

粉末多孔体流路型燃料電池セパレータの開発

Development of powder porous flow field type fuel cell separator

仮屋哲朗*1 柳本 勝*2

Tetsuro Kariya, Katsu Yanagimoto

Synopsis: Fuel cell is one of the promising clean energy technologies in future, which has been studied in diverse applications. The most significant challenge of this technology is to increase power output density that surely contributes to cost reduction of fuel cell stacks, and we have developed innovative fuel cell separator technique, which extremely enhances output density. The characteristic of this developed separator is its unique structure with porous flow field consisting of sintered spherical metal powders instead of conventional grooves. In this paper, we demonstrate the effect of this porous flow field type separator on output density in PEFC compared with conventional groove type separator. Furthermore, we discuss main factors associated with the increase of output density by using simulation models. The maximum power output density with these porous flow field type separators almost doubled that of conventional groove types. Major factors for this improvement are uniform supplying capacity of H₂ and O₂ due to a point-contact structure at the interface between MEA and spherical metal powders as well as low contact resistance obtained by superior adhesion property.

Key words: fuel cell; separator; metal; powder; porous; contact resistance

1. 緒言

燃料電池は、水素と酸素から水を生成する化学反応を利用して電力を得る環境にやさしいクリーンエネルギー源と

して、携帯機器用、可搬型電源用、小型移動体用、家庭用、自動車用、産業用等の幅広い分野でその開発が期待されている。しかしながら、燃料電池の広範な普及に際しては、セルを複数積層するセルスタック、及び、システム全体の

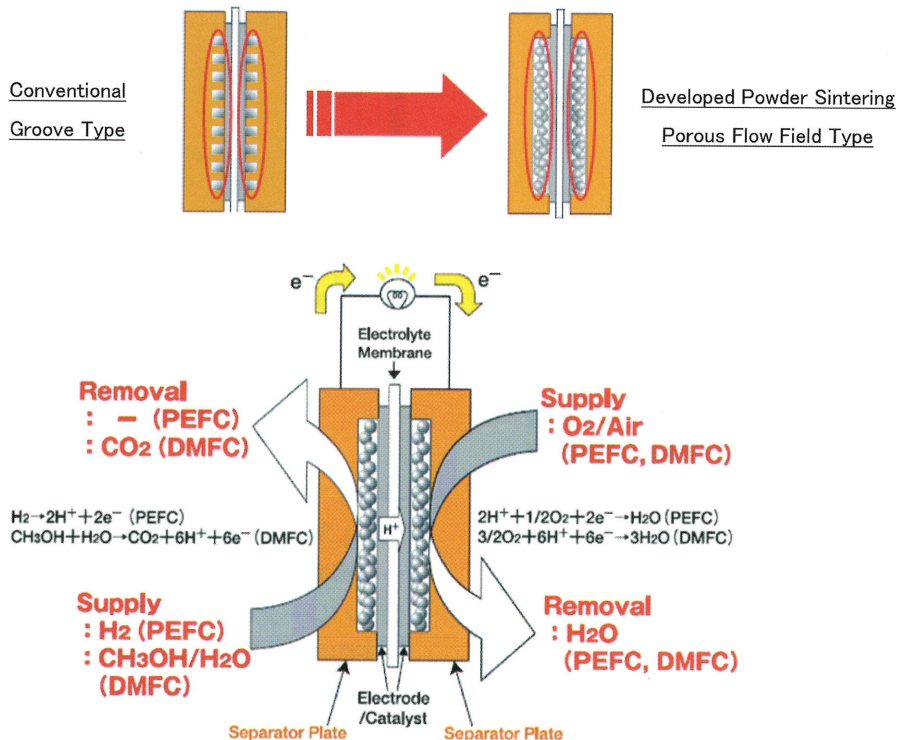


Fig.1 Structure of fuel cell with developed porous flow field type separators.

*1 研究・開発センター 機能材料グループ
 *2 研究・開発センター 機能材料グループ長 博士 (工学)

大幅なコスト低減、耐久性向上、及び、信頼性向上等の課題がある^{1) 2) 3) 4)}。特にセルスタックのコスト低減に関しては、発電出力密度の向上による小型化を図り、セルスタックを構成する電解質膜、触媒、拡散層、及び、セパレータ等の全体の使用量を削減することが期待されている。また、白金等の高価な触媒の有効利用率を高めることも、それらの使用量削減に繋がりコスト低減に寄与する。

こうした課題に対して、筆者らは燃料電池の発電出力密度向上に関する検討を行った結果、当社で製造するガスアトマイズ法によって製造された球形状を特徴とする金属粉末の焼結多孔体を、Fig.1に示すように、セパレータの流路部に用いた新しいセパレータ技術⁵⁾を開発した。本開発セパレータは、切削加工やプレス成形で作られる従来の溝型流路と大きく異なり、球状金属粉末を用いた焼結多孔体の空孔部を、酸素源、水素源の供給用の流路、及び、生成水、二酸化炭素等の排出用の流路として用い、多孔体中の金属粉末部分を、膜・電極接合体 (MEA) と接し電子を流すリブ部として用いることを特徴とする。これまでに調査の結果、例えば、携帯機器用等に開発が期待されるダイレクトメタノール形燃料電池 (DMFC) において、アノード側、カソード側の両極に本開発の球状金属粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、従来の溝型セパレータを用いた場合に比べて大幅な最大発電出力密度の向上が認められている^{6) 7) 8)}。本報では、家庭用、自動車用等に開発が期待される固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電出力特性に与える球状金属粉末多孔体流路型セパレータの影響、及び、シミュレーション解析を用いた発電出力密度向上の要因分析について報告する。

2. 実験方法

2.1 発電試験用単セルの作製

当社ガスアトマイズ法により製造された粒径 $69\mu\text{m}$ ~ $106\mu\text{m}$ のNi-Cr-Mo-Fe含有球状合金粉末を用いて、縦50mm、横50mm、厚み0.2mm、空孔率約50%の焼結多孔体を、SUS316L製基材上に形成し、単セル評価用の球状金属粉末多孔体流路型セパレータを作製した。MEAは、電解質膜、触媒層、拡散層からなる市販の5層型を用い、それぞれ、電解質膜はNafion1135、カソード側触媒及びアノード側触媒には各 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ のPt触媒、拡散層には撥水処理されたカーボンペーパーを用いた。

2.2 PEFC発電試験

発電試験には、カソード側から空気 (利用率50%、露点 75°C)、アノード側から水素 (利用率30%、露点 78°C) を供給。セル温度 80°C 、電極面積 25cm^2 とし、作製した球状金属粉末多孔体流路型セパレータをアノード側及びカソード側の両極に適用した。比較として、従来のグラフ

イト製溝型セパレータ (流路部面積： 25cm^2 、溝形状：Serpentine、溝幅： 0.5mm 、溝深さ： 0.7mm) をアノード側及びカソード側の両極に適用し同条件下で試験を行った。また電流密度 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ におけるインピーダンス測定も行い特性を比較評価した。

3. 実験結果

3.1 発電出力密度

Fig.2に粉末多孔体流路型セパレータをカソード、アノード両極に用いた単セル、及び、従来のグラフアイト製溝型セパレータをカソード、アノード両極に用いた単セルのPEFCにおける発電出力密度測定結果を示す。粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、従来のグラフアイト製溝型セパレータを用いた場合に比べて、電流密度が $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ を越える辺りから出力密度の向上が認められ、高電流密度側にシフトするのに伴いその効果は顕著となり、電流密度 $1.2\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で溝型セパレータを用いた場合の2倍近くとなる約 $570\text{mW}/\text{cm}^2$ の最大出力密度が得られる。一方、従来のグラフアイト製溝型セパレータを用いた場合、電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 付近で約 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ の最大発電出力密度が得られるが、それ以上高電流密度側にシフトすると発電出力の低下が認められる。

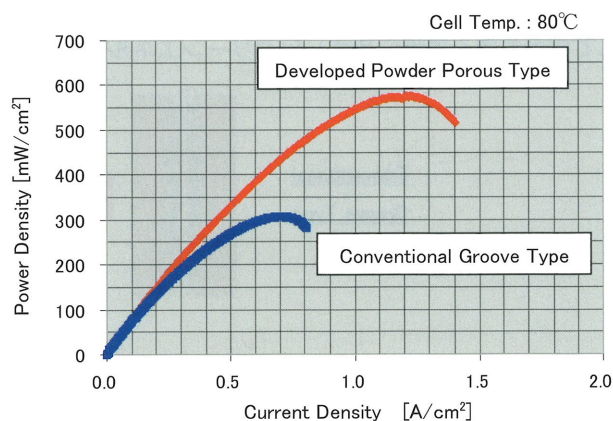


Fig.2 Effect of developed powder porous type separators on power output characteristic of PEFC.

3.2 インピーダンス測定結果

Fig.3に粉末多孔体流路型セパレータをカソード、アノード両極に用いた単セル、及び、従来のグラフアイト製溝型セパレータをカソード、アノード両極に用いた単セルのPEFCにおけるインピーダンス測定結果を示す。物質拡散抵抗等を含む反応抵抗の大きさを示すCole-Coleプロットの円弧の径が、粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、従来のグラフアイト製溝型セパレータを用いた場合に比べて約半分に低減している。このことから、粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、MEAに接する粉末多孔体の

全面に均一に分布する全ての空孔部が供給路となるため、カソード側から供給される酸素、及び、アノード側から供給される水素の物質拡散抵抗が低減されることによって、Fig.2に示したとおり発電出力密度が向上していると考えられる。

また、電解質膜の抵抗、及び、MEAとセパレータ流路骨格部の界面接触抵抗等からなるバルク抵抗を示す実軸（X軸）とのCole-Coleプロットの円弧の交点は、粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、従来のグラファイト製溝型セパレータを用いた場合と同等以下の小さな値を示す。電解質膜はともに同じものを用いているため、MEA最外層の拡散層とセパレータ流路骨格部の接触抵抗が、金属材料を用いた粉末多孔体流路型セパレータの場合でも、従来のグラファイト製溝型セパレータと同等に低いことを示しており、発電出力のロスを低減していると考えられる。これは、セパレータ流路の骨格部に用いている金属粉末が、当社のガスアトマイズ法により製造され球形状を特徴とするため、ファイバー状のカーボン素材が折り重なる多孔構造からなる拡散層の空孔部分に、金属粉末の先端部が入り込むような形で3次的にファイバー状のカーボン素材と接触するため、有効な接触面積が増大しているためと考えられる。さらに、球形状による応力集中の効果等によって、各接触部で優れた密着性が得られやすいことも接触抵抗の低減に寄与していると考えられる。一般に金属材料の接触抵抗低減には、金などの高価な貴金属を用いたコーティングを行う手法があるが、本構造体においては、そうした手法を用いずにMEAとの接触抵抗を低減することが可能となる。

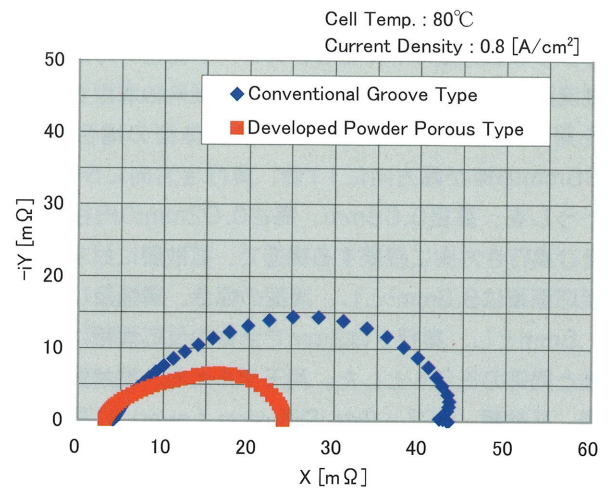


Fig.3 Effect of developed powder porous type separators on impedance characteristic of PEFC.

4. 考察

4. 1. シミュレーション解析を用いた発電出力密度向上の要因分析

Fig.3に示したインピーダンス測定結果より発電出力密度向上の主要因と考えられた酸素及び水素の供給拡散性について、シミュレーション解析(解析ソフト: CFD-ACE+)を用いた分析を、生成水を伴うカソード側に着目し行った。Fig.4にシミュレーション解析に用いた粉末多孔体流路型セパレータ、及び、従来の溝型セパレータを用いたセル構造のモデルを示す。アノード側は、水素供給、

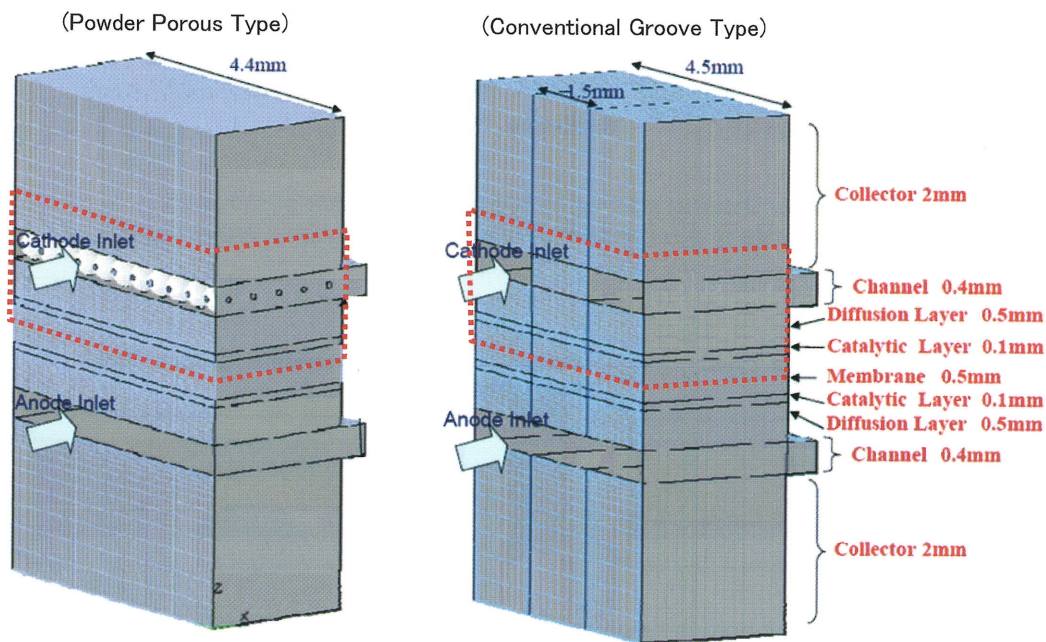


Fig.4 Simulation model of fuel cells with developed powder porous type separator and conventional groove type separator.

及び、電子の移動が全面で均一に行われる仮定の電導性多孔体からなる共通モデルとし、カソード側を一方は粉末多孔体流路型セパレータを用い、他方は従来の溝型セパレータを用いたモデルとした。粉末多孔体型の場合、直径0.38mmの球が幅方向に11個、奥行き方向に5個並び、球どうしを、直径0.08mm、高さ0.02mmの円柱で幅方向及び奥行き方向に接続する構造で、拡散層に対する全体の反応面積は8.8mm²とし、溝型の場合、溝幅及びリブ幅を1.5mmとし、奥行きは2mmで全体の反応面積は粉末多孔体と同等のモデルとした。両モデルとも、電解質膜、触媒層、拡散層 (GDL : Gas Diffusion Layer) に関する物性値は一般のPEFC用部材のデータを共通に用い、セル温度は50℃で、カソード側からの供給は酸素約20%を含む空気、アノード側からの供給は水素とした。

Fig.4の点線赤枠で囲んだ部分の拡大モデルとなるFig.5に示すカソード側の、セパレータ、拡散層、触媒層、電解質膜に着目し、供給特性、集電特性、電解質膜中のイオン電流密度分布、セパレータ流路中の流速分布、拡散層及び触媒層中の流速分布、及び、生成される液体水の分布に与える粉末多孔体流路型セパレータの影響について、従来の溝型セパレータと比較したシミュレーション解析による検討を行った。

4.2 シミュレーション解析結果

4.2.1 供給特性

Fig.6に粉末多孔体流路型セパレータと従来の溝型セパレータを比較したカソード側における酸素濃度分布に関するシミュレーション解析結果を示す。粉末多孔体流路型を用いた場合、拡散層、及び、水生成の反応場となる触媒層部においても、酸素濃度がセパレータ流路部と同じ約20%程度を示すのに対して、従来の溝型を用いた場合、拡散層部で酸素濃度の低下が認められ、反応場となる触媒層部に関しては、特にリブ部下部において半分以下の8%程度にまで酸素濃度が低下している。これは、粉末多孔体型の場合、球状粉末から構成されるリブ部が、膜・電極接合体 (MEA) に対して主に点接触構造となり、接触近傍部での空孔率が概ね80%以上と大きく、かつ、そうした空孔部が接触界面の全域に均一に分布するため、結果として反応場となる触媒層に必要な酸素を十分に供給することが可能になり発電出力密度を高めると考えられる。

これに対し、従来の溝型の場合、空気の供給をリブ部から行うことが出来ないため、供給が不均一となり触媒層の酸素が欠乏した状態になると考えられる。リブ幅を小さくすることでこの傾向は改善される方向となるが、点接触構造を用いた粉末多孔体型のように接触界面近傍の空孔率を80%以上とすることは難しく、また、製造面においても非常に細かいリブ幅の制御を、プレス加工や切削加工で行うことは困難となる。

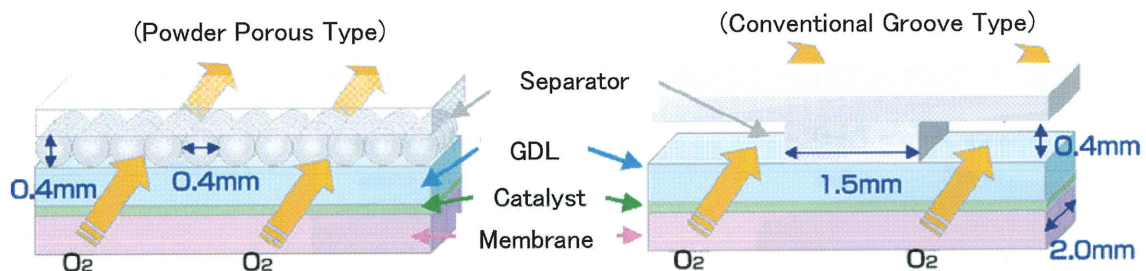


Fig.5 View showing a frame format of cathode side of simulation models of powder porous type and conventional groove type.

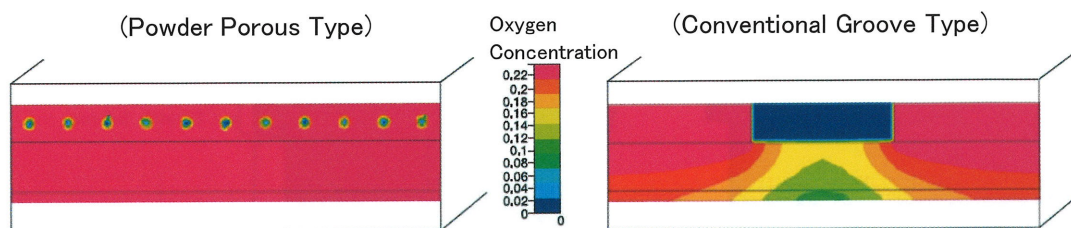


Fig.6 Effect of developed powder porous type separators on oxygen concentration in GDL and catalyst layer.

4. 2. 2 集電特性及び電解質膜中のイオン電流密度分布

Fig.7にアノード側の水素イオン化反応で生じ外部回路を通じてカソード側に供給される電子の電流密度分布の比較を示す。従来溝型の場合、溝部は電子の通り路となり得ないため、リブ部と拡散層が接触するコーナー付近の電流密度が大きくなり全体に不均一な分布となる。これに対し粉末多孔体型の場合、均一かつ高密度で分布する球状金属粉末と拡散層の接点全てが電子の通り路となるため、電流密度の分布が全体に均一となる。

またFig.8に電解質膜中のイオン電流密度分布の比較を示す。Fig.7に示した不均一な電流密度分布に対応して、従来溝型の場合、電解質膜中のイオン電流密度もリブ部コーナー付近の直下で大きく、溝部直下では小さい全体に不均一な分布を示す。これに対し粉末多孔体型の場合、電解質膜中のイオン電流密度が全体に均一な分布を示す。

従って、水の生成反応に必要な、カソード側の粉末粒子で構成されるリブを通じて供給される電子、カソード側の粉末多孔体中の空孔部を通じて供給される酸素、及び、アノード側から電解質膜を通じて供給される水素イオン

が、粉末多孔体型の場合、反応場である触媒層全体に均一に供給されることになり、全面での均一な反応場を形成出来るため、触媒層に含まれる白金等の高価な触媒の有効利用率を改善し、反応の高効率化と触媒量低減によるコスト低減への寄与が可能になると考えられる。

4. 2. 3 セパレータ流路部の流速分布

Fig.9に供給される空気のセパレータ流路部における流速分布の比較結果を示す。粉末多孔体型の場合、シミュレーションに用いたモデルの体積空孔率は約48%、溝型の場合66%となり、入り側の空気供給量を同一とした本実験においては、全体を平均化した流速は、粉末多孔体型の方が約1.4倍大きくなる計算だが、得られた解析結果では、各空孔部の中心付近で溝型に対して最大2倍程度の流速が得られている。これは、境界条件として、粉末に直接接する空気の流速をゼロとしているためであり、実際のセル構造設計においても、粉末表面で囲まれた微細空間中の流速を部分的に増大させることによって、生成水の排出性改善が期待される。

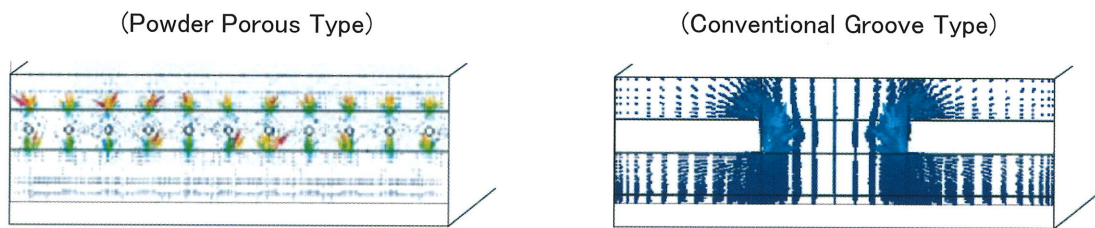


Fig.7 Effect of developed powder porous type separators on characteristic of power collection.

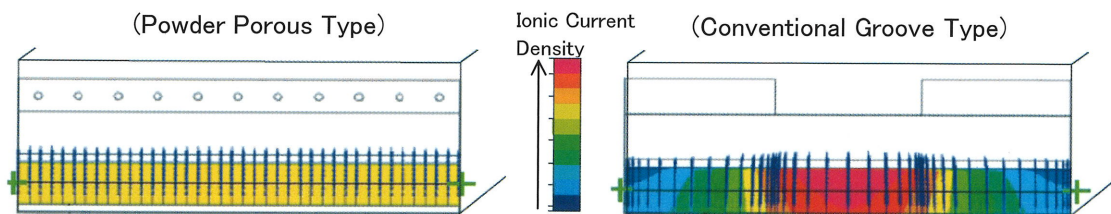


Fig.8 Effect of developed powder porous type separators on distribution of ionic current density.

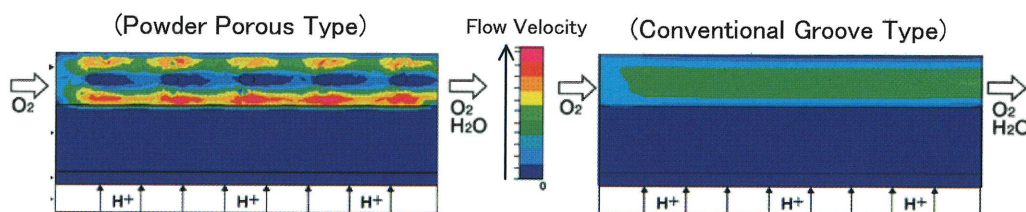


Fig.9 Effect of developed powder porous type separators on flow velocity distribution in separator flow fields.

4. 2. 4 拡散層及び触媒層中の流速分布

Fig.9に示した流速分布結果の低流速側を細かく解析し、拡散層と触媒層中の流速を比較した結果をFig.10に示す。粉末多孔体の場合、従来の溝型に比べて、拡散層、及び、触媒層部における流速の増大が認められ、水生成の反応場となる触媒層部の流速をさらに細かいスケールで解析し数値計算を行った結果、粉末多孔体の場合、溝型の約50倍の最大流速が得られることが認められた。これはセパレータ流路に供給された空気の流れのベクトルが、球状粉末の凸状の表面に衝突した後、拡散層及び触媒層の方向に変えられることによって、拡散層、及び、触媒層部に大きな流速を持つ流れの形成が可能になるためと考えられる。これによって、生成される初期水成分の凝集抑制効果を高められると考えられる。

4. 2. 5 液体水の分布

Fig.11に、拡散層、及び、触媒層における液体水が占める体積率の比較結果を示す。従来の溝型セパレータの場合に、リブ直下部の拡散層及び触媒層を最大8%の体積率の液体水が覆う条件下においても、粉末多孔体の場合、同じ条件下で液体水の生成が拡散層及び触媒層に認められない。これは、粉末多孔体の場合、拡散層と球状粉末からなるリブが点接触構造を主とし界面における空孔率が80%以上と大きいため、生成される水成分を排出し易い構造であること、及び、Fig.10に示したように、拡散層及び触媒層中の流速が従来の溝型の場合に比べて大きいため、初期に生成される水蒸気の凝集を抑制することが可能となり、飽和蒸気圧に達する前により多くを気体の状態で排出するためと考えられる。こうした効果を実際の設計に上手く用いることによって、反応場を液体水が覆うことで出力が低下するフラットニング現象を抑制する構造設計も可能になると考えられる。

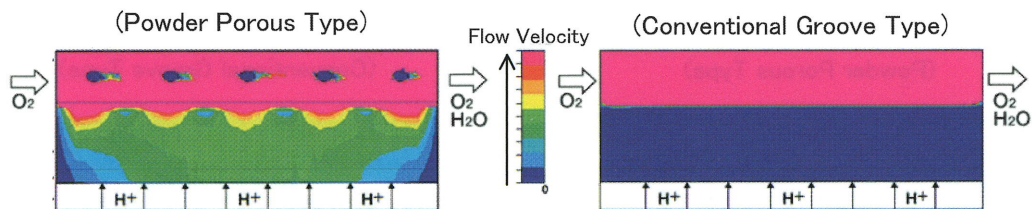


Fig.10 Effect of developed powder porous type separators on flow velocity distribution in GDL and catalyst layer.

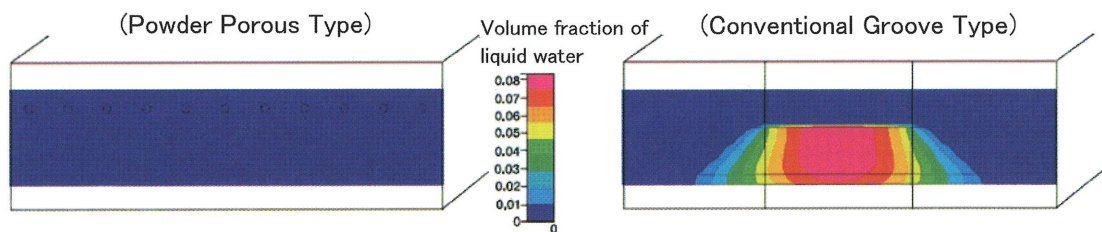


Fig.11 Effect of developed powder porous type separators on volume fraction distribution of liquid water in GDL and catalyst layer.

5. 結言

当社のガスアトマイズ法によって製造された球形状を特徴とする金属粉末からなる多孔体をセパレータ流路部に用いた球状金属粉末多孔体流路型セパレータが固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電出力特性に与える影響について以下の知見を得た。

1) 粉末多孔体流路型セパレータを用いた場合、比較の溝型セパレータに比べて、最大で約2倍のPEFCにおける発電出力密度の向上が得られた。これによってセルスタックの小型化によるトータルコスト低減の効果が期待される。

2) インピーダンス測定とシミュレーション解析の結果、粉末多孔体流路型セパレータの場合、比較の溝型セパレータに比べて、供給する酸素及び水素の物質拡散抵抗が大きく低減し、供給特性を改善する効果が認められた。このことが、発電出力密度向上の主要因と考えられる。

3) インピーダンス測定の結果、粉末多孔体流路型セパレータとMEA拡散層の接触抵抗は、比較のグラフィイト製溝型セパレータを用いた場合と同等以下であることが認められた。これは、球形状を特徴とする多孔体流路部と拡散層の良好な密着性と有効接触面積の増大による効果と考えられ、金等の高価な貴金属コーティング無しで発電出力ロスの低減に寄与できると考えられる。

4) シミュレーション解析の結果、粉末多孔体型の場合、水生成反応に必要となる、酸素、水素、電子が触媒層全体に供給され易く全面での均一な反応場の形成が可能となることが示された。これによって、白金等の高価な触媒の有効利用率を改善し、反応の高効率化と触媒量低減によるコスト低減への寄与が期待される。

上記に示した以外に、粉末合金を用いる本セパレータ技術は、素材の製造性や、プレス成形等の加工性に関する制限が少ないため自由な合金成分設計が可能となる。従って、用途に応じた優れた耐食合金の適用が可能であり、金属セパレータの課題である耐食性向上の効果も期待される。

参考文献

- 1) 燃料電池2006 日経BP社 (2006), 15.
- 2) 2010年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 (株) 富士経済 (2009), 89.
- 3) 2010年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 (株) 富士経済 (2009), 94.
- 4) 2010年版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 (株) 富士経済 (2009), 118.
- 5) 仮屋哲朗: 山陽特殊製鋼技報, 16(2009), 71-73.
- 6) 首藤登志夫, 長沼伸司: 第28回水素エネルギー協会大会予稿集 (2008), B20, 129-132.
- 7) 首藤登志夫: 第5回国際水素・燃料電池展 大学・国立研究所による研究成果発表フォーラムテキスト (2009), FCA007, 1-5.
- 8) 首藤登志夫: 燃料電池, Vol.8, No.4, (2009), 140-144.
- 9) CFD-ACE+: <http://www.esi-cfd.com/content/blog-category/90/114/>

■ 著者



仮屋 哲朗



柳本 勝