

平成23年4月1日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360095  
 研究課題名（和文） MEMSガス拡散層を用いたPEFC内輸送現象基礎研究の新展開  
 研究課題名（英文） New paradigm of fundamental research on the transport phenomena in PEFC by using MEMS-based gas diffusion layer  
 研究代表者  
 伏信 一慶（FUSHINOBU KAZUYOSHI）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：50280996

## 研究成果の概要（和文）：

エネファームや燃料電池自動車、携帯用電源として実用化された固体高分子形燃料電池（PEFC）の中では、燃料や酸素のガスの反応と、これらのガスや生成する水などの輸送とが複雑に相互作用しながら進行しているが、両者を理論的に検討するための新たな手法として、ガスなどの輸送を極めて簡単にモデル化できるMEMS技術を用いて作成した新たな電池部材（ガス拡散層）を提案し、その有用性を示すことに成功した。また、この新たな部材を用いたPEFC高性能化の可能性を示した。

## 研究成果の概要（英文）：

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have been developed in stationary, automobile and portable applications. Since the reaction of fuel and oxygen and the transport of the gaseous species and generated water are simultaneously occurring in the PEFC cells, it is important to discriminate each process for scientific research. It is proposed to use MEMS-based gas diffusion layers, a cell component, in PEFC, and its advantage has been investigated. Also the promising feature of the component for higher performance has been suggested.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：熱工学、エネルギー工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池、MEMS、ガス拡散層、熱工学、輸送現象論

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、初期の市場導入段階にあり、後にエネファーム

の商標で2009年より販売された家庭用燃料電池コージェネレーションシステムや、2015年の市場導入が視野に入ってきた自

自動車用、台数限定ながら2009年にDMFCタイプが市販され、2011年からPEFCタイプが市販される携帯型など、商品化に向けた研究開発が急ピッチで進行している。実用の観点からは高耐久性、高性能と低価格のバランスを取ることが肝要であるが、学術的には、セル内で発電時に生じる輸送・反応の連成現象について、例えば複雑なGDL構造に実験パラメータを与えたり、あるいは、特定の構造を数値的に再現してこれを解くなど、セル構造ありきとした取組みが主流であった。

代表者らはこの中で、現象の本質はButler-Volmer式やspeciesの輸送現象の連成関係にある以上、これらの連成関係を発電中のセルで確認する上では、検討対象でない要素の簡略化に基づき、扱うべき現象を浮き上がらせることが重要であると考えに至った。そこで、現象の複雑さをもたらしているGDLの構造に着目し、一般のGDLと同じ機能を有しつつも、輸送現象論的に扱いの簡単となる新たなGDL構造を用いた現象解明手法を提案した。

## 2. 研究の目的

MEMS技術等の微細加工技術援用により製作されるGDL（ないしは集電体）を用いたセルにより、輸送現象に関する経験パラメータの導入を必要としない輸送・反応連成現象解明手法を提案することにある。

## 3. 研究の方法

(1) まず、当該GDLの設計製作にあたった。一般的にGDLとしては、ガス種等の透過と電子伝導性、適当な強度と強酸性雰囲気能耐得る能力を必要とする。また、本研究では、輸送現象論的に簡易なガス種透過部の構造を形成する必要がある。これらを満たすGDLとして、金属薄膜に微細加工技術を用いて厚さ方向に多数の規則的に配置された貫通孔を構成することとした。具体的には、チタンの薄膜を採用し、当初は、リソグラフィー手法を用いた表面マイクロマシニング技術により、貫通孔を形成した。

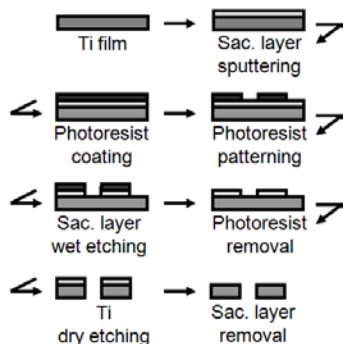


図1 リソグラフィー手法による作成

サンプルは、厚さ5、20ミクロン、穴径10-50ミクロンのオーダーで、加工部の平均的な空隙率（加工前の薄膜体積に対する貫通孔の体積）は20-40%程度のサンプルを作成した。なお、空間的なガス拡散能が構造上疑問であることから、これを集電体とよぶこととした。

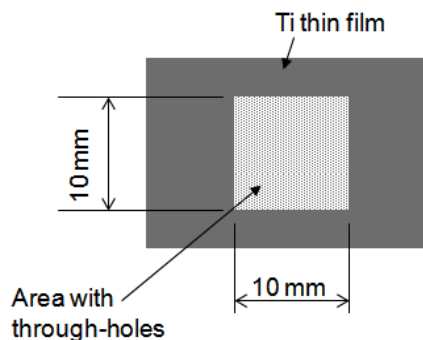


図2 サンプル概略

(2) また、コスト・スループットを考え、レーザ微細加工による貫通孔形成も開発した。光源にはNd:YAGレーザの基本波を用い、2軸ステージ上でサンプルを走査することで、同様の貫通孔形成を実現した。また代表者らの過去の研究により、液体中で加工特性が劇的に改善されることから、液中での加工にも取り組んだ。結果、単独の穴あけにおいては、Tiの場合でも加工速度、モルフォロジーの両面から、劇的に改善されることを示している。さらに、媒質中でのレーザ光伝搬は自身が作成する屈折率場との相互作用で決定される。この点も詳細な検討を行い、光学系の工夫により、マイクロコリメータ的な効果が期待できること、また超短パルス光を用いることで、自己集光も期待しうることを明らかにし、レーザ微細加工については、今後様々な展開を実現しうることで新たに明らかになった。

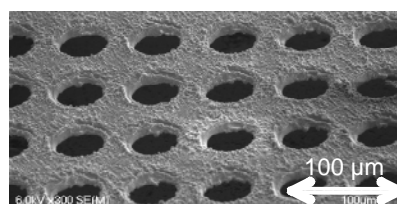


図3 レーザ加工サンプルのSEM像

(3) コストを考えると必然的に酸化雰囲気でのプロセスとなることから、電気化学的に使用に耐え得るかどうかは課題である。調査によれば、各種電池の主要部材の加工にレーザ加工技術を用いた報告例は少ない。以上のレーザ加工による製作後のサンプルを

EPMA 分析したところ、もともと N を含む Ti サンプルであり、加工後は元素比で Ti73%、N21% に対して O が 6% 程度となり、貫通孔周囲の酸素の比率が空間的に高くなる様子を確認した。しかしながら、リソグラフィー手法、レーザー加工のいずれによる集電体を組み込んだセルも、ほぼ同様の i-V 特性を示すことから、研究遂行上、いずれの製法でも問題が無いことが明らかとなった。

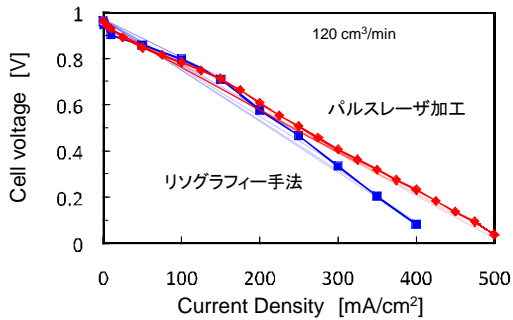


図3 発電特性

(4) 以上、製作した集電体をセルに組み込み、発電試験を行った。また、可視化セルも製作し、貫通孔を液水が被覆する挙動を可視化した。今回製作した集電体のもう一つのメリットは、実際に液水で覆われている貫通孔をセル外から容易に可視化できる点にある。通常の GDL を集電体で置き換えているため、触媒層の直上に集電体があり、したがって、貫通孔を通して触媒層が直接可視化できる。これにより、十分な解像度と視野を有する CCD を用いることで、発電時にカソード全域にわたって、貫通孔が液水で覆われて行く様子をリアルタイムで観察し、同時に計測したセル電圧-電流特性との比較検討により、液水によるガス種の遮断の影響を極めて簡単に定量化できる。

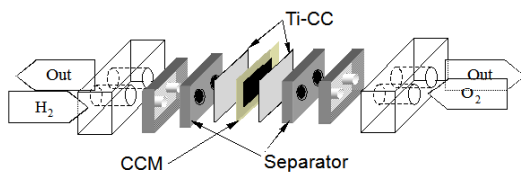


図5 セル概略

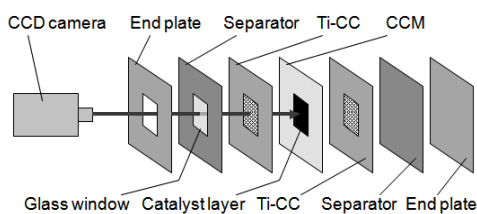


図6 可視化セル概略

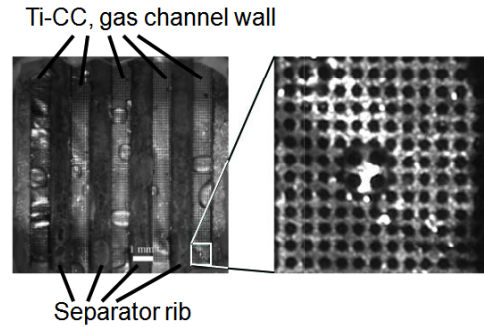
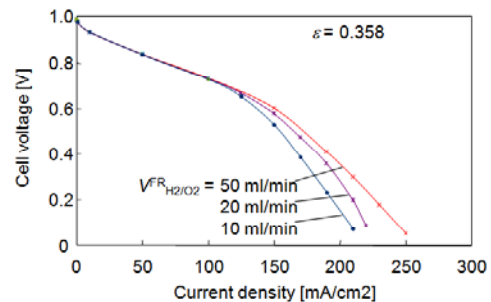
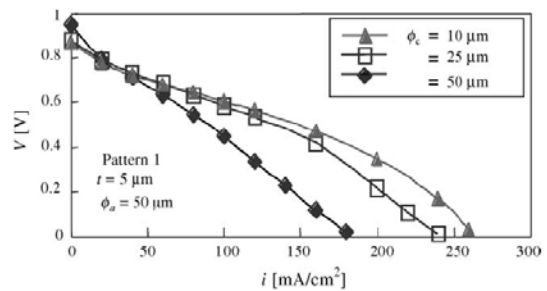


図7 可視化例

#### 4. 研究成果

(1) まず、貫通孔径などのセル側のパラメータ、流量などの運転上のパラメータの影響について、i-V 特性を取得することで検討を行った。今回の範囲では、貫通孔径の減少、空隙率の増大、サンプルの薄膜化、ガス流量の増加は限界電流密度の増加をもたらす。しかしガス流量の増加の効果はある程度を持って飽和する。また、リブチャンネル幅については、1 mm 以下にすることで低電流密度域での特性は向上するものの、限界電流密度は低下することが明らかとなった。一方、セル温度と加湿の関係については減少は複雑であり、セル温度 40°C 程度では無加湿のほうがセル性能が高いが、60°C 以上では逆転し、80°C では大幅にフル加湿のほうが性能がよい。また、集電体の撥水性も重要なパラメータであることが明らかとなった。特にフル加湿の場合、液水の挙動は撥水性に強く支配され、低流量域ほどその影響が顕著に現れることがわかった。



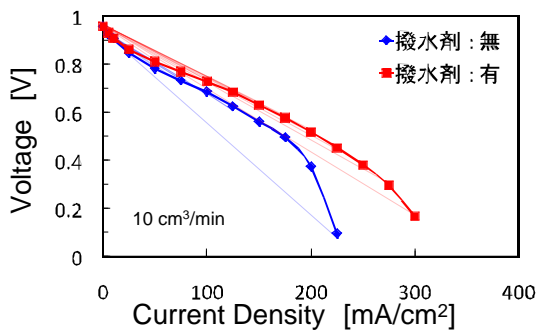
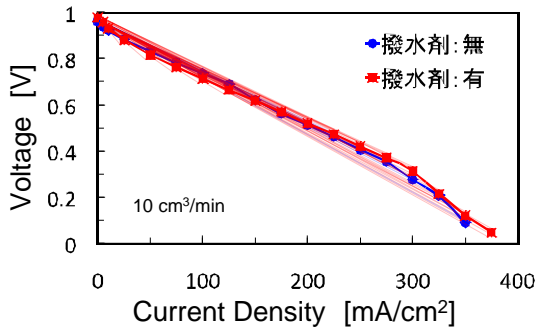
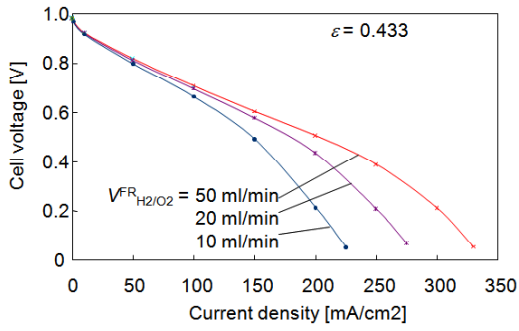


図8 発電特性の例

(2) これらの傾向を考える上で、今回の集電体の構造のメリットを最大限に考えたモデルを構築した。すなわち、カソード側の液水による貫通孔の閉塞が濃度過電圧起因のセル電圧低下をもたらすと考え、カソードガス流量が少ない場合には、ガスへの水蒸気の飽和濃度で除去される水分量が決まり、カソードガス流量が十分な場合には、ガスへの物質伝達により除去される水分量が決まるとし、これを越える水分生成、すなわち電流密度が、集電体、一般のセルで言うところのGDL内部での輸送抵抗に伴う限界電流の指標になるとする考え方である。経験的なパラメータを全く用いないモデルであるにもかかわらず、モデルは実験結果をよく説明することから、基本的な考え方の正当性が示された。

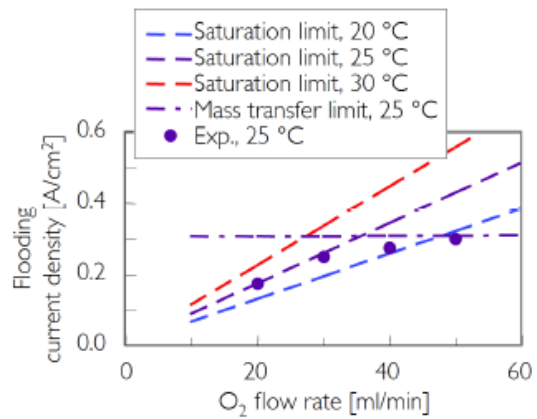
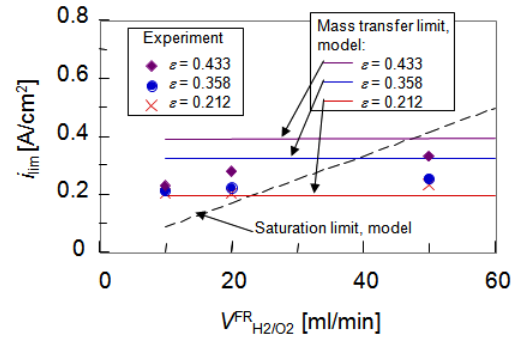
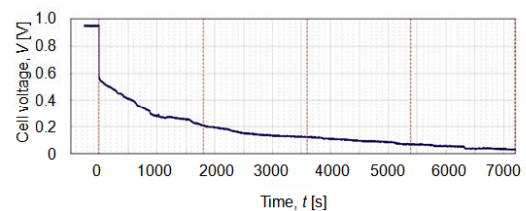


図9 限界電流密度のモデル

(3) また、貫通孔が液水により閉塞される比率が増加することで、実質的には閉塞されていない貫通孔のみを通じて酸素が供給されることとなり、同じセル電流を得るためには、閉塞されていない貫通孔下部の触媒層での電流密度が飛躍的に増加することになる。この様子を定量化するため、可視化セルを用いた実験を行い、セルの  $i$ - $V$  特性と貫通孔の閉塞状況の時系列同時計測を行うことで、両者の比較を行った。また、閉塞されていない貫通孔では気相の、閉塞された貫通孔では液水における酸素の拡散を考え、触媒層表面で完全に消費されるとしたモデルにより比較検討を行ったところ、この簡単なモデルが計測・可視化結果をよく再現することが明らかとなった。



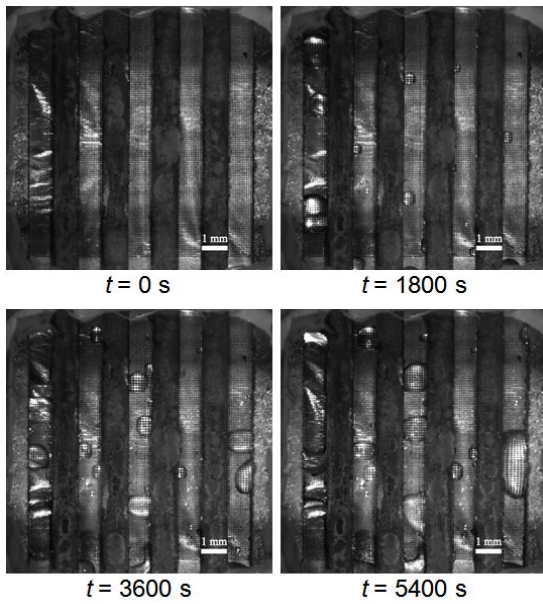


図10 発電・可視化同時計測（上段：セル電圧の経時変化、下段：液水生成時系列可視化画像）

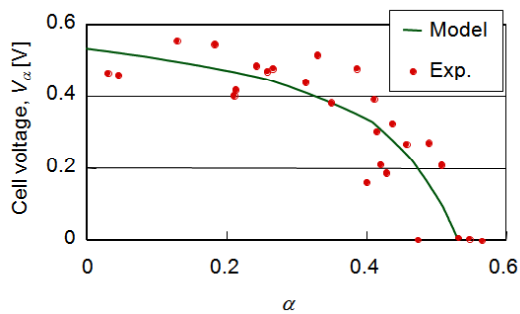


図11 貫通孔閉塞率とセル電圧の関係

(4) さらに、セル性能に及ぼす液水の影響が大きいことから、液水で閉塞される前の  $i$ - $V$  特性を取得したところ下図の通りであり、通常の GDL を用いた場合と遜色ない性能を示すことが明らかとなった。これにより、液水の管理を適切に行うことにより、今回提案したタイプの集電体でも、実用にたえうる性能を得られる可能性がある。実際、今回のセルは一般の GDL に比して 2 桁程度薄型であり、低電流密度域では一般の GDL に比して高いセル電圧が得られる傾向も示しており、今後の展開の可能性もある。一例として、貫通孔を丸孔でなく三角孔とすることで、表面エネルギーの解析により、生成した液水を三角形の頂点側に輸送できる構造を設計・製作し、発電試験を行ったところ、丸孔の場合に比べて安定した発電が行えることを明らかにしている。過電圧低減の観点から、適切にかつパッシブに液水を制御し得る可能性が示されたと言える。

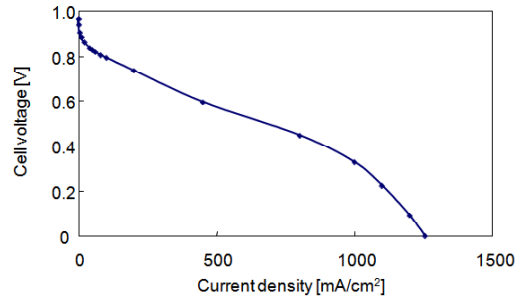


図12 液水閉塞開始前の発電特性

(5) 以上、新たに提案した集電体をもちいた PEFC の発電特性の検討を通じて、従来あまりに複雑な構造故に経験的、実験的なパラメータ無くしてはなし得なかった GDL での輸送特性を、これらパラメータ無しにモデル化できることが明らかになった。この手法は、例えば、連成現象の *a priori* な解析や、セルに組み込んだ状態での性能を明らかにしたい膜や触媒層の検討等、様々な方面での学術的・技術的な展開をもたらすものと考えている。さらに、今回の研究を通じて、生成した液水の適切な管理等による、当該集電体の高性能化の可能性についても指針を得ることが可能となった。あわせて、集電体の加工を詳細に検討する過程で、レーザ加工におけるパルス伝播媒質との相互作用に関する新たな学術的な知見をも得ることに成功した。当初予定した計画を達成すると共に、今後の学術的な展開に資する様々な、また予期せざる新たな知見を得ることができたことを報告する。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 8 件）（フルペーパー分量のもののみ記載）

- ① Doan, Chijiwa, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interaction among light, material and temperature field in the transient lens effect, Propagation characteristics in 2D temperature field, Thermal Science and Engineering, in press, 2011、有
- ② Fushinobu, Shiozaki, Okazaki, On the concentration overpotential of PEFC with micromachined Ti current collector, Journal of Thermal Science and Technology, 5, 99-108, 2010、有
- ③ Doan, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, Transmission characteristics in 1D temperature field,

- Proc. ITherm 2010, CD-ROM, 2010、有
- ④ Miura, Hatakeyama, Fushinobu, Okazaki, An investigation of effect of micro-structure on current collector for polymer electrolyte fuel cells, Thermal Science and Engineering, 17, 75-81, 2010、有
- ⑤ Doan, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, Proc. 2009 ASME IMECE, CD-ROM, 2009、有
- ⑥ Nakamuta, Morio, Kawase, Fushinobu, Okazaki, Effect of the processing atmosphere on the pulse laser ablation of titanium, International Journal of Transport Phenomena, 10, 255-260, 2008、有
- ⑦ Yamazaki, Tokushige, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, Proc. The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, HT2007-32608, 2007、有
- ⑧ Nakamuta, Morio, Kawase, Fushinobu, Okazaki, Effect of the processing atmosphere on the pulse laser ablation of titanium, Proc. ISTP-18, #18-353, 2007、有

[学会発表] (計 11 件)

- ① 落合、伏信、短パルスレーザー微細加工集電体の撥水性が PEFC 運転特性に及ぼす影響、第 48 回日本伝熱シンポジウム、2011. 6. 1、岡山
- ② Doan, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, Transmission characteristics in 1D temperature field, ITherm 2010, 2010. 6. 2, Las Vegas, Nevada, USA
- ③ ドアン、千々岩、伏信、岡崎、FDTD 法による短パルスレーザー光の媒質内伝播特性の解明、第 47 回日本伝熱シンポジウム、2010. 5. 26、札幌
- ④ 千々岩、伏信、岡崎、過渡レンズ効果における光・物質・温度場相互作用の基礎研究—2次元温度場における光伝播特性、第 47 回日本伝熱シンポジウム、2010. 5. 26、札幌
- ⑤ Fushinobu, Miura, Shiozaki, Okazaki, Effect of through-hole configuration on PEFC micromachined Ti current collector, Micro&NanoTechnology Society-Wide Forum IMECE 2009, 2009. 11. 13, Lake Buena Vista,

Florida, USA

- ⑥ Doan, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, 2009 ASME IMECE, 2009. 11. 13, Lake Buena Vista, Florida, USA
- ⑦ ドアン、千々岩、山崎、伏信、岡崎、過渡レンズ効果における光・物質・温度場の相互作用の基礎研究、第 46 回日本伝熱シンポジウム、2009. 6. 2、京都
- ⑧ 千々岩、山崎、伏信、岡崎、過渡レンズ効果における光・物質・温度場の相互作用の基礎研究、第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集、2008. 5. 22、つくば
- ⑨ Nakamuta, Morio, Kawase, Fushinobu, Okazaki, Effect of the processing atmosphere on the pulse laser ablation of titanium, ISTP-18, 2007. 8. 27, Deajeong, Korea
- ⑩ 山崎、徳重、伏信、岡崎、過渡レンズ効果における光・物質・温度場相互作用の基礎研究、第 44 回日本伝熱シンポジウム、2007. 5. 22、長崎
- ⑪ Yamazaki, Tokushige, Fushinobu, Okazaki, Investigation on the interactions among light, material and temperature field in transient lens effect, The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, 2007. 7. 8, Vancouver, Canada

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伏信 一慶 (FUSHINOBU KAZUYOSHI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：50280998

### (2) 研究分担者

岡崎 健 (OKAZAKI KEN)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：20174729  
(平成19年度)

### (3) 連携研究者

(なし)