

# マイクロ構造電解質膜による燃料電池高性能化

Microstructure Membranes for Improving Fuel Cell Performance

相澤 将 徒  
Masato Aizawa

行 天 久 朗  
Hisaki Gyoten

アブドゥ サラー  
Abdu Salah

劉 新 兵  
Xinbing Liu

## 要 旨

家庭用燃料電池コジェネレーションシステム「エネファーム」は、環境負荷の少ない創エネルギーシステムとして注目されている。近年、燃料電池を高温低加湿下で運転することにより、触媒被毒抑制とシステム簡素化を可能にし、高耐久化と低コスト化を実現することが求められている。しかし、高温低加湿下で作動する燃料電池の発電性能は著しく低下するという問題がある。この問題を解決するために、電解質膜表面上に微細凸アレイを形成したマイクロ構造電解質膜を開発した。この新電解質膜により、電流密度0.5 A/cm<sup>2</sup>におけるセル電圧を59 mV、最大出力密度を40 mW/cm<sup>2</sup>増加させることに成功した。シミュレーション解析により、観測された性能向上は、カソード電極での反応効率の改善に起因していることが示唆された。

## Abstract

Recently much attention has been paid to the residential fuel cell cogeneration system “Enefarm” as a green electrical power source. It is imperative to operate the fuel cell at high temperature and low relative humidity for lowering its cost and improving its durability. However, the dehydrated operating condition degrades the fuel cell performance. In order to solve this problem, we have developed microstructure membranes with a periodic array of fine columns. The microstructure membrane increased the cell voltage by 59 mV at the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup> and the maximum power density by 40 mW/cm<sup>2</sup>. According to numerical simulations, the microstructure membrane increases cathodic reaction efficiency, which leads to the improved fuel cell performance.

## 1. はじめに

化石燃料枯渇や地球温暖化が懸念される中、CO<sub>2</sub>排出量を削減し、高エネルギー効率で住宅に電気とお湯を供給する燃料電池コジェネレーションシステム「エネファーム」<sup>(注)</sup>が注目されている。エネファームは、燃料である水素と酸素の反応エネルギーを電気と熱(温水)に変換する。

2009年に日本で発売されたエネファームは、グローバルで2015年に1500億円、2020年に7000億円を越える市場に成長することが予想されている[1]。しかし、エネファームの普及には、コスト、耐久性、性能というユーザー価値を高めていくことが不可欠である。

エネファームの高耐久化と低コスト化を実現するためには、搭載されている燃料電池を従来よりも高温かつ低加湿で運転することが有効である。高温下では触媒被毒が抑制され、低加湿下では加湿システムの簡素化が可能になるからである。その一方で、高温低加湿下で運転される燃料電池の発電性能は、著しく低下するという問題がある。

筆者らは、微細加工技術を応用したマイクロ構造電解質膜(以下、マイクロ構造膜と記す)を開発することに

より、高温低加湿下における燃料電池の性能を向上させることに成功した。本稿では、マイクロ構造膜による燃料電池の性能改善メカニズムを実験とシミュレーションにより明らかにする。

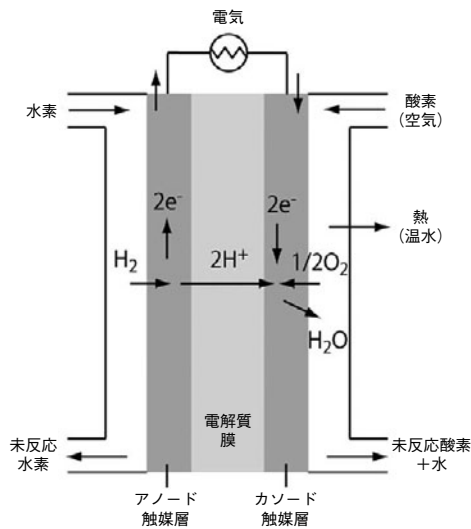
## 2. 現行の燃料電池

エネファームに搭載されている燃料電池は、固体高分子形に分類される。以下、固体高分子形燃料電池(以下、燃料電池と記す)の動作原理と課題を述べる。

### 2.1 動作原理

第1図は、燃料電池の動作原理を示し、その心臓部は電解質膜とその両面に接合された触媒層で構成される。アノード触媒層では、燃料である水素が分解され、プロトンと電子を生成する。生成したプロトンは電解質膜を透過し、電子は外部回路を通じてそれぞれカソード触媒層へ供給される。カソードへ供給される酸素(実際には空気)は、プロトンおよび電子と反応して水を生成する。外部回路に電子が流れることにより電気を取り出し、排熱を利用すれば給湯が可能になる。

(注) 東京瓦斯(株)、大阪瓦斯(株)、新日本石油(株)の登録商標



第1図 固体高分子形燃料電池のメカニズム

Fig. 1 Basic principle of polymer electrolyte membrane fuel cell

## 2.2 課題

コスト削減や耐久性向上の観点から、燃料電池を高温低加湿下で運転することが必要であるが、発電性能が低下する問題がある。発電性能は、アノードおよびカソード反応の効率に支配されるが、より反応速度の遅いカソード反応の効率に大きく依存している。したがって、高温低加湿下における発電効率の低下は、カソード反応

の効率低下を示唆する。

第2図 (A) は、高温低加湿下におけるカソード反応（酸素還元反応、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ）の拡大図である。従来の平坦電解質膜（以下、平坦膜と記す）を透過したプロトンは、アイオノマーと呼ばれる電解質中を通過して、反応サイトである白金カーボン触媒上に供給される。ここで、プロトンは酸素および電子と反応して、水を生成する。

プロトンが触媒へ到達する確率は、平坦膜からの距離の増加[2]とアイオノマーのプロトン導電性の低下に伴って減少する。したがって、アイオノマーのプロトン導電性が著しく減少する高温低加湿下では、平坦膜から離れた触媒領域において、反応効率の低下が顕著となる。

第2図 (A) において、プロトン輸送パスを表す線が距離とともに細くなっているのは、上記の現象を模式的に表したものである。そのため、カソード反応の効率は、膜近傍付近で最大となるが、膜から離れるほど低下するため、発電性能は低下する。

## 3. マイクロ構造電解質膜による燃料電池

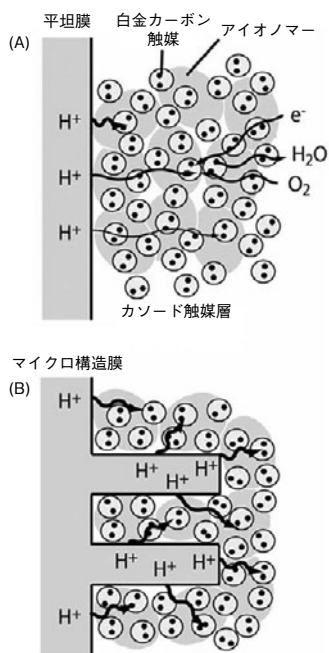
開発したマイクロ構造膜を使用することにより、高温低加湿下における燃料電池の発電特性を改善できる。以下、原理、膜作製法、発電評価、シミュレーション解析について議論する。

### 3.1 動作原理

第2図 (B) はマイクロ構造膜を用いた場合のカソード反応の様子を示す。マイクロ構造膜のカソード側表面には、ミクロンオーダーの微細凸アレイ構造が形成されている。膜を透過してきたプロトンは、膜平坦部と微細凸部の両方を通じて触媒へ供給される。その結果、触媒層全域へのプロトン供給が促進される。そのため、より多くの触媒がカソード反応に寄与するため、燃料電池の性能は向上する。

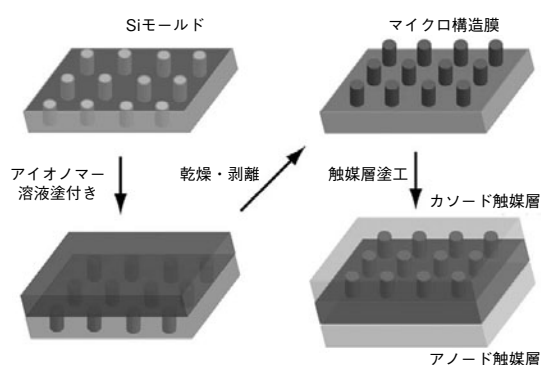
### 3.2 マイクロ構造膜の作製法

第3図は、マイクロ構造膜の作製プロセスを示す。まず、フォトリソグラフィーを用いてシリコンウェハ上に、周期的マイクロホール（凹）構造を形成した。このシリコンモールド上に、電解質膜の原料であるパーフルオロスルホン酸系アイオノマー溶液を滴下した。このサンプルを高温乾燥すると、アイオノマーは固化し電解質膜となった。モールドから剥離（はくり）された電解質膜の片面には、シリコンモールド上のホール構造とは対称構造を有する微細凸構造が形成される。作製されたマイク



第2図 (A) 平坦膜と (B) マイクロ構造膜に対する燃料電池カソード反応

Fig. 2 Cathodic reactions for (A) flat and (B) microstructured membrane fuel cells

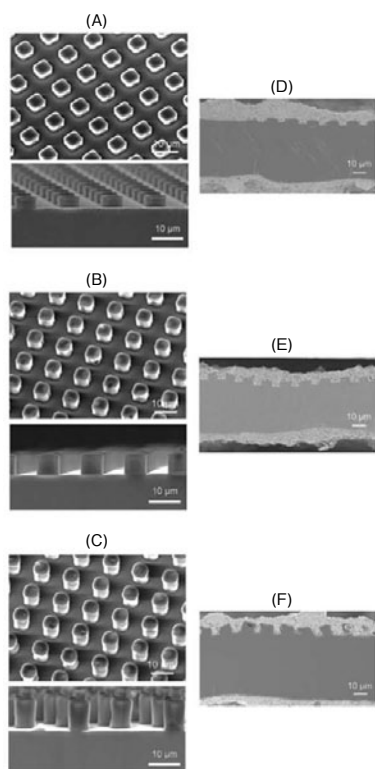


第3図 マイクロ構造膜の作製プロセス  
Fig. 3 Fabrication procedure for microstructured membranes

口構造膜の両面に、スプレー塗工によりアノードおよびカソード触媒層を形成した。

### 3.3 マイクロ構造膜の電子顕微鏡像

第4図 (A) ~ (C) は、作製した三種類のマイクロ構造膜の電子顕微鏡像を示す。微細凸部の幅は7.5 μm、ピッチは15 μmで一定であり、高さが3.4 μm (A), 6.7 μm (B), 10.0 μm (C) である。第4図 (D) ~ (F) は、触媒層形



第4図 (A) ~ (C) マイクロ構造膜と (E) ~ (F) 触媒層付き電解質膜の電子顕微鏡像  
Fig. 4 Electron micrographs for (A)-(C) microstructured and (E)-(F) catalyst-coated membranes

成後のマイクロ構造膜の断面図である。中央の色の濃い部分がマイクロ構造膜、上部と下部の白色部がそれぞれカソードとアノード触媒層である。第2図 (B) に示すように、触媒層は微細凸アレイ構造をほぼ保持したまま、凸部間を占めていることがわかる。

### 3.4 マイクロ構造膜による燃料電池の性能

マイクロ構造膜を用いた燃料電池の性能評価は、セル温度90 °C、相対湿度35 %の高温低加湿下で行った。性能に対する膜構造の影響を評価するために、すべての膜に対して同じ触媒（白金カーボン触媒）とアイオノマー（ナフィオンEW1100）を用いた。以下で議論する第5図は、シミュレーション結果との比較を容易にするため、3.5節に示す。

第5図 (A) は、高さの異なる微細凸部を有するマイクロ構造膜と従来平坦膜に対する電流-電圧曲線を示す。電流密度が0.1 A/cm<sup>2</sup>以上において、燃料電池の性能は、微細凸部の高さとともに改善された。電流密度0.5 A/cm<sup>2</sup>におけるセル電圧は、従来平坦膜に対して529 mVであるのに対し、高さが6.7 μmと10.0 μmのマイクロ構造膜に対しては、それぞれ562 mVと588 mVであった。これは、平坦膜に対して6%~11%のセル電圧の増加を意味する。

凸部高さが3.4 μmの場合は、電流密度0.4 A/cm<sup>2</sup>付近までは平坦膜とほぼ同等の性能を示したが、より高電流密度の領域においてはやや下回っていた。

第5図 (B) は、マイクロ構造膜と平坦膜に対する電流-出力密度曲線である。電流密度0.6 A/cm<sup>2</sup>における平坦膜の出力密度は0.270 W/cm<sup>2</sup>であるのに対し、凸部高さが3.4, 6.7, 10.0 μmのピラー構造膜に対する出力密度は、0.248, 0.292, 0.310 W/cm<sup>2</sup>であった。これは、平坦膜に対し、8%減、8%増、15%増に相当する。

### 3.5 シミュレーション解析

数値計算によるシミュレーション解析により、マイクロ構造膜による性能改善メカニズムを検証した。計算に際しては、電解質膜、触媒層、ガス拡散層からなる3次元燃料電池モデルを構築した。過電圧と電流の関係を表すButler-Volmer式、電位および電気伝導を表すPoisson方程式、触媒層中のガスの移流および拡散を取り扱うDarcy則などの連成方程式を汎用シミュレータにより解いた[3]。

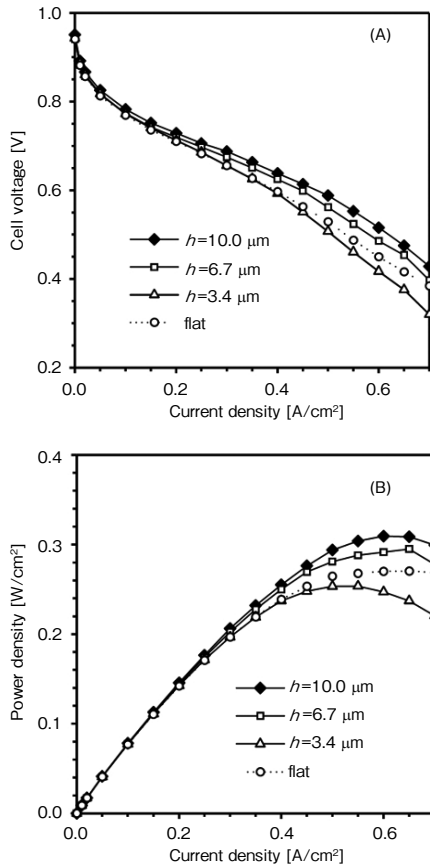
#### 〔1〕電流-電圧曲線

第6図は、シミュレーションによって予測された平坦膜とマイクロ構造膜に対する電流-電圧曲線である。シミュレーション結果は、実験結果と完璧に合致しないが、実験結果と傾向的に良い一致をみせた。マイクロ構造膜

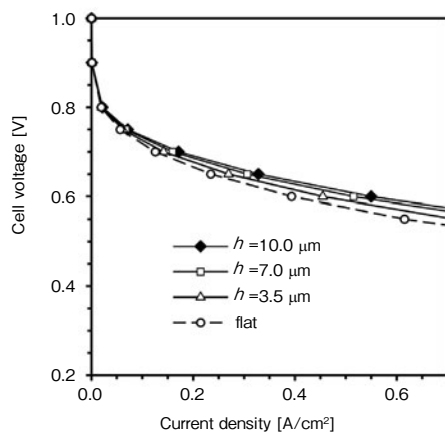
特  
集

に対する性能は、平坦膜に対する性能を上回り、その性能は微細凸部の高さとともに改善されることが示唆された。

すべての膜に対するシミュレーション結果（第6図）と実験結果（第5図（A））を比較すると、 $0.5 \text{ A/cm}^2$ 以上



第5図 燃料電池の (A) 電流-電圧曲線, (B) 電流-出力密度曲線  
Fig. 5 (A) Current-voltage and (B) current-power density curves for fuel cells



第6図 シミュレーションによる燃料電池の電流-電圧曲線  
Fig. 6 Simulated current-voltage curves for fuel cells

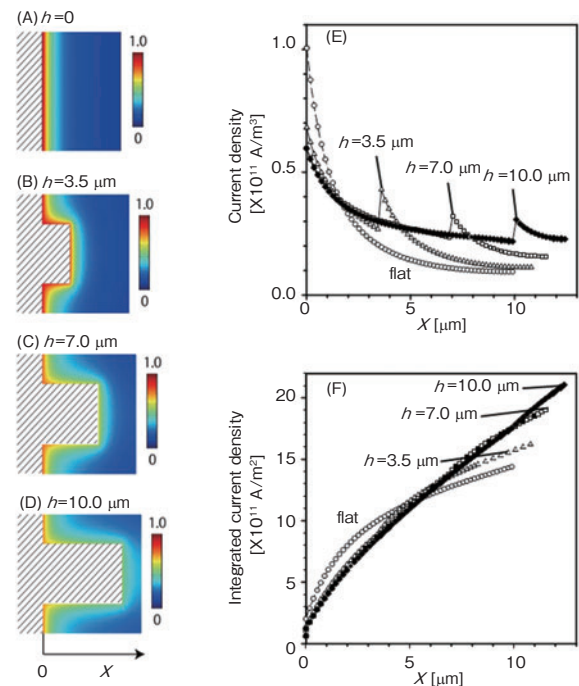
の高電流密度領域において大きな差異が認められた。この差異は、高電流密度領域で顕著となる、反応生成水による触媒反応の阻害効果に起因するものと推測される。

今後、実験結果を定量的に予測するためには、シミュレーションで用いるパラメータの同定、カソード反応によって生成する水による触媒反応の阻害効果やセル内湿度変化を計算モデルに繰り込む必要がある。

## [2] カソード触媒層における反応分布図

第7図 (A) ~ (D) は、平坦膜とマイクロ構造膜に対して得られた、カソード触媒層中における生成電流密度分布を示す。計算された生成電流密度分布は3次元であったが、この図はそれを2次元射影したものである。生成電流は酸素還元反応によって触媒層中に生ずる電流であるから、この図は触媒層中における反応分布図と考えることができる。斜線部は電解質膜、色の濃淡がある部分がカソード触媒層を表す。色の薄い領域ほど、反応効率が低い。それぞれの膜に対し、触媒量を一定にしているため、微細凸部の高さとともに触媒層の厚みが増加している。

平坦膜 (A) の場合、反応が膜近傍の触媒層領域に偏って起こっていることがわかる。これは、発電に寄与する触媒層が膜近傍領域に集中していることを示す。この原



第7図 シミュレーションによるカソード反応分布図および数値解析プロット

Fig. 7 Simulated cathodic reaction distributions and their numerically analyzed plots



因は、高温低加湿下において触媒層中のプロトン導電性が減少し、反応に必要なプロトンの輸送が膜近傍領域に限定される傾向に起因する。

マイクロ構造膜（B）～（D）の場合、微細凸部の高さとともに、反応領域が触媒層の広域に達していることがわかる。これは、微細凸部を通じてプロトンが触媒層のより広域に輸送されている効果であると考えられる。

第7図（E）は、膜／触媒層界面から距離 $X$ にある全触媒の反応量の総和を、 $X$ の関数としてプロットしたものである。ここで、 $X=0$ を平坦膜に対する膜／触媒層界面と定義した（第7図（A）～（D）を参照）。平坦膜に対する反応量は、膜から離れた触媒層領域で急激に減少する。一方、マイクロ構造膜の場合、膜から離れた触媒層領域においてより効率的に反応が起こっていることがわかる。そして、微細凸部の高さとともに、反応領域がより膜から離れた触媒層へ拡大して行くことがわかる。

第7図（F）は、図（E）で得られた反応量の積分値を距離 $X$ の関数としてプロットしたものである。図から、微細凸部の高さが $10\ \mu\text{m}$ の場合の総反応積分値は、平坦膜に対して約1.5倍となる。この結果、高温低加湿下における燃料電池性能が、マイクロ構造膜を用いることによって改善されることが示唆された。

上記のシミュレーション結果は、凸部高さが $6.7\ \mu\text{m}$ と $10.0\ \mu\text{m}$ に対するマイクロ構造膜の性能が、平坦膜を上回るという実験結果と一致する。しかし、凸部高さが $3.4\ \mu\text{m}$ の場合に観測された性能低下と合致しない。

マイクロ構造膜は、カソード触媒層におけるプロトン輸送を促進する。一方、その微細凸構造により触媒層中に発生する水が堆積しやすく、触媒反応を阻害する可能性がある。凸部の高さが $6.7\ \mu\text{m}$ 以上になると、プロトン輸送促進効果が水による反応阻害効果を上回り、性能が改善されたと推測される。今後、性能改善メカニズムをシミュレーションにより正確に議論するためには、より現実的な触媒反応を記述するモデルを構築する必要がある。

#### 4. まとめ

電解質膜表面上に微細凸アレイを形成したマイクロ構造膜を開発し、課題であった高温低加湿下における燃料電池の性能向上を実現した。今回作製した微細凸部の幅は $7.5\ \mu\text{m}$ 、ピッチは $15\ \mu\text{m}$ 、高さ（ $h$ ）は $3.4\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ であった。燃料電池の性能は $h$ に依存し、 $h > 6.7\ \mu\text{m}$ になると、顕著な性能改善（最大で約 $60\ \text{mV}$ のセル電圧増加@ $0.5\ \text{A}/\text{cm}^2$ ）が観測された。

燃料電池シミュレーションにより、マイクロ構造膜に

よる性能改善メカニズムを明らかにした。マイクロ構造膜の微細凸部が、カソード触媒層へのプロトン輸送を促進するため、カソード反応効率が改善し、性能向上を実現した。

今後は、シミュレーション解析技術の精度を高め、マイクロ構造膜による燃料電池性能の定量予測を可能にする。その上で、最適な微細凸構造を明らかにし、いっそうの性能向上を目指す。

#### 参考文献

- [1] (株)富士経済, “家庭用燃料電池システム (世界),” 2011年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 上巻, pp.60-68, 2011.
- [2] M. C. Lefebvre et al. “Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy,” *Electrochem. Solid State Lett.* vol.2, no.6, pp.259-261, 1999.
- [3] D. M. Bernardi et al. “A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell,” *J. Electrochem. Soc.* vol.139, no.9, pp.2477-2491, 1992.

#### 執筆者紹介



相澤将徒 Masato Aizawa  
先端技術研究所  
Advanced Technology Research Labs.  
Ph.D.



行天久朗 Hisaaki Gyoten  
先端技術研究所  
Advanced Technology Research Labs.  
博士 (工学)



アブドゥ サラー Abdu Salah  
パナソニック ボストン研究所  
Panasonic Boston Lab.



劉 新兵 Xinbing Liu  
パナソニック ボストン研究所  
Panasonic Boston Lab.  
Ph.D.