

液水分布制御構造を有する固体高分子形燃料電池用ガス拡散層内の
ぬれ性境界近傍における微細部液水分布の可視化

**Visualization of Liquid Water Distribution in Microscopic Part of
Hybrid Type Gas Diffusion Layer**

是澤 亮^a, 大徳 忠史^b, 宇高 義郎^a
Ryo Koresawa^a, Tadafumi Daitoku^b, Yoshio Utaka^b

^a横浜国立大学, ^b秋田県立大学
^aYokohama National University, ^bAkita Prefectural University

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電性能を向上させるためには、ガス拡散層 (GDL) 内の微視的
形状や含水時における液水の分布を明らかにする必要がある。本評価では、GDL 内部の微視的含
水状態を解明するため、X 線 CT を用いて撥水处理した GDL 内部における GDL 構成材のカーボ
ン繊維同士が接触する微細空間の観察を行う。この結果、BL20B2 ビームラインにおける計測で
は、GDL の撥水处理の有無による液水の形状や分布の仕方に明確な違いは観察できなかったが、
BL20XU ビームラインにおける本評価では、空間分解能の違いにより、GDL 内部の構造や液水分
布の違いを観察することができた。具体的には、GDL の撥水处理の有無による試料内部のカーボ
ン繊維やカーボン繊維間にできる微細空間の構造的な違いや、試料内部の液水の形状の違いとし
て、撥水处理を施していない試料中のカーボン繊維はぬれやすいが、撥水处理を行った場合、液
水は空孔を完全に埋めるような状態、または、液水が球形で存在することを観察することができ
た。

キーワード：固体高分子形燃料電池，ガス拡散層，X 線 CT

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高出力密度、高効率かつ排気等もクリーンであるため、自動
車用動力源や家庭用コジェネレーション電源としての利用が期待され、一部実用化も始まっている。
しかし、今後広く普及されるためにはいくつか課題も残っている。例えば、高加湿、高電流
密度運転時において、反応による生成水が膜電極接合体 (MEA) 中、特にガス拡散層 (GDL) 内に凝
縮・滞留し、電気化学反応に必要な酸素拡散を阻害するフラッディング現象が挙げられる。した
がって、今後さらに発電性能を向上させるためには、これら GDL 中の含水時における液水分布、
微視的形状、および、含水状態と酸素の拡散特性の関係を明らかにする必要がある。

著者らは、ガルバニ電池式酸素吸収体を用いる GDL 多孔体の酸素拡散特性の測定法を開発し、
液水存在下における GDL 多孔質体の酸素拡散特性の測定法を提案しその特性について検討した
[1]。さらに、中性子線ラジオグラフィ [2]、X 線ラジオグラフィ [3] などの手法を用いることによ
る GDL 多孔体内の液水分布・挙動の可視化解析も進めている。ただし、含水時における微視的
な液水分布を同様の状態に再現することが難しいため、微視的含水状態と拡散特性の関係を解
明するためにはそれらを同時測定する必要がある。2011A 期 [4] や 2011B 期 [5] において、酸素拡
散のための液水制御を目的に、撥水と親水の混在するハイブリッド GDL を製作し、BL20B2 での
3 次元 X 線 CT 可視化手法による GDL 中の液水分布測定とガルバニ電池を用いた酸素拡散特性の
同時計測を試みた。その結果、撥水部と親水部の識別や液水挙動の観測が可能であり、液水を制
御できる可能性を確認した。この同時計測では可能な限り高速な CT 測定を行ったため、直径 8 μ m
程度のカーボン繊維からなる GDL 内部の微細孔部の可視化には、十分な空間分解能を得るのは難
しかった。

本提案では、ハイブリッド GDL における液水挙動を、より高い空間分解能で可視化することで、
酸素拡散と湿分保持の両立についての検証を行う。すなわち、ハイブリッド GDL の撥水領域と親
水領域の境界部および撥水領域における微細部 (GDL 構成材カーボン繊維同士が接触する微細空
間) の可視化を行う。ハイブリッド GDL では、液水移動により撥水領域で空孔が形成されるため、

表 1. 計測試料

GDL type	PTFE content (wt%)	Porosity of GDL
TGP-H-120	0	0.78
TGP-H-120 with PTFE	23	0.72

表 2. 測定条件

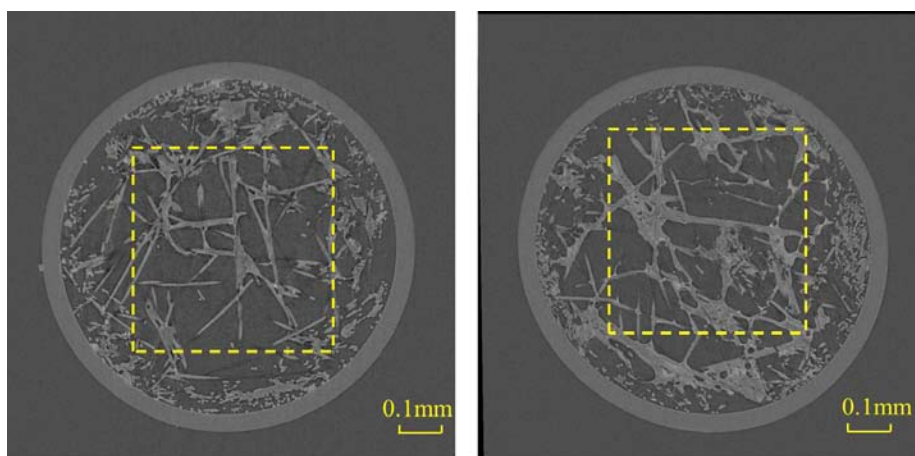
Energy [keV]	8
Pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	1.0
Distance between sample and detector [mm]	3
Exposure time [ms]	200
Number of projection [$(180^\circ)^{-1}$]	900 / 180

ドライアウトが生じているように見かけられる。しかしながら、カーボン繊維間の微細部には、液水が取り残されており、乾燥しているわけではないと考えられる。この微細部における湿分保持は、局所的なドライアウトによる PEFC の性能低下に関する重要な知見となるとともに、ハイブリッド GDL 内部の微視的な構造や液水分布を観察し、GDL の酸素拡散と湿分保持の両立について検証を行うことで、PEFC の性能向上に寄与する。

実験：

多孔体試料はポリイミド樹脂製円筒管内に設置し、ハッチ内サンプルステージ上に固定し、試料の CT 像を撮影する。GDL 試料は、直径 0.8mm、厚さ 370 μm の TORAY 製カーボンペーパー TGP-H-120、TGP-H-120 に対して撥水材である polytetrafluoroethylene (PTFE) の微細粉末を添加・溶解させることにより撥水処理を施した試料である。試料の詳細を表 1 に示す。また、試料を含水するための方法として、試料を純水中に沈め、それを真空容器内に配置した後に減圧することで、試料内の空隙に液水を充填させる真空含浸法を用いた[1]。試料を設置するポリイミド樹脂製円筒管は、肉厚 0.04mm、内径 0.8mm である。

X 線 CT は、物質の X 線の吸収を利用し物体の内部構造の情報を線吸収係数の空間分布として得る手法で、得られた断層画像を積み重ねることにより、非破壊で 3 次元内部構造を得ることができる。本実験における撮像条件は表 2 に示すように、エネルギー値は 8keV、照射方向は GDL の径方向、露光時間は 0.2s で行った。



(a) TORAY carbon paper (TGP-H-120)

(b) TORAY carbon paper (TGP-H-120) with Teflon treatment

Fig.1 CT images of carbon papers

結果および考察：

Fig. 1 に乾燥状態の GDL の X 線 CT 画像を示す。Fig. 1(a)は TGP-H-120 で、Fig. 1(b)は TGP-H-120 に対して全面に撥水処理した試料である。Fig. 1 から、試料がカーボン繊維で構成された微細多孔体であり、Fig. 1 からその様子が見て取れる。棒状の形状をしたものがカーボン繊維であり、試料を囲む円管がポリイミド樹脂製の円筒管で、カーボン繊維に囲まれた領域が空孔(空気)である。また、Fig. 1(b)の PTFE により撥水処理した試料では、PTFE の存在が確認でき、カーボン繊維の周りや小さい空孔を埋めるように存在する白色のものが PTFE である。撥水処理を行った場合、 $10\mu\text{m}$ 程度の直径のカーボン繊維は PTFE が繊維に付着して数ミクロン程度太くなり、PTFE がカーボン繊維とカーボン繊維の間の小さい空孔を埋める様子が確認できる。

Fig. 1 中の点線で囲まれた領域の拡大 Fig. を、Fig. 2, 3 に示す。Fig. 2 は Fig. 1(a)の撥水処理を施していない試料の CT 画像の拡大 Fig. で、Fig. 2(a)は液水を含んだ状態であり、Fig. 2(b)は乾燥状態の試料である。また、Fig. 3 は Fig. 1(b)の撥水処理した試料の CT 画像の拡大 Fig. で、Fig. 3(a)は含水状態、Fig. 3(b)は乾燥状態である。Fig. 2(a)と Fig. 2(b)を比較すると、空孔が灰色のもので占有されている様子が見て取れるが、この灰色の領域が液水である。Fig. 3(a)と Fig. 3(b)を比較しても同様で、空孔中に液水の存在が確認できる。Fig. 2(a)からは、液水がカーボン繊維周りにぬれた状態で存在していることが確認でき、撥水処理を施していない試料中のカーボン繊維はぬれやすいことが分かる。Fig. 3(a)からは、試料に撥水処理を行った場合、液水は空孔を完全に埋めるような状態、または、空孔を完全に埋めない場合には、直径 $20\mu\text{m}$ 程度の球形で存在していることが分かる。Fig. 3(a)の場合、試料全体の平均含水率は 10%と低含水状態であるが、カーボン繊維間の微細空間内やカーボン繊維周辺に液水の存在が確認できる。このことから、ハイブリッド GDL において、撥水領域から親水領域への液水移動後の撥水領域では空孔が形成され、含水率が低下するが微小領域に液水が存在すると推測できる。したがって、ハイブリッド GDL において、局所的にはドライアウトしておらず、湿分を保持していると考えられる。

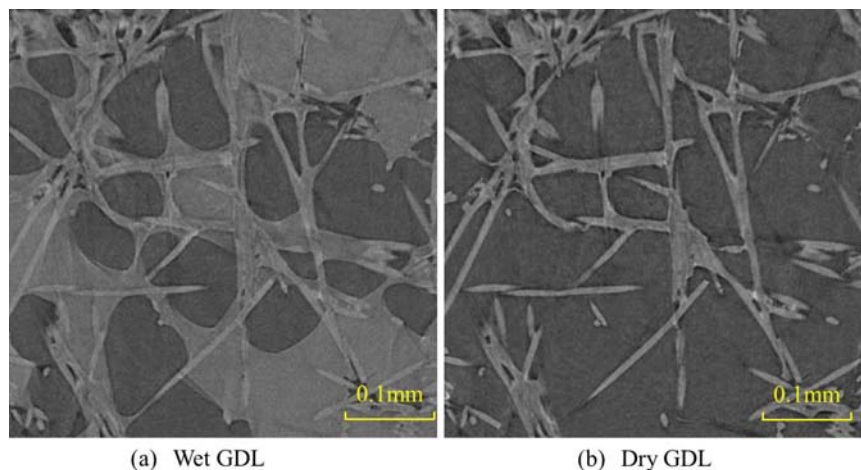


Fig.2 CT images of TORAY carbon paper (TGP-H-120)

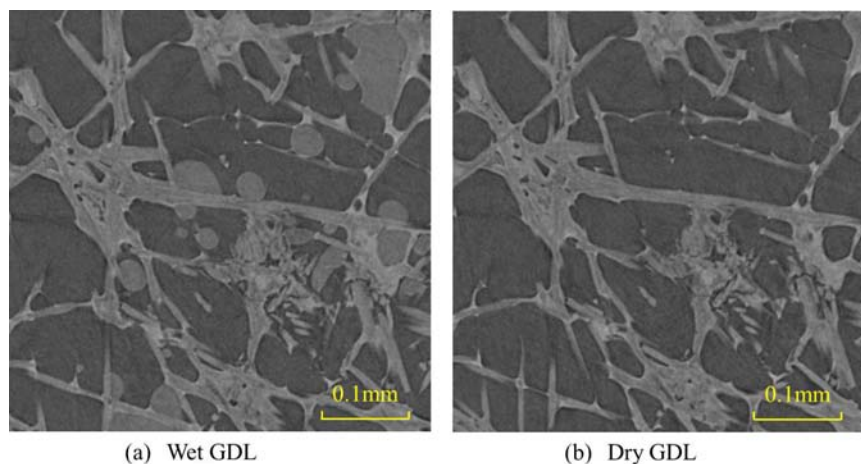
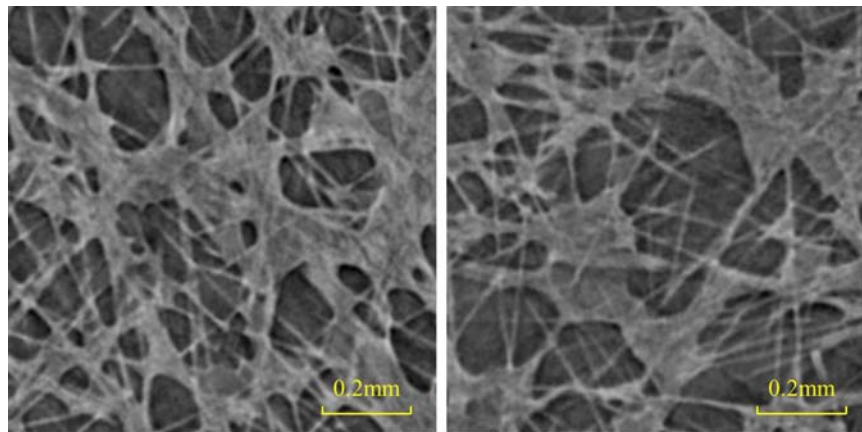


Fig.3 CT images of TORAY carbon paper (TGP-H-120) with Teflon treatment



(a) TORAY carbon paper (TGP-H-120)

(b) TORAY carbon paper (TGP-H-120)
with Teflon treatment

Fig.4 CT images of TORAY carbon paper (TGP-H-120) at BL20B2

Fig. 4 に 2011B 期[5]において計測した試料の X 線 CT 画像を示す. Fig. 4(a)は含水状態の TGP-H-120(未処理)で, Fig. 4(b)は TGP-H-120 に対して全面に撥水処理した含水状態の試料である. これらは, Fig. 1 に示した試料と同様の仕様の GDL である. なお, 2011B 期の BL20B2 における CT 像の有効画素数は $3.6\mu\text{m}/\text{pixel}$ であり, この条件では, Fig. 4(a)と Fig. 4(b)と同様の条件における場合について比較した場合, その両者に液水の形状等の違いが見られなかった. さらに, PTFE による撥水処理による形跡であるカーボン繊維径の変化やカーボン繊維間の小さい空孔を埋める様子も確認できなかった. しかし, 今回の BL20XU における評価では, それらの差異等を明らかにすることができた. すなわち, 同様の仕様である試料の全面を撥水処理した試料の CT 画像である Fig. 3(a)と Fig. 4(b)を比較した場合, CT の分解能の違いから, これまでの計測では観測できなかったカーボン繊維間の微細空間内の液水の存在を確認できることが分かる.

以上の観察より, CT の分解能の違いにより, 2011A 期[4]や 2011B 期[5]の BL20B2 における計測では観測できなかったが, 今回は空間分解能の向上により, GDL 内部のカーボン繊維間の微細孔部および微視的な液水分布を観察することができた. この観察結果から, ハイブリッド GDL の撥水領域においても, 湿分保持をしている可能性を確認でき, また, 撥水処理の有無による GDL 内部における液水の形状の違いを観察することができた.

参考文献 :

- [1] Utaka, Y., et al., *Heat Transfer - Asian Research*, **39**, 262 (2010).
- [2] 宇高義郎ほか, 日本機械学会論文集(B 編), **76**, 1964 (2010).
- [3] Utaka, Y., et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 9128 (2011).
- [4] 是澤亮ほか, SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, 2011A1760 (2011).
- [5] 是澤亮ほか, SPring-8 重点産業利用課題実施報告書, 2011B1825 (2011).