



Title	固体高分子形燃料電池内のマイクロ水輸送現象と高性能MPL構造に関する研究〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	青山, 祐介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12305号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61739
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Aoyama_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 青山 祐介

学 位 論 文 題 名

固体高分子形燃料電池内のマイクロ水輸送現象と高性能 MPL 構造に関する研究
(Study on Microscopic Water Transport Phenomena and Structure of Micro-porous Layer for High Performance Operation in Polymer Electrolyte Fuel Cell)

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、自動車用動力源や定置用電源として利用した場合、発電時に CO₂ を一切排出しないことから、地球温暖化問題の解決に有用なデバイスとして本格的な普及が望まれている。しかし、本格普及のためには、コストの削減や単セルあたりの発電能力の更なる向上が必要である。そのための一つの方策として、セル内の水分管理能力の向上が挙げられる。発電時に副産物として生成される水は、高分子膜 (PEM) のプロトン伝導性を維持するためある程度電池内に留める必要があるが、過剰な水の滞留は供給ガスの反応面への輸送を阻害して性能低下を招く (フラッディング) ため、発電性能の向上にはセル内に保持する生成水を適切に管理することが求められる。

PEFC の構成部材である微細多孔質層 (MPL) は、カソード触媒層 (CL) 内で生成された水の、反応面からの排出を促進して水分管理能力を向上させると言われている。しかし、MPL がサブミクロンスケールの微細構造であるため、水輸送を促進する要因の特定は困難を極めている。水分管理能力の向上は、単セルあたりの発電能力の向上と、セル数の低減によるスタックコストの削減を可能にするため、MPL の水輸送機構の解明は PEFC 本格普及に向けた喫緊の課題である。

この課題に対し、本論文では、凍結固定化法と名付けた微小領域における生成水分分布を直接観察する手法を確立して MPL 近傍の水分挙動を観察し、MPL の水輸送機構解明を目指した。また、水輸送機構の解明を通して得られた知見を基に、高出力運転に適した MPL 構造を検討した。

第 1 章では、近年深刻化する地球環境問題に対する解決策の一つとして、PEFC の有用性を述べるとともに、本研究を通して得られた結果の概要を述べた。また、PEFC をはじめとする燃料電池の概要、PEFC が本格普及するための課題、本研究に関連する諸研究などをまとめることで本研究の位置づけを明らかにした。

第 2 章では、実験で用いた実験装置および実験手順について述べた。本実験に用いた小型燃料電池、膜電極接合体 (MEA)、各種実験装置のほか、実験条件や手順について記載した。また、凍結固定化法の観察装置、手順について詳述したほか、凍結固定化法で得られる水分分布が発電時の液水分布が推察可能か検討した。

第 3 章では、光学顕微鏡による CL 表面の液水分布観察によって、CL 表面における液水滞留に MPL が与える影響を解析した。MPL の有無による発電性能を比較したところ、MPL を有するガス拡散層 (GDL) はフラッディングを抑制する傾向があり、MPL を持たない場合に比べ、高電流密度域まで安定的に発電できることが示された。また、表面観察より、MPL 有りの GDL ではチャンネル下 CL

表面に液水が滞留し、MPL を持たない GDL では CL 表面全体に液水が滞留していたことから、生成水は MPL や GDL と CL 表面の凹凸により形成される間隙に滞留・凝縮することが示された。MPL よりも表面が粗い GDL では、界面に多数の大きな間隙が生じるため、液水が滞留しやすくフラッディングを誘引したと考えられる。凹凸の少ない緻密な細孔構造を有する MPL は、界面の間隙を低減して MPL と CL の密着を高めることで、CL 表面における液水滞留を抑制し、高電流密度域まで酸素を十分に供給できたと考えられる。

第 4 章では、Cryo-SEM を用いた MEA 内断面観察により、MPL 内部の水輸送現象を解析した。MPL 内断面観察より、一般的なセルの運転条件では MPL 内に液水は存在せず、生成水は蒸気として MPL 内を通過することが示された。また、セル内水輸送における MPL/CL 界面の寄与についても検討し、界面密着性を向上させたガス拡散電極 (GDE) 法 MEA は、一般的な転写法 MEA に比べて濃度過電圧の増加を抑制して性能を向上させることが明らかになった。断面観察の結果、転写法 MEA のチャンネル下界面には液水が滞留しており、3 章で観察した CL 表面の液水分布と一致することが確認できた。一方で、GDE 法 MEA では界面に液水が滞留しないことが判明した。MPL と CL を圧着する転写法では、両者の表面の粗さにより界面に間隙が生じやすく、面圧のかからないチャンネル下では間隙における液水滞留を誘発したと考察される。GDE 法は間隙の存在しない界面を作製するため、面圧の高低によらず界面の液水滞留の抑制が可能となり、濃度過電圧の増大を抑制できると考えられる。

第 5 章では、本研究の最終目標である高出力運転に適した MPL を、これまで得た知見を基に実験的に検討した。I-V 測定と酸素ゲインによる発電性能試験より、高出力運転に適した MPL 構造の一つと考えられる親水性カーボンファイバー (CF)MPL は、高電流密度域における濃度過電圧の増大を抑制することでセル性能向上に寄与することが示された。濡れ性、空孔径、厚さを変えた MPL を用いて発電性能を比較した結果、親水性 CFMPL による濃度過電圧の増大抑制は、上記の三要素を適切に設計することで実現し、どれか一つでも欠けると発電性能が向上しないことが示された。Cryo-SEM 断面観察と酸素ゲインの比較より、親水性 CFMPL は CL からの液水輸送を促進し、輸送した液水を MPL 内で蒸発させる機能を有することが示唆された。また、親水性 CFMPL は生成水が滞留しやすい低温条件や MEA 内が乾燥しやすい低加湿条件においても高い発電性能を示した。以上の結果を踏まえると、高湿度条件下の場合、高出力運転を可能にする MPL 構造には MPL/CL 界面、MPL 内、CL 内の MPL 近傍で生じるフラッディングを抑制する機能が求められると考えられる。MPL/CL 界面における液水滞留を抑制するためには、界面の間隙を減少させる構造が有効であると考えられる。また、セル内の酸素輸送においては、MPL 内における酸素拡散以外にも、CL 内における拡散が濃度過電圧の抑制に影響を与えられ、MPL の空孔径拡大と親水化による毛管圧の低減など、CL 内の液水排出を促進させる MPL 構造が求められる。

第 6 章では結論として、本研究を通して得られた結果および考察をまとめた。