

令和元年6月16日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02316

研究課題名（和文）燃料電池内部での燃焼～微小燃焼から燃焼損傷へ急速に遷移するメカニズムの探求～

研究課題名（英文）Combustion in Fuel Cell -Mechanism on abrupt evolution from moderate combustion to combustion damage-

研究代表者

伊藤 衡平（ITO, KOHEI）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：10283491

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,900,000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（PEFC）内での燃焼メカニズムを探求した。白金黒片を熱流計に設置し、クロスオーバー想定を流し、PEFC温度域での熱流を計測し、反応速度を求め、頻度因子、反応次数、活性化エネルギー $E_a$ を導出した。導出した $E_a$ は高温下での文献値と概略合致した。また反応素過程を精査し、理論的にも反応速度を求め、実測と理論を比較し、白金上の水素燃焼は水素吸着が律速であると特定した。触媒層片の反応速度もDSCで求めた。この速度は白金黒の反応速度に触媒層内拡散を考慮した速度と合致した。以上の成果は、触媒構造や白金担持量が既知となれば、触媒層での水素燃焼速度を予測できることを示唆する。

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内部の電解質膜は時間経過とともに劣化し、ガス隔壁性が失われ、微小燃焼から燃焼損傷に至りうる。しかし燃焼損傷過程の定量的な現象予測が難しく、過剰設計の原因となっている。初期の穏やかな触媒燃焼段階では電圧の低下等から検知できるが、膜劣化に起因する混合気発生から燃焼損傷への遷移メカニズムは未明である。更に実際の発電中には力学的負荷が膜に重畳され、劣化が加速する。このように燃焼損傷過程は複雑なため、合理的な対策を見出せていない。本研究により燃焼損傷メカニズムを解明し、膜への最低限の仕様や、燃焼損傷の検知法が提案できればPEFCの適正設計も可能で、低コスト化に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：This study challenges to clarify the hydrogen combustion mechanism in PEFC. Heat flow of H<sub>2</sub> combustion under PEFC temperature was evaluated through DCS, where a piece of Pt black was embedded with supplying a syngas to suppose crossover in the cell. Reaction rate components, such as reaction order and activation energy ( $E_a$ ), were derived from the heat flow, and the  $E_a$  agreed with a reference measured under higher temperature. Reaction rate was calculated based on elementary processes carefully chosen, and a comparison between the measured and calculated value figured out that H<sub>2</sub> absorption process is rate determining step of the combustion on platinum. Reaction rate in practical catalyst layer case was also derived from heat flow by DSC. This value became same with the theoretical value considering diffusion process in the layer and the rate in Pt black case. This result suggests that we can predict H<sub>2</sub> combustion rate in catalyst layer when catalyst structure and Pt loading are given.

研究分野：熱工学、電気化学システム

キーワード：PEFC 触媒燃焼 遷移過程

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

PEFC 内部の電解質膜は時間経過とともに劣化して膜のガス隔壁性が低下し、混合気が発生し、燃焼損傷に至る。図 1-1 に示すように初期段階の、膜が正常な状態であれば、電解質膜の透過率(Ref.1)に従って燃料極の水素ガスが空気極へ僅かにクロスオーバーし、クロスオーバーした水素ガスが空気極の触媒層で穏やかに燃える (Ref.2)。しかし時間経過とともに電解質膜は劣化してピンホールが生じ、あるいは薄肉化が進み、ガス隔壁性が失われ、微小燃焼から燃焼損傷に至る。

このような膜劣化に伴う燃焼損傷への遷移メカニズムに一定のシナリオを描けるが、学術的な支えがなく、また急速進展することもあって過剰設計の原因となっている。急速に進展するため損傷の予兆を検知することも難しい。初期の穏やかな触媒燃焼は電圧の低下から検知できるが、膜劣化にともなう混合気発生、燃焼損傷遷移へのメカニズムや、その電圧応答は未明である。更に、実際の発電中には膜に衝撃や引張・圧縮など力学的負荷が重畳され、膜劣化が加速される場合もある。このように燃焼損傷過程は複雑なため、物理・化学に基づいた合理的な対策を見出せていない。

PEFC 内部における燃焼損傷は、本研究の代表者や一部の研究者が経験(例えば特開 2005-317517 の燃焼抑制の特許から判断できる)しているが、燃焼損傷メカニズムの解明に至る報告、文献は皆無である。また、ISO など国際標準による、燃焼損傷に対する系統的な安全対策も整備されていない。

PEFC は環境・エネルギー問題に一定の貢献も可能で大量導入が望まれるが、それにはコスト低減が必須である。例えば、世界水素エネルギー会議 2014 基調講演では FCV 大量生産時におけるコストの低減が主要話題であった。本研究より燃焼損傷メカニズムを解明、電解質膜への最低限の仕様を示し、燃焼損傷の検知法を提案し、PEFC の低コスト化を進める必要がある。

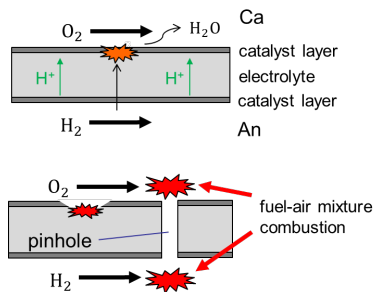


図 1-1 PEFC の膜劣化に伴う燃焼損傷

### 2. 研究の目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 内部では数 10  $\mu\text{m}$  の電解質膜を隔壁として水素と空気が相対し、膜の隔壁機能が一度失われれば混合気が発生して燃焼損傷に至る。燃焼損傷のリスクを低減するために、電解質膜の強度や耐久性に過剰に配慮した設計が組み込まれ、PEFC の高コストの原因となっている。そこで本研究では PEFC の燃焼損傷に至るメカニズムの解明に挑戦する。すなわち

- (1)水素の低温触媒燃焼、
- (2)PEFC その場環境における燃焼反応過程、
- (3)膜劣化が重畳される場での燃焼損傷遷移メカニズム

を明らかにし、電解質膜への最低限の仕様、及び燃焼損傷の検知法を提案し、低コスト化の側面から PEFC の市場導入に貢献する。なお研究期間に(1)を終え、(2)は全体の半分のデータ取得と解析を終え、(3)については必要となる装置の試運転を終えた。

### 3. 研究の方法

燃焼損傷のメカニズム解明は、各段階、すなわち初期から終期の燃焼損傷期での、あるいは種々の課せられる条件下での燃焼速度の差異を明確にすることから始まる。このことを踏まえ、

(1) 水素の低温触媒燃焼の計測と反応速度式の特定: 燃焼損傷の初期段階、そして基礎となる水素ガスの触媒燃焼の反応速度を解析する。PEFC 触媒層のみを熱分析装置 (DSC、示差熱量測定) に組み込み、模擬ガスを導入する PEFC を単純化した系で、ガス組成、温度等の条件に対する PEFC 運転温度 (室温から 80 程度) の水素ガスの触媒燃焼の速度を計測し、かつ反応速度式を与える。

(2) PEFC その場環境における燃焼反応過程の解明: 次に水素ガスの電解質膜透過など速度制約も加えた PEFC その場において触媒層での触媒燃焼速度を捕らえる。可視化セルにクロスオーバーを想定したガスを、あるいはピンホールをあけた電解質膜を組み込み、赤外線カメラで触媒温度分布、変化を観察しながら、(1)で得た反応速度や触媒層拡散過程等を組み込んだ数学モデルによる計算結果と比較照合し、律速過程を含めて、その場での水素燃焼過程を明らかにする。

(3) 膜劣化が重畳される場での燃焼損傷遷移メカニズムの探求：加えて、力学的、電気化学的負荷を重畳して膜を加速劣化（減肉やピンホール生成）させる劣化重畳場において、触媒燃焼から燃焼損傷に遷移する起点を高解像高速サーマルイメージングにより解析する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 水素の低温触媒燃焼の計測と反応速度式の特定:

触媒層のみ切り出した簡易系での触媒燃焼のメカニズム解明において、より系を先ず単純化し、白金片から白金黒を製作し、より精度よく熱流を計測し、反応速度式を特定した。図 4-1 に示すような実験系にて、クロスオーバ等を想定したガスを DCS に流す。DCS には、製作した白金黒片が設置され、ガスを流しながら PEFC 運転温度域での熱流を計測した。図 4-2 は熱流計測した一例で、水素濃度が高い、温度が高いほど熱流が大きく、水素触媒燃焼がより進むことがわかる。

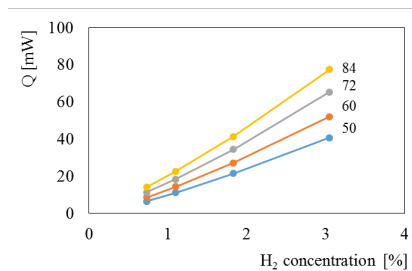
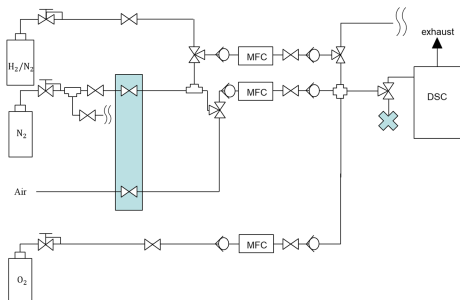


図 4-1 DCS による反応速度を求めるための実験システム 図 4-2 DSC による燃焼熱流計測

DCS で計測した熱流から反応速度を求め、アレニウスプロット等の作業から得た活性化エネルギー等を文献と照合し、DSC で反応速度を求める手法の妥当性を検証した。DCS で計測した熱流を、反応面積、燃焼エンタルピーで割り、反応速度を求めた。この導出過程においては、電気化学手法で実際に計測した電気化学反応面積を組み込んだ。次に反応速度をアレニウスプロットするなどして頻度因子、反応次数、活性化エネルギーを求めた。表 4-1 に得られた活性化エネルギーを文献値と比較した。本研究の値と文献値は一定の整合が見られ、DSC による反応速度の計測に一定の信頼性があることを確認できた。

表 4-1 本研究で得られた活性化エネルギーと文献値の比較

Report	Catalyst	Ea (kJ/mol)
This study	Platinum Black	17.4
R.W.Schefer <sup>[3]</sup>	Pt plate	14.9
H.Enomoto <sup>[4]</sup>	Pt plate	33 ~ 50
Boris V. L'vov <sup>[5]</sup>	Pt plate, Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc	12 ~ 84
Ikeda, H	Pt foil	25 ± 18

白金上での水素燃焼の反応素過程群を吟味し、反応速度を理論的に求め、実測値と比較することで、水素白金触媒燃焼の律速過程を調べた。図 4-3 に示すような素過程を取り上げ、律速過程を水素吸着とした場合の理論値が実測値に合致した。水素白金触媒燃焼の律速が水素吸着過程にあると特定した。

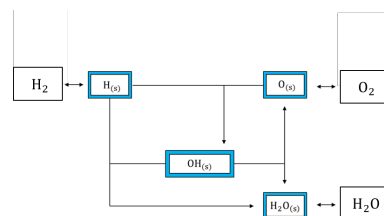


図 4-3 白金上の水素燃焼の素過程

次に触媒層において反応速度を計測し、上記白金黒での解析で得た反応速度式や触媒層拡散を組み込んだ数学モデルによる理論的な反応速度と比較照合した。触媒層片を DCS に設置し、白金黒の場合と同様に熱流を計測し、反応速度式（頻度因子、反応次数、活性化エネルギー）を求めた。また、上記白金黒の解析で得た反応速度式や触媒層拡散を組み込んだ数学モデルによる理論的な反応速度を求めた。触媒層の反応速度は反応物である水素や酸素が触媒層内を拡散して白金粒子に到達し、また生成物である水蒸気が触媒層を拡散してバルクな空間に排出される。このため拡散過程を組み込む必要がある。実測した反応速度式と、理論的に求めた反応速度式は概ね合致した。このことは、触媒層の幾何構造や白金担持量が既知であれば、理論的

に触媒層内での水素、酸素の触媒燃焼速度を予測できることを示唆する。

(2) PEFC その場環境における燃焼反応過程の解明：

上記(1)の白金黒や触媒層の単純化した系を、実際の系、すなわち水素ガスの電解質膜透過など速度制約も加えた PEFC その場において触媒層での触媒燃焼速度を捕え、理論計算とも比較しながら、PEFC その場で水素燃焼過程を明らかにする。図 4-4 に示す可視化セルにクロスオーバを想定したガスを、あるいはピンホールをあけた電解質膜を組み込み、赤外線カメラで触媒表面温度の分布、変化を観察することで水素の触媒層での燃焼を捕らえる。また、セルの幾何構造や熱・物質輸送を考慮し、(1)の単純化した系で得た反応速度式を組み込んだ数学モデルにより理論的に温度を求める。数学モデルでは相互のクロスオーバを考慮し、カソード、及びアノードでの燃焼を考慮した。

図 4-5 は温度の実測値と理論値の比較である。図からわかるように、アノードで燃焼が進むと仮定した場合の理論値が実測値を定性的に説明できていることがわかる。このことは、ピンホールをガスがカソードからアノードにながれていることを示唆する。より精度を上げるには、接触熱抵抗の組み込み等も必要であるが、セル内での膜厚方向の水素、酸素ガスの流れが明らかになり、ピンホール形成後の燃焼損傷にいたる初期過程を捉えることができた。

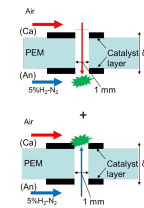
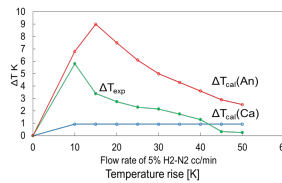
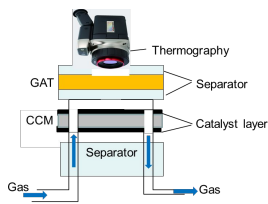


図 4-4 可視化セルと赤外線カメラによる燃焼計測 図 4-5 温度の実測と理論値の比較  
(3) 膜劣化が重畳される場での燃焼損傷遷移メカニズムの探求：

力学的な負荷を重畳して膜を加速劣化（減肉やピンホール生成）できる劣化重畳場で、触媒燃焼から燃焼損傷に遷移する起点を赤外線カメラで検出するために、図 4-6 で示すような、湿潤状態をサイクリックに交代できる実験系を構築した。セル内の乾燥、湿潤を繰り返すことで電解質膜が収縮、膨張し、膜に力学的な付加を、燃料電池発電しながら重畳することができる。長期間繰り返すことで力学的負荷により膜が劣化し、初期の微小クロスオーバから大量のクロスオーバ、燃焼損傷を観察することができる。図 4-7 は初期段階のクロスオーバ（参考値）計測結果である。今後は赤外線カメラでセル内部を可視化しながら、また長時間の発電しながら、同時に湿潤乾燥サイクルを与え、燃焼損傷への遷移過程を探求する。

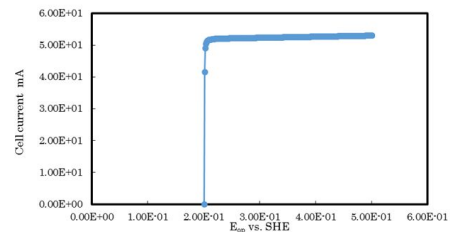
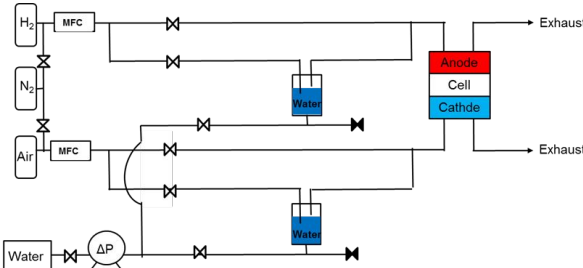


図 4-6 湿潤乾燥サイクル可能な燃料電池システム 図 4-7 初期のクロスオーバ電流(参考値)

#### 参考文献

1. Ryosuke Nagahisa, Daiki Kuriya, Hidetaka Muramatsu, Yasuyuki Takata, Kuniyasu Ogawa, Kohei Ito, Measurement System for Solubility and Self-Diffusivity of Hydrogen Gas Dissolved in Polymer Electrolyte Membrane, J. Electrochemical Soc., Vol.161, (2014), F1070-F1074
2. Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Uebayashi, Akimasa Tasaka, Zempachi Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, Electrochimica Acta 51, (2006), 5764
3. J. Warnatz, M.D. Allendorf, R.J. Kee, M.E. Coltrin, A model of elementary chemistry and fluid mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces, Combustion and Flame, vol.96(1994)
4. H. Enomoto, H. Kato, M. Tsue, M. Kono, Catalytic ignition of hydrogen-oxygen on platinum, Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute (1998)
5. Boris V. Lvov, Andrew K. Galwey, Catalytic oxidation of hydrogen on platinum Thermochemical approach, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 112(2), (2012)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

Daijiro Takeuchi, Yuichiro Kamai, Akiko Inada, Takahiro Karimata, Hironori Nakajima, Kohei Ito, Catalytic combustion mechanism in PEMFC -Measurement and analysis of combustion rate-, The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2018

釜井 雄一郎、竹内 大二郎、稲田 顕子、中島 裕典、狩俣 貴大、伊藤 衡平、ピンホールに起因する混合気形成・触媒燃焼の解析 (PEFC 燃焼損傷の合理的な対策に向けて)、第55回日本伝熱シンポジウム講演論文集、2018

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：北川 敏明

ローマ字氏名：Toshiaki KITAGAWA

所属研究機関名：九州大学

部局名：工学研究院

職名：教授

研究者番号(8桁)：40214788

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中島 裕典

ローマ字氏名：Hironori NAKAJIMA