

補助事業番号 2017M-116

補助事業名 平成29年度低コスト化に向けた自己水管理可能型固体高分子形燃料電池の開発補助事業

補助事業者名 大阪府立大学工業高等専門学校機械システムコース 杉浦 公彦

## 1 研究の概要

本研究では、発電に伴う生成水をMEA自身とセパレータおよびスタック内部マニホールドに保水・給水層を設けることで、毛細管現象と濃度差拡散によって過剰水部から乾燥部へ水を移動させ、PEFC自身が生物のように性能管理する自己水管理型PEFCスタックを開発するために下記の2つの項目について研究を進めた。

① これまでの研究において、触媒層に活性炭を添加することで低加湿条件下では標準電池よりも良い性能を得ることを確認している。しかし、保水・給水粒の種類や添加量などは最適化されていない。そこで、保水・給水粒として活性炭、カーボンブラックや炭素材切削屑などの多孔質カーボンを触媒層へ添加したMEAを作成し、IV特性や内部抵抗などの基本性能を把握すると共に、交流インピーダンス法を用いて電極反応への保水・給水粒への影響について検討した。その結果、触媒層へのカーボンパウダーの添加の優位性は、標準条件ではほとんど確認できなかったが、常温無加湿条件においては平均粒径が30~60 [ $\mu$ m]のカーボンブラックであれば性能向上の効果があることが確認できた。

② 余剰水が集まる下流部から乾燥しやすい上流部へ多孔質体を埋めた水路をアクリル製セパレータによって水移動することは先行研究で確認できている。しかし、バイパス戻し位置と運転条件との関係や、バイパス流路へ充填する吸水材料の選定などは行えていなかった。そこで本研究では、実際のカーボンセパレータに最適化されたバイパス流路を適用し、実際に発電しながらその効果を電気化学計測にて評価を行った。その結果、常温無加湿運転条件下において自己水管理型セパレータの最適なバイパス位置は電池上流部であり、標準運転条件下ではバイパス流路は排水溝として機能している可能性が高かった。自己水管理型セパレータは常温無加湿運転条件下で最も有効に機能することからPEFCの低コスト化に大いに役立つ結果を得ることができた。

## 2 研究の目的と背景

現在、世界におけるエネルギー消費量のうち約9割が石油、石炭、天然ガスに依存している一方で、エネルギー消費量は新興国の経済発展や人口増加により増え続けている。石油、天然ガス、石炭の可採年数はそれぞれ52.5年、54.1年、110年(2015年時点)と埋蔵量が限られているにもかかわらずこれらの需要は増加し続ける見込みである。このため、化石燃料に代わる新たなエネルギーとして水素エネルギーが注目されており、その中でも水素で直接発電できる燃料電池は、発電の過程で二酸化炭素や有害物質を排出しないクリーンなエネルギーとして技術開発が進んでいる。燃料電池は、電解質を中心にアノード電極(燃料極)とカソード電極(酸化剤極)を対称に配置し、アノード電極には水素を主成分とする燃料ガス、カソード電極には酸素ガスまたは空気を供

給して、水の生成反応を電気化学的に生じさせることで発電を行うシステムである。一般的に、燃料電池は電解質の種類によって分類されている。本研究の対象である固体高分子形燃料電池の動作温度は、常温から90[°C]の低温度域であるため、自動車や家庭用の定置型電源用等、様々な分野で応用可能である。

PEFCが抱える課題は大きく二つあり、その一つがコストの問題である。PEFCが燃料電池の中でも低温で運転可能なのは、触媒に低温・低圧で利用可能な白金触媒が用いられるからである。しかし、白金は税込小売価格3610円/g(2017年12月18日時点)と非常に高価であり、PEFC製品のコストダウンを妨げている大きな要因となっている。実際、トヨタ自動車株式会社が販売している燃料電池自動車「MIRAI」の価格は7,236,000円(2017年12月18日時点)と高級車並の価格であることから、PEFC製品の普及にはPEFC自体のコストダウンが急がれる。触媒層はPEFC全体のコストの約46%を占めており、触媒の白金使用量を低減すれば、大きなコストダウンが見込める。しかし、白金の使用量を減らしただけでは、反応場である三相界面が減少し電池性能の低下を招くため、性能を維持しながら白金使用量を減らすという技術が必要となる。

二つ目は水管理の問題である。PEFCは電解質に固体高分子膜を使用しているが、この膜は湿潤状態においてのみプロトン透過性を持つ。しかし、電池反応である水の生成反応は発熱反応であることから、電池運転に伴って電池内に熱が蓄積され、電解質膜が乾燥しプロトン透過率が減少することで電池性能が著しく低下する。そのため供給ガスを加湿し、電池内部を湿潤状態に保つことで膜の乾燥を防いでいるが、発電に伴う生成を含め、電池内部が過飽和状態となり水蒸気が凝縮する。このときに二種類の問題が生じる。一つ目の問題は、電池反応に伴う生成水と供給ガス中の水蒸気が多孔質体であるGDL内で凝縮して細孔を閉塞させ、反応ガスが電極へ到達しない現象である。この現象は“フラッディング”と呼ばれ、電池反応の阻害し、電池性能低下の要因の一つとなる。二つ目の問題は、フラッディングが進行することによって、GDL内で許容できなくなった生成水が流路へ流れ出し、ガス流路を塞ぐ現象である。この現象は“プラグング”と呼ばれ、ガスの拡散を阻害し、反応面積を縮小させる。このような問題から、PEFCの水管理、すなわちフラッディングやプラグングと、電解質膜の乾燥という二つの相反する問題の解消は、PEFC実用化に向けて極めて重要な課題である。

以上のコストと水管理の問題を解決するために着目したのが①触媒層での水管理と、②セパレータによる余剰水の管理である。①の触媒層中の白金—酸素—水(プロトン)の3相界面で電池反応によって水が生成されることから、触媒層の改善がPEFCの低コスト化とシステム効率の向上において重要であることがわかる。そこで、多孔質体であるカーボン粉末を触媒層に添加し、水をMEA内で自己管理できる自己水管理型MEAの開発を目的とし、カーボン粉末の種類、粒径および添加量について最適化を図ることを目的とする。さらに、②の自己水管理型セパレータを用い、電池系外へ排出される水をバイパス流路によって水が不足している場所へ戻すことができれば、外部加湿無しで自ら生成した水を管理することで、電池性能を保つことができる。そこで本研究では、図1に示すように実際のカーボンセパレータにバイパス流路を追加し、カソード流路のガス入口付近と全体の流路を3等分した上部、中央部、下部付近のガス流路と繋げ、各接続部にシリコ

ン栓をすることでバイパス戻し位置と運転条件の相関について検討を行う。さらに、バイパス流路へ充填する吸水材料についても検討し、吸水材として最適な材料の指針を得ることを目的とする。

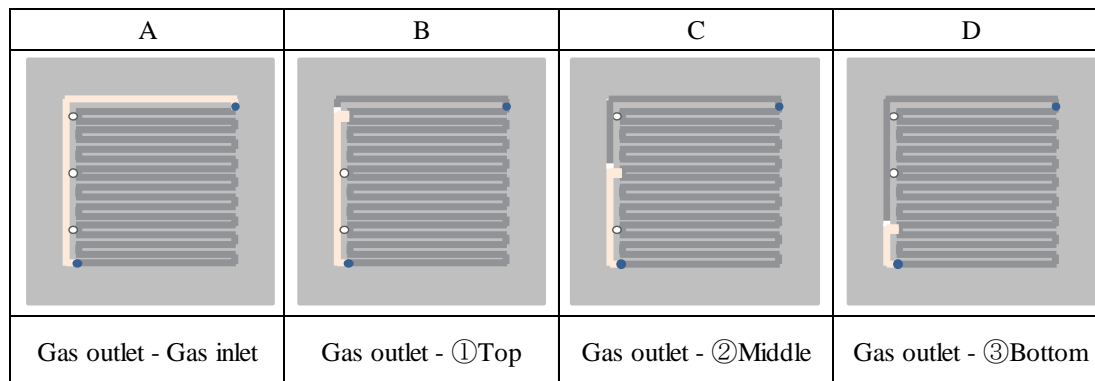


図1 バイパス流路戻し位置

### 3 研究内容

<http://www2-sugiura.ct.osakafu-u.ac.jp/topics/%e6%96%b0%e7%9d%80%e6%83%85%e5%a0%b1/>

#### ① 自己水管理型MEAの開発

PEFCの電極触媒層内に吸水・給水粒を保有させることで、電極－水(イオンマー)－反応ガスの3相界面を増加させ、白金触媒を低減しつつも性能は維持できる自己水管理型MEAの開発を行った。吸水・給水粒として用いたグラファイトは表1に示すように、(A)～(D)は伊藤黒鉛工業株式会社製の球状黒鉛を、(E)、(F)はIMERYS社製のカーボンブラックとして表面形状や粒径を変化させて検討を行った。実験は、一般的なPEFC単セルの標準条件(電池温度と両極の加湿器温度が80℃)および常温無加湿条件(電池温度19℃と両極の加湿なし)の2種類とし、両条件のガス利用率は $U_f/U_{ox}=70\%/40\%$ とした。なお、無加湿条件は脱水された空気とボンベ水素を供給したため、電池内部には発電に伴う生成水しか水分はない。燃料電池インピーダンスメータKFM2030を用いてIV特性とインピーダンス特性を評価し、各MEAを用いた電池の性能を比較した。

標準条件における各MEAの、IR-FreeによるIV特性の結果を図2(a)に、交流インピーダンス法による診断結果を図2(b)にそれぞれ示す。図2(a)より、低電流密度域では標準MEAの性能がカーボ

表1 添加グラファイトの仕様

MEA	Standard	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Platinum content [wt%]	38.0	23.7					
Carbon content [wt%]		37.5					
Carbon particle size [ $\mu\text{m}$ ]		8.58	20.52	27.83	43.28	17.1	56.5
Carbon type		Spherical graphite				CB	

ン添加MEAの性能を上回っているが、高電流密度域になると標準MEAとカーボン添加MEAの性能がほぼ同じとなった。図2(b)より、標準MEAよりもカーボン添加MEAの活性化分極が若干ではあるが小さくなっていることも確認できる。このことから、生成水が多く発生する高電流密度域において、触媒層に添加したカーボンが有効に機能したと考える。これは先行研究で行ったグラファイト同様、触媒層内に添加したカーボンの表面に水膜(イオンマー)を形成し、プロトン輸送性を向上させたことで活性化分極を向上させたと考える。また、標準MEAでは反応に寄与できなかった白金が存在したが、添加したカーボンによりイオンマーとして機能し三相界面を増加させることで、より多くの白金を有効活用できたと考える。

常温無加湿条件における各MEAの性能を、IR-FreeによるIV特性の結果を図3(a)に、交流インピーダンス法による診断結果を図3(b)にそれぞれ示す。図3(a)より、(F)のみが標準MEAの性能を上回り、内部抵抗もカーボン添加MEAの中では最も低い。図3(b)より、活性化分極は(A)、(B)以外は標準MEAを上回り、(F)が最も改善されている。常温無加湿条件は水分が乏しいために、その環

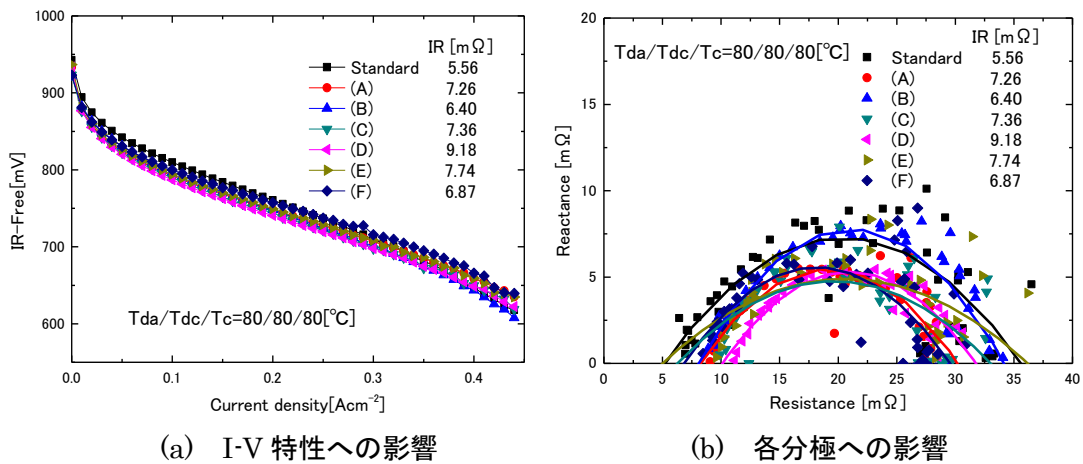


図2 標準条件におけるカーボン種の電池特性への影響

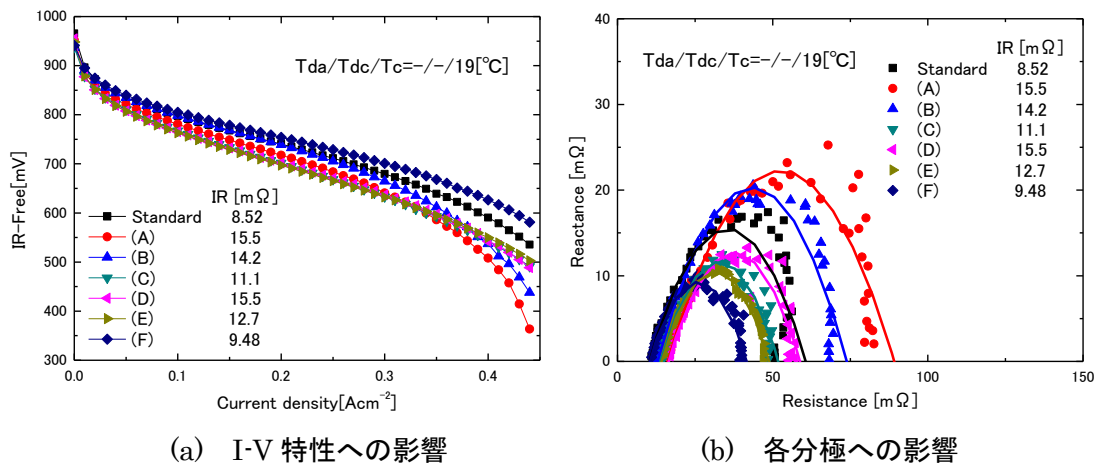
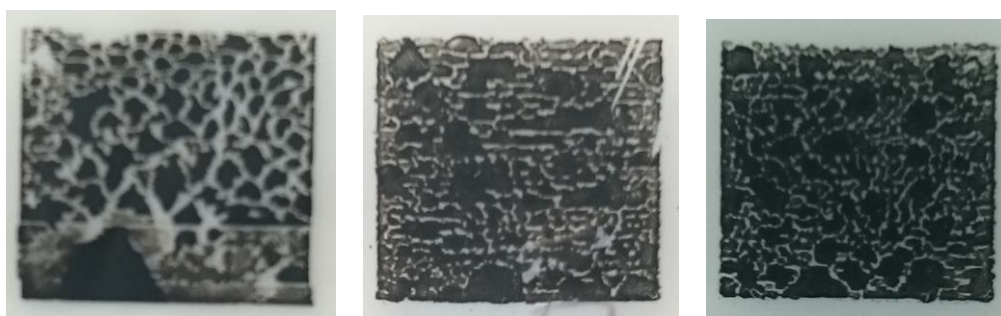


図3 常温無加湿条件におけるカーボン種の電池特性への影響

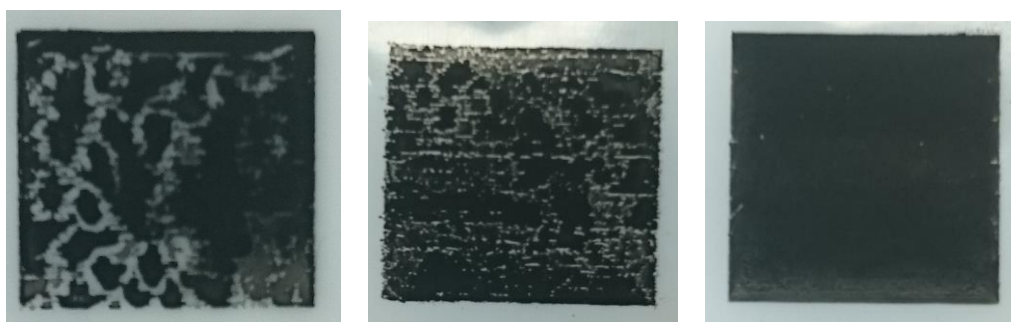
境の中で (E), (F)のカーボンブラックよりも滑らかな表面を持つ(A)~(D)の球状黒鉛は、少ない水分を保持するのが困難だったと考える。その中でも(C), (D)の活性化分極は標準MEAよりも向上していることと、(E)よりも(F)の方が性能は良いことを考えると添加するカーボンの粒径は30~60 [ $\mu\text{m}$ ]が適切である。

以上のことから、触媒層へのカーボンパウダーの添加の優位性は、標準条件ではほとんど確認できなかったが、常温無加湿条件においては平均粒径が30~60 [ $\mu\text{m}$ ]であれば性能向上の効果があることが確認できた。

金属用インクジェットプリンターを本申請にて7/14に購入し、MEAを作製すべく触媒インク粘度と塗布速度/間隔などの最適化を行い、触媒インクの粘度などのノズルから触媒インクを射出できる条件については概ね最適化できた。しかし、図4(a)~(e)に示すように、テフロンシートへ塗布した場合、触媒層にむらができてMEAとしては使用できない状況が続いた。この原因は触媒インクスラリー内で白金触媒と炭素が均一化されていないと考え、塗布前にホモジナイザーを用いてスラリーを攪拌し、塗布を行ったところ、図4(f)に示すように均一な触媒層を塗布することができた。今後、この確立された塗布方法を用いてMEAを作成し、電池評価を行っていく予定である。



(a) ボールミル法による攪拌 1 (b) ボールミル法による攪拌 2 (c) ボールミル法による攪拌 3



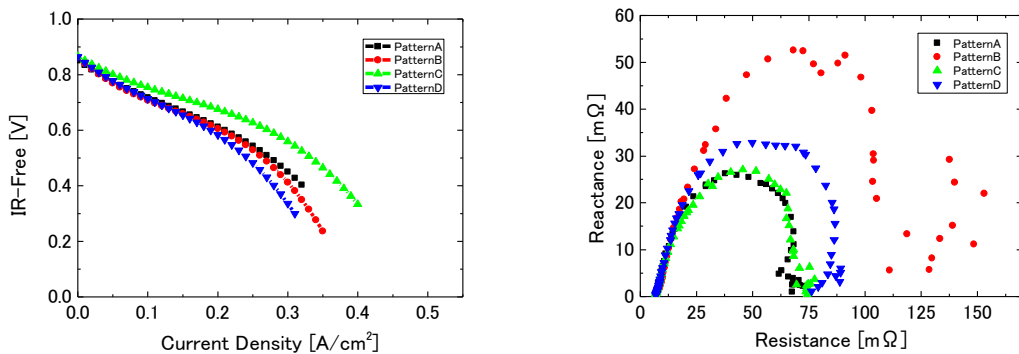
(d) ボールミル法による攪拌 4 (e) ボールミル法による攪拌 5 (f) ホモジナイザーによる攪拌

図4 金属インクジェットプリンターを用いた触媒層の塗布状態

## ② 自己水管理型セパレータの開発

本研究では、発電に伴う生成水を電池内で管理することで無加湿運転を実現させる。そのために、ガス出口付近の余剰水をバイパスを用いてガス入口部などの膜が乾燥するエリアへ供給することで、電池性能の向上を図る。そこで、図1に示したようにバイパス流路を使った余剰水戻し位置をガス入口、上流部、中央部、下流部の4か所として、電池性能への影響を検討した。実験は①と同様に、標準条件(電池温度と両極の加湿器温度が80°C)および常温無加湿条件(電池温度30°Cと両極の加湿なし)の2種類とし、両条件のガス利用率は $U_f/U_{ox}=70\%/40\%$ とした。

図5(a)に標準運転条件下のそれぞれのパターンで運転した場合のI-V特性の結果を、図5(b)に交流インピーダンス法による診断結果をそれぞれ示す。(a)よりPatternCが他の3パターンよりも高電流密度域において出力電圧を保持している。標準運転条件はあらかじめガスが加湿されておりMEAが湿潤状態であるため、電池上流部での発電による生成水もあいまって過飽和になりやすい条件である。PatternCの戻し位置は電池反応が最も活発で、生成水蒸気が凝縮し始める部分であることから、バイパスの戻し位置は逆に排水溝の役割を果たして、余剰水を系外へ排水することで、図5(b)から分かるように拡散分極の増加を抑えて良い性能を得たと考える。これより、標準運転条件においては、本来のバイパス機能を活かせていないといえる。



(a) I-V 特性

(b) 交流インピーダンス特性

図5 標準条件におけるバイパス戻し位置の電池特性への影響

図6(a)に常温無加湿運転条件下のそれぞれのパターンで運転した場合のI-V特性の結果を、図6(b)に交流インピーダンス法による診断結果をそれぞれ示す。PatternBでは余剰水を膜の乾燥した上流部へ戻すことで、特に乾燥しやすい上流部の膜を湿潤させ三相界面が良好に形成されて活性化分極が改善され、I-V特性が良好であったことからPatternBにおいてはバイパス機能を活かすことができたといえる。これに比べ他のパターンでは出力電圧が低く、PatternAはガス入口がバイパス戻し位置であるが、無加湿条件ではバイパス内のガーゼも乾燥しているため、カソードガスのバイパスとなることで電池への空気供給量が低下することで性能が悪くなったと考える。PatternDおよびCでは水を戻す位置が電池中央または下流部であるためそれより上部は乾燥状

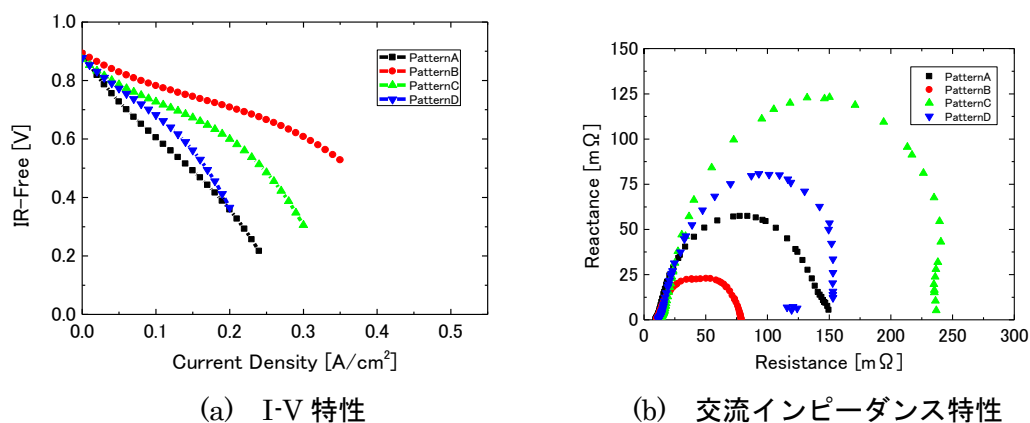


図6 常温無加湿条件におけるバイパス戻し位置の電池特性への影響

態となり、極端に反応場が少なくなった結果、活性化分極が大きくなり十分な発電性能が発揮されなかったと考える。

これら2条件における実験結果より、標準運転条件ではPatternCを、常温無加湿運転条件ではPatternBを最適な水の戻し位置であるとし、多孔質材料の選定を行う。

多孔質材料の選定を行う前に各多孔質材料の単体の吸水性を評価する実験を行った。流路に詰めるものと同様の寸法の材料を、一端を固定した状態で赤く着色した水に一斉に浸ける。浸けるのは材料の先端3mm程度として、固定端の根本まで吸い上げるまでの時間を計測し、実験前後の材料の重量を比較して吸水量についても調べた結果を表2に示す。実験時PUは、色水を浸けた際に吸水するどころか撥水しており、実験開始から20分経過しても浸した先端のみしか吸水していなかったため、記録なしとしている。最も吸水速度が速かったのはガーゼであったが、吸水量はさほどなく、保水材料としてよりも水の移動水路材としては適切である。PVAは吸水速度がガーゼとほとんど変わらないにも関わらず吸水量も多く、保水材としても吸水材としても適切であると推測できる。化学繊維は吸水速度、吸水量ともに大きな特徴はみられなかった。ここで、前節で示した4種類の多孔質材料を標準運転条件において性能を比較した。なお、バイパスの戻し位置はPatternCである。図7(a)に各多孔質材料におけるI-V特性の結果を、図7(b)に交流インピーダンス法による診断結果をそれぞれ示す。ここで、I-V特性についてはバイパス流路の有効性を検証するため、バイパス箇所を栓をして多孔質体を何も詰めないW/O Materialの結果も併せて示す。

表2 各種吸収材の仕様

	Polyvinyl alcohol (PVA) sponge	Flexible polyurethane (PU) form	Synthetic fiber (89% polyester 11% polyurethane)	Gauze
time [s]	56.58	---	149.86	43.24
water content [g]	0.5726	0.1655	0.0041	0.1747

図7(a)より、電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 付近までは4種類すべてがほぼ同じ出力電圧を示しており、図7(b)においても同じような半円を示している。PVAのI-V特性は電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ までは最も良いが、それを超えると急激に低下していることから、標準条件ではバイパスは排水溝として機能している可能性が高いといえる。

図8(a)に常温無加湿運転条件下の各多孔質材料を充填して得られたI-V特性の結果を、図8(b)に交流インピーダンス法による診断結果をそれぞれ示す。なお、バイパスの戻し位置はPatternBである。図8(a)より、バイパスを使用しない場合は膜を湿潤する水がないため、他に比べて性能が著しく悪いことから、この条件下ではバイパスの使用は有効であることが分かる。一方、図8(b)のコールコールプロットでは、二こぶの半円を示している。常温無加湿運転条件下では、反応速度がアノードよりも遅いカソードが右側へシフトしている。これは、三相界面が少なくなり元々反応を律速しているカソード側の反応がより遅くなっていることを表している。また、PUの出力電圧は他の3種類の充填物に比べて少し低い。PUはほとんど水を吸収しないことが分かっているが、弾力性のためにバイパス流路をすべて埋めることができずにコーナー部に隙間ができ、親水性を示すカーボンセパレータの切削面の毛細管現象によって僅かながら水を移動させることで、バイ

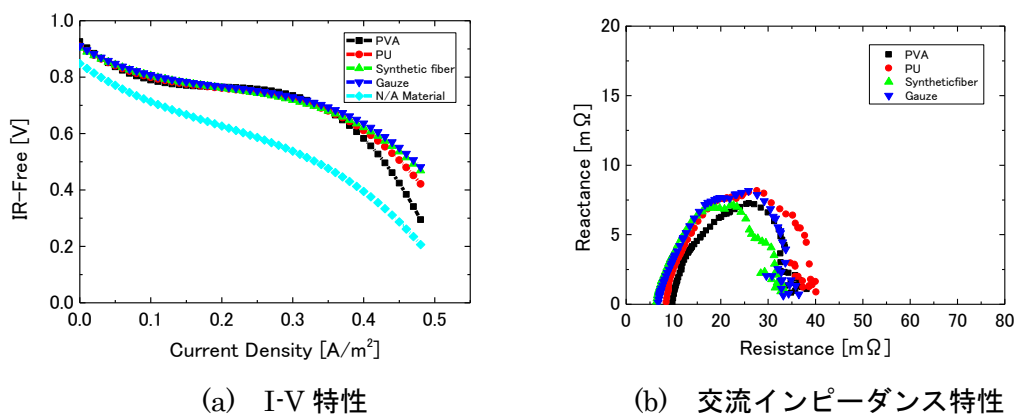


図7 標準条件におけるバイパス吸収材種の電池特性への影響

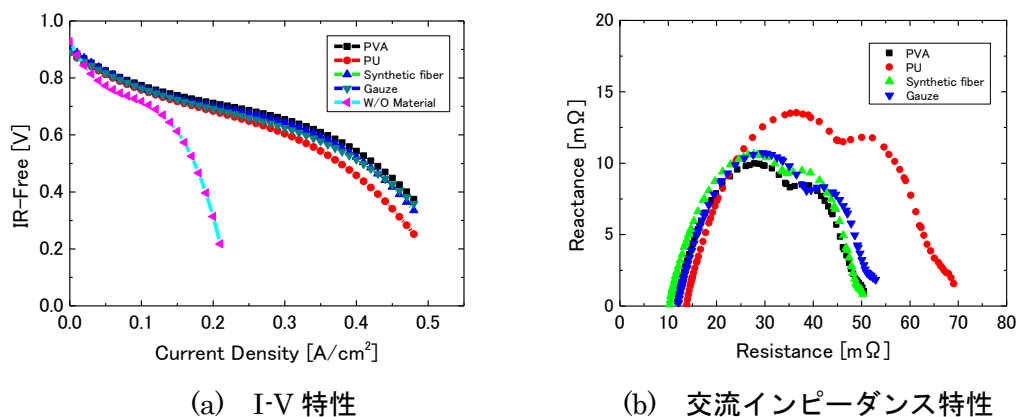


図8 常温無加湿条件におけるバイパス吸収材種の電池特性への影響



パスを使用しない場合よりも良い性能を得たと考える。吸水速度や吸水量の多いPVA、化学繊維やガーゼでは、バイパスを介して水を移動させて、上流部の膜の湿潤に寄与しているといえ、この条件とこれらの材料では、バイパス流路を十分に機能させたといえる。

以上の結果より、常温無加湿運転条件下においてSWMSの最適なバイパス位置は電池上流部であり、標準運転条件下ではバイパス流路は排水溝として機能している可能性が高い。SWMSは常温無加湿運転条件下で最も有効に機能することから、PEFCの低コスト化に大いに役立つといえる。しかし、多孔質材料に関しては決定的な違い無かったため、更なる検討が必要である。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本助成事業における研究では、固体高分子形燃料電池の普及を促進させるために、白金量の低減によるPEFC本体のコストダウンと、これまで両極ガスを加湿するための加湿器を不要とすることでのシステム効率の向上とシステム価格の低減を目指したものである。また、本研究は、既存の電池構成や製造方法を大きく変えることなく適用できるため、長期運転における安定性が検証できれば、燃料電池メーカーにとって有益なコストダウンの方法として提案できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでの報告者の研究は、①熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)における高性能化に関する研究、②熔融塩を用いた有機廃棄物のガス化システムの開発、③固体高分子形燃料電池(PEFC)における水管理に関する研究および④水素製造記述に関する研究を軸に研究を進めてきており、今回の助成金で実施した研究は③の研究を促進させるものである。助成金を受けるまでは、自己水管理型セパレータとして、排水溝を設けた集電部に金属多孔質体を張り付けることで、吸水・排水を行っていたが、金属多孔質体が高価なためにコストダウンが達成できないと判断し、今回助成を受けた方式で検討した。本助成にて良好な成果を得ることができたため、今後もこの方式で実現するためのデータを取り続けていく予定である。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

##### 学会発表

- ① 平成29年 9月 3日～ 5日 日本機械学会年次大会(埼玉大学)にて発表
- ② 平成29年 9月21日～26日 The 2nd International Conference on New Energy and Future Energy System(中国・昆明)にて発表
- ③ 平成29年 11月 6日～10日 The Fuel Cell Seminar& Exposition 2017 in Long Beachにて発表

##### 掲載論文

- ① New design of a PEFC cathode separator of for water management, K. Sugiura, N. Takahashi, T. Kamimura, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 93, 012017, 2017.

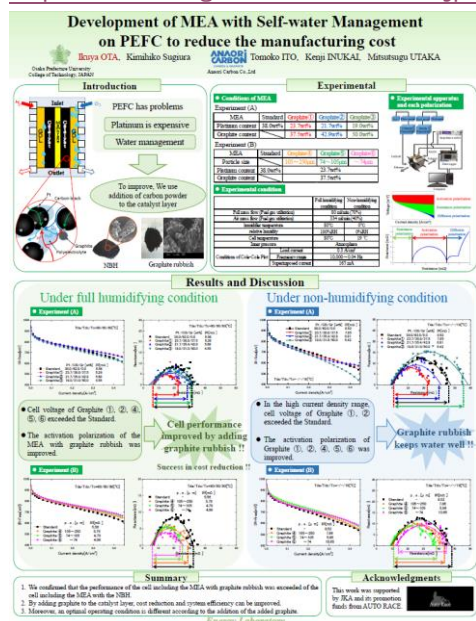
② Development of MEA with self-water management on PEFC to reduce the manufacturing cost, Ikuya OTA, Kimihiko SUGIURA, Tomoko ITO, Kenji INUKAI, Mitsutsugu UTAKA, ECS Transactions, 83 (1), pp.23-29, 2018.

## 7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

FC EXPOに配布したリーフレット

<http://www2-sugiura.ct.osakafu-u.ac.jp/topics/%e6%96%b0%e7%9d%80%e6%83%85%e5%a0%b1/>



(2)(1)以外で当事業において作成したもの

Examining of additive carbon kind and particle size to MEA with self-water management on PEFC for cost reduction, Kimihiko Sugiura, Ikuya Ota, Naoyuki Oya, Grand Renewable Energy 2018 International Conference and Exhibition, 18-22 June. 2018, in Yokohama

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 大阪府立大学工業高等専門学校 機械システムコース(オオサカフリツダイガクコウギョウコウトウセンモンガッコウ キカイシステムコース)

住所: 〒572-8572

大阪府寝屋川市幸町26-12

申請者: 教授 杉浦 公彦(スギウラ キミヒコ)

担当部署: 事務局総務課 主査 山本 晃司(ヤマモト コウジ)

E-mail: sugiura@osaka-pct.ac.jp

URL: <http://www2-sugiura.ct.osakafu-u.ac.jp/>