

燃料電池の多孔性三相膜電極接合体でのイオンと水の輸送機構

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2010-02-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 須藤, 雅夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/4505

平成 2 1 年 4 月 3 0 日現在

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2006～2008
課題番号：18360371
研究課題名（和文） 燃料電池の多孔性三相膜電極接合体でのイオンと水の輸送機構

研究課題名（英文） Ion and water transport in porous three-phase membrane electrode assembly of fuel cell

研究代表者
須藤 雅夫（SUDOH MASAO）
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：80154615

研究成果の概要：

本研究では常温・常圧および燃料供給動力を用いないパッシブ形 DMFC において放電評価、カソードインピーダンス解析及び膜電極接合体(MEA)内部の水・メタノールの透過流束の測定によりパッシブ形 DMFC の水挙動を評価した。直接メタノール形燃料電池の最適起動シーケンスを求めるために動的シミュレータを作成し、モデル予測制御により起動時間を短縮することが可能となった。さらに、直接メタノール形燃料電池運転時の環境性能を評価するために、移動体に搭載した場合の LCA を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2 0 0 6 年度	6, 000, 000	1, 800, 000	7, 800, 000
2 0 0 7 年度	4, 100, 000	1, 230, 000	5, 330, 000
2 0 0 8 年度	3, 800, 000	1, 140, 000	4, 940, 000
年度			
年度			
総 計	13, 900, 000	4, 170, 000	18, 070, 000

研究分野：化学工学・電気化学システム
科研費の分科・細目：（分科）工学 （細目）プロセス工学
キーワード：膜分離

1. 研究開始当初の背景
- 固体高分子形燃料電池の膜電極接合体の設計が、出力特性向上に極めて重要な因子である。特に、反応サイトである電極触媒、電子伝導のための炭素粒子群、及びイオン伝導のための高分子電解質の多孔性構造の制御
- と反応物であるガス成分（PEMFC）または液成分（液供給DMFC）の三相系輸送機構の解明が必要である。従来は、「三相界面の設計」という言葉で言及されているが、そのためには輸送機構を詳細に解明することが必要である。

2. 研究の目的

申請者らはこれまで直接メタノール形燃料電池 (DMFC) の酸素還元カソードの MEA の高性能化を目指し、実験的にまた理論的に研究を進めてきた。さらに新規な MEA として超薄層電極を提案している。さらに本研究開発では供給排出部を含めた系内水分輸送解析と、生成熱輸送解析を行い、輸送現象論的材料設計としての新規薄層電解質膜開発からセル設計まで一貫して総合的に研究評価する。

3. 研究の方法

3. 1 パッシブ型メタノール電池の発電特性

本研究では常温・常圧および燃料供給動力を用いないパッシブ形 DMFC において放電評価、カソードインピーダンス解析及び膜電極接合体(MEA)内部の水・メタノールの透過流束の測定によりパッシブ形 DMFC の水挙動を評価した。

ペースト法電極(PME)

PTFE 含有量 10 wt% のカソード拡散層を作製した。アノード拡散層には市販の支持層付カーボクロスを用いた。電極触媒としてアノードに Pt-Ru/C、カソードに Pt/C を用い両極とも金属担持量が 2.0 mg/cm^2 になるように塗布・乾燥し、ガス拡散電極 (有効面積 6.25 cm^2) を作製した。

転写法電極(TM3)

カソードとして触媒層からなる一層の転写法電極を作製した。電極触媒として Pt/C を用い金属担持量が 1.0 mg/cm^2 になるように塗布・乾燥した。

パッシブ形 DMFC セル

作製した電極の間に前処理を施した Nafion117 膜を挟み込み、398 K、10 MPa で 2 分間ホットプレス処理し、MEA を作製

した。作製した MEA を静止系可視化アクリルセルにセットし、組み立てた。燃料・空気供給条件としてアノード側に 1.5 mol/l メタノール水溶液を 5 ml 注入し、カソードは大気開放とした。

3・2 DMFC 燃料電池の流路内流動シミュレーション

本研究では、Fig. 1、Table 1 に示す解析モデル、モデルサイズにおいて数値解析を行い本研究では、二酸化炭素の発生が燃料電池特性に及ぼす影響について調査した。以下に解析基礎式を示す。各方程式はそれぞれ有限体積法を用いて離散化し、SIMPLE 法を用いて解析を行った。

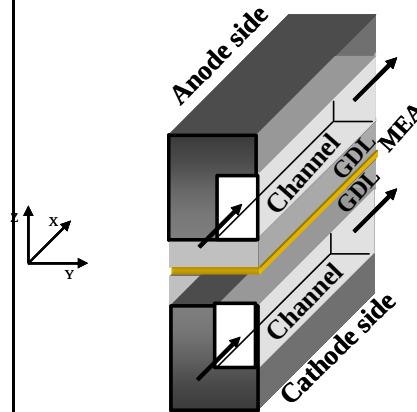


Fig. 1 Schematic model of fuel cell channels

Table 1 Geometric parameter.

Flow channel length[m]	6.5×10^{-2}
Flow channel width[m]	1.0×10^{-3}
Flow channel height[m]	1.2×10^{-3}
GDL thickness[m]	1.4×10^{-4}
MEA thickness[m]	1.8×10^{-4}

4. 研究成果

燃料利用率

放電電流と燃料利用率の関係を Fig. 2 に示す。TM3, PME ともに放電電流 10 mA/cm^2 のとき燃料利用率が最も高い。また、電流値が高くなるにつれ燃料利用率は低下している。このことから放電電流 30 mA/cm^2 の PME で

は放電後すぐにフラディングが起こっているのに対し TM3 ではフラディングが生じていないことが分かる。

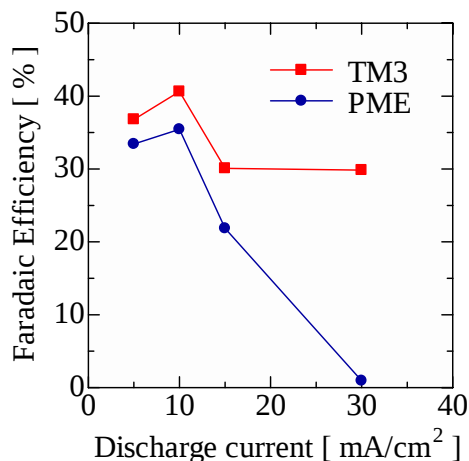


Fig. 2 Effect of discharge current on faradaic efficiency of a plexiglas cell of DMFC under ambient conditions.

水輸送測定

放電電流 10 mA/cm² での PME, TM3 の各時各時間における水の透過流束を Fig. 3 に示す。TM3 は一定の割合で水の透過流束が減少しているが、PME では 3 時間から 5 時間の間に水の透過流束が $-1.09 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ となっている。この結果とインピーダンス結果より PME では触媒層に滞留した水が膜を透過し、アノードに逆拡散した。

拡散層(GDL)内における気相飽和度分布

各セル電圧における GDL 内の気相飽和度分布を解析したが、反応が起こる触媒層表面において気相(二酸化炭素)が多く存在していることがわかった。

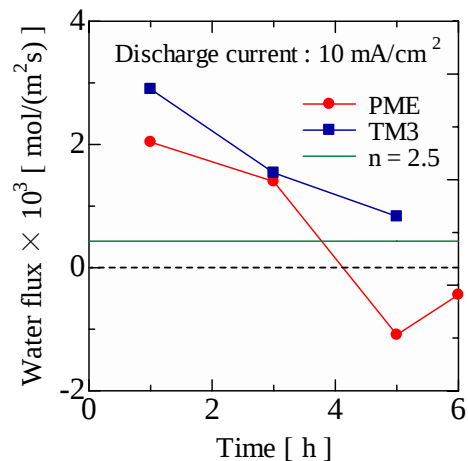


Fig. 3 Effect of current loading time on liquid water flux under ambient condition at discharge current density of 10 mA/cm².

出力特性への影響

Fig. 4 に燃料電池の出力特性を表す I-V 曲線による二酸化炭素の発生の有無による比較ならびに Ge & Liu [*J. Power Sources* 142 (2005) 56-69.]の実験結果との比較した結果を示す。二酸化炭素の発生を考慮しない緑色線は気相が存在しないため安定的にメタノールが触媒層に供給され、低電圧時においても電流密度はなめらかに減少していく。一方、二酸化炭素の発生を考慮した赤色線は前項にも述べたように 0.35 V 以下でメタノールの枯渇により、得られる電流密度の値は一定となり限界電流密度が現れている。

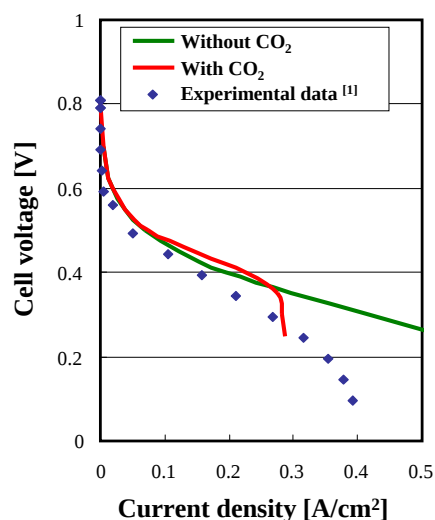


Fig. 4 I-V curves in with CO₂ and with CO₂ calculation results and experimental results[1].

動的シミュレータ

燃料電池システムの動的シミュレータを構築した。シミュレーションにおいては、3. バッファタンクからのメタノールおよび水の蒸発、9. ラジエターによるリサイクル水の凝縮を考慮した。これらを考慮することにより、外乱（外気温の変化）に対して頑健な設計をすることが可能となった。

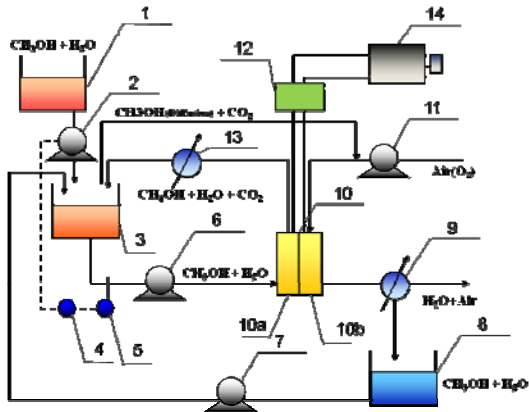


Fig.5 Dynamic simulator model

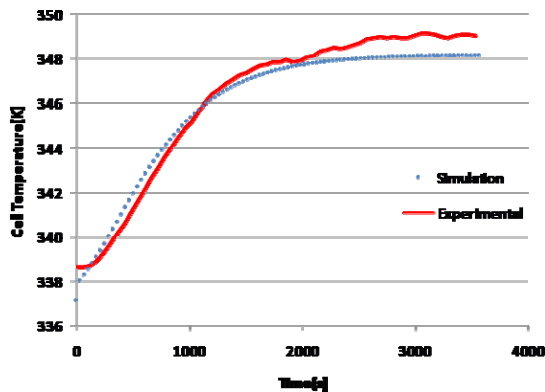


Fig. 6 Stack temperature change as stepwise input of fuel from 15 to 22.5 ml/min

さらに、直接メタノール形燃料電池運転時の環境性能を評価するために、移動体に搭載した場合の LCA を行った Fig.7 に各種動力の自動二輪車の環境影響評価結果を示す。自動二輪車に搭載した場合は直接メタノール燃料電池を動力源とすることによりガソリンに比べて大幅に環境負荷が低いことが示された。

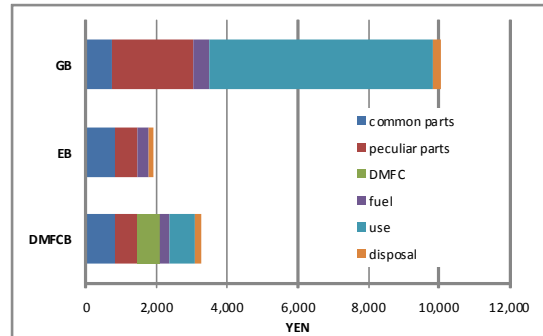


Fig.7 Environmental impact assessment for autobikes with various powers

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 7 件)

- 1) K. Hirata, A. Ishida, Y. Okano and S. Dost, Numerical simulation of thermo-solutal Marangoni convection in the floating-zone under microgravity fields, J. Jpn. Soc. Microgravity, Appl., 25, pp.333-338 (2008)
- 2) J. Edahiro, K. Sumaru, T. Takagi, T. Shinbo, T. Kanamori and M. Sudoh, Analysis of photo-induced hydration of a photochromic poly (N – isopropylacryl amide)-spiropyran copolymer thin layer by quartz crystal microbalance, European Polymer J., 44, pp.300-307 (2008)
- 3) K. Takeda, S. Sugioka, Y. Shimada, T. Hamaguchi, T. Kitajima and T. Fuchino, LCA of the Various Vehicles in Environment and Safety Aspect, Lecture Notes in Computer Science, Vol.5179, (2008), pp.9-16
- 4) K. Makino, K. Furukawa, K. Okajima and M. Sudoh, Performance of sputter-deposited platinum cathode with Nafion and carbon loading for direct methanol fuel cells, J. Power Sources, 166, pp.30-34 (2007)
- 5) T. Kanamori, K. Sumaru, T. Takagi and T. Shinbo, Synthesis of phospholipids containing perfluorooctyl group and their interfacial properties, J. Fluorine Chemistry, 128, pp.133-138 (2007)
- 6) M. Sudoh, K. Nakase, M. Tauchi and K. Makino, Design of thin-layered membrane electrode assembly prepared by sputtering method for direct methanol fuel cells, ECS Transactions, 11(1), pp.1397-1406 (2007)
- 7) S. Ohta, Y. Suzuki and M. Sudoh, Surface modification of activated carbon with cold plasma treatment for high power capacitor,

[学会発表] (計 39件)

- 1) 滝川、芹澤、鈴木、渡邊、須藤、高性能電気二重層キャパシタのためのテンプレート法活性炭の細孔構造、電気化学会第76回大会、京都 2009/3/29
- 2) 望月、岩津、須藤、燃料電池作動型 CO センサの応答特性、電気化学会第76回大会、京都 2009/3/29
- 3) 新井、須藤、井澤、鈴木、宇野、田中、錦、新型食塩電解に用いる二室法 Ag 系触媒ガス電極の特性解析、電気化学会第76回大会、京都 2009/3/29
- 4) 渡邊、滝川、小西、須藤、電気二重層キャパシタの性能向上のための電極構造設計、化学工学会第74年会、(横浜) 2009/3/20
- 5) 芹澤、渡邊、須藤、電気二重層キャパシタの細孔構造を考慮したモデリング、化学工学会第74年会、(横浜) 2009/3/20
- 6) 高岡、新美、須藤、プラズマ重合アニオン膜の DMFC 発電特性、化学工学会第74年会、(横浜) 2009/3/19
- 7) 斎藤、中嶋、須藤、福原、燃料電池触媒量低減のための多層化アノードの設計、化学工学会第74年会、(横浜) 2009/3/18
- 8) M. Watanabe, Y. Serizawa, T. Takikawa, K. Konishi, Y. Suzuki and M. Sudoh, Surface modification of sheet electrodes by CO₂ cold plasma treatment for high power capacitor, ACEP-3 Seoul (KOREA) 2008/11/11
- 9) A. Yamamoto, K. Arai, M. Sudoh, S. Sakai and Y. Matsumoto, The effect of carbon dioxide in reformed anode gas on PEMFC performance, ACEP-3 Seoul (KOREA) 2008/11/11
- 10) 安藤、岡野、須藤、古川、村松、安達、直接メタノール形燃料電池に及ぼす二酸化炭素の影響に関する数値解析、日本機械学会・第21回計算力学講演会、(沖縄) 2008/11/1
- 11) 須藤、加藤、水溶性切削油の腐敗防止のための過酸化水素生成装置の開発、電気化学会第32回電解技術討論会、上田 2008/10/30
- 12) 斎藤、中瀬、須藤、液供給 DMFC の多層構造低触媒アノード設計法、化学工学会第40回秋季大会、仙台 2008/9/26
- 13) 新井、山本、星野、酒井、松本、須藤、アノードガス中の二酸化炭素の PEMFC 発電性能に及ぼす影響、化学工学会第40回秋季大会、仙台 2008/9/26
- 14) 滝川、鈴木、芹澤、渡邊、須藤、テンプレート法活性炭の細孔構造制御とキャパシタ特性、化学工学会第40回秋季大会、仙台 2008/9/24
- 15) H. Nagaya, K. Takeda, M. Sudoh, Y. Okano and C. Fukuhara, Mathematical Model of the Direct Methanol Fuel Cells on Vehicle for Minimization of Start-Up Time, Inter-Academia 2008, Pecs (Hungary), 2008/9/16
- 16) H. Hamanaka, K. Takeda, Y. Okano, M. Sudoh and C. Fukuhara, Interface module design of hybrid simulation for a DMFC system, Inter-Academia 2008, Pecs (Hungary), 2008/9/16
- 17) N. Takaoka, S. Niimi, H. Tsuji and M. Sudoh, Development of anion exchange membrane for direct methanol fuel cells, ECS PRiME08 (Hawaii) 2008/7/14
- 18) Ono, T., A. Yamamoto, A. Iwashige and M. Sudoh, Effect of surface characteristics of carbon electrode on oxygen reduction process of fuel cell cathode, ECS PRiME08 (Hawaii) 2008/7/14
- 19) Y. Serizawa, M. Watanabe, T. Takikawa and M. Sudoh, Surface modification of sheet electrodes by CO₂ gas cold plasma treatment for high power capacitor, ECS PRiME08 (Hawaii) 2008/7/14
- 20) M. Sudoh, Y. Izawa, T. Suzuki, M. Tanaka and Y. Nishiki, New catalysts for a zero-gap type gas-diffusion electrode in chlor-alkaline membrane process, ECS PRiME08 (Hawaii) 2008/7/13
- 21) 渡邊、鈴木、滝川、芹澤、須藤、ハイパワーキャパシタのためのシート電極設計と構造評価、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/19
- 22) 鈴木、滝川、芹澤、渡邊、須藤、ハイパワーキャパシタのためのメソ細孔制御を可能とするテンプレート法の開発、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/19
- 23) 辻、須藤、陰イオン交換膜を用いるアルカリ型 DMFC 発電、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/18
- 24) 小野、須藤、燃料電池カソードの酸素還元プロセスに与える炭素電極表面特性の影響、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/18
- 25) 尾関、辻、須藤、電子線照射による DMFC 用伝導膜の表面改質効果、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/18
- 26) 新井、星野、酒井、松本、須藤、改質ガス成分中の二酸化炭素が固体高分子形燃料電池に及ぼす影響、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/17
- 27) 斎藤、中瀬、須藤、触媒量低減のための Pt-Ru スパッタ法 DMFC アノードの設計法、化学工学会第73年会(浜松) 2008/3/17
- 28) S. Sugioka and K. Takeda, LCA of a safe operative system of the clean energy for mobile use, Inter-Academia 2007, カリアック(浜松), 2007/9/27
- 29) S. Hoshino, and M. Sudoh, Effect of co-existent gas in hydrogen gas through methanation of food waste on PEMFC

- performance, Inter-Academia 2007(Lake Hamana) 2007/9/16
- 30) H. Tuji, S. Tameda and M. Sudoh, Surface modification of Nafion membrane for DMFC by high density excitation beam, AMS4 (Taipei) 2007/8/17
- 31) M. Sudoh, Y. Serizawa and Y. Suzuki, Surface modification of activated carbon with cold plasma treatment for high power capacitor, ICAC2007 (Kyoto) 2007/5/29
- 32) 辻、為田、須藤、DMFC に用いるナフィオン膜の高密度光による表面改質効果、化学工学会第 7 2 年会 (京都) 2007/3/21
- 33) 星野、酒井、松本、須藤、バイオガス共存ガスの燃料電池性能への影響、化学工学会第 7 2 年会 (京都) 2007/3/21
- 34) 小野、辻、須藤、燃料電池劣化要因としての過酸化水素生成に与える炭素材料の影響、化学工学会第 7 2 年会 (京都) 2007/3/21
- 35) 田内、中瀬、山路、須藤、パッシブ形 DMFC の MEA 設計と水輸送、化学工学会第 7 2 年会 (京都) 2007/3/19
- 36) M. Tauchi and M. Sudoh, Water transport phenomena of cathode in direct methanol fuel cell, ACEPS-1 (Kyoto) 2006/11/16
- 37) Y. Suzuki and M. Sudoh, The activated carbon electrode with CO₂/Ar cold plasma treatment for high power capacitor in non-aqueous electrolyte, ACEPS-1 (Kyoto) 2006/11/16
- 38) K. Nakase, M. Tauchi and M. Sudoh, Performance of thin-layered sputter-deposited platinum cathode for direct methanol fuel cells, ACEPS-1 (Kyoto) 2006/11/16
- 39) M. Tauchi, A. Kanada, K. Furukawa and M. Sudoh Effect of water-proofing treatment of gas-diffusion layer on liquid water flooding in DMFC cathode, 209 ECS (Denver) 2006/5/10

〔図書〕 (計 2 件)

- 1) 須藤雅夫 (共著)、化学工学一解説と演習一 (改定第 3 版) 朝倉書店 (355 ページ)(2008)
- 2) 須藤雅夫 (分担)、ナノテクノロジー時代の含浸技術の基礎と応用、テクノシステム (800 ページ)(2007)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

- 1) 電気二重層キャパシタ電極、特願 2009-64993 (2009)
- 2) 活性炭、その製造法、および電気二重層キャパシタ、特願 2009-287561 (2008)

- 3) 炭素繊維織布を用いた固体高分子型燃料電池用膜電極接合体 申請中 (2008)
- 4) 固体高分子型燃料電池用電極、膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池 特開 2007-242250 (2006)

〔その他〕

<http://cheme.eng.shizuoka.ac.jp/sudohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 雅夫(SUDOH MASAO)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：80154615

(2) 研究分担者

岡野 泰則(OKANO YASUNORI)
静岡大学創造科学技術大学院・教授
研究者番号：90204007

武田 和宏(TAKEDA KAZUHIRO)
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号：60274502

(3) 連携研究者

金森 敏幸(KANAMORI TOSHIYUKI)
産業技術総合研究所・バイニクス研究センター・研究チーム長
研究者番号：50356797