

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360076

研究課題名(和文)凍結固定化法による固体高分子形燃料電池内の反応および気液輸送機構の解明

研究課題名(英文) Research on water transport phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells by means of observing inside of the cell with freezing method

研究代表者

近久 武美(Chikahisa, Takemi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00155300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：PEM形燃料電池の高性能化に重要な気液輸送現象について解明することを目的として、凝縮水の凍結固定可視化法や触媒層内現象モデルを用いた研究を行った。その結果、凝縮水排出性に優れたMPL構造、触媒構造把握に必要なカーボンアグロメレート粒子径、触媒性能向上のための主要影響因子条件、氷点下起動時の水移動現象と起動性能改善のための触媒層界面構造を明らかにできたほか、複雑繊維構造内の凝縮水移動現象シミュレーション法の高度化を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：The objective of the research is to clarify the water transport phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) by means of observing inside of the cell with freezing method, and simulating water behavior with LBM method. The results of the research revealed optimal structure of Micro-Porous Layer (MPL) for water discharge control, major catalyst parameters for higher catalyst performance, and CL-MPL interface condition for the better cold start in freezing temperature. LBM simulation method was also improved to simulate water behavior inside of the complex structure in gas diffusion layer.

研究分野：機械工学

キーワード：燃料電池 固体高分子 生成水 凍結 二相流 可視化 物質移動

1. 研究開始当初の背景

我国の将来エネルギーとして、これまで主力であった化石燃料や原子力から自然エネルギーを主体とした社会に移行することが求められている。自然エネルギーの利用では、その余剰分を水素変換し、運輸や分散電源で利用することが有望である。この場合、水素を高効率で電気変換する燃料電池はその中心的な技術の一つであり、性能改善のための基礎研究は重要である。

燃料電池の普及には特にコストの低減が課題であり、それには高電流密度化することが一つである。燃料電池は電解質膜、触媒層、MPL 層、ガス拡散層、およびセパレータ流路からなる積層構造を有しており、こうした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。これまでの種々の研究によって電池内の現象や構造様態による性能の変化が徐々に明らかにされてきているが、さらに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、触媒層構造に関する知見が求められている。

2. 研究の目的

固体高分子形燃料電池は熱・物質・電流移動の微妙なバランスによって局所的な性能が決定されており、特に拡散層内の気液流動挙動の解明が重要である。本研究では、これまでに開発した凝縮水の凍結固定可視化法を用いて多層構造中の凝縮水分布計測を行う一方、LBM法などによる数値解析を行い、触媒層内のイオンおよび酸素の移動特性、MPL内の気液透過現象ならびに拡散層内の凝縮水移動現象を明らかにする。

3. 研究の方法

凍結固定化した触媒層を Cryo-SEM 顕微鏡観察し、既に作成済みの触媒層反応モデルと比較することによって、触層内の反応・物質移動現象を明らかにする。

様々な構造の膜・電極触媒接合体 (MEA) を自身で制作し、上記知見と比較しながら白金使用量を削減するために有効な因子を明らかにする。

凝縮水排出の直接観察と局所電流密度分布の同時計測法ならびに凍結固定可視化法により、MPL構造、GDL繊維構造やセパレータ流路形状が気液二相流および局所電流密度分布に及ぼす影響を解析する。

現在改良中の格子ボルツマン (LBM) 法をさらに発展させ、繊維状多孔体内の凝縮水挙動を解析する。これにより、複雑繊維構造中の凝縮水移動特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1)MPL 内水挙動と最適 MPL 構造

親水性および疎水性の MPL (ガス拡散層表面に形成した微細ポラス層) に対する燃料電池性能の差異について比較を行った。この場合、疎水性 MPL は従来型のカーボン粒子を基材としたものであるのに対して、親水性 MPL はカーボン繊維構造を持ったものとなっている。種々の温度条件ならびに湿度条件において燃料電池の I-V 曲線を比較した結果、いずれの条件においても親水性 MPL の方が良好な性能を示すことが示された。

次にこのメカニズムを明らかにするために、Cryo-SEM を用いた凝縮水の凍結固定化観察実験を行った。図 1 はその際の高湿高湿度条件における典型的な比較画像結果である。図 1 (a)および(b)は MPL 内の SEM 画像であり、(c)および(d)は触媒層内の画像である。疎水性 MPL 内(a)には氷 (凝縮水の痕跡) が全く見られないのに対して、カーボン繊維を含む親水性 MPL 内(b)には明らかに多量の氷が見られる。これに対して触媒層内では、疎水性 MPL(c)の場合の方が親水性 MPL(d)に比べてより多い氷の層が認められる。このことから親水性 MPL では触媒層から凝縮水をどんどんと MPL 側に吸い上げ、さらに親水性繊維に沿って凝縮水をスムーズにガス流路内に流出させるために、触媒層に供給される酸素が透過するための空隙が十分に確保されたものと推察された。

以上本研究により、ドライアウトおよびフラッキングの双方に対して良好な性能を発揮する MPL 構造を明らかにすることができた。ただし、画像のように MPL 内に多量の凝縮水が存在しているにもかかわらず酸素が拡散するための経路が確保されたことの原因について明らかにするには至っていない。

(2)最適触媒層構造

これまで触媒層内の主要影響因子に関するモデル解析を行った結果、カーボンアグロメレート粒子径を微細化することによって性能を向上し得るものと推察されていた。しかし、アグロメレート粒子径に関しては数十 nm から数百 nm まで諸説あり、その特定が課

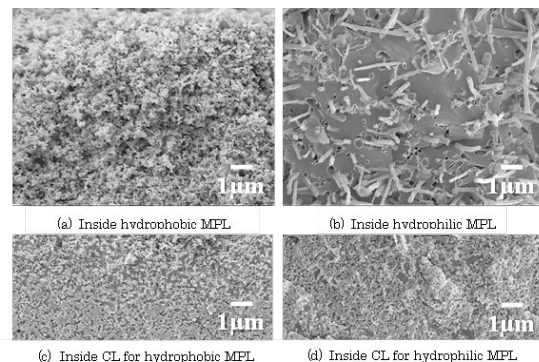


図 1 濡れ性の異なる MPL を用いた際の MPL 内および触媒層内の水分分布状態

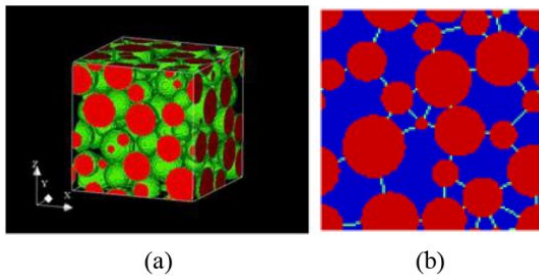


図2 触媒層内アグロメレート分散状態と等価細孔径算出モデル

表 1 細孔径計測結果から推定された触媒層物性

I/C	0.5	0.75
Estimated agglomerate diameter	32.0nm	35.7nm
Standard deviation	3.2nm	7.1nm
Porosity in catalyst layer	0.67	0.58
Porosity of only secondary pore	0.64	0.54
Thickness of catalyst layer	4.3 μ m	5.2 μ m
Carbon agglomerate diameter	28.0nm	29.7nm
Polymer thickness	2.0nm	3.0nm

題であった。そこで、窒素物理吸着法によって触媒層内の細孔径分布を計測する一方、粒子径分布と細孔径の相関を表現するためのモデルを作成し、両者の比較からアグロメレート径の特定を行うことを試みた。図2は等価細孔径を推定するために作成したモデルであり、図(a)が与えた粒子径分布、図(b)が抽出された細孔領域であり、この両者より平均粒子径、その標準偏差ならびに空隙率に対する等価細孔径分布の関係を算出した。

イオノマーとカーボン粒子の重量比 (I/C 比) を数通りに変化させ、上記方法による計測結果とモデル解析結果とを比較した結果、表1に示されるような結果を得ることができた。これより、カーボンアグロメレート径はおおよそ 35nm 程度であることが明らかとなった他、I/C 比による電池性能変化を表現することができた。また、触媒粒子形成時の攪拌強度や最適な I/C 比に関して実験値とモデル計算とが良好に一致することが確認でき、触媒層性能を向上する上で有効な主要構造因子条件について提示することができた。

(3) 氷点下起動特性の向上法

氷点下起動時のシャットダウンは通常触媒層内で形成された氷によって空気の供給経路が閉塞することが原因と考えられている。しかし、触媒層内における氷分布を Cryo-SEM によって観察した結果、氷によって空隙が閉塞するよりもむしろ、氷の形成によって触媒層内カーボン粒子の接触変化に伴う電気伝導率の低下が主要因であることが示唆された。そこで、カーボン粒子が氷によって引き離されたとしても電気伝導特性を維持できるようカーボンナノチューブを触

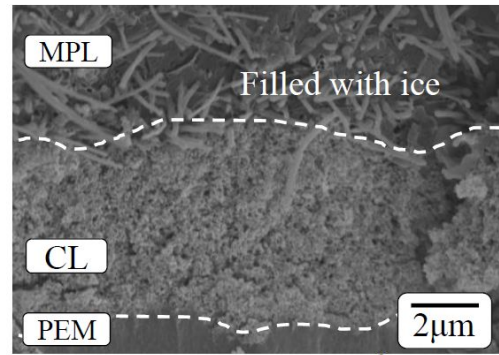


図3 氷点下起動後の MPL 内および触媒層内の氷分布の SEM 画像

媒粒子内に混入し、電気伝導率低下を防止することを試みた。その結果、カーボンナノチューブを混入しない場合と比べて起動特性を向上し得る可能性を見いだした。

一方、触媒層内の電気抵抗変化とその際の氷形成分布状態を観察した結果、凍結過程において水はイオノマー中を移動し、触媒層と MPL 層の界面に氷となって析出することが推察された。これが正しければ、MPL 内に凝縮水を吸い寄せ、拡散層 (GDL) 側に水を誘導することによって氷点下起動時間を長くすることが可能となる。そこで、MPL を親水性とし、しかも氷が形成されても界面がはがれないように MPL 層に直接触媒層を塗布する GDE 法によって界面形成を試みた。その結果、こうした構造によってシャットダウン後においても図3に示されるように触媒層内には氷が形成されておらず、MPL 内で凝縮水が凍結している様子が観察された。

以上より、イオノマーを介して MPL 側に触媒層中の水を誘導する構造とすることによって、氷点下起動時間中の許容凝縮水量を増大し得ることが確認された。

(4) LBM 法による拡散層内凝縮水挙動解析

高速演算格子ボルツマン法 (LBM 法) によって、複雑な3次元繊維構造を持つ拡散層内の凝縮水挙動の解析を行うことを試みた。LBM 法では複雑な繊維構造内の凝縮水挙動をシミュレーションできる他、繊維の濡れ性影響についても解析可能であり、本目的に適した数値計算法と言える。しかし、計算を進める過程において、2相流計算においては数値計算法に特有な異常蒸発現象や格子に依存した数値誘導流が生じることがわかった。そこでこの解決のための数値計算法の開発を行い、このような異常蒸発を抑制したほか、比較的高速で演算をおこなうことを可能とした。次に、本手法を用いて触媒層界面から流路側に凝縮水を効果的に排出するための拡散層構造について解析を行った。その結果、触媒層側を疎水性とし、流路側を親水性となるように濡れ性を傾斜配分することによって、望ましい凝縮水の移動形態を実現し得ることが示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

Y. Tabe, Y. Aoyama, K. Kadowaki, K. Suzuki, and T. Chikahisa: Impact of micro-porous layer on liquid water distribution at the catalyst layer interface and cell performance in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 査読有, 287, 2015, 422-430, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.095>

Y. Aoyama, K. Suzuki, Y. Tabe, and 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, 2014, 422-430, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.12.029>

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, 2013, 463-471

Y. Aoyama, K. Suzuki, Y. Tabe, T. Chikahisa, T. Tanuma: Effect of interfacial structure between micro-porous layer and catalyst layer on water transport in PEFC, *ECS Transactions*, 査読有, 58, 2013, 1383-1390

Y. Ben Salah, Y. Tabe, and T. Chikahisa: Two phase flow simulation in a channel of a polymer electrolyte membrane fuel cell using the lattice Boltzmann method, *Journal of Power Sources*, 査読有, 199, 2012, 85-93, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.053

Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, and 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, 2012, 366-373, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.052

田部豊, 那須拓哉, 森岡怜史, 近久武美: 多孔型流路を有する固体高分子形燃料電池の性能特性と内部現象解析, *日本機械学会論文集(B編)*, 査読有, 78, 2012, 204-212, DOI: 10.1299/kikaib.78.1151

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, 2012, 20-27, DOI: 10.1016/j.egypro.2012.08.036

[学会発表](計22件)

S. Akabori, K. Suzuki, Y. Tabe, T. Chikahisa: Analysis of Cathode Catalyst Layer Structure and Cell Performance in PEFC, *The Electrochemical Society*, 2014年10月07日, Cancun, Mexico

石間勇太, 鈴木研悟, 田部豊, 近久武美:

氷点下起動に起因する PEFC 性能低下現象の解明, 第19回動力・エネルギー技術シンポジウム, 2014年06月21日, 福井青山祐介, 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05月29日, ウェスティンホテル仙台(仙台市)

Y. Tabe, R. Kamiyo, Y. Honjo, K. Suzuki, T. Chikahisa: Numerical Simulation of Condensed Water Behavior in Gas Diffusion Layers of PEFC using the Lattice Boltzmann Method, *Proceedings of the ASME 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, 2013年06月16日, Hokkaido Univ., Sapporo

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06月20日, 千葉大学けやき会館(千葉市)

[その他]

ホームページ等

<http://mech-hm.eng.hokudai.ac.jp/~ene-lab/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

近久 武美 (CHIKAHISA, Takemi)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 0 0 1 5 5 3 0 0

(2)研究分担者

田部 豊 (TABE, Yutaka)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 8 0 3 7 4 5 7 8

(3)連携研究者

鈴木 研悟 (SUZUKI, Kengo)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 5 0 6 3 4 1 6 9