トレーサEDXマッピングによるPEFC生成水排出過程に関する研究*

許斐敏明^{*1}, 北原辰巳^{*2}, 中島裕典^{*2}A Study on the Exhaust Process of the Product Water in the PEFC
by EDX Mapping of a TracerToshiaki KONOMI^{*3}, Tatsumi KITAHARA and Hironori NAKAJIMA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

The present work addresses the clarification of the exhaust process of the product water in the polymer electrolyte fuel cell using a tracer. Magnesium acetate tetrahydrate and a surfactant (polyoxyethylene di-styrenated phenyl ether) are dissolved into distilled water to prepare the tracer. The magnesium tracer is painted on the separator or electrode (catalyst layer) side of gas diffusion layers (GDLs) and dried. After operating a cell with these GDLs, magnesium at the surface and cross-section of the GDLs is captured ex-situ by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) mapping on scanning electron microscope (SEM) images. In the case of the GDL having micro-porous layer (MPL), water produced at the rib part electrode of the cathode is found to be transported to the interspace between the channel part MPL and electrode in liquid phase. A part of the water is possibly transported through the MPL to the channel in gas phase. The water accumulated at the interspace is also found to be exhausted through the MPL to the channel in gas phase. Moreover, the suppression mechanism of the flooding by the MPL is shown as follows. The MPL repels condensed water in the GDL substrate, preventing transport of the liquid water to the electrode, so that the water accumulates in the GDL substrate.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Product Water, Exhaust Process, Micro Porous Layer, Magnesium Tracer Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

1. 結 言

固体高分子形燃料電池（以下 PEFC）の性能向上には電極（触媒層）反応部に十分な反応ガスを供給し、生成水を迅速に排出することが重要である。氷点下から 80℃ 程度の比較的低い温度で運転される PEFC の高電流密度運転域において、大量の生成水が電極部からカソードガス流路への排出経路で水詰まり（フラッディング）を生じさせることが課題であり、これらの改善策としてカソードガス流路形状およびガス流れの最適化などが研究されている。ガス拡散層においては基材部の撥水处理、電極と接する面に強い撥水性とミクロンオーダーの多数の小穴を有する緻密な層である MPL (Micro Porous Layer) を設けると、高電流密度域で高い出力電圧を得ることができるので、実用 PEFC に

おいて広く用いられている。カソード電極部のフラッディングを回避していると考えられているが⁽¹⁾、このメカニズムを観察し、実証した研究は見られず、考察の域を出ていない。

著者らは PEFC のリブ部と流路部の発電割合を追及してきた^{(2)~(5)}。リブ部電極で生成された水は、流路部に移動・滞留し、MPL 及び拡散層基材を通して、流路を流れる空気により持ち去られる。この持ち去り速度を超える生成水がリブ部から移送されると、流路部拡散層が流路側に押し上げられ、流路部の接触抵抗、そして滞留生成水による濃度抵抗が急増すると考えた。しかしこのような生成水排出過程に関する研究が無く、著者ら研究においても考察の域を出ていない。

本研究では拡散層の電極側もしくは流路側の一部分に、拡散層構成物質とは明確に区別でき、生成水液相に溶ける物質（トレーサ）を塗布し、PEFC 運転後に分解して取り出した拡散層内のトレーサ移動位置を分析し、液相生成水の挙動を解析することにより、MPL による

* 原稿受付 2008 年 10 月 6 日。

^{*1} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。^{*2} 正員, 九州大学大学院工学研究院。

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

電極フラッシング防止メカニズム, 拡散層と電極間の生成水挙動などを解析することとした。

2. 実験方法及び装置

2.1 トレーサの選定 この研究に用いるトレーサとして要求される性能は, 拡散層構成物質とは明確に区別でき, 生成水液相に溶けて同じ挙動をすること, MEA, 特に電極触媒, 固体高分子膜を劣化させないこと, 撥水処理面に均一に塗布できることなどが求められる。これらの条件を満たすと考えられる下記の三つを検討した。

- (1) 苛性ソーダ, 石鹼 苛性ソーダはナトリウム (Na) の MEA への強い攻撃性を考えて対象から外した。石鹼は撥水処理面均一塗布では魅力的であり, Na を用いない重金属石鹼を選択することも考えられるが, 不純物が多いので, 対象から外した。
- (2) 二酸化チタン(TiO_2) 安定した酸化金属であり, 均一な微粒子が市販されている点は魅力的であるが, 水溶性ではない。分散剤等との併用も検討したが, 真空脱気による拡散層内水溶液注入で良好な結果が得られなかったため, 採用しなかった。
- (3) 酢酸マグネシウム 酢酸マグネシウム 4 水和物(和光純薬社製 Magnesium Acetate Tetrahydrate, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)は水溶性であり, 拡散層中にマグネシウム元素及びその化合物は大量には含まれていない。したがって, 酢酸マグネシウムをトレーサとして拡散層の特定部位に塗布して PEFC に組み込み, 所定時間運転後に分解して, これが供試拡散層内のどの位置に移動したかを分析すれば, 生成水排出過程を明確にできると考えられる。

2.2 トレーサの調合と塗布方法 撥水処理された拡散層にトレーサをなるべく均一に塗布するためには界面活性剤を調合することが必要である。蒸留水にエマルゲン A-60 (花王社製ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル) を 1 wt% 添加した。これに上記酢酸マグネシウム 10wt% を加えて十分に攪拌する。トレーサ濃度は一般に高いほど SN(Signal to Noise)比が高くなるが, 触媒への被毒等計測対象系を変化させる。今回の実験では SN 比が許容しうる酢酸マグネシウム最低濃度である 10wt% を試行錯誤で選んだ。この水溶液をガラス製シャーレに入れる。特定部位塗布は, 供試拡散層をピンセットでつまみ, 塗布面のみを調合トレーサ液に 1~2 秒浸し, 塗布面を上にして水平に置き,

80°C, 4 時間の乾燥を行った。トレーサ浸み込み深さの確認は次節で行う。拡散層全体に浸透させる場合は, 調合したトレーサ液に供試拡散層を浸漬し, 真空脱気により細孔部に注入した。

2.3 分析方法 拡散層の特定部位に上記トレーサ液を塗布, 乾燥させて供試 PEFC に組み込む。所定条件で運転後, 分解し, 拡散層を取り出してマグネシウムの移動・混入位置を分析する。

走査型電子顕微鏡 (SEM(Scanning Electron Microscope):島津製作所製 SUPER SCAN SS-550)を用いて, 観察面外部形状を撮影する。次にエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometer): EDAX 社 Genesis 2000)を用いて, マグネシウムの特性 X 線発生位置をマッピングする。計測原理を図 1 に示す。EDX では, 物質に電子銃から電子線を照射した際に, 原子の内殻電子の励起, 空孔への外殻電子の遷移が生じて, 元素固有のエネルギーを持った特性 X 線が放出されることを利用して, 元素の特定ができる。放出された特性 X 線は半導体検出器により検出する。

EDX によりトレーサの侵入位置を検出できるかどうかを予備実験した結果を図 2 に示す。調合したトレーサ液に供試拡散層を浸漬し, 真空脱気により細孔部に注入する。これを 80°C で 4 時間乾燥させ, 刃物で切断した断面表面形状を SEM により撮影する。これを同図左に示す。細部の様子を観察するために, 切断時に基材カーボン繊維が一部剥離した部分を選んで 50 倍で拡大撮影した。光学顕微鏡でも撮影可能な低倍率であるが, 表面凹凸が大きい対象物において焦点深度をあげて撮影し, 鮮明な像が撮影できること, EDX による分析が合わせて可能であることから, SEM による撮影は有用である。次に EDX を用いてマグネシウムの位置をマッピングする。SEM 画像と重ね合わせて同図右に示す。同図右の緑色の点がトレーサであるマグネシウムの存在位置を示している。真空脱気により均一に注入されており, 下部剥離繊維上の付着像から位置精度も十分である。

前節のトレーサ特定塗布面浸み込み深さの確認は, 写真を省略するが, 切断面の EDX 分析により, 拡散層厚さの 1/10 以下であることを確認した。

2.4 トレーサの拡散に関する考察 トレーサとそれを含む液水が常に同一流動であるかどうかについて考察する。液水中にトレーサの濃度勾配があれば拡散する。しかし今回の実験ではトレーサを塗布, 乾燥後に PEFC 内に組み込んで発電するので, 液水がない部位には拡散しない。従って運転後の拡散層内におい

Table1 Experimental conditions

FC temp.	70 °C
Current Density	0.8 A/cm ²
Relative Humidity	H ₂ =100% Air=100%, 0%
Gas Flow Rate (constant)	H ₂ = 129 cm ³ /min. Air = 529 cm ³ /min.
Back pressure	0 MPa (Gauge)
Electrode area	13 cm ²

てトレーサが EDX により検出されない部位には液水が存在しなかったとみなすことができる。他方、拡散層表面にはほぼ均一に塗布したトレーサが、運転後に不均一な分布を示した場合は濃度拡散を超える液水の移動があったとみなすことができる。

2.5 実験装置及び実験条件 PEFC の性能評価には、小野測器社製のガス供給装置と電子負荷器（計測技研社製 ELZ303）を用いた。PEFC は流路およびリブ幅 2mm、流路深さ 1mm の内製シングルサーペンタイン形である。これに JAPAN GORE-TEX 社の MEA（PRIMEA5510、膜厚 30 μm、電極面積 13 cm²、Pt 量 0.3 mg/cm²）と SGL 社製で標準的な透気度を有するカーボンペーパーに撥水処理を行った GDL24BA（厚さ 0.22 mm）、もしくはこれの電極側に MPL を付加した GDL24BC（厚さ 0.26 mm）拡散層を組み付けた。供給ガスは、アノードには 99.95% H₂ を、カソードには乾燥空気を高圧ボンベから供給し、所定湿度に加湿した。

表 1 に実験条件を示す。PEFC の温度を 70°C に設定した。電流密度は 0.8 A/cm² 一定に設定して所定時間運転後、分解して供試拡散層を取り出し、SEM および EDX 分析を行った。飽和ガス供給運転では相対湿度約 100% の水素と空気を供給し、カソード無加湿運転ではカソード側のみ乾燥空気を、アノード側は相対湿度約 100% の水素を供給した。アノード側の水素流量を 129 cm³/min.（水素利用率約 70% @ 1A/cm²）、カソード空気は 539 cm³/min.（空気利用率約 40% @ 1A/cm²）の一定流量に設定して実験を行った。

3. 実験

トレーサに用いた酢酸マグネシウムによる PEFC の性能低下を最初に確認し、次に生成水排出過程において、MPL による電極部フラッディング防止過程と、電極・拡散層間におけるリブ部から流路部への生成水移動過程を解析する。

3.1 トレーサ塗布時の性能変化 2.5 節に示した PEFC に、新品の MEA および 24BC 拡散層を組み付けて表 1 の相対湿度約 100% のガス供給条件で 2 時間

の運転を行い、電圧変化を記録する。次に供試トレーサ液を真空脱気によりに充填・乾燥させた同種拡散層を事前準備しておき、これに組み換えて同様の条件で運転した。結果を図 3 に示す。空気流量は 539 cm³/min. 一定の運転であり、0.8 A/cm² における空気利用率は 32% となるため、両実験ともフラッディングによる急激な電圧低下もなく、出力電圧も約 0.67 V を示し、比較的良好な性能を示した。トレーサ液を浸漬した拡散層を組み付けると電圧が約 4% 低下しているが、2 時間運転中にその低下幅が拡大していく傾向はみられなかった。したがって、2 時間程度の実験時間であれば、供試トレーサ液による MEA の劣化は許容しうると判断した。

3.2 電極部への GDL 内生成水戻り過程の観察

拡散層セパレータ側にトレーサを塗布し、PEFC を表 1 の実験条件で運転し、トレーサの拡散層中移動過程に MPL 有無でどのような違いがあるかを観察する。両ガスの相対湿度を 100% とし、電流密度 0.8 A/cm² で 1 時間運転する。MPL による電極部フラッディング防止過程の観察を目的としているので、PEFC 内生成水分布を定常状態とするに十分長い 1 時間運転とした。運転終了後分解して取り出し、セパレータ側（トレーサ塗布面）、断面、電極側の形状を SEM で、マグネシウム(Mg) を EDX で分析・撮影し、両画像を重ね合わせた。

図 4 に MPL を付加していない 24BA 形拡散層の結果を示す。倍率 50 倍で撮影し、紙面に合わせて縮小しているが、流路・リブそれぞれの幅が実寸で 2mm、紙面上の倍率は約 10.75 倍である。拡散層厚さは実寸で 0.22mm であり、断面は厚さ方向をさらに 3 倍拡大して（実倍率 32 倍）示している。同図セパレータ側では運転前トレーサ分布（図を省略）よりも粒が大きく凝集しており、塗布したトレーサが水に溶けて、それが拡散層炭素繊維の間の窪み部に溜まった後、乾燥した様子がうかがえる。その傾向は流路部の方が顕著である。同図中央の断面部写真では流路部、リブ部ともにトレーサが侵入しており、特に同図左の流路部一ヶ所において、電極側まで貫通した跡がみられる。電極側でも断面においてトレーサの貫通があった部分に緑色のマグネシウム検出部が示されている。

図 5 に MPL を付加した 24BC 形拡散層の結果を示す。セパレータ側は図 4 に示した 24BA 形と同様にトレーサが凝縮した様子が見られる。断面部写真ではトレーサを塗布したセパレータ側から、塗布していない電極側にトレーサが侵入し、MPL 部（同図上側の緻密な部分）直前で止まっている。電極側ではトレーサは検出されない。

以上の結果から、流路部に塗布、乾燥させたトレーサは液相生成水に溶解、電極部に向かって侵入する。MPL 付加がないと電極部まで侵入するが、MPL 付加があるとその直前でトレーサの侵入が阻止される。それが電極部フラッディングを防止し高加湿ガス供給時の高電流密度運転を可能にしている要因と考えられる。

MPL が電極部フラッディングを防止するメカニズムは下記のように考えられる。電極部生成水は主として気相で MPL 細孔を通り抜け、拡散層基材部で冷却されて一部は液相となる。MPL の強い撥水性と微細な孔が長時間(1 時間)運転においても、液水が電極部への戻りを阻止し、電極部フラッディングを防止すると考えられる。

3・3 電極部から流路部への生成水排出過程の観察
生成水が流路部に排出される過程において MPL がどのような影響を与えるかを、拡散層電極側に塗布したトレーサの挙動から解析する。

3・3・1 MPL 無付加拡散層(24BA) 図 6 に MPL 無付加の 24BA 拡散層を組み付け、両ガスの相対湿度を 100% に設定し、電流密度 0.8 A/cm^2 で 30 秒間運転後のトレーサ分布状態を示す。拡散層電極側塗布トレーサ(同図上)は基材の比較的大きな窪み部に集まってきているようにみられる。その傾向はリブ部よりも流路部で顕著である。断面部写真では電極側塗布トレーサがセパレータ側に侵入した跡がみられる。

図 6 と同一条件で、運転時間を 30 秒から 5 分間に延長した時のトレーサ分布を図 7 に示す。拡散層電極側塗布トレーサは、運転時間が長くなると凝集し、生成水により洗い流されて、一部が流路に排出されたことを示唆している。断面部写真ではトレーサがセパレータ側により深く侵入しており、その傾向はリブ部の方が顕著である。リブ部拡散層はリブにより冷却され、しかもカソードガスによる生成水排出が少ないため、液相生成水が流路部拡散層よりも多く蓄積されるためと考えられる。セパレータ側では流路部のトレーサ減少が著しい。カソードガスの流れに伴って排出される液相生成水により洗い流されたと考えられる。

3・3・2 MPL 付加拡散層(24BC) 図 8 に MPL を付加した 24BC 拡散層を両ガス相対湿度 100% で 30 秒間運転した後のトレーサ分布状態を示す。電流密度等の運転条件は図 6、7 と同様である。トレーサを塗布した電極側において、リブ部ではトレーサが減少している。一方、同側流路部では MPL 表面の複数の特定部位にトレーサが集まってきている。しかし、MPL 焼成時に生じたクラックや比較的大きなガス穴部に多く集まっているわけではない。これは、写真上で目視できるこ

れらの大きな穴がセパレータ方向に貫通細孔となっていないためと考えられる。断面部写真ではトレーサは塗布面のみで検出され、MPL を通り抜けた形跡は見られない。セパレータ側でもトレーサは検出されていない。

図 9 に運転時間を 30 秒から 5 分間に延長した時のトレーサ分布を示す。塗布面である電極側リブ部ではトレーサが検出されない。図 8 でみられた流路部でのトレーサの凝集が一層顕著であり、しかも流路方向中心線上に集まってきている。断面部写真ではトレーサ塗布面である電極側のみにわずかにマグネシウムが検出されるのみであり、MPL を貫通した様子は見られない。セパレータ側では、リブ部、流路部ともにトレーサは検出されない。

以上のことから、リブ部電極で生成された水が、リブによる押しつけ荷重が無い流路部電極・MPL 間に液水状態で輸送されると考えられる。セパレータ側でトレーサが検出されないことから、生成水は気相の状態ですら流路部拡散層の電極側と流路側の水蒸気分圧の差により MPL を通過して流路側に拡散し、カソードガスにより排出されることが示される。流路部電極・MPL 間では生成水は液相と気相の湿り蒸気となって蓄積されると考えられる。生成水の排出量よりも生成量の方が多いと、電極・MPL 間の蓄積量が増加し、それが拡散層を押し上げて隙間を拡大することにより、流路方向中心線上にトレーサが集まったと考えられる。

3・3・3 カソード無加湿運転 アノード水素を相対湿度 100% で、カソード空気を無加湿で供給運転した時に、拡散層電極側に塗布したトレーサの挙動に、MPL 有無がどのように影響するかを調べた。図 10 に MPL 無付加拡散層(24BA)における 5 分間運転の結果を示す。同図上部の拡散層電極側におけるトレーサの分布状態は、図 6 に示した 24BA における 100% 加湿 30 秒間運転の結果に近く、図 7 に示した 5 分間運転と比較すると生成水による洗い流しが少ないことを示唆している。断面部の写真では電極側からセパレータ側へのトレーサ侵入深さが図 7 よりも浅く、貫通せずに途中で止まっている。

図 11 に MPL 付加拡散層(24BC)、5 分間運転結果を示す。拡散層電極側トレーサ分布状態は、図 8 に示した 24BC100% 加湿 30 秒間運転の結果に近似しており、図 9 の 5 分間運転に見られた流路方向中心線上へのトレーサ凝集は見られない。断面部とセパレータ側写真は図 9 と同様である。

無加湿運転では、主としてリブ部で生成された水は流路部の電極と MPL 間に排出され、電極部と流路カソ

ードガス間の大きな水蒸気分圧差により、気相のまま流路に排出される割合が、100%加湿運転時よりも高いため、生成水によるトレーサ洗い流し、流路方向中心線へのトレーサ凝集が見られなかったと考えられる。

3.3.4 リブ部 MEA へのトレーサ転写量の確認

図 8, 9 及び 11 において、MPL 付加拡散層 24BC リブ部のトレーサ量の減少が観察されている。流路部と違って、リブ部にはセパレータ組み付け荷重による高い押し付け圧力が作用しているので、実働運転時の温度、生成水量におけるトレーサの転写量を確認しておく必要がある。図 12 はアノード、カソード両拡散層に MPL を付加した 24BC 拡散層を用い、両電極側にトレーサを塗布し、100%加湿ガスを供給して、表 1 に示した運転条件で 5 分間運転後、分解して MEA 側に付着したトレーサを EDX 分析した結果である。押し付け圧力による転写ならば、押し付け圧力が高いリブ部が流路部よりも MEA 付着トレーサ量が多く、しかもアノード側とカソード側リブ部がほぼ等量になるはずである。しかし同図では、アノード MEA 側にはトレーサ付着が見られない。カソード側ではリブ部よりも流路部に多く付着している。以上のことから、押し付け圧力によるトレーサの MEA への付着は無視できること、生成水に溶けたトレーサの一部が MEA 側に付着するので定量的な計測には補正が必要であることがわかる。

アノードからカソードへのプロトン伝導に伴い、随伴水が同方向に移動し、それが逆拡散により両極水蒸気分圧差を縮小する方向に戻っていく。このとき、カソード側トレーサが逆拡散水に溶けたとしても、これが MEA を通過してアノード側に戻る量は少ないと考えられる。アノードガスを相対湿度 100% で供給し、高電流密度運転をしても、アノード電極上に水膜が形成されないことは著者らの既報^(5,6)で明確となっている。以上のことから、MEA のアノード側でトレーサの付着がないことは妥当な結果と考えられる。

3.3.5 実験結果のまとめと考察 以上の実験結果をまとめ、MPL 有無における生成水挙動の違いを考察する。

(1) セパレータ側塗布 トレーサをカソード拡散層セパレータ側に塗布した実験において、MPL を付加していない 24BA 形拡散層ではトレーサがセパレータ側流路部において、水に溶けて拡散層不織布状繊維の窪み部に凝集し、電極側まで貫通した形跡が観察された。MPL を付加した 24BC 形拡散層ではトレーサはセパレータ側から基材部に侵入し、MPL 直前で止まっており、電極側には貫通しないと考えられる。

(2) 電極側塗布 トレーサをカソード拡散層電極側に塗布した実験において、24BA 形拡散層では流路部トレーサが生成水により洗い流されて粒が大きく、凝集している様子が観察され、運転時間を長くするとその傾向が顕著となる。また電極側からセパレータ側にトレーサが侵入していく。24BC 形拡散層ではリブ部トレーサが減少し、流路部では凝集する。運転時間を延長すると、これが一層顕著となり、流路方向中心に集まってくる。いずれの場合も拡散層断面及びセパレータ側にはトレーサは検出されない。

(3) MPL 無付加拡散層 24BA の生成水挙動モデル 以上の実験結果から、MPL 無付加拡散層 24BA における生成水の挙動は図 13 に示すモデルになると考えられる。主としてリブ部で生成された水は、一部は途中の経路で凝縮潜熱を放出して湿り蒸気となりつつ、直接流路に向かって排出される。他部は液相を含んだまま流路部の電極と GDL 間に押し出され、湿り蒸気が流路に排出される。拡散層中に蓄積された液相水の一部は電極に戻り、電極部を濡らして酸素の拡散を阻害するフラッドイングを生ぜしめる。

(4) MPL 付加拡散層 24BC の生成水挙動モデル MPL 付加拡散層 24BC における生成水の挙動を図 14 に示す。主としてリブ部で生成された水のうち、気相部は湿り蒸気となりつつ、直接流路に向かって排出される。液相部は撥水性の高い MPL 細孔を通過できずに、リブによる押しつけ荷重が無い流路部に押しやられ、湿り状態で蓄積される。これの一部は流路部拡散層の電極側と流路側の水蒸気分圧の差により気相のまま、MPL を通過して流路側に拡散し、カソードガスにより排出される。しかし排出量よりも蓄積量の方が多いと、それが拡散層を押し上げて隙間を拡大する。拡散層中に蓄積された液相水の一部は MPL 細孔で撥水されて電極に戻ることなく拡散層中に蓄積される。フラッドイング時の濃度過電圧増加の第一要因はカソード電極付着生成水厚さであることが著者らの研究^{(6),(7)}で明確となっていることと併せて考えると、MPL によるフラッドイング防止メカニズムは上記のことと特定される。

4. 結 言

酢酸マグネシウム 4 水和物 10wt% と界面活性剤(ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル) 1wt% を蒸留水に溶かしたトレーサ液を調合し、PEFC 拡散層のセパレータ側、もしくは電極側に塗布・乾燥させ、運転後のマグネシウム侵入位置を EDX で分析し、SEM 画像と重ね合わせて解析した。これを MPL 有無の二

つの拡散層に適用して、生成水排出挙動に与える影響を解析し、下記の知見を得た。

- (1) MPL 無付加拡散層においては、リブ部で生成された水は、一部は直接流路部に向かって排出される。他部は流路部の電極と MPL 間に押し出され、湿り蒸気が流路部に排出される。拡散層中に蓄積された液相水の一部は電極に戻り、電極部を濡らして酸素の拡散を阻害するフラッディングを生ぜしめる。
- (2) MPL 付加拡散層においては、リブ部で生成された水のうち、気相部は湿り蒸気となりつつ、直接流路部に向かって排出される。液相部は撥水性の高い MPL 細孔を通過できずに流路部に押しやられ、湿り状態で蓄積される。これの一部は気相となって、MPL を通過して流路側に拡散し、カソードガスにより排出される。しかし排出量よりも蓄積量の方が多いと、それが拡散層を押し上げて隙間を拡大する。拡散層中に蓄積された液相水の一部は MPL 細孔で撥水されて電極に戻ることなく拡散層中に蓄積される。このことが MPL の電極フラッディング抑止メカニズムである。

Fig.1 Schematic of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

Fig.2 EDX mapping analysis of the magnesium tracer in a GDL. Cross-sectional SEM image (left) and SEM/EDX mapping image (right).

Fig.3 Output voltages for the GDLs with and without the magnesium tracer during the 2 hours' operation.

Fig.4 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BA in the cathode of the cell operated for 1 hour. The magnesium tracer was painted at the separator side.

Fig.5 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BC in the cathode of the cell operated for 1 hour. The magnesium tracer was painted at the separator side.

Fig.6 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BA in the cathode of the cell operated for 30 sec. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.9 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BC in the cathode of the cell operated for 5 min. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.7 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BA in the cathode of the cell operated for 5 min. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.10 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BA in the cathode of the cell operated for 5 min. under no-humidification condition. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.8 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BC in the cathode of the cell operated for 30 sec. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.11 SEM/EDX mapping images of magnesium in the GDL 24BC in the cathode of the cell operated for 5 min.

under no-humidification condition. The magnesium tracer was painted at the electrode side.

Fig.12 SEM/EDX mapping images of magnesium at the surface of the MEA of the cell operated for 5 min. The magnesium tracer was painted at the electrode side of the anode and cathode GDLs.

Fig.13 Conceptual drawing of the exhaust process of the product water in the GDL without the MPL

Fig. 14 Conceptual drawing of the exhaust process of the product water in the GDL with the MPL

文 献

- (1) Murata, M., Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H., Effects of Design Parameters in Paper Type Gas Diffusion Layer on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells (Measure to Prevent Flooding and Drying-Up), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.74, No.737* (2008-1), pp.183-189 (in Japanese)
- (2) Konomi, T., Kitahara, T., Nakajima, H. and Murakami, H., Analysis of Electric Generation Distribution on PEFC Electrode (1st Report, Electric Generation Distribution under Rib and Gas Channel on 1mm Rib width Cell), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.73, No.726* (2007-2), pp. 631-637 (in Japanese)
- (3) Konomi, T., Kitahara, T., Nakajima, H. and Murakami, H., Analysis of Electric Generation Distribution on PEFC Electrode (2nd Report, Electric Generation Distribution on a PEFC with Ribs and Gas Flow Channels of 2mm Width), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.74, No.739* (2008-3), pp.678-683 (in Japanese)
- (4) Konomi, T., Kitahara, T., Nakajima, H. and Tanaka, Y., Analysis of Electric Generation Distribution on PEFC Electrode (3rd Report, Electric Generation Distribution in a PEFC analyzed by Partial Electrode Method), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.75, No. 749* (2009-1), pp.164-169 (in Japanese)
- (5) Konomi, T., Kitahara, T., Nakajima, H. and Tanaka, Y., Analysis of Electric Generation Distribution on PEFC Electrode (4th Report, Electric Generation Distribution on a PEFC with Hot Press MEGA), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.75, No. 749* (2009-1) pp. 170-175 (in Japanese)
- (6) Konomi, T., Kitahara, T., Iwata, Y., Analysis of Water Balance in PEFC at Transient Operation Mode (Effects of Hydrophobic Treatment and Micro Porous Layer on PEFC Performance at Starting Test Procedure Mode) *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.72, No.715* (2006-3), pp. 764-770 (in Japanese)
- (7) Nakajima, H., Konomi, T. and Kitahara, T., "Direct water balance analysis on a polymer electrolyte fuel cell (PEFC): Effects of hydrophobic treatment and micro-porous layer addition to the gas diffusion layer of a PEFC on its performance during a simulated start-up operation", *J. of Power Sources, Vol. 171* (2007), p.457-463.

謝 辞

本研究における実験を担当した当時本学大学院生(現在トヨタ自動車株)阿倍亮二君に、紙面を借りて謝辞を表す。