

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01383

研究課題名(和文) エネルギー損失最小化を実現する燃料電池電極触媒層の設計解の解明と実証

研究課題名(英文) Elucidation and demonstration of design solutions for fuel cell electrodes that minimize energy loss

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30323794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体高分子形燃料電池におけるエネルギー損失を最小化する電極触媒層の設計解を明らかにし、実証するための研究を実施しました。電極触媒層中の構成材料と空隙の体積分率に加えて、気液二相流を考慮した3次元反応輸送構造モデルを構築し、電極触媒層の設計因子とエネルギー損失に関する検討を行いました。実証については、マイクロプリンティング技術を展開し、マイクロプリンティング電極触媒層では空隙構造が異なることにより、電池性能が向上することを明らかにしました。これにより、エネルギー損失最小化を実現する燃料電池電極触媒層の設計解の解明と実証の基盤となる構造解析手法と構造制御技術を獲得しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池は、次世代の自動車用動力源として国内外で活発な研究開発が進められています。さらなる普及拡大のためには、エネルギー効率の向上によるシステムコストの低減が求められます。本研究では、固体高分子形燃料電池のエネルギー効率向上の鍵となる電極に着目し、内部構造ならびに材料分布の設計と実現についての研究開発を実施しました。電池構造にもとづいて性能を予測するシミュレーションモデルを構築し、材料分布の形成が電池性能の向上をもたらすことを示しました。実際に、構造化された電極をマイクロプリンティング技術により作製し、従来手法とは異なる空隙構造により、燃料電池性能が向上する機構を明らかにしました。

研究成果の概要(英文)：This research was conducted to clarify and demonstrate the design solution of the porous electrode called catalyst layer, that minimizes the energy loss in the polymer electrolyte fuel cell. Considering electrode materials and voids in the catalyst layer and their volume fractions, a three-dimensional reaction transport structure model with the two-phase flow behavior was developed, and the design factors and energy loss of the electrode catalyst layer were investigated. For the demonstration, we developed the microprinting technology and carried out cross-section analysis and thermal analysis measurement to clarify the mechanism by which the porous structure was different in the microprinting catalyst layer and the cell performance was improved. We have acquired the structural analysis method and structural control technology that are the basis for elucidating and demonstrating the design solution of the fuel cell electrodes for the minimization of energy loss.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池 物質輸送 ナノマイクロ構造制御 数値最適化

### 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は、低温での作動と迅速な起動停止、ならびに、高いエネルギー変換効率が期待できることから、次世代の自動車用動力源として国内外で活発な研究開発が進められている。水素と空気中の酸素を用いた電気化学反応により発電し、電解質膜の両側に、電極である触媒層、微細孔層、拡散層が積層された構造を有している。固体高分子形燃料電池の高性能化、すなわちエネルギー損失の低減のためには、触媒層への十分な反応ガスの供給と生成水の速やかな排出に加えて、炭素材料による電子輸送、さらに触媒層内では高分子アイオノマー内のプロトン ( $H^+$ ) 輸送、が同時に高い流速で達成される必要がある。これらの実効的な輸送係数は電極内のアイオノマー、白金担持カーボン、空隙、滞留液体水の体積分率に依存して変化し、燃料電池の性能に著しい影響を及ぼす。しかしながら、未だ電極触媒層の多孔質構造に依存した電池性能の理論上限は明らかではなく、さらなるエネルギー損失の低減に向けては、理論と実践のいずれにおいても一層の研究開発が求められる状況にある。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、燃料電池内におけるエネルギー損失最小化を実現する電極触媒層の設計解を明らかにした上で実証することを目的とする。燃料電池内反応輸送解析と数理解析手法を融合することで、電極触媒層の構造因子に空間分布を形成し、エネルギー損失の評価に基づく最適化構造の導出についての研究を実施する。そのために、燃料電池反応輸送解析と大規模数理解析手法の統合による電極触媒層の「設計解」の解明、ならびに、マイクロプリンティングと断面分析による電極触媒層の構造制御と「設計解」の実証、に関する研究開発を推進する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 燃料電池反応輸送解析と大規模数理解析手法の統合による電極触媒層の「設計解」の解明

電極触媒層中のアイオノマー、白金担持カーボン、空隙の体積分率に加えて、気液二相流挙動が電気化学反応と物質輸送へ及ぼす影響を考慮した固体高分子形燃料電池の3次元数値解析モデルを構築する。その際、燃料極(アノード)と空気極(カソード)のそれぞれの触媒層、および電解質膜に加えて、微細孔層と拡散層、さらにガス流路を含めた系を対象とし、反応過電圧、抵抗過電圧、濃度過電圧を考慮したエネルギー損失を評価する。その上で、電極触媒層内の白金担持カーボンとアイオノマーについて、体積分率分布を形成した触媒層について解析する手法を開発し、設計因子として燃料電池性能に及ぼす影響の解析を行う。

#### (2) マイクロプリンティングと断面分析による電極触媒層の構造制御と「設計解」の実証

電極触媒層の構造制御技術については、マイクロプリンティング法とドクターブレード法のそれぞれで作製した電極触媒層について触媒担持量を制御することで、触媒層構造とセル性能についての比較を可能とする手法を開発する。その際、電極スラリーの作製について、従来の自公転混合分散法に加えて、高压分散法についても検討を行い、設計解を実証するための基盤技術を構築する。作製された触媒層については、イオンビーム二段階加工による断面分析からアイオノマー厚さなどの統計分布を算出する手法を開発し、電極触媒層の構造制御において、作製条件が及ぼす影響を基礎的に明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) 燃料電池反応輸送解析と大規模数理解析手法の統合による電極触媒層の「設計解」の解明

構築した固体高分子形燃料電池の3次元数値解析モデルによる発電特性の解析結果の例を図1に示す。セル温度を一定(80°C)として、加湿器温度( $T_h$ )を変化させた場合のセル電圧を示しており、低加湿条件での抵抗過電圧の増大、ならびに高加湿条件での拡散過電圧の増大、という典型的な発電特性が再現できている。本解析モデルを用いて、図2に示すような触媒層内にアイオノマー分布を形成した場合のセル電圧を示したものが図3である。基準条件(Case1)は一様分布であり、Case2は電解質膜側にアイオノマー濃度が高く、Case3は微細孔層側のアイオノマー濃度が高い場合で

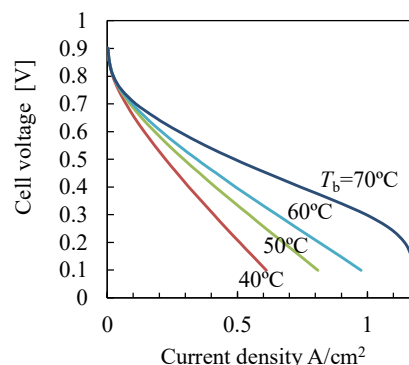


図1 固体高分子形燃料電池の発電特性解析結果

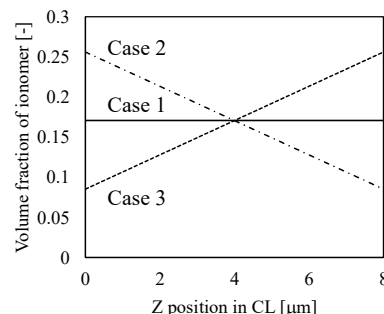


図2 電極触媒層内アイオノマー体積分率分布

ある。一様なアイオノマー分布よりも電解質膜側にアイオノマーをより充填した条件においてセル電圧の向上が見られる。水素イオン流束は電解質膜側から離れるほど低下するため、触媒層の電解質膜側により多くのアイオノマーを配置した場合に、水素イオン輸送に伴う抵抗過電圧を低減できることが示された。

(2) マイクロプリンティングと断面分析による電極触媒層の構造制御と「設計解」の実証

電極触媒層の構造制御について基礎的に明らかにするために、アイオノマーとカーボンの割合（以下、I/Cと表す）が触媒層構造に及ぼす影響について、断面分析にもとづく検討を行った。イオンビーム二段階加工による断面分析から、白金担持カーボン(Pt/C)、アイオノマー、空隙などについて統計分布を算出する手法を開発した（図4）。図5は、本手法により抽出した触媒層中の白金担持カーボン、アイオノマー、空隙分布の可視化結果である。カーボンの多孔度を考慮して補正した上で、触媒層中の各成分の体積割合を導出した結果を図6に示す。I/Cの増大に伴って、空隙割合が減少することが定量的に示された。また、図5より、アイオノマー含有割合が大きい条件（I/C=1.0, 3.0）において、図中の下部で、アイオノマーの体積割合が増大することが示された。この領域は、電極スラリーの乾燥過程における蒸発面と一致する。すなわち、アイオノマー含有割合が大きい条件では、電極スラリー中の溶媒の蒸発が進むと、蒸発面近傍において固体成分割合がさらに高まり、電極触媒層内にアイオノマー濃度分布が形成されることが示された。電極触媒層の構造については、I/Cの増大に伴い、空隙径の減少に加えて、白金担持カーボンの凝集粒子径が増大することが明らかになった（図7）。アイオノマーは親水基と疎水基を有するため、溶媒中での白金担持カーボンの分散促進剤としての効果が想定されるが、ある割合を超過すると分散を阻害するように作用することが示された。

さらに電極触媒層の構造制御因子として、電極スラリーの分散方法に着目した検討を実施した。電極スラリー作製について、従来の自公転混合分散法に加えて、高圧分散法を導入して比較を行った。図8と図9は高圧分散法により混合した電極スラリーを用いて構築した電極触媒層についての断面分析を実施し、凝集粒子径と空隙径を算出した結果である。粗大な空隙の割合が低下していることがわかる。別途、実施した電極触媒層の厚さ計測により、高圧分散を行うことで触媒層厚さが減

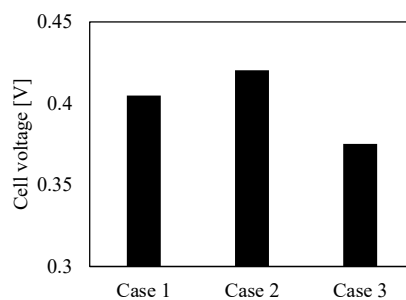


図3 アイオノマー体積分率分布がセル電圧に与える影響化

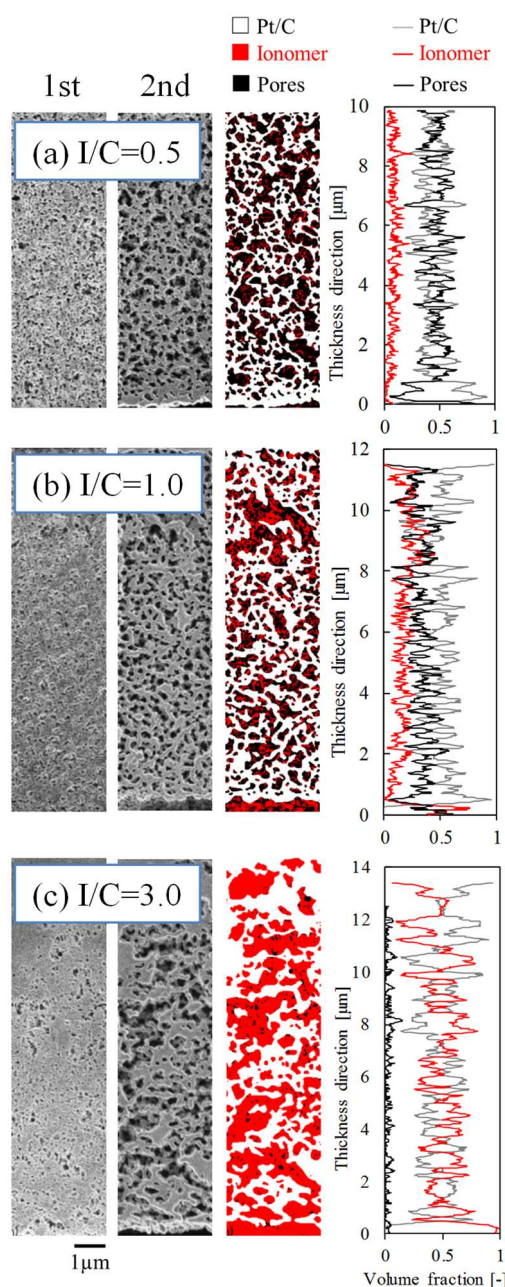


図5 白金担持カーボン、アイオノマー、空隙の体積分率分布（自公転混合分散法を適用）

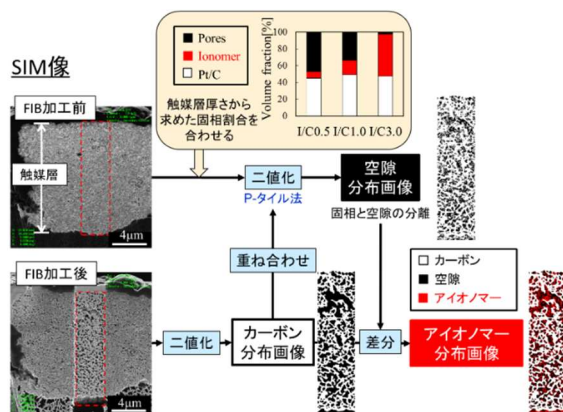


図4 イオンビーム二段階加工による白金担持カーボン、アイオノマー、空隙の算出



少する、すなわち緻密化することが確認されており、高圧分散の過程で白金担持カーボンの凝集粒子径が減少するために、多孔質構造が変化することが明らかになった。このとき、燃料電池性能についても図 10 に示すように違いが表れた。ここでは相対湿度が約 90% の高加湿条件での結果を示しており、高圧分散を実施することで若干の性能低下が確認された。この要因としては、電極触媒層の緻密化に伴う酸素および生成水の輸送阻害によるものと考えられる。

これらの結果を踏まえ、高空隙率の触媒層構造が設計解の実現に向けて重要であると考えられたことから、マイクロプリンティング法による触媒層の構造制御について検討を行った。ここでは、マイクロプリンティング法とドクターブレード法のそれぞれで作製した電極触媒層について触媒担持量を制御することで、触媒層構造とセル性能を直接、比較することができる手法を開発した。その際、触媒層作製手法により電極触媒層の転写性が異なり、触媒層の面方向厚さ分布などの触媒層構造に違いが生じることを見出した。その要因として、転写前後の電子顕微鏡観察にもとづき、塗工・乾燥過程の違いによるアイオノマー偏析にあることを明らかにした。

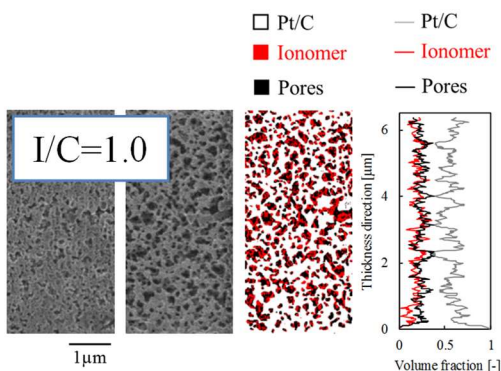


図 8 白金担持カーボン，アイオノマー，空隙の体積分率分布（高圧分散法を適用）

加えて、マイクロプリンティング法により作製した触媒層は、ドクターブレード法により作製した触媒層と比較して、厚さと空隙率がともに高いことが示された。マイクロプリンティング法においては、塗布後の乾燥完了までの時間が短く、スラリー内部の凝集体構造が保持されやすいのに対して、ドクターブレード法の場合には、凝集体が液中の自由空間を充填しつつ堆積が進行するために、より密な構造が形成されやすくなることが示された。

図 11 は空気極の電極触媒層について、マイクロプリンティング法またはドクターブレード法により作製し、燃料電池の発電特性を比較したものである。空気または酸素を供給し、高加湿条件における結果を示している。これより、マイクロプリンティング法で作製した触媒層は 2.0 A/cm<sup>2</sup> を超える高電流密度条件において顕著な性能向上をもたらすことが明らかになった。このことは、マイクロプリンティング法で作製した触媒層は、良好な酸素輸送ならびに水分排出特性を有していることを示してお

□ Pt/C + Primary pores ■ Ionomer ■ Secondary pores

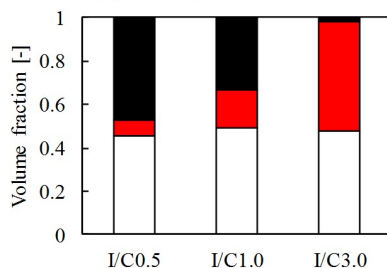


図 6 白金担持カーボン，アイオノマー，空隙の体積割合

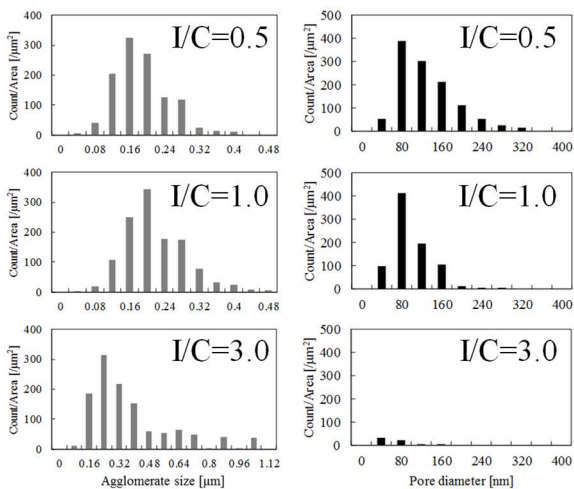


図 7 白金担持カーボン凝集粒子径分布と空隙径分布（自公転混合分散法を適用）

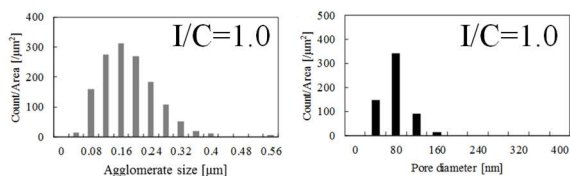


図 9 白金担持カーボン凝集粒子径分布と空隙径分布（高圧分散法を適用）

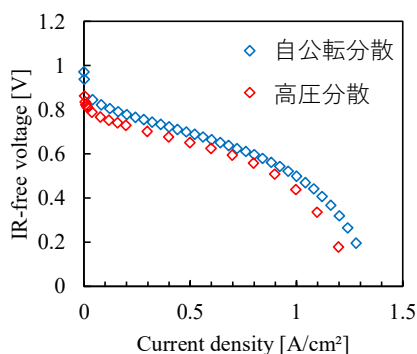


図 10 分散条件が異なる燃料電池発電特性（高加湿条件）

り、この要因として、マイクロプリンティング法により形成されるマイクロ溝構造が示唆された。すなわち、マイクロ溝が生成水の輸送経路として機能することで、高電流密度条件においても十分な酸素輸送が確保されたものと考えられる。あわせて、電気化学インピーダンス解析からは、マイクロプリンティング

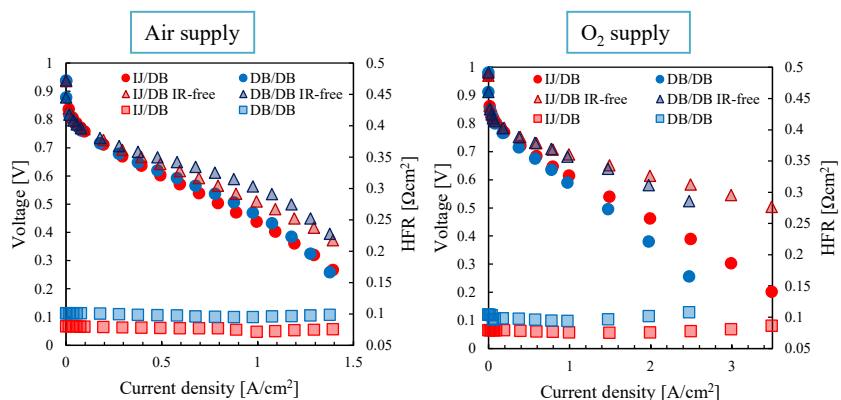


図 11 電極触媒層の作製方法が異なる燃料電池発電特性（高加湿条件）

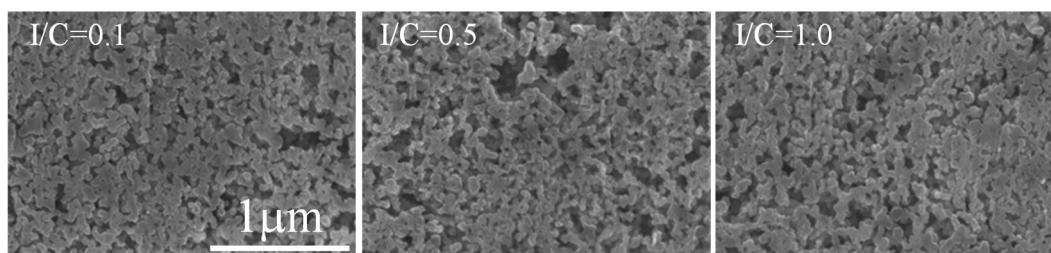


図 12 アイオノマーとカーボンの割合が異なる電極触媒層断面の電子顕微鏡画像

法により作製した触媒層はイオン輸送抵抗が低く、水分保持性が高いこと、さらに、アイオノマー対カーボン重量比 (I/C) 増加に伴い膜抵抗が低下することが示された。ドクターブレード法により作製した触媒層では、マイクロプリンティング法に比べて膜抵抗が増加しており、この要因として、CCM 表面のアイオノマー偏析によるガス輸送抵抗の増大が示唆された。

触媒層内のガス輸送抵抗については、多孔質構造を変化させた触媒層を作製し（図 12）、多孔質構造評価とガス輸送特性評価を実施した。これより、低 I/C 触媒層では粒子凝集による屈曲度の増加、高 I/C 触媒層ではアイオノマー析出によるガス拡散経路の阻害が、触媒層のガス拡散性を低下させることを明らかにした（表 1）。

以上により、エネルギー損失最小化を実現する燃料電池電極触媒層の設計解の解明と実証の基盤となる構造解析手法ならびに構造制御技術を獲得した。

表 1 実効拡散係数と屈曲度

		I/C	0.1	0.5	1.0
$D_{\text{eff}}$	[cm <sup>2</sup> /s]		0.043	0.065	0.028
$\tau_f$	-		2.6	1.5	3.2

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 T. Suzuki, S. Okada, S. Tsushima	4. 巻 167
2. 論文標題 Analysis of ionomer distribution and Pt/C agglomerate size in catalyst layers by two-stage ion-beam processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 124513
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abad6a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Suzuki, Y. Nakata, F. Tsutsui, S. Tsushima	4. 巻 167
2. 論文標題 Investigation of gas transport properties of PEMFC catalyst layers using a microfluidic device	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 124519
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abaf28	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 津島将司, 鈴木崇弘	4. 巻 59
2. 論文標題 電池デバイスにおける究極の電極構造を目指して：固体高分子形燃料電池とレドックスフロー電池への取り組み	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 33-39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 筒井史朗, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 並行マイクロ流路間酸素透過測定と多孔質構造評価によるPEFC触媒層内ガス輸送解析
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水祐樹, 爰川里帆, 村田良介, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 インクジェット印刷により作製したPEFC触媒層の構造と発電性能
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮澤直之, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 PEFC電極スラリー乾燥過程の軟X線顕微観察
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 筒井史朗, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 アイオノマー対カーボン比の異なる固体高分子形燃料電池触媒層のガス輸送計測と解析
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水祐樹, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 インクジェット法とドクターブレード法により作製したPEFC触媒層の構造と発電性能
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Suzuki, S. Kitamura, S. Tsushima
2 . 発表標題 Rheological and impedance measurements and analysis of catalyst ink prepared by different mixing processes
3 . 学会等名 238th ECS Meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 F. Tsutsui, T. Suzuki, S. Tsushima
2 . 発表標題 Measurement and analysis of gas transport properties in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cell with different ionomer to carbon ratio
3 . 学会等名 238th ECS Meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Y. Shimizu, T. Suzuki, S. Tsushima,
2 . 発表標題 Fabrication and Evaluation of Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Comparison of Decal and Inkjet Printing Techniques
3 . 学会等名 238th ECS Meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Suzuki, Y. Nakata, S. Tsushima
2 . 発表標題 Investigation of Gas Transport Properties of PEMFC Catalyst Layers by Using a Microfluidic Device
3 . 学会等名 236th ECS Meeting ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年



1. 発表者名 S. Kitamura, T. Suzuki, S. Tsushima
2. 発表標題 study on rheological and dielectric properties of carbon/ionomer dispersions prepared by different mixing processes
3. 学会等名 The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (IMPRES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津島将司, 鈴木崇弘
2. 発表標題 固体高分子形燃料電池における二相流動促進に向けた電極構造制御
3. 学会等名 日本機械学会関西支部 第20回秋季技術交流フォーラム 気液二相流技術懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津島将司
2. 発表標題 電気化学エネルギー変換デバイスの魅力と課題 - 固体高分子形燃料電池とレドックスフロー電池を中心として -
3. 学会等名 日本機械学会関西支部燃焼懇話会・内燃機関懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田真也, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 イオンビーム二段階加工によるIC比の異なるPEFC触媒層内アイオノマー分布解析
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2018講演論文集
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	鈴木 崇弘  (Suzuki Takahiro)  (90711630)	大阪大学・工学研究科・助教    (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------