HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高空孔率ステンレス系金属多孔体の利用による直接メタノール燃料電池の高性能化
Author(s)	首藤, 登志夫
Citation	燃料電池, 7(3), 139-142
Issue Date	2008-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/34752
Type	article
File Information	FuelCell7-3.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

高空孔率ステンレス系金属多孔体の利用による直接メタノール燃料電池の高性能化

Performance Improvement in Direct Methanol Fuel Cell by a Highly Porous Stainless Steel Flow Field

北海道大学大学院　工学研究科　エネルギー環境システム専攻　准教授　首藤　登志夫
Toshio Shudo － Associate Professor, Division of Energy and Environmental Systems, Hokkaido University

Abstract: Power generation with direct methanol fuel cell（DMFC）systems require only simple equipment, and has the important advantages of using a liquid fuel with higher energy density and easier handling characteristics than hydrogen. However, the power output of DMFC is lower than hydrogen fuel cells. To improve the power output of DMFC it is very important to reduce diffusion polarization at higher current density conditions. This research used a porous stainless steel developed based on the technology for metal-hydride battery electrodes in the separator flow fields for reactants and products in a single cell DMFC and analyzed its influence on performance characteristics.

Key Words: Direct Methanol Fuel Cell, Separator, Flow Field, Porous Stainless Steel, Diffusion Polarization

１．はじめに

固体高分子電解質膜を利用した燃料電池は高効率で低公害な小型発電システムとして期待されている。固体高分子型燃料電池（PEFC）の燃料としては水素が代表的であるが、水素の他にもメタノールやジメチルエーテルなど様々な燃料を直接利用することができる。中でも直接メタノール燃料電池（DMFC）は、構造が簡単であるとともに、燃料のエネルギー密度および取り扱いの点で有利である。しかし、水素燃料電池と比べると出力密度および発電効率の点で大きく劣っており、その改善が求められる[1)]。

本稿では、DMFC のセパレーター部材に高空孔率多孔体金属を使用することで性能向上を果たした実験結果を紹介する。

２．ＤＭＦＣの特徴と課題

DMFC のアノードおよびカソードでの反応はそれぞれ以下のとおりである。

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2 \quad (1)$$

$$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O \quad (2)$$

カソード反応は水素 PEFC と同じであるが、アノードではメタノールが水と反応して CO_2 と H^+ を生成する。水素 PEFC に比べると、DMFC の理論電圧は 1.21V と若干高いが、実際の発電性能は各種の損失のために大きく劣る。

液体メタノールの単位体積あたりエネルギー密度（低位発熱量）は 15.8MJ/L であり、これは気体水素（10.8kJ/L）の約 1500 倍と圧倒的に高く、また液体水素（8.52MJ/L）と比べても 2 倍に近い値である。この高いエネルギー密度を生かして、携帯電話やノートパソコンなどの高エネルギー密度による長時間利用が求められる機器の電源として DMFC が実用化されつつある。

DMFC は水素 PEFC と同様に膜電極接合体（MEA）と流路を持つセパレーターにより構成可能であるが、水素 PEFC と大きく異なるのはアノードにおける物質の流れである。水素 PEFC では気体の水素がアノードに供給され、排出物は生じないのに対して、DMFC では液体のメタノール水溶液が供給され、メタノール消費量に対して数 10 倍の体積の CO_2 が気体状態で排出される。このように DMFC では、アノードのできるだけ全体を液体（メタノール水溶液）で満たしておきながら気体（CO_2）をスムーズに排出することが求められる。またカソードにおいては、水素 PEFC と同様に反応による生成水をスムーズに排出し、酸素をできるだけ一様に供給する必要がある。また、電極触媒におけるメタノールの反応速度が水素に比べて低いことも性能低下をもたらしている。このため、DMFC では水素 PEFC に比べて触媒担持量が多い傾向があるが、コストの制約もあり、電極に担持された触媒を有効に利用することが求められる。通常のセパレーターの流路を構成するリブ部では電極に燃料が供給されにくく、このことも DMFC の性能向上を阻む要因である。

3．高空孔率ステンレス多孔体セパレーター

前節で述べたようにセパレーター流路における反応物供給と生成物排出はDMFCの性能を大きく左右するが、DMFCの性能向上のためには、セパレーターとMEAの間の接触抵抗を低く維持しながら電極への反応物の供給を促進することが有効であることが分かっている[2-3]。本研究では、この低い接触抵抗と高い物質拡散性の両立を目的として、DMFCのセパレーター部材に多孔体金属を使用することの効果を検討した。実験に使用した金属多孔体は、空孔率が約90%、空孔径が0.3-0.4mmのステンレス系金属（Fe-30Cr-2Ni-4Mo）である。図1はその表面形状である。この素材は、クロムおよびモリブデンの配合率の調節により従来のSUS316Lステンレス鋼（Fe-19Cr-12Ni-2Mo）等と比べて高い耐腐食性を確保している。このステンレス多孔体により製作した部材をセパレーターブロックに嵌め込み、リブを持たない全面供給型のセパレーターとして実験を行った。また、比較のために通常のストレート流路を持つステンレス製セパレーターを用いた実験を併せて行なった。なお、多孔体セパレーター部材の厚さは流路型セパレーターの流路深さと同一の2mmとした。セパレーター内の空間体積は流路型で約2.9cc、多孔体で約5ccである。

実験には試験用単セルを使用した。MEAには25 cm^2（5 x 5 cm）のNafion117を用い、アノード触媒にはPt-Ruを1.0 mg/cm^2、カソード触媒にはPtを1.0 mg/cm^2使用した。燃料には5wt%のメタノール水溶液を用い、ダイアフラム式電磁定量ポンプ（ProMinet GVLA1000）によりアノードへ供給した。カソードガスには無加湿の酸素を用い、ボンベよりレギュレーターを介して供給し、熱式気体質量流量計（山武 CMS0005）により流量を測定した。発電特性の計測は燃料電池用インピーダンスメーター（Kikusui KFM2030）を使用した。電池およびアノード燃料の温度管理には恒温槽（アズワン DOV-450P）を使用した。

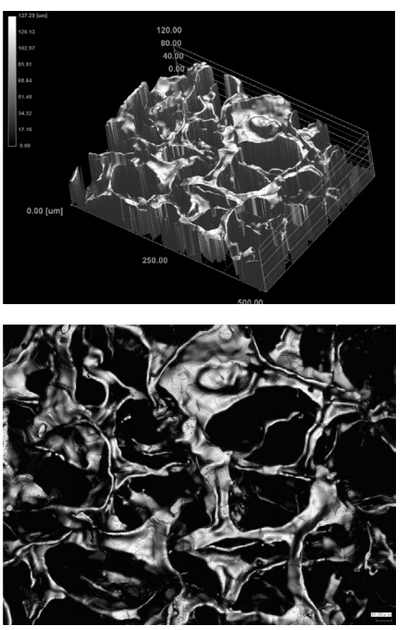

図1　供試ステンレス多孔体の表面形状
Fig.1　Surface of the tested porous stainless steel.

4．多孔体セパレーターによる効果

図2は、両極に多孔体セパレーターを使用した場合の発電性能を通常の流路型セパレーター使用時と比較した結果である。図は、セル温度80℃における電流密度に対する電圧および出力密度の特性である。アノードには5wt%のメタノール水溶液を10cc/minの流量で流し、カソードには無加湿の酸素を1000cc/minの流量で供給した。

両者の発電性能を比較すると、多孔体セパレーターを用いた場合は、流路型セパレーター使用時に比べて高い電流密度での運転が可能となることが分かる。この際、出力密度の最大値が大きく増加し、出力が最大となる電流密度も増加している。この結果に対して交流インピーダンス計測を行った結果が図3である。測定した電流密度条件は多孔体セパレーター使用時の最大出力条件の0.3A/cm^2である。

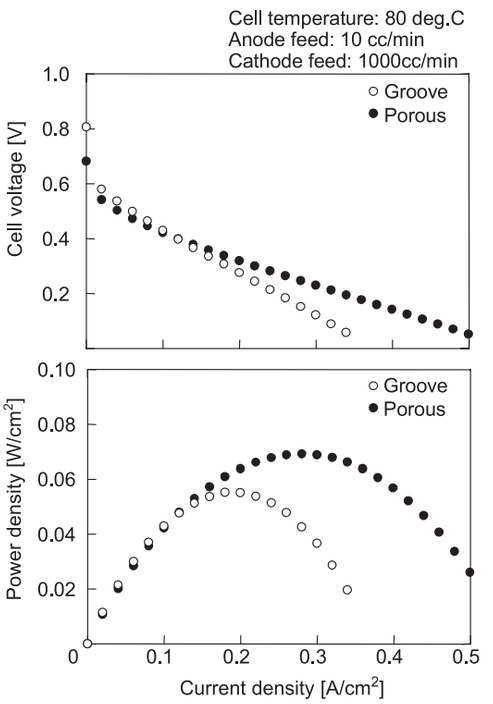

図2　多孔体セパレーターと流路セパレーターの比較
Fig.2　Comparison of porous and channel separators.

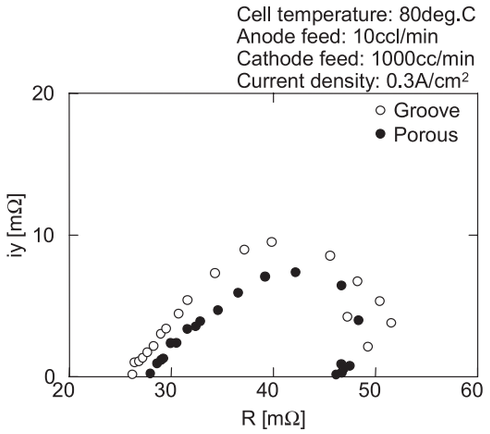

図３　交流インピーダンス測定結果の比較
Fig.3　Cole-cole plot.

図はその結果のコールコールプロットである。多孔体セパレーターを使用した場合にはプロットの弧の直径が流路セパレーター使用時に比べて小さい傾向があり、反応抵抗が低減されていることが推察される。この多孔体セパレーターの利用による反応抵抗の低減が出力向上をもたらしたものと考えられる。交流インピーダンス測定による反応抵抗には物質拡散に関する拡散抵抗および燃料の活性化に関する活性化抵抗が含まれるが、多孔体セパレーターでは流路リブが無いことから反応面全体に均一な反応物供給が可能であるとともに、高い空孔率により生成物の排出が改善されたために拡散抵抗が低減し高電流密度での発電性能が向上したものと考えられる。

図４および図５は、アノードおよびカソードの流量をそれぞれ独立に変化させた際の電流密度に対する電圧の特性である。流路型セパレーター使用時に比べて多孔体セパレーター使用時には、アノードあるいはカソード流量の減少による発電性能の低下が小さいことが分かる。この際、両セパレーターによる差は、アノード流量を変化させた場合よりもカソード流量を変化させた場合に大きい。このことから、本研究で使用した多孔体セパレーターによる拡散分極の改善はアノードよりもカソードにおいて有効である事が示唆される。

図６は、アノードおよびカソードにおける多孔体セパレーターの影響を個別に評価した結果である。カソード流量は 1000cc/min、アノード流量は 10cc/min として実験を行った。両極とも流路型セパレーターを使用した場合に比べて、アノードのみに多孔体セパレーターを使用すると発電出力が 10% 程度増加するが、カソードのみに流路型

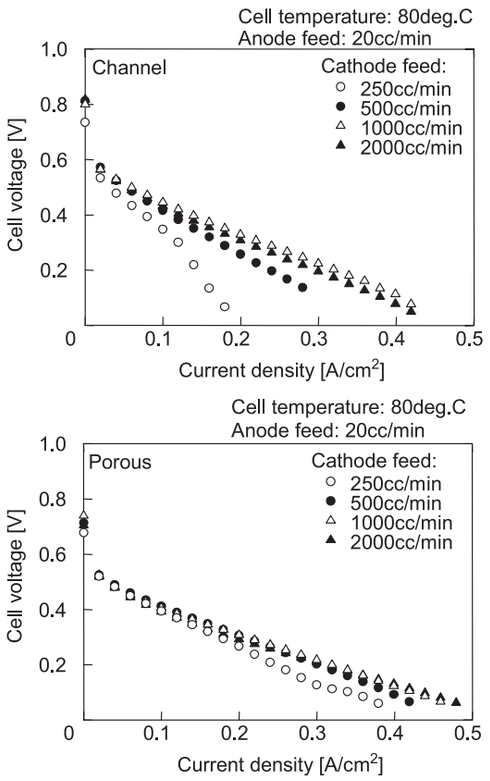

図４　カソード流量による影響の比較
Fig.4　Influence of cathode feed on cell performance.

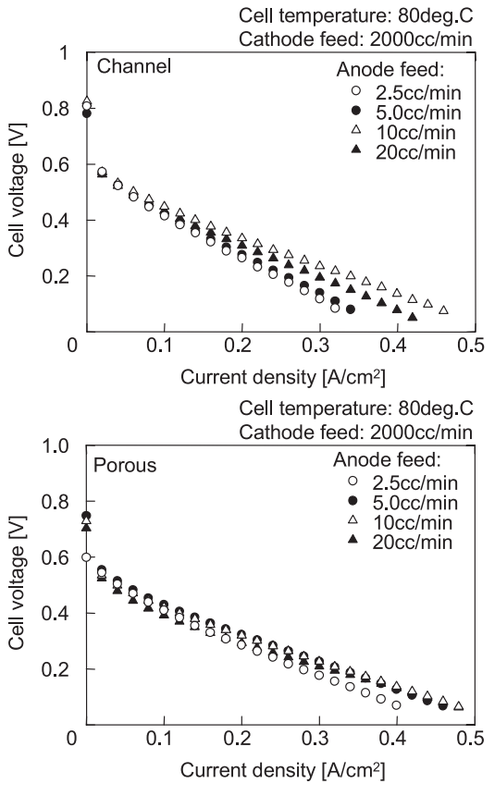

図５　アノード流量による影響の比較
Fig.5　Influence of anode feed on cell performance.

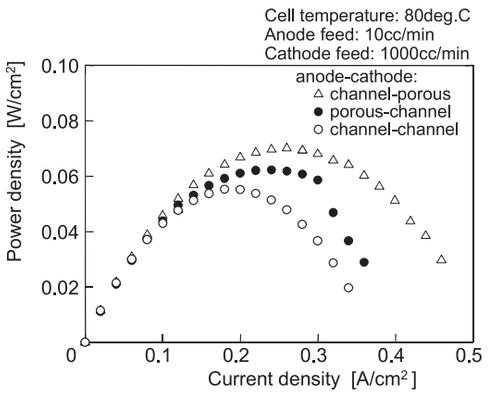

図６　各電極における多孔体セパレーターの影響
Fig.6 Effect of porous separator on each electrode.

セパレーターを使用した場合には 20% 程度の出力向上効果が得られている。このように、本研究の多孔体セパレーターはアノードよりもカソードに使用する場合の方が発電出力の向上効果が大きい。また、カソードが流路型セパレーターのままでアノードに多孔体セパレーターを用いた場合には、高電流密度域においてフラッディングによる出力降下が認められる。以上より、発電に伴いカソードで生成する水を反応場からスムーズに排出する効果を本研究の多孔体が持っていることが推察され、これにより発電性能の向上がもたらされたと考えられる。

５．まとめ

高いエネルギー密度と燃料の取り扱いの容易さから、直接メタノール燃料電池（DMFC）は携帯機器用電源として有望であるが、発電性能の向上が求められる。本研究では、直接メタノール形燃料電池のセパレーターにステンレス系金属多孔体を用いることで、従来のストレート流路型セパレーター使用時に比べて発電性能が向上することを示した。この際、高空孔率かつ全面供給型の多孔体セパレーターの利用により反応物の供給および生成物の排出が改善し、拡散分極が低減したことが発電性能向上の要因として考えられる。

本研究は文部科学省科学研究費補助金（萌芽研究）を受けて実施した。研究において北海道大学大学院学生鈴木健介君の協力を得た。ここに記し謝意を表す。

参考文献

１）M. Kunimatsu, T. Shudo, Y. Nakajima, I. Murase, Efficiency Analysis in a direct methanol fuel cell with a measurement of methanol concentration, SAE Transactions Journal of Engines Vol.110, Section3, pp.101-106,（2001）.
２）M. Kunimatsu, T. Shudo, Y. Nakajima, Study of performance improvement in a direct methanol fuel cell, JSAE Review Vol.23, No.1, pp.21-26,（2001）.
３）首藤登志夫 : DMFC におけるアノード , カソードのセパレータ流路形状と出力の関係 , Material Stage, Vol.2, No.10, pp.60-63,（2003）.
４）首藤登志夫 : 直接メタノール燃料電池 , 工業材料 , Vol.56, No.1, pp.94-95,（2008）.