

博士論文

新形式液水制御による固体高分子形燃料電池

の高性能・高機能化

(High performance polymer electrolyte fuel cell

with novel structure for water management)

横浜国立大学大学院

工学府

是澤 亮

(Ryo Koresawa)

2015年3月

目次

目次.....	i
概要.....	vi
Abstract.....	ix
記号表.....	xii
第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 エネルギー・環境問題と燃料電池.....	1
1.1.2 固体高分子形燃料電池の基本構成.....	2
1.1.3 固体高分子形燃料電池の電流電圧特性.....	4
a. 理論起電力.....	4
b. 電流電圧特性と過電圧.....	4
1.1.4 固体高分子形燃料電池の課題.....	5
1.2 従来の研究.....	7
1.2.1 PEFC 内部および GDL 内部における液水挙動特性.....	7
1.2.2 水管理によるセル性能向上に関する研究.....	8
a. GDL.....	8
b. セパレータ.....	9
1.2.3 新形式 GDL とマイクログループ付ガスチャネルの組合せ特性.....	10
a. 親水性と撥水性の多孔体の交互配置を用いる新形式 GDL.....	10
b. マイクログループ付ガスチャネル.....	12
1.3 研究目的.....	17
1.4 本研究の構成.....	18
第2章 有効酸素拡散係数測定の測定精度向上.....	19
2.1 有効拡散係数測定の研究と本章の目的.....	20
2.1.1 多孔質体の有効拡散係数測定に関する従来の研究.....	20
2.1.2 GDL 中の有効拡散係数測定の従来の研究.....	20
2.1.3 本章の目的.....	23

2.2	本章における実験装置	24
2.2.1	ガルバニ電池酸素吸収体装置による測定装置の原理と構成	24
2.2.2	試料および含水方法	26
2.2.3	実験に使用する機器の仕様	28
2.3	有効酸素拡散係数の決定方法	32
2.3.1	有効酸素拡散係数の決定方法の概要	32
2.3.2	支配方程式および境界条件	32
2.3.3	酸素反応領域における条件設定と含水試料の酸素拡散係数の導出	35
2.3.4	ガルバニ電池酸素吸収体測定装置による有効酸素拡散係数測定の手順	37
2.3.5	ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性向上のための検討事項と方法	39
a.	炭素電極膜における電解液との接触状態の影響	40
b.	酸素反応面における酸素濃度分布への炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響	40
2.4	ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性向上のための検討結果および考察	43
2.4.1	炭素電極膜における電解液との接触状態の影響	43
2.4.2	炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響	44
2.4.3	酸素拡散係数測定結果と測定精度の検証	46
2.5	まとめ	52
第3章 GDL内の液水移動制御による酸素移動促進		53
3.1	PEFC用GDLへの平面方向ぬれ性分布付与（ハイブリッド）構造の適用と本章の目的	54
3.2	本章における実験装置および方法	56
3.2.1	ガルバニ電池酸素吸収体	56
3.2.2	大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL20XU および BL20B2 における X 線 CT を用いた GDL 内液水の可視化	58
3.2.3	GDL 試料	60
3.2.4	X 線 CT 画像を用いた含水率の算出	65

3.2.5	実験に使用する機器の仕様	67
3.3	SPring-8 の BL20XU における可視化解析と BL20B2 における GDL の可視化と有効酸素拡散係数測定の同時計測結果および考察	71
3.3.1	SPring-8 の BL20XU における GDL 内液水の可視化解析	71
3.3.2	PTFE 付加による撥水処理を施した GDL の気孔率の変化	73
3.3.3	SEM を用いたハイブリッド GDL の表面観察による撥水処理領域の PTFE 含有率の決定	75
3.3.4	SPring-8 の BL20B2 における液水分布の可視化と有効酸素拡散係数測定の同時計測結果	77
3.3.5	ハイブリッド GDL の撥水処理領域における PTFE 含有率の有効酸素拡散係数への影響	88
3.4	まとめ	91
第4章	PEFC の発電特性検討に関する実験装置および方法	92
4.1	実験装置および方法	92
4.1.1	実験システム	92
4.1.2	電子負荷装置による電流電圧特性の測定	94
4.1.3	電気化学インピーダンス測定法によるセル抵抗の測定	95
4.2	PEFC 実験装置の詳細	98
4.2.1	PEFC の構成	98
4.2.2	触媒層を塗布した高分子膜	99
4.2.3	セパレータの構造	99
4.2.4	マイクログループ付セパレータの構造	102
4.2.5	GDL	104
4.2.6	ガスケット	106
4.3	実験に使用する機器の仕様	108
第5章	実験条件の算定および実験的検討による PEFC の膜電極接合体(MEA) 締付圧の決定	113
5.1	供給ガスの流量	113
5.2	セル温度と供給ガスの相対湿度	116

5.3	実験的検討による PEFC の MEA 締付圧の決定.....	119
5.3.1	ガスケットの選定.....	119
5.3.2	MEA 締付圧の発電特性への影響.....	124
5.4	実験条件.....	128
5.5	再現性の検証.....	129
第 6 章	PEFC の発電特性検討に関する実験結果および考察.....	131
6.1	ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) の発電特性.....	132
6.1.1	セル温度がセル性能におよぼす影響.....	132
6.1.2	供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響.....	134
6.1.3	カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響.....	136
6.2	ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の発電特性.....	138
6.2.1	異なるハイブリッド GDL を用いた場合のセル性能の比較.....	138
6.2.2	セル温度がセル性能におよぼす影響.....	143
6.2.3	供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響.....	145
6.2.4	カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響.....	148
6.3	マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) の発電特性.....	150
6.3.1	セル温度がセル性能におよぼす影響.....	150
6.3.2	供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響.....	152
6.3.3	カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響.....	155
6.4	ハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の発電特性.....	157
6.4.1	異なるハイブリッド GDL を用いた場合のセル性能の比較.....	157
6.4.2	セル温度がセル性能におよぼす影響.....	162
6.4.2	供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響.....	168
6.4.4	カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響.....	176
6.5	電流電圧特性の測定中におけるセル電圧の安定性の比較.....	182
6.6	まとめ.....	185

第 7 章 結 論.....	187
謝 辞.....	192
参考文献.....	193
研究業績.....	208
付録 A X 線 CT 装置を用いた PEFC 発電中におけるセル内部の観察に関する 予備的検討.....	211
A-1 実験システム.....	211
A-2 X 線 CT 装置.....	213
A-3 観察用小形 PEFC の詳細.....	218
A-3-1 観察用小形 PEFC の構成.....	218
A-3-2 セパレータの構造.....	219
A-3-3 GDL およびガスケット.....	222
A-4 実験に使用する機器の仕様.....	224
A-5 実験方法および実験条件.....	227
A-5-1 実験方法.....	227
A-5-2 実験条件.....	227
A-6 観察用小形 PEFC（従来型）の発電特性と X 線 CT 装置による可視化 の実験結果および考察.....	229
A-7 マイクログループ付観察用小形 PEFC の発電特性と X 線 CT 装置によ る可視化の実験結果および考察.....	236
A-8 本付録のまとめと今後の課題.....	240
付録 B 図表総覧.....	241

概要

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、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ており、PEFC を用いた製品の実用化もなされている。しかし、さらなる普及や性能向上のためには、多くの課題が残されている。PEFC の発電性能向上のためには、セル内部の水管理が重要で、高電流密度域においては、発電反応による生成水の量が多くなり、カソードでは、液水がガス拡散層 (GDL) やガスチャネル内に滞留し、酸素の拡散を妨げ、発電性能が低下する。このため、適切な水管理が重要である。

これまで、GDL 内の液水分布を制御することによる酸素拡散特性の向上を目的として、ぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式の GDL (ハイブリッド構造 GDL) による液水制御方式の検討や、ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造の検討がなされている。本研究では、これらハイブリッド構造 GDL とマイクログループを設置したガス流路構造を組み合わせることで、より高性能な液水制御システムの実現を試みる。すなわち、液水を含むときの酸素拡散特性に優れたハイブリッド構造 GDL は、撥水部から親水部への液水移動により、撥水部において酸素拡散経路が確保される一方で、親水部では液水が滞留しやすい状態となると考えられる。そこで、生成される過剰な液水を GDL 表面に滞留させないために、マイクログループを設置したガスチャネル構造を、ハイブリッド構造 GDL と組み合わせることにより、PEFC の発電特性が向上すると考えられる。

したがって、本研究では、ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し、マイクログループを配置したチャネル構造と組み合わせ、PEFC の発電特性の向上を図る。

本研究では、まず、ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し、製作したハイブリッド GDL の酸素拡散特性を検証するための測定装置の改良を行う。酸素拡散特性の測定装置の改良後に、ハイブリッド構造 GDL の酸素拡散特性の測定と、X 線 CT を用いた液水を含む GDL 内部の可視化の同時計測を行う。さらに、ハイブリッド GDL における PTFE 含有量の酸素拡散特性への影響を詳細に評価することで、酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量について検討する。ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し、酸素拡散特性を評価した後、ハイブリッド構造 GDL とマイクログループ付ガス流路構造を実際の PEFC に応用し、その発電特性を検証する。本論文は全 7 章で構成され、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、研究背景、従来の研究、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、ぬれ部と非ぬれ部を交互配置したハイブリッド構造を、実際に PEFC 用の GDL として使用されるカーボンペーパーに適用した場合の酸素拡散特性の測定を行うため、ガルバニ電池式酸素センサを独自に設計、調整を施したガルバニ電池酸素吸収体を用いる測定装置の改良を行った。すなわち、液水存在下における GDL の酸素拡散特性の測定法について、酸素拡散特性の測定装置の改良と検証を行い、酸素拡散特性の測定精度の向上について検討した。この結果、拡散抵抗の最も小さい乾燥状態の GDL における有効拡散係数の測定結果のばらつきが、改良前では平均値から約 $\pm 50\%$ であったのが、改良後には約 $\pm 20\%$ 以内となり、測定精度を向上させることができた。

第 3 章では、大型放射光施設 SPring-8 の BL20XU において X 線 CT を用いた GDL 内部の液水分布・挙動の可視化解析を行った。また、SPring-8 の BL20B2 では、改良を行ったガルバニ電池酸素吸収体装置を用いて、ハイブリッド構造を有する PEFC 用の GDL の酸素拡散特性の測定と同時に X 線 CT による GDL の内部構造や水分布・挙動の可視化を行った。さらに、電子顕微鏡を用いたハイブリッド GDL の表面観察により、撥水処理領域における局所の PTFE 含有率を評価し、酸素拡散特性への PTFE 含有量の影響とともに、酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量について検討した。この結果、X 線 CT による可視化では、カーボン繊維、空孔、液水、PTFE が明瞭に識別でき、PTFE を用いた撥水処理によるカーボン繊維径の変化を観察できた。また、酸素拡散特性と X 線 CT による可視化では、酸素拡散係数の変化と GDL 中の液水分布の変化による空隙形成との良好に対応しており、ハイブリッド GDL は、撥水処理領域での空隙形成により酸素拡散は促進されるため、ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL と比較すると、液水を含んだ状態において有効酸素拡散係数は高い値を示すことが分かった。さらに、局所の PTFE 含有率を評価では、撥水処理領域における局所の PTFE 含有率が 10~20 mass % 程度の場合、含水率が 5~60% において、ぬれ性が均一な場合に比べて約 3 倍と最も高い酸素拡散係数の値を示すことが分かった。

第 4 章では、ハイブリッド GDL と岡部らが提案したマイクログループを有するガス流路構造を組み合わせ、PEFC の性能向上を検討するための実験装置や実験方法についてまとめた。

第 5 章では、PEFC の発電特性の検討のための実験条件を決定した。すなわち、供給ガスの流量、セル温度と供給ガスの相対湿度の実験条件を設定し、また PEFC の締付圧を実験的に決定した。

第 6 章では、PEFC の 4 パターンの構成、すなわち、ノーマル PEFC (従来型

セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ), ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ), マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ), ハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の発電特性の検討のため, セル温度, 供給ガスの相対湿度, 空気流速を変化させ, それぞれの実験条件についてノーマル PEFC と比較し, 発電特性を検討した. この結果, マイクログループおよびハイブリッド GDL の両方を付加した場合に, 発電特性が最も向上した. 特に, 空気流速を 8.0m/s とした場合, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC の比較した場合, 最大の出力密度が約 8% 向上した. また, マイクログループおよびハイブリッド GDL の付加により, セル電圧の安定性が向上した.

第 7 章では, 本研究の総括を行った.

ABSTRACT

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are expected to be used as power sources for vehicles and domestic cogeneration systems with low emission, due to their high power densities and superior start-up characteristics at low operating temperatures. Although PEFCs have become commercially available, many issues remain for further improvement of PEFC performance and to popularize PEFCs. To further improve the cell performance, water management in the cell is important. The diffusion of reactant gas is hindered at high current density, because liquid water accumulates in GDL and gas channels at the cathode, which causes a decrease in the cell performance. It is thus important to manage the amount of water at the cathode.

Novel GDL configurations have been proposed (hybrid type GDL) to improve the oxygen diffusion characteristic by controlling the moisture distribution and movement in the GDL, in which two porous media with different wettabilities are arranged alternately. In addition, to improve the water management in gas channels, novel gas channel with micro-grooves have been proposed. The micro-grooves are manufactured inside gas channel walls, and liquid water from GDL is removed through the micro-grooves to upper-side of gas channel. In this study, in order to realize the liquid water control system with higher performance, the gas channel with micro-grooves and hybrid GDL are combined. The oxygen diffusion paths were formed at the hydrophobic region by the liquid water movement from the hydrophobic region to the hydrophilic region, and the oxygen diffusivity in the hybrid GDL containing water is enhanced by the liquid water movement. Although the oxygen diffusion paths are formed at the hydrophobic region, liquid water is easy to accumulate in the hydrophilic region. Therefore, in order not to retain the excessive water on the GDL surface, the gas channel with micro-grooves and hybrid GDL are combined. It is considered that the cell performance is improved by combining these characteristics.

In this study, the concept of the hybrid GDL was applied using a carbon paper GDL treated with PTFE, and the cell performance of the PEFC that combines the micro-grooves with gas channel structure and the hybrid GDL were investigated in an attempt to improve the power generation characteristic of PEFC.

In this research, firstly, the measurement apparatus for examining an oxygen diffusion characteristic in the hybrid GDL is improved. After improvement of the measurement apparatus of the oxygen diffusion characteristic, the concept of the hybrid GDL was applied using a carbon paper GDL treated with PTFE. In order to verify the oxygen

diffusion characteristics in hybrid GDL, elucidation of the relationship between the variations of liquid water distribution and the oxygen diffusion characteristics in the GDL was attempted by simultaneous measurement of the oxygen diffusivity and the liquid water distribution. Furthermore, the local PTFE content of the hydrophobic region was evaluated by surface observation of the hybrid GDL using electron microscopy. Based on this evaluation and the oxygen diffusivity measurement using the oxygen absorber apparatus, the effects of PTFE content on the oxygen diffusion characteristics and optimal amount of PTFE for the hybrid GDL were investigated in an attempt to enhance the oxygen diffusivity. After the examination of the oxygen diffusion characteristic in the GDL, the gas channel structure with the micro-grooves and the hybrid GDL are applied to the actual PEFC, and the power generation characteristics of the PEFC are verified. This thesis consists of 7 chapters:

Chapter 1 describes research background, previous studies, purpose of this study and constructs of this paper.

In chapter 2, in order to verify the oxygen diffusion characteristic in the hybrid GDL, the measurement apparatus using the galvanic cell oxygen absorber was improved. Therefore, the accuracy of the diffusivity measurement for the oxygen diffusion characteristics of a GDL with/without moisture was improved by changing the configuration of the galvanic cell oxygen absorber measurement apparatus. As the result, a comparison was made between the results of effective oxygen diffusivity measurements performed using the improved galvanic cell oxygen absorber and previous results. It was found that using the improved setup led to a decrease in the error from 50 to 20% for a dry GDL, even though such a GDL has a very low diffusion resistance and is therefore subject to large errors.

In chapter 3, liquid water distribution and water behavior in GDL were visualized using X-ray CT at BL20XU of SPring-8 synchrotron radiation facility. Moreover, elucidation of the relationship between the variations of liquid water distribution and the oxygen diffusion characteristics in the hybrid GDL was attempted by simultaneous measurement of the oxygen diffusivity and the liquid water distribution. The oxygen diffusivity was measured using the galvanic cell oxygen absorber and the liquid water distribution in the GDL was visualized using X-ray CT at BL20B2 of SPring-8. Furthermore, local PTFE content of the hydrophobic region was evaluated by surface observation of the hybrid GDL using scanning electron microscope. Based on this evaluation and the oxygen diffusivity measurement using the oxygen absorber, the effects of PTFE content on the oxygen diffusion characteristics and optimal amount of PTFE were investigated in an attempt to enhance the oxygen diffusivity. As the result, X-ray CT

imaging using BL20XU of SPring-8 clearly revealed carbon fibers, pores, liquid water, and PTFE, and it could be observed the changes in the carbon fiber diameter by PTFE treatment. Further, the following was revealed by the simultaneous measurement of the oxygen diffusion characteristic and visualization of liquid water in the GDL. Changes in the oxygen diffusion characteristics and the CT images corresponded well, and oxygen diffusion paths were formed in the hydrophobic region near the boundary between the hydrophilic and hydrophobic regions, due to the drawing of water into the hydrophilic region so that the entire hydrophobic region was enlarged. The effective oxygen diffusivity in the hybrid GDL containing moisture is higher than that in the carbon paper GDL with uniform wettability distribution because oxygen diffusion is promoted by the formation of pores in the hydrophobic region. Moreover, the hybrid GDL with approximately 10-20 mass% PTFE in the hydrophobic area has the highest effective oxygen diffusivity and is approximately three times higher than that in the carbon paper GDL with uniform wettability in the water saturation range of approximately 5-60%.

In chapter 4, the experimental system and the experimental methods are described. And, this chapter described the hybrid GDL and the separator with micro-grooves.

In chapter 5, the experimental conditions for examination of power generation characteristics of the PEFC was determined. Therefore, the flow rate and the relative humidity of the feed gas were determined by calculation, and the clamping pressure of the PEFC was determined by experimental studies.

In Chapter 6, four patterns of PEFC are constructed, and the power generation characteristics of these PEFCs are examined. Therefore, 4 patterns of PEFCs are as follows: normal PEFC (combination of normal separator and uniformly PTFE treated GDL), PEFC with hybrid GDL (combination of normal separator and hybrid GDL), PEFC with micro-grooves (combination of separator with micro-grooves and uniformly PTFE treated GDL) and PEFC with hybrid GDL and micro-grooves (combination of separator with micro-grooves and hybrid GDL). The power generation characteristics of the PEFCs were investigated by varying the relative humidity, cell temperature and the air velocity, and the characteristics of the PEFCs were compared with normal PEFC for each experimental condition. As the result, it was shown that the PEFC with micro-grooves and hybrid GDL showed higher performance than the conventional PEFC without micro-grooves. Especially, the value of maximum power density was increased by about 8% when air velocity is 8.0m/s. Moreover, the stability of the cell voltage is improved by applying the hybrid PEFC GDL and micro-grooves.

Chapter 7 summarizes the results of this study.

記号表

a	定数	[atm·m ² /s(K) ^s]
A	面積	[m ²]
C_{dl}	電気二重層容量	[F]
CP	カーボンペーパー	[-]
d	長さ	[mm]
D	拡散係数	[m ² /s]
e	水蒸気圧	[Pa]
er	差異	[%]
e_w	飽和水蒸気圧	[Pa]
E	ガルバニ電池酸素吸収体の大気解放時の起電力	[mV]
E°	標準起電力	[V]
f	周波数	[Hz]
F	ファラデー定数	[C/mol, (s·A)/mol]
ΔG°	標準状態におけるギブスエネルギーの変化量	[kJ/mol]
V	起電力	[V]
V_g	空気流速	[m/s]
V_G	気体の体積	[m ³]
V_w	水の流速	[mm/s]
h	深さ	[mm]
i	電流	[A]
I	電流密度	[A/cm ²]
j	流束	[kg/(m ² ·s)]
k	虚数	[-]
L	長さ	[mm]
m	質量	[g]
m'	単位時間当たりの質量	[g/min]
M	分子量	[g/mol]
n	イオン価数	[-]
N	物質量	[mol]
p_i	ピッチ	[mm]

P	圧力	[atm]
P_a	圧力	[Pa]
q	流量	[mL/min]
Q	供給流量	[mL/min]
R	電気抵抗	[Ω]
R'	拡散抵抗	[s/m ³]
R_G	気体定数	[J/(mol · K)]
RH	相対湿度	[%]
s	定数	[-]
s'	定数	[K]
S	含水率	[%]
t	時間	[sec]
t_c	温度	[°C]
T	絶対温度	[K]
U	利用率	[-]
x	ガス流路入口からの距離	[mm]
X_C	電気二重層容量の容量リアクタンス	[Ω]
Z	インピーダンス	[Ω]
Z'	インピーダンスの実部	[Ω]
Z''	インピーダンスの虚部	[Ω]

ギリシャ文字

δ	膜の厚さ	[m]
θ	グループとガス流方向のなす角度	[deg]
ρ	密度	[kg/m ³]
ω	質量分率	[-]
ω_r	角周波数	[rad/s]

添え字

a	平均
Air	空気
ct	電荷移動
C	炭素電極膜

Cf	酸素制限フィルタを配置した炭素電極膜
dry	乾燥
eff	有効
exp	実験
fil	酸素制限フィルタ
g	ガスチャネル
gene	生成水
Gas	ガス
GDL	ガス拡散層
Gl _v	ガルバニ電池酸素吸収体
H ₂	水素
H ₂ O	水
max	最大
min	最小
Nernst	ネルンスト
nun	計算
NW	撥水处理
O ₂	酸素
P	円筒管
sat	飽和
sol	溶液
W	親水处理
wa	水蒸気
0	発光直後
1	側壁面
2	上壁面

第1章 序論

1.1 研究背景

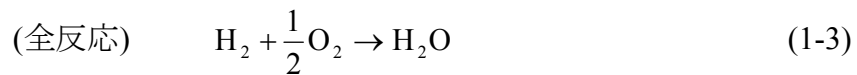
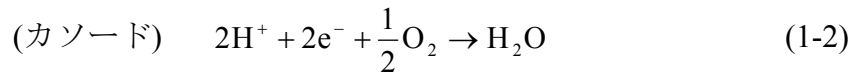
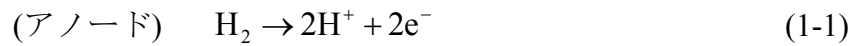
1.1.1 エネルギー・環境問題と燃料電池

エネルギー供給の安定化・効率化をめぐるエネルギー問題や、地球温暖化に代表される環境問題等を解決するため、あらゆる分野で対策や研究が行われている。燃料電池及び水素技術は、省エネルギー、環境負荷低減、エネルギー多様化といった観点から、その重要性が増している。燃料電池及び水素技術は、経済産業省の「Cool Earth－エネルギー革新技术計画」(Cool Earth－エネルギー革新技术計画, 2008)では、重点的に取り組むべきエネルギー革新技术に選定されており、「エネルギー基本計画」(エネルギー基本計画, 2010)においても、燃料電池及び燃料電池普及のために必要となる水素技術開発の重要性が述べられている。また、文部科学省の「第4期科学技術基本計画」(第4期科学技術基本計画, 2011)における重点課題であるグリーンイノベーションを推進するため、定置用燃料電池システム及び燃料電池自動車等の研究開発および普及に関する取り組みが推進されている。このような理由から、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New energy and industrial technology development organization, NEDO) や独立行政法人 科学技術振興機構の事業をはじめ、産学官が連携した研究開発が進められている。

燃料電池の一種である固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell, PEFC) は、高出力密度、低温作動、高効率かつ排気等もクリーンであるため、次世代の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。

1.1.2 固体高分子形燃料電池の基本構成 (Hoogers, 2002, 水素・燃料電池ハンドブック, 2006, 津島, 2009, 西川, 2010)

図 1.1 に PEFC の基本構成を示す. PEFC は, 高分子電解質膜 (Polymer electrolyte membrane, PEM), 触媒層 (Catalyst layer, CL), ガス拡散層 (Gas diffusion layer, GDL), セパレータから構成されており, PEM の両側に CL と GDL を接合した膜電極接合体 (Membrane electrode assembly, MEA) をセパレータで挟むことで, 1 つのセルが構成されている. 両極における反応式は, 式(1-1)~(1-3)に示す通りで, PEFC を用いることで, 水素と酸素の電気化学反応から直接電気エネルギーを取り出すことができる.



アノードでは供給された水素ガスが水素イオンと電子に分かれ, 水素イオンは PEM を, 電子は外部回路をそれぞれ通りカソードへ輸送され, 酸素と反応を起こす. また, PEFC を構成する各部材の特徴は次の通りである.

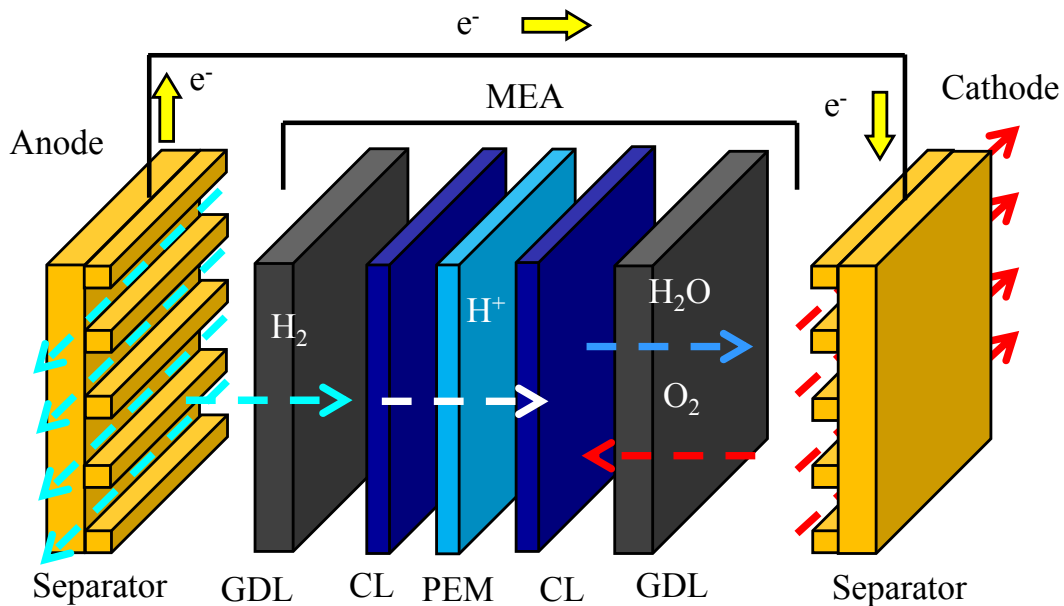


Fig. 1.1 Schematic diagram of PEFC

・電解質膜 (PEM)

PEMには陽イオン交換膜が用いられ、アノードで生成された水素イオン(プロトン)は、PEM中を伝導し、カソードに至るプロトン伝導性を有する。また、アノード、カソードにそれぞれ供給した反応ガス(水素と酸素)がPEMを透過し、直接混合しないように供給したガスの透過を抑制する機能も有する。イオン交換膜として、フッ素系高分子電解質膜や炭化水素系高分子電解質膜などの高分子膜が使用され、フッ素系高分子電解質膜の材料にはパーフルオロスルホン酸ポリマー(Perfluorosulfonic acid polymer)が用いられており、親水性のスルホン酸基のまわりに存在する水を介してプロトンが輸送される。また、炭化水素系高分子電解質膜についても、膜中に存在する水がプロトンの移動に関与する。このため、プロトン伝導にはPEMが適切に湿潤される必要がある。

・触媒層 (CL)

CLは、触媒担持体である導電性のカーボンブラックの表面に、微粒子状の白金を担持させ、プロトンを伝導する高分子膜と同成分のイオノマーで被覆された構造となっている。アノードで生成されたプロトンはPEM中を移動しカソードCLのイオノマーを通り触媒に達し、カソードの酸素はガスチャネルからGDLを透過し、イオノマーを透過して触媒に達する。また、電子は外部回路からGDLとカーボンブラックを伝わり触媒に達し、カソードの触媒上で反応が起こると考えられている。

・ガス拡散層 (GDL)

GDLとして、一般にカーボン繊維からなるペーパータイプとクロスタイプの2種類の基材が使われている。GDLの役割として、反応ガス(水素と酸素)の供給と反応により生じた電子の集電、PEMやCLの保湿、凝縮水の排出等が挙げられる。また、排水性向上のため、GDLはポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene, PTFE)等を用いた撥水処理がなされている。また、GDLのCL側に、PTFEなどの撥水性の樹脂とカーボンからなるマイクロポーラス層(Micro porous layer, MPL)を設けることで、GDLの排水性を向上させ、PEM中の水分を保持する働きを併せ持つと考えられ、MPL層が塗布されることが多い。

・セパレータ (ガス流路付集電板)

セパレータは、供給ガスの流路(ガスチャネル)を持ち、反応ガスの供給や排出、反応により生じた水分の排出や、外部回路への電子のやり取り、セ

セルをスタックする場合には隣接セルと分離するなどの役割がある。また、セルの集電板としての働きから電気抵抗が小さく、セルで発生した熱を冷却・回収するために高い熱交換性能・温度交換性能が求められる。セパレータの材料には、グラファイトまたは金属が用いられる。グラファイトは樹脂を含浸させてガスの透過を抑制したもの（樹脂含浸グラファイト）等が使用され、軽量で、電解質膜や触媒を劣化させる金属イオンの溶出がない。金属セパレータは、電気抵抗が小さく、ガスの透過に対して強く、機械的強度も高いが、腐食を防止するため金めっき等を行う必要がある。また流路形状は、ガスの供給と液水の排水の観点から、並行流路、サーペンタイン形流路、対向楕形流路等の様々な形状がある。

1.1.3 固体高分子形燃料電池の電流電圧特性 (Hoogers, 2002, 水素・燃料電池ハンドブック, 2006, 津島, 2009, 西川, 2010)

a. 理論起電力

PEFC の起電力は Nernst の式から(1-4), (1-5)で表される。

$$V_{\text{Nernst}} = E^{\circ} - \frac{RGT}{nF} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}} \right) \quad (1-4)$$

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (1-5)$$

ただし、起電力 V_{Nernst} [V], 標準起電力 E° [V], 気体定数 R_G [J/(mol·K)], 温度 T [K], イオン価数 n [-], ファラデー定数 F [C/mol], 分圧 P [atm], 標準状態におけるギブスエネルギーの変化量 ΔG° [kJ/mol] である。

b. 電流電圧特性と過電圧

PEFC に反応ガスを供給し、電流を変化させると、図 1.2 のようなセル電圧と電流の関係が得られる。図 1.2 のように、理論起電力からのセル電圧低下が過電圧で、活性化過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧の 3 種類に分類できる。

活性化過電圧は、電極での反応における電子のやりとりに使用されるエネルギー損失による電極電位のずれで、PEFC の反応においては、アノードの反応に比べカソードの反応の方が活性化過電圧は大きく、エネルギー損失の大部分を占める。抵抗過電圧は、燃料電池内部での電子の移動に必要なエネルギー損失で、セル全体の抵抗による電圧降下である。すなわち、

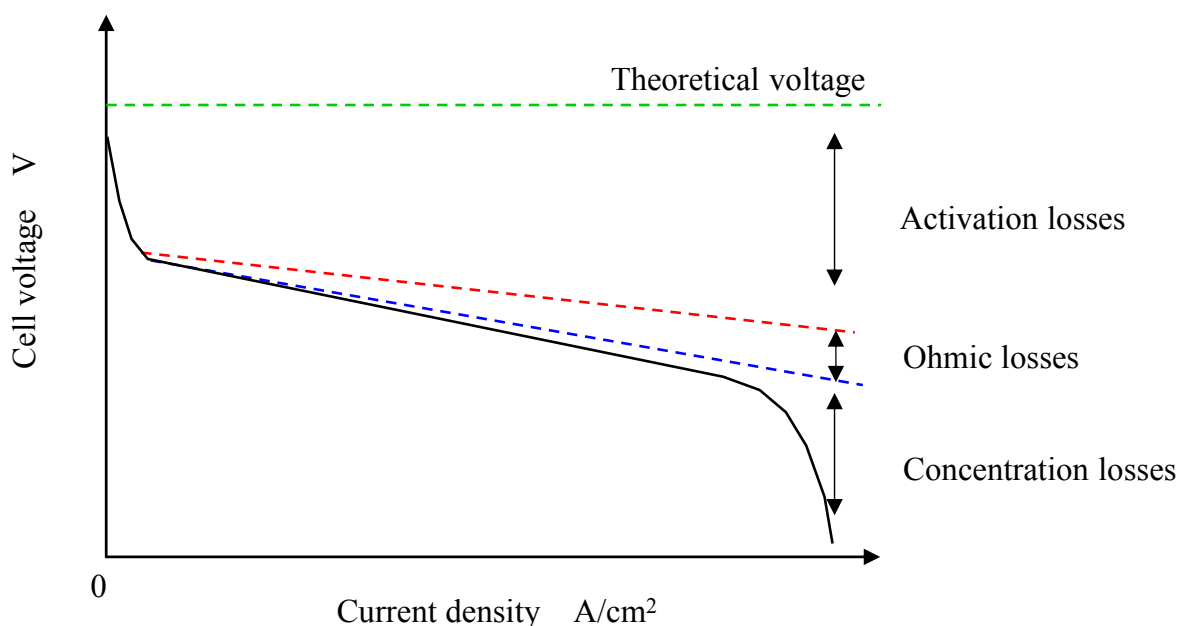


Fig. 1.2 I-V characteristics of PEFC

MEA, セパレータ, 外部回路など, 導電材料中における電子輸送やイオン伝導材料中におけるイオン輸送にともなうエネルギー損失である. 濃度過電圧は, 反応ガスの不足による損失で, 反応によって生じる液水などにより反応ガスの拡散が阻害された場合に生じる電圧低下である. これら過電圧は, 電流密度により発電特性に及ぼす影響の度合いは異なり, 低電流密度域では活性化過電圧が最も大きく, 電流密度の増加に従い, 主に抵抗過電圧が支配的となり, セル電圧は直線的に低下する. また, 高電流密度域において, GDL 内やガス流路内に生成水が凝縮し反応ガスの供給を妨げるため, セル電圧が急激に低下し, 濃度過電圧が支配的となる.

1.1.4 固体高分子形燃料電池の課題

PEFC の更なる性能向上や普及のため, NEDO の「燃料電池・水素技術開発ロードマップ」(NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010, 2010)において, 低コスト化の観点から, 高温化, 低加湿化に向けた研究開発に加え, 高電流密度化が求められているとともに, 物質輸送現象の解明等が技術課題に挙げられていることなど, PEFC の高性能化には, セル内部における水分量による性能低下や, セル内部の物質輸送現象の把握は重要な課題の 1 つである. GDL は, ガス流路から CL 間の反応物質(酸素, 生成水)の輸送媒体としての役割を担い, 輸送媒体の中で体積的に大部分を占めることから, その特性はセル性能に大きな影響を及ぼす. 例えば, 高加湿条件や高電流密度運転条件下にて, GDL 内,

またはセパレータのガス流路内に生成水または加湿蒸気の凝縮水等の液水が溜まり、この液水が反応ガスの拡散を阻害して、セル電圧が低下する。一方、低加湿時にはセル内が乾燥し高分子膜内のプロトン伝導性が低下し、セル電圧が低下する。したがって、PEFCの発電性能を向上させるにはこれらの現象を理解する必要があり、また、セル内部の水分量の制御が必要である。このため、生成水の影響を受けやすいカソード側の水分管理や、湿潤状態におけるGDLの内部やガス流路内における、液水の分布状況や反応ガス（酸素）の拡散特性の解明が必要である。

1.2 従来の研究

1.2.1 PEFC 内部および GDL 内部における液水挙動特性

従来から PEFC 内部, 特に GDL 内部やガス流路内の液水挙動や酸素拡散特性に関する研究がなされている. ガス流路内および GDL 表面を観察するため, 透明な樹脂であるポリカーボネート(Jiao et al., 2010, Sugiura et al., 2010)や石英ガラス(Nishida et al., 2012, Yamauchi et al., 2009)をカソード側のガス流路とエンドプレート間に挿入し, CCD カメラを用いて可視化することで, 液水挙動の観察が行われている. また, GDL を構成するカーボン繊維間の空孔における微視的な液水挙動を観察するため, 蛍光顕微鏡を用いて, GDL 表面の液水挙動の観察も行われている(Bazylak et al., 2008, Litster et al., 2006). これら GDL 表面における液水挙動の可視化だけでなく, 非破壊で内部構造や内部の液水を観察した研究も報告されている. 磁気共鳴映像法(Minard et al., 2006, Tsushima et al., 2005), 中性子線(Boillat et al., 2008, Kramer et al., 2005, Owejan et al., 2006, Satija et al., 2004, Trabold et al., 2006, Turhan et al., 2006, Turhan et al., 2008, Turhan et al., 2010, 宇高ら, 2010b, 宇高ら, 2010c), X 線(Deevanhxay et al., 2011, Deevanhxay et al., 2013, Eller et al., 2014, Epting et al., 2012, Flückiger et al., 2011, Hartnig et al., 2009, Krüger et al., 2011, Lee et al., 2006, Lee et al., 2010, Markötter et al., 2011, Sasabe et al., 2010, Sasabe et al., 2011, Sinha et al., 2006, Utaka et al. 2011, 是澤ら, 2011a)を利用した手法などを用いて PEFC 内部または GDL 内部における微視的な構造や液水挙動を可視化解析する試みがなされている. 中性子線を用いた解析では, 中性子が水素などの軽い元素で減衰しやすく, 金属などの元素では透過しやすいという特徴を用いて, 発電状況下における PEFC 中の液水を可視化し, MEA, GDL 及びガス流路内における液水分布や液水挙動を可視化し, 発電条件との対応関係を評価している. X 線を用いた可視化解析において, Sasabe ら(2010, 2011), Deevanhxay ら(2011, 2013)は, カーボン, 液水, 白金などの X 線吸収係数の差が少ない領域である軟 X 線領域を用いて, 発電中における PEFC 内部の液水挙動の可視化解析を行っている. また, X 線源としてシンクロトロン放射光を利用することで, 高フラックス密度を有する X 線を用いた解析も行われており(Eller et al., 2014, Flückiger et al., 2011, Hartnig et al., 2009, Krüger et al., 2011, Lee et al., 2010, Markötter et al., 2011, 是澤ら, 2011a), Krüger ら(2011), Markötter ら(2011)は, X 線 CT を用いた発電中における PEFC の任意の断面における内部構造および液水挙動の可視化を行っている. また, 宇高ら(2010a), Utaka ら(2011), 是澤ら(2011a)は, 液水を含む GDL 単体の特性を評価するため, ガルバニ電池式の酸素センサ(清山ら, 1982)を独自に設計, 調整を施して酸素吸収体として利用する測定手法(Utaka et al., 2009, Utaka et al. 2010, 是澤ら, 2011b)を用いた GDL の酸素拡散特

性と GDL 中の液水分布の可視化の同時計測手法を提案し、これらの関連を評価した。

1.2.2 水分管理によるセル性能向上に関する研究

セル性能を向上させるため、セル内部の水分量をコントロールする試みが数多く報告されている。すなわち、セル内部、特に生成水の影響を受けやすいカソード側の保湿性の向上や排水性の向上を試みることで、セル性能を向上させている。具体的には、GDL やセパレータに対する処理又は加工を行うことで、セル性能の向上の検討がなされている。

a. GDL

GDL を撥水材 polytetrafluoroethylene (PTFE) (Bevers et al., 1996, Cho et al. 2010, Kumar et al. 2012, Moreira et al. 2003, Park et al. 2004)や fluorinated ethylene propylene (FEP) (Lim and Wang, 2004, Yan et al., 2007)を用いて撥水処理し、撥水材の含有量がセル性能に及ぼす影響等が検証され、また、マイクロポラス層 (MPL) を塗布した場合において、セル性能に対する MPL の有無による影響(Atiyeh et al., 2007, Yan et al., 2007, 許斐ら, 2006), MPL の塗布量の影響(Park et al., 2006, Qi and Kaufman, 2002, Yan et al., 2007)および MPL 中の撥水材や親水材の成分比の影響(Kitahara et al., 2010, Kitahara et al., 2012, Park et al., 2008, Velayutham, 2011, Yan et al., 2007)が検証された。これら、GDL に対する撥水処理や MPL の塗布による GDL 内部の湿分管理の試みの他に、GDL に穴などを空ける加工や GDL の表面処理などによる湿分管理が試みられている(Gerteisen et al., 2008, Kimball et al., 2010, Kitahara et al., 2013, Manahan et al., 2011, Nishida et al., 2010, Utaka et al., 2011, 宇高ら, 2010a, 是澤ら, 2011a)。Gerteisen ら(2008)は、PEFC 内の液水挙動を制御することを目的として、ガスチャネルの中央に位置するように、GDL に対してレーザーで一定間隔に直径約 80 μm の穴を空けることで、GDL からガスチャネルへの液水の排出を向上させる試みを行った。Manahan ら(2011)は、レーザーで一定間隔に直径 300 μm の穴を MPL 付き GDL に空け、液水の排水性を向上させた。また、GDL の厚み方向に空孔径よりも大きい穴を空け、この穴の位置をガスチャネル内やリブ下に変化させることで、その特性の違いを検証し液水挙動を管理する Kimball ら(2010)による試みや、Nishida ら(2010)の GDL 内部に滞留した凝縮水の排出を促進するためにスリットを設けて PEFC の性能を向上させる試みがなされた。Kitahara ら(2013)は、MPL 塗布に関して、撥水性の MPL と親水性の MPL の 2 層構造を提案し、保湿性の向上と排水性の向上を試みている。Utaka ら(2011), 宇高ら(2010a)は、GDL 多孔体内の液水分布を制御

することによる酸素拡散特性の向上を目的として、空孔径の異なる多孔体の交互配置(宇高ら, 2010a)および親水性と撥水性の多孔体の交互配置(Utaka et al., 2011)を用いる新構造の GDL を提案し、模擬的な試料を用いて、酸素拡散特性の測定および X 線ラジオグラフィによる液水分布を可視化し、新構造 GDL における液水挙動と酸素拡散特性の性能向上に関する検討が行われている。さらに、是澤ら(2011a)は、実際に PEFC 用の GDL として使用されるカーボンペーパーに親水性と撥水性のぬれ性分布を持たせた試作の GDL を用いて、X 線 CT による可視化と酸素拡散特性の同時計測を行い、酸素拡散特性の向上が試みられている。

b. セパレータ

湿分制御の方法としてセパレータに着目し、流路形状の変更などによる PEFC の性能向上に関する検討が行われている(Choi et al., 2011, Li et al., 2007, Masuda et al., 2011, Metz et al., 2008, Shimpalee, et al., 2006, Srouji et al., 2012, Turhan et al., 2008, Turhan et al., 2010, Wood et al., 1998, Yan et al., 2006, 岡部・宇高, 2013, 許斐ら, 2008a, 2008b, 2008c, 許斐ら, 2009a, 2009b, 許斐ら, 2010, 谷川ら, 2009a, 2009b)。谷川ら(2009a, 2009b)はガス流路形状が液水挙動に及ぼす影響を数値解析と実験により検討している。許斐ら是对向楕形流路(Wood et al., 1998)と並行流路の両方を併せ持ったハイブリッド形の流路形状を提案し(許斐ら, 2008a, 2008b, 2008c), さらに, このハイブリッド形流路にサーペンタイン形流路を取り入れた PEFC を提案し(許斐ら, 2009a, 2009b, 許斐ら, 2010), PEFC の性能向上を試みている。また, Shimpalee ら(2006)は, 3~26 流路が並行したサーペンタイン形の流路形状をもつセルの性能検討や, Li ら(2007)の中性子線を用いた液水挙動の可視化観測では, 効率的な排水性を重視したガスチャネルの設計など, ガス流路の形状がセル性能に及ぼす影響は大きいことが知られている。岡部・宇高(2013)は, チャネル壁面の天井部における角やリブ直下の GDL 内やチャネル側面壁と GDL 表面との接触部分に液水が滞留しやすいこと(Boillat et al., 2008, Deevanhxay et al., 2011, Eller et al., 2014, Hartnig et al., 2009, Krüger et al., 2011, Sasabe et al., 2010, Zhang et al., 2006)から, リブ付近の水の滞留を改善するため, マイクログループ付のガスチャネルを提案した。ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に, ガス流に対して傾斜角を持つ微小な溝であるマイクログループを設け, ガス流路を流れる空気の剪断力および液水の表面張力(毛管力)によるグループ内の液水上昇力を利用することで, GDL 表面からの液水および流路上流からの流水をマイクログループを通して移動させる方法により, 液水の排水性向上を検討した。

1.2.3 新形式 GDL とマイクログループ付ガスチャネルの組合せ特性

a. 親水性と撥水性の多孔体の交互配置を用いる新形式 GDL

Utaka ら(2011)は、液水制御が重要となるカソード側 GDL に焦点を当て、セル内の液水分布を制御するため、新たな GDL 構造を提案し、液水存在下における酸素拡散特性を検討した。

Utaka ら(2011)が提案した新形式の GDL 構造 (ハイブリッド構造) とその原理を図 1.3 に示す。親水部と撥水部が互いに接するように、GDL 面方向に交互に並列させた構造を考える。ぬれ性の違いにより GDL 構造材への液水の接触角が異なるため、GDL 内の撥水部と親水部にまたがる液水は、撥水部から親水部へ引き込まれ、撥水部には酸素拡散方向に連続的な空隙が形成されると考えられている。このように、ぬれ性分布を有する構造とすることで、液水挙動を受動的に制御出来ると考えられており、GDL 内部に液水が存在する状態において、親水部に液水が存在し、ぬれ性境界部付近の撥水部側に酸素拡散経路が確保される液水分布は、本来相反する液水保持と酸素拡散の両者をバランスよく実現できるという点で、PEFC セル内部全体の湿分制御にとって望ましい性質を有していると考えられている。また、ハイブリッド構造は、親水部と撥水部の配置形式、寸法、ピッチ、割合などを変化させることで、酸素拡散経路を有効に制御できる可能性を有すると考えられている。

Utaka ら(2011)の用いた試料の模式図を図 1.4 に示す。試料は多孔体構造

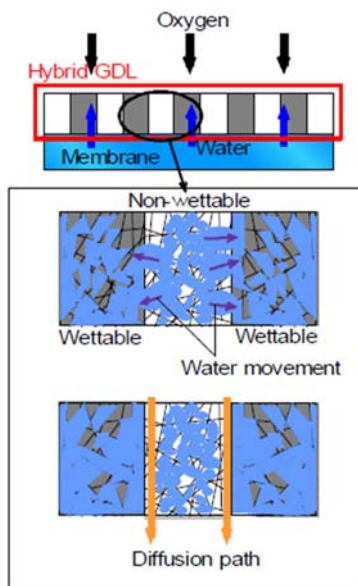


Fig. 1.3 Configuration and principle of hybrid GDL (Utaka et al., 2011)

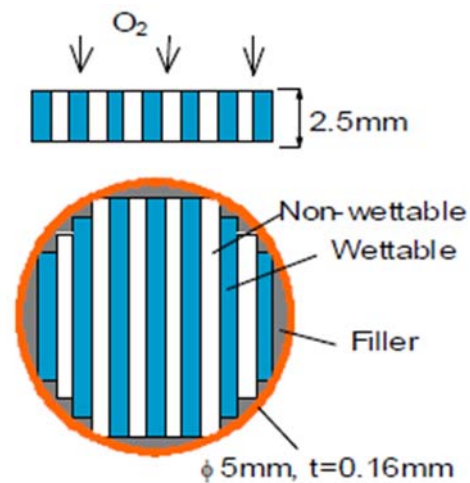


Fig. 1.4 Test piece of hybrid GDL (Utaka et al., 2011)

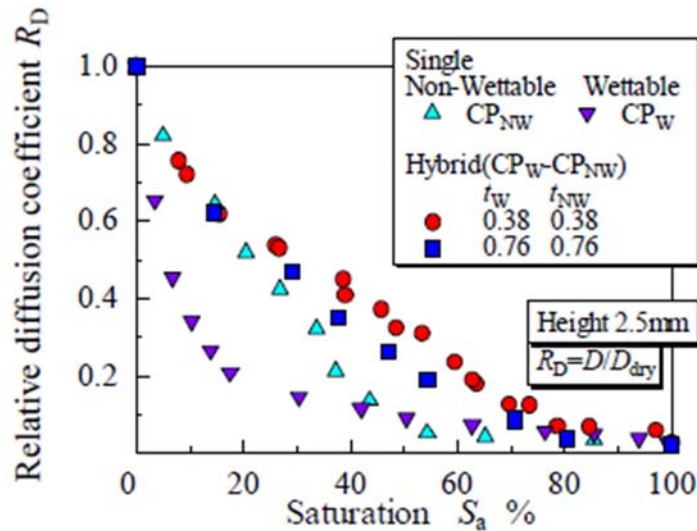


Fig. 1.5 Relative diffusion coefficient for combination CP_W-CP_{NW} (Utaka et al., 2011)

をもつカーボンペーパーが用いられ、親水処理したカーボンペーパー(CP_W)と撥水処理したカーボンペーパー(CP_{NW})が交互に並んだ構造となっており、外径5mm、肉厚0.16mmのポリプロピレン製リングに設置され、隙間はシリコーン製のフィラーで完全に埋められた。比較のため同じ構造で撥水および親水材料のみ並べたもの（シングル構造）も用意された。なお、実際のGDLでは一般の厚さ0.1~0.4mmが使用されるのに対して、Utakaら(2011)は厚さ2.5mmの模擬試料であった。この模擬試料GDLを用いて、ガルバニ電池式の酸素センサ(清山ら, 1982)を改良したガルバニ電池酸素吸収体装置を用いた酸素拡散特性の検討が行われた。また、酸素拡散特性の検討とは別に、この模擬試料GDLの含水状態から、ゆっくりと乾燥させてゆく準定常的な過程を作り、工業用のX線CTを用いて可視化が行われた。

図1.5に酸素拡散係数の測定結果の一例を示す。横軸は測定試料内部の平均含水率 S_a 、縦軸は有効酸素拡散係数 D [m²/s]を乾燥状態($S_a=0$)の有効酸素拡散係数 D_{dry} で規格化した値 $R_D=D/D_{dry}$ を示している。液水存在下におけるハイブリッド構造GDLにおける酸素拡散特性は、従来の一様なぬれ性のGDLであるシングル構造と比べて、飛躍的に高い有効酸素拡散係数が示された。また、ハイブリッド構造の親水部と撥水部のピッチの酸素拡散特性への影響が検討され、ピッチが小さい場合においてより良好な酸素拡散特性を有することが示された。

図1.6にハイブリッド構造GDLのX線CTを用いた可視化結果を示す。図1.6(a)は乾燥状態で、図1.6(d)がGDLが液水で満たされた飽和状態のCT画像である。図1.6(b)と図1.6(c)は乾燥途中のCT画像である。図1.6の上側

の画像において、上下方向が酸素拡散方向である。画像にはホルダや試料のまわりのリング、フィラーも同時に写っている。図 1.6 の下側の画像がその面に垂直な断面である。図 1.6(a)において、中央部の比較的暗く写っている部分が観察対象の GDL である。GDL の比較的白く見える部分がカーボン繊維を、暗い部分が空孔を表している。図 1.6(d)の含水状態では、GDL 部分が全体的に白っぽくなり、空孔が液水で満たされていることが分かる。図 1.6(c)の CT 画像から、ぬれ性の境界部分から空孔が形成されはじめ図 1.6(b)において液水が集中している親水部が白く、優先的に空孔が形成された撥水部が暗く写っており、縞模様状にはっきりと液水が分布している。さらに乾燥が進むと、図 1.6(c)から図 1.6(b)へと撥水部における空孔が多い状態へ移行している。したがって、液水部分と空孔部分の二極集中がみてとれ、また酸素拡散方向に連続して貫通する空孔経路が形成されている様子が分かる。以上の可視化結果から、酸素拡散係数測定実験におけるハイブリッド構造の高い酸素拡散係数特性を裏付けるものとして、ハイブリッド構造の目的である液水を保持しながら良好な酸素拡散を行うための液水分布が実現されることが示された。

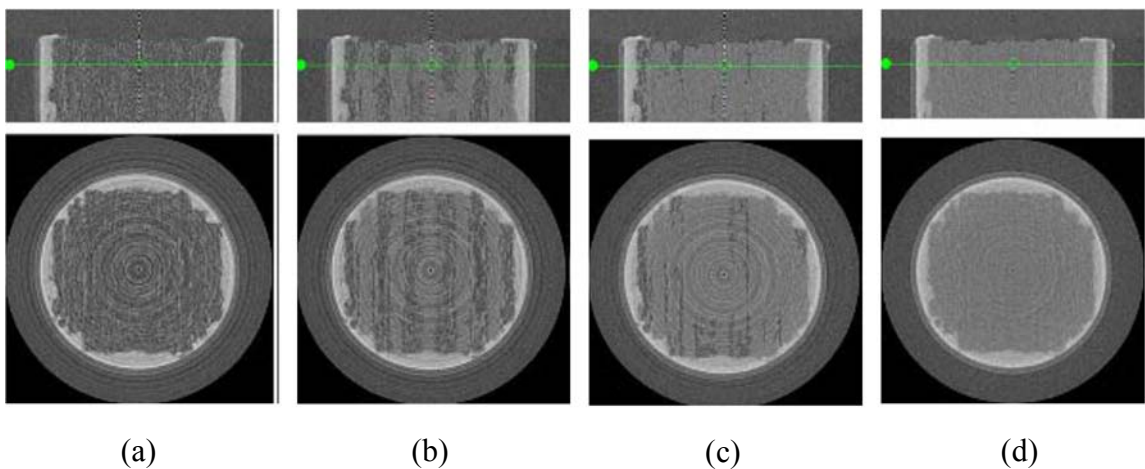


Fig. 1.6 X-ray CT images for hybrid GDL (CP_w-CP_{nw}) (Utaka et al., 2011)

b. マイクログループ付ガスチャネル

岡部・宇高(2013)は、セパレータと GDL との界面となるリブ直下の GDL 内やチャネル側面壁と GDL 表面との接触部分への液水の滞留を改善するため、ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つ微小な溝であるマイクログループを設け、液水の排水性向上を検討している。す

なわち、図 1.7 のガスチャネル内部における液水分布の模式図の上側図のように、セパレータに設けられた従来型のガスチャネルには、水の生成により気液二相流が形成され、生成水の多い条件においては、液水は GDL 表面にも滞留する可能性が考えられる。岡部・宇高(2013)は、そのような GDL 表面への液水の滞留を軽減することを目的として、ガスチャネルを流れる空気のせん断力および液水の表面張力（毛管力）によるグループ内の液水上昇力を利用して、GDL 表面からの液水およびチャネル上流からの流水を、GDL 表面に付着しないように GDL の対向壁にマイクログループを通して移動させる方法を提案している。図 1.7 の下側図のような GDL 表面とセパレータ内壁から構成されるガスチャネルにおける側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設ける方式とし、MEA からガスチャネルへの排水性能を向上させる検討が行われた。

ガスチャネル内側面と上内壁面に傾斜角をもたせて設置したマイクログループ構造を図 1.8 に、各部の寸法の詳細を表 1.1 に示す。ガスチャネル幅および高さは $d_g=1.0\text{mm}$ で、ガスチャネルリブ側面および上壁面の傾斜方向のマイクログループは矩形断面形状で、幅は $d_1=0.2\text{mm}$ 、深さは $h_1=0.2\text{mm}$ となっている。上壁面中央グループの幅および深さは、それぞれ $d_2=0.3\text{mm}$ 、 $h_2=0.2\text{mm}$ で、グループとガス流方向のなす角度 θ 、ガス流方向のピッチを $p_i[\text{mm}]$ とし、傾斜角 θ を 20, 30 および 45° の 3 通りのマイクログループが用いられた。また、マイクログループを設置したガスチャネルの排水性能を検討するため、PEFC におけるセパレータと GDL からなるガスチャネル構造、

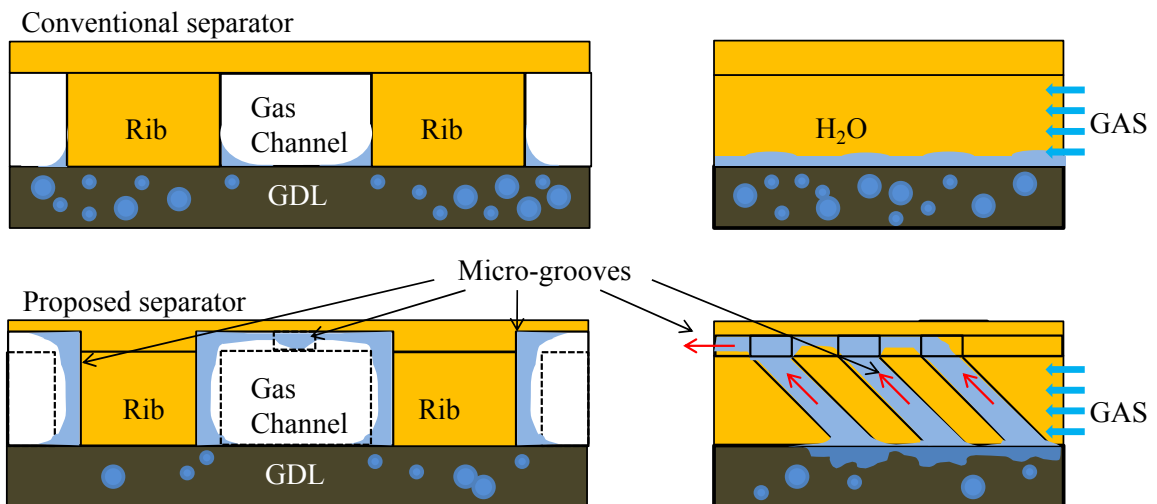


Fig. 1.7 Schematic of water behavior through micro-grooves from GDL (岡部・宇高, 2013)

Table 1.1 Specifications of micro-grooves (岡部・宇高,

	d_g mm	θ°	p_i mm	d_1 mm	h_1 mm	d_2 mm	h_2 mm
①	1.0	30	0.8	0.2	0.2	0.3	0.2
②		20	1.170				
③		45	0.566				

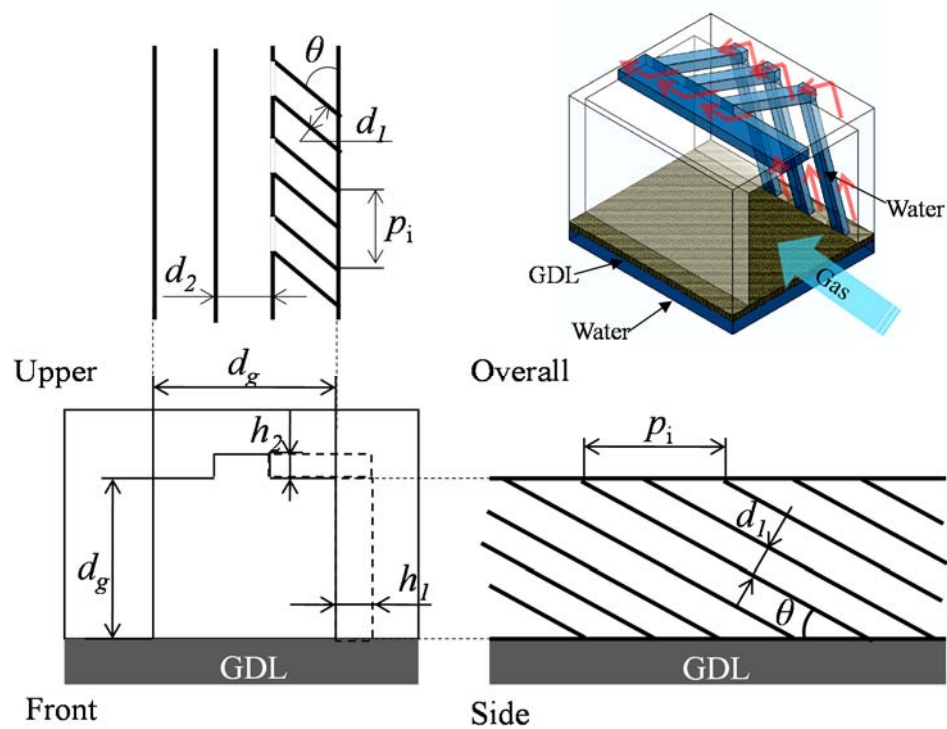
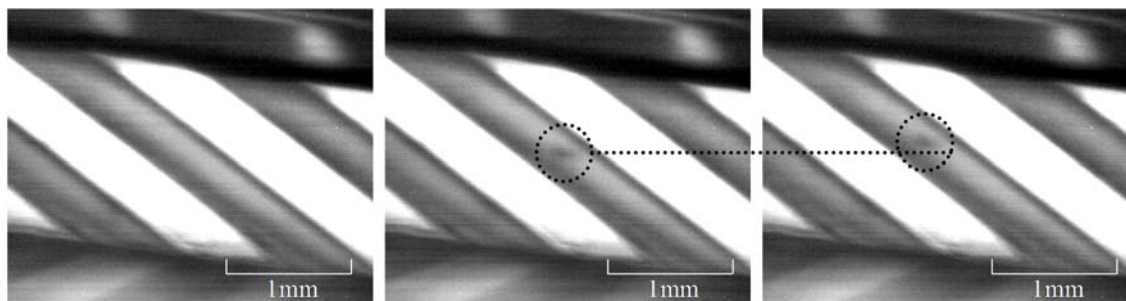


Fig. 1.8 Details of structure of micro-grooves (岡部・宇高, 2013)



(a) Background

(b) $t=t_0$ sec

(c) $t=t_0+3/60$ sec

Fig. 1.9 Coloring by photochromic reaction (岡部・宇高, 2013)

および化学反応による水の生成を模擬した実験装置が用いられた。マイクログループを通る液水の挙動を明らかにするため、レーザ誘起蛍光法(LIF法)を用いて、マイクログループを流れる液水表面流速の測定が行われた。LIF法では、波長 337.1nm の紫外光レーザを、フォトクロミック染料を添加したマイクログループ内の液水に照射することによって、発色スポットを形成させ、その挙動を高速度カメラで撮影し、得られた画像より発色スポットの移動距離と経過時間によって流速が算出された。LIF法を用いた測定で得られた画像を図 1.9 に示す。実際の発色の様子を撮影した画像であり、図 1.9 (a)はレーザ照射前の背景画像、図 1.9 (b)は発色直後($t=t_0$)、図 1.9 (c)は発色直後から 3/60 秒経過した後の画像($t=t_0+3/60$ s)をそれぞれ示す。図 1.9 (b)のようにレーザ照射着点が発色し、その発色スポットがグループ内を沿って流れる液水に伴って移動する。図 1.9 (b), (c)を比較して発色スポットが移動している様子が確認できる。

チャンネル内の空気流速を $V_g=6.0$ m/s、供給液水流量を電流密度 $I=2.0$ A/cm² を基準とした一定量を与え、グループ角度 θ を 20, 30, 45°の 3 通りに変化させた実験結果を図 1.10 に示す。 θ が 20~45°の範囲では、角度が小さいほど液水表面流速は大きくなり、ガス流によるせん断力が増大することにより、グループに沿った正の流速を持つ範囲を示す排液限界の位置までの長さが増大し、排水性能が向上することが示された。また、図 1.11 は、 $\theta=20^\circ$ および $V_g=6.0$ m/s の一定条件の下、供給液水流量を燃料電池において $I=2.0$ A/cm² と $I=4.0$ A/cm² で発電した場合に相当する 2 種類の流量で行った結果を示している。▲がマイクログループ内の液水上昇が正常に確認された場合、△が液水流動が逆流など正常に上昇しなかった場合を示している。この結果、 $I=2.0$ A/cm² に相当する生成水量において、傾斜角が 20°の場合には、マイクログループの実験装置の全長の距離 198mm にわたって正の速度、すなわち GDL から液水が除去される方向の速度を有していることが確認された。したがって、全長が約 200mm の実機での有効性が確認され、実用的な燃料電池への適用が可能であることが示された。

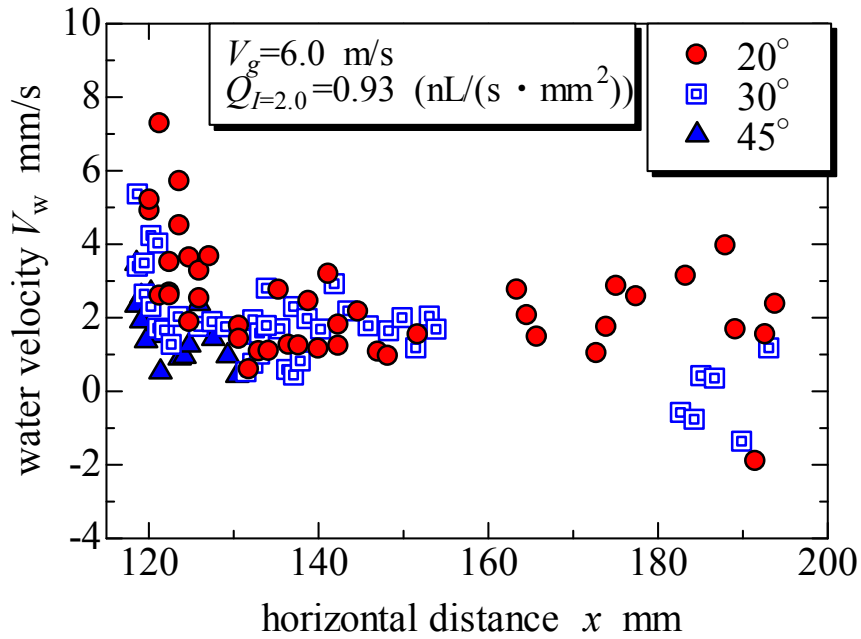


Fig. 1.10 Variation of water velocity in micro-grooves against distance ($\theta = 20, 30, 45^\circ$) (岡部 · 宇高, 2013)

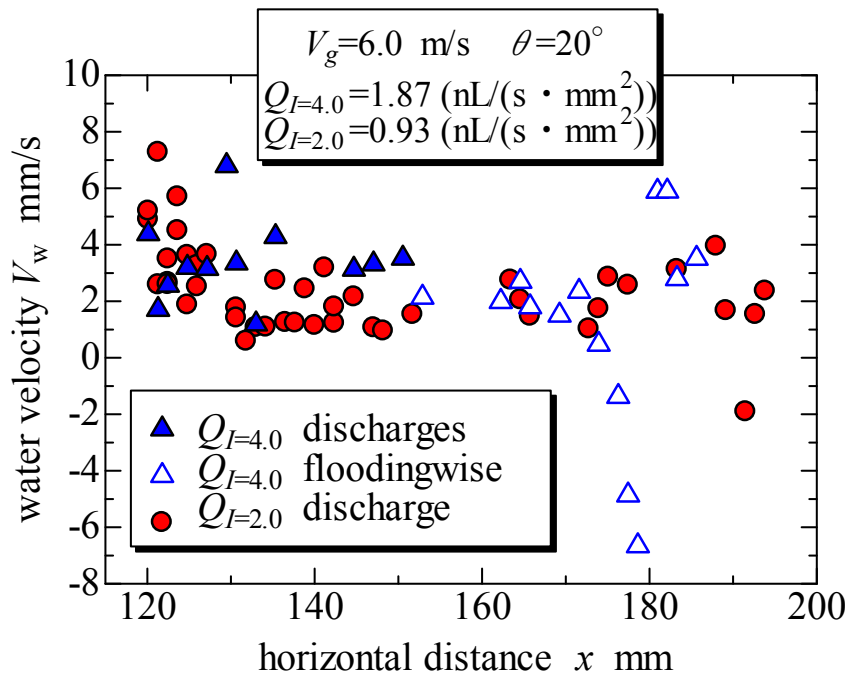


Fig. 1.11 Variation of water velocity in micro-grooves against distance ($I = 2.0$ and 4.0 A/cm²) (岡部 · 宇高, 2013)

1.3 研究目的

Utaka ら(2011)の GDL 内の液水分布を制御することによる酸素拡散特性の向上を目的とした、ぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式の GDL (ハイブリッド構造 GDL) による液水制御方式と、岡部・宇高(2013)のガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造を組み合わせることで、より高性能な液水制御システムの実現が可能となると考えられる。すなわち、図 1.12 のように、液水を含むときの酸素拡散特性に優れたハイブリッド構造 GDL は、撥水部から親水部への液水移動により、撥水部において酸素拡散経路が確保される一方で、親水部では液水が滞留しやすいと考えられる。そこで、生成される過剰な液水を GDL 表面に滞留させないために、マイクログループを設置したガスチャネル構造を、ハイブリッド構造 GDL と組み合わせることにより、PEFC の発電特性が向上すると考えられる。

本研究では、ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し、マイクログループを配置したチャネル構造と組み合わせ、PEFC の発電特性の向上を図る。

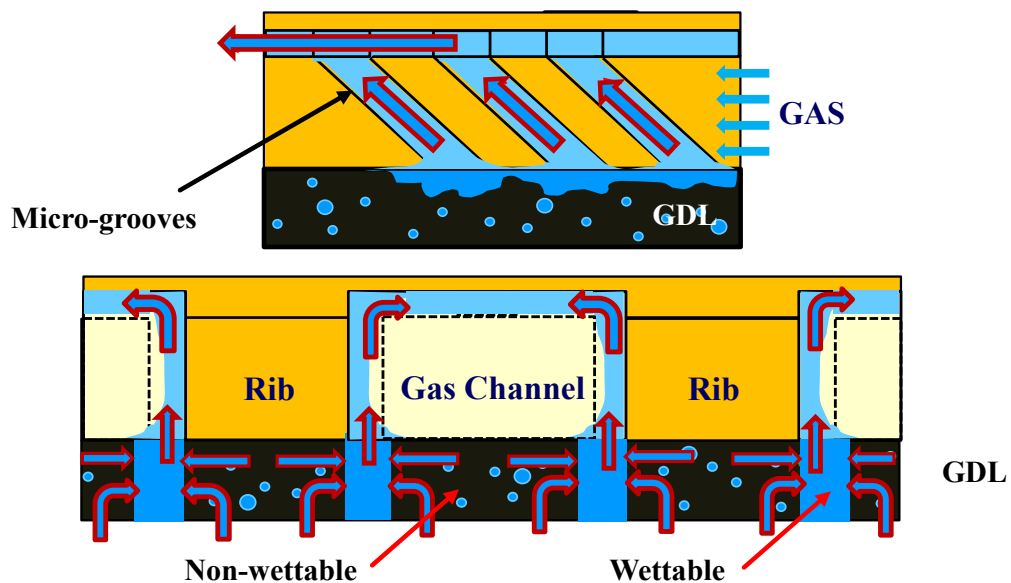


Fig. 1.12 Schematic of water movement in combination of hybrid GDL and micro-grooves

1.4 本研究の構成

第2章では、Utakaら(2011)の提案したハイブリッド構造を、実際にPEFC用のGDLとして使用されるカーボンペーパーに適用した場合の酸素拡散特性の測定を行うため、Utakaら(2010)が提案したガルバニ電池式酸素センサを独自に設計、調整したガルバニ電池酸素吸収体を用いる測定装置の改良を行う。すなわち、液水存在下におけるGDLの酸素拡散特性の測定法について、酸素拡散特性の測定装置の改良と検証を行い、酸素拡散特性の測定精度の向上について検討した。

第3章では、大型放射光施設SPring-8のBL20XUにおいてX線CTを用いたGDL内部の液水分布・挙動の可視化解析を行った。また、SPring-8のBL20B2では、改良を行ったガルバニ電池酸素吸収体装置を用いて、ハイブリッド構造(Utaka et al., 2011)を有するPEFC用のGDLの酸素拡散特性の測定と同時にX線CTによるGDLの内部構造や水分布・挙動の可視化を行った。さらに、電子顕微鏡を用いたハイブリッドGDLの表面観察により、撥水処理領域における局所のPTFE含有率を評価し、酸素拡散特性へのPTFE含有量の影響とともに、酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量について検討した。

第4章では、ハイブリッドGDLと岡部・宇高(2013)が提案したマイクログループを有するガス流路構造を組み合わせ、PEFCの性能向上を検討するための実験装置や実験方法についてまとめた。

第5章では、PEFCの発電特性の検討のための実験条件を決定した。すなわち、供給ガスの流量、セル温度と供給ガスの相対湿度の実験条件範囲を設定し、またPEFCの締付圧を実験的に決定した。

第6章では、PEFCの4パターンの構成、すなわち、ノーマルPEFC（従来型セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）、ハイブリッドGDLを搭載したPEFC（従来型セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）、マイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）、ハイブリッドGDLを搭載したマイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）の発電特性の検討のため、セル温度、供給ガスの相対湿度、空気流速を変化させ、それぞれの実験条件についてノーマルPEFCと比較し、発電特性を検討した。

第7章では、本研究の総括を行った。

第 2 章

有効酸素拡散係数測定の測定精度向上

本章では、Utaka ら(2011)の提案したハイブリッド構造を、実際に PEFC 用の GDL として使用されるカーボンペーパーに適用した場合の酸素拡散特性の測定を精度良く行うため、酸素拡散測定装置の改良を行う。Utaka ら(2010)が提案したガルバニ電池式酸素センサを改良したガルバニ電池酸素吸収体を用いる測定装置では、厚さの薄い PEFC 用の GDL 単体の拡散抵抗は小さいため、精度良く測定するには比較的多数回の測定を実施し、それらのうち酸素吸収体の出力が比較的安定した場合の結果のみを採用する必要があった。しかし、拡散抵抗の最も低い乾燥状態の GDL の拡散抵抗は、装置全体の抵抗と比べて相対的に小さくなるため、GDL が全体の抵抗の誤差を大きく受け、最も測定精度が低くなる。そのため特に乾燥状態における有効拡散係数の正確な測定には限界があった。そこで本章では、測定精度の向上を図る目的で、ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性を向上させるため、誤差を生じている最も大きな要因として、炭素電極膜における電解液との接触状態および炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の 2 点に着目した。これら 2 点の要因に関する検証をもとにガルバニ電池吸収体の改良を行い、酸素拡散特性の測定精度の向上を検討する。

本章の構成

- 2.1 有効拡散係数測定の研究と本章の目的
- 2.2 本章における実験装置
- 2.3 有効酸素拡散係数の決定方法
- 2.4 ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性向上のための検討結果および考察
- 2.5 まとめ

2.1 有効拡散係数測定の研究と本章の目的

2.1.1 多孔質体の有効拡散係数測定に関する従来の研究

従来から多孔質体の有効拡散係数を実験的に求める方法が報告されている。例えば、Henry ら(1961), Masamune and Smith (1962)による隔膜法, 若尾・舟木(1967)による反応法, 浜井・三谷(1970), Gibilaro and Waldram (1981)による吸着法, Mezedur ら(2002)によるジルコニア酸素センサ法などが挙げられる。隔膜法(Henry et al., 1961, Masamune and Smith, 1962)は、多孔質体を挟む流路に濃度の異なるガスを流して、その上流と下流の濃度変化より多孔質体のガス透過量を直接計測して有効拡散係数を求めているが、計測システムは複雑で、操作に時間がかかる。反応法(若尾・舟木, 1967)や吸着法(浜井・三谷, 1970, Gibilaro and Waldram, 1981)では、多孔質体表面へのガスの吸着あるいは反応速度から、測定対象内の物質移動現象をモデル化して、そのモデル解析により有効拡散係数を求めるが、測定精度は計測精度だけでなく解析モデルにも大きく依存する。ジルコニア酸素センサ法(Mezedur et al., 2002)は、イットリア安定化ジルコニアを電解質とする酸素センサを用いて、多孔質体内の透過酸素流束と多孔質体表面の酸素濃度を同時計測することにより、多孔質体の酸素拡散係数を求める方法である。この酸素センサの使用温度は一般的に 300°C 以上であり、多孔質体内に液水が存在する条件下での計測は困難である。以上から従来用いられてきた手法においては、液水を含む多孔質体試料におけるガス拡散特性を簡易で高精度に計測することが難しい。

2.1.2 GDL 中の有効拡散係数測定の従来の研究

GDL 中の有効拡散係数についても、実験的に計測されている。Kramer ら(2008), Flückiger ら(2008)は、電気化学インピーダンス法を用いて有効相対拡散係数を求めた。すなわち、電気化学インピーダンス法を応用して電解液で浸した GDL の有効イオン伝導率を計測し、フィックの法則とオームの法則を用いてバルクの拡散係数と GDL 中の有効拡散係数の比である有効相対拡散係数を求めた。Baker ら(2006)は、PEFC の限界電流密度を測定することで拡散媒体の酸素拡散抵抗を求め、また、GDL を透過した水蒸気の拡散係数を、相対湿度センサを用いて測定するとともにカップ法を用いて有効酸素拡散係数を評価している。Hwang ら(2012)は、電気化学的な水素ポンプのセルを用いて限界電流密度の測定により、アルゴン中の水素の拡散係数から液水を含む GDL の有効拡散係数を求めた。Zamel ら(2010), Chan ら(2012)は、乾燥状態における GDL の有効拡散係数を、Loschmidt セルを用いて一次元のフィックの拡散法則により求めた。金子ら(2013)は、GDL の厚さ方向及び面方向の有効酸素拡散係数を評価するため、定

常法を用いた。すなわち、GDL を挟んだ両側から 2 種類（酸素と窒素）のガスを流し、GDL を通じて拡散したガス濃度を、ガスクロマトグラフを用いて測定し、拡散抵抗から有効酸素拡散係数を求めている。以上のような測定手法により、GDL のガス拡散特性の評価を行っているが、液水を含む GDL 中の有効拡散係数を求めた研究は少ない。

Utaka ら(2009)は、従来から酸素濃度の検出に用いられている隔膜式のガルバニ電池式酸素センサ(清山ら, 1982)を、比較的酸素流束の大きい条件の本測定に適合させるために、独自の設計、調整を施したガルバニ電池酸素吸収体を用いて、乾燥状態の微細多孔質体の有効酸素拡散係数の測定法を提案した。一般的に GDL として用いられる多孔質体を用いて、乾燥状態における酸素拡散係数を計測した。用いられた試料の表面写真を図 2.1 に、その詳細を表 2.1 に示す。この測定では、精度を高めるためにこの多孔質体を多数枚積層し拡散抵抗を大きくしていた。有効拡散係数の測定結果を図 2.2 に示す。試料 A, B の有効拡散係数はそれぞれ $6.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $12.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であることが示された。さらに、Utaka ら(2010)は、含水状態から乾燥状態へ至るまでの GDL 単体のガス拡散特性

Table 2.1 Specifications of porous medium (Utaka et al., 2009)

Sample	Porosity	Diameter* μm	Permeability μm^2
A	0.78	32	3.2
B	0.81	97	36.8

*: The diameter in which cumulative intrusion volume reach 50% of whole pore volume

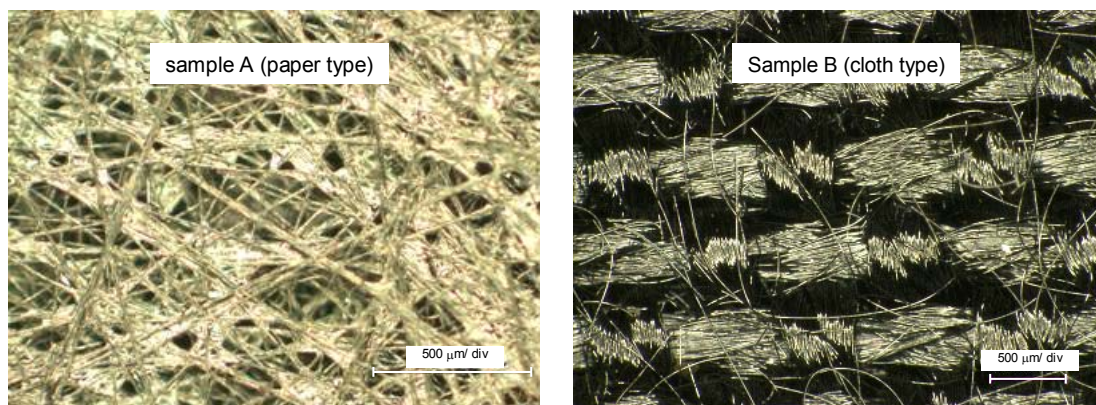


Fig. 2.1 Configuration of gas diffusion layers (Utaka et al., 2009)

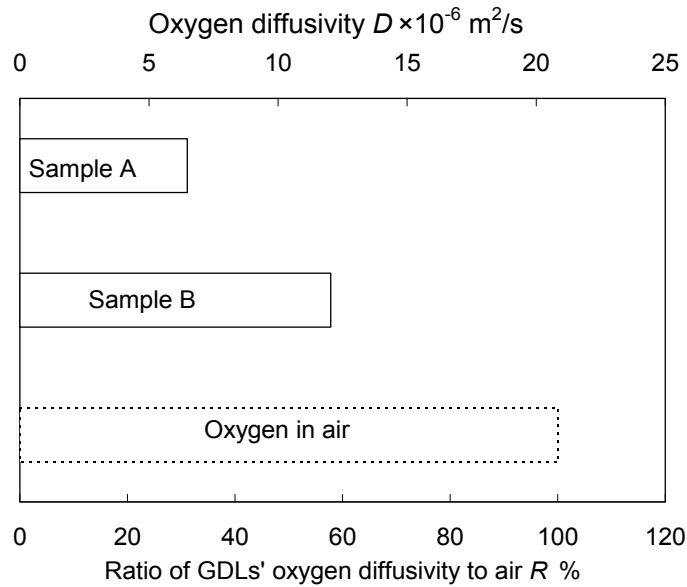


Fig. 2.2 Oxygen diffusivities in sample A and sample B (Utaka et al., 2009)

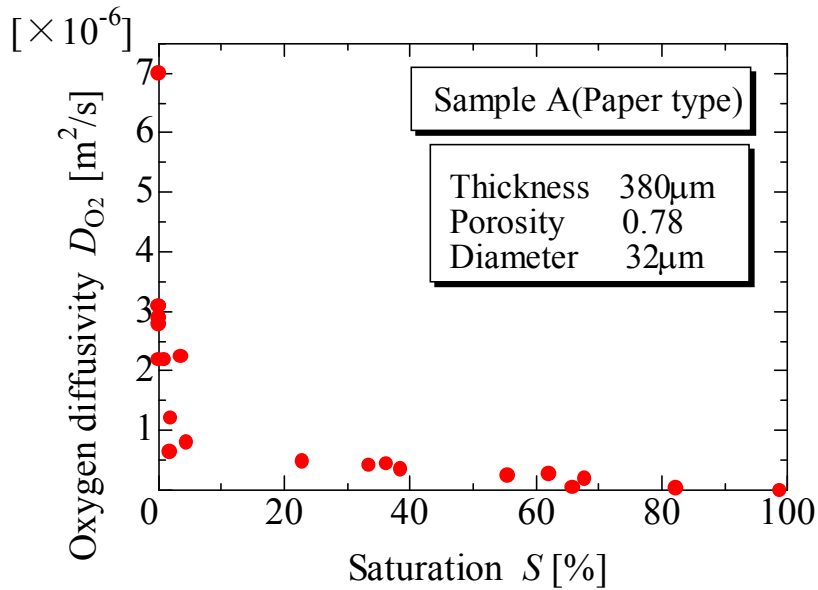


Fig. 2.3 Oxygen diffusivity against average saturation for paper type GDL

を評価するために、ガルバニ電池酸素吸収体および測定方法を改良して酸素拡散特性の測定に用いるとともに、測定誤差を検討することで測定の有効性を示した。試料として非常に薄い GDL 多孔質体単体を対象とする測定では、物質伝達抵抗の低い試料の両面間に生じる濃度差は小さいため、試料両表面近傍に形成される酸素濃度分布の影響が現れるなど、試料両面の濃度を正確に測定する

ことは難しく、十分な精度で拡散係数を導出するためには特別な工夫を要する。このため Utaka ら(2010)は、標準試料を用いてガルバニ電池酸素吸収体の見かけの物質伝達コンダクタンスを決定し、多孔質体の有効酸素拡散係数の測定時にその特性を条件として与える、いわゆる比較法による測定法を開発した。その測定法を用いることにより、液水を含むする微細多孔体の見かけの酸素拡散係数の測定を行ってきた(Utaka et al., 2011)。このような評価においては、誤差解析の結果から、測定中のガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の経時変化の少ない安定性が酸素拡散係数測定の高精度化のための最も重要な課題であることが明らかにされた。このため、比較的多数回の測定を実施し、それらのうち酸素吸収体の出力の比較的安定した場合の結果のみを採用することで測定精度を高めていたにもかかわらず、図 2.3 のように拡散抵抗の最も低い乾燥状態の GDL 多孔体における有効拡散係数の測定結果は、測定値の平均値から約±50%の範囲に分布し、正確な測定には限界があった。このため、ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた酸素拡散係数測定 of 誤差要因についてさらに検証が行われ、酸素拡散係数測定 of 高精度化について検討されている(是澤ら, 2011b)。

2.1.3 本章の目的

本章においては、Utaka ら(2011)の提案したハイブリッド構造を、実際に PEFC 用の GDL として使用されるカーボンペーパーに適用した場合の酸素拡散特性の測定を精度良く行うため、液水を含んだ状態における GDL 微細多孔体の有効酸素拡散係数を、簡便かつ高精度に計測するためのガルバニ電池酸素吸収体を用いた有効酸素拡散係数測定 of 精度の向上を検討する。GDL 単体の拡散抵抗値は本測定系の全抵抗に比べて小さいため、測定中のガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の変化が測定精度に大きく影響する。したがって、ガルバニ電池酸素吸収体装置を安定させるための改良すべき要因を検討し、この検討結果に基づく装置構造の変更により、含水状態における GDL 単体の酸素拡散特性のさらなる測定精度向上を図ることを目的とする。

2.2 本章における実験装置

2.2.1 ガルバニ電池酸素吸収体装置による測定装置の原理と構成

図 2.4 に GDL 内部の有効酸素拡散係数を測定するためのガルバニ電池酸素吸収体装置の構成を示す。カソードに炭素電極、アノードに鉛電極、水酸化カリウム水溶液を主成分とする電解液で構成されている。また、カソードの炭素電極膜の大気側に、酸素透過面積を制限する目的で、部分的に空孔を設けた酸素制限フィルタを配置し、酸素流束を調整している。カソードの炭素電極は電解液と接し、大気と隔てる酸素反応性隔膜であり、大気中の酸素を吸収し、電気化学反応を起こす。両電極での電気化学反応はそれぞれ式(2-1)と式(2-2)で表される。

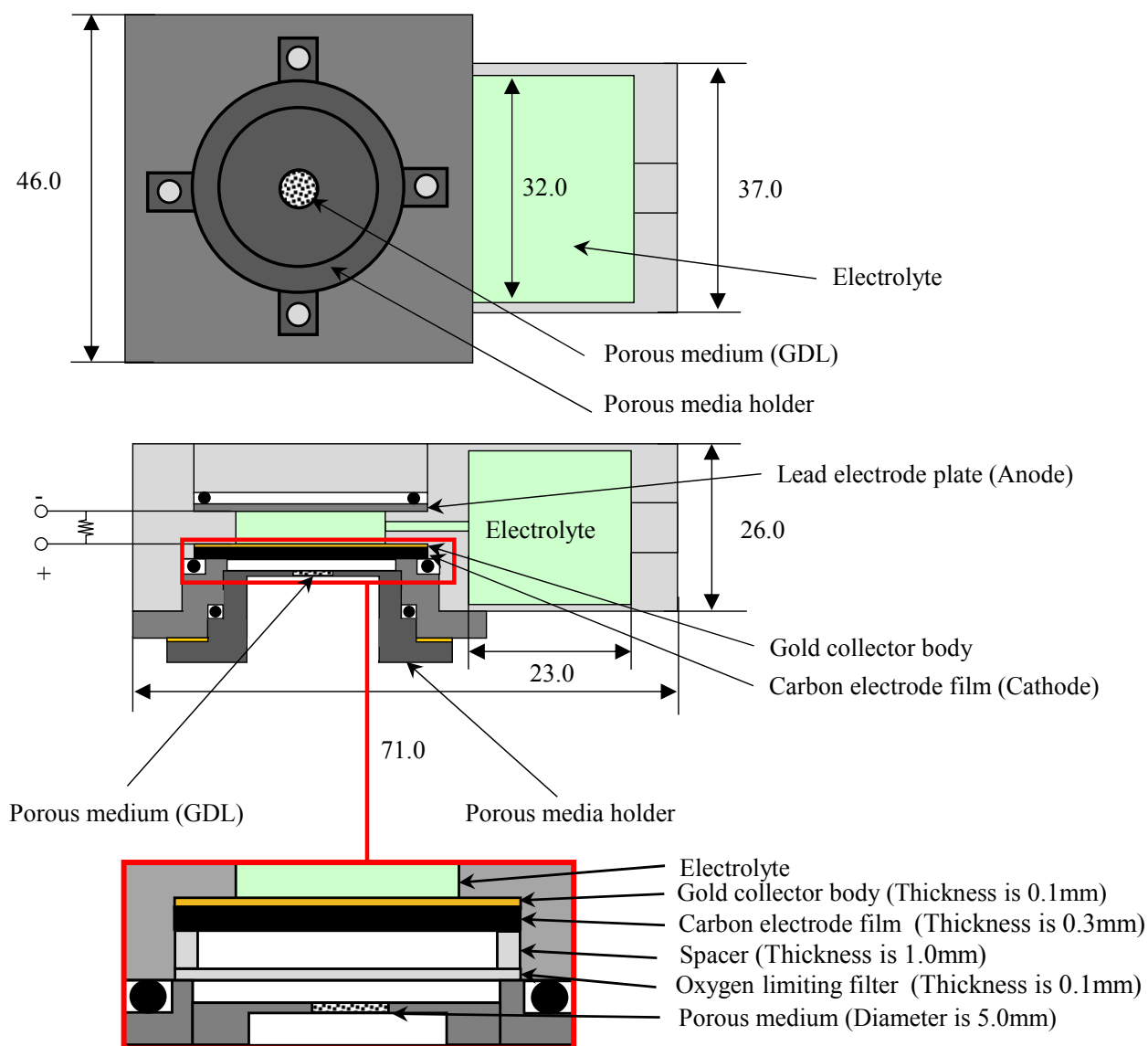
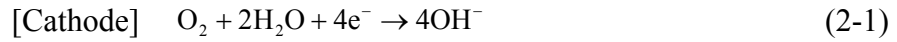


Fig. 2.4 Experimental apparatus with galvanic cell oxygen absorber



カソードでは、酸素が隔膜を透過し溶解することで酸素の還元反応が生じ、酸素吸収体としての機能を有する。これに対してアノードでは、酸化反応により鉛が消費される。ここで、電解液がアルカリ性であると鉛は式(2-3)のように反応して液中に溶解する。



カソードでの酸素吸収量、すなわち酸素の還元反応量はガルバニ電池回路の電流値 $i[\text{A}]$ からファラデーの電気分解の法則である式(2-4)を変形し、式(2-5)で表される。実験ではガルバニ電池の起電力により発生した電圧を計測し、回路内に設置した固定抵抗値 (0.051Ω) をもとに出力電流値へと変換する。

$$\frac{m}{M} = \frac{i \times t}{n \times F} \quad (2-4)$$

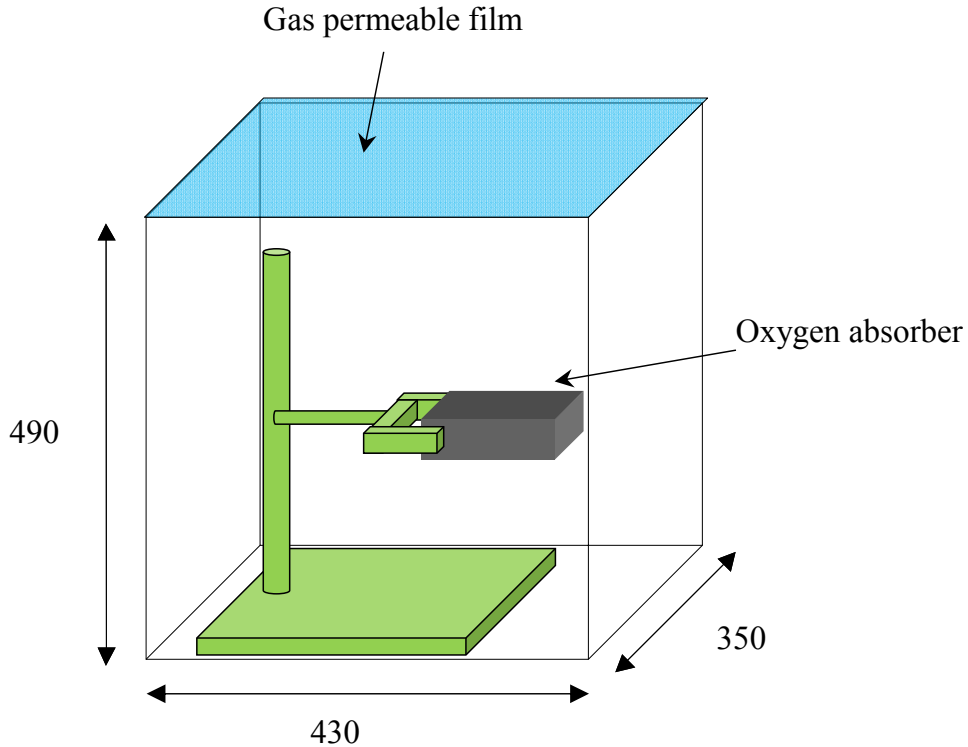


Fig. 2.5 Schematic of experiment environment

ただし、 $m[\text{g}]$ は質量、 $M[\text{g/mol}]$ は分子量、 $t[\text{s}]$ は時間、 n はイオン価数、 $F[(\text{s} \cdot \text{A})/\text{mol}]$ はファラデー定数である。したがって、酸素吸収体装置の酸素流束は式(2-5)で表される。

$$j_{\text{O}_2} = 32 \times 10^{-3} \times \frac{I}{4F} \times \frac{1}{A} \quad (2-5)$$

j_{O_2} [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]は酸素流束、 $A[\text{m}^2]$ は炭素電極膜面積である。

図2.5に示すように、計測時の周囲環境は気流の乱れによる影響を減少させるように、計測装置の側面および下面を遮蔽板で囲い、上面をガス透過性フィルムで被う構造とした(Utaka et al., 2010)。

2.2.2 試料および含水方法

用いた微細多孔体試料は、一般的にPEFCのGDLとして用いられる”TORAY”製のカーボンペーパーTGP-H-120で、その詳細を表2.2に、電子顕微鏡を用いた試料の表面写真を図2.6示す。なお、この試料は、Utakaら(Utaka et al., 2009, Utaka et al., 2010)が計測した試料のサンプルAと同様のものである。多孔体は高温で熱処理された炭素と樹脂の複合材料で成形され、高導電性、高強度、高気体透過性、耐食性、表面平滑性などの特徴を持つ。

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、試料内の空孔に液水を充填させる真空含浸法(Utaka et al., 2010)を用いた。真空含浸法は、減圧できる容器に真空ポンプ、圧力計を取り付け、圧力を制御しつつ内部を減圧する。さらにその内部には、図2.7のように、水と、それに沈めた多孔体が入っている容器を設置し、含水を行う。Utakaら(2010)は、真空含浸法によって試料内の空隙全てに液水が充填されることを確認するために次の実験を行った。真空容器内の圧力を0.01MPaから0.06MPaまで変化させ、そのそれぞれの圧力下で上記含水作業を行った。含水された試料の重量を計測し、あらかじめ計測しておいた乾燥状態試料の重量から減じて、液水充填量を計測した。その関係を図2.8に示す。縦軸は含浸作業後の試料内部における液水充填量、横軸は真空容器内の圧力である。この結果から、真空容器内の圧力は0.04MPa以下に抑えれば充分試料に含水させることができることを確認した。

Table 2.2 Specifications of carbon paper

Test sample	Porosity	Representative Pore Diameter [μm]	Permeability [μm^2]	Thickness [μm]
Carbon Paper GDL	0.78	32	3.2	370

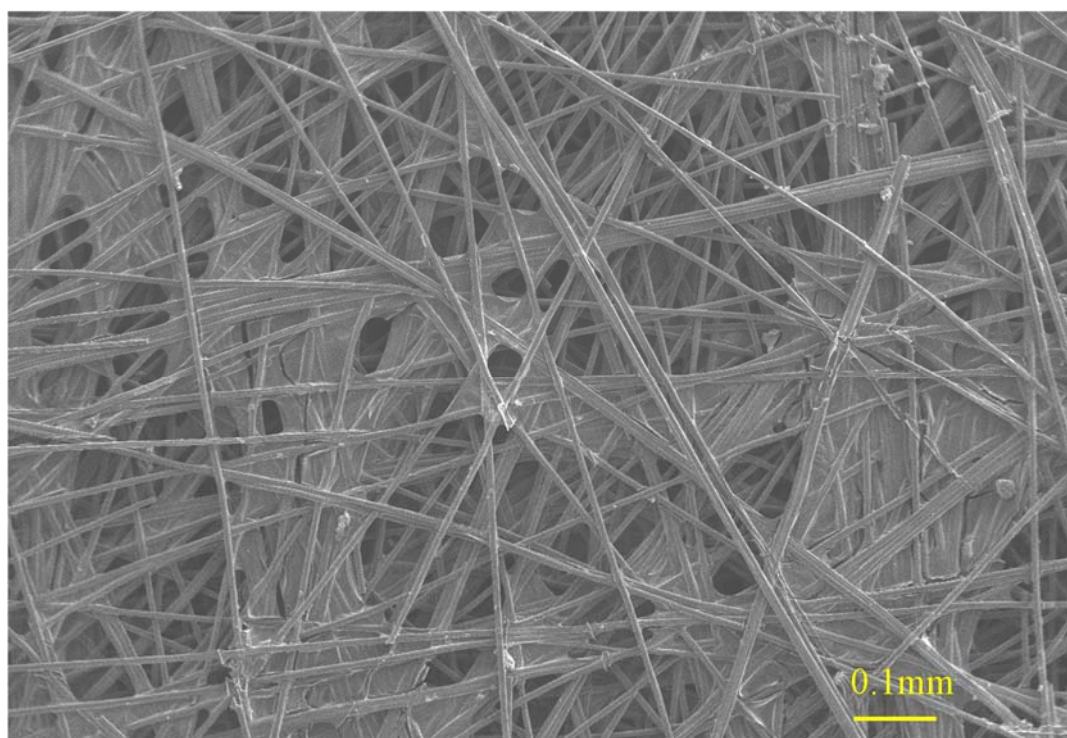


Fig. 2.6 SEM micrograph of GDL

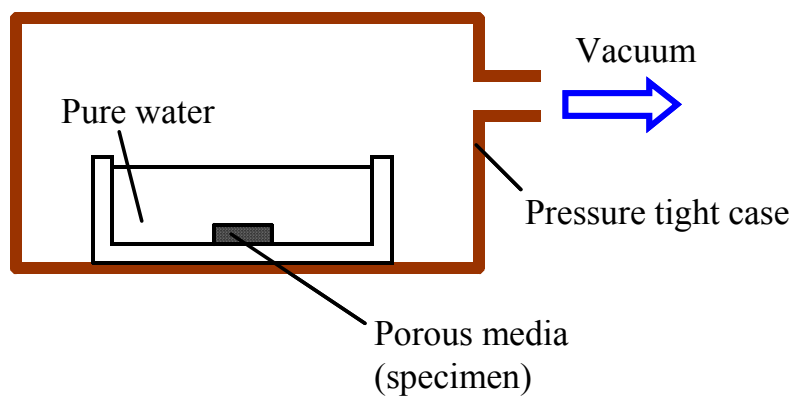


Fig. 2.7 Vacuum impregnation method (Utaka et al., 2010)

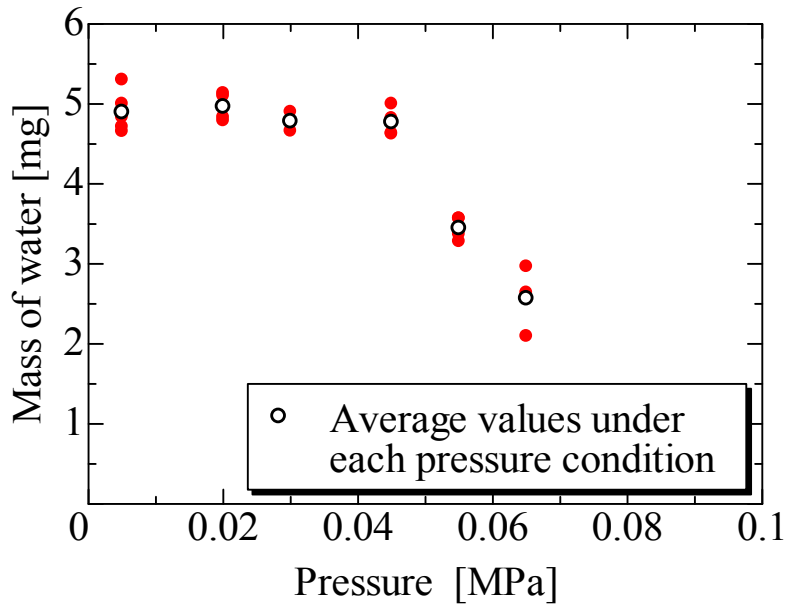


Fig. 2.8 Relationship between liquid water mass and negative pressure (Utaka et al., 2010)

2.2.3 実験に使用する機器の仕様

本章に用いた機器は次の通りである。

- ・データロガー

データロガーとして、横河電機製 PC ベース高速データアキュイジションユニット MX100 を用いた。本章では、ガルバニ電池式酸素吸収体の出力電圧の計測、T タイプの熱電対による周囲温度の計測、温度湿度測定器を用いた周囲温度・湿度を計測のため、データロガーを用いた。表 2.3 に仕様を示す。

Table 2.3 Specification of MX100

Maker	Yokogawa Electric Corporation
Product name	MX100
Basic measurement interval	10, 50, 100, 200, 500 ms
DC voltage (2V type)	
Rated measurement range	-2.0000 to 2.0000 V
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg.+ 5 digits)
Thermocouple (T type)	
Rated measurement range	-200.0 to 400.0°C
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg. + 0.5°C)

・温度湿度測定器

周囲温度および湿度の計測のため、温度湿度測定器として、VAISARA 製 HMP233 を用いた。表 2.4 に仕様を示す。

・分析天秤

液水を含む GDL の質量を計測するため、電子天秤として島津製作所製 AUX220D を 82g モードで用いた。表 2.5 に仕様を示す。

・イオン交換樹脂

GDL に含水させる液水は、オルガノ製カートリッジ純水器 G-5C を用いて純水としたものを用いた。なお、イオン交換樹脂の前後には、オルガノ製 PE-III 型フィルタが前後に設置してある。表 2.6 に仕様を示す。

Table 2.4 Specification of temperature and humidity transmitter

Maker	VAISARA
Product name	HMP233
Measurement range of temperature	-40 to 80°C
Measurement accuracy of temperature	±0.2°C
Measurement range of relative humidity	0~100%RH
Measurement accuracy of relative humidity	±2%RH (0~90%RH)
	±3%RH (90~100%RH)

Table 2.5 Specification of analytical balances

Maker	SHIMADZU CORPORATION
Product name	AUX220D
Capacity	220g / 82g
Minimum display	0.1mg / 0.01mg
Repeatability (Standard deviation, σ)	0.1mg / 0.05mg
Linearity	±0.2mg / ±0.1mg
Calibration weight	built-in

・真空容器

真空容器として、東京硝子器機製真空容器円筒型 1 型を用いた。表 2.7 に仕様を示す。

・真空ポンプ

真空容器内を真空引きするため、アルバック機工製ダイヤフラム型ドライ真空ポンプ DA-15D を用いた。表 2.8 に仕様を示す。

Table 2.6 Specification of water purification system

Maker	ORGANO CORPORATION
Product name	G-5C
Ion-exchange polymer	Amberlite MB-2
Treated water quality	< 1 μ S/cm
Treated water flow rate	30 to 100L/h
Maximum pressure of the raw water	0.34MPa
Water temperature	5 to 40°C
Filter (PF-III type filter)	
Pre-filter size	5 μ m
Post filter size	1 μ m

Table 2.7 Specification of vacuum vessel

Maker	TGK
Material	Acrylic
External dimensions	ϕ 150×H200mm
Vacuum valve	ϕ 8.0mm
Vacuum gauge	0.0MPa to -0.1MPa (gauge pressure) Minimum display : 0.005MPa
Weight	3.5kg

Table 2.8 Specification of vacuum pump

Maker	ULVAC KIKO, Inc.
Product name	DA-15D
Actual pumping speed	12L/min
Ultimate pressure	6.65×10^{-3} Pa
Motor	Single phase, 100V, 39W, 4P, Capacitor run
Full load current	0.79A
Weight	3.9kg
Inlet, Outlet port diameter	O.D. ϕ 9mm \times I.D. ϕ 5mm
Ambient temperature	7 to 40°C
External dimensions	135mm (W) \times 203 mm (L) \times 182 mm (H)

2.3 有効酸素拡散係数の決定方法

2.3.1 有効酸素拡散係数の決定方法の概要

GDL 試料内部の有効酸素拡散係数を測定する本手法では、酸素が拡散する過程で GDL 試料には、酸素吸収体側および反対の大気に曝されている側の両面近傍に酸素濃度分布が形成されると考えられる。Utaka ら(2009)は、GDL 試料を多数枚積層して多孔体の拡散抵抗を増加させることにより、試料両端部の濃度差を増大させ、両端部の濃度分布の影響を低減し、多孔質体試料の有効酸素拡散係数測定の精度を向上させていた。本研究においては、Utaka ら(2010)と同様に、GDL 内部と接触面とでは液水の分布が異なる可能性が考えられるなど、水分を含む GDL 試料の特性から多数枚積層することは適切ではなく、実際の現象をより正確に把握するためには GDL 試料単体での有効酸素拡散係数を測定する必要がある。したがって、試料として非常に薄い GDL 多孔質体単体を対象としていることから、物質伝達抵抗の低い試料内に生じる濃度差は小さいため、試料両面の濃度を測定することは難しく、十分な精度で拡散係数を導出するには特別な工夫を要する。本測定においては Utaka ら(2010)と同様に比較法、すなわち、酸素拡散コンダクタンスが既知の標準試料におけるガルバニ電池酸素吸収体の出力特性を予め求めておくことにより、GDL 多孔体の有効酸素拡散コンダクタンスを決定する方法を用いている。また、試料と酸素吸収体側の寸法が異なることから、試料表面における酸素濃度は 1 次元的にはならず、その分布を実験測定から直接的に求めることは難しい。ここでは数値解析を利用して酸素拡散係数を導出する。なお、数値計算には汎用熱流体解析ソフトウェア”ANSYS Fluent 13.0”を使用した。以下に、本研究の有効酸素拡散係数の決定方法について述べる。

2.3.2 支配方程式および境界条件

測定装置の軸対称性を考慮して数値計算には 2 次元円筒座標系を用い、試料両端面の 2 次元分布を形成する酸素濃度を求めた。領域内の空気は酸素と窒素の 2 成分混合気体とし、酸素の質量分率を 0.2324 に、窒素の質量分率を 0.7676 とした。連続の式、運動量式および酸素の成分保存式を、実際の測定系に対応させた図 2.9 に示される領域内で計算した。斜線部分は断物質および流れのすべりなし条件としている。破線部分には大気濃度および自由流出条件を与えている。計算領域は大別して酸素拡散方向に 4 つの寸法の異なる円柱型の領域から構成されている。大気と炭素電極膜との境界を $z=0$ として、 $z \leq 0$ の炭素電極膜（カソード）、電解液、鉛電極（アノード）を含む“酸素反応領域”、 $0 \leq z \leq 2.9$ の“酸素透過領域”、 $2.9 < z \leq 3.9$ の“試料設置領域”および $3.9 < z \leq 29.4$ の“大気領域”

となっている。試料設置領域中の試料部には、対象とする GDL が設置され、酸素拡散係数はバルクとは異なる。なお、上記の計算条件と拡散だけを考慮した計算を比較すると、実際には拡散による流れの影響は微少なため、両者に有意な差異は生じない。したがって、計算時間短縮のため、有効拡散係数の導出においては、多くの場合に2次元拡散計算を利用した。以下に、このときの基礎式および境界条件を示す。

酸素と窒素の2成分混合気体中における酸素の拡散は式(2-6)のフィックの拡散法則で表される。なお、式(2-11)で表される酸素反応領域における条件設定に関する詳細は後述する。

$$j_{O_2} = -\rho D_{O_2} \nabla \omega_{O_2} \quad (2-6)$$

ここで、 j_{O_2} は酸素の拡散流束、 ρ は密度、 D_{O_2} は酸素の拡散係数、 ω_{O_2} は酸素の質量分率である。また、境界条件を式(2-7)~(2-12)に示す。

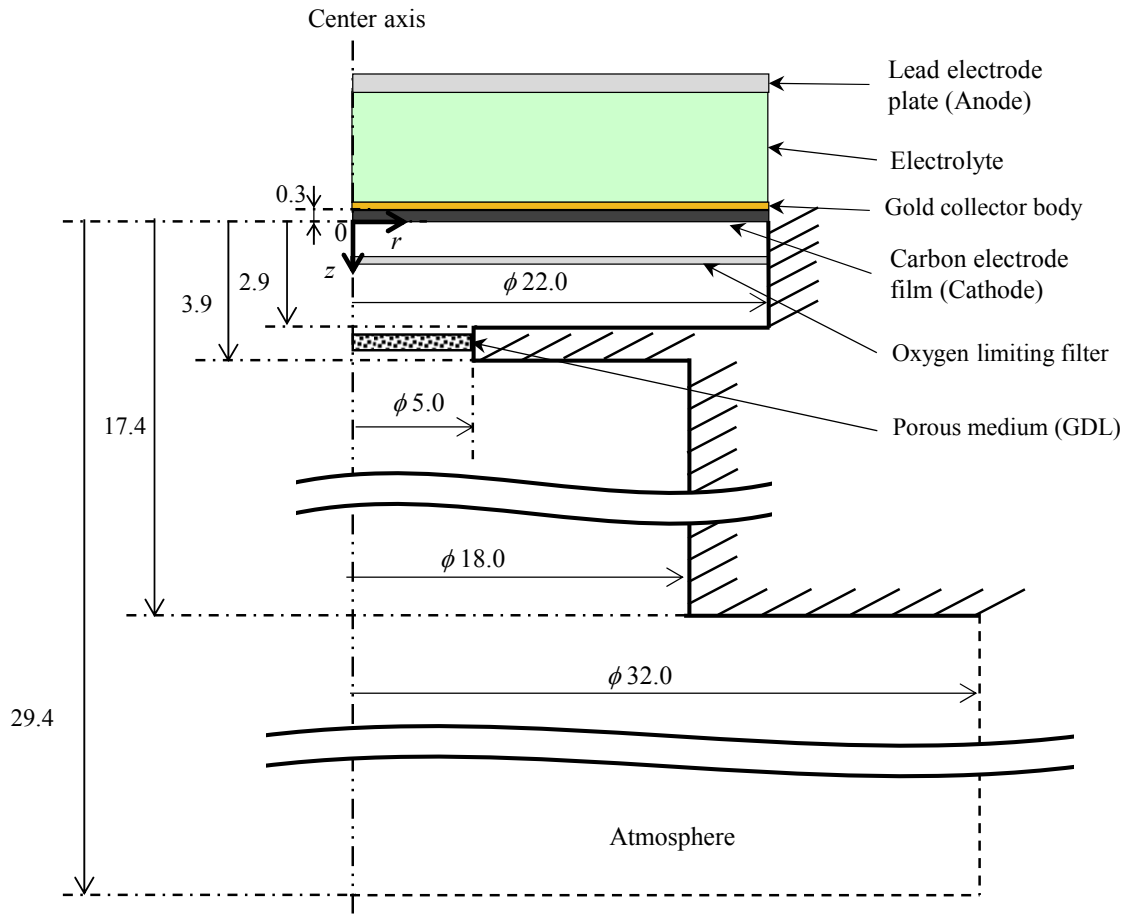


Fig. 2.9 Calculation model for oxygen absorber

$$r = 16, 17.4 \leq z \leq 29.4 : \omega_{O_2} = 0.2324 \quad (2-7)$$

$$r \leq 16, z = 29.4 : \omega_{O_2} = 0.2324 \quad (2-8)$$

$$(9 \leq r \leq 16, z = 17.4), (2.5 \leq r \leq 9, z = 3.9), (2.5 \leq r \leq 11, z = 2.9) : \partial \omega_{O_2} / \partial z = 0 \quad (2-9)$$

$$(r = 9, 3.9 \leq z \leq 17.4), (r = 11, 0 \leq z \leq 2.9), (r = 2.5, 2.9 \leq z \leq 3.9) : \partial \omega_{O_2} / \partial r = 0 \quad (2-10)$$

$$(r \leq 11, -0.3 < z \leq 0) : j_c = -\rho D_c \nabla \omega_{O_2} \quad (2-11)$$

$$r \leq 11, z = -0.3 : \omega_{O_2} = 0 \quad (2-12)$$

なお、酸素と窒素の2成分混合気体中における酸素の拡散係数 D_{O_2} [m²/s]は、伝熱工学資料(2009)から次式によって求めることができる。

$$\ln(PD_{O_2}) = \ln a + s \ln T - \frac{s'}{T} \quad (2-13)$$

P は圧力 [atm] , T は温度 [K] で , 上式の定数 a, s, s' はそれぞれ, $a = 1.13 \times 10^{-9}$ [atm · m² / s (K)^s] , $s = 1.724$, $s' = 0$ [K] であるから, 式(2-13)は, 式(2-14)となる。

$$\ln(PD_{O_2}) = \ln a + s \ln T = \ln(a \cdot T^s)$$

$$D_{O_2} = \frac{a \cdot T^s}{P} \quad (2-14)$$

よって, N₂-O₂ の t [°C], 1atm における拡散係数は, 式(2-15)となる。

$$D_{O_2} = 1.13 \times 10^{-9} \times (273.15 + t)^{1.724} \quad (2-15)$$

なお, $t=25$ °C における拡散係数は, $D_{O_2} = 20.8 \times 10^{-6}$ [m²/s]となる。

2.3.3 酸素反応領域における条件設定と含水試料の酸素拡散係数の導出

ガルバニ電池酸素吸収体においては、酸素の吸収量は物質拡散だけでなく、電池が発電する際の電気化学反応等が複雑に影響しあって決定される。数値解析にそれらの複雑な現象を厳密に考慮することは本研究の目的に対しては現実的でなく、酸素吸収面における実用的に十分な境界条件を設けることが妥当と考えられる。そこで酸素反応領域において、酸素吸収体における酸素拡散特性を良好に表すことの可能な見かけの拡散係数を近似的に適用した。すなわち、 $z \leq 0$ の酸素反応領域において $z = -0.3$ の酸素質量分率を 0 とおき、 $-0.3 \leq z \leq 0$ において物質伝達が行われていると考える。この場合、見かけの拡散係数は酸素拡散流束の関数として表される。後述するように、GDL の有効酸素拡散係数を決定する際に、比較法(Utaka et al., 2010)を利用するため、この境界条件を設定するためには酸素拡散抵抗が既知である試料（標準試料）を用いて、測定系と同一の条件の下で実験測定結果と数値計算の結果を比較する必要がある。そこで標準試料として、GDL と同径の円筒細管系における空気を用いて計測を行った。試料の拡散抵抗を変化させるために内径 5mm の円筒管を長さ L が 1.5, 7.5, 13, 17, 30, 50, 75, 100mm の 9 種類用意し、酸素拡散流束の計測を行った。なお、酸素拡散流束 J_{exp} と見かけの拡散係数 D_C の関係は、装置の組み付けにより微妙

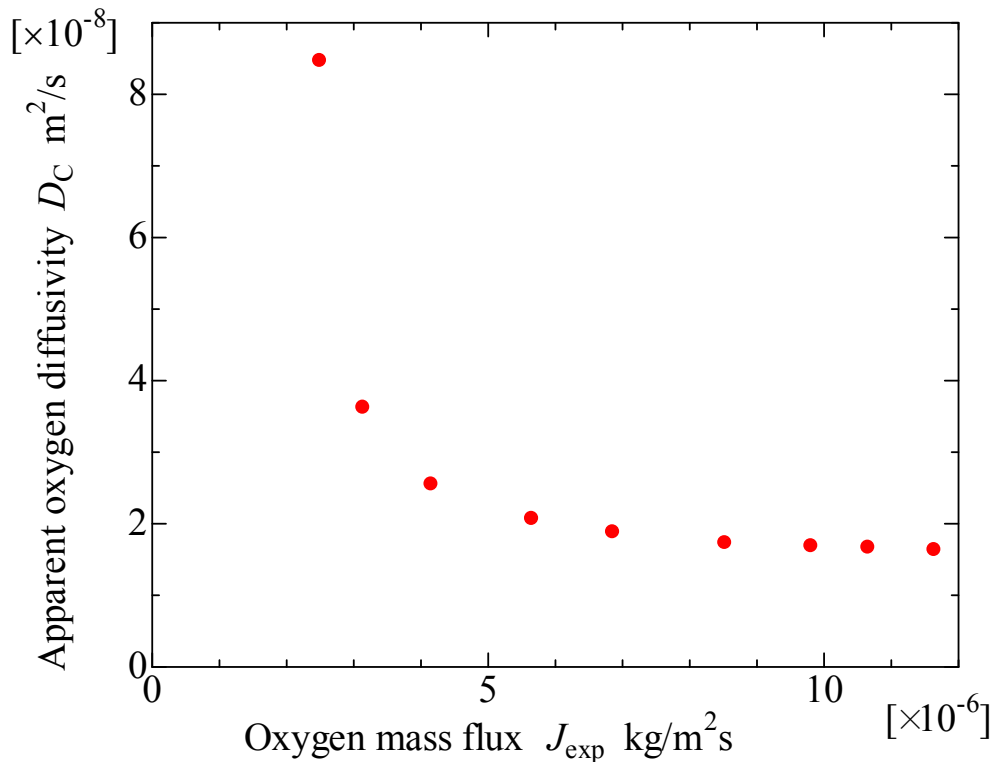


Fig. 2.10 Relationship between mass flux and apparent oxygen diffusivity

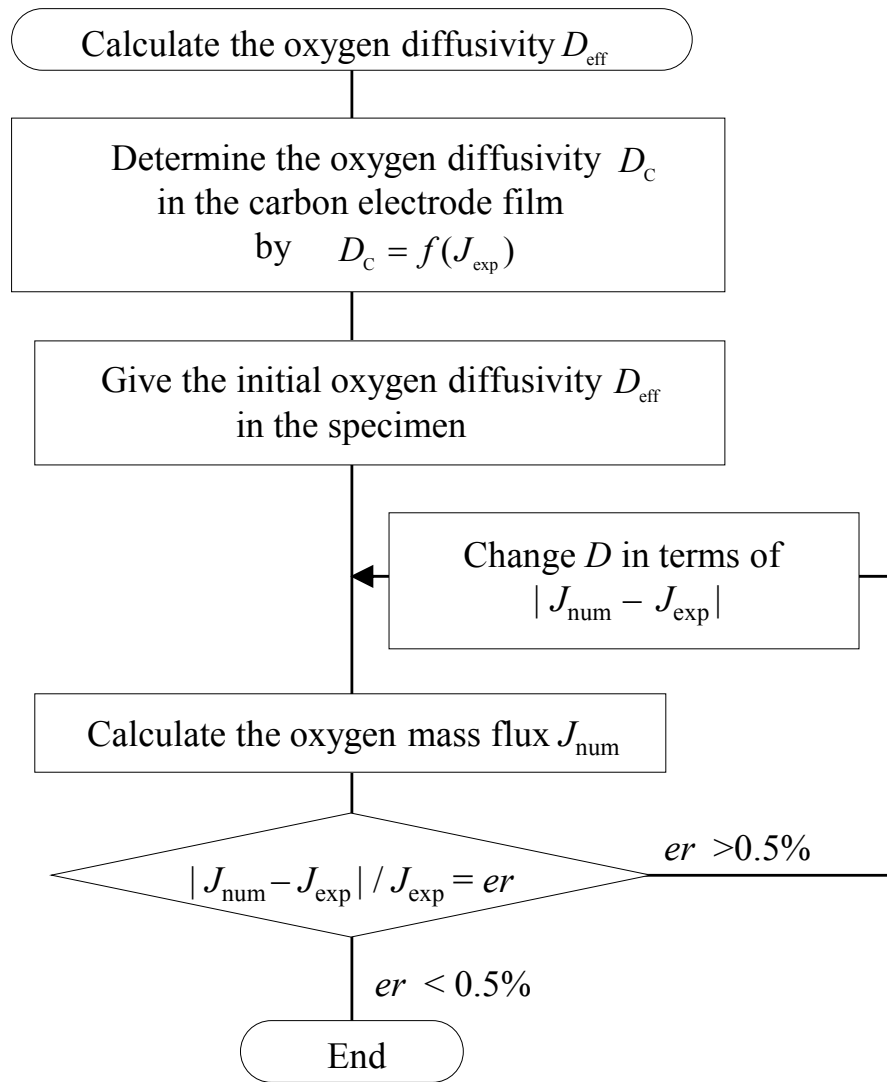


Fig. 2.11 Flow diagram of numerical calculation

な変化が現れる可能性があるので、測定毎に円筒管を用いた測定を行い、それらの関係を定めるようにした。図 2.10 に酸素拡散流束 J_{exp} と見かけの拡散係数 D_c の関係の一例を示す。

GDL の有効拡散係数を導出する手順を図 2.11 に示す。まず、標準試料を用いて、酸素流束 J_{exp} と炭素電極膜の見かけの拡散係数 D_c との関係を決定し、酸素反応領域の条件として与える。次に、含水した GDL の有効拡散係数 D_{eff} の初期値を与え計算を行う。酸素吸収面上では 2 次元の酸素濃度分布が形成され、それに応じた局所酸素拡散流束の積分値から求めた酸素拡散流束を J_{num} とする。この J_{num} が実際の計測結果である J_{exp} と合致するように、含水した GDL の有効拡散係数 D_{eff} を変化させ、 J_{num} と J_{exp} との差異が $\pm 0.5\%$ 以下になるように、繰り返し計算により有効拡散係数 D_{eff} を決める。

2.3.4 ガルバニ電池酸素吸収体測定装置による有効酸素拡散係数測定の手順

比較法を用いる含水 GDL の有効酸素拡散係数測定においては、標準試料と GDL 試料を順次測定するため、その間のガルバニ電池酸素吸収体の出力特性が変化しにくいことが前提となっている。そのため、出力特性変化の少ない装置構造を実現するとともに、測定毎に、図 2.12 のようにガルバニ電池の出力特性を測定前後および間に、その変化が小さいことを確認する必要がある。

以下に有効酸素拡散係数測定実験の手順を示す。ここで、GDL 試料は真空含浸法(Utaka et al., 2010)にて含水させたものを用い、そのときの過程(2)~(5)における含水率を図 2.12(a)に、出力電圧の変化例を図 2.12(b)に示す。図 2.12(b)中の○印は GDL を取り付けていない状態における出力の安定値を、□印は GDL、◇印は円筒管を取り付けた場合のガルバニ電池の出力を示している。なお、図 2.13 に酸素拡散係数測定時における装置の状態を示した。

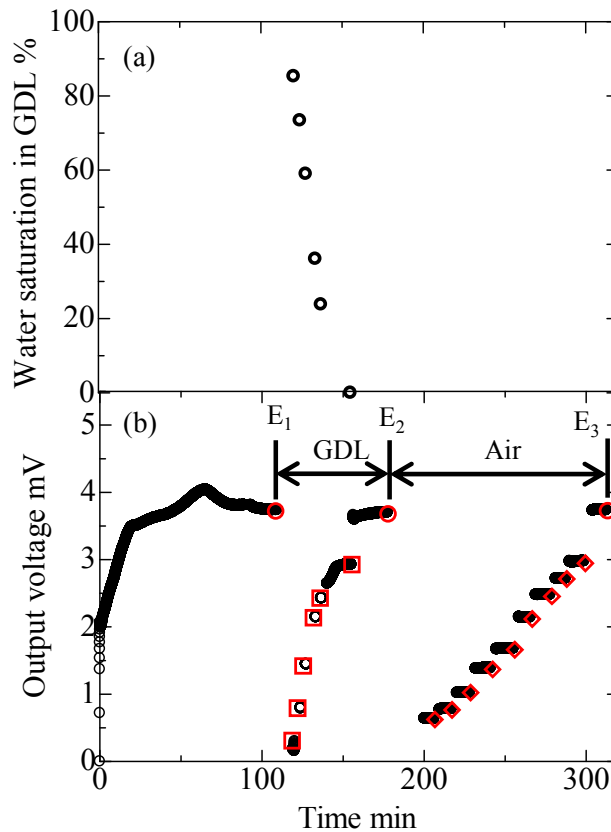


Fig. 2.12 Variation of water saturation level in GDL and output voltage (a) water saturation, (b) output voltage
 (○ : output voltage without sample, □ : oxygen diffusivity measurement in GDL, ◇ : oxygen diffusivity measurement using circular pipe)

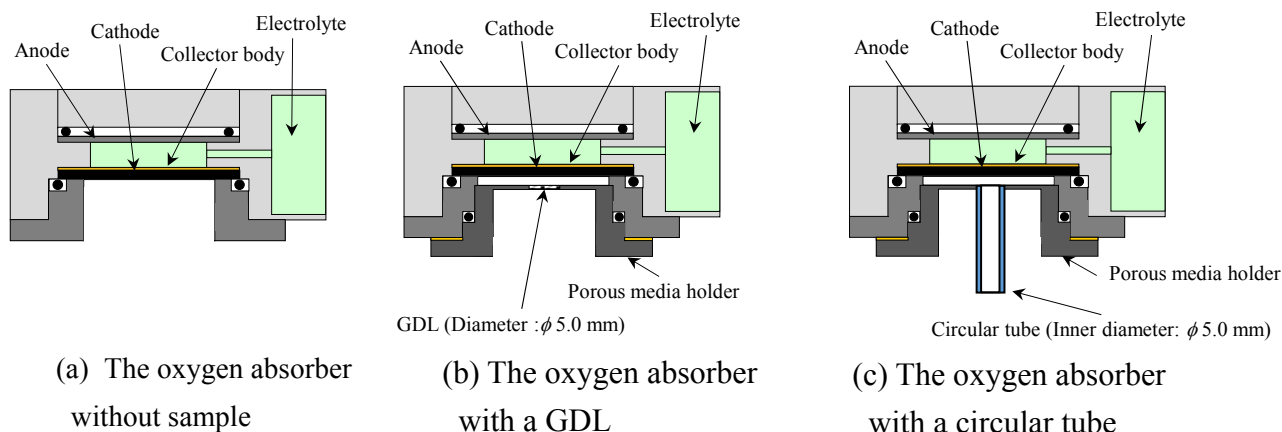


Fig. 2.13 Conditions of galvanic cell oxygen absorber

- (1) 酸素吸収体の出力特性を得るため、図 2.13(a)のように GDL と GDL ホルダを外した状態で出力が安定するまで発電させて定常値を得る。(測定点：図 2.12 の E_1)
- (2) 含水した試料の計測を行う。GDL ホルダに GDL を組み込み、図 2.13(b)のように酸素吸収体に GDL ホルダを取り付け、発電を開始する。
- (3) 一定時間経過後に発電を一時終了し、ホルダを外し、液水の平均含水率を得るための重量計測を行う。
- (4) 酸素吸収体に GDL ホルダを取り付け、発電を再開する。
- (5) (3)・(4)を繰り返す、平均含水率と酸素拡散流束の関係を得る。(測定点：図 2.12 の GDL の □印)
- (6) (1)を行う。(測定点：図 2.12 の E_2)
- (7) 円筒管を取り付け、標準試料を用いた酸素拡散流束の測定を図 2.13(c)の状態で行う。(測定点：図 2.12 の Air の ◇印)
- (8) (1)を行う。(測定点：図 2.12 中の E_3)

なお、GDL を外した状態の (1), (6), (8) の計測を測定の前後および標準試料と GDL の測定の間に行うことにより、測定装置の酸素吸収特性を測定し、記録する。

GDL の平均含水率 S [%]は、液水を含む GDL を取り付けた GDL ホルダの重量から、乾燥状態における GDL を取り付けた GDL ホルダの重量を差し引き、GDL に含まれる液水量を算定し、これに GDL ホルダを酸素吸収体から取り外し重量測定を行うまでの間に蒸発する液水量を加えることで決定した。なお、GDL の乾燥時間を 40min とすると、GDL が液水で飽和した状態である含水率

100%のときの理論含水量は 5.66mg であるから、蒸発速度は 0.142mg/min となる。また、GDL ホルダを酸素吸収体から取り外し重量を計測するまでの測定時間を 30sec とすると、重量を計測するまでの間に蒸発する液水量は 0.071mg となる。

以上の手順からも分かるように、測定中における酸素吸収体の出力の安定性は拡散係数の測定精度に影響する。酸素吸収体の特徴として、吸収した酸素量に応じて出力が変化するが、電気化学反応や装置構造にも影響を受けて出力に変動が生じる。酸素吸収体の装置構造において、図 2.4 に示したように、カソード側は、金めっきを施した集電体、炭素電極膜、酸素制限フィルタが積層された状態で、電解液は炭素電極膜に接する構造となっている。酸素吸収体の出力の安定化のために、この積層構造内の酸素の透過・反応過程において、その透過・反応特性が時間的に変化しにくいような構造を検討する。

2.3.5 ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性向上のための検討事項と方法

GDL 単体の酸素拡散係数を測定する本手法において、GDL 試料が液水を含まない乾燥状態では、拡散抵抗は小さくなり拡散係数の誤差は増大する。Utaka ら(2010)は、液水を含む GDL 単体の有効酸素拡散係数の測定精度の検討を実施して、測定誤差の最大値を示すことで、この測定方法の有効性を示した。しかしながら、この方法においては、ガルバニ電池酸素吸収体の出力変化が特に少ない場合の結果のみを採用することで、測定精度を保証していた。ここでガルバニ電池測定装置の物質伝達特性を知るため、図 2.14 に酸素吸収体を用いる測定における主要な物質伝達抵抗の模式図を示した。酸素吸収体装置と GDL の物質伝達抵抗を比較した場合、GDL 単体の抵抗は小さく、測定が難しいことが分かる。すなわち、 R'_{Glv} は、図 2.14 の長鎖線で囲まれた部分の抵抗で、酸素反応領域における物質伝達抵抗であり、酸素吸収体の抵抗である。 R'_{Gas} は、図 2.14 の破線で囲まれた空間の試料から炭素電極膜間の物質伝達抵抗で、多孔質体ホルダの多孔質体を除く円筒管部分の物質伝達抵抗である。 R'_{GDL} は、試料そのものの物質伝達抵抗である。装置の抵抗である R'_{Glv} と R'_{Gas} の和と、乾燥状態における GDL の抵抗 R'_{GDL} の比である $(R'_{Glv} + R'_{Gas}) / R'_{GDL}$ は、約 30 であり、GDL に対して装置の抵抗が大きいことが分かる。したがって、拡散係数の測定精度を高めるためには、酸素吸収体の出力変化割合が特に少ない場合の結果のみを採用する必要がある。しかし、出力の安定性が十分でなかったため、変化の小さい結果だけを選定しても安定度の高い測定結果は少なく、測定精度も充分高いものにはならなかった。なお、Utaka ら(2010)においては、電池出力の安定性の高いものとして、測定結果は約 10%の割合で採用していた。また、測定精度の誤差要因の検

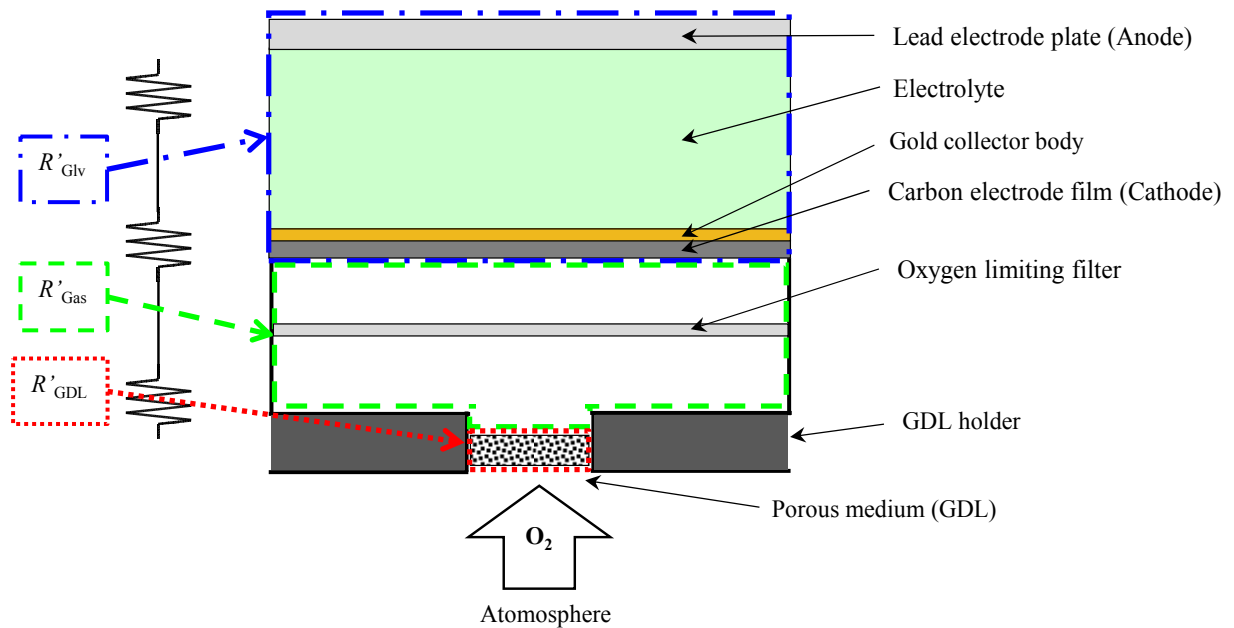


Fig. 2.14 Schematic diagram of mass transfer resistance

討(Utaka et al., 2010)においては、酸素吸収体そのものの出力特性の改良は充分ではなかった。したがって、本研究においては、ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性に影響を及ぼす装置構造に着目し、出力特性を安定させることで酸素拡散係数測定の高精度化を検討する。具体的には次の項目について検討する。

a. 炭素電極膜における電解液との接触状態の影響：

電解液の接する炭素電極膜は、非常に薄いカーボン膜であり、酸素を透過しやすい構造であるとともに、撥水性を付与することにより電解液との接触状態を一定に保つ構造となっている。また、酸素吸収体装置は、圧力調整用膜により圧力変化を緩衝する構造である。しかし、比較的長時間の測定時間を経るうちに電解液と炭素電極膜との接触状態に変化が生じ、反応面積が変化する可能性が考えられる。したがって、炭素電極膜と電解液の接触状態変化に関連して、炭素電極膜が電解液から受ける静圧の増大によって接触状態の変化を受けやすくなると考えられるため、電解液の液面高さや炭素電極膜面の高さの差（以下、液位差と呼ぶ）の影響について検証する。

b. 酸素反応面における酸素濃度分布への炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響：

カソード側を構成する膜間の酸素透過特性が不安定にならないような構造を検討する。すなわち、酸素制限フィルタと炭素電極膜が、従来構造

(Utaka et al., 2010)においては膜面どうしが近接した状態にあり、そのため酸素制限フィルタから炭素電極膜への酸素透過が局所的に限定された縮流状態にあった。そのため、わずかな隙間変化によって実質的な反応にかかわる面積に不均一な変化が生じやすい構造となっている可能性が考えられる。ここでは、酸素制限フィルタと炭素電極膜の両膜間の距離が酸素透過に及ぼす影響を数値解析と実験により検証する。数値解析では、酸素制限フィルタと炭素電極との距離を変化させ、その距離ごとの炭素電極膜表面における酸素濃度分布を求めることで膜間距離の影響を検証する。また実験では、膜間距離をできるだけ近接させた 0.1mm の場合と 1.0mm 離れた状態で、炭素電極膜に対する影響を検証する。

数値計算には、円盤状のフィルムにいくつかの細孔を設けた酸素制限フィルタの実際の形状を考慮するため、3次元座標系を用いて拡散方程式を数値的に解き、酸素反応面における酸素濃度を求めた。基礎式、境界条件は、2.2節と類似である。酸素制限フィルタは、図 2.15 のようにフィルタの中心を $x=0$, $y=0$ の位置とし、直径 0.1mm の細孔が 19 個開いており、酸素はこの細孔を透過する。なお、 x 軸および y 軸には対称条件を与え、 $0 \leq x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$ の領域で計算を行った。また、炭素電極膜表面と酸素制限フィルタとの膜間距離を 0.05mm から 1.0mm の間 ($0.05 \leq z \leq 1.0$ の範囲) で変化させた。また、2.2節の方法で導出した GDL 試料の有効酸素拡散係数 D_{eff} と酸素反応領域の見かけの拡散係数 D_c を基に、酸素制限フィルタを配置した状態における酸素反応領域の見かけの拡散係数 D_{cf} を与え、炭素電極膜表面における酸素濃度分布を求めた。

炭素電極膜表面における酸素質量分率を決定するための手順を以下に示す。ここでは従来の代表的なガルバニ電池酸素吸収体の特性として見かけの拡散係数 D_c と炭素電極膜表面における酸素質量分率の関係を境界条件として与え、炭素電極膜表面の平均濃度に対する局所的な濃度分布特性と膜間隙の関係を決定する。まず、酸素制限フィルタを配置した状態における酸素反応領域の見かけの拡散係数 D_{cf} を、前述した導出方法(Utaka et al., 2010)を用いて決定した見かけの拡散抵抗 R'_c と酸素制限フィルタの拡散抵抗 R'_{fil} を用いて決定する。すなわち、酸素反応領域の見かけの拡散係数 D_{cf} は、炭素電極膜の厚さ $\delta_c[\text{m}]$ 、酸素制限フィルタの厚さ $\delta_{\text{fil}}[\text{m}]$ 、炭素電極膜の面積 $A_c[\text{m}^2]$ 、酸素制限フィルタの面積 $A_{\text{fil}}[\text{m}^2]$ を用いて、式(2-16), (2-17) から得られる。

$$R'_{\text{cf}} = R'_c - R'_{\text{fil}} \quad (2-16)$$

$$R'_{cf} = \frac{\delta_c}{D_{cf}}, \quad R'_c = \frac{\delta_c}{D_c}, \quad R'_{fil} = \frac{\delta_{fil}}{D_{O_2}} \times \frac{A_c}{A_{fil}} \quad (2-17)$$

次に、前述した導出方法(Utaka et al., 2010)を用いて決定した乾燥状態における試料の有効酸素拡散係数 D_{eff} を与え計算を行う。この計算により、酸素反応面上では酸素濃度分布が形成され、酸素反応面における質量分率の分布を求めた。

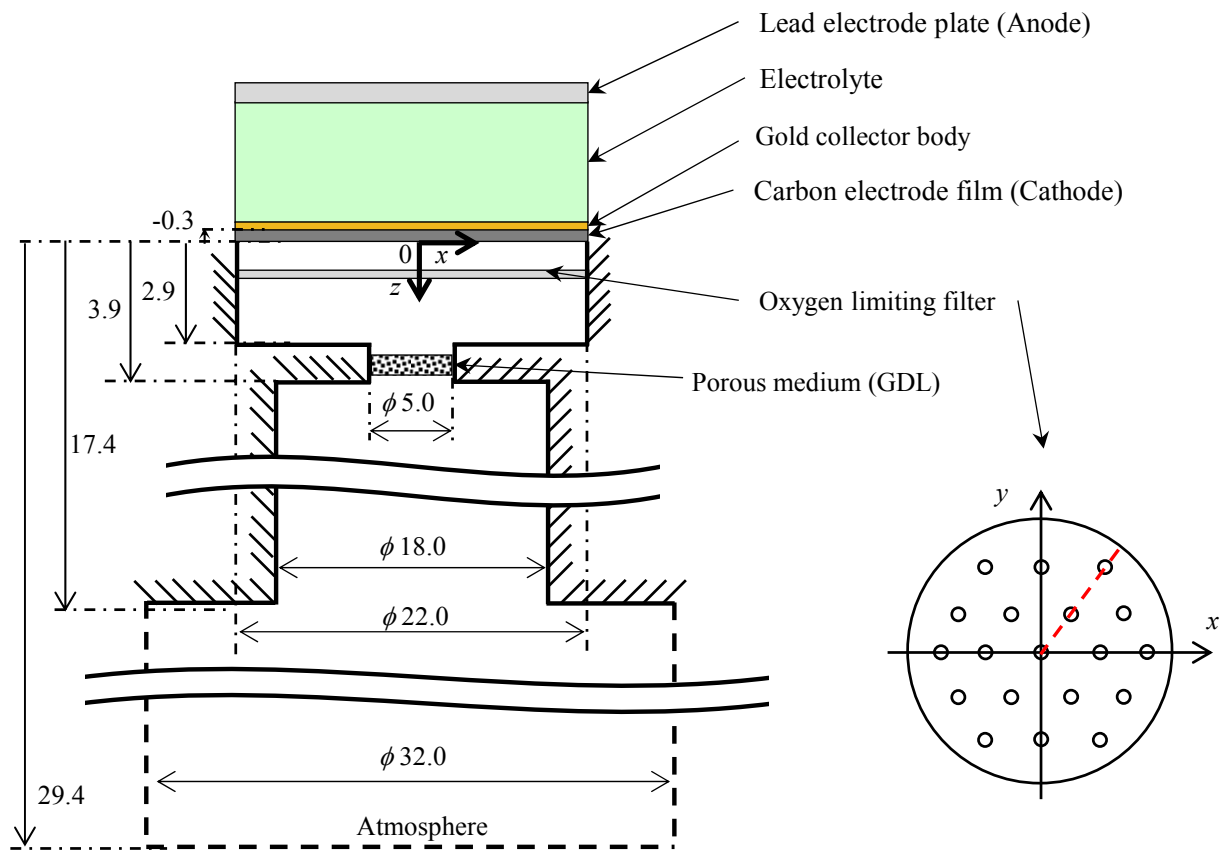


Fig. 2.15 Calculation model of oxygen absorber

2.4 ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性向上のための検討

結果および考察

2.4.1 炭素電極膜における電解液との接触状態の影響

ガルバニ電池酸素吸収体の酸素反応面である炭素電極膜が電解液から受ける静圧の影響を検討するため、電解液の液位差を測定中に 12mm から 40mm まで変更し、そのときの出力の変化を測定した。結果例を図 2.16 に示す。条件を一定とした連続測定であるため液位差以外の実験条件は変化させていない。約 10000s までが液位差を 40mm にした場合の出力変化であり、約 10000s 以降が液位差を 20mm にした場合を示している。

液位差が 40mm の場合、約 5000s の出力がピークに達してから、約 5000s の間で 0.11mV 減少し、ピークからの出力変動は 5.8%であった。液位差を 20mm および 12mm の場合には、ほぼ定常的な変化の少ない結果となった。20mm では、約 11000s 付近から約 10000s の間の出力変動は 0.03mV であり、その変動の割合は 1.8%、12mm では、約 8500s 間で 0.5%であった。なお、これらの測定について、詳細は次節で述べるが、膜間距離の影響の小さい条件にて実施しており、主要な誤差要因を液位差だけとしている。以上から、炭素電極膜が電解液から受ける圧力は、反応面積の変化を招き、ガルバニ電池酸素吸収体の出力変動に影響を及ぼすことが確認される。また、液位差が約 12mm 以下の場合には液位差が出力の変動に及ぼす影響は小さいと考えられ、測定には液位差を 12mm とした。

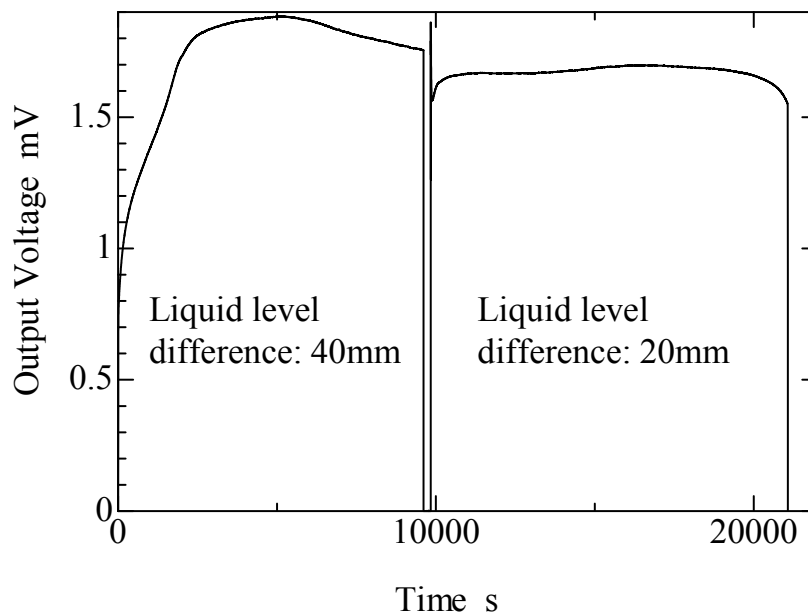


Fig. 2.16 Effect of static pressure on output voltage

2.4.2 炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響

炭素電極膜表面と酸素制限フィルタとの膜間距離が 1.0mm における酸素濃度分布の数値解析結果を図 2.17 に示す。図 2.17(a)は計算領域全域における酸素濃度の分布を示しており、図 2.17(b)は GDL および酸素制限フィルタ付近の酸素濃度分布を拡大して示している。図 2.17(b)において、点線で囲まれた領域の GDL 近傍で、2 次元的な濃度分布が生じていることが確認される。さらに、酸素制限フィルタの細孔付近において顕著な酸素濃度分布が形成されることが分かる。以下では、酸素制限フィルタの細孔によって生じた酸素濃度分布による酸素反応面における酸素濃度分布への影響を検討する。

炭素電極膜と酸素制限フィルタとの距離を 0.05mm から 1.0mm まで変化させた場合の酸素反応面における酸素濃度分布の一例を図 2.18 に示す。図 2.18 は図 2.15 で示した酸素制限フィルタにおいて赤破線で示された位置における酸素濃度分布を示している。酸素濃度分布の結果から、炭素電極膜と酸素制限フィルタとの距離が小さいときには、細孔付近の酸素濃度が局所的に高く、炭素電極膜における透過面積が不均一となっていることが分かる。炭素電極膜と酸素制限フィルタとの距離の増加に従って、酸素反応面における酸素濃度分布は、炭素電極膜の中央部に向かって緩やかな勾配があるものの、ほぼ均一な分布に近づくことが分かる。炭素電極膜を透過した酸素量と炭素電極膜と酸素制限フィルタとの膜間距離の関係を図 2.19 に示す。酸素透過量は、測定出力電圧に比例し、その変化が安定性を示している。すなわち、膜間距離が小さい場合には、細孔付近だけが反応にかかわるため拡散抵抗が大きくなり、酸素透過速度は低下する。また、膜間距離が増加するに従って酸素透過量は増加し、膜間距離が 0.5mm 以上

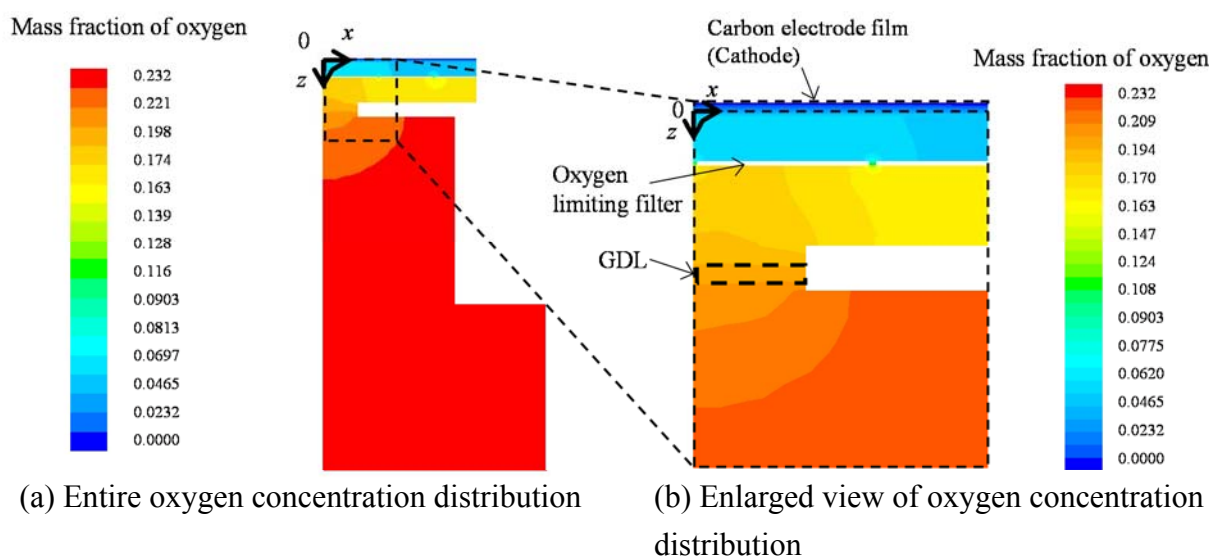


Fig. 2.17 Distribution of oxygen concentration determined by numerical calculations

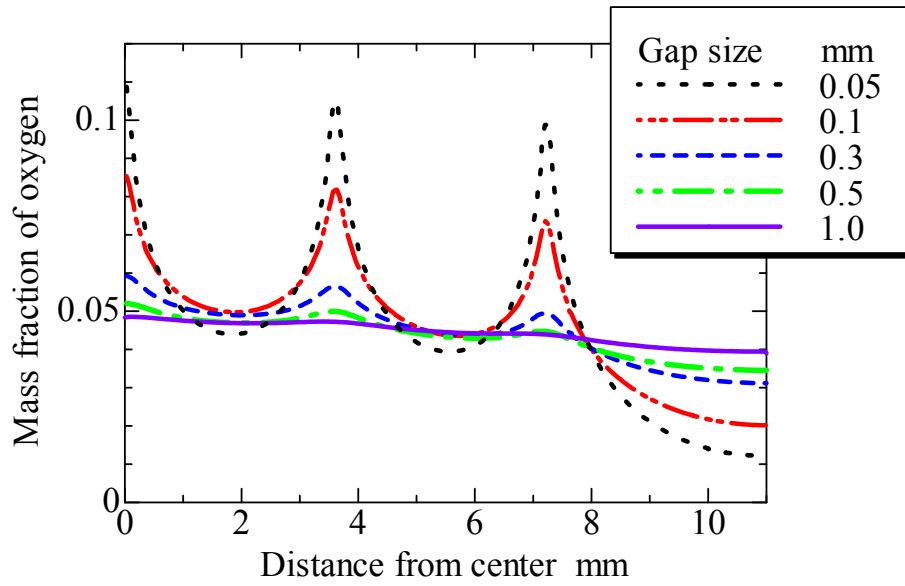


Fig. 2.18 Mass fraction of oxygen at carbon electrode film surface

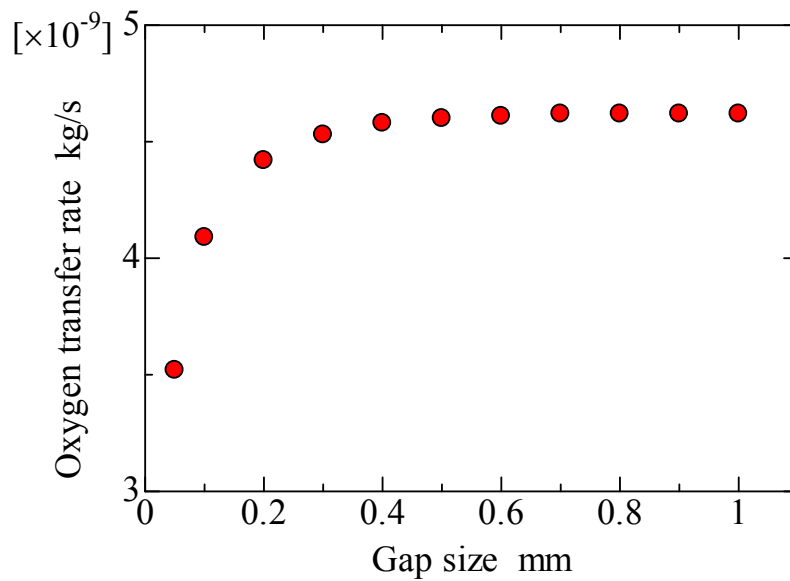


Fig. 2.19 Relationship between oxygen transfer rate and gap width between carbon cathode film and oxygen limiting filter

で酸素透過量は一定となる。以上の膜構造の検討から、膜間距離が小さいほど距離変化に対する影響が大きく、膜間距離の小さい領域の利用は、測定時には種々の要因により膜間距離に変化が生じる可能性が考えられるため望ましいものではないことが分かる。したがって、本研究においては、距離変化の影響の小さい



(a) Gap width of 0.1mm between films (b) Gap width of 1.0mm between films

Fig. 2.20 Aspect of carbon electrode film after the experiment

1.0mm を採用した。

炭素電極と酸素制限フィルタを近接させた状態のときと、間隙距離を拡大した場合における実験後の炭素電極膜の様子をそれぞれ図 2.20(a),(b)に示す。すなわち、図 2.20(a)は、炭素電極膜と酸素制限フィルタ間の距離が 0.1mm で、実験後の炭素電極膜の状態を表しており、図 2.20(b)は、炭素電極膜と酸素制限フィルタ間の間隙を 1mm とした場合の様子である。図 2.20(a)に示した、膜どうしが近接している場合には、白い円形の跡が酸素制限フィルタの細孔の位置に対応しており、局所的に反応が起こっていたことが分かる。また、膜間距離を十分に取り、その距離を 1mm とした場合、図 2.20(b)のように局所的に反応した跡はない。局所的な反応の場合には、膜間の状態により反応面積の変化が生じやすいが、膜間距離を広げることにより、酸素濃度分布が均一になり、局所的に反応することはなくなったことが分かる。なお、従来までの測定(Utaka et al., 2010)では、膜間距離を小さく、密着させていたことが出力の不安定要因となっていたものと考えられ、本研究では膜間距離 1mm を採用する。

2.4.3 酸素拡散係数測定結果と測定精度の検証

電解液の液位差および炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離を適正に考慮した状態の下で、酸素拡散係数測定を行った結果を、従来の測定値(Utaka et al., 2010)と比較して図 2.21 に示す。図 2.21 は、多孔体試料に水を飽和させた状態から、徐々に乾燥させてゆくときの、平均含水率 S [%] に対する有効酸素拡散係数の変化を示している。ここで S は試料内空孔の液水占有率を表し、空孔全てに水が入っている状態を 100% とする。 S が 100% から減少するにしたがって、酸素の有効拡散係数は徐々に増加してゆく。特に、10% 程度までの増加率は低く、数%

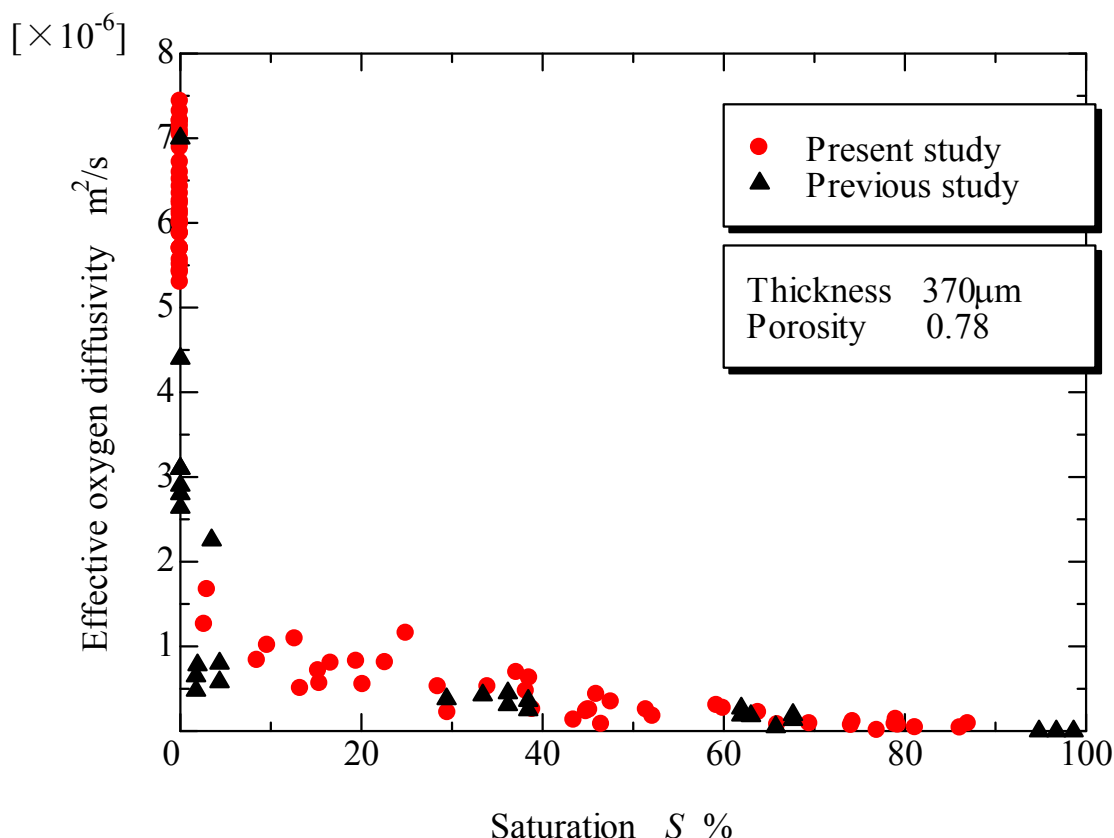


Fig. 2.21 Variation of effective oxygen diffusivity with average saturation

の後に急激に増大することが分かる。これは GDL の構造として、カーボン繊維が主に面方向に配置されており、液水は繊維方向（面方向）に広がりやすく、含水率が比較的大きい場合には、酸素拡散方向につながる空隙が形成されにくく、さらに乾燥が進み、含水率が 10~20% 付近になると、薄く面方向に広がった液水が比較的一様に切れ始め、急激に拡散係数が増加すると推測される。また、本研究での乾燥状態 $S=0$ における有効拡散係数の測定値は、 $5.3 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ から $7.4 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ の範囲に分布しているのに対し、乾燥状態における従来の測定値 (Utaka et al., 2010) では $2.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ から $7.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ と広く分布している。これらを比較すると、本計測では、ばらつきが小さく、測定精度の向上が確認される。

本研究の GDL 多孔体単層の試料の有効拡散係数測定における測定精度の検討を行う。Utaka ら(2010)は誤差要因として、拡散流束測定、気流の乱れ、酸素吸収体特性の経時変化に対する補正、周囲密度・温度の変化、試料の厚さ、試料の拡散係数の異方性について検討し、それらの最大誤差を見積もった。これらの誤差要因のうちで、本研究においても共通する要因は、周囲密度・温度の影響と試料の厚さの影響であり、今回新たに吸収体特性の経時変化について検討を加え

る必要がある。

Utaka ら(2010)の検討から周囲密度・温度の変化による誤差 $|\delta D_1 / D_1|$ と、試料の厚さの影響による誤差 $|\delta D_2 / D_2|$ は、それぞれ式(2-18), (2-19)のようになる。

$$\left| \frac{\delta D_1}{D_1} \right| = 0.027 \quad (2-18)$$

$$\left| \frac{\delta D_2}{D_2} \right| = 0.027 \quad (2-19)$$

それらの要因とともに、また、2.4.1 及び 2.4.2 で検討した、電解液の炭素電極膜へ作用する液位差および酸素制限フィルタと炭素電極膜の間隙に関する測定中のガルバニ電池酸素吸収体特性の変化(出力変動値)による誤差を加えて、総合的な測定精度の検討を行う。具体的には、試料を設置する試料ホルダを取り付けていない大気開放状態での出力である図 2.11 中に示した E_1 , E_2 , E_3 に相当する出力変化に着目する。主に上述の液位差および膜間距離を適切に考慮することにより、ガルバニ電池酸素吸収体出力特性の安定性は大幅に向上した。前述のように、Utaka ら(2010)の計測では 10%程度の測定採用割合であったが、今回は全ての測定データを採用することが可能となった。

本研究において出力変動が最大であった測定における出力変動値を表 2.10 に示す。この結果から出力差の最大となる E_1 , E_2 間の出力変動は式(2-20)で表される。

$$\left| \frac{E_1 - E_2}{E} \right| \leq 0.0099 \quad (2-20)$$

この出力誤差を与えると、酸素吸収体特性の経時変化による有効拡散係数の最大誤差は式(2-21)となる。

$$\left| \frac{\delta D_3}{D_3} \right| \leq 0.213 \quad (2-21)$$

有効酸素拡散係数の測定精度においては、酸素吸収体特性の経時変化の影響が大きく、最も測定誤差の大きい乾燥状態における有効酸素拡散係数の誤差を総合すると、式(2-22)で表される。

Table 2.10 Variation of output voltage

	E_1	E_2	E_3
Output voltage mV	3.739	3.702	3.736
Change in output %	-	$\frac{E_1 - E_2}{E_1} \times 100 = -0.99$	$\frac{E_1 - E_3}{E_1} \times 100 = -0.01$

$$error = \sqrt{\left| \frac{\delta D_1}{D_1} \right|^2 + \left| \frac{\delta D_2}{D_2} \right|^2 + \left| \frac{\delta D_3}{D_3} \right|^2} = 0.22 \quad (2-22)$$

図 2.20 に、液水含有率を変化させて計測した全 17 回分のデータを示した。乾燥状態 $S = 0\%$ における実際の測定値の $\pm 18\%$ の範囲内に存在しており、式(2-22)の最大誤差の範囲に収まっていることが確認される。これらのことから、本測定手法は十分な精度で計測を行えていることが分かる。

液水を含む試料は、乾燥状態に比べて拡散抵抗が大きいことから、含水状態における有効拡散係数の測定精度は高い。例えば、平均含水率 S が約 25% のとき、測定誤差は 5.9% と計算される。しかし、図 2.20 で含水状態の測定においては、比較的大きなばらつきがみられる。これは、GDL の微細構造は均一では無いため、試料毎の酸素拡散経路の形成が全ての場合で一致しないと考えられる。したがって、液水分布の不均一性など試料本体の不規則性に加えて、カーボンペーパー GDL においては、酸素の透過方向に直交して炭素繊維が並んでいることにより、少量の湿分でも酸素の透過を妨害しやすい液水分布形態になりやすいため、試料による差異も顕著に現れるものと考えられる。

なお、乾燥状態における有効酸素拡散係数は、Utaka ら(2009)が GDL 試料を多数枚積層することで拡散抵抗を増加させ、測定精度を向上させた計測結果である $6.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ や、Zamel ら(2010)が実験的に計測した $5.3 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ と比較しても、概ねよい一致を示している。

次に、含水率 S の測定精度の検討を行う。含水率の誤差要因は、GDL の重量計測に用いる電子天秤の測定精度による誤差、重量計測を行う際の操作時間の違いによる誤差、GDL 中に含まれる液水の蒸発速度の違いによる誤差が挙げられる。

GDL の重量計測に用いる電子天秤の測定精度による誤差は、本研究の測定手順上、2 種類挙げられる。本研究では、含水状態の GDL の重量から乾燥状態の

GDL の重量を差し引き、GDL に含まれる液水量を決定している。このため、乾燥状態における GDL の重さを基準に含水率を決定していることから、液水を含む GDL の重量計測時における電子天秤の測定精度と、乾燥状態における GDL の重量計測時における電子天秤の測定精度が、それぞれ電子天秤の測定精度による誤差となる。したがって、本研究で用いた電子天秤の測定精度は、 $\pm 0.05\text{mg}$ であるから、含水率 100% の GDL に含まれる理論液水量 $m_{\text{sat}}=5.66\text{mg}$ を用いると、液水を含む GDL の重量計測時における電子天秤の測定精度による誤差 $|\delta S_1| = |\delta m_1 / m_{\text{sat}}| \times 100$ と、乾燥状態における GDL の重量計測時における電子天秤の測定精度による誤差 $|\delta S_2| = |\delta m_2 / m_{\text{sat}}| \times 100$ は、それぞれ式(2-23), (2-24)のようになる。

ただし、乾燥状態である $S=0\%$ のときの誤差は、乾燥状態における GDL の重量計測に用いる電子天秤の測定精度による誤差である。電子天秤の測定精度は $\pm 0.05\text{mg}$ で、これを含水率に変換すると、乾燥状態である $S=0\%$ のときの誤差は $\pm 0.88\%$ となる。

$$|\delta S_1| = \left| \frac{\delta m_1}{m_{\text{sat}}} \right| \times 100 = 0.88\% \quad (2-23)$$

$$|\delta S_2| = \left| \frac{\delta m_2}{m_{\text{sat}}} \right| \times 100 = 0.88\% \quad (2-24)$$

重量計測を行う際の操作時間の違いによる誤差は、重量計測を行うまでの基準の操作時間 30sec からの差異による含水率の誤差である。本研究の測定手順において液水を含む GDL の重量計測は、酸素拡散特性を計測した後、GDL ホルダを酸素吸収体から取り外し、重量計測を行うことで決定している。このため、GDL ホルダを酸素吸収体から取り外し、重量計測を行うまでの基準の操作時間 30sec からのずれによって蒸発量に差異が生じ、平均含水率の誤差となる。すなわち、重量計測の操作時間の差異が $\pm 10\text{sec}$ とすると、GDL 中の液水の蒸発速度（乾燥時間を 40 分とする）は $0.142\text{mg}/\text{min}$ であるため、蒸発量は $\pm 0.0237\text{mg}$ となる。したがって、重量計測を行う際の操作時間の違いによる誤差 $|\delta S_3| = |\delta m_3 / m_{\text{sat}}| \times 100$ は、式(2-25)のようになる。

$$|\delta S_3| = \left| \frac{\delta m_3}{m_{\text{sat}}} \right| \times 100 = 0.419\% \quad (2-25)$$

GDL 中に含まれる液水の蒸発速度の違いによる誤差は、実験条件により GDL の乾燥速度が異なることで生じる誤差である。すなわち、GDL ホルダを酸素吸収体から取り外し重量計測を行うまでの操作時間である 30sec 間に蒸発する液水量に違いが生じ、平均含水率を補正するために用いていた液水量が変化することで平均含水率の誤差となる。GDL の平均的な乾燥時間は約 40 分で、条件により約 30～60 分と乾燥時間が変動することから乾燥速度が異なり、30 分で乾燥した場合の乾燥速度は 0.189mg/min で、60 分で乾燥した場合の乾燥速度は 0.0944mg/min となる。重量計測にかかる時間を 30sec とし、40 分で乾燥した場合の蒸発量との差異は、±0.0236mg となる。したがって、重量計測を行う際の操作時間の違いによる誤差 $|\delta S_4| = |\delta m_4 / m_{\text{sat}}| \times 100$ は、式(2-26)のようになる。

$$|\delta S_4| = \left| \frac{\delta m_4}{m_{\text{sat}}} \right| \times 100 = 0.417\% \quad (2-26)$$

式(2-23)～(2-26)から、含水量の誤差を総合すると、式(2-27)となる。また、含水率の誤差は、式(2-23)～(2-26)を総合し、式(2-27)を含水率 S の誤差に変換すると、式(2-28)のように表される。

$$error = \sqrt{|\delta m_1|^2 + |\delta m_2|^2 + |\delta m_3|^2 + |\delta m_4|^2} = 0.078\text{mg} \quad (S > 0\%) \quad (2-27)$$

$$error = \sqrt{|\delta S_1|^2 + |\delta S_2|^2 + |\delta S_3|^2 + |\delta S_4|^2} = 1.4\% \quad (S > 0\%) \quad (2-28)$$

したがって、含水量の誤差は±0.078mg で、これを含水率に変換すると誤差は±1.4%となる。

2.5 まとめ

乾燥および液水を含有する PEFC 用の GDL 単体の酸素拡散特性の測定精度の向上のため、ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性の向上を追究した。炭素電極膜における電解液との接触状態の影響と炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響の 2 つの要因に着目し、ガルバニ電池酸素吸収体の装置構造の改良により、拡散係数測定の測定精度の向上を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 安定性にかかわる重要項目として、反応部の面積変化に関係すると考えられる炭素電極膜における電解液との接触状態の影響として、炭素電極膜が電解液から受ける静圧の増大によって接触状態の変化を受けやすくなると考えられることから、電解液の液面高さや炭素電極膜面の液位差の影響を検討した。液位差を 12mm から 40mm まで変化させた結果、液位差 12mm を採用することで、炭素電極膜が電解液から受ける静圧を減少し、炭素電極膜と電解液の接触反応面積の経時変化を防ぎ、酸素吸収体の出力変化を減少させ、出力特性の安定性が向上することを示した。
- (2) 酸素反応面である炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響について検討した。膜間距離を 0.05mm から 1.0mm まで変化させた結果、膜間距離を大きくすることで、酸素反応面における酸素濃度分布の不均一を軽減することを示し、従来用いていた間隙の小さい 0.1mm の場合には、膜間距離の変化が出力特性に与える影響は大きいですが、距離増大にともない、その影響は減少するため、比較的大きい間隙 1.0mm を採用することにより、出力特性の安定性を高めることができた。
- (3) 本研究における改良型ガルバニ電池酸素吸収体を用いる酸素拡散係数測定の結果と従来構造の装置を用いた測定結果(Utaka et al., 2010)を比較すると、拡散抵抗の最も小さい乾燥状態の GDL における有効拡散係数の測定結果のばらつきは、測定値の平均値から約±50%の範囲にばらついていたものが約±20%以内に改善され、測定精度を向上させることができた。
- (4) 有効酸素拡散係数の測定精度を検討した結果、最も測定誤差の大きい乾燥状態における有効拡散係数の最大誤差は±22%であることを示した。また、平均含水率の誤差は、GDL に含まれる液水量の最大誤差が±0.078mg であることから、平均含水率に変換すると±1.4%であることを示した。

第3章

GDL内の液水移動制御による 酸素移動促進

本章では、Utakaら(2011)の提案したハイブリッド構造を実際のPEFCに応用するため、まずPEFC用のGDLとして使用されるカーボンペーパーにハイブリッド構造を適用し、ハイブリッドGDLの作成を行う。作成したハイブリッドGDLを用いて、様々な手法による可視化や、酸素拡散特性の計測を行い、GDL内部の液水分布と酸素拡散特性の関係の解明、酸素拡散特性の向上を試みる。すなわち、撥水処理したGDLと撥水処理未処理のGDLを、大型放射光施設SPring-8のBL20XUにおいてX線CTを用いたGDL内部の液水分布・挙動の可視化解析を行う。また、SPring-8のBL20B2では、作成したハイブリッドGDLを、改良型ガルバニ電池酸素吸収体装置を用いた有効酸素拡散係数とX線CTによるGDLの内部構造や水分布・挙動の可視化の同時計測を行い、GDL内部の液水挙動と酸素拡散特性の関係について考察する。さらに、PTFE含有量や撥水処理の形状の異なるハイブリッドGDLを作成し、電子顕微鏡を用いたGDLの表面観察による撥水処理領域における局所のPTFE含有率を評価し、酸素拡散特性へのPTFE含有量の影響、酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量について詳細に検討を行う。

本章の構成

- 3.1 PEFC用GDLへの平面方向ぬれ性分布付与（ハイブリッド）構造の適用と本章の目的
- 3.2 本章における実験装置および方法
- 3.3 SPring-8のBL20XUにおける可視化解析とBL20B2におけるGDLの可視化と有効酸素拡散係数測定の結果および考察
- 3.4 まとめ

3.1 PEFC用GDLへの平面方向ぬれ性分布付与（ハイブリッド） 構造の適用と本章の目的

本研究では、ぬれ部と非ぬれ部の領域を併せ持つハイブリッド構造のGDLに着目し、このハイブリッド構造を実際のPEFCに応用するため、実際にPEFC用のGDLとして使用されているカーボンペーパーに、親水性と撥水性のぬれ性分布をもたせることで、GDL内部の液水挙動の制御の実現を試みる。

宇高らは、GDL内の液水分布を制御することによる酸素拡散特性の向上を目的として、空孔径の異なる多孔質体の交互配置(宇高ら, 2010a)および親水性と撥水性の多孔質体の交互配置(Utaka et al., 2011)を用いるハイブリッド構造のGDLを提案し、ガルバニ電池酸素吸収体による酸素拡散特性の測定と、X線ラジオグラフィによる液水分布の可視化を行い、ハイブリッド構造における液水挙動と酸素拡散特性の性能向上に関する検討している。また、中性子線ラジオグラフィ(宇高ら, 2010b, 2010c)を用いてGDL内の液水分布・挙動の可視化解析と、親水性と撥水性の多孔質体を交互配置させたハイブリッド構造GDLにおける液水挙動と酸素拡散特性の性能向上に関して検討している。これらの検証では、ハイブリッド構造GDLの酸素拡散係数が大幅に向上していることが示されている。なお、宇高ら(2010b)の、中性子線ラジオグラフィを用いるGDL内の液水分布・挙動の可視化とガルバニ電池酸素吸収体による酸素拡散特性の測定の同時計測では、GDL内部の液水分布特性と酸素拡散特性およびその関連について報告されており、GDLの基本的特性の理解には同時計測手法が有効であることが確認されている。しかし、これらの研究におけるハイブリッド構造GDLは実際のGDLよりも厚み大きい模擬試料であるため、是澤ら(2011a)は、ハイブリッド構造を、PEFC用GDLとして使用されるカーボンペーパータイプのGDLに適用し、親水性と撥水性のぬれ性分布を持たせた試作のハイブリッドGDLを作成し、酸素拡散特性の向上を検討している。

本章では、このハイブリッド構造を実際のPEFCに応用するため、ハイブリッドGDLの撥水处理領域に着目した詳細な検討を行う。すなわち、PEFC用のGDLとして使用されるカーボンペーパータイプのGDLにハイブリッド構造を適用し、GDL内の液水挙動の制御の実現を目的として、親水性と撥水性のぬれ性分布をもたせ、酸素拡散特性の更なる向上を試みる。具体的には、ハイブリッドGDLの撥水部分を構成する撥水材PTFEの含有量を広範囲に変化させ、撥水处理領域におけるPTFE含有率を詳細に分析することで、ハイブリッドGDLの液水分布特性が酸素拡散特性へ及ぼす影響を明らかにする。すなわち、撥水处理領域の形状と撥水材の含有量を変化させたハイブリッドGDLを製作し、酸素拡散特性の向上について検討する。このため、GDLの微視的な内部構造の可視化として、

大型放射光施設 SPring-8(SPring-8, HP)の BL20XU(Suzuki et al., 2004, Uesugi et al., 2009)において, GDL の内部構造の可視化を行う。また, SPring-8 の BL20B2(Goto et al., 2001)では, X 線 CT による GDL の液水分布特性の定量的な検討と同時に, ガルバニ電池酸素吸収体装置による有効酸素拡散係数測定により, GDL 内部の液水分布と酸素拡散特性の関係の解明を試みる。さらに, 電子顕微鏡を用いたハイブリッド GDL の表面観察により, 撥水処理領域における局所の PTFE 含有率を評価し, 酸素拡散特性への PTFE 含有量の影響とともに, 酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量について検討する。

3.2 本章における実験装置および方法

3.2.1 ガルバニ電池酸素吸収体

有効酸素拡散係数測定のみを行った場合と、X線CTを用いた可視化と有効酸素拡散係数測定と同時に計測を行った場合で、2種類のガルバニ電池酸素吸収体装置を用いた。すなわち、走査型電子顕微鏡による表面観察と有効酸素拡散係数測定を行った際に用いたガルバニ電池酸素吸収体装置の構成を図3.1に、SPring-8において有効酸素拡散係数測定と可視化の同時計測を行った際に用いた可視化用のガルバニ電池酸素吸収体装置の構成を図3.2に示す。図3.1の酸素吸収体装置は、第2章で示した装置と同様のもので、測定精度が向上した改良型の酸素吸収体装置である。また、図3.2の酸素吸収体装置は、第2章で示した酸素吸収体装置と基本的な構造は同様であるが、X線を用いた可視化のために一部を改良した。すなわち、X線の透過を考慮して、GDLを設置する位置を酸素吸収面からの距離が3.1mmから13.6mmに変更しX線源からディテクタまでの間にGDLを配置するとともに、試料ホルダにはアクリル製の円筒管を用いた。また、図3.2の可視化用酸素吸収体を、上から見た模式図を図3.3に示す。X線を用いた可視化のため、図3.3のように電解液のタンクの1つ当たりの容量を小さくし数量を3つにし、回転半径をできるだけ小さくして40mm以内とした。

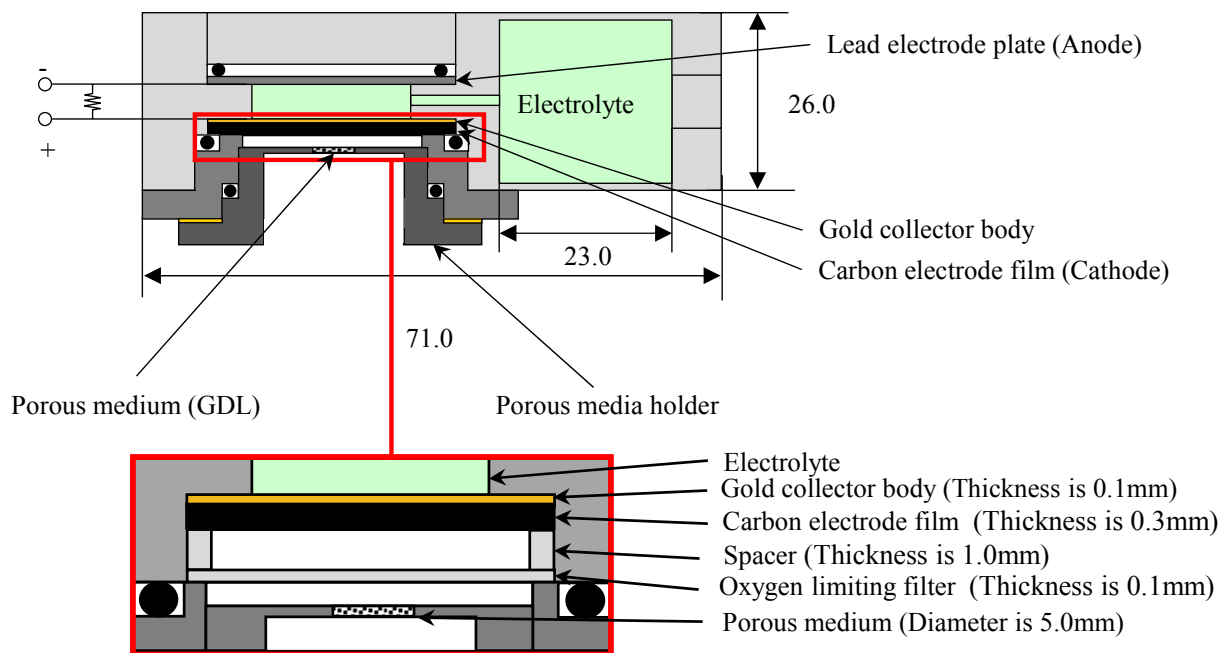


Fig. 3.1 Schematic diagram of galvanic cell oxygen absorber apparatus

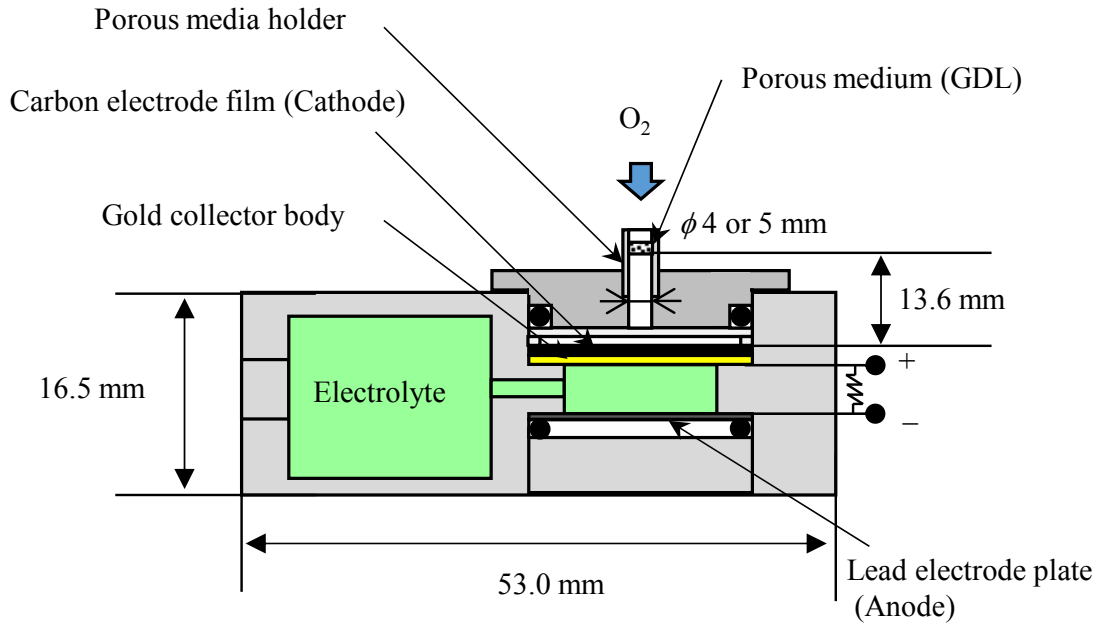


Fig. 3.2 Schematic diagram of galvanic cell oxygen absorber apparatus for effective oxygen diffusivity measurement for simultaneous measurement with X-ray CT imaging

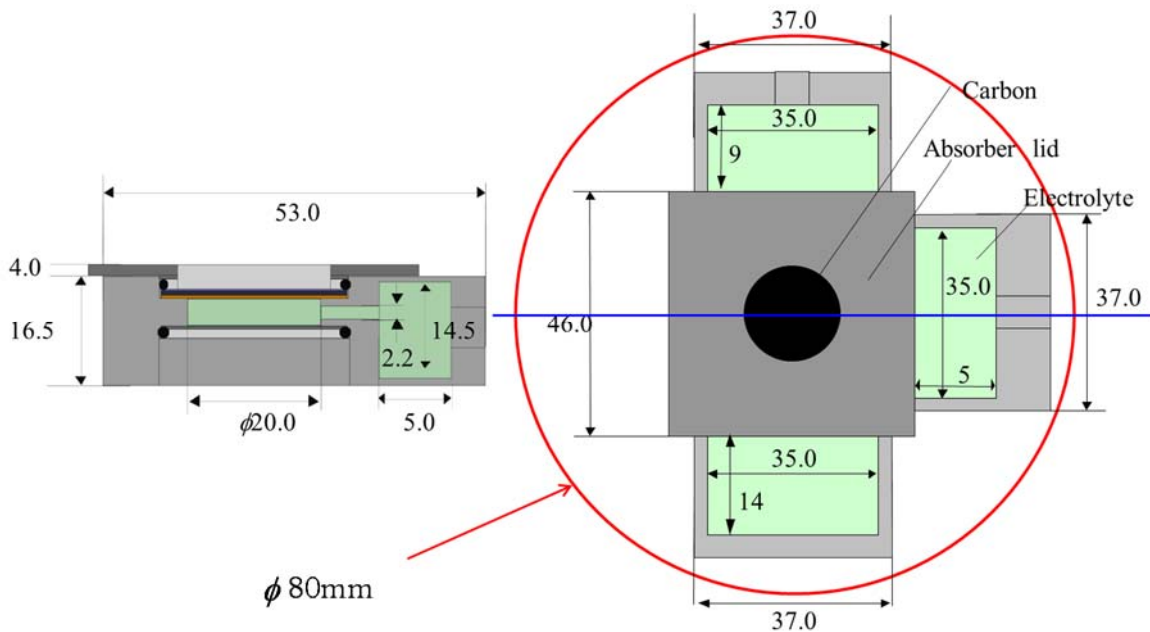


Fig. 3.3 Galvanic cell oxygen absorber for X-ray CT imaging

3.2.2 大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL20XU および BL20B2 における X 線 CT を用いた GDL 内液水の可視化

本研究では、大型放射光施設 SPring-8(SPring-8, HP)のビームラインにおいて X 線 CT による可視化を行った。観察目的により、BL20XU(Suzuki et al., 2004, Uesugi et al., 2009)と BL20B2(Goto et al., 2001)の2種類のビームラインを使用した。液水存在下の直径 $8\mu\text{m}$ 程度のカーボン繊維で構成される GDL 内部の微視的な形状の観察には、短時間かつ高分解能の撮影が可能な BL20XU ビームラインにおいて可視化を行った。また、ガルバニ電池酸素吸収体装置による GDL の酸素拡散特性の測定と、GDL の内部構造、液水状態変化の可視化の同時計測を行うため、液水分布の変化を伴う比較的高速かつ高分解能の撮影が可能な BL20B2 ビームラインにおいて可視化を行った。

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。SPring-8 においては、高輝度かつ高い指向性をもつ単色 X 線を用いて、短時間での撮像が可能である。(BL20B2 における可視化では1測定あたり約 60 秒) また、指向性が高く平行光と見なせることから、物質による X 線の屈折を利用した処理も可能となる(Paganin et al., 2002) ため、吸収係数の差が小さい試料に対しても有効性が高い。

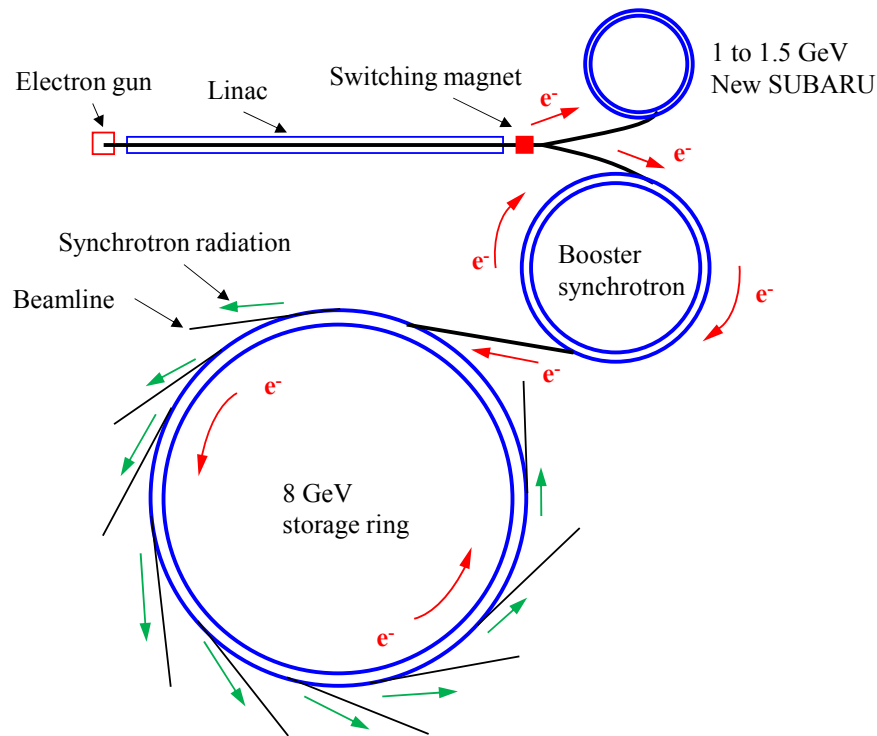


Fig. 3.4 Outline of main facilities of SPring-8 (SPring-8, HP)

図 3.4 に SPring-8 の主要施設の概要(SPring-8, HP)を示す。SPring-8 は、線型加速器、シンクロトロン、蓄積リングおよびニュースバルの 4 つの加速器と、電子ビームを長時間蓄積する蓄積リング、およびシンクロトロン放射光を利用するビームラインで構成される(SPring-8, HP)。電子銃から放出された電子ビームは線型加速器で 1GeV まで加速され、シンクロトロンまたは NewSUBARU へと送られる。シンクロトロンは線型加速器から入射された電子ビームを 8GeV まで加速して蓄積リングに入射する。蓄積リングは、SPring-8 の光源となるリングで、偏向電磁石、4 極電磁石、6 極電磁石が設置されている。また、これら電磁石のない空間には挿入装置（主にアンジュレータ）が設置されている。蓄積リングの偏向電磁石や挿入光源から放射される放射光が各ビームラインに取り出され使用される。

図 3.5 に本実験で使用した SPring-8 のビームラインの構成を示す。BL20XU の光源はハイブリッドタイプの水平偏光真空封止アンジュレータで、BL20B2 の光源は偏向電磁石である。それぞれの光源から発生した X 線は、分光器により単色化された後に実験ハッチまで導かれる。試料を透過した X 線は、薄膜蛍光板（シンチレータ）を用いて可視光へ変換され、光学レンズ系により科学計測用の Charge Coupled Device (CCD) または、Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) イメージセンサに投影され、画像を取得できる。なお、BL20XU における撮像条件を表 3.1 に、BL20B2 における撮像条件を表 3.2 に示す。表 3.2 の BL20B2 では、実験条件が実験した時期によって異なる。このため、実験条件として”A”，”B”，”C”，”D”の 4 種類で示した。また、詳細は次節で示すが、計測した GDL 試料の外径は、”A”，”B”が 4mm で、”C”，”D”が 5mm である。

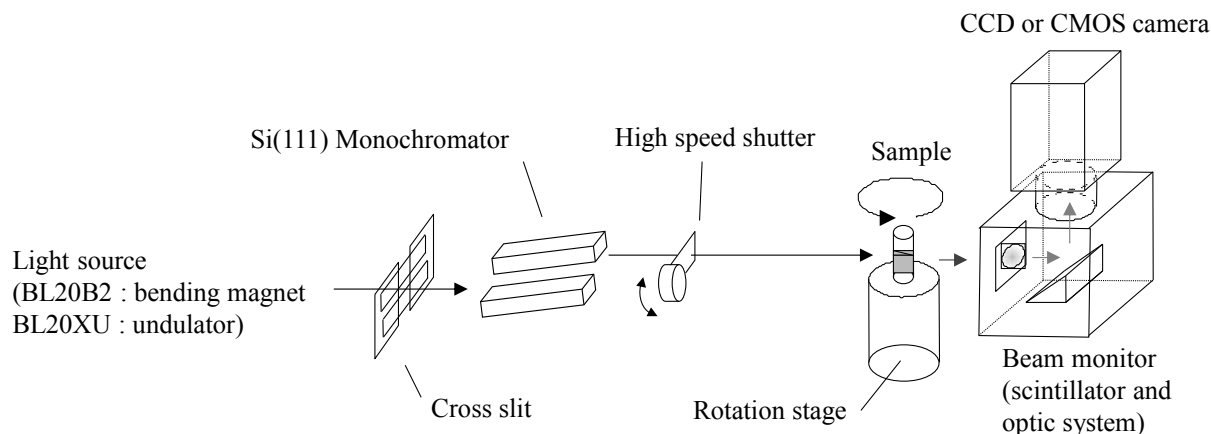


Fig. 3.5 Outline of parallel beam tomography at SPring-8 (BL20B2 and BL20XU)

Table 3.1 Projection imaging conditions at BL20XU

Photon energy [keV]	8
Pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	0.50, 1.0
Exposure time [ms]	35, 200
Number of projection [/180°]	900/180

Table 3.2 Projection imaging conditions at BL20B2

Experimental condition	A	B	C	D
Photon energy [keV]	13	13	13	13
Effective pixel size [$\mu\text{m}/\text{pixel}$]	4.83	3.62	3.62	3.94
Exposure time [ms]	70	60	100	70
Number of projection [/180°]	900	900	900	1500

3.2.3 GDL 試料

GDL 試料として、厚さ 370 μm の TORAY 製カーボンペーパー TGP-H-120 を用いた。また、撥水処理を行った GDL の基材として、この TGP-H-120 を用いた。ハイブリッド GDL の製作には、GDL を通して空気を真空引きしているカーボンペーパー GDL 表面から、PTFE 微粒子を水に分散させた液体 PTFE ディスパージョンを少量流入させ、GDL 内部に残留・付着させる。PTFE ディスパージョンを付着させた GDL を約 390 度で数分間加熱することで、PTFE ディスパージョン中の界面活性剤を熱分解し、PTFE を熔融・固着させる。この試料を、部分的に撥水性を示す領域を持つハイブリッド GDL とした。また、本研究で用いた PTFE ディスパージョンは、DAIKIN 製の平均粒径が 0.15~0.35 μm の PTFE 微粒子を水に分散させた液体で、非イオン性の活性剤で分散安定化した乳白色の水性分散体である。なお、ハイブリッド GDL 中の撥水処理領域（以下、撥水部）の PTFE 含有量を変化させる場合は、PTFE ディスパージョンの PTFE 濃度をイオン交換樹脂で精製した水を加えて薄め、比重により調整した分散液を用いて撥水処理を行った。

SPring-8のBL20XUにおいて可視化を行った試料は、直径0.8mm、厚さ370 μ mのカーボンペーパーとカーボンペーパーを撥水処理したもので、厚さ0.04mm、内径0.8mmのポリイミド樹脂製円筒管に設置したものをを用いた。

SPring-8のBL20B2において有効酸素拡散係数測定と可視化の同時計測を行った試料は、直径4mmおよび5mm、厚さ370 μ mのカーボンペーパーを用いた。走査型電子顕微鏡による表面観察と有効酸素拡散係数測定を行った試料は、直径5mm、厚さ370 μ mのカーボンペーパーを用いた。未処理のカーボンペーパーTGP-H-120と部分的に撥水処理したハイブリッドGDLのCT画像の一例と模式図を図3.6に示す。ハイブリッドGDLのCT像には、撥水部のPTFE含有量が41mass%と43mass%のハイブリッドGDLの一例を示した。また、SPring-8のBL20B2において有効酸素拡散係数測定と可視化の同時計測を行った試料の詳細を表3.3に、走査型電子顕微鏡(SEM)(KEYENCE, VE-8800)による表面観察と有効酸素拡散係数測定を行った試料の詳細を表3.4に示す。ハイブリッドGDLの撥水部は、図3.6の模式図に示したように帯状と円形の2種類の形状とした。

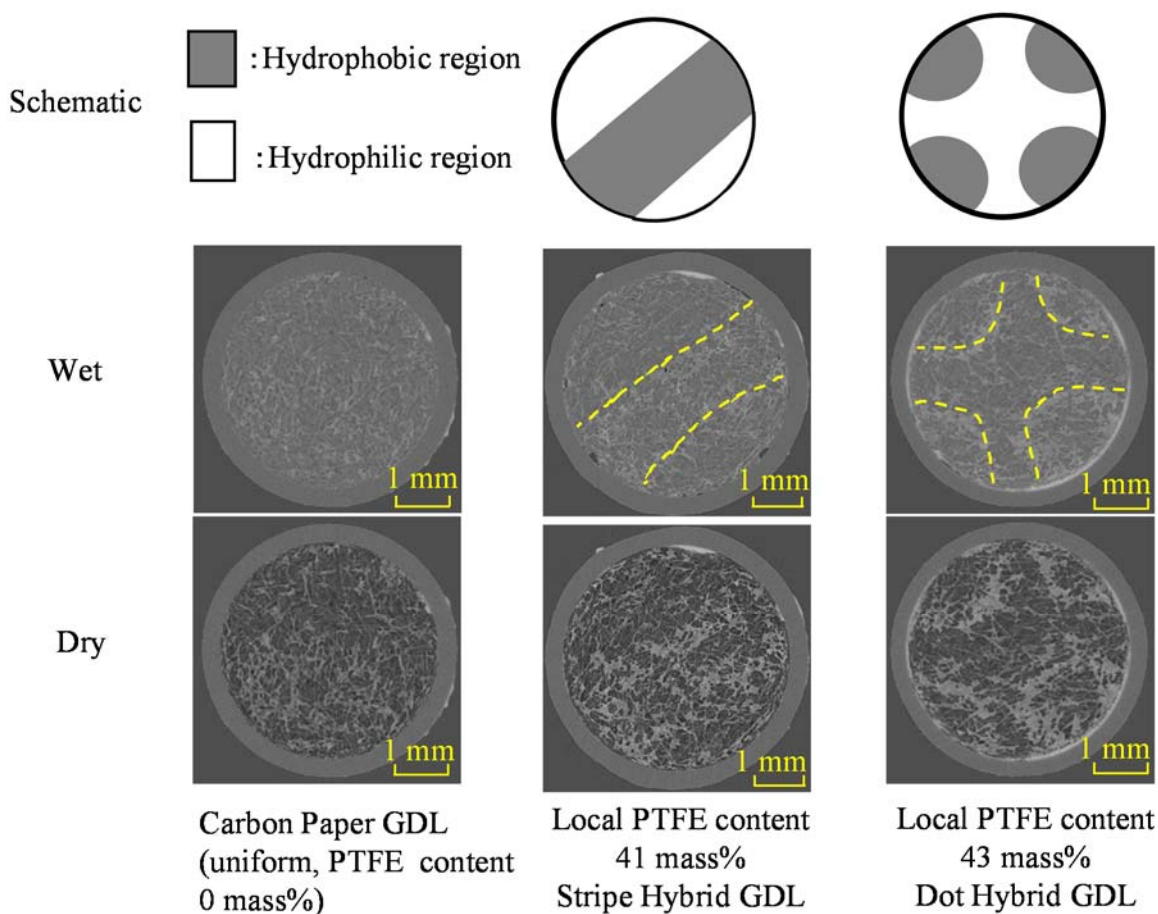


Fig. 3.6 Schematic diagrams and X-ray CT images of the GDLs

表中の“GDL type”は、撥水部の形状で、表 3.3, 3.4 と図 3.6 における”Carbon Paper GDL”は、PTFE 未処理のカーボンペーパー TGP-H-120 を示している。なお、ハイブリッド GDL の“Local PTFE content”は、GDL が含有する PTFE の量を付加重量から求めたもので、GDL 試料の撥水部に対する PTFE の質量割合を示している。図 3.6 の CT 像の一例中の破線は撥水部と撥水未処理部（以下、親水部）との境界を示している。なお、撥水部と親水部の体積比は、およそ 1 : 1 となるようにし、撥水部の寸法として、ストライプの場合には幅を約 1.5~2.0mm, ドットの場合には半径を 1.0~1.5mm 程度としている。図 3.6 中の CT 画像の乾燥状態の試料における黒く濃い色が GDL の空隙（空気）、糸状の絡み合ったものがカーボン繊維で、最も白色に近く薄く見える部分が PTFE である。また、含水状態の試料において、カーボン繊維間を埋める灰色の領域が液水を示している。また、表中の“Area of hydrophobic region”は、GDL 全体積に対する撥水部の体積割合を示している。ハイブリッド GDL について、PTFE 含有量を 10mass% (7~14mass%), 20mass% (15~24 mass%), 30 mass % (26~33 mass%), 40 mass % (41~43 mass%), 50 mass % (45~52 mass %)の 5 つに分類した。これらは区切りのいい数値を代表としたもので、括弧内は実際の値を示している。以下では、これらの代表的な数値で PTFE 含有量を示す。ハイブリッド GDL の気孔率は、PTFE による付加質量を占有体積に換算・付加することにより求めた。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、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(Utaka et al., 2010)を用いた。なお GDL の含水率は、有効酸素拡散係数のみの測定では GDL の重量を計測することで、X 線 CT を用いた可視化と有効酸素拡散係数の同時計測では CT 画像を用いて算出した。

Table 3.3 Specifications for GDLs
(Simultaneous effective oxygen diffusivity measurement and visualization)

GDL type	Experimental condition	Diameter / mm	Local PTFE content / mass%	Area of hydrophobic region / %	Porosity	Thickness / μm		
Carbon Paper GDL (uniform)	A, B	4	-	-	0.78	370		
	Dot Hybrid GDL		B	6	100		0.76	
				23	100		0.72	
8				50	0.75			
14				46				
16				41				
24				54	0.73			
D				40	42		0.72	
A				43	59		0.70	
Stripe Hybrid GDL				B	7		54	0.76
					15		45	0.75
	18		57		0.74			
	31		54		0.72			
	D		43	42				
	C		5	41	51		0.71	
	43	46						
A	4	46	55	0.70				

Table 3.4 Specifications of the hybrid GDLs
(Effective oxygen diffusivity measurement and SEM observation)

GDL type	Local PTFE content / mass%	Area of hydrophobic region / %	Porosity	Thickness / μm
Carbon Paper GDL (uniform)	-	-	0.78	370
	6	100	0.76	
	23	100	0.72	
	33	100	0.68	
Dot Hybrid GDL	18	42	0.75	
	16	52		
	24	30		
	22	45	0.74	
	31	36		
	33	34		
	26	52	0.73	
	27	47		
		55		
	31	45	0.72	
	45	34		
	47	37		
Stripe Hybrid GDL	52	29	0.71	
	16	52	0.75	
	21	47	0.74	
	30	43	0.73	
	32	43		
	32	46	0.72	
	46	38		
	45	39		
	48	33	0.71	
45	41			

3.2.4 X線CT画像を用いた含水率の算出

BL20B2においてX線CTによるGDL内部構造の可視化とガルバニ電池酸素吸収体装置によるGDLの酸素拡散特性の同時計測を行った場合、GDLの含水率はCT画像を用いて算出する。これまでのGDLの重量を計測することで含水率を求める手法は、同時計測に応用するのは難しい。X線CTによる撮像は、装置を実験ハッチ内部に設置して行うため、CT撮像直後に試料の重量を計測することは難しい。したがって、同時計測では、得られたCT像に対して二値化を行い、平均の空孔率を算出した後に、含水率を得る手法を用いた。作業手順は次のようになる。

- (1) 乾燥状態のGDLを二値化して、空孔とカーボン繊維を分離する。
- (2) 乾燥状態のGDLの空孔率が78%となるように、二値化の閾値を決定する。
- (3) この閾値から含水状態から乾燥状態までのGDL中の空孔（空気）の割合を算出する。
- (4) GDL中の空孔の割合から、GDL内部に含む液水の割合を算出する。

次に、二値化と閾値の決定および含水率の算出方法について示す。乾燥状態のGDLの二値化画像の一例を図3.7に示す。図3.7(a)は、乾燥状態のGDL(TGP-H-120)で、図3.7(b)は乾燥状態のGDLを二値化したものである。図3.7(b)では、GDLの空孔を赤色に二値化している様子が分かる。二値化した後に、図3.7(b)の読み取り領域内の空孔の面積を算出する。この操作を、GDL厚み方向約10枚のCT画像に対して行い、平均の空孔の割合を算出する。この方法で、平均空孔率がGDLの空隙率78%となるような閾値を決定する。すなわち、読み取り領域の面積 $A_{Ri}[\text{Pixel} \times \text{Pixel}]$ 、読み取った空孔の面積 $A_{Pi}[\text{Pixel} \times \text{Pixel}]$ 、厚み方向のCT断面の枚数 $N[-]$ とすると、GDLの空孔率[%]は式(3-1)で表される。

$$\sum_{i=1}^N A_{Pi} / \sum_{i=1}^N A_{Ri} \times 100 \quad (3-1)$$

式(3-1)を用いて決定した閾値をもとに、含水したGDLに対して二値化を行い、含水状態GDLの空孔の面積を読み取ることで含水率を算出する。含水状態のGDLに対して二値化を行った結果を、図3.8に示す。読み取り領域の面積 $A_{Ri}[\text{Pixel} \times \text{Pixel}]$ 、読み取った空孔の面積 $A_{Pi}[\text{Pixel} \times \text{Pixel}]$ 、厚み方向のCT断面の枚数 $N[-]$ とすると、含水率を $S[\%]$ は式(3-2)で表される。

$$S = \frac{\left(\sum_{i=1}^N A_{Ri}\right) \times 0.78 - \sum_{i=1}^N A_{Pi}}{\left(\sum_{i=1}^N A_{Ri}\right) \times 0.78} \times 100 \quad (3-2)$$

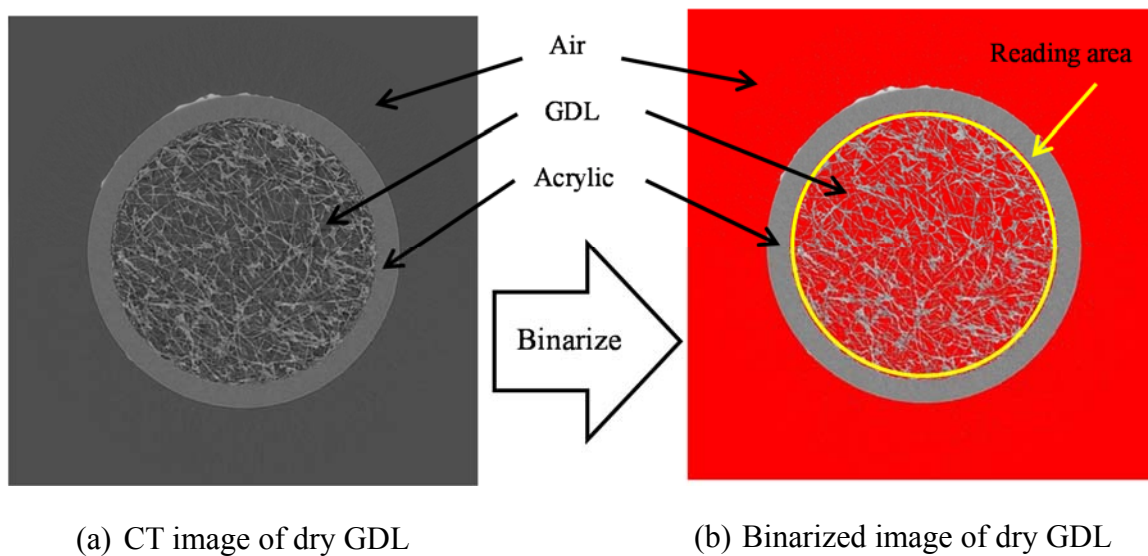


Fig. 3.7 Binarization of dry GDL

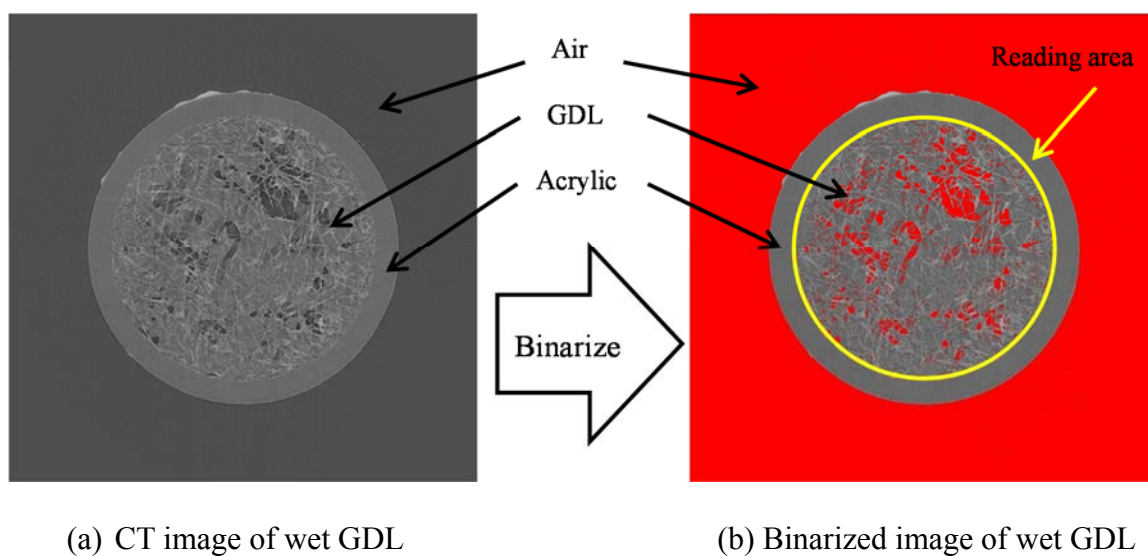


Fig.3.8 Binarization of wet GDL

3.2.5 実験に使用する機器の仕様

本章に用いた機器は次の通りである。

- ・ データロガー

データロガーとして、横河電機製 PC ベース高速データアキュイジションユニット MX100 を用いた。本章では、ガルバニ電池式酸素吸収体の出力電圧の計測、T タイプの熱電対による周囲温度の計測、温度湿度測定器を用いた周囲温度、湿度を計測のため、データロガーを用いた。表 3.5 に仕様を示す。

Table 3.5 Specification of MX100

Maker	Yokogawa Electric Corporation
Product name	MX100
Basic measurement interval	10, 50, 100, 200, 500 ms
DC voltage (2V type)	
Rated measurement range	-2.0000 to 2.0000 V
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg.+ 5 digits)
Thermocouple (T type)	
Rated measurement range	-200.0 to 400.0°C
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg. + 0.5°C)

- ・ 温度湿度測定器

周囲温度および湿度の計測のため、温度湿度測定器として、VAISARA 製 HMP233 を用いた。表 3.6 に仕様を示す。

Table 3.6 Specification of temperature and humidity transmitter

Maker	VAISARA
Product name	HMP233
Measurement range of temperature	-40 to 80°C
Measurement accuracy of temperature	±0.2°C
Measurement range of relative humidity	0~100%RH
Measurement accuracy of relative humidity	±2%RH (0~90%RH)
	±3%RH (90~100%RH)

第3章 GDL内の液水移動制御による酸素移動促進

- ・分析天秤

液水を含む GDL の質量を計測するため，電子天秤として島津製作所製 AUX220D を 82g モードで用いた．表 3.7 に仕様を示す．

- ・イオン交換樹脂

GDL に含水させる液水は，オルガノ製カートリッジ純水器 G-5C を用いて純水としたものを用いた．なお，イオン交換樹脂の前後には，オルガノ製 PE-III 型フィルタが前後に設置してある．表 3.8 に仕様を示す．

- ・真空容器

真空容器として，東京硝子器機製真空容器円筒型 1 型を用いた．表 3.9 に仕様を示す．

Table 3.7 Specification of analytical balances

Maker	SHIMADZU CORPORATION
Product name	AUX220
Capacity	220g / 82g
Minimum display	0.1mg / 0.01mg
Repeatability (Standard deviation, σ)	0.1mg / 0.05mg
Linearity	$\pm 0.2\text{mg}$ / $\pm 0.1\text{mg}$
Calibration weight	built-in

Table 3.8 Specification of water purification system

Maker	ORGANO CORPORATION
Product name	G-5C
Ion-exchange polymer	Amberlite MB-2
Treated water quality	$< 1\mu\text{S}/\text{cm}$
Treated water flow rate	30 to 100L/h
Maximum pressure of the raw water	0.34MPa
Water temperature	5 to 40°C
Filter (PF-III type filter)	
Pre-filter size	5 μm
Post filter size	1 μm

・真空ポンプ

真空容器内を真空引きするため、アルバック機工製ダイヤフラム型ドライ真空ポンプ DA-15D を用いた。また、ハイブリッド GDL を作成する際に、GDL を通して空気を真空引きするために、真空ポンプ DA-15D を用いた。表 3.10 に仕様を示す。

・走査型電子顕微鏡

ハイブリッド GDL の表面観察を行うため、キーエンス製 3D リアルサーフェスビュー顕微鏡 VE-8800 を用いた。表 3.11 に仕様を示す。

Table 3.9 Specification of vacuum vessel

Maker	TGK
Material	Acrylic
External dimensions	$\phi 150 \times H200\text{mm}$
Vacuum valve	$\phi 8.0\text{mm}$
Vacuum gauge	0.0MPa to -0.1MPa (gauge pressure) Minimum display : 0.005MPa
Weight	3.5kg

Table 3.10 Specification of vacuum pump

Maker	ULVAC KIKO, Inc.
Product name	DA-15D
Actual pumping speed	12L/min
Ultimate pressure	$6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$
Motor	Single phase, 100V, 39W, 4P, Capacitor run
Full load current	0.79A
Weight	3.9kg
Inlet, Outlet port diameter	O.D. $\phi 9\text{mm} \times$ I.D. $\phi 5\text{mm}$
Ambient temperature	7 to 40°C
External dimensions	135mm (W) \times 203 mm (L) \times 182 mm (H)

Table 3.11 Specification of scanning electron microscope

Maker	KEYENCE
Product name	VE-8800
Magnification	15 to 100000x
Viewing range	1.3(H)×1(V)μm to 9(H)×7(V)mm
Resolution	30nm
Observing image	Secondary electronic image, backscattered electron
Image data saving	1280(H)×960(V)
Accelerating voltage	0.5kV to 20kV
Electron gun	Pre-centered cartridge filament
Observation area	φ 64mm
Operating temperature range	15 to 30°C
Operating ambient humidity	to 70% RH (no condensation)
External dimensions	395mm (W)×975 mm (L)×650 mm (H)
Weight	150kg

3.3 SPring-8のBL20XUにおける可視化解析とBL20B2における

GDLの可視化と有効酸素拡散係数測定の同時計測結果および考察

3.3.1 SPring-8のBL20XUにおけるGDL内液水の可視化解析

図3.9に撥水処理をしていないカーボンペーパーGDLのX線CT画像を示す。図3.9(a)は乾燥状態におけるGDLであり、図3.9(b)は液水を含んだ状態におけるGDLである。図3.9(a)からは、GDLがカーボン繊維で構成された微細多孔体であることが見て取れ、灰色の棒形状をしたカーボン繊維が判別できる。また、GDLを取り囲む円筒管が厚さ0.04mm、内径0.8mmのポリイミド樹脂製円筒管で、カーボン繊維に囲まれた領域が空孔（空気）である。図3.9(b)において、カーボン繊維間の空孔の大部分を埋めるやや明るい灰色のものが液水である。乾燥状態のGDLを示す図3.9(a)と液水を含んだ状態のGDLを示す図3.9(b)を比較すると、液水の存在を明瞭に判別できる。

図3.10に均一に撥水処理したカーボンペーパーGDLのX線CT画像を示す。図3.10(a)は乾燥状態におけるGDLであり、図3.10(b)は液水を含んだ状態におけるGDLである。PTFEにより撥水処理した試料では、PTFEの存在が確認でき、図3.10の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。撥水処理していないGDLのカーボン繊維の直径は10 μ m程度であるが、撥水処理後の試料ではPTFEがカーボン繊維に付着して数ミクロン程度太くなるとともに、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

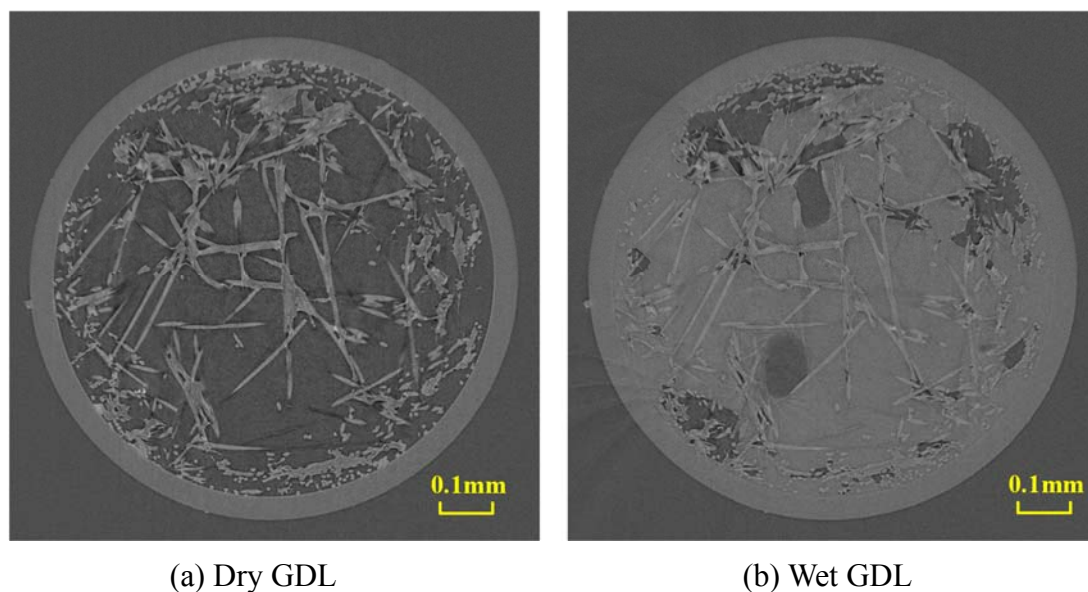
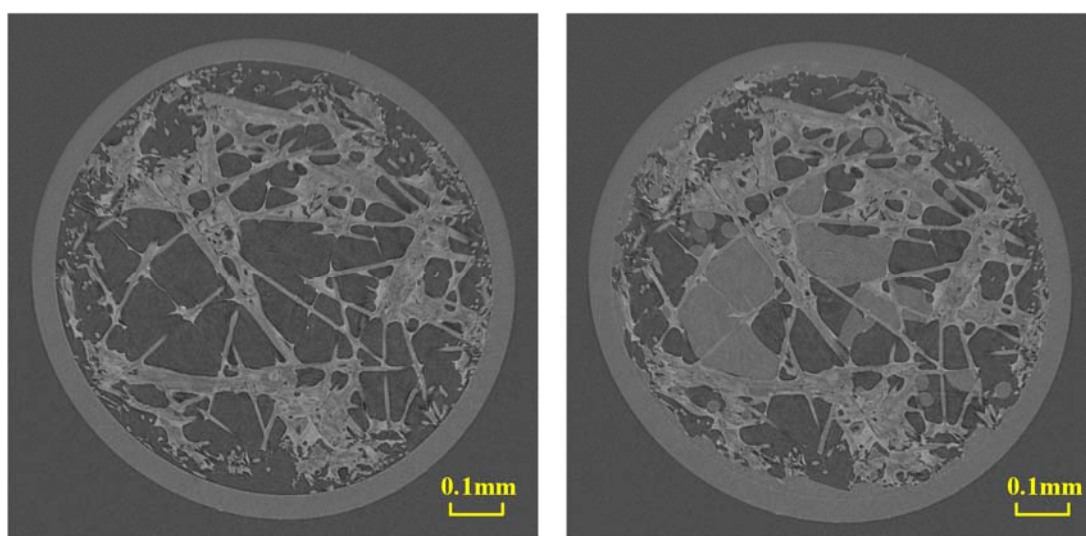


Fig. 3.9 Carbon paper GDL (TGP-H-120)



(a) Dry GDL

(b) Wet GDL

Fig. 3.10 Carbon paper GDL (TGP-H-120) with PTFE treatment (uniform wettability distribution)

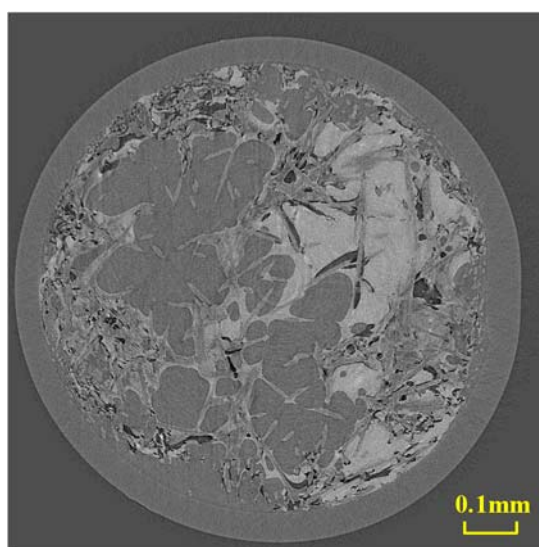


Fig. 3.11 Carbon paper GDL (TGP-H-120) with PTFE treatment (uniform wettability distribution) containing liquid water (是澤ら, 2011a)

める様子が確認できる。また、含水状態の GDL を示す図 3.10(b)においても図 3.10(b)と同様に、カーボン繊維間の液水を明瞭に判別できる。

図 3.11 に、液水を含む撥水処理した GDL の CT 画像を示す。この GDL は、図 3.11 の GDL とは同一のものではなく、PTFE を極端に多く付着させたものである(是澤ら, 2011a)。図 3.11 からは、PTFE が GDL 中の空孔の半分近くを埋めている様子が見て取れる。PTFE の分量を適切に調整した場合、図 3.10 の GDL

のように、カーボン繊維間の比較的小さな空孔を埋めるのみで、比較的大きな空孔を埋めることはない。しかしながら、GDL中のPTFEの存在は、GDLの気孔率や酸素拡散特性などへ影響すると考えられる。次節以降では、PTFEによる撥水処理によって起こるGDLの気孔率の変化や、GDLのPTFE含有量が酸素拡散特性へ及ぼす影響について検討する。

3.3.2 PTFE付加による撥水処理を施したGDLの気孔率の変化

図3.12に、撥水処理していないぬれ性が均一なカーボンペーパーGDLにおける、図3.13(a)(b)の実線枠内の厚さ方向断面(y-z面)の平均気孔率の分布を示す。ここで、図3.13(a)の破線位置での断面画像の一例を図3.13(b)に示している。気孔率の分布の算出にはSPring-8のBL20B2におけるCT画像を用い、画像の濃度を二値化して求めた。なお、図3.12中のGDL1, 2, 3は、いずれも同一の種類のカボンペーパー(TGP-H-120)の異なる箇所を切り取ってそれぞれを測定した結果で、図3.13はGDL1のCT像を示している。いずれのGDLも気孔率は0.78である。また、気孔率の分布から、気孔率は断面によって局所的なばらつきがあるものの全領域の平均気孔率はほぼ同様であることが分かる。また、各GDLの気孔率の分布を比較すると、いずれのGDLも平均気孔率の値から大きく異なる箇所はなく類似の傾向を示すことが分かる。

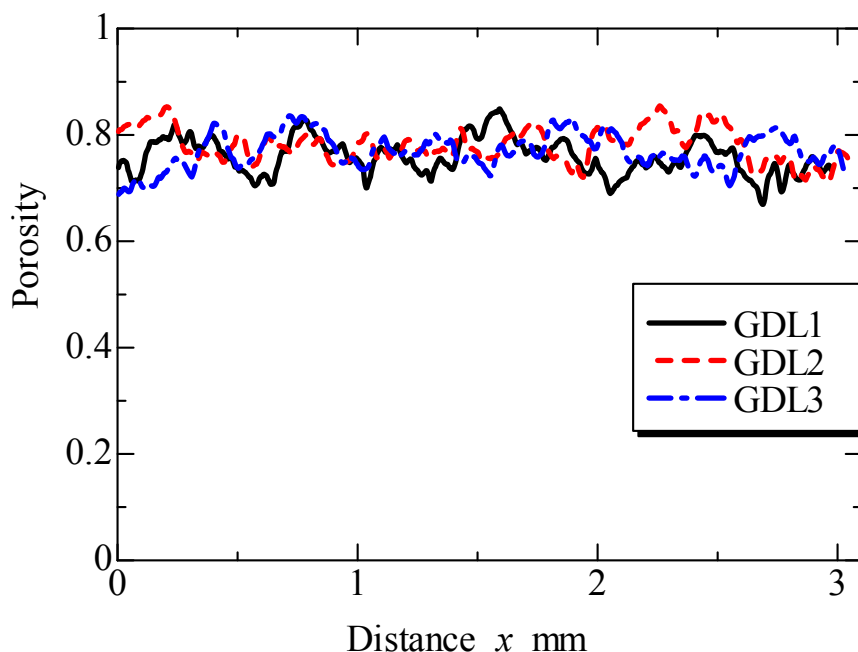
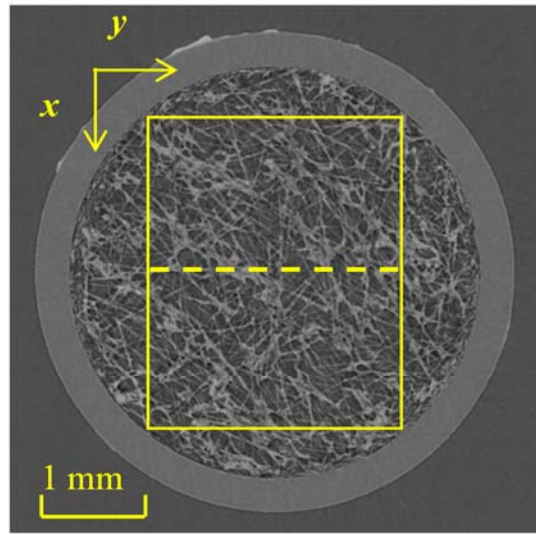
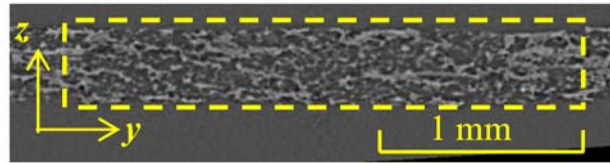


Fig. 3.12 Porosity distribution of untreated carbon paper GDL with 0 mass% PTFE content

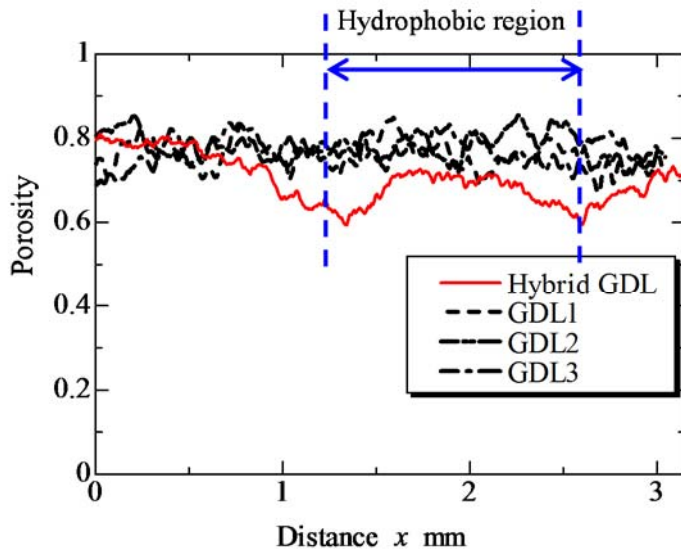


(a) Measurement area of CT image

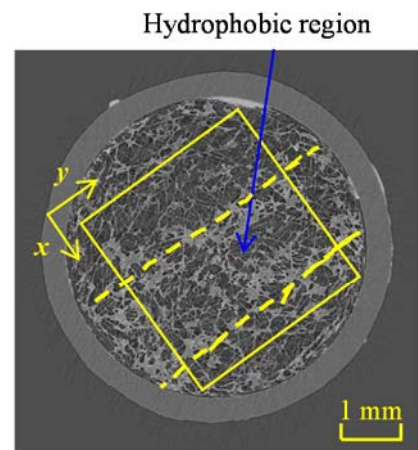


(b) Cross-sectional image

Fig. 3.13 Measurement area of untreated carbon paper GDL with 0 mass% PTFE content



(a) Porosity distribution



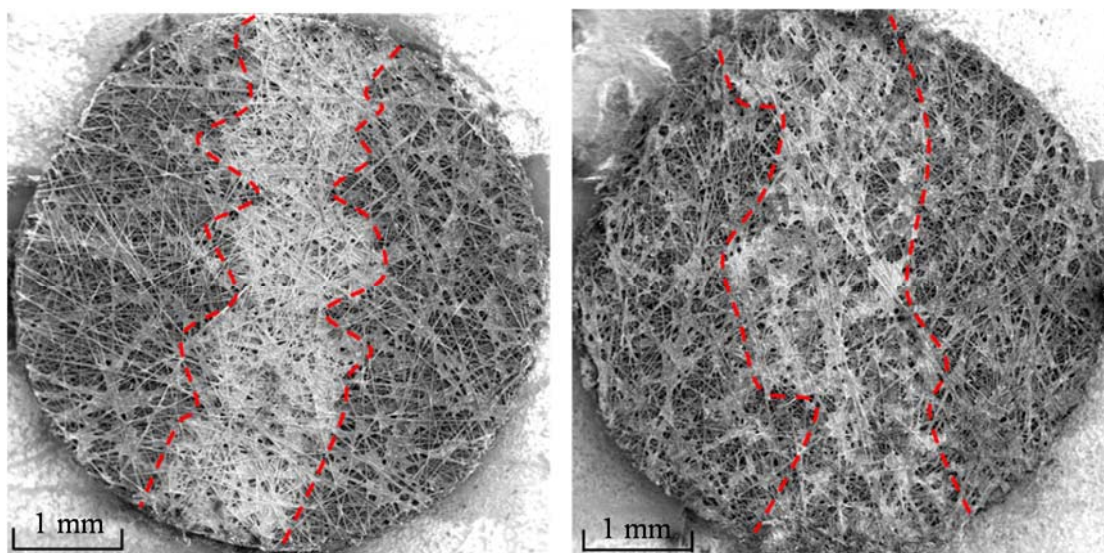
(b) Measurement area

Fig. 3.14 (a) Porosity distribution and (b) measurement area of stripe hybrid GDL (with non-uniform wettability distribution)

図 3.14 に PTFE 含有量が 41mass% のストライプ状撥水部 GDL の気孔率分布とその算出範囲を示す。ハイブリッド GDL の気孔率分布の図 3.14(a) は、図 3.14 (b) における $y-z$ 断面の平均気孔率を示した。また、図 14(a), (b) の破線で囲まれた領域は PTFE 処理した撥水部である。このハイブリッド GDL の全領域での平均気孔率は 0.71 であったが、図 3.14 (a) から気孔率が平均値から大きく異なる領域が存在することが確認できる。この平均気孔率よりも低下する領域が撥水部に相当しており、図 3.14 (b) の撥水部の位置とよく一致していることが分かる。なお、図 3.14 (b) の算出範囲では撥水部は全体の領域の約 51% であり、撥水部のみに PTFE が存在すると考えると、PTFE 含有量は 41mass% で、撥水処理により気孔率が低下することになる。詳細は次節で示すが、この気孔率の低下により、GDL の乾燥状態における酸素拡散係数が減少すると考えられる。

3.3.3 SEM を用いたハイブリッド GDL の表面観察による撥水処理領域の PTFE 含有率の決定

図 3.15 に SEM によるハイブリッド GDL の表面写真の一例を示す。図 3.15(a) と図 3.15(b) は、同一のハイブリッド GDL の表面と裏面を表しており、図 3.15 の点線で囲まれた中央の領域が撥水部を示している。撥水部における PTFE 含有量は、約 50mass% である。図 3.15 から撥水部は、白色に見え、カーボン繊維間が PTFE により埋まった様子が確認できる。また、図 3.15 のハイブリッド GDL の場合、図 3.15(b) の撥水部は図 3.15(a) の撥水部よりやや広がっていることが分

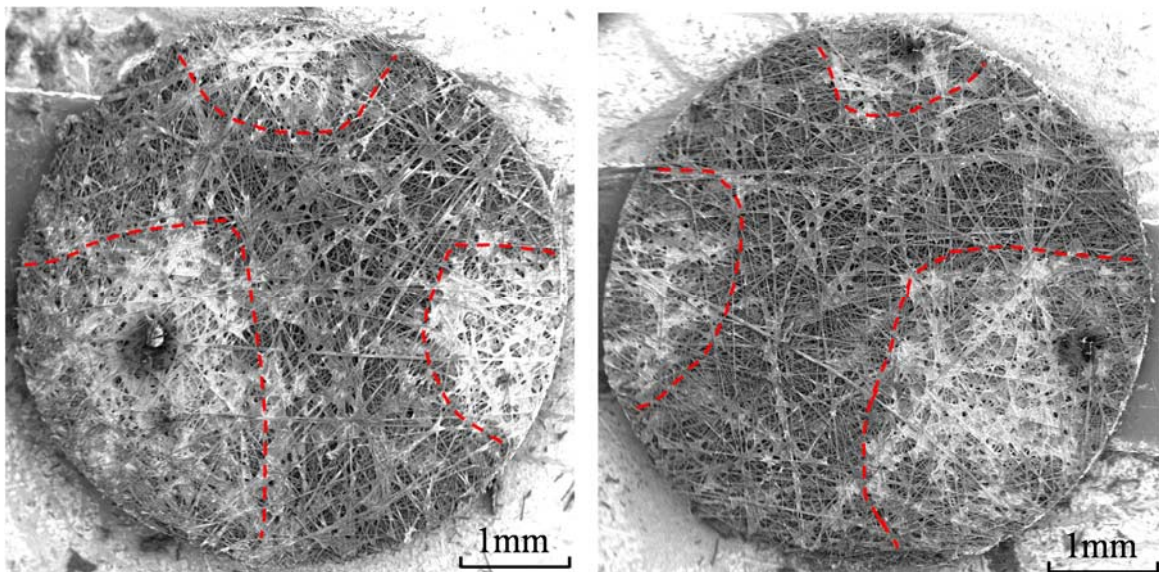


(a) Obverse side of striped hybrid GDL (b) Reverse side of striped hybrid GDL

Fig. 3.15 SEM micrographs of the surface morphology of the striped hybrid GDL (50mass%)

かる。これは、撥水処理過程においてGDL表面からPTFEディスパージョンを流入するためであり、流入量やPTFEディスパージョン中のPTFEの濃度によっては、流入させた表面よりも裏面の方が広がる場合や狭まる場合もある。このため、ハイブリッドGDLの撥水部の体積、および撥水部のPTFE含有量は、GDLの両表面における撥水部の平均面積を撥水部の面積として用いることで算出した。

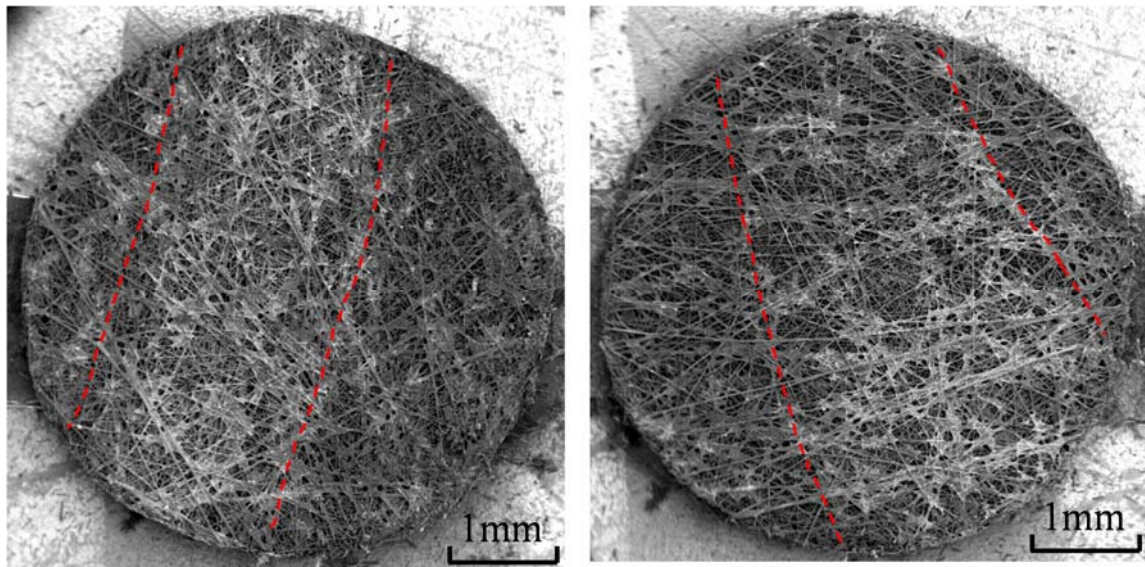
図3.16, 3.17に図3.15とは異なるハイブリッドGDLを示す。図3.16は、撥水部におけるPTFE含有量は約50mass%で、ドット状に撥水処理した試料である。図3.15同様に撥水処理領域と未処理の領域が識別できることが分かる。また、図3.17は、撥水部におけるPTFE含有量は約20mass%で、ストライプ状に撥水処理した試料である。図3.17のPTFE含有量は、図3.15や図3.16とは異なり濃度が薄い試料となっている。図3.17のような濃度の薄い試料の場合、図3.15や図3.16のようにPTFEの濃度が濃い場合とは異なり、SEM画像においてPTFEの濃さ（白さ）に違いが見られる。しかし、撥水処理した領域と未処理の領域の判別は可能であることが分かる。



(a) Obverse side of dotted hybrid GDL

(b) Reverse side of dotted hybrid GDL

Fig. 3.16 SEM micrographs of the surface morphology of the dotted hybrid GDL (50mass%)



(a) Obverse side of striped hybrid GDL

(b) Reverse side of striped hybrid GDL

Fig. 3.17 SEM micrographs of the surface morphology of the striped hybrid GDL (20mass%)

3.3.4 SPring-8 の BL20B2 における液水分布の可視化と有効酸素拡散係数測定の時計測結果

SPring-8 の BL20B2 における、撥水処理していないぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL (実験条件 B) の有効酸素拡散係数測定と X 線 CT による可視化の同時計測結果を図 3.18, 3.19 に示す. グラフの縦軸は有効酸素拡散係数の測定値で, 横軸は GDL 多孔体の空孔が液水で全て満たされた場合を 100%としたときの平均含水率を示している. なお乾燥状態における空孔率を基準に閾値を定め, GDL の厚さ方向の断面, 約 100 枚の CT 像に対して乾燥状態を基準に二値化して空孔率の変化から平均の含水率を算出している. また, グラフ周囲の画像は, GDL の含水状態から乾燥状態までの様子を示しており, 図中のプロットと対応している. 図 3.18 中の画像におけるカーボン繊維, 液水, 空孔 (空気) およびアクリル製円筒管の見え方は, 図 3.6 で示した CT 画像と同様である. また, 図 3.19 中の画像は, 含水状態の GDL の CT 像から乾燥状態の GDL の CT 像を引いたもので, GDL 中に含まれる液水のみを示している. 図 3.19 の画像においては, 黒色が水の無い状態, 灰色あるいは白の領域が液水を表している. なお, これらの図は GDL の面方向断面を示している. カーボンペーパー GDL の有効酸素拡散係数は, 平均含水率の低下にともなって空孔が増加し酸素拡散の経路が増大するため, 増加していく傾向を示している. また, SPring-8 の BL20B2 において,

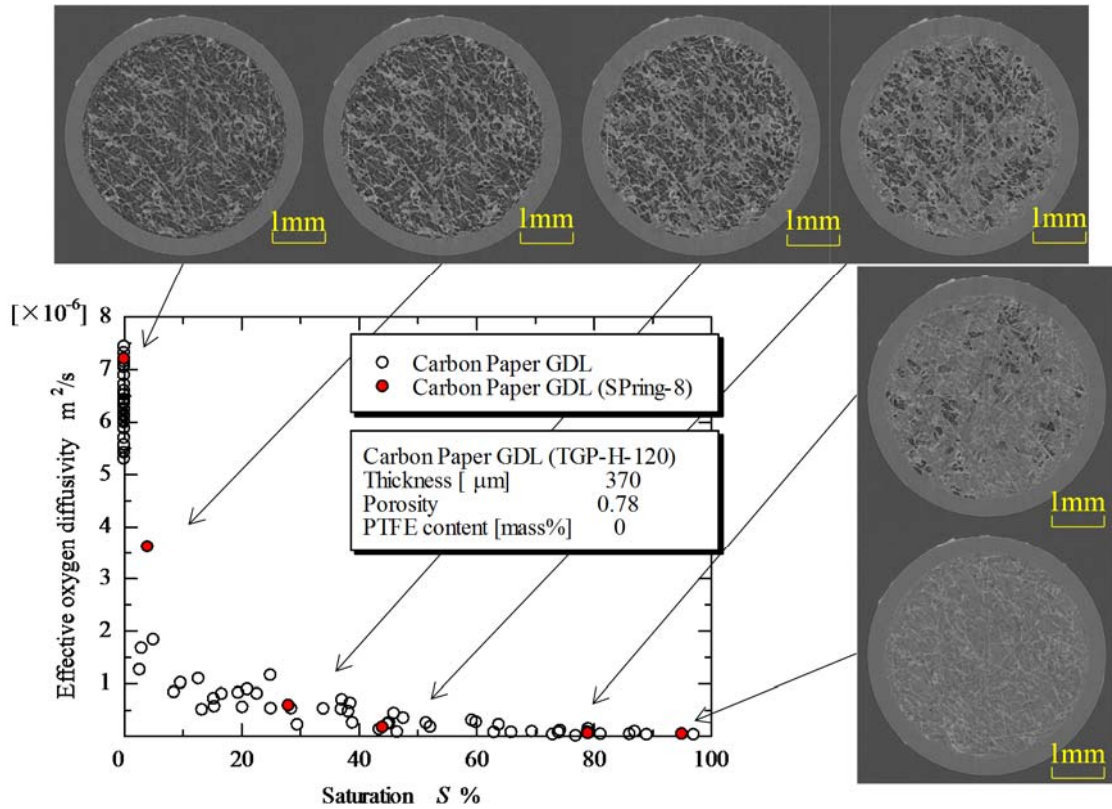


Fig. 3.18 Relationship between effective oxygen diffusivity as function of average saturation in carbon paper GDL (uniform) with 0 mass% PTFE content and the CT images

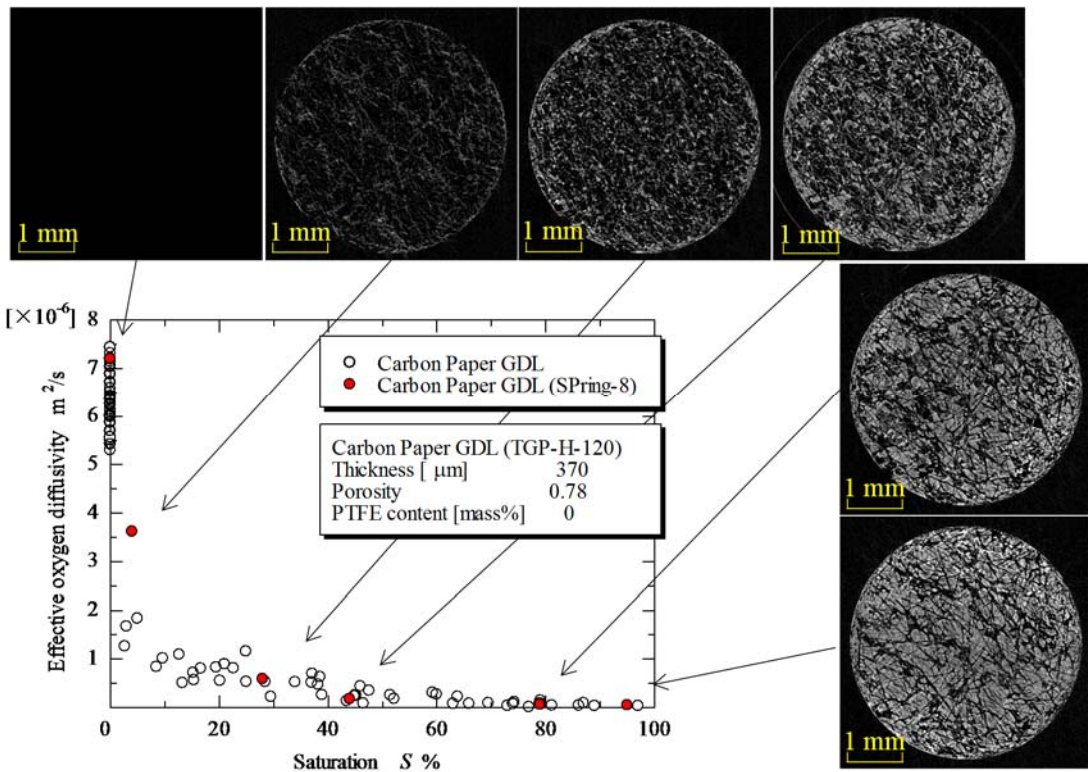


Fig. 3.19 Relationship between effective oxygen diffusivity as function of average saturation in carbon paper GDL (uniform) with 0 mass% PTFE content and the subtracted CT images

図 3.2 の可視化用ガルバニ電池酸素吸収体装置を用いて同時計測した場合の有効酸素拡散係数測定の結果と、図 3.1 のガルバニ電池酸素吸収体装置を用いて有効酸素拡散係数測定のみを行った結果は良く一致しており、SPring-8 用に改良したガルバニ電池酸素吸収体装置を用いた測定は十分な精度で行えていることが分かる。次に可視化画像に着目すると、この酸素拡散係数測定の結果に対応して、酸素拡散係数の上昇に伴い、酸素拡散経路（空孔）の増大の様子が見て取れる。カーボンペーパー GDL の場合、初期の空孔の形成は不規則であるが、空孔が一度形成された後、これら空孔の周囲から全体に広がっていく様子が分かる。

PTFE 含有量が約 40mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL(実験条件 C)の有効酸素拡散係数測定と X線 CTの同時計測結果を図 3.20, 3.21 に示す。ハイブリッド GDL の撥水部は、図 3.20, 3.21 の左上の模式図の灰色部分で示す領域である。図 3.20 は、図 3.18 と同様で、差分していない CT 画像を用いて示した。また、図 3.21 は、図 3.19 と同様に、含水状態の画像から乾燥状態の画像を差し引いた差分の画像を用いて示した。有効酸素拡散係数測定の結果から、ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL も、ぬれ性分布を持つハイブ

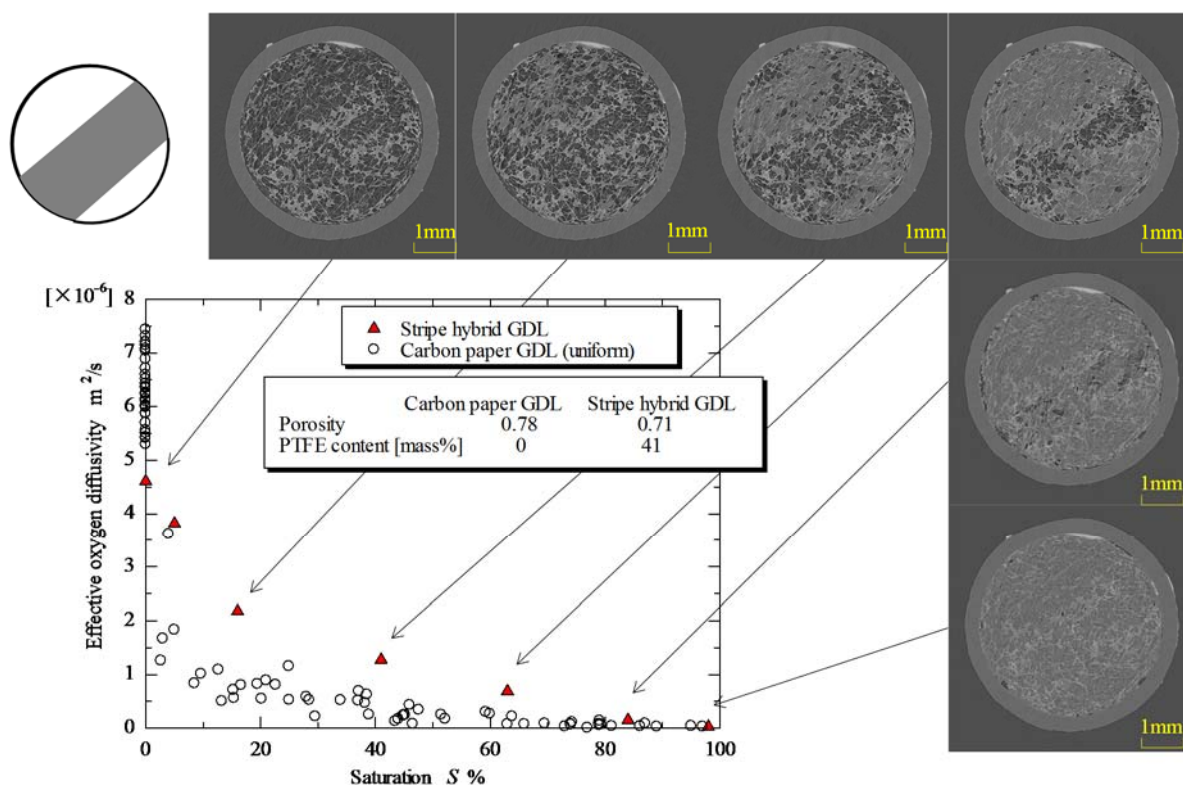


Fig. 3.20 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images

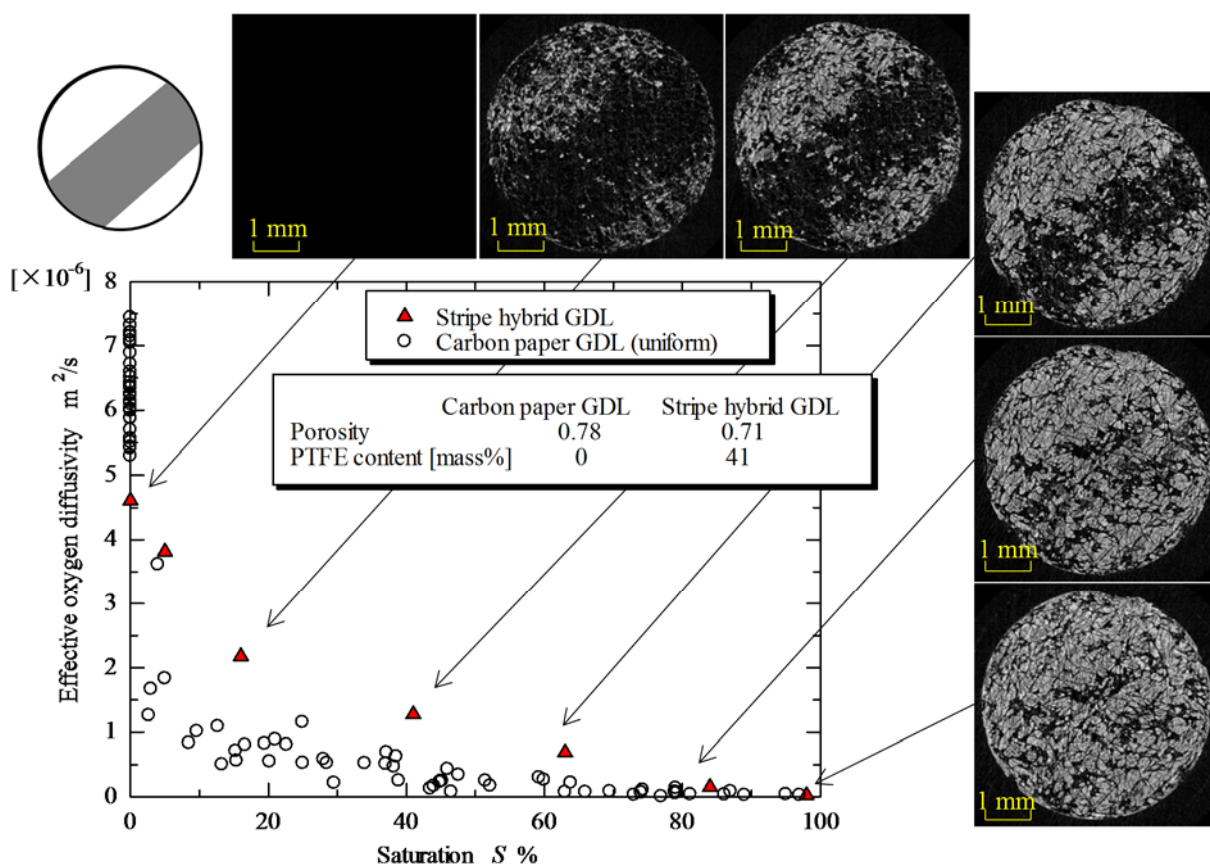


Fig. 3.21 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images

リッド GDL も、平均含水率の低下にともなって空孔が増加し酸素拡散の経路が増大するため、有効酸素拡散係数の値が上昇していく傾向を示している。しかし、平均含水率が 60%程度からハイブリッド GDL の有効拡散係数は均一な場合に比べて大きく、含水率の低下にともなってその値には均一な場合との差異が拡大し、ハイブリッド GDL が高い酸素拡散特性を示すことが分かる。例えば平均含水率が 20%付近では、ハイブリッド GDL は、ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL の 2~3 倍程度に達している。また、可視化画像において GDL 内部の液水分布の変化は、この有効酸素拡散係数の変化に良く対応しており、まず撥水部およびぬれ性境界部付近から空孔が形成され、その後、親水部へと空孔が広がっていく様子が分かる。この空孔の形成に伴い、有効酸素拡散係数も増加していることが分かる。この空孔の形成と有効酸素拡散係数の増加は、Utaka ら(2011)の報告と同様に、ぬれ性境界部および撥水部内に空孔が形成され、酸素拡散経路が確保されることが主たる要因であると考えられる。また、Utaka ら(2011)の報告において、撥水処理した試料と撥水処理していない試料との水分蒸発速度につい

での検証で、図 3.22 に示すように、蒸発速度に差異がないことが示されている。図 3.22 中の凡例の、PTFE は PTFE 樹脂繊維を多孔質シート状に加工したもの、 CP_{NW} は実際の GDL 材料であるカーボンペーパー基材に PTFE 含浸撥水処理を施したもの、 CP_W は GDL 材料であるカーボンペーパー基材に酸化チタンコーティングによる親水処理を施したもの、Wetting paper は木材を由来とする吸水ペーパーである。試料に用いたそれぞれの多孔体の含水状態からの水分蒸発速度を測定された。酸素拡散係数測定実験と同様に片面から蒸発が進むように配置し、経過時間と質量を測定することにより蒸発速度が測定された。この結果から試料によってほとんど差異がないことが分かる。したがって、蒸発速度の差で有効酸素拡散係数が高くなるのではなく、ハイブリッド構造による撥水部から親水部への液水の引き込みによって有効酸素拡散係数が高まると考えられる。

図 3.23, 3.24 に、GDL の厚み方向の液水分布の変化の可視化画像を示す。図 3.23 は、撥水処理していないぬれ性が均一な GDL の断面であり、図 3.24 は、ぬれ性分布を持たせたハイブリッド GDL の断面である。図 3.23(a) および図 3.24(a) は、図 3.6 と同様の CT 画像で、図 3.23 (b) および図 3.24 (b) は図 3.19 と同様で、含水状態の GDL の厚さ方向の CT 断面から乾燥状態の GDL の厚さ方向の CT 断面を引いたもので、GDL 中に含まれる液水のみを示している。図 3.23, 3.24 からは、厚さ方向の液水分布の変化を観察することができる。図 3.23 のぬれ性が均一な GDL の場合、平均含水率の低下に伴い、徐々に酸素拡散パスが増加する様子が見て取れ、GDL の厚み方向では不規則的に空孔が形成されていることが

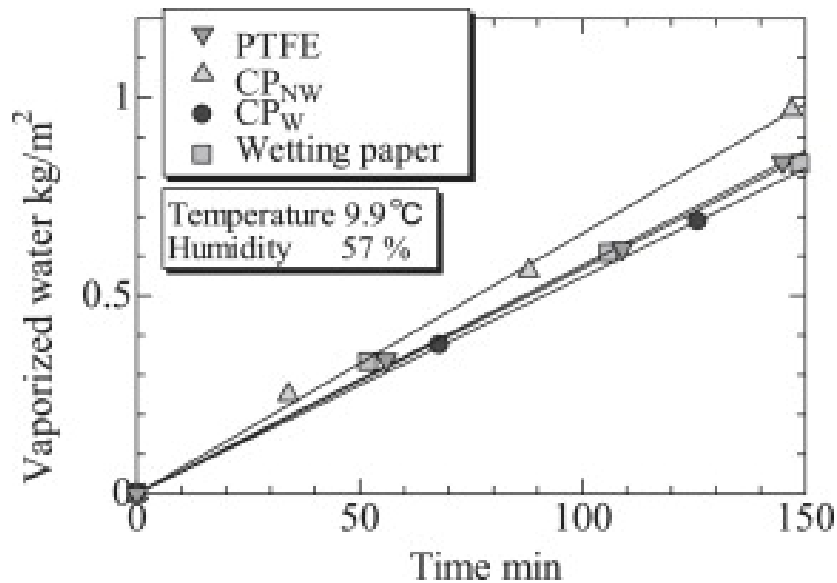


Fig. 3.22 Vaporization characteristics of each sample (Utaka et al., 2011)

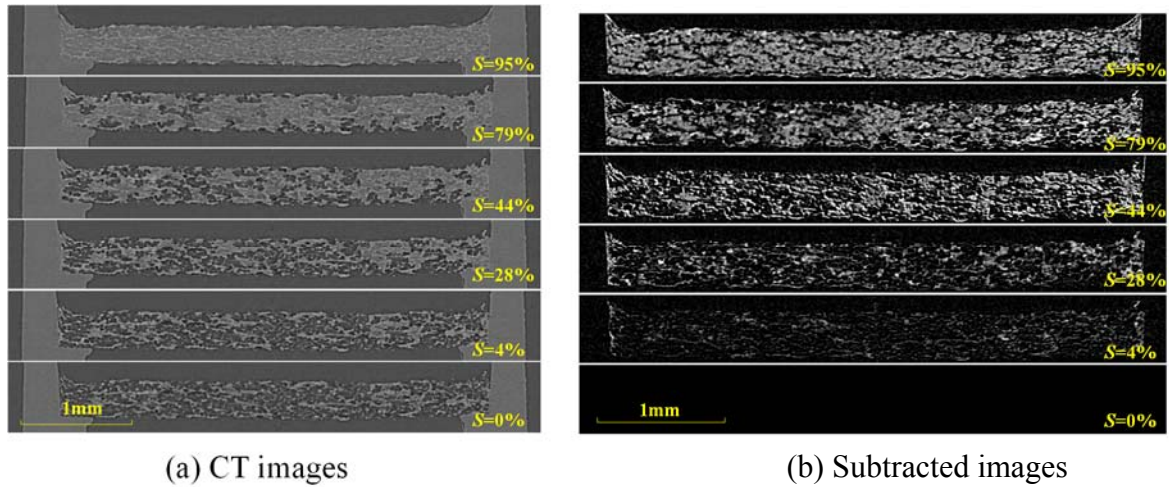


Fig. 3.23 Cross-sectional images of carbon paper GDL (uniform)

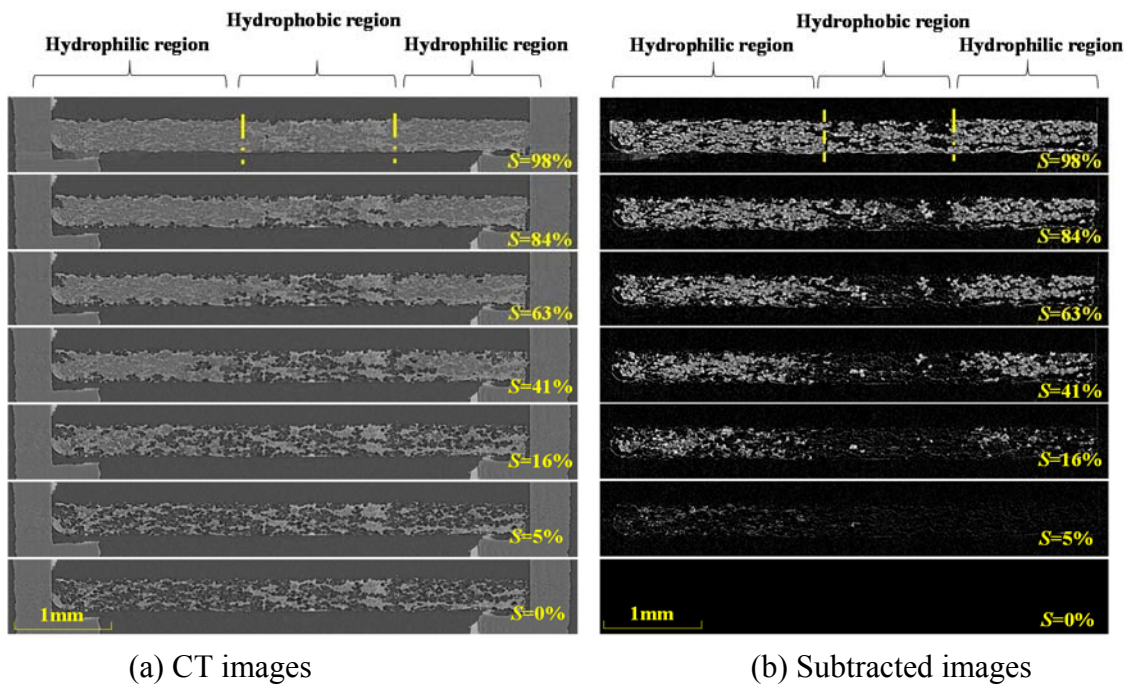


Fig. 3.24 Cross-sectional images of hybrid GDL

分かる。なお図 3.18, 3.19 で示した GDL 断面の可視化画像は、図 3.23 の GDL 厚み方向に対して中央付近の断面であり、厚み方向全域で図 3.18 と同様の液水分布の変化が見られた。図 3.24 のハイブリッド GDL の場合、液水分布に強い分布がついていることが分かる。特に、図 3.24 の平均含水率 S が、 $S=41, 63, 84\%$ において、親水部には液水が存在し、撥水部では拡散方向全域にわたり空孔が形成されていることが確認される。なお図 3.20, 3.21 で示した GDL の可視化画像

は、図 3.24 の GDL 厚み方向に対して中央付近の断面であり、撥水部における空孔の形成からも分かるように厚み方向全域で図 3.20 と同様の液水分布の変化が見られた。この拡散方向にわたる空孔の形成により、酸素拡散経路が確保されるため、ハイブリッド GDL は、含水状態において有効酸素拡散係数は高い値を示すと考えられる。

酸素拡散特性と可視化の同時計測を行ったハイブリッド GDL は、図 3.20 で示した PTFE 含有量が約 40mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL と同様の傾向を示しており、撥水部から親水部への液水移動による酸素拡散経路の確保の様子と、酸素拡散経路の確保による有効酸素拡散係数の向上が示された。同時計測結果を図 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32 に示す。図 3.25, 3.26 は PTFE 含有量が約 40mass%のドット状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 A), 図 3.27, 3.28 は PTFE 含有量が約 30mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 B), 図 3.29, 3.30 は PTFE 含有量が約 40mass%のドット状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 D), 図 3.31, 3.32 は PTFE 含有量が約 40mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 D) である。また、図 3.25, 3.27, 3.29, 3.31 は CT 画像で、図 3.26, 3.28, 3.30, 3.32 は差分した画像で液水の変化を示している。これらの結果から、図 20 で示した PTFE 含有量が約 40mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 C) と同様の傾向を示しており、平均含水率の低下にともなって空孔が増加し酸素拡散の経路が増大するため、有効酸素拡散係数の値が上昇していく様子を示している。また、含水状態において、ハイブリッド GDL の有効拡散係数はぬれ性が均一な GDL と比べて大きく、含水率の低下にともない差異が拡大し、ハイブリッド GDL が高い酸素拡散特性を示すことが分かる。また、可視化画像において GDL 内部の液水分布の変化は、図 20 で示した PTFE 含有量が約 40mass%のストライプ状に撥水部を設けたハイブリッド GDL (実験条件 C) と同様に、有効酸素拡散係数の変化に良く対応しており、まず撥水部およびぬれ性境界部付近から空孔が形成され、その後、親水部へと空孔が広がっていく様子が分かる。この空孔の形成に伴い、有効酸素拡散係数も増加していることが分かる。この空孔の形成と有効酸素拡散係数の増加は、撥水部から親水部への液水移動により、ぬれ性境界部および撥水部内に空孔が形成され、酸素拡散経路が確保されるためと考えられる。

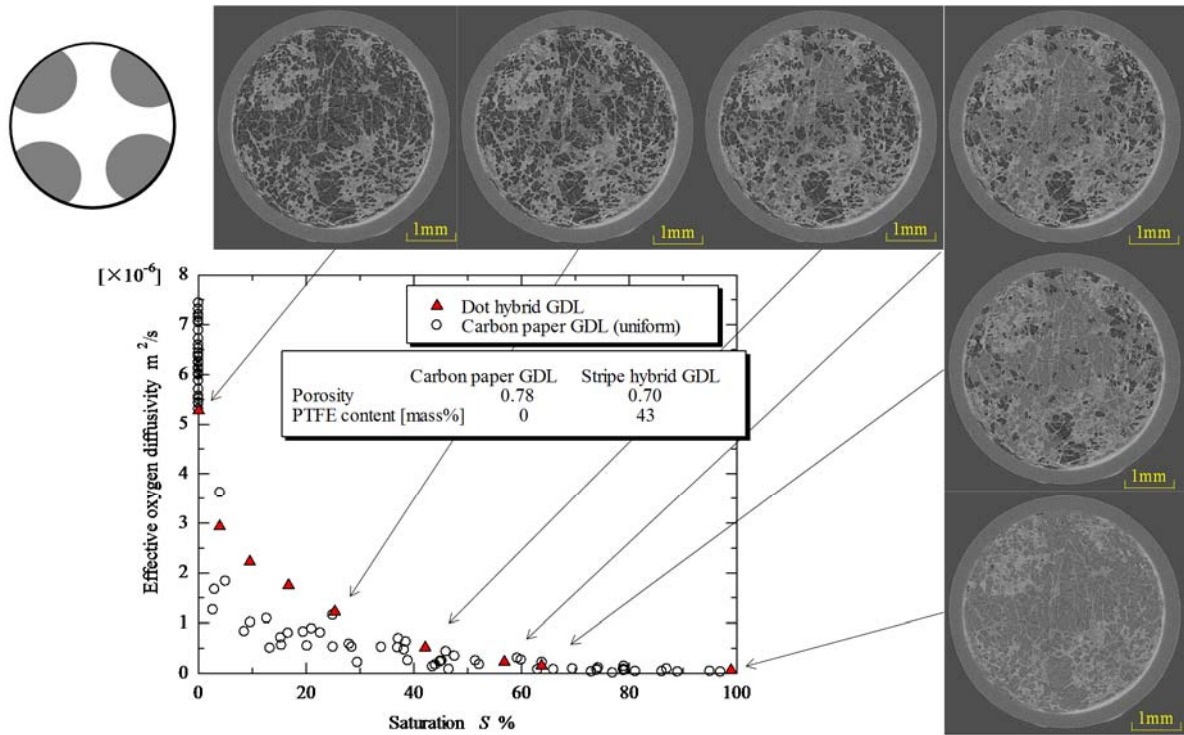


Fig. 3.25 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images

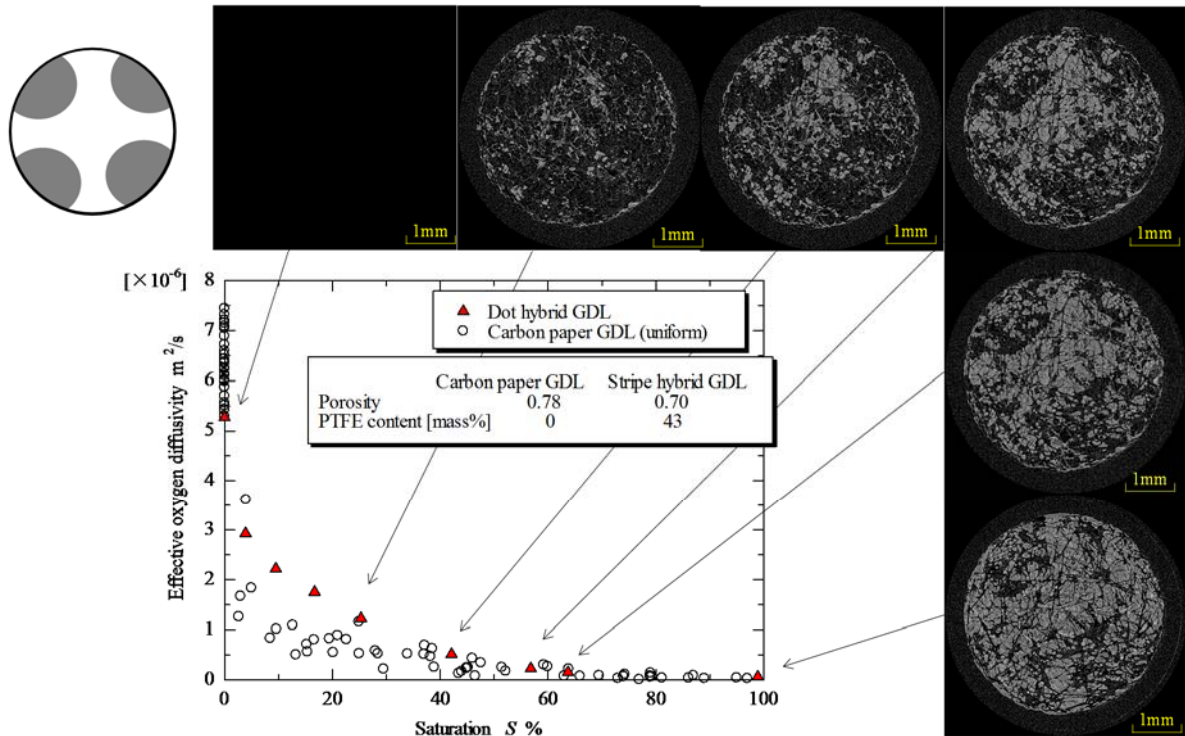


Fig. 3.26 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images

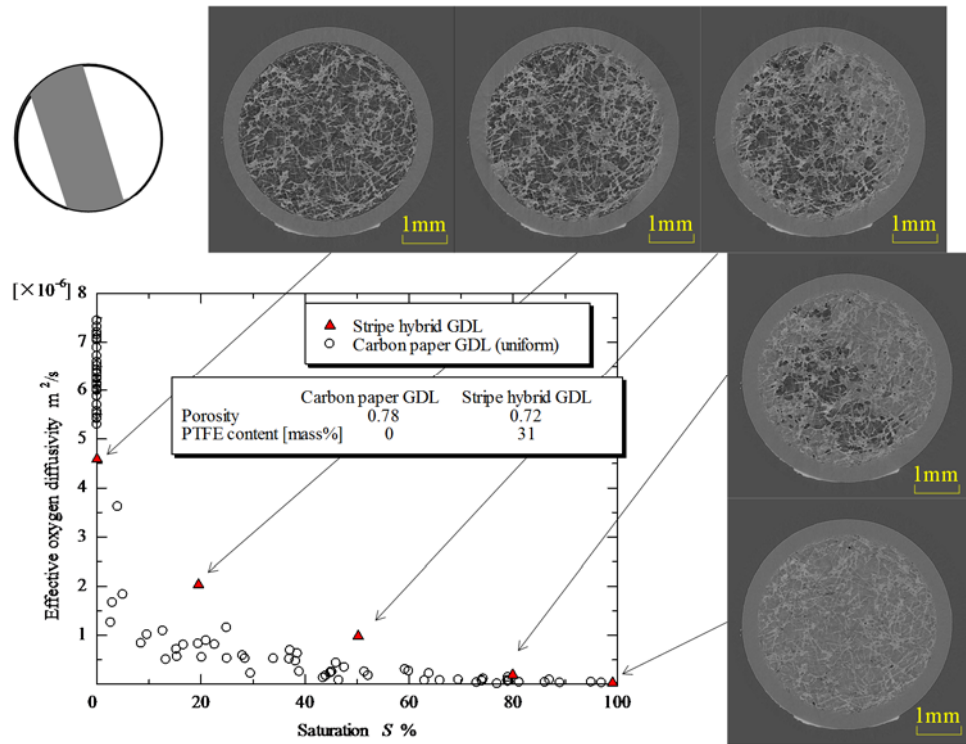


Fig. 3.27 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (30mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images

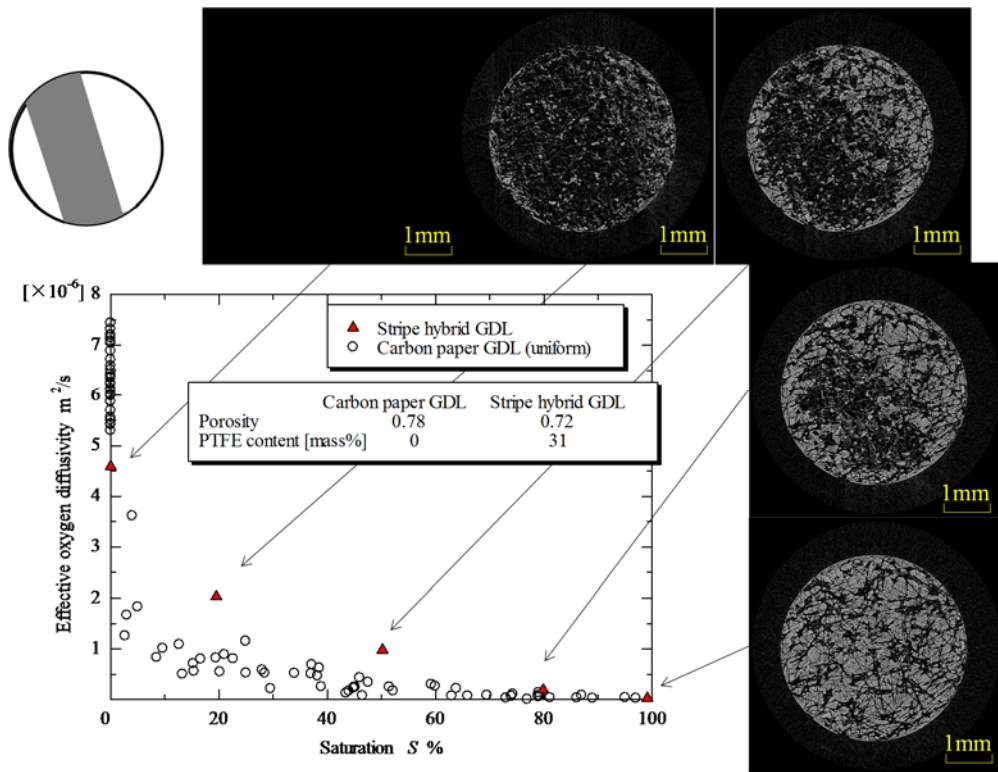


Fig. 3.28 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (30mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images

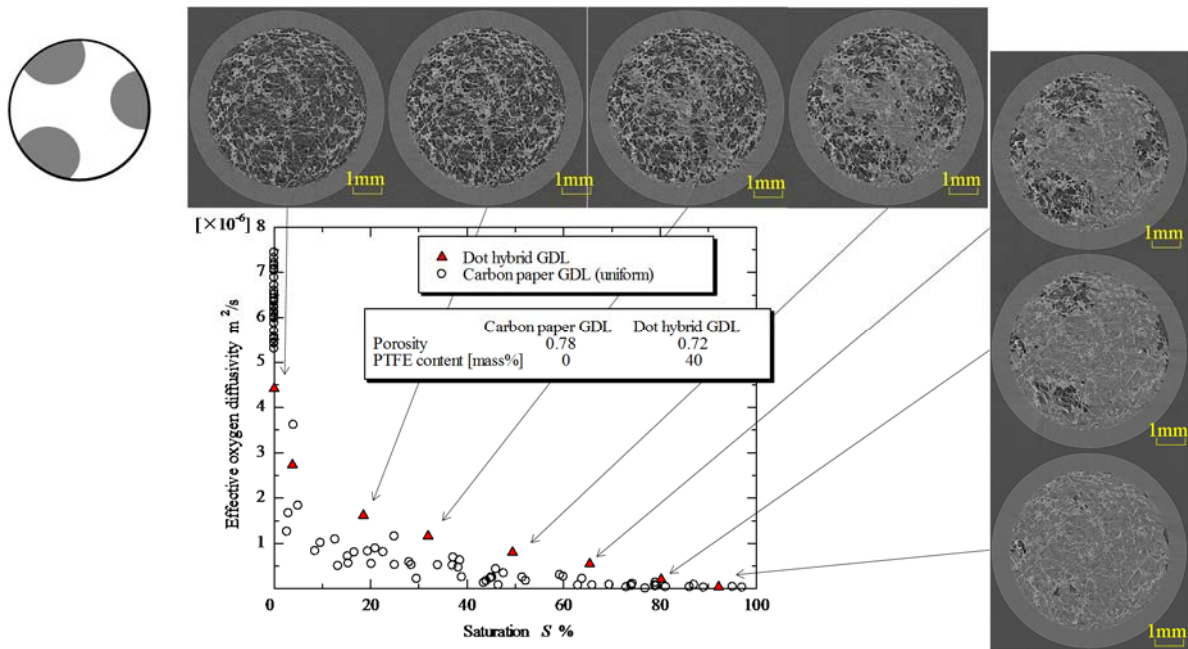


Fig. 3.29 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images

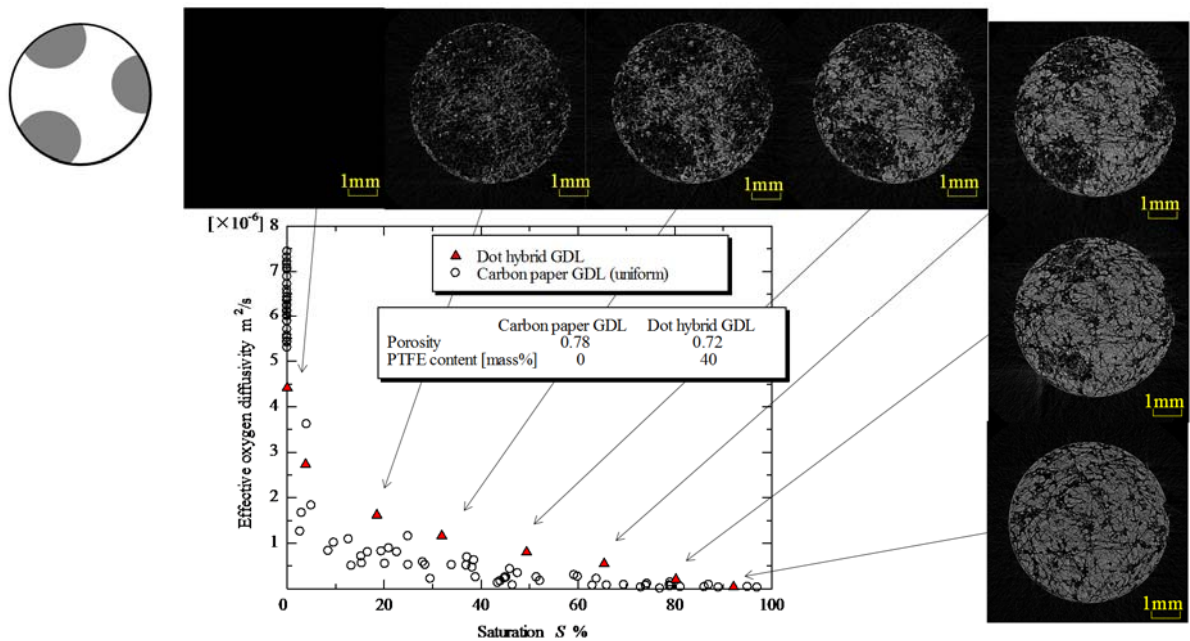


Fig. 3.30 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images

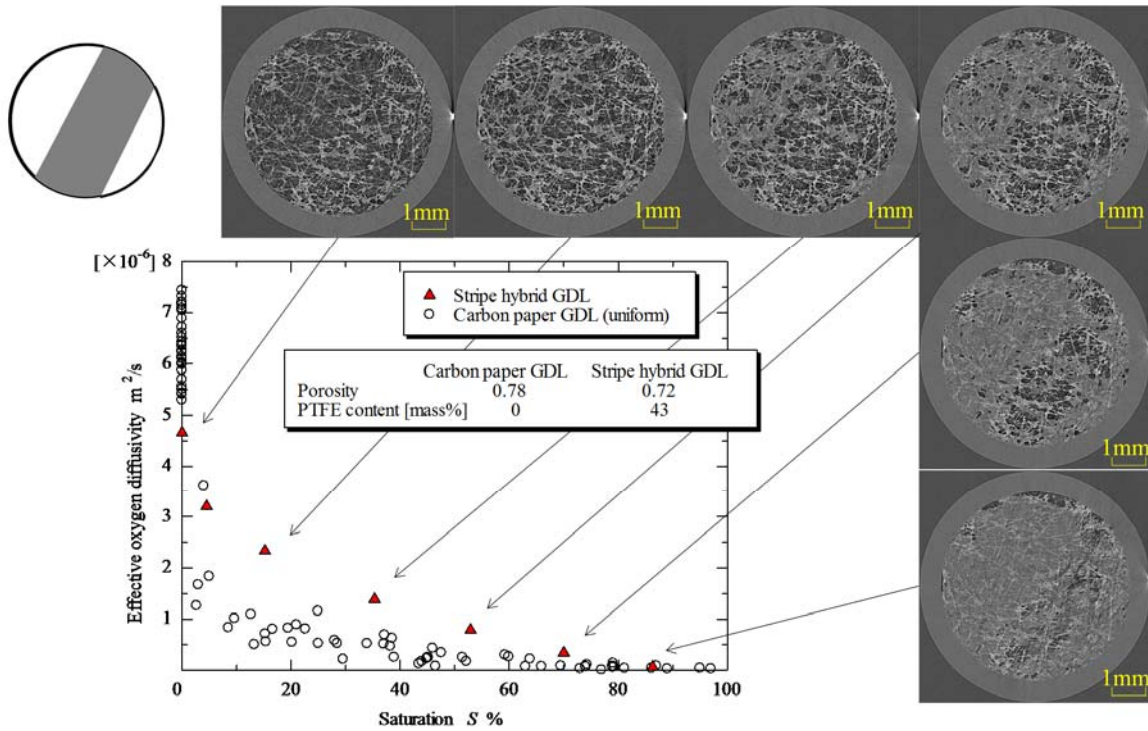


Fig. 3.31 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images

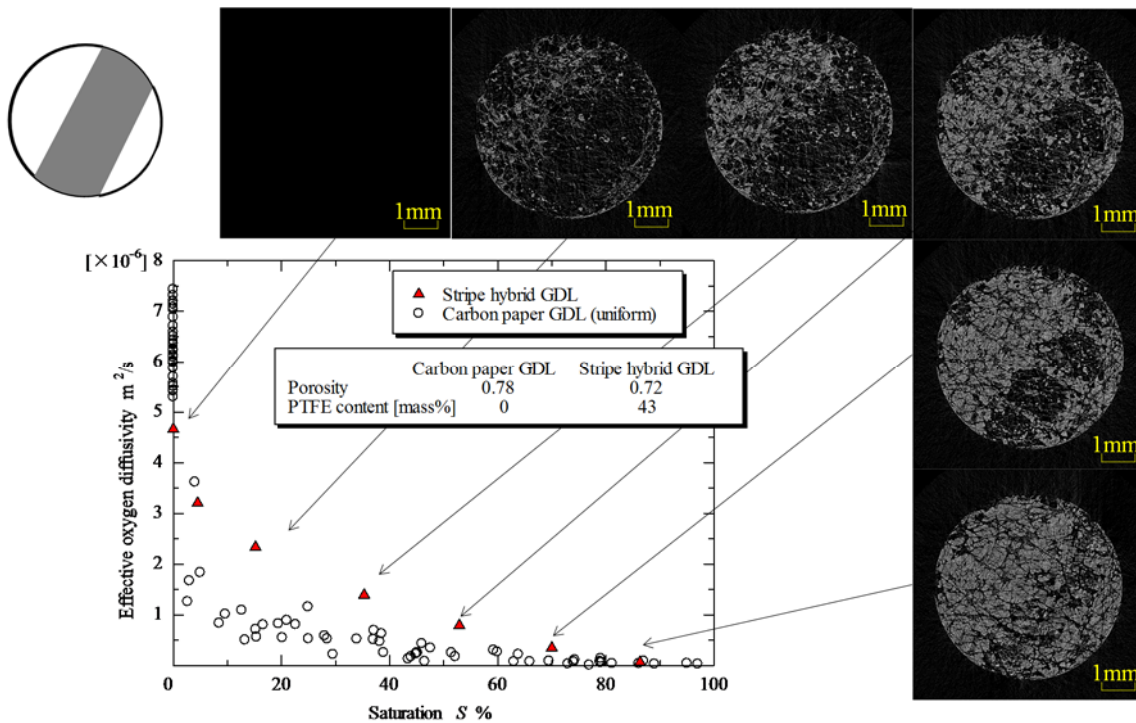


Fig. 3.32 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images

3.3.5 ハイブリッド GDL の撥水処理領域における PTFE 含有率の有効酸素拡散係数への影響

表 3.3 および表 3.4 で示した GDL 試料の有効酸素拡散係数測定結果を図 3.33 に示す。すなわち、撥水材 PTFE 含有量の異なる GDL の有効酸素拡散係数測定結果をまとめたもので、ハイブリッド GDL について、SPring-8 での可視化と有効拡散係数の同時測定結果と有効拡散係数の単独測定結果を、撥水部における PTFE 含有量 10, 20, 30, 40, 50mass% の 5 つに分類し、比較した。なお、有効酸素拡散係数測定のみを行った場合の平均含水率は、GDL の質量計測により求めた。有効酸素拡散係数測定の結果から、いずれの GDL も、平均含水率の低下にともなって空孔が増加し酸素拡散の経路が増大するため、有効酸素拡散係数の値が上昇していく傾向を示している。平均含水率が約 60%以下で有効酸素拡

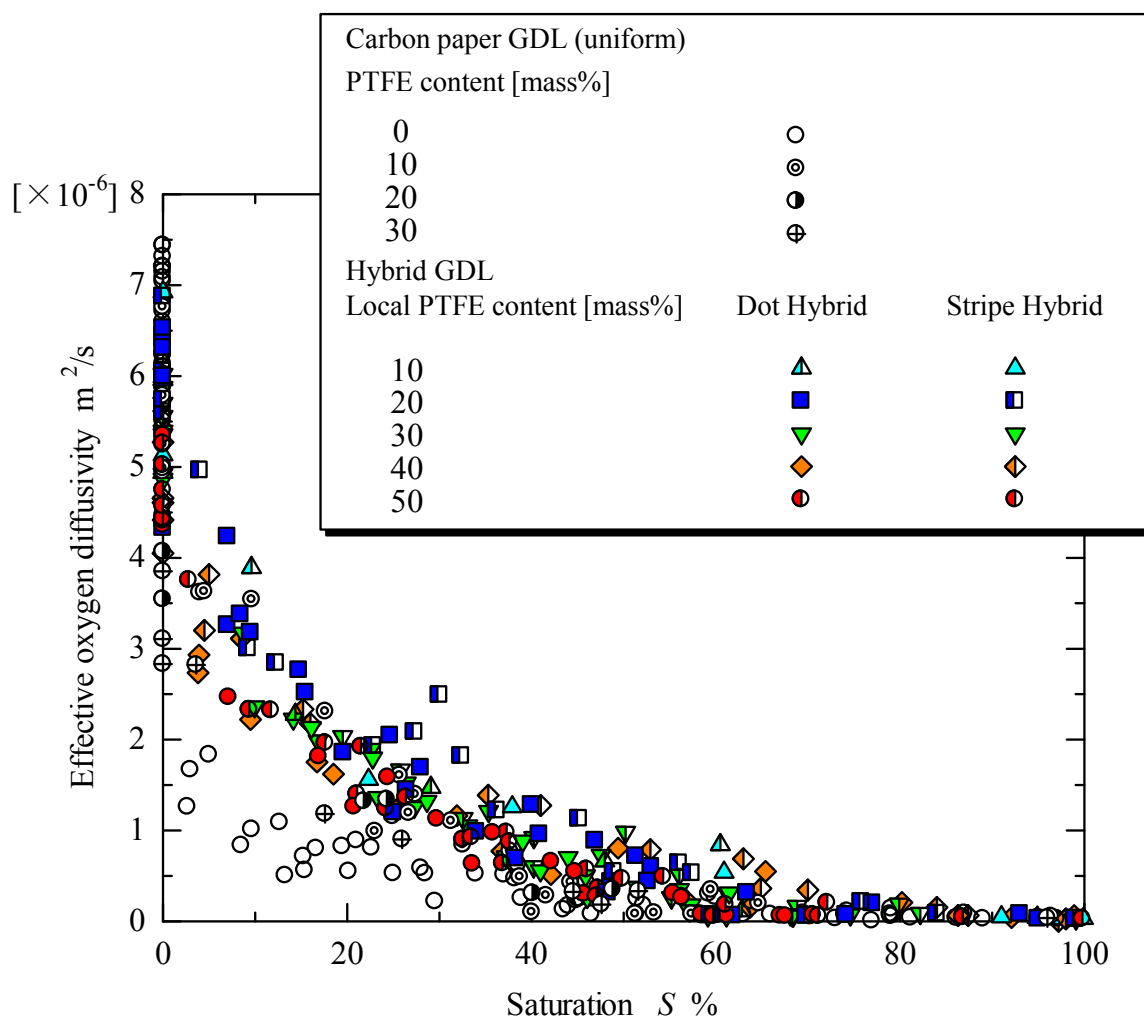


Fig. 3.33 Effective oxygen diffusivity as function of the average saturation for various GDLs

散係数の値には差異が顕著となっており、ハイブリッド GDL はカーボンペーパー GDL と比較して、有効酸素拡散係数が高い値となることを示すことが分かる。また、全体を PTFE で撥水処理したカーボンペーパー GDL についても測定を行ったが、いずれの場合も撥水処理未処理のカーボンペーパー GDL に比べて、有効酸素拡散係数は含水率が約 35%以下で比較的高い値を示し、この範囲ではハイブリッド GDL と類似の傾向を示した。また、高含水状態では、未処理の場合と類似の低い値を示した。これは模擬的な試料を用いた Utaka ら(2011)の報告と類似の傾向を示している。すなわち、Utaka ら(2011)の報告では、PTFE 樹脂繊維シート (以下、PTFE シート)、酸化チタンコーティングによる親水処理したカーボンペーパー試料 (以下、CP_w)、および PTFE 撥水処理したカーボンペーパー試料 (以下、CP_{Nw}) の、水分存在下における酸素拡散特性を検討した。ぬれ性が均一と見なされる PTFE シートと CP_w は、本研究の未処理のカーボンペーパー GDL と類似し、相対酸素拡散係数の値は低い傾向を示した。また CP_{Nw} は、本研究の全体を PTFE 撥水処理したカーボンペーパー GDL と類似の試料を用いており、その相対酸素拡散係数は含水率が約 40%以下で高い値を示した。したがって、Utaka ら(2011)の報告におけるこれらの測定結果では、撥水性を有する GDL でも、均一な PTFE 繊維試料では非処理のカーボンペーパーと類似であるのに対して、PTFE で撥水処理したカーボンペーパーである CP_{Nw} の場合には、相対酸素拡散係数が含水率の比較的小さい領域で高い値を示し、両者の傾向は大きく異なることが明らかにされている。本研究で用いた PTFE により撥水処理したカーボンペーパーにおいても Utaka ら(2011)の CP_{Nw} と類似の傾向を示している。したがって、Utaka ら(2011)の CP_{Nw} および本研究の全体を PTFE で撥水処理したカーボンペーパー GDL はカーボンペーパー内にぬれ性の分布が生じ、ハイブリッド構造を適用した場合と類似の液水分布が生じた可能性が推測される。しかし、このような場合には、ぬれ性分布付与に比べて、液水飽和度あるいは PTFE 処理濃度への依存性が大きいなど、酸素拡散特性に対する安定性が低いことが分かる。

ハイブリッド GDL において PTFE 含有率により酸素拡散特性に差異が見られた。図 3.33 から平均含水率が 5~60%付近では、PTFE 含有率が 20mass%のハイブリッド GDL が最も有効酸素拡散係数が高く、ぬれ性が均一な場合に比べて約 3 倍の値を示した。また、PTFE 含有率が 50mass%のハイブリッド GDL では最も有効酸素拡散係数が低いことが分かる。また、GDL が乾燥状態 ($S=0\%$) の場合、PTFE 含有率 10~20mass%のハイブリッド GDL は、ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL と比較しても大きく酸素拡散特性を損なわれていないことが見て取れる。しかし、PTFE 含有率 30~50 mass %のハイブリッド GDL は、乾燥状態 ($S=0\%$) において、有効酸素拡散係数は低い値となった。これは、撥水性を持たせるために、溶融・固着させた PTFE が GDL 内部の細孔を埋めることで、

酸素の拡散を妨げたためだと考えられる。これらの結果から、PTFE含有率は、10～20 mass %程度が望ましいと考えられる。

本研究で製作したハイブリッドGDLは、ストライプとドットの2種類に撥水部の形状を変化させ、液水移動が起こる撥水部と親水部との境界の長さを増加させることで、酸素拡散特性が変化する可能性を考慮した。しかし、撥水部の形状の違いによる酸素拡散特性の違いは、顕著に現れなかった。これはいずれの場合でも、撥水部分のほぼ全領域において、親水部より先に液水が除去されるため、酸素透過性能は撥水部の面積割合にほぼ依存する結果となっていることによると考えられる。Utakaら(2011)の報告において、撥水部と親水部のピッチを小さくすることで酸素拡散特性が向上することが示されていることから、ピッチを小さくし、撥水部と親水部との境界長さを増加させることで、さらに酸素拡散特性が向上する可能性があると考えられる。

3.4 まとめ

SPring-8・BL20XU ビームラインでの X 線 CT による可視化解析, SPring-8・BL20B2 ビームラインでの X 線 CT による可視化とガルバニ電池式酸素吸収体による酸素拡散特性の測定との同時計測および, 撥水材である PTFE の含有量を変化させて酸素拡散係数測定を行った結果, 以下の結論を得た.

- (1) SPring-8・BL20XU ビームラインでの X 線 CT による可視化では, カーボン繊維, 空孔, 液水, PTFE が明瞭に識別でき, PTFE を用いた撥水処理によるカーボン繊維径の変化を観察できた.
- (2) SPring-8・BL20B2 ビームラインでの X 線 CT による可視化と改良型ガルバニ電池式酸素吸収体による酸素拡散特性の同時計測を行い, 以下の結論を得た.
 - (a) 酸素拡散係数の変化と GDL 中の液水分布の変化による空隙形成との良好な対応が確認された.
 - (b) ぬれ性分布をもたせた PEFC 用ペーパータイプ GDL (ハイブリッド GDL) において, 撥水処理領域および未処理の領域を識別することができ, そのぬれ性境界付近から空孔が形成され, 酸素拡散方向全域で酸素拡散経路が形成されることが確認できた.
 - (c) ハイブリッド GDL は, ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL と比較すると, 撥水処理領域での空隙形成により酸素拡散は促進され, 液水を含んだ状態において有効酸素拡散係数は約 2~3 倍と高い値を示すことが分かった.
- (3) 走査型電子顕微鏡による表面観察により, 乾燥状態におけるハイブリッド GDL の撥水処理領域を識別できた.
- (4) ハイブリッド GDL において, 撥水材 PTFE 含有量の異なる試料の有効酸素拡散係数測定を行った結果, 撥水処理領域における局所の PTFE 含有率が 10~20 mass %程度の場合, 平均含水率が 5~60%において, ぬれ性が均一な場合に比べて約 3 倍と最も高い酸素拡散係数の値を示すことが分かった. なお, PTFE が高含有率の場合には, 撥水処理に伴う PTFE の付加により GDL 中の気孔率が低下するため, 酸素拡散特性が低下すると考えられる.
- (5) GDL 全体を PTFE により撥水処理した場合には, ぬれ性分布が GDL 中に発生し, 本研究のハイブリッド GDL と類似の原理により, 平均含水率が 5~40%において, やや良好な酸素拡散特性を示すことが推測された.

第4章

PEFCの発電特性検討に関する 実験装置および方法

本章では、第3章で検討したハイブリッドGDLと岡部・宇高(2013)が提案したマイクログループを有するガス流路構造を組み合わせることで、PEFCの性能向上を検討するための実験装置や実験方法について示す。実験装置全体の概要、電流電圧特性の測定方法と測定装置、セル抵抗の測定方法と測定装置、本研究で用いたPEFCの構成、マイクログループ付セパレータの詳細、ハイブリッドGDLの詳細などについて述べる。

本章の構成

- 4.1 実験装置および方法
- 4.2 PEFC実験装置の詳細
- 4.3 実験に使用する機器の仕様

4.1 実験装置および方法

4.1.1 実験システム

図4.1に実験装置システム全体の概要を示す。供給ガスは、アノードには水素、カソードには空気（窒素約78%、酸素約21%、アルゴン約1%）を、それぞれボンベから流量制御可能なマスフローコントローラ（MFC）に送り、一定流量に調整した後、加湿器で加湿してPEFCへ供給した。また、窒素は、PEFCセル内および配管内に残留する水素ガス、空気、および湿分のパージに用いた。なお、それぞれのガスボンベには、2段減圧構造のレギュレータを取り付け、減圧してからガスを供給した。

第4章 PEFCの発電特性検討に関する実験装置および方法

加湿器では、供給ガスを所定の温度で飽和させた後、PEFCへ送っている。このため、加湿器からPEFCまでの配管において、温度低下による凝縮を起こさないように、配管を加熱するとともに断熱材で保温した。また、PEFC本体は所定の温度で運転するため、恒温水槽とアノード、カソードの両セパレータを接続し恒温水を通すことで温度管理を行った。このため、加湿器温度とセル温度を任意に設定できることから、供給ガスの相対湿度を任意に設定することが可能である。また、PEFCの下流出口からは各種ガスと湿分が排出されるため、気液分離器を設置した後、大気解放した状態で実験を行った。

PEFCの性能評価には、データロガー（横河電機製MX100）、多機能直流電子負荷装置（菊水電子工業製PLZ-664WA）およびケミカルインピーダンスアナライザ（日置電機製IM3590）を用いた。

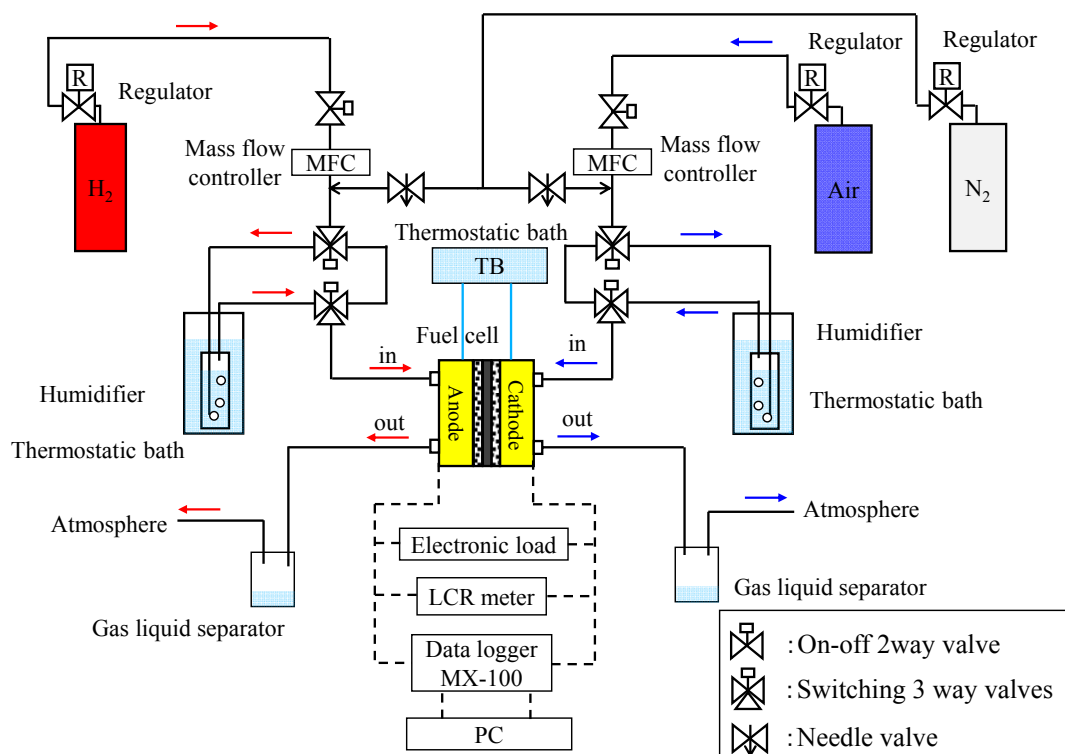


Fig. 4.1 Schematic of experimental system

4.1.2 電子負荷装置による電流電圧特性の測定

電流電圧特性の測定には、電子負荷装置とデータロガーを用いた。すなわち、PEFC試験部のアノード側とカソード側それぞれのセパレータと、電子負荷装置の負荷をかける端子とをケーブルでつなぐとともに、セル電圧を計測するデータロガーからのケーブルをセパレータとつなぐ、4端子法で計測を行った。また、電子負荷装置は定電流モード、すなわち、一定の電流を負荷するモードで用いた。電流電圧特性は、電流値をステップ的に変化させ、この時のセル電圧をデータロガーで測定することで得た。PEFCの電流電圧特性の一例を図4.2に示す。横軸は電流密度で、縦軸はセル電圧である。電流密度は、負荷した電流値をセルの反応面積で除した値を示している。なお、付加する電流密度は、0.24（開回路電圧測定時）、50、100、200、500、800、1000mA/cm²、以降は100 mA/cm²ごとを基準としており、定電流を負荷する時間は約10分間で行った。また、セル電圧は、定電流を負荷している間に変動することから、電流電圧特性ではセル電圧は平均値で示した。なお、セル電圧の平均値は、各電流密度へ定電流の負荷を変えた直後は、セル電圧が平均値から一時的に大きく降下することがあるため、負荷を変えた直後から約1分間を除いた平均値とした。

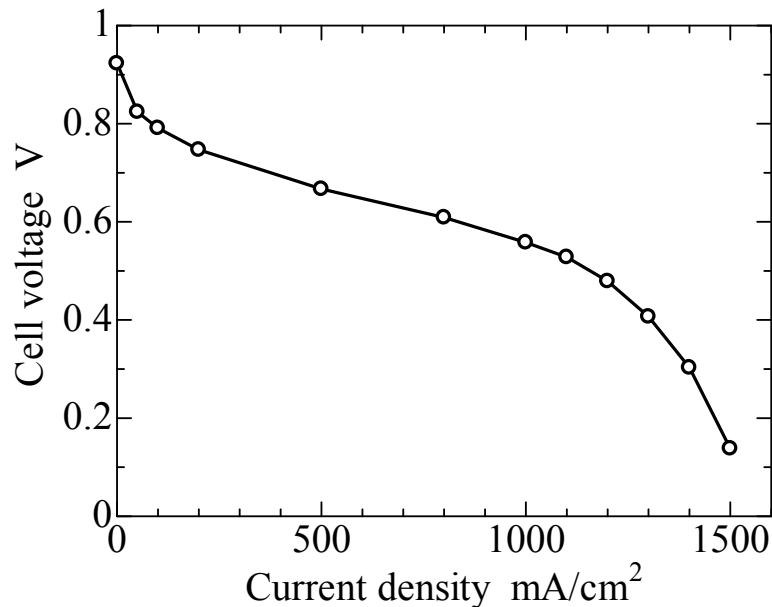


Fig. 4.2 Example of current density-cell voltage curve

4.1.3 電気化学インピーダンス測定法によるセル抵抗の測定

セル抵抗の測定には、電気化学インピーダンス測定法(板垣, 2008)を用いた。電気化学インピーダンス測定法は、PEFCに微小な交流電位または交流電流信号を与え、応答電流または電位を測定し、セルのインピーダンスを決定する手法である。本研究では、図4.3のような単純な等価回路を用いて得られた結果を評価した。 R_{sol} は溶液抵抗(セルのオーム抵抗, 膜抵抗が支配的), R_{ct} は電極反応の起こりにくさを示す触媒層中の電荷移動抵抗, C_{dl} は電気二重層容量である。 R_{sol} と R_{ct} の大きさは、交流信号の周波数には依存しないが、コンデンサ, C_{dl} のインピーダンス(容量リアクタンス) X_c は、虚数 k , 角周波数 ω_r , 周波数 f とすると、 $\omega_r = 2\pi f$ であるから、式(4-1)のように角周波数 ω_r の関数となる。

$$X_c = \frac{1}{k\omega_r C_{dl}} \quad (4-1)$$

また、 R_{sol} のインピーダンス Z_{sol} , R_{ct} のインピーダンス Z_{ct} はそれぞれ式(4-2), (4-3)となる。

$$Z_{sol} = R_{sol} \quad (4-2)$$

$$Z_{ct} = R_{ct} \quad (4-3)$$

図4.3の等価回路のインピーダンス Z は、式(4-4)で表せる。

$$Z = Z_{sol} + \frac{1}{\left(\frac{1}{Z_{ct}} + \frac{1}{X_c}\right)} = Z_{sol} + \frac{Z_{ct} \times X_c}{Z_{ct} + X_c} = R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + k\omega_r R_{ct} C_{dl}} \quad (4-4)$$

また、等価回路のインピーダンス Z は、実数成分 Z' と虚数成分 Z'' を用いると、式(4-5)で表され、実数成分 Z' と虚数成分 Z'' はそれぞれ、式(4-6), (4-7)で表される。

$$Z = Z' - kZ'' \quad (4-5)$$

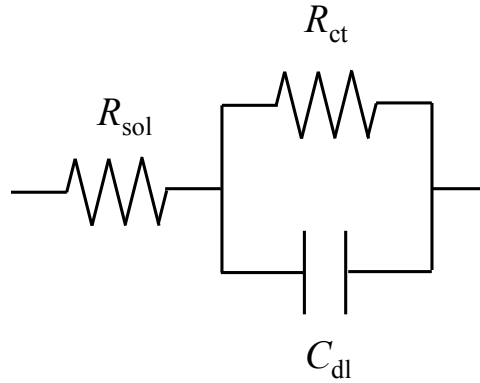


Fig. 4.3 Equivalent circuit for PEFC

$$Z' = R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega_r^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (4-6)$$

$$Z'' = \frac{\omega_r R_{ct} C_{dl}}{1 + \omega_r^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (4-7)$$

式(4-6), (4-7)の角周波数 ω を消すと, 式(4-8)となる.

$$\left(Z' - R_{sol} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (4-8)$$

Z' を横軸, Z'' を縦軸として, 式(4-6), (4-7)の角周波数 ω を0から無限大まで変化させると, ナイキスト線図 (cole-cole プロット) が得られ, 式 (4-8)から, 中心が $(R_{sol}+R_{ct}/2)$ の半径 $(R_{ct}/2)$ の半円となることが分かる. 本研究で得られたナイキスト線図の一例を図 4.4 に示す. この図は, 電流密度が $50\text{mA}/\text{cm}^2$, セル温度 70°C , 相対湿度 70% の状態のセルに, 20mA の交流電流を印加し, 1Hz から 1.5KHz まで掃引して得られた結果である. 図 4.4 中の(a)は, 低周波数の極限, すなわち, 角周波数 $\omega \rightarrow 0$ の場合に得られる等価回路の総抵抗の $(R_{sol}+R_{ct})$ である. また, 図 4.4 中の(b)は, 高周波数の極限, すなわち, 角周波数 $\omega \rightarrow \infty$ の場合に得られるセル抵抗 R_{sol} である.

本研究では, 計測器としてケミカルインピーダンスアナライザを LCR モードで使用した. LCR モードでは, 設定した測定パラメータ (インピーダンス, イ

インピーダンスの位相角，直列等価回路の実効抵抗，リアクタンスなど）を，任意の周波数（1mHz～200kHz）で任意の信号レベル（10 μ A～50mA）で測定できるモードである．なお，実際の計測においては，信号レベルを交流電流 20mA で，周波数 1.0kHz にて，セル抵抗 R_{sol} を計測した．

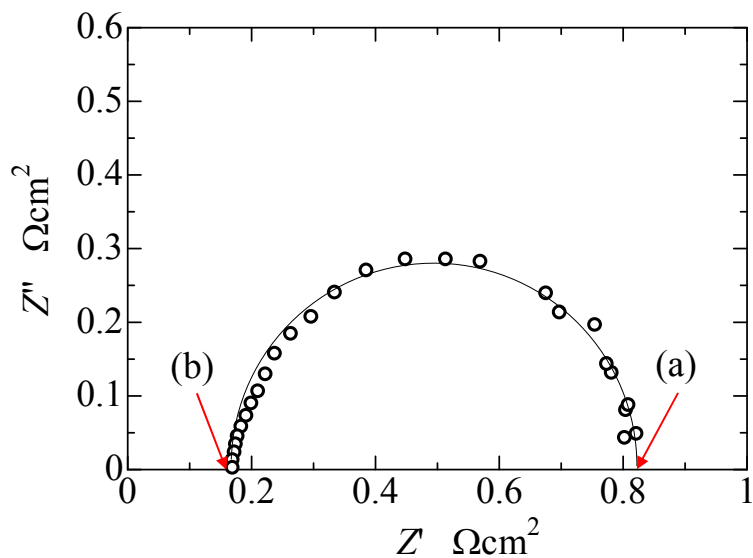


Fig. 4.4 An example of Nyquist plot

4.2 PEFC 実験装置の詳細

4.2.1 PEFC の構成

図 4.5 に本研究で用いた PEFC の構成を示す。セパレータは、真鍮製で金めっきを施したものを、セルの冷却水流路、集電部、供給ガスの出入り口マニフールド、ガス流路を併せ持つ仕様となっている。GDL はカーボンペーパータイプを使用し、MPL を塗布したものを、ガスケットは、セパレータと MEA 合わせ部を囲むように配置し、供給ガスの漏洩を防ぐ。シリコン製のゴムシートとシリコン製のスポンジを用いている。高分子膜には、触媒層が塗布され一体となったものを、なお、セパレータ、MEA、GDL、ガスケットに関する詳細は次項以降で述べる。

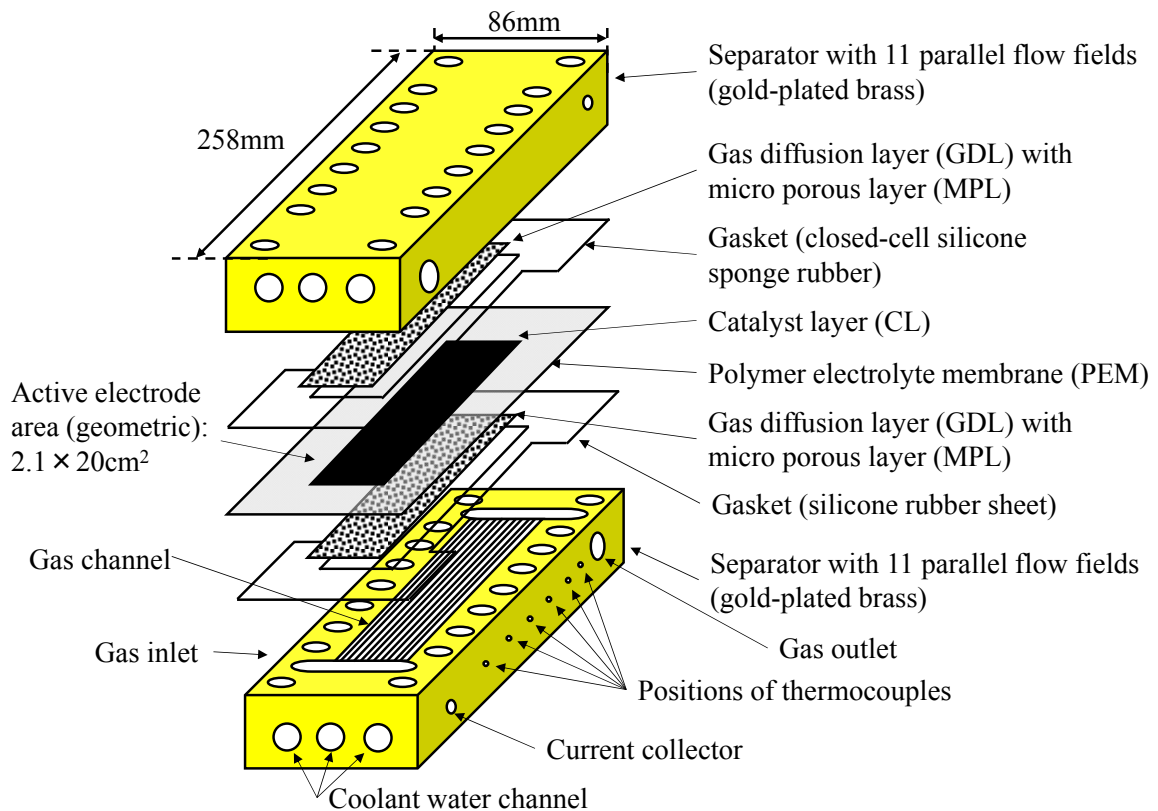


Fig. 4.5 Polymer electrolyte fuel cell apparatus

4.2.2 触媒層を塗布した高分子膜

図4.6に触媒層を塗布した高分子膜の概要図を示す．高分子膜の大きさは，セパレータの大きさと同じで，86mm×258mmである．高分子膜の中央部21mm×200mmに，触媒層を両面（アノード，カソードに対応）に塗布しており，セパレータのガス流路の位置と対応している．また，セルを締め付けるためにボルトを18本使用するため，ボルト用の穴を設けている．

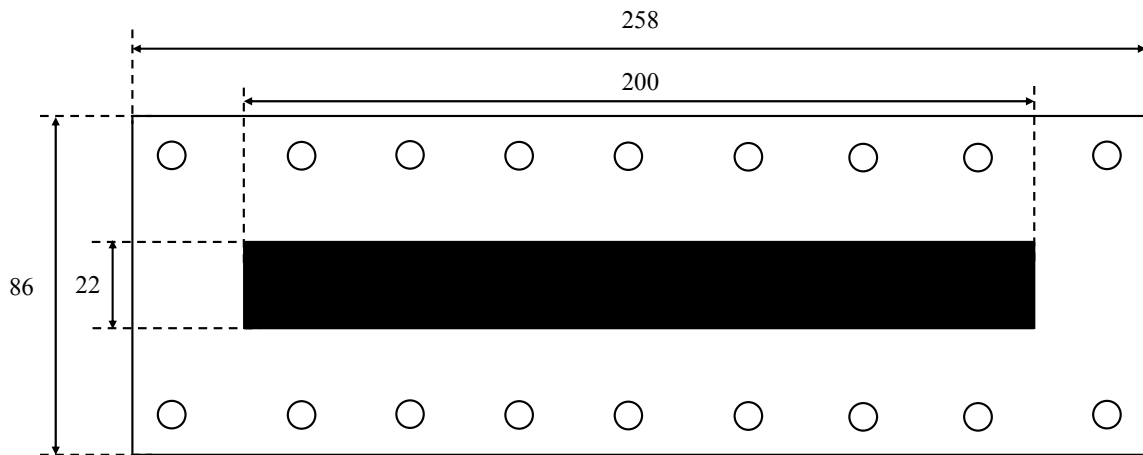


Fig. 4.6 Schematic of MEA with CL

4.2.3 セパレータの構造

図4.7に実際のセパレータの写真を，図4.8にセパレータの概要図を示す．セパレータは，真鍮素材の材料を機械加工後に金めっきを施したもので，セルを冷却するための恒温水の流路3本を配置しており，集電や電流を負荷するためのリード線の端子を固定できる機構を有し，供給ガスの出入り口と，ガス流路（並行流路）を併せ持つ仕様である．

セパレータの大きさは，86mm×258mmで，セパレータの中央部21mm×200mmに並行なガス流路が設けられている．ガス流路は矩形断面で，幅1mm，流路深さ1mmで，長さ200mmの流路が11本設置されており，幅1mm，長さ200mmのリブが10本設置されている．セル温度はガス流路中央部の温度を計測しており，熱電対用の穴はチャンネルと高温水用の流路の間に6ヶ所設けており，Tタイプのシース熱電対を用いて計測している．また，恒温水用の流路は直径7mmで，セルの中央，セルの中央から18mmの位置に計3本の恒温水用流路を設置しており，恒温水槽で温度調整をした恒温水を流している．

前述のように岡部・宇高(2013)は，ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に，ガス

流に対して傾斜角を持つ微小な溝であるマイクログループを設けるといふ液水の排水性の向上法を提案し、PEFCにおけるセパレータとGDLからなるガス流路構造、および化学反応による水の生成を模擬したマイクログループを設置したガス流路実験装置を作成し、その効果を検討した。ガス流路内側面と上内壁面に傾斜角をもたせて、幅と深さが0.2mmの矩形断面マイクログループを配置し、グループとガス流方向のなす角度を20、30および45°の3通りのマイクログループが用意された。また、マイクログループを流れる液水表面流速の測定では、レーザ誘起蛍光法が用いられた。検討の結果、図4.9に示すように、傾斜角20°のマイクログループの場合には、マイクログループの実験装置の全長の距離198mmにわたって正の速度、すなわちGDLから液水が除去される方向の速度を有していることが確認された。したがって、全長が約200mmの実機での有効性が確認され、実用的な燃料電池への適用が可能であることが示された。しかし、このような検討はPEFCのガス流路を模擬した液水移動の効果だけに着目しており、本研究では、液水生成を伴いながら種々の影響の複合する実際のPEFCにおいて、実際の性能にどの程度の影響をもつのか、その有効性の検討を行う。このため、本研究で用いる流路は、実用を考慮して長さ200mmの並行流路とした。



Fig. 4.7 Separator of PEFC (gold-plated brass)

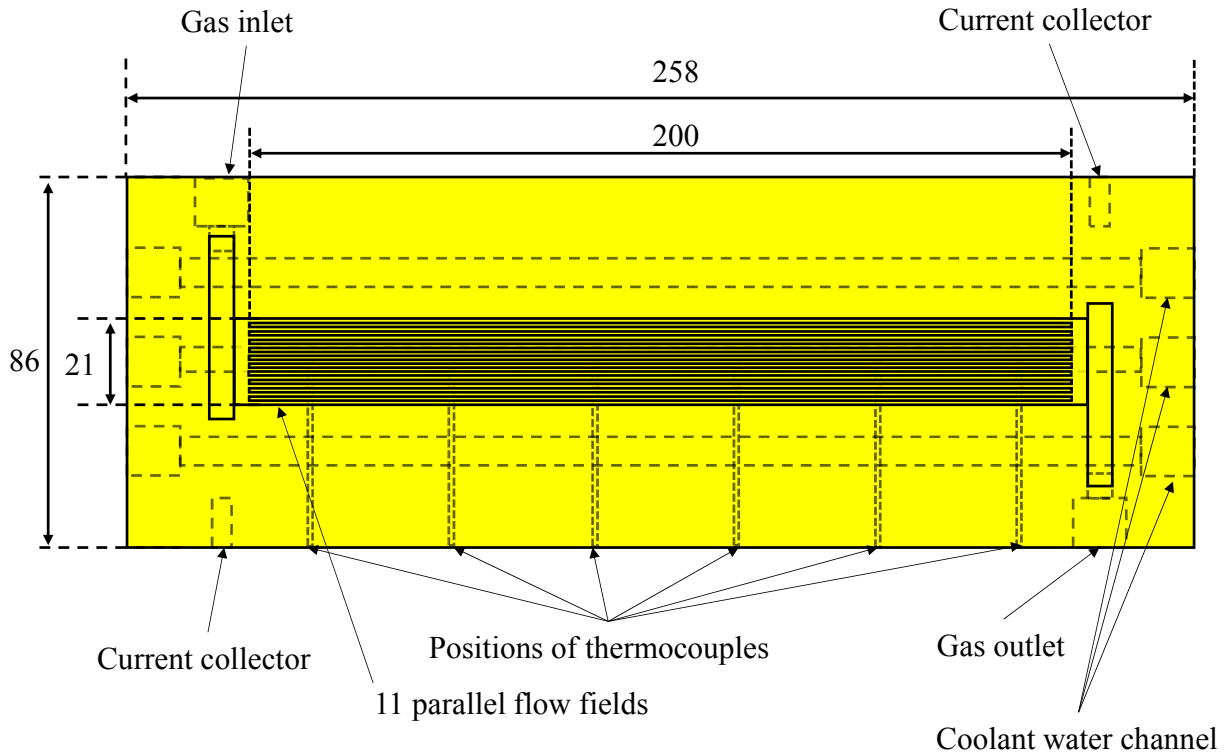


Fig. 4.8 Schematic of separator with 11 parallel flow fields (gold-plated brass)

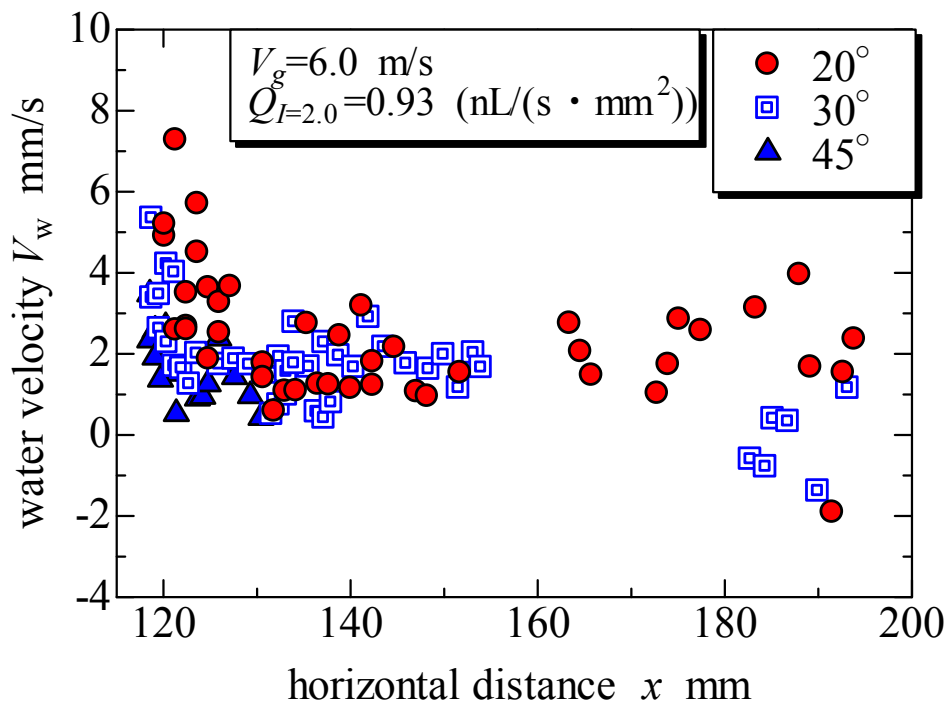


Fig. 4.9 Water velocity distribution in micro-grooves ($\theta=20, 30, 45$ [deg]) (岡部・宇高, 2013)

4.2.3 マイクログループ付セパレータの構造

図4.10にマイクログループ付セパレータのガス流路を拡大した写真を、図4.11にリブ1本の側面の写真を、図4.12にマイクログループ付セパレータのガス流路の模式図を示す。マイクログループ付セパレータも、従来型のセパレータと同様に、真鍮素材の材料を機械加工後に金めっきを施したもので、基本的な構造・機能（冷却、集電、ガス流路）は同じで、マイクログループの有無だけが異なっている。マイクログループ付セパレータの構造は、図4.11のようなリブ単体と、リブを設置するセパレータ本体、リブを固定する固定板の3種のパーツから構成される。図4.11のようなリブが10本あり、このリブをチャンネル本体に設置し、リブを固定板で固定した様子が図4.10の様になる。

リブ、流路の寸法およびマイクログループの寸法については、岡部・宇高(2013)の検討結果から次の寸法とした。リブの寸法は従来型のセパレータのリブと同様に幅1mm、長さ200mmで、流路寸法も幅1mm、深さ1mm、長さ200mmである。また、マイクログループ付流路の構造は、図4.12に示すように、リブ側面および天井部に、傾斜角20度、幅および深さ0.2mmの溝で、0.2mm間隔（溝中心線に垂直方向にピッチ0.4mm）にマイクログループを設けた構造となっている。なお、マイクログループ付流路の流路構造を有するセパレータは、カソードのみに用い、アノードには、マイクログループを配置していない従来型の並行流路のセパレータを用いた。

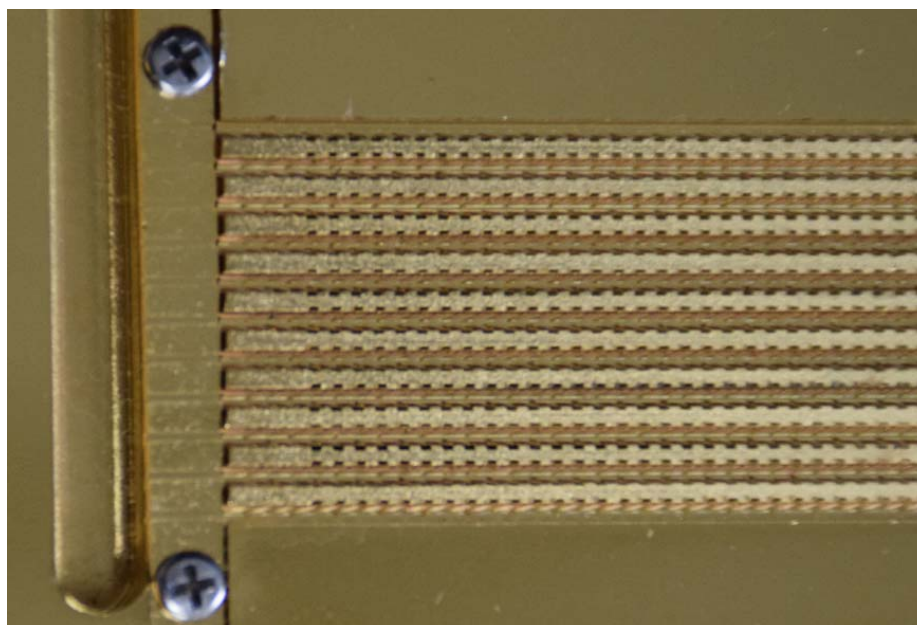


Fig. 4.10 Separator with micro-grooves

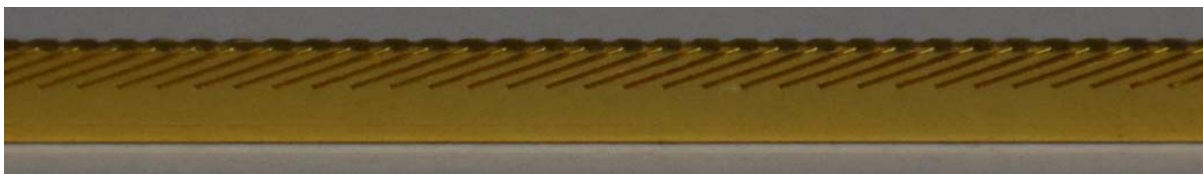
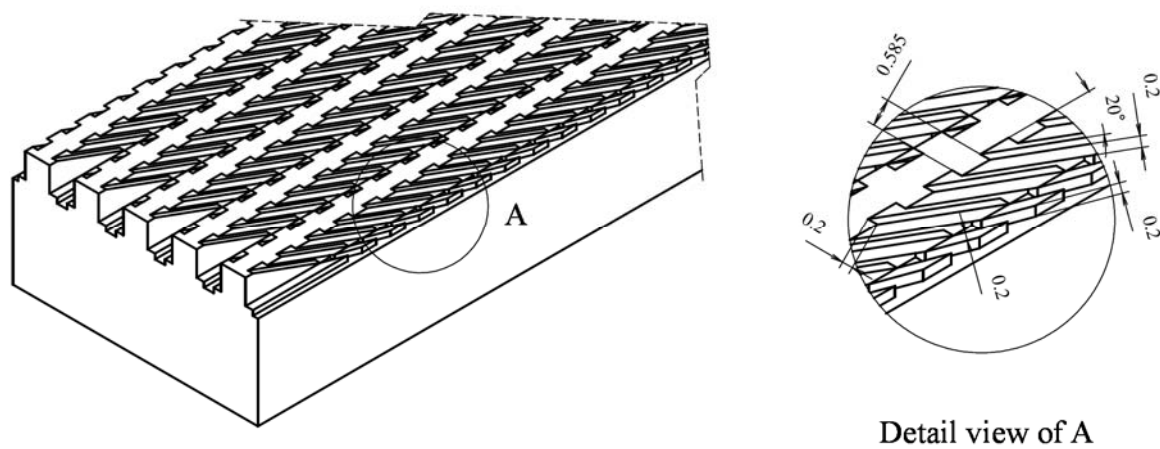


Fig. 4.11 Side view of rib with micro-grooves



Detail view of A

Fig. 4.12 Gas channel with micro-grooves

4.2.4 GDL

GDLには、厚さ0.19mm、空孔率78%の東レ製カーボンペーパーTGP-H-060を撥水処理し、更に片面にMPLを塗布したものを使用した。GDLの詳細を表4.1に示す。なお、GDLの大きさは、反応面積と同じ21mm×200mmである。

ハイブリッドGDLの一例を図4.13に示す。図4.13(a)のGDLは、供給ガスの流れ方向に対して平行な撥水処理領域をもつ傾斜角0度のハイブリッドGDLである。図4.13(b)のGDLは、供給ガス（空気）の流れ方向に対して45°の傾斜をつけて部分的に撥水処理したハイブリッドGDLである。図4.13(c)のGDLは、供給ガス（空気）の流れ方向に対して-45°と+45°の傾斜をつけて、格子状に撥水処理したハイブリッドGDLである。それぞれの図のやや黒くなっている斜めの線の部分が撥水処理した領域である。図4.13(a)のハイブリッドGDL（直線0°）のように、供給ガスの流れ方向に対して撥水処理を平行にしたのは、撥水処理領域である撥水部をガス流路に配置し、撥水部と親水部のぬれ性境界付近をリブ下に配置することで撥水部から親水部へ移動する液水をマイクログループ効率的に運ぶためである。また、図4.13(b)のハイブリッドGDL（直線45°）のように、供給ガスの流れ方向に対して傾斜を設けたのは、ハイブリッドGDLの撥水処理未処理の領域である親水部の表面に存在する液水が、ガス流のせん断力により、斜め下流へ移動してチャンネル壁面に運ばれ、マイクログループにより吸い上げられ、排水させるためである。図4.13(c)のハイブリッドGDL（格子45°）のように、供給ガス（空気）の流れ方向に対して-45°と+45°の傾斜をつけて撥水処理領域を設けたのは、図4.13(b)のハイブリッドGDLの撥水処理領域に対して垂直な撥水処理領域を増設することで、液水の排出を更に効果的にするためで、ガス流路の両壁面に配置されたマイクログループへ液水を運ぶためである。

Table 4.1 Specification of GDL

GDL type	PTFE treatment for GDL	MPL treatment mg/cm ²	
		PTFE	Carbon
Normal GDL	Uniform	2.0	2.0
Hybrid GDL	Straight (0°, 45°), Grid (45°)	2.0	2.0



(a) Hybrid GDL (straight 0°)



(b) Hybrid GDL (straight 45°)



(c) Hybrid GDL (grid 45°)

Fig. 4.13 An example of hybrid GDL

4.2.5 ガasket

図4.14にガasketの概要を示す。ガasketの形状は、供給ガスがリークしないこと、比較的低い圧力で潰れやすいことに留意して余分な部分をカットした形状となっている。このようなガasketを用いることで、MEA締め付け圧の精度を高めることができる。GDLの位置決めのためと供給ガスの流れを妨げないために、中央部は22mm×208mmの部分のカットした。ガasketの素材は、アノード側には扶桑ゴム産業製シリウス極薄シリコンゴムシートを、カソード側にはサンポリマー製微細セルシリコンスポンジシートを用いた。シリコンゴムシートの仕様を表4.2に、シリコンスポンジシートの仕様を表4.3に示す。

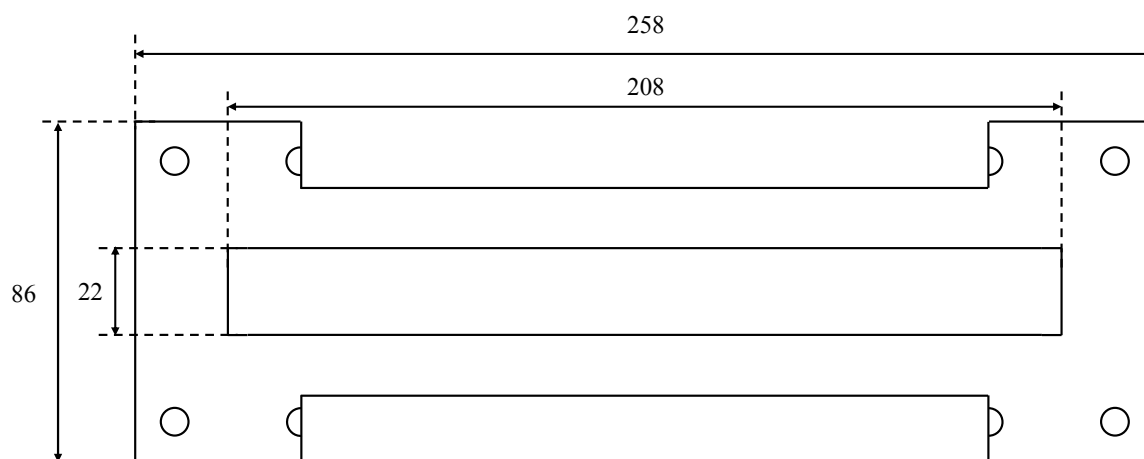


Fig. 4.14 Schematic of gasket

Table 4.2 Specification of silicone sheet

Maker	Fuso Rubber Co.
Product name	Silius
Thickness	0.1, 0.2mm
Hardness	50 (shore A)
Specific gravity	1.16 (25°C)
Tensile strength	8.7MPa
Elongation	350%
Tear strength	24N/mm
Compression set	19% (180°C /22h)
Dielectric strength	24kV/mm
Volume resistivity	1.0×10 ⁷ MΩ·cm

Table 4.3 Specification of silicone sponge sheet

Maker		Sunpolymer Corporation
Product name		ESP series (closed cell silicone sponge sheet)
Thickness		1mm
Hardness		7,10 (shore E)
Apparent density		0.28g/cm ³
Tensile strength		0.66MPa
Elongation		413%
Tear strength		2.4N/mm
Compression deflection		34kPa (25% compression)
		73kPa (50% compression)
Compression set		2% (compressed 25%, 23°C /22h)
Thermal conductivity		0.054W/mK
Heat resistance property	Tensile strength change	-29% (180°C ×72H)
	Elongation change	6% (180°C ×72H)
	Durometer change	1 (180°C ×72H)

4.3 実験に使用する機器の仕様

本実験システムに用いた機器は次の通りである。

- ・マスフローコントローラ

供給ガスの流量設定には、堀場製作所製デジタルマスフローコントローラ SEC-N112MGRW を用いた。水素用にはフルスケール流量が 1L/min のものを、空気用にはフルスケール流量が 10L/min のものを用いた。表 4.4 に仕様を示す。

Table 4.4 Specification of mass flow controller

Maker	HORIBA STEC
Product name	SEC-N112MGRW
Flow rate control range	2-100% of full scale flow rate
Accuracy	±1.0% S.P. (Flow rate > 30% full scale flow rate) ±0.3% F.S. (Flow rate 30% ≤ full scale flow rate)
Repeatability	±0.2% full scale flow rate

- ・電子負荷装置

定電流の負荷には、菊水電子工業製の多機能直流電子負荷装置 PLZ-664WA を用いた。表 4.5 に仕様を示す。主として定電流モードで使用したため、定電流モードの仕様を示した。

Table 4.5 Specification of electronic load

Maker	KIKUSUI ELECTRONICS CORPORATION
Product name	PLZ-664WA
Rating: operating voltage (DC)	0-150V
Rating: current	132A
Rating: power	660W
Operating range	0-132A
Resolution	10mA
Accuracy of setting	±0.2% of set

- ・ケミカルインピーダンスアナライザ

セル抵抗の測定は、日置電機製ケミカルインピーダンスアナライザ IM3590 を用いた。表 4.6 に仕様を示す。

Table 4.6 Specification of chemical impedance analyzer

Maker	HIOKI E.E. CORPORATION
Product name	IM3590
Measurement range	100 mΩ to 100 MΩ (10ranges)
Basic accuracy	Z : ±0.05%rdg. θ: ±0.03°
Measurement frequency	1mHz to 200kHz (1mHz to 10Hz steps)
Measurement signal level	V mode/CV mode: 5mV to 5Vrms, 1mVrms steps CC mode: 10μA to 50mArms, 10μArms steps
Measurement time	2ms (1kHz, FAST, display OFF, representative value)
Measurement speed	FAST, MED, SLOW, SLOW2 (5levels)

・ データロガー

データロガーとして、横河電機製 PC ベース高速データアキュイジションユニット MX100 を用いた。本研究では、PEFC のセル電圧、T タイプの熱電対でセル温度の計測に用いた。表 4.7 に仕様を示す。

Table 4.7 Specification of MX100

Maker	Yokogawa Electric Corporation
Product name	MX100
Basic measurement interval	10, 50, 100, 200, 500 ms
DC voltage (2V type)	
Rated measurement range	-2.0000 to 2.0000 V
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg.+ 5 digits)
Thermocouple (T type)	
Rated measurement range	-200.0 to 400.0°C
Measurement accuracy	±(0.05% of rdg. + 0.5°C)

・ 恒温水槽

セル温度を一定に保つため、恒温水の温度管理には、東京硝子器械製の低温循環恒温水槽 FR-006 を用いた。なお、温度精度は±0.02 度で、温度範囲は -5~+80 度である。なお、セル温度を 80 度よりも高くする場合には、補助ヒータを用いて加熱した。

第4章 PEFCの発電特性検討に関する実験装置および方法

・加湿器

本研究で用いた加湿器は、供給ガスを純水中に潜らせることで加湿を行う方式で、加湿器の温度を一定に保つため、加湿器そのものを恒温槽中に沈めた。用いた恒温槽は、ステンレス板を溶接して作成した水槽、水槽内の水を循環させるためのポンプ、温度調節用のヒータ、水槽の周囲を断熱するための断熱材を組み合わせて作成した。ポンプは荏原製作所製循環ポンプ25LPS5.25Sを用いた。また、ヒータは坂口電熱製投込ヒータ WNH110 を2本用いた。表4.8にポンプの仕様を、表4.9にヒータの仕様を示す。

Table 4.8 Specification of pump for thermostatic bath

Maker	EBARA CORPORATION	
Product name	25LPS5.25S	
Capacity	20L/min	70L/min
Head	12.8m	8.6m
1 phase motor	0.25kW	
Temperature	0 to 100°C	
Maximum allowable suction pressure	0.2MPa	

Table 4.9 Specification of sheath heater for thermostatic bath

Maker	Sakaguchi E.H VOC Corp.
Product name	WNH110
Voltage	100V
Electric power	1kW
Sheath diameter	9mm
Purpose	for water

・イオン交換樹脂

供給ガスを加湿するために用いた純水は、オルガノ製カートリッジ純水器G-5Cを用いて水道水を純水としたものを用いた。なお、イオン交換樹脂の前には、オルガノ製PE-Ⅲ型フィルタが前後に設置してある。表4.10に仕様を示す。

・真空ポンプ

ハイブリッドGDLを作成する際に、アルバック機工製ダイヤフラム型ドライ真空ポンプDA-15Dを用いた。表4.11に仕様を示す。

第4章 PEFCの発電特性検討に関する実験装置および方法

・ 圧力測定フィルム

セル内部の圧力分布を計測するため、富士フィルム製圧力測定フィルム超低圧用（LLW）を用いた。表 4.12 に仕様を示す。

Table 4.10 Specification of water purification system

Maker	ORGANO CORPORATION
Product name	G-5C
Ion-exchange polymer	Amberlite MB-2
Treated water quality	< 1 μ S/cm
Treated water flow rate	30 to 100L/h
Maximum pressure of the raw water	0.34MPa
Water temperature	5 to 40°C
Filter (PF-III type filter)	
Pre-filter size	5 μ m
Post filter size	1 μ m

Table 4.11 Specification of vacuum pump

Maker	ULVAC KIKO, Inc.
Product name	DA-15D
Actual pumping speed	12L/min
Ultimate pressure	6.65 $\times 10^3$ Pa
Motor	Single phase, 100V, 39W, 4P, Capacitor run
Full load current	0.79A
Weight	3.9kg
Inlet, Outlet port diameter	O.D. ϕ 9mm \times I.D. ϕ 5mm
Ambient temperature	7 to 40°C
External dimensions	135mm (W) \times 203 mm (L) \times 182 mm (H)

Table 4.12 Specification of pressure measurement film

Maker	FUJIFILM
Product name	Prescale Sheet Type
Product code	PRESCALE Super Low Pressure (LLW)
Pressure range	0.5 to 2.5 MPa
Type	Two-sheet
Product size	270mm (W) × 12 m (L)
Thickness (two-sheet type)	100μm × 2
Recommended service temperature	20°C to 35°C
Recommended service humidity	35% RH to 80% RH

第5章

実験条件の算定および実験的検討 による PEFC の膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

本章では、PEFC の発電特性を検討するための実験条件を決定した。すなわち、供給ガスの流量、セル温度と供給ガスの相対湿度、高分子膜、触媒および GDL からなる MEA の締付圧である。流量および相対湿度は理論値から算定し、MEA 締付圧は実験的に検討を行い決定する。

本章の構成

- 5.1 供給ガスの流量
- 5.2 セル温度と供給ガスの相対湿度
- 5.3 実験的検討による PEFC の MEA 締付圧の決定
- 5.4 実験条件
- 5.5 再現性の検証

5.1 供給ガスの流量

本研究では、マイクログループを利用した PEFC の発電特性の向上を検討するため、岡部・宇高(2013)が示した実験結果を基準にガス流速を決定した。岡部・宇高(2013)は、チャンネル内ガス流速を 6.0m/s に設定し、マイクログループの有効性を示した。そこで、本研究においてもカソード側のチャンネル内ガス流速の基準を 6.0m/s とし、供給する空気の流量を決定した。また、与えた流量と理論値との比較を行うため、下記手順で理論流量を決定した。ただし、供給ガスの流量は、加湿する前のマスフローコントローラで送り出す流量であり、加湿後の流速や

第5章 実験条件の算定および実験的検討による PEFC の
膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

温度を考慮した値ではない。このため、供給ガスの湿度と温度は一定とし、水素、空気ともに乾燥ガスとし、マスフローコントローラを温度 25°C、気圧 1atm の条件で使用した場合の値としている。

式(5-1)のファラデーの電気分解の法則と式(5-2)の理想気体の状態方程式から、流量は式(5-3)で与えられる。

$$N = \frac{it}{nF} \quad (5-1)$$

$$P_a V_G = NRT \quad (5-2)$$

$$q = \frac{V_G}{t} \times 10^6 \times 60 = \frac{iRT}{nFP_a} \times 10^6 \times 60 \quad (5-3)$$

ただし、物質量 N [mol]、電流 i [A]、時間 t [s]、イオン価数 n [-]、ファラデー定数 $F=96485$ [C/mol]、圧力 P_a [Pa]、体積 V_G [m³]、一般気体定数 $R=8.3143$ [J/(mol·K)]、温度 T [K]、流量 q [mL/min]である。

供給ガスを加湿する前のマスフローコントローラで送り出す流量は、電流密度が 2.0A/cm² のとき、反応面積 42cm²、温度 25°C、気圧 1atm、使用した空気ボンベの中の酸素の割合 21%を考慮すると、水素流量 q_{H_2} [mL/min]および空気流量 q_{Air} [mL/min]はそれぞれ、式(5-4)、(5-5)となる。

$$q_{H_2} = \frac{iRT}{nFP} \times 10^6 \times 60 = \frac{2 \times 42 \times 8.3143 \times (273.15 + 25)}{2 \times 96485 \times 101325} \times 10^6 \times 60 \quad (5-4)$$

$$= 639$$

$$q_{Air} = \frac{2 \times 42 \times 8.3143 \times (273.15 + 25)}{4 \times 96485 \times 101325} \times 10^6 \times 60 / 0.21 = 1519 \quad (5-5)$$

実際に供給する水素流量 Q_{H_2} [mL/min]は、式(5-4)を基準に、利用率 U_{H_2} を 80% として決定した。すなわち、供給水素流量 Q_{H_2} は式(5-6)のようになる。

$$Q_{H_2} = q_{H_2} / U_{H_2} = 639 / 0.80 \approx 800 \quad (5-6)$$

また、実際に供給する空気流量 Q_{Air} [mL/min]は、ガスチャネル内を流れる基準流速を 6.0m/s、流路 1 本あたりの断面積 1mm²、流路本数 11 本を考慮して、空

第5章 実験条件の算定および実験的検討による PEFC の
膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

気流量を $Q_{\text{Air}}=3960[\text{mL}/\text{min}]$ とした。ただし、空気流量は、加湿する前のマスフローコントローラで送り出す流量であり、ガスチャネル内を流れる基準流速 6.0m/s は、セル温度による温度変化と加湿を考慮しない値で、 25°C の空気をマスフローコントローラから直接、セル温度 25°C のセル内部のガスチャネルに空気を供給した場合の流速である。したがって、空気の利用率 U_{Air} は、式(5-5)から約 38%となる。

以上の計算を基に決定した本研究における供給ガスの流速、流量の実験条件、および、各流速の利用率、ストイキ比を表 5.1 に示す。ストイキ比は、利用率の逆数で、供給流量と理論流量比を示す。なお、マイクログループは、空気のせん断力を利用する構造であるため、空気流速の影響を受けやすいと考えられたため、実験条件には、空気流速を変化させた条件も加えた。

Table 5.1 Experimental conditions of gas velocity

Hydrogen velocity (flow rate) m/s (mL/min)	1.2 (800)
Hydrogen utilization rate	0.80
Hydrogen stoichiometric ratio	1.25
Air velocity (flow rate) m/s (mL/min)	5.0 (3300), 6.0 (3960) 7.0 (4620), 8.0 (5280)
Air utilization rate	0.46, 0.38, 0.33, 0.29
Air stoichiometric ratio	2.17, 2.60, 3.04, 3.47

5.2 セル温度と供給ガスの相対湿度

相対湿度は、湿潤空気の水蒸気圧とその温度における飽和水蒸気圧の比の 100 倍として扱えることから、式(5-7)のように、供給ガスの相対湿度 $RH[\%RH]$ は、供給ガスに含まれる水蒸気圧 $e[\text{Pa}]$ とセル温度における飽和水蒸気圧 $e_w[\text{Pa}]$ との比の 100 倍となる。

$$RH = e/e_w \times 100 \quad (5-7)$$

すなわち、供給ガスは加湿器において、任意の温度で飽和させた後にセルへ供給することから、供給ガスの相対湿度はセル温度と加湿器温度の調整で可能となる。飽和水蒸気圧 $e_w[\text{Pa}]$ は、温度 $t_c [^\circ\text{C}]$ を用いて式(5-8)で表される。

$$e_w = 6.1078 \times 10^{\frac{7.5t_c}{t_c + 237.3}} \times 100 \quad (5-8)$$

よって、式(5-7),(5-8)を用いて、セル温度、相対湿度から加湿器温度を決定できる。

化学反応によって生成される水分量は、電流密度によって決まっており、ファラデーの電気分解の法則で求められる。図 5.1 に、生成液水量、流入空気に含まれる水蒸気量、セル温度に応じる飽和水蒸気量を示す。図 5.1 からも見取れるが、電流密度と生成水の量は比例関係にあり、電流密度の増加に伴い生成水の量も増加する。また、PEFC カソードに流入する空気に含まれる水蒸気量は加湿器温度に、流入空気の飽和水蒸気量はセル温度に依存し、生成水の凝縮量にも差異が出ると考えられる。図 5.2 に、所定の電流密度における生成水の量 $m'_{\text{gene}}[\text{g}/\text{min}]$ と、所定のセル温度における飽和水蒸気量 $m'_{\text{sat}}[\text{g}/\text{min}]$ と流入する供給ガスに含まれる水蒸気量 $m'_{\text{wa}}[\text{g}/\text{min}]$ の差との比 $m'_{\text{gene}} / (m'_{\text{sat}} - m'_{\text{wa}})$ を示す。図 5.2 は、図 5.1 で示した生成液水量、流入空気に含まれる水蒸気量、セル温度に応じる飽和水蒸気量から求めたもので、供給ガスが含むことができる水蒸気量と生成水の量との比を表している。図 5.2 から分かるように、セル温度や供給ガスの相対湿度が、生成水の凝縮量に影響すると考えられる。したがって、同じ電流密度であっても、相対湿度やセル温度によって、発電特性が異なると考えられる。また、セル温度がセル性能に影響する(Yan et al., 2006, 許斐・佐々木, 2005)ことが報告されていることから、セル性能は水分の状態にも影響し、セル温度が低ければ GDL や流路内の液水が過多状態となり、性能低下が起りやすく、セル温度が高すぎれば高分子膜が乾燥し、プロトン伝導性の低下による性能低下が起りやすくなる。そこで本研究では、セル温度、相対湿度を変化させ、表 5.2 に示す

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

ように実験条件を変化させ実験を行った。なお、セル温度70°C、相対湿度70%を基準の条件として実験を行った。

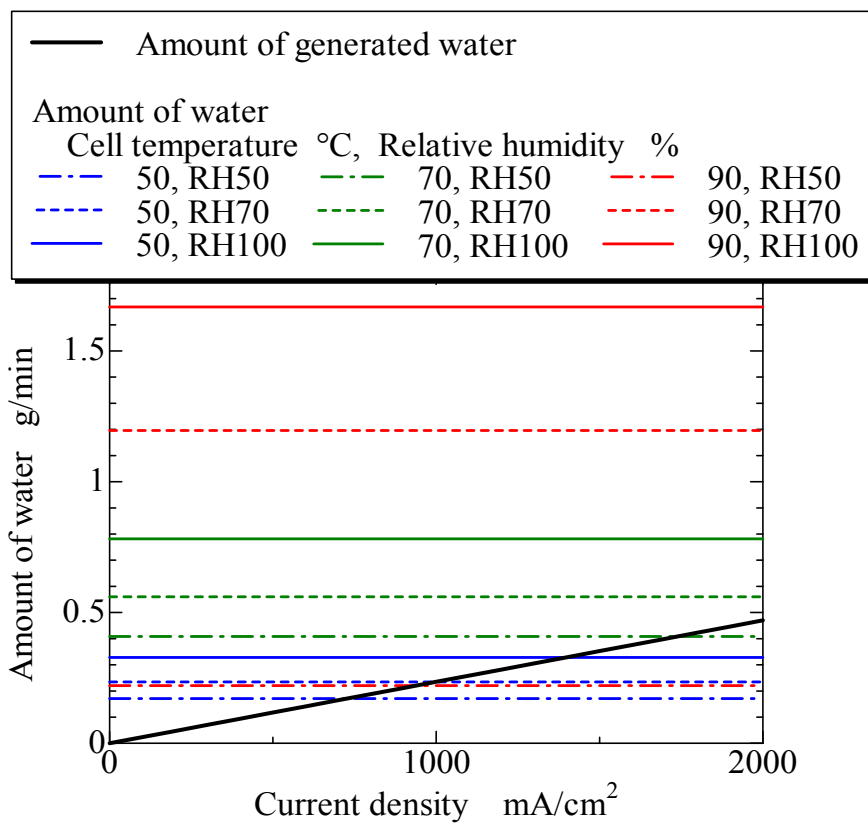


Fig. 5.1 Relationship between current density and amount of generated water

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

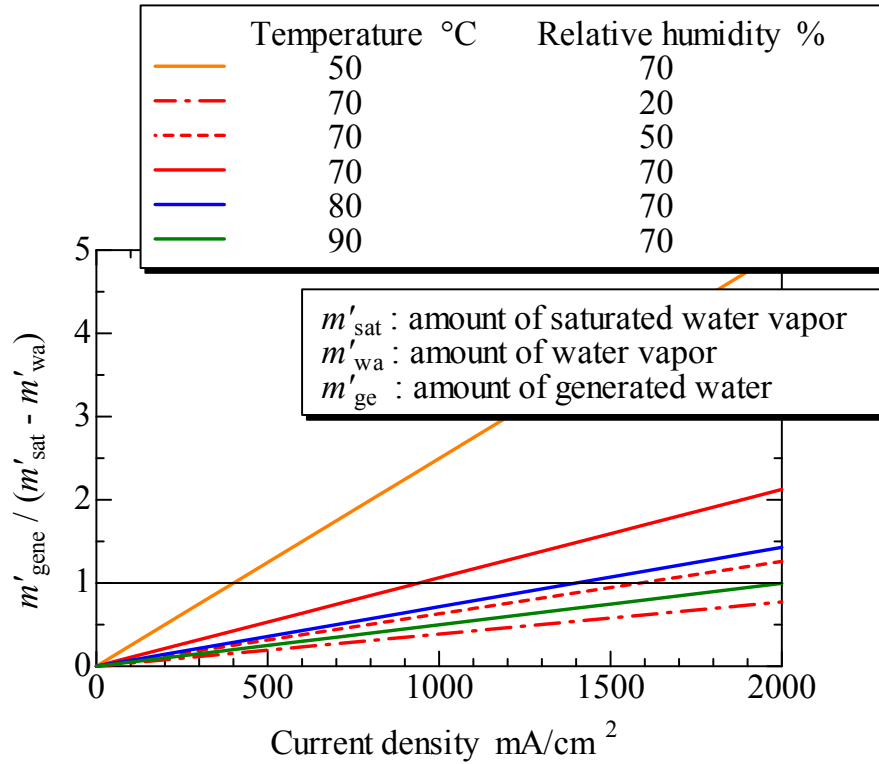


Fig. 5.2 Relationship between amount of water vapor in cathode gas and amount of generated water at a given current density

Table 5.2 Experimental conditions of cell temperature and relative humidity

Cell temperature [°C]	Relative humidity [%RH]	Humidifier temperature [°C]
50	70	43
70	20	37
70	50	55
70	70	62
70	100	70
80	70	71
90	70	84

5.3 実験的検討による PEFC の MEA 締付圧の決定

5.3.1 ガスケットの選定

PEFC の MEA 締付圧を決定するため、セルを締め付けるボルト 18 本全てにばねを挿入した。セルを組んだ時の実際の写真を図 5.3 に示す。使用したばねは東京発条製作所製 TB20×25 で、各ボルトの軸力をばね定数とたわみ量から決定し、締付圧を調整した。

セルの締付において、締付圧力を反応面積 (GDL の面積) 部分に作用させる必要がある。GDL の厚さ、ガスケットの厚さと硬さによっては、反応面積部分に圧力がかかりにくく、圧力がガスケットに分散することがある。圧力測定フィルムを用いて、圧力分布を計測した一例を図 5.4 に示す。この図は、圧力測定フィルムをセパレータと GDL の間に挿入し、0.25MPa から 1.0MPa まで締付けたときの結果を示している。GDL の厚さは約 0.2mm で、ガスケットは厚さ約 0.2mm のシリコンゴムシートを用いている。ただし、ガスケットの形状は図 5.4 のように面積を減じておらず、セパレータと同一形状 86mm×258mm の長方形をしている。また、圧力は、ガスケット面積と GDL の面積の合計、すなわち、セパレータの面積 86mm×258mm を用いて決定した。図 5.4 からは、0.50MPa 以上で GDL にもガスケットにも同様に圧力がかかっていることが分かる。なお、MEA 締付圧が小さい 0.50MPa では、供給ガスがリークした。したがって、このようにシリコンゴムシートを用いると、ガスケット部にも大きな力が必要になり、



Fig. 5.3 Experimental setup

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの
膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

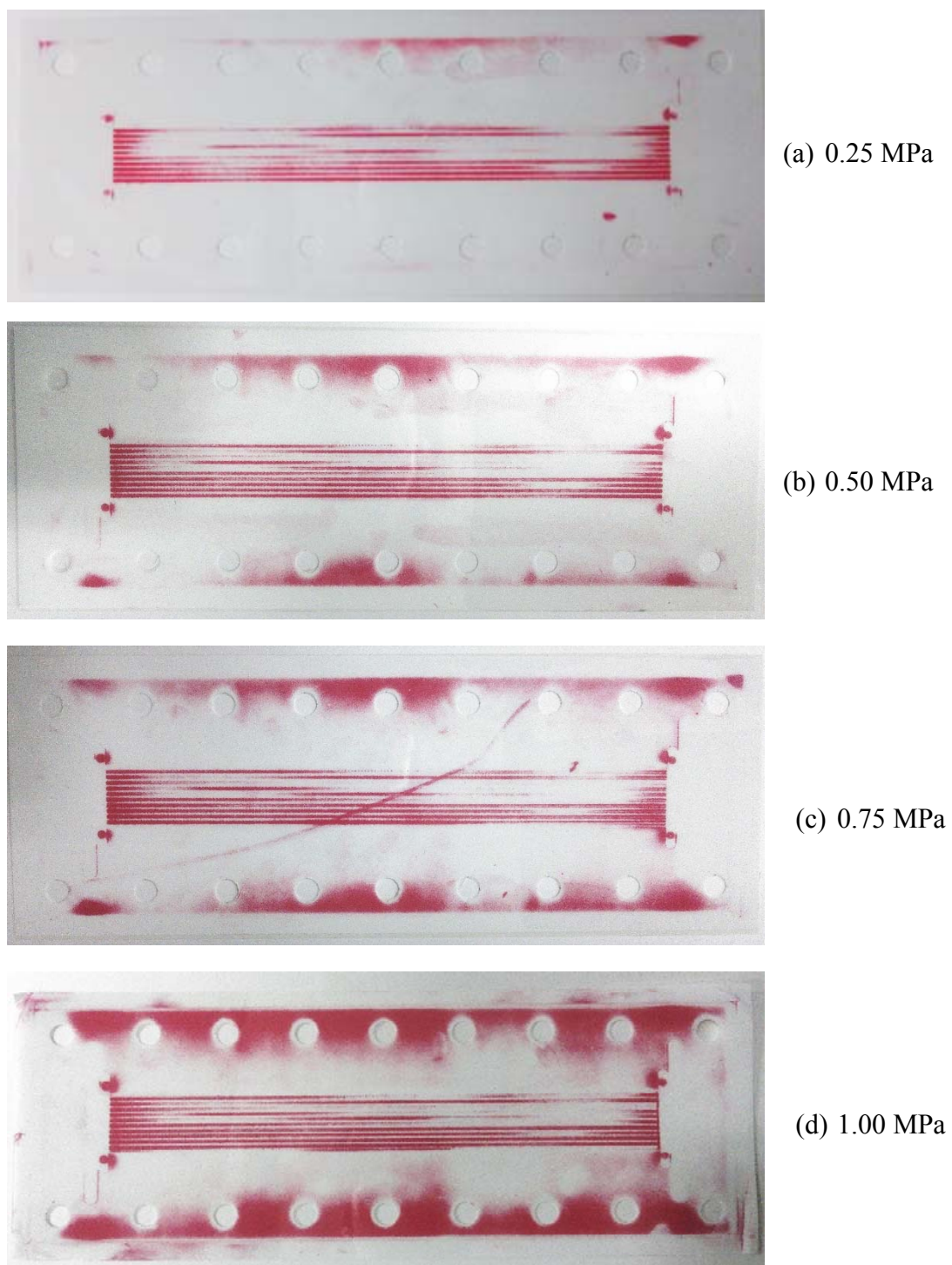


Fig. 5.4 An example of pressure distribution using pressure measurement film

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

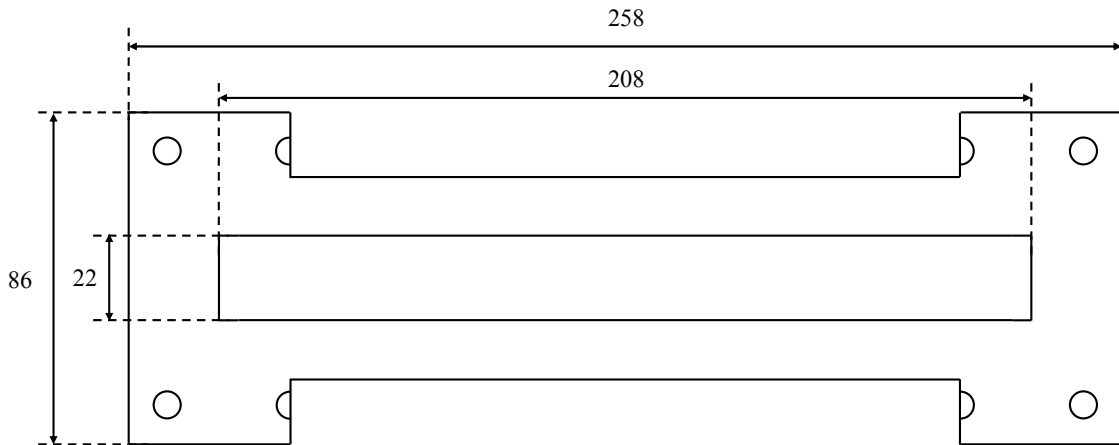


Fig. 5.5 Schematic of gasket

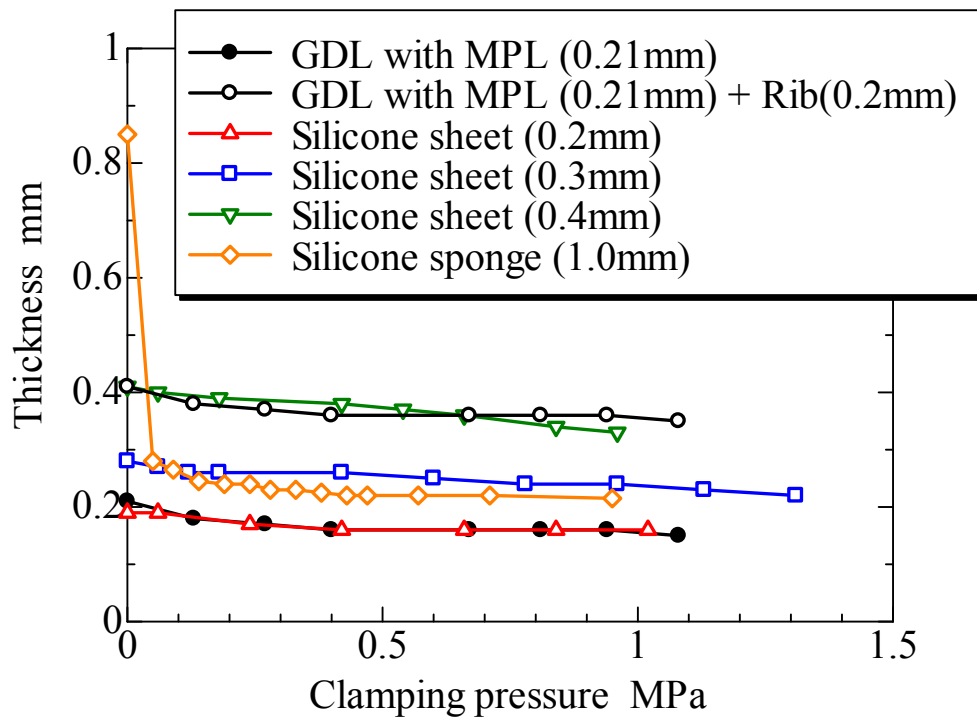


Fig. 5.6 Relationship between clamping pressure and thickness

相対的にMEA部分の締め付け力が小さくなるため、締め付け圧力の精度が低下する。このように、セルのMEA締付圧を正確に決定するためには、主要な力をGDLに加え、ガスケット部分に作用する力の割合を減じる必要がある。そこで、MPL付GDL、厚さの異なるシリコーンゴムシート、シリコーンゴムスポンジを、それぞれ単独でセパレータ間に配置し締め付けることで、締め付け圧と厚さの関係を

第5章 実験条件の算定および実験的検討による PEFC の 膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

得た。締付圧と厚さの関係を図 5.6 に示す。なお、シリコーンゴムシートとシリコーンゴムスポンジの形状は、図 5.5 の形状である。凡例中の括弧内に示してある寸法は、それぞれの試料の初期状態の厚さである。また、凡例中の「Rib (0.2mm)」は、グループ付セパレータの場合、リブを加工後に組み付けたために、0.2mm 飛び出した状態となっているため、この値を記載した。図 5.6 から、MPL 付 GDL、シリコーンシートは 0.4MPa 以上の圧力をかけても、これらの厚さは、ほとんど変化しないことが分かる。また、ガスケットとして厚さ 0.2mm のシリコーンシートを用いれば、MPL 付 GDL と厚さ 0.2mm のシリコーンシートの厚さ変化には差がなく、図 5.4 のように圧力が分散すると考えられる。これらに比してシリコーンスポンジは、最も特異な厚さ変化を示していることが分かる。締付圧 0.05MPa で厚さが 0.28mm まで減少しており、シリコーンスポンジをガスケットとして用いれば、ガスケットへの圧力の分散は少なく、GDL へかける圧力を正確に制御しやすいと考えられる。シリコーンスポンジをガスケットして用いた場合の圧力部分布を、圧力測定フィルムで計測した結果の一例を図 5.7 に示す。図 5.7 は MEA 締付圧を 0.49MPa から 2.14MPa にした場合の結果である。また、圧力は、GDL の面積で算定した。なお、MEA 締付圧が約 0.3MPa であっても、供給ガスはリークしなかった。図 5.7 から、ガスケットに分散する圧力はほとんど無く、適切に GDL に圧力がかかっていると考えられる。この結果から本研究では、アノード側にシリコーンシートを、カソード側にはシリコーンスポンジを用い、双方が重なるようにした。ただし、グループ付セパレータの場合、リブが 0.2mm 飛び出していることから、アノード側には 0.2mm のシリコーンシートを用い、従来型のセパレータを用いる場合には、アノード側には 0.1mm のシリコーンシートを用いた。また、ガスケット (シリコーンスポンジ) にかかる力を図 5.6 から求め、全荷重からガスケットに作用する荷重を引き、GDL に作用する圧力を決定した。すなわち、本研究で示す MEA 締付圧は、膜・触媒および GDL (反応面積部分) に作用する圧力を示す。

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの
膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定



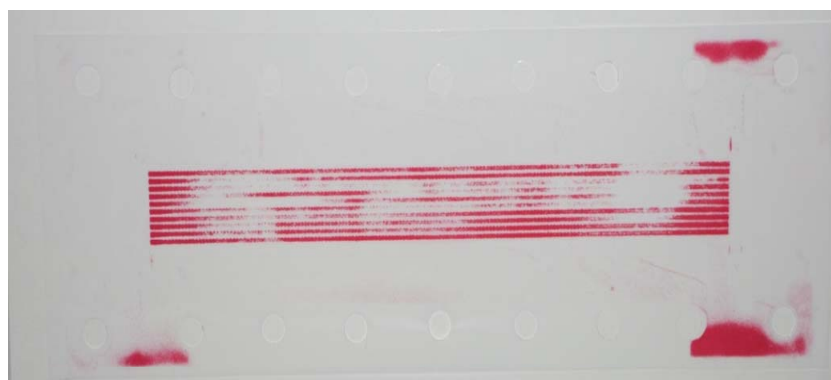
(a) 0.49 MPa



(b) 0.82 MPa



(c) 1.15 MPa



(d) 2.14 MPa

Fig. 5.7 An example of pressure distribution using pressure measurement film

5.3.2 MEA 締付圧の発電特性への影響

PEFC は MEA 締付圧によって発電特性が大きく変化する(Chang et al., 2007, Ge et al., 2006, Hottinen et al., 2007, Lee et al., 1999, Mason et al., 2013, Nitta et al., 2007, Qus et al., 2007, Zhou et al., 2007, 北原ら, 2006a, 2006b, 許斐ら, 2005)ことから, 本研究においても, 適切な MEA 締付圧を決定する必要がある. 発電特性に対する MEA 締付圧の影響について検討するため, MEA 締付圧のみを変化させて実験を行った結果を図 5.8~5.13 に示す. 図 5.8, 5.11 は電流電圧特性を, 図 5.9, 5.12 は出力密度特性を, 図 5.10, 5.13 はセル抵抗を示している. また, 図 5.8~5.10 は従来型のセパレータと従来タイプのノーマル GDL の組合せの PEFC の発電特性を, 図 5.11~5.13 はマイクログループ付セパレータとノーマル GDL の組合せの PEFC の発電特性を, それぞれ示している. 図 5.8, 5.9, 5.11, 5.12 から, 従来型のセパレータを用いた場合と, マイクログループ付セパレータを用いた場合も同様の傾向を示しており, 締付圧を増していけば, 掃引できる電流密度の最大値と出力密度の最大値が増加していくことが分かる. どちらのセパレータを用いた場合でも, 0.96MPa で電流密度が最大となり, 更に締付圧を 1.23MPa に増せば出力密度が最大となる. また, 締付圧を 1.23MPa 以上にすると, 電流密度と出力密度の両方が降下することが分かる. これは, 締付圧が, セパレータ, GDL, MEA の接触状態, GDL のガス透過性, 導電性に関係し, セル性能に影響を与える(Chang et al., 2007, Ge et al., 2006, Hottinen et al., 2007, Lee et al., 1999, Mason et al., 2013, Nitta et al., 2007, Qus et al., 2007, Zhou et al., 2007, 北原ら, 2006a, 2006b)ことによる. すなわち, 締付圧が低い場合には図 5.10, 5.13 のようにセル抵抗が大きくなり, 図 5.8, 5.11 のように低電流密度域においてオーム抵抗の影響(抵抗過電圧)が大きくなっていることが見て取れる. また, これとは対照的に, 締付圧が高ければ図 5.10, 5.13 のようにセル抵抗は小さく, 図 5.8, 5.11 のように低電流密度域においてオーム抵抗の影響(抵抗過電圧)が小さくなっていることが分かる. また高電流密度域では, セル抵抗だけでなく反応ガスの透過性も発電特性に影響すると考えられ, 締付圧によってはガスの透過性を損ない, 濃度過電圧の影響を受けやすくなっていると考えられる. 以上の結果から本研究では, 出力密度が最大となる締付圧を採用し, MEA 締付圧を 1.23MPa の一定値とした.

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

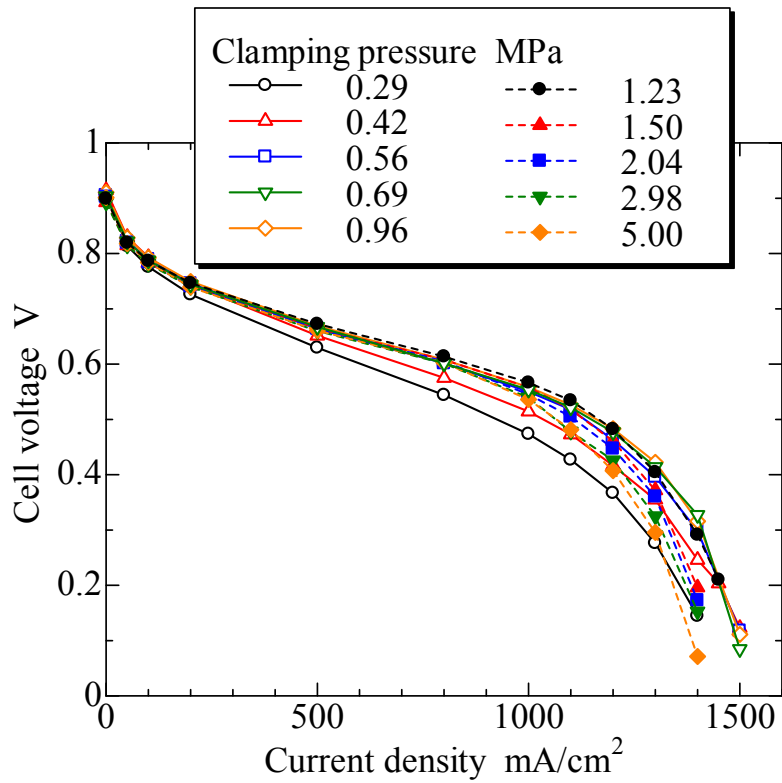


Fig. 5.8 Effect of clamping pressure on cell performance (normal separator)

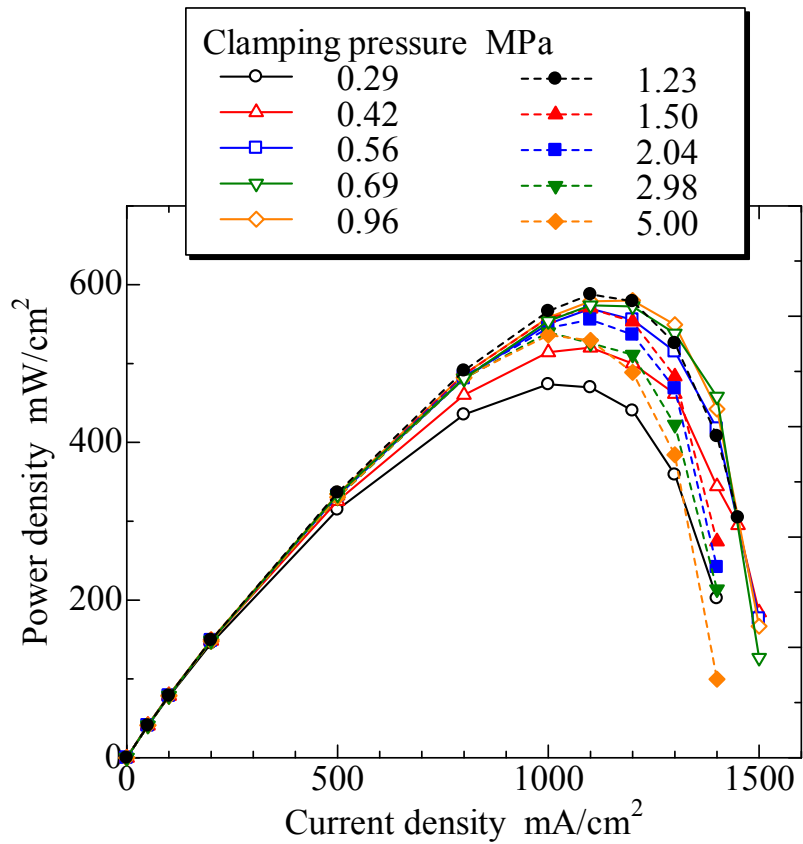


Fig. 5.9 Effect of clamping pressure on power density (normal separator)

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

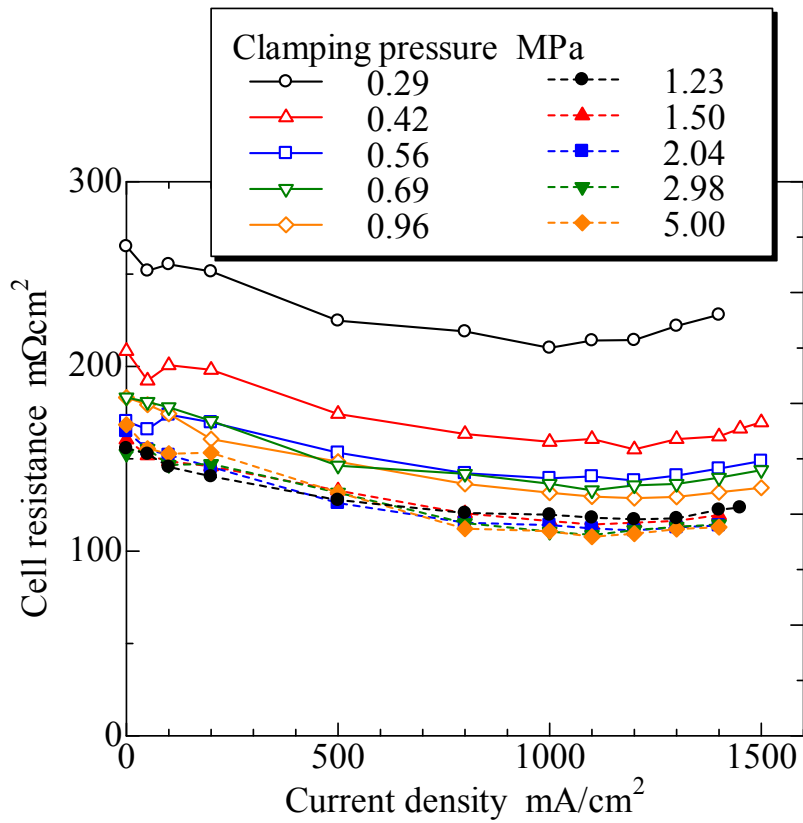


Fig. 5.10 Effect of clamping pressure on cell resistance (normal separator)

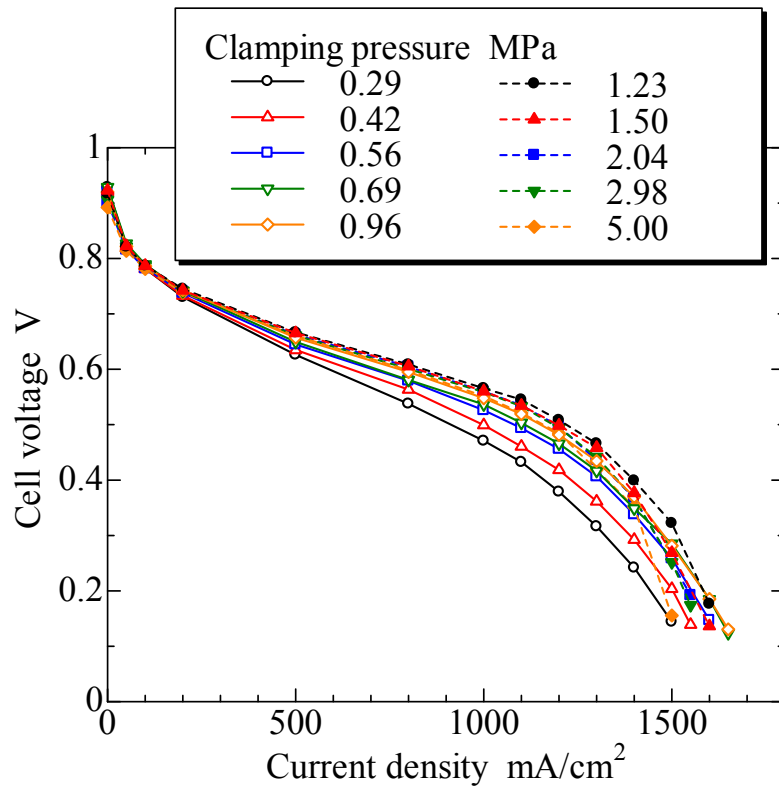


Fig. 5.11 Effect of clamping pressure on cell performance (separator with micro-grooves)

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)締付圧の決定

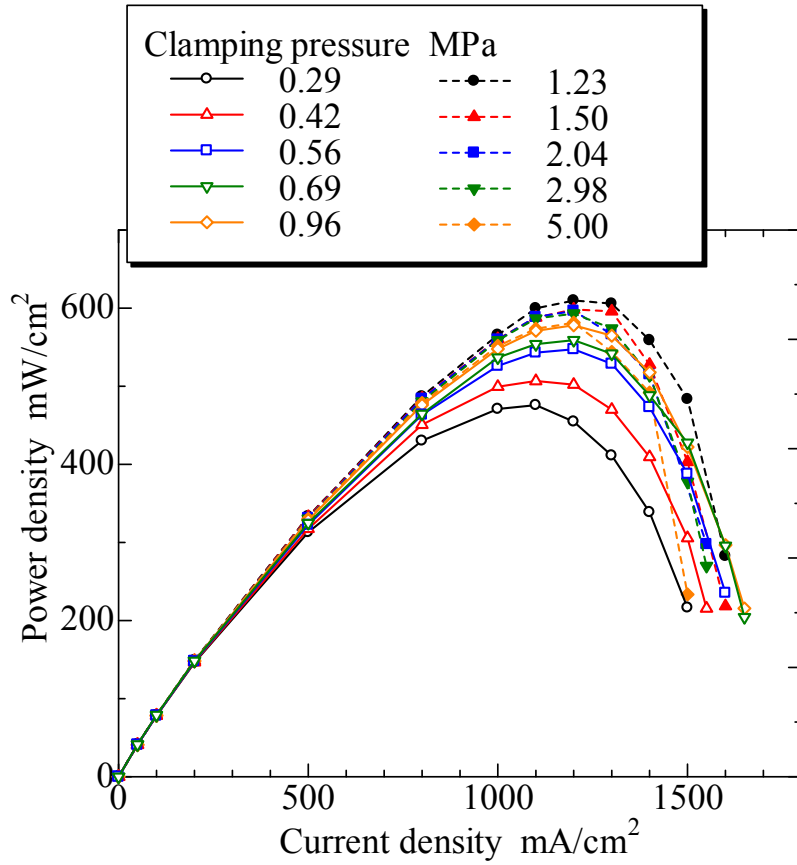


Fig. 5.12 Effect of clamping pressure on power density (separator with micro-grooves)

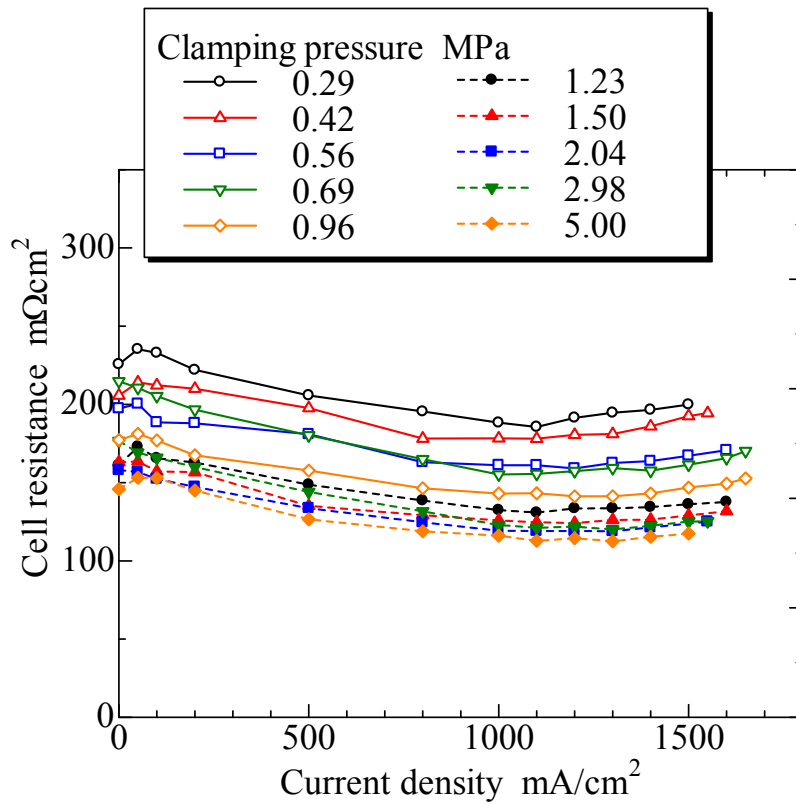


Fig. 5.13 Effect of clamping pressure on cell resistance (separator with micro-grooves)

5.4 実験条件

本研究における実験条件をまとめたものを表 5.3 に示す。PEFC の性能を評価するため、セル温度、供給ガスの相対湿度（アノード、カソード共に同じ相対湿度）、供給ガス（空気）の流速を変化させて実験を行った。表 5.3 中の太赤字で示す条件である、セル温度 70°C、相対湿度 70%、空気流速 6.0m/s を基準の実験条件として、変化させるパラメータ以外は基準条件を用いて実験を行った。

Table 5.3 Experimental conditions

Flow field design	Parallel
Gas channel width mm	1
Gas channel depth mm	1
Rib width mm	1
Inclination angle of micro-grooves degree	20
Width of micro-grooves mm	0.2
Depth of micro-grooves mm	0.2
Active electrode area (geometric) cm ²	2.1×20
Clamping pressure MPa	1.23
Cell temperature °C	50, 70 , 80, 90
Relative humidity %	20, 50, 70 , 100
Gas velocity (flow rate)	
Hydrogen m/s (mL/min)	1.2 (800)
Hydrogen stoichiometry	0.80(1.25)
Air m/s (mL/min)	5.0 (3300), 6.0 (3960) , 7.0 (4620), 8.0 (5280)
Air stoichiometry	5.0m/s:0.46(2.17), 6.0m/s:0.38(2.60) , 7.0m/s:0.33(3.04), 8.0m/s:0.29(3.47)

5.5 再現性の検証

基準条件において、マイクログループを付加していない通常のセパレータを用いて、PEFC の発電特性の実験の再現性を検証した。この結果を図 5.14, 5.15 に示す。図 5.14 は電流電圧特性を示しており、図 5.15 は、出力密度特性を示している。また、それぞれの図には、MEA が異なる場合と、同一の MEA を用いた場合で、一度発電特性を計測した後にボルトを外して組み直し、再度、発電特性を計測した場合の結果を併せて示した。なお、同一の MEA を用いた実験は、4 回組み直しを行った。図 5.15 から、出力密度の最大値は、556~588mW/cm² に分布しており、その平均値は 572mW/cm² となった。したがって、出力密度の最大値は、平均値から-2.9%から+2.7%に分布した。また、電流密度の大きい範囲では、濃度過電圧の影響を受けやすく、出力密度の値は、比較的ばらつきやすいが、そのような場合でも比較的良好な再現性を示している。すなわち、図 5.14 において、1400mA/cm² 付近における電流密度のばらつきとして、セル電圧が 0.2V の

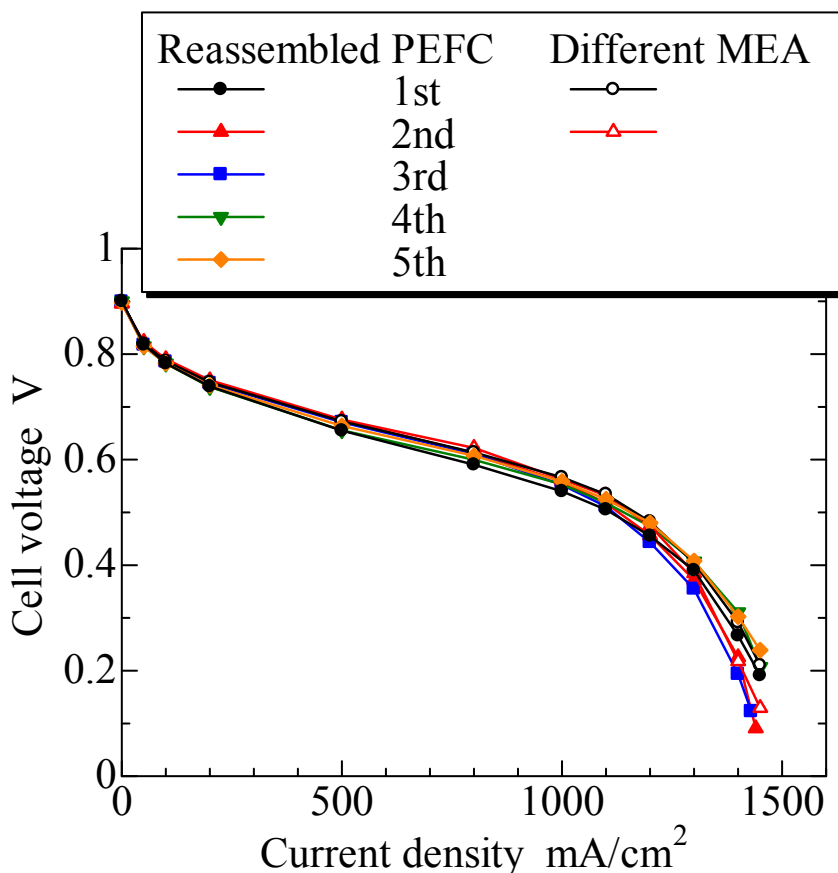


Fig. 5.14 Evaluation of reproducibility (current density vs. cell voltage curve)

第5章 実験条件の算定および実験的検討による PEFC の
膜電極接合体 (MEA) 締付圧の決定

ときの電流密度は、平均値の $1435\text{mA}/\text{cm}^2$ を基準として、 -2.8% から $+3.2\%$ の範囲にばらついている。以上の結果から、本研究では良好な再現性が得られていることが分かる。特に、PEFC を締め直した場合においても、良好な再現性が得られたのは、ガスケットとしてシリコーンスポンジを採用して、MEA にかかる締付圧を適切に制御できたためと考えられる。

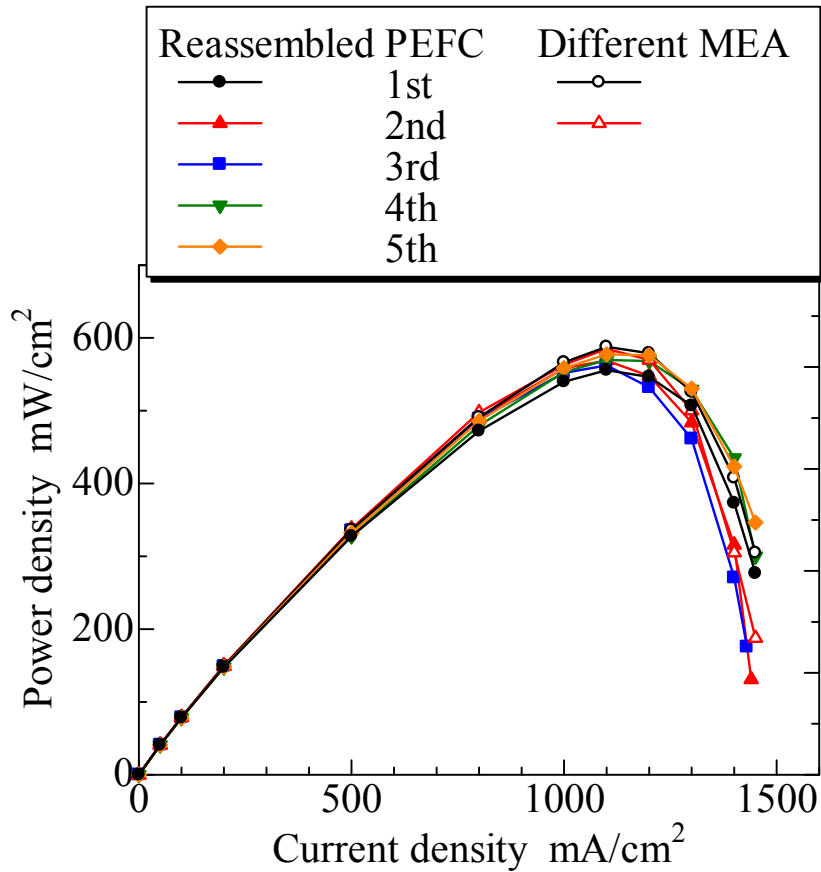


Fig. 5.15 Evaluation of reproducibility (power density curve)

第6章

PEFCの発電特性検討に関する 実験結果および考察

本章では、PEFCの4パターンの構成、すなわち、ノーマルPEFC（従来型セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）、ハイブリッドGDLを搭載したPEFC（従来型セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）、マイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）、ハイブリッドGDLを搭載したマイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）の発電特性の検討を行う。発電特性の検討には、セル温度、供給ガスの相対湿度、空気流速を変化させ、それぞれの実験条件について電流電圧特性および出力密度特性をノーマルPEFCと比較し、発電特性を検討する。

本章の構成

- 6.1 ノーマルPEFC（従来型セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）の発電特性
- 6.2 ハイブリッドGDLを搭載したPEFC（従来型セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）の発電特性
- 6.3 マイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）の発電特性
- 6.4 ハイブリッドGDLを搭載したマイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータとハイブリッドGDLの組合せ）の発電特性
- 6.5 電流電圧特性の測定中におけるセル電圧の安定性の比較
- 6.6 まとめ

6.1 ノーマルPEFC（従来型セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）の発電特性

6.1.1 セル温度がセル性能におよぼす影響

図6.1, 6.2にセル温度を50°Cから90°Cまで変化させた場合の実験結果を示す。図6.1は電流電圧特性を、図6.2は出力密度の特性を示している。図6.1, 6.2から、セル温度が80°Cの場合に最も高電流密度まで掃引することができ、また、セル温度が70°Cで出力密度が最大となることから分かる。この傾向は、実験条件が完全に一致してはいないが、Yanら(2006)や許斐・佐々木(2005)と類似の傾向を示しており、セル温度の上昇に伴いセル性能が向上するが、セル温度が高すぎると性能が低下する。これは高電流密度域において、酸素拡散（濃度過電圧）と高分子膜のプロトン伝導性（抵抗過電圧）が主として影響していると考えられ、生成水の状態変化に依存しており、セル温度が上昇すればGDLなどの液水飽和度が低下し濃度過電圧の影響が小さくなりセル性能は向上するが、セル温度が高すぎれば蒸発量が増大しプロトン伝導性が低下してセル性能は低下すると考えられる。

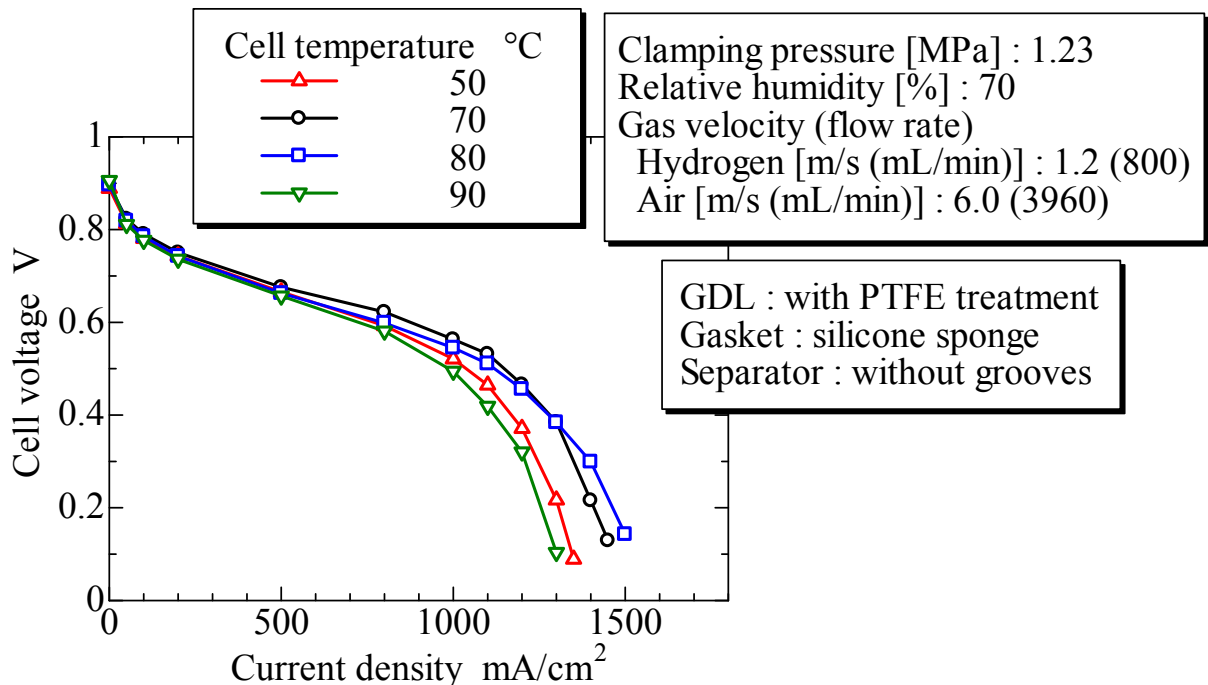


Fig. 6.1 Effect of cell temperature on cell performance
(Current density vs. cell voltage curve)

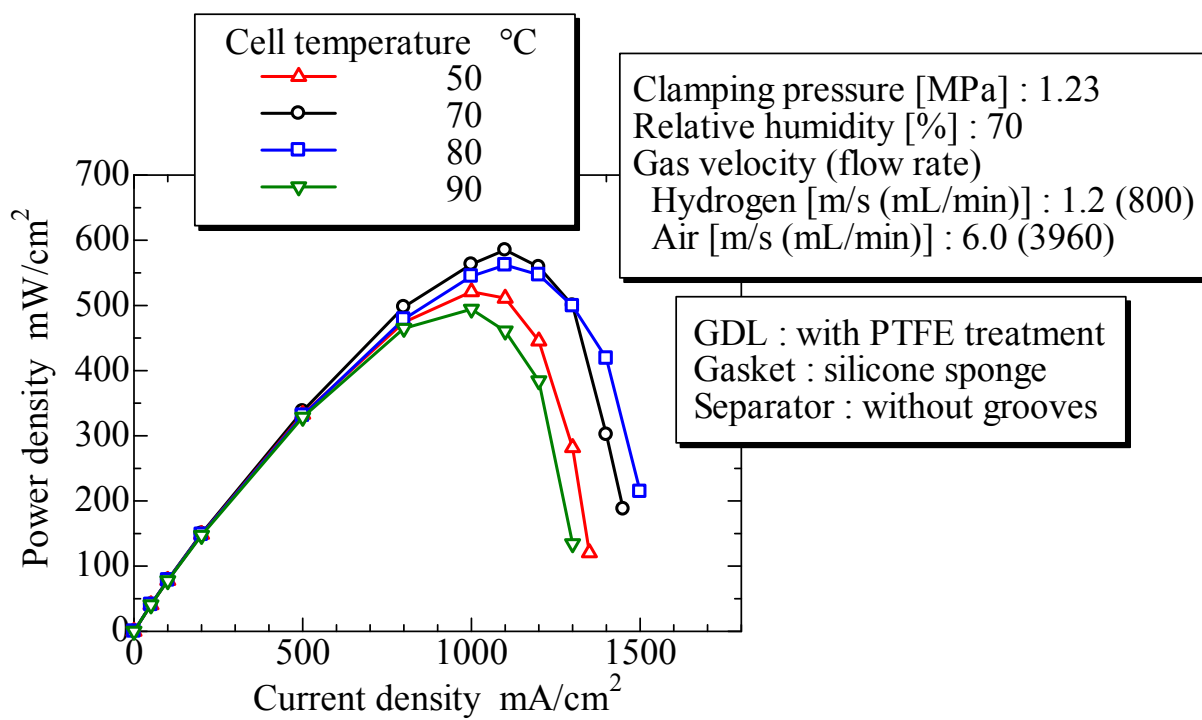


Fig. 6.2 Effect of cell temperature on cell performance
 (Power density curve)

6.1.2 供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響

図 6.3, 6.4 に供給ガスの相対湿度を 20 から 100 %まで変化させた場合の実験結果を示す. 図 6.3 は電流電圧特性を, 図 6.4 は出力密度の特性を示している. 相対湿度の変化に対して, 電流密度および出力密度には適切な相対湿度条件があることが分かる. すなわち, 相対湿度が 20%から増加するに従って出力は増大してゆき, 出力密度は相対湿度が 70%で最大となる. さらに高加湿条件の相対湿度 100%では, 出力は減少しており, これはガスを飽和した状態で供給しているため, 濃度過電圧の影響を受けやすいと考えられる. 図 6.5 は, 相対湿度を変化させた場合のセル抵抗の変化を示している. 電流密度が小さい時のセル抵抗は, 相対湿度が高くなるにつれて小さくなっている. これは, 高分子膜のプロトン伝導性の影響で, 生成水の量が少ない電流密度が小さい領域では, 高分子膜に含まれる水分量が供給ガスの相対湿度に依存しており, 供給ガスの相対湿度が低く, 高分子膜が十分な湿分を含んでいない場合には, プロトン伝導性が低くなり, セル抵抗が高くなると考えられる. 特に, 相対湿度が 20%の場合, セル抵抗は大きく, 図 6.3, 6.4 に示されているようなセル性能の大幅な低下につながったと考えられる.

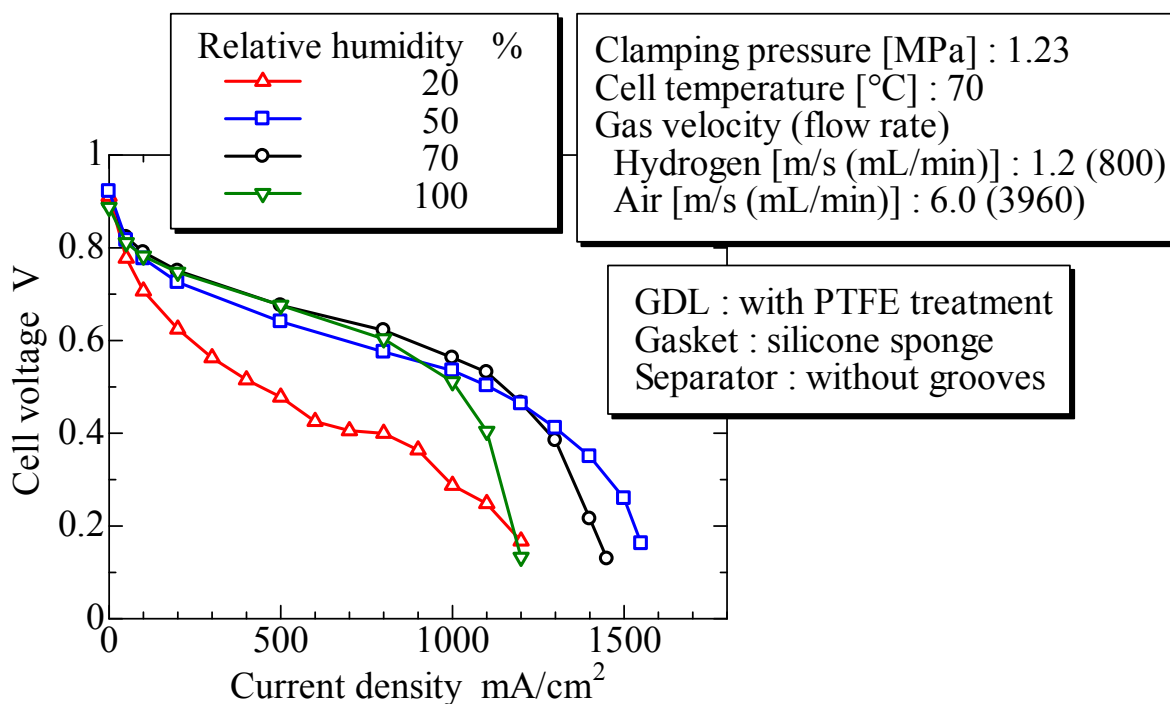


Fig. 6.3 Effect of relative humidity on cell performance
(Current density vs. cell voltage curve)

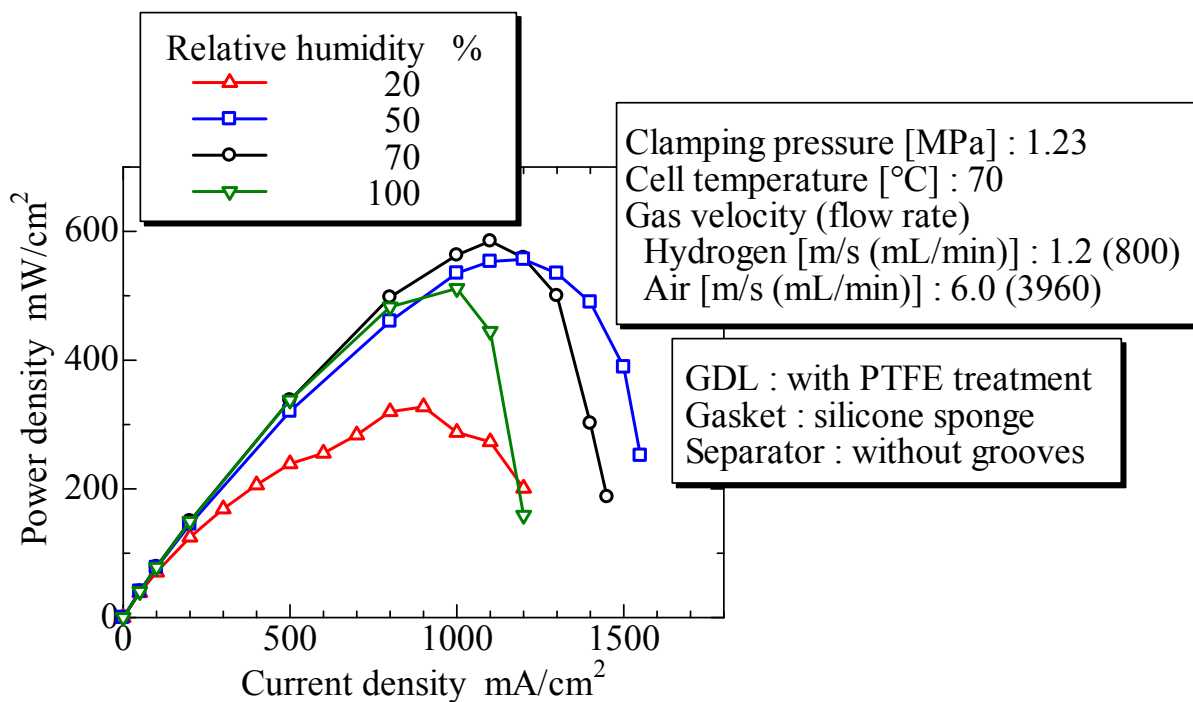


Fig. 6.4 Effect of relative humidity on cell performance
(Power density curve)

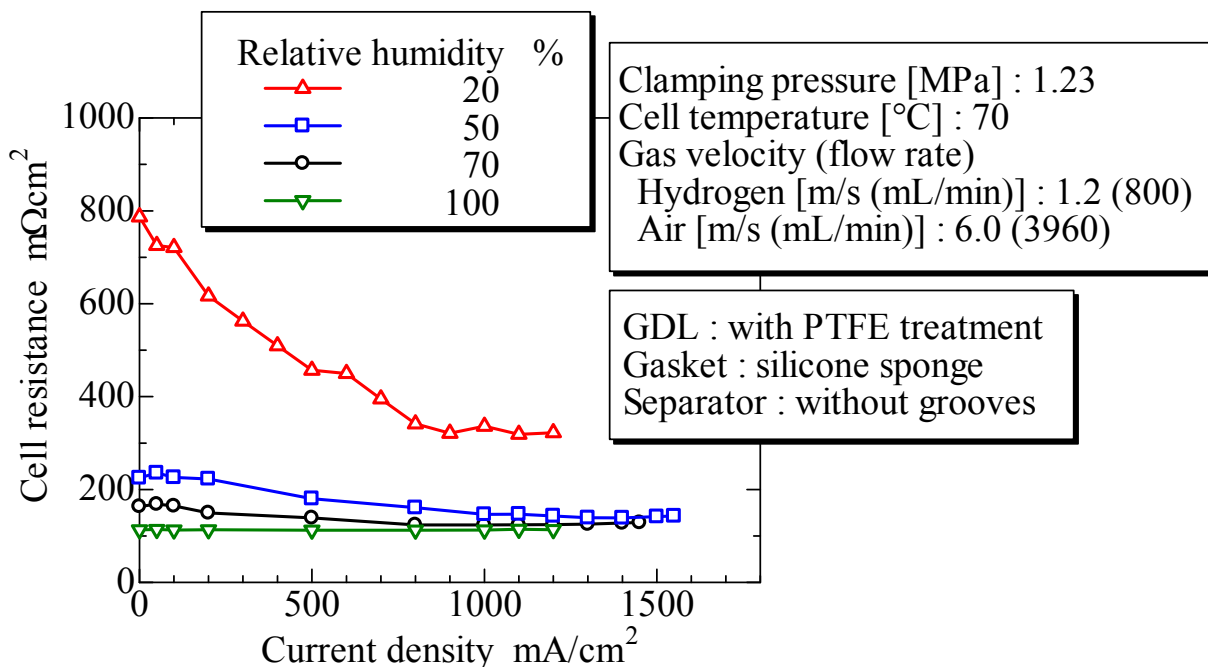


Fig. 6.5 Variation of cell resistance with variation of relative humidity

6.1.3 カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響

図 6.6, 6.7 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.6 は電流電圧特性を、図 6.7 は出力密度の特性を示している。空気流速の増加に伴い、電流密度および出力密度の最大値が高くなることから分かる。これは、空気流速の増大に伴い、排水性が高まったためと考えられる。

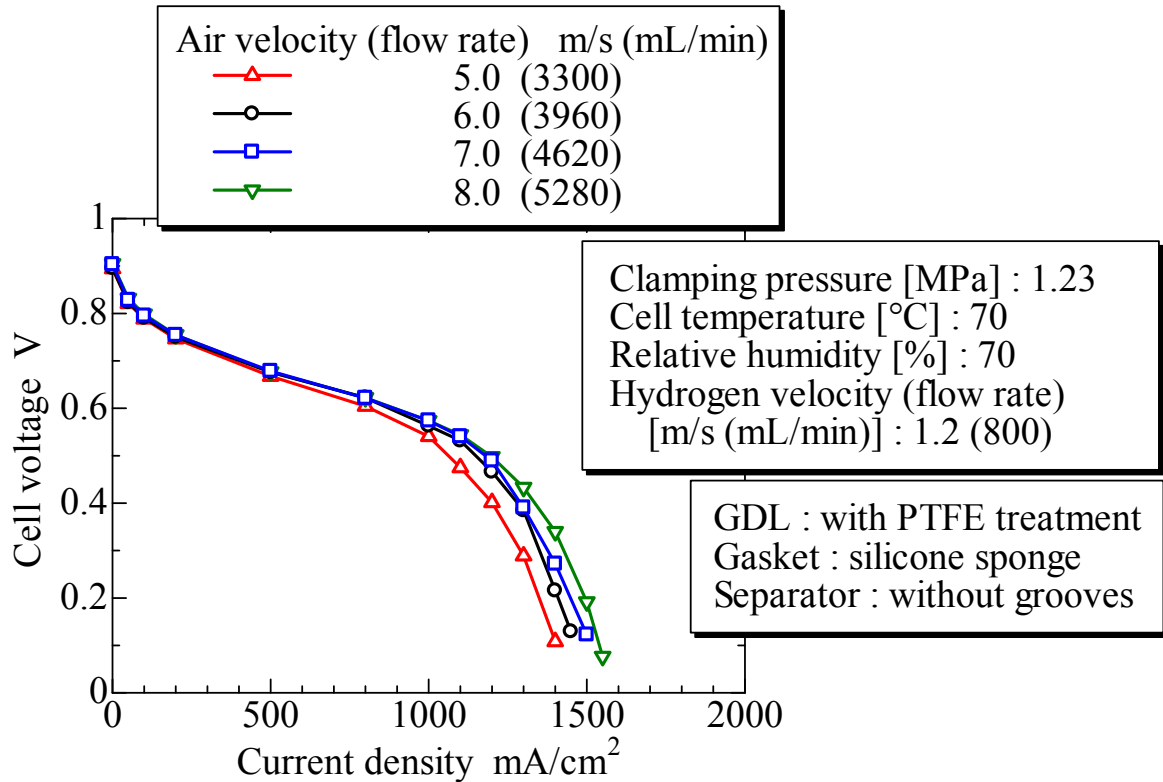


Fig. 6.6 Effect of air velocity on cell performance
(Current density vs. cell voltage curve)

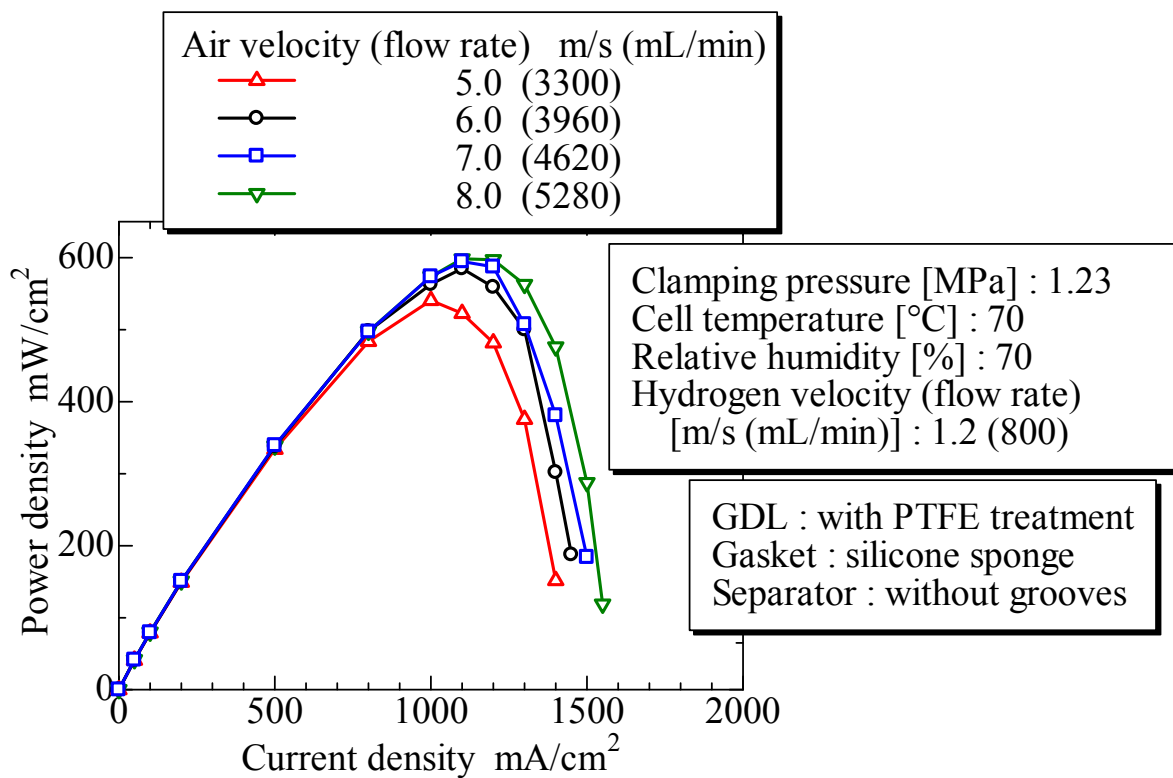


Fig. 6.7 Effect of air velocity on cell performance (Power density curve)

6.2 ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の発電特性

6.2.1 異なるハイブリッド GDL を用いた場合のセル性能の比較

図 6.8, 6.9 にセル温度を 50°C から 90°C まで変化させた場合の, 3 種類のハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を用いた場合の実験結果を示す. 図 6.8 は電流電圧特性を, 図 6.9 は出力密度の特性を示しており, ハイブリッド GDL (直線 0°), ハイブリッド GDL (直線 45°), ハイブリッド GDL (格子 45°) を, それぞれ用いた場合の結果を比較して示した.

この結果から, 発電特性に顕著な差はないが, ハイブリッド GDL (格子 45°) を用いた場合には発電特性はやや低く, ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合は発電特性がやや高い結果となった. このセル性能の差は, ハイブリッド GDL 表面におけるガス流路内の排水特性によるものと考えられる. すなわち, ハイブリッド GDL (格子 45°) の場合, 親水部の周囲は撥水部に囲まれており, ガス流路と親水部の位置関係によっては親水部で液水が滞留し, 濃度過電圧の影響

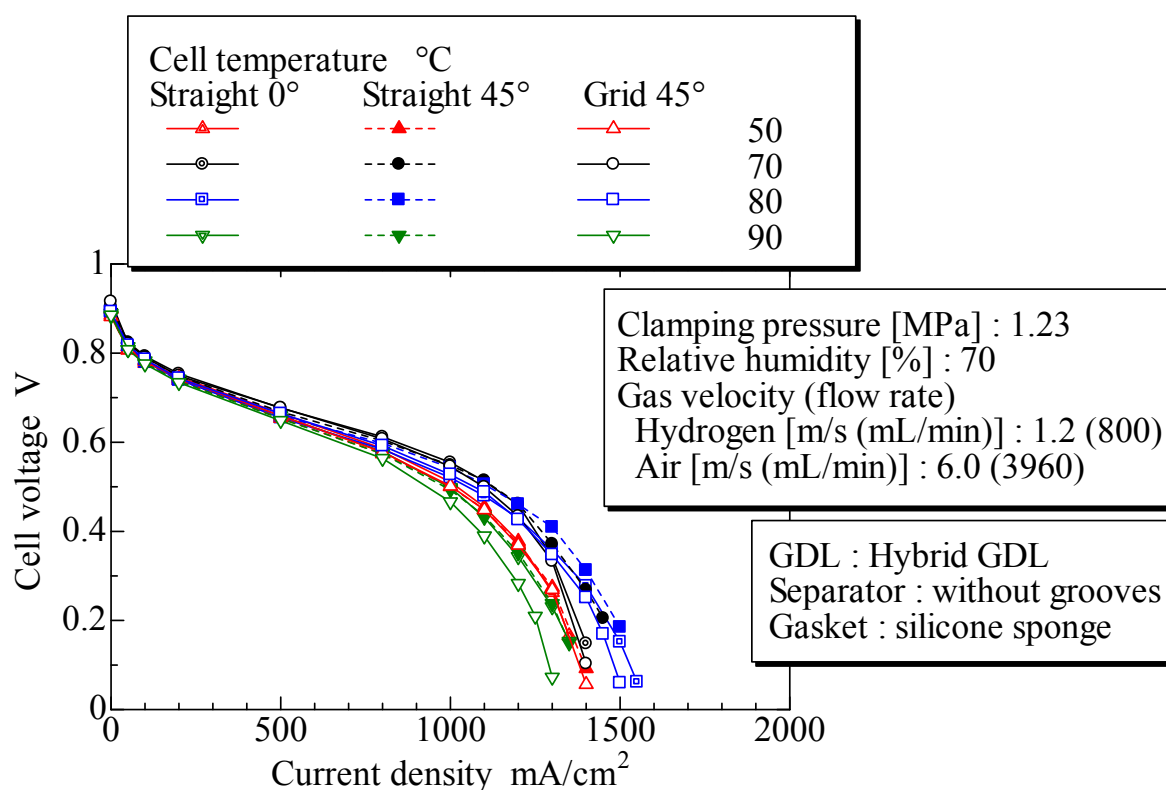


Fig. 6.8 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

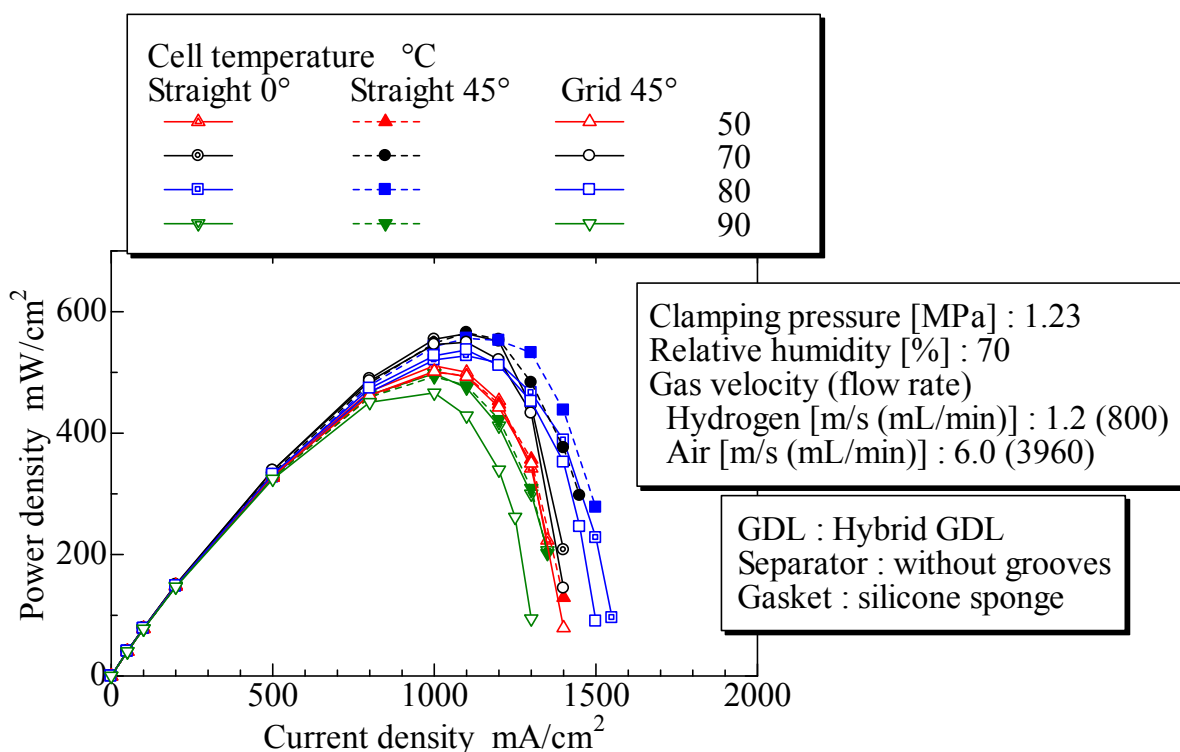


Fig. 6.9 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

響を受けやすくなる。例えば、親水部がガス流路中心に配置されればガス流路を塞ぎやすく、親水部がリブ下に配置された場合には、液水の滞留を促す可能性が考えられる。このため、濃度過電圧の影響を受けやすく、発電特性に差異がでたものと考えられる。また、ハイブリッド GDL (直線 0°) を用いた場合も同様で、ガス流路と親水部との位置関係が重要で、親水部がガス流路に、撥水部がリブ下に配置された場合、ガス流路に面した親水部に液水は滞留しやすく、濃度過電圧の影響を受けやすいと考えられる。このため、高電流密度域において、ハイブリッド GDL (直線 45°) と差異が現れたと考えられる。本研究で用いたハイブリッド GDL (直線 0°) は、1mm 間隔に撥水部を配置したが、撥水部の正確な位置を定めるのは難しく、ハイブリッド GDL の効果は顕著には現れなかったと考えられる。

図 6.10, 6.11 に相対湿度を 20% から 100% まで変化させた場合の、3 種類のハイブリッド GDL を搭載した PEFC を用いた場合の実験結果を示す。図 6.10 は電流電圧特性を、図 6.11 は出力密度の特性を示しており、ハイブリッド GDL (直線 0°)、ハイブリッド GDL (直線 45°)、ハイブリッド GDL (格子 45°) を、それぞれ用いた場合の結果を比較して示した。この結果から、セル温度の影響と同様に発電特性に顕著な差異はないが、高加湿条件でハイブリッド GDL (直線 45°)

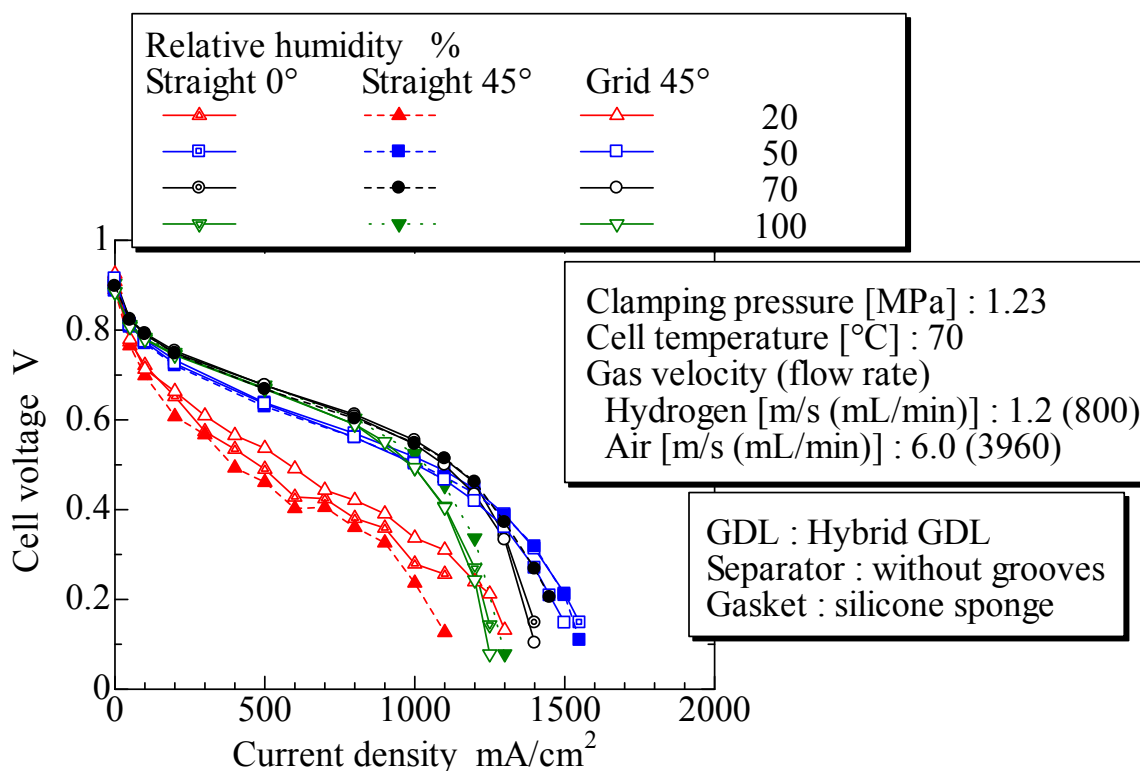


Fig. 6.10 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

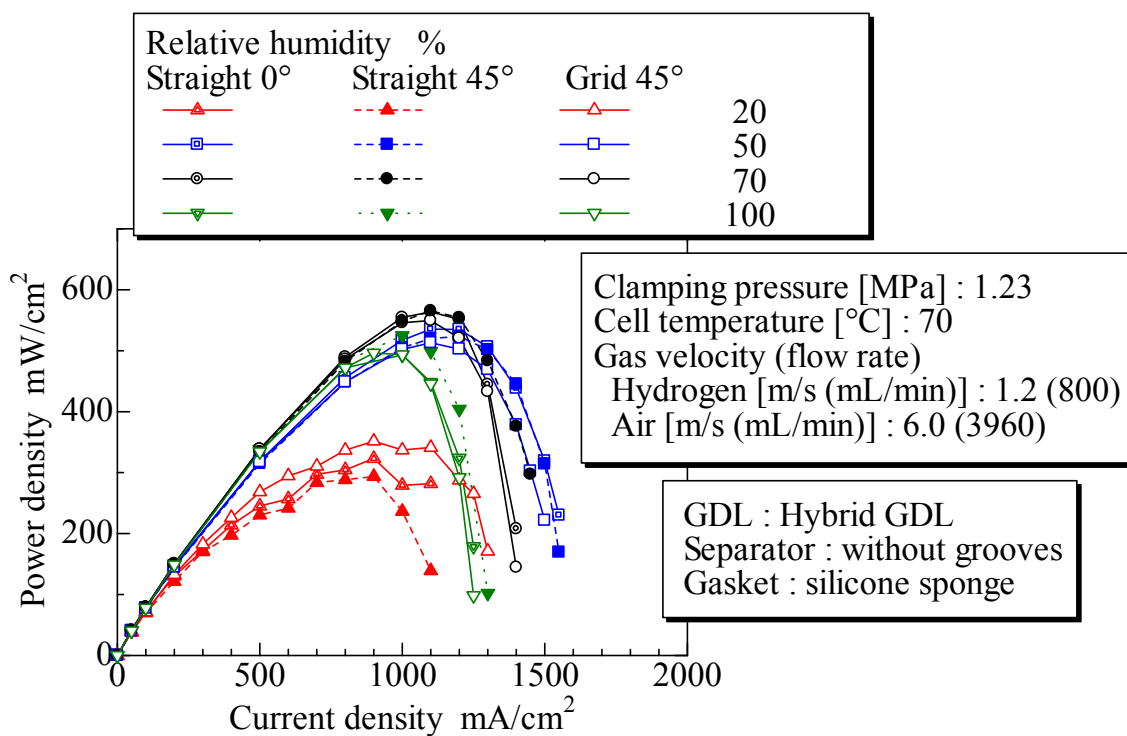


Fig. 6.11 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

を用いた場合には発電特性がやや高く、また、低加湿条件でハイブリッド GDL (格子 45°) を用いた場合に発電特性が高くなる結果となった。これは、ハイブリッド GDL における親水部とガス流路との位置関係によるものと考えられる。また、ハイブリッド GDL (格子 45°) を用いた場合には、低加湿条件の相対湿度 20% の場合には、親水部における液水の滞留により、高分子膜の乾燥を抑制し、セル性能が改善したものと考えられる。

図 6.12, 6.13 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の、3 種類のハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC を用いた場合の実験結果を示す。図 6.12 は電流電圧特性を、図 6.13 は出力密度の特性を示しており、ハイブリッド GDL (直線 0°), ハイブリッド GDL (直線 45°), ハイブリッド GDL (格子 45°) を、それぞれ用いた場合の結果を比較して示した。この結果から、ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合、高電流密度域において発電特性がやや高い結果となった。空気流速を変化させた場合の発電特性についても、セル温度の影響に対する定性的な傾向と類似しており、ハイブリッド GDL における親水部とガス流路との位置関係により、発電特性に差異が生じるものと考えられる。

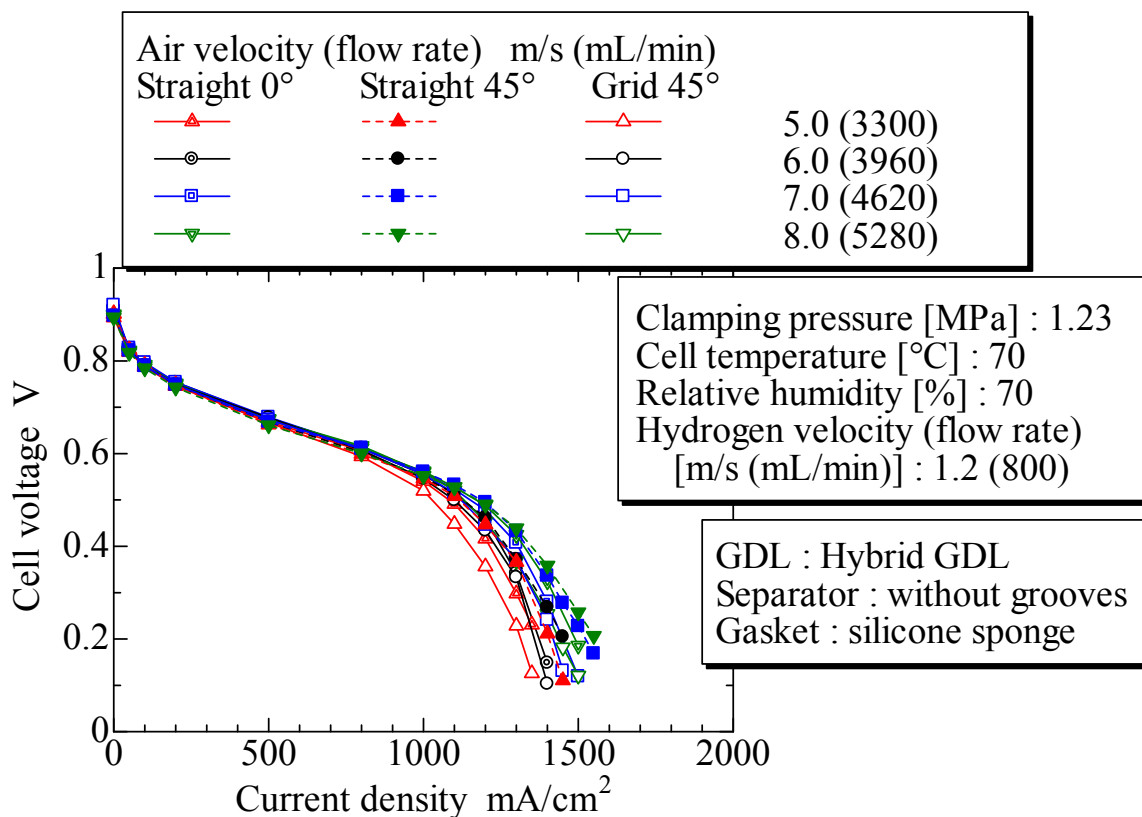


Fig. 6.12 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

従来型のガス流路とハイブリッド GDL を組み合わせる場合で、異なるハイブリッド GDL を用いて発電特性を検討した結果、ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合の発電特性が最も向上することが分かった。このため、以降の性能評価には、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC との比較とする。

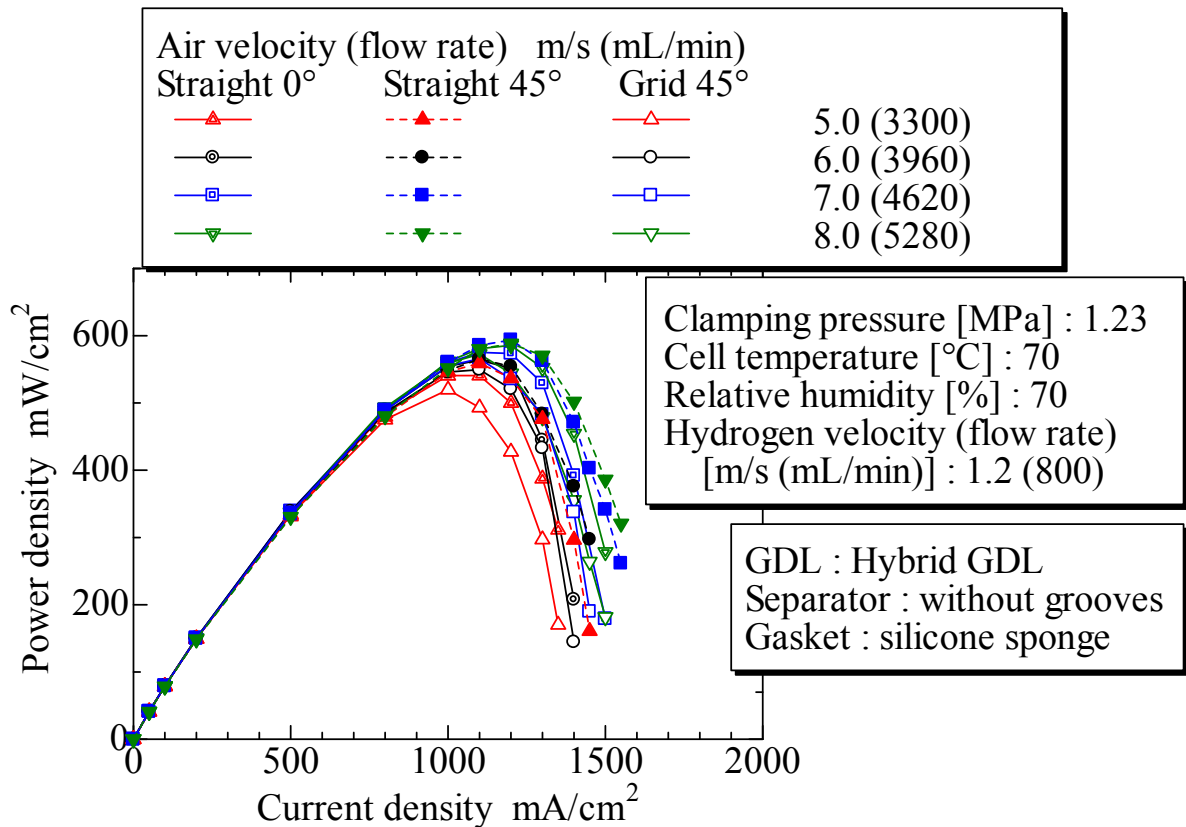


Fig. 6.13 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

6.2.2 セル温度がセル性能におよぼす影響

図 6.14, 6.15 にセル温度を 50°C から 90°C まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.14 は電流電圧特性を、図 6.15 は出力密度の特性を示しており、ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を比較して示した。

図 6.14, 6.15 から、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC の発電特性を比較すると、セル温度に対する定性的な傾向は類似しており、セル温度が 70°C で出力密度が最大となり、80°C のときには電流密度の限界値が最大となる。また、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC とでは、発電特性に顕著な差は無いことが分かる。これは、従来型のセパレータとハイブリッド GDL の組合せでは、ハイブリッド GDL 内部において親水部に滞留する液水の排除が効率的に行われず、ハイブリッド GDL 内部の撥水部における空孔の形成が効果的に作用しないことで、酸素拡散特性に差異が現れなかったためと考えられる。

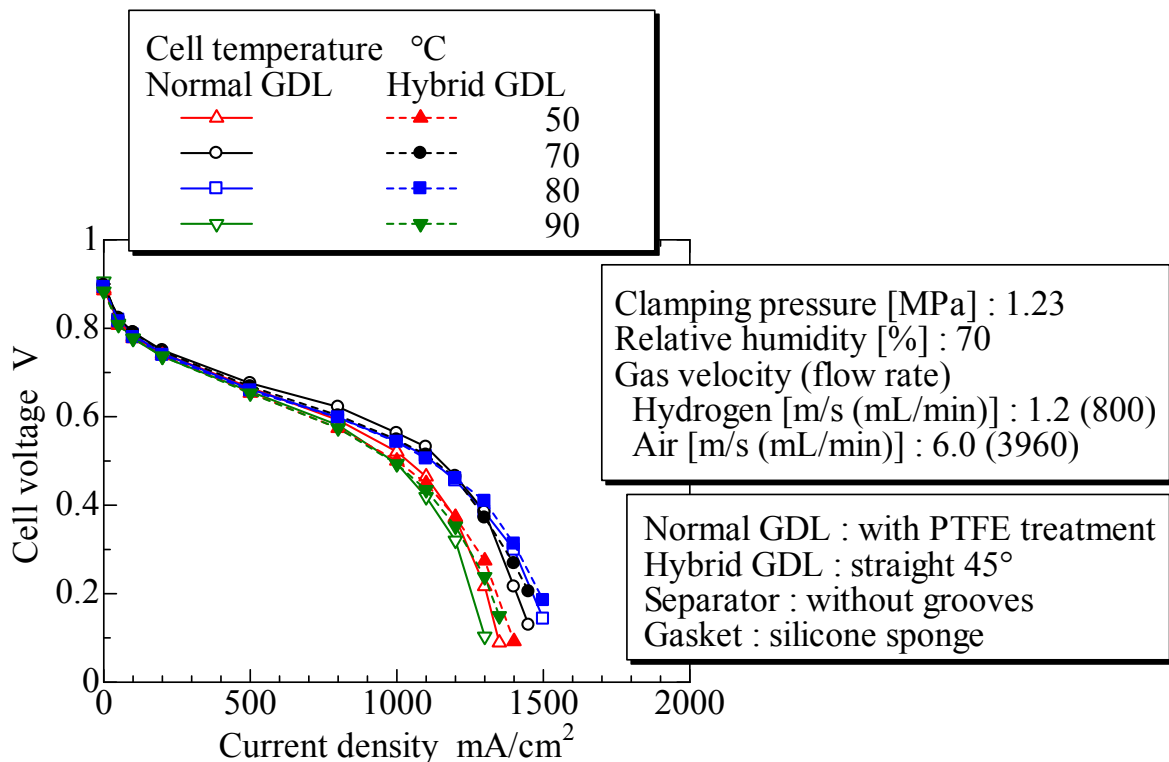


Fig. 6.14 Effect of cell temperature on cell performance
(PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

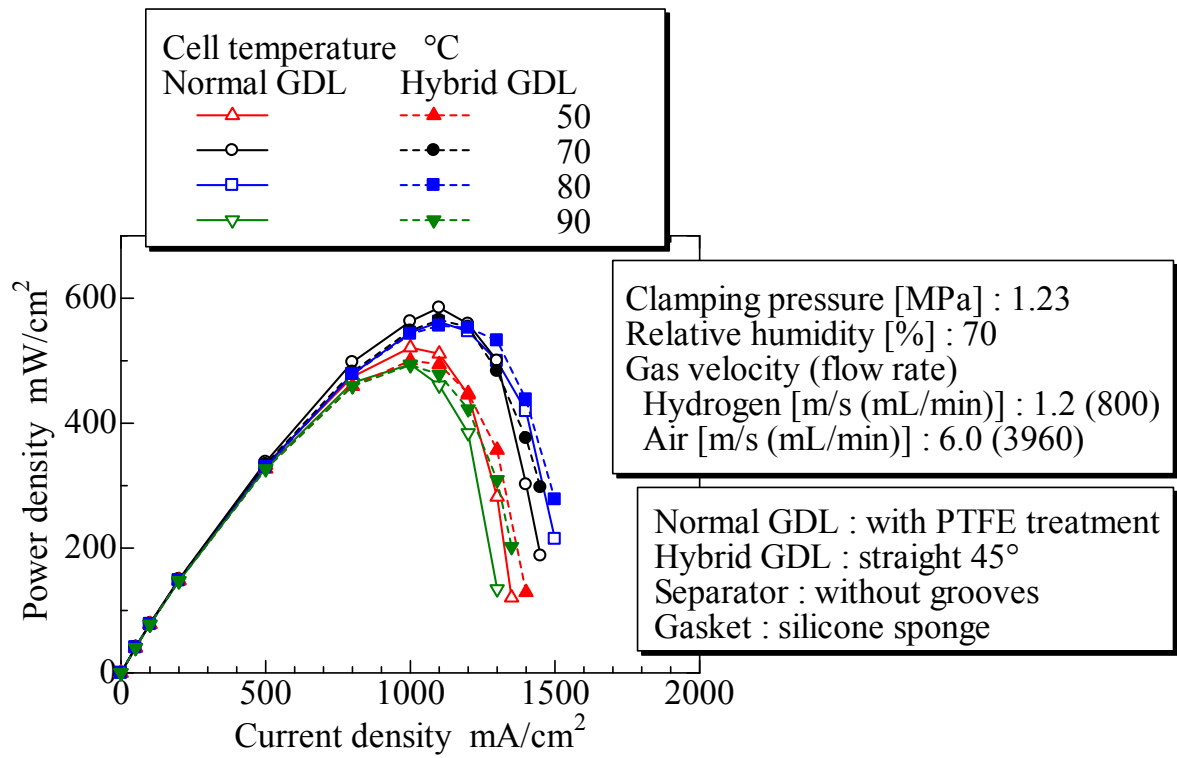


Fig. 6.15 Effect of cell temperature on cell performance
(PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve)

6.2.3 供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響

図 6.16～6.18 に供給ガスの相対湿度を 20 から 100 %まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.16 は電流電圧特性を、図 6.17 は出力密度の特性を、図 6.18 はセル抵抗を示しており、ノーマル PEFC（従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ）とハイブリッド GDL（直線 45°）を搭載した PEFC（従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ）を比較して示した。

相対湿度の影響についても、ハイブリッド GDL の付与に関わらず類似の傾向を示しており、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL（直線 45°）を搭載した PEFC とでは、発電特性に顕著な差は無かった。また、相対湿度の変化に対して、電流密度および出力密度には適切な相対湿度条件があることが分かる。すなわち、電流密度の限界値は、相対湿度が 50%で最大となり、出力密度は相対湿度が 70%で最大となることが分かる。また、図 6.18 のセル抵抗の変化についても、類似の傾向を示し、電流密度が小さい時のセル抵抗は、相対湿度が高くなるにつれて小さくなっている。これは、高分子膜のプロトン伝導性の影響で、生成水の量が少ない電流密度が小さい領域では、高分子膜に含まれる水分量が供給ガスの相対湿度に依存していることを示している。高分子膜が十分な湿分を含んでいな

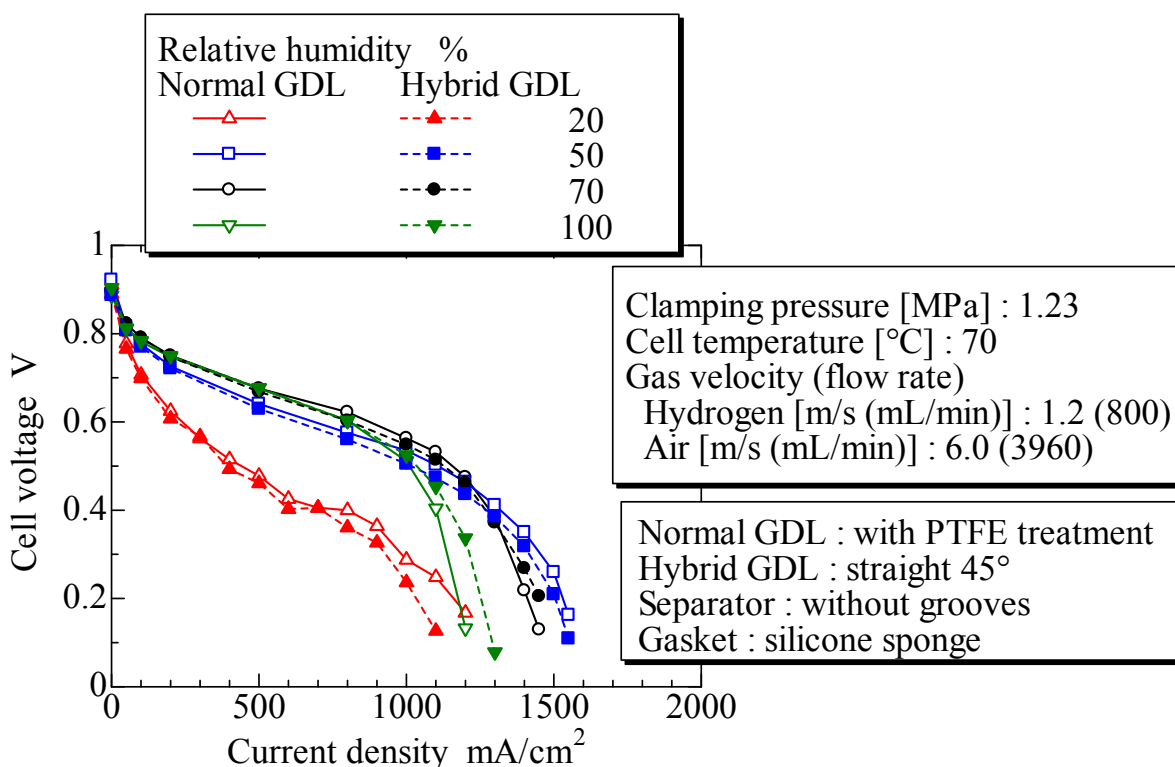


Fig. 6.16 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

い場合には、プロトン伝導性が低くなり、セル抵抗が高くなると考えられる。特に、相対湿度が20%の場合にはセル抵抗は大きく、図6.16, 6.17に示されているようなセル性能の大幅な低下につながったと考えられる。

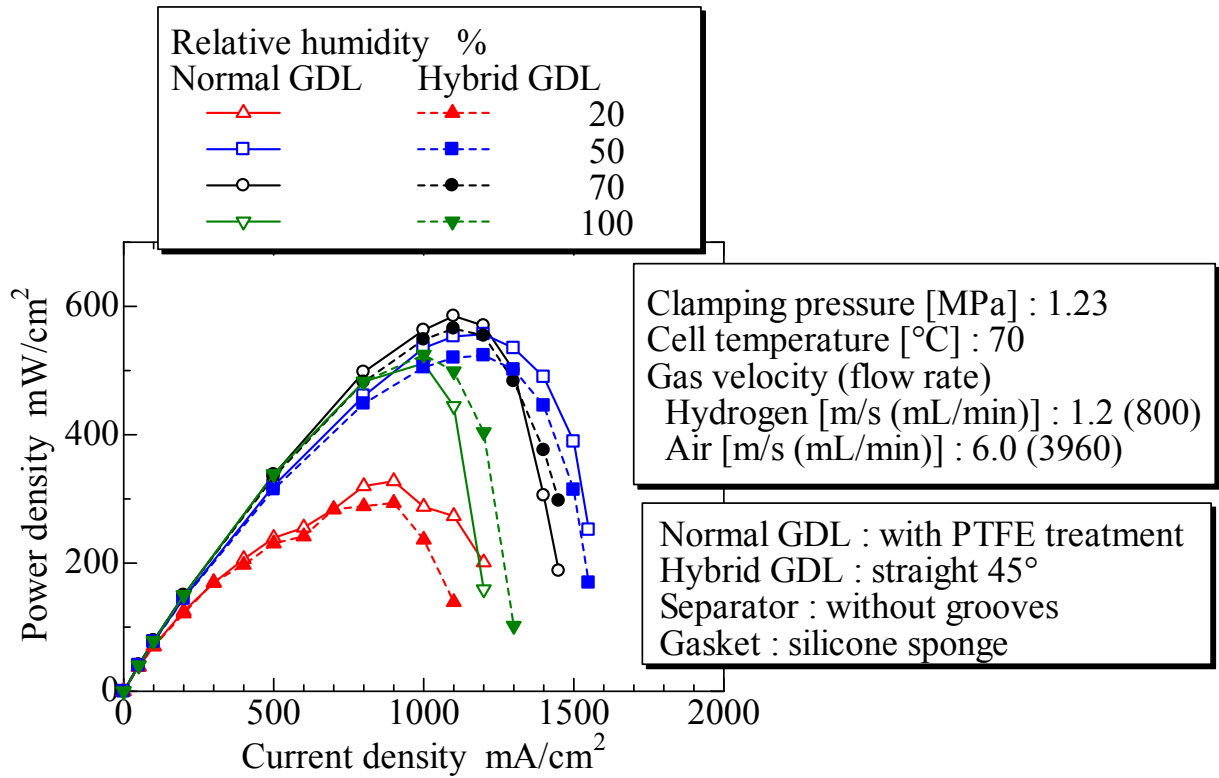


Fig. 6.17 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve)

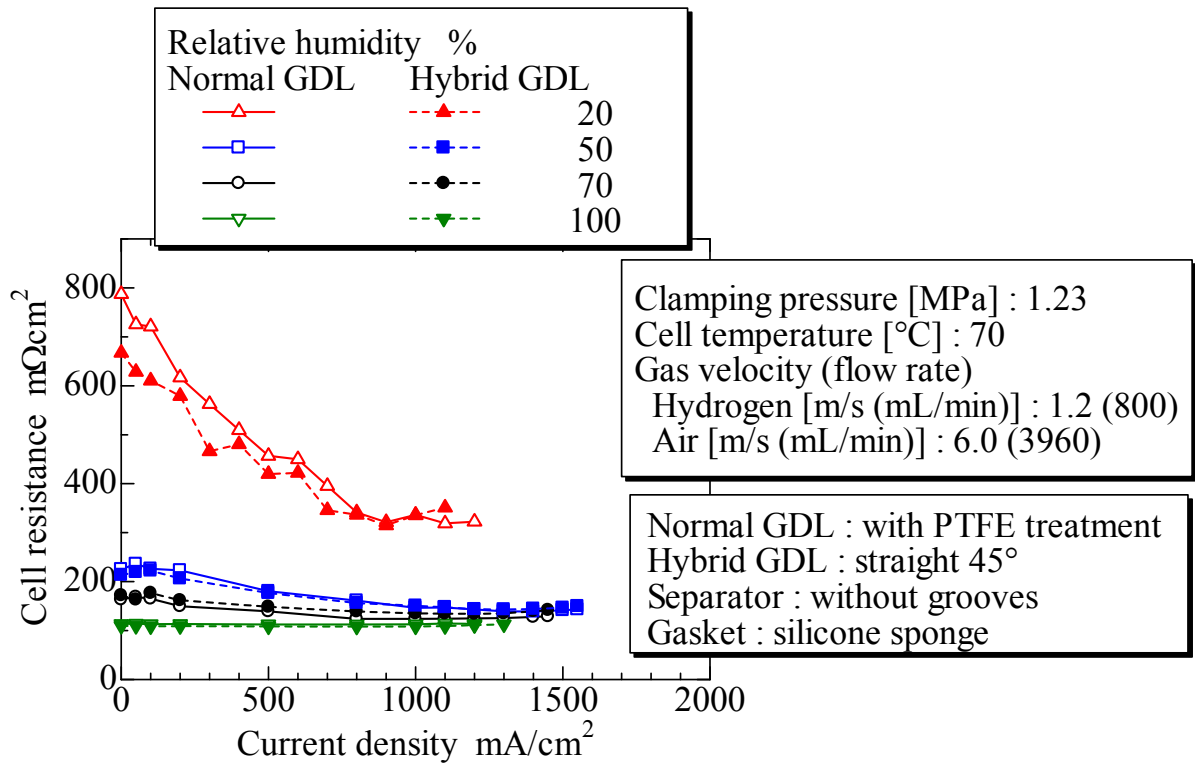


Fig. 6.18 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC)

6.2.4 カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響

図 6.19, 6.20 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の実験結果を示す. 図 6.19 は電流電圧特性を, 図 6.20 は出力密度の特性を示しており, ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水处理した GDL の組合せ) とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を比較して示した.

図 6.19, 6.20 から, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC の発電特性を比較すると, 空気流速に対する定性的な傾向は類似しており, 発電特性に顕著な差は無いことが分かるが, 流速 5.0m/s を除き, 出力密度の最大値はノーマル PEFC が高いが, 電流密度の限界値はハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC が大きい. これは, 従来型のセパレータとハイブリッド GDL の組合せでは, ハイブリッド GDL 内部において親水部に滞留する液水の排除が効率的に行われず, 撥水部における酸素拡散経路の確保が効果的に行われないためと考えられる.

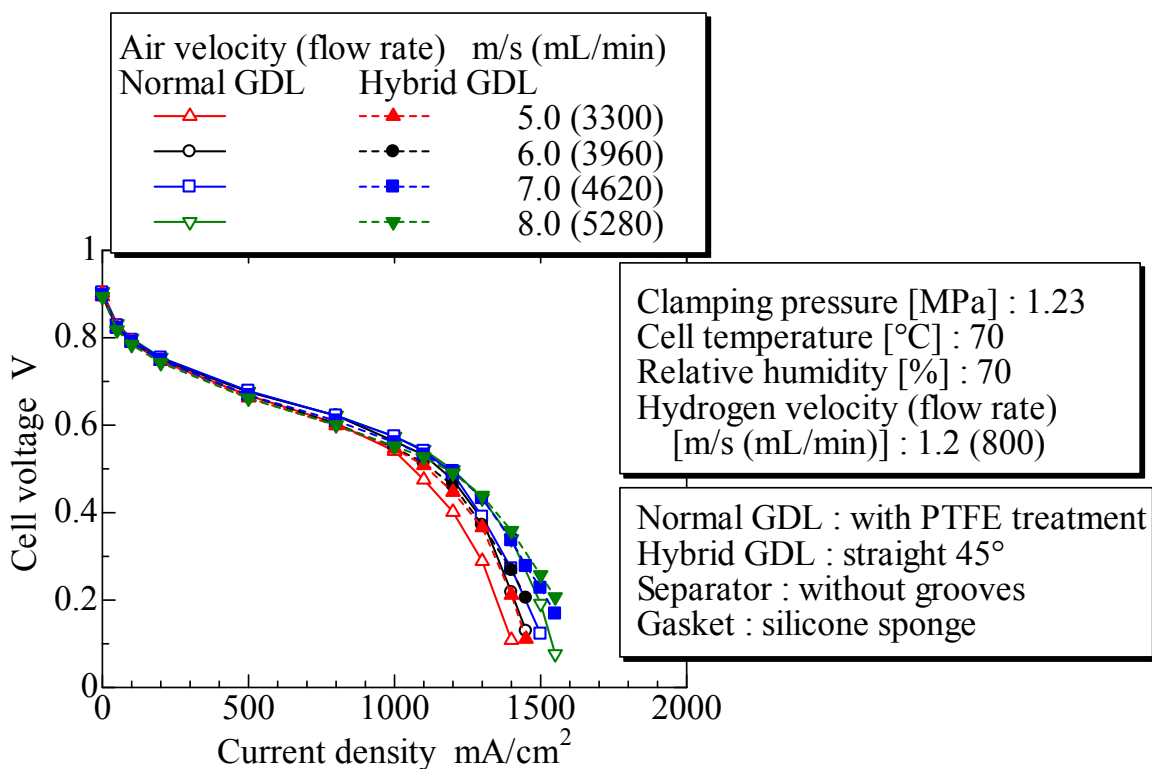


Fig. 6.19 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

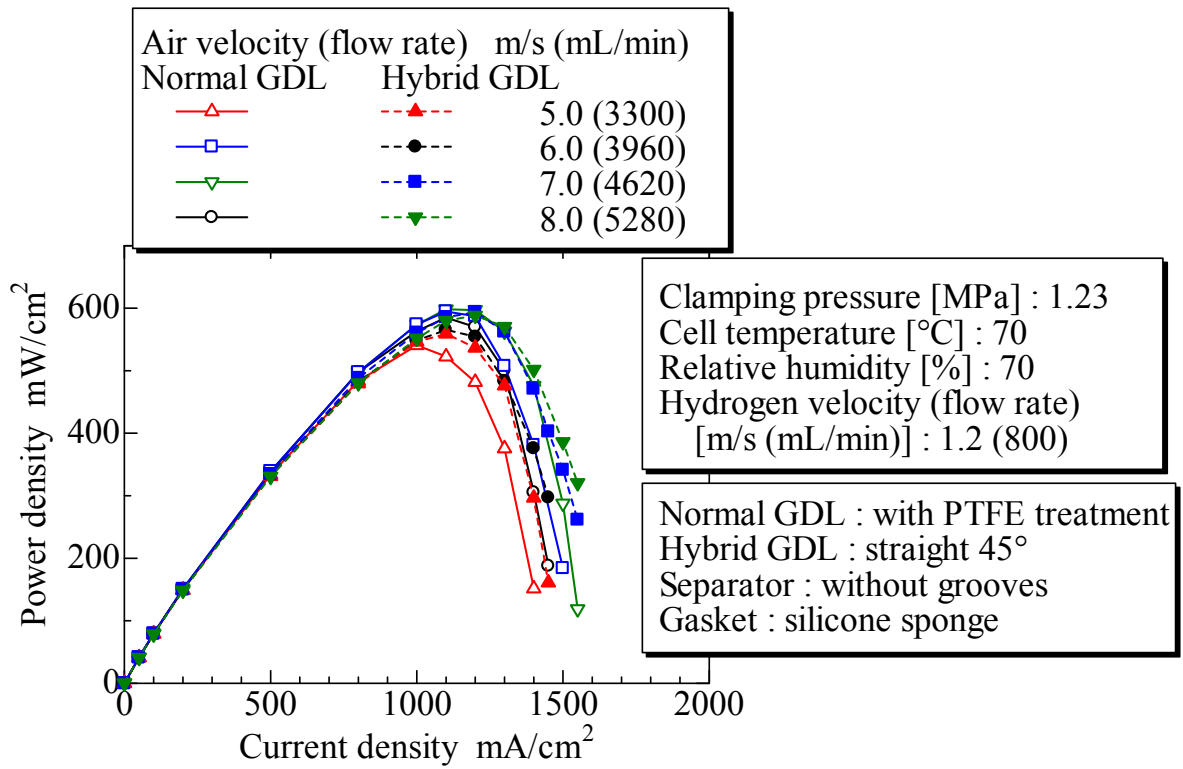


Fig. 6.20 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve)

6.3 マイクログループ付PEFC（マイクログループ付セパレータと均一撥水処理したGDLの組合せ）の発電特性

6.3.1 セル温度がセル性能におよぼす影響

図 6.21, 6.22 にセル温度を 50°C から 90°C まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.21 は電流電圧特性を、図 6.22 は出力密度の特性を示しており、カソード側のセパレータにマイクログループを設置した場合と、マイクログループを設置していない通常の場合とを比較して示した。

図 6.21, 6.22 から、セル温度に対する定性的な傾向は、マイクログループの有無に関わらず類似しており、セル温度が 70°C で出力密度が最大となり、50°C のとき、あるいは 80°C 以上のときには出力密度が小さくなるのが分かる。また、マイクログループの付加により電流密度の限界が増大しており、濃度過電圧の影響を軽減できていることが分かる。例えば図 6.21 において、セル温度が 70°C のとき、出力電圧が濃度過電圧により急落して約 0.1V となるときの電流密度は、マイクログループが無い場合では 1450mA/cm² であるが、マイクログループを

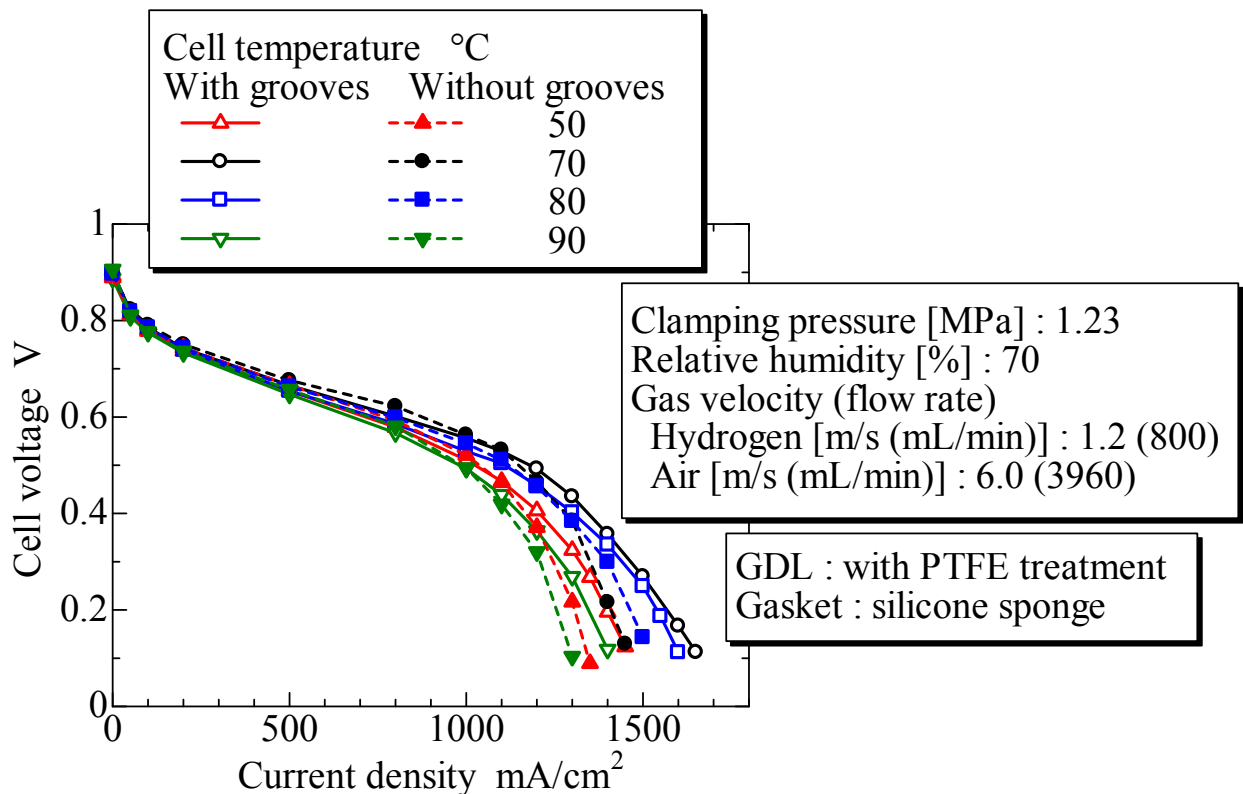


Fig. 6.21 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

付加することにより $1650\text{mA}/\text{cm}^2$ と、より高電流密度域側まで掃引できることが分かる。また、図 6.22 からは、マイクログループを付加させた場合には、出力密度の最大値は電流密度の大きい側に移動し、その値も増加することが見て取れる。これは、岡部・宇高(2013)が模擬装置を用いて示したように、マイクログループによる GDL 表面に滞留する液水の排出性の向上によるものと考えられる。

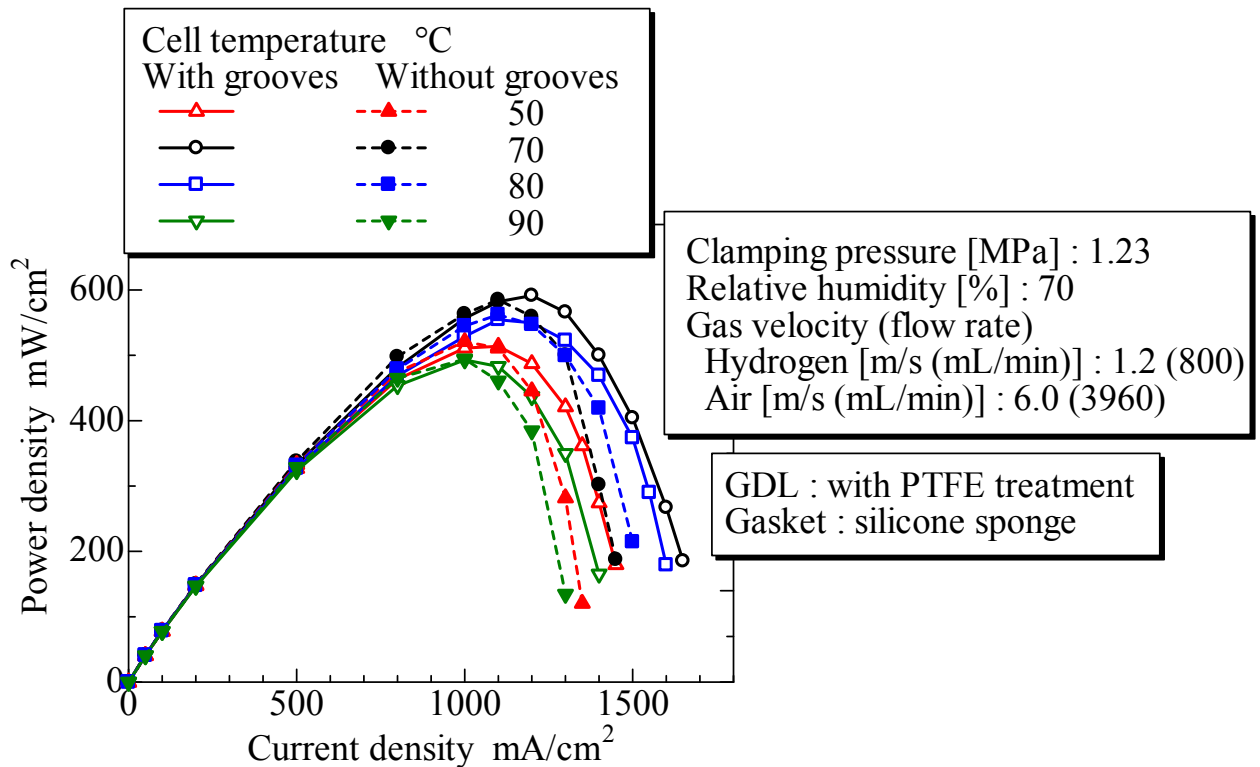


Fig. 6.22 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve)

6.3.2 供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響

図 6.23, 6.24 に供給ガスの相対湿度を 20 から 100 %まで変化させた場合の実験結果を示す. 図 6.23 は電流電圧特性を, 図 6.24 は出力密度の特性を示しており, カソード側のセパレータにマイクログループを設置した場合と, マイクログループを設置していない通常の場合とを比較して示した. 相対湿度の影響についても, マイクログループの有無に関わらず定性的な傾向は類似しており, 相対湿度の変化に対して, 電流密度および出力密度には適切な相対湿度条件があることが分かる. すなわち, 相対湿度が 20%から増加するに従って出力は増大してゆき, 出力密度は相対湿度が 70%で最大となる. さらに大きな 100%では, 出力は減少しており, これはガスを飽和した状態で供給しているため, 濃度過電圧の影響を受けやすいと考えられる. 図 6.25 は, 相対湿度を変化させた場合のセル抵抗の変化を示している. 電流密度が小さい時のセル抵抗は, 相対湿度が高くなるにつれて小さくなっている. これは, 高分子膜のプロトン伝導性の影響で, 生成水の量が少ない電流密度が小さい領域では, 高分子膜に含まれる水分量が供給ガスの相対湿度に依存していることを示している. 高分子膜が十分な湿分

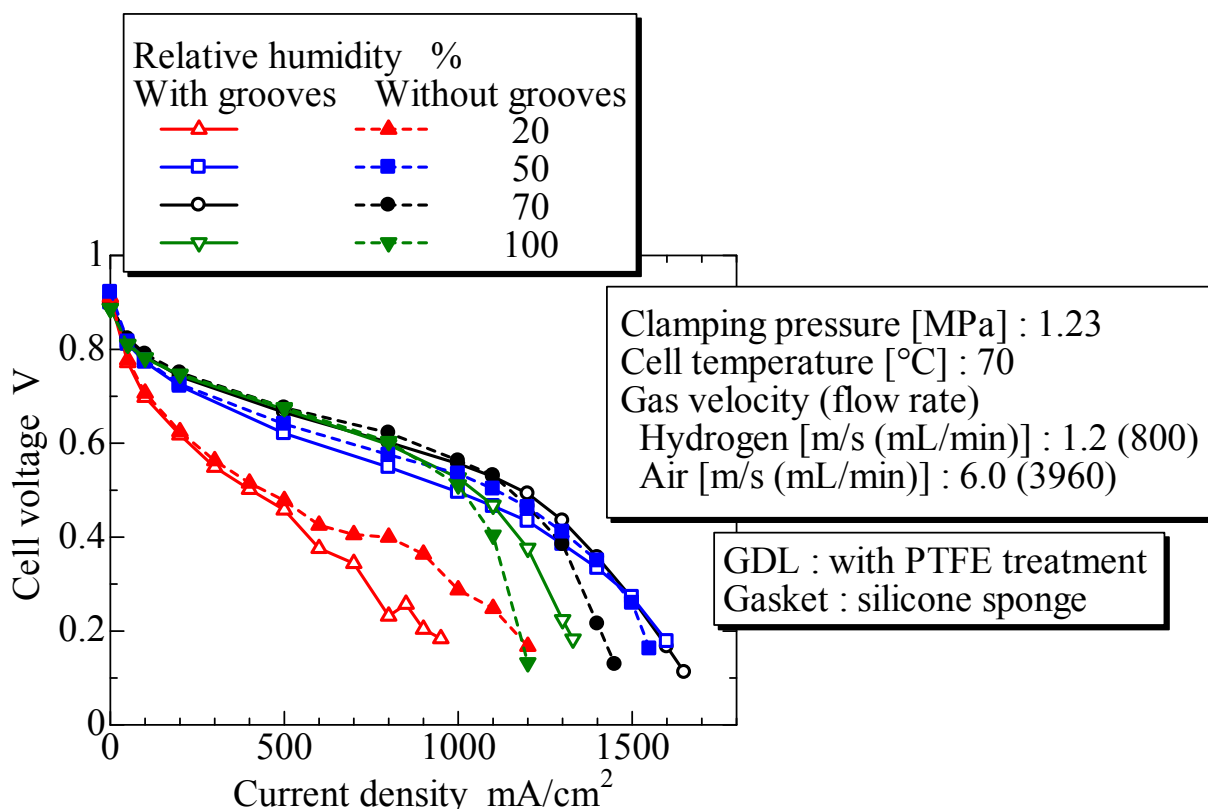


Fig. 6.23 Effect of relative humidity on cell performance
(PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

を含んでいない場合には、プロトン伝導性が低くなり、セル抵抗が高くなると考えられる。特に、相対湿度が20%の場合はプロトン伝導性の低下が顕著で、図6.23, 6.24に示されているようなセル性能の大幅な低下につながったと考えられる。また、相対湿度が20%のときを除き、セル温度の影響と同様に、マイクログループ付の場合のセル性能の方が高いことが分かる。比較的電流密度の小さい領域において、マイクログループ付のセル性能がマイクログループのない場合に比べて若干低くなっているのは、排水性の向上によって高分子膜の乾燥を促進し、プロトン伝導性を低下させたためと考えられる。

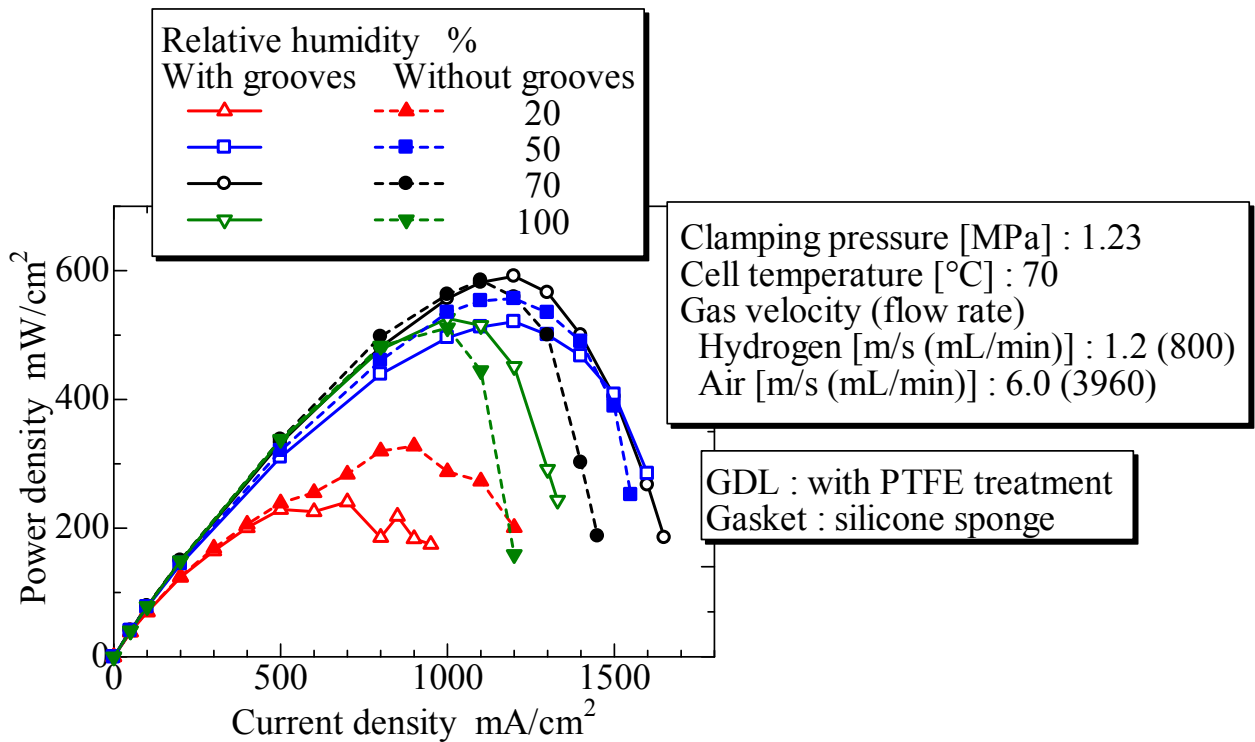


Fig. 6.24 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve)

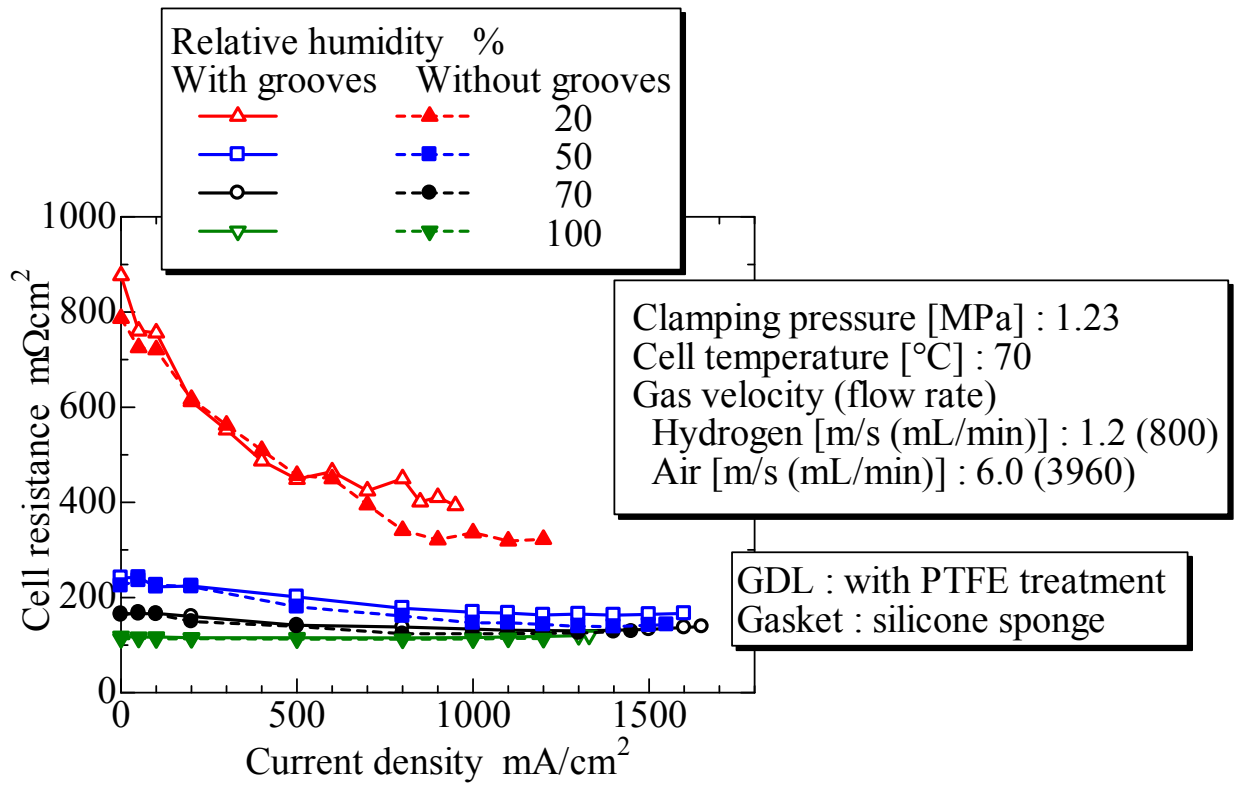


Fig. 6.25 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC)

6.3.3 カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響

図 6.26, 6.27 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.26 は電流電圧特性を、図 6.27 は出力密度の特性を示しており、カソード側のセパレータにマイクログループを設置した場合と、マイクログループを設置していない通常の場合とを比較して示した。空気流速の影響についても、マイクログループの有無に関わらず定性的な傾向は類似しており、流速の増加に伴い、電流密度および出力密度の最大値が高くなることが分かる。マイクログループが付加されていない通常のセパレータでは、空気流速を変化させても出力変化は比較的小さいことが分かる。しかしながら、マイクログループの付加されていない場合に比べて、グループ付のセルにおいては空気流速の影響がより顕著に現れ、空気流速の増大による出力の増加傾向が大きいことを示している。これは、空気流速の増加は空気のせん断力による液水の移動効果を増加させ、

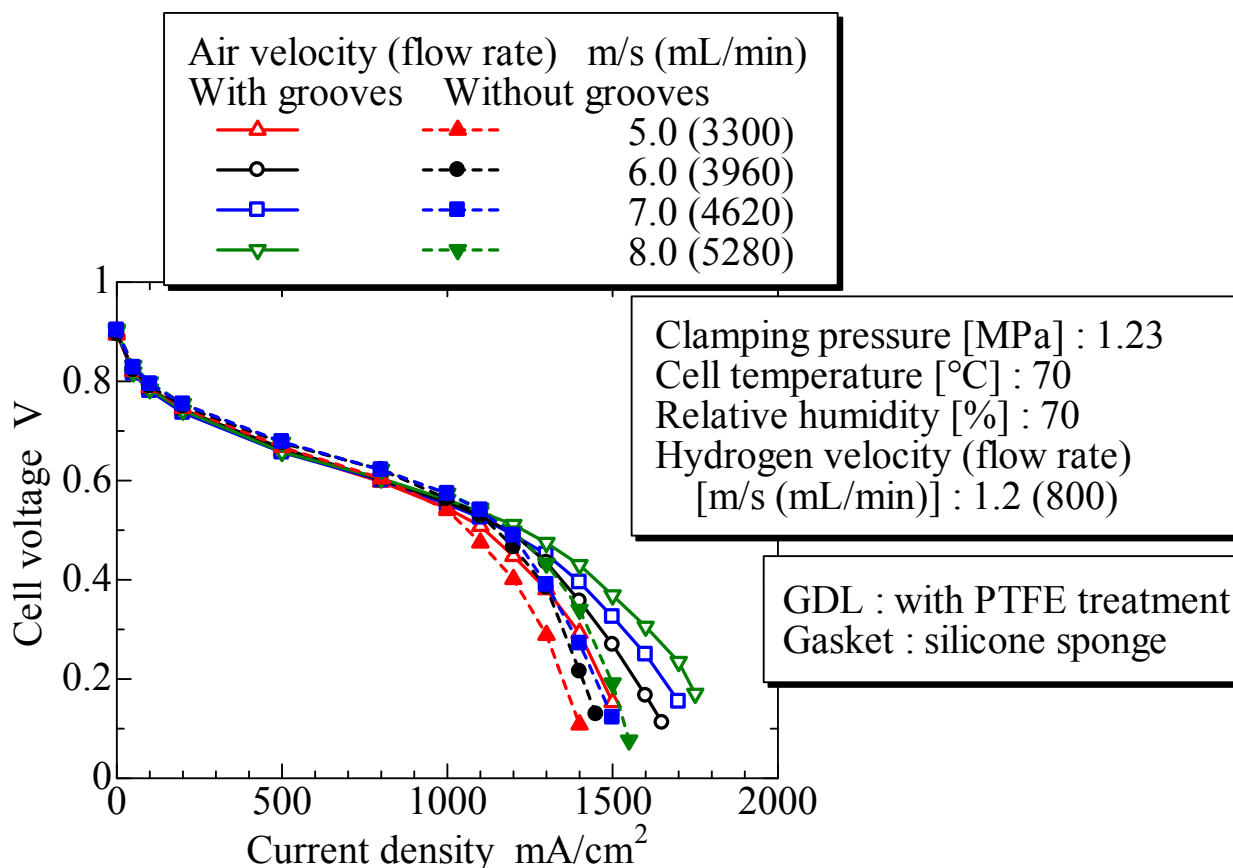


Fig. 6.26 Effect of air velocity on cell performance
(PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve)

マイクログループによる排水性が向上したためと考えられる。特に、空気流速が8.0m/sのときには、セル電圧が0.2Vのときの電流密度は、マイクログループの付加により通常のPEFCの約1490mA/cm²から約1730mA/cm²へと約16%向上し、最大の出力密度は、598mW/cm²から617mW/cm²と約3%向上した。

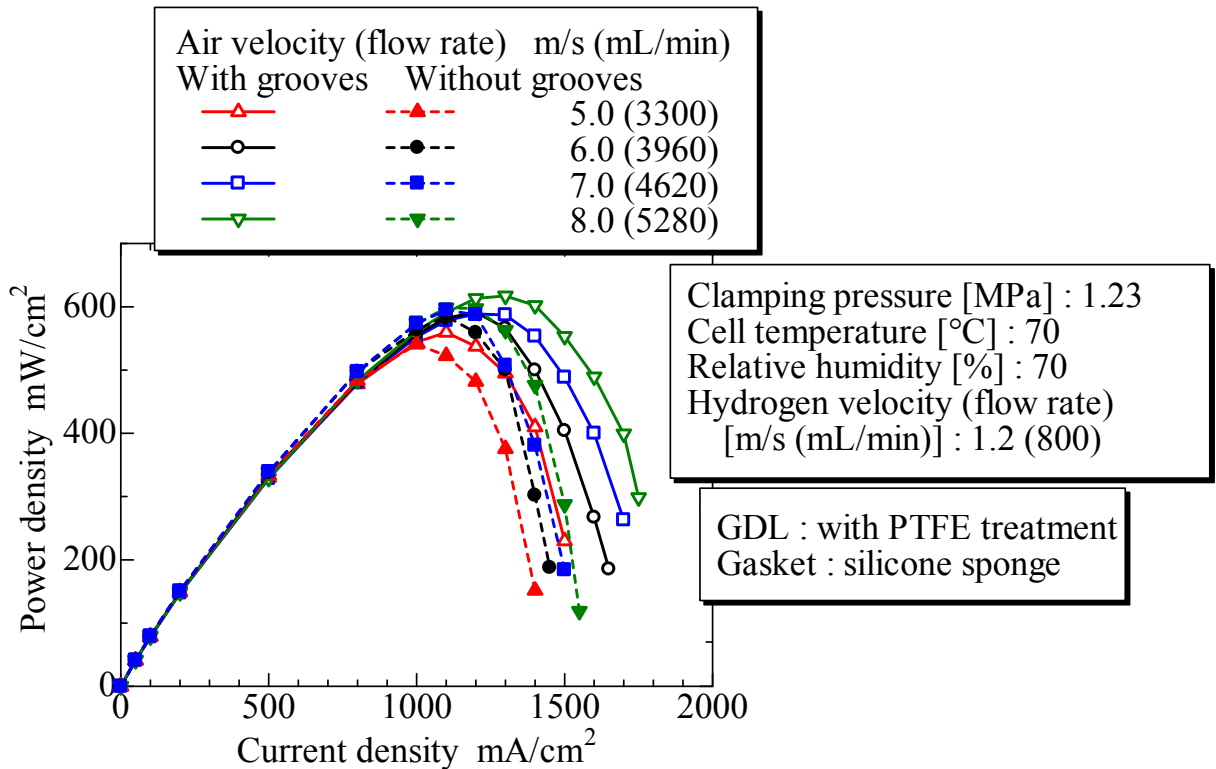


Fig. 6.27 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve)

6.4 ハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の発電特性

6.4.1 異なるハイブリッド GDL を用いた場合のセル性能の比較

図 6.28, 6.29 にセル温度を 50°C から 90°C まで変化させた場合の, 3 種類のハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を用いた場合の実験結果を示す. 図 6.28 は電流電圧特性を, 図 6.29 は出力密度の特性を示しており, ハイブリッド GDL (直線 0°), ハイブリッド GDL (直線 45°), ハイブリッド GDL (格子 45°) を, それぞれ用いた場合の結果を比較して示した.

この結果から, ハイブリッド GDL (格子 45°) を用いた場合には, 発電特性は最も低く, ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合は, 発電特性が最も高い結果となった. このセル性能の差は, ハイブリッド GDL における親水部とマイクログループとの位置関係によるものと考えられる. ハイブリッド GDL (格子 45°) の場合, 親水部の周囲は撥水部に囲まれており, マイクログループとの位置関係によっては親水部で液水が滞留し, 濃度過電圧の影響を受けやすくなる. 例えば, 親水部がマイクログループと接しない状態で, ガス流路の中央部に配置された場合には, 液水は親水部に滞留し, GDL 表面に溢れた場合には, ガス流による親水部から撥水部への移動は難しく, 親水部に留まると考えられる. このため, 濃度過電圧の影響を受けやすく, ハイブリッド GDL の効果とマイクログループの効果が見れにくいと考えられる. また, ハイブリッド GDL (直線 0°) を用いた場合も同様で, マイクログループとの位置関係が重要である. 例えば, 親水部がガス流路に, 撥水部がリブ下に配置された場合, ハイブリッド GDL (直線 45°) と比較すると親水部に存在する液水のマイクログループへの移動は難しく, また, 親水部がリブ下に, 撥水部がガス流路に配置された場合, マイクログループはガス流路側壁面に配置していることから親水部に存在する液水のマイクログループへの移動は難しくなる. したがって, ガス流の流れ方向に対して平行な撥水部をもつハイブリッド GDL (直線 0°) は, 撥水部と親水部のぬれ性境界付近にマイクログループが配置され, ガス流路には撥水部が配置される必要がある. 本研究で用いたハイブリッド GDL (直線 0°) は, 1mm 間隔に撥水部を配置したが, 撥水部の正確な位置を定めるのは難しく, ハイブリッド GDL の効果は顕著には現れなかったと考えられる.

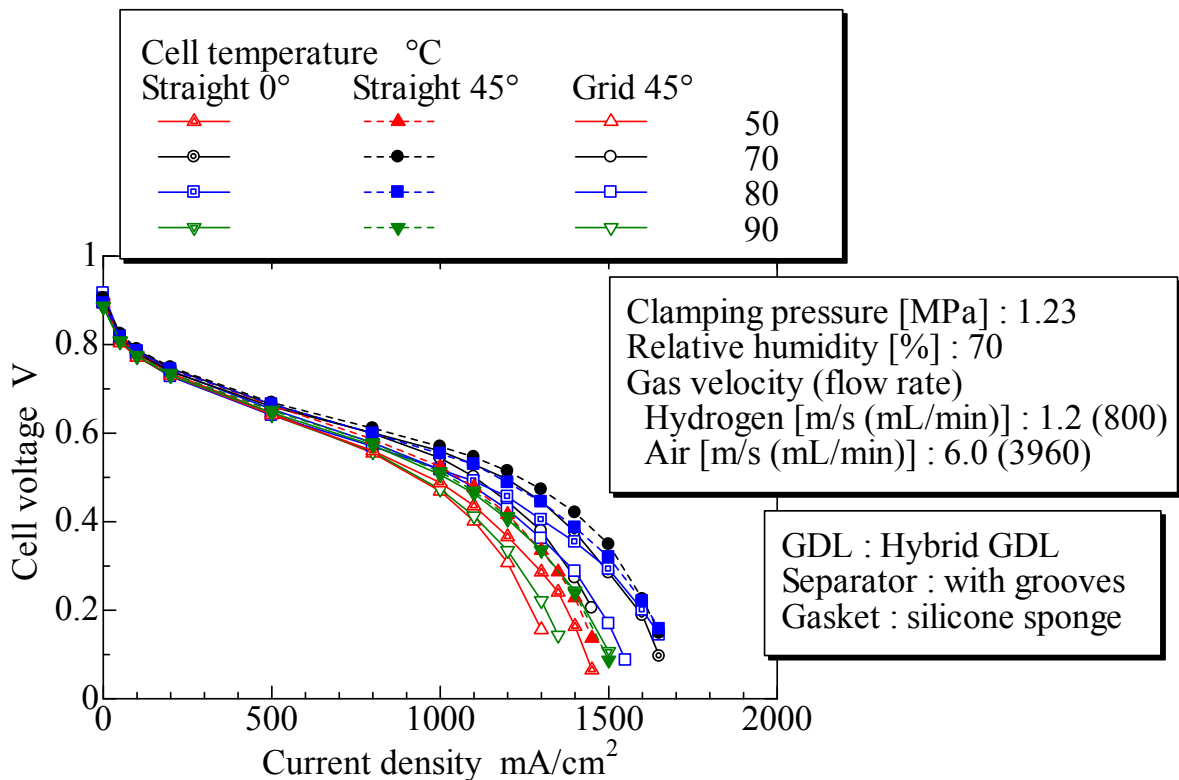


Fig. 6.28 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

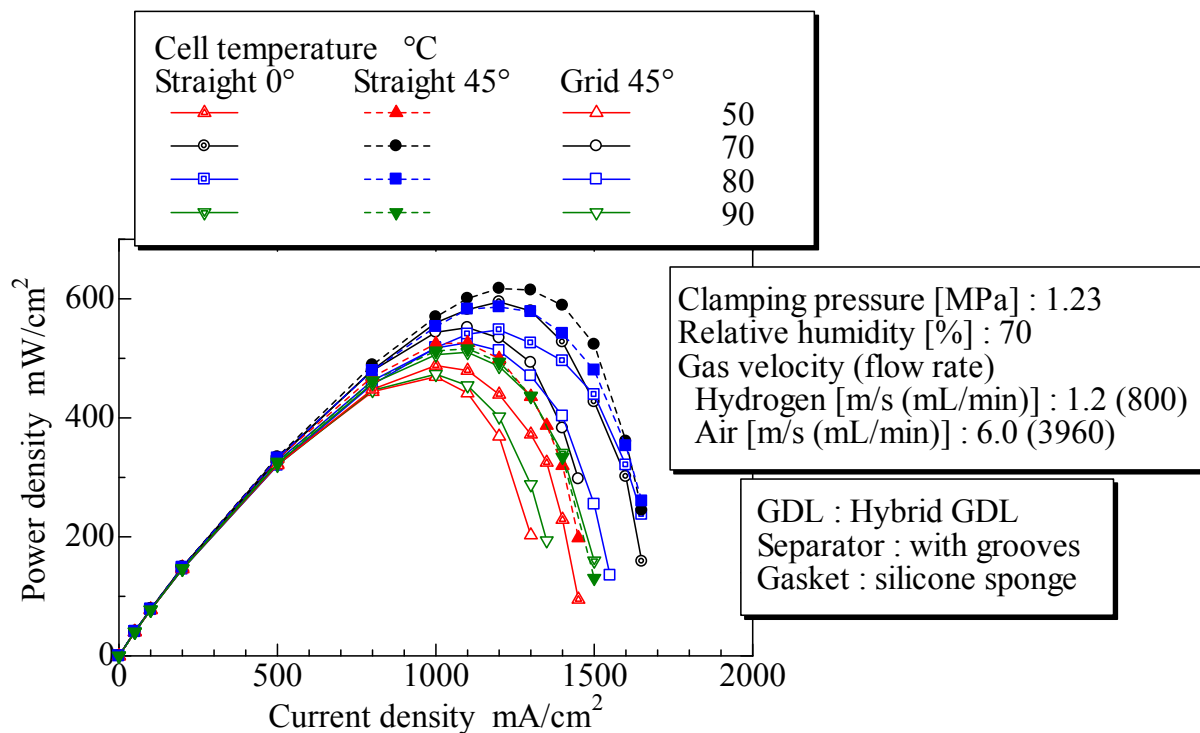


Fig. 6.29 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

図 6.30, 6.31 に相対湿度を 20%から 100%まで変化させた場合の, 3 種類のハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC を用いた場合の実験結果を示す. 図 6.30 は電流電圧特性を, 図 6.31 は出力密度の特性を示しており, ハイブリッド GDL (直線 0°), ハイブリッド GDL (直線 45°), ハイブリッド GDL (格子 45°) を, それぞれ用いた場合の結果を比較して示した. この結果から, セル温度の影響と同様にハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合には, セル性能が最も高くなることが分かる. また, ハイブリッド GDL (直線 0°) を用いた場合には, 出力密度の最高値は, ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合よりも低い値となったが, 電流密度の限界値には顕著な差が無いことが分かる. これは, ハイブリッド GDL における親水部とマイクログループとの位置関係によるで, 濃度過電圧の影響が現れ始める 1000mA/cm² よりも高電流密度における, ハイブリッド GDL 内部の撥水部の空孔の形成とマイクログループによる排水が効率的に行われるかどうかの差異によるものと考えられる. また, 電流密度の限界値に差異が現れないのは, GDL による濃度過電圧の影響の軽減の限界によるものと推測される. また, ハイブリッド GDL (格子 45°) を用いた場合には, セル温度の影響と同様にハイブリッド GDL の親水部に液水が滞留したため, 高湿度条件においてセル性能が低下すると考えられる. ただし, 低加湿条件の相対

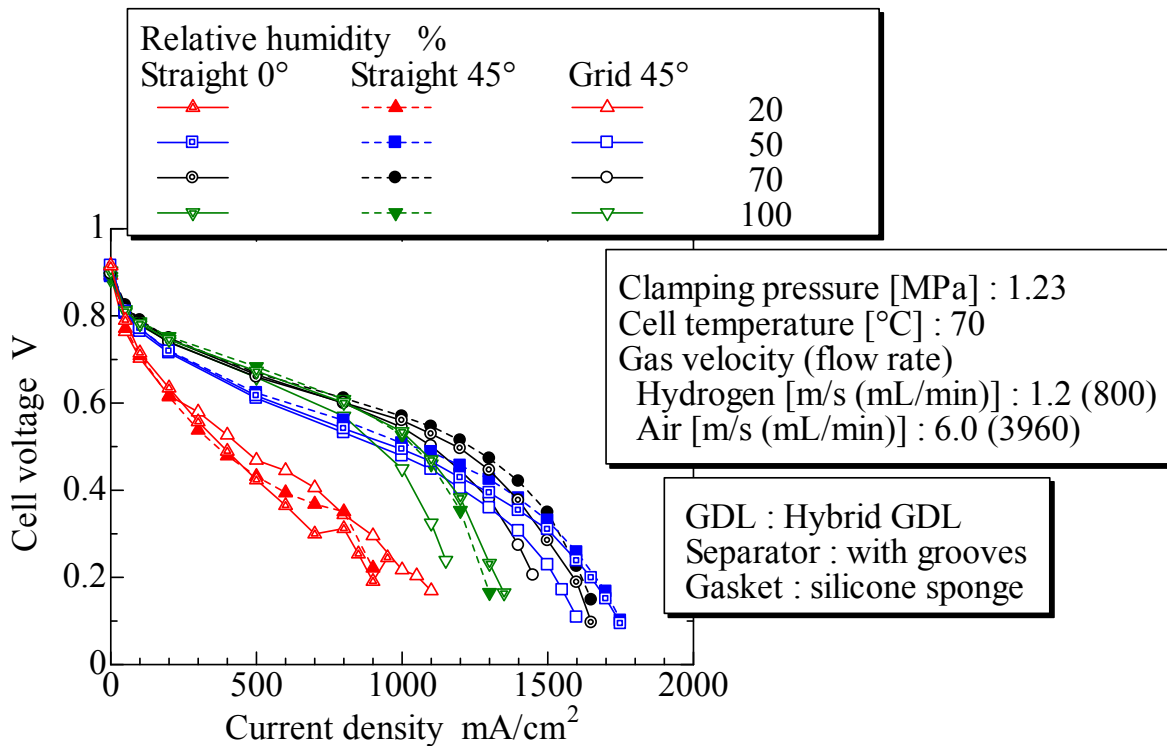


Fig. 6.30 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

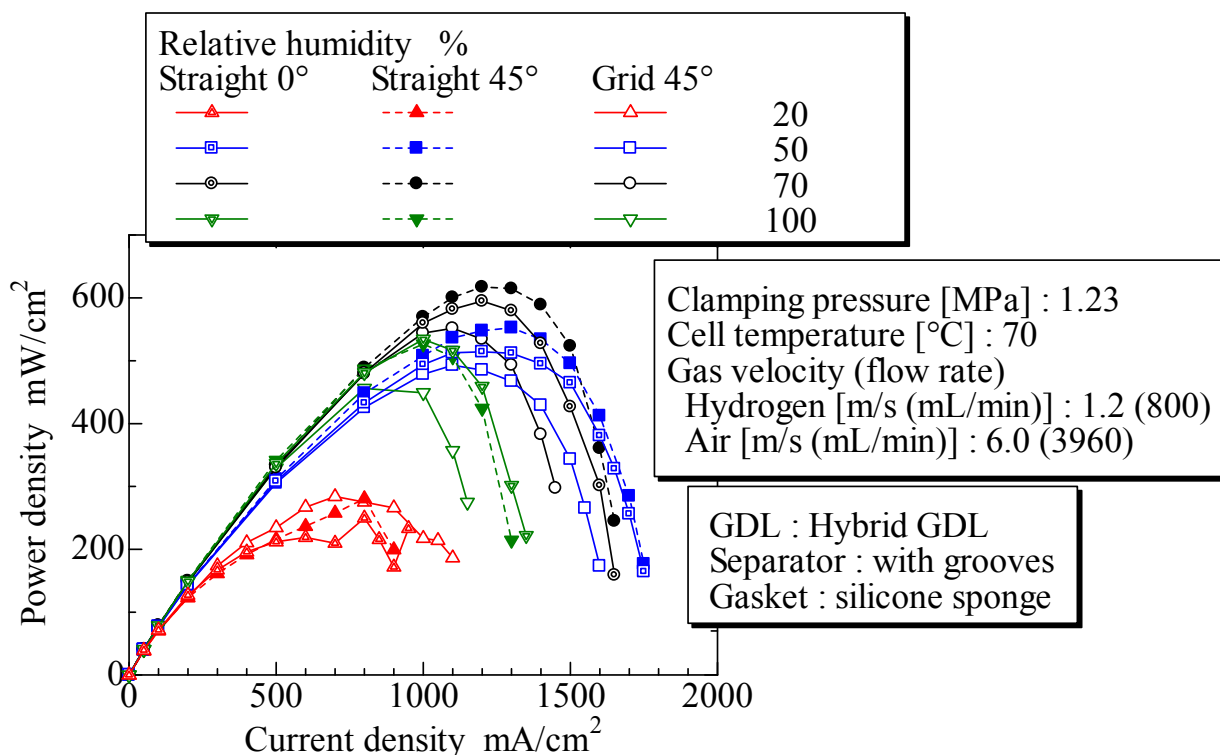


Fig. 6.31 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

湿度 20%の場合には、親水部における液水の滞留により、高分子膜の乾燥を抑え、セル性能が改善していることが分かる。

図 6.32, 6.33 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の、3 種類のハイブリッド GDL を搭載したマイクログループ付 PEFC を用いた場合の実験結果を示す。図 6.32 は電流電圧特性を、図 6.33 は出力密度の特性を示しており、ハイブリッド GDL (直線 0°), ハイブリッド GDL (直線 45°), ハイブリッド GDL (格子 45°) を、それぞれ用いた場合の結果を比較して示した。この結果から、セル温度、相対湿度を変化させた場合と類似の傾向を示しており、ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合の発電特性が最も高い結果となった。

マイクログループ付ガス流路とハイブリッド GDL を組み合わせる場合で、異なるハイブリッド GDL を用いて発電特性を検討した結果、ハイブリッド GDL (直線 45°) を用いた場合の発電特性が最も向上することが分かった。このため、ノーマル PEFC とマイクログループ付 PEFC との性能評価には、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC との比較とする。

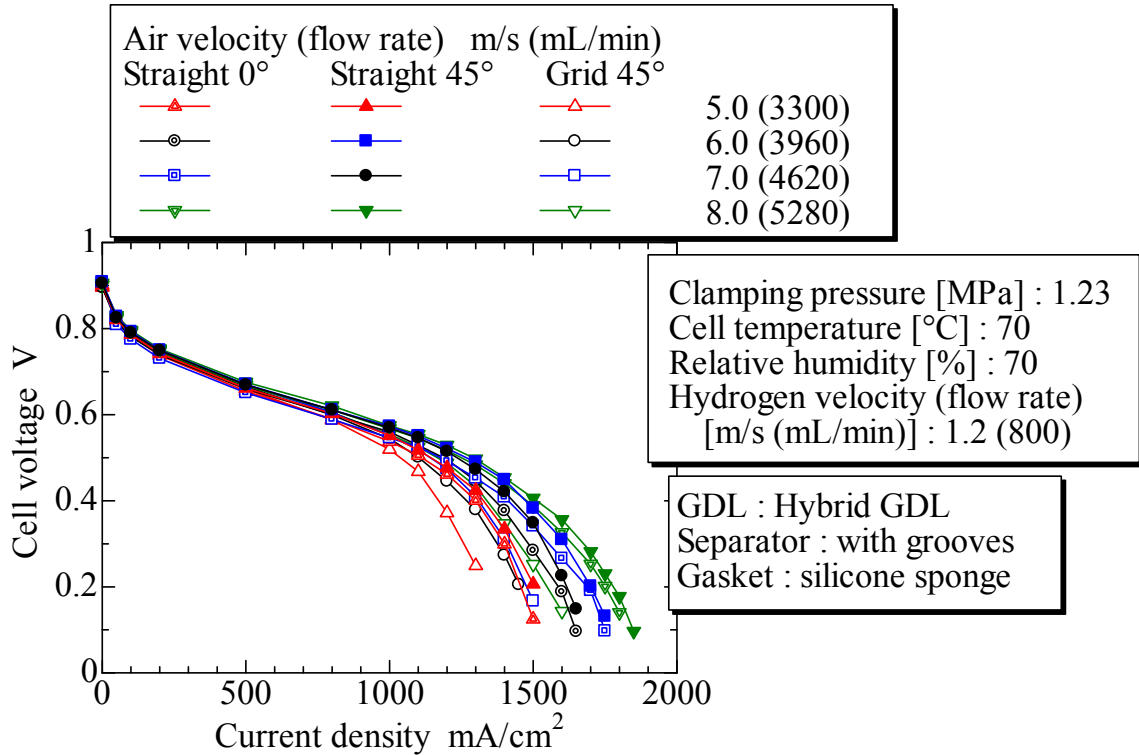


Fig. 6.32 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve)

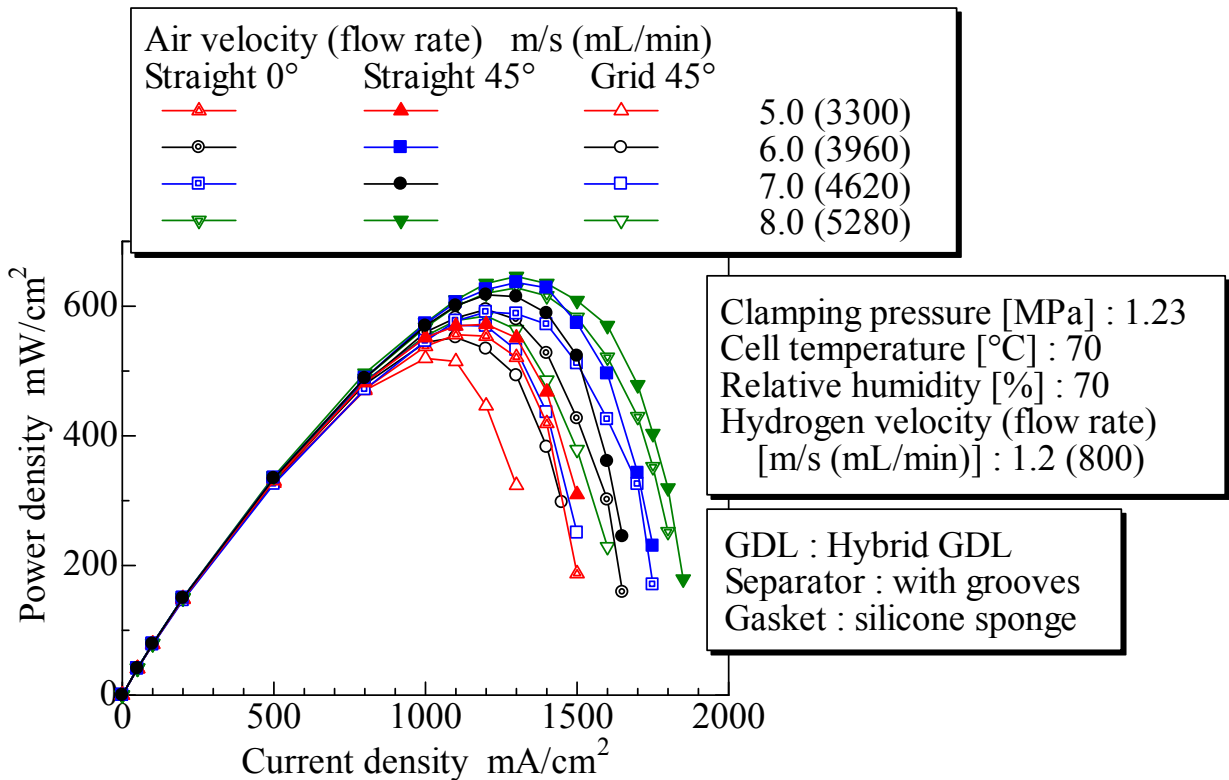


Fig. 6.33 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve)

6.4.2 セル温度がセル性能におよぼす影響

図 6.34～6.39 にセル温度を 50°C から 90°C まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.34, 6.36, 6.38 は電流電圧特性を, 図 6.35, 6.37, 6.39 は出力密度の特性を示しており, ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ), マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) および, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を比較して示した。ただし, ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) は, ノーマル PEFC と発電特性に顕著な違いがないため, ここでは載せていない。図 6.34, 6.35 は, ノーマル PEFC, マイクログループ付 PEFC および, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示している。発電特性を比較しやすいように, 図 6.36, 6.37 に, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示し, 図 6.38, 6.39 に

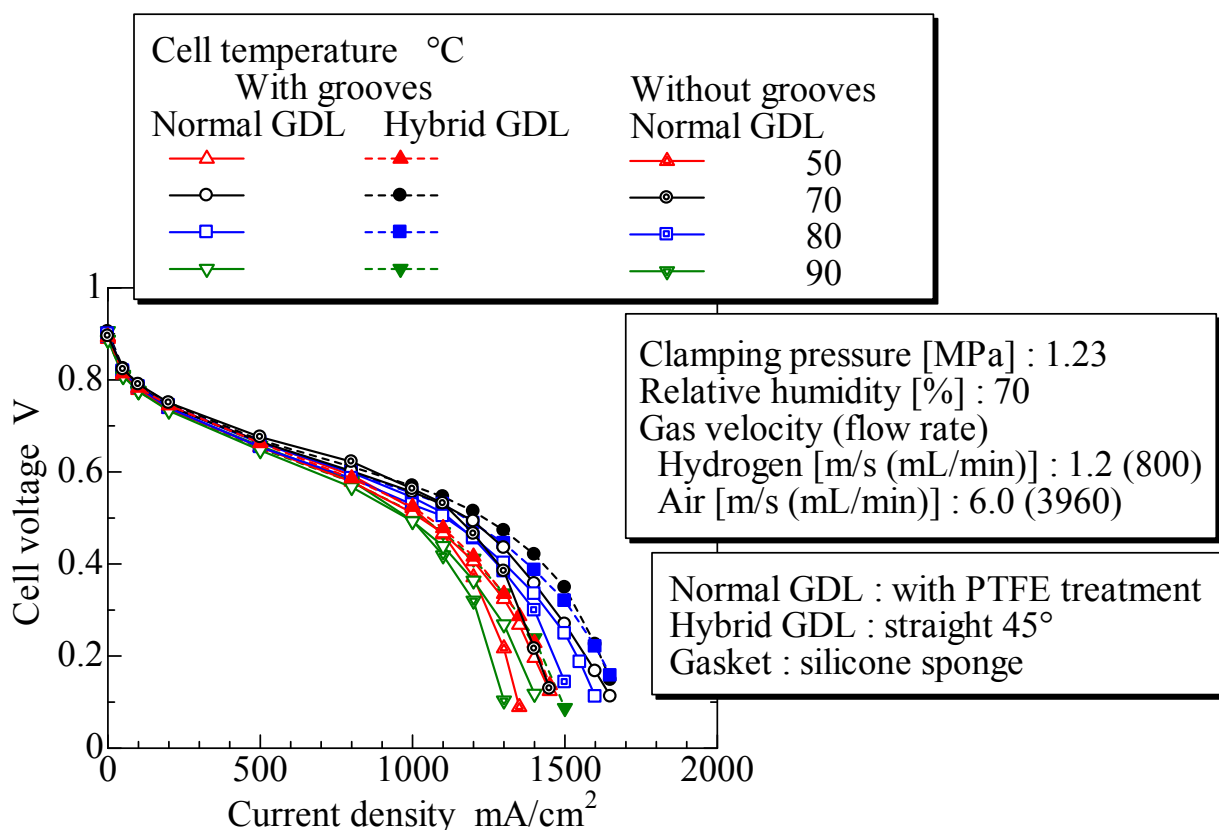


Fig. 6.34 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

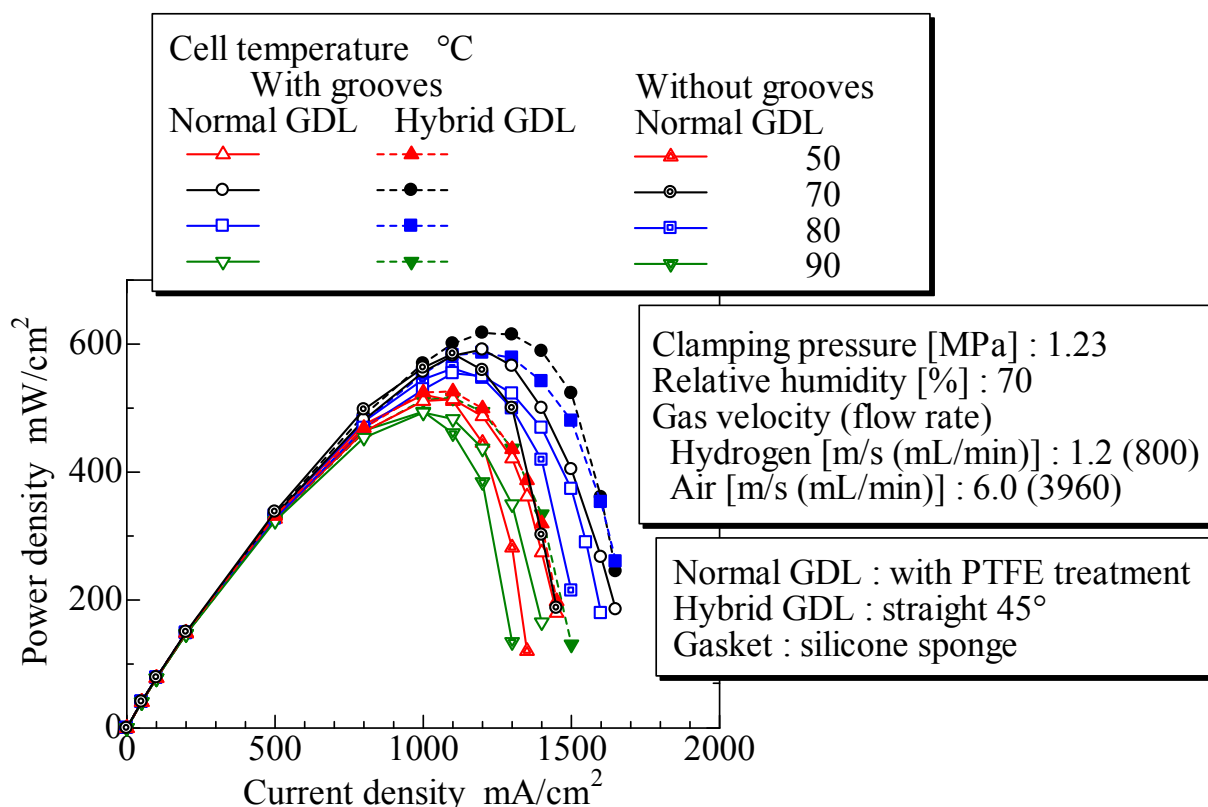


Fig. 6.35 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

マイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示した。

図 6.34～6.37 から、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を比較すると、セル温度に対する定性的な傾向は類似しており、セル温度が 70°C で出力密度が最大となり、50°C のとき、あるいは 80°C 以上のときには出力密度が小さくなるのが分かる。また、マイクログループとハイブリッド GDL (直線 45°) の付加により電流密度の限界が増大しており、濃度過電圧の影響を軽減できていることが分かる。例えば図 6.34, 6.36 において、セル温度が 70°C および 80°C のとき、出力電圧が濃度過電圧により急落して約 0.1V となるときの電流密度は、マイクログループが無い場合では 1450mA/cm² であるが、マイクログループとハイブリッド GDL (直線 45°) を付加することにより 1650mA/cm² と、より高電流密度域側まで掃引できることが分かる。また、図 6.35, 6.37 からは、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を付加させた場合には、出力密度の最大値は電流密度の大きい側に移動

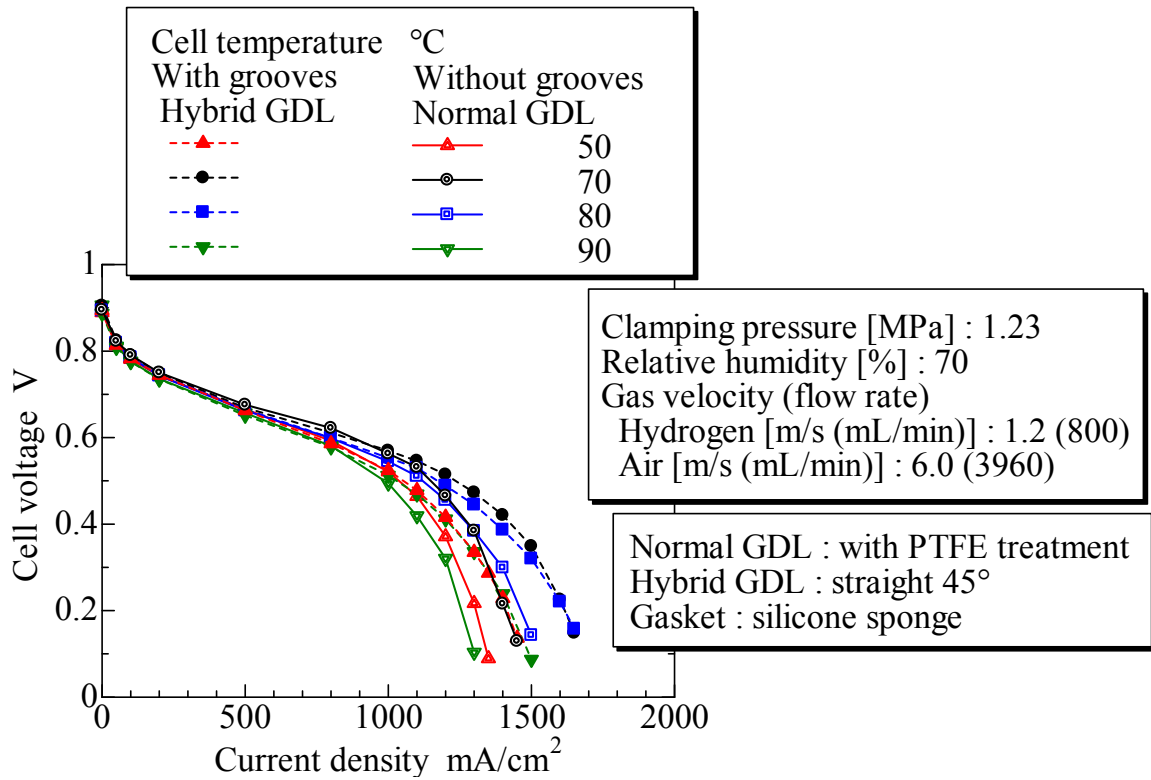


Fig. 6.36 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

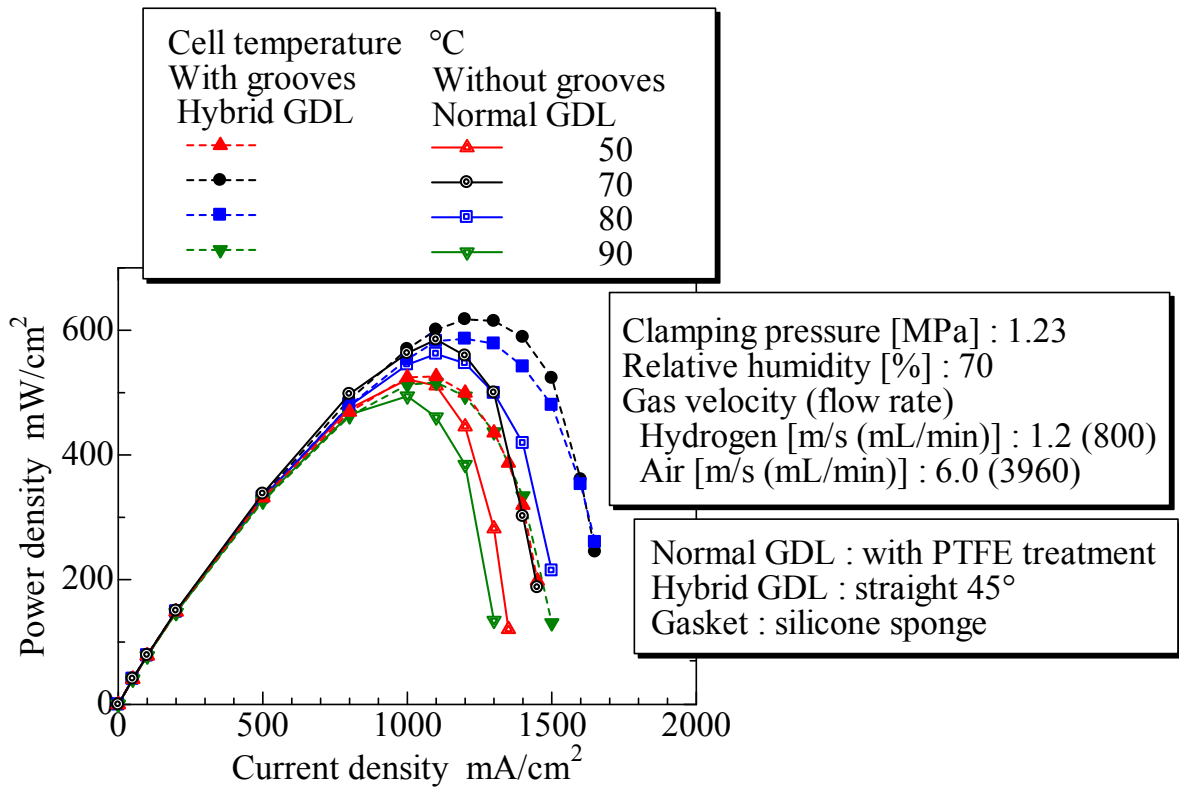


Fig. 6.37 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

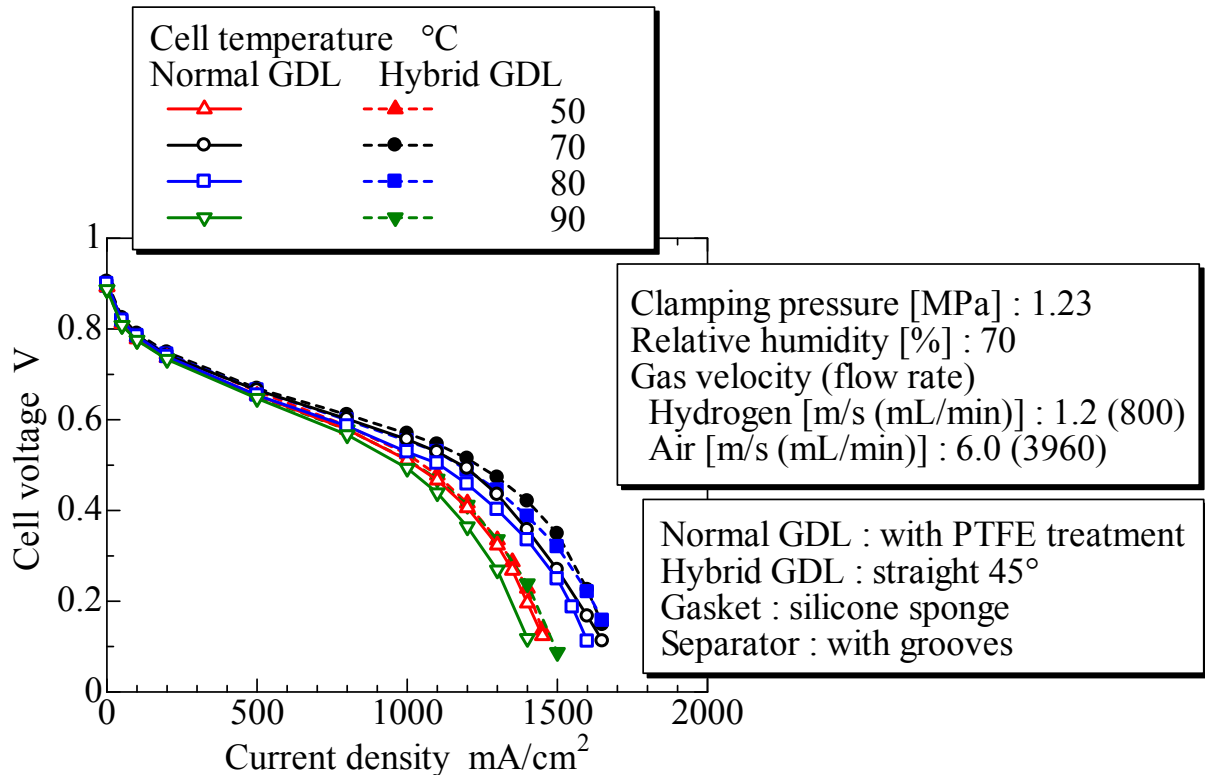


Fig. 6.38 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

し、その値も増加することが見て取れる。これは、岡部・宇高(2013)が模擬装置を用いて示したマイクログループによる GDL 表面に滞留する液水の排出性の向上によるもの、および、第3章で示した液水を含むハイブリッド GDL 内部の撥水部における酸素拡散経路の確保によって、酸素拡散特性が向上したためと考えられる。

図 6.34, 6.35, 6.38, 6.39 から、マイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を比較すると、セル温度に対する定性的な傾向は類似しており、セル温度が 70°C で出力密度が最大となり、50°C のとき、あるいは 80°C 以上のときには出力密度が小さくなることから分かる。図 6.15, 6.19 から、電流密度の限界には違いは見られないが、図 6.34, 6.38 から、ハイブリッド GDL (直線 45°) を付加させた場合には、出力密度の最大値は電流密度の大きい側に移動し、その値も増加することが見て取れる。これは、電流密度が大きくなり液水の生成量が増大し、濃度過電圧の影響が増す条件において、第3章で示した液水を含むハイブリッド GDL 内部の撥水部における

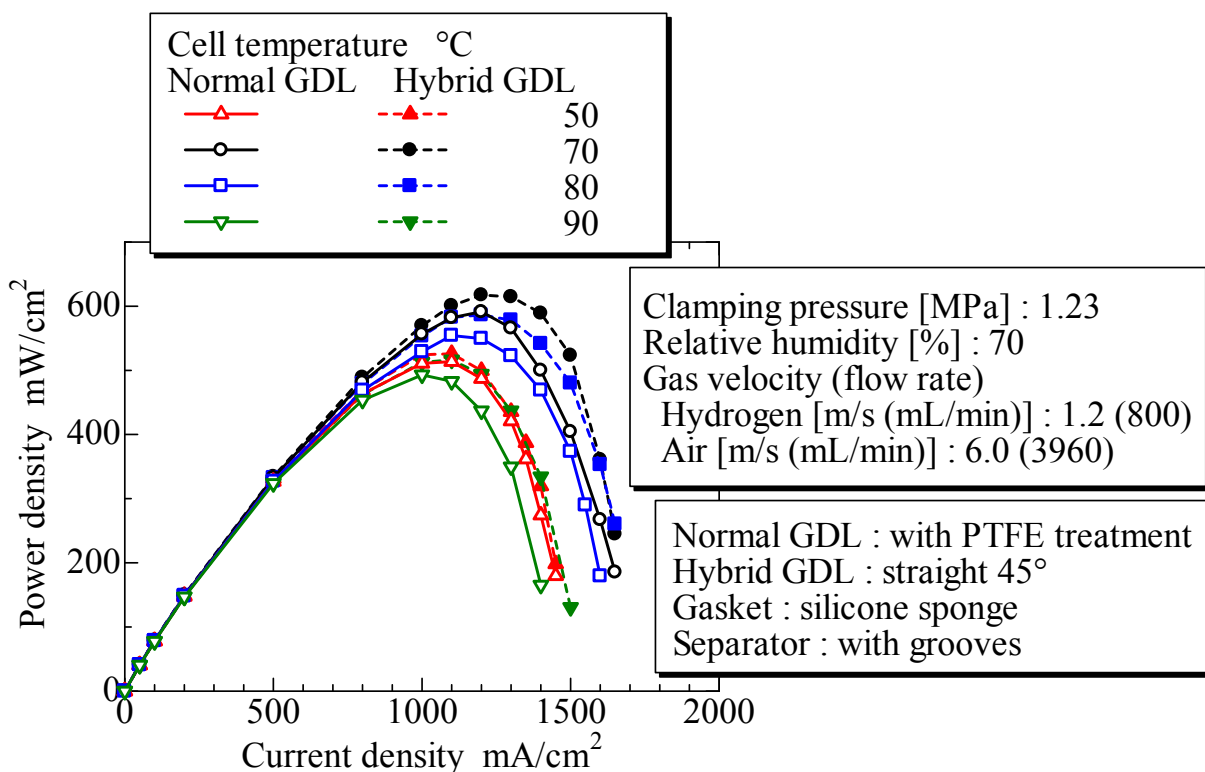


Fig. 6.39 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

酸素拡散経路の確保によって、酸素拡散特性が向上したためと考えられる。例えば図 6.35, 6.39 において、セル温度が 70°C のとき、電流密度の最大値は、マイクログループ付 PEFC の場合 591mW/cm² であるが、マイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の場合には 617mW/cm² と向上することが分かる。

図 6.40 に、セル温度を変化させた場合の実験結果をまとめて示す。図 6.40 は、セル温度を変化させた場合の、セル電圧が 0.2V のときの電流密度、および、出力密度の最大値を示しており、ノーマル PEFC, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC, マイクログループ付 PEFC, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC を比較して示した。この結果から、電流密度の定性的な傾向は、マイクログループの有無により異なり、マイクログループを付与した場合には、セル温度 70°C で最大となり、マイクログループが無い場合には、セル温度が 80°C で最大となった。これは、マイクログループの有無による排水性能による差と考えられ、マイクログループを付与していない場合には、生成水の凝縮する量が少なくなる、より高温の場合で電流密度が最大となる

と考えられる。また、出力密度は、いずれの場合でもセル温度が70°Cのときに最大となることが分かる。これは、液水による酸素拡散特性の変化と、高分子膜の湿潤によるプロトン伝導性の変化とのバランスによるものと考えられ、本研究では、セル温度70°Cが最適な条件と考えられる。また、ハイブリッドGDL（直線45°）を搭載したマイクログループ付PEFCは、いずれの条件においても最も発電特性が向上していること分かる。

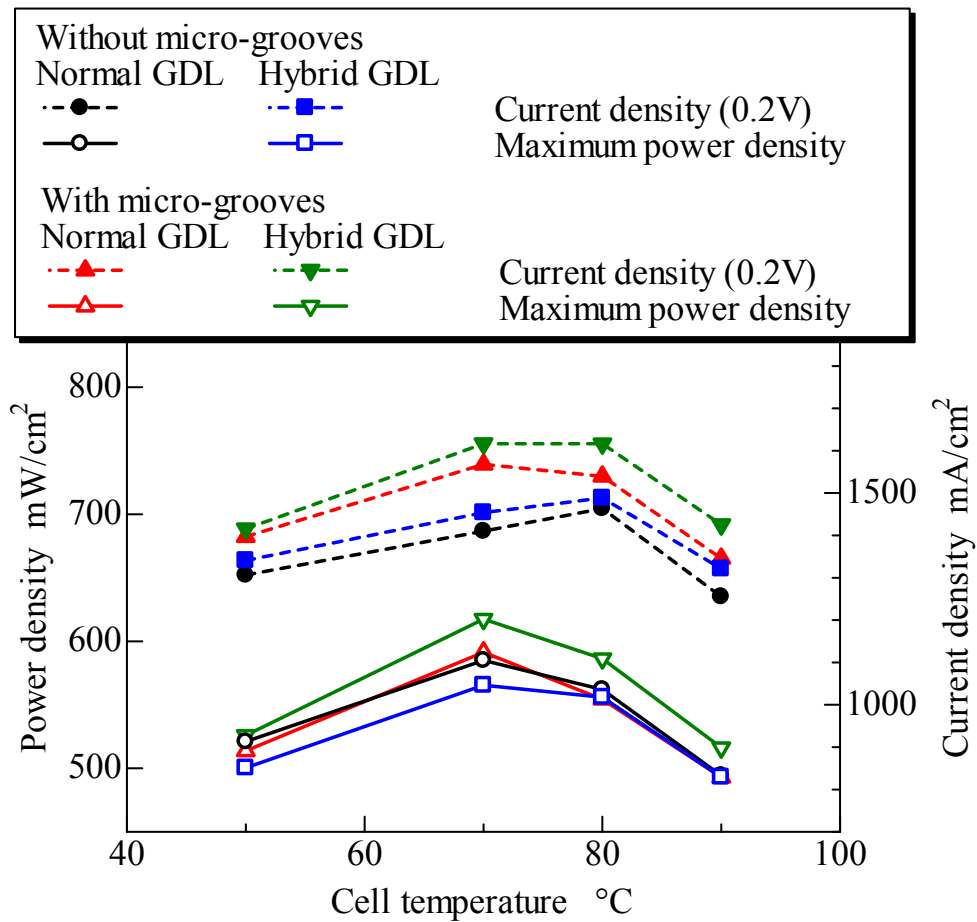


Fig. 6.40 Effect of cell temperature on cell performance

6.4.3 供給ガスの相対湿度がセル性能におよぼす影響

図 6.41～6.49 に供給ガスの相対湿度を 20 から 100 %まで変化させた場合の実験結果を示す. 図 6.41, 6.44, 6.47 は電流電圧特性を, 図 6.42, 6.45, 6.48 は出力密度の特性を, 図 6.43, 6.46, 6.49 はセル抵抗を示しており, ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ), マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) および, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を比較して示した. ただし, ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) は, ノーマル PEFC と発電特性に顕著な違いがないため, ここでは載せていない. 図 6.41～6.43 は, ノーマル PEFC, マイクログループ付 PEFC および, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性およびセル抵抗の変化を示している. また, 発電特性を比較しやすいように, 図 6.44～6.46 に, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示し, 図 6.47～6.49 にマイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示した.

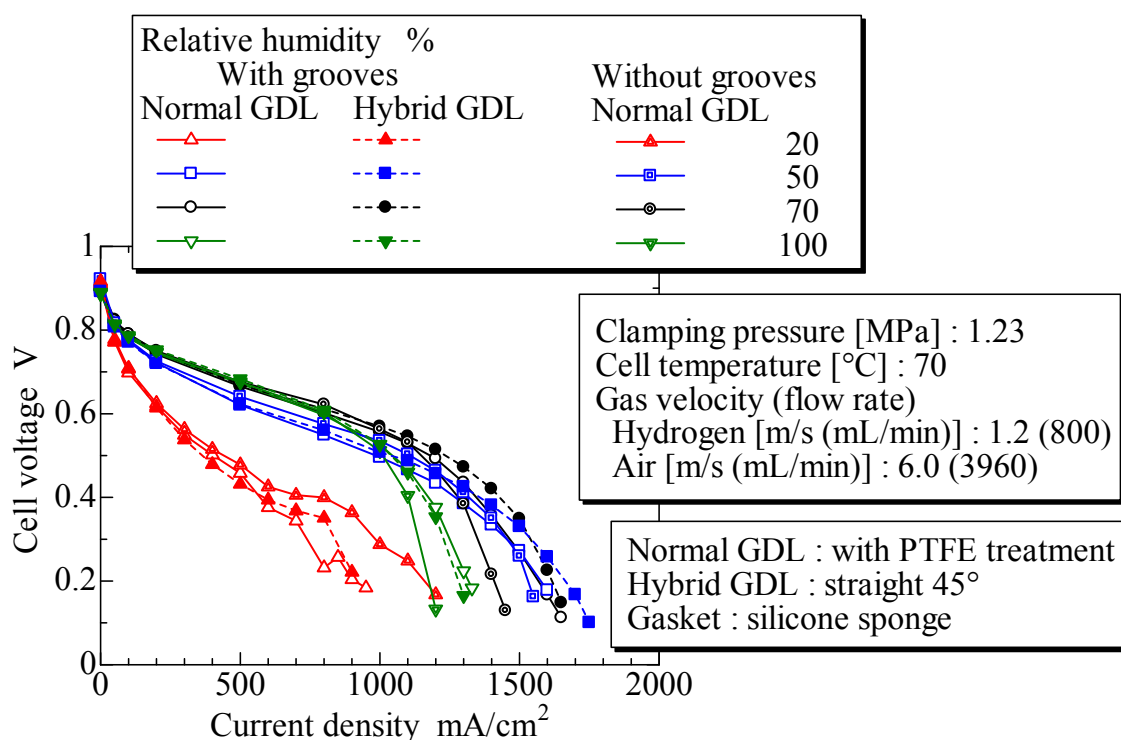


Fig. 6.41 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

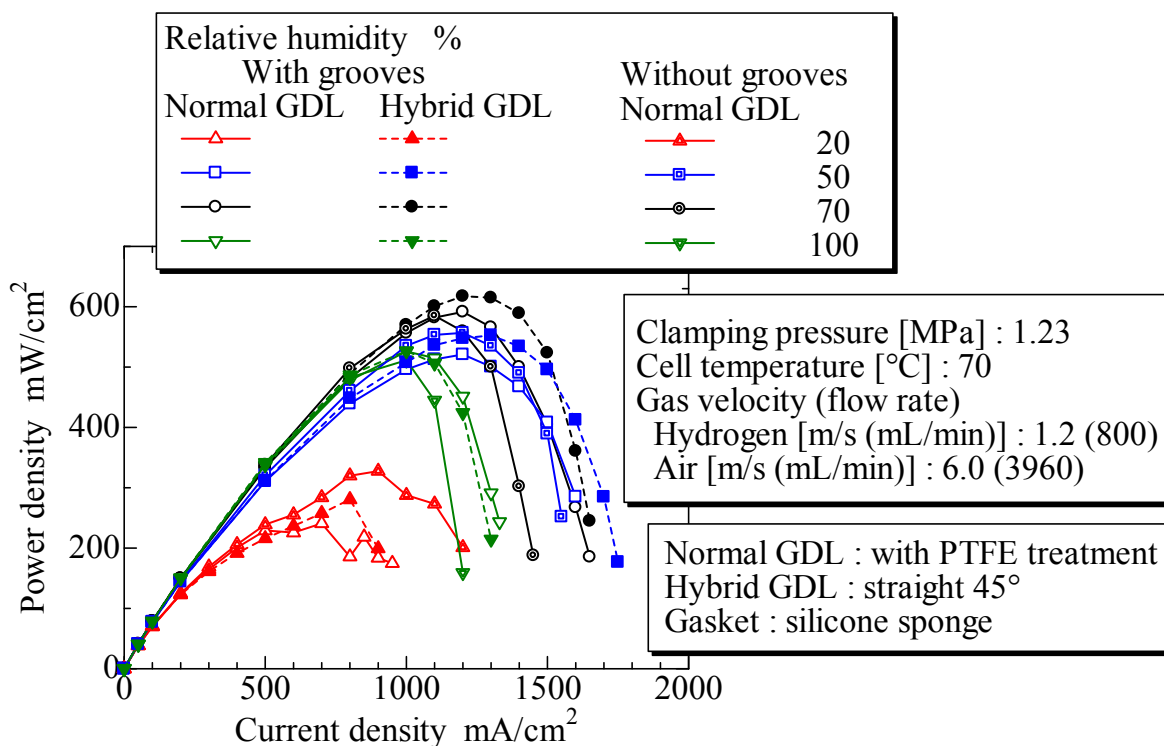


Fig. 6.42 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

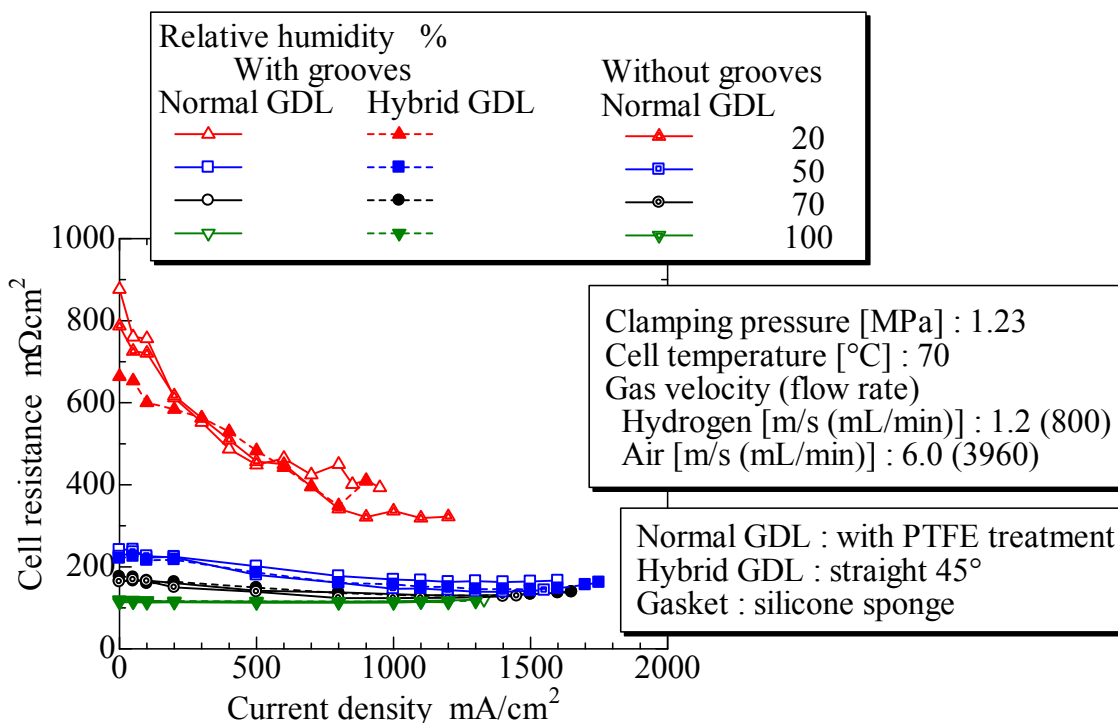


Fig. 6.43 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL)

図 6.41, 6.42, 6.44, 6.45 から, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性は, 相対湿度の影響についても, 定性的な傾向は PEFC の組合せに関わらず類似しており, 相対湿度の変化に対して, 電流密度および出力密度には適切な相対湿度条件があることが分かる. すなわち, 相対湿度が 20% から増加するに従って出力は増大してゆき, 出力密度は相対湿度が 70% で最大となる. さらに大きな 100% では, 出力は減少しており, これはガスを飽和した状態で供給しているため, 濃度過電圧の影響を受けやすいと考えられる. 相対湿度を変化させた場合のセル抵抗の変化を示す図 6.43, 6.46 から, 電流密度が小さい時のセル抵抗は, 相対湿度が高くなるにつれて小さくなっている. これは, 高分子膜のプロトン伝導性の影響で, 生成水の量が少ない電流密度が小さい領域では, 高分子膜に含まれる水分量が供給ガスの相対湿度に依存していることを示している. 高分子膜が十分な湿分を含んでいない場合には, プロトン伝導性が低くなり, セル抵抗が高くなると考えられる. 特に, 相対湿度が 20% の場合はプロトン伝導性の低下が顕著で, 図 6.41, 6.42, 6.44, 6.45 に示されているようなセル性能の大幅な低下につながったと考えられる. また, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログル

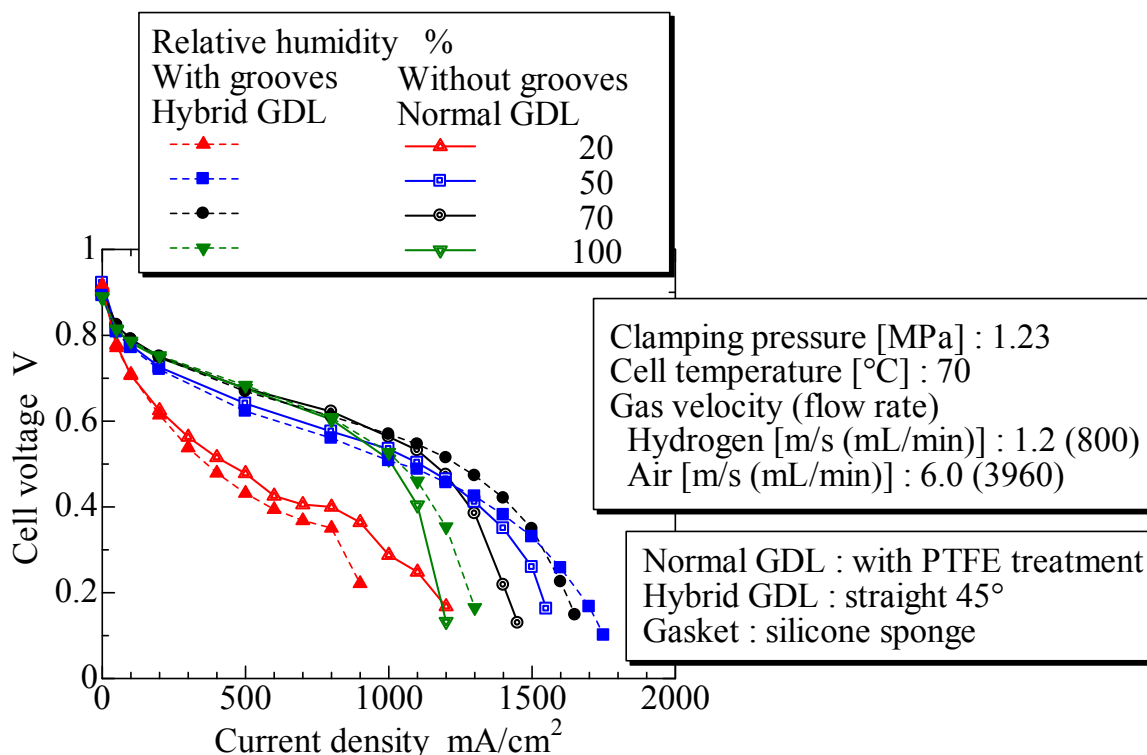


Fig. 6.44 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

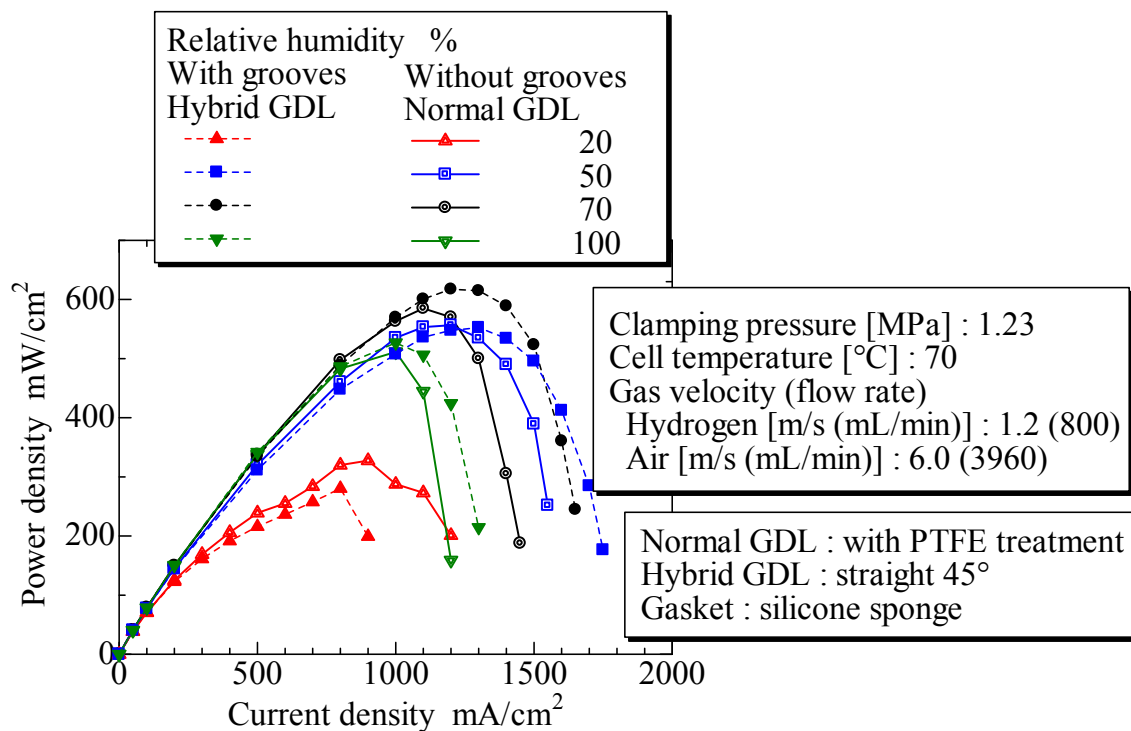


Fig. 6.45 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

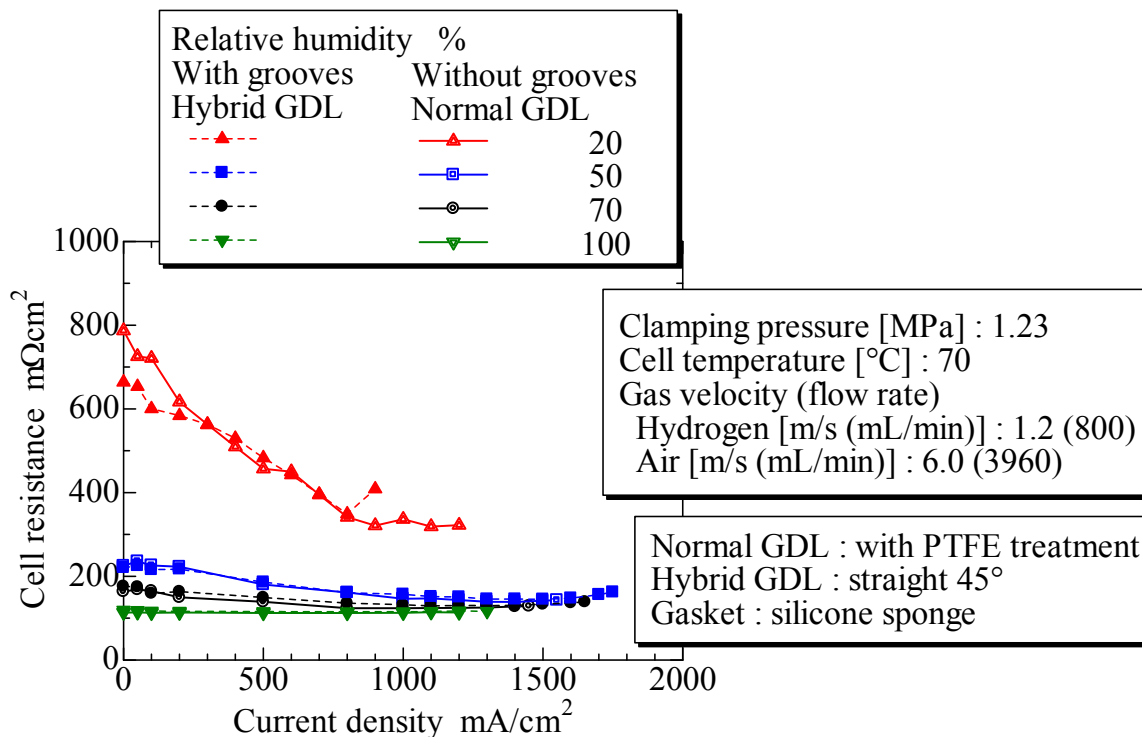


Fig. 6.46 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL)

ープ付 PEFC の発電特性を比較すると、出力密度は、相対湿度が 20%、50%のときノーマル PEFC の方が高く、相対湿度が 70%、100%のときハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の方が高いことが分かる。相対湿度が 20%、50%の条件において、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の出力密度が低くなっているのは、図 6.43、6.46 のセル抵抗からも分かるように、マイクログループを付与した PEFC のセル抵抗が、マイクログループの無いノーマル PEFC と比較して、セル抵抗が若干大きくなっているためである。すなわち、マイクログループによる排水性の向上によって高分子膜の乾燥を促進し、プロトン伝導性を低下させ、セル抵抗が増大し、出力密度の最大値が低下したと考えられる。

図 6.41、6.42、6.47、6.48 から、マイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を比較すると、相対湿度に対する定性的な傾向は類似しており、相対湿度が 20%から増加するに従って出力密度は増大してゆき、相対湿度が 70%で最大となる。さらに大きな 100%では、出力密度は減少することが分かる。電流密度の限界に違いは見られないが、図 6.43、6.49 から、ハイブリッド GDL (直線 45°) を付加させた場合

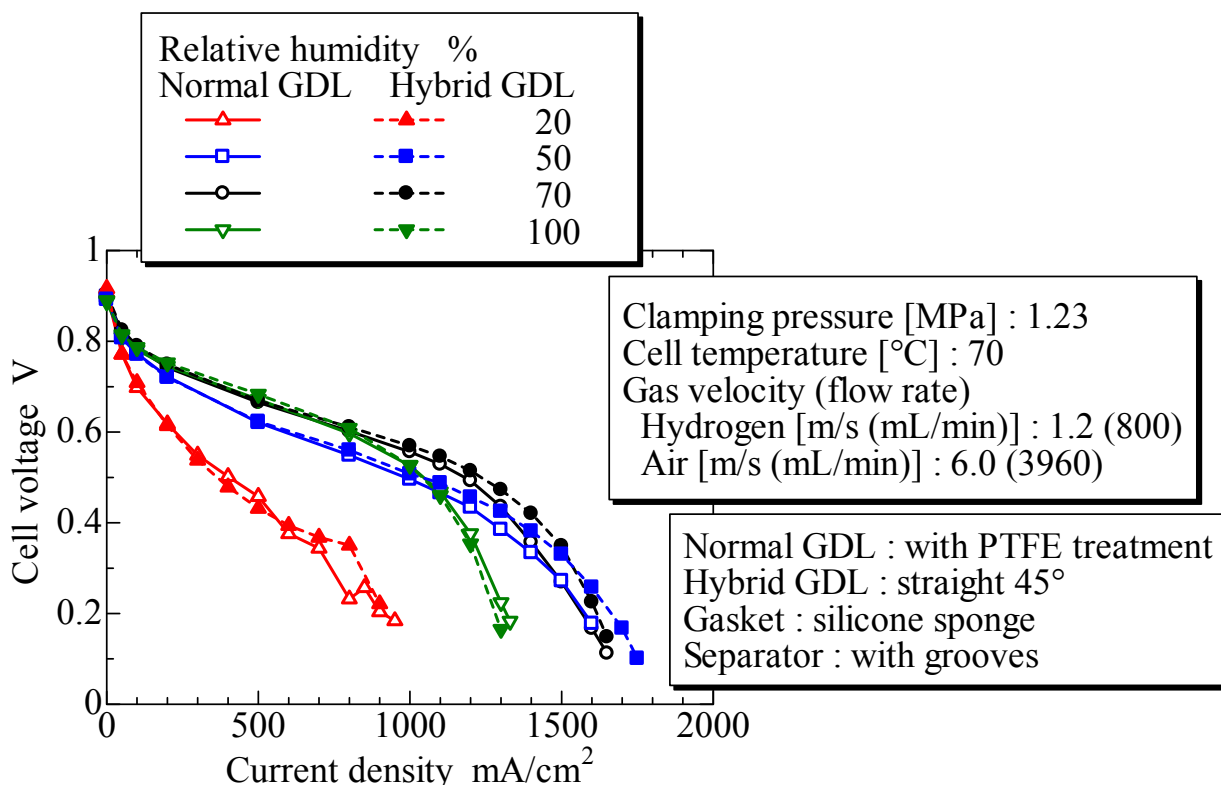


Fig. 6.47 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

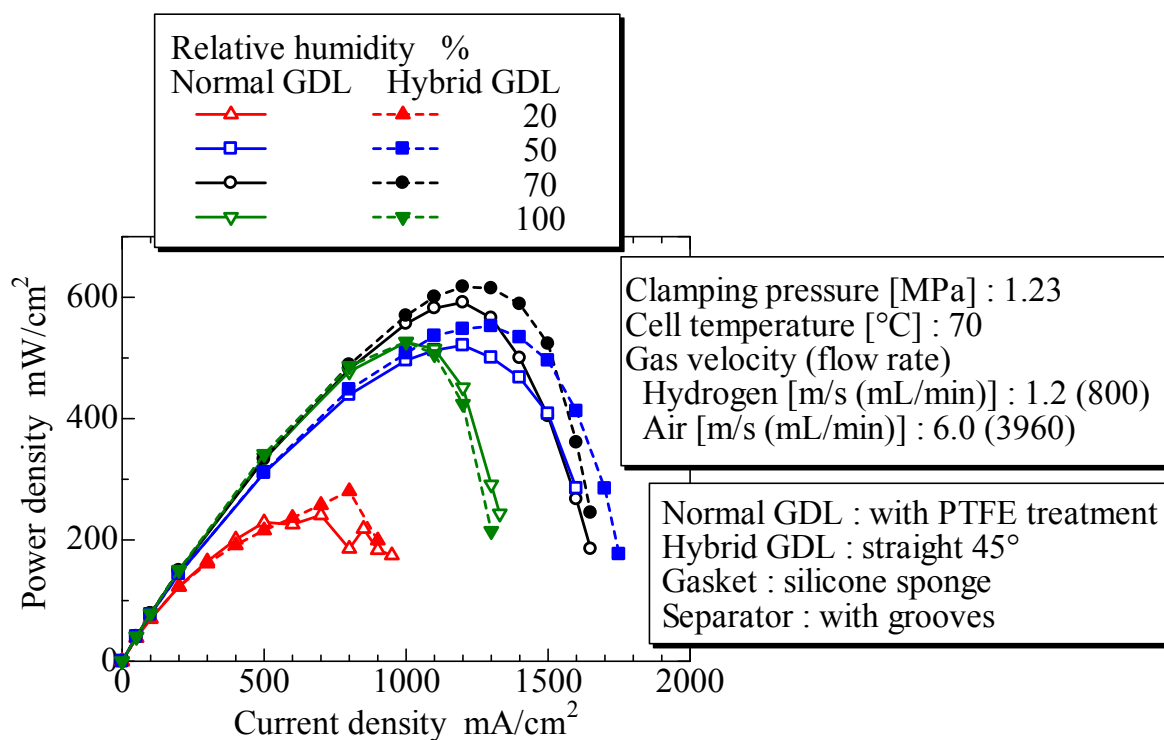


Fig. 6.48 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

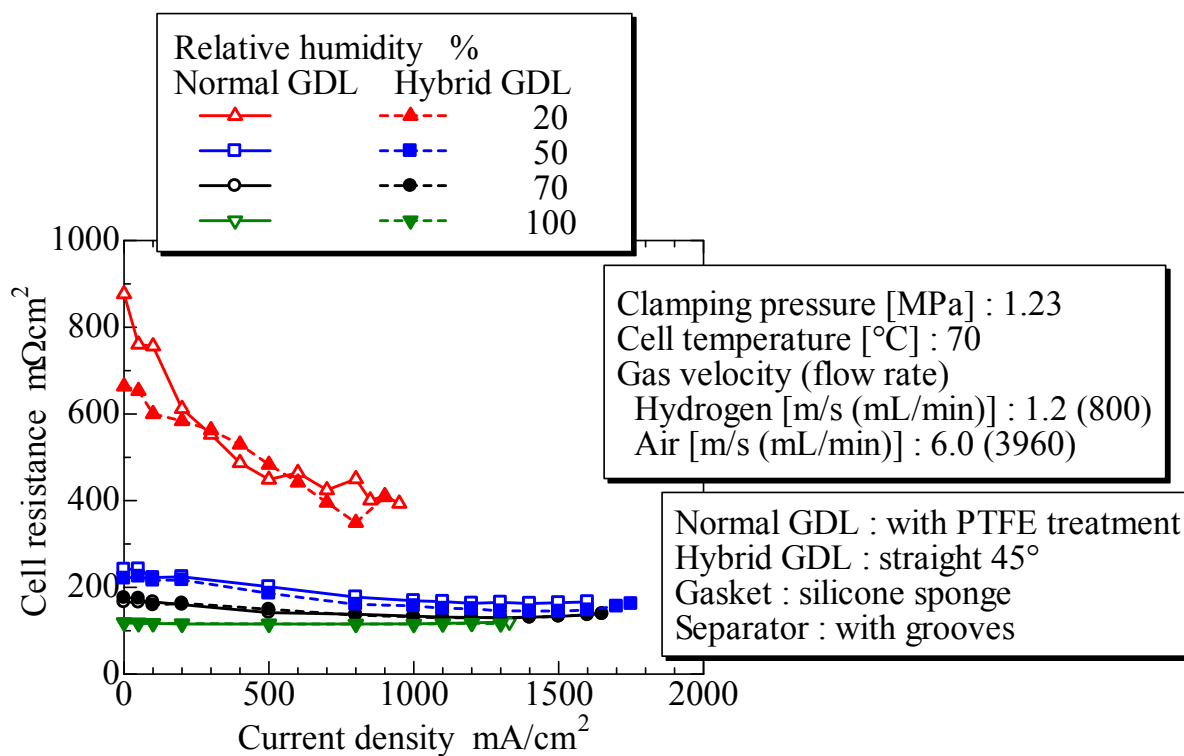


Fig. 6.49 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL)

には、出力密度の最大値は電流密度の大きい側に移動し、その値も増加することが見て取れる。これは、電流密度が大きくなり液水の生成量が増大し、濃度過電圧の影響が増す条件において、第3章で示した液水を含むハイブリッドGDL内部の撥水部における酸素拡散経路の確保によって、酸素拡散特性が向上したためと考えられる。また、図6.49から、相対湿度が50%のときのセル抵抗はやや小さくなり、高分子膜の乾燥によるプロトン伝導性の低下を抑えられ、出力密度が向上したと考えられる。これは、第3章で示した液水を含むハイブリッドGDL内部の撥水部における酸素拡散経路の確保によって、高分子膜の湿潤に必要な水分が親水部において保持されたものと推測できる。しかしながら、相対湿度が20%の条件では、マイクログループ付PEFCとハイブリッドGDL（直線45°）を搭載したマイクログループ付PEFC共に、高分子膜の湿潤に必要な水分が十分になく、セル性能は低くなっており、ハイブリッドGDL（直線45°）を用いた効果は見られなかった。

図6.50に、供給ガスの相対湿度を変化させた場合の実験結果をまとめて示す。図6.50は、セル電圧が0.2Vのときの電流密度、および、出力密度の最大値を示しており、ノーマルPEFC、ハイブリッドGDL（直線45°）を搭載したPEFC、マイクログループ付PEFC、ハイブリッドGDL（直線45°）を搭載したマイクログループ付PEFCを比較して示した。この結果から、電流密度および出力密度の定性的な傾向は、いずれのPEFCの場合にも類似しており、相対湿度が50%で電流密度は最大となり、相対湿度が70%で出力密度が最大となることが分かる。これは、液水による酸素拡散特性の変化と、高分子膜の湿潤によるプロトン伝導性の変化とのバランスによるものと考えられ、本研究では、相対湿度70%が最適な条件と考えられる。また、ハイブリッドGDL（直線45°）を搭載したマイクログループ付PEFCは、加湿条件によっては発電特性が向上し、適切な条件があることが見て取れる。

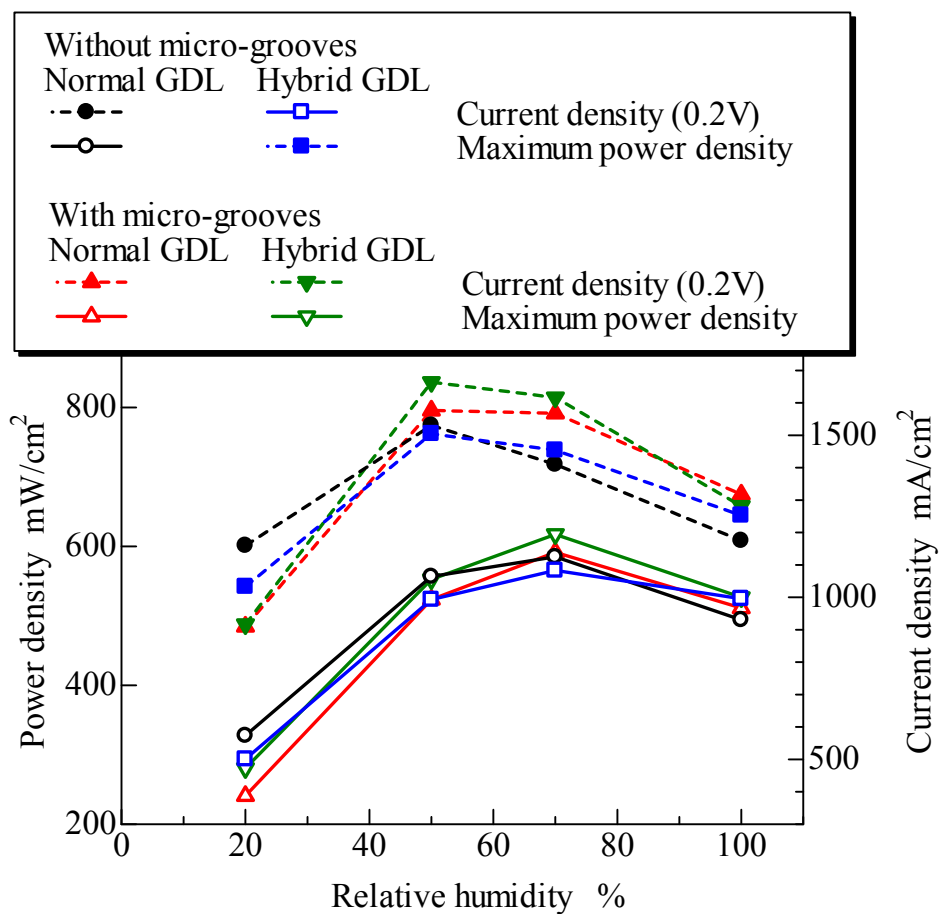


Fig. 6.50 Effect of relative humidity on cell performance

6.4.4 カソード側供給ガスの空気流速がセル性能におよぼす影響

図 6.51～6.56 に空気流速を 5.0 から 8.0 m/s まで変化させた場合の実験結果を示す。図 6.51, 6.53, 6.55 は電流電圧特性を, 図 6.52, 6.54, 6.56 は出力密度の特性を示しており, ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ), マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) および, ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) を比較して示した。ただし, ハイブリッド GDL を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) は, ノーマル PEFC と発電特性に顕著な違いがないため, ここでは載せていない。また, 発電特性を比較しやすいように, 図 6.53, 6.54 に, ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示し, 図 6.55, 6.56 にマイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を示した。

空気流速の影響についても, マイクログループの有無に関わらず定性的には同様の傾向を示し, 流速の増加に伴い, 電流密度および出力密度の最大値が高

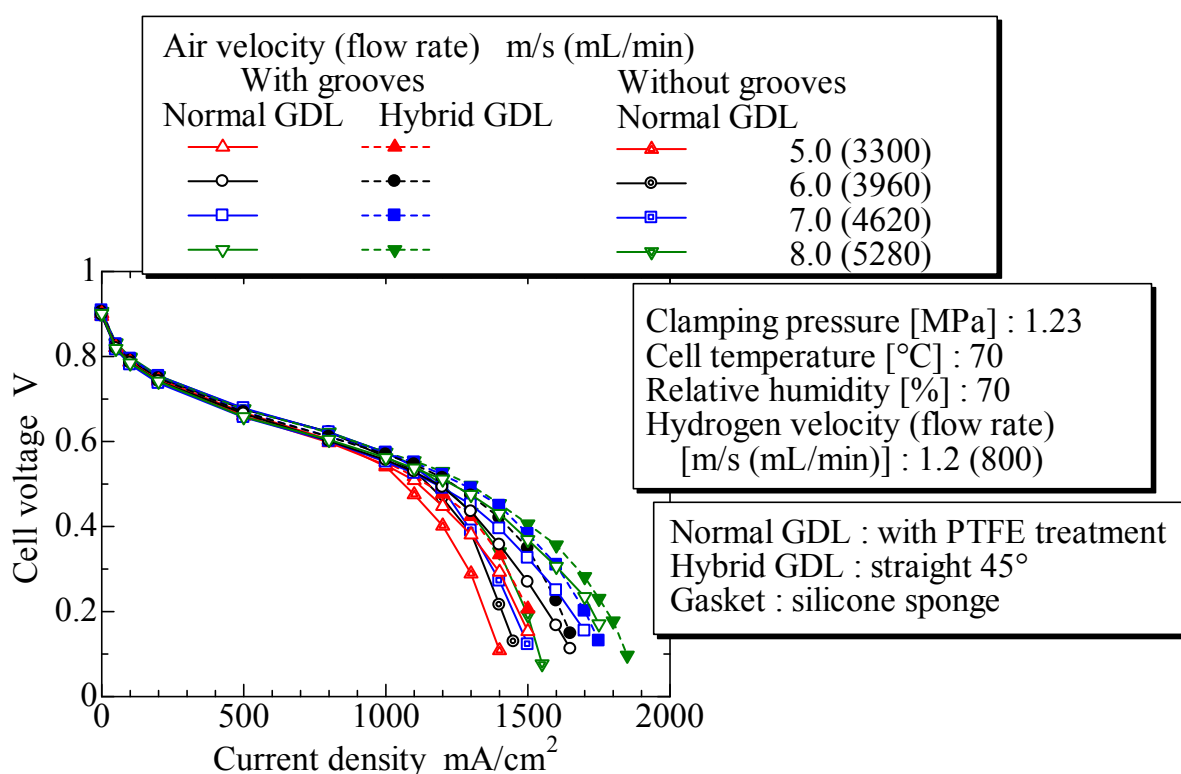


Fig. 6.51 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

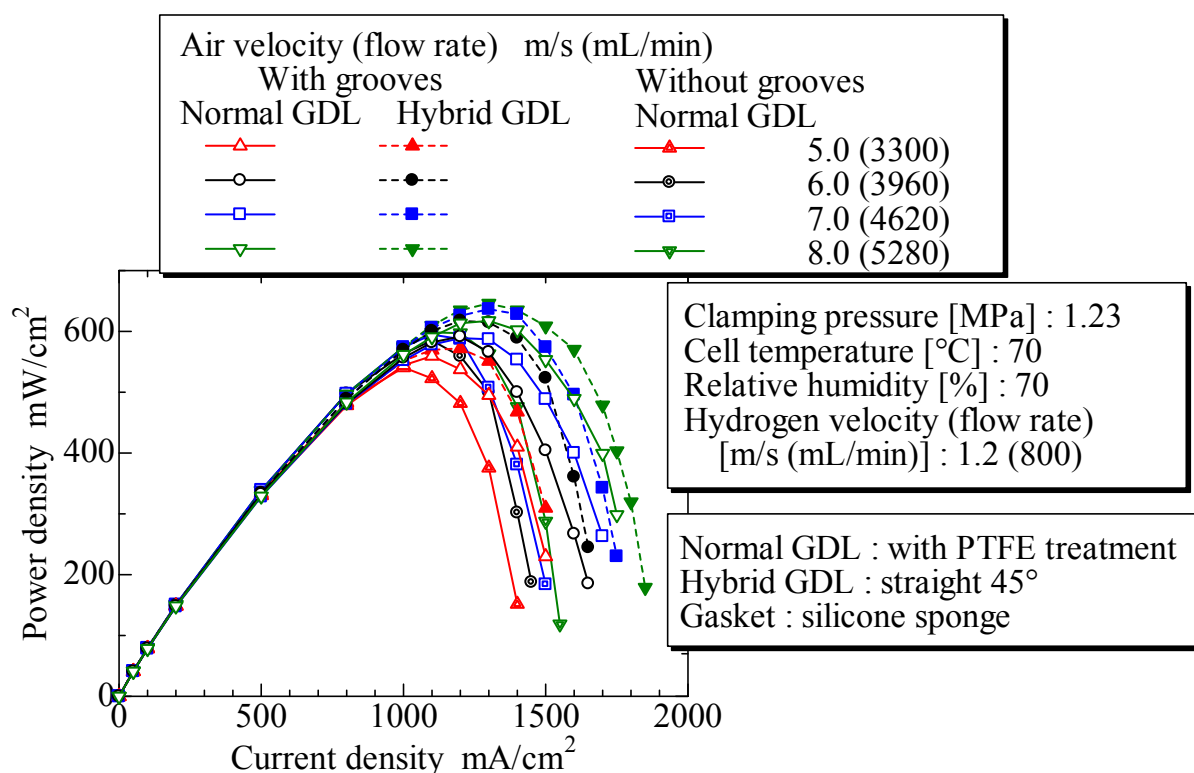


Fig. 6.52 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

くなる事が分かる。図 6.51～6.54 から、マイクログループが付加されていないノーマル PEFC では、空気流速を変化させても電流密度の変化は比較的小さい事が分かる。しかしながら、マイクログループを付加した PEFC においては空気流速の影響がより顕著に現れ、空気流速の増大による出力の増加傾向が大きいことを示している。これは、空気流速の増加は空気のせん断力による液水の移動効果を増加させ、マイクログループによる排水性が向上したためと考えられる。

図 6.53, 6.54 から、ノーマル PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を比較すると、空気流速が 8.0m/s のときには、セル電圧が 0.2V のときの電流密度は、マイクログループおよびハイブリッド GDL (直線 45°) の付加によりノーマル PEFC の 1490mA/cm² から 1780mA/cm² へと約 19%向上し、最大の出力密度は、598mW/cm² から 646mW/cm² と約 8%向上した。

図 6.55, 6.56 から、マイクログループ付 PEFC とハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC の発電特性を比較すると、いずれの条件

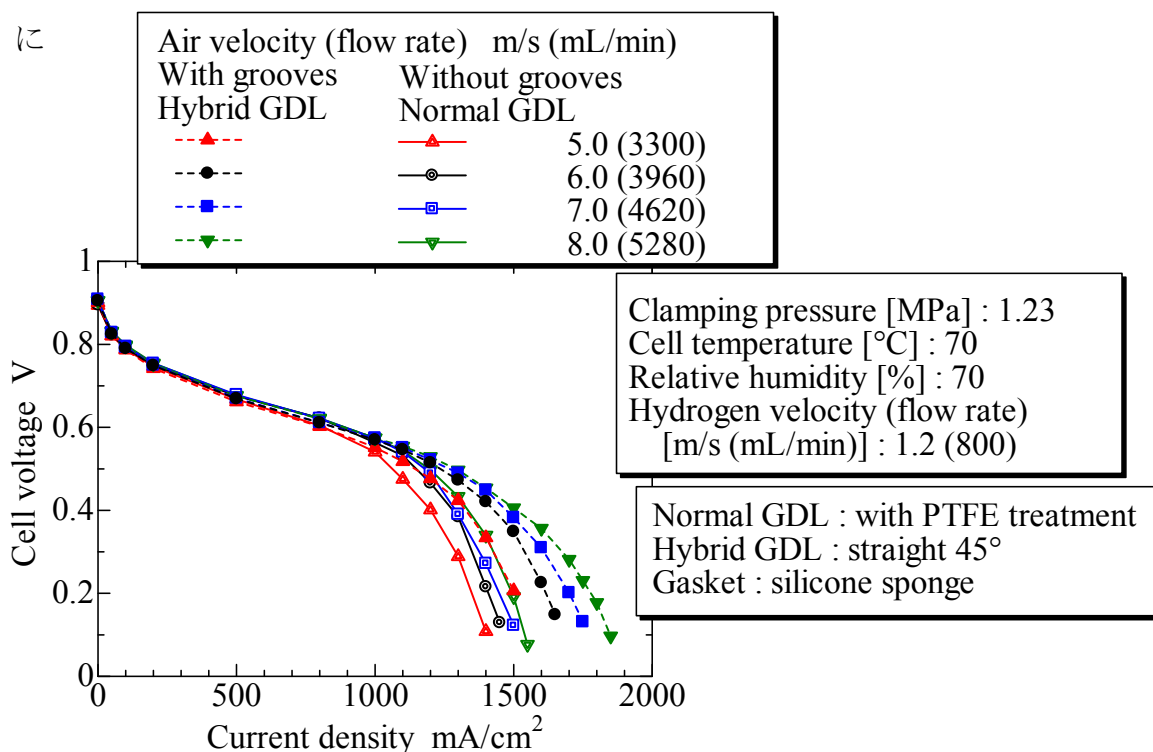


Fig. 6.53 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

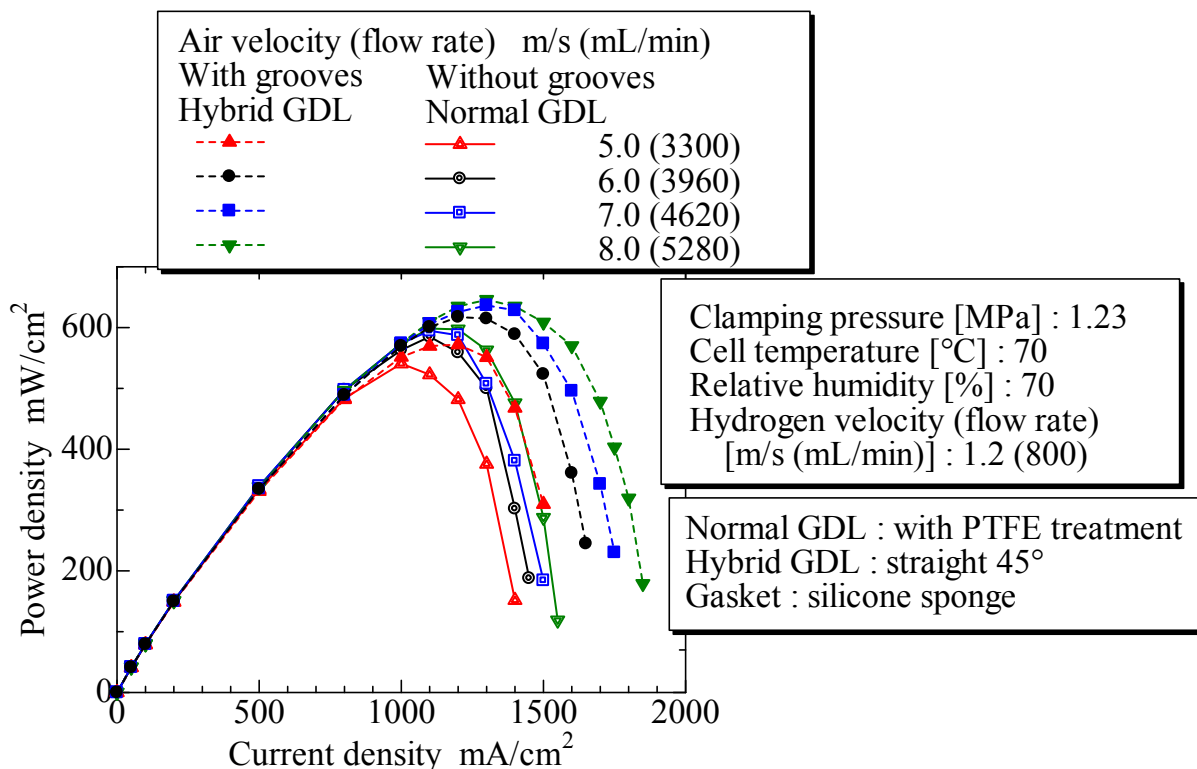


Fig. 6.54 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

においても掃引可能な電流密度の最大値に大きな違いはないが、最大の出力密度には、違いが見られた。例えば、空気流速が 8.0m/s のとき、最大の出力密度は、ハイブリッド GDL (直線 45°) の付加により、マイクログループ付 PEFC の 617mW/cm² から 646mW/cm² と約 5%向上し、空気流速が 7.0m/s のときには、最大の出力密度は、マイクログループ付 PEFC の 589mW/cm² から 637mW/cm² と約 8%向上した。これは、電流密度が大きくなり液水の生成量が増大し、濃度過電圧の影響が増す条件において、第3章で示した液水を含むハイブリッド GDL 内部の撥水部における酸素拡散経路の確保によって、酸素拡散特性が向上したためと考えられる。

図 6.57 に、空気流速を変化させた場合の実験結果をまとめて示す。図 6.57 は、セル電圧が 0.2V のときの電流密度、および、出力密度の最大値を示しており、ノーマル PEFC、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC、マイクログループ付 PEFC、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC を比較して示した。この結果から、空気流速の影響は、いずれの組合せの PEFC についても、定性的には同様の傾向を示し、流速の増加に伴い、電流密度

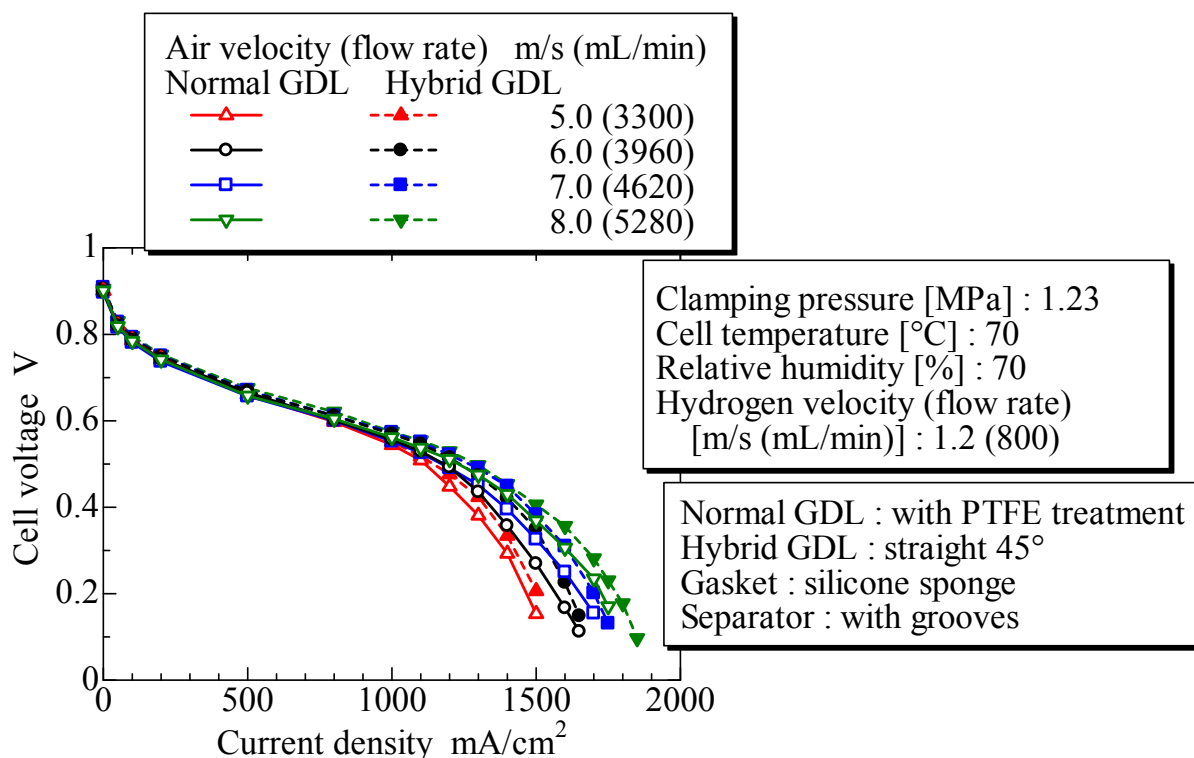


Fig. 6.55 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)

および出力密度の最大値が高くなることが分かる。しかしながら、マイクログループを付加した場合とマイクログループが付加していない通常のセパレータでは、空気流速の影響がより顕著に現れ、空気流速の増加に対する電流密度の増大傾向に違いがある。これは、空気流速の増加は空気のせん断力による液水の移動効果を増加させ、マイクログループによる排水性が向上したためと考えられる。また、出力密度の最大値は、空気流速の増大に伴い増加することが分かる。また、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC は、いずれの空気流速においても最も高い値を示すことが分かる。

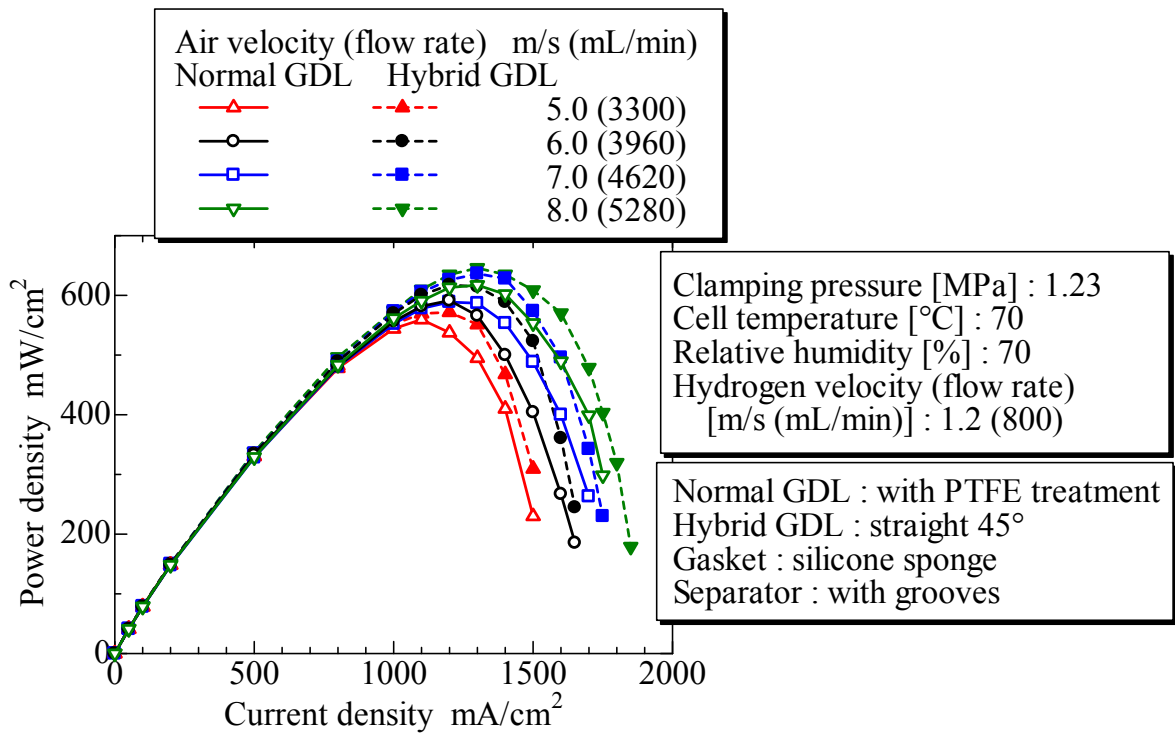


Fig. 6.56 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)

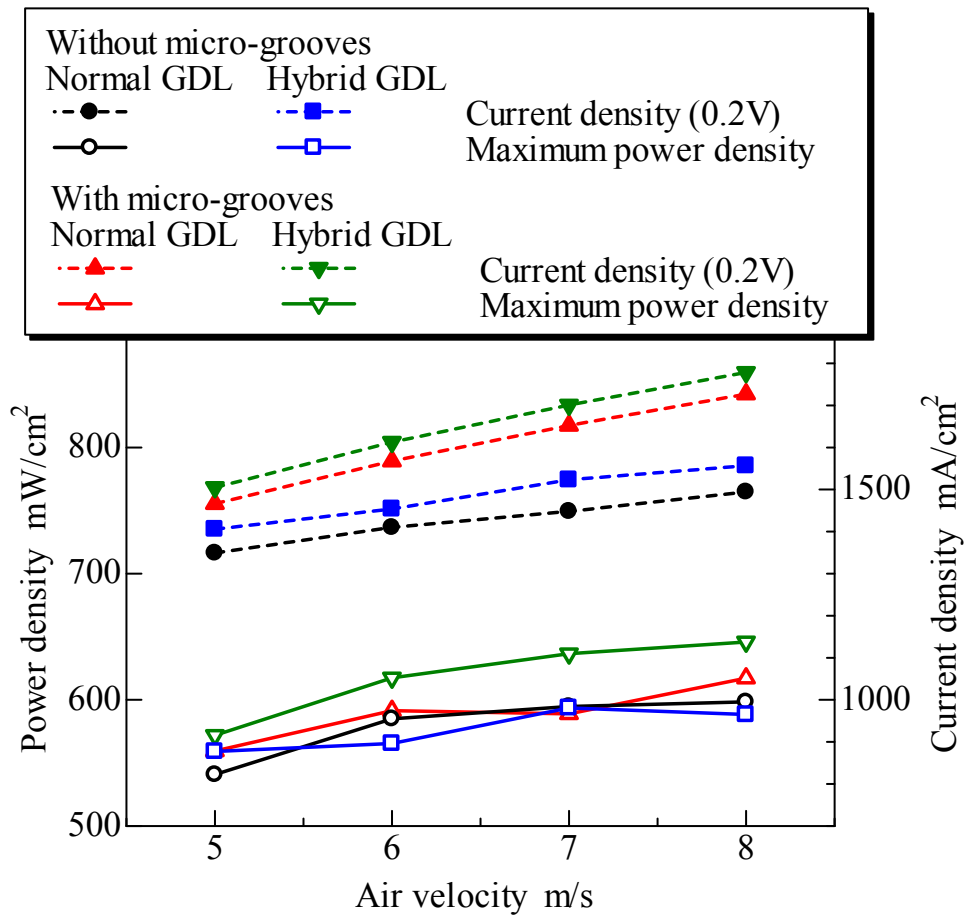


Fig. 6.57 Effect of air velocity on cell performance

6.5 電流電圧特性の測定中におけるセル電圧の安定性の比較

ハイブリッド GDL は撥水部における酸素拡散経路の形成により GDL 内部における液水に起因する出力変動を、マイクログループは GDL 表面の液水を移動させることが可能であるためガス流路内の液水に起因する出力変動を、それぞれ減少させる効果が期待できる。その効果の検証のため、ノーマル PEFC (従来型セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ)、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC (従来型セパレータとハイブリッド GDL の組合せ)、マイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータと均一撥水処理した GDL の組合せ) および、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC (マイクログループ付セパレータとハイブリッド GDL の組合せ) の 4 パターンの構成の PEFC を用いた電流電圧特性の測定中におけるセル電圧の時間変化を図 6.58 に比較して示す。実験条件は発電特性が最も向上した条件である空気流速が 8.0m/s のとき、すなわち、締付圧 1.23MPa, セル温度 70 度, 相対湿度 70%, 水素流速 1.2m/s, 空気流速 8.0m/s の条件における実験結果を示した。図 6.58 は電流密度が 0mA/cm² から 1850mA/cm² のときのセル電圧の時間変化を示

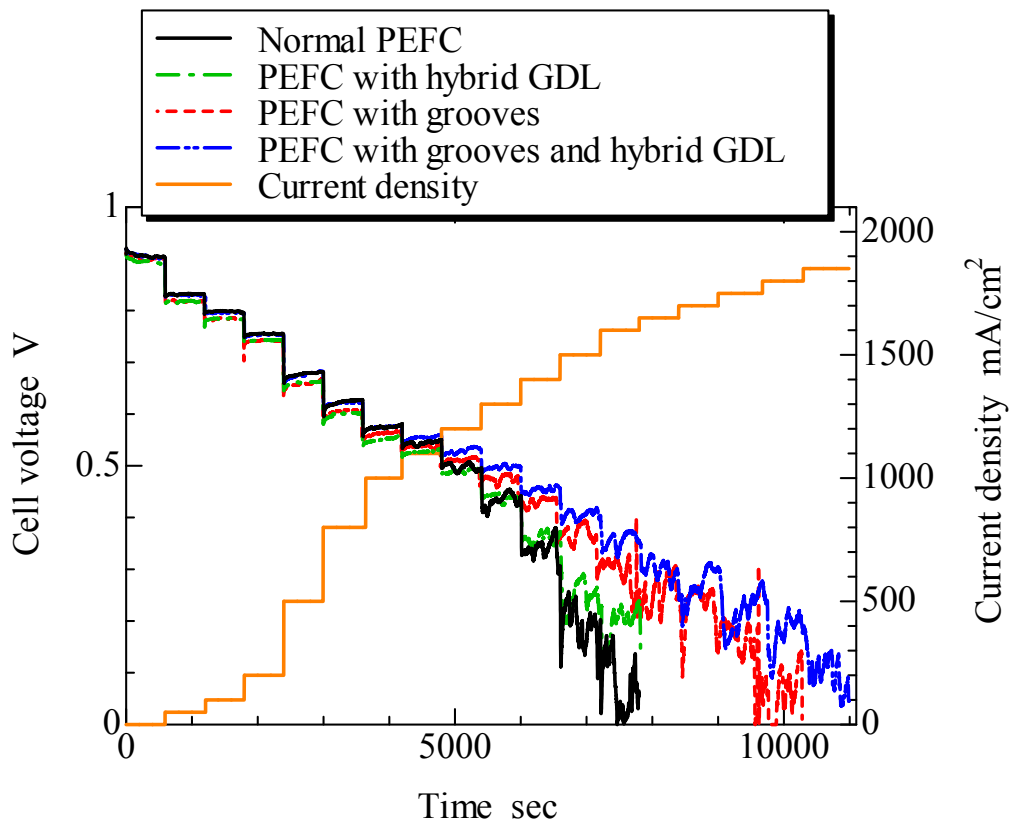


Fig. 6.58 Time variation of cell voltage with variation of current density in unsteady state

している。図 6.58 から、低電流密度域では、セル電圧の変化には大きな違いが見られないことが分かる。また、 $1300\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度域では、同じ電流密度の場合を比較すると、ハイブリッド GDL の使用および、マイクログループの付与によりセル電圧の変動が大幅に抑えられていることが分かる。

ノーマル PEFC、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載した PEFC、マイクログループ付 PEFC および、ハイブリッド GDL (直線 45°) を搭載したマイクログループ付 PEFC のセル電圧の変動率を図 6.59 に示す。図 6.59 は各電流密度における平均電圧からの変動を、エラーバーを用いて示した。図 6.59 における変動率は、所定の電流密度における平均のセル電圧 V_{ave} 、最小のセル電圧 V_{min} 、最大のセル電圧 V_{max} から、所定の電流密度における平均値からの変動率を示している。すなわち、変動率の最小値は $(V_{\text{min}} - V_{\text{ave}}) / V_{\text{ave}} \times 100[\%]$ で、最小電圧と平均電圧との差の割合、変動率の最大値は $(V_{\text{max}} - V_{\text{ave}}) / V_{\text{ave}} \times 100[\%]$ で、最大電圧と平均電圧の差の割合を示している。したがって、変動率が小さければ、所定の電流密度におけるセル電圧が安定であることを示している。この結果から、ノーマル PEFC とハイブリッド PEFC を比較すると、ハイブリッド GDL を用いるだけでもセル電圧の安定性が向上することが分かる。例えば、 $1500\text{mA}/\text{cm}^2$ における出力変動を、ノーマル PEFC の変動率の約-54%~約 34%から、ハイブリッド GDL の付加により約-26%~約 13%と低減し、セル電圧の安定性が向上していることが分かる。また、マイクログループを付加した場合は、通常のパレータ構造と比べて、セル電圧の変動は小さく、安定性が高いことが分かる。例えば、 $1500\text{mA}/\text{cm}^2$ における出力変動を、ノーマル PEFC の変動率の約-54%~約 34%から、マイクログループの付加により約-9%~約 7%と低減した。これは、PEFC の実際の運転状況におけるガス流路内部の非定常的な液水の挙動をマイクログループにより素早く安定させることができると考えられるためである。すなわち、チャンネル内空気流によるせん断力には、GDL 対向壁面などへ付着あるいは滞留する液水をチャンネル下流へ、またグループ内の液水をグループ軸方向へ移動させる作用がある。また、空気流の作用によるマイクログループ内の液水減少を補うように、余剰な液水は毛管力によりマイクログループへ移動する。それらの複合作用により、比較的ぬれやすい壁面に付着した GDL 上の液水は、マイクログループを通して GDL 対向面側に素早く移動する。したがって、マイクログループの存在により GDL 上の液水の滞留が防止され、その結果として酸素拡散の阻害要因の減少により、出力の安定性が向上したものと考えられる。

さらに、ハイブリッド GDL とマイクログループを組み合わせた場合には、より高電流密度域におけるセル電圧の安定性が向上していることが分かる。ハイブリッド GDL による GDL 中の酸素拡散経路の確保による酸素拡散特性の向上と、マイクログループによる GDL 表面の液水排除の組み合わせは、濃度過電圧

の影響を軽減し、液水に起因するセル電圧の変動を低減するのに効果的であることが分かる。例えば、 $1500\text{mA}/\text{cm}^2$ における出力変動を、ノーマルPEFCの変動率の約-54%~約34%から、ハイブリッドGDLとマイクログループを組み合わせにより約-5%~約4%と低減した。

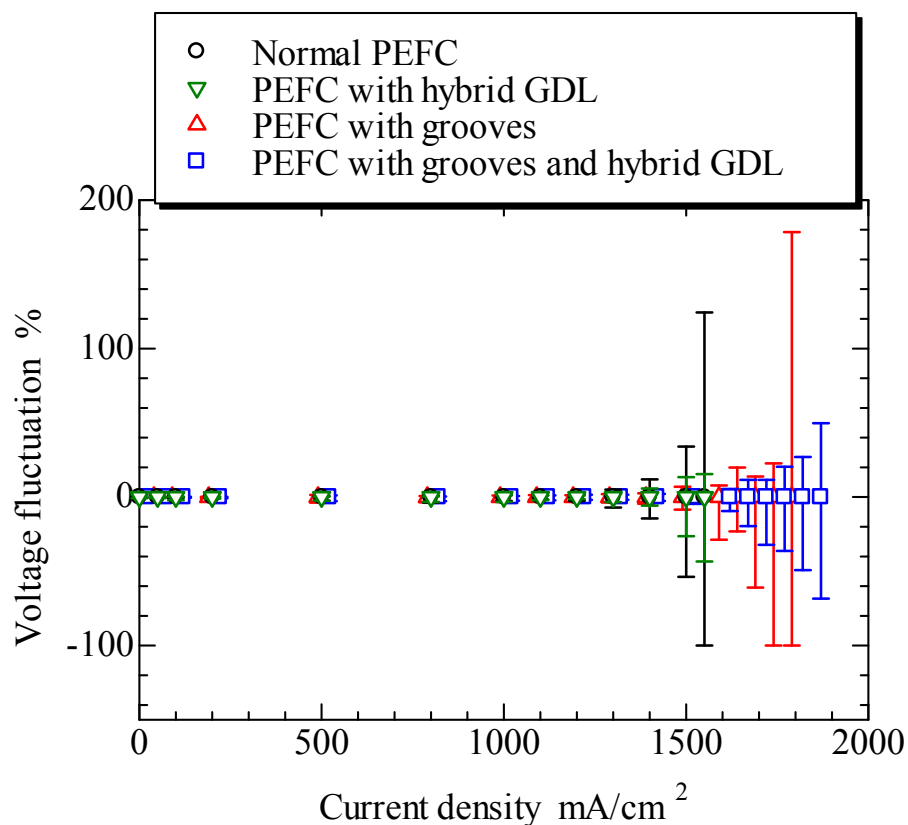


Fig. 6.59 Variation of voltage fluctuation

6.6 まとめ

酸素拡散特性の向上を目的とする、ぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式 GDL (ハイブリッド構造 GDL) の液水制御方式と、ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造を組み合わせ、ハイブリッド構造を実際の PEFC 用 GDL に、マイクログループの構造を 200mm の有効長をもつ実際の PEFC のガス流路に、それぞれ適用することで、PEFC の発電特性の向上を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) マイクログループを付与したガス流路を用いることにより濃度過電圧の影響を軽減し、電流密度および出力密度の最大値を向上させることができることを示した。特に、流路内の空気流速の増大は、マイクログループによる排水性を向上させるため、空気流速の増加がより効果的であることが分かった。例えば、空気流速が 8.0m/s において、セル電圧が 0.2V のときの電流密度は、マイクログループの付加によりマイクログループを付加していないノーマル PEFC の約 1490mA/cm² から約 1730mA/cm² へと約 16% 向上し、最大の出力密度は、598mW/cm² から 617mW/cm² と約 3% 向上した。
- (2) マイクログループを付与したガス流路を用いることにより、ガス流路内 GDL 表面の液水を速やかに対向面へ移動させることが可能なため、ノーマル PEFC と比較すると、セル電圧の生成水に起因する変動を低減させ、セル出力の安定性を向上させることを示した。例えば、空気流速が 8.0m/s のとき、1500mA/cm² におけるノーマル PEFC の変動率が約-54%～約 34% であるのに対し、マイクログループの付加により約-9%～約 7% と大幅に低減することができることを示した。
- (3) 撥水处理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッド GDL (ガス流に対して 45°傾斜の帯状分布) を用いることで、GDL 内部の撥水性領域における酸素拡散経路の確保により、ノーマル PEFC と比較すると、セル電圧の生成水に起因する変動を低減させ、セル出力の安定性を向上させることを示した。例えば、空気流速が 8.0m/s のとき、1500mA/cm² における出力変動が、ノーマル PEFC では約-54%～約 34% であるが、ハイブリッド GDL の付加により約-26%～約 13% に低減できることを示した。
- (4) マイクログループを付与したガス流路と撥水处理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッド GDL (ガス流に対して 45°傾斜の帯状分布) を組み合わせた場合、濃度過電圧の影響を軽減し、ノーマル PEFC およびマイクログループ付 PEFC と比較すると、単一方式の場合よりさらに電流密度および出力密度の最大値を向上させることができることを示した。特に、空気流

速が 8.0m/s のときには、マイクログループとハイブリッド GDL（ガス流に対して 45°傾斜の帯状分布）の組合せにより、セル電圧が 0.2V のときの電流密度は、ノーマル PEFC の 1490mA/cm² から 1780mA/cm² へと約 19%向上し、最大の出力密度は、598mW/cm² から 646mW/cm² と約 8%向上した。また、マイクログループ付 PEFC と比較すると、最大出力密度は 617mW/cm² から 646mW/cm² と約 5%向上した。

- (5) マイクログループを付与したガス流路および撥水処理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッド GDL（ガス流に対して 45°傾斜の帯状分布）を組み合わせた場合、GDL 表面およびガス流路内の液水を移動させることが可能なマイクログループと、ハイブリッド GDL 内部の撥水性領域における酸素拡散経路の確保により、ノーマル PEFC およびマイクログループ付 PEFC と比較して、セル電圧の生成水に起因する変動をさらに低減させ、セル出力の安定性を向上させることを示した。例えば、空気流速が 8.0m/s のとき、1500mA/cm² における出力変動を、ノーマル PEFC の変動率が約-54%～約 34%であるが、ハイブリッド GDL（ガス流に対して 45°傾斜の帯状分布）とマイクログループの組み合わせにより約-5%～約 4%と大きく低減した。

第7章 結論

PEFC の発電特性の向上を目的として, Utaka ら(2011)のぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式の GDL (ハイブリッド構造 GDL) による液水制御方式と, 岡部・宇高(2013)のガス流路内壁の側壁面及び上壁面に, ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造を組み合わせた PEFC を提案した. ハイブリッド構造 GDL とマイクログループを有するガス流路構造を併せ持つ PEFC を用いた検討を行うため, 本研究ではまず, ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し, 製作したハイブリッド GDL の特性を評価するための測定装置であるガルバニ電池酸素吸収体装置の改良を行い, 測定精度を向上させた. ガルバニ電池酸素吸収体装置の改良後, ハイブリッド構造 GDL を実際の PEFC 用 GDL に適用し, 製作したハイブリッド GDL について, 酸素拡散特性の測定と X 線 CT を用いた液水を含む GDL 内部の可視化の同時計測を行い, 有効酸素拡散係数の変化と GDL 中の液水分布の変化の対応関係を示し, 液水を含んだ状態においてハイブリッド GDL の有効酸素拡散係数は高い値を示すことが分かった. さらに, ハイブリッド GDL における PTFE 含有量の酸素拡散特性への影響を詳細に評価し, 酸素拡散特性を向上させるための最適な撥水材含有量を示した. ハイブリッド GDL の特性を評価後, ハイブリッド GDL とマイクログループ付ガス流路構造を実際の PEFC に応用し, その発電特性を検証した. この結果, マイクログループおよびハイブリッド GDL を付加した場合に発電特性が最も向上し, 濃度過電圧の影響を軽減し, 電流密度および出力密度の最大値が向上することを示した.

本論文は全7章で構成され, 以下のようにまとめられる.

第1章 序論

本研究の背景, 従来の研究について述べ, PEFC の発電特性を向上させるための, ぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式の GDL (ハイブリッ

ド構造 GDL) による液水制御方式と、ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造を組み合わせた PEFC を提案し、本研究の目的を示した。

第2章 有効酸素拡散係数測定の測定精度向上

乾燥および液水を含有する PEFC 用の GDL 単体の酸素拡散特性の測定精度の向上のため、ガルバニ電池酸素吸収体の出力特性の安定性の向上を追究した。炭素電極膜における電解液との接触状態の影響と炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響の2つの要因に着目し、ガルバニ電池酸素吸収体の装置構造の改良により、拡散係数測定の測定精度の向上を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 安定性にかかわる重要項目として、反応部の面積変化に関係すると考えられる炭素電極膜における電解液との接触状態の影響として、炭素電極膜が電解液から受ける静圧の増大によって接触状態の変化を受けやすくなると考えられることから、電解液の液面高さや炭素電極膜面の液位差の影響を検討した。液位差を 12mm から 40mm まで変化させた結果、液位差 12mm を採用することで、炭素電極膜が電解液から受ける静圧を減少し、炭素電極膜と電解液の接触反応面積の経時変化を防ぎ、酸素吸収体の出力変化を減少させ、出力特性の安定性が向上することを示した。
- (2) 酸素反応面である炭素電極膜と酸素制限フィルタの膜間距離の影響について検討した。膜間距離を 0.05mm から 1.0mm まで変化させた結果、膜間距離を大きくすることで、酸素反応面における酸素濃度分布の不均一を軽減することを示し、従来用いていた間隙の小さい 0.1mm の場合には、膜間距離の変化が出力特性に与える影響は大きいですが、距離増大にともない、その影響は減少するため、比較的大きい間隙 1.0mm を採用することにより、出力特性の安定性を高めることができた。
- (3) 本研究における改良型ガルバニ電池酸素吸収体を用いる酸素拡散係数測定の結果と従来構造の装置を用いた測定結果(Utaka et al., 2010)を比較すると、拡散抵抗の最も小さい乾燥状態の GDL における有効拡散係数の測定結果のばらつきは、測定値の平均値から約±50%の範囲にばらついていたものが約±20%以内に改善され、測定精度を向上させることができた。
- (4) 有効酸素拡散係数の測定精度を検討した結果、最も測定誤差の大きい乾燥状態における有効拡散係数の最大誤差は±22%であることを示した。また、平均含水率の誤差は、GDL に含まれる液水量の最大誤差が±0.078mg であることから、平均含水率に変換すると±1.4%であることを示した。

第3章 GDL内の液水移動制御による酸素移動促進

SPring-8・BL20XU ビームラインでの X 線 CT による可視化解析, SPring-8・BL20B2 ビームラインでの X 線 CT による可視化とガルバニ電池式酸素吸収体による酸素拡散特性の測定との同時計測および, 撥水材である PTFE の含有量を変化させて酸素拡散係数測定を行った結果, 以下の結論を得た.

- (1) SPring-8・BL20XU ビームラインでの X 線 CT による可視化では, カーボン繊維, 空孔, 液水, PTFE が明瞭に識別でき, PTFE を用いた撥水処理によるカーボン繊維径の変化を観察できた.
- (2) SPring-8・BL20B2 ビームラインでの X 線 CT による可視化と改良型ガルバニ電池式酸素吸収体による酸素拡散特性の同時計測を行い, 以下の結論を得た.
 - (a) 酸素拡散係数の変化と GDL 中の液水分布の変化による空隙形成との良好な対応が確認された.
 - (b) ぬれ性分布をもたせた PEFC 用ペーパータイプ GDL (ハイブリッド GDL) において, 撥水処理領域および未処理の領域を識別することができ, そのぬれ性境界付近から空孔が形成され, 酸素拡散方向全域で酸素拡散経路が形成されることが確認できた.
 - (c) ハイブリッド GDL は, ぬれ性が均一なカーボンペーパー GDL と比較すると, 撥水処理領域での空隙形成により酸素拡散は促進され, 液水を含んだ状態において有効酸素拡散係数は約 2~3 倍と高い値を示すことが分かった.
- (3) 走査型電子顕微鏡による表面観察により, 乾燥状態におけるハイブリッド GDL の撥水処理領域を識別できた.
- (4) ハイブリッド GDL において, 撥水材 PTFE 含有量の異なる試料の有効酸素拡散係数測定を行った結果, 撥水処理領域における局所の PTFE 含有率が 10~20 mass %程度の場合, 平均含水率が 5~60%において, ぬれ性が均一な場合に比べて約 3 倍と最も高い酸素拡散係数の値を示すことが分かった. なお, PTFE が高含有率の場合には, 撥水処理に伴う PTFE の付加により GDL 中の気孔率が低下するため, 酸素拡散特性が低下すると考えられる.
- (5) GDL 全体を PTFE により撥水処理した場合には, ぬれ性分布が GDL 中に発生し, 本研究のハイブリッド GDL と類似の原理により, 平均含水率が 5~40%において, やや良好な酸素拡散特性を示すことが推測された.

第4章 PEFCの発電特性検討に関する実験装置および方法

ハイブリッド GDL とマイクログループを有するガス流路構造を組み合わせた PEFC の発電特性を検討するための実験装置や実験方法を示した.

第5章 実験条件の算定および実験的検討によるPEFCの膜電極接合体(MEA)縮付圧の決定

PEFCの発電特性を検討するための実験条件を決定した。供給ガスの流量、セル温度と供給ガスの相対湿度の実験条件を設定した。また、PEFCの組付けを行う際の圧力として、膜電極接合体(MEA)の縮付圧を0.29Mpaから5.0MPaまで変化させることで実験的にPEFCの発電特性を検討し、出力密度が最大となる縮付圧1.23MPaを採用した。さらに、発電特性の再現性を検証し、出力密度の最大値が556~588mW/cm²に分布しており、その平均値は572mW/cm²で、平均値から-2.9%から+2.7%に分布することから、比較的良好な再現性が得られることを示した。

第6章 PEFCの発電特性検討に関する実験結果および考察

酸素拡散特性の向上を目的とする、ぬれ部と非ぬれ部を交互配置することによる新形式GDL(ハイブリッド構造GDL)の液水制御方式と、ガス流路内壁の側壁面及び上壁面に、ガス流に対して傾斜角を持つマイクログループを設けることで排水性能を向上させる構造を組み合わせ、ハイブリッド構造を実際のPEFC用GDLに、マイクログループの構造を200mmの有効長をもつ実際のPEFCのガス流路に、それぞれ適用することで、PEFCの発電特性の向上を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) マイクログループを付与したガス流路を用いることにより濃度過電圧の影響を軽減し、電流密度および出力密度の最大値を向上させることができることを示した。特に、流路内の空気流速の増大は、マイクログループによる排水性を向上させるため、空気流速の増加がより効果的であることが分かった。例えば、空気流速が8.0m/sにおいて、セル電圧が0.2Vのときの電流密度は、マイクログループの付加によりマイクログループを付加していないノーマルPEFCの約1490mA/cm²から約1730mA/cm²へと約16%向上し、最大の出力密度は、598mW/cm²から617mW/cm²と約3%向上した。
- (2) マイクログループを付与したガス流路を用いることにより、ガス流路内GDL表面の液水を速やかに対向面へ移動させることが可能なため、ノーマルPEFCと比較すると、セル電圧の生成水に起因する変動を低減させ、セル出力の安定性を向上させることを示した。例えば、空気流速が8.0m/sのとき、1500mA/cm²におけるノーマルPEFCの変動率が約-54%~約34%であるのに対し、マイクログループの付加により約-9%~約7%と大幅に低減することができることを示した。
- (3) 撥水处理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッドGDL(ガス流に対して45°傾斜の帯状分布)を用いることで、GDL内部の撥水性領域にお

ける酸素拡散経路の確保により，ノーマル PEFC と比較すると，セル電圧の生成水に起因する変動を低減させ，セル出力の安定性を向上させることを示した．例えば，空気流速が 8.0m/s のとき， 1500mA/cm^2 における出力変動が，ノーマル PEFC では約-54%～約 34%であるが，ハイブリッド GDL の付加により約-26%～約 13%に低減できることを示した．

- (4) マイクログループを付与したガス流路と撥水処理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッド GDL（ガス流に対して 45° 傾斜の帯状分布）を組み合わせた場合，濃度過電圧の影響を軽減し，ノーマル PEFC およびマイクログループ付 PEFC と比較すると，単一方式の場合よりさらに電流密度および出力密度の最大値を向上させることができることを示した．特に，空気流速が 8.0m/s のときには，マイクログループとハイブリッド GDL（ガス流に対して 45° 傾斜の帯状分布）の組合せにより，セル電圧が 0.2V のときの電流密度は，ノーマル PEFC の 1490mA/cm^2 から 1780mA/cm^2 へと約 19%向上し，最大の出力密度は， 598mW/cm^2 から 646mW/cm^2 と約 8%向上した．また，マイクログループ付 PEFC と比較すると，最大出力密度は 617mW/cm^2 から 646mW/cm^2 と約 5%向上した．
- (5) マイクログループを付与したガス流路および撥水処理領域をガス流に対して傾斜を持たせたハイブリッド GDL（ガス流に対して 45° 傾斜の帯状分布）を組み合わせた場合，GDL 表面およびガス流路内の液水を移動させることが可能なマイクログループと，ハイブリッド GDL 内部の撥水性領域における酸素拡散経路の確保により，ノーマル PEFC およびマイクログループ付 PEFC と比較して，セル電圧の生成水に起因する変動をさらに低減させ，セル出力の安定性を向上させることを示した．例えば，空気流速が 8.0m/s のとき， 1500mA/cm^2 における出力変動を，ノーマル PEFC の変動率が約-54%～約 34%であるが，ハイブリッド GDL（ガス流に対して 45° 傾斜の帯状分布）とマイクログループの組み合わせにより約-5%～約 4%と大きく低減した．

謝 辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、多大な御指導、御鞭撻を賜りました、本学 宇高義郎教授に深く感謝し、心より御礼申し上げます。

学位審査の際に有益な御提言を頂きました、本学 松本裕昭教授、西野耕一教授、石井一洋教授、酒井清吾准教授に心から感謝申し上げます。

多くの御指導、御助言を賜りました公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 上杉健太郎様、秋田県立大学 大徳忠史様、本学 産学連携研究員 桑原啓一様、および、本学特別研究教員 陳志豪様に深く感謝し、心から御礼申し上げます。また、実験装置等の製作にあたり適切な御指導をいただいた本学機械工場の職員の皆様方、研究に対する助言等を賜りました多くの研究者ならび教職員の方々、そして本研究室の諸先輩方、同期、後輩諸君に厚く御礼申し上げます。

さらに、在職中にも関わらず、横浜国立大学への修学の機会を与えていただいた陸上自衛隊に感謝するとともに、5年間の研修期間において、支障なく修学環境を整えて下さった横浜駐屯地 中央輸送業務隊の皆様にも深く感謝申し上げます。

本研究の一部に、日本学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究(B)23360097) および科学技術振興機構の援助を受けました。また、SPring-8 のビームライン BL20B2 (課題番号 2011A1760, 2011B1819, 2011B1825, 2012A1632, 2012B1745, 2012B1746) および、ビームライン BL20XU (課題番号 2010A1487, 2012B1746) を使用しました。ここに記して感謝申し上げます。

最後に、協力し支えてくれた家族に感謝します。

平成 27 年 3 月

是澤 亮

参考文献

Atiyeh, H. K., Karan, K., Peppley, B., Phoenix, A., Halliop, E. and Pharoah, J., Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 170, Issue 1 (2007), pp.111-121.

Baker, D. R., Wieser, C., Neyerlin, K. C. and Murphy, M. W., The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance in PEM Fuel Cells, *The Electrochemical Society*, Vol.3, Issue 1 (2006), pp.989-999.

Bazylak, A., Sinton, D. and Djilali, N., Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, Vol. 176, Issue 1 (2008), pp.240-246.

Bevers, D., Rogers, R. and Bradke, M., Examination of the influence of PTFE coating on the properties of carbon paper in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 63, Issue 2 (1996), pp.193-201.

Boillat, P., Kramer, D., Seyfang, B.C., Frei, G., Lehmann, E., Scherer, G.G., Wokaun, A., Ichikawa, Y., Tasaki, Y. and Shinohara, K., In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography, *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, Issue 4 (2008), pp.546-550.

Chan, C., Zamel, N., Li, X., and Shen, J., Experimental measurement of effective diffusion coefficient of gas diffusion layer/microporous layer in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 65, Issue 30 (2012), pp. 13-21.

Chang, W.R., Hwang, J.J., Weng, F.B. and Chan, S.H., Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 166, Issue 1 (2007), pp.149-154.

Cho, K. T. and Mench, M. M., Effect of material properties on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cell diffusion media, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Issue 19 (2010), pp. 6748-6757.

Choi, K. S., Kim, H. M. and Moon, S. M., An experimental study on the enhancement of the water balance, electrochemical reaction and power density of the polymer electrolyte fuel cell by under-rib convection, *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, Issue 12 (2011), pp.1387–1390.

Deevanhxay, P., Sasabe, T., Tsushima, S. and Hirai, S., Investigation of water accumulation and discharge behaviors with variation of current density in PEMFC by high-resolution soft X-ray radiography, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Issue 17 (2011), pp.10901-10907.

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 highresolution soft X-ray radiography, *Journal of Power Sources*, Vol. 230 (2013), pp.38-43.

Eller, J., Roth, J., Marone, F., Stampanoni, M., Wokaun, A. and Büchi, F. N., Implications of polymer electrolyte fuel cell exposure to synchrotron radiation on gas diffusion layer water distribution, *Journal of Power Sources*, Vol. 245 (2014), pp.796-800.

Epting, W. K., Gelb, J. and Litster, S., Resolving the Three-Dimensional Microstructure of Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes using Nanometer-Scale X-ray Computed Tomography, *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, Issue 3 (2012), pp.555-560.

Flückiger, R., Freunberger, S. A., Kramer, D., Wokaun, A., Scherer, G. G., and Büchi, F. N., Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC, *Electrochimica Acta*, Vol.54, Issue 2 (2008), pp.551-559.

Flückiger, R., Marone, F., Stampanoni, M., Wokaun, A. and Büchi, F. N., Investigation of

liquid water in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells using X-ray tomographic microscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, Issue 5 (2011), pp.2254-2262.

Ge, J., Higier, A. and Liu, H., Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, Vol. 159, Issue 1 (2006), pp.922-927.

Gerteisen, D., Heilman, T. and Ziegler, C., Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 177, Issue 2 (2008), pp. 348-354.

Gibilaro, L. G. and Waldram, S. P., Measurement of Effective Binary Gas Diffusion Coefficients in Porous Catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.67, Issue 2 (1981), pp.392-401.

Goto, S., Takeshita, K., Suzuki, Y., Ohashi, H., Asano, Y., Kimura, H., Matsushita, T., Yagi, N., Isshiki, M., Yamazaki, H., Yoneda, Y., Umetani, K. and Ishikawa, T., Construction and commissioning of a 215-m-long beamline at SPring-8, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, Vol. 467-468, Part 1 (2001), pp. 682-685.

Gregor Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook* (2002), CRC PRES.

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, Issue 2 (2009), pp.468-474.

Henry, J. P., Chennakesavan, B. and Smith, J. M., Diffusion Rates in Porous Catalysts, *AIChE Journal*, Vol.7, Issue 1 (1961), pp.10-12.

Hottinen, T., Himanen, O., Karvonen, S. and Nitta, I., Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part II. Modeling the effect, *Journal of Power Sources*, Vol. 171, Issue 1 (2007), pp.113-121.

Hwang, G. S. and Weber, A. Z., Effective-Diffusivity Measurement of Partially-Saturated Fuel-Cell Gas-Diffusion Layers, *The Electrochemical Society*, Vol.159, Issue 11 (2012), pp.F683-F692.

Jiao, K., Park, J. and Li, X., Experimental investigations on liquid water removal from the gas diffusion layer by reactant flow in a PEM fuel cell, *Applied Energy*, Vol. 87, Issue 9 (2010), pp.2770-2777.

Kimball, E. E., Benziger, J. B. and Kevrekidis, Y. G., Effects of GDL Structure with an Efficient Approach to the Management of Liquid water in PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*, Vol. 10, Issue 4 (2010), pp. 530–544.

Kitahara, T., Konomi, T. and Nakajima, H., Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Issue 8 (2010), pp.2202-2211.

Kitahara, T., Konomi, T. and Nakajima, H., 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.

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.

Kramer, D., Zhang, J., Shimoi, R., Lehmann, E., Wokaun, A., Shinohara, K. and Scherer, G. G., In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging Part A. Experimental, data treatment, and quantification, *Electrochimica Acta*, Vol. 50 (2005), pp.2603-2614.

Kramer, D., Freunberger, S. A., Flückiger, R., Schneider, I. A., Wokaun, A., Büchi, F. N.

and Scherer, G. G., Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.612, Issue 1 (2008), pp.63-77.

Krüger, Ph., Markötter, H., Haußmann, J., Klages, M., Arlt, T., Banhart, J., Hartnig, Ch., Manke, I. and Scholta, J., Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, Issue 12 (2011), pp.5250-5255.

Kumar, R. J. F., Radhakrishnan, V. and Haridoss, P., Enhanced mechanical and electrochemical durability of multistage PTFE treated gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, Issue 14 (2012), pp.10830-10835.

Lee, S. J., Lim, N. Y., Kim, S., Park, G. G. and Kim, C. S., X-ray imaging of water distribution in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 185, Issue 2 (2008), pp.867-870.

Lee, S. J., Kim, S. G., Park, G. G. and Kim, C. S., Quantitative visualization of temporal water evolution in an operating polymer electrolyte fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 19 (2010), pp.10457-10463.

Lee, W., Ho, C., Zee, J.W. and Murthy, M., The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 84, Issue 1 (1999), pp.45-51.

Li, X., Sabir, I. and Park, J., A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, Issue 2 (2007), pp.933-942.

Lim, C. and Wang, C. Y., Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, Issue 24 (2004), pp.4149-4156.

Litster, S., Sinton, D. and Djilali, N., Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, Vol. 154, Issue 1 (2006), pp.95-105.

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, Issue 13 (2011), pp. 5573-5582.

Markötter, H., Manke, I., Krüger, Ph., Arlt, T., Haussmann, J., Klages, M., Rieseemeier, H., Hartnig, Ch., Scholta, J. and Banhart, J., Investigation of 3D water transport paths in gas diffusion layers by combined in-situ synchrotron X-ray radiography and tomography, *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, Issue 9 (2011), pp.1001-1004.

Masamune, S. and Smith, J. M., Pore Diffusion in Silver Catalysts, *AIChE Journal*, Vol.8, Issue 2 (1962), pp. 217-221.

Mason, T.J., Millichamp, J. Shearing, P.R. and Brett, D.J.L., A study of the effect of compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy and dimensional change analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, Issue 18 (2013), pp.7414-7422.

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, Issue 13 (2011), pp.5377-5385.

Metz, T., Paust, N., Müller, C., Zengerle, R. and Koltay, P., Passive water removal in fuel cells by capillary droplet actuation, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 143, Issue 1 (2008), pp.49–57.

Mezedur, M. M., Kaviany, M. and Moore, W., Effect of Pore Structure, Randomness and Size on Effective Mass Diffusivity, *AIChE Journal*. Vol.48, Issue 1 (2002), pp. 15-24.

Minard, K. R., Viswanathan, V. V., Majors, P. D., Wang, L. and Rieke, P. C., Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation, *Journal of Power Sources*, Vol. 161, Issue 2 (2006), pp.856-863.

Moreira, J., Ocampo, A.L., Sebastian, P.J., Smit, M. A., Salazar, M.D., Angel, P., Montoya, J.A., Perez, R. and Martinez, L., Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, Issue 6 (2003), pp.625-627.

Nishida, K., Murakami, T., Tsushima, S. and Hirai, S., Measurement of liquid water content in cathode gas diffusion electrode of polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Issue 11 (2010), pp. 3365-3373.

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.

Nitta, I., Hottinen, T., Himanen, O., and Mikkola, M., Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part I. Experimental, *Journal of Power Sources*, Vol. 171, Issue 1 (2007), pp.26-36.

Ous, T. and Arcoumanis, C., Effect of compressive force on the performance of a proton exchange membrane fuel cell, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 221 (2007), pp.1067-1074.

Owejan, J.P., Trabold, T.A., Jacobson, D.L., Baker, D.R., Hussey, D.S. and Arif, M., In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 – Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 49, Issue 25-26 (2006), pp.4721-4731.

Paganin, D., Mayo, S. C., Gureyev, T. E., Miller, P. R. and Wilkins, S. W., Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object, *Journal of Microscopy*, Vol. 206, No 1 (2002), pp. 33-40.

Park, G. G., Sohn, Y. J., Yang, T. H., Yoon, Y. G., Lee, W. Y. and Kim, C. S., Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, *Journal of Power Sources*, Vol. 131, Issue 1-2 (2004), pp.182-187.

Park, S., Lee, J. W. and Popov, B. N., Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, Issue 1 (2006), pp.357-363.

Park, S., Lee, J. W. and Popov, B. N., Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 177, Issue 2 (2008), pp.457-463.

Qi, Z. and Kaufman, A., Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 109, Issue 1 (2002), pp.38-46.

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, Issue 20 (2010), pp.11119-11128.

Sasabe, T., Deevanhxay, P., Tsushima, S. and Hirai, S., Soft X-ray visualization of the liquid water transport within the cracks of micro porous layer in PEMFC, *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, Issue 6 (2011), pp.638-641.

Satija, R., Jacobson, D.L., Arif, M. and Werner, S.A., In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 129, Issue 2 (2004), pp.238-245.

Shimpalee, S., Greenway, S. and Van Zee, J.W., The impact of channel path length on

PEMFC flow-field design, *Journal of Power Sources*, Vol. 160, Issue 1 (2006), pp.398-406.

Sinha, P. K., Halleck, P. and Wang, C. Y., Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, No. 7 (2006), pp.A344-A348.

Srouji, A.K., Zheng, L.J., Dross, R., Turhan, A. and Mench, M.M., Performance and mass transport in open metallic element architecture fuel cells at ultra-high current density, *Journal of Power Sources*, Vol. 218 (2012), pp.341-347.

Sugiura, K., Nakata, M., Yodo, T., Nishiguchi, Y., Yamauchi, M. and Itoh, Y., Evaluation of a cathode gas channel with a water absorption layer/waste channel in a PEFC by using visualization technique, *Journal of Power Sources*, Vol. 145, Issue 2 (2005), pp.526-533.

Suzuki, Y., Uesugi, K., Takimoto, N., Fukui, T., Aoyama, K., Takeuchi, A., Takano, H., Yagi, N., Mochizuki, T., Goto, S., Takashita, K., Takahashi, S., Ohashi, H., Furukawa, Y., Ohata, T., Matsushita, T., Ishizawa, Y., Yamazaki, H., Yabashi, M., Tanaka, T., Kitamura, H. and Ishikawa, T., Construction and commissioning of a 248 m-long beamline with X-ray undulator light source, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 705 (2004), pp. 344.

Trabold, T.A., Owejan, J.P., Jacobson, D.L., Arif, M. and Huffman, P.R., In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1 – Experimental method and serpentine flow field results, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 49, Issue 25-26 (2006), pp.4712-4720.

Tsushima, S., Teranishi, T., Nishida, K. and Hirai, S., Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply, *Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 23, Issue 2 (2005), pp.255-258.

Turhan, A., Heller, K., Brenizer, J.S. and Mench, M.M., Quantification of liquid water accumulation and distribution in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging,

Journal of Power Sources, Vol. 160, Issue 2 (2006), pp.1195-1203.

Turhan, A., Kim, S., Hatzell, M. and Mench, M.M., Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell, Journal of Power Sources, Vol. 180, Issue 2 (2008), pp.773-783.

Turhan, A., Heller, K., Brenizer, J.S. and Mench, M.M., Passive control of liquid water storage and distribution in a PEFC through flow-field design, Electrochimica Acta, Vol. 55, Issue 8 (2010), pp.2734-2745.

Uesugi, K., Takeuchi, A. and Suzuki, Y., High-definition high-throughput micro-tomography at SPring-8, Journal of Physics: Conference Series, Vol.186, No.1 (2009), pp. 012050.

Utaka, Y., Tasaki, Y., Wang, S., Ishiji, T. and Uchikoshi, S., Method of measuring oxygen diffusivity in microporous media, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.52, Issue 15-16 (2009), pp.3685-3692.

Utaka, Y., Iwasaki, D., Tasaki, Y. and Wang, S., Measurement of effective oxygen diffusivity in microporous media containing moisture, Heat Transfer-Asian Research, Vol. 39, Issue 4 (2010), pp. 262-276.

Utaka, Y., Hirose, I. and Tasaki, Y., Characteristics of oxygen diffusivity and water distribution by X-ray radiography in microporous media in alternate porous layers of different wettability for moisture control in gas diffusion layer of PEFC, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, Issue 15 (2011), pp.9128-9138.

Velayutham, G., Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, Issue 22 (2011), pp.14845-14850.

Wood, III, D. L., Yi, J. S. and Nguyen, T. V., Effect of direct liquid water injection and

interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Issue 24 (1998), pp.3795-3809.

Yamauchi, M., Sugiura, K., Yamauchi, T., Taniguchi, T. and Itoh, Y., Proposal for an optimum water management method using two-pole simultaneous measurement, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, Issue 1 (2009), pp.1-8.

Yan, Q., Toghiani, H. and Causey, H., Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes, *Journal of Power Sources*, Vol. 161, Issue 1 (2006), pp.492-502.

Yan, W. M., Yang, C. H., Soong, C. Y., Chen, F. and Mei, S. C., Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 160, Issue 1 (2006), pp.248-292.

Yan, W. M., Hsueh, C. Y., Soong, C. Y., Chen, F., Cheng, C. H. and Mei, S. C., Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, Issue 17 (2007), pp.4452-4458.

Zamel, N., Astrath, N. G. C., Li, X., Shen, J., Zhou, J., Astrath, F. B. G., Wang, H. and Liu, Z., Experimental measurements of effective diffusion coefficient of oxygen-nitrogen mixture in PEM fuel cell diffusion media, *Chemical Engineering Science*, Vol. 65, Issue 2 (2010), pp. 931-937.

Zhang, F. Y., Yang, X. G. and Wang, C. Y., Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.153, Issue 2 (2006), pp. A225-A232.

Zhou, P., Wu, C.W. and Ma, G.J., Influence of clamping force on the performance of PEMFCs, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, Issue 1 (2007), pp.874-881.

板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析 (2008), 丸善株式会社

宇高義郎, 田崎豊, 宮田智生, 岩崎大剛, 近藤俊介, 青木敦, 空孔径分布の異なる微細多孔体層を隣接させたハイブリッド構造ガス拡散層 (X線ラジオグラフィによる液水挙動可視化解析と酸素拡散特性), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 770 (2010a), pp. 1586-1593.

宇高義郎, 田崎豊, 王世学, 岩崎大剛, 脇憲尚, 久保則夫, 篠原和彦, Pierre BOILLAT, Gabriel FREI, Pierre OBERHOLZER, Günther G. Scherer, Eberhard H. Lehmann, 中性子線による液水可視化および酸素拡散特性の同時計測手法を利用する微細多孔体内の物質移動特性, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 771 (2010b), pp. 1964-1972.

宇高義郎, 田崎豊, 脇憲尚, 岩崎大剛, 久保則夫, 篠原和彦, Pierre BOILLAT, Pierre OBERHOLZER, Günther G. Scherer, Eberhard H. Lehmann, 中性子線による液水可視化手法を利用する固体高分子形燃料電池用マイクロポーラス層の液水分布と物質移動特性, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 772 (2010c), pp. 1995-2001.

エネルギー基本計画 (2010), 経済産業省資源エネルギー庁
<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/kihonkeikaku/new_index.htm>

大型放射光施設 SPring-8 ホームページ
<<http://www.spring8.or.jp/ja/>>

岡部晃, 宇高義郎, 固体高分子形燃料電池における壁面傾斜マイクログループを用いたガス拡散層からガスチャネルへの排水性向上, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 79, No. 805 (2013), pp. 1866-1874.

金子春樹, 太田公一, 清水雅也, 荒木拓人, PEFC 用 GDL 流路界面における物質伝達抵抗および内部有効拡散係数の異方性測定, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 79, No. 797 (2013), pp. 71-81.

北原辰巳, 許斐敏明, 佐々木洋二郎, PEFC における組付け荷重が性能と各部過

電圧に及ぼす影響（ペーパー形とクロス形拡散層の性能比較），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 72, No. 715 (2006a), pp. 752-757.

北原辰巳，許斐敏明，PEFC における組付け荷重が性能と各部過電圧に及ぼす影響（ペーパー形とクロス形拡散層の接触圧力分布の比較），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 72, No. 716 (2006b), pp. 1007-1012.

Cool Earth—エネルギー革新技术計画 (2008)，経済産業省資源エネルギー庁
<http://www.enecho.meti.go.jp/policy/coolearth_energy/>

清山哲郎，塩川二郎，鈴木周一，笛木和雄，化学センサーその基礎と応用 (1982)，
講談社サイエンティフィク

許斐敏明，佐々木洋二郎，PEFC の運転条件が各部過電圧に与える影響，日本機械学会論文集 B 編， Vol. 71, No. 705 (2005), pp. 1428-1435.

許斐敏明，北原辰巳，佐々木洋二郎，ペーパー形拡散層の設計諸元が PEFC 性能に与える影響（撥水处理，MPL，目付け量の影響），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 72, No. 715 (2006), pp. 758-763.

許斐敏明，北原辰巳，中島裕典，田代匡憲，高園康隼，パラレルハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究（第 1 報，流路の設計と基本特性），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 74, No. 741 (2008a), pp. 995-1002.

許斐敏明，北原辰巳，中島裕典，田代匡憲，高園康隼，パラレルハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究（第 2 報，対向楕形流路の性能とリブ部フラッシング），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 74, No. 741 (2008b), pp. 1003-1009.

許斐敏明，北原辰巳，中島裕典，田代匡憲，高園康隼，パラレルハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究（第 3 報，拡散層の設計諸元が対向楕形流路の性能に与える影響），日本機械学会論文集 B 編， Vol. 74, No. 741 (2008c), pp. 1010-1017.

許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 高園康隼, サーペンタインハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究 (第 1 報, 流路の設計と発電特性), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 75, No. 752 (2009a), pp. 569-576.

許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 高園康隼, サーペンタインハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究 (第 2 報, 低圧流路流速が PEFC 性能に与える影響), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 75, No. 752 (2009b), pp. 577-584.

許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 高園康隼, サーペンタインハイブリッド形流路を有する PEFC の開発研究 (第 3 報, 並行流, 対向流が出力電圧の安定性に与える影響), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 767 (2010), pp. 1011-1018.

是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, 上杉健太郎, ぬれ性分布を利用した固体高分子形燃料電池用ガス拡散層における液水分布の可視化と酸素拡散係数の同時計測, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 77, No. 782 (2011a), pp. 2019-2027.

是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた多孔質体における酸素拡散係数測定の高精度化, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 77, No. 783 (2011b), pp. 2191.

水素・燃料電池ハンドブック編集委員会, 水素・燃料電池ハンドブック (2006), オーム社

谷川洋文, 宮崎裕樹, 鶴田隆治, 固体高分子形燃料電池内の水分挙動に及ぼすガス流路形状の影響 (第 1 報, 格子ガス法を用いた二次元数値解析による検討), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 75, No. 759 (2009a), pp. 2280-2285.

谷川洋文, 宮崎裕樹, 鶴田隆治, 固体高分子形燃料電池内の水分挙動に及ぼすガス流路形状の影響 (第 2 報, 実験と格子ガス法三次元数値解析による検討), 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 75, No. 759 (2009b), pp. 2286-2292.

第 4 期科学技術基本計画 (2011), 文部科学省

<http://www.mext.go.jp/a_menu/kagaku/kihon/main5_a4.htm>

津島将司, 平井秀一郎, 燃料電池の原理と特徴, 高温学会誌, Vol. 35, No. 5 (2009), pp.224-230.

西川尚男, 燃料電池の技術 (2010), 東京電機大学出版局

日本機械学会, 伝熱工学資料改訂第5版 (2009), 丸善株式会社

NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010 (2010), NEDO 燃料電池・水素技術開発部

<http://www.nedo.go.jp/activities/FF_00518.html>

浜井専蔵, 三谷雅肆, 多孔質触媒物質系における気体の拡散現象に関する研究—前線分析クロマトグラフィーによる有効拡散係数の測定—, 化学工学, Vol. 34, No. 10 (1970), pp. 1086-1092.

若尾法昭, 舟木俊彦, 触媒内の有効拡散係数について, 化学工学, Vol. 31, No. 5 (1967), pp. 485-491.

研究業績

査読付き原著論文

1. 是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, 上杉健太朗, ぬれ性分布を利用した固体高分子形燃料電池用ガス拡散層における液水分布の可視化と酸素拡散係数の同時計測, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 77, No. 782 (2011), pp. 2019-2027
2. 是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ガルバニ電池式酸素吸収体を用いた多孔質体の酸素拡散係数測定の高精度化, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 77, No. 783 (2011), pp. 2191-2199
3. 是澤亮, 大徳忠史, 宇高義郎, ぬれ性分布を有する PEFC 用ガス拡散層内における酸素拡散促進と撥水材 PTFE 含有量の影響, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 79, No. 801 (2013), pp. 1038-1050
4. Ryo Koresawa and Yoshio Utaka, Precise measurement of effective oxygen diffusivity for microporous media with moisture by review of galvanic cell oxygen absorber configuration, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 76 (2014), pp.549-558
5. Ryo Koresawa and Yoshio Utaka, Improvement of Oxygen Diffusion Characteristic in Gas Diffusion Layer with Planar-distributed Wettability for Polymer Electrolyte Fuel Cell, Journal of Power Sources, Vol. 271 (2014), pp.16-24
6. 是澤亮, 宇高義郎, マイクログループを付与する液水排除機構による固体高分子形燃料電池の発電特性向上, 日本機械学会論文集 B 編, (in press)
7. Ryo Koresawa and Yoshio Utaka, Water control by employing microgrooves inside gas channel for performance improvement in polymer electrolyte fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, (submitted)

査読付き国際学会発表論文

1. Ryo Koresawa, Tadafumi Daitoku, Yoshio Utaka and Kentaro Uesugi, Simultaneous Measurement of Oxygen Diffusivity and Visualization of Moisture Distribution in Gas Diffusion Layer with Wettability Distribution for Improvement of Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, 22nd International Symposium on Transport Phenomena (2011)
2. Ryo Koresawa, Tadafumi Daitoku and Yoshio Utaka, High Precision Measurement of Apparent Oxygen Diffusion Coefficient in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell using Galvanic Cell Type Oxygen Absorber, 22nd International Symposium on Transport Phenomena (2011)
3. Ryo Koresawa, Tadafumi Daitoku and Yoshio Utaka, Enhancement of Oxygen Transfer by Controlling Liquid Water Movement in Gas Diffusion Layer for Polymer Electrolyte Fuel Cells, 23rd International Symposium on Transport Phenomena (2012)
4. Ryo Koresawa, Tadafumi Daitoku and Yoshio Utaka, Improvement of Effective Oxygen Diffusivity Measurement in Micro Porous Media with Moisture using a Galvanic Cell Oxygen Absorber, 8th The World Conferences on Experimental Heat Transfer (2013)
5. Ryo Koresawa and Yoshio Utaka, Control of Effective Oxygen Transfer Characteristics in Gas Diffusion Layer with Moisture for PEFC, Convective Heat and Mass Transfer, CONV-14 (2014)

ニュースレター

大徳忠史, 是澤亮, PEFC 用ガス拡散層内部の液水分布と酸素拡散特性の同時計測, 日本機械学会熱工学部門ニュースレター, TED Newsletter, No. 72, April 2014

著書

宇高義郎，大徳忠史，是澤亮，固体高分子形燃料電池のイメージング，SPring-8の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発，シーエムシー出版，pp. 138-144, (2014)

特許

宇高義郎，是澤亮，特願 2014-162935，固体高分子形燃料電池，（出願中）

受賞歴

- 2011 年度日本機械学会三浦賞

- 2012 年度（平成 24 年度）日本機械学会賞（論文）（2 部：熱工学・内燃機関等）
是澤亮，大徳忠史，宇高義郎，上杉健太郎，ぬれ性分布を利用した固体高分子形燃料電池用ガス拡散層における液水分布の可視化と酸素拡散係数の同時計測，日本機械学会論文集 B 編，Vol. 77, No. 782, pp. 2019-2027(2011)

付録 A X線 CT 装置を用いた観察用小形 PEFC 発電中におけるセル内部の観察に関する予備的検討

ハイブリッド GDL とマイクログループを有するガス流路構造を組み合わせた PEFC の発電中におけるセル内部の状態を観察するための準備として、本付録では、観察用に小形化した従来型 PEFC とマイクログループ付 PEFC の発電中におけるセル内部の観察を行う。X線 CT 装置を用いた発電中における PEFC の観察を行うための実験装置、実験方法、X線を用いた可視化のための試験部（観察用小形 PEFC）等について述べた後、発電中における観察用小形 PEFC の可視化の予備的な検討を行う。

本付録の構成

- A-1 実験システム
- A-2 X線 CT 装置
- A-3 観察用小形 PEFC の詳細
- A-4 実験に使用する機器の仕様
- A-5 実験方法および実験条件
- A-6 観察用小形 PEFC（従来型）の発電特性と X線 CT 装置による可視化の実験結果および考察
- A-7 マイクログループ付観察用小形 PEFC の発電特性と X線 CT 装置による可視化の実験結果および考察
- A-8 本付録のまとめと今後の課題

A-1 実験システム

図 A-1 に実験装置全体の概要を示す。X線 CT 装置による可視化用の PEFC の実験システムの基本的な構成は、第 4 章で示した実験システムと同様である。図 A-1 において、緑の破線で囲んだ部分を X線 CT 装置内部に配置した。なお、PEFC 本体を X線 CT 装置の内部に設置することから、PEFC 本体の設置場所の制約や X線の透過を考慮した可視化試料（PEFC 本体）の作成のため、セル抵抗の測定、セル温度の制御は行っていない。

供給ガスは、アノードには水素、カソードには空気（窒素約 78%、酸素約 21%、アルゴン約 1%）を、それぞれボンベから流量制御可能なマスフローコントローラ（MFC）に送り、一定流量に調整した後、加湿器で加湿して PEFC へ供給した。また、窒素は、PEFC セル内および配管内に残留する水素ガス、空気、および、湿分のパージに用いた。なお、それぞれのガスボンベには、2 段減圧構造のレギュレータを取り付け、減圧してからガスを供給した。

加湿器では、供給ガスを所定の温度で飽和させた後、PEFC へ送っている。このため、加湿器から PEFC までの配管において凝縮を起こさないように、加湿器での設定温度は室温よりも低い温度とした。また、PEFC 本体は恒温水等による温度調整機能を有していないため室温から運転開始した。また、PEFC の下流出口からは各種ガスと湿分が排出されるため、気液分離器を設置した後、大気解放した状態で実験を行った。

PEFC の性能評価には、データロガー（横河電機製 MX100）、多機能直流電子負荷装置（菊水電子工業製 PLZ-664WA）を用いた。

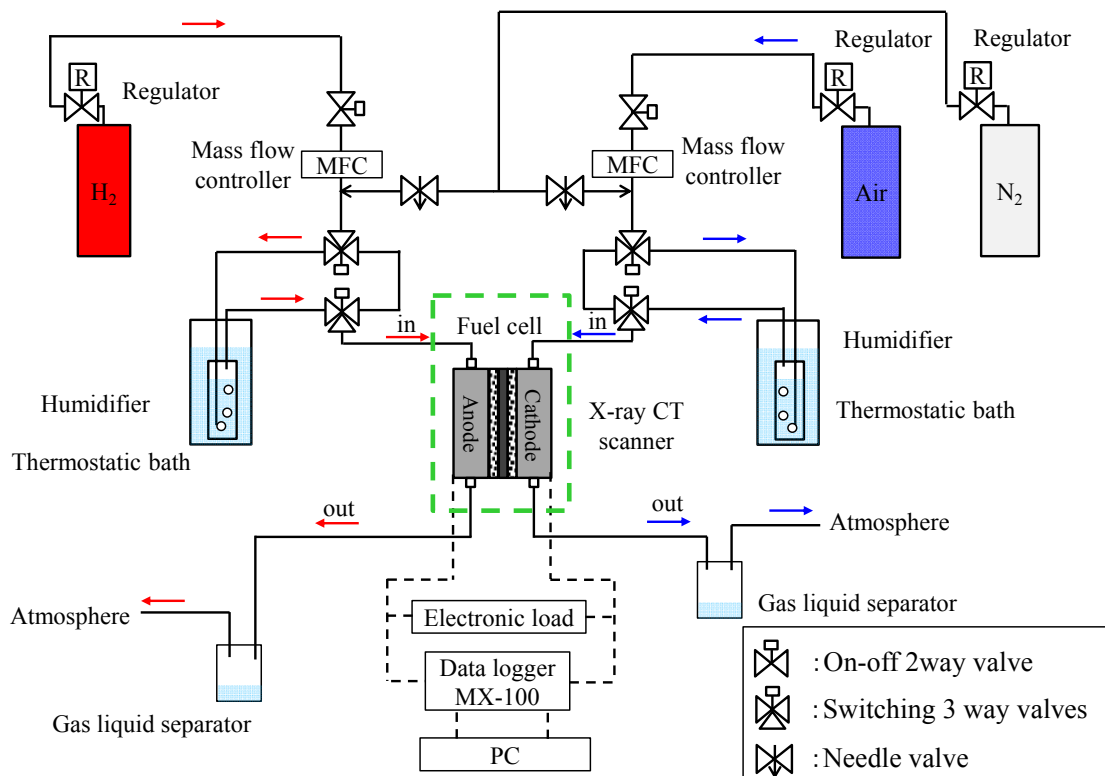


Fig. A-1 Schematic of experimental system for visualization

A-2 X線 CT 装置

発電中における PEFC を可視化するため、ヤマト科学製三次元計測 X 線 CT 装置 TDM1000H-2(2K)を用いた。X 線 CT 装置の外観を図 A-2 に示す。本体の外形寸法は 1400mm (幅) × 800mm (奥行) × 1400mm (高さ) で、総重量約 900kg、X 線の遮蔽のため鉛板を内張りした構造となっている。また、ガスの配管や電気配線を X 線 CT 装置内部へ導入するための出入り口が、装置背面に 4 ヶ所設けられている。X 線 CT 装置内部を図 A-3 に示す。図 A-3 は、図 A-2 の中央部のドアを開放した状態を示している。図 A-2 の左側の銀色の円錐状のものが X 線管で、中央の黒色のものがマニピュレータで、中央部の円形部分が試料を設置するステージである。

X 線 CT 装置の概要図を図 A-4 に示す。X 線 CT 装置は、X 線発生装置 (X 線源)、受光装置 (検出器)、試料ステージで構成される。X 線源は、密封型のマイクロフォーカス X 線管で、反射型の線源である。X 線源の仕様を表 A-1 に示す。検出器は、入射窓材がベリリウムのイメージインテンシファイアに CCD カメラを組み合わせたものである。また、検出器の画素配列数と分解能 (画素値) を表 A-2 に示す。試料ステージは、6 軸構成のマニピュレータと試料を設置するステージで構成される。この 6 軸は、拡大軸、オフセット軸、昇降軸、回転軸、



Fig. A-2 Appearance of the X-ray CT scanner



Fig. A-3 Inside of the X-ray CT scanner

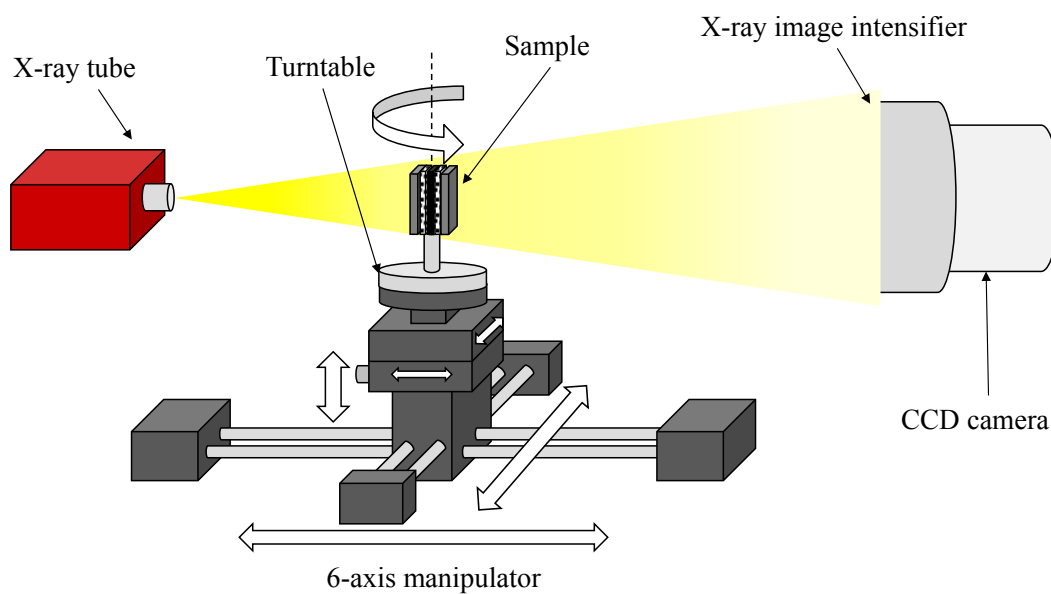


Fig. A-4 Schematic diagram of X-ray CT Scanner

Table A-1 Specification of X-ray tube

Tube voltage	kV	20-100
Tube current	μA	0-200
Max power consumption	W	10
Dimension of focal point	μm	5

Table A-2 Specification of detector

Pixel number	pixel×pixel	2048×2048
Spatial resolution (pixel size)		
Maximum magnification	μm	0.5
Minimum magnification	μm	22.5

試料位置調整の X 軸と Y 軸である。最大積載荷重は 4kg で、積載可能試料サイズは、直径 150mm×高さ 200mm 以内である。なお、ステージの回転軸は、CT 画像撮像時には、反時計回りに 180 度または 360 度回転する。

X 線 CT 装置を用いて撮像する際、画質に影響する設定すべき項目 4 つを以下に示す。

- ・管電圧

X 線管にかける電圧値で、管電圧を増せば X 線のエネルギーが大きくなり、X 線の透過力が増す。ただし、図 A-5 のように線吸収係数とエネルギーの関係は物質により決まっており、可視化する試料により適切な管電圧を与える必要がある。なお、本研究で使用した X 線 CT 装置は、管電圧を 1kV 単位で調整できる。

- ・管電流

X 線管にかける電流値で、管電流を増せば X 線のフォトンの発生量が増え明るくなる。ただし、管電圧の調整と合わせて行う必要がある。例えば、金属製の試料を用いる場合、管電圧を高めを設定し、樹脂製の試料を用いる場合、管電圧を低めに設定し、管電流を高めを設定することが多い。なお、本研究で使用した X 線 CT 装置は、管電流を 1μA 単位で調整できる。

- ・ビュー数

試料を 360 度回転させて透過データを収集する際の撮像数である。例えば、ビュー数が 360 なら 1 度ピッチでの撮像となり、ビュー数が 720 なら 0.5 度ピッチでの撮像となる。ビュー数の影響を図 A-6 に示す。図 A-6(a)はビュー数が 10、図 A-6(b)はビュー数が 50、図 A-6(c)はビュー数が 100、図 A-6(d)はビュー数が 1000 の場合の画像である。図 A-6 はアクリル製の円筒管を撮影したものだが、ビュー数を増やせば円管の丸みが滑らかになることが見て取れ、ビュー数を増やせば画質は向上することが分かるが、撮像時間は長くなる。

• フレーム平均数

1 ビュー毎に同じ画像を設定数分の透過データを積分し, 得られる CT データの密度分解能を調整する設定値である. フレーム平均数の影響を図 A-7 に示す. 図 A-7 はアクリル製の円筒管を撮影したもので, 図 A-7(a)はフレーム平均数が 1 回の場合で, 図 A-7(b)はフレーム平均数が 10 回の場合の画像である. フレーム平均数を大きくすると収集されるフレーム数が多くなることから, 密度分解能は向上するが, 撮像時間は長くなる.

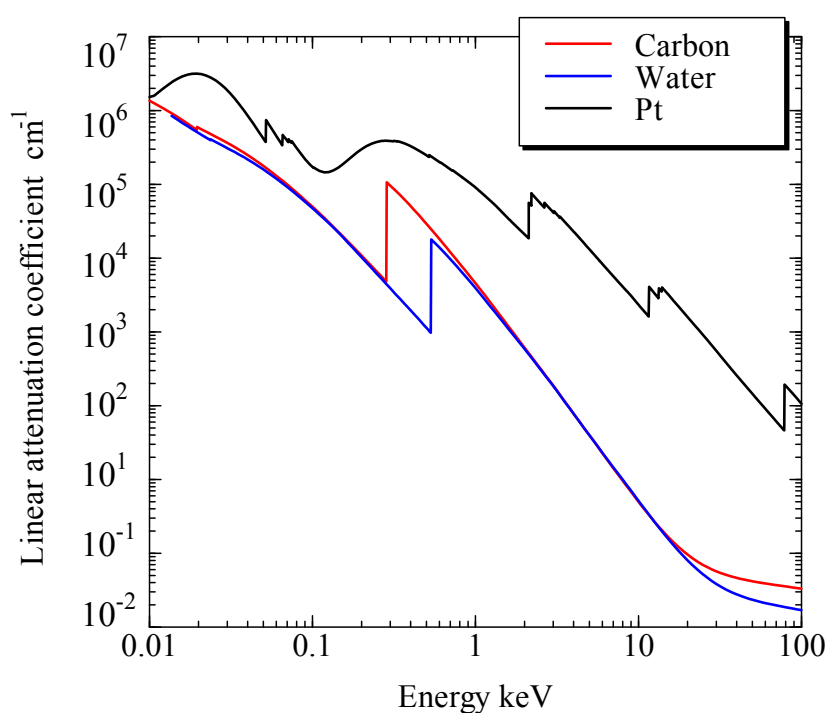


Fig. A-5 Relationship between linear attenuation coefficient and energy

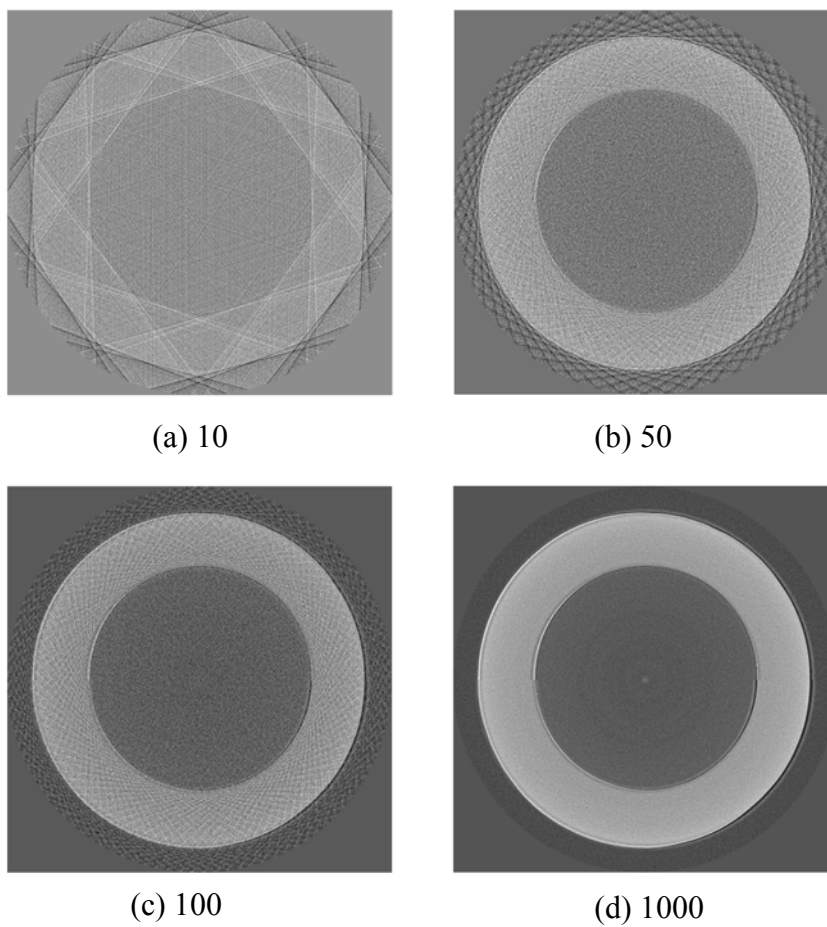


Fig. A-6 Effect of view number on image quality

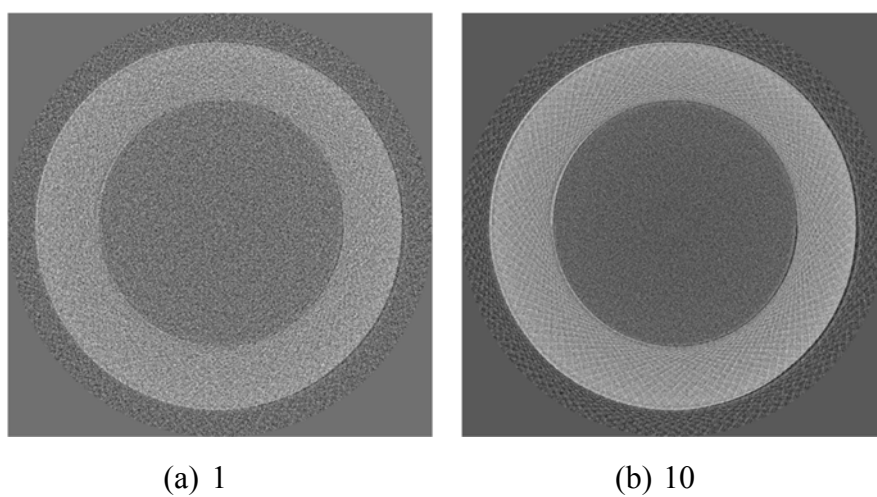


Fig. A-7 Effect of frame average number on image quality

A-3 観測用小形 PEFC の詳細

A-3-1 観測用小形 PEFC の構成

図 A-8 に本研究で用いた X 線 CT を用いた可視化用の PEFC の構成を示す。グラファイト製のセパレータは、集電、供給ガスの出入り口、ガス流路を併せ持つ仕様となっている。GDL はカーボンペーパータイプを使用し、MPL を塗布したものをを用いた。ガスケットは、セパレータと MEA の間に配置し、供給ガスの漏洩を防ぐため、および、GDL の位置決めを行うためにシリコン製のゴムシートおよびシリコン製のスポンジを用いた。高分子膜には触媒層が塗布され一体化したものをを用いた。なお、セパレータ、MEA、GDL、ガスケットに関する詳細は次項以降で述べる。

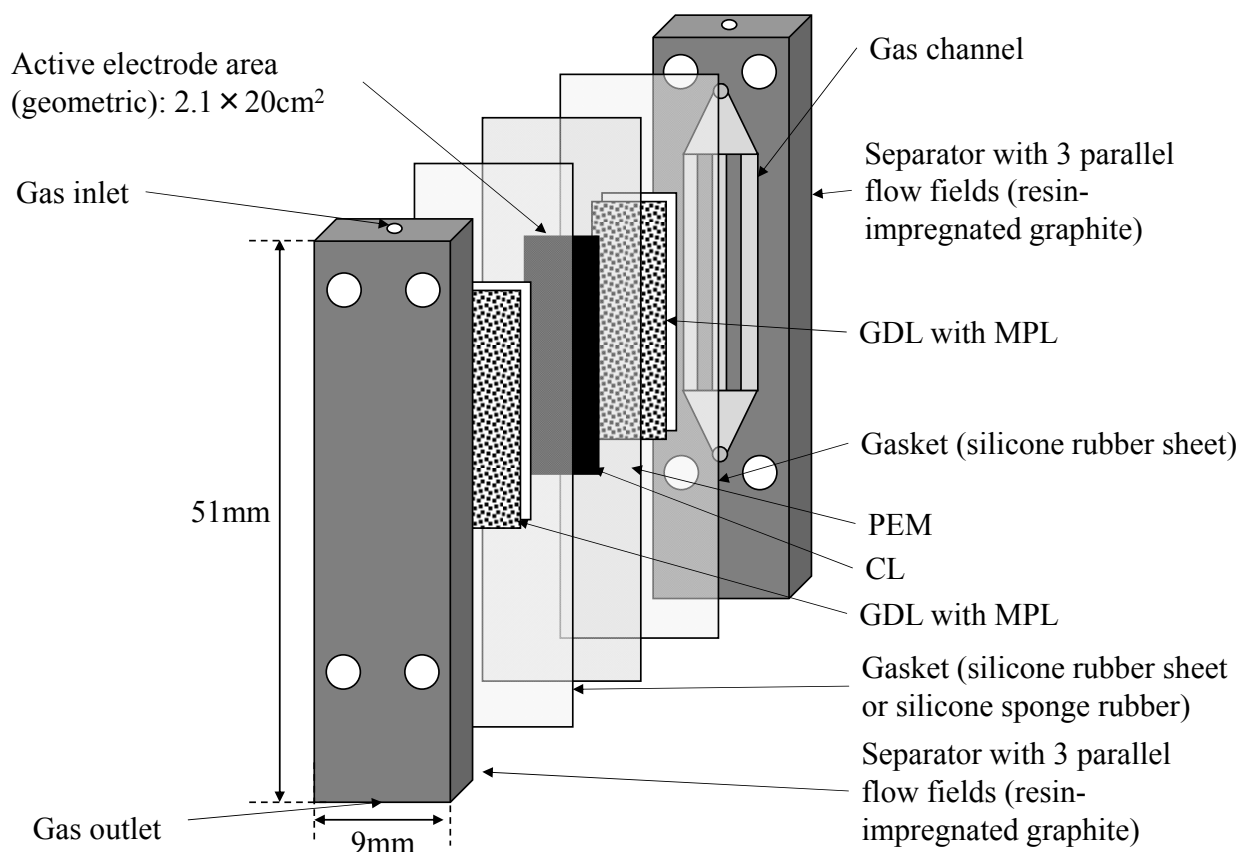


Fig. A-8 Polymer electrolyte fuel cell apparatus for X-ray CT imaging

A-3-2 セパレータの構造

図 A-9(a)にセパレータの概要図を，図 A-9(b)に実際のセパレータの写真を示す．セパレータは，樹脂含浸した黒鉛材を機械加工したもので，集電や電流を負荷するためのリード線の端子を固定できる機構を有し，供給ガスの出入り口と，ガス流路（並行流路）を併せ持つ仕様である．なお，用いた黒鉛材は，東海カーボン製 G347B で，黒鉛材に耐熱性樹脂を含浸し気体不透過性処理を施した素材で，黒鉛材の利点である高電気伝導性，高熱伝導性が維持されたものとなっている．黒鉛材の詳細を表 A-3 に示す．

セパレータの大きさは， $9\text{mm} \times 51\text{mm}$ で，セパレータの中央部に $5\text{mm} \times 20\text{mm}$ の並行流路が設けられている．ガスチャネル幅 1mm ，ガスチャネル深さ 1mm で，長さ 20mm の流路が 3 本設置されており，幅 1mm ，長さ 20mm のリブが 2 本設

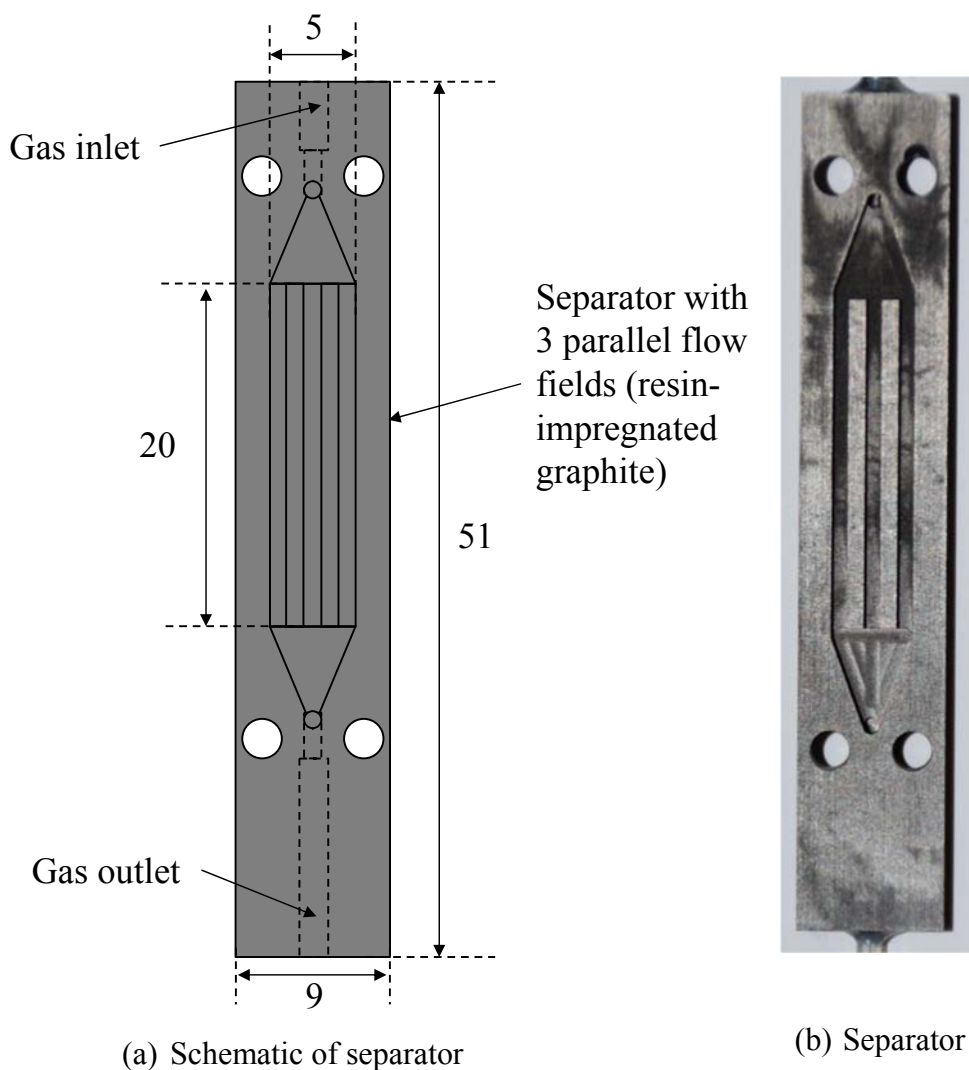


Fig. A-9 Separator for X-ray CT imaging (graphite)

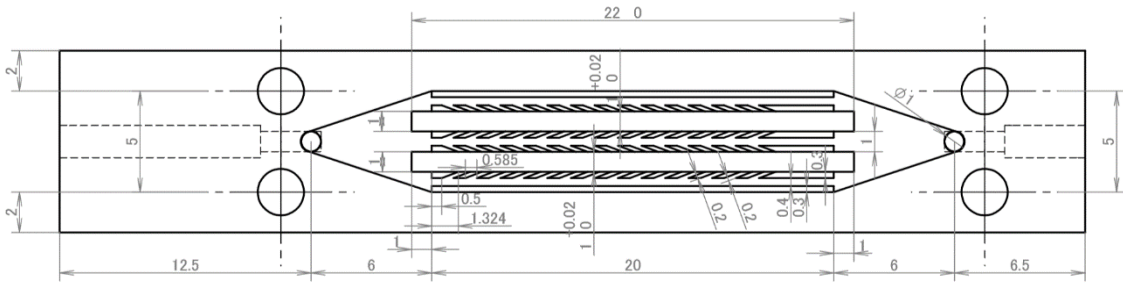
置されている。セル温度はセパレータの外側表面の温度を計測しており、熱電対はセパレータに張り付けている。セル温度の管理はしておらず、定常状態となるまで待ち、X線CT装置による撮像を行った。

図 A-10 にマイクログループ付セパレータの模式図とマイクログループ付リブの模式図、および、実際のセパレータの写真を示す。マイクログループは、4.2.3 節で示したセパレータと同様に、傾斜角 20 度、幅および深さが 0.2mm の矩形断面の溝を 0.2mm 間隔に配置した。また、リブ側面にマイクログループを設置するため、セパレータとリブをそれぞれ加工し、マイクログループを加工した後にリブをセパレータに配置する構造となっている。なお、マイクログループ付セパレータはカソード側にのみ配置した。

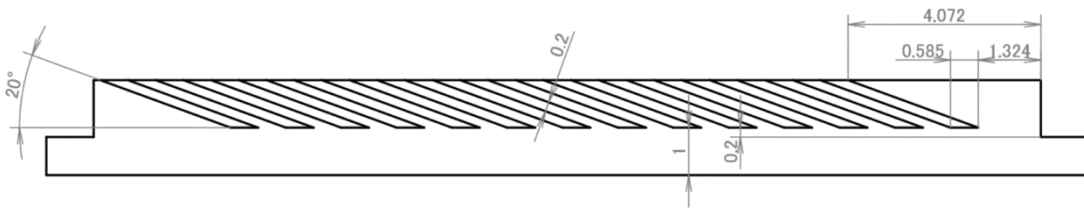
セルの形状は、X線CT装置による撮像を考慮して、回転半径をできる限り小さくすることで PEFC を X 線管に近づけ、拡大率が大きくなるようにした。

Table A-3 Specification of graphite

	Resin-impregnated graphite	Graphite
Bulk specific gravity	1.99	1.85
Specific resistance $\mu\Omega\text{m}$	11.0	11.0
Bending strength MPa	66.6	49.0
Bend elastic constant GPa	14.0	10.8
Hardness shore	76	58
Thermal conductivity W/mK	117	117
Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}/\text{K}$	6.0	4.2
Leak test (diffusion method of ammonia gas, differential pressure: $2\text{kg}/\text{cm}^2$, board thickness: 1mm)	Non-leak	Leak
Heatresistant temperature $^{\circ}\text{C}$	170	3000



(a) Schematics of separator with micro-grooves



(b) Schematics of rib with micro-grooves



(c) Separator

Fig. A-10 Separator with micro-grooves for X-ray CT imaging

A-3-3 GDL およびガスケット

GDL には、厚さ 0.19mm、空孔率 78%の東レ製カーボンペーパー TGP-H-060 の片面に MPL を塗布したものを使用した。GDL の詳細を表 A-4 に示す。なお、GDL の大きさは、反応面積と同じ 5mm×20mm である。

ガスケットの素材は、扶桑ゴム産業製シリウス極薄シリコンゴムシート、およびサンポリマー製シリコンスポンジを用いた。シリコンゴムシートの仕様を表 A-5 に示す。ガスケットは、セパレータと同じ形状をしており、外寸は 9mm×51mm で、中央部の 5mm×20mm の部分をカットした形状である。

Table A-4 Specification of GDL

GDL type	PTFE treatment	MPL treatment mg/cm ²	
		PTFE	Carbon
Normal GDL	Uniform	2.0	2.0

Table A-5 Specification of silicone sheet

Maker	Fuso Rubber Co.
Product name	Silius
Thickness	0.2mm
Hardness	50 (shore A)
Specific gravity	1.16 (25°C)
Tensile strength	8.7MPa
Elongation	350%
Tear strength	24N/mm
Compression set	19% (180°C /22h)
Dielectric strength	24kV/mm
Volume resistivity	1.0×10 ⁷ MΩ·cm

Table A-6 Specification of silicone sponge sheet

Maker		Sunpolymer Corporation
Product name		ESP series (closed cell silicone sponge sheet)
Thickness		1mm
Hardness		7,10 (shore E)
Apparent density		0.28g/cm ³
Tensile strength		0.66MPa
Elongation		413%
Tear strength		2.4N/mm
Compression deflection		34kPa (25% compression)
		73kPa (50% compression)
Compression set		2% (compressed 25%, 23°C /22h)
Thermal conductivity		0.054W/mK
Heat resistance property	Tensile strength change	-29% (180°C ×72H)
	Elongation change	6% (180°C ×72H)
	Durometer change	1 (180°C ×72H)

A-4 実験に使用する機器の仕様

本実験システムに用いた機器は次の通りである。

- ・マスフローコントローラ

供給ガスの流量設定には、堀場製作所製デジタルマスフローコントローラ SEC-N112MGRW と SEC-E40MK3 を用いた。空気用にはフルスケール流量が 1.0L/min の SEC-N112MGRW を用い、水素用にはフルスケール流量が 100mL/min の SEC-E40MK3 を用いた。SEC-N112MGRW の仕様を表 A-7 に、SEC-E40MK3 の仕様を表 A-8 に示す。

Table A-7 Specification of mass flow controller (Air)

Maker	HORIBA STEC
Product name	SEC-N112MGRW
Flow rate control range	2-100% of full scale flow rate
Accuracy	±1.0% S.P. (Flow rate > 30% full scale flow rate) ±0.3% F.S. (Flow rate 30% ≤ full scale flow rate)
Repeatability	≤±0.2% full scale flow rate

Table A-8 Specification of mass flow controller (H₂)

Maker	HORIBA STEC
Product name	SEC-E40MK3
Flow rate control range	2-100% of full scale flow rate
Accuracy	±1.0% full scale flow rate
Repeatability	±0.2% full scale flow rate

- ・電子負荷装置

定電流の負荷には、菊水電子工業製の多機能直流電子負荷装置 PLZ-664WA を用いた。表 A-9 に仕様を示す。主として定電流モードで使用したため、定電流モードの仕様を示した。

- ・ データロガー

データロガーとして、横河電機製 PC ベース高速データアキュイジションユニット MX100 を用いた。本研究では、PEFC のセル電圧、T タイプの熱電対でセル温度の計測に用いた。表 A-10 に仕様を示す。

- ・ 加湿器

本研究で用いた加湿器は、供給ガスを純水中に潜らせることで加湿を行う方式で、加湿器の温度を一定に保つため、東京硝子器械製の低温循環恒温水槽 FR-006 を用いた。なお、温度精度は ± 0.02 度で、温度範囲は $-5 \sim +80$ 度である。

Table A-9 Specification of electronic load

Maker	KIKUSUI ELECTRONICS CORPORATION
Product name	PLZ-664WA
Rating: operating voltage (DC)	0-150V
Rating: current	132A
Rating: power	660W
Operating range	0-132A
Resolution	10mA
Accuracy of setting	$\pm 0.2\%$ of set

Table A-10 Specification of MX100

Maker	Yokogawa Electric Corporation
Product name	MX100
Basic measurement interval	10, 50, 100, 200, 500 ms
DC voltage (2V type)	
Rated measurement range	-2.0000 to 2.0000 V
Measurement accuracy	$\pm(0.05\%$ of rdg.+ 5 digits)
Thermocouple (T type)	
Rated measurement range	-200.0 to 400.0°C
Measurement accuracy	$\pm(0.05\%$ of rdg. + 0.5°C)

- ・イオン交換樹脂

供給ガスを加湿するために用いた純水は、オルガノ製カートリッジ純水器 G-5C を用いて水道水を純水としたものを用いた。なお、イオン交換樹脂の前後には、オルガノ製 PE-Ⅲ型フィルタが前後に設置してある。表 A-11 に仕様を示す。

Table A-10 Specification of water purification system

Maker	ORGANO CORPORATION
Product name	G-5C
Ion-exchange polymer	Amberlite MB-2
Treated water quality	< 1 μ S/cm
Treated water flow rate	30 to 100L/h
Maximum pressure of the raw water	0.34MPa
Water temperature	5 to 40°C
Filter (PF-Ⅲ type filter)	
Pre-filter size	5 μ m
Post filter size	1 μ m

A-5 実験方法および実験条件

A-5-1 実験方法

電流電圧特性の測定には、第 4 章と同様に、電子負荷装置とデータロガーを用いた。PEFC 試験部のアノード側とカソード側それぞれのセパレータと、電子負荷装置の負荷をかける端子とをケーブルでつなぐとともに、セル電圧を計測するデータロガーからのケーブルをセパレータとつなぐ、4 端子法で計測を行った。また、電子負荷装置は定電流モード、すなわち、一定の電流を負荷するモードで用いた。電流電圧特性は、電流値をステップ的に変化させ、この時のセル電圧をデータロガーで測定することで得た。また、定電流を負荷する時間は CT 画像の撮像時間に合わせた。なお、セル電圧の平均値は、各電流密度へ定電流の負荷を変えた直後は、セル電圧が平均値から一時的に大きく降下することがあるため、負荷を変えた直後から約 1 分間を除いた平均値とした。

セル温度は、PEFC セパレータ表面に T 形熱電対を張り付けて、PEFC の表面温度を測定し、セル温度とした。なお、セル温度は、各電流密度へ定電流の負荷を増した直後から上昇し、数分で一定温度となるため、CT 画像の撮像が終わった直後の温度を採用した。

A-5-2 実験条件

発電中における観察用小形 PEFC の可視化の予備的な検討を行うため、まず、可視化用 PEFC セル内部の液水の変化が少ない条件と第 4 章で検討した空気流速を用いた実験条件で検討を行う。すなわち、X 線 CT 装置による可視化では、1 回の CT 画像の撮像に約 10~15 分程度必要となるため、供給ガスによる液水移動が起こりにくい低空気流速の条件を設定し、更に、第 4 章と同様に空気流速 6.0m/s の条件についても設定した。低空気流速の実験条件を表 A-12 に、空気流速 6.0m/s の実験条件を表 A-13 に示す。なお、空気流速 6.0m/s の場合、低加湿条件ではチャンネル内の液水は非常に少なく、液水の可視化が困難であるため、高加湿条件で実験を行った。また、撮像条件を表 A-14 に示す。

Table A-12 Experimental conditions for visualization (low air velocity)

Room temperature °C	27
Humidifier temperature °C	20
Hydrogen velocity (flow rate) m/s (mL/min)	0.11 (20)
Hydrogen utilization rate	0.69
Hydrogen stoichiometric ratio	1.45
Air velocity (flow rate) m/s (mL/min)	1.0 (180)
Air utilization rate	0.18
Air stoichiometric ratio	5.43

Table A-13 Experimental conditions for visualization (air velocity: 6.0 m/s)

Room temperature °C	20
Humidifier temperature (hydrogen) °C	25
Humidifier temperature (air) °C	50
Hydrogen velocity (flow rate) m/s (mL/min)	1.0 (180)
Hydrogen utilization rate	0.08
Hydrogen stoichiometric ratio	12.9
Air velocity (flow rate) m/s (mL/min)	6.0 (1080)
Air utilization rate	0.03
Air stoichiometric ratio	32.6

Table A-14 Imaging conditions

Tube voltage kV	25
Tube current μ A	190
Exposure time ms	100
View number	1440
Frame average number	4
Distance between sample and detector mm	400
Effective pixel size μ m/pixel	31

A-6 観察用小形 PEFC (従来型) の発電特性と X 線 CT 装置による可視化の実験結果および考察

低流速条件における発電中における観測用小形 PEFC の X 線 CT 装置を用いた可視化結果を図 A-11, A-12 に, 電流電圧特性の測定結果を図 A-13 に, セル温度の測定結果を図 A-14 に示す. 図 A-11 は電流密度が $50\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの CT 画像を示しており, 図 A-12 は電流密度が $900\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの CT 画像を示している.

図 A-11, A-12 の図中左の画像はガス流に対して垂直な断面で, 図中左の画像における(a)~(e)は図中右の 5 個所の断面を示している. 図 A-11, A-12 の(a)はカソード側のガス流路, (b)はカソード側 GDL, (c)は触媒層を塗布した PEM, (d)はアノード側 GDL, (e)はアノード側のガス流路である. 図 A-10(a), (e)において, 灰色に見えるものがグラファイト素材のセパレータで, 黒色に見えるものがガス流路 (空気) である. また, 図 A-11 (b), (d)において, 薄い灰色の糸のようなものが GDL で, GDL の左右に位置する白色の領域がシリコンシートである. 図 A-11(c)の中央部の白色に光るものが, 触媒層 (白金) を塗布した PEM である. 図 A-11 と図 A-12 を比較すると, 図 A-11 では見られないセパレータと同色もしくはセパレータよりもやや薄い灰色のものが液水である. 図 A-12 から, 従来の報告(Eller et al., 2014, Hartnig et al., 2009, Krüger et al., 2011)と同様に, リブ直下の GDL 内やチャンネル側面壁と GDL 表面との接触部分に液水が滞留しやすいことが見て取れる.

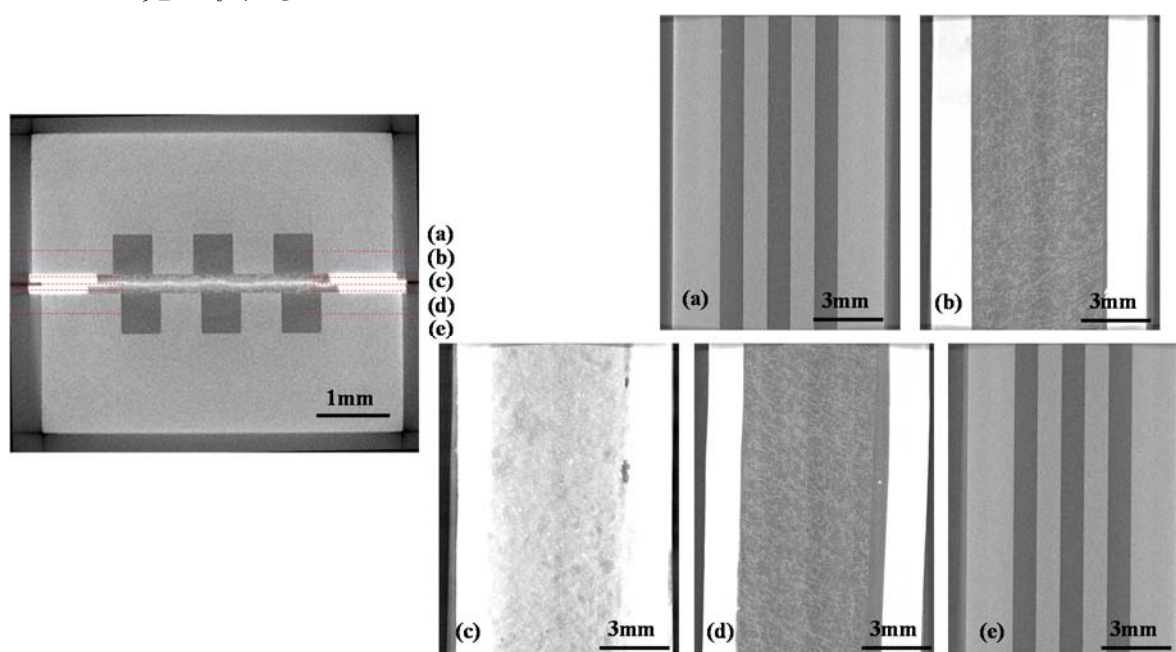


Fig. A-11 CT images of PEFC at $50\text{mA}/\text{cm}^2$

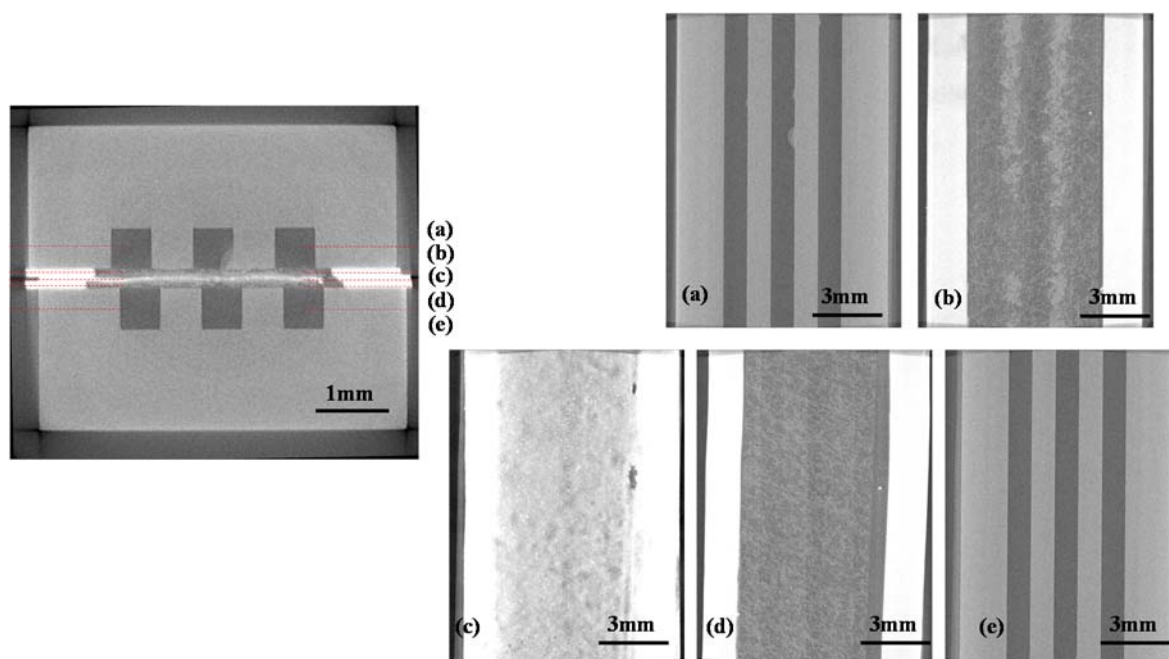


Fig. A-12 CT images of PEFC at 900mA/cm²

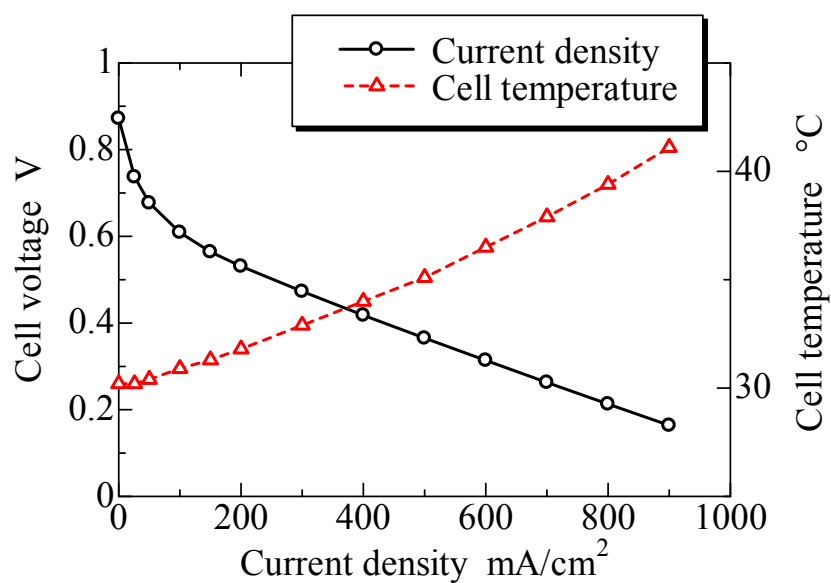


Fig. A-13 Cell performance vs. cell temperature

図 A-13 の電流電圧特性から、150mA/cm²から 900mA/cm²の間では、セル電圧が直線的に急降下することが分かる。図 A-12 の 900mA/cm²における可視化結果から、このセル電圧の降下は、濃度過電圧の影響ではなく、抵抗過電圧の影響と考えられる。また、図 A-14 のセル温度と供給ガスの相対湿度の関係から、

900mA/cm²では、相対湿度が約30%と、比較的乾燥した条件であることが分かる。したがって、濃度過電圧の影響を受けた状態であるセル内部が液水過多となった状態を観察するためには、セル抵抗を減少させるか、供給ガスの相対湿度を高くする必要がある。セル抵抗の減少のためには、セル全体に均一に締付圧を作用させるとともに、GDLとセパレータとの接触抵抗を減少させる必要があると考えられる。そこで高流速条件の6.0m/sでは、ガス流路内の液水の様子を観測するため、高加湿条件で観測を行った。

観測用小形PEFCの乾燥状態におけるX線CT装置を用いた可視化結果を図A-15、A-16に、空気流速6.0m/sにおける発電中における観測用小形PEFCのX線CT装置を用いた可視化結果を図A-17、A-18に示す。また、電流電圧特性とセル温度の測定結果を図A-19に、セル温度と供給ガスの相対湿度の測定結果を図A-20に示す。図A-17、A-18は電流密度が350mA/cm²のときのCT画像を示している。

図A-15、A-17はガス流に対して垂直な断面で、図A-16、A-18の画像における(a)~(h)はそれぞれ図A-15、A-17の8個所の断面を示している。なお、図A-15、A-17は、それぞれ図A-16、A-18の画像の中間位置における断面を示している。図A-16、A-18の(a)はカソード側のガス流路天井部、(b)はカソード側のガス流路中間位置、(c)はカソード側のガス流路のGDL付近、(d)はカソード側のガス流路とGDLの界面、(e)はカソード側GDLの中間位置、(f)は触媒層を塗布したPEM、(g)はアノード側GDL、(h)はアノード側のガス流路である。また、

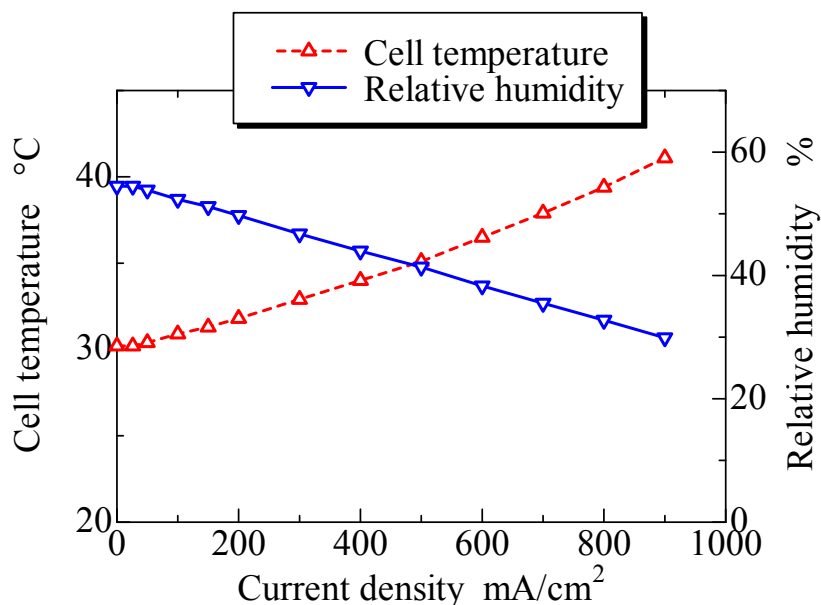


Fig. A-14 Relationship between cell temperature and relative humidity

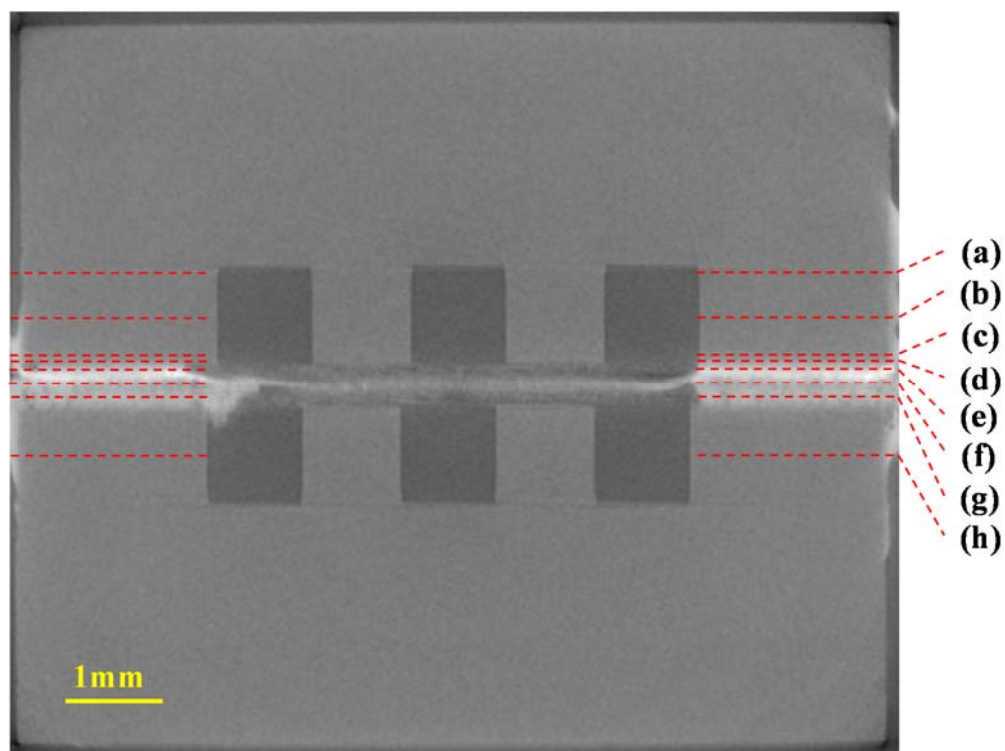


Fig. A-15 CT image of PEFC (dry condition)

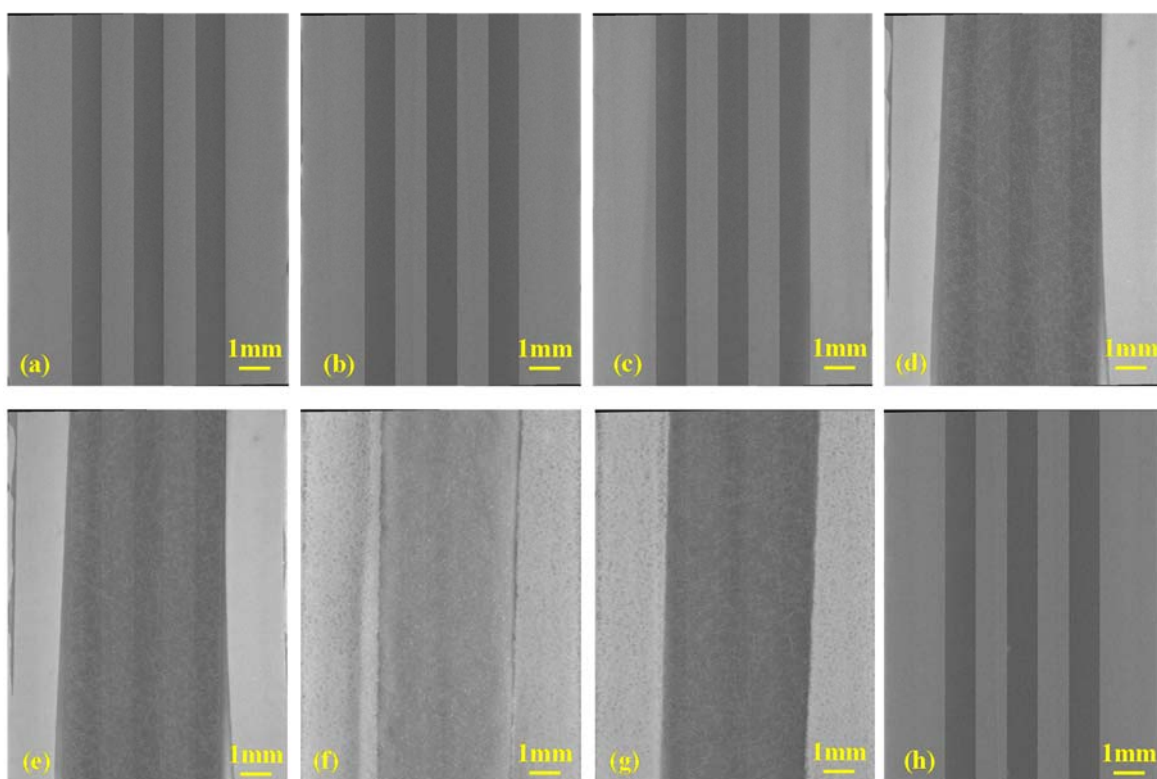


Fig. A-16 The flow direction of the cross-sectional images (dry condition)

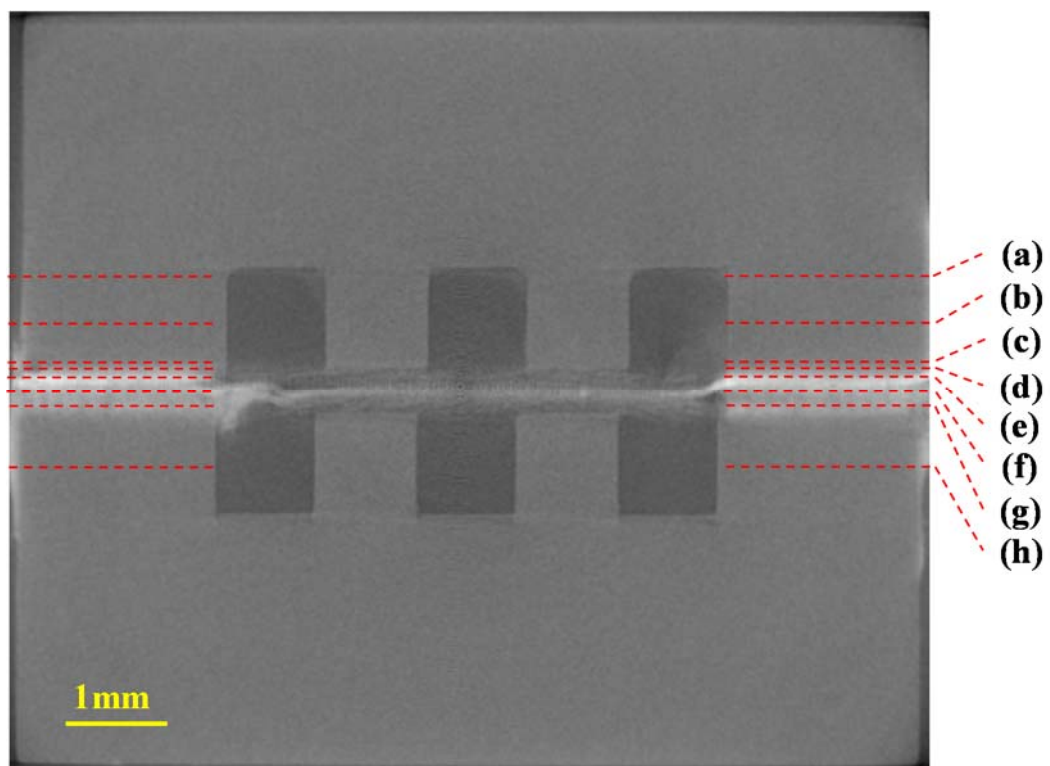


Fig. A-17 CT image of PEFC ($350\text{mA}/\text{cm}^2$)

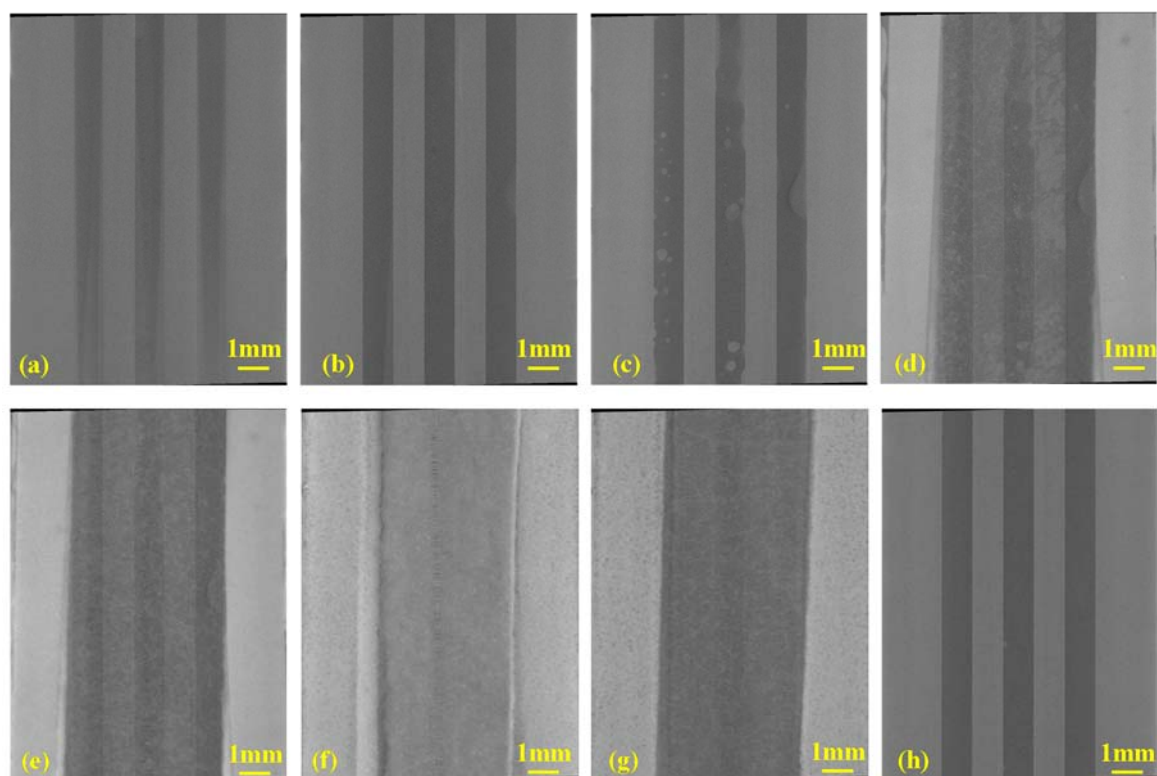


Fig. A-18 The flow direction of the cross-sectional images ($350\text{mA}/\text{cm}^2$)

図 A-16, A-18 において, 図中上側がガス流の上流側で, 図中下側がガス流の下流側である. 図 A-16, A-18 を比較すると, カソード側 (図 A-18(a)~(e)) では, 液水の存在が見て取れる. これは, 図 A-20 から分かるように, カソード側供給ガスである空気の相対湿度を 300%以上に加湿し, PEFC に供給したため, セル内部における凝縮液の量を増加させたためである. 相対湿度を増大させたため, 図 A-19 のように掃引可能な電流密度は大幅に減少した.

発電中の PEFC の CT 画像である図 A-17, A-18 から, 液水はガス流路の天井部および GDL とガス流路との接触面付近に多く滞留しやすいことが分かる. また, 図 A-18(a)から, ガス流上流側から液水が流され, ガス流の下流では, より多くの液水が存在することが見て取れる. したがって, マイクログループを付加していないセパレータの場合には, ガス流路を塞ぐように液水が滞留しやすいことが分かる.

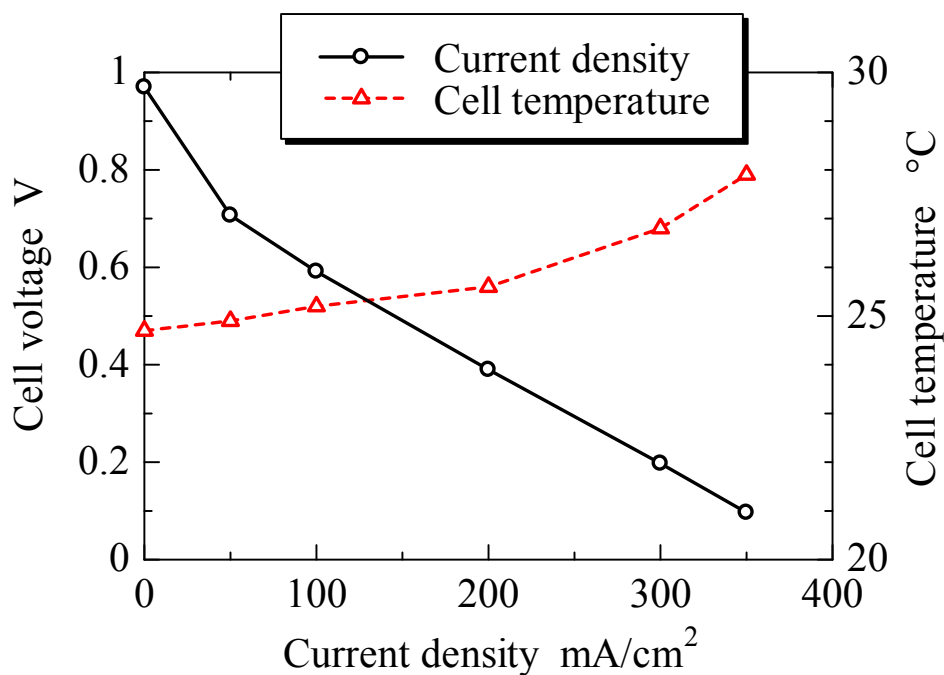


Fig. A-19 Cell performance vs. cell temperature (air velocity: 6.0 m/s)

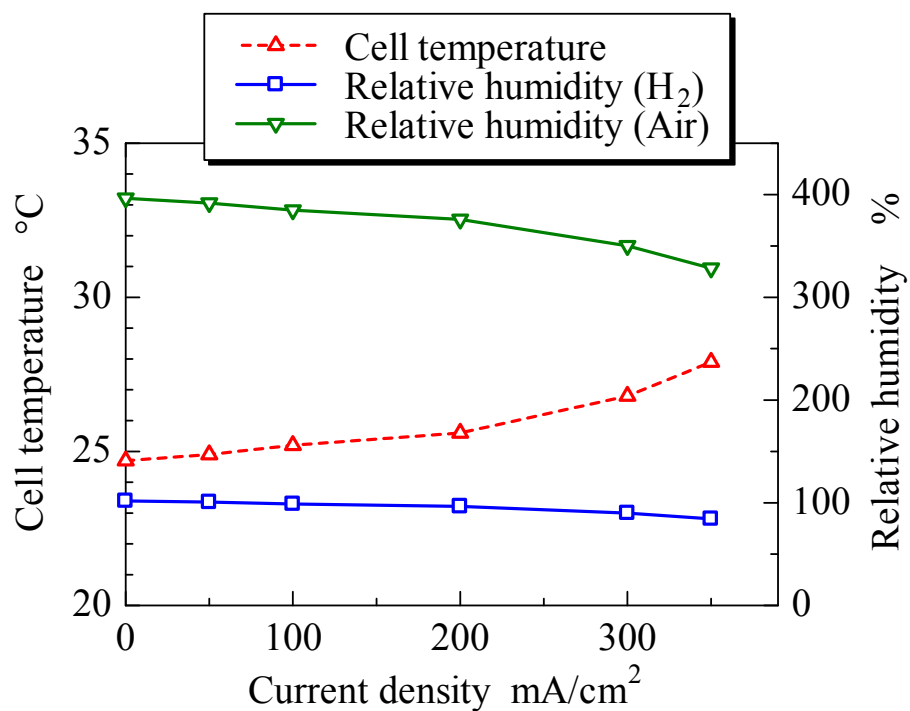


Fig. A-20 Relationship between cell temperature and relative humidity (air velocity: 6.0 m/s)

A-7 マイクログループ付観察用小形 PEFC の発電特性と

X 線 CT 装置による可視化の実験結果および考察

観測用小形 PEFC の乾燥状態における X 線 CT 装置を用いた可視化結果を図 A-21, A-22 に、空気流速 6.0m/s における発電中における観測用小形 PEFC の X 線 CT 装置を用いた可視化結果を図 A-23, A-24 に示す。また、電流電圧特性とセル温度の測定結果を図 A-25 に、セル温度と供給ガスの相対湿度の測定結果を図 A-26 に示す。図 A-23, A-24 は電流密度が $700\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの CT 画像を示している。

図 A-21, A-23 はガス流に対して垂直な断面で、図 A-22, A-24 の画像における(a)~(h)はそれぞれ図 A-21, A-23 の 8 箇所を断断面を示している。なお、図 A-21, A-23 は、それぞれ図 A-22, A-24 の画像の中間位置における断面を示している。図 A-22, A-24 の(a)はカソード側のガス流路天井部（マイクログループ）、(b)はカソード側のガス流路天井部、(c)は、カソード側のガス流路中間位置、(d)はカソード側のガス流路と GDL の界面、(e)はカソード側 GDL の中間位置、(f)は触媒層を塗布した PEM、(g)はアノード側 GDL、(h)はアノード側のガス流路である。また、図 A-22, A-24 において、図中上側がガス流の上流側で、図中下側がガス流の下流側である。

図 A-21, A-23 を比較すると、カソード側（図 A-24(a)~(e)）では、液水の存在が見て取れる。また、図 A-24(a)~(c)では、ガス流路の天井部およびガス流路側面のマイクログループが液水で埋まっていることが見て取れる。本研究で用いたマイクログループ付セパレータは、図 A-21, A-22 から分かるが、中央 2 本のリブ側面にマイクログループを配置しており、ガス流路の両端のガス流路側面にはマイクログループを配置していない。このため、マイクログループを付加した中央 2 本のリブに挟まれた中央のガス流路には液水が滞留していないことが見て取れる。マイクログループを付加していないガス流路の両端のガス流路側面では、ガス流路と GDL 界面において液水が滞留していることから分かるが、中央のガス流路では、GDL とガス流路との界面に滞留する液水がマイクログループを通り移動したため、中央のガス流路には液水が滞留していないと考えられる。また、図 A-25 から、マイクログループを付加した観測用小形 PEFC の掃引可能な電流密度は、図 A-20 の従来型セパレータの観測用小形 PEFC の発電特性と比較すると、大幅に向上していることが分かる。これは、マイクログループの付加により排水性が向上し、図 A-24 のようにガス流路内に滞留する液水を排除できたためと考えられる。

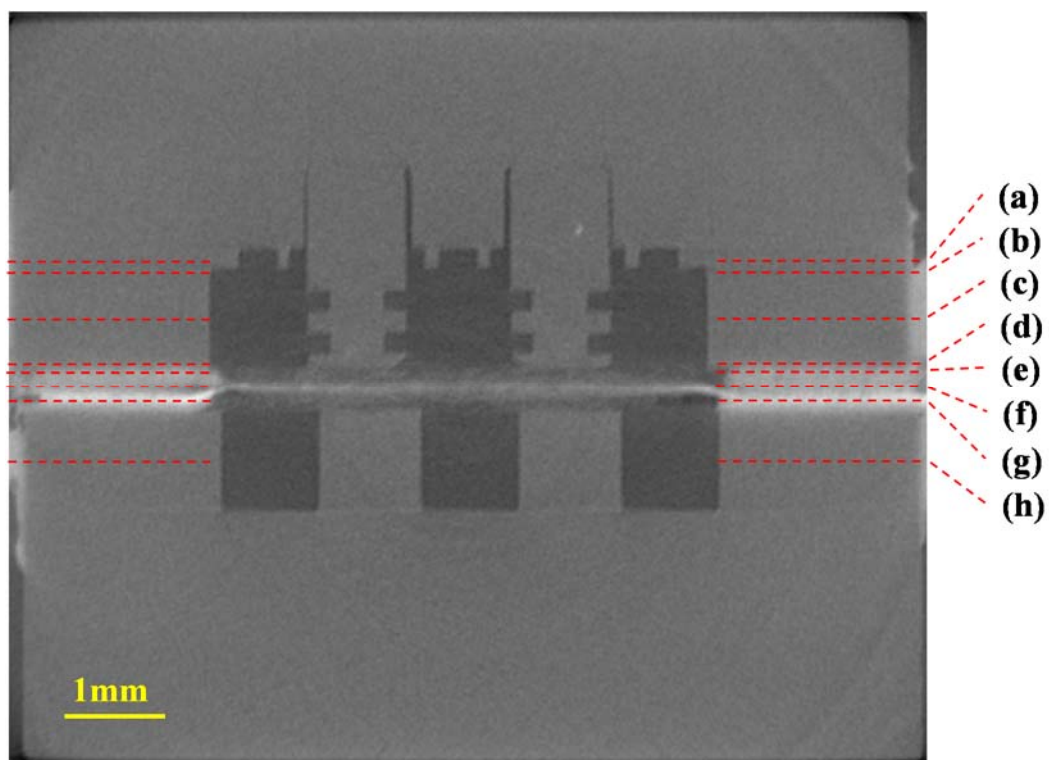


Fig. A-21 CT image of PEFC with micro-grooves (dry condition)

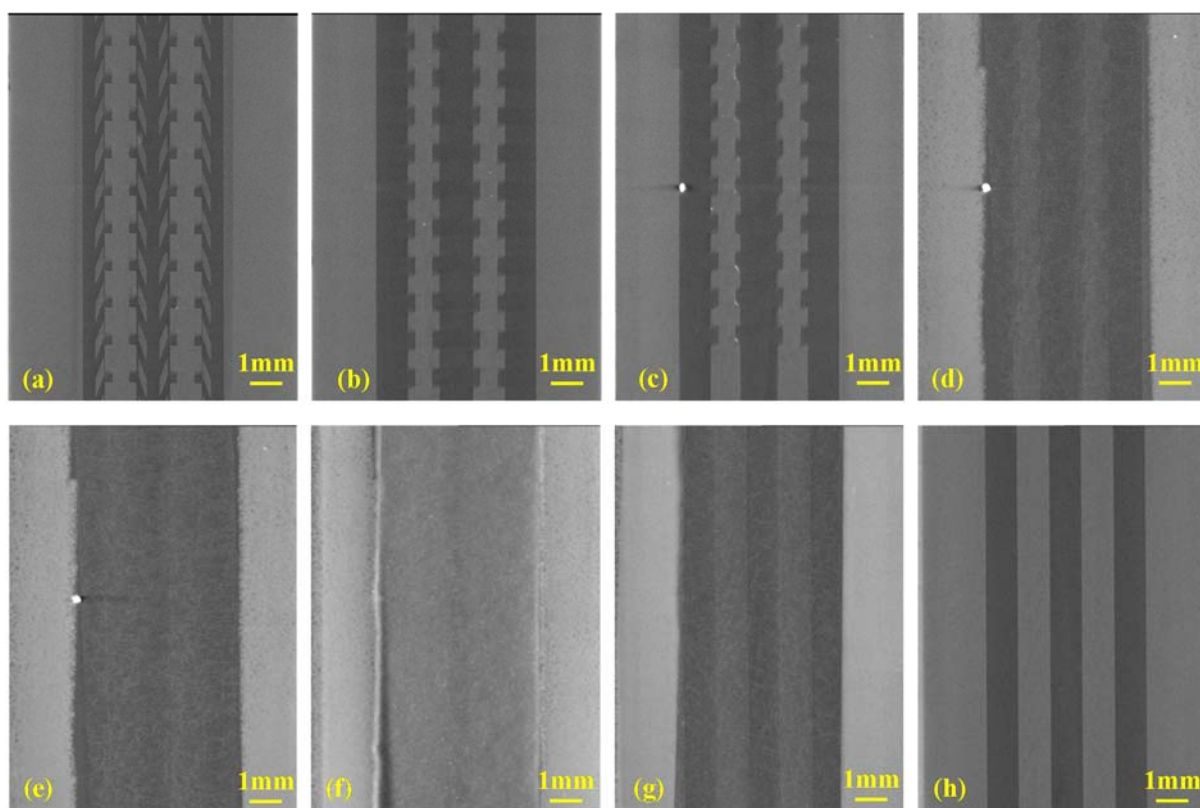


Fig. A-22 The flow direction of the cross-sectional images of PEFC with micro-grooves (dry condition)

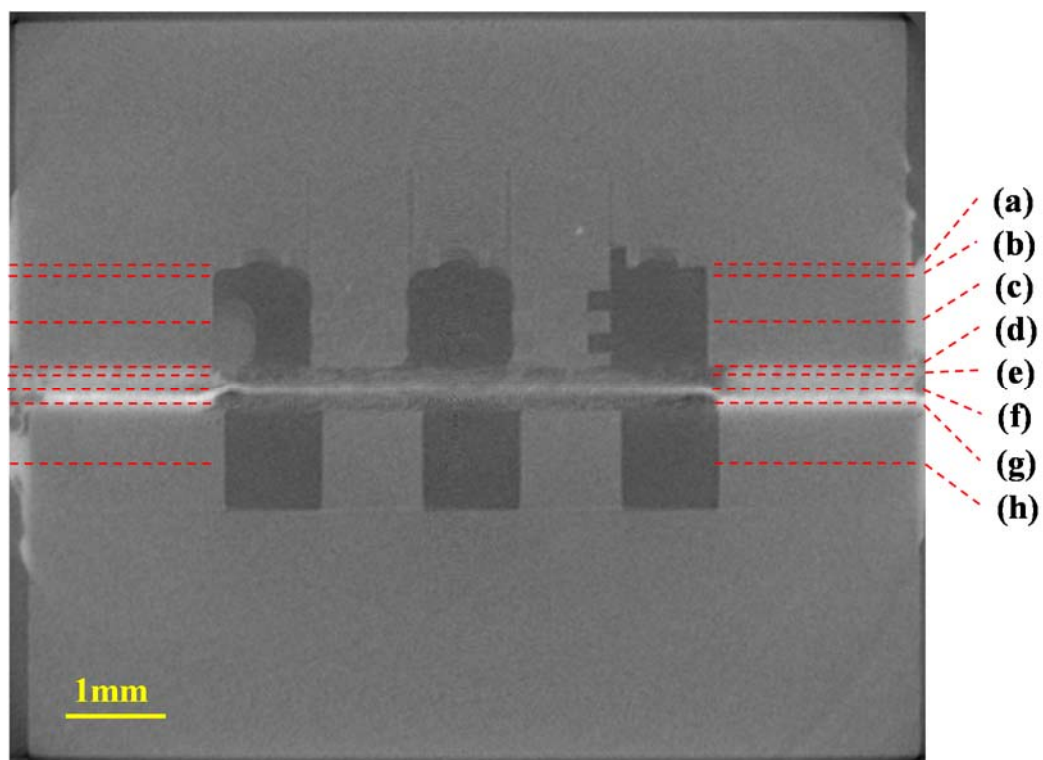


Fig. A-23 CT image of PEFC with micro-grooves ($700\text{mA}/\text{cm}^2$)

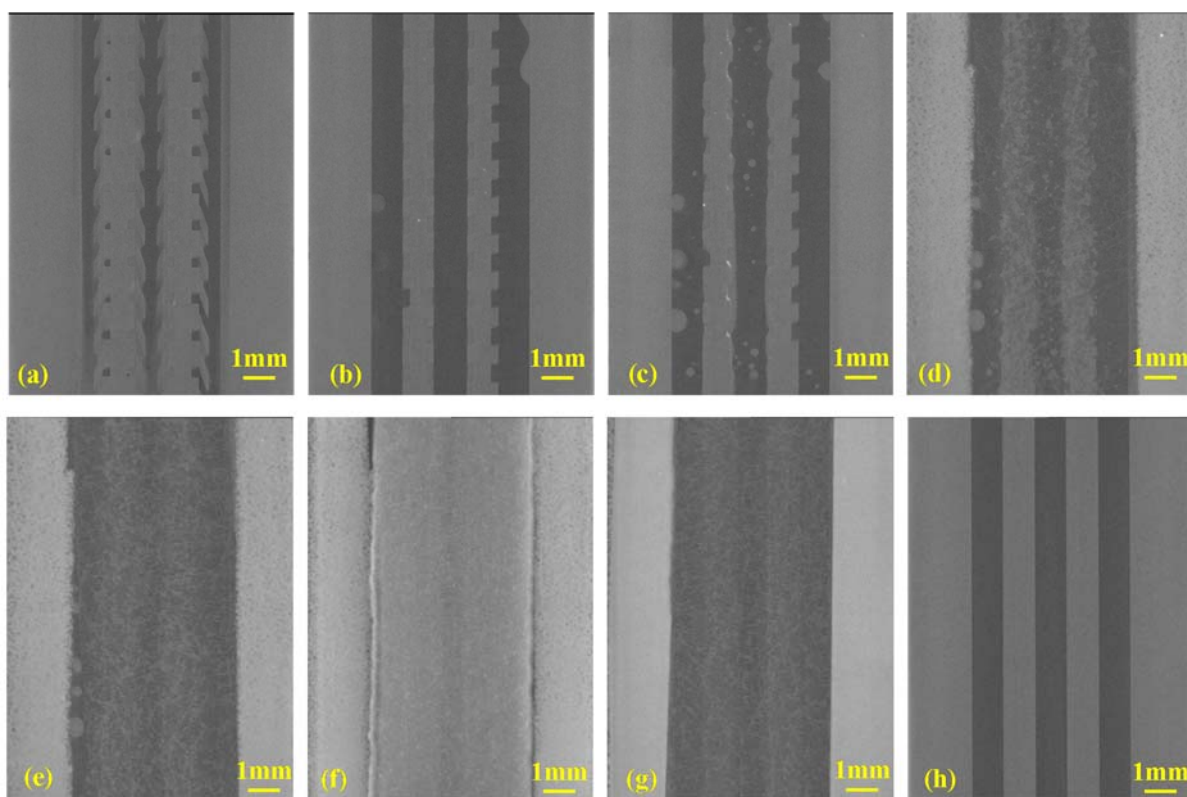


Fig. A-24 The flow direction of the cross-sectional images of PEFC with micro-grooves ($700\text{mA}/\text{cm}^2$)

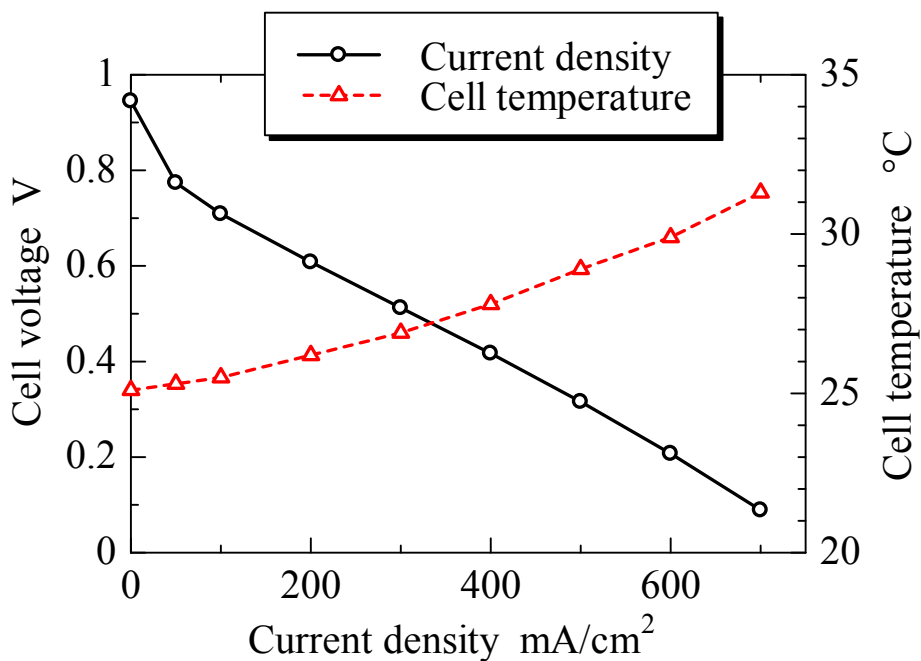


Fig. A-25 Cell performance vs. cell temperature (PEFC with micro-grooves, air velocity: 6.0 m/s)

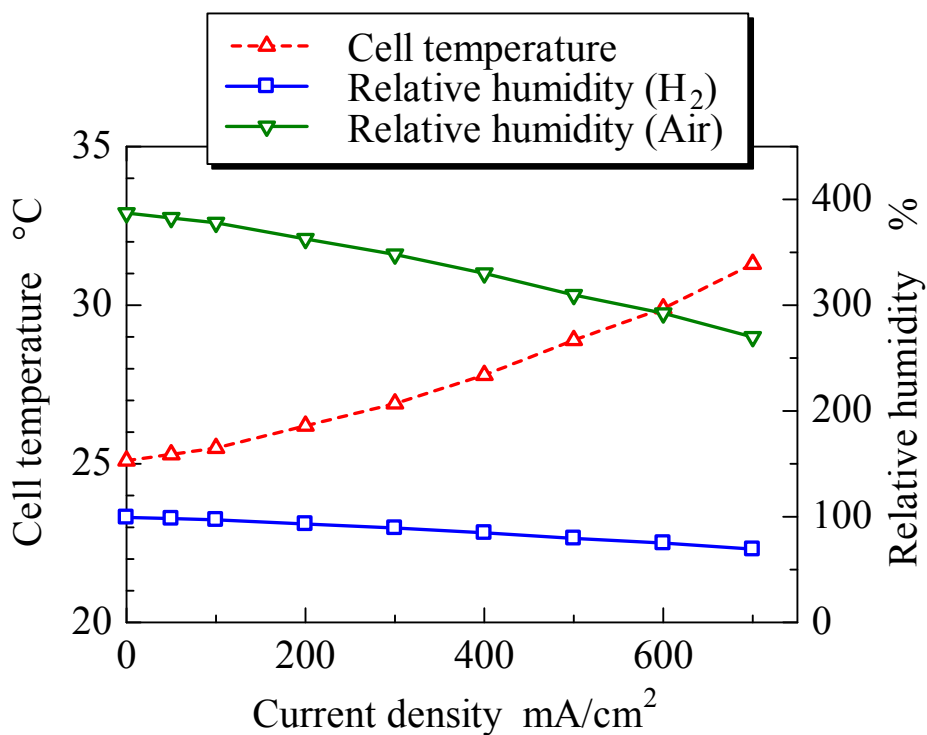


Fig. A-26 Relationship between cell temperature and relative humidity (PEFC with micro-grooves, air velocity: 6.0 m/s)

A-8 本付録のまとめと今後の課題

発電中における観察用小形 PEFC の可視化と電流電圧特性の計測の予備的な検討を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 発電中における PEFC において、GDL を構成するカーボン繊維、液水を観測することができた。
- (2) マイクログループを付加していない従来型のセパレータの場合には、ガス流路天井部、GDL とガス流路の界面、およびリブ直下に液水が滞留することを観測した。
- (3) マイクログループを付加したセパレータでは、マイクログループ内の液水を観測することができ、ガス流路内では液水の滞留を軽減することができることを示した。
- (4) 供給ガスを高加湿で供給し、PEFC 内部の液水の可視化を行ったが、高電流密度域の、濃度過電圧の影響によってセル電圧が低下した状態を可視化するためには、セル抵抗の減少が必要であることが分かった。

付録 B 図表総覧

Figures

Fig. 1.1 Schematic diagram of PEFC.....	2
Fig. 1.2 I-V characteristics of PEFC.....	5
Fig. 1.3 Configuration and principle of hybrid GDL (Utaka et al., 2011).....	10
Fig. 1.4 Test piece of hybrid GDL (Utaka et al., 2011).....	10
Fig. 1.5 Relative diffusion coefficient for combination CP _W -CP _{NW} (Utaka et al., 2011)	44
Fig. 1.6 X-ray CT images for hybrid GDL (CP _W -CP _{NW}) (Utaka et al., 2011).....	12
Fig. 1.7 Schematic of water behavior through micro-grooves from GDL (岡部・宇高, 2013).....	13
Fig. 1.8 Details of structure of micro-grooves (岡部・宇高, 2013).....	14
Fig. 1.9 Coloring by photochromic reaction (岡部・宇高, 2013).....	14
Fig. 1.10 Variation of water velocity in micro-grooves against distance ($\theta = 20, 30, 45^\circ$) (岡部・宇高, 2013).....	16
Fig. 1.11 Variation of water velocity in micro-grooves against distance ($I = 2.0$ and 4.0 A/cm^2) (岡部・宇高, 2013).....	16
Fig. 1.12 Schematic of water movement in combination of hybrid GDL and micro- grooves.....	17
Fig. 2.1 Configuration of gas diffusion layers (Utaka et al., 2009).....	21
Fig. 2.2 Oxygen diffusivities in sample A and sample B (Utaka et al., 2009).....	22
Fig. 2.3 Oxygen diffusivity against average saturation for paper type GDL.....	22
Fig. 2.4 Experimental apparatus with galvanic cell oxygen absorber.....	24
Fig. 2.5 Schematic of experiment environment.....	25
Fig. 2.6 SEM micrograph of GDL.....	27

Fig. 2.7 Vacuum impregnation method (Utaka et al., 2010).....	27
Fig. 2.8 Relationship between liquid water mass and negative pressure (Utaka et al., 2011)	28
Fig. 2.9 Calculation model for oxygen absorber.....	33
Fig. 2.10 Relationship between mass flux and apparent oxygen diffusivity.....	35
Fig. 2.11 Flow diagram of numerical calculation.....	36
Fig. 2.12 Variation of water saturation level in GDL and output voltage (a) water saturation, (b) output voltage.....	37
Fig. 2.13 Conditions of galvanic cell oxygen absorber.....	38
Fig. 2.14 Schematic diagram of mass transfer resistance.....	40
Fig. 2.15 Calculation model of oxygen absorber.....	42
Fig. 2.16 Effect of static pressure on output voltage.....	43
Fig. 2.17 Distribution of oxygen concentration determined by numerical calculations	44
Fig. 2.18 Mass fraction of oxygen at carbon electrode film surface.....	45
Fig. 2.19 Relationship between oxygen transfer rate and gap width between carbon cathode film and oxygen limiting filter.....	45
Fig. 2.20 Aspect of carbon electrode film after the experiment.....	46
Fig. 2.21 Variation of effective oxygen diffusivity with average saturation.....	47
Fig. 3.1 Schematic diagram of galvanic cell oxygen absorber apparatus.....	56
Fig. 3.2 Schematic diagram of galvanic cell oxygen absorber apparatus for effective oxygen diffusivity measurement for simultaneous measurement with X-ray CT imaging	57
Fig. 3.3 Galvanic cell oxygen absorber for X-ray CT imaging.....	57
Fig. 3.4 Outline of main facilities of SPring-8 (SPring-8, HP).....	58

Fig. 3.5 Outline of parallel beam tomography at SPring-8 (BL20B2 and BL20XU)	59
Fig. 3.6 Schematic diagrams and X-ray CT images of the GDLs	61
Fig. 3.7 Binarization of dry GDL	66
Fig. 3.8 Binarization of wet GDL	66
Fig. 3.9 Carbon paper GDL (TGP-H-120)	71
Fig. 3.10 Carbon paper GDL (TGP-H-120) with PTFE treatment (uniform wettability distribution)	72
Fig. 3.11 Carbon paper GDL (TGP-H-120) with PTFE treatment (uniform wettability distribution) containing liquid water (是澤ら, 2011a)	72
Fig. 3.12 Porosity distribution of untreated carbon paper GDL with 0 mass% PTFE content	73
Fig. 3.13 Measurement area of untreated carbon paper GDL with 0 mass% PTFE content	74
Fig. 3.14 (a) Porosity distribution and (b) measurement area of stripe hybrid GDL (with non-uniform wettability distribution)	74
Fig. 3.15 SEM micrographs of the surface morphology of the striped hybrid GDL (50mass%)	75
Fig. 3.16 SEM micrographs of the surface morphology of the dotted hybrid GDL (50mass%)	76
Fig. 3.17 SEM micrographs of the surface morphology of the striped hybrid GDL (20mass%)	77
Fig. 3.18 Relationship between effective oxygen diffusivity as function of average saturation in carbon paper GDL (uniform) with 0 mass% PTFE content and the CT images	78
Fig. 3.19 Relationship between effective oxygen diffusivity as function of average saturation in carbon paper GDL (uniform) with 0 mass% PTFE content and the subtracted CT images	78

Fig. 3.20 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images.....	79
Fig. 3.21 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images.....	80
Fig. 3.22 Vaporization characteristics of each sample (Utaka et al., 2011).....	81
Fig. 3.23 Cross-sectional images of carbon paper GDL (uniform).....	82
Fig. 3.24 Cross-sectional images of hybrid GDL.....	82
Fig. 3.25 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images.....	84
Fig. 3.26 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images.....	84
Fig. 3.27 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (30mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images.....	85
Fig. 3.28 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (30mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images.....	85
Fig. 3.29 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images.....	86
Fig. 3.30 Relationship between effective oxygen diffusivity in dot hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images.....	86
Fig. 3.31 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the CT images.....	87

Fig. 3.32 Relationship between effective oxygen diffusivity in stripe hybrid GDL (40mass%) with non-uniform wettability distribution as function of average saturation and the subtracted CT images.....	87
Fig. 3.33 Effective oxygen diffusivity as a function of the average saturation for various GDLs.....	88
Fig. 4.1 Schematic of experimental system.....	93
Fig. 4.2 Example of current density-cell voltage curve.....	94
Fig. 4.3 Equivalent circuit for PEFC.....	96
Fig. 4.4 An example of Nyquist plot.....	97
Fig. 4.5 Polymer electrolyte fuel cell apparatus.....	98
Fig. 4.6 Schematic of MEA with CL.....	99
Fig. 4.7 Separator of PEFC (gold-plated brass).....	100
Fig. 4.8 Schematic of separator with 11 parallel flow fields (gold-plated brass).....	101
Fig. 4.9 Water velocity distribution in micro-grooves ($\theta=20, 30, 45$ [deg]) (岡部・宇高, 2013).....	101
Fig. 4.10 Separator with micro-grooves.....	102
Fig. 4.11 Side view of rib with micro-grooves.....	103
Fig. 4.12 Gas channel with micro-grooves.....	103
Fig. 4.13 An example of hybrid GDL.....	105
Fig. 4.14 Schematic of gasket.....	106
Fig. 5.1 Relationship between current density and amount of generated water.....	117
Fig. 5.2 Relationship between amount of water vapor in cathode gas and amount of generated water at a given current density.....	118
Fig. 5.3 Experimental setup.....	119
Fig. 5.4 An example of pressure distribution using pressure measurement film.....	120
Fig. 5.5 Schematic of gasket.....	121

Fig. 5.6 Relationship between clamping pressure and thickness.....	121
Fig. 5.7 An example of pressure distribution using pressure measurement film.....	123
Fig. 5.8 Effect of clamping pressure on cell performance (normal separator).....	125
Fig. 5.9 Effect of clamping pressure on power density (normal separator).....	125
Fig. 5.10 Effect of clamping pressure on cell resistance (normal separator).....	126
Fig. 5.11 Effect of clamping pressure on cell performance (separator with micro-grooves)	126
Fig. 5.12 Effect of clamping pressure on power density (separator with micro-grooves)	127
Fig. 5.13 Effect of clamping pressure on cell resistance (separator with micro-grooves)	127
Fig. 5.14 Evaluation of reproducibility (current density vs. cell voltage curve).....	129
Fig. 5.15 Evaluation of reproducibility (power density curve).....	130
Fig. 6.1 Effect of cell temperature on cell performance (Current density vs. cell voltage curve).....	132
Fig. 6.2 Effect of cell temperature on cell performance (Power density curve).....	133
Fig. 6.3 Effect of relative humidity on cell performance (Current density vs. cell voltage curve).....	134
Fig. 6.4 Effect of relative humidity on cell performance (Power density curve).....	135
Fig. 6.5 Variation of cell resistance with variation of relative humidity.....	135
Fig. 6.6 Effect of air velocity on cell performance (Current density vs. cell voltage curve)	136
Fig. 6.7 Effect of air velocity on cell performance (Power density curve).....	137
Fig. 6.8 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	138

Fig. 6.9 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	139
Fig. 6.10 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	140
Fig. 6.11 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	140
Fig. 6.12 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	141
Fig. 6.13 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	142
Fig. 6.14 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	143
Fig. 6.15 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve).....	144
Fig. 6.16 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	145
Fig. 6.17 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve).....	146
Fig. 6.18 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC).....	147
Fig. 6.19 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	148
Fig. 6.20 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with hybrid GDL vs. normal PEFC, power density curve).....	149
Fig. 6.21 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	150
Fig. 6.22 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve).....	151
Fig. 6.23 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs.	

normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	152
Fig. 6.24 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve).....	153
Fig. 6.25 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC).....	154
Fig. 6.26 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, current density vs. cell voltage curve).....	155
Fig. 6.27 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. normal PEFC, power density curve).....	156
Fig. 6.28 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	158
Fig. 6.29 Effect of cell temperature on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	158
Fig. 6.30 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	159
Fig. 6.31 Effect of relative humidity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	160
Fig. 6.32 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (current density vs. cell voltage curve).....	161
Fig. 6.33 Effect of air velocity on cell performance of PEFCs with hybrid GDL (power density curve).....	161
Fig. 6.34 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	162
Fig. 6.35 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	163
Fig. 6.36 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	164

Fig. 6.37 Effect of cell temperature on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	164
Fig. 6.38 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)	165
Fig. 6.39 Effect of cell temperature on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	166
Fig. 6.40 Effect of cell temperature on cell performance.....	167
Fig. 6.41 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	168
Fig. 6.42 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve)	169
Fig. 6.43 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL).....	169
Fig. 6.44 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	170
Fig. 6.45 Effect of relative humidity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	171
Fig. 6.46 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL).....	171
Fig. 6.47 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve)	172
Fig. 6.48 Effect of relative humidity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	173
Fig. 6.49 Variation of cell resistance with variation of relative humidity (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL).....	173

Fig. 6.50 Effect of relative humidity on cell performance.....	175
Fig. 6.51 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	176
Fig. 6.52 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	177
Fig. 6.53 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	178
Fig. 6.54 Effect of air velocity on cell performance (Normal PEFC vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	178
Fig. 6.55 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, current density vs. cell voltage curve).....	179
Fig. 6.56 Effect of air velocity on cell performance (PEFC with micro-grooves vs. PEFC with micro-grooves and hybrid GDL, power density curve).....	180
Fig. 6.57 Effect of air velocity on cell performance.....	181
Fig. 6.58 Time variation of cell voltage with variation of current density in unsteady state	182
Fig. 6.59 Variation of voltage fluctuation.....	184
Fig. A-1 Schematic of experimental system for visualization.....	212
Fig. A-2 Appearance of the X-ray CT scanner.....	213
Fig. A-3 Inside of the X-ray CT scanner.....	214
Fig. A-4 Schematic diagram of X-ray CT Scanner.....	214
Fig. A-5 Relationship between linear attenuation coefficient and energy.....	216
Fig. A-6 Effect of view number on image quality.....	217
Fig. A-7 Effect of frame average number on image quality.....	217
Fig. A-8 Polymer electrolyte fuel cell apparatus for X-ray CT imaging.....	218
Fig. A-9 Separator for X-ray CT imaging (graphite).....	219

Fig. A-10 Separator with micro-grooves for X-ray CT imaging.....	221
Fig. A-11 CT images of PEFC at 50mA/cm ²	229
Fig. A-12 CT images of PEFC at 900mA/cm ²	230
Fig. A-13 Cell performance vs. cell temperature.....	230
Fig. A-14 Relationship between cell temperature and relative humidity.....	231
Fig. A-15 CT image of PEFC (dry condition)	232
Fig. A-16 The flow direction of the cross-sectional images (dry conditon)	232
Fig. A-17 CT image of PEFC (350mA/cm ²)	233
Fig. A-18 The flow direction of the cross-sectional images (350mA/cm ²)	233
Fig. A-19 Cell performance vs. cell temperature (air velocity: 6.0 m/s)	234
Fig. A-20 Relationship between cell temperature and relative humidity (air velocity: 6.0 m/s)	235
Fig. A-21 CT image of PEFC with micro-grooves (dry condition)	237
Fig. A-22 The flow direction of the cross-sectional images of PEFC with micro-grooves (dry condition)	237
Fig. A-23 CT image of PEFC with micro-grooves (700mA/cm ²)	238
Fig. A-24 The flow direction of the cross-sectional images of PEFC with micro-grooves (700mA/cm ²)	238
Fig. A-25 Cell performance vs. cell temperature (PEFC with micro-grooves, air velocity: 6.0 m/s)	239
Fig. A-26 Relationship between cell temperature and relative humidity (PEFC with micro-grooves, air velocity: 6.0 m/s)	239

Tables

Table 1.1 Specifications of micro-grooves (岡部・宇高, 2013).....	14
Table 2.1 Specifications of porous medium (Utaka et al., 2009).....	21
Table 2.2 Specifications of carbon paper.....	27
Table 2.3 Specification of MX100.....	28
Table 2.4 Specification of temperature and humidity transmitter.....	29
Table 2.5 Specification of analytical balances.....	29
Table 2.6 Specification of water purification system.....	30
Table 2.7 Specification of vacuum vessel.....	30
Table 2.8 Specification of vacuum pump.....	31
Table 2.9 Variation of output voltage.....	49
Table 3.1 Projection imaging conditions at BL20XU.....	60
Table 3.2 Projection imaging conditions at BL20B2.....	60
Table 3.3 Specifications for GDLs (Simultaneous effective oxygen diffusivity measurement and visualization).....	63
Table 3.4 Specifications of the hybrid GDLs (Effective oxygen diffusivity measurement and SEM observation).....	64
Table 3.5 Specification of MX100.....	67
Table 3.6 Specification of temperature and humidity transmitter.....	67
Table 3.7 Specification of analytical balances.....	68
Table 3.8 Specification of water purification system.....	68
Table 3.9 Specification of vacuum vessel.....	69
Table 3.10 Specification of vacuum pump.....	69
Table 3.11 Specification of scanning electron microscope.....	70
Table 4.1 Specification of GDL.....	104

Table 4.2 Specification of silicone sheet.....	106
Table 4.3 Specification of silicone sponge sheet.....	107
Table 4.4 Specification of mass flow controller.....	108
Table 4.5 Specification of electronic load.....	108
Table 4.6 Specification of chemical impedance analyzer.....	109
Table 4.7 Specification of MX100.....	109
Table 4.8 Specification of pump for thermostatic bath.....	110
Table 4.9 Specification of sheath heater for thermostatic bath.....	110
Table 4.10 Specification of water purification system.....	111
Table 4.11 Specification of vacuum pump.....	111
Table 4.12 Specification of pressure measurement film.....	112
Table 5.1 Experimental conditions of gas velocity.....	115
Table 5.2 Experimental conditions of cell temperature and relative humidity.....	118
Table 5.3 Experimental conditions.....	128
Table A-1 Specification of X-ray tube.....	214
Table A-2 Specification of detector.....	215
Table A-3 Specification of graphite.....	220
Table A-4 Specification of GDL.....	222
Table A-5 Specification of silicone sheet.....	222
Table A-6 Specification of silicone sponge sheet.....	223
Table A-7 Specification of mass flow controller (Air).....	224
Table A-8 Specification of mass flow controller (H ₂).....	224
Table A-9 Specification of electronic load.....	225
Table A-10 Specification of MX100.....	225

Table A-11 Specification of water purification system.....226

Table A-12 Experimental conditions for visualization (low air velocity).....228

Table A-13 Experimental conditions for visualization (air velocity: 6.0 m/s)228

Table A-14 Imaging conditions.....228