

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：54401
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23760165
研究課題名（和文） 生成水自己管理型セパレータを用いたPEFCスタック内部の生成水挙動計測
研究課題名（英文） Measurement of Produced Water Behavior in PEFC Short Stack by Using a Self-water Management Type of a Metallic Separator
研究代表者 山内 慎（YAMAUCHI MAKOTO） 大阪府立大学工業高等専門学校・総合工学システム学科・准教授 研究者番号：70342524

研究成果の概要（和文）：

固体高分子形燃料電池（PEFC）における水管理は長期安定運転や性能向上の実現において重要な課題であり，申請者は付加装置が不要な生成水自己管理型セパレータを開発することを目的としている．本申請研究では，発電反応によって生じる生成水を保水・排水を可能とする多孔質構造をもつ金属粉末射出成形法（MIM法：Metal Injection Molding）によりセパレータを作成し，5セルスタック時の基礎特性を評価した．さらに，スタック化した際のMIMセパレータの水管理機能を確認するための可視化技術を構築した．

研究成果の概要（英文）：

Water management of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is an important issue in the realization of cell performance improvement and long-term stable operation. The objective of this study is the development of a metallic separator with a self-water management function. The PEFC short stack composed of the metallic separator made by MIM method that could make metallic porous medium was evaluated about the basic property. Moreover, the visualization technique for a PEFC stack was established for confirmation of the water management of the MIM separator.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：混相流，燃料電池，画像計測

1. 研究開始当初の背景

PEFC用の電解質には，フッ素系プロトン交換膜が用いられているが，湿潤状態においてのみプロトン透過性を持ち電気化学的発電を可能にする．しかし，電池反応である水の生成反応は発熱反応であることから，運転時間に伴って電池内に熱が蓄積されプロトン交換膜は次第に乾燥状態に移行し，プロトン透過率が減少することで著しく出力を低下させる問題が発生する．そのため，アノード，カソードともに加湿してから供給するのが一般的である．しかし，加湿量が多すぎると

発電に伴う生成水も含め，燃料電池内部が過飽和状態となる．そのため，水がガス拡散層（GDL）や流路内で結露する問題が生じ，発電量が低下してしまう．この問題には2種類の現象が影響している．1つ目は，電池反応に伴う生成水と供給ガス中の水蒸気がGDLで過飽和となると，GDLは多孔質体であることから，生成水を吸収する．この現象を“フラディング”と呼び，GDLと燃料ガスとの間の生成水が反応を阻害してしまう．2つ目は，フラディングが進行すると，GDLで過飽和となった生成水が流路内へ浸み出

して、ガス流路を塞ぐ“プラグニング”が生じる。入口部近傍では酸素ガスと水素ガスのガス圧力が高いため、結露水、および、生成水はガス流路を閉塞せずに流れていくが、カソードでは電池反応の進行に伴い出口に向かって生成水が増加し、アノードでは電池反応に伴い供給ガスが消費されるため、結露水を排出する力が低下していく。このプラグニングが生じるとそれ以降にはガスが供給されず、安定した電池特性が得られない。この現象によりガス拡散が妨げられ反応面積が縮小する。このようなフラッディング・プラグニングと交換膜の乾燥という2つの現象を制御する「PEFCにおける水管理」は、PEFCの低コスト化に向けて解決しなければならない重要な課題である。

申請者は、プロトン交換膜の乾燥を防ぐための加湿用として十分な水蒸気量を保ち、生成水による余剰水に関してはスムーズに排水できるようにすれば、電池特性が安定する考えた。そこで、セパレータ構造面で生成水による余剰水の排水を促す排水溝の設置を検討し、かつ、膜の湿潤状態維持のための必要量の水分を保持し、余剰となった水分は排水するような吸水・排水を促す金属多孔質体を膜に接触するように設置する吸排水層(WAL: Water Absorption Layer)により、フラッディング・プラグニングを解決することを試みてきた。カソード側にのみ可視化用のセパレータを用いてWALの最適な平均細孔径を検討したところ、閉塞率が最も低く、出力電圧が高いのは0.9 μm であった。また、余剰水もセル外にうまく排出されていることがわかった。しかし、可視化実験に関しては集電性能が犠牲となっており、実電池との相関が問題視されることが多く、実電池(非可視化用)にWALを適用した結果が望まれている。そこで、通常のカarbonおよび金属製セパレータ(実電池)に、ボアスコープを挿入し、ガス流路内部およびGDL表面を直接内部可視化して生成水挙動を把握するとともに、WALをステンレス製セパレータに適用した。可視化電池での結果と比較して、金属電池での性能は大幅に改善し、不安定な電圧変動が大幅に減ることがわかった。しかし、通常基準電池性能と比較すると、生成水量が増える高負荷時において急峻な電圧降下の頻度が減るなどのメリットが得られているものの、出力電圧値はやや低い。WALがポーラス状のステンレス製であることから、WALが吸水した際のMEAとの接触抵抗の低減が課題であることがわかった。また、スタック時には、WALをセパレータとMEAとの間に適切に配置する際に手間がかかることも問題である。そこで、WALの素材にガス流路パターンの加工ができれば、セパレータそのものが生成水を管理できることにな

り、さらに、1枚のセパレータ上で平均細孔径を変えることで、吸排水性に分布をもたせることが可能である。かつ、材料面においてカーボンから金属に変えることで、スタックの小型化に寄与できると考えた。

2. 研究の目的

本申請研究は、①金属粉末射出成形法(MIM法: Metal Injection Molding)により金属多孔質体のセパレータを作成し、膜電極接合体(MEA)の湿潤維持のための保水および余剰水の排水性能を確認し、次いで、②そのセパレータを5セル程度スタック化して電池性能の向上を目指すものである。生成水挙動の把握には、実電池内部の可視化技術を利用して、最適な流路パターンを見出すとともに、②のスタック化に向けて、③スタック化した際の任意のセパレータ内部の可視化技術を構築する。

3. 研究の方法

(1) MIM セパレータの開発

本研究では最初に、セパレータの材料の違いがPEFCにどのような影響を与えるかを評価するために、日本自動車研究所(JARI)の定める標準セルのサイズである5 cm \times 5 cm (25 cm²)の電極面積をもつカーボン、ステンレス、チタン、銅からなるセパレータで性能評価した。PEFCに用いられるセパレータの材料の物性は、基本的には電気抵抗率が低く、熱伝導率が高いほうが良いとされる。電気抵抗率が小さいほど、高負荷時において取り出せる電力が大きくなり、発熱量も小さくなる。熱伝導率においては、高いほど熱の移動量が大きいため、PEFCの発電時の生成熱を外部に放熱することができ、PEFC内の相対湿度の低下を防ぐことができ、MEAの乾燥による性能劣化が防げる。セパレータの流路形状は、JARI標準セルと同様のシングルサーペンタイン型流路を用いる。流路幅1 mm、流路間隔1 mm、深さ1 mmのガス流路面積27 mm \times 27 mmである。

次に、MIM法によってJARI標準セルと同様のステンレス(SUS316L)製セパレータを製作した。MIM法は、厚いものを製作すると反りや収縮などの変形が起こりやすいため、セパレータの厚みを2.5 mmと通常のもの比べて薄くした。そのため、管継手はヒータ板の部分に取り付けている。セパレータ

表 1 単セル標準運転条件

	Anode	Cathode
Current [A]	7.5	
Cell temperature[°C]	80	
Dew point gas humidity[°C]	80	70
Gas utilization[%]	60	40
Gas flow rate[ml/min]	93	334
Operation pressure	Atmospheric pressure	

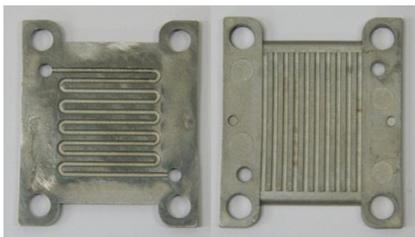
とヒータ板の間は、ヒータ板側の O リングによってガスシール性を保っている。なお、ヒータ板 (SUS316L) は機械加工で製作した。セパレータとヒータ板の外観を図 1 に、PEFC 単セルの標準運転条件を表 1 に示す。なお、この運転条件は JARI が定めた運転規格に合わせたものである。



(a) MIM セパレータ (b) ヒータ板
図 1 MIM セパレータとヒータ板の写真

(2) MIM セパレータのスタック化

MIM 法が得意とする小型 PEFC 用金属セパレータを製作した。小型化により MIM 法に使用する金型や、セパレータの製造コストが安価になるため、MIM 法の利点である材料の部分改質などを検討しやすくなる。なお、MIM 法で製作したのは中央セルのみで、両端のセルは機械加工により製作した。電極面積は $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ (4 cm^2) とした。図 2 に示すように、アノード流路をシングルサーペンタイン型とし、裏面のカソード流路をスリット状のパッシブ型とすることで空気を自然拡散により換気する。パッシブ型では、自然拡散に依存するためカソードの酸素濃度が低下して性能が低下するが、酸素の供給ラインが無いために電池を小型化でき、可搬性も高められる。完成した小型 PEFC スタックの写真を図 3 に示す。



(a) アノード流路 (b) カソード流路
図 2 小型 MIM セパレータの写真



図 3 小型 MIM スタックの写真

(3) スタック内部の生成水の可視化

可視化用の PEFC スタック電池は図 4 に示すように 3 セルでの構成とした。電極サイズは $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ (25 cm^2) とし、3-サーペンタイン型の流路で、ステンレス (SUS316L) 製セパレータである。スタック内部にボアスコープを挿入して、ガス流路部を高解像度ビデオカメラ 1,392 pixels (H) \times 1,040 pixels (V) で 10 秒ごとに撮影した。アノード、および、カソードガスの構成はそれぞれ、 $51\text{H}_2/49\text{H}_2\text{O}$, $51\text{Air}/49\text{H}_2\text{O}$ とし、ガス利用率はそれぞれ、70%, 40% である。電池温度は $80\text{ }^\circ\text{C}$ で両極の加湿器温度も $80\text{ }^\circ\text{C}$ のフル加湿条件とした。

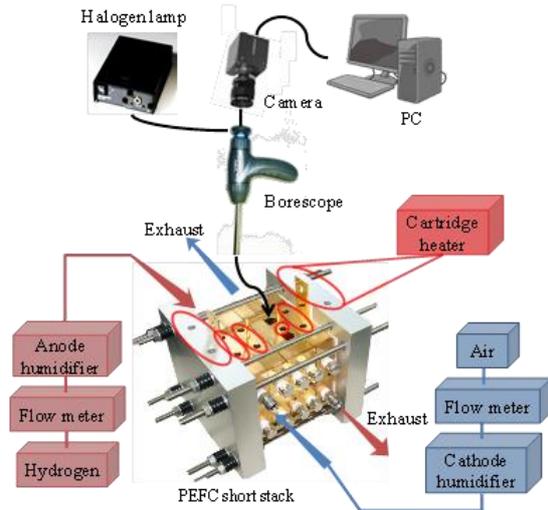


図 4 実験装置の構成

4. 研究成果

(1) MIM セパレータの開発

各セパレータにおける I-V 特性の結果を図 5 に示す。本図より、各セル電圧をみると、銅を除いてカーボン、ステンレス、チタンはほぼ一致していることがわかる。PEFC 内は強酸性雰囲気 ($\text{pH}=2\sim 3$) のため、銅のように化学安定性が十分ではない場合、金属イオンが溶出し、それによって MEA が劣化した

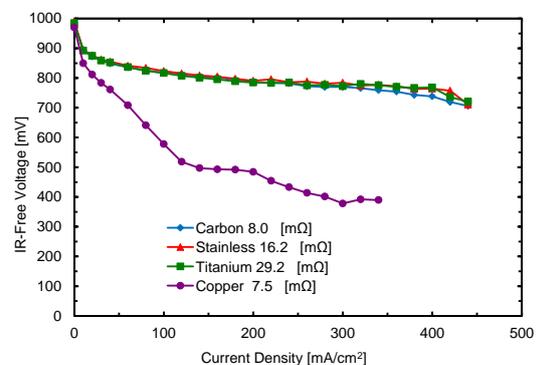


図 5 各種セパレータの I-V 特性

ことが原因と考える。

以上の結果から、MIM 法で PEFC 用セパレータを製作する場合に有用な金属材料はステンレス (SUS316L) とチタンであることが確認でき、ステンレスの方が低抵抗となることがわかった。MIM セパレータの材料を決定するために、この 2 種類の材料によって、20 mm × 20 mm の厚さ 3 mm の試験片を製作した。その結果、ステンレスは少し反ってしまう程度であったが、チタンが大きく反ってしまい、PEFC 用のセパレータとして使用できなかった。これより、使用する材料はステンレスのみとした。

機械加工、MIM (未平面研磨)、MIM (平面研磨) の順に抵抗値が高い結果となった。MIM 法によるセパレータは、焼結する際に反りや変形が起これ、その影響で平面度が十分でないため、MEA とセパレータが均一な圧力で接触することができず高い抵抗値となった。また、通常のコパレータでは、平面度が高いため、平面研磨した場合の方が低い抵抗値となるが、MIM 法の場合には平面研磨すると抵抗値が高くなった。また、未平面研磨の MIM セパレータは、機械加工のセパレータと比較して全電流密度領域において低いセル電圧となっていた。これらのセパレータの I-V 特性 (IR-Free) を図 6 に示す。

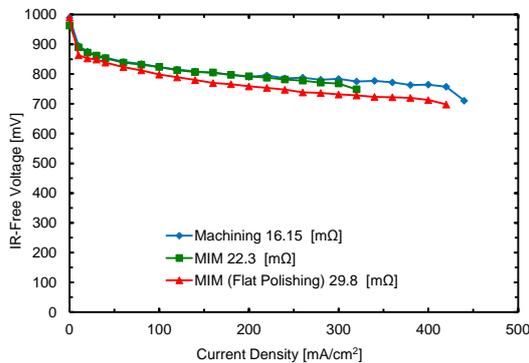


図 6 機械加工と MIM セパレータの I-V 特性

本図より、未平面研磨の MIM セパレータと機械加工のセパレータは電流密度が 300 mA/cm² 付近の低電流密度域までは一致していることが確認できる。このことより、未平面研磨の MIM セパレータの電圧差は抵抗分極による影響である。また、電流密度が 300 mA/cm² 以降の高電流密度域では、拡散分極の影響でセル電圧が急激に低下した。平面研磨の MIM セパレータは、機械加工のセパレータと比較して全電流密度領域において低いセル電圧となっていたが、平面研磨の MIM セパレータの方が全電流域で数 10 mV 低いセル電圧となっている。このことより、この電圧差は抵抗分極による影響だけではなく、全電流密度領域においてセル電圧の低下が

生じており、活性化分極の影響であるといえる。活性化分極に影響が出た原因として、MIM セパレータの表面にある押出ピンの跡によって平面度が十分ではないためと考える。加工工程で生じるこのような平面の凹凸によって、セパレータと MEA が十分に接触できず、反応熱が MEA からセパレータ側に十分に放熱せず、セル内の温度が上昇し、相対湿度が低下して活性化分極が大きくなっていると考える。なお、未平面研磨の場合は、GDL を押しつぶした状態であったため押出ピンによる影響はなく、活性化分極が現れなかったと考える。これより、MIM セパレータの方が拡散分極によるセル電圧の低下が大きいことがわかる。拡散分極の影響が大きい原因は、アノードの場合と同様のものと考えられるが、カソード側の流体は空気であるため、その分漏れ量が少なく影響が小さくなったと考える。

(2) MIM セパレータのスタック化

図 3 の小型 MIM スタックの I-V 特性を図 7 に示す。図 1 のセパレータ時に問題となった表面にある押出ピン数を減らしていることがわかる。また、試作段階のセパレータはカソード側の流路高さが 0.5 mm であったため、長時間運転した際に、生成水がカソード流路内につまり、発電量が安定しないことが問題となった。そのため、改良したセパレータは、カソードの流路高さを 2 mm として、空気の通気性を高めるとともに、プラグギングを抑制する。本図より、改良型 PEFC は改良前 PEFC よりも大幅に高電流密度域での運転が可能になっていることがわかる。これは、カソード流路の高さを 0.5 mm から 2 mm に増加させたため空気の拡散能力が高まったことや、セパレータの平面性が高まったことにより水素の漏れを抑えることができたことに加え、生成水によるプラグギングの発生が抑えられたことによるものであると考える。改良前 PEFC において、長時間運転に伴い自己生成水がカソードに蓄積される問題点が発生していたが、カソード流路高さを十分に確保したことで、生成水によるプラグギングが低減した。図 8 に長時間運転後のカソード流路側面の様子を示す。本図より、試作スタックでは生成水によってカソード流路の一部が塞がれている様子が観察できる。一方、改良後のカソード流路での目詰まり量は減少し、一部のセルでは生成水が流路全体を塞いでおらず、空気の供給が完全には停止していない状態であることが確認できる。なお、この PEFC は改良前 PEFC よりも大幅に高電流密度域で長時間運転した場合の結果であるため、改良前と比較すると生成水は溜まりにくくなったと考える。しかし、接触抵抗は依然として大きいいため、全体としての抵抗値

が大きくなっている。今後は、MIM 製作の工程の最適化によって、平面度を確保するとともに、耐酸性や導電性の高い材料の添加について検討していく予定である。

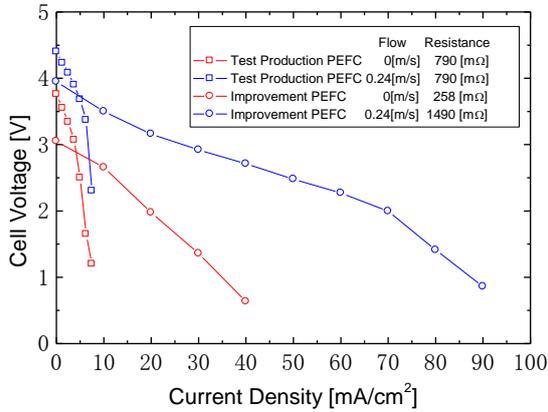
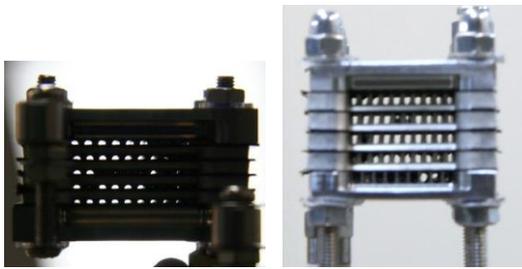


図7 MIM スタックの I-V 特性



(a) 試作スタック (b) 改良後のスタック
図8 カソード流路内のプラグングの様子

(3) スタック内部の生成水の可視化

実電池である非可視化セパレータを用いたスタックと、可視化セパレータを用いたスタックの性能を比較した。図9に両スタックの I-V 特性を示す。非可視化セパレータを用いたスタック電圧は、可視化用スタックよりも高くなった。しかし、標準運転状態である電流密度が 0.3 A/cm^2 負荷時において、これらのスタックの電圧差は 0.08 V しかなかった。このことから、標準運転状態における両スタック内部の状態は同じであると考え、

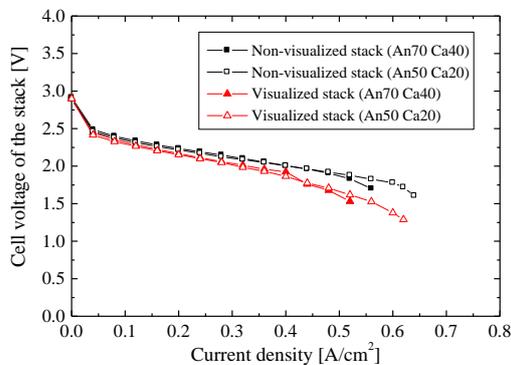


図9 PEFC ショートスタックの I-V 特性

可視化セパレータを用いたスタック内部で観察できた生成水挙動は実電池内部でも生じているといえる。

無負荷時と 0.3 A/cm^2 の電子負荷を与えたときの可視化スタックにおける各セルの電圧と温度を図10に示し、そのときの各セル内部の可視化結果を図11に示す。図10より、各セルの OCV は一致していたにも関わらず、 0.3 A/cm^2 の負荷を与えたときは、Cell 3 の電圧が最も高くなり、Cell 1 の電圧が最も低くなった。図11に示すように、このスタックはカソード側、アノード側ともに内部マニホールドを通り、各セルにガスが供給される流路設計となっている。しかし、それが原因となり、各セルに供給されるガスの量に偏りが生じたため、負荷時における電圧が各セルで異なると考える。また、一般的に、反応によって生じた熱はスタック中央に集中するので、このスタックの Cell 2 の温度が他のセルに比べて高くなったことがわかる。さらに、今回の実験では Cell 2 の温度を標準運転状態である $80 \text{ }^\circ\text{C}$ となるように、カートリッジヒーターを配置したため、Cell 1 と Cell 3 の温度は放熱により、低くなったと考える。

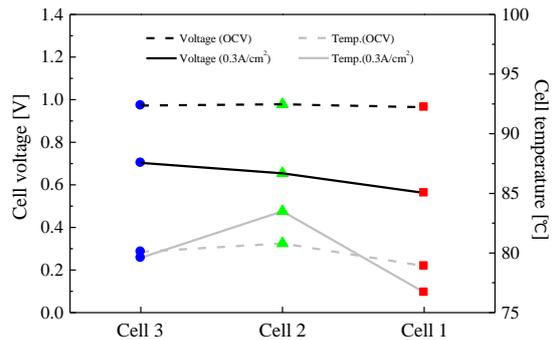


図10 PEFC ショートスタックの I-V 特性

本実験に使用したスタックの仕様上、Cell 3 の可視化実験をすることはできず、また、図11に示す各観察点における画像は同時撮影したものではない。無負荷時において、電気化学反応が活発な Cell 1 の流路上部では常に凝縮水が観察され、水滴間の距離は非常に短く、これらの水滴が結合しプラグングを発生させる可能性がある。しかし、負荷を与えると速やかに水滴は流れ、600秒後、流路のエッジ部に付着した水滴のみが観察できた。これと同時に、流路下部で MEA 表面に多数付着していた水滴が、負荷を与えた後の経過時間とともに徐々に大きくなっていくことが観察できた。これらの生成水は、今回の実験で Cell 1 の性能低下を招いていた原因だと考える。また、反応熱が集中し、他のセルよりも高温だった Cell 2 の内部において、いずれの観察点でも生成水を観察することができなかった。つまり、MEA が乾燥していた

ため、Cell 2 の電圧が低下したと考える。以上の結果より、可視化スタックの各セルにおいて、生成水の挙動が異なることが確認できた。一般的に、商業用 PEFC スタックは電池の内部に水を循環させることで温度を一定に保っているが、今回の実験で各セルでのガス流量の偏りによって、発電量に違いが生じることが確認できたので、この可視化手法は PEFC スタックの生成水の挙動を検証するのに有効であることがわかった。

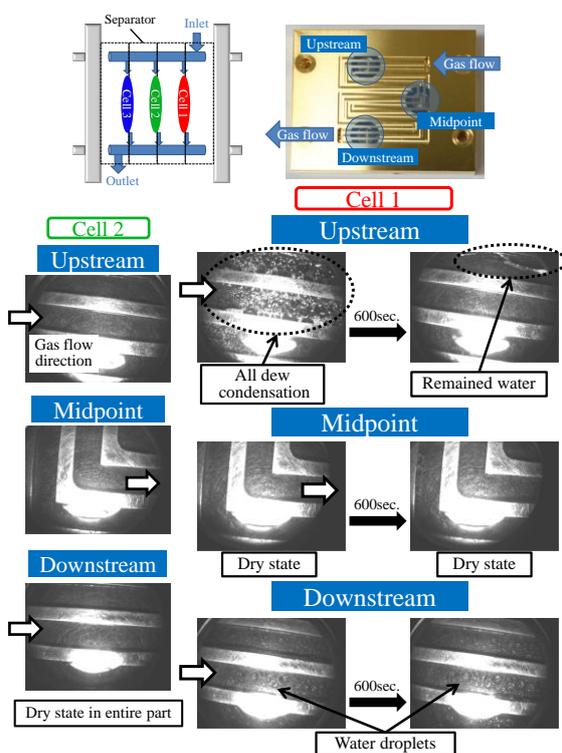


図 11 PEFC スタックのガス流路の写真

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 4 件)

- ① T. DATE, M. YAMAUCHI and K. SUGIURA, Proportion of MEA Design by Considering the Current Density Distribution, Journal of ECS transactions, 査読有, Vol.51 Issue 1, 2013, pp.1-8 (印刷中)。
- ② A. TAKEDA, M. YAMAUCHI and K. SUGIURA, Visualization of Water Distribution in PEFC Short Stack, Journal of ECS transactions, 査読有, Vol.51 Issue 1, 2013, pp.1-6 (印刷中)。
- ③ 山内慎, 杉浦公彦, 永野風矢, 伊藤直登, 武田篤, 燃料電池搭載型模型電車の開発, SEAJ Journal, 査読無, No.140, 2013, pp.24-25.

- ④ M. YAMAUCHI, T. FUJII and K. SUGIURA, Development of a Metallic Separator for a Micro-PEFC, Journal of ECS transactions, 査読有, Vol.42 Issue 1, 2012, pp.191-198.

[学会発表] (計 5 件)

- ① T. Date, M. Yamauchi and K. Sugiura, Proportion of MEA design by considering the current density distribution, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2012, (2012.11), #125, pp.1-4, Uncasville, CT(USA).
- ② A. Takeda, M. Yamauchi and K. Sugiura, Visualization of water distribution in PEFC short-stack, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2012, (2012.11), #126, pp.1-4, Uncasville, CT(USA).
- ③ 武田篤, 山内慎, 杉浦公彦, 小型固体高分子形燃料電池の金属セパレータの開発, 成型加工 2012 講演論文集 (2012.6), pp.13-14, 東京.
- ④ C. Isami, K. Sugiura, M. Yamauchi, A. Daigo and T. Murakami, Improvement of the PEFC diagnostics for elucidation of factor distribution in the same electrode, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2011, (2011.11), LRD-94, pp.1-4, Orlando, FL(USA).
- ⑤ M. Yamauchi, T. Fujii, H. Doi and K. Sugiura, Development of metallic separator for micro PEFC, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2011, (2011.11), LRD-100, pp.1-4, Orlando, FL(USA).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 慎 (YAMAUCHI MAKOTO)
大阪府立大学工業高等専門学校・
総合工学システム学科・准教授
研究者番号：70342524

(2) 研究分担者：なし

(3) 連携研究者：なし