

博士論文審査報告書

氏名 山口 聡
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 論博理第 27 号
学位授与報告番号 乙第 83 号
学位授与年月日 令和 5 年 3 月 24 日
学位授与の用件 学位規則第 7 条該当

論文題目 「放射光を用いたイメージング技術の開発と燃料電池内の液水観察に関する研究」

論文審査委員 (主査) 教授 竈島 靖
(副査) 教授 田中 義人
(副査) 教授 和達 大樹
(副査) 教授 竹内 佐年
(副査) 鈴木 基寛 (関西学院大学工学部・教授)

1. 論文内容の要旨

地球環境問題に対して、継続的な開発目標（Sustainable Development Goals: SDGs）やカーボンニュートラルなどの目標が設定されている。その中の課題としてエネルギー問題があり、クリーンなエネルギー源の利活用が重要となっている。それを実現する一つ的手段として、燃料電池の利用が考えられる。燃料電池は水素と酸素から発電し、発電中の反応生成物として二酸化炭素は排出せずに水のみが生成されるクリーンなエネルギー源である。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、動作温度が低温であり、比較的コンパクトにシステムを構築できるため、車載用電池として期待されている。PEFCは固体高分子電解質膜を中心に触媒層、ガス拡散層、ガス流路を持つセパレータのサンドイッチ構造となっている。発電によって生ずる水は空気を供給するカソード側の触媒層で生成され、ガス流路に排水される。しかしその水がガス拡散層で滞留すると発電に必要な原料ガスである酸素が触媒層に到達できなくなる。この現象はフラッディングと呼ばれ、電池の出力低下の原因となる。フラッディングの抑制には、ガス拡散層に撥水層を設けることが効果的であることが知られている。さらなる性能の向上を目指すにはガス拡散層、特に撥水層での水の存在状況や動きの様態を理解することが必要であるが、水を輸送する撥水層の細孔構造はナノメートルスケールであるため、観察が難しい状況にある。

本論文は、PEFC の高性能化につながる撥水層中の液水の観察技術を構築することを目的とし、そのために SPring-8 の高輝度放射光を用いた X 線 CT 技術に注目した。まず、撥水層中での液水の微細な形を明らかにするため、Zernike 位相板を備えた疑似ケーラー照明の結像型 X 線位相差顕微鏡（X 線ナノ CT システム）を整備した。微細な液水は X 線吸収量が絶対的に小さいために吸収コントラストで捉えることは困難であるが、位相コントラスト法を用いることで数桁高いコントラストで識別することが期待できる。光源に放射光を用いることで空間分解能 200 nm、CT 計測時間 4 分が可能となった。撥水層を模擬した撥水性多孔体サンプルを作製し、冷却によってサンプル内に結露した水を X 線ナノ CT で計測した。撥水性多孔体の隙間に直径 3~8 μm の球形の液水が観察された。また、液水の中に多孔体を構成している材料が存在していることが確認された。ナノメートルスケールの多孔体中の液水の形を鮮明に観察した初めての研究成果である。撥水性の弱い材料が核となり、水蒸気が結露して液水となっていると考察した。撥水層の設計に関して、結露する場所を固定する核を設けることで排水性向上を促す指針を得ることができるとの結果である。次に、撥水層内の液水の動きを観察するため、時分割 X 線マイクロ CT システムを整備した。数 μm から 100 μm 程度の細孔構造を持つ撥水層を有するガス拡散層をサンプルとし、圧入で水を注入してその水の浸透を時分割で CT 計測した。高速回転ステージを用いて 1CT 当たりの計測時間を 4.2 秒、CT 計測の間隔を 9 秒として観察した。100 μm の細孔の中の水の急激な減少を捉え、それには基材のバインダが影響していることを初めて明確にした。この観察方法から液水の浸透に重要な内部接触角を求めることができることも示した。本論文において、撥水層内の液水を観察する技術を構築して液水の微細な形と動きを観察し、その水が結露する状況と排水への寄与部分の考察を行った。本研究によって、PEFC の性能向上につながる重要な情報を得ることが可能となった。

2. 論文審査結果

本論文は、固体高分子形燃料電池（PEFC）の性能向上を目的として、PEFC の撥水層中の水を可視化するために SPring-8 の高輝度アンジュレータ光を光源とする X 線ナノ CT と時分割 X 線マイクロ CT の 2 つの計測システムを構築し、PEFC の撥水層の水の微細な構造と動的な挙動を詳細に観察したものである。

Zernike 位相差法による結像型 X 線顕微鏡からなる X 線ナノ CT システムを構築し、通常吸収コントラストでは観察が困難である微細な液水の存在様態を鮮明に観察している。観察を可能とするために撥水層を模擬した撥水性多孔体からなるモデル試料を作製し、撥水層中の水についてこれまで確認できていない形状や材料との立体的な位置関係を初めて捉えることに成功している。

水の動きに関しては、時分割 X 線マイクロ CT システムを構築し、水を圧入しながら撥水層内の水の動きを観察し、これまでの計測では得られていない細孔内の水の急激な減少を

捉え、その原因が材料内の親水性のバインダに起因することを初めて明らかにしている。これらの計測結果は PEFC の性能向上に不可欠なフラッディングの抑制技術の設計指針を与えるものであり、それを可能とする計測技術を構築したことは評価できる。現在のグローバルな課題である SDGs およびカーボンニュートラルを実現する燃料電池技術の高度化に重要な貢献をなす有意義な研究成果と言える。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、令和 5 年 1 月 23 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。