

令和元年5月22日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04272

研究課題名(和文) PEM形燃料電池内のナノスケール水輸送現象観察と高性能電池構造の解明

研究課題名(英文) Research for the optimum structure of PEM fuel cells based on the observation of water transport phenomena in the nano-scaling field

研究代表者

近久 武美 (Chikahisa, Takemi)

北海道大学・工学研究院・特任教授

研究者番号：00155300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池において、親水性・繊維状MPLは従来型に比べて凝縮水輸送を円滑化し、電池性能ならびに低温起動性の向上に対して有効であることがわかった。また、内部が中実構造のバルカン粒子は触媒用カーボン担体として白金表面の酸素輸送を円滑化することがわかった。さらに、触媒層イオノマーの側鎖構造と分散性の制御により、電池性能を向上し得る余地があることが示された。一方、炭素原子が単層に配置されたグラフェンをカーボン担体に用いた場合にはイオノマーが不要となり、白金使用量を大幅に削減できる可能性が示された。また、スケールモデル実験およびLBM計算によって、最適なガス拡散層構造に関する知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は将来有望な水素を高効率で電気変換する燃料電池を対象とし、高電流密度化に対して大きな影響を及ぼす物質輸送現象に焦点を当て、一連の研究を行なったものである。その結果、種々の運転条件に対して良好な物質移動を実現するために有効な触媒層やガス拡散層の多孔構造、濡れ性および熱物性のほか、ポリマーとPt担持カーボンの最適構造を明らかにすることができた。これにより、次世代における中心的なエネルギー変換器の一つとして期待される燃料電池のコスト低減、高出力化ならびに高効率化を達成するために、有用な種々の知見が得られたといえる。

研究成果の概要(英文)：The research was conducted to understand the multi-scale transport phenomena in the polymer electrolyte fuel cells. The research revealed that hydrophilic carbon-fiber MPL (micro porous layer) gives better water transport ability than the conventional type, resulting in better cell performance and cold-start capability. The carbon type called "Vulcan", which has more condensed inside-structure than the conventional one, has an ability to increase oxygen transport rate at the surface of the Pt catalyst. Additionally, the cell performance appears to be improved by the optimum control of side-chain structure of ionomers and their distribution in the catalyst layer. The Graphene, which has a structure of mono-layer of carbon atoms, may have possibility of greatly-reducing Pt amount for the same cell performance. The research also shows the optimum grid structure of gas diffusion layers by the developed scale-model experiment and Lattice Boltzmann Simulation.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池 PEM 水輸送 酸素拡散 高効率

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我国の将来エネルギーに関して、化石燃料や原子力を中心とする時代から自然エネルギーを主体としたエネルギー社会に移行することが求められている。その場合、変動の大きな自然エネルギーを大量導入するには余剰エネルギーを水素変換し、運輸や分散電源部門でその水素を利用する一方、電力に再変換し系統に戻す技術の高度化が求められる。

水素を高効率で電気変換する燃料電池はその中心的技術の一つであり、性能改善のための基礎研究は重要である。燃料電池ではマルチスケール構造内におけるプロトン、電子、反応ガスならびに生成水の円滑な輸送制御が高電流密度化のための鍵となる。この点、種々の運転条件に対して良好な物質移動を実現するための多孔構造、濡れ性および熱物性のほか、ポリマーと Pt 担持カーボンの最適構造に関する知見はまだ不十分である。

2. 研究の目的

固体高分子形燃料電池 (PEMFC または PEFC) は次世代における中心的なエネルギー変換器の一つとして期待されるが、そのコスト低減課題を克服するには更なる効率の向上と高電流密度化が不可欠である。そのためにはナノスケールの触媒層、ミクロスケールのガス拡散層、およびミリスケールのガス流路における熱・物質・電流移動現象を解明し、各要素の最適な構造ならびに物性条件を明らかにする必要がある。本研究は高電流密度化に対して大きな影響を及ぼす物質輸送現象に焦点を当て、こうしたマルチスケール場における物質移動と電池性能との相互作用を解明し、高効率ならびに高電流密度化を達成するための物性ならびに構造を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究は3年計画で実施し、前半は各コンポーネント部の水輸送現象解明と性能向上技術提案の適用・評価を行う。さらにミクロ場に対する LBM シミュレーションならびにマクロ場を主体としたマルチスケール熱流体計算を並行して行う。後半はこれらのマルチコンポーネントにおける知見の統合と設計指針の提示に関する研究ステージと位置づけ、電池全体系の数値シミュレーション、設計に有用な水輸送制御指標の提案、ならびに種々の試作燃料電池による検証実験をおこなう。

具体的には、次に示す項目に関して研究を行う：①研究代表者がこれまでに行ってきた Cryo-SEM 観察と触媒層内の反応・物質移動モデルによる解析結果との比較を行い、触媒層内の反応分布や物質移動の特性を明らかにする、②凍結固定可視化法による水輸送の観察と高密度比対応の LBM 法による解析によって、複雑繊維構造内の凝縮水移動現象を明らかにする、③LBM 法による濡れ性影響をマルチスケール熱流体計算に取り込みながら最適なセパレータ流路形状について解析を行う、④これらの知見を総合し、設計に利用可能な水輸送制御指標の提案を行う、⑤種々の電池構造や流路構造ならびにサイズを有する燃料電池を外注試作し、上記指標の妥当性について検証を行う。

4. 研究成果

本研究は燃料電池の高電流密度化を目的として物質移動と電池性能との相互作用について研究を行なったものであり、下記のような成果を得た：

(1) 高効率・高電流密度化に対する親水性・繊維状構造 MPL の効果

触媒とガス拡散層の界面にある MPL 層には一般に疎水性・粒子状の MPL が用いられている。しかしこれを親水性・繊維状の MPL に変えた場合には触媒層から積極的に水を流路側に吸い上げながら、繊維構造間に空気の流路が維持される可能性がある。そこで、濡れ性と粒子・繊維構造の異なる組み合わせに関して研究を行い、最適な MPL 構造について研究を行なった。

図1はその結果の一例であり、MPL を親水性・繊維状構造とすることによって幅広い電流密度条件で良好な運転をなし得ることを確認した。そこでこの際の凝縮水分布を明らかにするために、凍結固定化法による凝縮水分布の Cryo-SEM 断面観察ならびに熱伝導・水蒸気拡散についての一次元数値解析を行なった。図2は Cryo-SEM 断面写真の一例であり、親水性・繊維状 MPL は従来の疎水性・粒子状 MPL に比べて凝縮水を良好にガス拡散層 (GDL) 側に輸送していることを示す凝縮水分布が観察される。なお、画像では凝縮水が MPL の空隙を埋めているように見えるが性能は高く維持されたおり、繊維状であることによって空気の通路が何らかの形で確保されていることが推察された。このほか高電流密度条件ではフラッドイングではなく、むしろドライアウトが生じる場合もあることがわかった。そのため、MPL の熱伝導率を高くすることが併せて重要であることが示された。

(2) PEFC カソード触媒層におけるカーボン担体構造が酸素輸送に及ぼす影響解析

触媒層の構造は貴重な白金使用量を低減する上で重要である。そこで白金が担持されているカーボンの種類に着目し、従来用いられているケッチェンブラックと内部が中実構造となっているバルカン粒子による性能比較を行った。図3はこの二種類のカーボン粒子構造・白金粒子分布の概念図と、性能分析の結果得られた電気化学抵抗構成を示したものである。

バルカンを用いた触媒層では白金表面の酸素輸送に関連する抵抗 $R_{p,r}$ が顕著に低下しており、

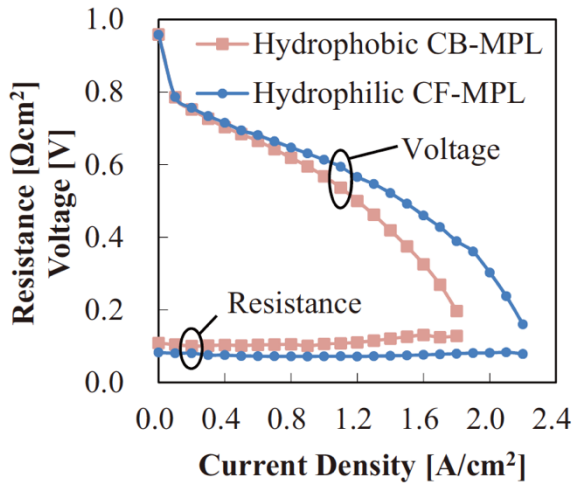


図1 疎水性・粒子状と親水性・繊維状 MPL の性能比較

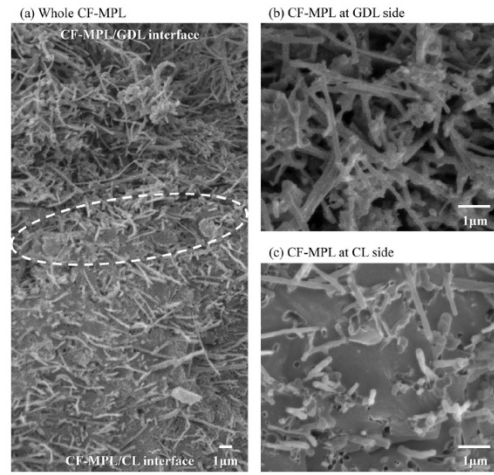


図2 親水性・繊維状 MPL 内の凝縮水分布の Cryo-SEM 画像

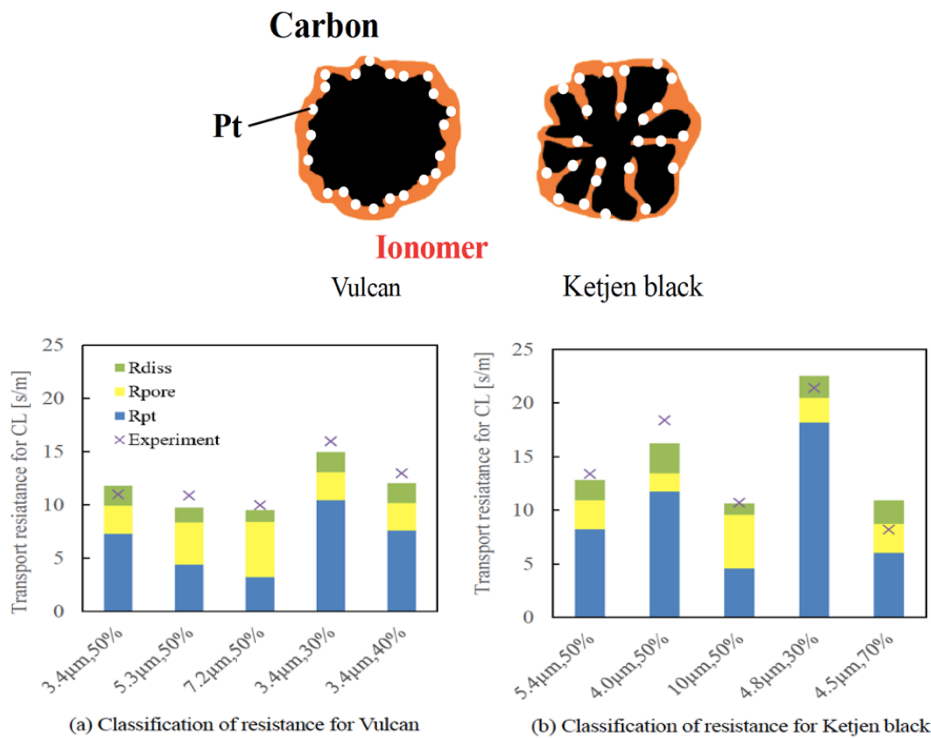


図3 触媒層カーボン粒子構造（バルカン（左）とケッチェンブラック（右））と電気化学抵抗分析結果（横軸は触媒層厚さと白金担持密度%条件）

白金表面の酸素輸送が円滑化していることがわかる。これはバルカンを担体とする触媒層は直径 10nm 以下の細孔が少なく、ほとんどの白金粒子がカーボン粒子の外側表面に配置されていることによるものと考えられる。一方、バルカンでは実質的な空隙率が減少するため、ケッチェンブラックに比べて空隙率を若干高くすることが望ましいといえる。

(3) 触媒層内イオノマーによる酸素輸送抵抗変化

カーボン担体構造と併せて触媒層内のプロトン輸送に関するイオノマーの特性影響に関して、側鎖構造が異なる Aquivion と Nafion を用いた際の白金表面酸素輸送抵抗について分析した。その結果、図4に示すように Aquivion を用いた場合には中電流密度領域において電圧が高くなるが、限界電流密度は若干低くなることが確認された。この要因について、上記と同様な手法によって白金表面における酸素輸送抵抗を分析した結果、Aquivion では白金表面における酸素輸送抵抗値が大きくなっていることが示唆された。これは短側鎖イオノマーである Aquivion は親水性が高いため、白金表面に強く凝集していることが原因であるものと推定された。このことから、イオノマーの側鎖構造と白金近傍の分散性の制御により、さらに電池性能を向上し得る余地があることが示された。

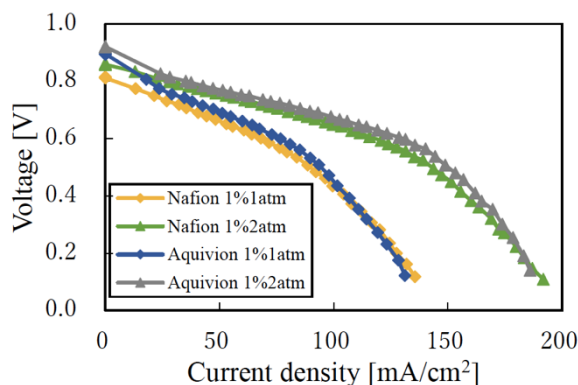


図4 側鎖構造の異なるイオノマーであるAquivionとNafionの性能比較

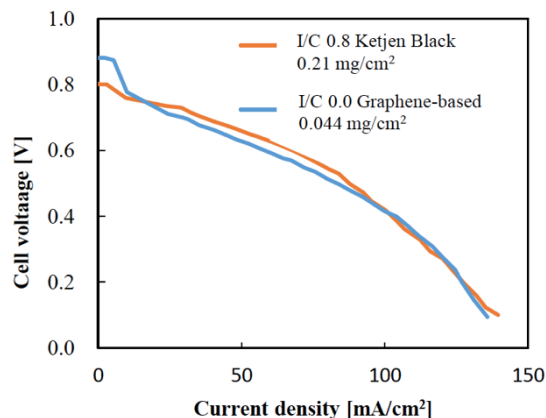


図5 イオノマー無しグラフェンと従来型触媒層との性能比較

(4) 触媒層におけるグラフェンの可能性

グラフェンは炭素原子が単層に配置された構造を持っており、電子とプロトンの両方を輸送し得る特性があるとして着目され始めている。この機能が事実であれば、プロトン輸送に必要なイオノマーが不要となり、酸素・プロトン・電子の会う三相界面領域が著しく拡大する可能性がある。そこでグラフェン粉末に白金を担持し、電池性能の計測を試みた。その結果を図5に示す。グラフェンを用いた場合にはイオノマーを含んでいないにもかかわらず従来型のケッチェンブラックと同等の性能が示されており、しかも白金担持量が0.21 mg/cm²の従来型Ketjen Black触媒層と同等のIV性能を、わずか0.044 mg/cm²の白金担持量で得られることが示されている。これによりグラフェンの触媒層利用の大きな可能性が示唆されたものといえる。ただし、この場合にはバインダーの役目をするイオノマーがないために、グラフェン粒子の構造安定化法について別途検討が必要である。

(5) 氷点下起動特性の向上研究

バスやトラック用の燃料電池では乗用車用と比べて著しく高い耐久性が求められる。そのために乗用車で用いられている金属製のセパレータではなく、カーボン性のセパレータが用いられる可能性が高い。この場合、カーボン性セパレータは多少肉厚で大きな熱容量となるために、特に氷点下起動が困難となる。そこで、カーボンセパレータを持つ燃料電池を対象とし、-30℃からの起動を目指してMPL構造による低温起動性の比較を行なった。その結果、上記(1)の研究で検討を行なった親水性・繊維状のMPLにすることによって、通常の疎水性・粒子状MPLと比べて起動期間中に生成水がMPL中にまで移動する割合が大きく、優れた氷点下起動特性を有することが確認された。さらに、起動時の電流密度制御法について検討をおこなった結果、図6に示されるようにドライ状態に設定された電解質膜の含水率変化に応じて、起動初期には0.04A/cm²程度の低電流密度で起動し、約30秒後に0.07A/cm²程度に電流密度を上げるような運転法によって、-30℃からの起動が可能であることが示された。

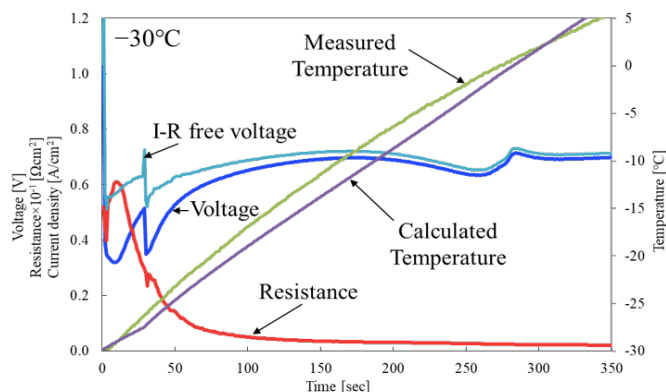


図6 氷点下起動成功時の電圧・抵抗・セル温度の時間変化

(6) スケールモデル実験およびLBM計算による最適ガス拡散層(GDL)構造解析

複雑繊維構造を持つGDL内の凝縮水挙動を明らかにするために、実機とキャピラリー数や重力効果を同一に保ちながら約300倍に拡大したスケールモデルを用いて実験・観察する手法を確立したほか、格子ボルツマン(LBM)計算の高速化を行なった(図7参照)。次にこの両手法を用いて複雑繊維構造中の凝縮水挙動を解析した結果、空孔径分布や濡れ性に対する凝縮水移動

の特徴を把握することができた。これらの解析の結果、セパレータリブ下の滞留水をスムーズに排出するための GDL 繊維の配向性や濡れ性分布設計に関する知見が得られた。

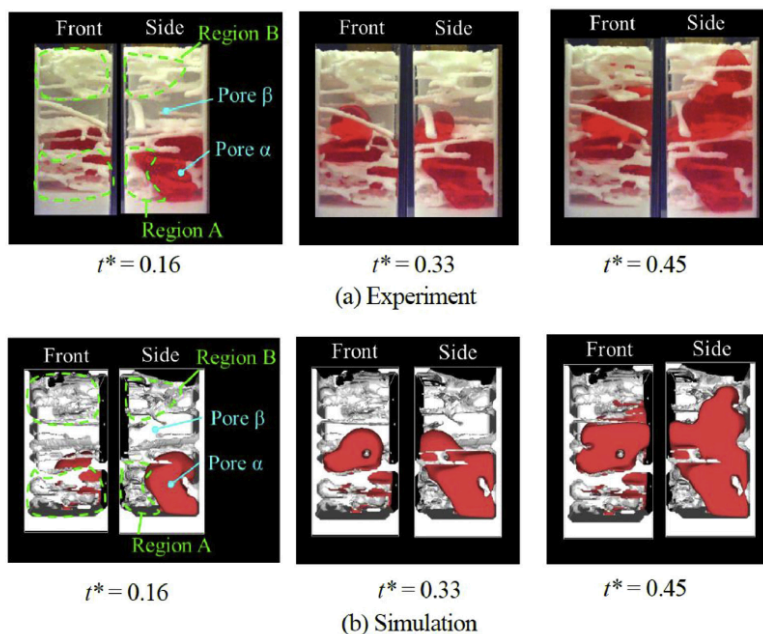


図7 ガス拡散層内の凝縮水挙動に関するスケールモデル実験（上図）と LBM 数値解析結果（下図）の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① Aoyama Yusuke, Tabe Yutaka, Nozaki Ryo, Suzuki Kengo, Chikahisa Takemi, Tanuma Toshihiro, Analysis of Water Transport inside Hydrophilic Carbon Fiber Micro-Porous Layers with High-Performance Operation in PEFC, Journal of The Electrochemical Society, 査読有, 165, 2018, F484~F491
- ② Tabe Yutaka, Sakaida Satoshi, Chikahisa Takemi, Scale model experiments for evaluation of liquid water transport in the gas diffusion layer of PEFCs, Journal of Thermal Science and Technology, 査読有, 13, 2018, 1-15
- ③ Sakaida Satoshi, Tabe Yutaka, Chikahisa Takemi, Large scale simulation of liquid water transport in a gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells using the lattice Boltzmann method, Journal of Power Sources, 査読有, 361, 2017, 133~143

〔学会発表〕（計 17 件）

- ① Onishi Fumito, Tabe Yutaka, Chikahisa Takemi, Experimental Study on the Balance between Microscopic Water Production and Temperature Rise during Cold Startup in PEFC, ECS Transactions, 86, 2018, 89~96, Cancun, Mexico
- ② Sakaida Satoshi, Tabe Yutaka, Chikahisa Takemi, Tanaka Kotaro, Konno Mitsuru, Study on PEFC Gas Diffusion Layer with Designed Wettability Pattern Tolerant to Flooding, ECS Transactions, 86, 2018, 111~118, Cancun, Mexico
- ③ Iiri Takumi, Tabe Yutaka, Chikahisa Takemi, Experimental Analysis of Oxygen Transport Resistance for Different Types of Ionomer in PEFC Catalyst, ECS Transactions, 86, 2018, 141~150, Cancun, Mexico
- ④ Satake Takayasu, Tabe Yutaka, Chikahisa Takemi, Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC, ECS Transactions, 86, 2018, 171~178, Cancun, Mexico
- ⑤ 野崎涼, 田部豊, 近久武美, PEFC の低温・高温条件下における触媒層内外の酸素輸送抵抗解析, 第 55 回日本伝熱シンポジウム, 2018 年, 札幌
- ⑥ 飯利拓実, 田部豊, 近久武美, 固体高分子形燃料電池の触媒層内イオノマーおよびカーボン種類に対する酸素輸送抵抗比較, 第 55 回日本伝熱シンポジウム, 2018 年, 札幌
- ⑦ 大西史人, 田部豊, 近久武美, PEM 形燃料電池の温度上昇過程における氷点下起動特性, 第 55 回日本伝熱シンポジウム, 2018 年, 札幌
- ⑧ 佐竹孝保, 田部豊, 近久武美, PEFC カソード触媒層におけるカーボン担体構造が酸素輸送

- に及ぼす影響解析、第 55 回日本伝熱シンポジウム、2018 年、札幌
- ⑨ Abhay Kumar, Takumi Iiri, Takayasu Satake, Yutaka Tabe, Takemi Chikahisa, Trial of applying graphene nano platelet to catalyst layers of a PEFC, 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16), 2018, Beijing, China
 - ⑩ Y. Tabe, T. Hayashi, T. Chikahisa, Analysis of Dominant Resistances of Oxygen Transport in PEFC Catalyst Layers with Various Structures, Asian Conference on Thermal Sciences 2017 (1st ACTS), 2017, Jeju island, Korea
 - ⑪ S. Sakaida, Y. Tabe, T. Chikahisa, Study on Liquid Water Behavior in Gas Diffusion Layer of PEFC by Enlarged Scale Model Experiment and Lattice Boltzmann Method, Asian Conference on Thermal Sciences 2017 (1st ACTS), 2017, Jeju island, Korea
 - ⑫ Y. Tabe, T. Satake, T. Iiri, T. Hayashi, and T. Chikahisa, Experimental Evaluation of Dominant Transport Resistances of Oxygen in Catalyst Layers of PEFC, ECS Transactions, 80(8), 2017, pp. 205-214, Washington, DC, USA
 - ⑬ Ryo Nozaki, Yutaka Tabe, Takemi Chikahisa, Toshihiro Tanuma, Analysis of oxygen transport resistance components and water transport phenomena with hydrophilic and hydrophobic MPL in PEFC, 232nd ECS Meeting, ECS Transactions, 2017, Washington, DC, USA
 - ⑭ T. Hayashi, Y. Tabe, and T. Chikahisa, Model and Experimental Analysis of Transport Resistances of Oxygen in Various Structures of PEFC Catalyst Layer, ECS Transactions, 75 (14), 2016, pp.373-383, Honolulu, Hawaii
 - ⑮ N. Wakatake, Y. Tabe, and T. Chikahisa, Water Transport in Ionomer and Ice Formation during Cold Startup with Supercooled State in PEFC, ECS Transactions, 75 (14), 2016, pp. 623-630, Honolulu, Hawaii
 - ⑯ 青山祐介、鈴木研悟、田部豊、近久武美、親水性カーボンファイバーMPLによる固体高分子形燃料電池のフラッドイング改善メカニズム、第 53 回日本伝熱シンポジウム、2016 年 5 月、大阪
 - ⑰ 林伴哉、鈴木研悟、田部豊、近久武美、固体高分子形燃料電池における触媒層内カーボン／アイオノマー構造が酸素輸送抵抗に及ぼす影響解析、第 53 回日本伝熱シンポジウム、2016 年 5 月、大阪

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

- ① 研究分担者氏名：田部 豊
ローマ字氏名： Tabe Yutaka
所属研究機関名： 北海道大学
部局名： 工学研究院
職名： 准教授
研究者番号 (8 桁)： 80374578
- ② 研究分担者氏名：大島 伸行
ローマ字氏名： Oshima Nobuyuki
所属研究機関名： 北海道大学
部局名： 工学研究院
職名： 教授
研究者番号 (8 桁)： 10217135

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。