

PEFC におけるガス拡散層高機能化の研究

村橋 俊明*

Study of Novel Structure of Gas Diffusion Layer for PEFC

Toshiaki Murahashi

Water management is one of the most critical issue to realize the commercialization of PEFC. Gas diffusion layer plays an important role to deliver the reactant gases and to make generated water discharged out of the cell. This dual function, that is, gas diffusion and water discharge must work well. Hydrophilic and hydrophobic areas were intentionally synthesized by liquid phase deposition method. As a hydrophilic agent, TiO_2 was used. Island like spots and grid like spots were evaluated and it turned out good performance with island like spots. Succeeding to this experiment, the island spots were aligned with gas flow channel and good cell performance was obtained.

Keywords: PEFC, gas diffusion layer, hydrophobic, hydrophilic, water management

1. 緒言

家庭用燃料電池の開発は大規模実証を経てH22年度からはいよいよ4千台/年規模の補助金事業として進められようとしている。各家庭が都市ガスやプロパン、灯油を燃料として電力とお湯を作るコージェネ発電所となるわけであり、エネルギー分野における新しいページが開かれようとしている。

われわれはこれまでにPEFC(Polymer Electrolyte Fuel Cell; 固体高分子形燃料電池)の水の挙動についての研究を進めてきた。具体的にはセル内の水蒸気と液水の二相流のセルモデルの構築と運転状態の水の収支測定¹⁾、セル面内の水の分布を計測する可視化セルの設計と計測²⁾、セルモデルとの対比、さらに電流密度分布の測定を可能とする可視化との複合計測セルの設計、計測³⁾、さらにCO被毒のセル面内の反応分布などを明らかにしてきた。今回、これらの評価技術の知見を基にガス拡散層の高機能化についていくつかの試みを行ったのでそれを報告する。

2. ガス拡散層の役割と課題

ガス拡散層(GDL)の機能としては次の項目が挙げられる。①触媒層の保持体、②ガス流路から触媒層へのガス拡散経路、③水の排出経路、④電子電導路。設計上、特に重要となるのは電池反応による水の生成が生じるカソード側の②、③機能のバランス設計である。電極構造と反応ガス、生成水の動きを図1に示す。

* 電気電子情報工学科

燃料電池のガス拡散層 (GDL) は電極で生成した水によるフラッディング(flooding)を防ぐために、PTFEなどのフッ素樹脂により撥水加工が必須となっている。しかし、撥水加工によりガス透過性を低下させる可能性がある。そのため、ガス透過性と水透過性を低下させないGDLの設計および材料技術が求められている⁴⁾。

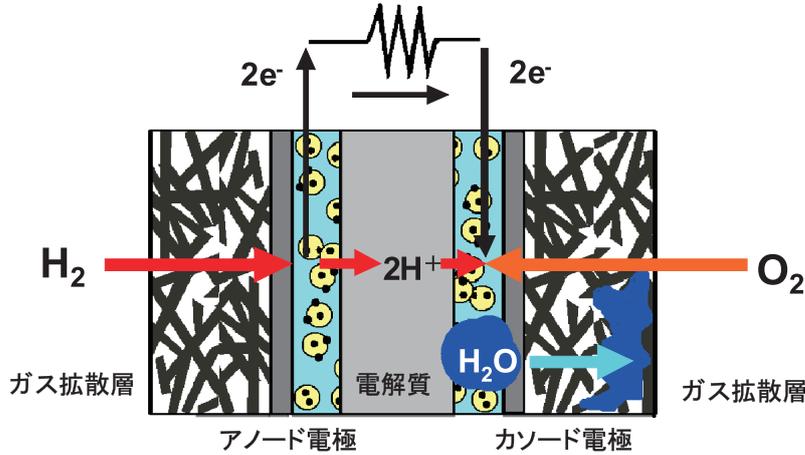


図1 固体高分子形燃料電池の電極構造
ガス拡散層内に水が滞留すると酸素、水素が触媒層に供給されにくくなり、特性の低下を招く。

3. 機能分化したガス拡散層の試作

増粘した 10wt%PTFE水分散液をカーボンペーパー (CP、東レ社製TGPH-060) にスクリーン印刷法を用いて、親水部/撥水部の面積比が異なる2種類の試料を作成した。親水/撥水パターン化したCPは 30 分間焼成を行い、撥水性処理を行った。撥水処理が完了したカーボンペーパーを6フッ化チタン酸アンモニウム(NH₄)₂TiF₆(和光純薬 試薬1級) 0.1mol/l、ホウ酸H₃BO₃(和光純薬 試薬特級)0.2mol/l水溶液に 24hr浸漬し、酸化チタンを析出させ、親水部を作成した(図2)。得られた親水/撥水域をパターン化したカーボンペーパーを用いて、MEA(Membrane Electrolyte Assembly; 膜・電解質接合体)を製作して、電池特性の評価を実施した。親水化処理について模式的に示したものを図2に示す。

4. 格子状上と島状パターンの比較

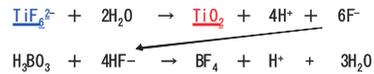
最初に全面撥水処理した場合と今回試みたTiO₂を用いた全面親水化の比較の結果を図3に示す。図3に示すように全面親水化電極は加

親水化処理について

親水部付与のポイント

- ・多孔質体内部まで均一に付与
- ・多孔質体の空隙に影響を与えない材料、付与方法

液相析出法 (Liquid Phase Deposition Method, LPD法)の原理



水溶液中からTiO₂をCP上に析出させる

- 1) 廣井ら, 第43回電池討論会講演要旨集 p. 546 (2002)
- 2) 出来ら, 電気化学および工業物理化学, 76, 678 (2008)

図2 親水化処理の方法

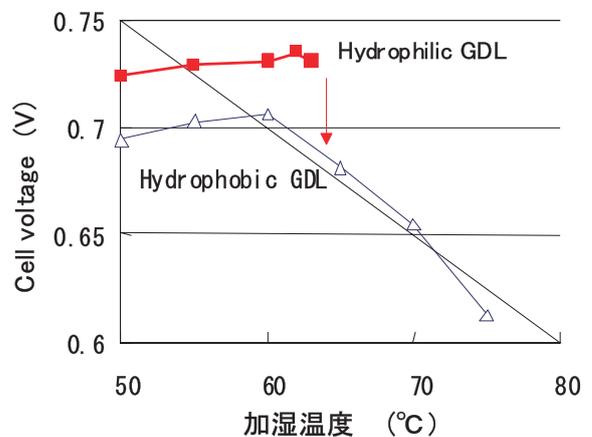


図3 全面撥水と全面親水化電極の特性比

湿湿度が低いときは保持する水によって電解質膜のイオン電導度が高く、全面撥水電極よりも良い特性を示すが加湿温度が高い領域ではフラディングが生じて特性が低下、測定不能となる。そこでGDLに対する撥水と水の排出という2つの要求機能を分離してGDL面内に配置した場合にどうなるかを調べた。考え方を図4に示す。

基本的な考えは GDL の面内に親水部と撥水部を作ることであり、それらは GDL の厚さ方向についても完全に親水化撥水化されていなくてはならない。問題は親水部と撥水部の面積比であり、いくつかのケースをトライして最適値を求めた。代表的な例を図5に示す。

以下の結果は図5の2つのパターン、すなわち格子状パターンと島状パターンの2つのパターンの試作を行い、セルテストした結果を示す。ここで島状パターンの親水部の面積は格子状に比べ非常に小さい。図6に電流密度依存性を示す。図6からわかることは65°Cの低加湿では2つのGDLはほぼ同じ特性を示すが75°Cの高加湿では明らかに白抜きマークの島状パターンのほうが優れている。これは高加湿条件ではカソード側の水の排出量が大きくなるが島状のほうがスムーズに水が排出できていることを示している。

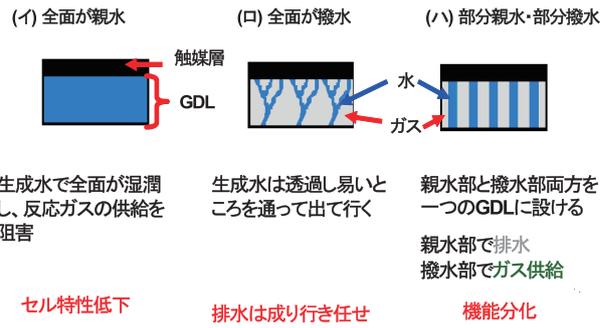
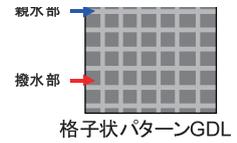


図4 GDLの機能分離の考え方
撥水部と親水部を局部的に分け、それぞれガス透過と水排出を持続的に行わせる。

- 格子状パターンGDL
親水部面積: 約25%



- 島状パターンGDL
親水部面積: 約1%

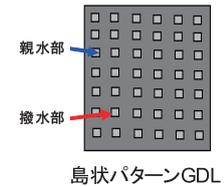


図5 試作した2つのパターン

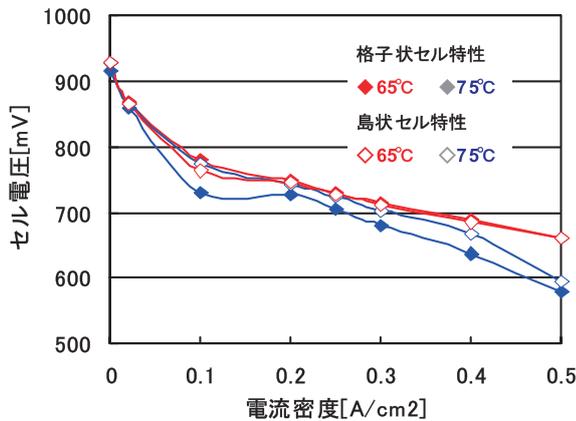


図6 電流密度依存性

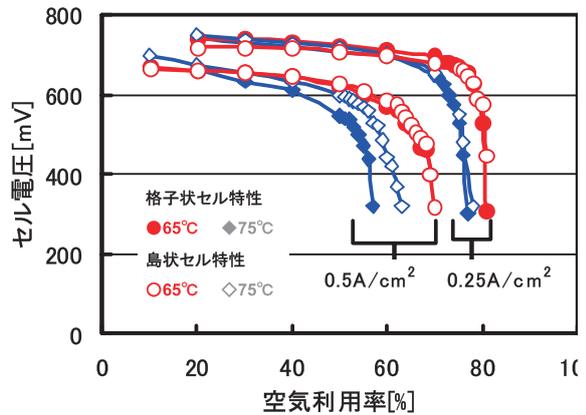


図7 電流密度を変えた場合のセル電圧と空気利用率との関係

次に電流密度を $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ からもっと大きくして電池反応によるカソードにおける水生成が多くなるケースとして2倍の電流密度である $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の場合を2つの加湿温度に分けて特性を調べた(図7)。図7からわかるように島状と格子状との差ははっきりと認められ、島状のほうが優れた特性を示すことが確認できた。さらに酸素ゲイン測定を行った結果を図8に示す。酸素ゲインとはカソード側に酸素を流したときのセル電圧から空気を流した場合のセル電圧を差し引いたものであり、酸素の電極内の拡散性の程度を推し量る指標として用いられる。もちろん、この数値は小さいほどガス拡散性がすぐれていることになる。75℃では島状のほうが各電流密度に対して低い酸素ゲインを示すことから、島状パターンが水の排出特性に優れていることを示している。これらをまとめると図9のようになる。

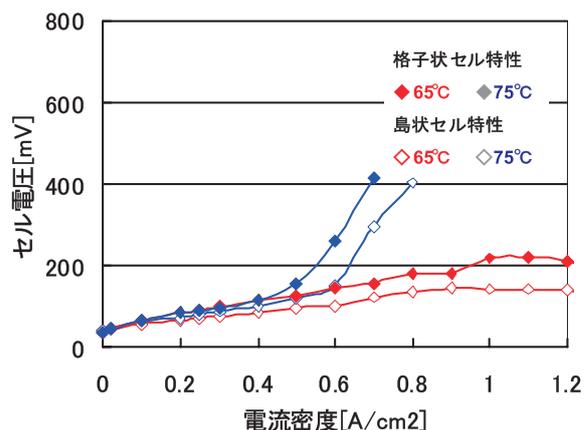


図8 2つのパターンと酸素ゲイン

	電流密度依存性	O ₂ ゲイン	Air利用率依存性 (icd=0.25A/cm ²)	Air利用率依存性 (icd=0.5A/cm ²)
格子状パターン GDL	×	×	×	×
島状パターン GDL	○	○	○	◎

図9 実験結果のまとめ

これらの結果からGDL面内に親水部(生成水の排出路)と撥水部(反応ガスの進入路)を分離して設けることにより、高電流密度域や高加湿の場合の特性を改善できることがわかった。また親水部と撥水部との面積比は親水部の面積が小さいほど効果が大きいことがわかった。

5. 親水部を流路に同期させた新構造の評価

5.1 狙い

上に示したように、スクリーン印刷による親水/撥水パターン化カーボンペーパーを作成し、その効果について検討を行い、島状パターンの法が格子状パターンよりも優れた特性を示すことを確かめた。今回、同じくスクリーン印刷による親水/撥水パターン化カーボンペーパーを作成し、親水部をセパレーターの流路部に設置した場合の効果を検討した。

5.2 電極試作

10,000cpsに増粘した10%wt%PTFE水分散液(旭硝子社製 AD911)をカーボンペーパー(以下 CP, 東レ社製 TGPH-060)に1mm角、0.75mm角模様のスクリーンを用いて図10に示すようなパターンを形成した。このスクリーンはセパレーターのガス流路部に親水部が合



図10 カーボンペーパー上にパターン化された親水/撥水部。中央部が電極として用いる部分、黒い部分がPTFE処理した撥水部

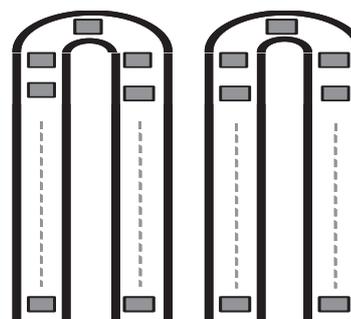


図11 流路に同期させて配置された親水部

致するようにパターンされている(図 11)。次に 1mm角、0.75mm角模様の外周部にPTFE付与部(撥水部)がパターンされる。PTFEを付与したCPは、105°Cで10分間乾燥し、その後、大気中にて350°Cで30分間焼成を行った。撥水処理が完了したカーボンペーパーを6フッ化チタン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (和光純薬 試薬 1級) 0.1mol/l、ホウ酸 H_3BO_3 (和光純薬試薬特級) 0.2mol/l水溶液に24hr浸漬し、1mm角、0.75mm角模様の外周部に酸化チタン TiO_2 を析出させ、親水部を作成した。得られた親水/撥水パターン化カーボンペーパーは親水部/撥水部の空孔体積、接触角などの特性について評価を行った。親水部/撥水部の空孔体積はデカンを用いた方法で測定し、接触角は液滴法(協和界面科学社製 Model DM500)にて測定した。次に親水部がセパレーターの流路部と合致するように、MEAを製作して、電池特性の評価を行った。

5.3 結果と考察

通常の全面PTFE処理を行ったCPは、親水ポアはほとんど存在しないが、 TiO_2 /PTFE処理CPは TiO_2 による親水ポアを付与することができた。

さらにSEM/EDXにより、親水部にはTiが存在し、撥水部にはFが存在することが確認された。また、PTFE付与部は通常のPTFE処理品とほぼ同様の接触角を得ることが出来た。この TiO_2 /PTFE CPの物性はオートクレーブ処理(高温水蒸気耐久性試験)においてもほとんど変化が生じないことが確認できた。得られた TiO_2 /PTFEパターン化CPをカソード側GDLに用いて、MEAを製作し、単セルでのI-V特性を評価した。図 12、図 13 に低加湿条件およびフル加湿条件でのセル電圧特性を示す。ここで低加湿、フル加湿というのはセル温度に対して反応ガスの露点がセル温度より低い、あるいは同じ温度であることをいう。また、図中のrefは全面撥水GDLのデータを示す。図3から低加湿条件($T_{\text{cell}}/T_{\text{a}}/T_{\text{c}}=75^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}$)では、 TiO_2 /PTFE CPが全面撥水CPと比較して、性能が良いことがわかる。通常、低加湿条件ではアノードからカソードへのelectroosmosis効果によってアノードがドライ気味になり、電解質膜のイオン電導度が低下して特性低下が起こるが、今回の試作セルでは顕著なセル電圧の低下は認められなかった。これは TiO_2 /PTFE CPの TiO_2 部分が湿潤することによる保湿効果によるものと考えている。一方、

図 13 からわかるようにフル加湿条件($T_{\text{cell}}/T_{\text{a}}/T_{\text{c}}=75^\circ\text{C}/75^\circ\text{C}/75^\circ\text{C}$)では TiO_2 /PTFE CPは全

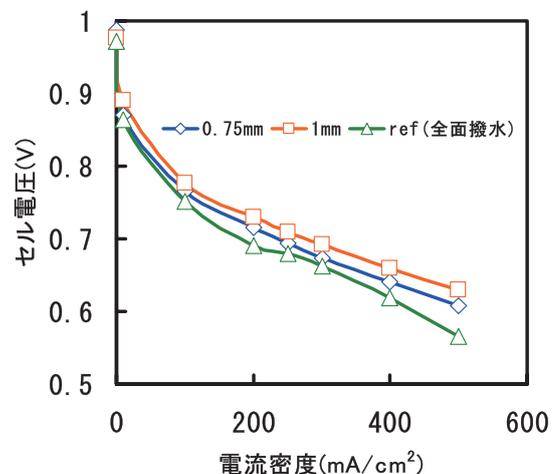


図 12 低加湿条件でのセル電圧特性

$T_{\text{cell}}=75^\circ\text{C}$, $U_f/U_o=70/50\%$

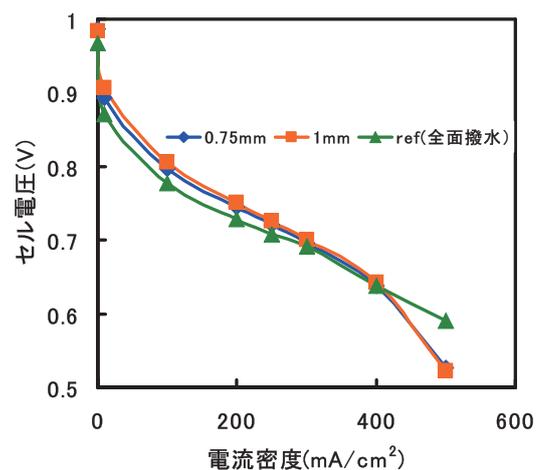


図 13 フル加湿条件でのセル電圧特性

$T_{\text{cell}}=75^\circ\text{C}$, $U_f/U_o=70/50\%$

面撥水CPと比較して高電流密度側で特性が低い。フル加湿の場合、 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ までの電流密度域では同期パターンセルの特性が良いが、高い利用率領域では全面撥水のほうが良い特性を示す。

図 14 に酸素利用率特性の測定結果を示す。低加湿でかつ低利用率領域では同期型セルの特性が良い特性を示すが高利用率領域では前面撥水のほうが良い特性を示す⁵⁾。

これらの結果から今回の試作セルは低加湿側ではこの電極の持つ保湿性から従来の前面撥水電極よりも良い特性が得られているが、高電流密度、高利用率領域では水の排出性能はまだ十分でないことを示唆している。これは組み立てにおける親水部パターンと流路との同期の ALIGNMENT が十分でないか、撥水性のパターンのエッジがシャープでないため撥水性と親水性の入り混じった領域が生じているためなどが原因として考えられる。

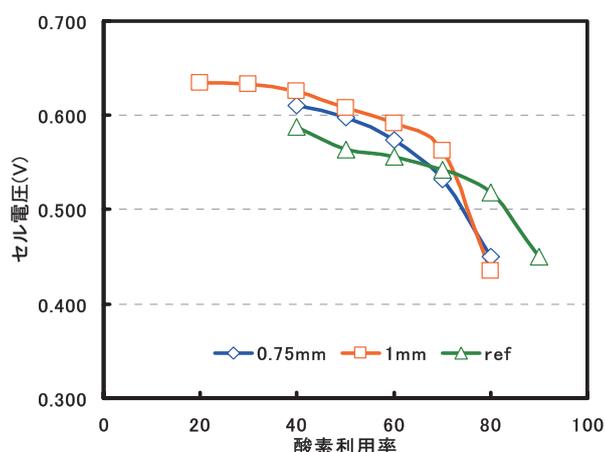


図 14 流路に親水部を同期させたセルの酸素利用率依存性
 $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$, $U_f=70\%$, $I_{\text{cd}}=0.25\text{A}/\text{cm}^2$

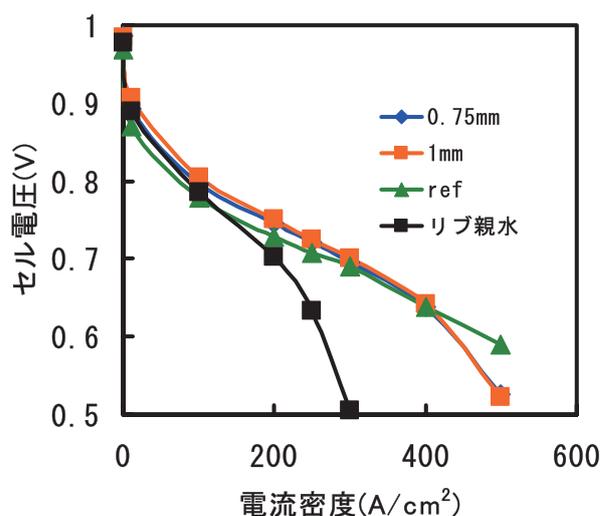


図 15 親水部を流路からずらせたセルのセル電圧特性
 $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$, $U_f/U_o=70/50\%$

最後に親水部が流路ではなく、リブ部に同期させた場合の実験結果を図 15 に示す。同図からわかるようにセル特性(リブ親水)は非常に悪い結果となった。これは水の排出路がふさがれた状態での運転となるため特性が悪い予想通りの結果といえる。

参考文献

- 1) T.Murahashi, M.Naiki and E.Nishiyama Water transport in the proton exchange membrane fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag,, J. Power Sources, 2006, 162(2), 1130-1136
- 2) T.Murahashi, H. Kobayashi and E.Nishiyama, In situ Visualization of Water Droplets in Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode, Electrochemistry, 2007, 75 (2), 261-263.
- 3) T.Murahashi, H.Kobayashi and E.Nishiyama, Combined measurement of PEMFC performance decay and water droplet distribution under low humidity and high CO, J. Power Sources, 2008, 175(1), 98-105
- 4) T.Murahashi, T.Mitsumoto and E.Nishiyama, Current Distribution of a PEMFC under CO poisoning, Electrochem. Soc. Transaction, 2009, Proton Membrane Electrolyte Fuel Cells 9 (2), 869-879.(2009)
- 5) 安田直之, 高木進, 西口博人, 福本久敏, 吉岡省二, 村橋俊明, 親水/撥水パターン化ガス拡散層の PEFC 特性, 第 50 回電池討論会, 講演要旨集p465, 2009 年

(平成 22 年 3 月 31 日受理)