

# 多孔質薄膜中の不凍水量測定装置の開発

507108 江崎由佳 (土壌圏循環学教育研究分野)

**はじめに** 多孔質体中には、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下でも凍らない水（不凍水）が存在する。燃料電池も多孔質膜の積層構造からなる。燃料電池の低温環境下における発電効率維持や耐久性向上を考えるには、多孔質膜中の水の凝固点や各温度における不凍水量（不凍水量曲線）を知る必要がある。しかし現在、こうした薄膜の凝固点や不凍水量を迅速かつ簡単に測定できる装置は存在しない。そこで、本研究では土中水分測定に広く用いられる静電容量計（FDR）を改良し、薄膜の不凍水量測定に応用することを目的とする。

**装置と方法** 平板コンデンサの共鳴振動数  $f$  は平板電極間の媒体の誘電率に依存する。電極間距離を近づけると、電極周囲の媒体の誘電率に対応した  $f$  を得られる。そこで、ガラス樹脂上に電極回路を焼き付け、温度を制御することで、電極上に置いた薄膜の  $-40\sim 40^{\circ}\text{C}$ における  $f$  を測定できる装置（TDA）を作成した。ところで、水の比誘電率（約80）は空気や氷、土や多くの多孔質体（1~5程度）より高い。そこで、任意の多孔質体を用いて含水率  $\theta$  と  $f$  の検量式を作れば、様々な多孔質薄膜の含水率や不凍水量をTDAにより測定することが可能となる。ここでは、核磁気共鳴法により不凍水量曲線が明らかなシルトを用いて検量式を作成した。そして、燃料電池の電解質膜、触媒層、拡散層及びこれらの積層膜（MEA）の不凍水量曲線と凝固点の測定を試みた。

**結果と考察** まず試料の凍結過程において、 $f$  の急激な低下と潜熱の発生から凝固点（過冷却の破れる温度）を求めた。凝固点は水分量や凍結履歴が少ないほど低下した。また、撥水性が強いほど凝固点が低くなった。次にシルトの不凍水量と TDA で求めた  $f$  を比較したところ、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上においては、 $\theta = 0.00463 f - 2.91$  が得られた。一方、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下においては、含水率と  $f$  との関係は全水量  $\theta_T$  によって異なった。これは氷の誘電率によると考えられる。そこで、検量式を  $10^3 \theta = (2.098 \theta_T^2 - 1.507 \theta_T + 0.307)(f - 650)^2$  とした。これらの検量式を用いて TDA で測定した、シルト、MEA、触媒層、拡散層の不凍水量曲線を図 1 に示す。試料の不凍水量は温度とともに急減し、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で一定となった。不凍水量は同じ試料であれば全水量に関係なく等しかった。また、撥水性が強い試料ほど全水量も不凍水量も少なかった。更に、凍結・融解過程において不凍水量曲線にヒステリシスが生じた。これは、氷の成長・融解が温度変化に対して遅れる非定常状態や、氷の結晶形の違いによると考えられる。

**おわりに** 薄膜の凝固点と不凍水量を迅速かつ簡単に測定できる装置を開発し、燃料電池の多孔質膜の不凍水量曲線を示した。今後は、ここで提案した検量式や装置の他の試料への応用や不凍水量測定精度の向上が課題である。

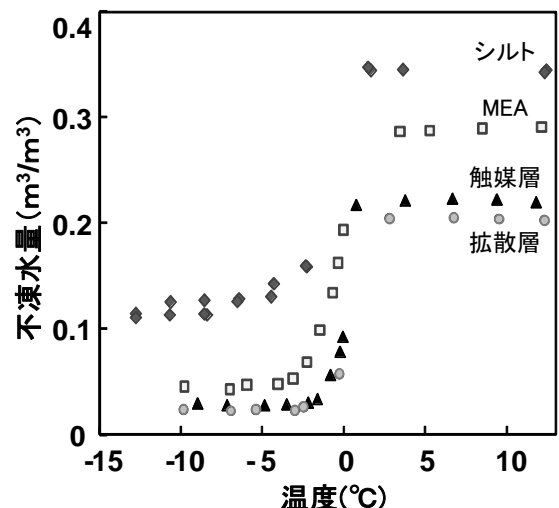


図 1 TDA で測定した不凍水量曲線