PEFC の耐ドライアップ性と耐フラッディング性向上のための 親水・撥水複合マイクロポーラス層付きガス拡散層に関する研究*

北原 辰巳^{*1,*2}, 中島 裕典^{*1,*2}, 稲本 昌興^{*3}

Hydrophilic and Hydrophobic Double MPL Coated Gas Diffusion Layer to Prevent Drying-Up and Flooding of Polymer Electrolyte Fuel Cells

Tatsumi KITAHARA^{*1}, Hironori NAKAJIMA and Masaaki INAMOTO

^{*1} Kyushu University, Department of Mechanical Engineering
Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan

Gas diffusion layers (GDLs) coated with a hydrophobic microporous layer (MPL) have been commonly used to improve water management properties of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In the present study, a novel hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL was developed to achieve further enhancement of the PEFC performance under both low and high humidity conditions. Under low humidity conditions, a thin hydrophilic layer using titanium dioxide coated on the hydrophobic MPL is effective to conserve the humidity of the membrane electrode assembly (MEA), while a hydrophobic intermediate MPL between the hydrophilic layer and the carbon paper substrate prevents removal of water in the hydrophilic layer. This results in a significant enhancement of the ability of the MPL to prevent drying-up of the MEA. Under high humidity conditions, the double MPL coated GDL with appropriate pore diameter, thickness, and hydrophilic and hydrophobic properties is also effective to reduce flooding on the cathode catalyst layer, resulting in the higher PEFC performance compared with that for a hydrophobic MPL coated GDL.

Key Words : Polymer Electrolyte Fuel Cell, Gas Diffusion Layer, Microporous Layer, Drying-Up, Flooding

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電性能を向上させるためには電解質膜を適正な湿潤状態に保ちプロトン伝導性を高めるとともに、電極触媒層の過剰な水分を速やかに排出することが重要である。通常の PEFC では加湿器を設け、アノードおよびカソード両極に供給する反応ガスの加湿度を制御している。しかし近年は PEFC の総合効率の向上、並びにコスト低減の方策として、加湿器を設けない簡便な PEFC の実用化が強く求められている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。PEFC は膜電極接合体 (MEA) をアノードおよびカソード両側からガス拡散層とセパレータで挟んで締結する構造になっている。マイクロポーラス層 (MPL) を塗布したガス拡散層を適用すると PEFC の水管理性が向上し、高い発電性能が得られることを示した研究結果は従来から多く報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁴⁾。しかし耐ドライアップ性および耐フラッディング性を向上させるための MPL に関する設計指針が異なっており、耐ドライアップ性を高めた MPL 付き拡散層は一般に耐フラッディング性が低下することが問題になっている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。PEFC の低加湿 (無加湿) 運転時においても高電流密度条件下では生成水によるフラッディング発生を防止することが不可欠であり、耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上できる MPL 付き拡散層の設計指針を明らかにすることが重要な課題になっている。

著者らは先に撥水 MPL 付き拡散層の細孔径、厚さ、空隙率、透気度、並びに接触角などを評価する手法を考案

* 原稿受付 2012 年 7 月 24 日

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

^{*2} 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

^{*3} 九州大学大学院工学府

E-mail: kitahara@mech.kyushu-u.ac.jp

するとともに、MPL設計諸元の違いがカソード無加湿運転時の発電性能に及ぼす影響について検討した^{(14)~(16)}。その結果、MPLの細孔径を減少させると同時に、撥水性を弱めることが耐ドライアップ性の向上策として有効であることを報告した。従来から一般に用いられている撥水MPLの場合、カーボンブラックを四フッ化ポリエチレン（PTFE）で結着し撥水性を付与している。MPLの撥水性を弱めるためにはPTFE量を減少させる必要があるが、MPLと基材との結着性が低下するという問題が発生する。そこでMPLのバインダーとしてポリビニルアルコール（PVA）を適用し、結着性を悪化させることなく親水性を付与したMPL付き拡散層を作製し、カソード無加湿運転時の発電性能向上策として親水MPL付き拡散層の適用が有効であることを報告した。そして耐ドライアップ性を一段と向上させる方策として、撥水MPL表面に薄い親水層を塗布した親水・撥水複合MPL付き拡散層を考案した⁽¹⁷⁾。親水・撥水複合MPLを適用すると親水層により電極触媒層における保湿性が高まると同時に、親水層と基材の間に設けた撥水層により基材部を流れる乾燥ガスが親水層部の水分を取り去ることを抑制できるため、低加湿運転時の発電性能が大幅に向上することを明らかにした。本研究では親水・撥水複合MPLの細孔径、厚さ、親水・撥水性の違いが低加湿、並びに高加湿条件下の発電性能に及ぼす影響を調べ、耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上させるための設計指針について検討した。

2. 実験方法

2・1 実験方法

PEFC性能試験で用いたMEAは日本ゴア製PRIMEA 5580（膜厚さ 30 μ m、白金量 0.4mg/cm²）であり、反応面積は 4.2 cm²である。三連サーペンタイン形流路（幅 0.5mm、深さ 0.5mm）構造のセパレータを用い、アノードおよびカソード反応ガスを対向流で供給した。水素の利用率为 70 %，空気の利用率为 60 %に設定し、出口ガスの背圧を大気圧とした。セル温度をセパレータ中央部の流路下 9mmの位置に取り付けた熱電対で測定した。試験中はセパレータに組み込んだ温度調節器によりセル温度を 75 °C一定値に設定した。低加湿条件下のPEFC性能試験ではアノード供給ガス相対湿度を 60 %，カソード供給ガス相対湿度を 0 %（無加湿）に設定した。高加湿条件下のPEFC性能試験ではアノードおよびカソード供給ガス相対湿度を 100 %に設定し、カソードに用いた親水・撥水複合MPL付き拡散層の耐ドライアップ性、並びに耐フラッディング性について評価した。PEFCの過電圧解析法⁽¹⁸⁾により、IR過電圧、活性化過電圧、並びに濃度過電圧の各値を求めた。親水・撥水複合MPL付き拡散層の設計諸元の違いによる影響が顕著に現れたのは、出力電圧、IR過電圧、並びに濃度過電圧であったので、本研究ではこれらの値について検討することにする。

2・2 供試ガス拡散層

全てのPEFC性能試験において、アノードにはカーボンペーパー基材にMPLを塗布せずに撥水化处理（PTFE含浸量 5 mass%）のみを施したSGLカーボングループ製 24BA拡散層⁽⁷⁾を用いた。一方、カソードには図 1 に示す撥水MPL付き拡散層、並びに親水・撥水複合MPL付き拡散層を用いた。撥水MPL付き拡散層は、基材（24BA拡散層）表面に撥水層（カーボンブラックを 20mass%のPTFEで結着）を塗布したSGLカーボングループ製 24BC拡散層である。親水・撥水複合MPL付き拡散層は基材（24BA拡散層）表面に撥水層を塗布した後、親水層を塗布し

Fig.1 Gas diffusion layers used at the anode and cathode

て作製した⁽¹⁷⁾。親水・撥水複合MPLの場合、撥水MPL中のPTFE量を10～40mass%に変化させて撥水性の違いが発電性能に及ぼす影響を検討した。さらにポリビニルアルコール（PVA）または酸化チタン（TiO₂）を用いた親水MPLを適用して親水性の影響を検討した。PVAを用いた親水MPLはカーボンブラックを5mass%または10mass%のPVAで結着し、TiO₂を用いた親水MPLはカーボンブラックおよび25mass%のTiO₂を5mass%のシリコーンで結着して作製した。

図2は撥水MPLと親水MPLの接触角 θ を測定した結果である。一般に固体表面の接触角を測定する手法として液滴法が適用されているが、表面粗さの大きな拡散層の場合は測定値に大きな誤差が介入する問題がある。そこで本研究では拡散層の空気透過試験および水透過試験で得られる最大細孔径 $d_{\max}$ の値が同一であると仮定して拡散層の細孔内面における接触角の値を求めた⁽¹⁶⁾。TiO₂を用いた親水MPLと比較してPVAを用いた親水MPLの方が親水性が強く接触角が小さいことがわかる。PVA量を5から10mass%に増大すると親水性が一段と強くなる。一方、撥水MPLの場合はPTFE量を10から40mass%に増加させると撥水性が強くなり接触角が増大する傾向が認められる。

図3に供試拡散層の表面SEM写真を示す。拡散層の細孔中に表面張力の小さい不揮発性アルコールを含浸させ空気透過試験を実施することにより平均流量細孔径⁽¹⁴⁾ d_m を測定した結果、基材（24BA拡散層）の d_m 値は42 μm 、撥水MPL（24BC拡散層）の d_m 値は5 μm であった。親水・撥水複合MPLの場合は、親水MPLの d_m 値を5 μm に設定し、撥水MPLの d_m 値を1～10 μm の範囲で変化させてPEFC性能に及ぼす影響を検討した。図4に供試拡散層の断面SEM写真を示す。基材（24BA拡散層）の厚さ h は190 μm であり、撥水MPL付き拡散層（24BC拡散層）の厚さ h は240 μm であった。撥水MPLを細孔径の大きな基材に塗布すると基材内部にMPLの一部が侵入するが、MPLと基

Fig.2 Contact angles of hydrophobic MPLs and hydrophilic MPLs

Fig.3 Surface views of GDLs with and without MPL

Fig.4 Cross-sectional views of GDLs with and without MPL

材部の境界が明確でなく不均一であることからMPLの実際厚さを求めることは困難である．そこでMPL付き拡散層と基材のみの場合で面方向の空気透過性を比較することによりMPL厚さ⁽¹⁴⁾ h_{PTFE} を求めた結果、撥水MPLの h_{PTFE} 値は 110 μm であった．一方、親水・撥水複合MPLの場合、親水MPLは緻密な撥水MPL表面に積層された構造になっており、マイクロメータを用いて親水MPL厚さを測定することが可能である．既報⁽¹⁷⁾ではPVAを用いた親水・撥水複合MPLの耐ドライアップ性を向上させるうえで親水MPL厚さを 5 μm 程度まで減少させることが重要であることを報告した．従って本研究で用いた親水・撥水複合MPLの場合も全厚 $h=245\mu\text{m}$ の一定条件下で親水MPL厚さを 5 μm に設定し、撥水MPL厚さ h_{PTFE} のみを 90～170 μm の範囲で変化させてPEFC性能に及ぼす影響を検討した．

3. 実験結果と考察

3・1 親水・撥水複合 MPL 付き拡散層における親水 MPL が発電性能に及ぼす影響

図5はPVAまたは TiO_2 の親水MPLを適用した親水・撥水複合MPL付き拡散層をカソードに用い、低加湿（カソード無加湿）条件下における出力電圧 V_{eff} 、IR過電圧 η_{IR} 、並びに濃度過電圧 η_{CC} と電流密度 i の関係を調べた結果である．全ての試験において、親水・撥水複合MPLにおける撥水MPLの平均流量細孔径 d_m を 3 μm 、MPL厚さ h_{PTFE} を 90 μm 、並びにPTFE量を 20mass%一定値に設定した．アノードにはMEAを塗布せずに水素ガス（入口相対湿度 60%）からMEAへの水蒸気透過性を高めた 24BA拡散層を用いた⁽⁹⁾．撥水MPL（24BC拡散層）のみの場合と比較して、親水・撥水複合MPLを用いると出力電圧が大幅に増大している．撥水MPLと親水・撥水複合MPLの場合でIR過電圧に大きな違いが認められないことから、MPLの導電性の違いが発電性能に及ぼす影響は比較的小さいものと考えられる．親水・撥水複合MPL付き拡散層の出力電圧は親水MPLの違いによって若干変化している．すなわちPVA量 5 mass%の親水MPLを適用すると、PVA量 10mass%の場合と比較して濃度過電圧が低くなり発電性能が向上する傾向が認められる．同様に TiO_2 の親水MPLを適用した場合も高い発電性能が得られた．適正な親水性を付与した親水・撥水複合MPLを用いると電極触媒層における保湿性が高まると同時に、親水MPLと基材の間に設けた撥水MPLにより乾燥ガスが親水MPL部の水分を取り去ることを抑制できるため、耐ドライアップ性が大幅に向上したのと考えられる⁽¹⁷⁾．一方、PVA量 10 mass%の親水MPLを用いた場合、親水性が過大であり電極触媒層に多量の水分が蓄積して酸素供給が阻害されるため、濃度過電圧が増大し発電性能が低下したものと推察できる．

低加湿条件下で高い発電性能を示したPVA量 5 mass% 並びに TiO_2 の親水MPLを適用した親水・撥水複合MPL付き拡散層をカソードに用い、高加湿（アノードおよびカソード入口ガス相対湿度 100%）条件下の発電性能を調べた結果を図6に示す．親水・撥水複合MPL付き拡散層の出力電圧は親水MPLの違いによって大幅に変化している．PVA量 5mass%の親水・撥水複合MPLの場合、低加湿条件下の耐ドライアップ性は向上したものの、高加湿条件下の発電性能は著しく低下している．親水性の強いPVAの親水・撥水複合MPLを用いた場合、電極触媒層で水分が過剰になるためフラディングが発生しやすく濃度過電圧が増大し発電性能が大幅に低下したのと考え

えられる。一方、親水性の弱いTiO₂の親水・撥水複合MPLを用いた場合、フラッディングによる出力電圧の低下は認められず、撥水MPLのみの場合と比較して発電性能が大幅に向上することが認められる。この原因として、撥水MPLとTiO₂の親水・撥水複合MPLの場合で電極触媒層とMPL界面における生成水の拡がり性が異なることが考えられる。すなわち図7に示すように撥水MPLのみの場合、電極触媒層とMPL界面で液水が拡がりにくいいため触媒層から撥水MPLを通り基材へ排出される水移動のパスが減少する。これに対して適度な親水性を付与したTiO₂の親水・撥水複合MPLの場合、電極触媒層と親水MPLの界面で酸素供給が阻害されない程度の薄い水膜が拡がり、触媒層から複合MPLを通り基材へ排出される水移動のパスが増大したものと推察できる。その結果、電極触媒層における過剰な水分の排出が促進され耐フラッディング性が向上したものと考えられる。親水・撥水複合MPLによる排水性向上に関する詳細なメカニズムの解明は今後の研究課題である。

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.5 Influence of hydrophilic layer in double MPL on PEFC performance under low humidity (Anode: 60% RH, Cathode: 0% RH)

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.6 Influence of hydrophilic layer in double MPL on PEFC performance under high humidity (Anode: 100% RH, Cathode: 100% RH)

Fig.7 Comparison of exhausted water flow paths from the catalyst layer to substrate through MPL for hydrophobic MPL and double MPL coated GDLs

以上の結果からTiO₂の親水・撥水複合MPLを適用すると、撥水MPLのみの場合と比較して耐ドライアップと耐フラッディングの両特性が大幅に向上することがわかった。そこで次節ではTiO₂の親水・撥水複合MPL付き拡散層における撥水MPLの細孔径、厚さ、並びにPTFE量の違いが発電性能に及ぼす影響について検討する。

3・2 親水・撥水複合 MPL 付き拡散層における撥水 MPL 細孔径が発電性能に及ぼす影響

図8はTiO₂の親水・撥水複合MPL付き拡散層における撥水MPL ($h_{\text{PTFE}}=90\mu\text{m}$, PTFE量 20mass%) の平均流量細孔径 d_m を1~10 μm に変化させて低加湿条件下の発電性能を調べた結果である。親水・撥水複合MPLを用いると撥水MPLのみの場合と比較して出力電圧が高くなり耐ドライアップ性が向上することが認められる。親水・撥水複合MPL付き拡散層の出力電圧は撥水MPLの平均流量細孔径の違いにより変化しており、細孔径が過小な $d_m=1\mu\text{m}$ の場合は電極触媒層への酸素供給が阻害され濃度過電圧が増大して発電性能が低下するが、 d_m 値を3 μm に増大すると発電性能が向上している。しかし d_m 値を10 μm まで増大させるとIR過電圧および濃度過電圧が増加して発電性能が低下する傾向が認められる。親水・撥水複合MPL付き拡散層を用いると親水MPLによって電極触媒層における保湿性が向上するが、撥水MPLの細孔径を過大にすると親水MPL部の水分が基材中を流れる乾燥ガスへ比較的容易に移動できるため耐ドライアップ性が低下したものと考えられる。

図9は親水・撥水複合MPLにおける撥水MPLの平均流量細孔径 d_m を1~10 μm に変化させて高加湿条件下の発電性能を調べた結果である。親水・撥水複合MPLの出力電圧は撥水MPLの細孔径の違いによって大幅に変化している。撥水MPLの d_m 値を10 μm から3 μm に減少させると濃度過電圧が低下して発電性能が大幅に向上する。しかし d_m 値を1 μm まで減少させると濃度過電圧が増大し、撥水MPLのみの場合と比較して発電性能が低下する傾向が認められる。電極触媒層で生成された過剰な水分は複合MPLを通り基材へ排出された後、セパレータ流路部へ速やかに排出されるとフラッディングは発生しないが、一部は排出されずに基材の細孔中に蓄積される。撥水MPLの細孔径が適正な $d_m=3\mu\text{m}$ の場合は、基材部で蓄積された水分が撥水MPLの存在により電極触媒層側へ戻ることなくセパレータ流路部のみへ排出されるため、電極触媒層におけるフラッディング発生が防止できたものと推察できる⁽¹⁵⁾。一方、撥水MPLの d_m を過大値(10 μm)に設定した場合、基材部に蓄積された水分が撥水MPLを通り電極触媒層側へ戻ることを防止できないため、電極触媒層に多くの水分が蓄積され耐フラッディング性が低下したものと考えられる。逆に撥水MPLの d_m を過小値(1 μm)に設定した場合、電極触媒層で生成した水分が複合MPLを通り基材へ排出されにくいこと、並びに基材から電極触媒層への酸素供給が阻害されることなどが原因で濃度過電圧が増大して発電性能が大幅に低下したものと推察できる。以上の結果から親水・撥水複合MPL付き拡散層の耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上させるうえで、撥水MPLの平均流量細孔径を3 μm 程度に設定することが重要であることがわかった。

(a) Output voltage

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.8 Influence of hydrophobic MPL pore diameter in double MPL on PEFC performance under low humidity (Anode: 60% RH, Cathode: 0% RH)

Fig.9 Influence of hydrophobic MPL pore diameter in double MPL on PEFC performance under high humidity (Anode: 100% RH, Cathode: 100% RH)

3・3 親水・撥水複合 MPL 付き拡散層における撥水 MPL 厚さが発電性能に及ぼす影響

図 10 はTiO₂の親水・撥水複合MPLにおける撥水MPL ($d_m=3\mu\text{m}$, PTFE量 20mass%) の厚さ h_{PTFE} を 90~170 μm に変化させて低加湿条件下の発電性能を調べた結果である。親水・撥水複合MPLを用いると撥水MPLのみの場合と比較して出力電圧が高くなり耐ドライアップ性は向上するが、 h_{PTFE} 値を 170 μm まで増大させると発電性能は低下する傾向が認められる。既報⁽¹⁵⁾において撥水MPLのみを塗布した拡散層の場合は、 h_{PTFE} 値を増大させると保湿性が高まり耐ドライアップ性が向上することを報告した。一方、親水・撥水複合MPL付き拡散層の場合は親水MPL

によって保湿性の向上が期待できるため、 h_{PTFE} 値の増大による耐ドライアップ性向上の効果は比較的小さいものと考えられる。逆に親水・撥水複合MPLの h_{PTFE} 値を増大させると電極触媒層で生成した水分が複合MPLを通り基材へ排出されにくいこと、並びに基材から電極触媒層への酸素供給が阻害されることなどが原因で濃度過電圧が増大して発電性能が低下することがわかった。

図 11 は親水・撥水複合MPLにおける撥水MPL厚さ h_{PTFE} を 90~170 μm に変化させて高加湿条件下の発電性能を調べた結果である。親水・撥水複合MPL付き拡散層の出力電圧は h_{PTFE} 値の違いによって大きく変化しており、 h_{PTFE} 値を 90 μm まで減少させると撥水MPLのみの場合と比較して濃度過電圧が低下し発電性能が大幅に向上することが認められる。本研究では親水・撥水複合MPL付き拡散層の全厚さを 245 μm 一定値に設定したため、 h_{PTFE} 値を減少させると基材の占める断面割合が増大して拡散層の面方向のガス透過性が向上する⁽¹⁵⁾。その結果、基材

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.10 Influence of hydrophobic MPL thickness in double MPL on PEFC performance under low humidity (Anode: 60% RH, Cathode: 0% RH)

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.11 Influence of hydrophobic MPL thickness in double MPL on PEFC performance under high humidity (Anode: 100% RH, Cathode: 100% RH)

からセパレータ流路部への排水性が高まり、複合MPL付き拡散層の耐フラッディング性が向上したものと考えられる。一方、撥水MPL厚さの増加に従って発電性能は大幅に低下しており、 h_{PTFE} 値を $170\mu\text{m}$ まで増大させると撥水MPLのみの場合と比較して耐フラッディング性は低下することが認められる。 h_{PTFE} 値を過大にすると電極触媒層における過剰な水分が複合MPLを通り基材へ排出されにくくなるため耐フラッディング性が低下したものと考えられる。すなわち親水・撥水複合MPL付き拡散層の耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上させるうえで、撥水MPL厚さを薄く設定することが重要であることがわかった。

3・4 親水・撥水複合 MPL 付き拡散層における撥水 MPL 中 PTFE 量が発電性能に及ぼす影響

図 12 は TiO_2 の親水・撥水複合MPLにおける撥水MPL ($d_m=3\mu\text{m}$, $h_{\text{PTFE}}=90\mu\text{m}$) 中のPTFE量を 10~40mass%に変化させて低加湿条件下の発電性能を調べた結果である。親水・撥水複合MPLを用いると撥水MPLのみの場合と比

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.12 Influence of PTFE content in hydrophobic MPL of double MPL on PEFC performance under low humidity (Anode: 60% RH, Cathode: 0% RH)

(a) Output voltage

(b) IR overpotential

(c) Concentration overpotential

Fig.13 Influence of PTFE content in hydrophobic MPL of double MPL on PEFC performance under high humidity (Anode: 100% RH, Cathode: 100% RH)

較して出力電圧が増大し耐ドライアップ性が大幅に向上している。撥水MPL中のPTFE量を10から40mass%に増加させても複合MPLの発電性能に大きな変化は認められない。既報⁽¹⁶⁾において撥水MPLのみを塗布した拡散層の場合、PTFE量を減少させ撥水性を弱めると電極触媒層における保湿性が高まり耐ドライアップ性が向上することを報告した。一方、親水・撥水複合MPL付き拡散層の場合は親水MPLより電極触媒層における保湿性が高まるため、撥水MPLの撥水性の違いが耐ドライアップ性に及ぼす影響は小さいものと考えられる。

図13は親水・撥水複合MPLにおける撥水MPL中のPTFE量を10~40mass%に変化させて高加湿条件下の発電性能を調べた結果である。低加湿条件下で得られた結果と異なり、親水・撥水複合MPL付き拡散層の出力電圧はPTFE量の違いによって大きく変化している。すなわちPTFE量が少ない10mass%の場合は撥水性が弱く、電極触媒層における過剰な水分が複合MPLを通して基材側へ排出されにくいため耐フラッディング性の大幅な向上は期待できないが、PTFE量を20mass%に増大して撥水性を適度に強めると排水性が高まり耐フラッディング性が大幅に向上することが認められる。しかしPTFE量を40mass%に増加させ撥水性を過大にすると発電性能は逆に低下する傾向が認められる。複合MPLの撥水性を過大にした場合、親水MPLから撥水MPLへの水分移動が阻害されるものと考えられる。その結果、電極触媒層における水分が過剰になるため、濃度過電圧が増大し耐フラッディング性が低下したものと推察できる。すなわち親水・撥水複合MPL付き拡散層の耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上させるうえで、撥水MPL中のPTFE量を20mass%程度に設定することが重要であることがわかった。

4. 結 論

親水・撥水複合MPL付き拡散層の細孔径、厚さ、並びに親水・撥水性の違いがPEFCの低加湿と高加湿条件下における発電性能に及ぼす影響を調べ、耐ドライアップと耐フラッディングの両特性を向上させるための設計指針について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 撥水MPL表面に薄い親水MPLを塗布した複合MPL付き拡散層を適用すると電極触媒層における保湿性が高まると同時に、親水MPLと基材の間に設けた撥水MPLにより基材部を流れる乾燥ガスが親水MPL部の水分を取り去ることを抑制できるため耐ドライアップ性の大幅な向上が期待できる。複合MPLにおける撥水MPLの細孔径が過大であると親水MPL部の水分が比較的容易に基材へ移動できるため耐ドライアップ性の大幅な向上は期待できない。耐ドライアップ性を向上させるためには撥水MPLの平均流量細孔径を3 μ m程度まで減少させることが重要である。撥水MPLの細孔径を過小にすること、並びに撥水MPL厚さを過大にすることは濃度過電圧を増加させ発電性能を低下させる。

(2) 親水・撥水複合MPLの親水性を過大にすると濃度過電圧が増大して耐フラッディング性が大幅に低下する。適度な親水性を付与したTiO₂の親水・撥水複合MPLの場合、撥水MPLのみの場合と比較して耐フラッディング性が大幅に向上する。複合MPLにおける撥水MPLの平均流量細孔径を3 μ mまで減少すると耐フラッディング性が大幅に向上するが、細孔径を過小にすると濃度過電圧が増大して発電性能が低下する。耐フラッディング性を向上させるためには、撥水MPL厚さを薄く設定すること、並びに撥水MPL中のPTFE量を20mass%程度に設定し撥水性を適度に高めることが重要である。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科学研究費補助金（課題番号 22560202）により実施したものである。

文 献

- (1) Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., Membrane/ electrode additives for low-humidification operation, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications*, Vol.3 (2003), p.456, John Wiley & Sons Ltd.
- (2) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編, 水素・燃料電池ハンドブック (2006), p.162, オーム社.
- (3) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 瀬口雄士, “アノードガス再循環による PEFC 無加湿運転時の発電性能に及ぼすガス拡散層の影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 771 (2010), pp. 1956-1963.

- (4) 津田和人, 高園康隼, 北原辰巳, 中島裕典, “サーペンタインハイブリッド形流路を有する PEFC に関する研究 (第 4 報 両極無加湿運転における発電特性)”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 77, No. 776 (2011), pp. 1138-1146.
- (5) Kitahara, T., Nakajima, H. and Morishita, M., “Water vapor exchange system using a hydrophilic microporous layer coated gas diffusion layer to enhance of polymer electrolyte fuel cells without cathode humidification”, *Journal of Power Sources*, Vol. 214 (2012), pp. 100-106.
- (6) Qi, Z. and Kaufman, A., “Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 109 (2002), pp. 38-46.
- (7) Wilde, P. M., Mandle, M., Murata, M. and Berg, N., “Structural and physical properties of GDL and GDL / BPP combinations and their influence on PEMFC performance”, *Fuel Cells*, Vol.4, No.3 (2004), pp.180-184.
- (8) Chen, J., Matsuura, T. and Hori, M., “Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC”, *Journal of Power Sources*, Vol. 131 (2004), pp. 155-161.
- (9) Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H., Tateishi, Y., Murata, M., Haak, N. and Wilde, P., “Best combination of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cell under cathode condition of very low humidity”, *ECS Transactions* , Vol.16, No.2 (2008), pp.1603-1613
- (10) Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H. and Murata, M., “Effects of design parameters in paper type gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells (Measures to prevent flooding and drying-up)”, *Journal of Environment and Engineering*, Vol.4, No.2 (2009), pp.338-345.
- (11) 宇高義郎, 廣瀬生典, “固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の液水制御”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 762 (2010), pp. 326-333.
- (12) Sasabe, T., Deevanhxay, P., Tsushima, S. and Hirai, S., “Investigation on the effect of microstructure of proton exchange membrane fuel cell porous layers on liquid water behavior by soft X-ray radiography”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196 (2011), pp. 8197-8206.
- (13) Kadowaki, K., Tabe, Y. and Chikahisa, T., “Role of micro-porous layer for water transfer phenomena in PEFC”, *ECS Transactions* , Vol.41, No.1 (2011), pp.431-438
- (14) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 立石吉忍, “ガス拡散層の空気透過性が PEFC 性能に及ぼす影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 74, No. 746 (2008), pp. 2221-2228.
- (15) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 風間雅仁, “マイクロポーラス層付き拡散層の設計諸元が空気透過性と PEFC 性能に及ぼす影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 75, No. 755 (2009), pp. 1524-1531.
- (16) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 白石純一郎, “マイクロポーラス層付きガス拡散層の PTFE 量が撥水性と PEFC 性能に及ぼす影響”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 761 (2010), pp. 101-107.
- (17) 北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 白石純一郎, “PEFC の耐ドライアップ性向上のための親水・撥水複合マイクロポーラス層付きガス拡散層に関する研究”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 772 (2010), pp. 2218-2226.
- (18) 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.