

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686034

研究課題名(和文) PEM燃料電池の触媒層内マイクロ・ナノ凍結および水輸送現象の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Micro and Nano Freezing in Catalyst Layer and Water Transfer in PEFC

研究代表者

田部 豊 (Tabe, Yutaka)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80374578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円、(間接経費) 4,140,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池の氷点下起動における触媒層内の凍結機構を明らかにするとともに、通常運転時でのマイクロポラスレイヤー(MPL)近傍における水輸送現象を解明することを目的とし、凍結モデルの開発、MPL断面の詳細観察を行った。これらより、氷点下起動時に触媒層内に形成される氷分布は電流密度に強く依存し、酸素供給条件に依存しないことを示すとともに、その支配因子ならびに通常運転時MPL近傍の水状態を特定した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to elucidate the freezing mechanism in the catalyst layer (CL) at cold start and water transport phenomena in the vicinity of the micro-porous layer (MPL) in PEFC. The freezing model was developed, and the detailed observation of the MPL cross-section was conducted. These showed that the ice distribution formed during the -20 degree C cold start strongly depends on the current density, but not on the oxygen supply condition. This study also identified the factor controlling the ice distribution, and the liquid water distribution under normal operations above freezing temperature.

研究分野：エネルギー変換工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池 水輸送現象 凍結

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、次世代の自動車等の移動動力用電源、民生用の定置型分散電源他、多くの分野において、高効率でクリーンなエネルギー変換機器として普及が期待されている。PEFCでは、高分子膜のプロトン伝導性を維持するために加湿が必要である一方、反応により生成される凝縮水が反応・生成ガスの移動抵抗となり性能を低下させる問題がある。また、氷点下環境での起動時にはこの水が凍結し、発電停止、電池の劣化を引き起こすため、電池内の水輸送現象を明らかにすることは、電池性能および耐久性向上のために極めて重要である。

燃料電池内において、アノード水素極より高分子膜中を移動してきたプロトンが、カソードガス拡散層 (GDL) から供給される酸素と、触媒層 (CL) 内の白金上で反応し水が生成する。生成した水は、数十 nm の径である触媒空隙を通り、数 $\mu\text{m}$  径の空隙を有する多孔膜であるマイクロポーラスレイヤー (MPL) を介して、ガス拡散層・ガス供給流路へと排出される。しかしながら、氷点下起動時に反応により昇温された超微細多孔体の中で、水がどの部位で凍結し、どのような機構で性能停止および経年劣化に繋がるかは、世界的にも多くの仮説が提示されているのみであり、実験的検証は得られていない。それどころか、通常の 70°C 程度の運転時に水がどの部分で凝縮し、直接的な性能低下を引き起こすかさえも十分な知見が得られていない。

### 2. 研究の目的

燃料電池内の凍結および水輸送過程におけるマイクロ・ナノ凍結機構を明らかにし、耐氷点下起動性に優れた触媒層構造・起動方法を提示するとともに、通常運転時でのマイクロポーラスレイヤー近傍におけるマイクロ・ナノ水輸送現象を解明することが本研究の目的である。これにより、耐氷点下起動性に優れた触媒層構造および運転条件、高出力運転に適した MPL 構造に関する知見を提供する。

### 3. 研究の方法

電極触媒層 (CL) 内での凍結機構・水輸送現象を明らかにするためには、高度な可視化技術が必要となる。また、触媒層内の反応・物質移動現象を適切にモデル化し、実験との比較・検証が重要課題である。前者において、申請者は既に極低温で真空中の氷昇華を抑えることが可能なクライオ SEM による触媒層内氷観察に成功している。また、通常運転時での凝縮水を瞬間凍結することにより固定化・観察する凍結可視化手法をガス拡散層内凝縮水分布に対して確立している。後者においては、アグロメレートモデルを用いた解析により触媒層構造が電池性能に及ぼす影響を評価可能としている。本研究では、触媒

層およびマイクロポーラスレイヤー (MPL) 内のマイクロ・ナノ凍結および水輸送現象を明らかにするために、これらの可視化の高度化、定量化手法の確立を行うとともに、凍結モデルまでも組み込んだ触媒層解析モデルを開発する。

(1) 凍結現象の解明 本研究では、反応面積は  $5 \times 5 \text{cm}^2$  の PEFC 単セルを用いた。厚さ 10 $\mu\text{m}$  の電極触媒層を有する高分子膜 (CCM) を、ガス拡散層 (GDL)、流路板、集電板、端板で挟み込んだ構造である。GDL は CCM 側に MPL を塗布した厚さ 0.2mm のカーボンペーパーである。また、流路板には幅 1.0mm、高さ 0.5mm の並行流路がピッチ 2.0mm で 25 本設けられている。

実験では、慣らし運転後セル内部の残留水分を除去し、高分子膜の湿潤状態を一定にするため、長時間の窒素ガスパージを行った。その後セルを -20°C または -30°C まで冷却し、氷点下起動を行った。その際、一定電流を負荷し、セル電圧とセル抵抗の変化を記録した。窒素ガスパージではガス温度 60°C、24% RH とし、氷点下起動ではドライガスを供給した。

(2) 水輸送現象の解明 実験には反応面積 1.8  $\text{cm}^2$  (0.9 cm  $\times$  2.0 cm) の単セルを用いた。アノードおよびカソードガス流路は並行ストレート流路で幅 1.0mm、高さ 0.5mm である。供給ガスはアノードに純水素、カソードに空気をを用いた。実験中、セルは恒温槽内に設置され、セル温度を一定に保っている。膜電極接合体 (MEA) は MPL/CL 界面の密着性が異なる 2 種類を用いた。一つは転写法と呼ばれる一般的な製法で作製された MEA で、MPL/CL 界面はホットプレスによって密着されている。もう一つは GDE 法と呼ばれる製法で作製された MEA で、触媒を MPL に直接塗布することで MPL/CL 界面の密着性を高めている。転写法 MEA は日本ゴア社製の PRIMEA® 5570/CNW20B を、GDE 法 MEA は旭硝子株式会社で試作した MEA を用いた。

実験はコンディショニング、パージ、セル性能測定、凍結固定化法によるクライオ SEM 断面観察で構成されている。セル性能測定後、-30°C に設定した恒温槽内でセルを 30 分冷却して内部の生成水を凍結させる。運転直後のセルを急冷することで運転時のセル内部における生成水を固定化し、生成水分布を氷として直接観察できる。生成水が凍結したら恒温槽内でセルを分解し、MEA を取り出す。取り出した MEA は液体窒素の中で反応面と同じ幅 (0.9cm) の試験片に切り分ける。反応面と同じ幅に切り分けることで、クライオ SEM のステージ座標を利用してリブ、流路位置を判別することができる。切り出した試験片を観察用ホルダで固定し、クライオ SEM に運んで観察を行う。

セル性能測定は生成水が輸送されにくく、MPL/CL 界面に滞留しやすい特殊な条件で行

われた。実験条件は、電流密度  $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 、アノード水素流量  $100\text{sccm}$ 、カソード空気流量  $400\text{sccm}$ 、セル温度  $5^\circ\text{C}$ 、相対湿度は無加湿として1時間運転した。

#### 4. 研究成果

(1) 電流密度が凍結挙動に及ぼす影響 実験は、主にシャットダウンするまでの凍結水量を推定することを目的として行った。凍結水量は、低温起動における電圧と抵抗値の挙動と、運転時間から求めた。電流密度  $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $0.08\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル温度  $-20^\circ\text{C}$ での空気運転における触媒層内凍結水量を図1に示す。これより、電流密度が高くなるほど凍結水量が少なくなっていることがわかる。また、例として、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $-30^\circ\text{C}$ におけるカソード触媒層断面観察の画像を図2に示す。これは、シャットダウン後にセルを分解、触媒層断面をクライオSEMにより観察する手法を適用した結果であり、図中のGDL側の枠内に氷がより多く分布していることがわかる。低電流密度では触媒層のほとんどの空孔が氷で埋まる分布となるのに対し、高電流密度ほどこのように氷分布がGDL側へ偏り、高分子膜側には空孔が残ったままシャットダウンしてしまう傾向が顕著となる結果が得られており、このために高電流密度条件ほど凍結水量が少なくなったと考えられる。氷の生成に分布が発生するのは、GDL側から供給される酸素が、氷生成に伴い高電流密度条件では高分子膜側で不十分となること、原因の一つと推察される。

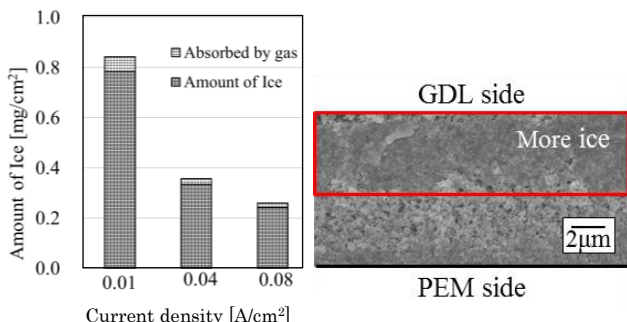


図1  $-20^\circ\text{C}$ 空気運転時の凍結水量 図2 触媒層断面 ( $-30^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 、空気)

(2) 酸素供給が凍結水量に及ぼす影響 触媒層内の酸素供給の影響を詳細に調べるために、セル温度  $-20^\circ\text{C}$ 、供給ガスを2気圧の空気、2気圧で酸素モル濃度を空気と同等とした2条件を加えてシャットダウンまでの凍結水量を比較した。触媒層空孔内のガス拡散は分子拡散と

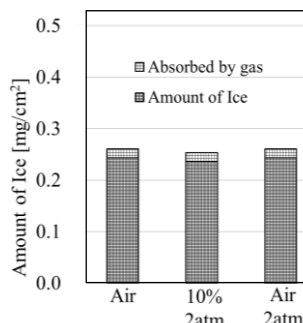


図3 種々のカソード条件時の凍結水量

クヌーセン拡散の遷移領域であるが、分子拡散のみに影響を及ぼす供給ガス圧力を変化させることにより、これらの拡散を切り分けて考察することが可能となる。この実験では、電流密度はすべて  $0.08\text{A}/\text{cm}^2$  とし、その際の凍結水量の推定値を図3に示す。氷点下起動における電圧挙動は、酸素モル濃度が上昇した2気圧空気のみ電圧値が若干高くなっただけでどれも同様となり、凍結水量は3つの条件すべてでほぼ同じとなった。この結果から、触媒層空孔内拡散現象の分子拡散の寄与は小さいと考えられる。さらに、酸素モル濃度が触媒層内氷分布に影響を及ぼさない可能性も示唆された。

酸素濃度を変化させた実験結果から、酸素濃度は凍結現象そのものに影響を与えない可能性が出てきたため、触媒層内全体への酸素供給抵抗が最も小さい純酸素による実験を行った。純酸素運転における触媒層内凍結水量を図4に示す。運転条件は、セル温度  $-20^\circ\text{C}$ 、空気と同様の3つの電流密度とした。凍結水量は、各電流密度で図1に示した空気運転よりも若干多くなっているものの、大きな変化がないことがわかる。氷点下起動における電圧挙動は、予想された通り電圧値は上昇したが、シャットダウンまでの時間はほぼ同様であった。 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $-30^\circ\text{C}$ 、純酸素運転における触媒層断面観察の画像を図5に示す。空気運転での結果である図2と同様にGDL側に氷が偏っていることがわかる。これらより、触媒層内凍結水量および氷分布に及ぼす酸素供給の影響は、本実験で調べた氷点下起動条件では、さほど大きくないと考えられる。そこで本研究では、氷の分布に偏りができる支配因子は、触媒層厚み方向の電気抵抗が氷生成により増大するためという推察に到達した。氷の生成によって電気抵抗が増大すると、電子の移動が妨げられる。そのため、電子は高分子膜側まで十分に供給されず、氷の生成にしたがって主要反応部がGDL側へと移動していくことが説明できる。

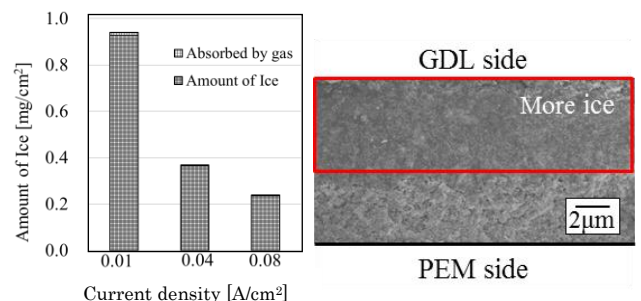


図4  $-20^\circ\text{C}$ 酸素運転時の凍結水量 図5 触媒層断面 ( $-30^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 、酸素)

(3) 三相界面・触媒モデルによる凍結機構の検討 解析は既に開発済みの三相界面、触媒層モデルを拡張することにより行った。これまでは、触媒層厚さである  $z$  方向のカソード反応過電圧変化  $d\eta/dz$  にプロトン電流  $i_{H^+}$  による影響のみを考慮していたが、今回は氷

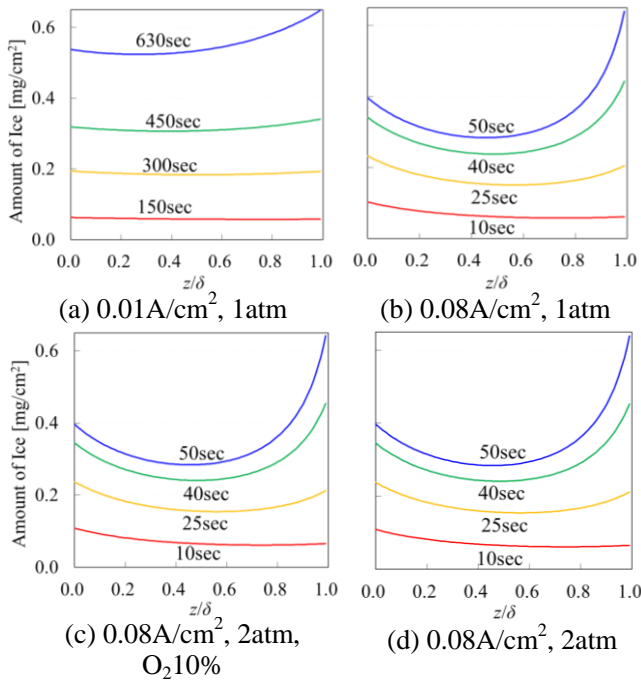


図6 触媒層内凍結水量の時間変化

の生成によって電子の電位変化が無視できなくなると考えたため、反応過電圧の式を以下のように書き換えた。

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{i_{H^+}}{\kappa^{eff,CL}} + A \times m_{ice} \times i_e$$

右辺第二項が今回書き加えた部分である。Aは定数、 $m_{ice}$ は局所の氷量とし、電気抵抗値は氷量に比例して増大するものとしてモデルに組み込んだ。

計算は発電による生成水がカソード触媒層内で凍結する挙動を模擬しており、凍結水量が実験と近い傾向を示すようにAを $1.3 \times 10^2$ と設定した。図6(a)に $0.01A/cm^2$ 、(b)に $0.08A/cm^2$ における触媒層内氷分布の計算結果を示す。縦軸が氷量、横軸が無次元化した触媒層厚さを示しており、 $z/\delta=0$ がPEM界面、1がGDL界面を表している。 $0.01A/cm^2$ では、発電停止に至る630秒時点で高分子膜側まで多くの氷が存在していることがわかる。なお、空孔がすべて氷で埋まった場合の氷量は $0.64mg/cm^2$ である。一方、 $0.08A/cm^2$ では、GDL側の空孔が氷で埋まり発電停止に至る50秒時点で高分子膜側に空孔が氷で埋まらないまま残っていることが確認できる。さらに、図6(c)は $0.08A/cm^2$ の際にカソードガスを2気圧、酸素濃度10%に、(d)は2気圧の空気に変えた場合の結果である。これらから、氷生成による電気抵抗値の増大を考慮することで、氷分布の偏りが高電流密度ほど大きくなり、また偏りの傾向がカソードガス圧力および酸素濃度の影響を受けない実験結果を再現することができた。

(4) MPL近傍の水輸送現象の解明 図7にクライオSEMで取得したセル運転前のMPL断面観察画像を示す。図7(a)は転写法MEA

のカソードMPL内部、図7(b)は転写法MEAのカソード側を反応膜からカソードGDLにかけて撮影した画像である。また、図7(c)はGDE法MEAのカソード側MPL/CL界面、図7(d)はGDE法MEAのカソード側CL、MPLを撮影した画像である。図7(a)よりMPL内部の多孔質構造が観察できる。また、図7(b)よりMPLに対し、垂直方向上方にGDL、下方にCLが位置しており、MPLの細孔径はGDLの細孔径に比べ、はるかに小さいことがわかる。図7(b)および(d)を比べると、GDE法MEAのMPL/CL界面は、転写法で作製された場合に比べはるかに密着しており、界面の判別が困難になるほどである。この界面環境の違いがMPL内凝縮水分布に与える影響を調べるために、1時間運転後のMPL内凝縮水分布を観察した。

図8は転写法MEAを用いて1時間セル性能を測定した後の断面観察画像である。図8(a)はリブ下カソードMPL内部、図8(b)は流路下カソードMPL/CL界面をそれぞれ撮影した画像である。図8(a)より、リブ下に相当するカソードMPL内部では氷がMPL内部の空孔を埋めるように一様に分布していた。一方で、流路下に相当するカソードMPL内部には氷は存在せず、その代わりにカソードMPL/CL界面に大きな氷塊が存在していた。この氷塊は触媒層とMPLを押し広げるように層を形成していた。以上より、転写法MEA

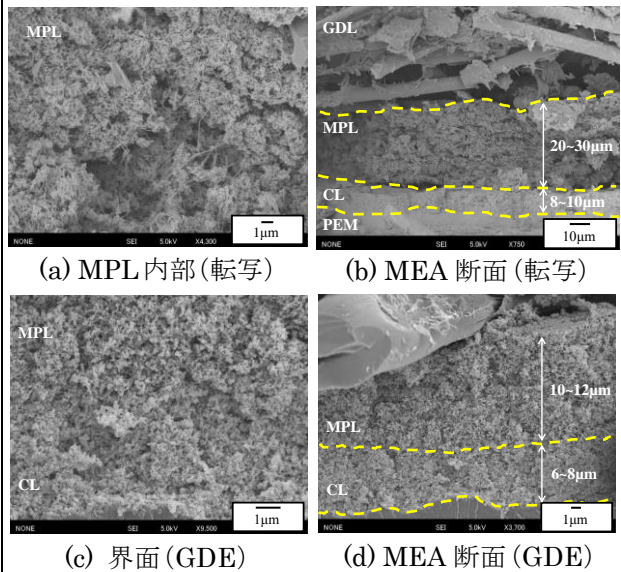


図7 運転前のクライオSEM写真

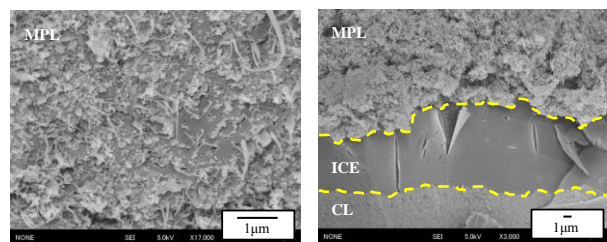
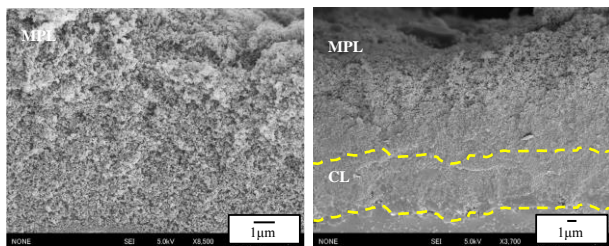


図8 運転後のクライオSEM写真(転写)



(a) MPL 内部(リブ下) (b) 界面(流路下)

図9 運転後のクライオSEM写真(GDE)

ではリブ、流路下によって MPL 近傍の氷分布が異なることがわかった。転写法 MEA の MPL 近傍氷分布がリブ、流路下で異なっていた要因として、カソード MPL/CL 界面の面圧の差が考えられる。リブ下 MPL/CL 界面はガス流路のリブ下に位置しており、MPL/CL 界面の密着性を維持するのに十分な面圧を得ることができるため、凝縮水が界面に滞留することを防ぎ、気相の生成水が MPL 内部を通過する途中に MPL の細孔内で凝縮したと考えられる。対照的に、流路下 MPL/CL 界面はガス流路の下に位置するため、界面の面圧が低く密着性が低下しやすい。そのため、MPL/CL 界面に間隙が生じ凝縮水が滞留したと考えられる。

図9は GDE 法 MEA を用いて1時間セル性能を測定した後の断面観察画像である。なお、本稿では割愛したが、転写法 MEA と GDE 法 MEA のセル性能を比較したところ、GDE 法 MEA のほうが高性能であった。図9 (a)はリブ下カソード MPL 内部、図9 (b)は流路下カソード MPL/CL 界面をそれぞれ撮影した画像である。図9 (a)と図7 (c)および(d)を比較すると、GDE 法 MEA の MPL 内部は、MPL の空孔を埋めるように氷が分布しており、図8 (a)で観察された転写法 MEA のリブ下 MPL 内部と同様の氷分布であることがわかった。一方で、図9 (b)を図8 (b)と比較すると、図8 (b)の転写法 MEA の流路下で見られたような、界面を押し広げて存在していた氷塊は写っておらず、MPL 内部の空孔を埋めるように氷が分布している。以上より、GDE 法 MEA を用いた場合、リブ、流路下で氷分布の違いは存在せず、MPL 内部の空孔を埋めるように氷が分布することがわかった。流路下の氷分布は転写法とは異なり氷塊は存在せず、リブ下の氷分布と同様の MPL 内の空孔を埋めるような氷分布となることがわかった。

GDE 法 MEA の MPL 内氷分布が変化した要因に、界面の密着性の高さが挙げられる。GDE 法 MEA には CL と MPL の間に明確な界面は存在しないため、面圧の低い流路下界面に間隙が生じず、凝縮水も滞留しない。そのため、凝縮水の滞留により阻害されていた MPL/CL 界面における物質移動領域が拡大し、リブ下と同様の凝縮水分布になったと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① Y. Aoyama, K. Suzuki, Y. Tabe, T. Chikahisa, Observation of water transport in the micro-porous layer of a polymer electrolyte fuel cell with a freezing method and cryo-scanning electron microscope, *Electrochemistry Communications*, 査読有、41 巻、2014、72-75、  
DOI:10.1016/j.elecom.2013.12.029
- ② Y. Aoyama, K. Suzuki, Y. Tabe, T. Chikahisa, T. Tanuma, Effect of interfacial structure between micro-porous layer and catalyst layer on water on transport in PEFC, *ECS Transactions*, 査読有、58 巻、2013、1383-1390、  
DOI:10.1149/05801.1383ecst
- ③ M. Yamada, K. Suzuki, Y. Tabe, T. Chikahisa, Analysis of Ice Distribution in Cathode Catalyst Layer and Shutdown Mechanism at PEFC Cold Start, *ECS Transactions*, 査読有、58 巻、2013、463-471、  
DOI:10.1149/05801.0463ecst
- ④ Y. Aoyama, K. Kadowaki, Y. Tabe, T. Chikahisa, Observation of Water Transfer Phenomena in Micro-Porous Layer of PEFC, *ECS Transactions*, 査読有、50 巻、2012、445-452、  
DOI:10.1149/05002.0445ecst
- ⑤ M. Kobayashi, Y. Tabe, T. Chikahisa, Analysis and Experiments of Major Parameters in Catalyst Layer Structure Affecting on PEFC Performance, *ECS Transactions*, 査読有、50 巻、2012、415-422、  
DOI:10.1149/05002.0415ecst
- ⑥ Y. Tabe, R. Ichikawa, T. Chikahisa, Analysis of ice formation process in cathode catalyst layer of PEFC at cold start, *Energy Procedia*, 査読有、28 巻、2012、20-27、  
DOI:10.1016/j.egypro.2012.08.036
- ⑦ Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, T. Chikahisa, Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 査読有、208 巻、2012、366-373、  
DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.02.052
- ⑧ R. Ichikawa, Y. Tabe, T. Chikahisa, Ice Formation and Current Distribution in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cell at Cold Start, *ECS Transactions*, 査読有、41 巻、2011、733-740、  
DOI:10.1149/1.3635607

- ⑨K. Kadowaki, Y. Tabé, T. Chikahisa, Role of Micro-Porous Layer for Water Transfer Phenomena in PEFC、ECS Transactions、査読有、41 巻、2011、431 - 438、  
DOI:10.1149/1.3635577

〔学会発表〕（計 7 件）

- ①山田一樹, 鈴木研悟, 田部豊, 近久武美、PEFC 氷点下起動時における発電停止メカニズム解明のための触媒層内酸素輸送抵抗解析、第 18 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2013 年 6 月 20 日、千葉大学 けやき会館（千葉市）
- ②青山祐介, 鈴木研悟, 田部豊, 近久武美, 田沼敏弘、凍結固定化法を用いた固体高分子形燃料電池における MPL 内水輸送現象の Cryo-SEM 観察、第 50 回日本伝熱シンポジウム、2013 年 5 月 29 日、ウェスティンホテル仙台（仙台市）
- ③小林将矢, 田部豊, 近久武、固体高分子形燃料電池性能に及ぼす触媒層構造影響に関する実験およびモデル計算比較、日本機械学会 2012 年度年次大会、2012 年 9 月 11 日、金沢大学（金沢市）
- ④市川亮輔, 山田一樹, 田部豊, 近久武美、PEFC 氷点下起動時におけるカソード触媒層内氷形成プロセスの観察、第 49 回日本伝熱シンポジウム、2012 年 6 月 1 日、富山国際会議場（富山市）
- ⑤門脇主将, 田部豊, 近久武美、固体高分子形燃料電池内の生成水移動現象に及ぼす MPL の影響、第 49 回日本伝熱シンポジウム、2012 年 6 月 1 日、富山国際会議場（富山市）
- ⑥門脇主将, 田部豊, 近久武美、固体高分子形燃料電池内の凝縮水分布に及ぼす MPL の影響、第 16 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2011 年 6 月 24 日、関西大学（吹田市）
- ⑦市川亮輔, 田部豊, 近久武美、氷点下起動時における PEFC 内凍結現象が常温復帰運転に及ぼす影響、第 16 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2011 年 6 月 23 日、関西大学（吹田市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田部 豊 (TABE YUTAKA)  
北海道大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：8 0 3 7 4 5 7 8

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし