

# 研究報告書

## 「界面微細センサ開発とマルチスケール数値解析による熱・物質輸送 —電気化学反応の連成現象の解明と最適界面構造設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 荒木 拓人

### 1. 研究のねらい

固体高分子形燃料電池(PEFC)はクリーンで高効率なため次世代の自動車用、家庭用分散電源として普及が始まっている。しかし、この PEFC の触媒には高価な白金が主に用いられており、将来のさらなる普及のためにはこの触媒の使用量の削減が必要である。そのためには、特にカソード側の触媒反応サイトへ活物質である酸素や水素イオンさらには電子をスムーズに届け、触媒性能を限界まで引き出す最適な界面構造設計技術が求められている。そこで、本テーマでは触層近傍におけるマイクロメートルスケールの相界面で生じている熱・物質輸送と電気化学反応の連成現象、特に運転条件ごとの律速段階を整理し、最適な界面構造設計へつなげることを目的とした。

特に触媒周辺では液水・酸素・プロトンなどの化学種輸送と温度や電子輸送、そして反応分布がお互いに密接に関連しているため、触媒層反応場の構造の最適化のためにはそれぞれの現象および相互作用も明らかにする必要がある。ところが、触媒層自体が 10  $\mu\text{m}$  程度と極めて薄く、代表長さである空孔径も 10～100nm オーダーと極めて小さいため、触媒層の内部の現象を実運転下(in situ)で直接測定できる技術は存在しなかった。そこで、第一の目的を「(a)触媒層近傍におけるマイクロメートルスケールの現象(温度、濃度)をセンシングできるナノ・マイクロセンサを開発すること」とした。

触媒層付近の液水は反応ガスの拡散輸送を阻害するためその分布をコントロールすることは極めて重要で、これまで撥水コーティングなどで対策が取られてきた。しかし、温度分布があると飽和蒸気圧が変化し、凝縮・蒸発などの相変化現象に影響を与え、最終的に液水の分布状態に大きな影響を与えることが予想される。さらには、多孔質部材中に液水が存在することで有効熱伝導率も変化し、温度分布そのものも変化する。つまり、液水分布と温度分布は相互に影響を与えるため、それらを同時に把握する必要があった。したがって開発した温・湿度センサによる局所温湿度と X 線 CT による液水分布の同時測定を行った。

さらに、これら触媒層近傍の現象は触媒層の構成部材である固相やナノ孔にある液相、そして気相と、それぞれの相界面といったナノからマイクロメートルスケールのミクロ構造だけでなく、リブやチャンネル、GDL 中の液滴、MPL のクラックといった、ミリメートルスケールの大きな構造の影響も同時に受ける。それらのマルチスケールの現象を整理するためには、実験からだけでなく数値解析の併用が有効である。そこで、もう第二の具体的な目標を「(b) 熱物質輸送、電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」とした。

これらの測定と数値解析の両面から触媒層付近の相界面に存在する複雑な連成現象を明らかにし最適界面構造設計につなげることで、未来のエネルギー問題の解決の一助となることを最終的な目的としている。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

家庭用、自動車用として実用化が進みつつある固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる性能向上はその潜在的な市場規模、エネルギー消費量の多さから本邦全体のエネルギー高効率利用に対する量的貢献度は極めて高い。本テーマはその PEFC の性能向上に向け「(a) マイクロセンサ開発による局所温湿度測定と X 線 CT による液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送、電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」に大別される。

(a)のマイクロセンサの開発では、まず温度センサ、湿度センサの微細化と歩留まり向上に取り組んだ。パリレン蒸着装置およびスパッタ装置を導入することでそれぞれの成膜条件の整理を行い、厚さ  $7\mu\text{m}$  程度、幅  $30\mu\text{m}$  のセンサを歩留まり良く製作することに成功した。さらに、被測定セルのシール構造の工夫などにより、 $1\text{MPa}$  の締め圧を加えてもセンサが破断せず数十時間の連続測定を達成した。

温度センサによる測定と X 線 CT の液水分布同時可視化から、拡散層(GDL)中の液水飽和度が 20%程度と高い場合でも液水が凝縮モードやキャピラリー輸送モードで存在する場合は GDL の有効熱抵抗率がほとんど減少しない場合があること、また、この GDL の熱抵抗に起因する温度勾配によって生じるヒートパイプ効果で GDL-セパレータリブ界面に液水が集中して凝縮した場合には、接触抵抗を含む GDL の有効熱抵抗が急激に低下することを示した。この有効熱抵抗の低下による界面温度低下はより多くの液水凝縮を引き起こしさらに熱抵抗を低下させるポジティブなフィードバックを引き起こすため、わずかな部材特性の違いが発電性能の大きな違いを生み出すこともある。これらの同時測定による知見は世界的にも初めて得られたものであり、今後の PEFC の部材開発の重要な指針となると考えられる。

テーマ(b)においては熱物質輸送特性と電気化学反応の連成現象をすべて検討できる基盤的な解析コードを作成した。特にテーマ(a)において示した温度分布と液水分布の相互作用を考慮に入れ、それぞれの分布を数値解析的に再現することができた。これらを連成して解いている議論した例は我々の知る限りなく、世界的にも重要な成果であると考えている。

本課題中に達成できなかった課題としては、多孔質の製造過程に関する考察である。数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても、実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない。なぜなら、現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである。今後は製造工程を含め、包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている。

### (2) 詳細

家庭用、自動車用として実用化が進みつつある固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる性能向上はその潜在的な市場規模、エネルギー消費量の多さから本邦全体のエネルギー高効率利用に対する量的貢献度は極めて高い。本テーマはその PEFC の性能向上に向け「(a)

マイクロセンサ開発による局所温湿度測定と X 線 CT による液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送, 電気化学反応を達成したマルチスケール数値解析モデルの開発」に大別される。

(a)のマイクロセンサの開発では, まず温度センサ, 湿度センサの微細化と歩留まり向上に取り組んだ。パリレン蒸着装置およびスパッタ装置を導入することでそれぞれの成膜条件の整理を行い, 図 1(左)に示すような厚さ  $7\mu\text{m}$  程度, 幅  $30\mu\text{m}$  のセンサを歩留まり良く製作することに成功した。さらに, 被測定セルのシール構造の工夫などにより,  $1\text{MPa}$  の締め圧を加えてもセンサが破断せず数十時間の連続測定を達成した。

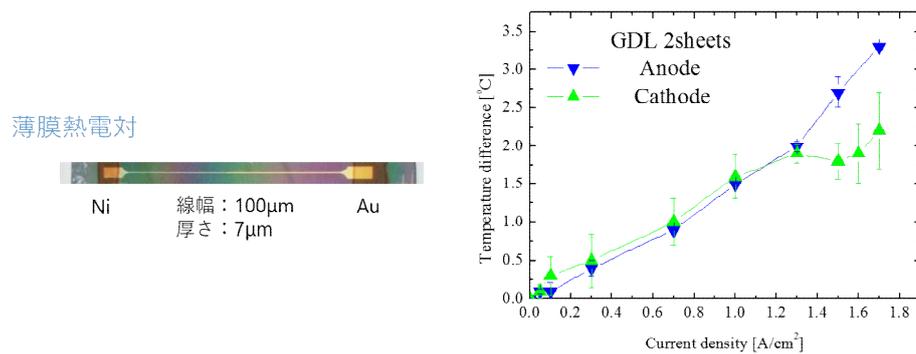
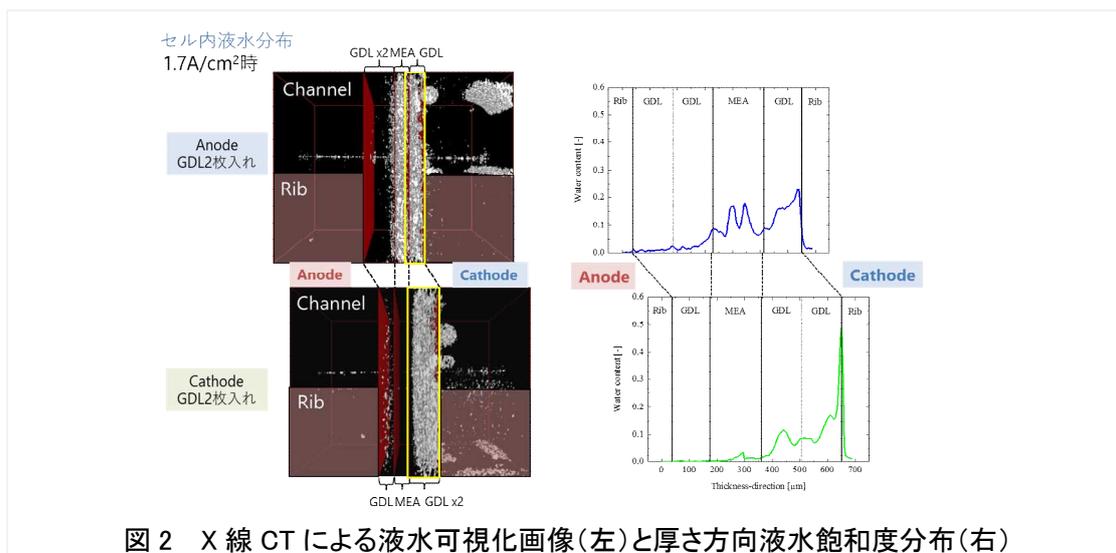


図 1 測定に用いたマイクロ温度センサの画像(左)と  
マイクロセンサによって測定された触媒層近傍の温度上昇(右)

温度センサによる測定と図 2 に示すような X 線 CT の液水分布同時可視化から, 拡散層 (GDL)中の液水飽和度が 20%程度と高い場合でも液水が凝縮モードやキャピラリー輸送モードで存在する場合は GDL の有効熱抵抗率がほとんど減少しない場合があること, また, この GDL の熱抵抗に起因する温度勾配によって生じるヒートパイプ効果で GDL-セパレータリブ界面に液水が集中して凝縮した場合には, 接触抵抗を含む GDL の有効熱抵抗が急激に低下することを示した。この有効熱抵抗の低下による界面温度低下はより多くの液水凝縮を引き起こしさらに熱抵抗を低下させるポジティブなフィードバックを引き起こすため, わずかな部材特性の違いが発電性能の大きな違いを生み出すこともある。これらの同時測定による知見は世界的にも初めて得られたものであり, 今後の PEFC の部材開発の重要な指針となると考えられる。

テーマ(b)においては熱物質輸送特性と電気化学反応の連成現象をすべて検討できる基盤的な解析コードを作成した。特にテーマ(a)において示した温度分布と液水分布の相互作用を考慮に入れ, それぞれの分布を数値解析的にも再現することができた。これらを連成して解いている議論した例は我々の知る限りなく, 世界的にも重要な成果であると考えている。

本課題中に達成できなかった課題としては, 多孔質の製造過程に関する考察である。数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても, 実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない。なぜなら, 現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである。今後は製造工程を含め, 包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている。



### 3. 今後の展開

今後、本取り組みの成果を実際に部材パラメータに反映させるためには多孔質の製造過程に関する検討も必要になると考えている。数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても、実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない。なぜなら、現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである。今後は製造工程を含め、包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本プロジェクトにおいて、厚さ  $7\mu\text{m}$ 、幅  $30\mu\text{m}$  程度と極めて微細かつ柔軟な温度センサの開発に成功した。さらには、開発したセンサを運転中の固体高分子型燃料電池の触媒層近傍に挿入し、in situ の測定を行うことにも成功した。固体高分子型燃料電池の触媒層近傍では締結圧が  $1\text{MPa}$  程度と高く、また、 $2\text{A}/\text{cm}^2$  以上にも至る極めて激しい化学反応と電位変化が存在し、さらには触媒層やマイクロ多孔質層、高分子膜は柔軟で湿度変化によって伸縮するなどマイクロセンサにとって極めて厳しい環境である。そのような環境におけるマイクロセンサを用いた直接測定は本さがけプロジェクトによる世界初の成果である。また、厚さ  $8\mu\text{m}$ 、幅  $100\mu\text{m}$  程度の極めて微細な湿度センサの開発および、燃料電池触媒層近傍での測定にも成功している。

これらのセンサによる測定によってこれまでほとんど直接的に明らかにされていなかった触媒層近傍の局所情報を得られたことは、学術的に極めて重要な成果であると自己評価している。さらに、開発したセンサは産業界からの評価も高く、国内自動車メーカー4社から照会があり、そのうち1社はセンサのサンプルを提供し社内評価段階であり、2社では本プロジェクトとの共同研究として各社において開発中のセルに本開発センサを利用しての部材開発に活用

されている。

現在、内燃機関・ハイブリッド車にかかわる産業集積は基幹産業として現在の我が国を支えており、同様の立場を維持するためにも次世代車両のパワーソースの開発は極めて重要である。その候補としての固体高分子形燃料電池車の開発に対し、本さがけプロジェクトは少なからず貢献でき、エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するための基盤技術を開発できたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、PEFCの性能向上に向け、「(a)マイクロセンサ開発による局所温度・湿度測定とX線CTIによる液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送、電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」を進めるものである。当初より、センサー開発に注力し、微細かつ連続的な測定に耐え得るミクロンサイズのセンサー開発に成功した。このセンサーによる温度および湿度の測定は1点あるいは離散的ではあるが、同時に進めてきたX線CTIによる水分分布測定と組み合わせることにより、現象の定量的解析が可能となったことを評価する。さらに数値計算モデルへの貴重な実測データとしても有用となることが期待できる。

今後は、電気化学反応の影響も含めて、セル内部で起きている現象の解析を進め、さらにマルチスケールでの数値計算をあわせて進めることで、PEFCの高効率化に資する成果に到達することを期待する。あわせて、PEFCを使用する複数の企業との連携、共同研究も進んでいることから、それらが今後の具体的な成果に繋がることに期待する。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. 固体高分子形燃料電池内の液水分布状態可視化と非定常発電特性<br>荒木 拓人, 燃料電池, Vol. 13, No. 3, pp. 9-13, (2014)  |
| 2. In Situ Humidity Measurements at the CL Surface By MEMS-Based Sensors Catalyst Layer, Jun Tsujikawa, Ryotaro Minami, and Takuto Araki<br>ECS Trans. 2015 69(17): 471-476, doi:10.1149/06917.0471ecst                      |
| 3. 車載用燃料電池スタックの技術開発<br>荒木 拓人, 日本フルードパワーシステム学会誌 46(6), 257-259, 2015-11   |
| 4. Influence of GDL Properties on Liquid Water Distribution and Temperature at CL Surface<br>Takuto Araki, Koki Kobayashi, Ryotaro Minami, and Sota Hashimura<br>ECS Trans. 2016 75(14): 201-208; doi:10.1149/07514.0201ecst |

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

## 6. その他関連の情報

### (1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
企業	完成車メーカー A	共同研究	相手先のセル部材を用いての液水可視化とマイクロセンサによる測定の同時実施による, 新規部材開発を共同実施
企業	完成車メーカー B	センサ サンプル 提供	相手先のセルに使用するマイクロセンサを提供. 先方の評価中.
企業	完成車メーカー C	共同研究	物質輸送特性測定法開発の共同実施

### (2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

相界面領域は幅広い分野の研究者が参画していることから, 近い分野の学会から受けるものとは大きく違う視点からの助言・コメントがいただけたことはとても有意義でした.

他の分野の研究者の発表を聴講することも自分の研究の幅を広げることになり良かったと思います.

### (3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

研究のための研究ではなく, 目的に対して本質的に重要な点はどこか, その点を最小の労力でクリアするためにはどうすればよいか常に意識するようにこの教えは, ともしればための研究に逃げたくなる自身の戒めとしています.