

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686022

研究課題名(和文) 燃料電池ナノ・マイクロ多孔場における高分解能「その場」計測と物質輸送学への展開

研究課題名(英文) Analysis of transport phenomena in nano/micro porous electrodes for polymer electrolyte fuel cells by high-resolution in situ approaches.

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30323794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円、(間接経費) 5,550,000円

研究成果の概要(和文)：次世代エネルギーデバイスである固体高分子形燃料電池の性能向上に向けて、ナノ・マイクロ多孔質電極触媒層の形成過程の解明と構造制御、さらに、電極内輸送現象について物質輸送学にもとづいた研究を実施した。電極形成過程の高分解能「その場」観察ならびに電極触媒層の断面可視化にもとづき、電極構造の形成因子として、材料配合割合、転写圧が及ぼす影響を基礎的に明らかにし、電池性能に関して、分子、イオン、電子のそれぞれの輸送経路とマイクロクラックの形成について考察し、ナノマイクロ多孔場の構造制御の新たな可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Investigations on nano/micro porous electrode (catalyst layer) in polymer electrolyte fuel cells were conducted to clarify fabrication process and mass transfer in the electrodes. In situ and cross-sectional visualizations revealed that nano/micro structures of porous electrodes were intensively affected by ratio of ingredients applied to the fabrication process of the electrode. Influences of applying pressure by decal method and relative humidity under drying condition were also examined with fundamental mechanism for generations of micro cracks in the electrode considered. It was shown that transport phenomena on chemical species, ions and electrons in the porous electrode played a dominant role for high performance fuel cell, suggesting further improvements on design and control of the nano/micro porous electrode to enhance transport process in fuel cells.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃料電池 物質輸送 ナノ・マイクロ構造 多孔質 可視化

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池においては、いかにして十分な量の反応ガス（水素または酸素）を触媒へ供給し、さらに、触媒へつながるイオン（プロトン）と電子の輸送パス（経路）を確保するのが重要である。加えて、反応によって生じる水（生成水）は燃料電池内において、反応ガスの輸送を阻害するため、系外へ排出される輸送経路の形成が重要である。そのため、燃料電池内での、反応ガス、生成水、電子、イオンの輸送現象を明らかにし、電池材料として用いられる電解質膜、触媒層、ガス拡散層、という極めて薄く（数 μm ～数百 μm ）、微細な（数 nm ～数十 μm ）ナノ・マイクロ多孔場の設計・制御指針を得ることが強く求められている。

しかしながら、電気化学反応が進行する電極触媒層、プロトン輸送を担う固体高分子電解質、反応ガス・生成水の輸送を制御するガス拡散層、はナノ・マイクロスケールでの計測・評価が困難であり、これまで、燃料電池内における反応ガス、生成水、電子、イオンの輸送現象の解明は十分には進んでおらず、物質輸送学にもとづいたナノマイクロ多孔質電極の材料設計ならびに構造構築の指針も未だ確立されていない。

2. 研究の目的

本研究では、燃料電池における反応ガス、生成水、電子、イオンの輸送現象をターゲットにして、高空間分解能を有する「その場」計測と分析可視化技術を駆使した解析を行い、燃料電池デバイスというナノ・マイクロ多孔場における物質輸送現象を基礎的に明らかにする。さらに、物質輸送経路が、燃料電池多孔質電極内でどのような作製プロセスから形成されるのかについても考察を行い、燃料電池の電極構造形成とデバイス化工程も含めて、物質輸送学に立脚した究明を行う。

3. 研究の方法

本研究では、燃料電池ナノ・マイクロ多孔場における、反応ガス（水素、酸素）、生成水、電子、イオン（プロトン）の輸送現象の基礎的解明を目的として、電気化学 AFM、大気圧 SEM、クロスセクションポリリッシャ(CP)という高空間分解能を有する「その場」計測および分析可視化技術を駆使した解析を行う。ナノ・マイクロ多孔場における物質輸送経路の可視化計測と電池分極特性から物質輸送と燃料電池性能の関係を明らかにしていく。さらに、燃料電池の電極構造形成とデバイス化過程について、材料配合割合、プレス圧力が及ぼす影響を基礎的に明らかにし、電池性能に関して、分子、イオン、電子のそれぞれの輸送経路とマイクロクラックの形成に関して物質輸送学にもとづいた考察を展開する。

4. 研究成果

(1) ナノマイクロ多孔質電極と配合割合

固体高分子形燃料電池に用いられる多孔質電極触媒層は、白金担持カーボンナノ粒子と高分子アイオノマーから形成されており、配合割合で電池性能が大きく影響される。ここでは、電極触媒層の配合割合を表す高分子アイオノマー(I)とカーボン担体(C)の質量比(I/C)に着目し、I/C=0.3, 1.0, 3.0の電極触媒層を作成して、電池性能とナノマイクロ多孔質構造についての検討を行った。

図1より、高分子アイオノマーを多く含むI/C=3.0においては電池性能が大きく低下している。一方で、I/C=0.3においては、高電流密度域で限界電流密度の増大が確認される。電極触媒層の断面構造を低侵襲で解析評価することは容易ではないが、本研究では、クロスセクションポリリッシャを用いて、低侵襲な触媒層の平滑断面試料を作成した。図2は電極触媒層断面の電子顕微鏡(SEM)像であり、I/C=3.0においては、高分子アイオノマーが多孔質細孔の閉塞をもたらし、酸素輸送を阻害するために電池性能が低下し、一方、I/C=0.3においては、比較的大きな細孔が形成されることで酸素輸送性が向上して電池性能が向上することが示された。

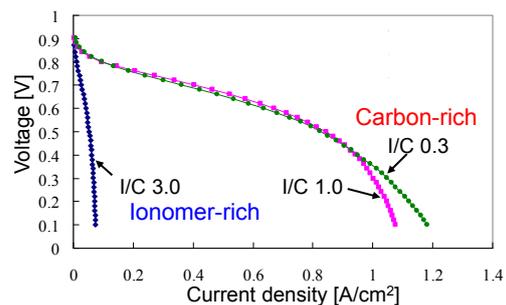


図1 多孔質電極の配合割合と発電特性

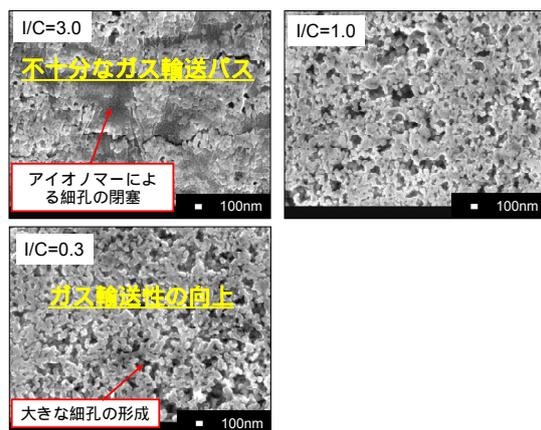


図2 ナノマイクロ多孔質電極断面のSEM像

さらに、多孔質電極の空隙率変化とカーボン、アイオノマー割合を導出したところ、図3に示すように、白金担持カーボンの体積割合は各条件においてほぼ一定であり、アイオノマー体積割合の増加に伴い空隙体積割合は減少することが明らかになった。これより、

多孔質電極形成時においては、カーボン粒子により多孔質の骨格構造が形成され、高分子アイオノマーが骨格間の細孔を充填する形で電極構造が構築される機構を示した。

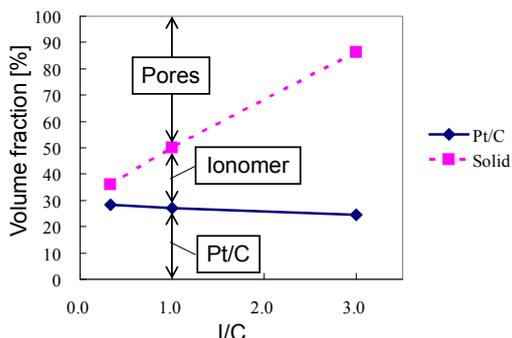


図3 多孔質電極の空隙率と構成要素割合

(2) 電極転写工程が物質輸送へ及ぼす影響

多孔質電極触媒層の物質輸送を促進するためには高空隙化が求められる。ここで、転写法により触媒電極層を電解質膜へ熱圧着する過程においては圧力を付与する必要があり、ナノマイクロ電極構造と電池性能への影響が考えられる。そこで、転写工程における転写圧を0.5, 2, 5, 10MPaとした場合の電極触媒層を作製し比較を行った。図4は転写圧と電極空隙率の関係であり、SEM像から算出したものと窒素吸着法から算出したものをそれぞれに示している。これらの差から孤立細孔と有効細孔を別々に評価する手法を示し、転写圧の増大に伴い空隙率が減少し、孤立細孔の割合も増大する傾向にあることが明らかになった。

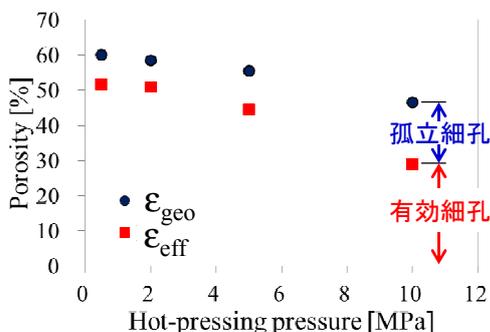


図4 転写圧と多孔質電極の空隙率

燃料電池性能を比較したところ、図5のように、転写圧を0.5MPaから2MPaにするとセル性能が向上するものの、さらに転写圧を5, 10MPaと増大させると逆に性能低下がみられた。低転写圧では、電解質膜、触媒層、ガス拡散層の各層間の接触が不十分となり、イオン輸送と電子輸送が阻害されるためと考えられる。一方で、高転写圧にすると、高電流密度域で濃度過電圧が増大する傾向が見取れる。それぞれの転写圧において形成された多孔質電極の細孔分布は図6のとおりであり、転写圧の増大に伴い二次細孔が地衣札になっていることがわかる。すなわち、転写工

程において二次細孔が圧縮されていることを示しており、このことが物質（酸素および水）輸送の阻害要因となったと考えられる。すなわち、イオン、電子、分子の輸送経路を確保するためには最適な転写圧が存在することが示された。

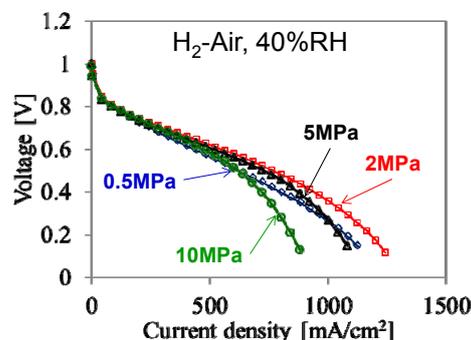


図5 転写圧と発電特性

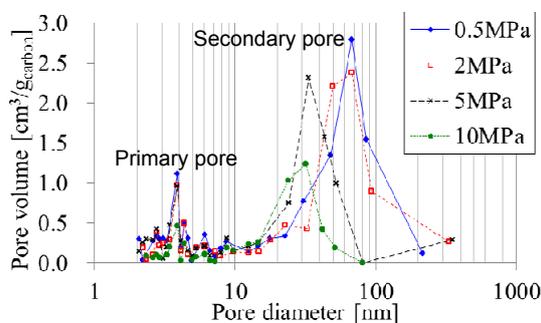


図6 転写圧と細孔分布

(3) 多孔質電極における電子輸送

多孔質電極における電子輸送特性について電気化学原子間力顕微鏡を用いた評価を行った。図7はステンレス薄板に形成した模擬多孔質電極において、アイオノマー割合を変化させ、電極表面の形態と導電領域を可視化したものである。形態像から、アイオノマー量が増えるにつれて、電極表面の凹凸が小さくなっていくことが観察される。このことは高分子アイオノマーがカーボン粒子間の空隙を埋めていくためだと考えられ、図3に示された傾向とも一致する。

次に、電流像を見るとアイオノマー量が増えていくにつれ、非導電領域が大きくなっていくことがわかり、形態像との比較から、電極表面の谷部と電流像の非導電領域に相関が見取れる。これは、触媒層形成過程において、形態像の谷部にアイオノマーが選択的に堆積したためだと考えられる。さらに、取得画像から電流像の導電面積の割合を算出したものを図8に示す。アイオノマーの体積割合が20%まではほぼ全領域が導電性を保っているのに対し、それ以降では導電領域が線形に減少する傾向を示し、アイオノマー体積割合が85%となったところで、全領域が非導電性を示す結果となった。浸透理論にもとづいて考えると、アイオノマー割合が増加すると線形に導電領域が減少し、3次元系では

約 70%程度にまで非導電種が増加すると全領域が非導電性を示すと考察される．今回、行った実験においては、非導電性を示す閾値については浸透理論と一致する一方で、低アイオノマー割合においては 20%まで全域で導電性が保たれており、浸透理論との不一致がみられる．このことは、電極触媒層の電子輸送については、球充填を考えた浸透理論では説明できず、カーボン粒子の隙間や周囲に高分子アイオノマーが吸着するような空間配置を考慮する必要があることを示している．

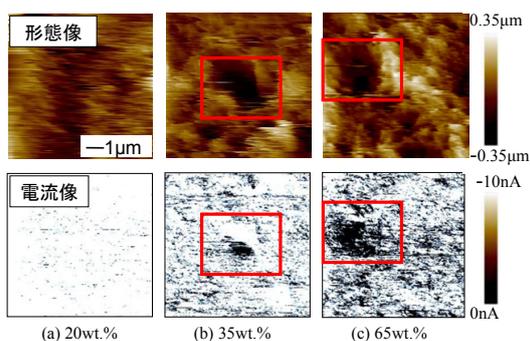


図7 アイオノマー割合による多孔質電極表面形態と導電領域の変化

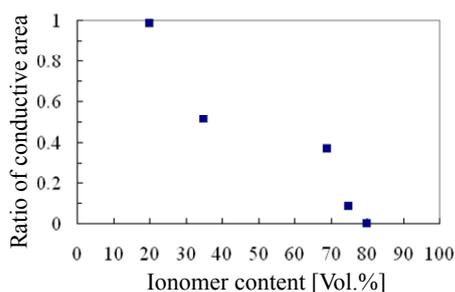


図8 アイオノマー体積割合と導電領域

(4) 白金非担持カーボン導入によるモデル電極作製と電極構造因子の影響の解明

電極材料である白金担持カーボン (PtC) に加えて、白金非担持カーボン (CB) を混合することにより、電極触媒量、電極厚さ、電極空隙率を独立に制御した燃料電池ナノ・マイクロ多孔場を構築する手法を適用し、実証を行った．図9に示すように、窒素吸着測定による細孔分布計測から電極多孔構造のバルク評価を行い、作製した電極のナノ・マイクロ細孔構造は、通常の燃料電池電極と同様となるように制御可能であることを示した．

その上で、作製したナノ・マイクロ多孔電極について、電極触媒量を一定として、電極厚さを変化させた場合についてのセル性能変化について考察を行った．燃料電池の運転条件として、供給ガスの相対湿度を変化させ、さらに、酸化剤として、通常の空気供給に加えて、純酸素供給の場合についてもセル性能の評価を行い、分子とイオン輸送の観点から比較を行った．その結果、図10に示すように、触媒層の薄膜化がプロトン伝導抵抗の低減に寄与することを示した．

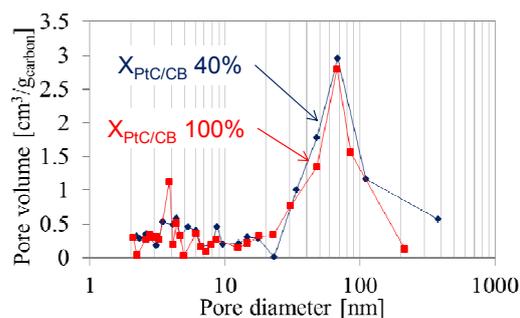


図9 白金非担持カーボン導入電極 ($X_{PtC/CB}$ 40%) と通常電極 ($X_{PtC/CB}$ 100%) の細孔分布

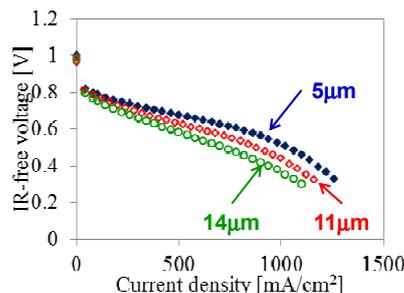


図10 白金量一定 ($0.14\text{mg}/\text{cm}^2$) で電極厚さを変化させた場合の発電特性

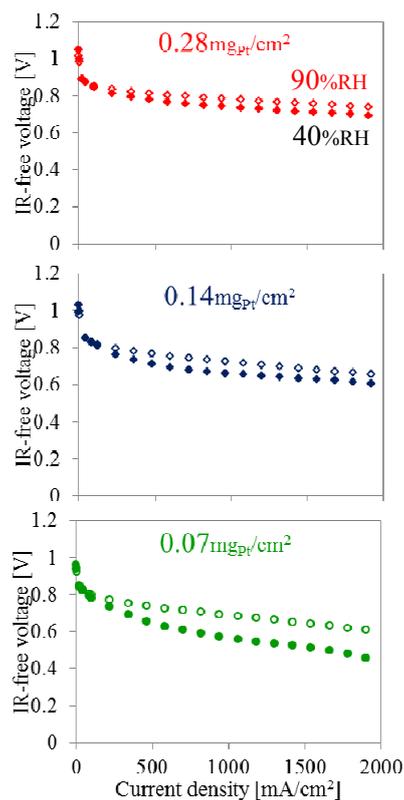


図11 電極厚さ一定 ($10\mu\text{m}$) で電極触媒量を変化させた場合の発電特性

一方、電極厚さを一定として、電極触媒量を 0.28, 0.14, 0.07 mgPt/cm^2 と変化させた場合には、図11に示すように、低白金電極において、特に低加湿環境下での過電圧増大が顕著となることがわかった．これは、低白金触媒層では反応サイトである白金ナノ粒子までの活物質 (酸素) およびプロトンの局所的

なフラックス増加と白金周囲での水分生成量増加に伴う局所的なフラッキングの影響により性能が低下するためと考えられる。

(5) 燃料電池運転時における多孔質電極内マイクロクラック形成

燃料電池の運転条件の変化によって生じる多孔質電極構造の変化に着眼し、乾湿サイクルを付加した実験を行った。これより、図 12 に示すように、触媒層と微細孔層 (MPL) 内の各層に対して鉛直方向に形成されるクラックと触媒層・微細孔層界面の剥離によって形成される面方向のクラックの 2 種類が存在することを明らかにした。加えて、乾湿サイクル後には大幅な発電性能低下が観察されたことから、触媒層・微細孔層界面の面方向クラックに滞留した液体水が酸素輸送を大幅に阻害し、同時に、層間の剥離が電子輸送抵抗の増大をもたらす可能性を指摘した。

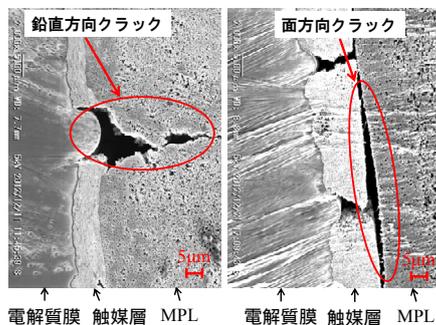


図 12 乾湿サイクル電極厚さ一定 (10 μ m) で電極触媒量を変化させた場合の発電特性

(6) 燃料電池ナノマイクロ多孔質場の構造形成機構と制御

燃料電池ナノ・マイクロ多孔質電極作製時における触媒インク乾燥工程に着目し、触媒インクの配合割合である NV 値 (触媒インク全質量に対する固体成分質量の割合)、および乾燥工程における雰囲気湿度を変化させクラック構造の違いを観察した。その結果、図 13 に示すように、触媒インクの NV 値が小さい (NV=0.05) と触媒層中に形成されるクラックは小さく、NV 値が大きくなる (NV=0.15) と比較的大きなクラックが偏在することが示された。さらに、図 14 のように、雰囲気湿度 50% においてはクラック形成が抑制されるが、雰囲気湿度 10% と 80% ではクラック形成が促進され、これらの乾燥条件で作製された触媒層について濃度過電圧が低減されたことから、燃料電池ナノ・マイクロ多孔質場内のクラックが液体水輸送経路として機能していることが明らかになった。さらに、大気圧環境下で動作する電子顕微鏡を用いてクラック形成過程の高空間分解能「その場」可視化を行った (図 15)。

これらの知見を総合して、燃料電池ナノ・マイクロ多孔質場の構造形成と電池性能について、物質輸送学の観点から検討を行い、触媒インクの粘性、基材との親和性に加えて、

溶媒成分の蒸発と固体成分の拡散を考慮して、燃料電池ナノ・マイクロ多孔質場において厚さ方向と面方向に空間分布が形成される機構の提案を行い、ナノマイクロ多孔質場構造制御に向けた新たな可能性を示した。

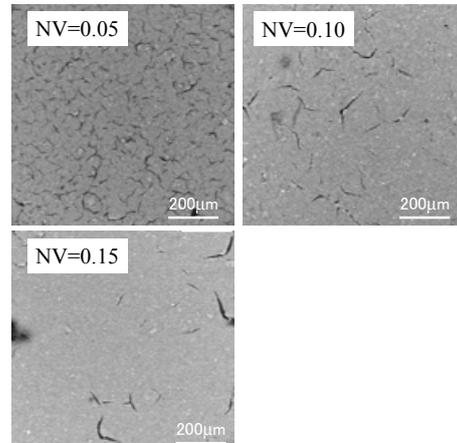


図 13 触媒インク中の固相割合の違いによる電極表面クラック構造の変化

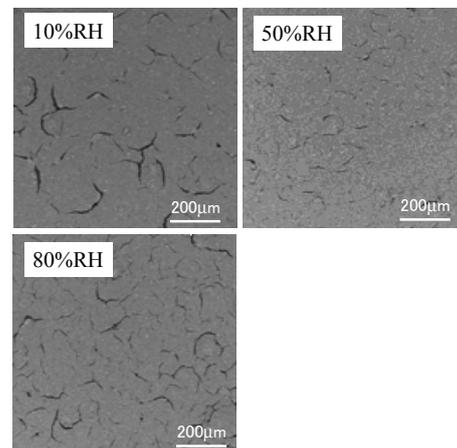


図 14 触媒インク乾燥工程時の雰囲気湿度と電極表面クラック構造

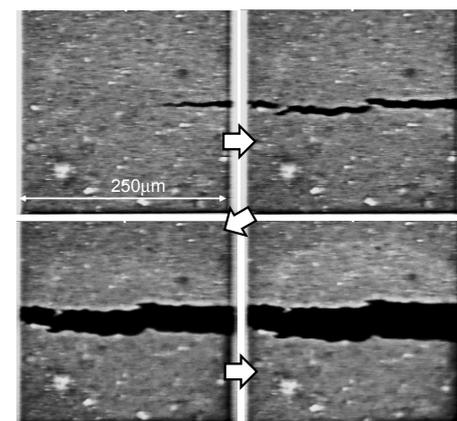


図 15 触媒インク乾燥工程時のクラック形成過程の大気圧 SEM 像

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 6 件)

1. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Fabrication

- and Performance Evaluation of Structurally-Controlled PEMFC Catalyst Layers by Blending Platinum-Supported and Stand-Alone Carbon Black, *Journal of Power Sources*, Vol.233, (2013), pp.269-276, 査読有, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.092.
2. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Microscopic Analysis of Interlayer Structure and Oxygen Transport Behaviors in Porous Electrode in PEMFC, *ECS Transactions*, Vol.58, No.1, (2013), pp.489-494, 査読有, doi:10.1149/05801.0489ecst.
 3. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Structural Control and Evaluation of PEMFC Catalyst Layers by Blending Platinum-Supported /Stand-Alone Carbon Black, *ECS Transactions*, Vol.50, No.2, (2012), pp.1467-1473, 査読有, doi:10.1149/05002.1467ecst.
 4. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Effects of Nafion® Ionomer and Carbon Particles on Structure Formation in a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layer Fabricated by the Decal Transfer Method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, No.19, (2011), pp. 12361-12369, 査読有, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.090.
 5. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Pore Structure and Cell Performance Analysis of PEMFC Catalyst Layers Fabricated by Decal Transfer Method with Variation of Hot Pressing Pressure, *ECS Transactions*, Vol.41, No.1, (2011), pp.909-914, 査読有, doi:10.1149/1.3635625.
 6. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Characterization of the PEMFC Catalyst Layer by Cross-sectional Visualization and Performance Evaluation, *ECS Transactions*, Vol.33, No.1, (2010), pp.1465-1470, 査読有, doi:10.1149/1.3484639.
- [学会発表](計14件)
1. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Microscopic Analysis of Interlayer Structure and Oxygen Transport Behaviors in Porous Electrode in PEMFC, *224th meeting of Electrochemical Society*, 2013年10月29日, San Francisco.
 2. 松井陽平, 鈴木崇弘, ディーワンサイ・ペンサイ, 津島将司, 平井秀一郎, 固体高分子形燃料電池MEAにおけるクラック形成と発電性能への影響, *第54回電池討論会*, 2013年10月8日, 大阪.
 3. Y. Matsui, T. Suzuki, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai, Crack generation in catalyst layer and micro porous layer by wet-dry cycles and its impact on PEMFC performance, *ASME 2013 11th Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference*, 2013年7月15日, Minneapolis.
 4. 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, PEFC 多孔質積層電極の層間構造と水分滞留時の酸素輸送 LBM 解析, *第50回伝熱シンポジウム*, 2013年5月31日, 仙台.
 5. 松井陽平, ディーワンサイペンサイ, 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, 乾湿サイクルによる PEFC 触媒層・マイクロポーラス層内クラック形成と発電性能低下, *第50回伝熱シンポジウム*, 2013年5月29日, 仙台.
 6. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Structural Control and Evaluation of PEMFC Catalyst Layers by Blending Platinum-Supported /Stand-Alone Carbon Black, *222th meeting of Electrochemical Society*, 2012年10月7日, Honolulu.
 7. 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, 白金担持・非担持カーボン混合による PEFC 触媒層構造の制御と評価, *第49回伝熱シンポジウム*, 2012年6月1日, 富山.
 8. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Thickness and Platinum Loading Control of Catalyst Layers in PEMFC by Blending Platinum Supported Carbon and Stand-Alone Ketjenblack, *The 4th International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science*, 2011年12月18日, Honolulu.
 9. 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, PEFC 触媒層細孔構造の形成と特性評価, *第52回電池討論会*, 2011年10月18日, 船堀.
 10. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Pore Structure and Cell Performance Analysis of PEMFC Catalyst Layers Fabricated by Decal Transfer Method with Variation of Hot Pressing Pressure, *220th meeting of Electrochemical Society*, 2011年10月14日, Boston.
 11. 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, PEFC の触媒層構造形成と発電性能, *第48回伝熱シンポジウム*, 2011年6月3日, 岡山.
 12. T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Characterization of the PEMFC Catalyst Layer by Cross-Sectional Visualization and Performance Evaluation, *218th meeting of Electrochemical Society*, 2010年10月12日, Las Vegas.
 13. 鈴木崇弘, 津島将司, 平井秀一郎, CCM 断面構造可視化と発電性能試験による PEFC 特性評価, *第51回電池討論会*, 2010年11月11日, 名古屋.
 14. 永井邦雄, 津島将司, 平井秀一郎, 固体高分子形燃料電池触媒層の AFM 計測, *熱工学コンファレンス 2010*, 2010年10月31日, 長岡.
6. 研究組織
- (1)研究代表者
津島 将司 (Tsushima Shohji)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 30323794