

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18028

研究課題名(和文) 電極単一層化による新たな燃料電池輸送反応場の構築に向けたその場計測と構造設計

研究課題名(英文) In-situ measurement and design of a porous layer and flow channels for a single-layer electrode fuel cell

研究代表者

鈴木 崇弘 (Suzuki, Takahiro)

大阪大学・工学研究科 助教

研究者番号：90711630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池は内部で反応ガス、電子、イオン及び生成水が輸送され電気化学反応が進行するため、内部の物質輸送促進が極めて重要な課題である。本研究では、酸素及び生成水の輸送極限促進を目指した単一層電極構造のシステムを提案し、流路・リブ(流路間)レベルでの発電性能評価を実施した。また、その場でのガス輸送特性評価手法を確立し、電極の多孔質構造とガス輸送特性の関係を調べた。更に、電極多孔質構造のより高い自由度での制御に向けて、電極スラリーの流動特性計測に基づく定量的評価について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：To understand and control transport phenomena of reactant gas, electron, ion and generated water in polymer electrolyte fuel cells is key to have a higher performance device. In this study, the concept of a single-layer electrode was suggested to have the highest oxygen gas and generated water transport properties in the system. The performance evaluation in channel and rib scale resolution was conducted. In-situ measurement technique of gas transport properties in the electrode was developed and demonstrated the measurement. Additionally, rheological measurement of electrode slurries was conducted to design and fabricate well-ordered electrode structure.

研究分野：熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 電極 マイクロ流路 物質輸送 スラリー

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は内部で反応ガス (水素, 酸素または空気), 電子, イオン (プロトン) が触媒である白金まで輸送され, 電極反応が進行している. また反応生成水が凝縮するとガスの輸送抵抗となるため, 水分を白金周囲から系外へ適切に排出することが求められる. これらの観点から固体高分子形燃料電池は従来図 1 に示すように, ミリスケールの流路と電解質膜及び触媒層, 微細孔層, 拡散層からなる多孔質積層電極から構成されている. この積層電極は流路から反応ガスを反応場である触媒層の面方向に均一に供給し, かつ液水を適切に排出するために, 経験的に導入され, 開発が進められてきた. 2000 年代より微細孔層と拡散層が内部のガス・水輸送に及ぼす影響については国内外で数多くの研究がなされてきた. しかし, 燃料電池の流路から反応場までの輸送システム全体を俯瞰的にみて進められた研究はほとんど見当たらない. これは, ミリスケールの流路からナノスケールの触媒層に至るまでの大きなスケールギャップと複雑な多孔質構造が原因である. そのため, 「積層電極」ありきで構成部材の各論に終始してしまっている. 一方で, 家庭定置用や自動車用動力源として市場投入が始まりつつある固体高分子形燃料電池の更なる普及に向けた次世代型の開発においては, 高出力・高電流密度化が不可欠であり, より効果的に酸素を供給し生成水を排出することが求められる. 現状の積層電極では厚さが数百マイクロメートルの拡散支配場であり, 物質輸送性能には限界がある. また, 著者らの研究¹⁾により, 層間で剥離が生じることにより物質輸送抵抗が増加することが示されるなど, 問題点が顕在化している.

一方, 従来触媒層は「反応場」とされ, 「輸送場」であるという認識が乏しかったが, 近年この内部物質輸送に着目し, 多孔質構造を評価するための種々の技術が提案されてきている. また, 著者らは触媒層の構造形成メカニズムを科学的に明らかにするための研究を進めており, 従来試行錯誤的に作製されていた触媒層について, 一定の構造制御を可能にしている.

そこで本申請では物質輸送の本質を追求した単一層電極を用いた PEFC の新たな物質輸送システムを提案し, その実証に向けた研究を行った. 性能向上のためには触媒層近傍における酸素分圧向上が最重要課題であり, 構造制御触媒層による厚さ数十マイクロメートルの単一層電極とマイクロ流路の一体構造設計に基づき, 単一層の電極で面方向のガス供給性能を保ちながら, 厚さ方向の酸素・水輸送の極大化を実現するための研究を進めた.

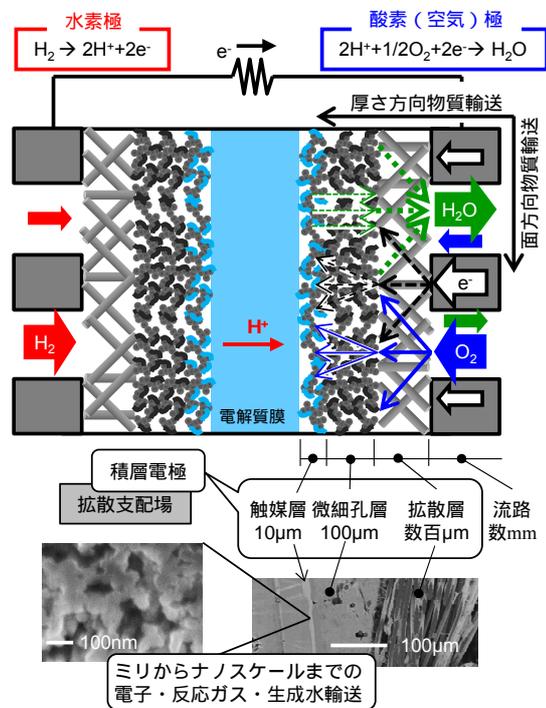


図 1. 固体高分子形燃料電池の断面構造と物質輸送現象の模式図と電極実断面 SEM 画像.

2. 研究の目的

PEFC は内部で反応ガス, 電子, イオン及び生成水が輸送され電気化学反応が進行するため, 内部の物質輸送促進が極めて重要な課題である. 特に, 酸素の面方向均一供給と生成水輸送は, 経験的開発に基づき複数の多孔質層を積層した電極を用いることで対応されてきた. しかし, このような多層構造では厚さが増加し, 本質的には厚さ方向ガス輸送の抵抗因子となる. そこで本研究では, 酸素及び生成水の輸送極限促進を目指した単一層電極 PEFC を提案し, 定量的な評価指標に基づきマイクロ流路から多孔質電極までの包括的な構造設計を行うための指針を示すことを目的とした. そのため, 流路・リブ (流路間) レベルで分解した発電性能評価を実施し, 性能向上に向けた因子解明を行った. また, その場でのガス輸送特性評価手法を確立するとともに, 電極構造制御に向けて重要となる電極スラリーの定量的評価についても検討を行った.

3. 研究の方法

(1) セル作製, 発電性能試験

酸素極 (カソード) 側の流路幅及びリブ (流路間) 幅を 50~200 μm に設定した流路評価 (単一流路) セル (図 2 (上)) とリブ評価 (複流路) セル (図 2 (下)) を作製した. いずれのセルにおいても, 水素極 (アノード) は対向するカソードの流路又はリブの幅と同じ流路幅とした. 電極単一層化によって流路部では電極が移流場に直に接するためガス輸送抵抗が小さくなることが期待される一方, 流路幅が大きくなるにつれて電子輸送距離が

長くなるため、見積もりでは電気抵抗が無視できないレベルで増加する可能性がある。そのため、流路幅を変更した流路評価セルを用いて性能試験を行い、発電時の実際の電気抵抗の影響を評価した。

リブ部ではガス拡散の影響からガス輸送抵抗が大きくなるため、リブ幅 50 μm のセルを作製した。電極厚さが 10 μm 程度であるため、リブの両側からガスが供給されることを考慮するとガス拡散の厚さ方向と面方向のアスペクト比が 1 近い場となる。セルの貼り合わせでは、特製のマイクロ目盛り付きガラス基板（最小目盛 5 μm ）とマスクアライナーにより流路の位置決めを行った。位置決め精度については、作製後のセルの顕微鏡観察から測長を行い確認した。リブ評価セルについてもリブ幅を変えたセルを作製し発電性能試験を実施することで、リブ下におけるガス拡散の影響を評価した。

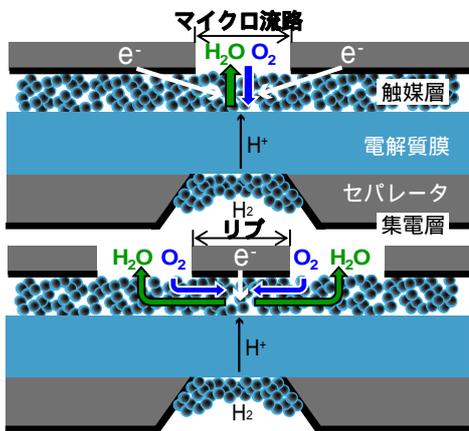


図 2. 流路評価セル（上）及びリブ評価セル（下）の模式図。

(2) 発電時その場ガス透過量計測手法の開発
リブ評価セルを用いて、図 3 に示すように片側の流路に酸素（または酸素分圧の高いガス）を、もう片側に窒素（または酸素分圧の低いガス）を供給し、両方の出口側での酸素濃度、水分濃度（湿度）及び圧力を計測した。供給されたガスはセル内で触媒層を介して相互に拡散する。非発電状態では相互拡散による酸素透過量は並行流中の物質交換としてガス流量と出口側の酸素濃度から求めることができ、ガス輸送に寄与する実効的な拡散係数や空隙率を推定可能となる。

計測の妥当性評価のため、電極の空隙率を、電子顕微鏡を用いる方法とガス吸着計測を用いる方法からそれぞれ求め、比較を行った。

(3) 電極スラリー評価

流路・電極の統合的・一体設計に向けては、電極構造を従来よりも高い自由度をもって作製することが不可欠である。そのためには、電極作製の出発となる電極材料を分散した電極スラリーの状態を定量的に評価することが不可欠である。本研究では、流動特性（レ

オロジー）計測により、分散材料をパラメータとしたスラリーの評価を行った。

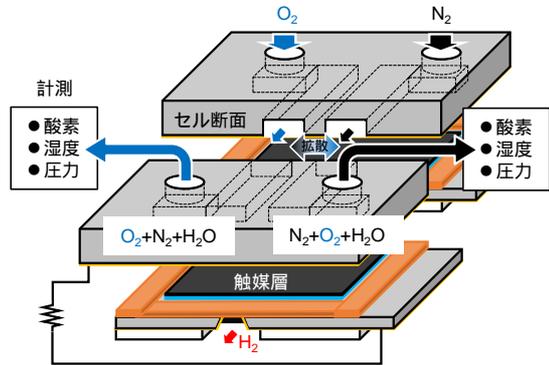


図 3. マイクロ流体デバイスを用いた電極内ガス輸送特性評価の模式図。

4. 研究成果

以下に本研究の主な成果を示す。まず、単一層電極 PEFC の発電性能について、流路幅及びリブ幅を変えたセルの結果を図 4 に示す。いずれの試験においても、流路幅またはリブ幅が広くなるにつれ、実効的な反応面積が広がるため、得られる電流が大きくなった。流路評価セルにおいては、この増分が比較的大きかった。また、従来型の PEFC では大きな性能差が出るような酸素供給と空気供給の場合にほとんど性能差が出ないという特徴的な結果が得られた。リブ評価セルにおいては、リブ幅を広げたことによる電流の増分が比較的小さかった。

電子伝導による過電圧（電圧低下）分を補正して、一定電圧において得られる電流を流路またはリブ幅で整理した結果、リブ下の反応への寄与は流路下に比べて極めて小さいことが明らかになった。これは、リブ下での酸素拡散や液水滞留により過電圧が増加するためだと考えられる。

以上の結果を踏まえ、リブ下におけるガス輸送特性を定量的に評価するため、マイクロ流体デバイス（リブ評価セル）を用いたガス輸送特性計測手法の開発及び計測を行った。ここでは、比較のため、電極にカーボンブラック（CB）または多層カーボンナノチューブ（CNT）を一定量添加した電極をそれぞれ作製し、計測に用いた。二本の流路の一方に空気を、もう一方に窒素を無加湿で供給し、それぞれの出口で酸素濃度を計測した。ガス供給量を変えて計測を実施し、多孔質電極中の拡散を Bruggeman の式を仮定して算出される酸素濃度との比較を行った結果を図 5 に示す。CNT 添加電極においてはガス透過量の計測結果と見積もりが良好に一致している一方、CB 添加電極では計測結果が見積もりを大きく下回った。また、両電極の計測結果の比較では、CNT 添加電極においてより高いガス透過性能を示している。ここで、酸素透過量の見積もりには、電子顕微鏡による電極厚さ計測と材料の配合割合及びそれぞれの材料の密度から求められる全空隙率を用いた。この

全空隙率はCB添加電極においてCNT添加電極より高い値を示しており、これはガス透過試験の結果と相反する。しかし、ガス吸着計測から求められる実効空隙率では、CNT添加電極でより高い値を示した。この実効空隙率はガス透過に対して有効な細孔の量をより実質的に反映していると考えられ、本研究で実施したガス透過試験の結果とも定性的に良好な一致を示した。

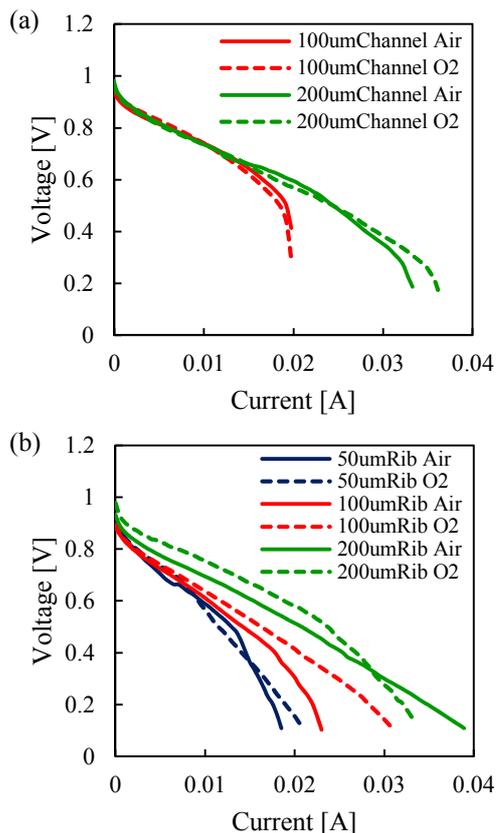


図4. (a) 流路評価セル及び(b) リブ評価セルにおける発電特性。

最後に、単一層電極 PEFC の開発を進めるうえで、より自由度の高い電極構造の形成が不可欠なことから、電極形成の出発となる電極材料を混合した電極スラリーの流動特性計測を実施し、電極構造制御に向けた指針提示のための実験を行った。ここでは比較のため、触媒担持カーボン及び非担持カーボンをそれぞれ分散したスラリーをベースに、高分子電解質（アイオノマー）のカーボンに対する割合（I/C）をパラメーターとして、計測を実施した結果を図6に示す。非白金担持カーボンスラリーにおいては、I/C 1.0 付近でせん断速度に対して粘度が一定値を示すニュートン性流体の挙動を示した。一方、白金担持カーボンスラリーにおいては、全ての I/C 条件において非ニュートン性を示した。それぞれのスラリーにおいて、粒径分布やゼータ電位の計測も行い、統合的な解析から、非白金担持カーボンスラリーにおいては、粒子にア

イオノマーが一定量吸着しており、白金担持カーボンスラリーではその吸着量が低下することが示唆された。粒子に対するアイオノマー吸着は、その後のスラリー乾燥、塗布による電極構造形成を経て、最終的に決定される電極構造に対して影響を及ぼす可能性があり、本研究で実施した計測が、電極構造の制御に向けたスラリー状態の指針提示に寄与すると考えられる。

以上をまとめると、本研究で提案した単一層電極 PEFC においては、マイクロスケールの流路を用いることで流路下において高い性能を示した一方、リブ下におけるガス輸送や液水滞留が性能低下の因子となり得ることが示された。そのため、リブ下におけるガス輸送特性評価手法の開発及び計測を実施するとともに、電極多孔質構造の高い自由度での形成に向けた電極スラリー評価を実施した。これらの方法論の提示により、今後、定量的な評価軸をもって単一層電極 PEFC の流路・電極の統合的な一体設計・開発を進めることが期待される。

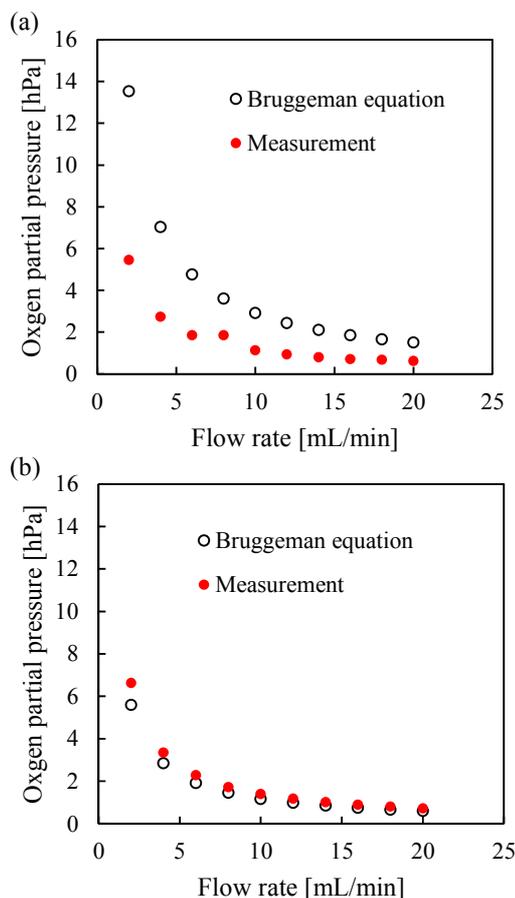


図5. (a) CB 添加及び(b) CNT 添加電極の酸素透過計測結果。

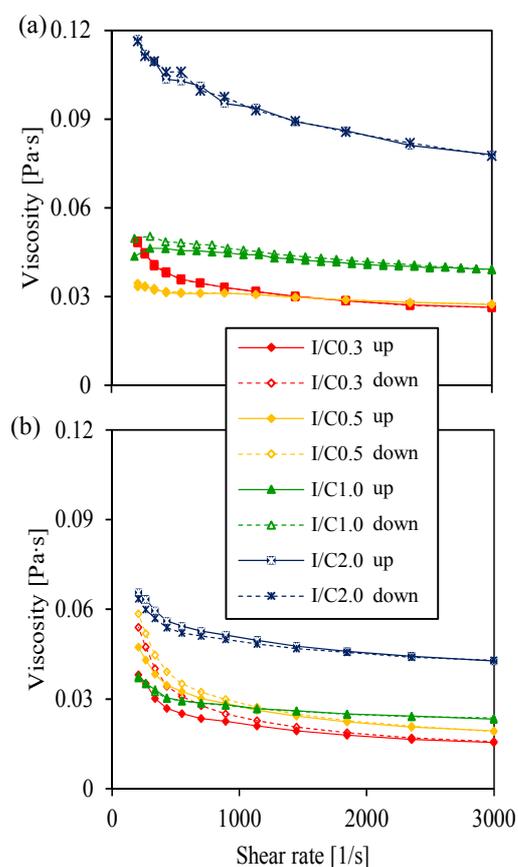


図 6 . (a) 触媒非担持 , (b) 触媒担持カーボンスラリーの流動特性計測結果 .

< 引用文献 >

[1] Y. Matsui, T. Suzuki, D. Phengxay, S. Tsushima and S. Hirai, *Proceedings of ESFuelCell2013*, American Society of Mechanical Engineers, 18099 (2013).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Suzuki, T. Miyauchi, M. Hayase, S. Tsushima, Composition and evaluation of single-layer electrode proton exchange membrane fuel cells for mass transfer analysis, *Journal of Thermal Science and Technology*, **11**, 1-10 (2016) < 査読有 > .
DOI: 10.1299/jtst.2016jtst000x

[学会発表] (計 5 件)

中田泰宏, 鈴木崇弘, 津島将司, マイクロ流体デバイスを用いた PEFC 触媒層内ガス輸送特性計測, 第 55 回日本伝熱シンポジウム (2018).
鈴木崇弘, 電極スラリー乾燥過程の評価と多孔質構造形成, 平成 29 年度一般社団法人先端膜工学研究推進機構春季講演会・膜工学サロン (2018) < 招待講演 > .
鈴木崇弘, 岡田真也, 津島将司, 流動特性解析に基づく PEFC 触媒インクの評価, 第

58 回電池討論会 (2017) .
鈴木崇弘, 固体高分子形燃料電池電極の構造形成と性能に関わる物質輸送現象, 日本伝熱学会関西支部第 22 期第 3 回講演討論会 (2016) < 招待講演 > .
松山知生, 鈴木崇弘, 津島将司, 狭小流路を有する単一層電極 PEFC の構築と発電特性, 熱工学コンファレンス (2016).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 崇弘 (SUZUKI, Takahiro)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 9 0 7 1 1 6 3 0