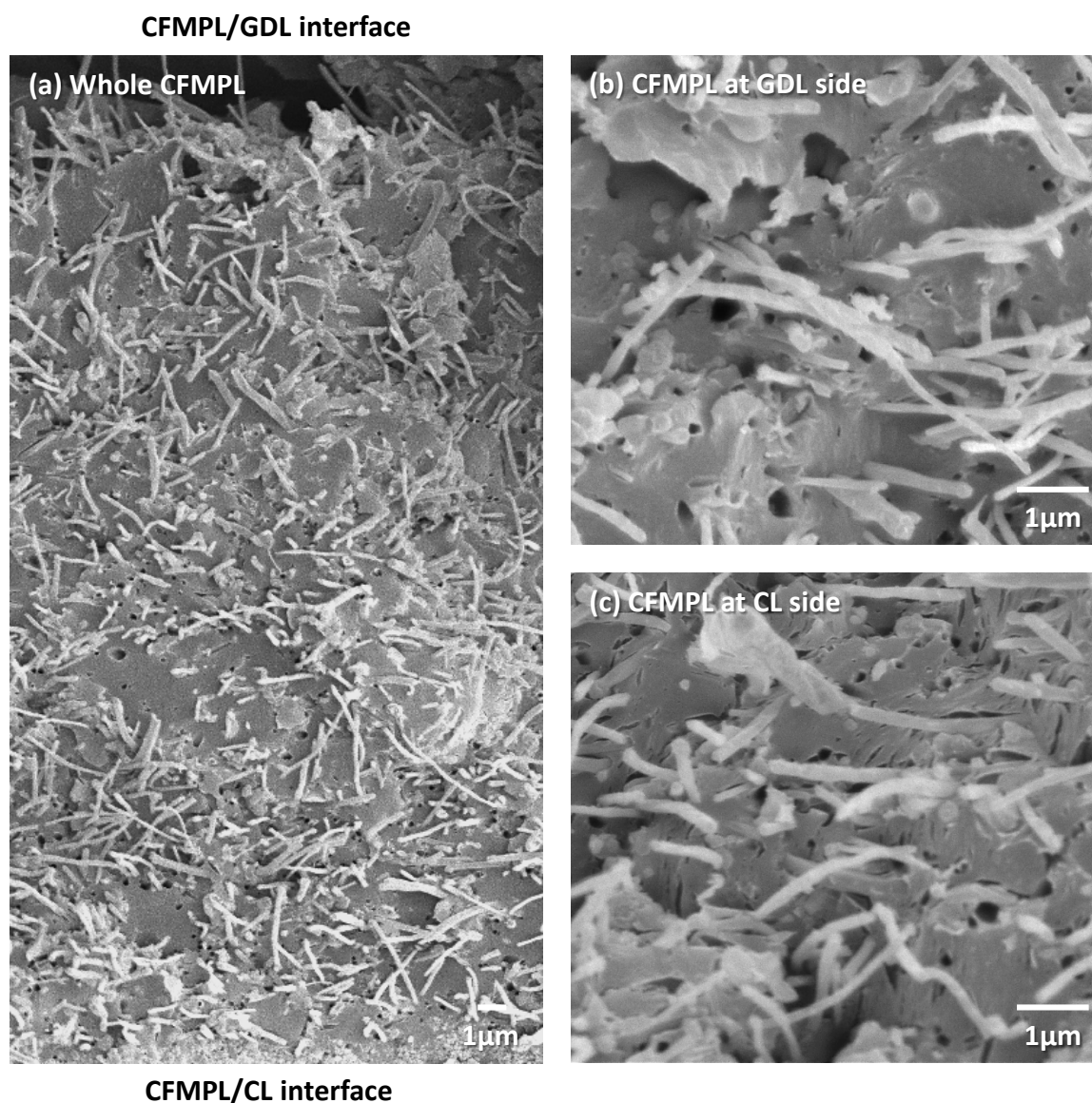


Figure 5-25 Cryo-SEM images in the vicinity of the hydrophilic CFMPL
under 5 °C condition.

蒸気輸送能力の低下により，MPL 内で生成水が滞留・凝縮しやすいため，厚さが十分にある親水性 CFMPL であっても液水の蒸発が追い付かず，MPL 上端までに液水が滞留したと考えられる．また，一見すると，CFMPL 内には前章図 4-14 に示した 5 °C 条件の疎水性 CBMPL 内よりも多量の氷が分布しているように見える．しかしながら，親水性 CFMPL の酸素ゲインは疎水性 CBMPL よりも低い．このことから，70 °C 条件における CFMPL 内と同様に，5 °C 条件においても複数の液膜が積層する液水分布であると考えられ，疎水性 CBMPL 内よりも多く

の酸素供給経路が CFMPL 内に残されていると考えられる。疎水性 CBMPL 内では、液水は空孔を満たすように滞留しているため、液膜で分布する場合に比べて酸素供給を阻害しやすいと考えられる。さらに、MPL が疎水性である場合、液水が MPL 内を通過するためには毛管圧を上回る圧力が必要になるため、MPL の空孔が液水で満たされるまでは親水性 MPL に比べると液水の輸送が困難であると考えられる。以上より、親水性 CFMPL の液水輸送メカニズムは、低温条件のような液水が滞留しやすい極度のフラッディング条件においても、円滑な生成水排出に有用であると考察される。

5. 5. 2 低湿度運転

これまでの結果より、高湿度条件における発電性能の向上に求められる知見を得ることができた。一方で、PEFC の実用化においては、コスト低減や小型化のために加湿器を省くケースが想定されるため、ドライ条件における発電性能の向上は、高出力運転用 MPL に重要な要素である。本節では、相対湿度 50 % のドライ条件における親水性 CFMPL の発電性能特性と氷分布を取得し、低湿度条件においても高出力を発揮する MPL 構造に求められる要素を分析する。

図 5-26 に、親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL での相対湿度 50 % の 70 °C 条件における I-V 性能と酸素ゲインを示す。図 5-26 (a) より、低湿度条件においても、親水性 CFMPL を用いるセルの電圧および限界電流密度は疎水性 CBMPL より高い。親水性 CFMPL の性能は、高湿度条件における疎水性 CBMPL の発電性能と比べても遜色ない性能を示している。また、親水性 CFMPL のセル抵抗は、高湿度条件での抵抗値に近い数値を示している。通常、低湿度条件では PEM の乾燥がプロトン伝導抵抗の増加を引き起こすため、疎水性 CBMPL の抵抗値のように高湿度条件での測定値より上昇する傾向がある。このことから、親水性 CFMPL は低加湿条件においても PEM の湿潤を保ち、プロトン伝導抵抗の増加による発電性能の低下を防ぐと考察される。一方で、図 5-26 (b) より、低湿度条件においても両 MPL の酸素ゲインは電流密度の増加とともに上昇している。また、酸素ゲインは、親水性 CFMPL を用いた場合のほうが疎水性 CBMPL よりゲインの増大が緩やかで、各電流密度における酸素ゲインも小さい。前述の通り、酸素ゲイ

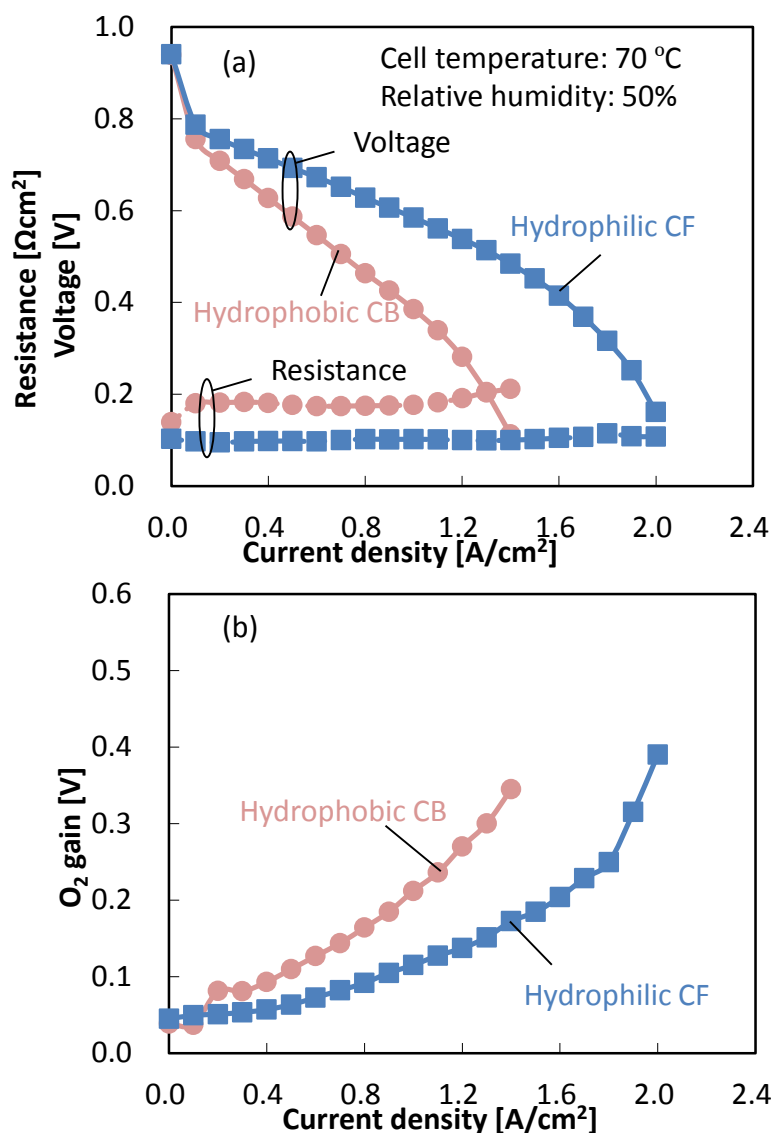


Figure 5-26 Differences of performance of the MEA using the hydrophobic and hydrophilic MPL under 50 %RH condition. (a) voltages and (b) oxygen gains.

ンはセル内の酸素の拡散性を評価する手法で、酸素ゲインの増大は濃度過電圧の増大を意味する。低湿度条件においてフラッディングが発生することは考えにくいため、濃度過電圧の増大はフラッディング以外の要因で生じたと考えられる。その要因として、以下に述べる CL 内の酸素透過性の差異が挙げられる⁽⁶⁴⁾。CL 内における酸素の透過は、水相およびフルオロカーボン相を経由して行われると言われている。低湿度条件ではアイオノマーに含まれる水が少なくなるため、酸素の水相への溶解が少なくなり濃度過電圧が増大したと考えられる。親水性

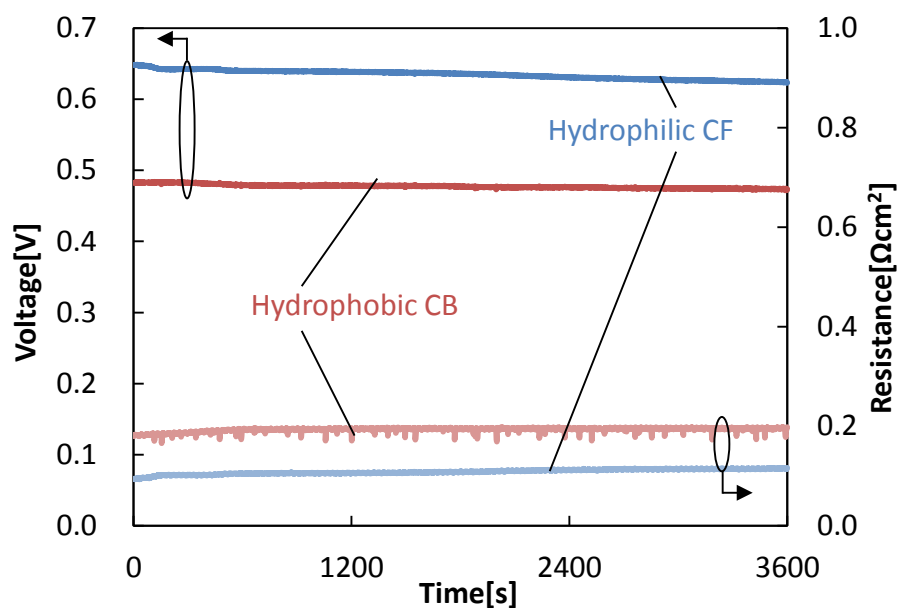


Figure 5-27 Plot of (a) voltages and (b) resistances of the cell using the hydrophobic and hydrophilic MPL under 50 %RH condition.

CFMPL は疎水性 CBMPL に比べ CL 内を湿潤に保つと考えられるため、低湿度条件においても水相経由の酸素供給が確保され、濃度過電圧の増大が緩やかになったと考察される。

図 5-27 に、70 °C の低湿度条件において、 0.7 A/cm^2 で 1 時間の一定電流密度運転を行った際のセル電圧値と抵抗値の変化を示す。1 時間の運転を通して親水性 CFMPL の電圧は高く、一定電流密度運転で得られた電圧差、抵抗差ともに、I-V 測定で得た結果と同様の傾向を示している。また、両 MPL の電圧、抵抗の挙動は運転を通してよく安定しておりフラッディングの兆候は見られないことから、この結果は、酸素ゲインの増大は CL 内の酸素透過性の差異に起因するという前述の考察を支持していると言える。

図 5-28 に、70 °C の低湿度条件において、 0.7 A/cm^2 で運転後の CL 近傍の親水性 CFMPL 内氷分布を示す。低湿度条件における MPL 内の氷分布は、CL 近傍の MPL 内に氷が存在し、GDL 近傍の MPL 内には氷が存在しておらず、全体的には 0.7 A/cm^2 で運転後の 70 °C の高湿度条件に分布が類似していた。しかし、MPL 内に占める氷の割合は低く、図に示すように CL 近傍の MPL 内にいくつかの空孔が観察できる。高湿度条件に比べれば少ないが、親水性 CFMPL 内には低湿度条

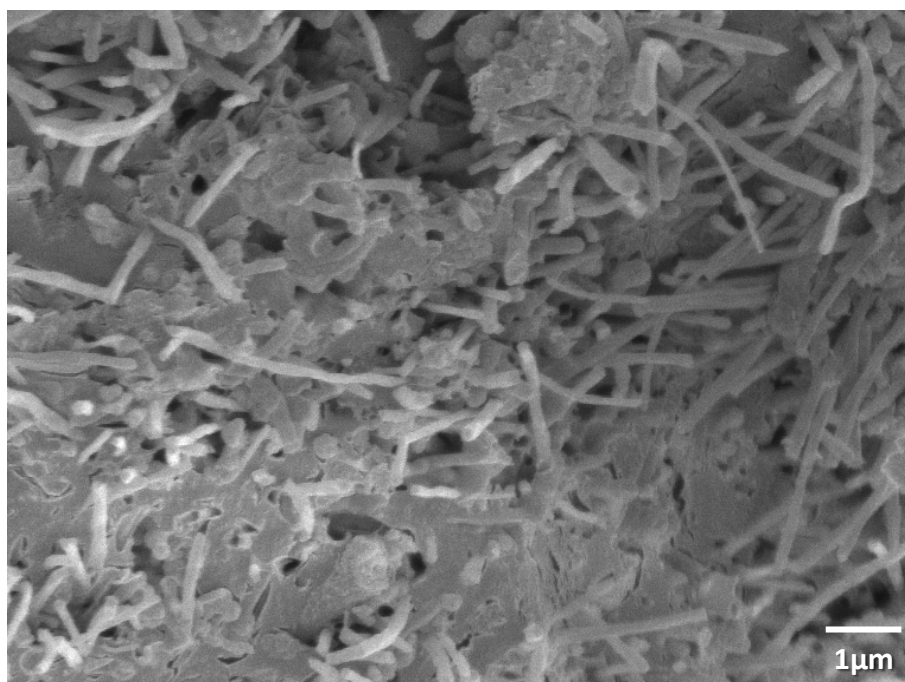


Figure 5-28 Cryo-SEM images in the vicinity of the hydrophilic CFMPL under 50 %RH condition.

件においても MPL 内に液水が存在することが考えられる．図 5-29 (a)に低湿度条件における親水性 CFMPL を用いた場合の CL 内氷分布を示す．また，図 5-29 (b)に参考として疎水性 CBMPL を用いた場合の CL 内氷分布を示す．なお，低湿度運転後の疎水性 CBMPL 内には，氷は存在していなかった．図より，CL 内の氷分布に顕著な違いはないように見える．どちらの CL 内にも，空孔とともに少量の氷が観察できる．凍結固定化法と Cryo-SEM による観察では，アイオノマー内の液水分布を観察することはできないため，これらの画像から MPL の濡れ性による CL 内の酸素透過性の差異を判断することは難しく，低湿度条件における親水性 CFMPL の発電性能と液水分布の関係については，更なる詳細な検証が必要である．

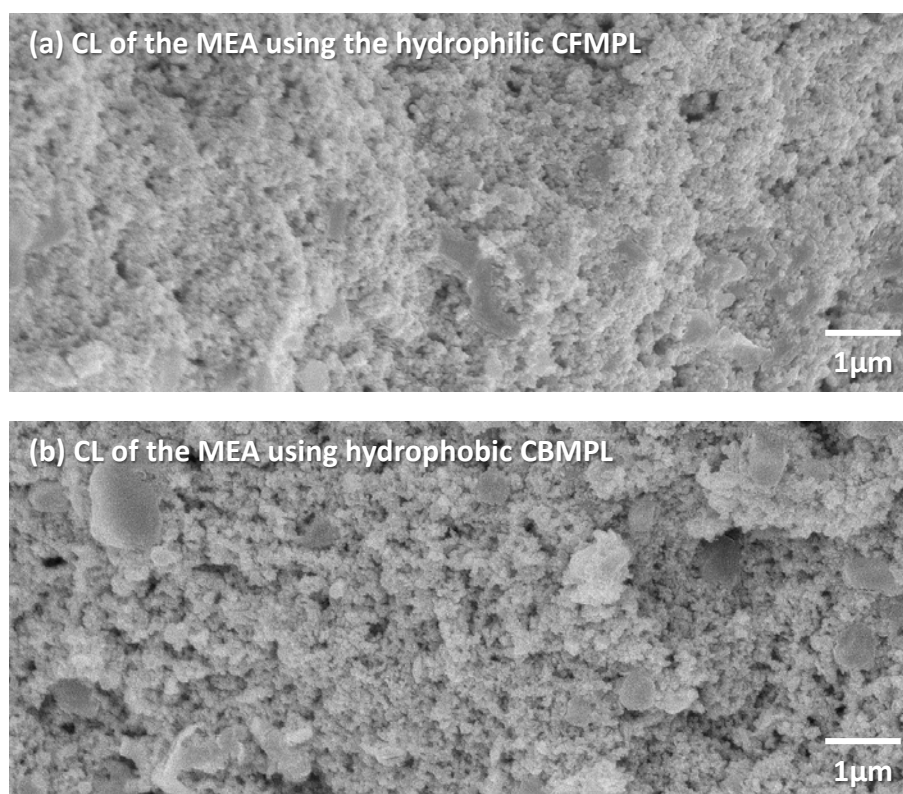


Figure 5-29 Cryo-SEM images inside the CL under 50 %RH condition.

5. 6 高出力運転に適した MPL 構造

本節では、本研究を通して得られた知見を基に、高出力運転に適した MPL 構造のコンセプトを検討する．一般的な高温高湿度条件を運転条件として想定すると，高出力化を阻害する要因はフラiddiングである．これまでの実験結果より，MPL 近傍では MPL/CL 界面がフラiddiングを特に誘発することが示唆された．界面における液水の滞留は，CL 表面に液膜を形成するため，酸素供給に密接に関係する．界面における液水滞留を抑制するためには，液水の滞留場所となり得る界面の微小な間隙を減少させることが有効である．この界面の間隙は，CL と MPL 双方の表面粗さによって生じることから，MPL 構成材料の微細化による MPL 表面の平滑化や GDE 法による MPL と CL の一体化など，間隙を生じさせない界面構造の採用が有効であると考えられる．

MPL 内では，セル温度が高い場合は生成水の大部分が水蒸気として MPL 内を通過すると考えられるが，MPL 内の蒸気輸送能力が低下する場合は液水が MPL

内に滞留する。この蒸気輸送能力は、MPL 内の温度勾配や分子拡散性に大きく依存するため、断熱性の高い材料や、有効分子拡散係数を高くする MPL 構造が水蒸気輸送能力の向上に求められる。

また、CL 内もフラiddiingが発生し得る領域である。断面観察結果より、CL 内には 70 °C の高温条件であっても液水が存在していた。セル内の酸素輸送においては、MPL 内の拡散以外にも、CL 内の拡散が濃度過電圧の抑制に影響を与えると考えられるため、CL 内の液水排出を促進させる工夫が求められる。この液水輸送の促進には、MPL 内での効率的な液水輸送を検討する必要があると考えられる。ここで、液水として MPL 内を輸送させる場合、液水が MPL の空孔内に滞留して酸素供給を阻害することが懸念されるため、MPL 内で液水を水蒸気に相変化させることが効率的な液水排出方法の一つと考えられる。それを実現するためには、MPL の親水化と空孔径の拡大により、液水を表面積の大きな液膜として分布させて蒸発を促進する親水性 CFMPL のような MPL 構造を形成する必要がある。その際、MPL に厚さを持たせるなど、液水を蒸発させる十分なスペースを備えることも重要であると考えられる。

以上の検証から、高温高湿度条件における高出力運転に適した MPL 構造に求められる要素は、液水の滞留を抑制する間隙のない界面構造、水蒸気輸送能力を高める高断熱性と高分子拡散性、液水輸送能力を高める MPL の親水化と大きな空孔径と十分な厚さ、が挙げられる。なお、低湿度条件については今後更なる実験的計算的検討が必要である。

最後に、今後のガス拡散層(MPL および GDL)開発においては、拡散抵抗の低減とコスト削減の観点から、GDL の省略が一つの方向性として望ましいと思われる。現状の GDL を構成する Polyacrylonitrile (PAN)系の炭素繊維は、製作段階で 1000 °C 以上の高温で焼成処理する必要がある⁽⁶⁵⁾ため、製作コストが高い。また、GDL の省略は酸素の拡散経路を短縮することができるため、拡散抵抗の低減による発電性能向上も期待できる。実際に、いくつかの文献で GDL レス構造による発電性能の向上が報告されているほか^{(50), (66)}、パナソニック株式会社製の ENEFARM には既に GDL を省略した拡散層が採用されている⁽⁶⁷⁾。GDL の省略に対応した MPL 構造は、低コスト化と高性能化を同時に達成できる可能性があることから、今後の MPL 開発における指針として検討すべきと考える。

5. 7 本章における結論

本章では、凍結固定化法と Cryo-SEM を用いた MPL 内断面観察により、高出力運転に適した MPL 構造の設計指針を実験的手法により検討した。本章で得られた主要な結果を以下にまとめる。

1. 高温高湿度条件において、親水性 CFMPL を用いたセルは、他の MPL を用いた場合より高電流密度域において非常に高いセル性能を示した。性能向上の要因を特定するために、疎水性 CFMPL、親水性 CBMPL、疎水性 CBMPL を用いて IR フリー電圧と酸素ゲインを取得したところ、セル電圧、酸素ゲインに顕著な差は生じなかった。このことから、空孔径の拡大および MPL の親水化は、そのみの変更では発電性能の向上に寄与しないと考えられる。また、MPL 厚さが約 15 μm の薄い親水性 CFMPL の電圧挙動は、疎水性 CFMPL とほぼ変わらず、発電性能の向上が見られなかった。一方で、MPL 厚さが約 40 μm の親水性 CFMPL を用いた場合、高い発電性能を示すことから、親水性 CFMPL は MPL 厚さ、濡れ性、空孔径の三要素を適切に設計することで濃度過電圧の増大を抑制し、発電性能を向上させたと考えられる。
2. Cryo-SEM 断面観察より、70 °C 条件で一定電流密度運転後の疎水性 CFMPL 内は、一部の空孔に存在する少量の氷を除くと、大半の空孔には氷が存在していなかった。CFMPL の平均細孔直径は CBMPL の 10 倍以上大きいため、空孔内の毛管圧が減少して少量の液水が MPL 内に入り込んだと考えられる。また、一部の疎水性 CFMPL と CL の界面には氷層が存在していた。CFMPL の平均細孔直径は大きいため、通常の CBMPL に比べ表面が粗くなると予想される。そのため、GDE 法による密着性の高い界面であっても間隙が生じ、そこに液水が滞留したと考えられる。
3. 親水性 CBMPL の場合、高温の 70 °C 条件でも MPL 内に氷が分布していた。この氷分布は、MPL/CL 界面から MPL/GDL 界面まで一様に分布していた。MPL 内を拡大すると、複数の空孔内に氷が確認できるが、氷の存在しない空

孔も相当数存在していた。CL では空孔が目立っており、これまでの疎水性 MPL を用いた場合の CL 内の氷分布に比べると、CL 内の氷量が少ないように見えた。CL 内の氷が疎水性 MPL を用いた場合より少なく見えることを踏まえると、親水性 CBMPL 内の氷は CL から移動した液水の可能性があり、MPL の親水化は液水の移動を促進する可能性があると考えられる。

4. 電流密度 0.7 A/cm^2 の 70°C 条件で運転後の親水性 CFMPL 内には、MPL の繊維間に氷が存在していた。一方で、MPL 内の氷は GDL 側に近づくにつれて少なくなっており、GDL に近い部分の MPL 内には氷が存在していなかった。親水性 CFMPL を用いた場合の酸素ゲインは、他の MPL を用いた場合に比べて低いことから、この CL 近傍に分布する液水は反応面への酸素供給に影響を与えないと考えられる。これを踏まえると、親水性 CFMPL 内に分布する氷は、MPL を構成する炭素繊維間に存在する複数の液膜表面を撮影したものであり、液膜間には CL から GDL に至る酸素の供給路が存在することが考察される。生成水が液膜の形をとることで、MPL 内の酸素供給路を確保しながら蒸発し、性能向上に繋がったと考えられる。
5. 電流密度 1.4 A/cm^2 の 70°C 条件で運転後の親水性 CFMPL 内には、MPL 上端まで氷が存在していた。GDL 側 CFMPL 内には、空孔が存在する部分も存在していたが、GDL 側 CFMPL に占める空孔の領域は、電流密度 0.7 A/cm^2 で観察された領域より小さくなっていた。この氷分布は、生成水量が増えたことで、液水が蒸発しきれずに CFMPL 上端まで輸送された状態を示していると考えられる。発電性能試験ではこの電流密度でも問題なく発電できていたため、CFMPL 内に酸素を供給する経路は存在すると考えられるが、CFMPL の生成水輸送能力としては限界に近い状態であると考えられる。
6. 電流密度 0.7 A/cm^2 の 70°C 条件で運転後の薄い親水性 CFMPL 内は、MPL 内を一樣に氷が存在しており、 1.4 A/cm^2 で運転後の親水性 CFMPL 内の氷分布と似た分布だった。親水性 CF による空孔径の拡大は、液水の表面積を広げて蒸発を促進させると考えられるが、MPL に十分な厚さが無い場合は、液

水が CFMPL を通過するまでに蒸発しきれずに MPL 上端まで滞留し、濃度過電圧の増大を招いたと考えられる。以上をまとめると、親水性 CFMPL では、MPL の親水化により CL から液水移動を促進し、空孔径の拡大により液水を液膜として表面積を広げ、十分な厚さにより MPL 内での蒸発を促進すると考察できる。この吸収・蒸発メカニズムが、濃度過電圧の上昇を抑制して発電性能を向上させる要因と考えられる。

7. セル温度が低く液水が滞留しやすい 5 °C 条件でも、親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL より高電流密度域における電圧が高かった。親水性 CFMPL 内の氷分布は、MPL 上端まで厚さ方向に一様に氷が存在していた。5 °C 条件は MPL 内の水蒸気輸送能力の低下により、MPL 内で生成水が滞留・凝縮しやすいため、厚さが十分にある親水性 CFMPL であっても液水の蒸発が追い付かず、MPL 上端までに液水が滞留したと考えられる。一方で、親水性 CFMPL の酸素ゲインが疎水性 CBMPL よりも低いことから、5 °C 条件の親水性 CFMPL 内の氷分布は、70 °C 条件と同様に複数の液膜が積層する分布であると考えられ、疎水性 CBMPL 内よりも多くの酸素供給経路が CFMPL 内に残されていると考えられる。親水性 CFMPL の液水輸送メカニズムは、低温条件のような液水が滞留しやすい極度のフラッディング条件においても、円滑な生成水排出に有用であると考察される。
8. セル内が乾燥しやすい低湿度条件においても、親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL より高いセル電圧を示した。また、酸素ゲインは、親水性 CFMPL を用いた場合のほうが疎水性 CBMPL よりゲインの増大が緩やかで、各電流密度における酸素ゲインも小さかった。この要因として、CL 内の酸素透過性の差異が挙げられる。低湿度条件では、アイオノマーに含まれる水が少なくなるため、酸素の水相への溶解が少なくなり濃度過電圧が上昇したと考えられる。親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL に比べ CL 内を湿潤に保つと考えられるため、低湿度条件においても水相経由の酸素供給が確保され、濃度過電圧の上昇が緩やかになったと考察される。

9. 低湿度条件における親水性 CFMPL 内の氷分布は、CL 近傍の MPL 内に氷が存在し、GDL 近傍の MPL 内には氷が存在しておらず、この点では 0.7 A/cm^2 で運転後の 70°C の高湿度条件に分布が類似していた。しかし、MPL 内に占める氷の割合は低く、CL 近傍の MPL 内にもいくつかの空孔が存在していた。親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いた場合の CL 内氷分布には、顕著な違いはなかった。凍結固定化法と Cryo-SEM による観察では、アイオノマー内の液水分布を観察することはできないため、これらの画像から MPL の濡れ性による CL 内の酸素透過性の差異を判断することは難しく、低湿度条件における親水性 CFMPL の発電性能と液水分布の関係については、更なる詳細な検証が必要である。
10. 高温高湿度の運転条件において高出力運転を阻むフラッディングは、MPL/CL 界面、CL 内、MPL 内で生じると考えられる。界面における液水の滞留を抑制するためには、液水の滞留場所となり得る界面の間隙を減少させることが有効であると考えられる。MPL 内の水蒸気輸送能力は、MPL 内の温度勾配や分子拡散性に大きく依存するため、断熱性の高い材料や、有効分子拡散係数を高くする MPL 構造が水蒸気輸送能力の向上に求められる。また、セル内の酸素輸送においては、MPL 内の拡散以外にも、CL 内の拡散が濃度過電圧の抑制に影響を与えると考えられるため、CL 内の液水排出を促進させる工夫が求められる。その手法の一つとして、厚さのある MPL の親水化と空孔径の拡大により、液水を表面積の大きな液膜として分布させて蒸発を促進する MPL 構造が有効であると考えられる。高温高湿度条件における高出力運転に適した MPL 構造には、液水の滞留を抑制する間隙のない界面構造、水蒸気輸送能力を高める高断熱性と高分子拡散性、液水輸送能力を高める MPL の親水化と大きな空孔径と十分な厚さ、が挙げられる。

第 6 章 結論

PEFC の構成材である MPL は、セル内の水管理に多大な影響を与える一方で、サブミクロンスケールの微細構造であるが故に、MPL が水管理能力をどのように向上させるか、その排水機構は明らかになっていない。MPL 内生成水輸送現象の解明による水管理能力の向上は、電池出力の高出力化にも繋がるため、PEFC のさらなる発展と本格普及のためには、MPL 内の水輸送機構の解明が喫緊の課題である。この課題に対し、本研究では、凍結固定化法と名付けた微小領域における生成水輸送現象を直接観察する手法を確立して、MPL 内の水輸送機構を解析した。また、水輸送現象解明にあたって得られた知見を基に、高出力運転に適した MPL 構造の指針を実験的に検討した。以下に、本研究で得られた結論をまとめる。

表面観察による PEFC 水輸送現象における MPL の影響解析

1. MPL 有り GDL を用いたセルの場合、セル電圧は相対湿度によらず MPL 無し
の GDL を用いる場合より電圧が高い。この電圧差は、電流密度および相対湿度
が高くなるにつれて拡大している。MPL の有無によるこれらの電圧差は、
MPL が濃度過電圧に影響を与えて生じたと考えられる。MPL を有する GDL
はフラッディングを抑制する傾向があり、高電流密度域まで十分に酸素を供
給することができると考えられる。MPL を持たない場合、高電流密度域や高
湿度条件で電圧挙動の不安定化や顕著な電圧降下が生じており、この性能低
下は、滞留水の増加による反応面への酸素供給阻害に起因すると考えられる。
2. MPL の有無による氷分布の特徴をまとめると、MPL 有り GDL の場合、ラン
ド下には氷がほとんど存在せず、面積の大きな氷がチャネル下 CL 表面に分
布している。MPL が無い場合は小さな氷が CL 表面全体に広く分布している。
この分布形態の違いは、CL 表面における凝縮水の厚さ方向への成長に起因す
ると考えられる。MPL は強い疎水性と微細な空孔を有するため、CL 表面の
液水が MPL 内に貫入することが難しい。そのため水が水平方向に広がり、面

積の大きな氷として観察されたと考えられる。MPL が無い場合、CL と接する GDL は空孔径が大きいいため滞留水が GDL 内に比較的貫入しやすいと考えられる。厚さ方向に滞留水が成長したことで、CL 表面には面積の小さな氷が点在して観察されたとと思われる。

3. 氷分布を定量化した結果、MPL 有りの場合、全ての運転条件でランド下 CL 表面に占める氷の割合はチャンネル下表面における割合より低い。また、チャンネル下表面に占める氷の割合は、電流密度と供給ガスの相対湿度が上昇するのに伴い増加する。MPL と CL の界面には、両者の表面の凹凸により間隙が存在するため、その間隙に液水が滞留し得ると考えられる。しかし、MPL の細孔構造はち密なため、密着性の良いランド下では間隙が生じにくく、液水も滞留しにくいと考えられる。ランド下領域の液水が少ないことから、CL 表面全体に占める滞留水の割合が減ることで酸素の供給経路が確保され、セル性能の低下を抑制したと考えられる。
4. MPL 無しの場合、ランド下、チャンネル下 CL 表面に占める氷の割合に大きな差はない。ノイズの影響によって、氷の割合は各運転条件でいくらか変化するが、電流密度や相対湿度が上昇してもランド下、チャンネル下の氷分布に大きな差は生じていない。また、MPL の有無で CL 表面全体に分布する氷の割合を比較すると、全ての条件において MPL 無しの場合のほうが MPL 有りの場合に比べて広範囲に氷が分布している。MPL よりも表面が粗い GDL は、界面に多数の大きな間隙を生じさせるため、間隙が生じにくいランド下においても液水の滞留場所が増加し、チャンネル下と同様に液水が滞留したと考えられる。CL 表面に占める液水の割合が上昇したことで CL への酸素供給経路が減少し、フラッディングを誘引したと考えられる。MPL のち密な細孔構造は界面における間隙を低減して MPL と CL の密着を高め、CL 表面における液水滞留を抑制する役割を担うと考えられる。
5. -10°C 氷点下起動では多量の氷がチャンネル下に分布しており、CL 表面に氷が占める割合は 35°C 運転時の割合よりも高い。 -10°C のような 0°C に近い氷

点下の場合、生成水が過冷却水として MPL/CL 界面の間隙に滞留すると考えられる。過冷却解除で形成された氷核を中心に生成水が凍結することで、空隙の限界を迎えるまで氷が成長し、通常運転時よりも多量の氷が界面に形成されたと推測される。また、昇温後も氷が融解した液水が界面に滞留することで、供給ガスの拡散を阻害し、セル性能の一時的な低下を誘引したと考えられる。このセル性能の低下は、窒素パージか高温運転によって液水を除去しない限り改善しないことから、界面に滞留する液水が発電性能に多大な影響を及ぼすことを示している。

Cryo-SEM 断面観察による MPL 内水輸送現象の解明

1. 断面観察の結果、セル温度が 35 °C より高い条件では MPL 内に氷が存在していない。生成水が MPL 内を液相で通過すると仮定すると、取得した MPL 断面画像には液相の生成水が凍結した氷が観察できるはずであることから、生成水は蒸気として MPL を通過したと考えられる。一方で、5 °C 条件では、MPL 内の空孔を埋め尽くすように氷が分布している。MPL が強い疎水性の多孔質構造である点を考慮すると、気相の生成水が MPL 内を通過中に凝縮して滞留したと示唆される。
2. MPL 内の水蒸気輸送能力は、MPL 内の飽和蒸気圧勾配に影響を受け、セル温度の上昇とともに増加している。水蒸気輸送能力はセル温度が 30 °C 前後のときに 1 を超えることから、35 °C より温度が高い条件では、生成水は蒸気として MPL を通過すると考えられる。一方で、セル温度が低い領域では、MPL の水蒸気輸送能力が非常に小さくなるため、5 °C 条件では生成水が蒸気として MPL を通過できずに凝縮したと考えられる。以上を踏まえると、一般的なセルの運転条件では生成水は蒸気として MPL 内を通過すると考察される。
3. GDE 法 MEA はどの運転条件においても転写法 MEA より電圧が高く、両 MEA の電圧差は、電流密度の上昇およびセル温度の低下とともに拡大している。両者の酸素ゲインの差から、GDE 法は濃度過電圧の増大を抑制して電圧降下を防ぐと考えられる。また、電流密度の上昇やセル温度の低下とともに酸素

ゲインの差が拡大することから、GDE 法 MEA は高電流密度域や低温条件のようなフラッディングを誘発する厳しい運転条件であっても、セル性能の低下を抑制できると考えられる。

4. 70 °C 条件の場合、観察位置によらず GDE 法 MEA の MPL/CL 界面には氷が存在しないのに対し、転写法 MEA ではチャンネル下界面に氷層が存在する。この氷分布の差異は、界面の面圧に起因すると考えられる。転写法 MEA では構造上界面に間隙が生じやすいため、面圧がかからないチャンネル下界面では、間隙内で液水の滞留を誘発したと考えられる。ランド下の場合は、ランド部分が MEA を押さえつけるため、液水が界面の間隙に滞留することができないと考えられる。GDE 法 MEA では、液水の滞留場所になり得る間隙が界面領域に存在しないため、面圧の高低によらず液水滞留を抑制できると考えられる。
5. 70 °C 条件では、界面構造や電流密度によらず MPL 内に液水は存在していない。転写法 MEA のチャンネル下界面に存在する氷層が、両 MEA における氷分布の唯一の差異であることから、転写法 MEA における濃度過電圧の増大は、チャンネル下界面の液水滞留に起因すると考えられる。間隙の存在しない界面を作製する GDE 法は、面圧の低いチャンネル下界面の液水滞留を抑制することで、高電流密度域における濃度過電圧の増大を抑制する働きがあると考えられる。
6. セル温度の低下に伴い、MPL 内に分布する氷は転写法 MEA のチャンネル下 MPL 内を除き、どちらの MEA でも増加する。また、セル温度の低下とともに両 MEA のセル電圧は低下し酸素ゲインが増大する。このことから、MPL 内の液水滞留は、セル温度低下に伴う発電性能低下の一要因になり得ることが考えられる。
7. 濃度過電圧の差に起因する両 MEA の電圧差は、セル温度の低下および電流密度の上昇とともに増加する。このとき、チャンネル下界面の氷分布が両 MEA

における唯一の差異であることから、チャンネル下界面に滞留する液水が両製法による MEA 間の電圧差の要因であると言える。本章の観察において、チャンネル下界面の氷層の厚さは温度条件で顕著に変化しなかったが、3 章の CL 表面観察では、電流密度の上昇とともにチャンネル下領域に占める氷の割合が増加したことから、チャンネル下界面の滞留水はセル温度の低下や電流密度の上昇によって、厚さ方向ではなく面方向に分布が拡大する可能性がある。

高出力運転に適した MPL 構造の開発に向けた実験的検討

1. 高温高湿度条件において、親水性 CFMPL を用いたセルは、他の MPL を用いた場合より高電流密度域において非常に高いセル性能を示した。性能向上の要因を特定するために、疎水性 CFMPL、親水性 CBMPL、疎水性 CBMPL を用いて IR フリー電圧と酸素ゲインを取得したところ、セル電圧、酸素ゲインに顕著な差は生じなかった。このことから、空孔径の拡大および MPL の親水化は、そのみの変更では発電性能の向上に寄与しないと考えられる。また、MPL 厚さが約 15 μm の薄い親水性 CFMPL の電圧挙動は、疎水性 CFMPL とほぼ変わらず、発電性能の向上が見られなかった。一方で、MPL 厚さが約 40 μm の親水性 CFMPL を用いた場合、高い発電性能を示すことから、親水性 CFMPL は MPL 厚さ、濡れ性、空孔径の三要素を適切に設計することで濃度過電圧の増大を抑制し、発電性能を向上させたと考えられる。
2. Cryo-SEM 断面観察より、70 °C 条件で一定電流密度運転後の疎水性 CFMPL 内は、一部の空孔に存在する少量の氷を除くと、大半の空孔には氷が存在していなかった。CFMPL の平均細孔直径は CBMPL の 10 倍以上大きいため、空孔内の毛管圧が減少して少量の液水が MPL 内に入り込んだと考えられる。また、一部の疎水性 CFMPL と CL の界面には氷層が存在していた。CFMPL の平均細孔直径は大きいため、通常の CBMPL に比べ表面が粗くなると予想される。そのため、GDE 法による密着性の高い界面であっても間隙が生じ、そこに液水が滞留したと考えられる。

3. 親水性 CBMPL の場合、高温の 70 °C 条件でも MPL 内に氷が分布していた。この氷分布は、MPL/CL 界面から MPL/GDL 界面まで一様に分布していた。MPL 内を拡大すると、複数の空孔内に氷が確認できるが、氷の存在しない空孔も相当数存在していた。CL では空孔が目立っており、これまでの疎水性 MPL を用いた場合の CL 内の氷分布に比べると、CL 内の氷量が少ないように見えた。CL 内の氷が疎水性 MPL を用いた場合より少なく見えることを踏まえると、親水性 CBMPL 内の氷は CL から移動した液水の可能性があり、MPL の親水化は液水の移動を促進する可能性があると考えられる。
4. 電流密度 0.7 A/cm^2 の 70 °C 条件で運転後の CL 近傍の親水性 CFMPL 内には、MPL の繊維間に氷が存在していた。一方で、MPL 内の氷は GDL 側に近づくにつれて少なくなっており、GDL に近い部分の MPL 内には氷が存在していなかった。親水性 CFMPL を用いた場合の酸素ゲインは、他の MPL を用いた場合に比べて低いことから、この CL 近傍に分布する液水は反応面への酸素供給に影響を与えないと考えられる。これを踏まえると、親水性 CFMPL 内に分布する氷は、MPL を構成する炭素繊維間に存在する複数の液膜表面を撮影したものであり、液膜間には CL から GDL に至る酸素の供給路が存在することが考察される。生成水が液膜の形をとることで、MPL 内の酸素供給路を確保しながら蒸発し、性能向上に繋がったと考えられる。
5. 電流密度 1.4 A/cm^2 の 70 °C 条件で運転後の親水性 CFMPL 内には、MPL 上端まで氷が存在していた。GDL 側 CFMPL 内には、空孔が存在する部分も存在していたが、GDL 側 CFMPL に占める空孔の領域は、電流密度 0.7 A/cm^2 で観察された領域より小さくなっていた。この氷分布は、生成水量が増えたことで、液水が蒸発しきれずに CFMPL 上端まで輸送された状態を示していると考えられる。発電性能試験ではこの電流密度でも問題なく発電できていたため、CFMPL 内に酸素を供給する経路は存在すると考えられるが、CFMPL の生成水輸送能力としては限界に近い状態であると考えられる。
6. 電流密度 0.7 A/cm^2 の 70 °C 条件で運転後の薄い親水性 CFMPL 内は、MPL

内を一様に氷が存在しており、 1.4 A/cm^2 で運転後の親水性 CFMPL 内の氷分布と似た分布だった。親水性 CF による空孔径の拡大は、液水の表面積を広げて蒸発を促進させると考えられるが、MPL に十分な厚さが無い場合は、液水が CFMPL を通過するまでに蒸発しきれずに MPL 上端まで滞留し、濃度過電圧の増大を招いたと考えられる。以上をまとめると、親水性 CFMPL では、MPL の親水化により CL から液水移動を促進し、空孔径の拡大により液水を液膜として表面積を広げ、十分な厚さにより MPL 内での蒸発を促進すると考察できる。この吸収・蒸発メカニズムが、濃度過電圧の上昇を抑制して発電性能を向上させる要因と考えられる。

7. セル温度が低く液水が滞留しやすい 5°C 条件でも、親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL より高電流密度域における電圧が高かった。親水性 CF MPL 内の氷分布は、MPL 上端まで厚さ方向に一様に氷が存在していた。 5°C 条件は MPL 内の水蒸気輸送能力の低下により、MPL 内で生成水が滞留・凝縮しやすいため、厚さが十分にある親水性 CFMPL であっても液水の蒸発が追い付かず、MPL 上端までに液水が滞留したと考えられる。一方で、親水性 CFMPL の酸素ゲインが疎水性 CBMPL よりも低いことから、 5°C 条件の親水性 CFMPL 内の氷分布は、 70°C 条件と同様に複数の液膜が積層する分布であると考えられ、疎水性 CBMPL 内よりも多くの酸素供給経路が CFMPL 内に残されていると考えられる。親水性 CFMPL の液水輸送メカニズムは、低温条件のような液水が滞留しやすい極度のフラッディング条件においても、円滑な生成水排出に有用であると考察される。
8. セル内が乾燥しやすい低湿度条件においても、親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL より高いセル電圧を示した。また、酸素ゲインは、親水性 CFMPL を用いた場合のほうが疎水性 CBMPL よりゲインの増大が緩やかで、各電流密度における酸素ゲインも小さかった。この要因として、CL 内の酸素透過性の差異が挙げられる。低湿度条件では、アイオノマーに含まれる水が少なくなるため、酸素の水相への溶解が少なくなり濃度過電圧が上昇したと考えられる。親水性 CFMPL は疎水性 CBMPL に比べ CL 内を湿潤に保つと考えられる

ため、低湿度条件においても水相経由の酸素供給が確保され、濃度過電圧の上昇が緩やかになったと考察される。

9. 低湿度条件における親水性 CFMPL 内の氷分布は、CL 近傍の MPL 内に氷が存在し、GDL 近傍の MPL 内には氷が存在しておらず、この点では 0.7 A/cm^2 で運転後の 70°C の高湿度条件に分布が類似していた。しかし、MPL 内に占める氷の割合は低く、CL 近傍の MPL 内にもいくつかの空孔が存在していた。親水性 CFMPL と疎水性 CBMPL を用いた場合の CL 内氷分布には、顕著な違いはなかった。凍結固定化法と Cryo-SEM による観察では、アイオノマー内の液水分布を観察することはできないため、これらの画像から MPL の濡れ性による CL 内の酸素透過性の差異を判断することは難しく、低湿度条件における親水性 CFMPL の発電性能と液水分布の関係については、更なる詳細な検証が必要である。
10. 高温高湿度の運転条件において高出力運転を阻むフラッドイングは、MPL/CL 界面、CL 内、MPL 内で生じると考えられる。界面における液水の滞留を抑制するためには、液水の滞留場所となり得る界面の間隙を減少させることが有効であると考えられる。MPL 内の水蒸気輸送能力は、MPL 内の温度勾配や分子拡散性に大きく依存するため、断熱性の高い材料や、有効分子拡散係数を高くする MPL 構造が水蒸気輸送能力の向上に求められる。また、セル内の酸素輸送においては、MPL 内の拡散以外にも、CL 内の拡散が濃度過電圧の抑制に影響を与えと考えられるため、CL 内の液水排出を促進させる工夫が求められる。その手法の一つとして、厚さのある MPL の親水化と空孔径の拡大により、液水を表面積の大きな液膜として分布させて蒸発を促進する MPL 構造が有効であると考えられる。高温高湿度条件における高出力運転に適した MPL 構造には、液水の滞留を抑制する間隙のない界面構造、水蒸気輸送能力を高める高断熱性と高分子拡散性、液水輸送能力を高める MPL の親水化と大きな空孔径と十分な厚さ、が挙げられる。

参考文献

1. OECD Publishing, Climate Change Mitigation: Policies and Progress (2015), pp. 17.
2. 資源エネルギー庁総合政策課調査広報室, エネルギー基本計画 (2014), pp.27.
3. 東京ガス株式会社, 燃料電池はいつどこで発明された?, available from<<http://www.tokyo-gas.co.jp/pefc/history/index.html>>, (2015 年 10 月 28 日参照).
4. 一般社団法人日本電機工業会, 燃料電池発電の原理及び種類と特徴, available from<<https://www.jema-net.or.jp/Japanese/res/fuel/about.html>>, (2015 年 10 月 28 日参照).
5. 大阪ガス株式会社, エネファームとは, available from<http://home.osakagas.co.jp/search_buy/enefarm/about/economy.html>, (2015 年 10 月 29 日参照).
6. エネファーム普及推進協議体「エネファームパートナーズ」, 家庭用燃料電池「エネファーム」累積 10 万台突破について, available from<http://www.gas.or.jp/user/comfortable-life/enefarm-partners/common/data/20140929_web.pdf>, (2015 年 10 月 29 日参照).
7. トヨタ自動車株式会社, MIRAI, available from<<http://toyota.jp/mirai/>>, (2015 年 10 月 29 日参照).
8. 壺阪健二, 吉川大雄, 水野誠司, 新型FCV用高性能燃料電池電極の開発, 日本機械学会 2015 年度年次大会講演論文集 (2015), J0560201.
9. トヨタ自動車株式会社, トヨタ自動車、新型燃料電池自動車「MIRAI」の増産を決定, available from<<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/5503740>>, (2015 年 10 月 29 日参照).
10. 石原顕光, 太田健一郎, 化学サポートシリーズ 原理からとらえる電気化学, 第 3 版第 2 刷 (2006), pp.38, 裳華房.
11. 財団法人エネルギー総合工学研究所編, 新エネルギーの展望 燃料電池 -再改訂版- (2006).
12. Nam, J. H., Lee, K., Hwang, G., and Kim, C., Microporous layer for water

- morphology control in PEMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.52 (2009), pp.2779–2791.
13. Hizir, F. E., Ural, S. O., Kumbur, E. C., and Mench M. M., Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells: Micro-porous layer and catalyst layer surfaces, *Journal of Power Sources*, Vol.195 (2010), pp.3463–3471.
 14. 宮田清藏, 燃料電池用白金代替触媒の研究開発動向, NEDO 海外レポート, No. 1015 (2008), pp.2.
 15. 田中貴金属工業株式会社, 過去 5 年間 月次プラチナ価格推移, available from<<http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/m-platinum.php>>, (2015 年 10 月 29 日参照).
 16. トヨタ自動車株式会社, 水素ステーション, available from<<http://toyota.jp/mirai/station/>>, (2015 年 10 月 29 日参照).
 17. 資源エネルギー庁燃料電池推進室, 水素・燃料電池戦略ロードマップ (2014), pp.16.
 18. 大仲英巳, 燃料電池研究開発を取り巻く動向, シリコンテクノロジー, No.164 (2013), pp.27.
 19. Wilson, M.S., Valerio, J.A., and Gottesfeld, S., LOW PLATINUM LOADING ELECTRODES FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS FABRICATED USING THERMOPLASTIC IONOMERS, *Electrochimica Acta*, Vol.40, No.3 (1995), pp.355–363.
 20. Paganin, V.A., Ticianelli, E.A., and Gonzalez, E.R., Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol.26, (1996), pp.297–304.
 21. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Pattia, A. and Giorgi, L., Influence of the structure in low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol.43, No.24 (1998), pp.3665–3673.
 22. Jordan, L.R., Shukla, A.K., Behrsing, T., Avery, N.R., Muddle, B.C., and Forsyth, M., Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, Vol.86 (2000), pp.250–254.
 23. Weber, A. Z. and Newman, J., Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte

- Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.152, No.4 (2005), pp.A677–A688.
24. Pasaogullari, U., Wang, C.Y. and Chen, K.S., Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.152, No.8 (2005), pp.A1574–A1582.
 25. Gostick, J.T., Loannidis, M.A., Fowler, M.W. and Prizker, M.D., On the role of the microporous layer in PEMFC operation, *Electrochemistry Communication*, Vol.11 (2009), pp.576–579.
 26. Lu, Z., Daino, M., Rath, C. and Kandlikar, S.G., Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs, *International journal of hydrogen energy*, Vol.35 (2010), pp.4222–4233.
 27. Owejan, J.P., Owejan, J.E., Gu, W., Trabold, T.A., Tighe, T.W. and Mathias, M.F., Water Transport Mechanisms in PEMFC Gas Diffusion Layers, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157, No.10 (2010), pp.B1456–B1464.
 28. Kalidindi, A.R., Taspinar, R., Lister, S. and Kumbur, E.C., A two-phase model for studying the role of microporous layer and catalyst layer interface on polymer electrolyte fuel cell performance, *International journal of hydrogen energy*, Vol.38 (2013), pp.9297–9309.
 29. Zenyuk, I.V., Kumbur, E.C. and Lister, S., Deterministic contact mechanics model applied to electrode interfaces in polymer electrolyte fuel cells and interfacial water accumulation, *Journal of Power Sources*, Vol.241 (2013), pp.379–387.
 30. Zenyuk, I.V., Taspinar, R., Kalidindi, A.R., Kumbur, E.C. and Lister, S., Computational and Experimental Analysis of Water Transport at Component Interfaces in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.161, No.11 (2014), pp.F3091–F3103.
 31. Bajpai, H., Khandelwal, M., Kumbur, E.C. and Mench, M.M., A computational model for assessing impact of interfacial morphology on polymer electrolyte fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, Vol.195 (2010), pp.4196–4205.
 32. Swamy, T., Kumbur, E.C. and Mench, M.M., Characterization of Interfacial

- Structure in PEFCs: Water Storage and Contact Resistance Model, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157, No.1 (2010), pp.B77–B85.
33. T. Tanuma, Innovative Hydrophilic Microporous Layers for Cathode Gas Diffusion Media, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157, No.12 (2010), pp.B1809–B1813.
 34. Tanuma, T. and Kinoshita, S., Impact of Gas Diffusion Layers (GDLs) on Water Transport in PEFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.159, No.2 (2012), pp.B150–B154.
 35. Tanuma, T. and Kinoshita, S., Impact of Cathode Fabrication on Fuel Cell Performance, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.161, No.1 (2014), pp.F94–F98.
 36. Wang, X.L., Zhang, H.M., Zhang, J.L., Xu, H.F., Tian, Z.Q., Chen, J., Zhong, H.X., Liang, Y.M. and Yi, B.L., Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol.51 (2006), pp.4909–4915.
 37. Schweiss¹, R., Steeb¹, M. and Wilde¹, P.M., Mitigation of Water Management in PEM Fuel Cell Cathodes by Hydrophilic Wicking Microporous Layers, *FUEL CELLS*, Vol.10 (2010), pp.1176–1180.
 38. Hirakata, S., Hara, M., Kakinuma, K., Uchida, M., Tryk, D.A., Uchida, H. and Watanabe, M., Investigation of the effect of a hydrophilic layer in the gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell on the cell performance and cold start behavior, *Electrochimica Acta*, Vol.120 (2014), pp.240–247.
 39. Kitahara, T., Nakajima, and Morishita, M., Water Vapor Exchange System Using a Hydrophilic Microporous Layer Coated Gas Diffusion Layer to Enhance Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells without Cathode Humidification, *Journal of Power Sources*, Vol.214 (2012), pp.100–106.
 40. Kitahara, T., Nakajima, H., Inamoto, M. and Morishita, M., Novel hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity, *Journal of Power Sources*, Vol.234 (2013), pp.129–138.
 41. Kitahara, T., Nakajima, H., Inamoto, M. and Shinto, K., Triple microporous layer

- coated gas diffusion layer for performance enhancement of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity conditions, *Journal of Power Sources*, Vol.248 (2014), pp.1256–1263.
42. Yang, X.G., Zhang, F.Y., Lubawy, A.L. and Wang, C.Y., Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.7 (2004), pp.A408–A411.
 43. Liu, X., Guo, H., and Maa, C., Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.156 (2006), pp.267–280.
 44. Masuda, H., Yamamoto, A., Sasaki, K., Lee, S., and Ito, K., A visualization study on relationship between water-droplet behavior and cell voltage appeared in straight, parallel and serpentine channel pattern cells, *Journal of Power Sources*, Vol.196 (2011), pp.5377–5385.
 45. Nishida, K., Ishii, M., Tsushima, S., and Hirai, S., Detection of water vapor in cathode gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell using water sensitive paper, *Journal of Power Sources*, Vol.199 (2012), pp.155–160.
 46. Sasabe, T., Tsushima, S. and Hirai, S., In-situ visualization of liquid water in an operating PEMFC by soft X-ray radiography, *International journal of hydrogen energy*, Vol.35 (2010), pp.11119–11128.
 47. Sasabe, T., Deevanhxay, P., Tsushima, S. and Hirai, S., Investigation on the effect of microstructure of proton exchange membrane fuel cell porous layers on liquid water behavior by soft X-ray radiography, *Journal of Power Sources*, Vol.196 (2011), pp.8197–8206.
 48. Deevanhxay, P., Sasabe, T., Tsushima, S. and Hirai, S., Observation of dynamic liquid water transport in the microporous layer and gas diffusion layer of an operating PEM fuel cell by high resolution soft X-ray radiography, *Journal of Power Sources*, Vol.230 (2013), pp.38–43.
 49. Alink, R., Haußmann, J., Markötter, H., Schwager, M., Manke, I., and Gerteisen, D., The influence of porous transport layer modifications on the water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.233 (2013),

pp.358–368.

50. Lee, J., Yip, R., Antonacci, P., Ge, N., Kotaka, T., Tabuchi, Y. and Bazylak, A., Synchrotron Investigation of Microporous Layer Thickness on Liquid Water Distribution in a PEM Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.162, No.7 (2015), pp.F669–F676.
51. Hartnig, C., Manke, I., Kuhn, R., Kleinau, S., Goebbels, J. and Banhart, J., High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.188 (2009), pp.468–474.
52. Hatzell, M.C., Turthan, A., Kim, S., Hussey, D.S., Jacobson, D.L. and Mench, M.M., Quantification of Temperature Driven Flow in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using High-Resolution Neutron Radiography, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.158, No.6 (2011), pp.B717–B726.
53. Manahan, M.P., Hatzell, M.C., Kumbur, E.C., and Mench, M.M., Laser perforated fuel cell diffusion media. Part I: Related changes in performance and water content, *Journal of Power Sources*, Vol.196 (2011), pp.5573–5582.
54. Tanuma, T. and Kawamoto, M., Effect of Pore Volume of Hydrophilic Microporous Layer (MPL) on PEFC Performance, *ECS Transactions*, Vol.69, No.17 (2015), pp.1323–1329.
55. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, セル評価解析プロトコル (2012), pp.10.
56. Kyaw Swar Soe Naing, Performance and Liquid Water Distribution in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (2011), 平成 22 年度北海道大学大学院工学研究科エネルギー環境システム専攻博士論文, pp62.
57. 村上伸一, 画像処理工学, 第 2 版 3 刷 (2007), pp.28, 東京電機大学出版局.
58. Tabe, Y., Saito, M., Fukui, K. and Chikahisa, T., Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol.208 (2012), pp.366–373.
59. Burlatsky, S.F., Atrazhev, V.V., Gummalla, M., Condit, D.A. and Liu, F., The impact of thermal conductivity and diffusion rates on water vapor transport through gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, Vol.190 (2009), pp.485–492.

60. 朴相均, 菊田和重, 田部豊, 近久武美, 菱沼孝夫, 自然給気型燃料電池のカソードセパレータ構造に対する性能特性, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.71, No.711 (2005), pp.2808–2815.
61. Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A. Z., Ikogi, Y. and Yoshida, T., Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.158, No.4 (2011), pp.B416–B423.
62. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 著, 平田光穂監訳, 気体、液体の物性推算ハンドブック, (1985), pp.522, 東京・マグロウヒルブック.
63. Baker, D.R., Caulk, D.A., Neyerlin, K.C., and Murphyc, M.W., Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.156, No.9 (2009), pp.B991–B1003.
64. 公益社団法人高分子学会, 2011 年度燃料電池材料研究会講座 フッ素系電解質材料の進展 (2011).
65. 吉川正人, 総合科学技術会議 科学技術イノベーション政策推進専門調査会 ナノテクノロジー・材料共通基盤技術 検討ワーキンググループ(第 8 回)「カーボン材料への期待と東レでの取り組み」, available from<<http://www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/innovation/nanowg/8kai/siryo3-1.pdf>>, (2015 年 11 月 25 日参照).
66. Park, J., Pasaogullari, U. and Bonville, L., Characterization Studies of a New MEA Structure for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *ECS Transactions*, Vol.69, No.17 (2015), pp.1355–1362.
67. パナソニック株式会社, パナソニック製家庭用燃料電池に採用された基幹技術, available from<http://panasonic.co.jp/ap/FC/doc03_03.html>, (2015 年 11 月 25 日参照).

謝辞

本論文を執筆するにあたり，主査である北海道大学工学研究院エネルギー環境システム部門エネルギー変換システム研究室の近久武美教授には，学部，修士課程も含めると，6年にわたり大変親切なご指導を賜りました．また，進路相談など研究以外の面においても数々のご指導ご助言を賜りました．博士課程進学のおかげを与えてくださったことは，私にとって人生の転機となり，国内外の学会での発表や学術論文の執筆など，大変有意義で貴重な経験を積むことができました．ここに深甚なる感謝の意を表する次第であります．

本論文の副査をご担当いただいた，機械宇宙工学部門計算流体力学研究室の大島伸行教授，エネルギー環境システム部門応用熱工学研究室の小川英之教授，エネルギー変換システム研究室の田部豊准教授には，様々な観点から非常に的確なご助言と懇切丁寧なご指導を賜りました．厚く御礼申し上げます．特に，田部先生には，私が研究室に配属されてから今日に至るまで，公私を問わず格別のご指導ご鞭撻を賜りました．田部先生の日々の熱心なご指導により，本論文をまとめることができました．重ねて御礼申し上げます．

学位授与審議委員をご担当いただいた，エネルギー環境システム部門流れ制御研究室の村井祐一教授，原子力安全システム研究室の森治嗣特任教授，原子炉工学研究室の奈良林直教授，原子力環境材料研究室の小崎完教授，機械宇宙工学部門宇宙環境システム工学研究室の永田晴紀教授，宇宙環境応用工学研究室の藤田修教授，流体力学研究室の渡部正夫教授には，本論文に関して非常に的確なご意見，ご助言を賜りました．厚く御礼申し上げます．

エネルギー環境システム部門エネルギー変換システム研究室の鈴木研悟助教には，日々の研究活動や論文執筆において終始懇切丁寧なご指導を賜りました．特に，論文執筆においては夜遅くまで親身にご指導いただきましたこと，心より感謝申し上げます．

本研究の遂行にあたり，旭硝子株式会社中央研究所の田沼敏弘様には MEA のご作製をはじめ，MPL や CL に関する数々の大変貴重なご助言を賜りました．心より御礼申し上げます．また，農学研究院生物組織構造解析センター技術専門職員の安井雅範様，農学院樹木生物学研究室の遠藤圭太様，岡田香織様，桜井健至様には Cryo-SEM の操作およびデータ取得に関し，多大なご協力を賜りました．厚く御礼申し上げます．

エネルギー変換システム研究室の門脇主将様(現株式会社本田技術研究所)，竹谷勇人様(現北海道電力株式会社)，西川浩至様，林伴哉様，野崎涼様には，本研究の遂行にあたり数々のご助言やご協力を賜りました．心より感謝申し上げます．実験や考察にあたり，時には夜遅くまで皆様と議論を重ねたことで本研究を進めることができました．また，同研究室の皆様には，日々の研究生活において数々のご協力を賜りました．厚く御礼申し上げます．

独立行政法人日本学術振興会には，平成 26 年度特別研究員に採用していただいたことで，研究活動の幅を広げることができました．心より感謝申し上げます．

最後に，博士課程への進学に理解を示し，これまでの 9 年におよぶ大学生活において全ての面で支えてくださった両親と家族に心から深く感謝申し上げます．

平成 28 年 2 月 18 日