

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月30日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560202

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池の無加湿運転のための高性能ガス拡散層に関する研究

研究課題名（英文） High performance gas diffusion layer to enhance the performance of polymer electrolyte fuel cells under low humidity

研究代表者

北原 辰巳（KITAHARA TATSUMI）

九州大学・大学院工学研究院・機械工学部門・准教授

研究者番号：50234266

研究成果の概要（和文）：固体高分子形燃料電池の総合効率向上，並びにコスト低減の方策として無加湿運転を実現することが重要な研究課題になっている。本研究では撥水マイクロポラス層（MPL）の表面に薄い親水層を塗布した親水・撥水複合 MPL 付き拡散層を考案した。複合 MPL を適用すると親水層により電極触媒層における保湿性が高まると同時に，撥水層により基材部を流れる乾燥ガスが親水層部の水分を取り去ることを抑制できるため耐ドライアップ性の向上策として有効であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Gas diffusion layers (GDLs) coated with a hydrophobic microporous layer (MPL) have been commonly used to improve the water management property of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). In the present study, a novel hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL was developed to enhance the PEFC performance under no-humidification at the cathode. The hydrophilic layer is effective to conserve membrane humidity. The hydrophobic intermediate layer between the hydrophilic layer and the substrate prevents the removal of water in the hydrophilic layer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学・熱機関

キーワード：固体高分子形燃料電池，ガス拡散層，マイクロポラス層，水管理，親水・撥水性，ドライアップ，フラッドイング

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池（PEFC）の性能を向上させるためには，電解質膜を適正な湿潤状態に保ちプロトン伝導性を高めるとともに，電極触媒層の過剰な水分を速やかに排出しフラッドイングの発生を防止することが重要である。従来の PEFC では加湿器を設け，アノードおよびカソード両極に供給する反応ガス（水素および酸素）の加湿度を制御し

ている。しかし近年は PEFC の総合効率向上，並びにコスト低減の方策として，加湿器を設けない簡便な PEFC の開発が強く求められている。PEFC は膜電極接合体（MEA）をアノードおよびカソード両側からガス拡散層とセパレータで挟んで締結する構造になっている。ガス拡散層は PEFC 内部の物質移動と水管理に大きな影響を及ぼすことから，その適正な設計指針について明らかにすること

が重要な課題になっている。拡散層の基材としてはカーボンペーパーやカーボンクロスが適用されており、水管理性を高める目的から基材部へ四フッ化ポリエチレン (PTFE) を含浸させ撥水性を付与する手法、並びに電極触媒側の表面にマイクロポーラス層 (MPL) を塗布する手法などが施されている。しかし市販の MPL 付き拡散層の表面には細孔径と比較してかなり大きなクラックが多数認められること、MPL は基材表面に積層されておらず基材内部に深く侵入していることなどが原因で、MPL の細孔径、空隙率、基材内部への侵入を考慮した厚さ、並びに接触角などを精度良く測定する手法が確立されておらず、適正な設計指針に関して不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

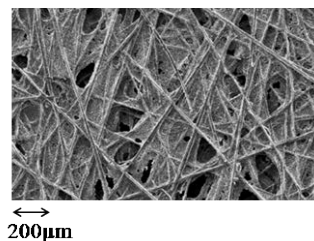
本研究では拡散層の細孔分布、空隙率、MPL 厚さ、膜厚方向と面方向の空気透過性、親水・撥水性などの基本性能を評価する手法を確立する。さらにクラックの無い MPL の細孔径、空隙率、厚さ、撥水性などを変化させた拡散層が高加湿と低加湿条件下の PEFC 性能に及ぼす影響について検討し、耐フラッシング性と耐ドライアップ性を向上させるための MPL 設計指針について明らかにする。そして PEFC 無加湿運転時の発電性能を大幅に向上させる方策として、新規な親水・撥水複合 MPL 付き拡散層を考案する。

## 3. 研究の方法

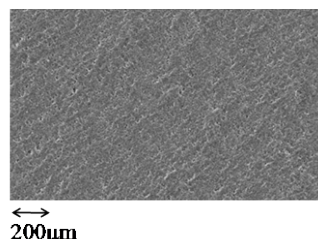
### (1) MPL 付き拡散層の作製 下記の方法に従ってカーボンペーパー基材 (SGL

SIGRACET® 24BA : 厚さ 190 μm, 目付け量 54 g/m<sup>2</sup>, 空隙率 84 %, PTFE 量 5 mass%, 平均流量細孔径 42 μm) 表面に撥水 MPL を塗布した。まずカーボンブラック, PTFE, 蒸留水, 並びに界面活性剤を混合・攪拌して MPL 分散溶液を作製した。次にマイクロメータ付き塗工機を用い, 基材表面に MPL 分散溶液を塗布して乾燥させた後, マッフル炉内で焼成した。図 1 に基材 (SGL24BA) と MPL 付き拡散層の表面および断面 SEM 写真を示す。MPL の細孔径は分散溶液中の蒸留水濃度を調整することにより 1~10 μm に変化させた。MPL 付き拡散層の厚さは 240 μm 一定値に設定した。

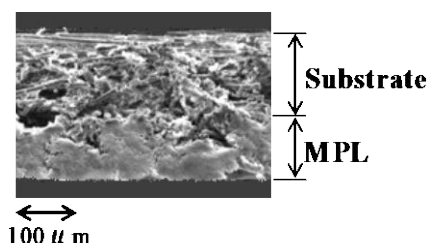
(2) MPL 付き拡散層の細孔径, 空隙率, 透気度, 並びに接触角の測定 図 2 にガス拡散層の空気透過試験装置の概略を示す。供試拡散層を上下の円柱プレートに挟んで組み付ける。拡散層に作用する圧縮荷重を調整ボルトにより変化させ, PEFC のセパレータリブ部における圧縮圧力と同様な 1 MPa に設定した。拡散層に供給する乾燥空気の圧力は 1.23 kPa に設定した。拡散層の膜厚方向の空気透過試験では直径 13 mm の円形状の拡散層を用い,



(a) Surface view of GDL substrate ( $d_m=42\mu\text{m}$ )



(b) Surface view of MPL coated GDL ( $d_m=3\mu\text{m}$ )



(c) Cross-sectional view of MPL coated GDL

Fig.1 Surface and cross-sectional views of GDLs with and without MPL

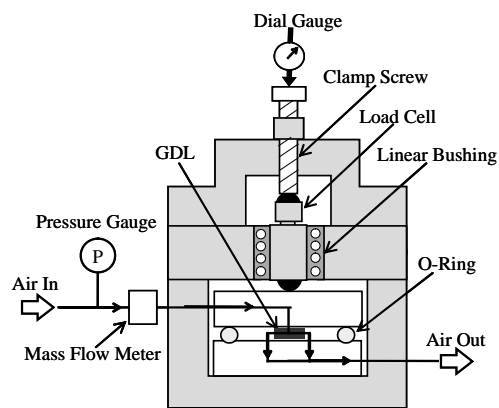
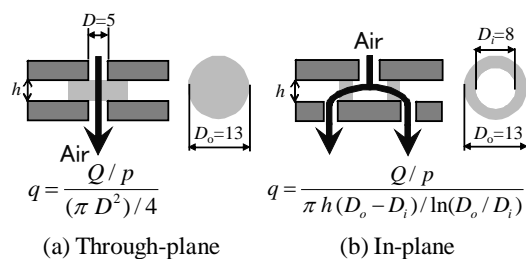


Fig.2 Schematic diagram of GDL air permeance measurement apparatus

直径 5 mm の孔から膜厚方向に流れる空気透過量  $Q$  を測定した。面方向の空気透過試験では外径 13 mm および内径 8 mm のリング状の拡散層を用い、面方向に流れる空気透過量  $Q$  を測定した。空気透過量  $Q$  を供給ガス圧力  $P$  および透過断面積で除した透気度  $q$  の値を用い空気透過性を評価した。真空脱気法により表面張力の小さい不揮発性アルコールを細孔中に含浸させた拡散層を用い拡散層の最大細孔径  $d_{max}$  と平均流量細孔径  $d_m$  を求めた。

MPL の  $d_m$  値を変化させた拡散層を用い、膜厚方向と面方向の透気度  $q$  を測定した結果、 $d_m$  を減少させると膜厚方向の透気度は大幅に低下するが、面方向の透気度はほとんど変化しないことがわかった。膜厚方向の空気透過試験では基材と比較して緻密な MPL を空気全量が透過する必要があるため、 $d_m$  値の減少は膜厚方向の空気透過性を大幅に低下させる。面方向の空気透過試験では MPL が基材内部まで深く侵入して空気透過性を阻害するが大部分の空気は細孔の大きい基材部を流れるため、MPL 細孔径の違いが空気透過性に及ぼす影響は小さいことがわかった。MPL を塗布していない拡散層では、透気度が空隙率と平均流量細孔径の二乗の積 ( $\epsilon d_m^2$ ) に比例する関係が成立する。MPL 付き拡散層の場合でも同様な関係が成立すると仮定すると、空気透過試験の結果から  $q$  および  $d_m$  の値が得られているので MPL の空隙率を求めることができる。MPL の  $d_m$  値を  $10\mu\text{m}$  から  $1\mu\text{m}$  に減少させると空隙率が 50% から 35% に低下することがわかった。

固体表面の撥水性を評価する方法として液滴法が従来から一般に適用されているが、拡散層の場合は表面が平滑でなく粗いため測定値に大きな誤差が介入する問題がある。そこで空気透過試験および水透過試験の両結果から得られる最大細孔径  $d_{max}$  が同一であると仮定して、拡散層の細孔内面における接触角を測定する方法を考案した。まず空気透過試験を実施して拡散層の  $d_{max}$  値を求める。引き続き拡散層に蒸留水を供給して水透過試験を実施する。空気透過試験と水透過試験で得られる  $d_{max}$  値が同一であると仮定すると、拡散層の細孔内面における接触角  $\theta$  が求まる。MPL 中の PTFE 量を 5 から 40 mass% に増大させると接触角が  $119^\circ$  から  $142^\circ$  に増大して撥水性が強まることがわかった。

(3) 高加湿および低加湿条件下における PEFC 性能試験 PEFC 性能試験で用いた膜電極接合体 (MEA) は日本ゴア製 PRIMEA<sup>®</sup> 5580 であり反応面積は  $4.2\text{ cm}^2$  である。セパレータは三連サーペンタイン形流路 (幅 0.5mm, 深さ 0.5mm) 構造である。セル温度を  $75^\circ\text{C}$ 、水素の利用度を 70%、空気の利用度を 60% に設定した。セル出口ガスの背圧は大気圧とし

た。アノード供給ガス相対湿度 100% の条件で、カソード供給ガス相対湿度を 100% あるいは 0% (無加湿) に設定し、カソード拡散層の耐フラッシング性および耐ドライアップ性について評価した。

#### 4. 研究成果

(1) MPL 付き拡散層が耐フラッシング性に及ぼす影響 図 3 は MPL 中の PTFE 量 20mass% の条件で細孔径  $d_m$  のみを変化させたカソード拡散層を用い、高加湿条件下における発電性能を調べた結果である。全ての試験においてアノードには MPL を塗布していない SGL24BA 拡散層を用いた。MPL 付き拡散層を用いるとフラッシング発生が抑制され、24BA 拡散層 ( $d_m = 42\mu\text{m}$ ) の場合と比較して発電性能が向上することが認められる。MPL の  $d_m$  値を 10 から  $3\mu\text{m}$  に減少させると出力電圧は増大するが、 $1\mu\text{m}$  まで減少させると出力電圧は逆に低下する。MPL はカソード電極触媒層と基材の間に存在しており、電極触媒層で生成された水蒸気は MPL を通って基材部に排出される。その後、セパレータガス流路部へ水分が速やかに排出されるとフラッシングは発生しないが、一部は排出されずに基材部で冷却され凝縮する。MPL 細孔径が適正な場合 ( $d_m = 3\mu\text{m}$ ) は、基材部で凝縮した水分が撥水性の高い MPL の存在により電極触媒側へ戻ることなくセパレータ流路部へ排出されるため、耐フラッシング性が向上する。一方 MPL 細孔径を過大にした場合、基材部で凝縮した水分が MPL を通って電極触媒側に戻ることを防止できず、電極触媒層に多くの水分が蓄積され耐フラッシング性が低下したものと考えられる。

図 4 は MPL の  $d_m = 3\mu\text{m}$  の条件で PTFE 量のみを変化させたカソード拡散層の耐フラッシング性について調べた結果である。PTFE 量が少ない 10mass% の場合は撥水性が弱いため電極触媒層において十分な排水性が得られず耐フラッシング性は低くなる。PTFE 量を 20mass% に増加させ撥水性を適度に高

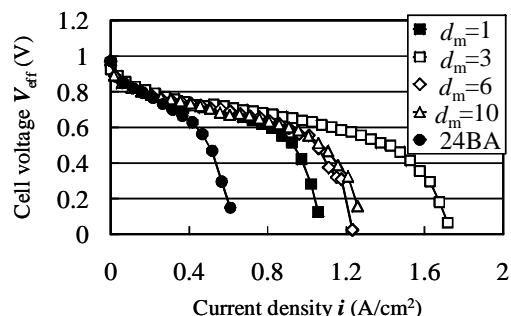


Fig.3 Influence of MPL pore diameter on PEFC performance under high humidity (Anode:100%RH, Cathode:100%RH)

めると、電極触媒層に蓄積される水分量が低い状態に保たれ耐フラッディング性が大幅に向上する。しかしPTFE量を30mass%以上に増大し撥水性を過大にすると発電性能は逆に低下することがわかった。

(2) MPL付き拡散層が耐ドライアップ性に及ぼす影響 図5はMPL中のPTFE量20mass%の条件で $d_m$ のみを変化させたカソード拡散層を用い、カソード無加湿条件下における発電性能を調べた結果である。MPLを塗布しな

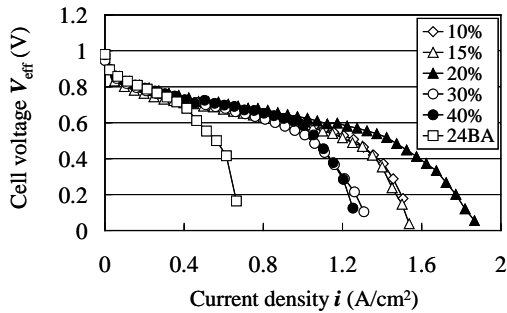


Fig.4 Influence of PTFE content in MPL on PEFC performance under high humidity (Anode:100%RH, Cathode:100%RH)

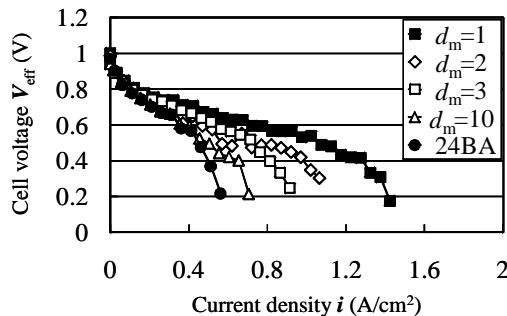


Fig.5 Influence of MPL pore diameter on PEFC performance under low humidity (Anode:100%RH, Cathode:0%RH)

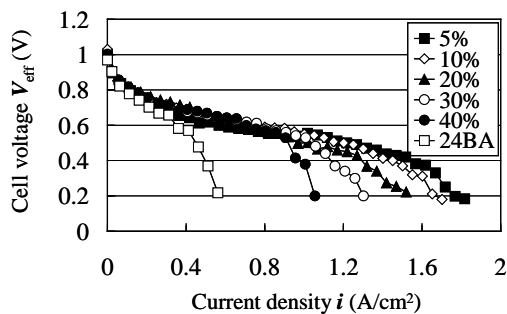


Fig.6 Influence of PTFE content in MPL on PEFC performance under low humidity (Anode:100%RH, Cathode:0%RH)

い24BA拡散層を用いた場合、MEAのドライアップが原因で発電性能が大幅に低下した。しかしMPL付き拡散層を用い、その細孔径 $d_m$ を $10\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ に減少させると出力電圧が増大する傾向が認められる。MPLの細孔径を小さくして空気透過性を低下させたことにより拡散層内を流れる乾燥ガスが電極触媒層に直接接触して水分を取り去ることを防止できるため耐ドライアップ性が向上したものと考えられる。図6はMPLの $d_m=1\mu\text{m}$ の条件でPTFE量のみを変化させたカソード拡散層の耐ドライアップ性について調べた結果である。PTFE量を40から5mass%に減少し撥水性を低下させると出力電圧が増大する傾向が認められる。PTFE量を低く設定し撥水性を弱めると、電極触媒層における保水性が高まり耐ドライアップ性が向上することがわかった。

(3) 親水・撥水複合MPL付き拡散層による耐ドライアップ性の向上 前述の試験結果から、MPL付き拡散層の細孔径を減少させると同時に、撥水性を弱めることが耐ドライアップ性の向上策として有効であることがわかった。従来の撥水MPLの場合はカーボンブラックをPTFEで結着しているため、撥水性を低下させる目的でPTFE量を減少させるとMPLと基材間の結着性が低下する問題が発生する。そこで図7に示すようにMPLのバインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) を適用し、結着性を悪化させることなく親水性を付与した親水MPL付き拡散層を作製した。そして撥水MPL表面に親水MPLを塗布した親水・撥水複合MPL付き拡散層を考案し、耐ドライアップ性の向上策について検討した。撥水MPL (PTFE量20mass%)の接触角が $132^\circ$ であるのに対し、親水MPL (PVA量5mass%)の接触角は $54^\circ$ であった。

図8は24BA拡散層、撥水MPL (PTFE量20mass%,  $d_m=1\mu\text{m}$ )、並びに親水MPL (PVA量5mass%,  $d_m=1\mu\text{m}$ )付き拡散層をカソードに用い、アノード供給ガス相対湿度60%およびカソード無加湿の条件下で発電性能を調べた結果である。24BA拡散層の場合と比較してMPL付き拡散層を用いると、MPLの撥水・

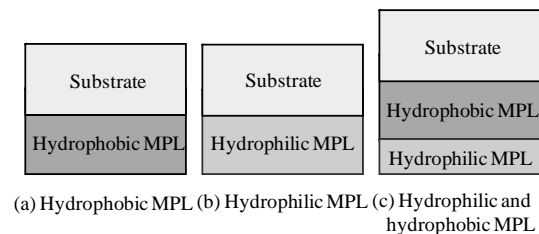


Fig.7 Hydrophobic MPL, hydrophilic MPL, and hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDLs

親水性に関わらず出力電圧が増大している。親水MPLを用いた方が撥水MPLの場合と比較して発電性能は向上している。MPLに親水性を付与したことにより電極触媒層における保水性が高まり耐ドライアップ性が向上することがわかった。

図9は親水・撥水複合MPL付き拡散層の親水MPL ( $d_m=5\mu\text{m}$ ) 厚さを5~40 $\mu\text{m}$ の範囲で変化させて発電性能に及ぼす影響を調べた結果である。親水・撥水複合MPLの出力電圧は親水MPL厚さの違いによって変化するが、親水MPL厚さを5 $\mu\text{m}$ に設定すると発電性能が大幅に向上することが認められる。親水MPLのみの場合は電極触媒層における保水性は向上するものの、親水層部の水分が基材部を流れる乾燥ガスへ比較的容易に移動できるため発電性能の大幅な向上は期待できない。これに対して親水・撥水複合MPLの場合、親水層により電極触媒層における保水性が高まると同時に、親水層と基材の間に設けた緻密な撥水層により乾燥ガスが親水層部の水分を取り去ることを抑制できるため、耐ドライアップ性が大幅に向上したものと考えられる。しかし親水MPL厚さを5から40 $\mu\text{m}$ に増大させると出力電圧が大幅に低下している。親水MPL厚さを厚くすると親水MPL内部に多量の水分が蓄積されるため、電極触媒層への酸素供給が阻害され濃度過電圧が

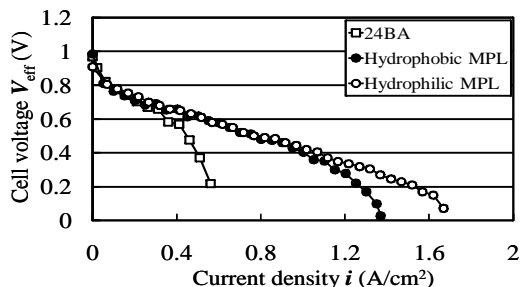


Fig.8 Influence of hydrophobic and hydrophilic MPLs on PEFC performance under low humidity (Anode:60%RH, Cathode:0%RH)

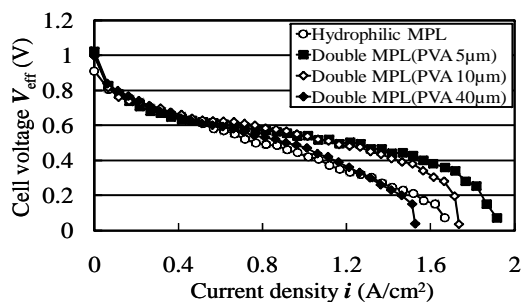


Fig.9 Influence of hydrophilic layer thickness of double MPL on PEFC performance under low humidity (Anode:60%RH, Cathode:0%RH)

増大した結果と考えられる。親水・撥水複合MPLを適用し耐ドライアップ性を向上させるためには、親水MPL厚さをできるだけ薄く設定することが重要であることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文(査読有)〕(計14件)

①北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, 固体高分子形燃料電池のアノードガス再循環がカソード無加湿運転時の発電性能に及ぼす影響, 日本機械学会論文集B編,76 巻 761 号, 2010, pp.95-100.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110007521064>

②北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, マイクロポーラス層付きガス拡散層のPTFE量が撥水性とPEFC性能に及ぼす影響, 日本機械学会論文集B編,76 巻 761 号, 2010, pp.101-107.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110007521065>

③ T.Kitahara, T.Konomi, H. Nakajima, Microporous layer coated GDLs for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, Vol.195, 2010, pp.2202-2211.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.089>

④ T.Kitahara, H.Nakajima, T.Konomi, Influence of hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL on PEFC performance, ECS Transactions, Vol.33 (1), 2010, pp.1089-1097.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.3484602>

⑤北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, アノードガス再循環によるPEFC無加湿運転時の発電性能に及ぼすガス拡散層の影響, 日本機械学会論文集B編,76 巻 771 号,2010, pp.1956-1963.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110007989270>

⑥北原辰巳, 許斐敏明, 中島裕典, PEFCの耐ドライアップ性向上のための親水・撥水複合マイクロポーラス層付きガス拡散層に関する研究, 日本機械学会論文集B編,76 巻 772 号, 2010, pp.2218-2226.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110008006809>

⑦T.Kitahara, T.Konomi, H.Nakajima, Influence of microporous layer design parameters for gas diffusion layer on permeability and PEFC performance, Journal of Environment and Engineering, Vol.6, No.1, 2011, pp.17-27.

<http://dx.doi.org/10.1299/jee.6.17>

⑧津田和人,北原辰巳, 中島裕典, サーペンタインハイブリッド形流路を有するPEFCに関する研究(第4報,両極無加湿運転における発電特性), 日本機械学会論文集B編,77 巻 776 号, 2011, pp.1138-1146.

<http://dx.doi.org/10.1299/kikaib.77.1138>

⑨ T.Kitahara, H.Nakajima, Hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL to enhance PEFC performance under low and high humidity conditions, ECS Transactions, Vol.41

(1), 2011, pp.593-601.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.3635592>

⑩ T.Kitahara, H.Nakajima, K.Mori, Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode, Journal of Power Sources, 2012, Vol.199, pp.29-36.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.002>

⑪ T.Kitahara, H.Nakajima, Water vapor exchange system using a hydrophilic microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells without cathode humidification, Journal of Power Sources, 2012, Vol.214, 202, pp.100-106.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.067>

⑫ T.Kitahara, H.Nakajima, K.Mori, M.Inamoto, Influence of hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL on PEFC performance, ECS Transactions, Vol.50 (2), 2012, pp.437-444.

⑬ H.Nakajima, T.Kitahara, Y.Takazono, S.Miyahara, In-plane water distribution at the interface between the gas diffusion layer and catalyst layer in the cathode of a polymer electrolyte fuel cell with a hybrid pattern flow field, ECS Transactions, Vol.50 (2), 2012, pp.291-299.

⑭ 北原辰巳, 中島裕典, 稲本昌興, PEFCの耐ドライアップ性と耐フラッディング性向上のための親水・撥水複合マイクロポーラス層付きガス拡散層に関する研究, 日本機械学会論文集B編, 78巻 794号, 2012, pp.1849-1859.

<http://dx.doi.org/10.1299/kikaib.78.1849>

〔学会発表〕(計12件)

① T.Kitahara, H.Nakajima, T.Konomii, Influence of hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL on PEFC performance, 218th ECS Meeting, 2010年10月, Las Vegas.

② 林二郎, 北原辰巳, 中島裕典, PEFCの発電性能向上のためのマイクロポーラス層付き拡散層に関する研究, 第51回電池討論会, 2010年11月, 名古屋.

③ 武田茂賢, 北原辰巳, 中島裕典, PEFC無加湿運転のためのカソード湿度回収システムに関する研究, 第51回電池討論会, 2010年11月, 名古屋.

④ Y.Takazono, H.Nakajima, T.Kitahara, Effect of gas flow channel without cathode humidification analyzed with electrochemical impedance spectroscopy, 4th World Hydrogen Technologies Convention, 2011年9月, Glasgow.

⑤ T.Kitahara, H.Nakajima, Hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL to enhance PEFC performance under low and high humidity conditions, 220th ECS Meeting, 2011年10月, Boston.

⑥ 森恭平, 北原辰巳, 中島裕典, 低湿度および高湿度条件下におけるPEFC性能を向上させる高性能ガス拡散層に関する研究, 第52回電池討論会, 2011年10月, 東京.

⑦ 森下雅史, 北原辰巳, 中島裕典, PEFCカソード無加湿運転の発電性能向上のための湿度交換システムに関する研究, 第52回電池討論会, 2011年10月, 東京.

⑧ 宮原聡, 中島裕典, 北原辰巳, トレーサ法によるPEFCの生成水挙動に関する研究, 第52回電池討論会, 2011年10月, 東京.

⑨ T.Kitahara, H.Nakajima, K.Mori, M.Inamoto, Influence of hydrophilic and hydrophobic double MPL coated GDL on PEFC performance, 222nd ECS Meeting, 2012年10月, Honolulu.

⑩ H.Nakajima, T.Kitahara, Y.Takazono, In-plane water distribution at the interface between the gas diffusion layer and catalyst layer in the cathode of a polymer electrolyte fuel cell with a hybrid pattern flow field, 222nd ECS Meeting, 2012年10月, Honolulu.

⑪ 森下雅史, 北原辰巳, 中島裕典, PEFCガス拡散層の基本性能評価法に関する研究, 第53回電池討論会, 2012年10月, 福岡.

⑫ 稲本昌興, 北原辰巳, 中島裕典, 低湿度および高湿度条件下におけるPEFC性能を向上させる高性能ガス拡散層に関する研究, 第53回電池討論会, 2012年10月, 福岡.

〔図書〕(計2件)

① 北原辰巳・他, 情報機構, 燃料電池要素技術, マイクロポーラス層付きガス拡散層による耐フラッディング性および耐ドライアップ性の向上, 2011, pp.261-271.

② 北原辰巳・他, 技術情報協会, エレクトロニクス・エネルギー分野における超撥水・超親水化技術, 固体高分子形燃料電池の発電性能向上のための親水・撥水技術, 2012, pp.305-314.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~fcs/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北原 辰巳 (KITAHARA TATSUMI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 50234266

(2) 研究分担者

なし