

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760076

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池の新型触媒における性能の評価を目的とした数値解析

研究課題名（英文） Numerical analysis for performance evaluation to develop new PEFC electrocatalyst

研究代表者

立川 雄也（TACHIKAWA YUYA）

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任助教

研究者番号：70587857

研究成果の概要（和文）：

固体高分子形燃料電池の新型触媒として従来のカーボン担体(触媒支持体)を使用しない酸化物系担体を使用した場合の効果を、表面特性など電気化学的性能以外にも注目して、主に数値解析によりその性能特性を評価した。低加湿条件での運転で、酸化スズ担体など表面が親水性である材料を使用した触媒層をアノード極側に使用することにより、生成水の分布を管理することができ、アノードの乾燥とカソードでの水あふれを同時に抑制する効果が確認できた。

研究成果の概要（英文）：

The effect of applying electrocatalyst with metal oxide support as a hydrophilic catalyst in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is evaluated to compare with hydrophobic carbon support used typical cell by numerical analysis based on experimental data. It is found that a hydrophilic SnO<sub>2</sub> support used anode catalyst has advantages to control the water transport around the cell inside and preventing from anode drying-up and cathode flooding under low humidification.

交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費    | 間接経費   | 合計      |
|-------|---------|--------|---------|
| 交付決定額 | 1800000 | 540000 | 2340000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：工学基礎

キーワード：計算力学

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初から現在にかけて、燃料電池の中でも、特に固体高分子形燃料電池(PEFC)開発の主流は、実運転時の発電効率と耐久性の向上である。そのどちらでも燃料電池の触媒層が主に取り上げられており、触媒における経時的な発電特性の変化を改善する方法について様々なアプローチが行われている。例えば生成した水のフラッディングを予防するための触媒近傍の親水性/疎水性処理による性能改善の提案や、安価で高効率、高耐

久性をもつ新型触媒の開発などは、最も注目されているテーマであり、それぞれ申請者自身による燃料電池発電特性の数値シミュレーションによる提案や Pt/SnO<sub>2</sub> 担体によるカーボンフリー触媒の開発による安価かつ高い耐腐食性を可能にした例などがある。燃料電池のシミュレーションによる研究は今なお盛んで、安価かつ信頼性の高いツールとして実験との協働により国内外で貢献している。このように実験と数値解析の両者を利用した燃料電池開発は迅速化を求める現

在の開発情勢に適った方法であり、この手法を新型触媒の開発にも用いることで更なる迅速化が可能だと考えられる。

## 2. 研究の目的

申請者はこの研究開始以前に、触媒における燃料電池セル内部の物質移動現象を、その触媒の材料特性(多孔度, 親水性/疎水性比, 接触角)から、その水排出特性を計算することで、発電への影響を算出した。その結果、燃料電池の毛管圧と液相の飽和度(水の容積占有率)について新たな関係を示した。

現在注目されている固体高分子形燃料電池の新型触媒開発において、その物性計測やSEMによる構造観察データに基づく形状特性値の算出を行い、それらに基づいた飽和度モデルをWeberらのPEFCモデルを利用して構築し、そのモデルにより水排出特性を算定する。さらにこの研究によって得られた既存の触媒、新型触媒の特性情報により、新しい触媒開発を目指した。

## 3. 研究の方法

以下に示す研究計画に基づいて研究を行った。それぞれの詳細についてはそれぞれ下部に記載する。

### (1) 各種新型触媒についての物性計測と飽和度モデルの作成

触媒における水分の比率(飽和度)のモデルとしてWeberらが基礎方程式を構築したモデルを中核として採用し、触媒の物性、特に親水性度/疎水性度(接触角や領域比)や多孔度と領域に作用する毛管圧から、飽和度を算出する。そのために必要な物性値を、九州大学のPEFC触媒開発チームと協力しつつ、電気化学的な計測手法、電子顕微鏡を駆使した構造観察により取得を行った。

### (2) 新型触媒を利用した飽和度モデルによる燃料電池の発電特性の実験との比較による検証と触媒の特徴整理

上の項目で挙げた物性の計測、およびPEFCモデルの構築と並行して、既に研究者自身が構築したPEFC数値解析モデルによって計算で得られた発電特性と実験側のデータと定量的な比較を行うことで、水の飽和度モデルの有効性、妥当性の確認のための検証を行った。

### (3) 数値解析を利用した最適な触媒形状とその加工法についての影響調査

数値解析手法として既に用いている有限要素法の他にマイクロ流れモデルに適しているといわれる格子ボルツマン法を用いて、その分布に現れる変化を検証し、セル内部の分布特性を明らかにする。

### (4) これまでの結果を利用した燃料電池の触媒性能を引き出す最適材料、加工法を用いた触媒の作成と評価

これまでに得られた結果を総合し、セル性能と表面特性の関係を明らかにし、セル性能の評価結果を実験チームと連携することで、本研究テーマで得られた結果を社会貢献に活かすことを目指す。特にこの項目では、研究成果として次の項目でも挙げる親水性触媒とアノード保水性の向上が、高分子膜の性能維持に有用であるという知見から、低加湿条件下での水管理問題に焦点を当てて現象のメカニズムを明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) 2011年度の研究成果

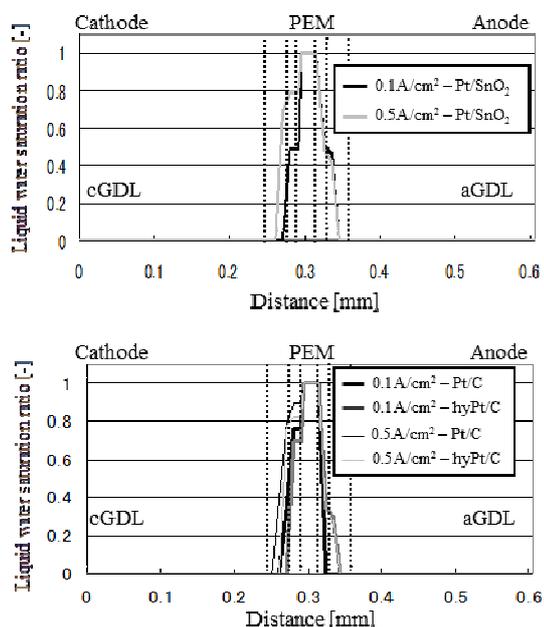


図1 水の飽和度分布の比較：(上)酸化スズ担体使用、(下)カーボン系担体使用

新たに構築した有限要素法近似に基づく固体高分子形燃料電池の数値解析モデルにSEM観察と発電試験、表面の親水性/疎水性試験から得られた材料特性を物性値として与えた計算を行った結果、親水性の表面を有する金属酸化物(酸化スズ、酸化チタン)や表面を親水化したカーボンでアノード触媒を構成することで、乾燥によりプロトン伝導性が低下する高分子膜を含めたセルの水保持量が、加湿器レスと同等の低加湿条件下でも維持されるということが確認された。図1に水の飽和率分布の比較を示す。材料表面接触角測定に基づく親水性/疎水性強度測定から、材料分野で従来示されているように、親水化カーボンに比べて酸化物が強い親水性の表面を有する事が確認された。カーボン系の担

体の耐久性については OH 基を含む酸素原子との反応により構造劣化を起こす可能性が多く他の論文で示されており、高い耐久性を有する酸化物系担体に重点を絞って開発を進めることとした。

(2)2012 年度の研究成果

前年度に得られた水保持特性の向上がどのようなメカニズムに基づいて行われているのかを明らかにすべく、実際の試験とリンクさせた水管理特性の連成計算を行った。その結果、アノード側に親水性の触媒層を配置したことにより、カソード側から高分子膜を通して流れてくる水のパスが維持されたことで、疎水性のアノード触媒層に比べてカソードでの生成水がより多くアノード側へ移動したことが、水の分圧分布の結果から明らかになった。通常、親水性の材料を使用した場合、水詰まりなどを引き起こして性能が低下するが、得られた性能や各種損失を比較した結果から、アノードの水分量増加による性能低下は、カソード側の排水性改善による性能向上で相殺されたことが確認された(表 1)。実際にアノードに酸化物系担体を配置したセルを作成した場合には、まだ酸化スズでは還元雰囲気における金属スズへの変化など課題の解決が必要ではあるものの、これまでに得られた結果に基づいて、アノードに親水性の触媒を配置する事によるセル発電性能と水管理特性が向上するメカニズムが明らかとなった。

現在の固体高分子形燃料電池における重要課題である水管理問題を解決するための方策の一つとして、性能と耐久性を同時に向上させることが可能な優れた方法の一つであり、今後申請者はアノード雰囲気での運転が可能な材料でセル性能の実証を進めていく予定である。

表 1 アノード触媒担体にカーボンと酸化スズを用いた場合の過電圧の変化

|     | Pt/C         |              | Pt/SnO <sub>2</sub> |              |
|-----|--------------|--------------|---------------------|--------------|
|     | 0.1          | 0.5          | 0.1                 | 0.5          |
| (a) | 0.1          | 0.5          | 0.1                 | 0.5          |
| (b) | 0.057        | 0.103        | 0.076               | 0.12         |
| (c) | 0.161        | 0.230        | 0.14                | 0.211        |
| (d) | <b>0.218</b> | <b>0.333</b> | <b>0.216</b>        | <b>0.331</b> |

- (a) Operating current density [ $Acm^{-2}$ ]
- (b) Total anodic overpotential [V]
- (c) Total cathodic overpotential [V]
- (d) Anodic + cathodic overpotential [V]

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) 立川雄也, 野田志雲, 林灯, 佐々木一成, 親水性アノード触媒を用いた低加湿運転 PEFC の性能最適化, 第 62 回理論応用力学講演会講演論文集, 査読無, Vol.1, 2013, OS22-03, pp.1-2.

(2) Yuya TACHIKAWA, Zhiyun NODA, Akari, HAYASHI, Yusuke SHIRATORI and Kazunari SASAKI, Numerical analysis for evaluating the effect of hydrophilic anode support for water management in polymer electrolyte fuel cells, Theoretical and applied mechanics japan, 査読有, 2013, Vol.61, pp.161-172.

(3) 立川雄也, 次世代燃料電池開発に向けた内部特性評価シミュレーション, 日本機械学会流体工学部門ニューズレター “流れ” 2012 年 9 月号, 査読無, 2012, No.5.

Web address:

[http://www.jsme-fed.org/newsletters/2012\\_9/no5.html](http://www.jsme-fed.org/newsletters/2012_9/no5.html)

(4) Yuya TACHIKAWA, Zhiyun NODA, Yusuke SHIRATORI and Kazunari SASAKI, Numerical Analysis of Surface Characteristic and Structural Design for Evaluation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, Proceedings of WCCM2012, 査読無, 2012, 18938, pp.1-2.

(5) 立川雄也, 野田志雲, 白鳥祐介, 佐々木一成, 固体高分子形燃料電池内部の多成分流体・熱・電気連成現象解析による性能評価, 第 61 回理論応用力学講演会講演論文集, 査読無, Vol.1, 2012, OS16-05, pp.1-2.

(6) 立川雄也, 金山寛, 固体高分子形燃料電池連続体モデルによる膜物性制御の評価, 第 24 回計算力学講演会講演論文集, 査読無, Vol.1, 2011, F105, pp.1-2.

[学会発表] (計 6 件)

(1) 立川雄也, 新エネルギー分野における計算の役割, シンポジウム「計算理工学の歩みと今後の展開」, 2013 年 3 月, 九州大学西新プラザ.

(2) 立川雄也, 親水性アノード触媒を用いた低加湿運転 PEFC の性能最適化, 第 62 回理論応用力学講演会, 2013 年 3 月, 東京工業大学大岡山キャンパス.

(3) Yuya TACHIKAWA, Numerical Analysis of Surface Characteristic and Structural Design for Evaluation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance, World Congress on Computational Mechanics 2012, 2012年7月, Hotel TransAmerica, Brazil.

(4) 立川雄也, 固体高分子形燃料電池の各構成部材における材料・表面特性がセル性能に与える影響について数値計算による検証, 第17回計算工学講演会, 2012年5月, 京都教育文化センター.

(5) 立川雄也, 固体高分子形燃料電池内部の多成分流体・熱・電気連成現象解析による性能評価, 第61回理論応用力学講演会, 2012年3月, 東京大学生産技術研究所.

(6) 立川雄也, 固体高分子形燃料電池連続体モデルによる膜物性制御の評価, 日本機械学会第24回計算力学講演会, 2011年10月, 岡山大学津島キャンパス.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

立川 雄也 (TACHIKAWA YUYA)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・特任助教

研究者番号：70587857

### (2) 研究分担者

該当者なし

### (3) 連携研究者

該当者なし