

## 研究成果報告書

所属機関  
茨城大学 工学部

職名  
助教

氏名  
境田 悟志

## 研究テーマ

固体高分子形燃料電池における高出力密度化を実現する超微細多孔質の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

我国のCO<sub>2</sub>排出量を大幅に削減するには自然エネルギーの大量導入が必要である。発電量の変動の大きな自然エネルギーを大量導入するには一次的に生じる余剰エネルギーを保持する技術が必須であり、余剰エネルギーを水素に変換し、分散電源部門や運輸部門でその水素を利用する技術が注目されている。水素を高効率に利用する中心的技術に固体高分子形燃料電池 (PEFC) があり、その普及に寄与する技術開発は極めて重要である。現在、PEFCの普及の障壁となっているのが製品コストであり、コストを低減する手段としてガス拡散層フリー (ガス拡散層なし) な電池構造が注目されている。従来のPEFCではガス流路と触媒層 (CL) の間に炭素繊維からなるガス拡散層 (GDL) とカーボンブラックからなる微細多孔質層 (MPL) の2層が設けられており、この内GDLが比較的高価である。そのため、GDLを用いず、MPLだけを設けたGDLフリーな電池構成とすることで、コストの低減を図ることができる。また、これにより、高電流密度でも比較的高い電圧を維持でき出力密度が向上するという報告もある。しかし、MPLの剛性はGDLに比べ極めて低く容易に変形するため、MPLとCL間に空隙が生じやすい。MPLとCL間に空隙が生じるとCLで生成された水が空隙に滞留し酸素の供給を阻害するため、性能低下の要因となる。そこで、本研究では安価な多孔質金属とカーボンブラックを組合せ、剛性の高い新しいMPLを開発し、セル性能を評価した。

## 2. 研究成果および考察

本研究では安価な多孔質金属にカーボンブラックを充填することで剛性の高いMPL (以後、p-MPL) を作製した。また、比較対象として既往研究で報告されたMPL<sup>[1]</sup>も作製し、セル性能を比較した。図1に製作手順を示す。まず、カーボンブラック (デンカ) とPTFE分散液、イソプロパノールと純水を混合し、スターラーで30分攪拌した。その後、115°Cで加熱しながら90分攪拌した。作製したスラリーを厚さ220μmに調整したニッケル多孔質金属 (住友電工) に充填した。ドライキーパーの中で48h以上乾燥させた後、電気炉を用いて350°Cで1h加熱し、厚さ約220μmのp-MPLを作製した。多孔質層金属を用いない既往のMPLではセラミック棒を用いてスラリーをシート状に成型した。p-MPLと同様にドライキーパーの中で48h以上乾燥させ、350°Cで1h加熱した後、厚さ約220μmになるように調整した。

p-MPL と触媒層間の密着性を確認するため、面圧評価を行った。図2に装置の構成および結果を示す。本研究では有効反応面積4×4cm<sup>2</sup>の単セルを用いた。触媒層付き膜 (CCM) にはElectrochem社製EC-CCM-25を用いた。図2(a)に示すようにアノード側にはGDLにMPLが塗布された市販のSGL製GDL28BCを使用し、カソード側には本研究で作製したp-MPLおよびMPLを使用した。アノード側とカソード側

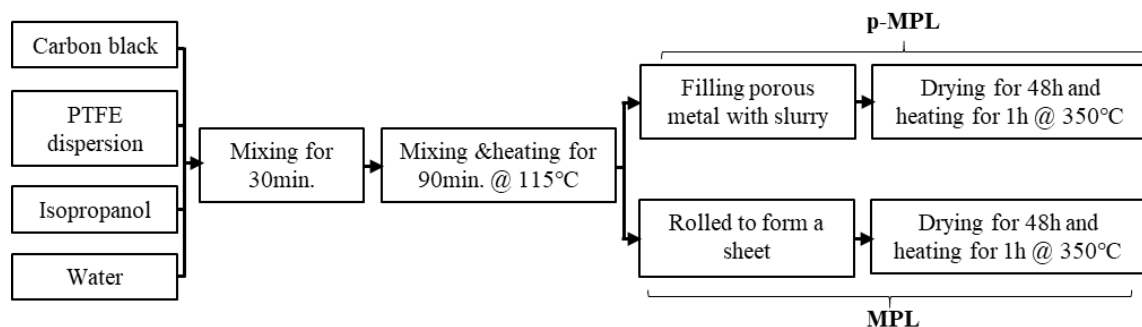


Fig.1 Flow diagram for fabrication of p-MPL and MPL.

ともに0.2mmシリコンガasketを使用した。セパレータには幅1mm、リブ幅1mmの20本の並行ストレート流路とした。カソード側のMPLとCCMの間に感圧シート（富士フィルム）を挿入し、締め付けトルク4N/mでセルを締め付け、MPLとCCMの間の面圧を計測した。図2(b)にMPLの結果を示す。図2(b)に示すようにストレートなガス流路に沿うように白い形状が形成されていることがわかる。このことから、ガス流路下の面圧が弱く触媒層とMPL間の密着性が悪い領域が存在することがわかる。図2(c)にp-MPLの結果を示す。全体的に濃い赤色を示しており、図2(b)のMPLの場合と比べ、面圧がかかっている。MPLと同様に直線状の白い領域が形成されているが、その幅はMPLの場合と比べ狭い。このことから、p-MPLはMPLに比べ剛性が高く、大きく変形しないため、MPLとCL間の密着性が向上していることがわかる。

次にMPLおよびp-MPLを用いたセルの性能を比較した。面圧計測と同じ構成のセルを用い、アノードには相対湿度100%の水素を0.22L/min（ストイキ：2@1.0A/cm<sup>2</sup>）で供給し、カソードには相対湿度100%の空気を0.79L/min（ストイキ：3@1.0A/cm<sup>2</sup>）で供給しセルを運転した。セル温度は60°Cとした。図3に結果を示す。図3(a)にI-V曲線を示し、図3(b)にセル抵抗を示す。図3(a)に示すように0.2A/cm<sup>2</sup>未満の水の生成量が少ない低電流密度の領域ではセル性能に大きな違いは見られなかった。しかし、MPLを用いたセルでは0.25A/cm<sup>2</sup>から急激に電圧が低下し始めたのに対し、p-MPLでは比較的高い電圧を維持しており、p-MPLによってセル性能が向上していることがわかる。一般に高電流密度域でセル電圧が急激に低下する要因は高分子膜が乾燥しセル抵抗が上昇するドライアウトとセル内部に水が滞留し酸素供給を阻害するフラッディングに分けられる。図3(b)に示すセル抵抗をみると電流密度が高くなるにつれ、抵抗が低くなっており、0.2A/cm<sup>2</sup>以上の電流密度ではほぼ一定の値を示した。このことから、0.2A/cm<sup>2</sup>以上の電流密度では高分子膜が十分に湿潤されていることがわかる。よって、p-MPLとMPLの性能差は電池内の水の滞留に起因すると考えられる。図2に示したようにp-MPLとMPLとではCL-MPL間の面圧が異なる。このことから、p-MPLではCL-MPL界面での空隙が小さくなったため、水の滞留が低減し性能が向上したものと考えられる。

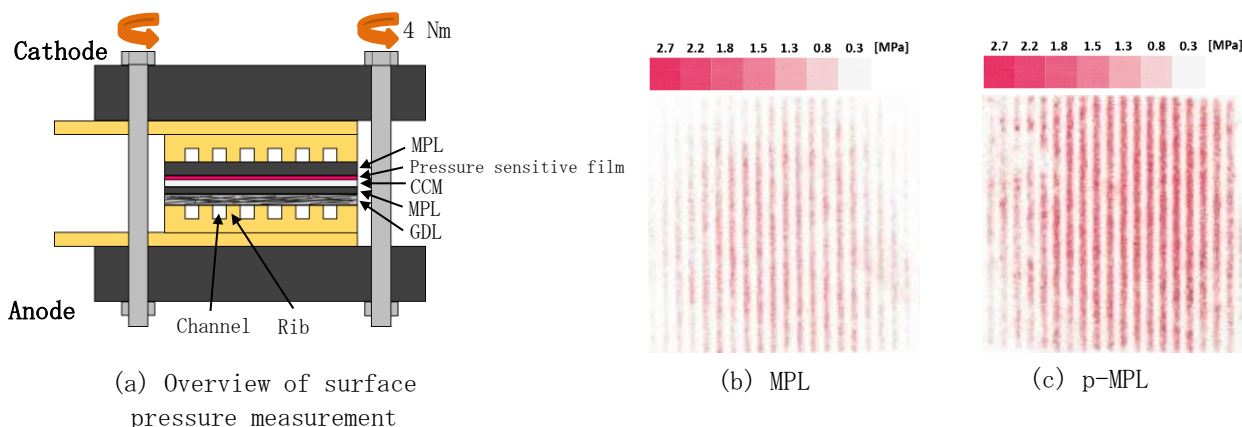


Fig.2 Surface pressure between micro porous layer (MPL) and catalyst layer (CL).

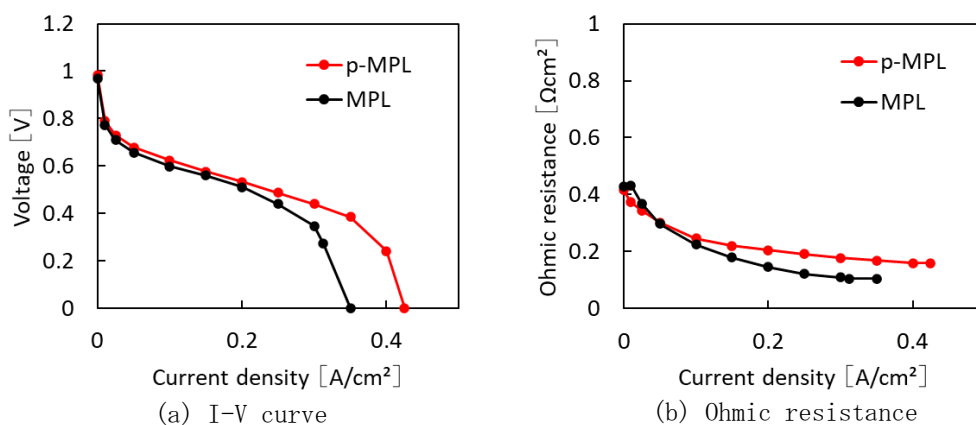


Fig.3 Performance of the cell using p-MPL and MPL.

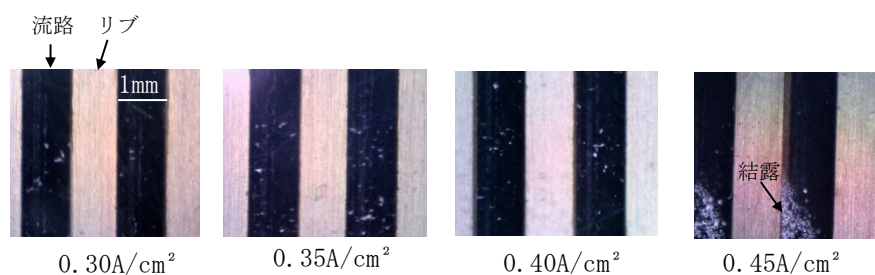


Fig.4 Results of the observation in the cathode separator.

p-MPLを高機能化し、セル性能を向上させるにはp-MPLにおける水輸送メカニズムを明らかにすることが重要である。そこで観察窓付きセパレータを用いてガス流路内の水を観察した。図4に電流密度ごとの観察結果を示す。図3と同様に流路幅1mm、リブ幅1mmの20本の並行ストレート流路を用いた。アノードには相対湿度90%の水素を0.22L/min（ストイキ：2@1.0A/cm<sup>2</sup>）で供給し、カソードには相対湿度90%の空気を0.79L/min（ストイキ：3@1.0A/cm<sup>2</sup>）で供給しセルを運転した。セル温度は50℃とした。0.30A/cm<sup>2</sup>-0.40A/cm<sup>2</sup>にかけてガス流路内に水は観察されなかった。0.45 A/cm<sup>2</sup>ではMPLからの水の排出は観察されなかったが、流路で結露する様子がみられた。このことから、p-MPLでは触媒層で生成された水は主に蒸気でガス流路まで輸送されていると考えられる。GDLの場合、一般に相対湿度が高い運転条件ではGDLからガス流路へ液水での排出が観察されることから、p-MPLでの水輸送メカニズムは従来のGDLと大きく異なる可能性がある。

[1] H. Ito, Y. Heo, M. Ishida, A. Nakano, S. Someya, T. Munakata “Application of a self-supporting microporous layer to gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells”, J Power Sources, 342 (2017), pp. 393-404,

### 3. 将来展望

PEFCの普及には低コスト化が重要であり、本研究で従来のGDLに代わる安価な部材を使用できる可能性が示された。本研究で開発したp-MPLの水輸送は主に蒸気によってなされることが示唆されており、熱抵抗の改善などによって出力密度の向上が期待でき、出力当たりのコストを低減できると考えられる。今後は蒸気輸送の促進させる構造を検討していく。

### 4. 研究発表

熱工学コンファレンス2020